

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

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 ها مطرح شده است. در این راستا، به منظور بررسی تأثیر VVER-1000 میللهای سوخت عملیات اسیدشویی و آندی کردن بر رفتار خوردگی غلافهای تولید شده در شرکت سوخت رآکتورهای هستهای (سوره) در شرکت سوره در شرایط مختلف بدون Nb%1-Zr مطالعههایی انجام شد. غلاف سوخت عملیات سطحی، سنباده خورده و اسیدشویی شده؛ سنباده خورده و آندی شده، اسیدشویی و آندی شده تولید شد. نمونههای مرجع نیز در حالتیهای مختلف برای مقایسهی بهتر برای (CMM) نتیجهها مورد استفاده قرار گرفتند. از دستگاه مختصات ابعادی برای تعیین ضخامت لایهی (SEM) اندازهگیری ابعاد، میکروسکوپ الکترون پویشی برای تعیین ماهیت لایهی اکسیدی و اتوکلاو برای (XRD) اکسیدی، پراش پرتو ایکس 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 نمونههای 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 چهارگوشهای 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

تاریخ دریافت مقاله: ۹۶/۱۱/۷ تاریخ پذیرش مقاله:

۹۷/۷/۷

mdadfar2001@gmail.com

\*Email:

## 1. مقدمه

فلز زیرکنیم به لحاظ خواص برتر هسته‌های 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 صنعتگران هسته‌های 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 عبارتند از: خاصیت‌های هسته‌ای، خاصیت‌های ترمودینامیکی، استحکام و میزان مقاومت در برابر خوردگی. تمام این خاصیت‌ها عمر مفید میله‌ی سوخت را تعیین کرده و در نتیجه بر وضعیت اقتصادی تأثیر خواهند گذاشت. از میان عامل‌های پیشگفته مقاومت در برابر خوردگی اصلیت‌ترین عامل تعیین‌کننده در عمر مفید یک میله‌ی 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 اینکه 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 قطع‌های تولیدی افزایش یابد.

در زمینه‌ی آندی کردن زیرکنیم مطالعه‌هایی انجام شده است، به عنوان مثال فورستر را در بررسی‌های واکنش این  $Nb5/2-Zr$  [۲] تأثیر عملیات آندی کردن بر روی آلیاژ 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 برمیکرداند. مکرا و را به صورت  $Nb5/2-Zr$  همکاران [۴] تغییرات توپوگرافی پوشش‌های اکسیدی آلیاژ تابعی از ضخامت آنها در اثر افزایش ولتاژ آندی کردن در چگالی جریان ثابت با بررسی و با داده‌های حاصل از (AFM) (استفاده از میکروسکوپی نیروی اتمی) 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. روزالبینو 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.

روسیه، غلاف‌های زیرکنیمی مورد (2) JSC NCCP اخیراً گزارش شده است که در شرکت ها، بدون انجام عملیات آندی کردن تولید VVER-1000 استفاده در ساخت میله‌ی سوخت 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.

## 2. مواد و روشها

تولید شده در شرکت سوره به طول ۱۲ سانتیمتر  $Nb1-Zr$  نمونه‌هایی از غلاف سوخت تهیه شد. نمونه‌ها پس از برش در شرایط بدون هر گونه عملیات سطحی، اسیدشویی شده ؛ سنباده خورده، (PP) ؛ سنباده خورده و اسیدشویی شده (P) ؛ سنباده خورده (A) ؛ و سنباده خورده و آندی (AA) ؛ اسیدشویی و آندی شده (PAA) اسیدشویی و آندی شده مورد ارزیابی قرار گرفتند. عملیات سنباده‌زنی طبق روال شرکت سوره با (PA) شده توسط M2ASTM-G کاغذ سنباده‌ی ۶۰۰ انجام و فرایند اسیدشویی بر طبق استاندارد 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 محدوده ولتاژ ۳۰ تا ۳۵ ولت انجام شد. به منظور کنترل مقدار ضخامت، تمامی نمونه‌ها از لحاظ ابعادی قبل و بعد از اندازه‌گیری شدند (CMM) (۳) فرایند اسیدشویی با ماشین اندازه‌گیری سه‌بعدی بررسی ریزساختار نمونه‌ها با استفاده از روش‌های فلزنگاری (۴) و میکروسکوپی، تعیین مقدار ضخامت لایه‌ی آن‌دی شده با روش میکروسکوپی (SEM) الکترون پویشی، سنجش مقاومت (XRD)، شناسایی فاز با روش پراش پرتو ایکس (SEM) الکترون پویشی، در مدت ۳ و ۱۴ روز در اتوکلاو با دمای M2ASTM-G در برابر خوردگی طبق استاندارد ۴۰۰ درجه با فشار  $11 \pm 0/7$  مگاپاسکال در شرایط بخار آب انجام شد. زبری سطح طبق استاندارد ۴۷۶۸-MFW-3PGN-نمونه‌ها نیز به روش پروفیل متر با دستگاه ۲۵۰ اندازه‌یابی شد. در نهایت مقدار جذب هیدروژن به روش تجزیه‌ی عنصری و کروماتوگرافی و مقدار جذب فلونور به روش فعالسازی با پروتون مورد ارزیابی قرار گرفتند.

### 3. یافته‌ها و بحث

#### 3.1. آزمون فلزنگاری

به منظور اطمینان از ریزساختار نمونه‌ی اولیه، تمامی نمونه‌ها مورد ارزیابی فلزنگار (انه) قرار گرفتند. شکل ۱، ریزنگارهای 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 ریزنگارهای نمونه‌ی سوره با نمونه‌ی مرجع مشخص می‌شود که نمونه مرجع تا حدودی دارای ریزساختار همگن‌تر و ریزتری است. اندازه‌ی دانه‌ی مطلوب برای غلاف‌های حدود ۳ تا ۴ میکرومتر عنوان شده است [۶] که در خصوص نمونه‌ی سوره کمی Nb %1-Zr درشت‌تر به نظر می‌رسد.

#### 3.2. آزمون ابعادی و زبری

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

(الف)

(ب)

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

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

نمونه میانگین قطر خارجی

میانگین قطر داخلی (mm)

ضخامت میانگین (mm)

اختلاف ضخامت قبل و بعد از اسیدشویی (mm)

(mm)

قبل از اسیدشویی بعد از اسیدشویی قبل از اسیدشویی بعد از اسیدشویی

اسیدشویی بعد از اسیدشویی

019/0 687/0 706/0 718/7 704/7 091/9 115/9 اسیدشویی (۵ ثانیه)

023/0 644/0 667/0 721/7 706/7 010/9 040/9 سن‌باده‌زنی و اسیدشویی (۵ ثانیه)

046/0 658/0 704/0 735/7 704/7 052/9 112/9 اسیدشویی (۱۰ ثانیه)

063/0 683/0 732/7 708/7 010/9 074/9 سن‌باده‌زنی و اسیدشویی (۱۰ ثانیه)

045/0

051/0 652/0 703/0 719/7 704/7 022/9 110/9 اسیدشویی (۱۵ ثانیه)

062/0 686/0 730/7 708/7 989/8 081/9 سن‌باده‌زنی و اسیدشویی (۱۵ ثانیه)

057/0

063/0 643/0 706/0 729/7 705/7 015/9 117/9 اسیدشویی (۲۰ ثانیه)

075/0 606/0 681/0 750/7 709/7 962/8 070/9 سن‌باده‌زنی و اسیدشویی (۲۰ ثانیه)

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 اولیه 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 سطحها در ابعاد ماکرو در اثر فرایندهای سنبادهزنی و اسیدشویی تفاوت زیادی ندارند و (AFM) برای بررسی دقیقتر در ابعاد میکرو و نانو باید از میکروسکوپی نیروی اتمی استفاده شود.

جدول ۲. میزان زبری نمونه‌های مختلف در زمانهای مختلف اسیدشویی

نمونه میانگین زبری

خارجی میانگین زبری داخلی

Ra Rz Ra Rz

25/0	84/0	24/0	68/1
32/0	26/2	27/0	76/1
18/0	23/1	30/0	10/2
37/0	28/3	26/0	48/1
32/0	35/2	19/0	53/1
26/0	32/2	26/0	63/1
15/0	96/0	28/0	77/1
39/0	12/3	22/0	53/1
23/0	41/1	25/0	78/1
34/0	70/2	32/0	07/2

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 انجام شد. شکل ۲ ریزنگاره‌های مربوط به سطح خارجی نمونه‌های مختلف را (SEM) نشان میدهد. همانطور که مشاهده میشود، سطح خارجی نمونه‌های 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 نمونه سنباده خورده، اسیدشویی شده به مدت ۱۵ ثانیه و آندی شده نشان داده شده است که حاکی از به وجود آمدن لایه‌های یکنواخت روی سطح است. به نظر میرسد فرایند آندی کردن تا حدود زیادی توانسته سطح صافتری نسبت به سایر سطحها ایجاد کند. تشکیل ریزحفره‌ها در اثر عملیات اسیدشویی مستقیماً مرتبط با زمان اسیدشویی است. ریزنگاره‌های شکل ۲ مربوط به نمونه سنباده خورده و اسیدشویی شده به مدت ۵ ثانیه است. همانطور که مشخص است

ریزحفرها در این نمونه به سختی دیده میشوند. بنابراین، زمان اسیدشویی میتواند تأثیر بسزایی بر ریختشناسی سطح داشته باشد.

(الف)

(ب)

(ج)

(د)

)

(ه)

(و)

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

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. حالتها در نظر گرفته شده برای این آزمون شامل نمونهی بدون عملیات (P)؛ سنباده خورده (A) سطحی (زمان آزمون ۳ روز)؛ حدود ۲ دقیقه اسیدشویی شده؛ (PA)؛ سنباده خورده و آندی شده (AA) حدود ۲ دقیقه اسیدشویی شده و آندی شده و همچنین نمونهی سنباده خورده، ۲۰ (PP) سنباده خورده و ۱۵ ثانیه اسیدشویی شده بود. از میان ۴ زمان اسیدشویی، در این (PPA) ثانیه اسیدشویی شده و آندی شده مرحله تنها یک زمان یعنی بیشترین زمان اسیدشویی، انتخاب شد، زیرا سایر موردها 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.

(الف)

(ب)

(ج)

(د)

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

= عدم قطعیت در سطح اطمینان ۹۵٪ و ۲ (۲-g m) نمونه افزایش جرم در واحد سطح K

3/0 (در مدت ۳ روز) 5/2 نمونهی سوره بدون عملیات سطحی

2/0 (در مدت ۱۴ روز) 9/2 ایرانی (A) اسیدشویی شدهی

3/0 (در مدت ۱۴ روز) 2 ایرانی (P) سنباده خوردهی

4/0 (در مدت ۱۴ روز) 5/1 ایرانی (AA) اسیدشویی و آندی شدهی

4/0 (در مدت ۱۴ روز) 7/2 ایرانی (PA) سنباده خورده و آندی شدهی

2/0 (در مدت ۳ روز) 4/1 ایرانی (PP) سنباده خورده و اسیدشویی شدهی

4/0 (در مدت ۳ روز) 8/0 ایرانی (PAA) سنباده خورده، اسیدشویی و آندی شده  
3/0 (در مدت ۳ روز) 1 سنباده خورده مرجع  
4/0 (در مدت ۳ روز) 2/1 سنباده خورده و اسیدشویی شده مرجع

همانطور که یافته‌ها نشان می‌دهد، به جز نمونه‌ی بدون عملیات سطحی که مقدار  $2/2 \text{ g m}^{-2}$  -افزایش جرم آن بیشتر از حد مجاز تعیین شده در مدت ۳ روز آزمون یعنی ۲ است، مقدار افزایش جرم سایر نمونه‌ها از مقدار حد مجاز افزایش جرم تعیین شده برای ۱۴ روز کمتر است. بنابراین، همگی نمونه‌های تحت  $8/3 \text{ g m}^{-2}$  -آنها یعنی ۲ عملیات سطحی قرار گرفته از لحاظ افزایش جرم مورد تأیید هستند. با وجود این، بر علاوه بر حد مجاز افزایش جرم، شاخص دیگری برای تأیید M2G طبق استاندارد 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.

شکل ۴. تصویر نمونه‌های تحت آزمون خوردگی در اتوکلاو قرار گرفته: از راست به چپ: 3، (PA) سنباده خورده و آندی شده، 2، (AA) نمونه‌ی ۱. اسیدشویی و آندی شده از زاویه‌های مختلف (A) و ۴. اسیدشویی شده (P) سنباده خورده.

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 و همچنین (PA) برابر خوردگی مربوط به نمونه‌های اسیدشویی و آندی شده است. نمونه‌ی اسیدشویی شده به تنهایی (PAA) سنباده‌خورده، اسیدشویی و آندی شده 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 متاثر بودن از نقش عملیات سطحی، کاملاً متأثر از 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 آنیل 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.

تعیین ماهیت لایه اکسید با استفاده از روش پراش پرتو ایکس 3.4

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 هستند که در نمونه‌های  $ZrO_2$  قله‌ها عمدتاً مربوط به ساختار مونوکلینیکی فاز ۲ 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.

(الف)

(ب)

(ج)

(د)

، (P) شکل ۵. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های (الف) سنباده خورده ، (A) ، (ج) اسیدشویی شده (PA) (ب) سنباده خورده و آندی شده بعد از آزمون خوردگی در اتوکلاو (AA) (د) اسیدشویی و آندی شده اشاره شده که در مرحله‌های اولیه‌ی تشکیل اکسیدهای گرمایی روی زیرکنیم، ابتدا زیرکنیم 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٪ ppm (حدود) حجمی باشد [۸]. به نظر میرسد که افزایش آهنگ خوردگی در آب لیتیم‌دار مرتبط با از بین رفتن تدریجی فاز زیرکنیم اکسید چهارگوشه‌ای باشد [۹]. به (70) طوری 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.

بررسی ریختشناختی و ضخامت لایه‌ی اکسیدی 3.5

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 نشان داده شده است. لایه‌ی ایجاد شده در این نمونه (P) نمونه‌ی سنباده خورده است. این لایه از لحاظ ضخامت نسبتاً یکنواخت و متراکم  $9/1 \mu\text{m}$  دارای ضخامت حدود است. ریزنگاره‌ی نشان داده شده در شکل ۶ ب، گویای لایه‌ی اکسیدی ایجاد شده روی است. این لایه دارای ضخامت کمتر در مقایسه (PA) نمونه سنباده خورده و آندی شده 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 طوریکه 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، باز هم ضخامت لایه‌ی اکسید تشکیل شده بعد از عملیات آندی کردن نسبت به نمونه‌ی آندی نشده کمتر است.

(الف)

(ب)

(ج)

(د)

(و)

(ه)

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

در ریزنگارهای 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 فاز تردتری نسبت به فاز  $ZrO_2$  نسبت داد. اشاره شده که فاز مونوکلینیک ۲ 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 طوریکه اشاره شده فاز مونوکلینیک فازی بدون رنگ است و فاز چهارگوش‌های به صورت تیره ظاهر میشود [۱۲]. ریزنگارهای 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 ریزنگارهای شکل ۶ و ه که به ترتیب مربوط ، سنباده خورده، اسیدشویی و (PP) به نمونه‌های سنباده خورده و اسیدشویی شده و تحت آزمون ۳ روزه‌ی اتوکلاو قرار گرفته هستند، (PAA) آندی شده میتوان اظهار داشت که آنها ضخامت تقریباً مشابهی دارند، هر چند نمونه‌ی آندی شده ضخامت کمتری را نشان میدهد. با نگاه دقیق به این ریزنگارها مشخص میشود که لایه‌ی اکسید تشکیل شده بسیار متراکم بوده و نسبت به نمونه‌هایی که سنباده نخوردانند ج و د دارای یکنواختی بیشتری است. با توجه به این تصویرها میتوان نتیجه گرفت که عملیات سنباده‌زنی قبل از فرایندهای اسیدشویی یا اسیدشویی و آندی کردن، برای حصول یک لایه‌ی اکسید متراکم و یکنواخت ضروری است.

#### ۴. نتیجه‌گیری

:یافته‌ها نشان داد که

اندازه دانه‌ی غلاف ایرانی نسبت به غلاف مرجع تا حدودی درشتتر بود. 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.

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. 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 شکله‌ی آلیاژی و آزمایشگاه متالورژی به خاطر همکاری در انجام هر چه بهتر این پروژه تشکر و قدردانی کنیم.

پینوشته‌ها



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

مرجعها

- [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. Fricchet, 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.