فصلنامه‌ی علمی پژوهشی

علم و مهندسی سرامیک

دوره‌ی ۸، شماره‌ی ۱، بهار ۱۳۹۸

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

علی عیوض‌زاده[۱]، چنگیز دهقانیان[۲]، هادی عادل خانی[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 سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران

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

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۵ آذر ۱۳۹۷

پذیرش: ۲۶ خرداد ۱۳۹۸

کلید واژه:

اکسید زیرکونیوم، پوشش سرامیکی، فاز های مونوکلینیک و تتراگونال، اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی، مقاومت خوردگی

چکیده:

در این پژوهش پوشش اکسید سرامیکی زیرکونیوم (ZrO_2) به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی (PEO) روی آلیاژ زیرکونیوم zircaloy-4 ایجادشده است. الکترولیت مورد استفاده در PEO بر پایه سدیم سیلیکات (Na_2SiO_3) و سدیم آلومینات ($NaAlO_2$) انتخاب شد و در غلظت ثابت سدیم سیلیکات (۱۰ گرم بر لیتر) تأثیر تغییر غلظت سدیم آلومینات (۰، ۲/۵، ۵، ۷/۵ و ۱۰ گرم بر لیتر) بر میکرو ساختار، ساختار فازی و رفتار خوردگی پوشش‌های ایجادشده موردمطالعه قرار گرفت. به‌منظور بررسی مورفولوژی و ساختار فازی پوشش‌های ایجادشده به ترتیب از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و دستگاه پراش‌سنج اشعه ایکس (XRD) استفاده گردید. در مطالعه رفتار خوردگی پوشش‌های سرامیکی در محلول ۰/۵ مولار از روش پلاریزاسیون 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 تثبیت فاز تتراگونال در الکترولیت شامل ۱۰ گرم بر لیتر سدیم آلومینات (A10) باعث کاهش دانسیته جریان خوردگی تا $۱/۱۰\times۱۰^{-۷}$ میکرو آمپر بر سانتی‌متر مربع می‌شود. افزودن سدیم آلومینات به میزان ۱۰ گرم بر لیتر باعث تثبیت ۲۰ درصدی فاز تتراگونال می‌شود. بهبود عملکرد خوردگی پوشش‌های ایجادشده به ساختار فازی پوشش‌ها بستگی دارد؛ به این صورت که در الکترولیت شامل ۱۰ گرم بر لیتر به دلیل بیشترین مقدار فاز تتراگونال بالاترین مقاومت به خوردگی نسبت به سایر نمونه‌ها دیده می‌شود.

۱- مقدمه

زیرکونیوم و آلیاژهای آن با توجه به خواص فوق‌العاده ذاتی از قبیل ضریب جذب نوترون کم، مقاومت به خوردگی خوب، مقاومت خزشی بالا؛ یکی از اجزای مهم در ساختار راکتورهای هسته‌ای به‌عنوان پوشش سوخت ولوله‌های تحت‌فشار هستند[۱-۴]. عواملی همچون نوع فرایند ساخت، ترکیب و غلظت محلول، دمای محیط کاری (تأثیر بروی

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.1.5.6]

سرعت اکسیداسیون) و نفوذ هیدروژن سبب خوردگی زیرکونیوم در محیط داخل راکتور می‌شود. به‌منظور کنترل pH و نفوذ محصولات خوردگی به ساختار زیرکونیوم در حلقه اولیه سردکننده در آب سنگین راکتور CANDU و راکتورهای آب تحت‌فشار 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[۵-۷].

در طی سال‌های اخیر از طریق اصلاح ترکیب آلیاژ، روش‌های تولید، عملیات ترمومکانیکی و روش‌های مختلف اصلاح سطحی به بهبود خواص خوردگی زیرکونیوم پرداخته‌شده است. روش اکسیداسیون الکترولیتی 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 شناخته‌شده که باعث ایجاد پوشش سرامیکی بر روی فلز زیرکونیوم و آلیاژهای آن می‌گردد؛ روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی[1] (PEO) می‌باشد[۱۲, ۱۳]. این روش اصلاح سطحی، روش نسبتاً جدید و مقرون‌به‌صرفه‌ای است که به دلیل ایجاد پوشش‌های سرامیکی نازک، سخت و چسبنده 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 زیرکونیوم تشکیل می‌شود. زیرکونیا در اتمسفر تحت‌فشار دارای سه فاز مونوکلینیک، تتراگونال و کیوبیک است. اکسیداسیون در دماهای بالا و افزودن اکسیدهایی مانند CaO، AlO_2، Mg، CeO_2 و Y_2O_3 باعث تثبیت فاز تتراگونال که شدیداً کریستالی بوده و پایداری بالایی دارد، منجر می‌شود[۱۴]. زیرکونیای تتراگونال به دلیل ساختار فشرده و منحصربه‌فرد نسبت به فاز مونوکلینیک و کیوبیک دارای سختی و چقرمگی بالاتری است و درعین‌حال 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 تتراگونال تشکیل‌شده و تأثیر مقدار فاز تتراگونال بر مقاومت به خوردگی پوشش‌های ایجادشده به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی بر روی زیرلایه فلز زیرکآلوی-۴ می‌باشد.

۲- فعالیت تجربی

۲-۱- آماده‌سازی نمونه

نمونه‌های زیرکآلوی-۴ مورد استفاده در راکتور هسته‌ای آب تحت‌فشار با برش لیزری به‌صورت ورق‌های با ابعاد ۴ mm × ۲۵×۲۵ تهیه و به‌عنوان زیرلایه برای فرآیند پوشش دهی مورداستفاده قرار گرفت. از کاغذهای سمباده‌کاربید سیلیسیم شماره ۱۲۰، ۳۲۰، ۴۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰ به‌منظور 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.

[1] Plasma Electrolytic Oxidation

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.1.5.6]

۲-۲- اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی

به‌منظور ایجاد پوشش‌های اکسیدی PEO از الکترولیت‌های با ترکیب مختلف سیلیکات و آلومینات استفاده شد. برای بررسی اثر غلظت یون آلومینات، پنج غلظت متفاوت از سدیم آلومینات در نظر گرفته شد؛ که ترکیب و غلظت الکترولیت‌های مورد آزمایش در جدول ۱ ارائه‌شده است. برای انجام این فرآیند از منبع تغذیه جریان پالسی با دانسیته جریان ۲۵۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع استفاده شد. برای کنترل دمای الکترولیت این فرآیند از سیستمی به‌صورت یک لوله به شکل مارپیچ از جنس فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶L استفاده شد؛ که به‌واسطه عبور جریان آب سرد دمای الکترولیت در حین فرآیند کمتر از ۳۷ درجه سانتی‌گراد نگه‌داشته شد. در طول فرآیند نمونه‌های زیرکونیومی به‌عنوان آند و بدنه ظرف به‌عنوان کاتد در نظر گرفته شد. سایر پارامترها مانند زمان پوشش دهی ۴ دقیقه، فرکانس ۱۰۰۰ هرتز و دوره کاری ۴۰ درصد برای تمام نمونه‌ها به‌صورت یکسان انتخاب شدند.

جدول ۱- الکترولیت سیلیکاتی-آلومیناتی و پارامترهای الکتریکی فرایند پوشش‌دهی

نمونه	pH	هدایت الکتریکی (mS/cm)	ولتاژ شکست (V)	ولتاژ نهایی (V)
A۱۰	۱۲/۶۳	۲۶/۷۵	۱۵۴	۴۷۴
A۷/۵	۱۲/۷۸	۲۳/۵۴	۱۷۰	۴۸۴
A۵	۱۲/۹۰	۲۱/۶	۱۹۸	۴۹۶
A۲/۵	۱۳	۱۷/۱۵	۲۴۰	۵۱۰
A۰	۱۳/۰۵	۱۲/۴۴	۲۶۶	۵۴۵

۲-۳- مشخصه‌یابی پوشش

آنالیز فازی پوشش‌های ایجادشده با دستگاه پراش مدل Philips Xpert با پرتوهای تابشی Kα ساطع‌شده از آند مسی با طول‌موج ۱/۵۴۰ انگستروم، طول گام ۰/۰۴ بر ثانیه و در گستره زوایای (۲θ) ۱۰ تا ۸۵ درجه برای تعیین فازهای تشکیل‌شده در پوشش استفاده شد. در ادامه به کمک نرم‌افزار X Pert HighScore Plus به تحلیل نمودارهای آنالیز فازی پرداخته شد. ضخامت پوشش با میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی (SEM) مدل Cam Scan-MV2300 مورد بررسی قرار گرفت. به‌منظور 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 اندازه‌گیری شد.

۲-۴- بررسی رفتار خوردگی

رفتار خوردگی پوشش‌ها با استفاده از روش آزمون پلاریزاسیون و با دستگاه مدل Solarton ا ز ۰/۳- ولت تا ۱ ولت نسبت به پتانسیل مدار باز (OCP) و با نرخ روبش ۱mV/s انجام شد. آزمون‌های خوردگی این پوشش‌ها در یک سل شامل سه الکترود: الکترود کالومل اشباع به‌عنوان الکترود مرجع، ورق پلاتینی به‌عنوان الکترود مقابل و نمونه پوشش دهی شده نیز به‌عنوان الکترود کاری مورد ارزیابی قرار گرفت. محلول خورنده مورد آزمایش بر اساس محیط راکتورهای هسته‌ای، الکترولیت ۰/۵ M LiOH در نظر گرفته شد [۱۶]. به‌منظور تعیین مدت‌زمان موردنیاز برای غوطه‌وری نمونه‌ها جهت انجام آزمون، میزان تغییرات پتانسیل مدارباز به مدت یک ساعت در محلول ثبت گردید.

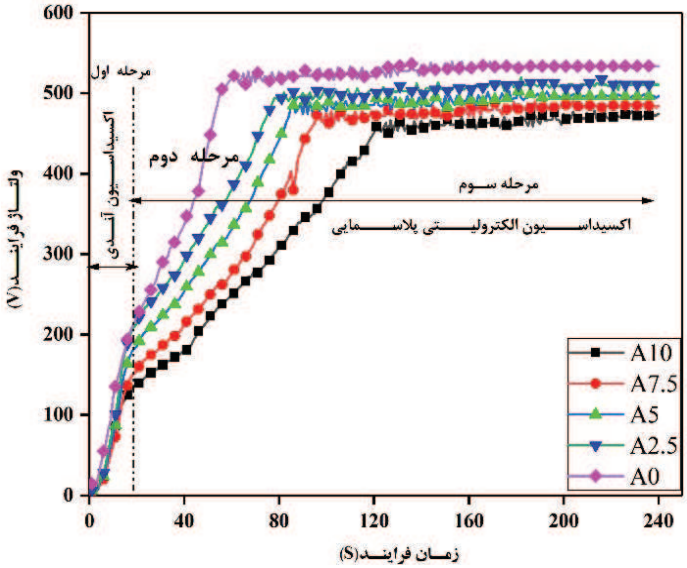
[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.1.5.6]

۳- نتایج و بحث

۳-۱- منحنی ولتاژ-زمان فرآیند PEO

منحنی ولتاژ -زمان مربوط به نمونه‌های زیرکونیومی پوشش داده‌شده در غلظت‌های مختلف الکترولیت در زمان ۴ دقیقه، درشکل۱ ارائه‌شده 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 الکترولیتی پلاسمایی می‌باشد.



شکل ۱- منحنی ولتاژ- زمان فرآیند پوشش‌دهی در غلظت‌های مختلف الکترولیت سدیم آلومینات

در اولین مرحله که به‌عنوان 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.

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

$$H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e \quad (۱$$

$$H_2O \rightarrow O^{2-} + 2H^+ \quad (۲$$

$$Zr \rightarrow Zr^{4+} + 4e^- \quad (۳$$

$$Zr^{4+} + 2O^{2-} \rightarrow ZrO_2 \quad (۴$$

طبق واکنش‌های ۱ الی ۳، در حین مرحله اکسیداسیون آندی آنیون اکسیژن (O^{2-}) در فصل مشترک لایه اکسیدی/الکترولیت و کاتیون زیرکونیوم (Zr^{4+}) در فصل مشترک زیرکونیوم/لایه اکسیدی تولید می‌شود. بانفوذ آنیون 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

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.1.5.6]

آلومینات در داخل محلول شیب تغییرات ولتاژ نسبت به زمان کاهش یافت به‌طوری‌که شیب منحنی ولتاژ–زمان برای نمونه A0، A۲/۵، A۵، A۷/۵، A۱۰ به ترتیب ۱۰/۶۴، ۹/۶، ۷/۹۲، ۶/۸، ۶/۱۶ محاسبه و ثبت شد.

زمانی که لایه‌ی تشکیل شده از مرحله اکسیداسیون آندی به ضخامت بحرانی معینی می‌رسد، این لایه به‌عنوان 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 آندایزشده، ترکیب و غلظت الکترولیت و نهایتاً توسط قدرت میدان در فیلم، مشخص می‌شود.

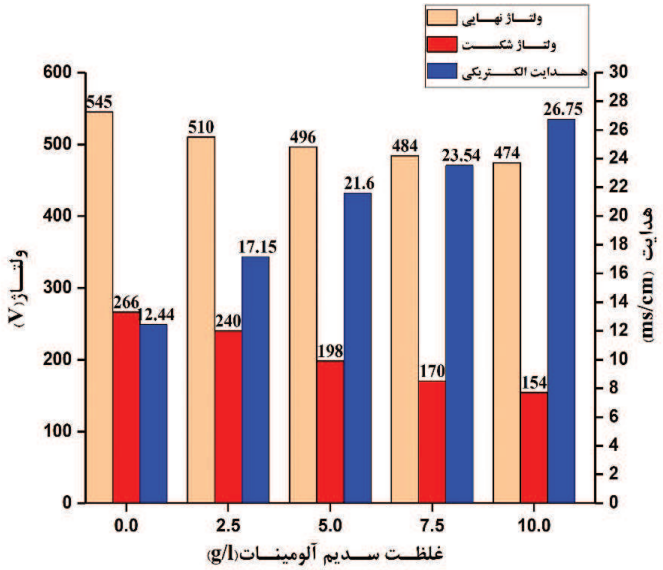
در مرحله دوم، ولتاژ نسبت به زمان افزایش می‌یابد (همانند مرحله اول ولی با شیب کمتر). در این مرحله با رسیدن به ولتاژ شکست[1] جرقه‌های ریز و پرتعداد به‌صورت یکنواخت بر روی سطح نمونه مشاهده می‌شود که نشان از آغاز فرایند PEO است. در ناحیه‌ی اکسیداسیون آندی، جریانی که از پوشش اکسیدی عبور می‌کند، فقط توسط یونیزاسیون تونلی[2] تأمین می‌شود[۱۷]؛ بنابراین نرخ ولتاژ بالاتری برای ثابت ماندن دانسیته‌ی جریان فرایند، موردنیاز است. در این مرحله با افزایش پتانسیل، جریان برق هم به‌طور 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 پرتعداد بر روی سطح آند، ظاهر می‌گردد و ولتاژ فرایند به‌طور پیوسته افزایش می‌یابد، اما شیب منحنی ولتاژ زمان پایین‌تر از ناحیه‌ی اکسیداسیون آندی است. شیب منحنی ولتاژ زمان برای نمونه A0، A۲/۵، A۵، A۷/۵، A۱۰ به ترتیب ۱۰/۶۴، ۹/۶، ۷/۹۲، ۶/۸، ۶/۱۶ محاسبه و ثبت شد. 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 تونلی و یونیزاسیون حرارتی[3] تشکیل می‌شود. ازاین‌رو رشد ولتاژ نسبتاً کمتری نسبت به ناحیه‌ی اکسیداسیون آندی 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[4] 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 قابل‌ملاحظه جریان الکترونی می‌شود.

مقادیر ولتاژ شکست و ولتاژ نهایی الکترولیت پایه سیلیکاتی–آلومیناتی در جدول ۱ نشان داده شده است. اثر شکست دی‌الکتریک و ولتاژ نهایی، وابستگی شدیدی به ترکیب و هدایت یونی الکترولیت دارند. ارتباط بین هدایت یونی الکترولیت، ولتاژ شکست دی‌الکتریک و ولتاژ نهایی برای پنج نمونه مختلف در شکل۲ گزارش‌شده است.

[1] Break down voltage
[2] Tunneling ionizations
[3] Thermal ionization
[4] Final voltage

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]
[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.1.5.6]



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

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

$$V_B = a_B + b_B \log(\frac{1}{k}) \qquad (۵$$

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 هدایت یونی الکترولیت؛ بنابراین به دلیل حضور آنیون (AlO_2^{-2}) و کاتیون (Na^+) در الکترولیت‌های حاوی سدیم آلومینات، مقدار هدایت یونی الکترولیت (K) افزایش یافته و یون‌های آنیونی با سرعت بیشتری به لایه اکسید نفوذ می کند که منجر به افزایش چگالی بار الکترون‌های اولیه باند هدایت لایه اکسید می‌شود و درنهایت ولتاژ مورد نیاز برای شکست لایه اکسیدی در مرحله دوم کاهش می‌یابد. از طرف دیگر با افزایش غلظت سدیم آلومینات در داخل الکترولیت، قدرت یونی محلول افزایش یافته و درنتیجه ضخامت لایه دی‌الکتریک کاهش می‌یابد. نتایج حاصل از شکل ۱ نشان می‌دهد که با افزایش غلظت سدیم آلومینات از ۰ تا ۱۰ گرم بر لیتر به دلیل افزایش هدایت یونی الکترولیت و قدرت یونی؛ ولتاژ شکست از ۲۶۶ تا ۱۵۴ ولت و ولتاژ نهایی از ۵۴۵ تا ۴۷۴ ولت کاهش می‌یابد.

۳-۲- ساختار بلوری

شکل ۳ الگوی پراش پرتوایکس نمونه‌های پوشش دهی شده 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 زیر۱۰۰۰°C، تتراگونال بین دمای ۱۰۰۰°C تا ۱۵۰۰°C و در نهایت کیوبیک بالای ۱۵۰۰°C پایدار می‌باشند. به‌منظور تعیین نسبی فازهای مونوکلینیک و تتراگونال به‌صورت کمی از رابطه ۶ پیشنهادشده توسط توراپا[1] استفاده شد[۱۹]:

[1] Toraya

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

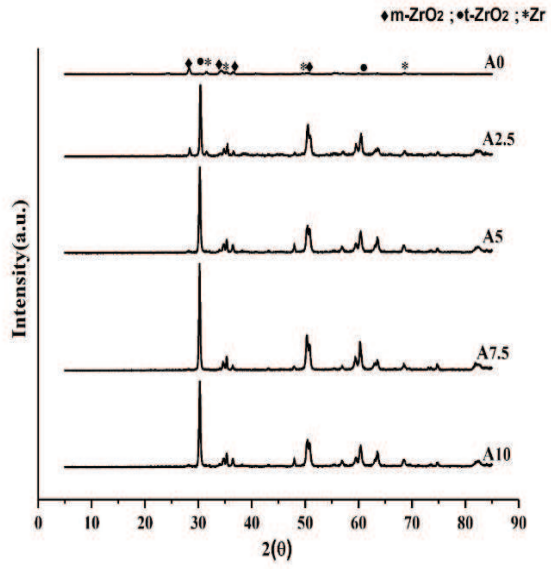
[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.1.5.6]

$$V_m = \frac{1.311X_m}{1+0.311X_m} \qquad (۶$$
$$V_t = 1 \quad V_m$$

در این رابطه X_m کسر جرمی فاز مونوکلینیک است که از رابطه ۷ ارائه‌شده توسط قاروی[1] و نیکلسون[2] محاسبه می‌شود [۱۹]:

$$X_m = \frac{I(\bar{1}11)_m + I(111)_m}{I(\bar{1}11)_m + I(111)_m + I(101)_t} \qquad (۷$$

که در این رابطه $I(\bar{1}11)_m$ و $I(111)_m$ به ترتیب شدت پیک فاز مونوکلینیک در ۲۸/۲°C و ۳۱/۵°C و $I(101)_t$ شدت پیک فاز تتراگونال در ۳۰/۲°C است. کسر حجمی فاز مونوکلینیک به تتراگونال از روابط ۲ و ۳ محاسبه شد و در جدول ۲ ارائه گردید.



شکل ۳- ترکیب فازی پوشش‌های ایجادشده در الکترولیت‌های مختلف

[1] Nicholson
[2] Garvie

جدول ۲- مقادیر فاز تشکیل‌شده فاز مونوکلینیک و تتراگونال به‌دست‌آمده از الگوی پراش پرتوایکس پوشش‌های PEO

کد نمونه	فازهای تشکیل‌شده	مقدار فاز٪ (±/۳) مونوکلینیک	تتراگونال
A۰	مونوکلینیک - تتراگونال	۹۶	۴
A۲/۵	مونوکلینیک - تتراگونال	۹۰	۱۰
A۵	مونوکلینیک - تتراگونال	۹۰	۱۰
A۷/۵	مونوکلینیک - تتراگونال	۸۶	۱۴
A۱۰	مونوکلینیک - تتراگونال	۸۰	۲۰

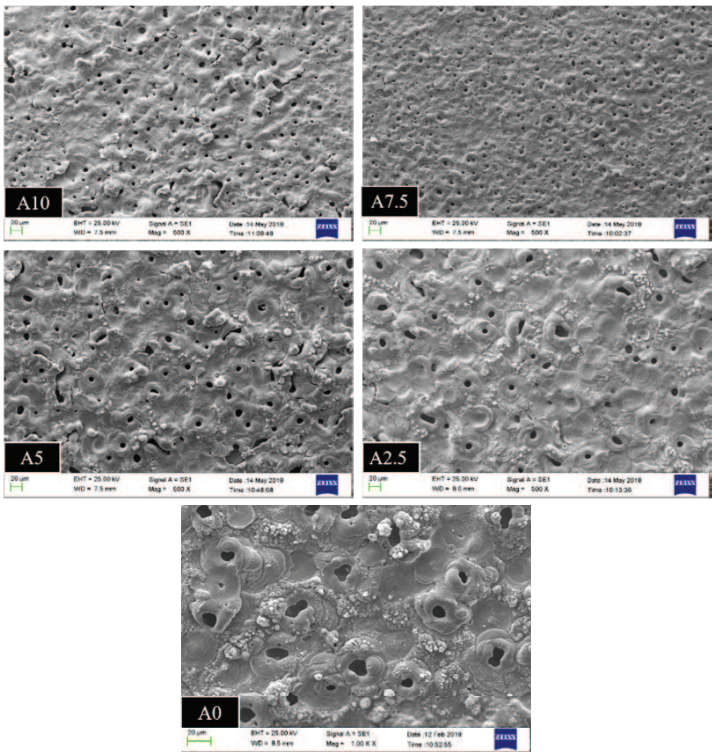
بر اساس شکل ۳ مشخص شد که در پوشش‌های اکسیدی، زیرکونیای مونوکلینیک ($m\text{-}ZrO_2$, JCPDS card no 37-1484) به‌عنوان فاز غالب و مقدار کمی فاز زیرکونیای تتراگونال ($t\text{-}ZrO_2$,JCPDS card no 42-1164) وجود دارد. دمای بالا در حین فرایند PEO باعث تشکیل فاز تتراگونال می‌شود. از طرف دیگر بر اساس نتایج نتایج جدول ۲ میزان حضور فاز تتراگونال وابستگی شدیدی به حضور و عدم حضور و هم‌چنین غلظت سدیم آلومینات در الکترولیت دارد. گزارش شده است که افزودن اکسید $NaAlO_2$ به زیرکونیای خالص باعث تشکیل زیرکونیای جزئی پایدار ($t\text{-}ZrO_2$) و تثبیت فاز تتراگونال می‌شود. مشاهده شد که الکترولیت با غلظت بالای سدیم آلومینات (نمونه A۱۰) بیشترین مقدار $t\text{-}ZrO_2$ تثبیت‌شده و با کاهش غلظت سدیم آلومینات میزان $t\text{-}ZrO_2$ کاهش می‌یابد، به‌طوری‌که در نمونه‌ی A0 (الکترولیت بدون سدیم آلومینات) کمترین مقدار

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]
[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.1.5.6]

فاز تتراگونال حاصل‌شده است. این رفتار را می‌توان بر اساس عملکرد یون آلومینیوم در هر یک از الکترولیت‌ها توجیه نمود؛ بنابراین مشاهده شد که از یک‌طرف با حضور یون آلومینیوم و از طرف دیگر اکسیداسیون در دماهای بالا منجر به تثبیت فاز تتراگونال (شدیداً کریستالی بوده) می‌شود.

۳-۳- ساختار پوشش سرامیکی

شکل ۴ و شکل ۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی سطحی و سطح مقطع پوشش‌های شکل گرفته در الکترولیت-های مختلف را نشان می‌دهد. در هر پنج پوشش ساختار شبه آتشفشانی شامل اکسیدها و کانال‌های تخلیه در اطراف دهانه-های کانال‌های آتشفشانی مشاهده شد. تشکیل این ساختار به دلیل ماهیت روش PEO و آزاد شدن گاز در طول فرآیند اکسیداسیون است. به‌طوری‌که خروج گاز اکسیژن در اثر فرآیند الکترولیز، مذاب اکسید حاصل از دما، فشار موضعی پلاسما و میکرو ترک‌های ایجادشده در اثر تنش حرارتی ناشی از سریع سرد شدن مذاب اکسید، باعث ایجاد حفرات و میکرو ترک بر روی سطح می‌گردد [۲۰]. همچنین به دلیل حضور آلومینات به‌عنوان فاز تثبیت‌کننده فاز تتراگونال در داخل الکترولیت میزان بیشتری از استحاله تتراگونال به مونوکلینیک تبدیل شده و تنش‌های حرارتی ایجاد شده در اثر این استحاله میکرو ترک‌های متعددی بر روی پوشش می‌کند. اما به دلیل تفاوت در الکترولیت مورد استفاده برای هر یک از نمونه‌ها شکل توزیع حفرات و همچنین ضخامت پوشش‌های ایجادشده متفاوت خواهد بود. با توجه به نتایج تصاویر مورفولوژی میکروسکوپ الکترونی روبشی پوشش حاصل از روش PEO با تغییر غلظت سدیم آلومینات در الکترولیت، تغییر می‌کند.

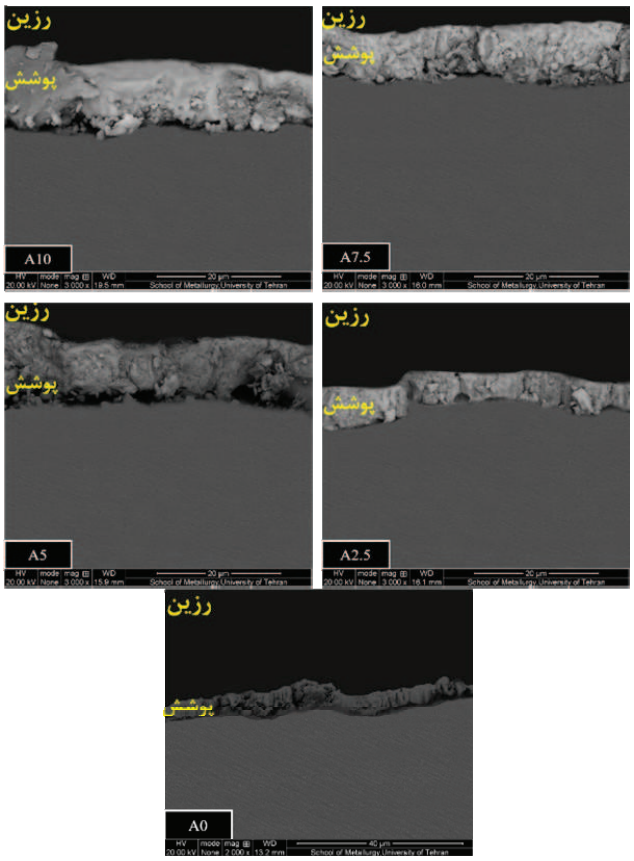


شکل ۴- مورفولوژی سطح و آنالیز تصویری تخلخل پوشش‌های PEO در الکترولیت‌های مختلف سیلیکاتی-آلومیناتی

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.1.5.6]

اندازه ضخامت پوشش‌ها بـر اسـاس تـصاویر میکروسـکوپ الکترونی روبشی محاسبه و به ترتیب برای نمونـه‌هـای A۰، A۲/۵، A۵، A۷/۵ و A۱۰ به ترتیب ۳/۷۱، ۵/۲۷، ۹/۷، ۱۲ و ۱۲/۲ میکرومتر محاسبه و ثبـت شـد. افـزایش در غلظـت سدیم آلومینات سبب افزایش در ضـخامت پوشـش اعمـالی از۳/۷۱µm تا ۱۲/۲µm می‌شود. با افـزایش غلظـت سـدیم آلومینات فرایند اکسیداسیون فلز سریع‌تـر صـورت گرفتـه و ضخامت لایه اکسیدی افزایش می‌یابـد. مکانیـسم تـشکیل فیلم PEO و تغییر ضخامت پوشش شامل دو فرآیند رقـابتی شکل‌گیری و انحلال لایه اکسیدی در اثر قرارگیـری تحـت میـدان الکتریکـی اسـت. در فراینـد پوشـش دهـی بـه روش PEO، سرعت تشکیل فیلم وابسته بـه هـدایت یـونی الکترولیت و سرعت انحلال فیلم تحت تـأثیر شـدت میـدان الکتریکی است [۱۷]. بر این اساس در مقایسه نمونه A۱۰ با سایر نمونه‌ها می‌توان گفت که به دلیل بیشتر بودن هـدایت یونی الکترولیـت و ثابـت بـودن میـدان الکتریکـی، سـرعت تشکیل فیلم در این نمونه نسبت به سایر نمونه‌ها بیشتر بوده است. درنتیجـه نمونـه A۱۰ بـالاترین ضـخامت پوشـش را نشان می‌دهد. درواقع با افزایش غلظـت سـدیم آلومینـات و افزایش هدایت یونی الکتریکی، نـرخ تـشکیل فـیلم از نـرخ انحلال فیلم اکـسیدی پیـشی گرفتـه و منجـر بـه تـشکیل پوشش ضخیم‌تر می‌شود.



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

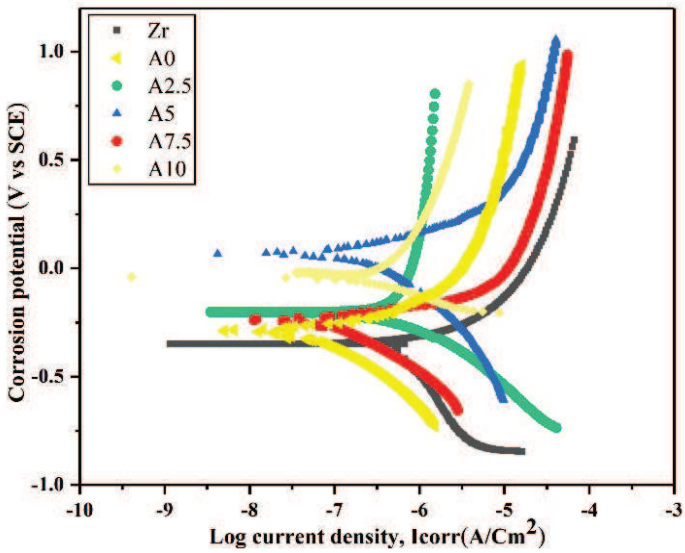
[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.1.5.6]

۳-۴- بررسی رفتار خوردگی

برای بررسی مقاومت به خوردگی پوشش‌های ایجاد شده از روش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک استفاده گردید. شکل ۵ منحنی پلاریزاسیون پوشش‌های PEO روی فولاد آلومینایز شده را در محلول ۰/۵ مولار لیتیوم هیدروکسید نشان می‌دهد.

نتایج نشان داد که هر پنج نمونه پوشش دهی شده به روش PEO مقاومت خوردگی 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 خوردگی ($۱/۲۲\times۱۰^{-۶}$) و کمترین مقدار پتانسیل خوردگی (۰/۵۳-) را نشان داد. نمونه A0 به دلیل داشتن کمترین ضخامت و همچنین و کمترین مقدار فاز تتراگونال بیشترین مقدار جریان خوردگی ($۶/۷۹\times۱۰^{-۶}$) را نسبت به سایر نمونه‌های پوشش دهی شده نشان می‌دهد. حفرات و میکرو ترک‌ها مکان‌های مناسبی برای نفوذ مواد خورنده به داخل پوشش و در نتیجه کاهش مقاومت به خوردگی پوشش است. در نمونه A۱۰ از طرفی با افزایش میزان زیرکونیای تتراگونال به دلیل ساختار فشرده و منحصربه‌فرد نسبت این فاز و همچنین بیشترین ضخامت پوشش کمترین جریان خوردگی ($۱/۱۰\times۱۰^{-۷}$) و بیشترین مقدار پتانسیل خوردگی (۰/۱۵) را نسبت به سایر نمونه‌های پوشش دهی شده نشان داد.



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

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق به بررسی میزان فاز تثبیت‌شده تتراگونال و خواص خوردگی پوشش‌ها سرامیکی از طریق روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی بر روی فلز آلیاژ زیرکونیوم zircaloy-4 در غلظت‌های مختلف الکترولیت سیلیکاتی-آلومیناتی پرداخته شد. فاز غالب در پوشش‌های ایجاد شده در الکترولیت آلومیناتی و سیلیکاتی مونوکلینیک می‌باشد. همچنین با افزایش غلظت یون آلومینیوم در الکترولیت میزان فاز کریستالی تتراگونال بیشتر می‌شود. نتایج حاصل از تصاویر میکروسکوپ الکترونی

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.1.5.6]

نشان داد که با افزایش غلظت سدیم آلومینات ضخامت پوشش سرامیکی افزایش می‌یابد. افزایش میزان فاز تتراگونال 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 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 کاربید زیرکونیم"، علم و مهندسی سرامیک، ۵ ،۶۱- ۷۳، (۱۳۹۵)

[7] Y. Yan, Y. Han,D. Li, J. Huang, Q. Lian, "Effect of $NaAlO_2$ concentrations on microstructure and corrosion resistance of Al_2O_3/ZrO_2 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

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.1.5.6]

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.

[۱۱] علی عیوض زاده، چنگیز دهقانیان، هادی عادل خانی" ایجاد پوشش اکسید زیرکونیوم در سطح زیرکآلوی-۴ به روش اکسیداسیون پلاسمایی الکترولیتی (PEO) و بررسی اثرغلظت تترا سدیم 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 formed on Zircaloy-2 by plasma electrolytic oxidation in sodium aluminate electrolytes",Electrochimica Acta, Vol. 116,pp453-466,2014.

[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

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.1.5.6]

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.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.1.5.6]