

## بررسی کاربرد پوشش پودری اتیلن کلروتری فلورو اتیلن در واحد جداسازی هافنیوم و زیرکونیوم

خلوجینی، میلاد\*<sup>(۱)</sup> - صمدفام، محمد<sup>(۱)</sup> - کوهی، صالح<sup>(۲)</sup> - فرهادی، امیرحسین<sup>(۲)</sup>

<sup>(۱)</sup> دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی انرژی، گروه مهندسی هسته‌ای

<sup>(۲)</sup> شرکت سوره (سوخت راکتورهای هسته‌ای)

### چکیده:

در این پژوهش امکان استفاده از پوشش دهی کopolymer اتیلن کلروتری فلورو اتیلن برای کاربرد در محیط بسیار خورنده واحد جداسازی زیرکونیوم و هافنیوم کارخانه تولید زیرکونیوم مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج بدست آمده از انجام آزمون‌ها در آزمایشگاه و محیط واقعی حاکی از کارایی مناسب این پوشش در محیط بسیار خورنده صنعتی می‌باشد.

**کلمات کلیدی:** کopolymer، اتیلن کلروتری فلورو اتیلن، پوشش پودری الکترواستاتیک، خوردگی

### مقدمه:

زیرکونیوم به لحاظ خواص برتر هسته‌ای از جمله برخورداری از سطح مقطع جذب نوترونی پایین (۰/۱۸۵ بارن) و خواص مناسبی همچون استحکام کافی، مقاومت در برابر خوردگی و ضریب انتقال حرارت مناسب یک عنصر بسیار با اهمیت در صنایع هسته‌ای به شمار می‌رود [۱].

در طبیعت همواره در داخل سنگ معدن حاوی زیرکونیوم (خاک زیرکن) زیرکونیوم و عنصر هم گروه آن در جدول عناصر شیمیایی هافنیوم همراه هم وجود دارند. سطح مقطع جذب نوترون حرارتی برای هافنیوم برخلاف زیرکونیوم بالاست (۱۰۴ بارن) [۱]. بنابراین زیرکونیوم مورد استفاده در صنایع هسته‌ای باید عاری از هافنیوم بوده و میزان آن کمتر از ۱۰۰ppm باشد. فرآیند جداسازی هافنیوم از زیرکونیوم به وسیله مخلوط اسید نیتریک و هیدروکلریک اسید (تیزاب سلطانی) ۴ نرمال انجام می‌شود که این محیط جداسازی به شدت خورنده است. ویژگی پودرهای مختلف در جدول بیان گردیده است. به نظر می‌رسد یکی از روش‌های موثر در مقابله با خوردگی در این محیط استفاده از پوشش پودری است که در جدول ۱ با یکدیگر مقایسه شده و پودر اتیلن کلروتری فلورو اتیلن به دلایل داشتن شرایط عالی جهت کاربرد در این محیط انتخاب شد [۲]. هدف از انجام این پژوهش بررسی کارایی این پوشش در شرایط واقعی محیطی است.

جدول ۱ مقایسه پوشش‌های متفاوت

پودر	ویژگی	پودر	ویژگی
------	-------	------	-------



<ul style="list-style-type: none"> <li>- چقرمگی بسیار بالا</li> <li>- مقاومت شیمیایی خوب</li> <li>- مقاومت حرارتی خوب</li> </ul>	<p>نایلون</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- مقاومت شیمیایی خوب</li> <li>- مقاومت خستگی خوب</li> <li>- مقاومت در برابر حرارت خوب</li> </ul>	<p>پلی پروپیلن</p>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- مقاومت مکانیکی عالی</li> <li>- چقرمگی عالی</li> <li>- مقاومت شیمیایی بسیار عالی (pH 1-14)</li> <li>- پایداری حرارتی خوب</li> <li>- مقاومت ضربه بسیار عالی</li> <li>- صافی سطح عالی (استثنائی)</li> <li>- مقاومت در برابر عوامل جوی خوب</li> <li>- مقاومت سایشی بسیار عالی</li> </ul>	<p>اتیلن کلرو-تری فلورو-اتیلن</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- مقاومت مکانیکی عالی</li> <li>- چقرمگی عالی</li> <li>- مقاومت شیمیایی خوب</li> <li>- مقاومت در برابر خزش خوب</li> <li>- مقاومت در برابر سایش بالا</li> <li>- قدرت دی الکتریک بالا</li> </ul>	<p>پلی ونیل فلوراید</p>

### روش کار:

پوشش اتیلن کلرو تری فلورو اتیلن معمولاً از یک زیرلایه (پرایمر<sup>۱</sup>) و یک پوشش اصلی یا نهایی (تاپ کوت<sup>۲</sup>) تشکیل می‌شود. پرایمر چسبندگی پوشش اصلی به سطح مورد نظر را به حداکثر می‌رساند [۲] و حتی اگر پوشش اصلی آسیب ببیند، مانع بلند شدن آن می‌شود. علاوه بر این، پرایمر می‌تواند هرگونه تفاوت رنگ یا عیوب سطح زیرین را پنهان کند. برای اعمال پوشش پودری سه روش پاشش الکترواستاتیک، بستر سیالی، بستر سیالی الکترواستاتیک وجود دارد که در بین آنها روش الکترواستاتیک در صنعت دارای کاربرد گسترده تری می‌باشد و در این تحقیق از این روش استفاده شده است.

### آماده سازی نمونه‌ها:

پوشش اتیلن کلرو تری فلورو اتیلن بر روی قطعات کربن استیل با ابعاد ۴۰\*۴۰\*۳ میلی‌متر که به روش لیزری (CNC<sup>۳</sup>) برش داده شده بودند، مطابق با مراحل ۱۴ گانه جدول ۲ اعمال شد [۳].

جدول ۲: مراحل پوشش دادن نمونه

ردیف	عملیات	ردیف	عملیات
۱	گاز زدایی	۸	پاشش پوشش اصلی - لایه دوم

<sup>1</sup> Primer

<sup>2</sup> Top-coat

<sup>3</sup> Computer Numerical Control



پخت پوشش اصلی - لایه دوم	۹	سند بلاست (رسیدن به استاندارد NACE No1/SSPC-SP5)	۲
پاشش پوشش اصلی - لایه سوم	۱۰	پیش گرمایش	۳
پخت پوشش اصلی - لایه سوم	۱۱	پاشش پرایمر	۴
پاشش پوشش اصلی - لایه چهارم	۱۲	پخت پرایمر	۵
پخت پوشش اصلی - لایه چهارم	۱۳	پاشش پوشش اصلی - لایه اول	۶
خنک سازی در دمای اتاق	۱۴	پخت پوشش اصلی - لایه اول	۷

### آزمایشات:

- ۱- ضخامت سنجی: برای محاسبه ضخامت پوشش از دستگاه ضخامت سنج رنگ پوشش<sup>۱</sup> استفاده کردیم.
- ۲- آزمون جرقه: برای اطمینان از پیوستگی سطح پوشش انجام شد.
- ۳- زبری سنجی: این آزمون بر روی نمونه هائی قبل و بعد از قرار گرفتن در محیط عملیاتی خورنده (تیزاب سلطانی به مدت ۱۴ روز و دمای عملیاتی) انجام شد.
- ۴- آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی: برای مطالعه سرعت خوردگی نمونه در محلول با شرایط واقعی به مدت ۴ ساعت و در دمای عملیاتی انجام شد.
- ۵- آزمون کاهش وزن: این آزمون برای بررسی خوردگی در محیط اسید نیتریک، هیدروکلریک اسید و تیزاب سلطانی (سیستم بازگشتی با همزن مغناطیسی به مدت دو ساعت) انجام شد. در آزمایش دیگری آزمون کاهش وزن در محیط واقعی (تیزاب سلطانی در دمای عملیاتی) به مدت ۴۸ روز انجام شد.
- ۶- آزمون مقاومت سایشی: سطح ساییده سمباده شماره ۶۰ بوده که بر روی بخشی از سطح نمونه با ابعاد  $25/57 \text{ mm}^2 * 40/97$  و با بار  $1000 \text{ gf}$  اعمال شد.
- ۷- آزمون کراس کات<sup>۲</sup>: این آزمون در شرایط محیطی با رطوبت ۴۱٪ و دمایی ۲۵ درجه سانتی گراد و با استاندارد ASTM D3359-17 انجام شد.
- ۸- آزمون پول آف<sup>۳</sup>: این آزمون در شرایط محیطی با رطوبت ۴۱٪ و دمایی محیطی ۲۵ درجه سانتی گراد و با استاندارد ASTM D4541-09 انجام شد.

<sup>۱</sup> Coating thickness gauge

<sup>۲</sup> Cross cut

<sup>۳</sup> Pull off

۹- آزمون SEM: این تست بر روی نمونه‌های قبل و بعد از قرار گرفتن در مجاورت تیزاب سلطانی (شرایط عملیات واقعی) به مدت ۱۵ روز انجام شد.

### نتایج:

۱- آزمون ضخامت سنجی: ضخامت پوشش اتیلن کلرو تری فلورو اتیلن در نمونه‌های نهایی بین حدود ۱۰۰۰ میکرون گزارش شد که برای چهار لایه پوشش به همراه پرایمر ضخامت مطلوبی است.

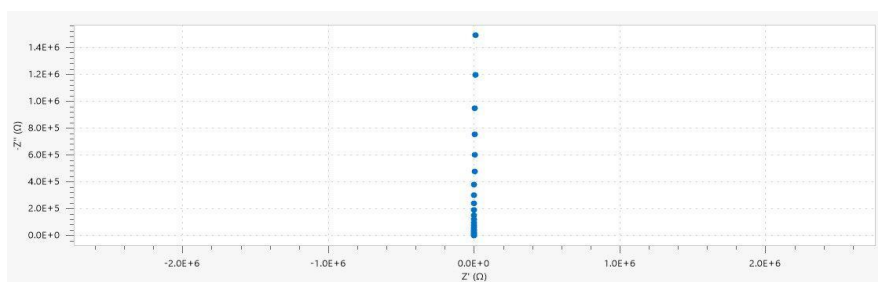
۲- آزمون جرقه: نتیجه آزمون، مبین پیوستگی پوشش عدم وجود حفره در نمونه‌ی نهایی می‌باشد.

۳- آزمون زبری سنجی: نتایج این آزمون آن در جدول ۳ آورده شده است.

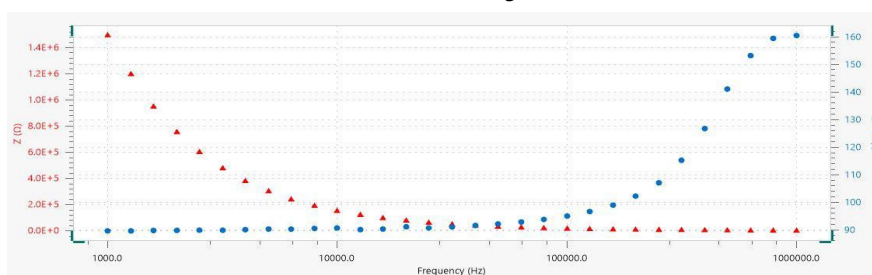
جدول ۳: نتایج آزمون زبری سنجی

نمونه نهایی پس از محیط خوردنده		نمونه نهایی قبل از محیط خوردنده	
عدم قطعیت	میانگین زبری سطح ( $\mu\text{m}$ )	عدم قطعیت	میانگین زبری سطح ( $\mu\text{m}$ )
0.06	Ra=0.23	0.06	Ra=0.23
0.03	Rq=0.28	0.03	Rq=0.29

۴- آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی: با توجه به اشکال ۱ و ۲ مشخص می‌شود که با تغییر فرکانس زاویه‌ای دستگاه، مقاومت واقعی تغییر نمی‌کند و فقط مقاومت موهومی زیاد می‌شود، بنابراین سطح مورد نظر به مانند یک خازن عمل می‌کند و جریان خوردگی صفر می‌باشد؛ در نتیجه پوشش به کار رفته به خوبی در برابر نفوذ اسید و خوردگی مقاومت می‌کند و اجازه انتقال بار را در حین فرایند اعمال ولتاژ و فرکانس زاویه‌ای نمی‌دهد.



شکل ۱: نمودار ( $Z'$ ,  $Z''$ )

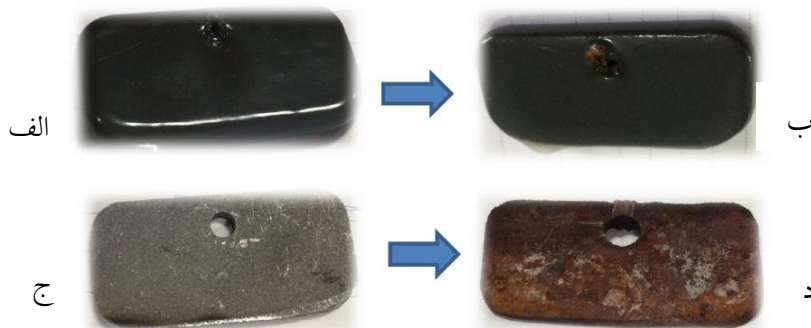


شکل ۲: نمودار ( $Fr, Z$ ) و ( $Fr, \text{phase}$ )

۵- آزمون کاهش وزن در مجاورت اسید: نتایج آزمون کاهش وزن در هر سه محیط آزمایش موید مقاومت بسیار بالای پوشش اتیلن کلرو تری فلورو اتیلن در برابر خوردگی است. برای نمونه نتایج این تست در محیط اسید نیتریک در جدول ۴ و شکل ۳ آورده شده است.

جدول ۴: اثر نیتریک اسید بر روی وزن نمونه‌ها

		وزن اولیه (g)	وزن ثانویه (g)	وزن خورده شده (g)	تغییرات نسبت به سطح (g/h.cm <sup>2</sup> )	درصد خورده شده (%)
HNO <sub>3</sub>	شاهد	۱۷/۸۹۱۱	۷/۹۶۸۹	۹/۹۲۲۲	۰/۳۱۰۰	۵۵/۴۵
	کوت شده	۱۹/۵۴۴۵	۱۹/۵۳۸۵	۰/۰۰۶۰	۰/۰۰۰۱	۰/۰۳



شکل ۳: اثر نیتریک اسید بر روی نمونه‌ها (الف- نمونه کوت شده (قبل از محیط خورنده)، ب- نمونه کوت شده (بعد از محیط

خورنده)، ج- نمونه شاهد (قبل از محیط خورنده)، د- نمونه شاهد (بعد از محیط خورنده)

۶- آزمون مقاومت سایشی: نتایج آزمون مقاومت سایشی در جدول ۵ آمده است. این نتایج نشان‌دهنده

مقاومت سایشی عالی پوشش می‌باشد.

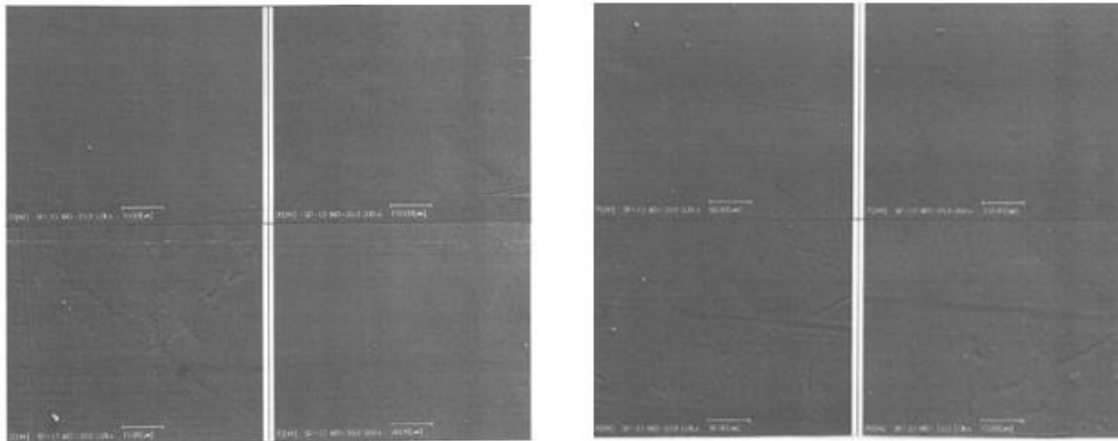
جدول ۵: نتایج آزمون مقاومت سایشی

ردیف	مسافت (m)	وزن نمونه (gr)	نسبت کاهش وزن به وزن اولیه (%)
۱	۲۰۰	۲۵/۴۸۲۶	۰/۹۷
۲	۴۰۰	۲۵/۲۳۷۴	۱/۹۳
۳	۶۰۰	۲۵/۰۱۷۴	۲/۸۶
۴	۸۰۰	۲۴/۸۵۶۱	۳/۴۱
۵	۱۰۰۰	۲۴/۷۳۱۷	۳/۸۹

۷- آزمون کراس‌کات: بر مبنای انجام آزمون چسبندگی به روش برش x، میزان کنده شدن پوشش صفر

درصد بوده و چسبندگی پوشش در کلاس 5A قرار دارد.

- ۸- آزمون پول آف: با انجام این آزمون، ۱۰۰٪ گسیختگی در فصل مشترک چسب و پوشش رنگ مشاهده شد؛ به عبارتی استحکام پوشش از استحکام چسب استاندارد بیشتر است.
- ۹- آزمون SEM: در به ترتیب از راست نتایج آزمون قبل و بعد از قرار گرفتن قطعه در محیط خورنده با شرایط واقعی را مشاهده می‌کنیم. نتایج به وضوح نشان می‌دهد هیچ تغییری در سطح نمونه‌ها بعد از قرار گرفتن در محیط خورنده مشاهده نشد.



شکل ۴: نتایج SEM راست: قبل از محیط واقعی چپ: پس از محیط واقعی

### بحث و نتیجه گیری:

با توجه به نتایج چسبندگی سطح، پول آف، کراس کات، مقاومت سایشی، کاهش وزن در حضور اسید، EIS و SEM که از نمونه‌ها گرفته شد، پودر اتیلن کلرو تری فلورو اتیلن مقاومت به خوردگی بسیار بالا و شرایط مناسب مکانیکی برای استفاده محیط خورنده واحد جداسازی هافنیوم و زیرکونیوم تایید و مورد استفاده قرار گرفت.

### مراجع:

1. Lyon, J.T. and L. Andrews, Titanium, Zirconium, and Hafnium Metal Atom Reactions with CF<sub>4</sub>, CCl<sub>4</sub>, and CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: A Matrix Isolation Spectroscopic and DFT Investigation of Triplet XC. MX<sub>3</sub> Complexes. *Organometallics*. 26(10): p. 2519-2527, 2007.
2. Leivo, E., et al., Properties of thermally sprayed fluoropolymer PVDF, ECTFE, PFA and FEP coatings. *Progress in organic coatings*. 49(1): p. 69-73, 2004.
3. *Electrostatic Powder Coating Processing Guide*. Solvay Solexis. 2009