

# بررسی تأثیر عوامل متالورژیکی بر رفتار خوردگی آلیاژ زیرکونیم - نیوبیم

محمد رضا ثنائیان<sup>۱</sup>، رامین شجاع قره باغ<sup>۲</sup>، رمضان سبحان وردی<sup>۳</sup>، محسن اسدی اسد آباد<sup>۴</sup>\*

<sup>۱</sup> کارشناس ارشد، گروه مواد، دانشگاه صنعتی سهند تبریز

<sup>۲</sup> کارشناس ارشد، گروه مواد، دانشگاه تربیت مدرس تهران

<sup>۳</sup> کارشناس ارشد، گروه مواد، دانشگاه صنعتی سهند تبریز

<sup>۴</sup> دکتری مهندسی مواد، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، اصفهان

\* نویسنده مسئول: [msasadi@aeoi.org.ir](mailto:msasadi@aeoi.org.ir)

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۰۹/۱۸ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۱۱/۲۱

## چکیده

در تحقیق حاضر، به بررسی تأثیر عوامل متالورژیکی بر رفتار خوردگی آلیاژ Zr-Nb، در محیط سدیم کلرید ۳/۵٪ در دمای C ۶۰° پرداخته شد. برای بررسی ریزساختار آلیاژ بعد از فرایندهای مختلف از میکروسکوپ‌های نوری و الکترونی روبشی استفاده شد. رفتار خوردگی آلیاژ مذکور به کمک طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و پلاریزاسیون پتانسیودینامیک مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان دادند که افزودن عنصر آلیاژ نیوبیم منجر به افزایش سختی آلیاژ شد و مقاومت به پلاریزاسیون آن را تقریباً ۱۵ برابر افزایش داد. در حالی که افزایش استحکام در اثر ریز شدن دانه‌ها به کمک فرایندهای شکل دهی تأثیر معکوسی بر رفتار خوردگی آلیاژ گذاشت. بدین گونه که مقاومت به خوردگی آن را ۷ برابر کاهش داد. با توجه به نتایج می‌توان بیان کرد که برای دست‌یابی به آلیاژی با استحکام بالا و مقاومت به خوردگی مناسب باید شرایط بهینه‌ای را اتخاذ کرد.

**کلمات کلیدی:** آلیاژ Zr-Nb، افزایش استحکام، پلاریزاسیون پتانسیودینامیک.

# An investigation of the Metallurgical Factors Effect on Corrosion Behavior of Zr-Nb Alloy

M.R Sanaeian<sup>1</sup>, R. Sh. Gharabagh<sup>2</sup>, R. Sobhanverdi<sup>1</sup>, M. AsadiAsad Abad<sup>\*3</sup>

<sup>1</sup> Department of materials engineering, Sahand university of technology, Tabriz.

<sup>2</sup> Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran.

<sup>3</sup> School of Materials, Institute of Nuclear Science and Technology, Esfahan.

\* Corresponding Author: [msasadi@aeoi.org.ir](mailto:msasadi@aeoi.org.ir)

Submission: 2014, 12, 09      Acceptance: 2015, 02, 09

## Abstract

In this work, the effect of metallurgical factors on corrosion behavior of Zr-1%Nb in %3.5 NaCl media at 60°C was investigated. After different processes, the microstructure of the treated alloy was analyzed by optical and scanning electron microscopes. Corrosion behavior of the specimens was evaluated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiodynamic polarization. The results showed that addition of Nb as alloying element, result in increasing both the hardness and polarization resistance of the alloy. While strengthening by deformation process led to refining the grains of the alloy but it had reverse effects on corrosion behavior of the alloy as it decreased the polarization resistance, up to 7 times less than untreated sample. This shows that it is necessary to optimize the conditions of deformation process to access high strength alloy together good corrosion resistance.

**Keywords:** Zr-Nb alloy, strengthening, potentiodynamic polarization.

## ۱- مقدمه

یکی از فرایندهای مهم در راکتورها، انتقال حرارت می‌باشد. این حرارت به وسیله سطوح به آب منتقل می‌شود که هرچه فرایند انتقال حرارت را به خوبی انجام دهند راندمان راکتور افزایش می‌یابد. از طرف دیگر در طول فرایند، آب با سرعت ۱۰ متر بر ثانیه با فشار و دمای بالا (۱۰ مگا پاسکال و ۲۵۰ تا ۳۱۰°C) باعث خوردگی لوله‌های تحت فشار می‌شوند [۱]. به همین دلیل استفاده از آلیاژهایی با مقاومت به خوردگی زیاد و در عین حال دارای استحکام مناسب برای تحمل فشار در دماهای بالا و محیط خورنده ضروری می‌باشد.

روش‌های مختلفی برای افزایش استحکام آلیاژها بدون توجه به تأثیر آنها بر رفتار خوردگی مواد وجود دارد که از این بین ریز دانه شدن فلزات که به کمک فرایندهای ترمومکانیکی یا کار سرد حاصل می‌شود منجر به بهبود خواص مکانیکی مثل استحکام، سایش و چقرمگی فلز بدون تغییر ترکیب شیمیایی می‌شود [۲-۵]. در مقابل، افزودن عناصر آلیاژی روشی دیگر برای افزایش استحکام است که ترکیب شیمیایی فلز را تغییر می‌دهد.

زیرکونیم در درجه اول بخاطر ضریب جذب نوترون پائین جهت استفاده به عنوان لوله‌های تحت فشار غوطه‌ور در آب سنگین و غلاف در آب سبک بسیار مورد توجه قرار گرفته است. پایداری لایه پسیو تشکیل شده بر روی سطح زیرکونیم و نیز مقاومت در برابر تدری هیدروژنی و خوردگی از دیگر علل استفاده از این فلز بعنوان غلاف سوخت است که در درجه دوم قرار می‌گیرد [۶]. نیوبیم نیز همانند زیرکونیم در گستره وسیعی از محیط‌ها با فیلم اکسیدی ( $Nb_2O_5$ ) پوشیده می‌شود که آن را از خوردگی محافظت می‌کند. ضمناً افزودن عنصر آلیاژی نیوبیم به ترکیب زیرکونیم منجر به پایداری فاز  $\beta$  در این آلیاژ شده و مقاومت به خوردگی آن را در برابر صدمات ناشی از تشعشع افزایش می‌دهد [۶-۹].

هدف از کار حاضر، بررسی تأثیر عوامل افزایش استحکام مثل افزایش عنصر آلیاژی نیوبیم و ریزدانه کردن بر رفتار خوردگی آلیاژ Zr-Nb در محیط سدیم کلرید ۳/۵٪ در دمای ۶۰°C است که به کمک طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و پلاریزاسیون پتانسیودینامیک مورد ارزیابی قرار گرفته است.

## ۲- روش تحقیق

مطالعه‌ی تأثیر افزودن عنصر آلیاژی، به وسیله‌ی تولید دو نمونه آلیاژ Zr-Nb با مقادیر ترکیب شیمیایی متفاوت از عنصر  $Nb(1\%) (M)$  و  $2/5\% (G)$  اما با مقدار شدت اعمال کار سرد یکسان صورت گرفت. برای بررسی تأثیر عملیات شکل دهی، سه نمونه‌ی دیگر با ترکیب شیمیایی یکسان (آلیاژ  $Zr-2.5Nb$ ) اما سختی‌های مختلف تولید شدند. تفاوت در سختی‌ها به وسیله‌ی تغییر در شدت اعمال کار سرد بدست آمدند (کم (K)، متوسط (G) و زیاد (I)).

نمونه‌ها برای متالوگرافی برش خورده و با کاغذ کاربید سیلیسیم تا مش ۳۰۰۰ ساییده شدند. سپس با خمیرالماسه ۱ میکرومتر به

صورت دستی پولیش شدند. در ادامه نمونه‌ها توسط محلول  $H_2O+HF 9\%$  اچ شده و تحت مطالعات میکروسکوپی قرار گرفتند.

تصاویر ریزساختاری نوری در بزرگنمایی‌های مختلف توسط میکروسکوپ نوری مدل لایتز تهیه گردید. برای مشاهده ریزساختار نمونه‌ها همچنین از میکروسکوپ الکترونی روبشی PhilipsXL-30 استفاده شد. خواص خوردگی آلیاژ به کمک دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات اتولب (Autolab, model 302N) بررسی شد و به کمک امپدانس الکتروشیمیایی در محلول سدیم کلرید ۳/۵٪ در دمای ۶۰°C مورد آزمایش قرار گرفتند. قبل از انجام آزمایش جهت ثابت شدن پتانسیل مدار باز، نمونه‌ها بمدت ۳۰ دقیقه در محلول خورنده غوطه‌ور شدند. در این آزمایش از سل سه الکترودی استفاده شد که الکترود  $Ag/AgCl$  اشباع الکترود مرجع، پلاتین به عنوان الکترود کمکی و نمونه‌ها به عنوان الکترود کار انتخاب شدند. ضمناً سطح در تماس با محلول خورنده نمونه‌ها برابر با  $0.36 \text{ cm}^2$  بود. محدوده فرکانس انجام آزمایش امپدانس الکتروشیمیایی، ۱۰ میلی هرتز تا ۱۰۰ کیلو هرتز در پتانسیل مدار باز با دامنه انحراف ۱۰ میلی ولت انتخاب شد.

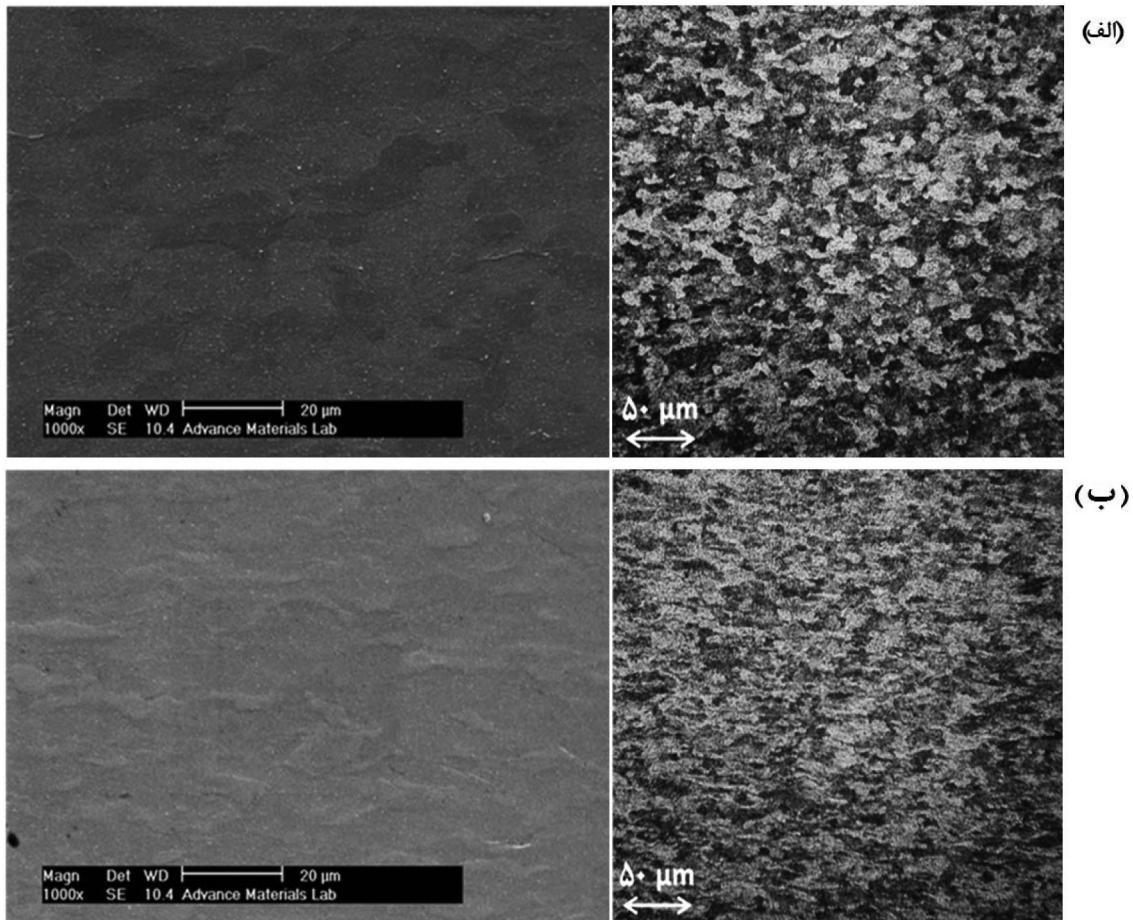
## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- تأثیر افزودن عنصر آلیاژی

شکل ۱ نتایج حاصل از بررسی‌های ریزساختاری بر روی آلیاژ در اثر تغییر ترکیب شیمیایی (افزودن عنصر آلیاژی Nb) را نشان می‌دهد. تصویر ۱ الف از سمت راست به ترتیب تصاویر میکروسکوپ نوری و الکترونی را نشان می‌دهد که مربوط به آلیاژ  $Zr-1Nb$  است که متشکل از فازهای  $\alpha$  و  $\beta$  است. در این تصویر فازهای  $\alpha$  به رنگ روشن بوده و فازهای  $\beta$  تیره تر ظاهر شده‌اند.

مطابق شکل ۱ ب، افزایش عنصر آلیاژی Nb و تشکیل آلیاژ  $Zr-2.5Nb$ ، منجر به ریزتر شدن دانه‌های آلیاژ مذکور شده است و ضمناً مطابق جدول ۱ سختی آلیاژ را افزایش داده است. افزایش سختی آلیاژ را می‌توان به افزایش تنش در شبکه کریستالی زیرکونیم به خاطر قرار گرفتن عناصر نیوبیم در تعداد بیشتری از مکان‌های بین‌نشینی به دلیل افزایش درصد عنصر آلیاژی نیوبیم و نیز ریزتر شدن دانه‌های آلیاژ نسبت داد [۱۰].

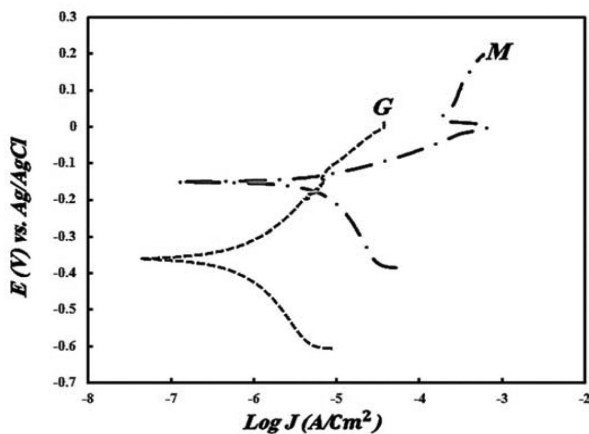
تأثیر افزودن عنصر آلیاژی بر رفتار خوردگی آلیاژ در اشکال ۲ و ۳ بترتیب به کمک طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی (دیاگرام نایکوئیست) و دیاگرام پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نشان داده شده است. مطابق شکل ۲ افزایش عنصر آلیاژی منجر به بزرگتر شدن نیم دایره نایکوئیست شده و مقاومت به خوردگی آلیاژ را افزایش داده است. جدول ۲ داده‌های بدست آمده از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک را نشان می‌دهد که حاکی از افزایش ۱۵ برابری مقاومت پلاریزاسیون، کاهش ۶ برابری نرخ خوردگی و انتقال پتانسیل خوردگی به مقادیر منفی تر است.



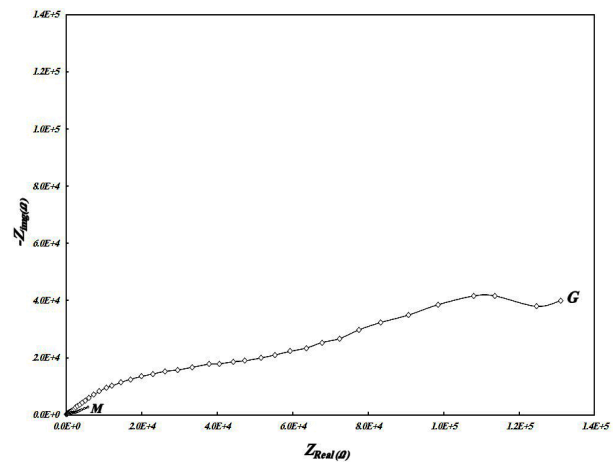
شکل ۱- تصویر متالوگرافی حاصل از میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی از نمونه الف) M، ب) G.

جدول ۱- مقادیر سختی اندازه گیری شده از نمونه های M و G.

سختی نمونه (ویکرز)	کد نمونه
۱۶۹	M
۱۷۴	G



شکل ۳- نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک دو نمونه G و M بدست آمده در محلول سدیم کلرید ۳.۵٪ در دمای ۶۰°C.



شکل ۲- دیاگرام نایکوئیست مربوط به دو نمونه M و G.

به خوردگی (کاهش دانسیته جریان خوردگی) را به ایجاد اختلال در انجام واکنش‌های کاتدی خوردگی مثل احیای هیدروژن و اکسیژن نسبت داده‌اند.

### ۲-۳- بررسی تأثیر افزایش شدت کار سرد

مطابق شکل ۴ افزایش کار سرد منجر به ریزتر شدن دانه‌ها و به تبع آن مطابق جدول ۳ باعث افزایش سختی نمونه‌ها شده است.

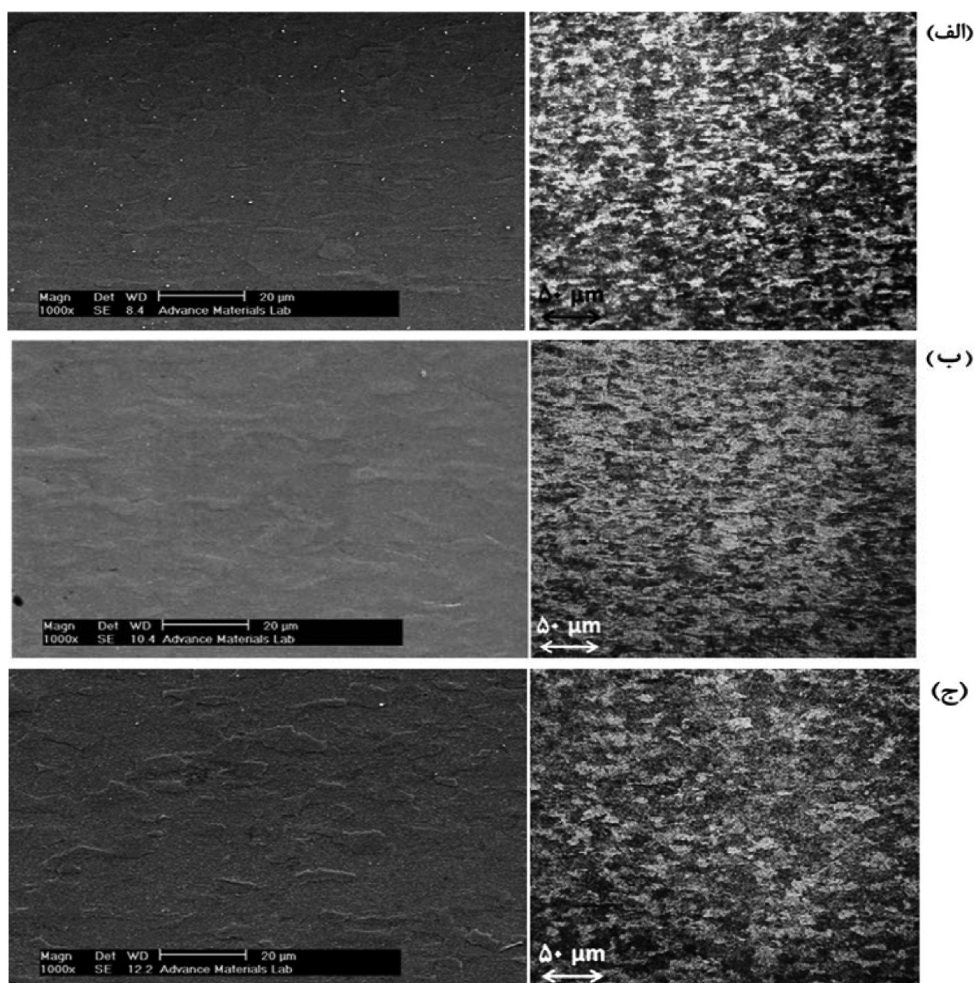
افزایش مقاومت به خوردگی آلیاژ Zr-2.5Nb نسبت به Zr-1Nb را می‌توان به افزایش درصد وزنی فاز بتا با توجه به دیاگرام فازی آلیاژ و افزایش ضخامت لایه اکسیدی  $Nb_2O_5$  نسبت داد که از آلیاژ در برابر یون‌های مهاجم و خورنده کلر حفاظت می‌کند [۷ و ۱۱]. در رابطه با انتقال پتانسیل خوردگی نمونه G به مقادیر منفی‌تر نسبت به نمونه M باید گفت که در مراجع [۱۲ و ۱۳] انتقال پتانسیل خوردگی به مقادیر منفی‌تر با وجود افزایش مقاومت

جدول ۲- داده‌های بدست آمده از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک.

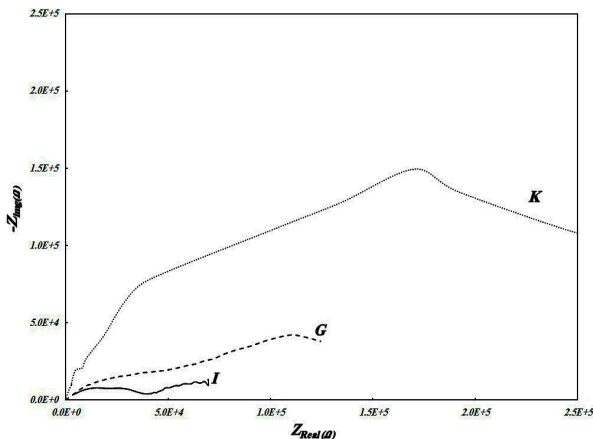
نمونه	$\beta_a$ (mV/dec)	$\beta_c$ (mV/dec)	$E_{Corr}$ (mV)	$J_{Corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$R_p$ (k $\Omega$ )	نرخ خوردگی (mpy)
G	۱۸۹/۴۶۰	۳۴۲	-۳۶۱/۹۲	۰/۹۶۳	۱۵۲/۷۱۰	۰/۴۳۶۷
M	۲۲۷/۷۳۰	۶۰/۶۵۱	-۱۴۹/۵۷۰	۵/۸۳۵	۹/۹۰	۲/۶۴

جدول ۳- مقادیر سختی اندازه گیری شده از نمونه‌های K، G و I.

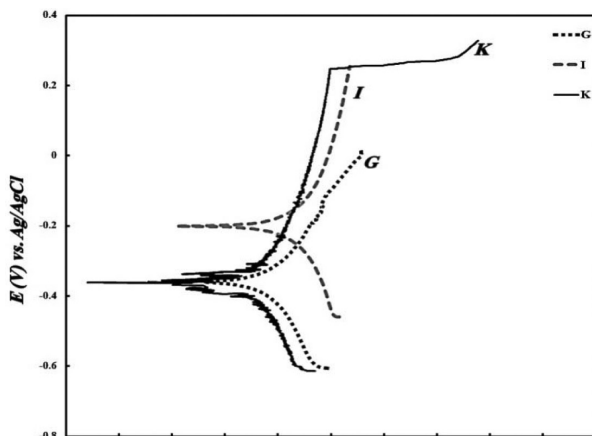
سختی نمونه (ویکرز)	کد نمونه
۱۷۰	K
۱۷۴	G
۲۰۴	I



شکل ۴- تصویر متالوگرافی حاصل از میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی از نمونه (الف) K، (ب) G و (ج) I.



شکل ۵- دیاگرام نایکوئیست مربوط به نمونه‌های G، I و K.



شکل ۶- نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک دو نمونه K و I بدست آمده در محلول سدیم کلرید ۳/۵٪ در دمای ۶۰°C.

جدول ۴- داده‌های بدست آمده از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک.

نرخ خوردگی (mpy)	$R_p$ (kΩ)	$J_{Corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$E_{Corr}$ (mV)	$\beta_c$ (mV/dec)	$\beta_a$ (mV/dec)	نمونه
۰/۴۳۶۷	۱۵۲/۷۱۰	۰/۹۶۳	-۳۶۱/۹۲	۳۴۲	۱۸۹/۴۶۰	G
۲/۲۵	۶۵/۸۲۶	۴/۹۶	-۱۹۶/۶	۵۸۴/۰۵	۵۰۴/۶۴۰	I
۰/۰۵۵۱	۴۶۵/۷۱	۰/۱۳	-۳۶۷/۷	۱۳۷/۶۹	۷۶/۷۹	K

### نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از این کار تحقیقاتی نشان داد که افزایش درصد عنصر آلیاژ Nb منجر به افزایش همزمان استحکام و مقاومت به خوردگی آلیاژ Zr-Nb در محیط سدیم کلرید ۳/۵٪ در ۶۰°C می‌شود. در حالیکه انجام کار سرد با وجود اینکه به خاطر ریزدانه کردن و افزایش تنش‌های پس ماند در نمونه‌ها منجر به افزایش سختی نمونه‌ها می‌شود اما باعث کاهش مقاومت به خوردگی نمونه‌ها به سبب افزایش محل‌های پراثری می‌شود. به همین دلیل جهت بالا بردن استحکام و مقاومت به خوردگی آلیاژ Zr-Nb، روش افزایش عنصر آلیاژی پیشنهاد می‌شود. در صورت محدودیت از لحاظ استفاده از عنصر آلیاژی بخاطر هزینه یا موارد دیگر می‌توان از روش ریز کردن دانه‌ها استفاده کرد اما بایستی به خاطر مسائل ذکر شده حالتی بهینه را اتخاذ کرد.

باتوجه به اینکه مکانیزم افزایش استحکام در این حالت ریزتر شدن دانه‌ها و افزایش تنش‌های پس ماند در ماده و نیز افزایش مرزدانه‌ها به عنوان موانعی در برابر حرکت نابجائی‌های باشد [۱۰]. لذا این پدیده، منجر شده است تا مطابق دیاگرام نایکوئیست و پلاریزاسیون ارائه شده در اشکال ۵ و ۶ با افزایش سختی از مقاومت به خوردگی آلیاژ کاسته شود. به طوری که مطابق شکل ۶ آلیاژ با شدت اعمال کار سرد کم از محدوده پتانسیل پسیو تقریباً ۰/۵ ولت برخوردار است که با افزایش شدت کار سرد لایه پسیو از بین رفته و برای نمونه I مقاومت پلاریزاسیون باندازه ۷ برابر کاهش یافته است. کاهش مقاومت به خوردگی آلیاژ در اثر افزایش شدت اعمال کار سرد را می‌توان به افزایش مرزدانه‌ها در اثر ریز شدن آنها نسبت داد. زیرا با ورود آلیاژ به محیط خورنده مرز دانه‌ها عوامل مخرب مثل یون‌های کلر را به خود جذب کرده و منجر به تسریع خوردگی آلیاژ می‌شوند. پدیده افزایش جذب مرزدانه‌ها را می‌توان ناشی از سطح بالای انرژی آنها دانست [۱۴].

دلیل دیگر برای افزایش نرخ خوردگی آلیاژی که شدت اعمال کار سرد در آنها زیاد بوده است می‌تواند ناشی از زیاده‌تر شدن تنش‌های پس ماند باشد چرا که گزارش شده است که تنش‌های پس ماند قادرند تا انرژی آزاد مواد را تغییر داده و بر عملکرد سطوح در تماس با محیط خورنده اثر گذارند. بطوری که باعث می‌شوند تا در شرایطی که امکان پسیو شدن آلیاژ در آنها وجود ندارد، نرخ خوردگی افزایش یابد [۱۵ و ۱۶].

- [1] M.A. Maguire, G.A. McRae, Pro. Conf. NACE Northern Area Eastern, Ottawa, 1999, Pp. 24-27.
- [2] A.Balakrishnan, B.C Lee, T.N. Kim, B.B Panigrahi, Corrosion behavior of ultrafine grained Titanium in simulated body fluid for implant application, Trends Biomater. Artif.Organs, Vol. 22, No. 1, 2008, Pp. 58-64.
- [3] E.Kus, Z. Lee, S. Nutt, F. Mansfeld, A comparison of the corrosion behavior of nanocrystalline and conventional Al 5083 samples, Corrosion, vol. 62, No. 2, 2006, Pp. 152-161.
- [4] M.-K.Chung, Y.-S. Choi, J.-G.Kim, Y.-M.Kim, J.-C, Lee, Effect of number of ECAP pass time on the electrochemical properties of 1050 Al alloy, Mater.Sci. Eng. A, vol. 366, No 2, 2004, Pp. 282-291.
- [5] G.B. Hamu, D. Eliezer, L. Wagner, The relationship between severe plastic deformation microstructure and corrosion behavior of AZ31 magnesium alloy, J.Alloys Comp. Vol. 468, No 1-2, 2009, Pp. 222-229.
- [6] Dan Gabriel Cacuci (Ed.), Handbook of NuclearEngineering, Volume III, section 13.4.1, Springer Science+BusinessMedia LLC, Spring Street, New York, NY,USA, 2010.
- [7] Allen, T. R., Konings, R. J. M., & Motta, A. T., Corrosion of Zirconium alloy, Comprehensive Nuclear Materials, Vol. 5, 2012, Pp. 49-68).
- [8] Cox, B., Low temperature (<300°C) oxidation of zircaloy-2 in water, Journal of Nuclear Materials Vol. 25, No. 3, 1968, Pp. 310-321.
- [9] Cox, B., Rate controlling processes during the pre-transition oxidation of Zirconium alloys, Journal of Nuclear Materials, Vol. 31, No.1, 1969, Pp. 48-66.
- [10] George E. Dieter, Mechanical Metallurgy, McGraw-Hill Book Company (UK) Limited, 4nd Ed., 1988.
- [11] ASM Metals Handbook, Alloy Phase Diagrams, Vol 03, 1992.
- [12] Gang Kong, Lingyan Liu, Jintang Lu, ChunshanChe, Zheng Zhong, Corrosion behavior of lanthanum-based conversion coating modified with citricacid on hot dip galvanized steel in aerated 1 M NaCl solution, Corrosion Science, Vol. 53, No. 4, 2011, Pp. 1621-1626.
- [13] A. de Frutos, M.A. Arenas, Y. Liu, P. Skeldon, G.E. Thompson, J. de Damborenea, A. Conde, Influence of pre-treatments in cerium conversion treatmentof AA2024-T3 and 7075-T6 alloys, Surface & Coatings Technology, Vol. 202, No. 16, 2008, Pp. 3797-3807.
- [14] K. D. Ralston, N. Birbilis, Effect of grain size on corrosion: A Review, Corrosion, Vol. 66, No. 7, 2010, Pp 075005-75005-13.
- [15] B. Davepon, J.W. Schultze, U. König, C. Rosenkranz, Crystallographic orientation of single grains of polycrystalline titanium and their influence on electrochemical processes, Surf. Coat. Technol., Vol. 169-170 2003, Pp. 85-90.
- [16] W. Li, D.Y. Li, Variation of work function and corrosion behaviors of deformed copper surfaces, Appl. Surf. Sci., Vol. 240, No 1-4, 2005, Pp. 388-395.

