



تأثیر عملیات اسیدشویی و آندی کردن بر رفتار خوردگی غلاف‌های سوخت VVER

مهدی دادفر*، مرتضی انصاری‌پور، امین حیدرپور، زهرا آراسته
شرکت سوره، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۱۴۶۵-۱۹۵۷، اصفهان - ایران

چکیده: اخیراً استفاده از آلیاژ زیرکنیم-نیوبیم آندی نشده به عنوان غلاف میله‌های سوخت VVER-1000 مطرح شده است. در این راستا، به منظور بررسی تأثیر عملیات اسیدشویی و آندی کردن بر رفتار خوردگی غلاف‌های تولید شده در شرکت سوخت رآکتورهای هسته‌ای (سوره) مطالعه‌هایی انجام شد. غلاف سوخت Zr-۱٪Nb در شرکت سوره در شرایط مختلف بدون عملیات سطحی، سنباده خورده و اسیدشویی شده؛ سنباده خورده و آندی شده، اسیدشویی و آندی شده تولید شد. نمونه‌های مرجع نیز در حالت‌های مختلف برای مقایسه‌ی بهتر نتیجه‌ها مورد استفاده قرار گرفتند. از دستگاه مختصات ابعادی (CMM) برای اندازه‌گیری ابعاد، میکروسکوپ الکترون پویشی (SEM) برای تعیین ضخامت لایه‌ی اکسیدی، پراش پرتو ایکس (XRD) برای تعیین ماهیت لایه‌ی اکسیدی و اتوکلاو برای تعیین میزان خوردگی استفاده شد. یافته‌ها نشان داد که خوردگی به شدت متأثر از عملیات سطحی انجام شده روی نمونه‌ها است و ریزساختار در درجه‌ی دوم اهمیت قرار دارد. نوع اکسایش بعد از عملیات اسیدشویی یا اسیدشویی و آندی کردن کاملاً متفاوت از نوع اکسایش نمونه‌های سنباده خورده است. فرایند آندی کردن بعد از عملیات اسیدشویی تقریباً مقاومت خوردگی را نسبت به نمونه‌ای که تنها اسیدشویی شده است تا دو برابر بهبود بخشید. وجود لایه‌ی اکسیدی خاکستری روی نمونه‌های سنباده خورده به حضور غالب فاز زیرکنیای مونوکلینیک نسبت داده می‌شود که مقاومت خوردگی کم‌تری نسبت به فاز چهار گوشه‌ای دارد.

کلیدواژه‌ها: غلاف زیرکنیم، عملیات سطحی، اسیدشویی، آندی کردن

Effect of Pickling and Anodizing on Corrosion Behavior of VVER Fuel Clads

M. Dadfar*, M. Ansaripour, A. Heidarpour, Z. Arasteh
Sooreh Co, AEOL, P.O.Box: 81465-1957, Isfahan -Iran

Abstract: Recently, it has been declared that fuel rods do not need to be anodized for the usage in VVER reactors. In this regard, some studies were planned to investigate the effects of pickling and anodizing treatments on corrosion behaviour of the fuel clads produced by Sooreh company. For this purpose, different surface treated samples of as-received, grinded, pickled, grinded and anodized, and pickled and anodized were prepared. The reference fuel clads in some equal conditions were also employed for comparisons. The results revealed that the corrosion behaviour is completely affected by the surface treatment, and microstructure properties have shown less impact. The oxidation type in the pickled, and pickled and anodized samples are absolutely different from the grinded samples. The anodizing treatment after pickling nearly increases the corrosion resistance by factor of two in comparison to the just pickled ones. The presence of grey oxide layer on the grinded samples are attributed to Monoclinic zirconia which has less corrosion resistance to Tetragonal zirconia.

Keywords: Zirconium Clad, Surface Treatment, Pickling, Anodizing



۱. مقدمه

فلز زیرکنیم به لحاظ خواص برتر هسته‌ای از جمله برخورداری از سطح مقطع جذب نوترونی پایین و خواص مناسبی هم‌چون استحکام کافی، مقاومت در برابر خوردگی و رسانندگی گرمایی خوب در محیط رآکتور باعث ترغیب صنعت گران هسته‌ای به دستیابی به این فلز با ارزش شده است. از این فلز و آلیاژهای آن به عنوان ورق، لوله و میل‌گرد در ساخت مجتمع سوخت استفاده می‌شود. کارایی میله‌های سوخت و به تبع آن مجتمع سوخت بستگی زیادی به خاصیت‌های مواد به کار رفته در ساخت آن‌ها دارد. برخی از این خاصیت‌ها عبارت‌اند از: خاصیت‌های هسته‌ای، خاصیت‌های ترمودینامیکی، استحکام و میزان مقاومت در برابر خوردگی. تمام این خاصیت‌ها عمر مفید میله سوخت را تعیین کرده و در نتیجه بر وضعیت اقتصادی تأثیر خواهند گذاشت. از میان عامل‌های پیش‌گفته مقاومت در برابر خوردگی اصلی‌ترین عامل تعیین‌کننده در عمر مفید یک میله سوخت از جنس آلیاژهای زیرکنیم است. به طور کلی زیرکنیم و آلیاژهای آن دارای یک لایه‌ی اکسید سطحی هستند که در شرایط محیطی معمول روی سطح آلیاژ به وجود می‌آید و آن را در مقابل عامل‌های خوردنده‌ی ساده‌ی محیطی محافظت می‌کند [۱]. با وجود این، ضخامت فیلم اکسیدی که به طور طبیعی روی زیرکنیم و آلیاژهای آن به وجود می‌آید، کم است و نمی‌تواند از آلیاژ در شرایط کاری گوناگون رآکتور، مثل گردش سیال‌های مختلف، محافظت کند و یا نمی‌تواند به خوبی از میله‌های سوخت در شرایط حمل و نقل و انبارداری و آسیب‌های احتمالی که از مرحله‌ی تولید غلاف تا مرحله‌ی بارگذاری در رآکتور به وجود می‌آید، محافظت کند. پس با توجه به این که فرایند آندی کردن یک لایه‌ی اکسیدی متراکم، فشرده و مقاوم در برابر خوردگی همراه با سختی و استحکام خوب روی سطح‌ها ایجاد می‌کند [۲]، این فرایند را روی زیرکنیم و آلیاژهای آن انجام می‌دهند تا از بروز مشکلات ذکر شده جلوگیری کرده و عمر قطعه‌های تولیدی افزایش یابد.

در زمینه‌ی آندی کردن زیرکنیم مطالعه‌هایی انجام شده است، به عنوان مثال فورستر [۳] تأثیر عملیات آندی کردن بر روی آلیاژ $Zr-2.5Nb$ را در بررسی‌های واکنش این پوشش نسبت به دوتریم در واکنش‌های هسته‌ای مورد ارزیابی قرار داد و به این نتیجه رسید که لایه‌ی اکسیدی حاصل، اکثر دوتریم‌ها را به محلول برمی‌گرداند. مک‌را و همکاران [۴] تغییرات توپوگرافی پوشش‌های اکسیدی آلیاژ $Zr-2.5Nb$ را به صورت تابعی از ضخامت آن‌ها در اثر

افزایش ولتاژ آندی کردن در چگالی جریان ثابت با استفاده از میکروسکوپی نیروی اتمی (AFM)^(۱) بررسی و با داده‌های حاصل از آزمایش امپدانس الکتروشیمیایی مقایسه کردند. آن‌ها به این نتیجه رسیدند که داده‌های حاصل از اندازه‌گیری ضخامت و توپوگرافی سطح پوشش‌ها با استفاده از میکروسکوپی نیروی اتمی با داده‌های حاصل از امپدانس الکتروشیمیایی مطابقت می‌کند. روزالینو و همکاران [۵] اثر افزایش درصد وزنی عنصر نیوبیم در آلیاژهای زیرکنیم-نیوبیم بر مشخصه‌های پوشش اکسیدی حاصل از آندی کردن در محلول نیم مولار سولفوریک اسید را بررسی کردند و به این نتیجه رسیدند که افزایش عنصر آلیاژی نیوبیم منجر به کاهش انحلال پوشش اکسیدی در محلول خوردگی سه مولار سدیم هیدروکسید می‌شود.

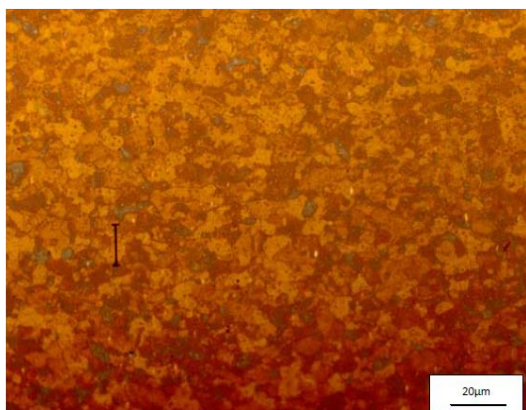
اخیراً گزارش شده است که در شرکت JSC NCCP^(۲) روسیه، غلاف‌های زیرکنیمی مورد استفاده در ساخت میله سوخت VVER-1000ها، بدون انجام عملیات آندی کردن تولید می‌شوند. علت این موضوع اصلاح شرایط تولید از لحاظ فنی و تجهیزاتی است. در این خصوص، مقاله‌ی حاضر به بررسی تأثیر فرایند آندی کردن بر میزان خوردگی در غلاف‌های تولیدی شرکت سوره می‌پردازد.

۲. مواد و روش‌ها

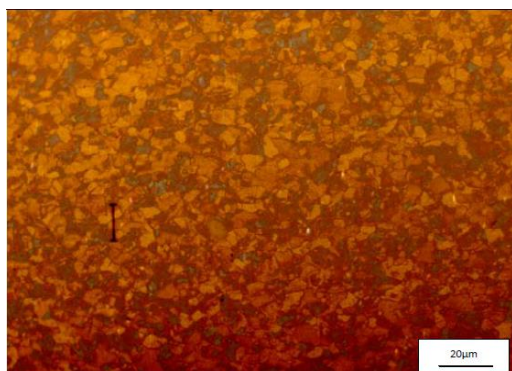
نمونه‌هایی از غلاف سوخت $Zr-1\%Nb$ تولید شده در شرکت سوره به طول ۱۲ سانتی‌متر تهیه شد. نمونه‌ها پس از برش در شرایط بدون هر گونه عملیات سطحی، اسیدشویی شده (A)؛ سنباده خورده (P)؛ سنباده خورده و اسیدشویی شده (PP)؛ سنباده خورده، اسیدشویی و آندی شده (PAA)؛ اسیدشویی و آندی شده (AA)؛ و سنباده خورده و آندی شده (PA) مورد ارزیابی قرار گرفتند. عملیات سنباده‌زنی طبق روال شرکت سوره با کاغذ سنباده‌ی ۶۰۰ انجام و فرایند اسیدشویی بر طبق استاندارد ASTM-G2M توسط ترکیبی از سولفوریک، هیدروفلوریک و نیتریک اسید به ترتیب با نسبت‌های حجمی ۳۰، ۱۰ و ۳۰ درصد در محدوده‌ی دمایی ۴۹ تا ۶۰ درجه‌ی سلسیوس و در زمان‌های ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ ثانیه انجام شد. اسیدهای مورد استفاده از شرکت مرک آلمان تهیه شده و به ترتیب با غلظت‌های ۹۸، ۴۰ و ۷۰ درصد بودند. فرایند آندی کردن نیز در محلول نیم مولار سود در محدوده‌ی ولتاژ ۳۰ تا ۳۵ ولت انجام شد.

۲.۳ آزمون ابعادی و زبری

برای بررسی دقیق تغییرات ضخامت در اثر فرایند اسیدشویی از ماشین اندازه‌گیری سه‌بعدی (CMM) استفاده شد. تغییرات ابعادی نمونه‌های مختلف در اثر عملیات اسیدشویی در زمان‌های مختلف در جدول ۱ ثبت شده است. همه‌ی اعداد از میانگین‌گیری ۳ اندازه‌گیری در فاصله‌های ۲، ۶ و ۱۰ سانتی‌متری از یک سمت لوله‌ها به دست آمده است.



(الف)



(ب)

شکل ۱. ریزنگاره‌های نمونه‌ی، (الف) سوره و (ب) مرجع.

به منظور کنترل مقدار ضخامت، تمامی نمونه‌ها از لحاظ ابعادی قبل و بعد از فرایند اسیدشویی با ماشین اندازه‌گیری سه‌بعدی^(۳) (CMM) اندازه‌گیری شدند.

بررسی ریزساختار نمونه‌ها با استفاده از روش‌های فلزنگاری^(۴) و میکروسکوپی الکترون پویشی (SEM)، تعیین مقدار ضخامت لایه‌ی آندی شده با روش میکروسکوپی الکترون پویشی (SEM)، شناسایی فاز با روش پراش پرتو ایکس (XRD)، سنجش مقاومت در برابر خوردگی طبق استاندارد ASTM-G۲M در مدت ۳ و ۱۴ روز در اتوکلاو با دمای ۴۰۰ درجه با فشار 11 ± 0.7 مگاپاسکال در شرایط بخار آب انجام شد. زبری سطح نمونه‌ها نیز به روش پروفیل متر با دستگاه PGN-۳/MFW-۲۵۰ طبق استاندارد DIN۴۷۶۸ اندازه‌یابی شد. در نهایت مقدار جذب هیدروژن به روش تجزیه‌ی عنصری و کروماتوگرافی و مقدار جذب فلئوئر به روش فعال-سازی با پروتون مورد ارزیابی قرار گرفتند.

۳. یافته‌ها و بحث

۱.۳ آزمون فلزنگاری

به منظور اطمینان از ریزساختار نمونه‌ی اولیه، تمامی نمونه‌ها مورد ارزیابی فلزنگار(انه) قرار گرفتند. شکل ۱، ریزنگاره‌های نمونه‌های سوره و مرجع را در بزرگ‌نمایی یکسان نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است، دانه‌ها عمدتاً دارای ریخت‌شناسی هم‌محور به همراه برخی دانه‌های کشیده در نمونه‌ی سوره هستند. با مقایسه‌ی ریزنگاره‌ی نمونه‌ی سوره با نمونه‌ی مرجع مشخص می‌شود که نمونه مرجع تا حدودی دارای ریزساختار همگن‌تر و ریزتری است. اندازه‌ی دانه‌ی مطلوب برای غلاف‌های Zr-۱% Nb حدود ۳ تا ۴ میکرومتر عنوان شده است [۶] که در خصوص نمونه‌ی سوره کمی درشت‌تر به نظر می‌رسد.

جدول ۱. تغییرات ابعادی نمونه‌های مختلف قبل و بعد از فرایندهای اسیدشویی مختلف

اختلاف ضخامت قبل و بعد از اسیدشویی (mm)	ضخامت میانگین (mm)		میانگین قطر داخلی (mm)		میانگین قطر خارجی (mm)		نمونه
	بعد از اسیدشویی	قبل از اسیدشویی	بعد از اسیدشویی	قبل از اسیدشویی	بعد از اسیدشویی	قبل از اسیدشویی	
۰٫۰۱۹	۰٫۶۸۷	۰٫۷۰۶	۷٫۷۱۸	۷٫۷۰۴	۹٫۰۹۱	۹٫۱۱۵	اسیدشویی (۵ ثانیه)
۰٫۰۲۳	۰٫۶۴۴	۰٫۶۶۷	۷٫۷۲۱	۷٫۷۰۶	۹٫۰۱۰	۹٫۰۴۰	سنباده‌زنی و اسیدشویی (۵ ثانیه)
۰٫۰۴۶	۰٫۶۵۸	۰٫۷۰۴	۷٫۷۳۵	۷٫۷۰۴	۹٫۰۵۲	۹٫۱۱۲	اسیدشویی (۱۰ ثانیه)
۰٫۰۴۵	۰٫۶۳۸	۰٫۶۸۳	۷٫۷۳۲	۷٫۷۰۸	۹٫۰۱۰	۹٫۰۷۴	سنباده‌زنی و اسیدشویی (۱۰ ثانیه)
۰٫۰۵۱	۰٫۶۵۲	۰٫۷۰۳	۷٫۷۱۹	۷٫۷۰۴	۹٫۰۲۲	۹٫۱۱۰	اسیدشویی (۱۵ ثانیه)
۰٫۰۵۷	۰٫۶۲۹	۰٫۶۸۶	۷٫۷۳۰	۷٫۷۰۸	۸٫۹۸۹	۹٫۰۸۱	سنباده‌زنی و اسیدشویی (۱۵ ثانیه)
۰٫۰۶۳	۰٫۶۴۳	۰٫۷۰۶	۷٫۷۲۹	۷٫۷۰۵	۹٫۰۱۵	۹٫۱۱۷	اسیدشویی (۲۰ ثانیه)
۰٫۰۷۵	۰٫۶۰۶	۰٫۶۸۱	۷٫۷۵۰	۷٫۷۰۹	۸٫۹۶۲	۹٫۰۷۰	سنباده‌زنی و اسیدشویی (۲۰ ثانیه)

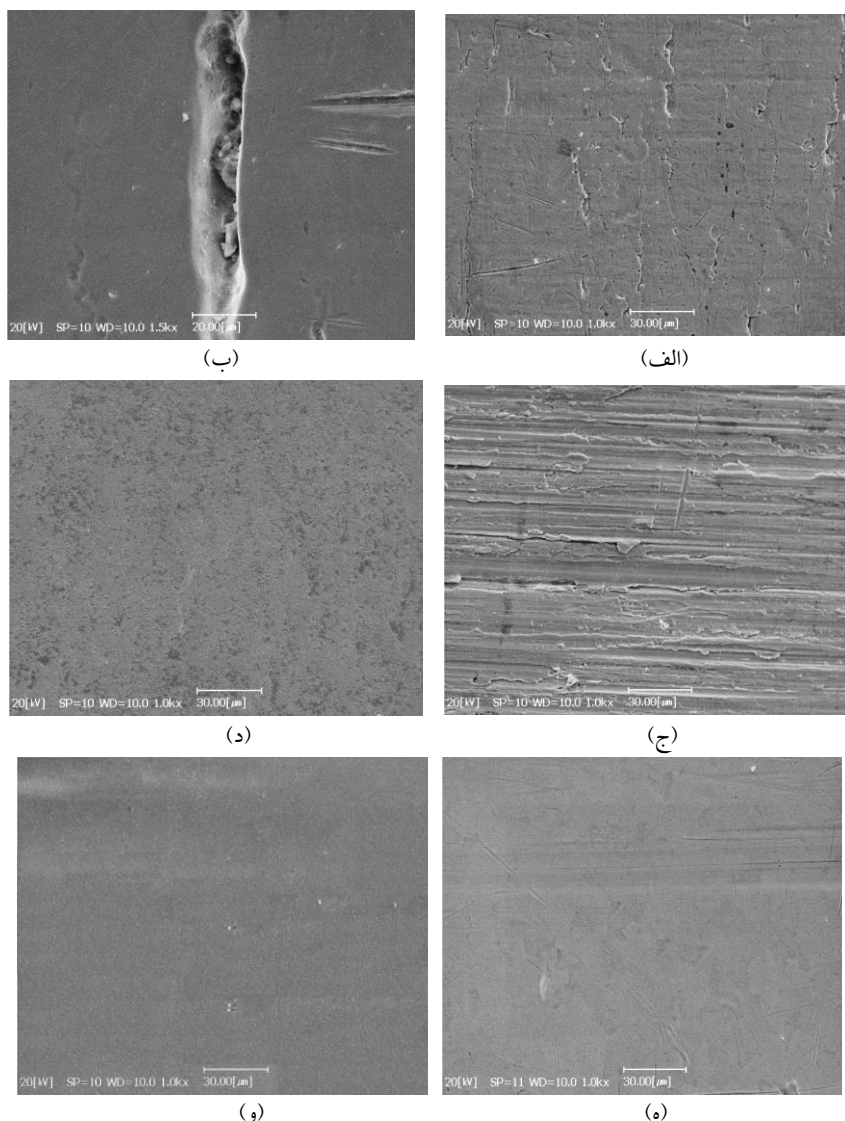
**جدول ۲.** میزان زبری نمونه‌های مختلف در زمان‌های مختلف اسیدشویی

نمونه	میانگین زبری		میانگین زبری	
	داخلی	Ra	خارجی	Rz
عملیات سطحی نشده (قبل از اسیدشویی)	۰٫۲۴	۰٫۲۴	۰٫۲۴	۰٫۲۴
سنباده خورده (قبل از اسیدشویی)	۰٫۲۷	۰٫۲۷	۰٫۲۷	۰٫۲۷
اسیدشویی شده (۵ ثانیه)	۰٫۳۰	۰٫۳۰	۰٫۳۰	۰٫۳۰
سنباده خورده و اسیدشویی شده (۵ ثانیه)	۰٫۲۶	۰٫۲۶	۰٫۲۶	۰٫۲۶
اسیدشویی شده (۱۰ ثانیه)	۰٫۱۹	۰٫۱۹	۰٫۱۹	۰٫۱۹
سنباده خورده و اسیدشویی شده (۱۰ ثانیه)	۰٫۲۶	۰٫۲۶	۰٫۲۶	۰٫۲۶
اسیدشویی شده (۱۵ ثانیه)	۰٫۲۸	۰٫۲۸	۰٫۲۸	۰٫۲۸
سنباده خورده و اسیدشویی شده (۱۵ ثانیه)	۰٫۲۲	۰٫۲۲	۰٫۲۲	۰٫۲۲
اسیدشویی شده (۲۰ ثانیه)	۰٫۲۵	۰٫۲۵	۰٫۲۵	۰٫۲۵
سنباده خورده و اسیدشویی شده (۲۰ ثانیه)	۰٫۳۲	۰٫۳۲	۰٫۳۲	۰٫۳۲

بررسی سطح‌های داخلی و خارجی نمونه‌های تحت عملیات سطحی قرار گرفته و سنباده خورده قبل و بعد از فرایند اسیدشویی، با استفاده از میکروسکوپی الکترون پویشی (SEM) انجام شد. شکل ۲ ریزنگاره‌های مربوط به سطح خارجی نمونه‌های مختلف را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، سطح خارجی نمونه‌ی بدون عملیات سطحی دارای عیب‌های نسبتاً زیادی است که توسط فرایند اسیدشویی از شدت آن‌ها کاسته شده ولی عیب‌های طولی عمق بیش‌تری پیدا کرده‌اند (شکل ۲ ب). در اثر عملیات سنباده‌زنی عیب‌های سطحی تا حدود زیادی برطرف شده‌اند ولی سطح، زبری نسبتاً بیش‌تری را نشان می‌دهد. پس از عملیات اسیدشویی به مدت ۱۵ ثانیه، سطح صافی بیش‌تری پیدا کرده و تنها حفره‌های ایجاد شده در اثر اسیدشویی دیده می‌شود. بنابراین، می‌توان اظهار داشت که عملیات سنباده‌زنی و اسیدشویی می‌تواند به عنوان یک عملیات مؤثر در کاهش زبری سطح و حذف ذره‌های مستعد خوردگی (ناشی از فرایند تولید اعم از نورد و سنباده‌زنی)، مؤثر واقع گردد. در شکل ۲ ه نیز تصویر سطح نمونه‌ی سنباده خورده، اسیدشویی شده به مدت ۱۵ ثانیه و آندی شده نشان داده شده است که حاکی از به وجود آمدن لایه‌ای یکنواخت روی سطح است. به نظر می‌رسد فرایند آندی کردن تا حدود زیادی توانسته سطح صاف‌تری نسبت به سایر سطوح ایجاد کند. تشکیل ریزحفره‌ها در اثر عملیات اسیدشویی مستقیماً مرتبط با زمان اسیدشویی است. ریزنگاره‌های شکل ۲ مربوط به نمونه‌ی سنباده خورده و اسیدشویی شده به مدت ۵ ثانیه است. همان‌طور که مشخص است ریزحفره‌ها در این نمونه به سختی دیده می‌شوند. بنابراین، زمان اسیدشویی می‌تواند تأثیر بسزایی بر ریخت‌شناسی سطح داشته باشد.

با توجه به جدول ۱، روند معقولی برای کاهش ضخامت با گذشت زمان دیده می‌شود. در اکثر موارد میزان کاهش ضخامت در نمونه‌های سنباده خورده بیش‌تر از نمونه‌های سنباده نخورده است که این موضوع را می‌توان به فعالیت بیش‌تر سطح در اثر عملیات سنباده‌زنی و وجود باقی‌مانده‌ی ذره‌های حاصل از سنباده‌زنی در سطح نمونه‌ها نسبت داد. کاهش ضخامت در زمان ۱۰ ثانیه نسبت به زمان ۵ ثانیه به شدت افزایش داشته و حدوداً ۲ برابر شده است. این روند در مورد زمان‌های ۱۵ و ۲۰ ثانیه مشاهده نمی‌شود. با توجه به این موضوع و حساسیت ابعادی غلاف‌های سوخت باید زمان بهینه برای عملیات اسیدشویی تعیین شود. برای این منظور یا عملیات در زمان حدود ۵ تا ۱۰ ثانیه پیشنهاد می‌شود و یا باید ابعاد اولیه‌ی غلاف به گونه‌ای تنظیم شود که تأثیر کاهش ضخامت در اثر فرایند اسیدشویی در زمان‌های بیش‌تر حذف شود. مطلب دیگری که می‌توان از داده‌های جدول ۱ استنتاج کرد، این است که در اثر فرایند سنباده‌زنی، قطر خارجی حدود ۳۰ تا ۷۰ میکرون کاهش می‌یابد و قطر داخلی تغییری نمی‌کند. ولی در اثر فرایند اسیدشویی قطر خارجی کاهش و قطر داخلی افزایش می‌یابد که دلیل آن نیز واضح است. تأثیر فرایند اسیدشویی بر کاهش قطر خارجی بیش‌تر از افزایش قطر داخلی است که این موضوع از نظر طراحی ابعاد مورد نظر غلاف بسیار حایز اهمیت است.

به منظور بررسی تأثیر زمان اسیدشویی بر زبری نمونه‌های سنباده خورده و نمونه‌های بدون عملیات سطحی آزمون زبری انجام شد. جدول ۲ داده‌های حاصل از این بررسی‌ها برای نمونه‌های مختلف را نشان می‌دهد. با توجه به این داده‌ها می‌توان گفت که زبری سطح در اثر عملیات سنباده‌زنی در سطح خارجی تا حدودی افزایش می‌یابد ولی فرایند اسیدشویی تأثیر قابل توجهی بر زبری ندارد. هم‌چنین یافته‌ها نشان می‌دهد که فرایند اسیدشویی به تنهایی روی نمونه‌های بدون هر گونه عملیات سطحی، تأثیر چندانی بر زبری سطوح داخلی و خارجی ندارد. به طور کلی می‌توان گفت زبری سطوح در ابعاد ماکرو در اثر فرایندهای سنباده‌زنی و اسیدشویی تفاوت زیادی ندارند و برای بررسی دقیق‌تر در ابعاد میکرو و نانو باید از میکروسکوپی نیروی اتمی (AFM) استفاده شود.



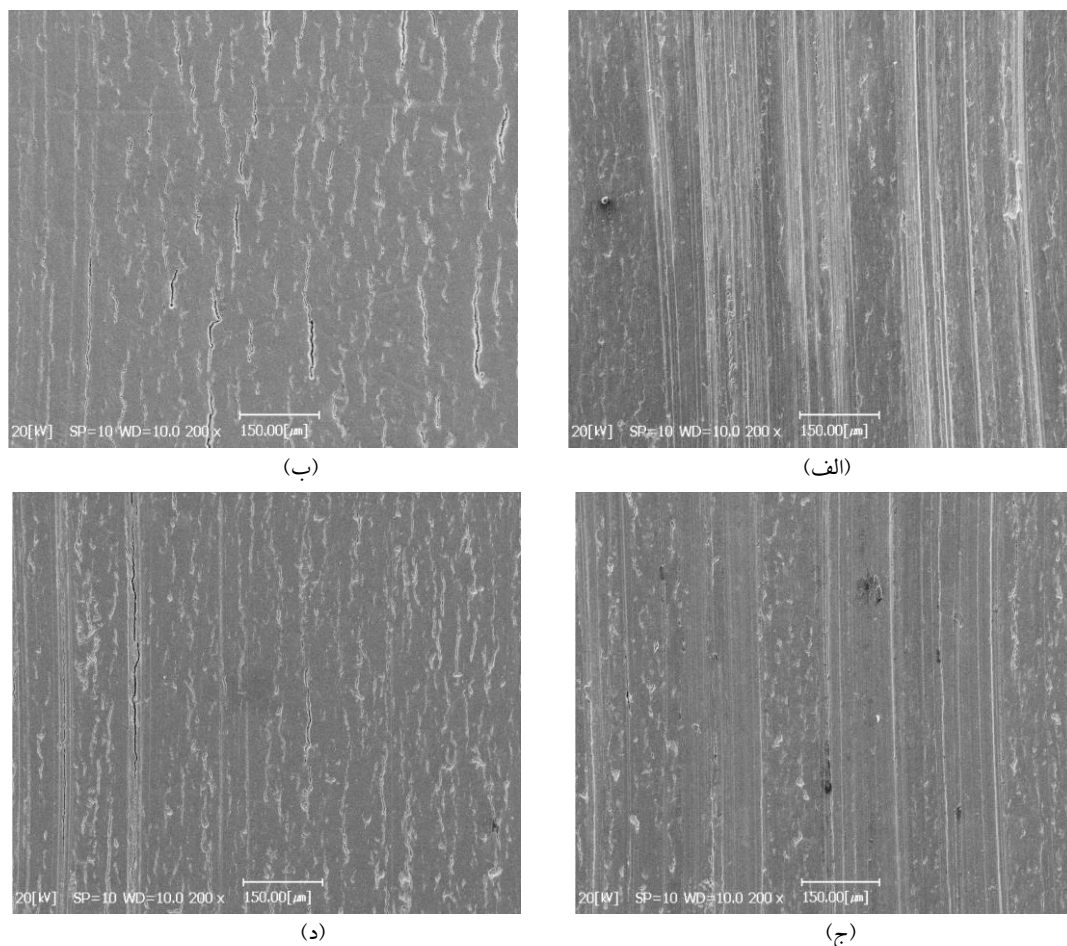
شکل ۲. سطح‌های خارجی نمونه‌های (الف) تحت عملیات سطحی قرار گرفته، (ب) اسیدشویی شده (A)، (ج) سنباده خورده (P)، (د) سنباده خورده و اسیدشویی شده به مدت ۱۵ ثانیه (PA)، (ه) سنباده خورده، اسیدشویی شده به مدت ۱۵ ثانیه و آندی شده (PPA)، (و) سنباده خورده، اسیدشویی شده به مدت ۵ ثانیه و آندی شده (PPA).

گرفته شده برای این آزمون شامل نمونه‌ی بدون عملیات سطحی (زمان آزمون ۳ روز)؛ حدود ۲ دقیقه اسیدشویی شده (A)؛ سنباده خورده (P)؛ حدود ۲ دقیقه اسیدشویی شده و آندی شده (AA)؛ سنباده خورده و آندی شده (PA)؛ سنباده خورده و ۱۵ ثانیه اسیدشویی شده (PP) و هم‌چنین نمونه‌ی سنباده خورده، ۲۰ ثانیه اسیدشویی شده و آندی شده (PPA) بود. از میان ۴ زمان اسیدشویی، در این مرحله تنها یک زمان یعنی بیش‌ترین زمان اسیدشویی، انتخاب شد، زیرا سایر موارد تنها از لحاظ ابعادی متفاوت هستند و تأثیری بر نتیجه‌های خوردگی نخواهند داشت. داده‌های به دست آمده از افزایش جرم این نمونه‌ها در جدول ۳ درج شده است.

در شکل ۳، سطح‌های داخلی برخی از همان نمونه‌ها به تصویر کشیده شده است. واضح است که چون عملیات سنباده‌زنی تنها روی سطح‌های خارجی انجام شده است، سطح‌های داخلی پس از اسیدشویی تنها صافی تا حدودی بهتری را نشان می‌دهند. بنابراین، در صورتی که امکان سنباده‌زنی سطح‌های داخلی میسر نباشد، عملیات اسیدشویی تا حدودی می‌تواند برای کاهش زبری سطح و حذف ذرات مستعد خوردگی مفید باشد.

۳.۳ آزمون خوردگی در اتوکلاو

نمونه‌ها پس از آماده‌سازی، در ۴ حالت مختلف مورد آزمون خوردگی در اتوکلاو قرار گرفتند. به منظور اطمینان از نتیجه‌ها، از هر نمونه ۳ عدد مورد آزمایش قرار گرفتند. حالت‌های در نظر



شکل ۳. سطح‌های داخلی نمونه‌های (الف) بدون عملیات سطحی، (ب) اسیدشویی شده، (ج) سنباده خورده، و (د) سنباده خورده و اسیدشویی شده.

جدول ۳. میزان افزایش جرم نمونه‌های مختلف در شرایط اتوکلاو

نمونه	افزایش جرم در واحد سطح (g m^{-2})	عدم قطعیت در سطح اطمینان ۹۵٪ و $K=2$
نمونه‌ی سوره بدون عملیات سطحی	۲٫۵ (در مدت ۳ روز)	۰٫۳
اسیدشویی شده‌ی (A) ایرانی	۲٫۹ (در مدت ۱۴ روز)	۰٫۲
سنباده خورده‌ی (P) ایرانی	۲ (در مدت ۱۴ روز)	۰٫۳
اسیدشویی و آنودی شده‌ی (AA) ایرانی	۱٫۵ (در مدت ۱۴ روز)	۰٫۴
سنباده خورده و آنودی شده‌ی (PA) ایرانی	۲٫۷ (در مدت ۱۴ روز)	۰٫۴
سنباده خورده و اسیدشویی شده‌ی (PP) ایرانی	۱٫۴ (در مدت ۳ روز)	۰٫۲
سنباده خورده، اسیدشویی و آنودی شده‌ی (PAA) ایرانی	۰٫۸ (در مدت ۳ روز)	۰٫۴
سنباده خورده‌ی مرجع	۱ (در مدت ۳ روز)	۰٫۳
سنباده خورده و اسیدشویی شده‌ی مرجع	۱٫۲ (در مدت ۳ روز)	۰٫۴

جرم مورد تأیید هستند. با وجود این، بر طبق استاندارد G2M علاوه بر حد مجاز افزایش جرم، شاخص دیگری برای تأیید نمونه‌ها پس از آزمون اتوکلاو مطرح است و آن، سطح ظاهری نمونه‌ها پس از آزمون است. بر طبق این استاندارد، ظاهر نمونه‌ها باید تیره و براق باشند. در این رابطه، شکل ۴ کیفیت ظاهری سطح‌های برخی از نمونه‌ها را نشان می‌دهد.

همان‌طور که یافته‌ها نشان می‌دهد، به جز نمونه‌ی بدون عملیات سطحی که مقدار افزایش جرم آن بیش‌تر از حد مجاز تعیین شده در مدت ۳ روز آزمون یعنی 2.2 g m^{-2} است، مقدار افزایش جرم سایر نمونه‌ها از مقدار حد مجاز افزایش جرم تعیین شده‌ی آن‌ها یعنی 3.8 g m^{-2} برای ۱۴ روز کم‌تر است. بنابراین، همه‌ی نمونه‌های تحت عملیات سطحی قرار گرفته از لحاظ افزایش

ریزساختار و یا ترکیب شیمیایی است چرا که نمونه‌های مرجع در شرایط مشابه عملیات سطحی شده، مقاومت در برابر خوردگی بسیار بهتری را نشان دادند. با وجود این، مقاومت در برابر خوردگی به شدت متأثر از عملیات نهایی است. به نظر می‌رسد که تنش‌های سطحی ایجاد شده در اثر عملیات نهایی‌سازی مانند هم‌راستاسازی بعد از آئیل نهایی در نمونه‌ی بدون عملیات سطحی، سبب افت مقاومت در برابر خوردگی می‌شود. احتمالاً عملیات سنباده‌زنی و اسیدشویی با حذف این لایه‌ها سبب بهبود شرایط می‌شود؛ البته، این موضوع نیاز به بررسی‌های دقیق‌تری دارد. در این خصوص، اطلاع از ماهیت لایه‌های اکسید ایجاد شده روی نمونه‌ها لازم به نظر می‌رسد.

۴.۳ تعیین ماهیت لایه اکسید با استفاده از روش پراش پرتو ایکس

همان‌طور که اشاره شد، به منظور بررسی علت تفاوت رنگ لایه‌های تشکیل شده روی نمونه‌ها پس از آزمون اتوکلاو، از تجزیه‌ی فازی با استفاده از روش پراش پرتو استفاده شد. شکل ۵، الگوی پراش پرتو ایکس به دست آمده برای نمونه‌های مختلف را نشان می‌دهد. در مورد نمونه‌های سنباده خورده، قله‌ی نسبتاً تیزی در موقعیت ۲۸ درجه مشاهده می‌شود، که در مورد نمونه‌های اسیدشویی شده، از شدت کم‌تری برخوردار است. این قله به همراه قله‌های موقعیت‌های ۳۲ و ۳۴ درجه در نمونه‌های اسیدشویی شده و نمونه‌های سنباده خورده تا حدودی متفاوت هستند. این قله‌ها عمدتاً مربوط به ساختار مونوکلینیکی فاز ZrO_2 هستند که در نمونه‌های سنباده خورده واضح‌تر دیده می‌شوند. سایر قله‌ها شدت نسبتاً مشابهی دارند. از نقطه نظر بافت، فاز مونوکلینیک دارای بافت بسیار قوی نسبت به سایر ساختارها است، به طوری که برای مثال بافت مونوکلینیک نسبت به بافت چهارگوشه‌ای شدت ۴ برابر بیش‌تر دارد. این بافت با افزایش زمان اکسایش برای هر ۲ ساختار مونوکلینیک و چهارگوشه‌ای تغییر نمی‌کند.

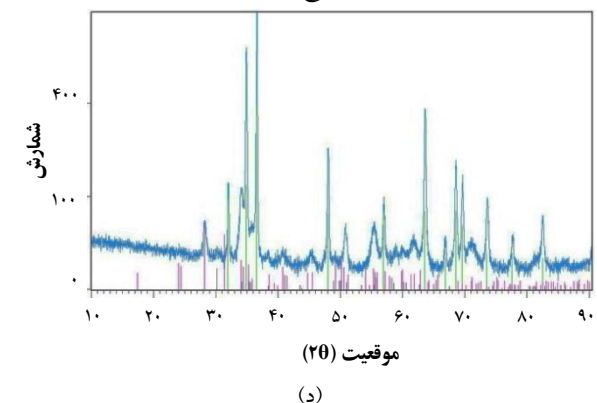
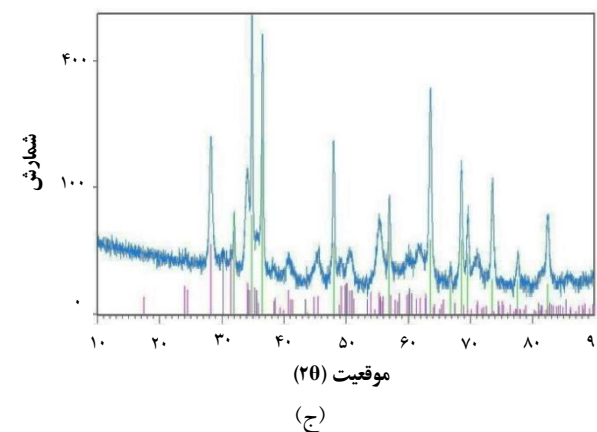
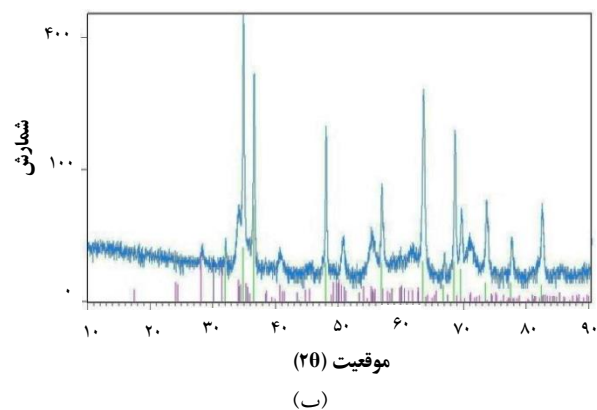
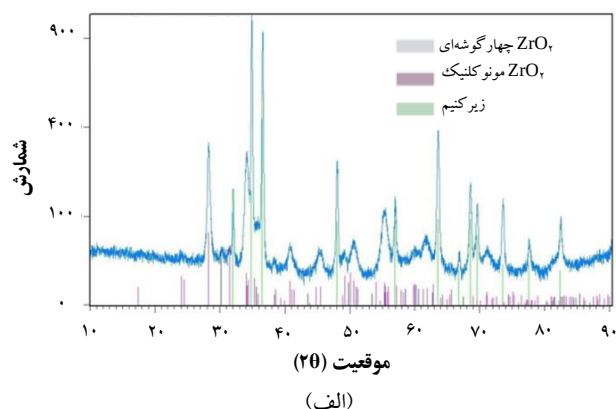


شکل ۴. تصویر نمونه‌های تحت آزمون خوردگی در اتوکلاو قرار گرفته: از راست به چپ: نمونه‌ی ۱. اسیدشویی و آندی شده (AA)، ۲. سنباده خورده و آندی شده (PA)، ۳. سنباده خورده (P) و ۴. اسیدشویی شده (A) از زاویه‌های مختلف.

همان‌طور که مشخص است، ۲ نمونه‌ی میانی که مربوط به نمونه‌های سوره سنباده خورده هستند، از لحاظ هم سطح داخل و هم سطح خارج دارای ظاهری روشن‌تر هستند. بر طبق تعریف استاندارد، این دو نمونه از منظر آزمون خوردگی مورد تأیید نیستند. با توجه به شکل و جدول ۲، می‌توان اظهار داشت که بیش‌ترین مقاومت نمونه‌های سوره در برابر خوردگی مربوط به نمونه‌های اسیدشویی و آندی شده (PA) و هم‌چنین سنباده‌خورده، اسیدشویی و آندی شده (PAA) است. نمونه‌ی اسیدشویی شده به تنهایی بیش‌ترین افزایش جرم را نشان می‌دهند ولی به علت ماهیت تیره و براق لایه‌ی اکسید تشکیل شده روی آن مورد تأیید است. نمونه‌ی بدون عملیات سطحی شرایط بسیار نامطلوبی به لحاظ مقاومت در برابر خوردگی داشت به طوری که تنها بعد از ۳ روز آزمون، افزایش جرم غیرمجاز نشان داد. نمونه‌هایی که اسیدشویی شده ولی آندی نشده‌اند، افزایش جرمی تقریباً ۲ برابر نمونه‌های اسیدشویی و آندی شده نشان دادند که این، نقش مؤثر عملیات آندی کردن را در کاهش آهنگ خوردگی نشان می‌دهد. در خصوص نمونه‌های مرجع نیز مشخص است که مقدار افزایش جرم آن‌ها بسیار کم‌تر از نمونه‌های سوره لایه‌ی تشکیل شده روی سطح آن‌ها تیره‌تر است. با وجود این، نمونه‌های اسیدشویی شده بعد از آزمون، سطح‌های براق‌تری دارند. به طور کلی، با توجه به نتیجه‌های به دست آمده اعتقاد بر این است که اختلاف رفتار نمونه‌ها در برابر خوردگی علاوه بر متأثر بودن از نقش عملیات سطحی، کاملاً متأثر از



اشاره شده که در مرحله‌های اولیه‌ی تشکیل اکسیدهای گرمایی روی زیرکسیم، ابتدا زیرکسیم اکسید به صورت بلورینه‌های چهارگوشه‌ای وجود دارد که وابسته به ماهیت تنش در فصل مشترک فلز/اکسید است. تنش در لایه‌ی اکسید از نوع فشاری و در فلز از نوع کششی است. در فصل مشترک فلز/اکسید بیش‌ترین تنش ناشی از تفاوت ریزساختاری فصل مشترک است. در ادامه‌ی فرایند اکسایش، در اثر کم شدن تنش‌های فشاری ناشی از رشد، فاز چهارگوشه‌ای به فاز مونوکلینیک تغییر ماهیت می‌دهد [۷]. تنش فشاری تعریف شده توسط پیلینگ-بدورث^(۵) عامل اصلی پایدارکننده‌ی فاز چهارگوشه‌ای در لایه‌ی داخلی محسوب می‌شود. مقدار فاز چهارگوشه‌ای در فصل مشترک فلز-اکسید می‌تواند تا حدود ۴۰٪ حجمی باشد [۸]. به نظر می‌رسد که افزایش آهنگ خوردگی در آب لیتیم‌دار (حدود ۷۰ ppm) مرتبط با از بین رفتن تدریجی فاز زیرکسیم اکسید چهارگوشه‌ای باشد [۹]. به طور کلی پذیرفته شده که گذار فازی از چهارگوشه‌ای به مونوکلینیک موجب افزایش اکسایش می‌شود. همان‌طور که اشاره شد، وقتی اکسید رشد می‌کند، در اثر آزادسازی یا کاهش تنش‌های فشاری، فاز چهارگوشه‌ای به مونوکلینیک تبدیل می‌شود که این گذار سبب تشکیل حفره‌ها و ترک‌ها در لایه‌ی اکسیدی شود. این ترک‌ها و حفره‌ها به عنوان مسیرهای نفوذ سریع اکسیژن در لایه‌ی اکسید هستند و از این‌رو لایه‌ی اکسید نمی‌تواند به عنوان مانعی برای نفوذ اکسیژن عمل کند [۱۰]. علت ایجاد چنین عیب‌هایی در لایه‌ی اکسید به تغییر حجم این فازها در اثر اختلاف چگالی از ۵/۶ به ۶/۱ برمی‌گردد [۱۱]. به طور کلی می‌توان گفت هر عاملی که باعث افت تنش فشاری در نمونه شود می‌تواند گذار چهارگوشه‌ای به مونوکلینیک را تسریع و در نتیجه خوردگی را تشدید بخشد. از این‌رو، به نظر می‌رسد باید نوع تنش در غلاف نهایی بعد از تابکاری کنترل شود. عملیات هم‌راستاسازی می‌تواند مخلوطی از تنش‌های فشاری و کششی را در سطح ایجاد کند. از این‌رو، به منظور حذف لایه‌های پرتنش و یکنواخت‌سازی سطح پیشنهاد می‌شود؛ (۱) انجام فرایند اسیدشویی در صورت امکان به عنوان عملیات نهایی برای حذف لایه‌های پرتنش استفاده شود و یا (۲) فرایند سنباده‌زنی با سنباده‌های نرم‌تر از ۶۰۰ بررسی شود.

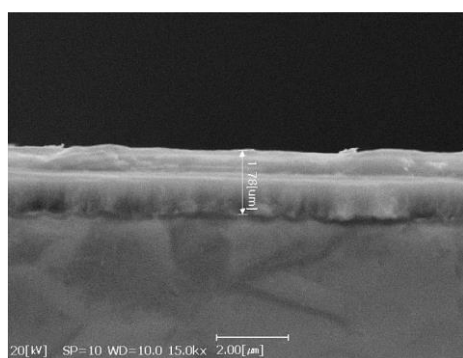


شکل ۵. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های (الف) سنباده خورده (P)، (ب) سنباده خورده و آندی شده (PA)، (ج) اسیدشویی شده (A)، (د) اسیدشویی و آندی شده (AA) بعد از آزمون خوردگی در اتوکلاو.

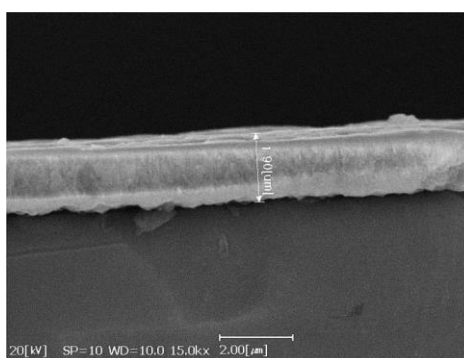
۵.۳ بررسی ریخت‌شناختی و ضخامت لایه‌ی اکسیدی

ضخامت کم‌تر در مقایسه با نمونه‌ی آندی نشده است. به نظر می‌رسد که لایه‌ی ایجاد شده روی این نمونه دارای تراکم بیش‌تری است. با وجود این، این لایه دارای یکنواختی کم‌تر بوده و ظاهراً از دو قسمت مجزا تشکیل شده است. وجود دو لایه‌ی مجزا در تصویر ب می‌تواند به دلیل خطای دید ناشی از کج بودن نمونه باشد، به طوری که لایه‌ی فوقانی مشاهده شده در تصویر ممکن است از عمق تصویر نشأت گیرد. به هر حال می‌توان ادعا کرد که در بدترین شرایط، یعنی وجود دو لایه‌ی روی هم، ضخامت لایه‌ی اکسید تشکیل شده بعد از عملیات آندی کردن نسبت به نمونه‌ی آندی نشده کم‌تر است.

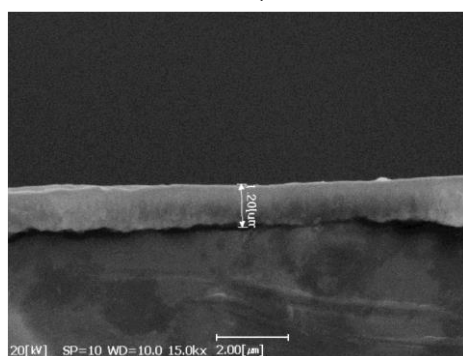
برای بررسی ریخت‌شناختی لایه‌های اکسید تشکیل شده بعد از آزمون اتوکلاو، از میکروسکوپی الکترون پویشی استفاده شد. ریزنگاره‌های مربوط به نمونه‌های مختلف در شکل ۶ نشان داده شده است. در شکل ۶ الف، تصویر لایه‌ی اکسیدی ایجاد شده روی نمونه‌ی سنباده خورده (P) نشان داده شده است. لایه‌ی ایجاد شده در این نمونه دارای ضخامت حدود $1.9 \mu\text{m}$ است. این لایه از لحاظ ضخامت نسبتاً یکنواخت و متراکم است. ریزنگاره‌ی نشان داده شده در شکل ۶ ب، گویای لایه‌ی اکسیدی ایجاد شده روی نمونه سنباده خورده و آندی شده (PA) است. این لایه دارای



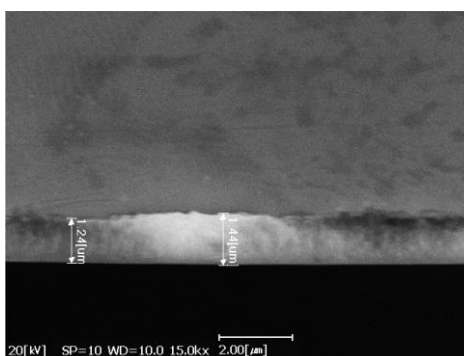
(ب)



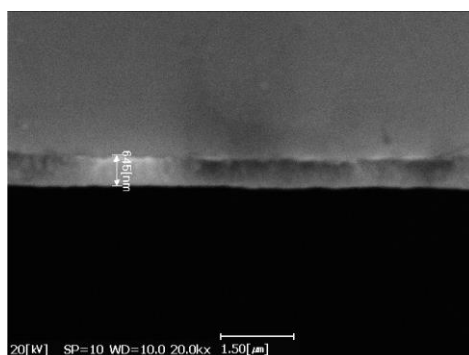
(الف)



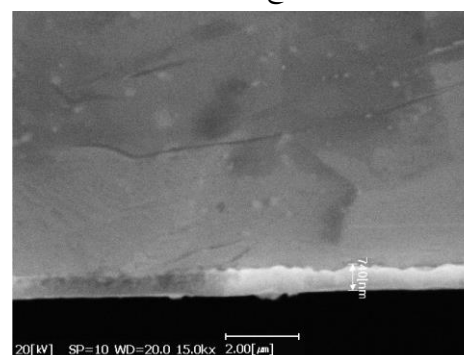
(د)



(ج)



(ه)



(و)

شکل ۶. ریزنگاره‌های میکروسکوپی الکترون پویشی نمونه‌ی (الف) سنباده خورده (P)، (ب) سنباده خورده و آندی شده (PA)، (ج) اسیدشویی شده (A)، (د) اسیدشویی و آندی شده (AA)، (و) سنباده خورده و اسیدشویی شده (PP)، (ه) سنباده خورده، اسیدشویی و آندی شده (PAA) بعد از اتوکلاو طبق روزهای اشاره شده در جدول ۲.



اسیدشویی یا اسیدشویی و آندی کردن، برای حصول یک لایه اکسید متراکم و یکنواخت ضروری است.

۴. نتیجه گیری

یافته‌ها نشان داد که:

۱. اندازه دانه‌ی غلاف ایرانی نسبت به غلاف مرجع تا حدودی درشت‌تر بود.
۲. فرایند اسیدشویی و یا فرایندهای اسیدشویی و آندی کردن ضمن حذف لایه‌های پرتنش سطحی علاوه بر بهبود زبری سطح، سبب کاهش افزایش جرم و براق شدن لایه‌ی اکسید بعد از آزمون اتوکلاو می‌شوند.
۳. تفاوت خوردگی نمونه‌های بدون عملیات سطحی، سنباده خورده، اسیدشویی شده و یا آندی شده، متأثر از هم ریزساختار و یا ترکیب شیمیایی و هم عملیات سطحی است.
۴. لایه‌های اکسید خاکستری روی نمونه‌های بدون عملیات سطحی و نمونه‌های سنباده خورده، بعد از اتوکلاو دارای درصد فاز مونوکلینیک بیش‌تری بود.

تشکر و قدردانی

در پایان بر خود واجب می‌دانیم از مجموعه‌ی شرکت سوره بالاخص واحد کنترل کیفیت شکل‌دهی آلیاژی و آزمایشگاه متالورژی به خاطر همکاری در انجام هر چه بهتر این پروژه تشکر و قدردانی کنیم.

پی‌نوشت‌ها

1. Atomic Force Microscopy (AFM)
2. Joint Stock Company Novosibirsk Chemical Carcentration Plant
3. Coordinate Measuring Machine (CMM)
4. Metallography
5. Pilling-Bedworth

در ریزنگاره‌های شکل ۶ ج و د، ضخامت لایه‌ی اکسید نمونه‌های اسیدشویی شده مشخص است. با توجه به آن، می‌توان اظهار داشت که ضخامت لایه‌ی اکسید روی نمونه‌های اسیدشویی شده، بعد از آزمون اتوکلاو در هر ۲ نمونه تقریباً ثابت است. همان‌طور که مشخص است، لایه اکسید ایجاد شده روی این نمونه‌ها بسیار متراکم‌تر و یکنواخت‌تر از نمونه‌های سنباده خورده است. از آن‌جا که سازوکار خوردگی، نفوذ اکسیژن از فصل مشترک محیط/ لایه‌ی اکسید به فصل مشترک لایه‌ی اکسید/ فلز پایه است، هر چه لایه اکسیدی متراکم‌تر باشد آهنگ خوردگی کم‌تر می‌شود. این یافته‌ها مؤید داده‌های به دست آمده از آزمون خوردگی است که مقدار خوردگی کم‌تری در مورد نمونه‌ی اسیدشویی و آندی شده نشان داد. با وجود این، در مورد نمونه‌ی اسیدشویی شده، نسبت به نمونه‌های سنباده خورده افزایش جرم بیش‌تری مشاهده می‌شود. علت این امر را می‌توان به تفاوت ماهیت لایه‌ی اکسید ایجاد شده روی نمونه‌های سنباده خورده نسبت داد. اشاره شده که فاز مونوکلینیک ZrO_2 فاز تردتری نسبت به فاز چهارگوشه‌ای است و از این‌رو در حین رشد لایه‌ی اکسید بخشی از لایه از سطح نمونه جدا می‌شود. این جدایش سبب تغییر رنگ لایه‌ی اکسید می‌شود، به طوری که اشاره شده فاز مونوکلینیک فازی بدون رنگ است و فاز چهارگوشه‌ای به صورت تیره ظاهر می‌شود [۱۲]. ریزنگاره‌های میکروسکوپی الکترون پویشی نیز نشان می‌دهند که نمونه‌های سنباده خورده، یکنواختی سطح کم‌تری نسبت به نمونه‌های اسیدشویی شده دارند. این مطلب نیز می‌تواند بر براقی لایه‌ی اکسیدی مؤثر باشد.

در خصوص لایه‌ی اکسید تشکیل شده در ریزنگاره‌های شکل ۶ و و ه که به ترتیب مربوط به نمونه‌های سنباده خورده و اسیدشویی شده (PP)، سنباده خورده، اسیدشویی و آندی شده (PAA) و تحت آزمون ۳ روزه‌ی اتوکلاو قرار گرفته هستند، می‌توان اظهار داشت که آن‌ها ضخامت تقریباً مشابهی دارند، هر چند نمونه‌ی آندی شده ضخامت کم‌تری را نشان می‌دهد. با نگاه دقیق به این ریزنگاره‌ها مشخص می‌شود که لایه‌ی اکسید تشکیل شده بسیار متراکم بوده و نسبت به نمونه‌هایی که سنباده نخورده‌اند ج و د دارای یکنواختی بیش‌تری است. با توجه به این تصویرها می‌توان نتیجه گرفت که عملیات سنباده‌زنی قبل از فرایندهای



- [1] T.R. Allen, R.J.M. Konings, A.T. Motta, Corrosion of Zirconium Alloys, Comprehensive Nuclear Materials, Oxford: Elsevier, (2012) 49-68.
- [2] ASM Handbook, Surface engineering, 5, Surface Cleaning, Finishing, and Coating (1996).
- [3] J.S. Forster, P.S. Philli, T.K. Di Alexander, R.L. Tapping, T. Laursen, J.R. Leslie, The effect of anodic oxidation on near-surface deuterium in Zr-2.5 wt.% Nb. Nuclear Instruments and methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 48(1-4) (1990) 4.
- [4] G.A. McRae, M.A. Maguire, C.A. Jeffrey, D.A. Guzonas, C.A. Brown, A comparison of fractal dimensions determined from atomic force microscopy and impedance spectroscopy of anodic oxides on Zr-2.5Nb, Applied Surface Science, 191(1-4) (2002) 10.
- [5] F. Rosalbino, D. Maccio, A. Saccone, E. Angelini, Effect of Nb alloying additions on the characteristics of anodic oxide films on zirconium and their stability in NaOH solution, Journal of Solid State Electrochemistry, 14(8) (2010) 5.
- [6] A. Nikulina, S. Shishov, B. Cox, F. Garzalli, P. Rudling, Manufacturing of Zr-Nb Alloys, ZIRAT-special topic report (2006).
- [7] International Atomic Energy Agency, Waterside corrosion of zirconium alloys in nuclear power plants, IAEA-TECDOC-996, Vienna January (1998).
- [8] J. Godlewski, J.P. Gross, M. Lambertin, M. Wadier, J.F. Weidinger, Proceedings of 9th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM-STP, 1132 (1991) 416.
- [9] D. Pecheur, J. Godlewski, J. Peybernes, L. Fayette, M. Noe, A. Frichet, O. Kerrec, Proceedings of 12th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP, 1354 (1998) 793.
- [10] J. Lin, H. Li, C. Nam, J.A. Szpunar, Analysis on volume fraction and crystal orientation relationship of monoclinic and tetragonal oxide grown on Zr-2.5Nb alloy, Journal of Nuclear Materials, 334 (2004) 200-206.
- [11] K.H. Ewald, U. Anselmi-Tamburini, Z.A. Munir, Combustion of zirconium powders in oxygen, Materials Science and Engineering A, 291 (2000) 118-130.
- [12] H. Frank, Transport properties of zirconium alloy oxide films, Journal of Nuclear Materials, 306 (2002) 85-98.