

یادداشت علمی و فنی

بررسی اثر شیمیائی بخارید بر روی آلیاژ زیرکالوی چهار

حمید افتاده

بخش مواد

مرکز تکنولوژی هسته‌ای/صفهان

چکیده - کاربرد آلیاژ زیرکالوی چهار بعنوان پوشش میله‌های سوخت در نیروگاه‌های هسته‌ای قدرت بظهور گسترده‌ای متداول است. در این پروژه تحقیقاتی، چگونگی خوردگی این آلیاژ در تحت تاثیر شیمیائی بخارید، در درجات حرارت ۴۰۰ تا ۴۵۰ درجه سانتیگراد و مدت زمانهای ۹۶ تا ۸۶۴ ساعت، بررسی گردیده است. در این بررسی، اندازه‌گیری شدت خوردگی بر روش وزنی صورت می‌گیرد.

روش کار

مقدمه

نمونه زیرکالوی چهار آماده شده و پس از توزین در راکتوری شیشه‌ای از جنس کوارتز قرار داده می‌شود. راکتور در کوره‌ای استوانه‌ای قرار دارد (شکل ۱ شماره ۳) بخارید لازم بوسیله عبور گازی بی اثر (شکل ۱ شماره ۱) بر روی ید جامد (شکل ۱ شماره ۲) بدست می‌آید. این بخار پس از عبور از روی نمونه زیرکالوی، از طرف دیگر راکتور خارج و بوسیله تله‌های پتاس غلیظ جمع‌آوری می‌گردد (شکل ۱ شماره ۴).

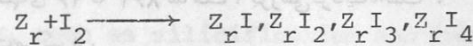
اندازه‌گیری شدت خوردگی بر روش وزنی صورت می‌گیرد. قبل از شروع آزمایش، نمونه توسط محلول خورش (etch) حاوی HF، HNO_3 و آب مقطر به مقدار مناسب صیقلی شیمیائی می‌گردد. ابعاد نمونه بکمک کولیس اندازه گرفته شده و سپس بدقت وزن می‌گردد. پس از پایان هر آزمایش، نمونه از محیط واکنش خارج و مجدداً وزن می‌گردد. با در دست داشتن از دیاد وزن نمونه و مجموع سطوح داخلی و خارجی آن، شدت خوردگی در واحد سطح محاسبه می‌گردد.

در صنایع پیشرفته امروزی پدیده‌های خوردگی یکی از مهمترین مسائل مورد تحقیق را تشکیل می‌دهند. از آنجاکه در صنایع هسته‌ای، مسئله ایمنی و اطمینان از عملکرد مواد بکار رفته در تاسیسات هسته‌ای، مخصوصاً نیروگاه‌های هسته‌ای قدرت، حائز اهمیت فوق العاده‌ای است، لذا بررسی و شناخت مسائل خوردگی مواد مورد استفاده در چنین تاسیساتی، بسیار حیاتی می‌باشد. آلیاژ زیرکالوی چهار بصورت پوشش میله‌های سوخت در نیروگاه‌های هسته‌ای قدرت (PWR) بکار می‌رود. فعل و انفعالات هسته‌ای در داخل میله‌های سوخت موجب پیدایش محصولات شکافت (Fission) از جمله ید را دیواکتیوم می‌گردد. از آنجاکه یکی از وظایف اصلی غلاف سوخت جلوگیری از نفوذ محصولات شکافت به خارج از میله‌ها می‌باشد، لذا به خاطر ملاحظات ایمنی، بررسی اثر شیمیائی ید تولید شده بر روی پوشش میله سوخت، حائز اهمیت می‌باشد (۱-۲).

درابتدای هر آزمایش، مقدار معین بدخالص دوبار تصعید شده وزن گردیده و در داخل محفظه شیشه‌ای مخصوص (شکل ۱، شماره ۲) قرار داده می‌شود. در پایان آزمایش مقدارید باقی مانده در محفظه بوسیله محلول پتاس رقیق جمع آوری و توسط محلول تیوسولفات سدیم 0.1 N تیتر می‌گردد. اختلاف وزن موجود بین ید اولیه و ید باقی مانده، میزان ید تصعید شده را مشخص می‌سازد. با در دست داشتن حجم راکتور شیشه‌ای داخل کوره، غلظت ید موجود در محیط آزمایش محاسبه می‌گردد.

یافته‌ها و بررسی آنها

دو پارامتر اصلی واکنش تیودوراسیون غلاف زیرکالیوم چهار (۲)



شامل مدت زمان واکنش تیودوراسیون و درجه حرارت محیط واکنش می‌باشد.

۱- چگونگی تاثیر مدت زمان واکنش

دامنه تغییرات مدت زمان واکنش از ۹۶ ساعت تا ۸۶۴ ساعت می‌باشد. درجه حرارت هر واکنش برابر ۴۲۰°C و غلظت ید برابر ۰/۸۶۶ gr/cm³ می‌باشد. نتایج حاصله در این مرحله، در جدول شماره ۱ آورده شده است. تغییرات میزان خوردگی آلیاژ بر حسب مدت زمان واکنش در منحنی شماره ۱ نشان داده شده است. با بررسی این منحنی، چگونگی تغییر سینتیک خوردگی آلیاژ بوضوح مشاهده می‌گردد. خوردگی آلیاژ زیرکالیوم چهار دارای دو فاز می‌باشد (۳-۴).

فاز اول: خوردگی یکنواخت و نسبتاً "ضعیفی" بوقوع می‌پیوندد. سینتیک خوردگی، که بوسیله از دیاد وزن نمونه‌ها به نسبت زمان نشان داده می‌شود، از رابطه تجربی زیر تبعیت می‌کند:

$$\Delta_m = Kt^n$$

که در آن Δ_m برابر از دیاد وزن در واحد سطح و t زمان و K و n ثابت‌هایی در درجه حرارت‌های داده شده اند. در طول فاز اول، مقدار فاکتور "n" نزدیک به ۱/۳ است. تیودوراسیون بطور محسوسی از قانون مکعبی پیروی می‌کند. سرعت خوردگی با زمان کم می‌شود محصولات خوردگی عمل حفاظت موثری را انجام می‌دهند.

فاز دوم: خوردگی جدید و خیلی سریع تری بوجود می‌آید محصولات خوردگی دیگر حالت چسبندگی نداشته و عمل حفاظت موثری انجام نمی‌دهند. این تغییر حالت خوردگی را پدیده دسکاماسیون یا Breakaway می‌نامند. خصوصیات نقطه

تغییر سینتیک خوردگی، در این مرحله، عبارت است از:

$$T_B = 761 \text{ hours} \approx 32 \text{ days}$$

$$A_B = 291 \text{ mgr/dm}^2$$

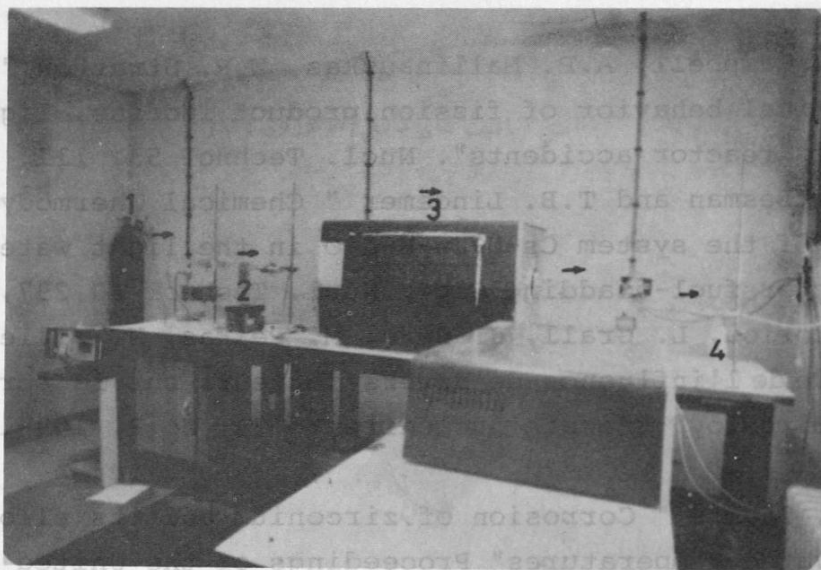
۲- چگونگی تاثیر درجه حرارت واکنش

دامنه تغییرات درجه حرارت از ۴۰۰°C تا ۴۵۰°C می‌باشد. مدت زمان هر واکنش، در این مرحله، برابر ۹۶ ساعت و غلظت ید برابر ۰/۸۷۰ mgr/cm³ می‌باشد. نتایج حاصله، در این مرحله، در جدول شماره ۲ آورده شده است.

تغییرات میزان خوردگی آلیاژ بر حسب درجه حرارت و واکنش در منحنی تغییرات شکل ۲ نشان داده شده است. در این مرحله نیز خوردگی دارای دو فاز می‌باشد. خصوصیات نقطه تغییر سینتیک خوردگی، در این مرحله عبارت است از:

$$T_B = 435.02^\circ \text{C}$$

$$A_B = 60 \text{ mgrs/dm}^2$$



شکل (۱) بررسی اثر شیمیایی بخارید بر روی آلیاژ زیرکالیوم چهارم بنام آزما

نتیجه‌گیری

مقاومت خوبی در مقابل خوردگی نخواهد داشت. در خاتمه، لازم به تذکر است که جهت روشن شدن بیشتر سینتیک خوردگی آلیاژ زیرکالیوم چهارم در محیط بخار یید، انجام آزمایشات تکمیلی دیگری در درجات حرارت ثابت (از ۴۰۰ تا ۴۳۵ °C، درجه حرارت نقطه Breakaway در مرحله دوم) و مدت زمانهای واکنش متغیر، لازم بنظر میرسد. انجام این سری از آزمایشات در برنامه‌گاری آینده گروه خوردگی مرکز تکنولوژی هسته‌ای اصفهان قرارداد شده است.

بررسی انجام گرفته چگونگی سینتیک خوردگی آلیاژ زیرکالیوم چهارم تحت تاثیر شیمیایی بخارید نشان می‌دهد. شناخت خصوصیات نقطه تغییر سینتیک خوردگی، اجازه می‌دهد که حدود مقاومت آلیاژ زیرکالیوم چهارم در شرایط محیط مورد نظر بدست آید. بدین معنی که حدود مقاومت آلیاژ زیرکالیوم چهارم در شرایط محیط مورد نظر بدست آید. بدین معنی که نقطه Breakaway نشان دهنده پایان استفاده عملی از آلیاژ در شرایط داده شده می‌باشد و در بالاتر از این نقطه آلیاژ زیرکالیوم چهارم

References

- 1) D.O. Campbell, A.P. Mallinauskas, W.R. Stratton " The chemical behavior of fission product iodine, light water reactor accidents". Nucl. Technol 53, 111, 1981.
- 2) T.M. Besman and T.B. Lindemer " Chemical Thermodynamic of the system Cs-U-Zr-H-I-O in the light water reactor fuel-cladding Gap". Nucl. Technol 40,297,1978.
- 3) H. Coriou, L. Grall, J. Hure, M. Pelras, H. Willermoz, "Etude de l'influence de divers facteurs sur la corrosion du zircaloy" Energie nucleaire Vol.4, No.2, 109-119 1962.
- 4) D.E. Thomas " Corrosion of zirconium and its alloys at elevated temperatures" Proceedings of the United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 9, 407,413, 1955 .

INVESTIGATION OF CHEMICAL INTERACTION BETWEEN IODINE VAPOR AND ZIRCALLOY-4

H. Oftadeh

Esfahan Nuclear Technology Center

Abstract- Zircalloy-4 are used widely in the form of cladding on fuel rods in nuclear power plants. In this project, the influence of iodine vapor on corrosion rates of this alloy at temperatures of 400 to 450 °C and time period of 96 to 864 hours are investigated. Corrosion rate was determined by the weight method.