

ایجاد پوشش سرامیکی ZrO_2 به روش اکسیداسیون الکتروولیتی پلاسمایی و مطالعه تاثیر فازهای مونوکلینیک/تراگونال بر مقاومت خوردگی پوشش

علی عیوض‌زاده^۱، چنگیز دهقانیان^۲، هادی عادل‌خانی^{۳*}

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد خوردگی و حفاظت از مواد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد پردیس دانشکده‌های فنی دانشگاه تهران

^۲ استاد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی دانشگاه تهران

^۳ دانشیار، پژوهشکده مواد و سوخت‌هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران

* hadelkhani@aeoi.org.ir, adelkhani@hotmail.com

چکیده:

در این پژوهش پوشش اکسید سرامیکی زیرکونیوم (ZrO_2) به روش اکسیداسیون الکتروولیتی پلاسمایی (PEO) روی آلیاژ زیرکونیوم ۴/zircaloy-4 ایجاد شده است. الکتروولیت مورد استفاده در PEO بر پایه سدیم سیلیکات (Na_2SiO_3) و سدیم آلومنیات ($NaAlO_2$) انتخاب شد و در غلظت ثابت سدیم سیلیکات (۱۰ گرم بر لیتر) تأثیر تغییر غلظت سدیم آلومنیات (۰، ۰/۵، ۰/۱ و ۰/۱۵ گرم بر لیتر) بر میکرو ساختار، ساختار فازی و رفتار خوردگی پوشش‌های ایجاد شده مورد مطالعه قرار گرفت. به منظور بررسی مورفو‌لورژی و ساختار فازی پوشش‌های ایجاد شده به ترتیب از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و دستگاه پراش سنج اشعه ایکس (XRD) استفاده گردید. در مطالعه رفتار خوردگی پوشش‌های سرامیکی در محلول $LiOH/5\%$ مولار از روش پالاریزاسیون پتانسیودینامیک استفاده گردید. نتایج نشان داد که همه‌ی پوشش‌ها باعث بهبود عملکرد رفتار خوردگی می‌شود. همچنین افزودن $NaAlO_2$ منجر به جلوگیری از تشکیل فاز مونوکلینیک شده و تشییت فاز تراگونال در الکتروولیت شامل ۱۰ گرم بر لیتر سدیم آلومنیات (A10) باعث کاهش دانسته جریان خوردگی تا $1/10 \times 10^{-7}$ میکرو آمپر بر سانتی متر مربع می‌شود. افزودن سدیم آلومنیات به میزان ۱۰ گرم بر لیتر باعث تشییت فاز تراگونال می‌شود. بهبود عملکرد خوردگی پوشش‌های ایجاد شده به ساختار فازی پوشش‌ها بستگی دارد؛ به این صورت که در الکتروولیت شامل ۱۰ گرم بر لیتر به دلیل بیشترین مقدار فاز تراگونال بالاترین مقاومت به خوردگی نسبت به سایر نمونه‌ها دیده می‌شود.

اطلاعات مقاله:

دريافت: ۱۳۹۷ آذر ۲۵

پذيرش: ۱۳۹۸ خداد ۲۶

كليد واژه:

اکسید زیرکونیوم، پوشش، سرامیکی، فازهای مونوکلینیک و تراگونال، اکسیداسیون الکتروولیتی پلاسمایی، مقاومت خوردگی

خوب، مقاومت خزشی بالا؛ یکی از اجزای مهم در ساختار راکتورهای هسته‌ای به عنوان پوشش سوخت و لوله‌های تحت فشار هستند [۱-۴]. عواملی همچون نوع فرایند ساخت، ترکیب و غلظت محلول، دمای محیط کاری (تأثیر بروی

۱- مقدمه

زیرکونیوم و آلیاژهای آن با توجه به خواص فوق العاده ذاتی از قبیل ضریب جذب نوترون کم، مقاومت به خوردگی



زیرکونیوم تشکیل می‌شود. زیرکونیا در اتمسفر تحت فشار دارای سه فاز مونوکلینیک، تتراتگونال و کیوبیک است. اکسیداسیون در دماهای بالا و افزودن اکسیدهایی مانند CaO , Mg , AlO_2 , CeO_2 و Y_2O_3 باعث تغییت فاز تتراتگونال که شدیداً کریستالی بوده و پایداری بالایی دارد، منجر می‌شود[۱۴]. زیرکونیای تتراتگونال به دلیل ساختار فشرده و منحصربه‌فرد نسبت به فاز مونوکلینیک و کیوبیک دارای سختی و چرمگی بالاتری است و در عین حال مقاومت به خوردگی این فاز نسبت به سایر فازها بیشتر است[۱۵].

بر این اساس هدف از این تحقیق، بررسی اثر تغییرات غلظت سدیم آلومینات بر مقدار فاز تتراتگونال تشکیل شده و تأثیر مقدار فاز تتراتگونال بر مقاومت به خوردگی پوشش‌های ایجادشده به روش اکسیداسیون الکتروولیتی پلاسمایی بر روی زیرلایه فلز زیرکالوی-۴ می‌باشد.

۲- فعالیت تجربی

۱-۲- آماده‌سازی نمونه

نمونه‌های زیرکالوی-۴ مورد استفاده در راکتور هسته‌ای آب تحت فشار با برش لیزری به صورت ورق‌های با ابعاد $25 \times 25 \times 4$ mm تهیه و به عنوان زیرلایه برای فرآیند پوشش دهی مورد استفاده قرار گرفت. از کاغذهای سمباده کاربید سیلیسیم شماره ۱۲۰، ۳۲۰، ۴۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰ به منظور ایجاد سطح صیقلی و حذف آلودگی‌های سطحی استفاده شد. بعد از چربی زدایی در محفظه التراسونیک حاوی استون به مدت ۲ دقیقه، نمونه‌ها توسط آب مقطر شستشو و در هوای گرم خشک گردید.

سرعت اکسیداسیون) و نفوذ هیدروژن سبب خوردگی زیرکونیوم در محیط داخل راکتور می‌شود. به منظور کنترل pH و نفوذ محصولات خوردگی به ساختار زیرکونیوم در حلقه اولیه سردکننده در آب سنگین راکتور CANDU و LiOH راکتورهای آب تحت فشار از محلول قلیایی با ترکیب LiOH استفاده می‌شود. از سوی دیگر حضور در محیط قلیایی LiOH در طی زمان‌های طولانی باعث خوردگی و کاهش عمر کاری این فلز می‌شود[۷-۵].

در طی سال‌های اخیر از طریق اصلاح ترکیب آلیاژ، روش‌های تولید، عملیات ترمومکانیکی و روش‌های مختلف اصلاح سطحی به بهبود خواص خوردگی زیرکونیوم پرداخته شده است. روش اکسیداسیون الکتروولیتی پلاسمایی تکنیک الکتروشیمیایی است که با ایجاد پوشش‌های اکسیدی سرامیکی بر روی فلزات آلومینیوم [۸، منیزیم [۹]، تیتانیوم [۱۰] و زیرکونیوم [۱۱] باعث بهبود خواص خوردگی می‌شود. از روش‌های شناخته شده که باعث ایجاد پوشش سرامیکی بر روی فلز زیرکونیوم و آلیاژهای آن می‌گردد؛ روش اکسیداسیون الکتروولیتی پلاسمایی^۱ (PEO) می‌باشد[۱۲، ۱۳]. این روش اصلاح سطحی، روش نسبتاً جدید و مقرر برای صرفه‌ای است که به دلیل ایجاد پوشش‌های سرامیکی نازک، سخت و چسینده بر روی سطح فلزاتی همچون منیزیم، تیتانیوم، آلومینیوم و زیرکونیوم نقش مهمی در بهبود خواص خوردگی و سایشی این فلزات ایفا می‌کند. فرایند PEO با ایجاد میکرو جرقه‌ها و ایجاد محیط پلاسما و میکرو تخلیه الکتریکی همراه است. در محیط‌های دارای اکسیژن، اکسید سرامیکی زیرکونیا (ZrO_2) بر روی

^۱ Plasma Electrolytic Oxidation



۲-۳-۲- مشخصه‌یابی پوشش

آنالیز فازی پوشش‌های ایجاد شده با دستگاه پراش مدل Philips Xpert با پرتوهای تابشی $K\alpha$ ساطع شده از آند مسی با طول موج $1/540$ انگstrom، طول گام 0.04 بر ثانیه و در گستره زوایای $(20)^\circ$ تا 85° درجه برای تعیین فازهای تشکیل شده در پوشش استفاده شد. در ادامه به کمک نرمافزار آنالیز Pert HighScore Plus X به تحلیل نمودارهای آنالیز فازی پرداخته شد. ضخامت پوشش با میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی (SEM) مدل Cam SEM-MV2300 مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بررسی اندازه ضخامت از نرمافزارهای آنالیز تصاویر Digimizer و Image Processing Lab استفاده شد. هدایت الکتریکی محلول نیز با استفاده از دستگاه هدایت سنج دیجیتالی مدل OLYMPUS OLYMPUS اندازه‌گیری شد.

۴-۲- بررسی رفتار خوردگی

رفتار خوردگی پوشش‌ها با استفاده از روش آزمون پلاریزاسیون و با دستگاه مدل Solartron از $0/3$ - ولت تا 1 ولت نسبت به پتانسیل مدار باز (OCP) و با نرخ $1mV/s$ انجام شد. آزمون‌های خوردگی این پوشش‌ها در یک سل شامل سه الکترود: الکترود کالومل اشباع به عنوان الکترود مرجع، ورق پلاتینی به عنوان الکترود مقابله و نمونه پوشش دهی شده نیز به عنوان الکترود کاری مورد ارزیابی قرار گرفت. محلول خورنده مورد آزمایش بر اساس محیط راکتورهای هسته‌ای، الکترولیت $M/5 LiOH$ در نظر گرفته شد [۱۶]. به منظور تعیین مدت زمان موردنیاز برای غوطه‌وری نمونه‌ها جهت انجام آزمون، میزان تغییرات پتانسیل مدار باز به مدت یک ساعت در محلول ثبت گردید.

۲-۲- اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی

به منظور ایجاد پوشش‌های اکسیدی PEO از الکترولیت‌های با ترکیب مختلف سیلیکات و آلومینات استفاده شد. برای بررسی اثر غلظت یون آلومنیات، پنج غلظت متفاوت از سدیم آلومنیات در نظر گرفته شد؛ که ترکیب و غلظت الکترولیت‌های مورد آزمایش در جدول ۱ ارائه شده است. برای انجام این فرآیند از منبع تغذیه جریان پالسی با دانسیته جریان 250 میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع استفاده شد. برای کنترل دمای الکترولیت این فرآیند از سیستمی به صورت یک لوله به شکل مارپیچ از جنس فولاد زنگ‌زن $L=316$ استفاده شد؛ که به‌واسطه عبور جریان آب سرد دمای الکترولیت در حین فرآیند کمتر از 37° درجه سانتی‌گراد نگه‌داشته شد. در طول فرآیند نمونه‌های زیرکونیومی به عنوان آند و بدنۀ ظرف به عنوان کاتد در نظر گرفته شد. سایر پارامترها مانند زمان پوشش دهی 4 دقیقه، فرکانس 1000 هرتز و دوره کاری 40 درصد برای تمام نمونه‌ها به صورت یکسان انتخاب شدند.

جدول ۱- الکترولیت سیلیکاتی-آلومیناتی و پارامترهای

الکتریکی فرایند پوشش دهنده

نمونه	pH	(mS/cm)	هدایت الکتریکی (V)	ولتاژ شکست (V)	ولتاژ نهایی (V)
A10	۱۲/۶۳	۲۶/۷۵	۱۵۴	۴۷۴	
A7/۵	۱۲/۷۸	۲۳/۵۴	۱۷۰	۴۸۴	
A5	۱۲/۹۰	۲۱/۶	۱۹۸	۴۹۶	
A2/۵	۱۳	۱۷/۱۵	۲۴۰	۵۱۰	
A-	۱۳/۰۵	۱۲/۴۴	۲۶۶	۵۴۵	

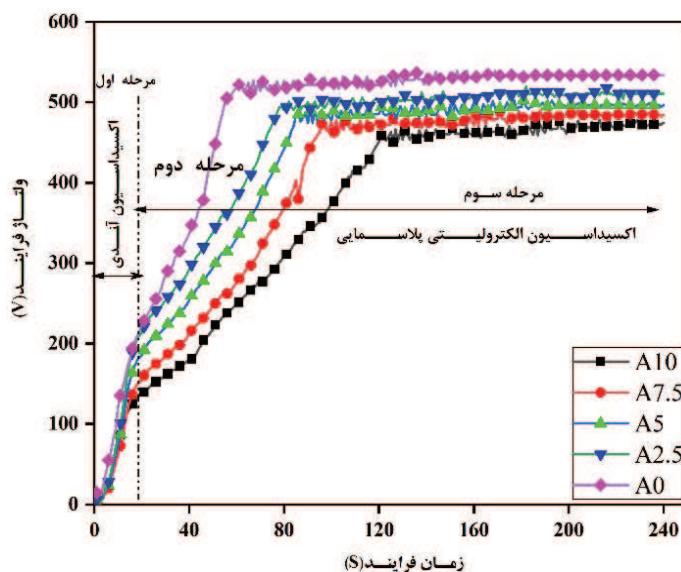


در شکل ۱ ارائه شده است. با توجه به شکل ۱ در طول فرآیند برای همه نمونه‌ها سه مرحله مجزا مشاهده می‌شود. مرحله اول مربوط به اکسیداسیون آندی و مرحله دوم و سوم مربوط به اکسیداسیون الکتروولیتی پلاسمایی می‌باشد.

۳- نتایج و بحث

۱-۳- منحنی ولتاژ-زمان فرآیند PEO

منحنی ولتاژ-زمان مربوط به نمونه‌های زیرکونیومی پوشش داده شده در غلظت‌های مختلف الکتروولیت در زمان ۴ دققه،



شکل ۱- منحنی ولتاژ-زمان فرآیند پوشش دهنده در غلظت‌های مختلف الکتروولیت سدیم آلومینات



طبق واکنش‌های ۱ الی ۳، در حین مرحله اکسیداسیون آندی آئیون اکسیژن (O^{2-}) در فصل مشترک لایه اکسیدی/الکتروولیت و کاتیون زیرکونیوم (Zr^{4+}) در فصل مشترک زیرکونیوم/لایه اکسیدی تولید می‌شود. با وجود آئیون اکسیژن به سمت فلز زیرکونیوم و ترکیب با کاتیون Zr^{4+} طبق واکنش ۴، لایه مانع اولیه در سطح آند شکل می‌گیرد. در مرحله اکسیداسیون آندی با افزایش غلظت سدیم

در اولین مرحله که به عنوان اکسیداسیون آندی شناخته می‌گردد، ولتاژ به سرعت نسبت به زمان افزایش می‌یابد که باعث شکل‌گیری و افزایش ضخامت لایه نازک محافظ روئین (اکسیدی) بر روی سطح نمونه می‌شود. در مرحله اکسیداسیون آندی که حدوداً ۲۰ ثانیه طول می‌کشد جرقه‌های واضحی بر روی سطح زیرکونیوم دیده نمی‌شود. همچنین با افزایش غلظت سدیم آلومینات، نرخ افزایش ولتاژ افزایش نسبت به زمان افزایش می‌یابد.

mekanisim ایجاد اکسید زیرکونیوم بر اساس واکنش‌های الکتروشیمیایی و شیمیایی در سطح آند به شکل زیر است:





بر روی سطح آن، ظاهر می‌گردد و ولتاژ فرایند به طور پیوسته افزایش می‌یابد، اما شیب منحنی ولتاژ زمان پایین‌تر از ناحیه اکسیداسیون آنده است. شیب منحنی ولتاژ زمان برای نمونه A0، A2/5، A5، A7/5 به ترتیب ۱۰/۶۴، ۹/۶، ۷/۹۲، ۶/۸ می‌باشد. این کاهش شیب ممکن است مربوط به تشکیل جرقه‌هایی باشد که توسط جریان الکترونی حمایت می‌شوند. در این قسمت علاوه بر الکترون‌های ثانویه، الکترون‌های حرارتی نیز از قطب منفی ساطع شده و تخلیه‌ی الکتریکی را تشدید می‌کنند^[۱۷]. بنابراین در این مرحله جریان کلی از مجموع یونیزاسیون تولی و یونیزاسیون حرارتی^۳ تشکیل می‌شود. از این‌رو رشد ولتاژ نسبتاً کمتری نسبت به ناحیه اکسیداسیون آنده برای ثابت ماندن دانسیته‌ی جریان کافی موردنیاز است.

در پایان مرحله دوم با عبور از ولتاژ بحرانی، شیب تغییرات ولتاژ برای هر سه نمونه نسبت به زمان نزدیک به صفر است و تغییرات ولتاژ به حالت پایدار می‌رسد. ولتاژ این مرحله تحت عنوان ولتاژ نهایی^۴ شناخته می‌شود. با رسیدن به مرحله سوم، نسبت به مرحله دوم اندازه میکرو جرقه‌ها بزرگ‌تر و همچنین تعداد جرقه‌ها کمتر شده که منجر به افزایش قابل ملاحظه جریان الکترونی می‌شود.

مقادیر ولتاژ شکست و ولتاژ نهایی الکتروولیت پایه سیلیکاتی-آلومیناتی در جدول ۱ نشان داده شده است. اثر شکست دیالکتریک و ولتاژ نهایی، وابستگی شدیدی به ترکیب و هدایت یونی الکتروولیت دارند. ارتباط بین هدایت یونی الکتروولیت، ولتاژ شکست دیالکتریک و ولتاژ نهایی برای پنج نمونه مختلف در شکل ۲ گزارش شده است.

^۳ Thermal ionization

^۴ Final voltage

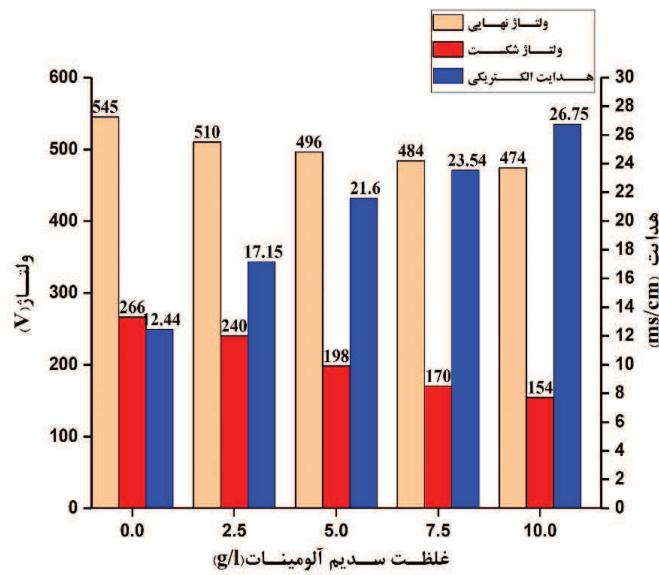
آلومینات در داخل محلول شیب تغییرات ولتاژ نسبت به زمان کاهش یافت به طوری که شیب منحنی ولتاژ-زمان برای نمونه A0، A2/5، A5، A7/5 به ترتیب ۱۰/۶۴، ۶/۸، ۷/۹۲، ۹/۶، ۶/۱۶ می‌باشد و ثبت شد.

زمانی که لایه‌ی تشکیل شده از مرحله اکسیداسیون آنده به ضخامت بحرانی معینی می‌رسد، این لایه به عنوان یک محیط مقاوم برای عبور جریان عمل می‌کند، بنابراین ولتاژ برای ثابت نگه داشتن دانسیته‌ی جریان افزایش می‌یابد و شکست دیالکتریک در مکان‌هایی با ساختار ضعیفتر صورت می‌گیرد و تعدادی میکرو جرقه بر اثر تخلیه الکتریکی بر روی سطح رخ می‌دهد. این ضخامت بحرانی برای شکست دیالکتریک توسط ماهیت ماده‌ی فلزی آندازی شده، ترکیب و غلظت الکتروولیت و نهایتاً توسط قدرت میدان در فیلم، مشخص می‌شود.

در مرحله دوم، ولتاژ نسبت به زمان افزایش می‌یابد (همانند مرحله اول ولی با شیب کمتر). در این مرحله با رسیدن به ولتاژ شکست^۱ جرقه‌های ریز و پر تعداد به صورت یکنواخت بر روی سطح نمونه مشاهده می‌شود که نشان از آغاز فرایند PEO است. در ناحیه اکسیداسیون آنده، جریانی که از پوشش اکسیدی عبور می‌کند، فقط توسط یونیزاسیون تولی^۲ تأمین می‌شود^[۱۷]; بنابراین نرخ ولتاژ بالاتری برای ثابت ماندن دانسیته‌ی جریان فرایند، موردنیاز است. در این مرحله با افزایش پتانسیل، جریان برق هم به طور یکنواخت افزایش یافته و بمباران قطب منفی با یون‌های بیشتر و یون‌هایی با انرژی بیشتر صورت می‌گیرد. پس از شکست دیالکتریک، در طی مرحله‌ی ابتدایی PEO، تعداد زیادی از تخلیه‌های ریز و پر تعداد

^۱ Break down voltage

^۲ Tunneling ionizations



شکل ۲- ارتباط بین هدايت یونی الکترولیت، ولتاژ شکست دیالکتریک و ولتاژ نهایی

شکل ۱ نشان می‌دهد که با افزایش غلظت سدیم آلمینیات از ۰ تا ۱۰ گرم بر لیتر به دلیل افزایش هدايت یونی الکترولیت و قدرت یونی؛ ولتاژ شکست از ۱۵۴ تا ۲۶۶ ولت و ولتاژ نهایی از ۴۷۴ تا ۵۴۵ ولت کاهش می‌یابد.

۲-۳- ساختار بلوری

شکل ۳ الگوی پراش پرتوایکس نمونه‌های پوشش دهنده در غلظت‌های مختلف الکترولیت را نشان می‌دهد. اکسید زیرکونیوم بنا به شرایط ترمودینامیکی و شرایط دمایی و نوع مواد استفاده کننده در الکترولیت دارای سه فاز می‌باشد؛ به این صورت که مونوکلینیک در دمای زیر 1000°C ، تتراگونال بین دمای 1000°C تا 1500°C و در نهایت کیوبیک بالای 1500°C پایدار می‌باشند. به منظور تعیین نسبی فازهای مونوکلینیک و تتراگونال به صورت کمی از رابطه ^۶ پیشنهادشده توسط تورایا^۱ استفاده شد[۱۹]:

از طریق مدل تئوریکی پیشنهادشده توسط ایسکونوسیف [۱۸]، ارتباط بین ولتاژ شکست و هدايت یونی الکترولیت به صورت رابطه ۵ بیان می‌شود:

$$V_B = a_B + b_B \log\left(\frac{1}{k}\right) \quad (5)$$

در این رابطه V_B ، a_B ، b_B و k به ترتیب عبارت‌اند از: ولتاژ شکست، ثابت معین برای فلز، ثابت معین برای الکترولیت و هدايت یونی الکترولیت؛ بنابراین به دلیل حضور آنیون $(\text{AlO}_2)^{-2}$ و کاتیون (Na^+) در الکترولیت‌های حاوی سدیم آلمینیات، مقدار هدايت یونی الکترولیت (K) افزایش یافته و یون‌های آبیونی با سرعت بیشتری به لایه اکسید نفوذ می‌کند که منجر به افزایش چگالی بار الکترون‌های اولیه باند هدايت لایه اکسید می‌شود و در نهایت ولتاژ مورد نیاز برای شکست لایه اکسیدی در مرحله دوم کاهش می‌یابد. از طرف دیگر با افزایش غلظت سدیم آلمینیات در داخل الکترولیت، قدرت یونی محلول افزایش یافته و درنتیجه ضخامت لایه دیالکتریک کاهش می‌یابد. نتایج حاصل از

^۱ Toraya



جدول ۲- مقادیر فاز تشکیل شده فاز مونوکلینیک و تتراترگونال به دست آمده از الگوی پرتوایکس پوشش‌های PEO

		مقدار فاز % (±/۳)	نمونه	کد
		فازهای تشکیل شده	مونوکلینیک	تتراترگونال
۴	۹۶	-	مونوکلینیک	A0
۱۰	۹۰	-	مونوکلینیک	A2/5
۱۰	۹۰	-	تتراترگونال	A5
۱۴	۸۶	-	تتراترگونال	A7/5
۲۰	۸۰	-	مونوکلینیک	A10

بر اساس شکل ۳ مشخص شد که در پوشش‌های اکسیدی، زیرکونیای مونوکلینیک (m-ZrO₂, JCPDS card no 37-1484) به عنوان فاز غالب و مقدار کمی فاز زیرکونیای تتراترگونال (t-ZrO₂, JCPDS card no 42-1164) وجود دارد. دمای بالا در حین فرایند PEO باعث تشکیل فاز تتراترگونال می‌شود. از طرف دیگر بر اساس نتایج نتایج جدول ۲ میزان حضور فاز تتراترگونال وابستگی شدیدی به حضور و عدم حضور و همچنین غلظت سدیم آلومینات در الکتروولیت دارد. گزارش شده است که افزودن اکسید NaAlO₂ به زیرکونیای خالص باعث تشکیل زیرکونیای جزئی پایدار (t-ZrO₂) و تثبیت فاز تتراترگونال می‌شود. مشاهده شد که الکتروولیت با غلظت بالای سدیم آلومینات (نمونه A10) بیشترین مقدار t-ZrO₂ تثبیت شده و با کاهش غلظت سدیم آلومینات میزان t-ZrO₂ کاهش می‌یابد، بهطوری که در نمونه‌ی A0 (الکتروولیت بدون سدیم آلومینات) کمترین مقدار

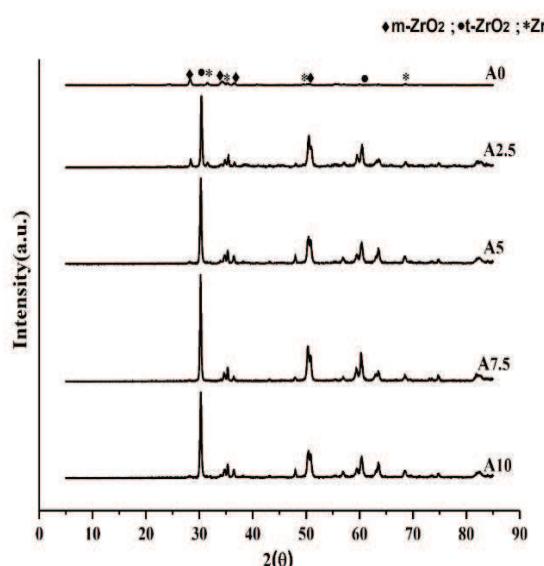
$$V_m = \frac{1.311X_m}{1 + 0.311X_m} \quad (6)$$

$$V_t = 1 - V_m$$

در این رابطه X_m کسر جرمی فاز مونوکلینیک است که از رابطه ۷ ارائه شده توسط قاروی^۱ و نیکلسون^۲ محاسبه می‌شود [۱۹]:

$$X_m = \frac{I(\bar{1}11)_m + I(111)_m}{I(\bar{1}11)_m + I(111)_m + I(101)_t} \quad (7)$$

که در این رابطه I(111)_m و I(111)_t به ترتیب شدت پیک فاز مونوکلینیک در ۲۸/۲°C و ۳۱/۵°C و I(101)_t شدت پیک فاز تتراترگونال در ۳۰/۲°C است. کسر حجمی فاز مونوکلینیک به تتراترگونال از روابط ۲ و ۳ محاسبه شد و در جدول ۲ ارائه گردید.

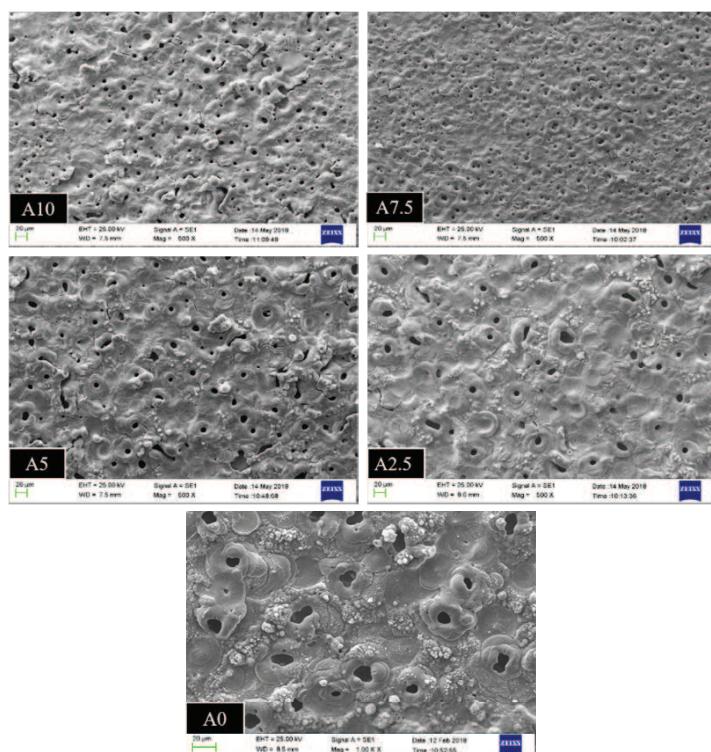


شکل ۳- ترکیب فازی پوشش‌های ایجاد شده در الکتروولیت‌های مختلف

¹ Nicholson
² Garvie



الکتروولیز، مذاب اکسید حاصل از دما، فشار موضعی پلاسمای میکرو ترک های ایجاد شده در اثر تنش حرارتی ناشی از سریع سرد شدن مذاب اکسید، باعث ایجاد حفرات و میکرو ترک بر روی سطح می گردد [۲۰]. همچنین به دلیل حضور آلمینات به عنوان فاز تشییت کننده فاز تتراتوکنال در داخل الکتروولیت میزان بیشتری از استحاله تتراتوکنال به مونوکلینیک تبدیل شده و تنش های حرارتی ایجاد شده در اثر این استحاله میکرو ترک های متعددی بر روی پوشش می کند. اما به دلیل تفاوت در الکتروولیت مورد استفاده برای هر یک از نمونه ها شکل توزیع حفرات و همچنین ضخامت پوشش های ایجاد شده متفاوت خواهد بود. با توجه به نتایج تصاویر مورفولوژی میکروسکوپ الکترونی روبشی پوشش حاصل از روش PEO با تغییر غلظت سدیم آلمینات در الکتروولیت، تغییر می کند.

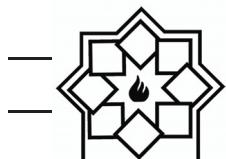


شکل ۴- مورفولوژی سطح و آنالیز تصویری تخلخل پوشش های مختلف سیلیکاتی-آلومیناتی PEO در الکتروولیت های

فاز تتراتوکنال حاصل شده است. این رفتار را می توان بر اساس عملکرد یون آلمینیوم در هر یک از الکتروولیت ها توجیه نمود؛ بنابراین مشاهده شد که از یک طرف با حضور یون آلمینیوم و از طرف دیگر اکسیداسیون در دماهای بالا منجر به تثبیت فاز تتراتوکنال (شدیداً کریستالی بوده) می شود.

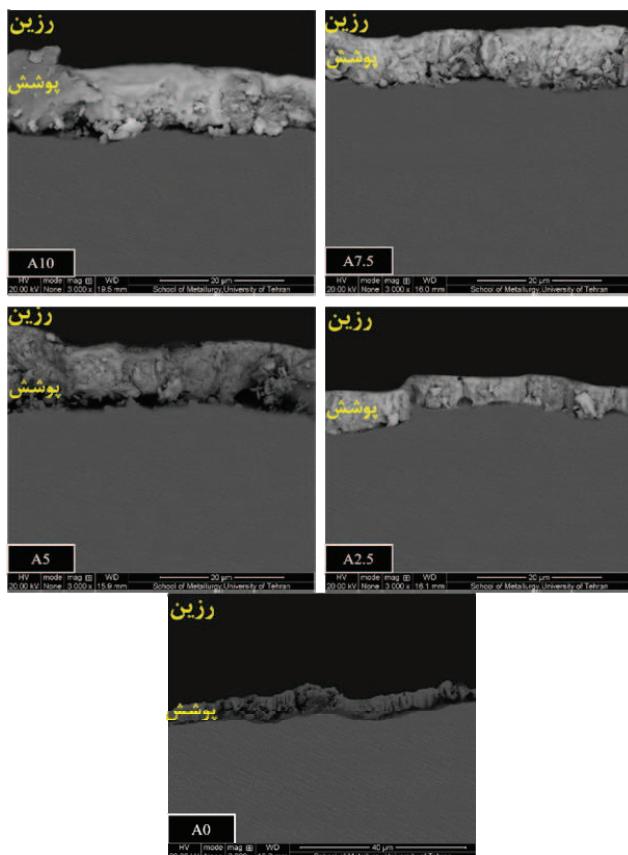
۳-۳- ساختار پوشش سرامیکی

شکل ۴ و شکل ۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی سطحی و سطح مقطع پوشش های شکل گرفته در الکتروولیت های مختلف را نشان می دهد. در هر پنج پوشش ساختار شبه آتشفسانی شامل اکسیدها و کانال های تخلیه در اطراف دهانه های کانال های آتشفسانی مشاهده شد. تشکیل این ساختار به دلیل ماهیت روش PEO و آزاد شدن گاز در طول فرآیند اکسیداسیون است. به طوری که خروج گاز اکسیژن در اثر فرآیند



روش PEO، سرعت تشكیل فیلم وابسته به هدایت یونی الکترولیت و سرعت انحلال فیلم تحت تأثیر شدت میدان الکتریکی است [۱۷]. بر این اساس در مقایسه نمونه A۱۰ با سایر نمونه‌ها می‌توان گفت که به دلیل بیشتر بودن هدایت یونی الکترولیت و ثابت بودن میدان الکتریکی، سرعت تشكیل فیلم در این نمونه نسبت به سایر نمونه‌ها بیشتر بوده است. درنتیجه نمونه A۱۰ بالاترین ضخامت پوشش را نشان می‌دهد. درواقع با افزایش غلظت سدیم آلومینات و افزایش هدایت یونی الکتریکی، نرخ تشكیل فیلم از نرخ انحلال فیلم اکسیدی پیشی گرفته و منجر به تشكیل پوشش ضخیم‌تر می‌شود.

اندازه ضخامت پوشش‌ها بر اساس تصاویر میکروسکوپ الکترونی رویشی محاسبه و به ترتیب برای نمونه‌های A۰، A۲/۵، A۴/۵، A۵، A۷/۵ و A۱۰ به ترتیب ۳/۷۱، ۵/۲۷، ۳/۷۱ و ۱۲/۲ میکرومتر محاسبه و ثبت شد. افزایش در غلظت سدیم آلومینات سبب افزایش در ضخامت پوشش اعمالی از $3/71\text{ }\mu\text{m}$ تا $12/2\text{ }\mu\text{m}$ می‌شود. با افزایش غلظت سدیم آلومینات فرایند اکسیداسیون فلز سریع‌تر صورت گرفته و ضخامت لایه اکسیدی افزایش می‌یابد. مکانیسم تشكیل فیلم PEO و تغییر ضخامت پوشش شامل دو فرایند رقابتی شکل‌گیری و انحلال لایه اکسیدی در اثر قرارگیری تحت میدان الکتریکی است. در فرایند پوشش دهی به



شکل ۵- تصاویر سطح مقطع نمونه‌های پوشش دهی شده در غلظت‌های مختلف الکترولیت سیلیکاتی-آلومیناتی

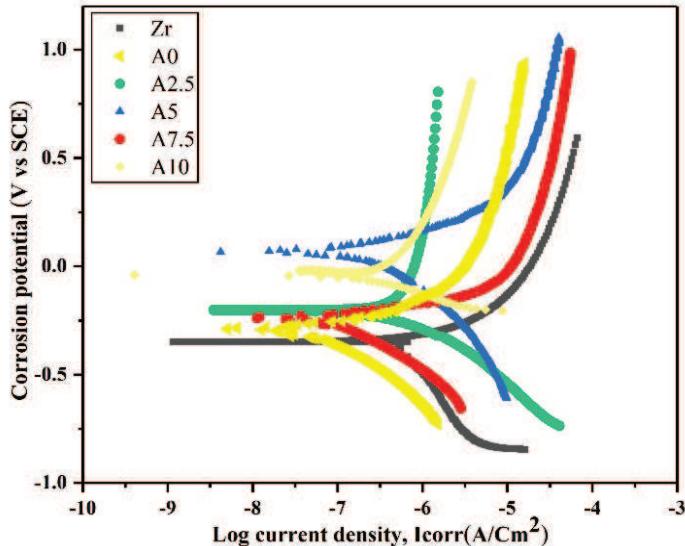


(۰/۵۳) را نشان داد. نمونه A0 به دلیل داشتن کمترین ضخامت و همچنین و کمترین مقدار فاز تتراگونال بیشترین مقدار جریان خودگی ($6/79 \times 10^{-6}$) را نسبت به سایر نمونه‌های پوشش دهی شده نشان می‌دهد. حفرات و میکروترک‌ها مکان‌های مناسبی برای تفویض مواد خورنده به داخل پوشش و در نتیجه کاهش مقاومت به خودگی پوشش است. در نمونه A10 از طرفی با افزایش میزان زیرکونیای تتراگونال به دلیل ساختار فشرده و منحصر به فرد نسبت این فاز و همچنین بیشترین ضخامت پوشش کمترین جریان خودگی ($1/10 \times 10^{-7}$) و بیشترین مقدار پتانسیل خودگی ($1/15 \times 10^{-6}$) را نسبت به سایر نمونه‌های پوشش دهی شده نشان داد.

۴-۳- بررسی رفتار خودگی

برای بررسی مقاومت به خودگی پوشش‌های ایجاد شده از روش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک استفاده گردید. شکل ۵ منحنی پلاریزاسیون پوشش‌های PEO روی فولاد آلومینیز شده را در محلول ۵٪ مولار لیتیوم هیدروکسید نشان می‌دهد.

نتایج نشان داد که هر پنج نمونه پوشش دهی شده به روش PEO مقاومت خودگی بهتری را نسبت به نمونه بدون پوشش نشان می‌دهد. نمونه بدون پوشش به دلیل در معرض قرار گرفتن مستقیم با محیط خورنده بیشترین مقدار جریان خودگی ($1/22 \times 10^{-6}$) و کمترین مقدار پتانسیل خودگی



شکل ۶- منحنی‌های پلاریزاسیون نمونه بدون پوشش و دارای پوشش بعد از غوطه‌وری در محلول LiOH

الکتروولیت سیلیکاتی-آلومیناتی پرداخته شد. فاز غالب در پوشش‌های ایجاد شده در الکتروولیت آلومیناتی و سیلیکاتی مونوکلینیک می‌باشد. همچنین با افزایش غلظت یون آلمینیوم در الکتروولیت میزان فاز کریستالی تتراگونال بیشتر می‌شود. نتایج حاصل از تصاویر میکروسکوپ الکترونی

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق به بررسی میزان فاز ثبیت‌شده تتراگونال و خواص خودگی پوشش‌ها سرامیکی از طریق روش اکسیداسیون الکتروولیتی پلاسمایی بر روی فلز آلیاژ زیرکونیوم-4 zircaloy-4 در غلظت‌های مختلف



formed in pure water studied with synchrotron radiation and optical microscopy: relation to corrosion rate”, Journal of Nuclear Materials, Vol.324(1),pp.6-22,2004.

- [5] D. G. Franklin, P. Lang, “Zirconium-alloy corrosion: A review based on an international atomic energy agency (IAEA) meeting. in Zirconium in the Nuclear Industry”, Ninth International Symposium, ASTM International, 1991.

[۶] رویا روحانی، هادی عادل خانی، محسن اسدی اسد آباد، مجید منجمی، ”مطالعه مقاومت خوردگی پوشش‌های نانو ساختار کاریید زیرکونیم”， علم و مهندسی سرامیک، ۵، ۶۱، ۵، ۷۳ (۱۳۹۵)

- [7] Y. Yan, Y. Han,D. Li, J. Huang, Q. Lian, “Effect of NaAlO₂ concentrations on microstructure and corrosion resistance of Al₂O₃/ZrO₂ coatings formed on zirconium by micro-arc oxidation”, Applied Surface Science, Vol.256(21),pp.6359-6366,2010.

- [8] L. O. Snizhko, A. L. Yerokhin, A. Pilkington, N. L. Gurevina, D. O. Misnyankin, A. Leyland, A. Matthews,“Anodic processes in plasma

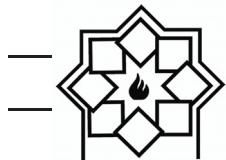
نشان داد که با افزایش غلظت سدیم الومینات ضخامت پوشش سرامیکی افزایش می‌یابد. افزایش میزان فاز تتراتوکنال و ضخامت پوشش باعث بهبود عملکرد رفتار خوردگی می‌شود.

مراجع

- [1] C.Lemaignan, A.T. Motta, “Zirconium alloys in nuclear applications,” Materials science and technology; Nuclear Materials II, R.W. Cahn et al., Ed., VCH, pp.1-51,1994.
- [2] A. T. Motta, A. Yilmazbayhan, M. J. Gomes da Silva, R. J. Comstock, G. S. Was, J. T. Busby, E. Gartner, Q. Peng, Y. H. Jeong, J. Y. Park, “Zirconium alloys for supercritical water reactor applications: Challenges and possibilities”, Journal of Nuclear Materials, Vol. 371(1-3),pp.61-75,2007.
- [3] B. Raj, U. K. Mudali, “Materials development and corrosion problems in nuclear fuel reprocessing plants”, Progress in Nuclear Energy, Vol. 48(4),pp.283-313,2006.
- [4] A. Yilmazbayhan, A. T. Motta, R. J. Comstock,G.P. Sabol,B. Lai,Z. Cai, “Structure of zirconium alloy oxides



- formed on Zircaloy-2 by plasma electrolytic oxidation in sodium aluminate electrolytes”, *Electrochimica Acta*, Vol. 116, pp.453-466, 2014.
- [13] Y. Cheng, E. Matykina, R. Arrabal, P. Skeldon, G. E. Thompson, “Plasma electrolytic oxidation and corrosion protection of Zircaloy-4”, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 206(14), pp.3230-3239, 2012.
- [14] A. V. Apelfeld, A. A. Ashmarin, A. M. Borisov, A. V. Vinogradov, S. V. Savushkina, E. A. Shmytkova, “Formation of zirconia tetragonal phase by plasma electrolytic oxidation of zirconium alloy in electrolyte comprising additives of yttria nanopowder”, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 328, pp.513-517, 2017.
- [15] S. Arun, T. Arunnellaiappan, N. Rameshbabu, “Fabrication of the nanoparticle incorporated PEO coating on commercially pure zirconium and its corrosion resistance”, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 305, pp.264-273, 2016.
- [16] B. Cox, Y. M. Wong, “Effects of LiOH electrolytic oxidation of aluminium in alkaline solutions”, *Electrochimica Acta*, Vol. 49(13), pp.2085-2095, 2004.
- [9] E. Matykina, I. Garcia, R. Arrabal, M. Mohedano, B. Mingo, J. Sancho, M.C. Merino, A. Pardo, “Role of PEO coatings in long-term biodegradation of a Mg alloy”, *Applied Surface Science*, Vol. 389, pp.810-823, 2016.
- [10] M. Montazeri, C. Dehghanian, M. Shokouhfar, A. Baradaran, “Investigation of the voltage and time effects on the formation of hydroxyapatite-containing titania prepared by plasma electrolytic oxidation on Ti-6Al-4V alloy and its corrosion behavior”, *Applied Surface Science*, Vol. 257(16), pp.7268-7275, 2011.
- [11] علی عیوض زاده، چنگیز دهقانیان، هادی عادل خانی ”ایجاد پوشش اکسید زیرکونیوم در سطح زیرکالوی-۴ به روش اکسیداسیون پلاسمایی الکتروولیتی (PEO) و بررسی اثر غلظت تتراسدیم پیروفسفات ($Na_4P_2O_7$) بر ساختار و رفتار خوردگی پوشش، علوم و مهندسی خوردگی، ۲۵، ۱۳۹۷
- [12] Y. Cheng, J. H. Cao, Z. M. Peng, E. Matykina, P. Skeldon, G.E. Thompson, “Wear-resistant coatings



on pretransition zirconium oxide films. in Zirconium in the Nuclear Industry”, Ninth International Symposium, ASTM International, 1991.

- [17] K. Venkateswarlu, N. Rameshbabu, D. Sreekanth , A.C. Bose, V. Muthupandi, N.K. Babu, S. Subramanian, “Role of electrolyte additives on in-vitro electrochemical behavior of micro arc oxidized titania films on C_p Ti”, Applied Surface Science, Vol. 258(18),pp.6853-6863,2012.
- [18] S. Ikonopisov, “Theory of electrical breakdown during formation of barrier anodic films”, Electrochimica Acta, Vol. 22(10),pp.1077-1082,1977.
- [19] R. C. Garvie, P. S. Nicholson, “Phase analysis in zirconia systems”, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 55(6),pp.303-305,1972.
- [20] G. Lv, H. Chen, W. Gu, W. Feng, L. Li, E. Niu, X. Zhang, S. Yang, “Effects of graphite additives in electrolytes on the microstructure and corrosion resistance of Alumina PEO coatings”, Current Applied Physics, Vol. 9(2),pp.324-328,2009.