

اعمال پوشش به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی روی زیرکالوی -۴ و بررسی اثر غلظت تترا سدیم پیروفسفات بر ساختار و رفتار خوردگی پوشش

علی عیوضزاده^۱، چنگیز دهقانپان^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.

* نویسنده مسئول: hadelkhani@aeoi.org.ir و adelkhani@hotmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۳/۰۲ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۷/۲۲

چکیده

در این پژوهش پوشش اکسید زیرکونیوم (ZrO_2) به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی (PEO) روی آلیاژ زیرکونیوم zircaloy-4 ایجاد شده است. الکترولیت مورد استفاده در PEO بر پایه سدیم سیلیکات (Na_2SiO_3) و تتراسدیم پیروفسفات ($Na_4P_2O_7$) انتخاب شد و در غلظت ثابت سدیم سیلیکات (۵ گرم بر لیتر) تأثیر تغییر غلظت تتراسدیم پیروفسفات (۰، ۲/۵، ۵، ۷/۵ و ۱۰ گرم بر لیتر) بر ساختار و رفتار خوردگی الکتروشیمیایی پوشش‌های ایجاد شده مورد مطالعه قرار گرفت. به منظور بررسی مورفولوژی 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 پوشش‌ها در محلول $LiOH$ ۰/۵ مولار از روش طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) استفاده گردید. نتایج نشان داد که مقاومت به خوردگی لایه داخلی از $0.61 M\Omega.cm^2$ برای نمونه بدون پوشش به $126 M\Omega.cm^2$ برای نمونه‌ای که از الکترولیتی با ترکیب $Na_4P_2O_7$ ۱۵g/L - Na_2SiO_3 ۱۰g/L به دست آمده ارتقاء یافت. این بهبود رفتار خوردگی با مشخصات پوشش در ارتباط است. به طوری که نمونه حاوی ۵ گرم بر لیتر تتراسدیم پیروفسفات دارای متراکم‌ترین و یکنواخت‌ترین ساختار در مقایسه با سایر پوشش‌ها می‌باشد. هم‌چنین این نمونه حاوی ۹۴٪ فاز مونوکیلینیک ZrO_2 و ۶٪ فاز تتراگونال ZrO_2 است.

کلمات کلیدی: آلیاژ زیرکونیوم zircaloy-4، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی؛

Preparation of Coating on Zircaloy-4 Alloy by Plasma Electrolytic Oxidation and Investigation the Effects of Tetrasodium Pyrophosphate Concentration on the Structure and Corrosion Behavior of Coating

A. Eyvazzadeh¹, C. Dehghanian², H. Adelhkhani^{3*}

¹ Student of M.SC, School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran.

² Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran.

³ Associate Professor, Materials and Nuclear Fuel Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute.

* Corresponding Author: hadelkhani@aeoi.org.ir , adelkhani@hotmail.com

Submission: 2018, 05, 23 Acceptance: 2018, 10, 14

Abstract

In this paper, zirconium oxide coating was produced on Zircaloy-4 alloy using plasma electrolytic oxidation (PEO). Sodium silicate and sodium pyrophosphate based electrolyte was selected in PEO process and the effects of concentration of sodium pyrophosphate (0, 2.5, 5, 7.5, and 10 g/L) on the microstructure and the behavior of electrochemical corrosion of formed coatings was studied. In order to examine the morphology and phase structure of coatings, scanning electron microscopy (SEM) and x-ray diffraction (XRD) were used respectively. The corrosion behavior of the coated samples was evaluated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in 0.5 M LiOH solution. The results show that, ZrO_2 coating causes an increase in corrosion resistance inner layer from $0.61 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$ for the bare sample to $126 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$ for the sample which was coated in an electrolyte with the combination of 10g/L Na_2SiO_3 and 5g/L $Na_4P_2O_7$ (sample S5). This corrosion behavior was related to the coating characteristics. So that in the electrolyte of 5g/L $Na_4P_2O_7$ (S5) has compact/uniform structure in comparison to other coatings. Also, this sample contains the monoclinic ZrO_2 phase of 94% and the tetragonal ZrO_2 phase of 6% respectively.

Keywords: Zircaloy-4 alloy, electrochemical impedance spectroscopy, plasma electrolytic oxidation, sodium pyrophosphate;

۱- مقدمه:

زیرکونیوم و آلیاژهای آن به دلیل خواص ویژه‌ای از جمله ضریب جذب نوترون کم، مقاومت به خوردگی و پایداری شیمیایی بالا، مقاومت در برابر خزش مناسب و چقرمگی شکست بالا، در صنایع مختلف از جمله صنعت هسته‌ای کاربرد فراوانی دارند. مهم‌ترین کاربرد این مواد در صنعت هسته‌ای به عنوان میله‌های سوخت در درون راکتورهای اتمی است [۶-۱]. اگرچه زیرکونیوم و آلیاژهای آن مقاومت به خوردگی خوبی را از خود نشان می‌دهند اما امکان تخریب آن‌ها به واسطه قرارگیری در محیط مستعد به خوردگی وجود دارد [۳ و ۷]. استفاده از پوشش‌های مقاوم به خوردگی به عنوان یک روش مؤثر در کاهش خوردگی فلزات مطرح است.

از روش‌های شناخته‌شده که باعث ایجاد پوشش سرامیکی بر روی فلز زیرکونیوم و آلیاژهای آن می‌گردد؛ روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی^۱ (PEO) می‌باشد [۸ و ۹]. این روش اصلاح سطحی، روش نسبتاً جدید و مقرون‌به‌صرفه‌ای است که به دلیل ایجاد پوشش‌های اکسیدی 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 میکروجرقه‌ها و ایجاد محیط پلاسمای میکرو تخلیه الکتریکی همراه است. در طول فرآیند PEO ابتدا لایه نازک اکسیدی ایجاد (حاصل از فرآیند آندایز) شده و در نهایت پوشش سرامیکی اکسیدی سخت و چسبنده در سطح الکتروود تشکیل می‌شود [۱۳-۱۰].

کیفیت و خواص پوشش‌های PEO متأثر از عواملی مانند ترکیب الکترولیت، دمای الکترولیت، ترکیب آلیاژی الکتروود، ولتاژ کاری، دانسیته جریان اعمالی و زمان اکسیداسیون است [۸، ۹ و ۱۴]. به‌طوری‌که در بین این عوامل، ترکیب الکترولیت، به دلیل مشارکت مستقیم مواد در واکنش‌های شیمیایی ایجاد پوشش در طول فرآیند، از اهمیت زیادی برخوردار است. ساختار ترکیب و سایر خواص پوشش با تغییر ترکیب و غلظت الکترولیت تغییر می‌کند [۱۵ و ۱۶].

الکترولیت پایه سیلیکاتی و فسفاتی در فرآیند پوشش‌دهی PEO فلز زیرکونیوم دارای اهمیت و نقش بسزایی است. ژو^۲ و همکارانش با استفاده از جریان متناوب در ولتاژهای مختلف کاری در الکترولیت پایه فسفاتی پوشش اکسیدی محافظ ایجاد کرده و به این نتیجه رسیدند که با افزایش ولتاژ اعمال‌شده مقاومت به خوردگی نمونه‌های پوشش داده‌شده بهبود یافته است [۱۷]. شاو^۳ و همکارانش به بررسی اثر هم‌زمان غلظت الکترولیت (با تغییر غلظت KOH) و

چرخه کاری در شرایط جریان مستقیم پالسی پرداخته و گزارش کرده‌اند که با افزایش غلظت KOH هدایت الکتریکی محلول افزایش یافته و ولتاژ دی‌الکتریک کاهش می‌یابد [۱۸]. چنگ^۴ و همکارانش نیز با ایجاد پوشش نازک ($6 - 15 \mu\text{m}$) بر روی زیرلایه زیرکونیومی در الکترولیت سیلیکاتی به این نتیجه رسیدند که پوشش‌های ایجادشده حاوی مقادیر زیادی فاز مونوکیللیک است [۱۹].

بر این اساس هدف از این تحقیق، بررسی اثر تغییرات غلظت تتراسدیم پیروفسفات بر ریز ساختار و مقاومت به خوردگی پوشش‌های ایجاد شده به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی بر روی زیرلایه فلز زیرکالوی - ۴ می‌باشد.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- آماده‌سازی نمونه

نمونه‌های زیرکالوی - ۴ مورد استفاده در راکتور هسته‌ای آب تحت فشار^۵ (PWR) با برش لیزری به‌صورت ورق‌های با ابعاد $4 \times 25 \times 25 \text{ mm}$ تهیه و به عنوان زیرلایه برای فرآیند پوشش‌دهی مورد استفاده قرار گرفت. از کاغذهای سمباده کاربید سیلیسیم شماره ۱۲۰، ۳۲۰، ۴۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰ به‌منظور ایجاد سطح صیقلی و حذف آلودگی‌های سطحی استفاده شد. بعد از جربی زدایی در محفظه التراسونیک حاوی استون به مدت ۲ دقیقه؛ نمونه‌ها توسط آب مقطر شستشو و در هوای گرم خشک گردید.

۲-۲- اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی

به‌منظور ایجاد پوشش‌های اکسیدی PEO از الکترولیت‌های با ترکیب مختلف سیلیکات و پیروفسفات استفاده شد. برای بررسی اثر غلظت یون فسفر، پنج غلظت متفاوت از پیروفسفات 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 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 پوشش‌دهی ۴ دقیقه، فرکانس ۱۰۰۰ هرتز و دوره کاری ۴۰ درصد برای تمام نمونه‌ها به‌صورت یکسان انتخاب شدند.

1-Plasma Electrolytic Oxidation

3-Shao

5-Pressurized Water Reactor

2-Zho

4-Cheng

جدول ۱- ترکیب الکترولیت و پارامترهای فرایند پوشش دهی PEO

pH	ترکیب الکترولیت (g/L)		نمونه
	Na ₄ P ₂ O ₇	Na ₂ SiO ₃	
13.32	10	10	S10
13.46	7.5	10	S7.5
13.58	5	10	S5
13.70	2.5	10	S2.5
13.82	-	10	S0

۲-۳- مشخصه یابی پوشش

قرار گرفتند. به منظور تعیین مدت زمان مورد نیاز برای غوطه وری نمونه ها جهت انجام آزمون، میزان تغییرات پتانسیل مدار باز به مدت یک ساعت در محلول ثبت گردید. در ادامه داده های آزمون امپدانس الکتروشیمیایی توسط نرم افزار ZSimpWin مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- منحنی ولتاژ- زمان فرآیند PEO

منحنی ولتاژ- زمان مربوط به نمونه های زیر کونیومی پوشش داده شده در غلظت های مختلف الکترولیت در زمان ۴ دقیقه، در شکل ۱ ارائه شده است. در طول فرآیند برای همه نمونه ها سه مرحله مجزا مشخص شد. - در مرحله اول، ولتاژ با سرعت خیلی زیاد به صورت خطی نسبت به زمان افزایش می یابد. این رفتار به دلیل تشکیل لایه نازک محافظ روئین (اکسیدی) در سطح نمونه است که تحت عنوان مرحله اکسیداسیون آندی^۱ شناخته می شود.

- در مرحله دوم، ولتاژ نسبت به زمان افزایش می یابد (همانند مرحله اول ولی با شیب متفاوت). در این مرحله با رسیدن به ولتاژ شکست^۲ (V_B)، به دلیل شکست لایه اکسیدی ایجاد شده در مرحله اول، جرقه های ریز و پرتعداد به صورت یکنواخت بر روی سطح نمونه مشاهده می شود.

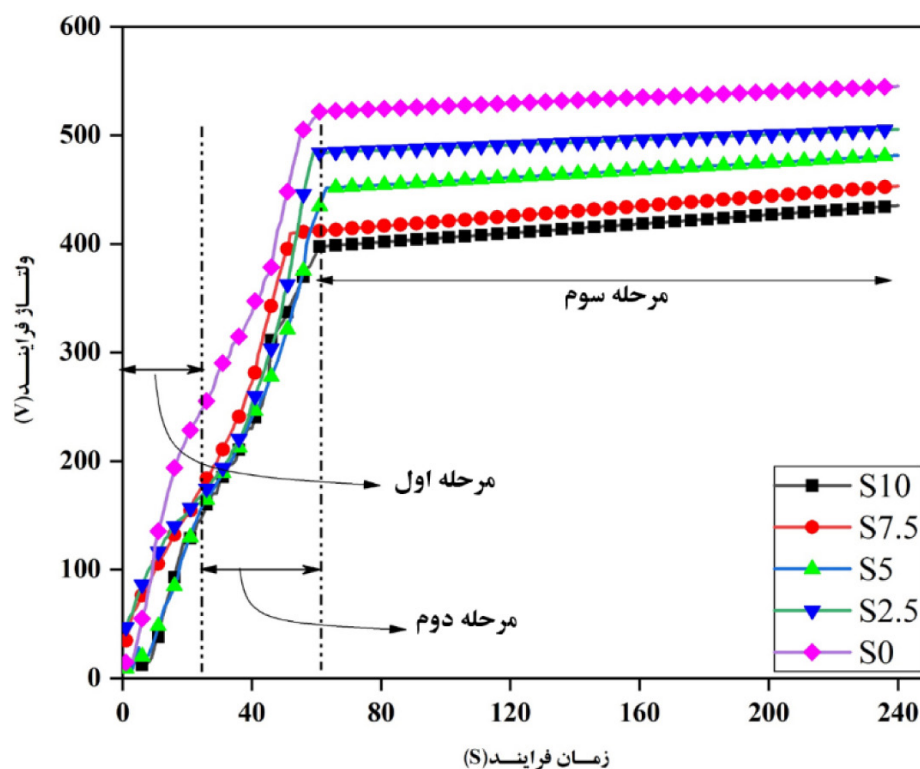
- در مرحله سوم که به عنوان مرحله میکرو تخلیه شناخته می شود [۲۱]، تغییرات ولتاژ نسبت به زمان بسیار ناچیز بوده و تغییرات ولتاژ به حالت پایدار می رسد. ولتاژ نهایی این مرحله تحت عنوان ولتاژ نهایی^۳ (V_F) شناخته می شود. با رسیدن به مرحله سوم، نسبت به مرحله دوم اندازه میکرو جرقه ها بزرگ تر و همچنین تعداد جرقه ها نیز کمتر می شود.

ولتاژ شکست دی الکتریک و ولتاژ نهایی، وابستگی شدیدی به ترکیب و هدایت یونی الکترولیت دارند. ارتباط بین هدایت یونی الکترولیت، ولتاژ شکست دی الکتریک و ولتاژ نهایی برای پنج نمونه مختلف در شکل ۲ گزارش شده است.

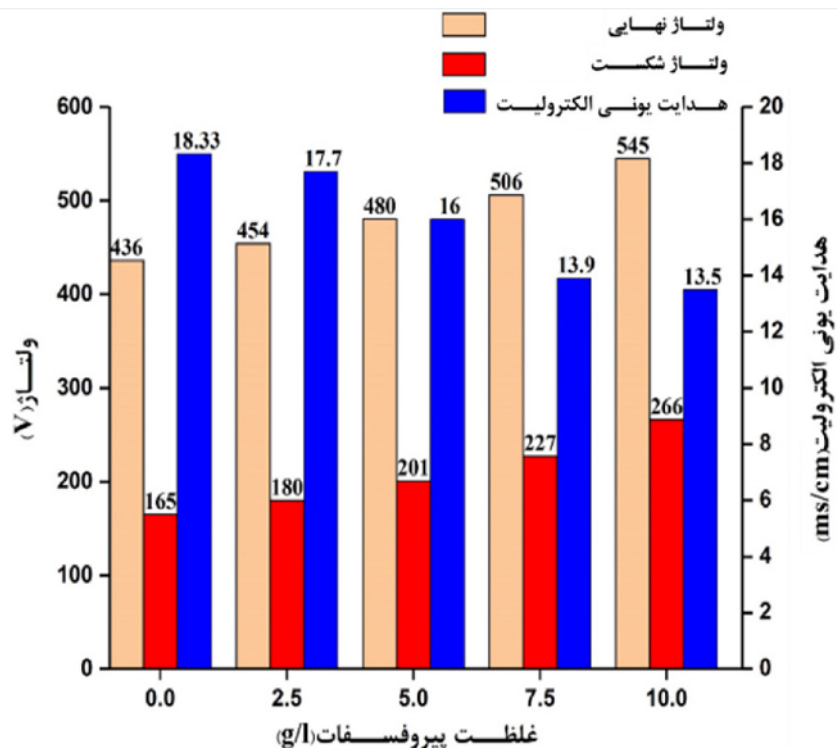
آنالیز فازی پوشش های ایجاد شده با دستگاه پراش مدل Philips Xpert با پرتوهای تابشی $K\alpha$ ساطع شده از آند مسی با طول موج ۱/۵۴۰ انگسترم، طول گام ۰/۰۴ بر ثانیه و در گستره زوایای (۲θ) ۱۰ تا ۸۵ درجه برای تعیین فازهای تشکیل شده در پوشش استفاده شد. در ادامه به کمک نرم افزار X Pert HighScore Plus به تحلیل نمودارهای آنالیز فازی پرداخته شد. مورفولوژی سطحی، ضخامت و ساختار سطح مقطع پوشش اعمالی با میکروسکوپ های الکترونی روبشی (SEM) مدل Cam Scan-MV2300 و مدل ZEISS مجهز به طیف سنج تفکیک انرژی (EDS) مورد بررسی قرار گرفت. به منظور دستیابی به تصاویری با وضوح مناسب توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی از پوشش لایه نازک طلا قبل از قرار گیری نمونه ها در محفظه طلا استفاده شد. به منظور بررسی اندازه ضخامت و قطر حفرات (حداقل سه میکرو گراف SEM از هر نمونه) از نرم افزارهای آنالیز تصاویر Digimizer و Processing Lab Image استفاده شد. هدایت الکتریکی محلول نیز با استفاده از دستگاه هدایت سنج دیجیتالی مدل OLYMPUS اندازه گیری شد.

۲-۴- بررسی رفتار خوردگی الکتروشیمیایی

رفتار خوردگی پوشش ها با استفاده از روش طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی با استفاده از دستگاه مدل Solartron در دامنه پتانسیل $mv \pm 10$ و محدوده فرکانس ۱۰ mHz تا ۱۰۰ kHz انجام شد. آزمون های خوردگی این پوشش ها در یک سل شامل سه الکترود: الکترود کالومل اشباع به عنوان الکترود مرجع، ورق پلاتینی به عنوان الکترود مقابل و نمونه پوشش دهی شده نیز به عنوان الکترود کاری مورد ارزیابی قرار گرفت. محلول خورنده مورد آزمایش بر اساس محیط راکتورهای هسته ای، الکترولیت ۵M LiOH در نظر گرفته شد [۲۰]. در تمامی نمونه ها به منظور حصول اطمینان از نفوذ الکترولیت، قسمتی از سطح نمونه ها با دقت نسبی و ثابت ۱ cm² به وسیله روکش عایق جدا شدند و سپس در معرض محلول خورنده

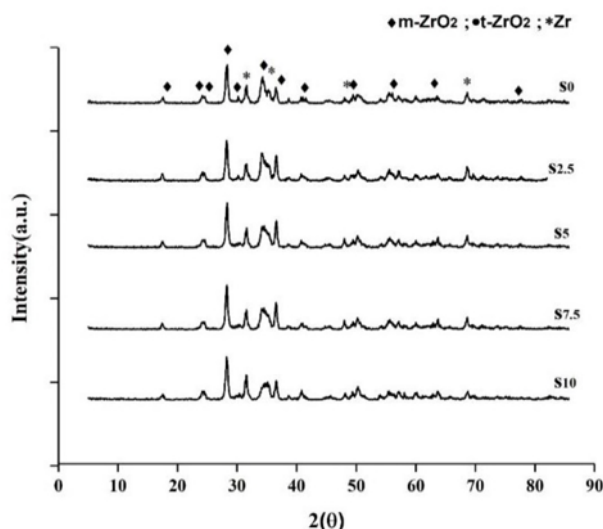


شکل ۱ - منحنی ولتاژ - زمان فرآیند پوشش دهی در غلظت‌های متفاوت الکترولیت پیروفسفات



شکل ۲ - هدایت یونی الکترولیت، ولتاژ شکست لایه دی الکتریک و ولتاژ نهایی بر حسب ترکیب الکترولیت

مونوکلینیک (m-ZrO₂, JCPDS card no 37-1484) به عنوان فاز غالب و مقدار اندکی فاز زیرکونیای تتراگونال (t-ZrO₂, JCPDS card no 42-1164) وجود دارد.



شکل ۳ - ترکیب فازی پوشش‌های ایجاد شده در الکترولیت‌های مختلف

به منظور تعیین نسبی فازهای مونوکلینیک و تتراگونال به صورت کمی از رابطه ۲ که توسط تورایا^۱ پیشنهاد شده، استفاده شد [۲۵]:

$$V_m = \frac{1.311X_m}{1 + 0.311X_m} \quad \text{رابطه ۲}$$

$$V_t = 1 - V_m$$

در این رابطه X_m کسر جرمی فاز مونوکلینیک است که از رابطه ۳ ارائه شده توسط قاروی^۲ و نیکلسون^۳ محاسبه می‌شود [۲۵]:

$$X_m = \frac{I(\bar{1}11)_m + I(111)_m}{I(\bar{1}11)_m + I(111)_m + I(101)_t} \quad \text{رابطه ۳}$$

که در این رابطه $I(\bar{1}11)_m$ و $I(111)_m$ به ترتیب شدت پیک فاز مونوکلینیک در 2θ ۲۸/۲° و $31/5^\circ$ و $I(101)_t$ شدت پیک فاز تتراگونال در 2θ ۳۰/۲° است. کسر حجمی فاز مونوکلینیک به تتراگونال از روابط ۲ و ۳ محاسبه شد و در جدول ۲ ارائه گردید.

از طریق مدل تئوریک پیشنهاد شده توسط ایسکونوسیف [۲۲]، ارتباط بین ولتاژ شکست و هدایت یونی الکترولیت به صورت رابطه ۱ بیان می‌شود:

$$V_B = a_B + b_B \log\left(\frac{1}{k}\right) \quad \text{رابطه ۱}$$

در این رابطه a_B ، b_B و V_B به ترتیب عبارت‌اند از: ولتاژ شکست، ثابت معین برای فلز، ثابت معین برای الکترولیت و هدایت یونی الکترولیت. بنابراین به دلیل حضور آنیون ($P_2O_7^{4-}$) و کاتیون (Na^+) در الکترولیت‌های حاوی پیروفسفات، مقدار هدایت یونی الکترولیت (K) افزایش یافته و یون‌های آنیونی با سرعت بیشتری به لایه اکسید نفوذ می‌کند که منجر به افزایش چگالی بار الکترون‌های اولیه باند هدایت لایه اکسید می‌شود و در نهایت ولتاژ مورد نیاز برای شکست لایه اکسیدی در مرحله دوم کاهش می‌یابد. از طرف دیگر با افزایش غلظت پیروفسفات در داخل الکترولیت، قدرت یونی محلول افزایش یافته و در نتیجه ضخامت لایه دی‌الکتریک کاهش می‌یابد. در اثر کاهش ضخامت لایه دی‌الکتریک ولتاژ شکست نیز کاهش می‌یابد. با توجه به این که ولتاژ شکست ارتباط معکوس با ضخامت لایه دی‌الکتریک دارد [۲۳]، در الکترولیت 10S به دلیل هدایت یونی الکترولیت و قدرت یونی بیشتر، ولتاژ شکست در مقایسه با سایر نمونه‌ها کمترین مقدار است ($V_B = 165$ V). در حالی که در الکترولیت S0 که عاری از پیروفسفات است ضخامت لایه دی‌الکتریک بیشترین مقدار بوده (به دلیل هدایت یونی الکترولیت کم) و در نتیجه ولتاژ شکست آن بیشترین مقدار خواهد بود ($V_B = 266$ V).

۳-۲ - ساختار بلوری

اکسید زیرکونیوم دارای سه فاز مونوکلینیک (monoclinic, m-ZrO₂)، تتراگونال (tetragonal, t-ZrO₂) و کیوبیک (cubic, c-ZrO₂) است. میزان حضور و ارجحیت هر یک از این فازها به شرایط دمایی و ترمودینامیکی وابسته است. به طوری که از نظر ترمودینامیکی در m-ZrO₂ در دمای محیط پایدارتر بوده و فازهای تتراگونال و کیوبیک در دمای بالا پایدارند [۲۴]. شکل ۳ الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) پوشش‌های مختلف را نشان می‌دهد. بر اساس شکل ۳ مشخص است که در پوشش‌های اکسیدی، زیرکونیای

جدول ۲ - مقادیر فاز تشکیل شده فاز مونوکیلینیک و تتراگونال به دست آمده از الگوی پراش پرتو ایکس پوشش های PEO

کد نمونه	فازهای تشکیل شده	مقدار فاز % (±0/3)
		مونوکیلینیک تتراگونال
S10	مونوکیلینیک - تتراگونال	96 4
S7.5		96 6
S5		94 6
S2.5		93 7
S0		91 9

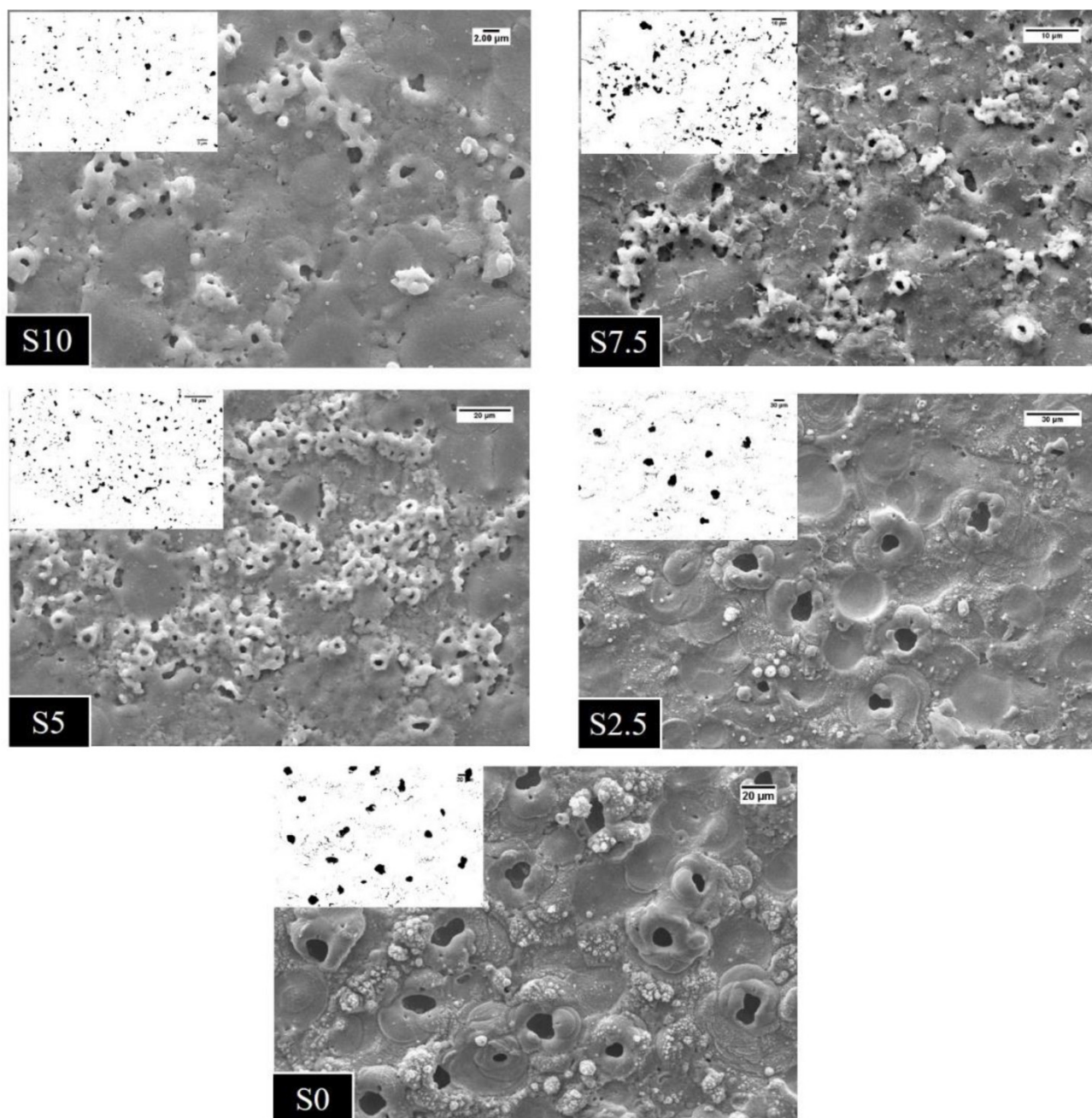
اندازه میانگین حفرات سطحی و درصد تخلخل پوشش ها بر اساس تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (شکل ۴) محاسبه و نتایج در جدول ۳ ارائه شده است. روند کلی که در شکل ۴ و جدول ۳ مشاهده می شود، بیان گر این مطلب است که در نمونه هایی با هدایت یونی الکترولیت بیشتر (نمونه S10)، جرقه هایی با شدت کمتر و اندازه کوچک تر شکل می گیرد که منجر به ایجاد حفرات کوچک تر در سطح پوشش می شود. از سوی دیگر، در الکترولیت های با هدایت یونی کم (نمونه S0) شدت جرقه های ایجاد شده بیشتر شده و در نتیجه حفراتی با اندازه بزرگ تر در پوشش مشاهده می شود. هدایت الکتریکی کم در داخل محلول منجر به جرقه های با شدت بیشتر و پرانرژی تر در فرآیند پوشش دهی می گردد. با افزایش هدایت یونی الکترولیت و کاهش ولتاژ شکست، سائز و شدت جرقه ها کاهش می یابد [۲۷]؛ که منجر به فشردگی و یکنواختی ساختار می گردد.

در فرآیند پوشش دهی باهدف بهبود مقاومت به خوردگی، ضخامت معیاری مهم است. بنابراین با تهیه تصاویر SEM از مقطع عرضی نمونه ها، مقدار ضخامت لایه اکسیدی تعیین و نتایج آن در جدول ۳ ارائه شده است. در روش PEO شرایط پوشش دهی (دما، چگالی جریان و نوع الکترولیت) نقش اساسی بر ضخامت پوشش ایفا می کند. با توجه به این که در این پژوهش کلیه شرایط پوشش دهی (زمان و چگالی جریان) یکسان بوده، تنها متغیر نوع الکترولیت (حضور و عدم حضور تترا سدیم پیروفسفات) می باشد؛ مشاهده شد که با افزایش غلظت تترا سدیم پیروفسفات در الکترولیت ضخامت پوشش افزایش می یابد. به طوری که نمونه S10 (با بیشترین هدایت یونی الکتریکی) دارای بیشترین ضخامت بوده و نمونه های S0 و S2.5 کمترین ضخامت پوشش را نشان می دهند. این رفتار بر اساس ماهیت روش PEO که شامل شکل گیری و انحلال لایه اکسیدی است قابل توجیه است.

بر اساس نتایج جدول ۲ میزان حضور فاز تتراگونال وابستگی شدیدی به حضور و عدم حضور و هم چنین غلظت تترا سدیم پیروفسفات در الکترولیت دارد. مشاهده می شود که الکترولیت با غلظت بالای تترا سدیم پیروفسفات (نمونه S10) کمترین مقدار $t\text{-ZrO}_2$ تثبیت شده و با کاهش غلظت تترا سدیم پیروفسفات میزان $t\text{-ZrO}_2$ افزایش می یابد، به طوری که در نمونه S0 (الکترولیت بدون تترا سدیم پیروفسفات) بیشترین مقدار فاز تتراگونال حاصل شده است. این رفتار را می توان بر اساس ماهیت فرآیند PEO و ولتاژ جرقه زنی در هر یک از الکترولیت ها توجیه نمود. دمای بالا در حین فرآیند PEO باعث تشکیل فاز تتراگونال می شود. از طرف دیگر با کاهش غلظت پیروفسفات در داخل محلول ولتاژ جرقه زنی افزایش یافته و در نتیجه شدت میکرو جرقه ها افزایش می یابد که در اثر آن دمای کانال های تخلیه افزایش چشمگیری یافته و در نتیجه فاز مونوکیلینیک بیشتری به تتراگونال تبدیل می شود.

۳-۴ - مورفولوژی و میکرو ساختار پوشش

شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی همراه با آنالیز تصویری تخلخل پوشش ها را در الکترولیت های مختلف نشان می دهد. در هر پنج پوشش ساختار پنبه ای حفره دار 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 الکترولیز، مذاب اکسید حاصل از دما، فشار موضعی پلازما و میکرو ترک های ایجاد شده در اثر تنش حرارتی ناشی از سریع سرد شدن مذاب اکسید، باعث ایجاد حفراتی بر روی سطح می گردد [۲۶]. اما به دلیل تفاوت در الکترولیت مورد استفاده برای هر یک از نمونه ها، اندازه و شکل توزیع حفرات متفاوت خواهد بود. با توجه به شکل ۴ حضور و عدم حضور و هم چنین تغییر غلظت تترا سدیم پیروفسفات در الکترولیت، مورفولوژی پوشش ZrO_2 حاصل از روش PEO تغییر می کند.



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

جدول ۳ - خلاصه میانگین قطر حفرات، درصد تخلخل و میانگین ضخامت برای الکترولیت‌های مختلف

کد نمونه	قطر حفرات ($\pm 1 \mu m$)	میزان تخلخل (± 0.2)	ضخامت پوشش ($\pm 1 \mu m$)
S10	2.25	0.70	8.20
S7.5	2.32	0.72	7.01
S5	1.07	0.68	4.01
S2.5	13.51	0.75	3.59
S0	15.03	0.91	3.71

مقاومت لایه متخلخل پوشش (R_{coat}) و المان ثابت الکتریکی (Q_{coat}) (ظرفیت حفرات و تخلخل‌ها)، مقاومت لایه فشرده پوشش (R_{int}) و المان ثابت پوشش (Q_{int}) است.

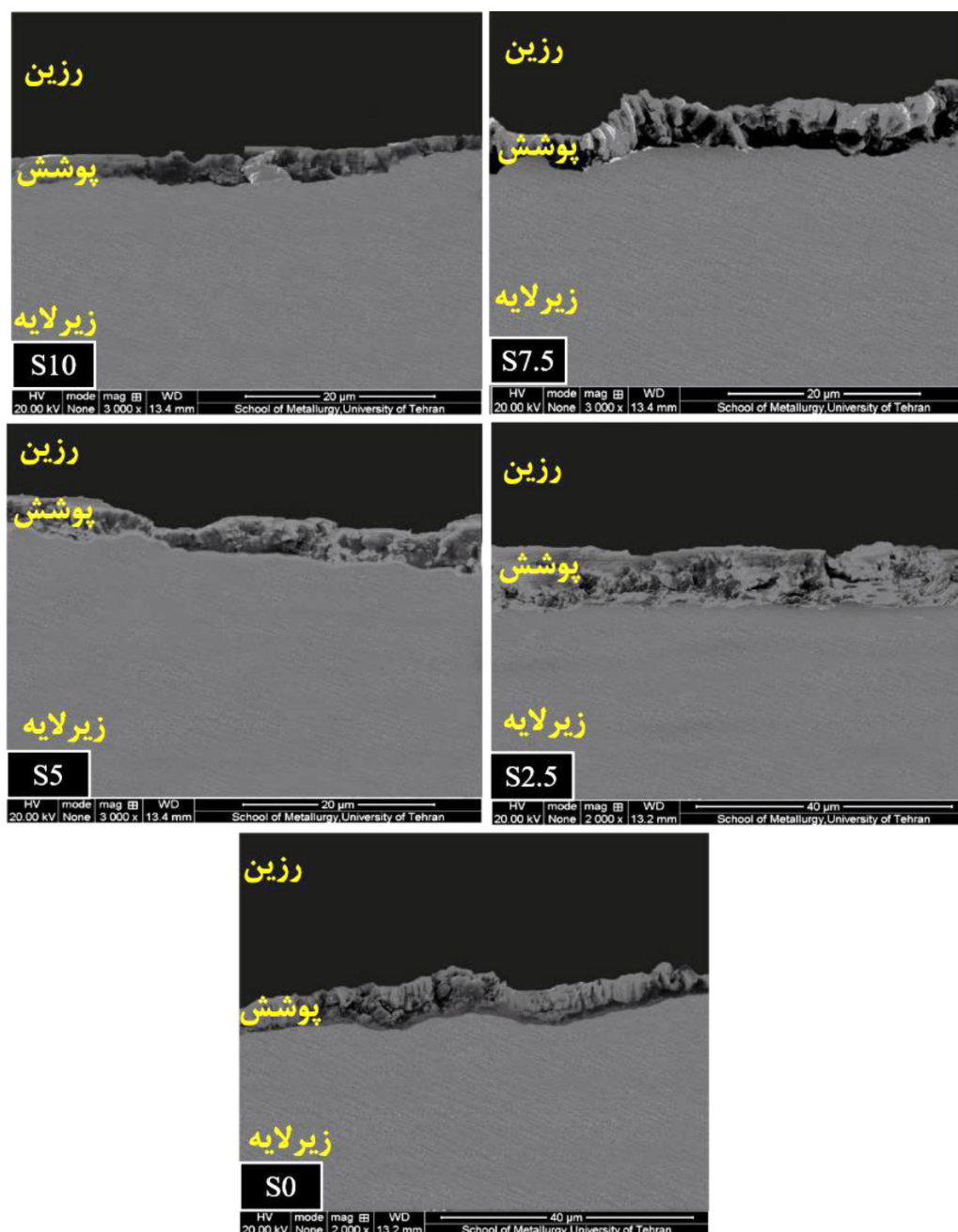
در نمونه بدون پوشش، به دلیل ماهیت فلز زیرکونیوم (زیرلایه) احتمال تشکیل فیلم اکسیدی (ZrO_2) در سطح وجود دارد. این موضوع بر اساس منحنی‌های امپدانس الکتروشیمیایی نمونه، دارای یک ثابت زمانی با مقاومت پلاریزاسیون $0.61 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ، قابل تأیید است. اما در نمونه‌های که به روش PEO پوشش داده شده‌اند، این انتظار وجود دارد که پوشش از لایه داخلی و خارجی تشکیل شده باشد. لایه داخلی نازک دارای ساختاری متراکم و لایه خارجی دارای ضخامت بالا دارای ساختار متخلخل. این انتظار بر اساس نتایج امپدانس به وقوع می‌پیوندد. همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود نمونه‌های پوشش داده شده پس از یک ساعت غوطه‌وری؛ دارای دو ثابت زمانی می‌باشند، ثابت زمانی اول که در فرکانس‌های بالا مشاهده می‌گردد، مربوط به لایه خارجی متخلخل پوشش و ثابت زمانی دوم که مربوط به فرکانس‌های پایین می‌باشد، مرتبط با لایه داخلی متراکم‌تر پوشش می‌باشد. نکته مهم این است که کیفیت این دولایه می‌تواند بر رفتار خوردگی پوشش اثرگذار باشد.

در نمودارهای نایکوئیست (شکل ۶ - الف) مشخص است که با ایجاد پوشش سرامیکی اکسید زیرکونیوم مقادیر مقاومت واقعی امپدانس (Z_p) و هم‌چنین مقدار موهومی آن (Z_b) به شدت افزایش پیدا می‌کند. به بیان دیگر، نتایج نشان می‌دهد که هر پنج نمونه پوشش‌دهی شده مقاومت خوردگی بالاتری نسبت به نمونه بدون پوشش را دارند. بهترین عملکرد خوردگی برای نمونه S5 مشاهده می‌شود. این رفتار بر اساس مورفولوژی یکنواخت‌تر (شکل ۴) و هم‌چنین تعداد حفرة کمتر و تخلخل کمتر (جدول ۳) برای این نمونه قابل انتظار بود. به عبارت دیگر مقاومت لایه داخلی بالاتر این نمونه $126 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ باعث تثبیت زاویه فاز در فرکانس‌های پایین شد که این عملکرد نشان از رفتار مقاومتی پوشش در فرکانس‌های پایین است. از سوی دیگر در نمونه S0، به دلیل دارا بودن سطحی غیریکنواخت از نظر ریزساختاری، میانگین سائز حفرات بالا، زیاد بودن میزان تخلخل و جداشدگی پوشش از زیرلایه؛ کمترین مقاومت لایه داخلی ($1 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$) مشاهده می‌شود. با توجه به مقاومت سایر نمونه‌های پوشش‌دهی می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش میزان تخلخل‌های پوشش و هم‌چنین افزایش اندازه حفرات، عملکرد حفاظتی پوشش کمتر می‌گردد. مقاومت لایه داخلی متراکم‌تر همه نمونه‌های پوشش‌دهی شده از مقاومت لایه خارجی متخلخل به مقدار قابل ملاحظه‌ای بیشتر می‌باشد؛ که نشان‌دهنده این مطلب است که لایه داخلی پوشش سهم عمده‌ای در عملکرد حفاظت از به خوردگی پوشش ایفا می‌کند.

مکانیسم تشکیل فیلم PEO شامل دو فرآیند رقابتی شکل‌گیری و انحلال لایه اکسیدی در اثر قرارگیری تحت میدان الکتریکی است. در پوشش‌دهی به روش PEO سعی بر آن است که شرایط به گونه‌ای انتخاب شود که فرآیند تشکیل فیلم بر انحلال آن چیره شده و در نتیجه پوششی با ضخامت بیشتر ایجاد شود. یکی از عوامل مؤثر بر این امر هدایت الکتریکی الکترولیت است. در فرایند پوشش‌دهی به روش PEO، سرعت تشکیل فیلم وابسته به هدایت یونی الکترولیت و سرعت انحلال فیلم تحت تأثیر شدت میدان الکتریکی است [۲۸]. بر این اساس در مقایسه نمونه S10 با سایر نمونه‌ها می‌توان گفت که به دلیل بیشتر بودن هدایت یونی الکترولیت و ثابت بودن میدان الکتریکی، سرعت تشکیل فیلم در این نمونه نسبت به سایر نمونه‌ها بیشتر و سرعت انحلال فیلم این نمونه تقریباً با سایر نمونه‌ها برابر است. در نتیجه نمونه S10 بالاترین ضخامت پوشش را نشان می‌دهد. در پوشش‌های ایجاد شده با افزایش غلظت پیروفسفات و افزایش هدایت الکتریکی، نرخ تشکیل فیلم از نرخ انحلال فیلم اکسیدی پیشی گرفته و منجر به تشکیل پوشش ضخیم‌تر می‌شود. هم‌چنین مشاهده شد که در نمونه بدون پیروفسفات (S0) به دلیل افزایش بیش‌ازحد انرژی کانال‌های تخلیه، شدت میکرو تخلیه‌ها بیش‌ازحد افزایش یافته و امکان جدا شدن پوشش از زیرلایه را فراهم می‌کند. هر پنج پوشش دارای ساختار دولایه‌ای می‌باشند که شامل یک لایه بیرونی و یک لایه متراکم داخلی است. در لایه بیرونی خلل و فرج‌های متعددی دیده می‌شود که پیدایش این خلل و فرج به ماهیت فرآیند PEO و ایجاد کانال‌های تخلیه ارتباط دارد. برای اطلاع از میزان حضور عناصر مختلف در پوشش از روش طیف‌سنجی توزیع انرژی (EDS) استفاده شد که نتایج آن در جدول ۴ ارائه شده است. مشاهده می‌شود نمونه S10 که دارای بیش‌ترین مقدار غلظت پیروفسفات در داخل محلول است، دارای بیش‌ترین مقدار فسفر و نمونه S0 که بدون غلظت پیروفسفات در داخل محلول است، عاری از یون فسفر در داخل پوشش است.

۳-۵ - بررسی رفتار خوردگی

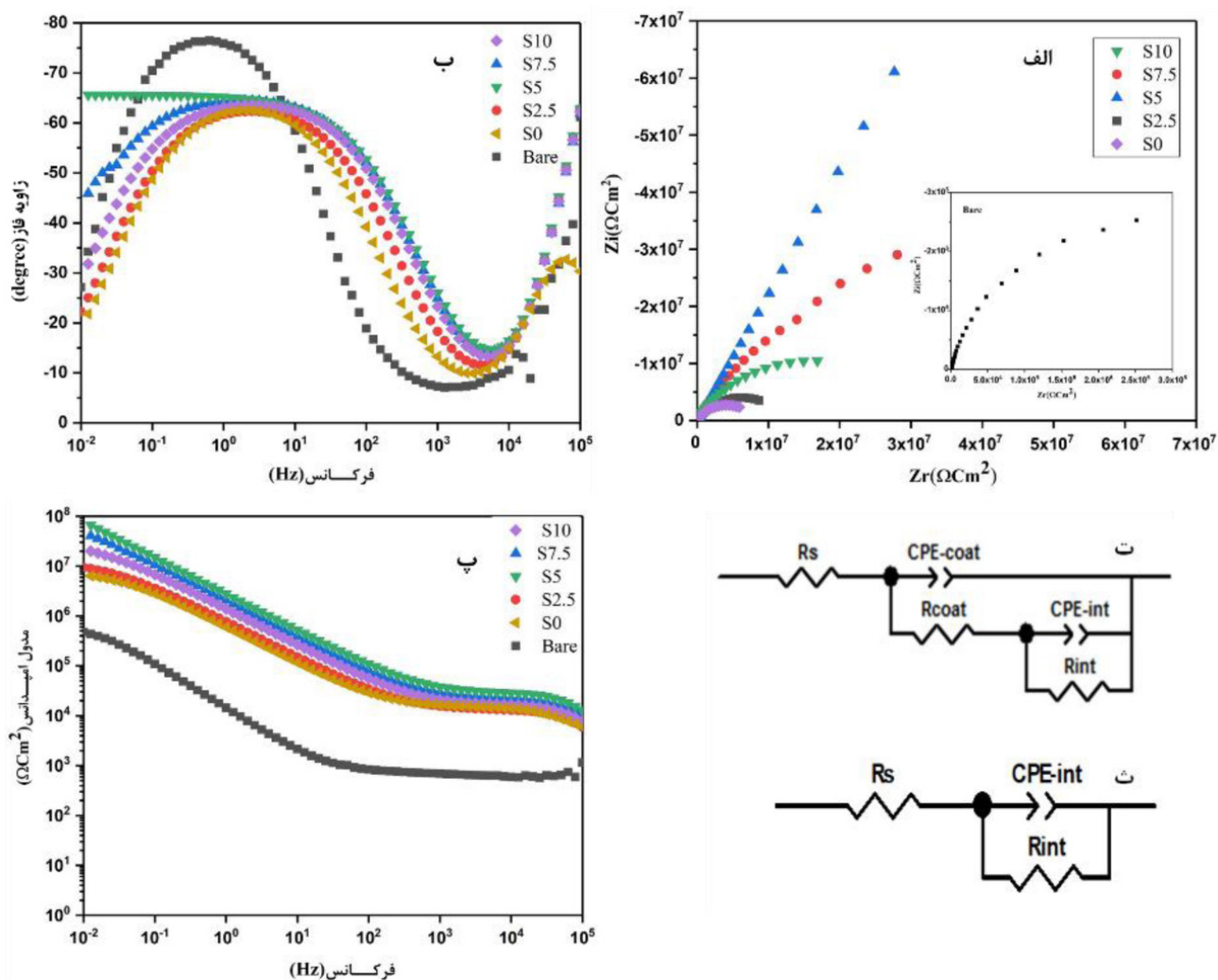
رفتار خوردگی پوشش‌ها توسط طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی پس از یک ساعت غوطه‌وری در محلول ۰/۵ مولار لیتیم هیدروکسید ارزیابی و نتایج آن در شکل ۶ ارائه شده است. شکل ۶ - الف الی ۶ - پ به ترتیب منحنی‌های نایکوئیست، طیف بد و فاز نمونه‌های با پوشش و نمونه بدون پوشش را نشان می‌دهد. به منظور شبیه‌سازی رفتار خوردگی پوشش‌ها و بررسی اجزای آن از مدار معادل (شکل ۶ - ت و ۶ - ث) استفاده و پارامترهای استخراج شده از شبیه‌سازی در جدول ۵ ارائه شده است. پارامترهای استخراج شده از مدار شبیه‌سازی شده شامل: مقاومت محلول (R_s)،



شکل ۵ - تصاویر سطح مقطع نمونه‌های پوشش‌دهی شده در غلظت‌های مختلف الکترولیت

جدول ۴ - نتایج طیف‌سنجی توزیع انرژی (EDS) پوشش‌های PEO

Zr L	P	C	Si	Na	O	پوشش/عنصر (درصد اتمی)
±0.7	±0.3	±7.1	±0.1	±0.1	±6.7	
16.07	3.96	21.47	1.74	0.74	56.02	S10
22.40	3.45	20.67	1.60	1.51	50.37	S7.5
27.82	2.32	17.13	1.53	1.10	50.10	S5
25.33	1.45	19.20	1.70	1.21	52.11	S2.5
29.03	0	17.02	1.90	0.90	50.85	S0



شکل ۶ - (الف) منحنی‌های نایکوئیست، (ب) طیف بد، (پ) زاویه فاز و مدار معادل الکتریکی با طیف امپدانس (ت) نمونه‌های پوشش دهی شده، (ث) نمونه بدون پوشش

جدول ۵ - نتایج معادل‌سازی طیف امپدانس نمونه‌های پوشش داده شده در الکترولیت‌های مختلف با مدار معادل

کد نمونه	R_{int} ($M\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Y_{0-int} ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$)	n_{int}	R_{coat} ($k\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Y_{coat} ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$)	n_{int}	R_s ($k\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Chi-squared (10^3)	مجموع مربعات خطا
S10	32	1.86×10^{-7}	0.78	15.8	1.89×10^{-9}	0.85	9.6	0.07	0.75
S7.5	85	1.26×10^{-7}	0.71	21.8	1.33×10^{-8}	0.66	9.4	0.01	0.61
S5	126	7.46×10^{-8}	0.74	28.1	9.46×10^{-8}	0.61	9.2	0.04	0.25
S2.5	12	7.98×10^{-7}	0.68	12.9	2.56×10^{-9}	0.74	8.6	0.17	0.91
S0	8	4.19×10^{-7}	0.74	10.7	7.46×10^{-8}	0.8	8.2	0.09	0.12
Bare	0.61	1.33×10^{-5}	0.88	-	-	-	1	0.01	1.01

نتیجه گیری

در این تحقیق به بررسی مشخصه یابی و بررسی رفتار الکتروشیمیایی خوردگی پوشش های اکسیدی ایجاد شده از طریق روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی بر روی فلز آلیاژ زیرکونیوم 4-zircaloy در غلظت های مختلف الکترولیت پیروفسفات پرداخته شد و نتایج زیر حاصل گردید:

- ۱- با کاهش غلظت پیروفسفات در داخل محلول هدایت یونی الکترولیت کاهش یافته و در نتیجه ولتاژ شکست و ولتاژ نهایی فرایند افزایش می یابد که در نهایت منجر به جرقه های پرانرژی تر در طول فرایند می شود.
- ۲- فاز غالب در پوشش های ایجاد شده در الکترولیت پیروفسفاتی و سیلیکاتی مونوکیلینیک می باشد. تمامی پوشش ها حاوی مقدار اندکی فاز تتراگونال می باشند که مقدار این فاز به دلیل کاهش شدت جرقه ها با افزایش غلظت پیروفسفات در الکترولیت کمتر می شود.
- ۳- نتایج حاصل از تصاویر سطح مقطع نشان داد که در الکترولیت بدون تتراسدیم پیروفسفات (S0) افزایش بیش از حد انرژی کانال های تخلیه منجر به چسبندگی ضعیف پوشش به زیرلایه می شود.
- ۴- نتایج حاصل از معادل سازی طیف های امپدانس با مدارهای معادل مناسب نشان می دهد که لایه فشرده داخلی نقش مهمی در عملکرد خوردگی پوشش در برابر محلول خورنده ایفا می کند.
- ۵- نمونه حاوی ۵ گرم بر لیتر پیروفسفات به دلیل ساختار متراکم و میانگین سائز حفرات کم مقاومت به خوردگی بهتری نسبت به سایر نمونه ها از خود نشان می دهد.

مراجع

- [1] Christodoulou, N. Causey, A. R. Holt, R. A. Tome, C. N. Badie, N. Klassen, R. J. ... & Woo, C. H. (1996, January). Modeling in-reactor deformation of Zr-2.5 Nb pressure tubes in CANDU power reactors. In Zirconium in the Nuclear Industry: Eleventh International Symposium. ASTM International.
- [2] Miyake, M. M. Uno, and S. Yamanaka, On the zirconium-oxygen-hydrogen ternary system. Journal of nuclear materials, 1999. 270(1-2): p. 233-241.
- [3] Motta, A. T. Yilmazbayhan, A. da Silva, M. J. G. Comstock, R. J. Was, G. S. Busby, J. T. ... & Park, J. Y. (2007). Zirconium alloys for supercritical water reactor applications: Challenges and possibilities. Journal of Nuclear Materials, 371(1-3), 61-75.
- [4] Raj, B. and U.K. Mudali, Materials development and corrosion problems in nuclear fuel reprocessing plants. Progress in Nuclear Energy, 2006. 48(4): p. 283-313.
- [5] Shankar, A. R. Raju, V. R. Rao, M. N. Mudali, U. K. Khatak, H. S. & Raj, B. (2007). Corrosion of Zircaloy-4 and its welds in nitric acid medium. Corrosion Science, 49(9), 3527-3538.
- [6] Yilmazbayhan, A. Motta, A. T. Comstock, R. J. Sabol, G. P. Lai, B. & Cai, Z. (2004). Structure of zirconium alloy oxides formed in pure water studied with synchrotron radiation and optical microscopy: relation to corrosion rate. Journal of Nuclear Materials, 324(1), 6-2
- [7] Ghasemi, A. Scharnagl, N. Blawert, C. Dietzel, W. & Kainer, K. U. (2010). Influence of electrolyte constituents on corrosion behaviour of PEO coatings on magnesium alloys. Surface Engineering, 26(5), 321-327.
- [8] Yan, Y. Y. Han, and J. Huang, Formation of Al₂O₃-ZrO₂ composite coating on zirconium by micro-arc oxidation. Scripta Materialia, 2008. 59(2): p. 203-206.
- [9] Yerokhin, A. L. Nie, X. Leyland, A. Matthews, A. & Dowey, S. J. (1999). Plasma electrolysis for surface engineering. Surface and coatings technology, 122(2-3), 73-93.

- [10] Guo, H.X. and S.X. Liu, Hydrothermal synthesis and crystal structure of a novel 1D molybdenum (V) phosphate with mixed-valence cobalt coordination cations. *Journal of molecular structure*, 2005. 741(1): p. 229-234.
- [11] Snizhko, L. O. Yerokhin, A. L. Pilkington, A. Gurevina, N. L. Misnyankin, D. O. Leyland, A. & Matthews, A. (2004). Anodic processes in plasma electrolytic oxidation of aluminium in alkaline solutions. *Electrochimica Acta*, 49(13), 2085-2095.
- [12] Yan, Y. Han, Y. Li, D. Huang, J. & Lian, Q. (2010). Effect of NaAlO₂ concentrations on microstructure and corrosion resistance of Al₂O₃/ZrO₂ coatings formed on zirconium by micro-arc oxidation. *Applied Surface Science*, 256(21), 6359-6366.
- [۱۳] ساکت بجندی، م.، دهقانیان، چ. و نوری، س. اثرولتاژ اعمالی بر پوشش ایجاد شده به روش اکسیداسیون پلاسمای الکترولیتی (PEO) روی فولاد آلومینایز، فصلنامه علوم و مهندسی خوردگی، شماره ۱۲ (پیاپی ۲۲ - سال ششم)، زمستان ۱۳۹۵
- [۱۴] مهدی زاده، ی.، اله کرم، ب. نادر محمدی، ر. شکوه فر، م. مشخصه یابی و بررسی رفتار خوردگی پوشش PEO اعمال شده بر روی آلیاژ منیزیم AZ31 در الکترولیت های مختلف، فصلنامه علوم و مهندسی خوردگی، شماره ۱۵ (پیاپی ۲۵ - سال ششم)، پاییز ۱۳۹۶
- [15] Gencer, Y. Tarakci, M. Cengiz, S. & Gunduz, K. O. (2012). The Effect of Sodium Silicate Concentration on the Properties of the Coating Formed on Pure Zirconium by Microarc Oxidation Coating Technique. In *Advanced Materials Research* (Vol. 445, pp. 637-642). Trans Tech Publications.
- [16] Duan, H. C. Yan, and F. Wang, Effect of electrolyte additives on performance of plasma electrolytic oxidation films formed on magnesium alloy AZ91D. *Electrochimica Acta*, 2007. 52(11): p. 3785-3793.
- [17] Zou, Z. Xue, W. Jia, X. Du, J. Wang, R. & Weng, L. (2013). Effect of voltage on properties of microarc oxidation films prepared in phosphate electrolyte on Zr-1Nb alloy. *Surface and Coatings Technology*, 222, 62-67.
- [18] Lu, S. F. Lou, B. S. Yang, Y. C. Wu, P. S. Chung, R. J. & Lee, J. W. (2015). Effects of duty cycle and electrolyte concentration on the microstructure and biocompatibility of plasma electrolytic oxidation treatment on zirconium metal. *Thin Solid Films*, 596, 87-93.
- [19] Cheng, Y. L. Matykina, E. Arrabal, R. Skeldon, P. & Thompson, G. E. (2012). Plasma electrolytic oxidation and corrosion protection of Zircaloy-4. *Surface and Coatings Technology*, 206(14), 3230-3239.
- [20] Cox, B. and Y.M. Wong. Effects of LiOH on pretransition zirconium oxide films. in *Zirconium in the Nuclear Industry: Ninth International Symposium*. 1991. ASTM International.
- [21] Sandhyarani, M. T. Prasadrao, and N. Rameshbabu, Role of electrolyte composition on structural, morphological and in-vitro biological properties of plasma electrolytic oxidation films formed on zirconium. *Applied Surface Science*, 2014. 317: p. 198-209.
- [22] Ikonopisov, S. Theory of electrical breakdown during formation of barrier anodic films. *Electrochimica Acta*, 1977. 22(10): p. 1077-1082.
- [23] Nominé, A. Nominé, A. V. Braithwaite, N. S. J. Belmonte, T. & Henrion, G. (2017). High-Frequency-induced cathodic breakdown during plasma electrolytic oxidation. *Physical Review Applied*, 8(3), 031001.

- [24] Han, Y. Yan, Y. Lu, C. Zhang, Y. & Xu, K. (2009). Bioactivity and osteoblast response of the micro-arc oxidized zirconia films. *Journal of Biomedical Materials Research Part A: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*, 88(1), 117-127.
- [25] Garvie, R.C. and P.S. Nicholson, Phase analysis in zirconia systems. *Journal of the American Ceramic Society*, 1972. 55(6): p. 303-305.
- [26] Lv, G. H. Chen, H. Gu, W. C. Feng, W. R. Li, L. Niu, E. W. ... & Yang, S. Z. (2009). Effects of graphite additives in electrolytes on the microstructure and corrosion resistance of Alumina PEO coatings. *Current Applied Physics*, 9(2), 324-328
- [27] Tang, M. Li, W. Liu, H. & Zhu, L. (2011). Influence of titania sol in the electrolyte on characteristics of the microarc oxidation coating formed on 2A70 aluminum alloy. *Surface and Coatings Technology*, 205(17-18), 4135-4140.
- [28] Venkateswarlu, K. Rameshbabu, N. Sreekanth, D. Bose, A. C. Muthupandi, V. Babu, N. K. & Subramanian, S. (2012). Role of electrolyte additives on in-vitro electrochemical behavior of micro arc oxidized titania films on Cp Ti. *Applied Surface Science*, 258(18), 6853-6863.