



بررسی ساختارهای مختلف اسفنج زیر کونیم با درجه‌ی هسته‌ای

مهدی ذوالفقاری عطاآبادی^۱، محسن اسدی اسدآباد*^۲، سیدامیرحسین امامی^۳

۱. شرکت سوخت رآکتورهای هسته‌ای، صندوق پستی: ۸۱۴۶۵-۱۹۵۷، اصفهان - ایران
۲. دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد نجف آباد، صندوق پستی: ۵۱۷، نجف آباد - ایران
۳. پژوهشکده‌ی مواد، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۱۴۶۵-۱۵۸۹، اصفهان - ایران

چکیده: مورفولوژی اسفنج زیر کونیم حاصل از فرایند کرول، در مواردی مانند تأثیر آن بر ترکیب شیمیایی و میزان ناخالصی‌های اسفنج و همچنین بازدهی ماندگاری اسفنج در فرایندهای میانی تولید، اهمیت پیدا می‌کند. در این پژوهش، از مراحل مختلف فرایند، مناطق مختلف محصول نمونه‌برداری، و از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و هم‌چنین تکنیک پراش اشعه ایکس (XRD) برای ارزیابی محصول استفاده شد. آنالیز XRD اسفنج زیر کونیم نشان داد که پس از فرایند احیا، میزان کلرید منیزیم و منیزیم باقی‌مانده در بافت اسفنج افزایش می‌یابد و به صورت غیریکنواخت در قسمت‌های مختلف اسفنج پراکنده می‌شود، به طوری که میزان این ناخالصی‌ها در مرکز اسفنج بالاتر از سایر نقاط خواهد شد. هم‌چنین بررسی‌های SEM نشان داد که در این فرایند، شکل ابتدایی ذرات اسفنج زیر کونیم در بدو تولد بی‌قاعده است. آنالیز شیمیایی مشخص کرد چنانچه مورفولوژی اسفنج شبه سوزنی باشد، در مرحله‌ی تقطیر تحت خلأ، ناخالصی‌ها را از خود بهتر دفع می‌کند. چنانچه فرایند تقطیر اسفنج زیر کونیم در مدت زمان کافی انجام نشود، میزان ناخالصی‌های کلریدی و منیزیم در مرکز توده‌ی اسفنج بالاتر از نقاط محیطی خواهد بود. بنابراین به منظور حذف حداکثری این ناخالصی‌ها در فرایند تقطیر، نیاز است که زمان مناسب به کار رود. هر چند فرایند تقطیر ذاتاً زمان‌بر و پرهزینه است، با این وجود حذف ناخالصی‌ها نسبت به خالص‌سازی به روش شیمیایی، کاملاً برتری دارد.

کلیدواژه‌ها: اسفنج زیر کونیم، مورفولوژی، فرایند احیا، فرایند تقطیر

The Study of the Morphologies of Nuclear Grade Zirconium Sponge

M. Zolfaghari Ataabadi^{1,2}, M. Asadi Asadabad*³, S.A.H. Emami²

1. Nuclear Reactors Fuel Company, P.O.Box: 81465-1957, Esfahan – Iran
2. Department of Materials Engineering, Islamic Azad University, Najafabad Branch, P.O.Box: 517, Najafabad – Iran
3. Materials Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box: 81465-1589, Esfahan – Iran

Abstract: The morphology of zirconium sponge formed during the Kroll process could be more important due to its effect on composition, amount of impurities and efficiency of the sponge durability in the subsequent intermediate processes. In this research, various samples were prepared from different stages of the process and different zones of the products. In order to evaluate the products, scanning electron microscopy (SEM) and X-Ray diffraction (XRD) techniques were used. XRD analysis of the zirconium sponge showed that the amounts of magnesium chloride and retained magnesium in sponge texture were at a high level after the reduction process and were distributed non-uniformly in various parts of the sponge in which the amounts of impurities in the center was higher than the other parts. Also, examination by the scanning electron microscopy showed that the prime morphology of the zirconium sponge particles is irregular. Chemical analysis indicated that the excretion of magnesium impurities from the sponge will be more desirable in the distillation process, when the sponge morphology is in needle-like shape. If there is not enough time for the distillation process, the amount of magnesium and chloride impurities in the center of zirconium sponge will be higher in comparison to the other areas. So, for maximum elimination of such impurities in the distillation process, sufficient time duration has to be considered. Despite the fact that the distillation process is time-consuming and expensive, the impurity elimination compared to the processes of chemical purifying is more favourable.

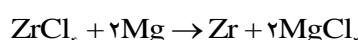
Keywords: Zirconium Sponge, Morphology, Reduction Process, Distillation Process

*email: asadimohsen@gmail.com

**۱. مقدمه**

همراه شدن خاصیت ویژه‌ی جذب پایین نوترون‌های حرارتی با استواری بالا و مقاومت به خوردگی بسیار مناسب در دمای بالا، موجب شده است تا زیرکونیم در صنایع هسته‌ای به صورت مواد ساختاری راکتورها و میله‌های سوخت استفاده شود [۱-۴].

کرول روش اصلی تولید زیرکونیم را ابداع کرد و به فرایند کرول معروف شد. در این فرایند، طبق واکنش زیر، از فلز منیزیم در حالت مذاب برای احیای زیرکونیم از تتراکلراید زیرکونیم استفاده می‌شود:



تقطیر تحت خلأ محصول واکنش بالا، منجر به تولید زیرکونیم به شکل اسفنج می‌شود [۵، ۶].

مورفولوژی اسفنج زیرکونیم تولید شده در فرایند کرول و اثر آن بر فرایندهای فراوری و شکل دهی بعدی، اهمیت زیادی دارد که سبب شده است پژوهش‌ها بر روی آن، و اصلاح فرایند تاکنون ادامه یابد. این اهمیت به دلیل بازدهی ماندگاری، ناخالصی‌ها و ترکیب شیمیایی آن است [۷]. در فرایند تولید زیرکونیم به روش کرول، بر اثر تغییر پارامترهای فرایند احیا و نیز مکان‌های متفاوت جوانه‌زنی، مورفولوژی‌های مختلف زیرکونیم اسفنجی تشکیل می‌شوند. شناسایی مورفولوژی‌های مختلف، کمک بسیار زیادی در افزایش کیفیت محصول در فرایند تقطیر زیرکونیم تحت خلأ خواهد کرد. برخی از مورفولوژی‌های اسفنج زیرکونیم نامرغوبند و باید تا حد امکان از تولید آنها جلوگیری کرد [۸-۱۰]. علاوه بر تأثیر مورفولوژی بر کیفیت و آنالیز شیمیایی تولید نهایی، تمایل آتش‌گیری اسفنج زیرکونیم، حساسیت بسیار زیادی به نوع مورفولوژی دارد. بنابراین می‌توان با شناسایی آنها و با کنترل پارامترهای فرایند احیا از تولید آنها جلوگیری کرد، و یا مقدار آنها را تا حد زیادی کاهش داد [۸، ۱۱].

چنان‌چه شرایط ترمودینامیکی فرایند به طور دقیق کنترل نشود، و یا در فرایند احیا، منیزیم واقعی در دسترس به منظور انجام فرایند به مقدار مناسب نباشد، ممکن است در نواحی دمای

پایین راکتور، کلریدهای کم‌ظرفیت زیرکونیم (ZrCl_2) و یا (ZrCl_3) تشکیل شوند [۱۲]. احیای کلریدهای کم‌ظرفیت زیرکونیم به فلز زیرکونیم مشکل است و از تشکیل مقدار زیاد آن‌ها باید جلوگیری شود [۹، ۱۳].

میزان ناخالصی‌ها و عناصر مزاحم در اسفنج زیرکونیم در مرحله‌ی تقطیر تحت خلأ، کنترل خواهد شد. با توجه به نوع مورفولوژی اسفنج زیرکونیم، واکنش‌پذیری با عناصری مانند اکسیژن، نیتروژن، هیدروژن نیز تغییر می‌کند [۱۴]. بنابراین بازدهی کمی و کیفی مراحل آلیاژسازی و شکل‌دهی و هم‌چنین کیفیت قطعات ساخته شده از زیرکونیم، به شدت تحت تأثیر مورفولوژی ذرات اسفنج زیرکونیم قرار دارد.

در این پژوهش، مورفولوژی‌های متفاوت شکل گرفته در محصولات میانی و نهایی فرایند، بررسی، و با مقایسه‌ی آنالیز شیمیایی، کیفیت هر یک از این مورفولوژی‌ها ارزیابی می‌شوند.

۲. روش آزمون

به منظور شناخت مورفولوژی اسفنج زیرکونیم، از محل‌های مختلف محصول، نمونه‌گیری شد. برای تشخیص نوع مورفولوژی، از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) COEX گره‌ای مدل CX-100S با رشته‌ی تنگستن استفاده شد. به علاوه، با تکنیک EDS، عناصر همراه اسفنج زیرکونیم به شکل نسبی بررسی شدند. هم‌چنین درصد عناصر اکسیژن، نیتروژن، هیدروژن، کلر و منیزیم نمونه‌های مختلف اسفنج به کمک آنالیز XRF با مدل‌های CubiX PHILIPS، RH404 و TCH600 تعیین شد.

نمونه‌گیری و آنالیزها در دو مرحله انجام شدند؛ نمونه‌گیری بعد از فرایند احیا، و نمونه‌گیری بعد از فرایند تقطیر. در هر یک از این دو مرحله نیز از مناطق مختلف اسفنج نمونه‌گیری شد. به منظور تعیین فازهای تشکیل شده در اثر واکنش احیا، از روش پراش اشعه‌ی ایکس (XRD) به کمک دستگاه STOE STADI ساخت کشور آلمان با لامپ $\text{CuK}\alpha$ و ولتاژ ۳۰ KV استفاده شد.

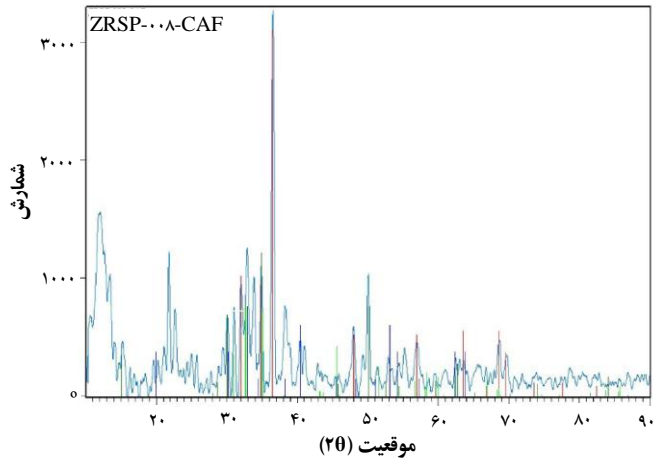


۳. نتایج و بحث

۱.۳ نتایج آنالیز نمونه‌های بعد از احیا

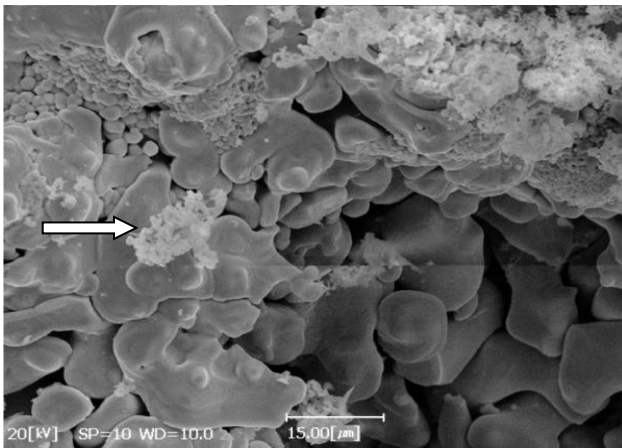
شکل ۱، الگوی پراش اشعه‌ی ایکس نمونه‌ای از محصول فرایند احیا را نشان می‌دهد. نتایج به دست آمده، نشان‌دهنده‌ی وجود فازهای زیر کونیم، کلرید زیر کونیم، کلرید منیزیم و اکسید زیر کونیم است که مشخصات آنها در شکل ۱ نشان داده شده است. علاوه بر زیر کونیم و کلرید منیزیم که محصول اصلی واکنش احیا هستند، اکسید زیر کونیم و کلریدهای زیر کونیم نیز به صورت محصولات فرعی این واکنش مشاهده شده‌اند. به هر حال قله‌ی اصلی متعلق به زیر کونیم است. حضور اکسید زیر کونیم نیز به دلیل واکنش پذیری بالای زیر کونیم با اکسیژن اجتناب‌ناپذیر است. هم‌چنین امکان حضور ترکیب‌های کلریدی زیر کونیم با ظرفیت‌های مختلف که در حین تغییر شرایط واکنش احیا، از جمله فشار و دما، تشکیل شده باشند، قابل پیش‌بینی بوده است.

بهترین روش برای تعیین مورفولوژی ذرات زیر کونیم در بدو تولد، استفاده از نمونه‌های تهیه شده از محصول فرایند احیا و مشاهده‌ی ذرات زیر کونیم موجود در جبهه‌ی احیا است. به این منظور، تصاویر جبهه‌ی احیا با استفاده از SEM مطالعه شد. شکل ۲، تصویر SEM تهیه شده از نمونه‌ی احیا را بعد از حذف منیزیم و کلرید منیزیم به روش شیمیایی از اسفنج نشان می‌دهد. پدیده‌ی مشخص و بارزی که در تصاویر SEM دیده می‌شود، مورفولوژی اسفنجی زیر کونیم است. با توجه به این که محصول فرایند احیا، مخلوطی از زیر کونیم و کلرید منیزیم است، حذف کلرید منیزیم سبب تشکیل شکل اسفنجی در زیر کونیم می‌شود. هم‌چنین، مورفولوژی غالبی که ذرات زیر کونیم نشان داده‌اند گروی و شبه گروی است. با این حال همان‌طور که در این تصاویر با پیکان مشخص شده است، در برخی از مکان‌ها بر روی نمونه‌های اسفنج زیر کونیم تولید شده در فرایند احیا، برای ذرات اسفنج نمی‌توان شکل مشخصی تعیین کرد. به عبارت دیگر، شکل این ذرات از نظم و یا تعریف مشخصی پیروی نمی‌کند. با توجه به این که بیش‌تر این مکان‌ها در جلوی اسفنج قرار دارند، و یا به عبارت بهتر در جبهه‌ی واکنش احیا هستند، می‌توان پیش‌بینی کرد که زیر کونیم، در بدو تولد دارای مورفولوژی بی‌شکل است.



شکل بلوری	فرمول شیمیایی	نام ترکیب	کد - مرجع	رنگ خط
شش ضلعی	Zr	زیر کونیم	۰۰-۰۰۵-۰۶۶۵	—
قائم‌الزاویه	ZrO _۲	اکسید زیر کونیم	۰۱-۰۸۳-۰۸۱۰	—
چندوجهی	MgCl _۲	کلرید منیزیم	۰۰-۰۰۳-۰۸۵۲	—
شش ضلعی	ZrCl	کلرید زیر کونیم	۰۰-۰۲۴-۱۴۸۷	—

شکل ۱. الگوی آزمون XRD نمونه‌ای از محصول احیا به همراه فازهای شناسایی شده.



شکل ۲. تصویر SEM از مورفولوژی بی‌شکل اسفنج.

به منظور تعیین کارایی روش خالص‌سازی شیمیایی محصول فرایند احیا، یک نمونه به روش آنالیز EDS بررسی شد. همان‌گونه که در الگوی به دست آمده در شکل ۳ دیده می‌شود، حذف ناخالصی‌های هدف یعنی منیزیم و کلر (کلرید منیزیم) به طور ناقص رخ داده است و مقادیر قابل ملاحظه‌ای از کلر و منیزیم در آنالیز مشاهده می‌شوند.

آنالیز EDS نمونه‌ی دیگری که از حفره‌های داخلی اسفنج زیر کونیم به دست آمد (شکل ۴)، حکایت از به دام افتادن مقدار قابل توجهی منیزیم در داخل این حفره‌ها داشت که از نتایج شکل ۴ و مقایسه‌ی آن با شکل ۳ هویدا است.

جدول ۱. مقدار ناخالصی‌ها در دو نمونه‌ی بعد از احیاء طبق آنالیز XRF

عنصر	Cr	Si	S	Co	Fe	Mg	Zr	Cl
نمونه‌ی ۱ (%)	۰٫۷	۰٫۱	۰٫۲۵	۰٫۵	۰٫۱	۲۷	۶۲	۸
نمونه‌ی ۲ (%)	۰٫۹	۰٫۱۴	۰٫۲	۰٫۳	۰٫۲	۱۸	۶۷٫۵	۱۲

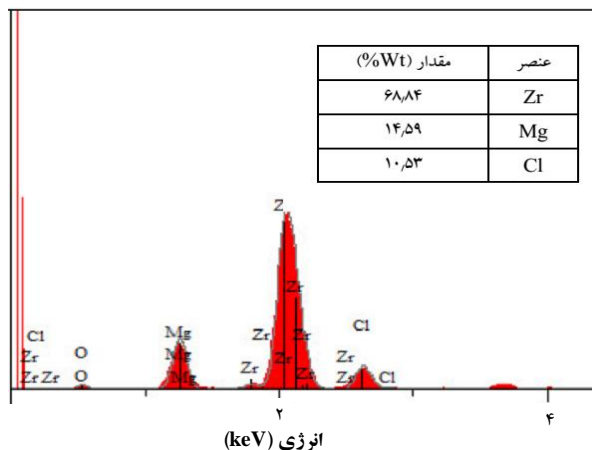
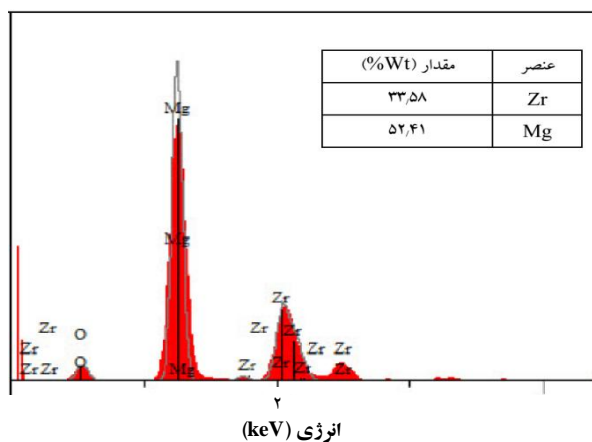
جدول ۲. نتایج آنالیز شیمیایی به روش شیمی تر نمونه‌ی بعد از احیاء

عنصر	Cr	Si	S	Co	Fe	Mg	Zr	Cl
نمونه‌ی ۳ (%)	۰٫۷	۰٫۰۹	۰٫۲۵	۰٫۳	۰٫۱	۲۷	۶۲	۸

۲.۳ نتایج بررسی نمونه‌های فرایند تقطیر

به منظور تعیین مورفولوژی ذرات زیر کونیم، از نمونه‌های تهیه شده بعد از فرایند تقطیر، تصاویر SEM تهیه شد. در تصاویر تهیه شده و بر روی سطح توده اسفنج زیر کونیم، هم‌چنان می‌توان مورفولوژی بی‌شکل را مشاهده کرد (شکل ۵ الف). ذرات بی‌قاعده‌ی زیر کونیم مورد نظر، بر روی بستر اسفنج اصلی در برخی نقاط چسبیده‌اند. از آن‌جا که فرایند تقطیر طی یک بازه‌ی زمانی طولانی انجام می‌شود، سیر تکامل مورفولوژی ذرات زیر کونیم باعث حذف مورفولوژی‌های بدو تولد می‌شود. می‌توان چنین برداشت کرد که این ذرات تازه متولد شده، در اثر واکنش کلرید زیر کونیم موجود در محصول فرایند احیاء (آنالیز فازی مخلوط احیاء که قبلاً انجام شد وجود این ترکیب را ثابت می‌کند) با منیزیم باقی‌مانده فرایند احیاء در خلال مرحله‌ی تقطیر به وجود می‌آیند.

تصاویر SEM (شکل ۵ ب) نشان داد که حالت بی‌شکل ذرات اسفنج، ناپایدار، و تمایل به تغییر شکل در آن زیاد است. در بیش‌تر مواقع، تمایل ذرات تازه متولد شده‌ی اسفنج زیر کونیم به تغییر مورفولوژی از شکل بی‌قاعده به سوزنی و شاخه‌ای است. دلیل کلی این تمایل، کاهش سطح و به عبارت دیگر به حداقل رساندن انرژی سطحی است. بنابراین در ادامه‌ی سیر تکامل، مورفولوژی ذره‌ی زیر کونیم، به سوزنی و شاخه‌ای تبدیل می‌شود.


شکل ۳. الگوی EDS نمونه‌ی احیاء.

شکل ۴. الگوی EDS نمونه‌ی احیاء از حفره‌های داخلی اسفنج.

با توجه به نتایج حاصل، حذف ناخالصی‌ها از مخلوط احیاء به روش شیمیایی مناسب نیست، و در نتیجه برای تولید فلز زیر کونیم با خلوص بالا نیز مناسب نخواهد بود. دلیل این موضوع می‌تواند بسته بودن بسیاری از حفره‌های داخل بافت اسفنج زیر کونیم باشد.

ترکیب شیمیایی دقیق نمونه‌های فرایند احیاء که به روش شیمیایی خالص‌سازی شده‌اند، بعد از خردایش، به روش XRF و روش شیمی‌تر بررسی شد. نتایج آنالیز XRF از دو نمونه در جدول ۱ ارائه شده است.

نتایج XRF، وجود مقادیر بالای Mg و $MgCl_2$ را تأیید می‌کند که بیان‌کننده‌ی موفقیت آمیز نبودن روش خالص‌سازی شیمیایی در تولید زیر کونیم است. نتیجه‌ی آنالیز به روش شیمی‌تر نمونه‌ی دیگری نیز که در جدول ۲ به آنها اشاره شده است، مؤید این مطلب است. وجود مقادیر قابل ملاحظه‌ی Mg و $MgCl_2$ پس از خالص‌سازی شیمیایی، عمدتاً به دلیل محبوس شدن این ترکیب‌ها درون اسفنج زیر کونیم است.



پیوسته، تشکیل ذرات پیوسته و فشرده داده‌اند. نمونه‌ی دیگری از به هم پیوستن ذرات را می‌توان در شکل ۶ (ج) مشاهده کرد. در این تصویر می‌توان در مراحل نهایی به هم پیوستن ذرات با مورفولوژی مدور، ناپدید شدن آنها را در مورفولوژی توده‌ای مشاهده کرد. با پیوستن ذرات زیر کونیم به یکدیگر، تقریباً ساختار متخلخل در برخی از نقاط از بین می‌رود و چگالی بالایی ایجاد می‌شود. همان‌طور که در تصویر ۶ (ج) مشاهده می‌شود، اثری از تخلخل در این مورفولوژی توده‌ای وجود ندارد.

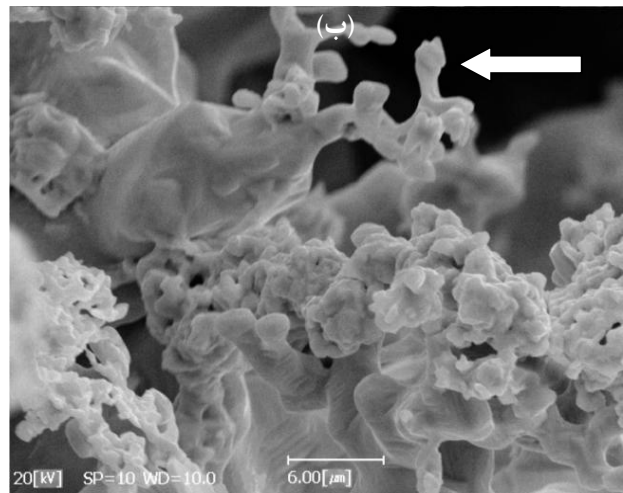
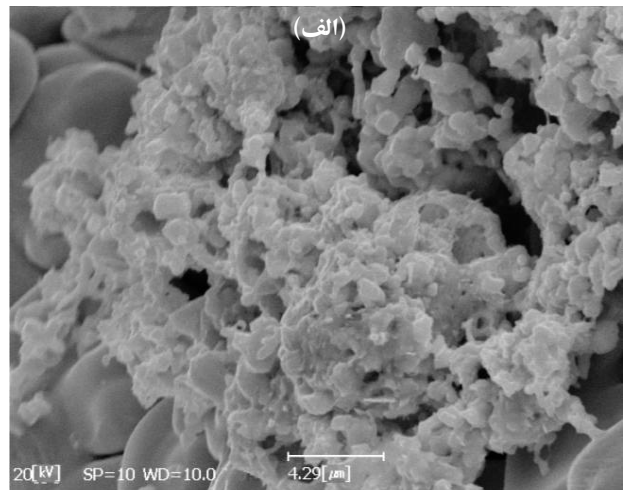
در نمونه‌های تهیه شده از قسمت زیرین توده‌ی اسفنج، ذراتی با مورفولوژی ورقه‌ای نیز در بافت زیر کونیم مشاهده شد [شکل ۶ (د)]. در نمونه‌هایی که این مورفولوژی در قسمت زیرین آن دیده می‌شود، براساس تجربه، احتمال آتش گرفتن زیر کونیم زیاد است. زیرا حضور صفحات بسیار نازک زیر کونیم به همراه واکنش‌پذیری زیاد آن با اکسیژن، قابلیت واکنش و آتش گرفتن آن را افزایش می‌دهد. با توجه به این که این نمونه‌ها از توده‌ی اسفنج بعد از فرایند تقطیر گرفته شده‌اند و مورفولوژی ورقه‌ای موجود در این نمونه‌ها در کنار مورفولوژی توده‌ای (فشرده) وجود دارد، نحوه‌ی تشکیل آن نیاز به بررسی دارد.

۳.۳ بررسی ارتباط ترکیب شیمیایی با نوع مورفولوژی

به منظور بررسی تأثیر شکل و مورفولوژی ذرات اسفنج زیر کونیم بر آنالیز و میزان ناخالصی‌های مهم نظیر درصد اکسیژن، نیتروژن و هیدروژن، نمونه‌های با مورفولوژی‌های متفاوت، تحت آنالیز شیمیایی قرار گرفتند. به منظور آنالیز شیمیایی، یک نمونه‌ی کاملاً متخلخل سیاه‌رنگ با مورفولوژی غالب بی‌شکل و سوزنی که بر روی سطح بالایی توده اسفنج قرار داشت، انتخاب شد. نتیجه‌ی آنالیزها در جدول ۳ ارائه شده‌اند. این نتایج، درصد بالایی از ناخالصی‌های اکسیژن، نیتروژن و هیدروژن را در این نمونه نشان می‌دهد.

جدول ۳. آنالیز شیمیایی ۳ نمونه‌ی با مورفولوژی متفاوت

نوع مورفولوژی	اکسیژن (%)	نیتروژن (%)	هیدروژن (ppm)
بی‌شکل و سوزنی	۰٫۳۵۵۵	۰٫۳۲۲۸	۳۹٫۱
مخلوط سوزنی و مدور	۰٫۱۷۶۹	۰٫۲۵۳	۱۰٫۰
توده‌ای	۰٫۱۶۰۱	<۰٫۰۰۲۰	۹٫۶



شکل ۵. دو نوع مورفولوژی (الف) بی‌شکل و (ب) شاخه‌ای ذرات زیر کونیم بعد از تقطیر.

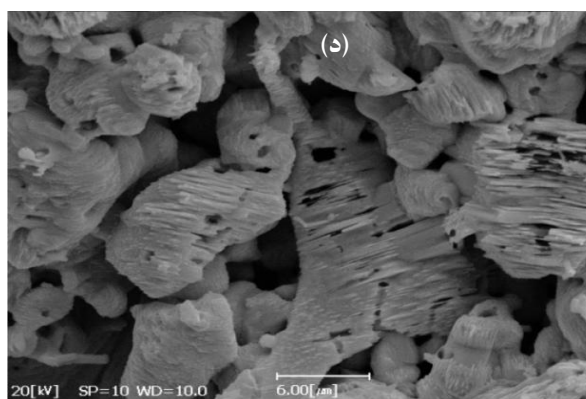
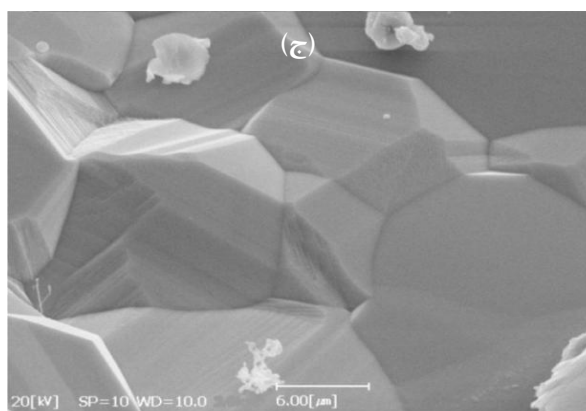
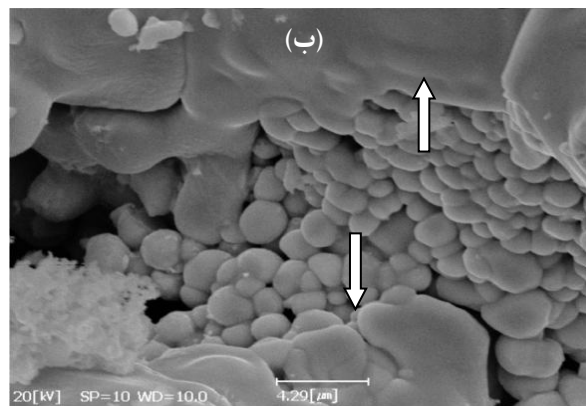
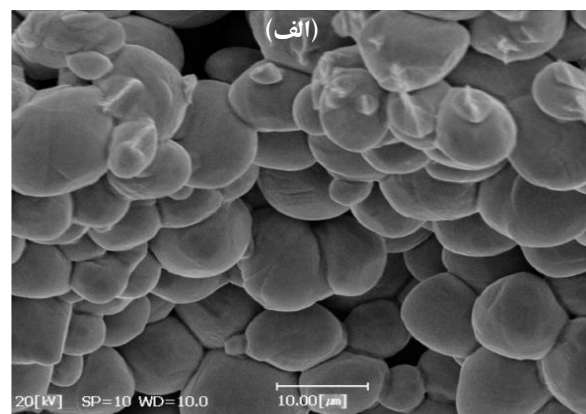
در ادامه، برای بررسی سیر تحول مورفولوژی ذرات زیر کونیم از نمونه‌های فشرده‌تر استفاده شد. شکل ۶ (الف) نمونه‌ای از تصاویر SEM از این ذرات را نشان می‌دهد. تصاویر SEM از این نمونه‌ها نشان می‌دهد که ذرات سوزنی شکل دچار تغییر مورفولوژی می‌شوند و به تدریج به شکل گرد درمی‌آیند. با حرکت به سمت تعادل، به ناچار شکل ذرات به سمت گروی تمایل پیدا می‌کند. در بیش‌تر تصاویر SEM تهیه شده از نمونه‌های فشرده، ذرات اسفنج مورفولوژی کاملاً مدور وجود دارد.

شکل ۶ (ب)، نمونه‌ی دیگری از ذرات فشرده‌ی زیر کونیم را نشان می‌دهد. این تصویر از نمونه‌های فشرده و با چگالی بالا به دست آمد که نشان‌دهنده‌ی به هم پیوستن ذرات مدور زیر کونیم به یکدیگرند. به عبارت دیگر، ذرات گروی ریز به هم دیگر

این نوع اسفنج زیر کونیم اگر محصول فرایند احیا باشد و در فرایند تقطیر زیر کونیم تحت دمای بالا نیز تغییر مورفولوژی ندهد و به حالت فشرده‌تری تبدیل نشود، در صورت برخورد با هوای آزاد، به شدت با مشکل جذب درصد بالای ناخالصی‌هایی نظیر اکسیژن، نیتروژن و هیدروژن روبه‌رو است که علت آن سطح زیاد این نوع مورفولوژی و در نتیجه جذب بالای این عناصر در مرحله‌ی غیرفعال‌سازی در پایان فرایند تقطیر و یا در کنار هوای آزاد است. به علاوه، احتمال آتش گرفتن اسفنج زیر کونیم با این مورفولوژی بالا است. بنابراین باید سعی شود در انتهای فرایند تولید، مقدار اسفنج با این ساختار کم‌تر باشد تا اسفنج اصلی دارای درصد کم‌تری از این عناصر مزاحم باشد. هم‌چنین در صورت وجود این نوع ساختار در توده‌ی اسفنج نهایی، برای جلوگیری از آسیب دیدن محصول اصلی و نیز کاهش کیفیت آن به دلیل بالا رفتن درصد ناخالصی‌ها در کل محصول، اسفنج با این ظاهر فیزیکی و مورفولوژی باید در مرحله‌ی خردایش تا حد امکان جدا شود.

افزون بر این، نمونه‌ای از اسفنج زیر کونیم با ساختار نسبتاً فشرده‌تر از نمونه‌ی قبلی که بیش‌تر مورفولوژی مخلوط سوزنی و مدور دارد و معمولاً در تمام تولید وجود دارد نیز به منظور آنالیز شیمیایی انتخاب شد. مقدار اکسیژن، نیتروژن و هیدروژن در این نمونه نیز در جدول ۳ آمده است. همان‌گونه که از نتایج آنالیز شیمیایی مشخص است، مقدار هر سه عنصر مزاحم یعنی اکسیژن، نیتروژن و هیدروژن در این نمونه در مقایسه با نمونه‌ی متخلخل با مورفولوژی سوزنی و شاخه‌ای که نتایج آن در جدول ۳ آمده است کاهش یافته است، اما انتظار می‌رود اسفنج زیر کونیم تولید شده دارای مقادیر ناخالصی کم‌تری باشد. علت درصد بالای این ناخالصی‌ها را هم‌چنان می‌توان در سطح زیاد ذرات با مورفولوژی‌های سوزنی همراه این نمونه دانست. به همین دلیل، میزان جذب اکسیژن، نیتروژن و هیدروژن این ذرات زیاد از هوا خواهد بود.

در ادامه، نمونه‌ای کاملاً فلزی و مرغوب که عمدتاً دارای مورفولوژی توده‌ای (پیوسته) است، به منظور آنالیز شیمیایی انتخاب شد. جدول ۳ نتیجه‌ی این آنالیز را نیز ارائه می‌کند. اندازه‌گیری ناخالصی‌های اکسیژن، نیتروژن و هیدروژن در آنها مشخص می‌کند که این نمونه‌ها دارای بهترین کیفیت شیمیایی، و



شکل ۶. تصاویر SEM از مورفولوژی‌های مختلف اسفنج زیر کونیم (الف) مورفولوژی گروی و مدور (ب) ذرات با مورفولوژی مدور در حال پیوستن به یک‌دیگر (ج) مورفولوژی توده‌ای از زیر کونیم (د) مورفولوژی ورقه‌ای از زیر کونیم.



در مرحله‌ی بعد، زمان فرایند تقطیر به ۳۶h افزایش یافت، و سپس از محصول نمونه‌گیری شد. نتایج آنالیز شیمیایی (جدول ۴) نشان داد که مقدار منیزیم و کلر در محصول به خوبی کاهش یافته، و به حد انتظار و استاندارد رسیده است. لازم به یادآوری است که افزایش زمان تقطیر به ۳۶h، با بررسی ملاحظات اقتصادی و هم چنین کاهش عمر تجهیزات انجام شده است.

به منظور بررسی تأثیر زمان بر آنالیز سایر عناصر مهم و اطمینان از عدم افزایش این ناخالصی‌ها در محصول، علاوه بر منیزیم و کلر، مقدار اکسیژن، نیتروژن و آهن نیز در نمونه‌ها هم زمان اندازه‌گیری شد. نتایج آنالیز همان‌گونه که در جدول ۴ مشخص است افزایش ناخالصی‌ها را به بالاتر از حد مجاز نشان نمی‌دهد. به عبارت دیگر، افزایش زمان فرایند هر چند با کاهش مقدار عناصر Mg و Cl همراه بوده است، خوشبختانه اثر منفی بر روی مقادیر O، Fe، N نگذاشته است. با توجه به این که مقدار منیزیم و کلر به حد قابل قبول رسیده است، افزایش بیش‌تر زمان فرایند قابل طرح نخواهد بود.

۴. نتیجه‌گیری

در این پژوهش، با شناسایی و بررسی مورفولوژی ذرات اسفنج زیرکونیم در فرایند کرول، نتایج زیر به دست آمد:

- ۱) با بررسی مورفولوژی نمونه‌های مختلف با SEM، سیرگذار زیر برای ذرات اسفنج زیرکونیم پیشنهاد می‌شود؛ مورفولوژی سوزنی (شاخه‌ای) → مورفولوژی بی‌قاعده مورفولوژی توده‌ای → مورفولوژی مدور →
- ۲) بررسی آنالیز شیمیایی نمونه‌های مختلف نشان داد، میزان عناصر مزاحمی مانند اکسیژن، نیتروژن و هیدروژن در مورفولوژی‌های بی‌قاعده و سوزنی، به مراتب بالاتر از مورفولوژی مدور و توده‌ای است.
- ۳) به منظور کاهش و حذف مناسب مقدار ناخالصی‌های منیزیم و ترکیب‌های کلریدی موجود در زیرکونیم حاصل از فرایند احیا، افزایش زمان فرایند تقطیر از ۲۴ به ۳۶h بسیار مؤثر خواهد بود. هم‌چنین این فرایند در نزدیک دمای ۹۰۰°C با توجه به کاهش انحلال آهن، بهترین نتیجه را خواهد داشت.

- ۴) فرایند تقطیر تحت خلأ و دمای بالا با وجود پرهزینه بودن از نظر کیفی، به مراتب نسبت به روش خالص‌سازی شیمیایی، روش مناسب‌تری است.

درصد ناخالصی در آنها حداقل مقدار ممکن است. دلیل اصلی مزایای ایجاد شده در این مورفولوژی، سطح تماس بسیار کم ذرات با هوای آزاد است.

هم‌چنین نکته بسیار مهم در مورد این نوع اسفنج، کاهش احتمال آتش گرفتن آن است که این نیز به دلیل مورفولوژی و عدم تخریب بافت در اثر کار مکانیکی (ضربه و سایش)، و نیز کاهش سطح تماس ذرات زیرکونیم با هوای آزاد است. در مورفولوژی سوزنی (شاخه‌ای)، با توجه به عدم استواری کافی آن، بافت اسفنج با کوچک‌ترین ضربه‌ای شکسته شده و در اثر جرقه حاصل به دلیل سطح تماس زیاد آن با اکسیژن هوای آزاد، آتش‌گیری با شدت زیاد رخ می‌دهد.

۴.۳ تأثیر زمان فرایند تقطیر بر خلوص اسفنج زیرکونیم

با توجه به فاصله‌ی قسمت‌های مرکزی توده‌ی اسفنج زیرکونیم تولید شده در فرایند کرول با اجزای حرارتی کوره، و بحث انتقال حرارت به این قسمت‌ها، خروج منیزیم و کلرید منیزیم از بافت اسفنج در قسمت‌های مرکزی نسبت به قسمت‌های محیطی محصول طی فرایند تقطیر، به زمان زیادتری نیاز دارد. هم‌چنین طبق نمودار فازی زیرکونیم-آهن، این فرایند باید در یک دمای مناسب انجام شود تا از ورود ناخالصی آهن از جداری بوت‌هی احیا به زیرکونیم و کاهش کیفیت آن جلوگیری شود. بنابراین با توجه به این دو مسئله، شرایط بهینه‌ای برای فرایند تقطیر باید پیش‌بینی شود تا به کیفیت لازم دست یافت. به همین دلیل، به منظور بهینه‌سازی پارامترهای فرایند تولید، طبق دیاگرام فازی مربوط، فرایند تقطیر زیرکونیم معمولاً در دمای ۹۰۰°C انجام می‌شود. با ثابت در نظر گرفتن دمای فرایند، بهتر می‌توان تأثیر پارامتر زمان را بر کیفیت محصول را بررسی کرد. ابتدا فرایند تقطیر زیرکونیم به مدت ۲۴h انجام شد، و پس از تخلیه‌ی محصول، نمونه‌گیری از قسمت‌های مرکزی انجام شد. نتایج آنالیز شیمیایی دو نمونه‌ی اتفاقی، همان‌گونه که در جدول ۴ ارائه شده است، نشان داد که مقدار منیزیم و کلر بالا است.

جدول ۴. آنالیز اسفنج زیرکونیم از فرایند تقطیر با زمان ۲۴ و ۳۶h

عنصر	زمان (ساعت)	O	N	Mg	Fe	Cl
نمونه‌ی ۱ (ppm)	۲۴	۵۸۵	۲۵	۱۱۸۰	۱۶۰	۴۶۰۰
نمونه‌ی ۲ (ppm)	۲۴	۶۱۰	۲۸	۱۷۰۰	۲۱۰	۴۹۲۰
نمونه‌ی ۳ (ppm)	۳۶	۶۲۰	۳۰	۱۳۰	۳۴۰	۳۵
نمونه‌ی ۴ (ppm)	۳۶	۵۶۷	۲۰	۵۰	۲۰۰	< ۲۰



مراجع

- [1] The Metallurgy of Zirconium, McGraw-Hill Book Co. Inc., New York (1955).
- [2] G.D. Moan, P. Rudling, editors, Zirconium in the nuclear industry: 13th International Symposium, ASTM STP 1423 (2002).
- [3] D. Franklin, editor, Zirconium in the Nuclear industry: 5th International Conference, ASTM STP 754 (1981).
- [4] M.P. Puls, The effect of Hydrogen and Hydrides on the Integrity of Zirconium Alloy components, Springer, (2012).
- [5] B.E. Russell, H. Charles, Method of producing group IV-A Metals, U.S.Patent 2825642 (1958).
- [6] W.J. Kroll, How commercial titanium and zirconium were born, *J. FRANKLIN I*, **260(3)** (1955) 169-191.
- [7] H.A.M. Abodishish, R. James Adams, Joseph. B. White, Process for chloride removal from sponge metal, U.S.Patent 5062887 (1991).
- [8] H.A.M. Abodishish, L.S. Kimball, Process for purifying zirconium sponge, U.S.Patent 5100465 (1992).
- [9] F.G. Reshetnikov, E.N. Oblomeev, Mechanism of formation of zirconium sponge in zirconium production by the magnesothermic process, *The Soviet J. At. Energ.* **2(5)** (1957) 561-564.
- [10] K. Kapoor, C. Padmaprabu, D. Nandi, On the evolution of morphology of zirconium sponge during reduction and distillation, *Mater. Charact.* **59** (2008) 213-222.
- [11] K. Ishimatsu, H. Kurume, T. Nakahara, A. Murata, M. Kuroki, Process and apparatus for production sponge, U.S.Patent 4105192 (1978).
- [12] H. Ishizuka, Process for producing metallic zirconium, U.S.Patent 4242136 (1980).
- [13] H. Ishizuka, Methods of purifying refractory metal, U.S.Patent 4749409 (1988).
- [14] W.C. Lilljendahl, E.D. Gregory, S.M. Wroughton, Removal of embrittling gases from zirconium, *J. electrochem. Soc.* **99** (1952) 187-189.