

سینتیک اکسیداسیون زیرکالوی - ۴ در درجه حرارتهای بالا و اثر حلالیت اکسیژن در سختی آن

هاکوپ نرسیان

سعید میرفندرسکی

مجید اسماعیلی مکرم

بخش متالورژی مرکز تکنولوژی هسته‌ای اصفهان

مقدمه

توسعه سریع نیروگاههای هسته‌ای سبب شد تا بشر به جست‌وجوی فلزهایی بپردازد که از نظر کیفی برای قسمتهای مختلف این نیروگاهها نظیر: لوله‌های فشار، پوشش سوخت و غیره مناسب باشد. فلزهای معمولی برای این نوع نیروگاهها مناسب نیستند، زیرا آنها خواص لازم برای تحمل شرایط موجود در نیروگاهها را ندارند. این خواص عبارتند از: حداقل جذب نوترون به ازاء سطح مقطع، حداقل جذب هیدروژن از خنک‌کننده مایع، مقاومت در برابر خوردگی و اکسیدگی در درجه حرارتهای بالا، قابلیت نرمی بسیار زیاد برای سادگی عملیات متالورژی و خواص قابل قبول برای انتقال حرارت. فلزهایی نظیر آلومینیوم، منیزیوم، بریلیوم و زیرکونیوم از فلزهایی هستند که دارای خاصیت جذب نوترونی قابل قبولند و می‌توانند در راکتورهای حرارتی مورد استفاده قرار گیرند (۱-۳). بین فلزهای یادشده خواص مکانیکی و مقاومت-خوردگی زیرکونیوم، در شرایط نیروگاههای هسته‌ای، بهتر از بقیه است و در این نیروگاهها بسیار مورد استفاده قرار می‌گیرد. باید در نظر داشت که مقاومت زیرکونیوم در مقابل خوردگی نسبت به ناخالصی‌های موجود در آن بسیار حساس است، اما این مقاومت را می‌توان با درست کردن آلیاژهای مناسب از فلزهایی مانند: کرم، قلع، مس و نیکل بطور قابل ملاحظه‌ای بهتر ساخت. زیرکالوی - ۴ (Zircaloy-4) یکی از این آلیاژهاست که در نیروگاههای هسته‌ای فشاری و جوشان (BWR، PWR) به‌عنوان پوشش ماده سوخت بدکار می‌رود. باید دانست که مقاومت خوردگی این آلیاژ در درجه حرارتهای بالا کاهش می‌یابد و در نتیجه آلیاژهای دیگری برای استفاده در نیروگاههای با درجه حرارت بالا درست شده است (۴-۶). در درجه حرارت نیروگاههایی که در حال کارند و با آب خنک می‌شوند (سانتگراد ۳۵۰-۳۰۰) عمر آلیاژهای زیرکونیوم به‌عنوان پوشش سوخت سه تا چهار سال و به‌عنوان لوله‌های فشار تا ۳۰ سال، در درجه حرارتهای ۳۰۰-۲۵۰ سانتیگراد، بیش‌بینی می‌شود.

اگر در اثر حادثه‌ای درجه حرارت پوشش سوخت بالا برود، فعل و انفعال پس آلیاژ ربر-کونیوم و ماده خنک‌کننده سریعتر می‌شود و سرعت اکسیداسیون بالا می‌رود. بدطور مثال منکی است در یک نیروگاه هسته‌ای اتفاقی برای مدار خنک‌کننده‌های اضطراری سسیم روی دهد و سد-دنیال آن ممکن است درجه حرارت پوشش سوخت به مدت چند ثانیه به مقدار بیک‌جود برسد (معمولاً بالاتر از ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد). بدطور کلی نتیجه چنین حادثه‌ای بدصورتیهای ربر نمایان می‌شود:

۱- تشکیل لایه اکسید سخت و شکننده، بدطوری که در لولدهای فشار ضخامت این لایه در حواص انتقال حرارت آلیاژ اثر می‌گذارد.

۲- حل شدن اکسیژن در شبکه کریستالی فلز که باعث تغییر خواص مکانیکی آن می‌شود. لایه اکسیدی، که در سطح زیرکونیوم تشکیل می‌شود، عامل بازدارنده‌ای در استعداده از آلیاژهای آن بدعنوان پوشش ماده سوخت در درجه حرارتهای بالا شمرده می‌شود. خواص مکانیکی زیرکونیوم علاوه بر اینکه نابعی است از عملیات منالورژیکی، که قبلاً بر روی آن انجام شده است، بدمقدار اکسیژنی که در شبکه آن حل شده نیز بستگی دارد. اثر مقدار اکسیژن حل شده در خواص مکانیکی زیرکونیوم در جدول شماره یک داده شده است (۱). در این مقاله سینتیک اکسیداسیون زیرکالیوی - ۴ در هوا و مقاومت آن در این محیط، در درجه حرارتهای بالاتر از ۴۵۰ سانتیگراد، مورد بررسی قرار گرفته است.

مقدار اکسیژن a/o	مقاومت کشش Psi	مقاومت نقطه (yield offset) psi	درصد افزایش طول در یک اینچ	سختی راکول A
۰	۲۹۰۰۰	۷۰۰۰	۳۲	۲۰
۰/۵	۳۹۰۰۰	۲۶۰۰۰	۱۶	۳۶
۱	۵۰۰۰۰	۳۴۰۰۰	۷	۴۶
۱/۵	۵۹۰۰۰	۴۲۰۰۰	۵	۵۲
۲	۷۰۰۰۰	۴۹۰۰۰	۴	۵۷
۲/۵	۸۱۰۰۰	۵۶۰۰۰	۳	۶۰

جدول ۱: تغییرات خواص مکانیکی زیرکونیوم در اثر اکسیژن

تئوری اکسیداسیون

مکانیزم اکسیداسیون یک فلز یا آلیاژ آن به تفصیل در مقاله‌های گوناگون علمی درج شده است (۷-۹). در اینجا خلاصه‌ای از چگونگی این مکانیزم بیان می‌شود.

در درجه حرارتهای بالا، عمل اکسیداسیون به صورت مراحل زیر انجام می‌گیرد (۱۰-۷).

- ۱- جذب شیمیایی
 - ۲- تجزید و انتقال الکترون توسط ملکول گاز
 - ۳- بوجود آمدن هسته (Nucleation) و رشد کریستال
 - ۴- دیفیوژن و انتقال کاتیونها، آنیونها و الکترونها در لایه اکسید
- تجربه نشان داده است که حاصل مراحل بالا بصورت اکسیداسیون در سه معادله سینتیک مختلف نمایان می‌شود.

اول - قانون لکاریمی

در این معادله A و B ضرایب ثابت بوده و K_1 ثابت لکاریمی نام دارد. t زمان اکسیداسیون و Δm عبارت از مقدار اکسیژن مصرف شده بدازه واحد سطح یا ضامب اکسید است.

$$\Delta m = K_1 \sqrt{t} + B \quad \text{دوم - قانون سهمی}$$

در این معادله C عدد ثابت و K_2 ثابت سهمی نام دارد.

$$\Delta m = K_3 t + D \quad \text{سوم - قانون خطی}$$

در این معادله D عدد ثابت و K_3 ثابت خطی نام دارد.

بنارد (۸) توضیح داده است که تصور یکی از انواع فوانین یادشده از مرحله شروع اکسیداسیون تا مرحله پایانی آن منطقی نیست. قانون لکاریمی معمولاً در درجه حرارت پای پایین یا در مراحل اولیه اکسیداسیون صادق است. در معادله های سهمی و خطی که توسط پیلینگ و بدروث (۹) پیشنهاد شده است، اولی نمایانگر تشکیل لایه اکسید غیر اسفنجی (non-porous) و دومی نمایانگر تشکیل لایه اکسید اسفنجی و غیرمخاطبی باشد که معمولاً در مرحله های کنترل شده بدوسیله پدیده دیفیوژن و درجه حرارت های بالا مشاهده می شود و بد علت ترک تدریجی و مرتب لایه، در اثر تنش های موجود در لایه اکسید، موجود می آید.

بر طبق مکانیزم قابل قبول در سطح آلیاژهای زیرکونیوم قبل از نقطه تبدیل (pre-transition) یک لایه اکسید زیرکونیوم شروع بد رشد کرده و اکسیژن توسط جاهای خالی آنیونی (Anion - Vacancies) لایه اکسید بد سطح فلز نفوذ می کند. قسمتی از این اکسیژن در سطح بین فلز و اکسید با فلز ترکیب و باعث رشد لایه اکسید شده و قسمتی در شبکه فلز حل می شود. ضریب دیفیوژن را معمولاً از حل معادله دیفیوژن فیک (Fick's Diffusion Equation) می توان بد دست آورد:

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2} \quad (1)$$

در این معادله C غلظت اکسیژن در شبکه فلز، t زمان، x فاصله و D عبارت از ضریب دیفیوژن (Diffusion Constant) اکسیژن در شبکه فلز است. اگر این معادله را برای یک جسم نیمه محدود (Semi-infinite)، با در نظر گرفتن شرایط اولیه و ثانوی، حل کنیم پاسخ آن بد صورت زیر خواهد بود:

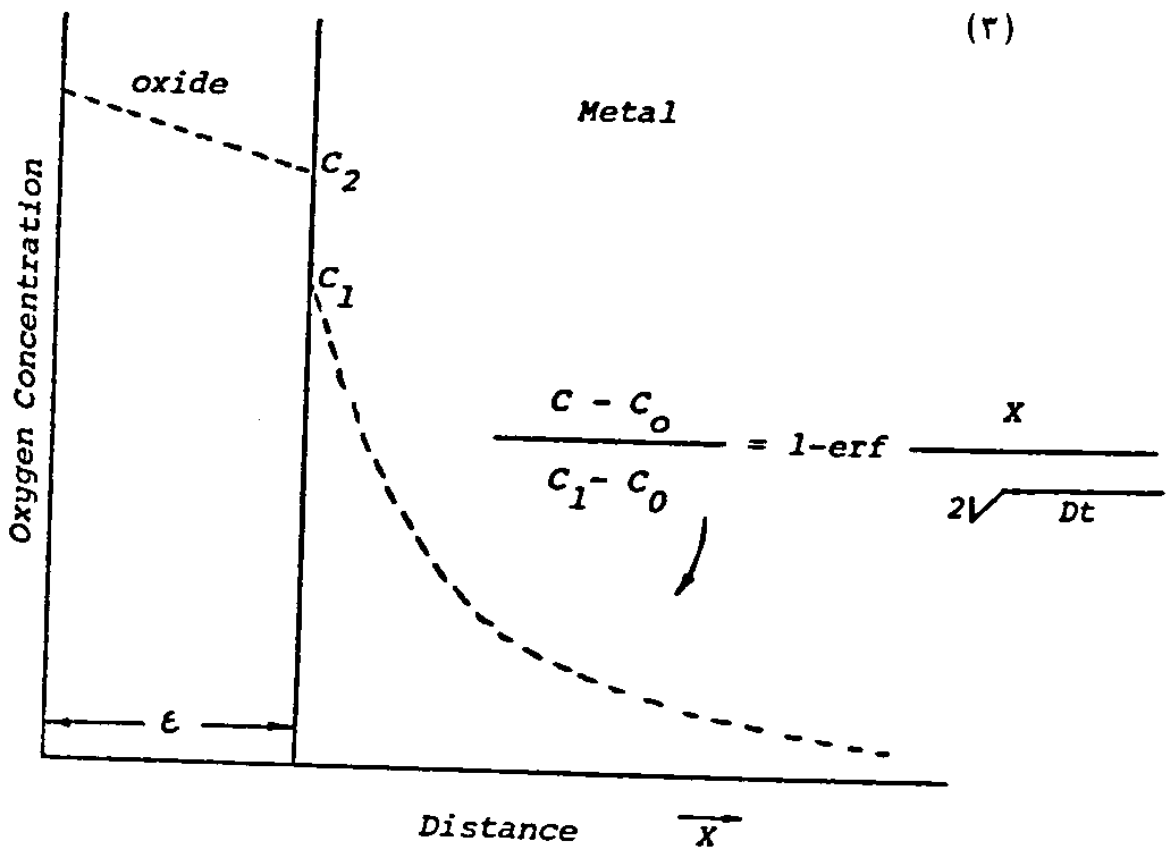
$$\frac{c - c_0}{c_1 - c_0} = 1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (2)$$

در این معادله c_0 عبارت از غلظت اولیه اکسیژن موجود در فلز، c_1 غلظت اکسیژن در سطح بین فلز و اکسید و t زمان است.

با رشد لایه اکسید، اکسیژن باید در فلز و هم در اکسید نفوذ کند (Diffusion) و در نتیجه معادله دیفیوژن باید بد طریقی اصلاح شود. این اصلاح برای اولین بار توسط واگنر (۱۱) پیشنهاد شد که مربوط به پدیده دیفیوژن در یک سیستم دوفازه است. این پیشنهاد در

شکل ۱ شرح داده شده است و براساس آن، مقدار اکسیژن جذب شده در واحد سطح در زمان dt عبارت است از:

$$\frac{d}{dt} (\Delta m) = -D \frac{(dc)}{dx} \text{ اکسید} \times x = (C_2 - C_1) \times \frac{d\varepsilon}{dt} - D \times \frac{(dc)}{dx} \times x \text{ فلز}$$



شکل ۱ : انکاره دیفیوژن در یک محیط دوفازه برای عمل اکسیداسیون

در این رابطه علائم ذکر شده بیانگر مفاهیم زیر است :

- ε : ضخامت اکسید
- اکسید : D ضریب دیفیوژن اکسیژن در فاز اکسید
- فلز : D ضریب دیفیوژن اکسیژن در فاز فلز
- c_1 و c_2 : بدترین غلظت اکسیژن در اکسید و فلز در سطح بین اکسید و فلز هستند ، با انتگرال گیری از رابطه (۳) و خلاصه کردن آن چنین نتیجه می شود :

$$\Delta m = K (اکسید) t^{3/2} + k (فلز) t^{3/2} = K t^{3/2} \quad (۴)$$

در این میان (اکسید) K و (فلز) K به ترتیب ضرایب ثابت رابطه سهمی برای رشد اکسید و حلالیت اکسیژن در فلزاند.

نتایج پیشین

۱- اکسیداسیون

در سال ۱۹۵۴ بل و مالت (۱۲) نشان دادند که سینتیک اکسیداسیون زیرکونیوم در درجه حرارت بین ۹۵۰ - ۳۵۰ سانتیگراد بدصورت رابطه‌ای از نوع درجه ۳ می‌باشد. پس از آن، در سال ۱۹۵۸، چارلز و همکارانش (۱۳) رابطه مشابهی بدست آوردند. تاثیر درصد وزنی اکسیژن در فلز در عمل اکسیداسیون و درجه حرارت ۸۰۰ نیز مورد بررسی قرار گرفته است (۱۴). نتایج بدست آمده نشان داده است که سرعت اکسیداسیون با بالا رفتن غلظت اولیه اکسیژن تا ۱۵ - ۱۲ درصد وزنی افزایش می‌یابد.

سینتیک اکسیداسیون در درجه حرارت ۸۰۰ و ۸۵۰ سانتیگراد در نمونه‌هایی که به‌طور مکانیکی پالایش شده بودند توسط اکرم و اسملتزر (۱۵) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این بررسی نشان داد که اکسیداسیون تا ۶ ساعت از قانون سهمی و بعد از قانون خطی پیروی می‌کند. طبق گزارش این پژوهشگران گذار (ترانسفورماسیون) از سینتیک سهمی به خطی، همراه با ایجاد یک لایه مرکب از لایه اسفنجی و لایه سخت و فشرده است. در گذار از سینتیک سهمی به خطی، این لایه تبدیل به اکسید اسفنجی می‌شود. اکسیداسیون زیرکونیوم در درجه حرارت‌های ۸۵۰ - ۶۰۰ سانتیگراد، تا مدت ۱۲۶ ساعت نیز، توسط دیوئین ولیر (۱۶) بررسی شده که نتیجه آن به وسیله رابطه زیر داده شده است:

$$(\Delta m)^n = Kt \quad (5)$$

در این رابطه n از ۲/۱۵ تا ۲/۵ تغییر می‌کند. K ثابت اکسیداسیون است که اگر به رابطه آرنیوس (Arrhenius) بسط داده شود مقدار انرژی محرکه (Activation Energy) عمل اکسیداسیون را، که مقدار ۳۰ کیلو کالری برمول است، بدست می‌دهد. ولورک و همکارانش (۱۷) با استفاده از روش‌های وزنی و حجمی نتیجه بررسی اکسیداسیون زیرکونیوم در اکسیژن و درجه حرارت ۸۵۰ سانتیگراد را بصورت معادله زیر گزارش می‌دهند:

$$\Delta m = 1.24 t^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

روزا و اسملتزر (۱۸) اکسیداسیون زیرکونیوم را در درجه حرارت ۹۵۰ سانتیگراد، یعنی بالاتر از نقطه تبدیل زیرکونیوم از مرحله آلفا به بتا (۸۶۲ سانتیگراد) و در فشار ۴۰۰ میلیمتر جیوه اکسیژن، مورد مطالعه قرار داده و نتیجه زیر را کسب می‌کنند:

$$\Delta m = A + 2.82 t^{\frac{1}{2}}$$

باید اشاره کرد که تاثیر فشار اکسیژن در سینتیک اکسیداسیون نیز توسط پژوهشگران بسیاری مورد بررسی قرار گرفته و بطور کلی چنین نتیجه‌گیری شده است که از فشار یک اتمسفر، تا چند میلی‌متر جیوه سینتیک اکسیداسیون مستقل از فشار اکسیژن می‌باشد (۲۴-۱۹ و ۱۷)، اما برای فشارهای پایین‌تر از یک میلی‌متر جیوه بطور قابل ملاحظه‌ای بستگی به فشار اکسیژن محیط دارد (۲۵).

۲- حل جامد

زیرکونیوم مقدار زیادی از گاز اکسیژن را در خود حل می‌کند. نتایج بررسی در ابعاد دو نوع از جاهای بین اتمی شبکه کریستالی زیرکونیوم، توسط دیور و فست (۲۶)، نشان می‌دهد که اکسیژن حل شده در جای بین اتمی هشت وجهی (Octahedral Site) که به موازات محور C شبکه هگزاگونال (Hexagonal) زیرکونیوم می‌باشد قرار دارد. همچنین نشان داده شده است که زیرکونیوم می‌تواند تا ۶۰ درصد اتمی اکسیژن را در خود حل کند بدون اینکه نشانی از اکسید دیده شود. بنابراین در یک عمل اکسیداسیون تعداد زیادی از اکسیژن مصرفی در شبکه فلز حل می‌شود. اسمیت (۲۷) بستگی حلالیت اکسیژن در زیرکونیوم را با درجه حرارت، پس از حل معادله اول فیک (Fick's First Law)، بگونه زیر نتیجه می‌گیرد:

$$\Delta m = 1/6 \times 10^6 \exp \frac{-24500}{RT} \quad (8)$$

در این رابطه Δm مقدار اکسیژن حل شده در فلز بر حسب میلی‌گرم بر سانتیمتر مربع، T درجه حرارت کلویین و R ثابت گازها است.

۳- تغییرات سختی

حلالیت اکسیژن در شبکه فلز باعث تغییر سختی فلز می‌شود که با روش اندازه‌گیری سختی خرد (Microhardness) تعیین می‌شود. با استفاده از این روش ضریب دیفیوژن اکسیژن در زیرکونیوم را نیز می‌توان بدست آورد. ترکو (۲۸) نشان داده است که سختی زیرکونیوم حتی نسبت به مقدار خیلی کم اکسیژن، تا ۲۵ درصد اتمی، حساس است. رابطه‌ای نیز بین عدد سختی توسط الماس هرمسی (Diamond Pyramid Hardness) و مقدار اکسیژن موجود در زیرکونیوم، توسط پژوهشگران (۲۹)، صورت زیر داده شده است:

$$DPN = 62 + 66.7 N_{\alpha-Zr} \quad (9)$$

در این رابطه DPN عدد سختی و $N_{\alpha-Zr}$ درصد اتمی اکسیژن در زیرکونیوم آلفا است. ولورک و همکارانش (۱۷) با فرض اینکه سختی زیرکونیوم متناسب با غلظت اکسیژن محلول است، رابطه زیر را بدست آورد:

$$H_x = H_0 + B (1 - \text{erf } Z/2 \sqrt{Dt}) \quad (10)$$

در این رابطه H_x و H_o به ترتیب عبارتند از: سختی فلز در فاصله x از یکی از لبه‌های فلز و سختی اولیه فلز، D ضریب دیفیوژن اکسیژن در فلز و B ضریب ثابتی است که مقدار آن پس از محاسبه برابر ۱۲۰۳ شده است.

روش کار

در این بررسی افزایش وزن نمونه‌ها پس از قرار گرفتن در محیط اکسیداسیون به مدت معین اندازه‌گیری می‌شود. نمونه‌های بکار رفته از ورقه‌های زیر کالوی-۴ که از شرکت "تکنیک اتم"، ساکلی، فرانسه با مشخصات مورد نیاز راکتورهای هسته‌ای خریداری شده بودند تهیه گردید. این نمونه‌ها برای ارزیابی مقدار آهن، کرم و قلع تجزیه شد که نتایج آن در جدول ۲ داده شده است:

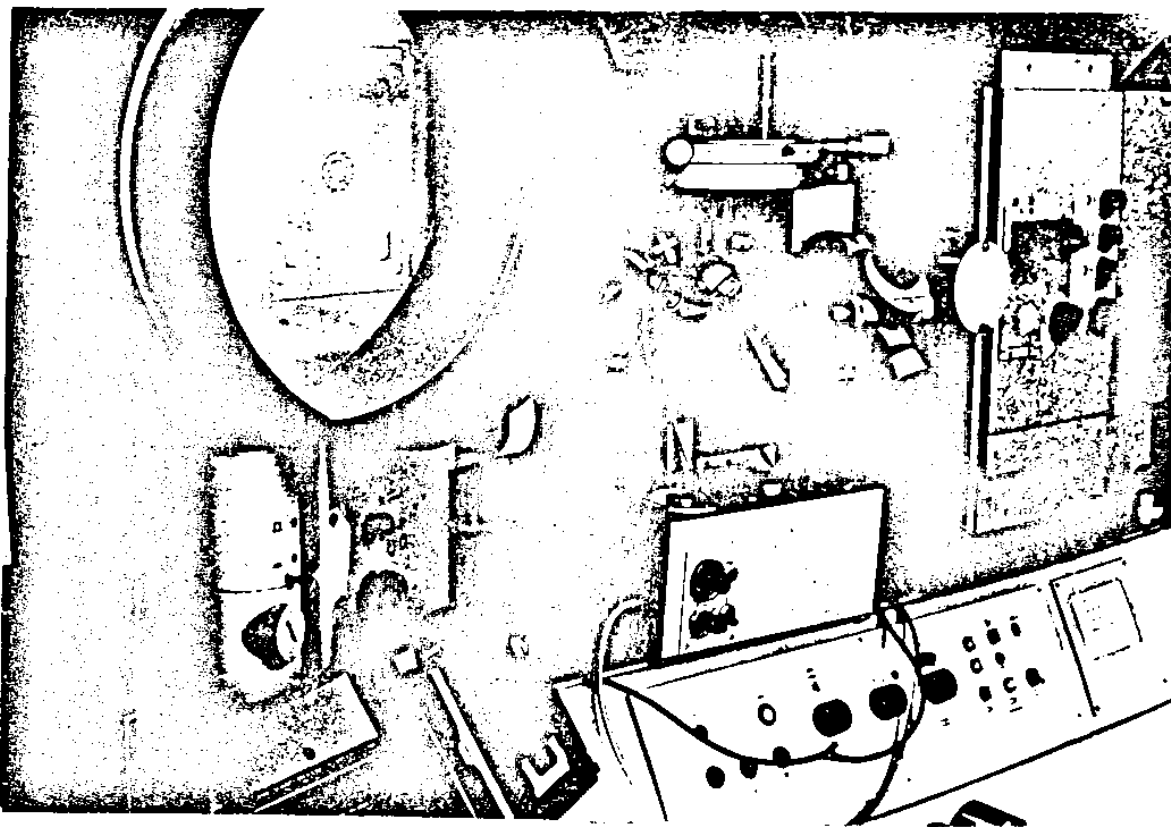
نمونه	قلع	آهن	کرم
زیرکالوی-۴	۱۴۱۰	۱۲۷	۱۱۰

جدول ۲: آنالیز زیرکالوی-۴ که در این آزمایش بکار رفته.

نمونه‌ها بصورت مکعب مستطیل تهیه شد و آماده‌سازی لازم که شرح مختصر آن در زیر آمده است، طوری در آنها صورت گرفته که پس از تکمیل دارای سطح کلی ۱۳ سانتیمتر مربع، قبل از شروع آزمایش، باشند. این نمونه‌ها، ابتدا، با کاغذ کاربورد نرم شده (Lubricated) با دانه بندیهای از ۲۳۰-۸۰۰ پالیش می‌شوند. پالیش نهایی توسط پارچه نرمی، که بوسیله افشان الماس از دانه‌های به قطر شش تا یک میکرون پوشیده شده‌اند، انجام می‌گیرد. این نمونه‌ها سپس به ترتیب توسط آب، الکل و استن شسته می‌شوند تا احتمال آلودگی به گریس و چربی از بین برود. و بالاخره نمونه‌ها در درجه حرارت ۷۰۰ سانتیگراد در خلاء انیل می‌گردند. این عمل به خاطر از بین بردن آلودگی از گازهای داخل نمونه و عیب‌هایی که احتمالاً ممکن است، در اثر کار سرد در نمونه، بوجود آمده باشد صورت می‌گیرد. نمونه‌هایی که بدین ترتیب آماده می‌شوند در داخل محفظه‌ای از کوارتز، که خود در داخل کوره است، قرار داده می‌شوند. در این عمل سعی بر آن شده است که نمونه، از نظر توزیع درجه حرارت، در ناحیه یونیفرم کوره قرار گرفته باشد. درجه حرارت خود نمونه‌ها توسط ترموکوپلی، که در یک طرف به نمونه و در طرف دیگر به دستگاه ثبت (Data Logger) وصل شده، اندازه‌گیری و ثبت می‌گردد. پس از اتمام مرحله اکسیداسیون، نمونه‌ها در هوا تا درجه حرارت محیط سرد می‌شوند سپس وزن آنها با ترازوی خیلی حساس، با دقت ۰٫۱ میلی‌گرم، اندازه‌گیری شده و اختلاف آن با وزن نمونه قبل از آزمایش افزایش وزن آن را نشان می‌دهد. متالوگرافی نمونه‌ها قبل و پس از انجام آزمایش توسط میکروسکپ اپتیک لایتز (Leitz) صورت می‌گیرد (شکل ۲). نتایج بدست آمده نیز با میکروسکپ اسکینینگ (Scanning) مورد بررسی دقیق و مفصل قرار می‌گیرد.

اندازه‌گیری سختی نمونه‌ها، پس از اتمام مرحله بالا، بصورت زیر انجام می‌گیرد. ابتدا لایه اکسید نمونه با عمل پالیش از بین برده و سپس در درجه حرارت محیط به مدت ۲۰ تا ۴۵ ثانیه بدین ترتیب در محلول‌های مخصوص "اچ" می‌شود:

- ۱- محلول ۵ درصد اسید هیدروفلوریک ، ۴۵ درصد اسید نیتریک و بقیه آب خالص
 - ۲- محلول یک درصد اسید هیدروفلوریک ، ۴۹ درصد اسید نیتریک و بقیه آب خالص
- اندازه‌گیری سختی خرد توسط دستگاه لایتز (Leitz) ، که دارای ایندنتور الماس هرمی شکل (Diamond Pyramid Indentor) با زاویه راس ۱۳۶ درجه می‌باشد ، تحت نیروی ۲۵ گرم صورت می‌گیرد .

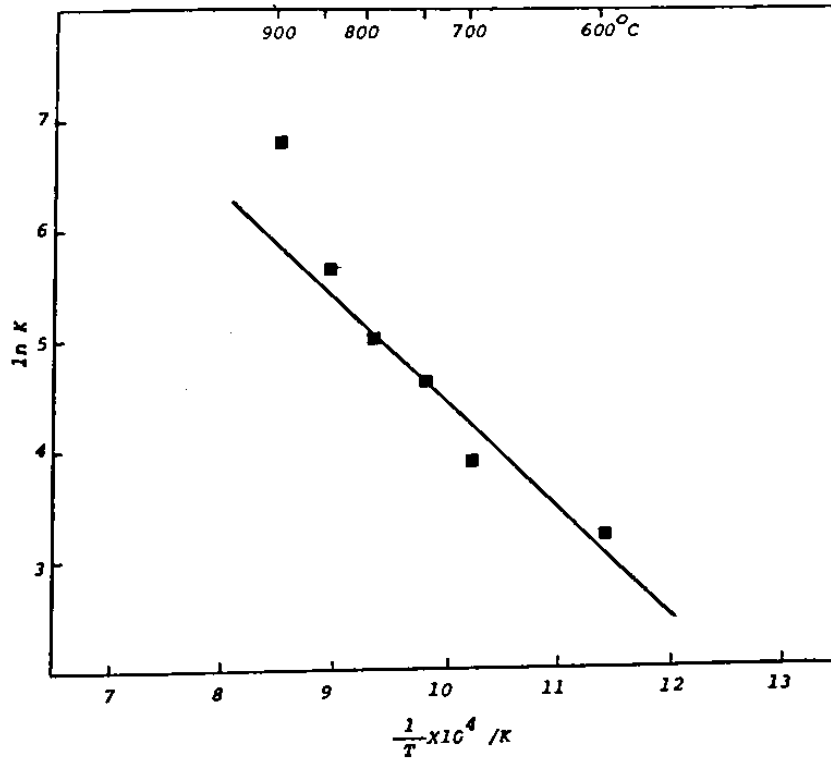


شکل ۲ : میکروسکوپ اپتیک

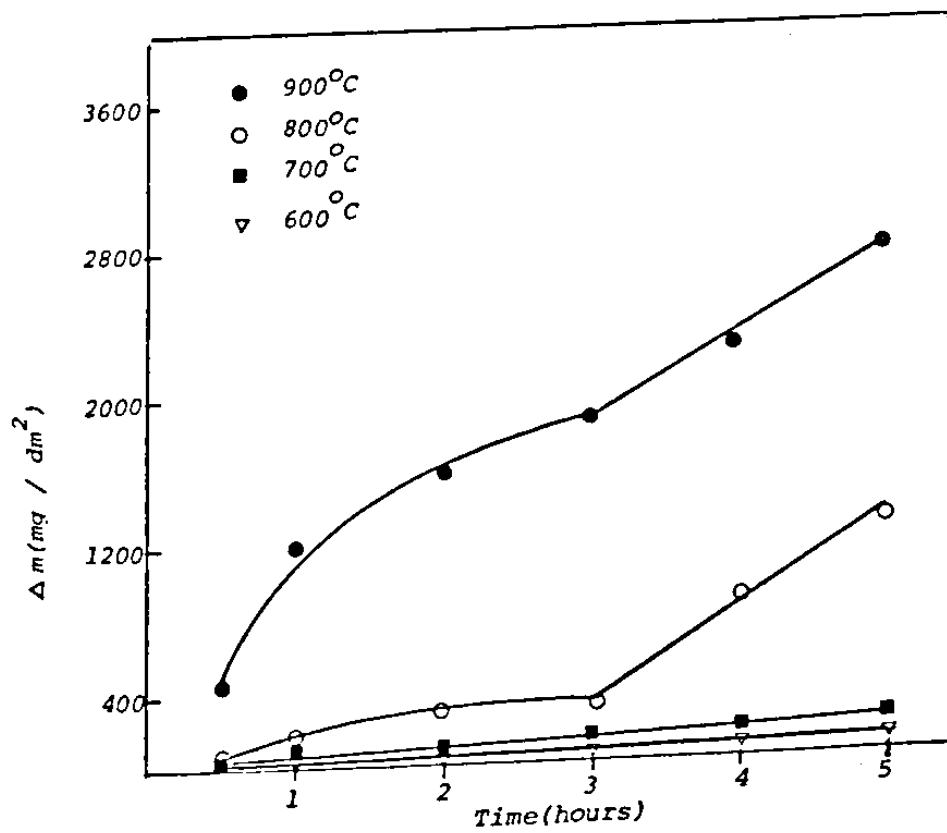
یافته ها و بررسی آنها

- ۱- یافته‌ها
- افزایش وزن نمونه‌ها که در حرارت ۹۰۰ - ۴۸۰ درجه سانتیگراد به صورت ایزوترم ، در محیط هوا و فشار یک اتمسفر ، تحت شرایط اکسیداسیون قرار گرفته بودند در شکل ۳ در محورهای افزایش وزن و زمان رسم شده است .
- ضریب اکسیداسیون در شرایط آزمایش ، با استفاده از رابطه افزایش وزن برحسب زمان ، محاسبه و نتایج در جدول ۳ داده شده است . مقدارهای بدست آمده برای یک ساعت اکسیداسیون نمونه‌ها ، در محورهای لگاریتم ضریب اکسیداسیون (LnK) ، برحسب تابعی از عکس درجه حرارت (T) در شکل ۴ رسم شده است .
- افزایش وزن نمونه‌ها که در شکل ۳ نشان داده شده در شکل ۵ نیز در محورهای لگاریتمی دیده می‌شود . این منحنی‌ها برای محاسبه مقدار n در رابطه زیر بکار برده شده‌اند :

$$\log \Delta m = \log k + n \log t \quad (11)$$



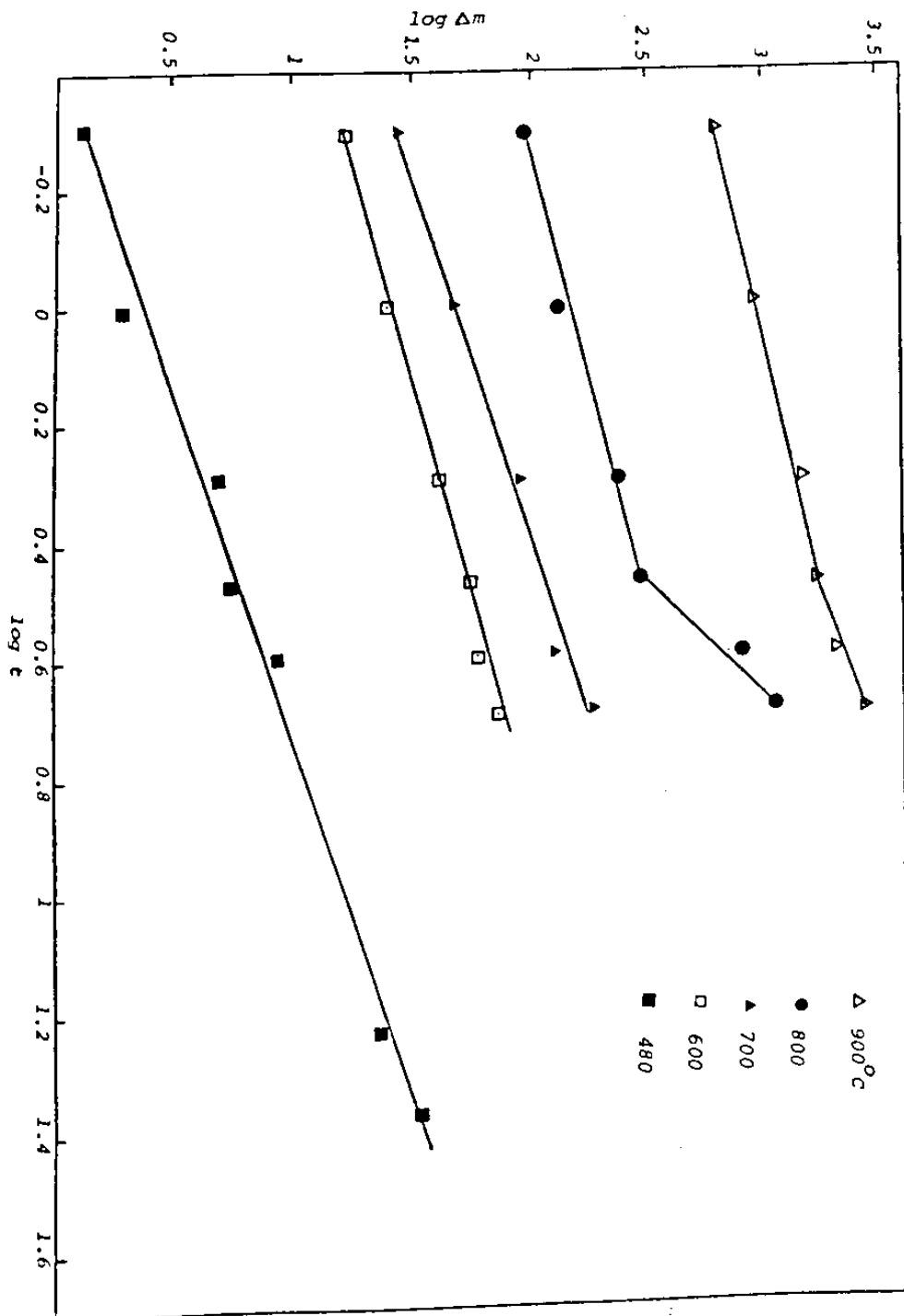
شکل ۳ : افزایش وزن نمونه‌ها بر حسب تابعی از زمان



شکل ۴ : منحنی آرسنیوس ثابت اکسیداسیون برای یک ساعت اکسیداسیون

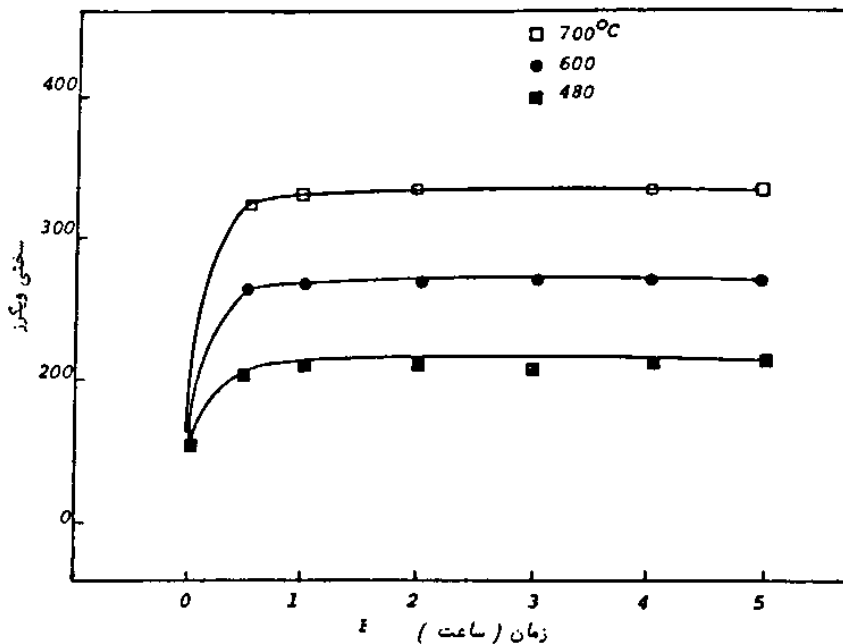
درجه حرارت اکسیداسیون EXPOSURE TEMPERATURE °C	K, mg/dm ² .(hr.) ⁿ زمان اکسیداسیون (ساعت)					
	1/2	1	2	3	4	5
480	2.4	2.042	2.78	2.24	2.82	2.48
600	29.14	25.31	25.57	27.00	23.62	25.37
700	51.77	47.72	55.51	43.99	44.74	57.35
750	-	101.02	-	-	-	-
800	162.38	153.84	163.71	155.01	222.81	اکسیداسیون خطی 246.05
850	-	278.28	-	-	-	-
900	927.86	912.50	1096.57	971.73	550.00	اکسیداسیون خطی 556.04

جدول ۳ : ضرایب اکسیداسیون در درجه حرارتهای مختلف



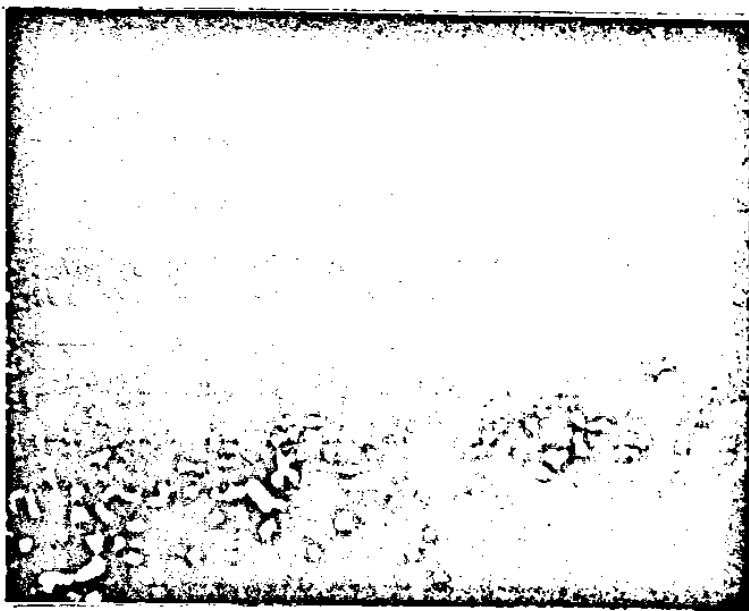
شکل ۵: تغییرات افزایش وزن نمونه‌ها در محورهای لگاریتمی

مقدار n معین کننده قانون اکسیداسیون است. پس از اندازه‌گیری افزایش وزن سختی خورد در سطح بدون اکسید اندازه‌گیری می‌شود. نتایج بدست آمده در شکل ۶ در محورهای سختی ویکرز H_V (Vickers Hardness) بازاء متغیر زمان اکسیداسیون رسم شده است.

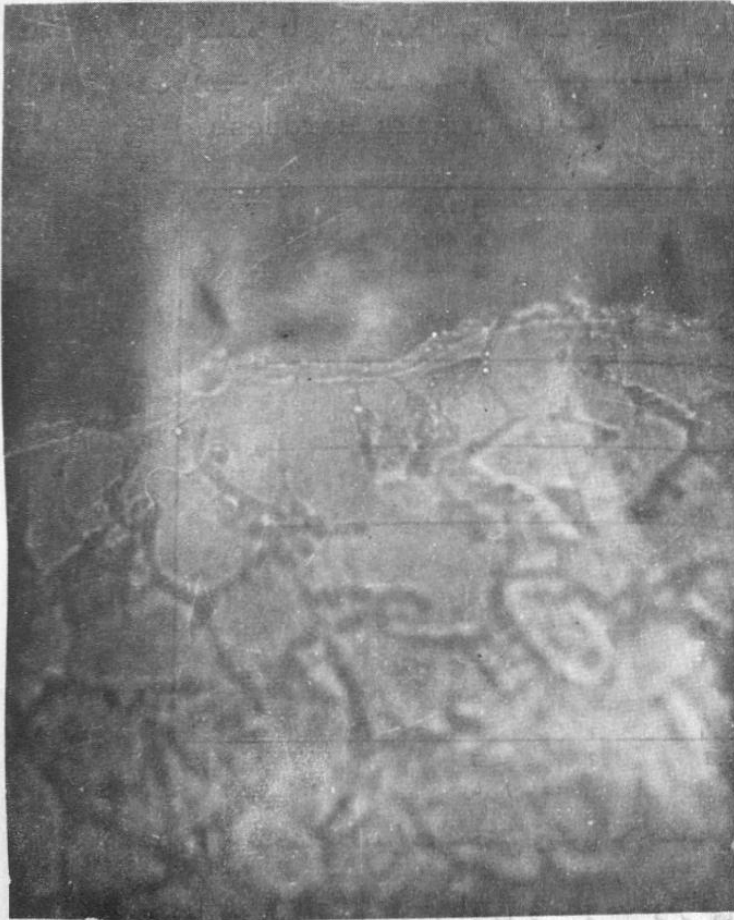


شکل ۶: منحنی تغییرات سختی ویکرز بر حسب زمان اکسیداسیون

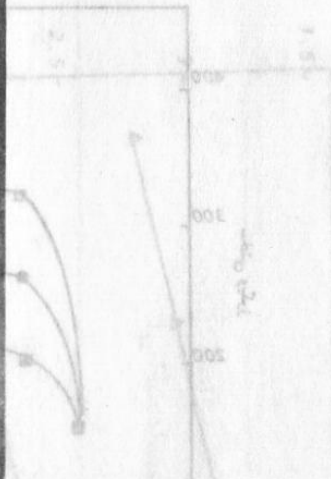
سطح نمونه‌ها پس از اتمام هر آزمایش از نظر متالوگرافی بررسی می‌شود و سطح مقطع این نمونه‌ها نیز مورد مطالعه قرار می‌گیرد. دو نمونه از تصویرهای سطح مقطع نمونه‌هایی که در شرایط ۷۰۰ و ۹۰۰ درجه سانتیگراد و به مدت یک ساعت تحت آزمایش بوده‌اند، به ترتیب در شکل‌های ۷ و ۸ نشان داده شده‌اند.



شکل ۷: متالوگرافی سطح مقطع نمونه‌ای که در ۷۰۰ درجه سانتیگراد به مدت یک ساعت در شرایط اکسیداسیون بوده است. (بزرگنمایی - ۲۲۰)



درجه سانتیگراد به مدت یک ساعت اکسید شده است (بزرگنمایی ۵۵۰)



شکل ۸: سطح مقطع نمونه‌ای که در ۹۰۰ درجه سانتیگراد به مدت یک ساعت اکسید شده است (بزرگنمایی ۵۵۰)

تصویر سطح اکسید نمونه‌ای که در میکروسکپ اسکنینگ مورد مطالعه قرار گرفته، در شکل ۹ نشان داده شده است. تصویر شکل ۹ در مورد نمونه‌ای است که در حرارت ۹۰۰ درجه سانتیگراد به مدت یک ساعت در شرایط اکسیداسیون قرار گرفته است. شکل ۱۰ نیز تصویر گوشه‌ای این نمونه را نشان می‌دهد.

۲- بررسی یافته‌ها

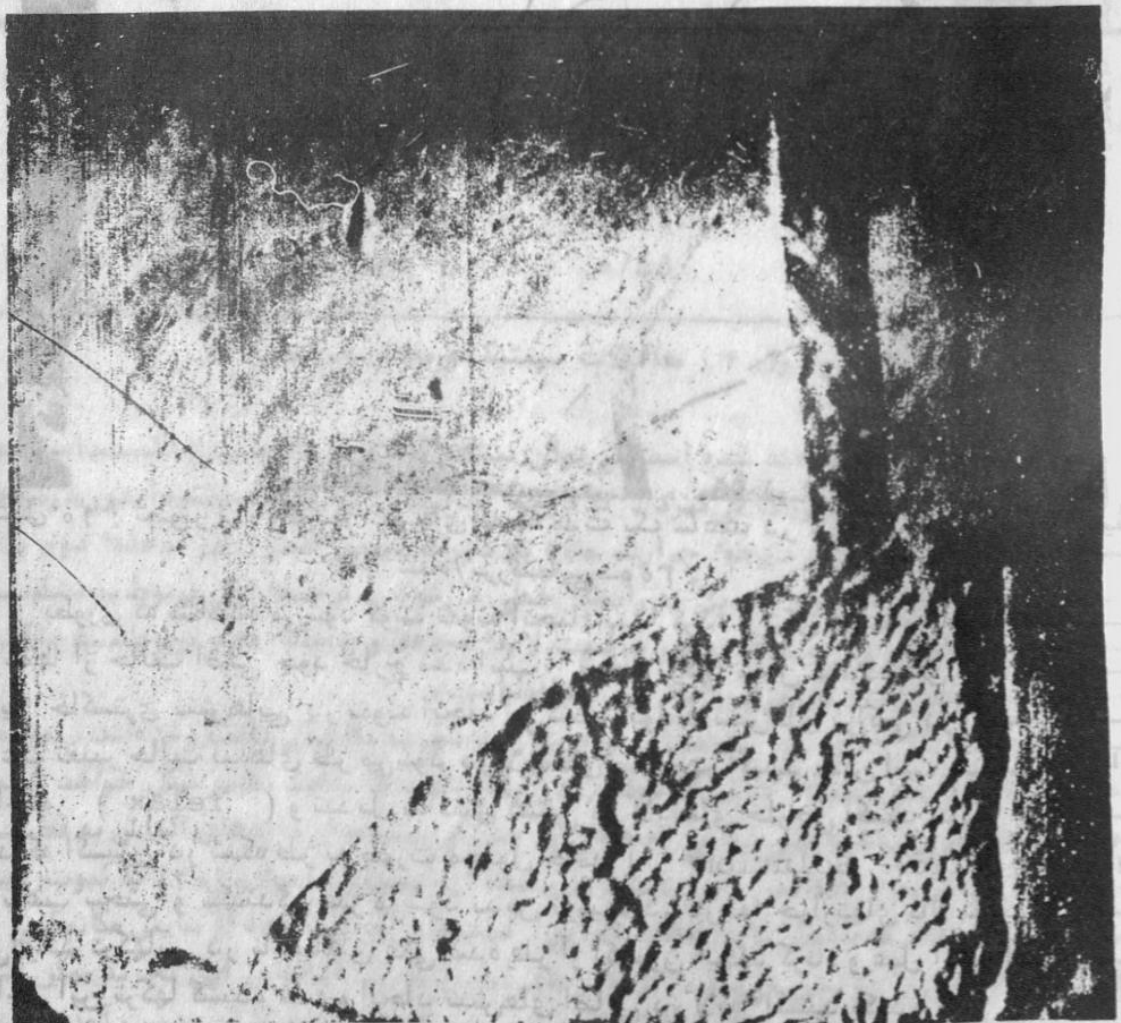
حاصل فعل و انفعال اکسیداسیون زیرکالوی -۴ عبارت از رشد لایه اکسید در سطح فلز و حل شدن همزمان مقداری از اکسیژن در شبکه فلز است. بررسی سطح نمونه‌های مورد آزمایش، پس از عمل اکسیداسیون در حرارت‌های مختلف و فشار یک اتمسفر، بیان‌کننده بروز دو نوع سینتیک در سطح نمونه است. در حرارت‌های ۴۸۰-۷۰۰ درجه سانتیگراد و برای نمونه‌هایی که تا پنج ساعت تحت شرایط اکسیداسیون بوده‌اند اکسیدی به رنگ خاکستری تیره در سطح نمونه تشکیل می‌شود. این لایه یکنواخت بوده و به شدت به سطح فلز چسبیده بطوری که هسته فلز را محافظت می‌کند و نشانه‌هایی از ترک در این لایه دیده نمی‌شود. در نمونه‌هایی که در درجه حرارت‌های ۸۰۰ و ۹۰۰ سانتیگراد نیز در شرایط اکسیداسیون بوده‌اند اکسید خاکستری تیره بوجود می‌آید به شرطی که فقط تا سه ساعت در آن شرایط باشند.

ادامه اکسیداسیون در این حرارت‌ها، برای بیش از سه ساعت، نوع پیدایش لایه اکسید را معبر می‌دهد. در این حالت لایه اسفنجی خیلی ضخیمی به رنگ سفید، بطور غیر یکنواخت، سطح نمونه را می‌پوشاند. شکل ۷ سطح مقطع نمونه‌ای را که در ۷۰۰ درجه سانتیگراد اکسید شده

است نشان می‌دهد. بطوری که ملاحظه می‌شود لایه اکسید فقط سطح نمونه را پوشانده و اثری از خوردگی در مرز دانه یا خود دانه‌ها به چشم نمی‌خورد. از طرف دیگر سطح مقطع "اچ" شده نمونه‌هایی که در ۸۰۰ و ۹۰۰ درجه سانتیگراد اکسید شده‌اند بطور قابل ملاحظه‌ای در مرز دانه‌ها خوردگی نشان می‌دهند (شکل ۸). این تصویر همچنین نشان می‌دهد که سطح بین اکسید و فلز، یکنواخت نبوده و خوردگی در خود دانه‌ها نیز دیده می‌شود.

تجزیه لایه اکسید خاکستری نشان می‌دهد که این اکسید یک ترکیب غیر استوکیومتری به صورت ZrO_{2-s} می‌باشد که اگر مدت اکسیداسیون طولانی شود مقدار s به سمت صفر میل کرده و اکسید خاکستری بدون تغییر فرم دانه‌بندی، تبدیل به اکسید سفید ZrO_2 می‌شود (ZrO_2 و ZrO_{2-s} هر دو دارای ساختمان کریستالی مونوکلینیک هستند). زمان لازم برای اینکه مقدار s به سمت صفر میل کند بستگی به درجه حرارت اکسیداسیون دارد. هر چه درجه حرارت بالا باشد زمان لازم کمتر است.

در حرارت ۹۰۰ درجه سانتیگراد لکه‌های سفید پس از مدت ۳۰ دقیقه در اکسید ZrO_{2-s} ظاهر می‌شوند. لایه اکسید تشکیل شده در این درجه حرارت پس از یک ساعت به صورت پوسته در می‌آید. مطالعه متالوگرافی در این حالت نشان می‌دهد که لایه اکسید زیر این پوسته دارای ترکهای مویی می‌باشد که به وضوح در شکل ۹ دیده می‌شود.



شکل ۹: سطح اکسید نمونه‌ای که در ۹۰۰ درجه سانتیگراد به مدت یک ساعت در محیط اکسیداسیون قرار داشته است (بزرگنمایی ۱۰۰۰)

در اطراف لبه‌های این نمونه‌ها لکه‌های سفید ZrO_2 دیده شده است در حالی که در حرارت ۸۰۰ درجه سانتیگراد این لکه‌ها ۱٫۵ ساعت پس از اکسیداسیون نمایان می‌شوند. در سطح نمونه‌هایی که یک ساعت در ۹۰۰ درجه سانتیگراد قرار داشته‌اند ترک‌هایی به موازات هم ایجاد شده است که در شکل ۱۰ دیده می‌شود.



شکل ۱۰ : تصویر لبه و گوشه نمونه‌ای که به مدت یک ساعت در ۹۰۰ درجه سانتیگراد اکسیده شده (بزرگنمایی - ۳۰۰)

بطوری که مشاهده می‌شود گوشه نمونه انحنا پیدا کرده و شکل نمونه در اطراف لبه‌ها و گوشه‌ها از حالت اصلی خود خارج شده است. وجود ترک‌ها نشان دهنده این است که تشکیل لایه خاکستری تنش‌هایی در نمونه ایجاد می‌کند. تولید تنش‌های تراکمی در اکسید فلز که باعث تغییر حالت لبه‌های فلز می‌شود در لایه‌های ضخیم‌تر اکسید ممکن است خود را آزاد ساخته (relax) و تبدیل به تنش کششی در لایه‌های خارجی اکسید شود. قبل از اشاره شد که اکسیژن در شبکه فلز به صورت محلول جامد (Solid - Solution) درمی‌آید و باعث سختی و شکنندگی فلز می‌شود بدین ترتیب در درجه حرارت‌های بالا تغییر شکل فلز می‌تواند ترک‌هایی در ناحیه‌های غنی شده فلز از اکسیژن ایجاد کرده و عمل اکسیداسیون به داخل این ترک‌ها کشیده شده و ایجاد تنش‌های اضافی در لایه اکسید بکند.

منحنی‌های افزایش وزن بر حسب زمان اکسیداسیون شکل ۳ نشان می‌دهد که سینتیک اکسیداسیون تا حرارت ۷۰۰ درجه سانتیگراد و تا ۵ ساعت از قانون لگاریتمی پیروی می‌کند.

در حرارت ۸۰۰ درجه سانتیگراد و تا سه ساعت اکسیداسیون به صورت لگاریتمی بوده و سپس از قانون خطی پیروی می‌کند. تبدیل قانون لگاریتمی به خطی مطابق با شروع تشکیل ترکیب دی‌اکسید زیرکونیوم (ZrO_2) در سطح نمونه است. در ۹۰۰ درجه سانتیگراد سینتیک اکسیداسیون در بعد از نقطه تبدیل، مشابه با سینتیک آن در ۸۰۰ درجه سانتیگراد می‌باشد، اما قبل از آن تقریباً از قانون سهمی پیروی می‌کند. این نتیجه به وضوح از شیب منحنی‌های شکل ۳ مشخص است. شیب این منحنی‌ها مشخص کننده نوع سینتیک اکسیداسیون در مراحل کار است. این شیب در معادله ۱۱ توسط حرف n مشخص شده است. بر همین اساس شیب خط ۹۰۰ درجه معادل ۰/۵۵ است که با قرار دادن آن در معادله ۱۱ سینتیک اکسیداسیون به صورت سهمی مشخص می‌شود. بنابراین طبق مبحث ۲ اکسیداسیون در ۹۰۰ درجه سانتیگراد روندی است که توسط پدیده دیفیوژن کنترل می‌شود، یعنی یونهای اکسیژن از لایه اکسید به سطح بین اکسید و فلز نفوذ کرده و در آنجا با فلز ترکیب می‌گردد. مقدار n که از رابطه ۱۱ و منحنی‌های شکل ۵ محاسبه شده است در جدول ۴ همراه با معادلات خوردگی زیرکالوی - ۴ در شرایط یک اتمسفر فشار هوا داده شده است.

درجه حرارت اکسیداسیون سانتیگراد	n	معادله سینتیک
۴۸۰	۰/۸۸	$\Delta m = 0.39 + 0.88 \log t$
۶۰۰	۰/۷۱	$\Delta m = 1.41 + 0.71 \log t$
۷۰۰	۰/۷۹	$\Delta m = 1.70 + 0.79 \log t$
۸۰۰	۰/۶۴۹	$\Delta m = 2.20 + 0.65 \log t$
۹۰۰	۰/۵۵	$\Delta m = 2.99 + 0.55 \log t$

جدول ۴: معادلات سینتیک و مقدار ضریب n

بنا بر آنچه که تا کنون گفته شده است می‌توان نتیجه گرفت که مکانیزم اکسیداسیون زیرکالوی - ۴ در دو مرحله صورت می‌گیرد. تا درجه حرارت ۹۰۰ سرعت اکسیداسیون در مراحل اولیه به صورت لگاریتمی و در درجه حرارت ۹۰۰ به صورت سهمی است. در مرحله دوم پس از مدت زمان کافی این مکانیزم تبدیل به رابطه خطی می‌شود. مرحله اول مربوط به تشکیل لایه اکسید خاکستری تیره است که معرف خاصیت لایه محافظ و مرحله دوم مربوط به تشکیل اکسید سفید اسفنجی است که معرف لایه غیر محافظ است. همانطور که قبلاً اشاره شد نمونه‌های مورد نیاز به صورت مکانیکی پالیش شده‌اند. مسلمان پالیش مکانیکی تا عمق نسبتاً قابل ملاحظه‌ای در سطح نمونه‌ها باعث تغییر شکل خواهد شد. چنین تغییر شکل‌هایی توسط پالیش نهایی که همان پارچه نم پوشیده از دانه‌های الماس به قطر یک میکرون است از بین رفته‌اند. این مسئله به وسیله آزمایش‌های ساموئل (۳۰) به ثبوت رسیده است. وی نشان داد که پالیش با دانه‌های الماس، عیب‌های بوجود آمده از سایش مکانیکی در فولادهای زنک را از بین می‌برد. در هر حال نتایج بدست آمده در این تجربه ممکن است با نتایجی که از نمونه‌های تحت پالیش الکتروشیمیایی توسط سایر پژوهشگران بدست آمده است مطابقت نکند. این نمونه‌ها با سرعت کمتری اکسید می‌شوند (۲۰).

ضرایب اکسیداسیون (K) در درجه حرارت‌های مختلف که به صورت رابطه آرینیوس در منحنی شکل ۴ رسم شده است نشان می‌دهد که نتایج بخوبی با این رابطه مطابقت می‌کنند. نقطه مربوط به ۹۰۰ درجه سانتیگراد بطور قابل ملاحظه‌ای بالاتر از این خط است که مبین سینتیک اکسیداسیون به صورت غیر لگاریتمی است. بهترین خط راستی که مختصات تمام نقاط در آن صدق می‌کند و با استفاده از روش (Least Mean Square) محاسبه شده است به صورت رابطه زیر بیان می‌شود:

$$\log K = - \frac{9600}{T} + 13.97 \quad (12)$$

و رابطه آرینیوس با استفاده از معادله فوق به صورت زیر در می‌آید:

$$K = 11 \times 10^5 \exp - \frac{79800}{RT} \quad (13)$$

رابطه (۱۳) نشان می‌دهد که انرژی محرکه سینتیک اکسیداسیون زیرکالوی -۴ در هوا برابر ۷۹۸۰۰ ژول بر گرم بر کلوین است. این مقدار ۱/۶۶ برابر از نیروی محرکه‌ای که توسط هیوسی و اسملتزر (۲۰) و همچنین گلبرنسن و اندرو (۳۱) در مورد اکسیداسیون زیرکونیوم در اکسیژن خالص بدست آورده‌اند کمتر است، هر چند که معقول بنظر نمی‌رسد که این نتایج را با نتایج مربوط به اکسیداسیون زیرکونیوم در اکسیژن خالص مقایسه کرد [وجود نیتروژن در محیط باعث افزایش سرعت خوردگی زیرکونیوم می‌شود (۳۲ و ۳۳)]، اما شاید بتواند مقایسه‌ای بی‌سبب زیرکونیوم و آلایز آن باشد. در هر حال بحث در این مسئله به پژوهشگران واگذار می‌شود. اندازه‌گیری سختی خردی نمونه‌ها، قبل و بعد از مرحله اکسیداسیون، نشان می‌دهد که پس از اکسیداسیون فلز نرمی خود را از دست داده است. این نتیجه نشان می‌دهد که اکسیژن به مقدار زیادی در فلز حل شده است. بطوری که در شکل ۶ مشهود است سختی فلز درست در زیر لایه اکسید، پس از نیم ساعت از شروع آزمایش، افزایش یافته و سپس ثابت می‌ماند یعنی در حرارت‌های بین ۷۰۰-۴۸۰ درجه سانتیگراد حل جامد اکسیژن در سطح زیر لایه اکسید پس از نیم ساعت به حالت اشباع خود می‌رسد. نتایج بالا در مورد مراحل که در حرارت ۸۰۰-۹۰۰ درجه سانتیگراد صورت گرفته مشاهده نمی‌شود. بررسی نمونه‌ها در این شرایط نتایج پراکنده‌ای بدست داده است. این نتیجه مغایر احتمالاً "مربوط به وجود لکه‌های ZrO_2 در سطح فلز می‌باشد که خود از دو حال خارج نیست:

الف - سطح فلز بطور کامل از لایه اکسید پاک نشده

ب - ترکهای ناشی از تنش اکسید باعث نفوذ لکه‌های بالا به این ترکها شده و در نتیجه باعث خطا در اندازه‌گیری سختی شده است.

تشکر

پژوهشگران مقاله از آقای مسعود فرمی‌پنی فراهانی که در تهیه نمونه‌ها و آماده‌سازی آزمایشگاهها با کمال صمیمیت همکاری داشته‌اند تشکر و قدردانی می‌نمایند.

References

فهرست منابع و مأخذ

- 1) Charlso. Smith, "Nuclear Reactor Materials", 1967, Addison wesley Publishing company.
- 2) Glasston and A. Sesonske "Nuclear Reactor Engineering", 1962, D. Van Nostrand compnay Inc., princeton.
- 3) L.H. Keys, G. Johanson and A.S. Malin, J. Nuclear Materials 1976, (59), 137.
- 4) S. Kass, ASTM Special technical publication, 1964, 368,P.3.
- 5) H.H. Kelpfer, specific Zirconium Alloy Design program-summary report GEAP-4505, General Electric company, 1964.
- 6) A.B. Johnson. Jr., "Corrosion and Failure Characteristics of Zirconium Alloys in high pressure steam in Temperature Range 400 to 500 C., ASTM Special Technical publication 1969, 458, P. 271
- 7) W.H. Ailor, "Hand-book on corrosion testing and Evaluation" 1971 John Wiley & sons, Inc., London.
- 8) J. Benard. Metall. Rev., 1964. (9), 473.
- 9) N.B. Pilling and R.E. Bedworth, J. Inst. Metals, 1923, (29), 534.
- 10) Herbert H. Uhlig, "Corrosion Handbook", 1948, John Wiley & sons Inc. London.
- 11) C. Wagner, "Diffusion in solids, Liquids, Gases", 1952, Academic Press, New York.
- 12) J. Belle and M.W. Mallett, J. Electrochem. Soc. 1954, (101), 339.
- 13) R.G. Charles, S. Barnartt and E.A. ulbransen. Trans. AIME, 1958, (212), 101
- 14) K. Osthagen and P. Kofstad, J. Electrochem. Soc., 1962, (109) 204
- 15) K.H. Akram and W.W. Smeltzer, can. Met. quart., 1962, (1), 41
- 16) J. Debuigne and P. Lehr, Rev, Met, 1963, (60), 911
- 17) G.R. Wallwork, W.W. Smeltzer and R.J. Rosa. Acta Metallurgica, 1964, (12), 409
- 18) C.J. Rosa and W.W. Smeltzer, Acta Met., 1965, (13), 55
- 19) D.H. Bradhurst, J.E. Draley and C.J. Van Drummen, J. Electrochem Soc., 1965, (112), 1171
- 20) R.J. Hussey and W.W. Smeltzer, J, Electrochem. Soc, 1964,(111), 564
- 21) H.A. Porte, J.G. Schmizlein. R.C. Vogel and D.F. Fischer, J. Electrochem. Soc., 1960, (107), 506
- 22) T.L Mackay, Trans. Met. Soc. AIME, 1963, (227), 1184
- 23) R.E. Westerman, J.Electrochem. Soc., 1964, (111), 140
- 24) J.P. Pemsler, J.Electrochem. Soc., 1965, (112), 477
- 25) J. Levitan, J.E. Draley and C.J. VanDrunen, J. Electrochem. Soc. 1967, (114), 1086

- 26) J.H. Deboer and J.D. Fast. Rec. Trav. Chim 1940, (59), 161
- 27) T. Smith, J. Electrochem. Soc., 1965, (112), 39
- 28) R.M. Treco, J. Metals, 1953, (5), 344
- 29) J.J. Kearns and J.N. Chirigos, Westinghouse (U.S.A.) report WAPDTM - 306, 1962
- 30) L.E. Samuels, J. Inst. Metals; 1956-57, (85), 51
- 31) E.A. Gulbransen and K.F. Andrew, J. Metals, 1957, (9), 394
- 32) D.E. Thomas, Proceedings of the united nations International conference on peaceful uses of atomic Energy, Geneva, 1955, Vol. 9, 407-413.
- 33) R.S. Ambartsumyan, A.A. Kiselev, R.V. Grebennikov, V.A. Myshkin, L.J. Tsuprun and A.F. Nikulina, "Proceedings of the second united Nations International Conference on the peaceful uses of Atomic Energy"; 1958, (5), 12-33

ABSTRACT

The oxidation kinetics of zircaloy-4 were determined in the temperature range 480-900°C in air at atmospheric pressure using the conventional weight-gain measurements. The kinetics followed the logarithmic rate law in the temperature range 480-800°C and the parabolic rate law at 900°C. Arrhenius plots for one hour exposures were found to best fit the equation:

$$K = 11 \times 10^5 \exp - \frac{79800}{RT}$$

The variation of ductility due to isothermal solution of oxygen in metal were also determined. The ductility decreased upon the solution of oxygen in the metal lattice.