

# بررسی و تعیین عوامل موثر بر خوردگی غلافهای آلومینیومی مورد استفاده در استخر نگهداری سوخت راکتور تحقیقاتی تهران به روشهای فعالسازی نوترونی و طیف سنجی جذب اتمی

محمدامین احمدی فقیه\*، لیلا فرزین، جاوید دبیری

مرکز تحقیقات هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران-ایران

## چکیده:

یکی از مشکلات عمده که در راکتورهای تحقیقاتی هسته‌ای وجود دارد، خوردگی غلافهای آلومینیومی سوخت‌های هسته‌ای می‌باشد. آلومینیوم یکی از عناصری است که به دلیل داشتن سطح مقطع جذب پایین نوترون، نیمه عمر کوتاه و سبکی قابل ملاحظه در مقایسه با سایر فلزات کاربرد زیادی در راکتور دارد. یکی از راههای ورود ناخالصی به آب راکتور ورود رسوبات و اکسیدهای ناشی از خوردگی غلافهای آلومینیومی می‌باشد. از اثرات مخرب حضور این ناخالصی‌ها در آب راکتور می‌توان به افزایش اکتیویته آب، تغییر pH، افزایش هدایت آب، رسوب کردن در نواحی ناخواسته، ایجاد مشکلاتی در برخی سیستمها، کاهش عمر رزین در ستونهای جداسازی و ایجاد شرایط خوردگی برای سایر فلزات را نام برد.

در این کار پژوهشی به منظور بررسی خوردگی راکتور نگهداری، دو نمونه از آلومینیوم‌های به کار رفته به همراه اکسیدهای تشکیل شده بر سطح آنها و نیز رسوبات جمع شده در استخر با روشهای فعال سازی نوترونی (NAA)<sup>۱</sup> و جذب اتمی با شعله (AAS)<sup>۲</sup> مورد آنالیز قرار گرفتند. نتایج بدست آمده نشان می‌دهند که اگرچه آلومینیوم به دلیل تشکیل یک فیلم اکسیدی نسبتاً خنثی بر سطح آن دارای مقاومت خوبی در برابر خوردگی می‌باشد ولی نسبت به مقادیر جزئی ناخالصی در آن بسیار حساس بوده، به طوری که آن را در مقابل برخی از انواع خوردگیها مستعد می‌سازد. بنابراین استفاده از صفحات آلومینیوم خالص و کنترل هدایت آب توصیه می‌گردد.

**واژه‌های کلیدی:** راکتور تحقیقاتی، استخر نگهداری سوخت، آلومینیوم، خوردگی، طیف سنجی جذب اتمی، فعالسازی نوترونی

## ۱- مقدمه

امروزه در راکتورهای تحقیقاتی، سوخت‌های هسته‌ای مصرف شده با غلاف آلومینیوم در استخرهای پر از آب ذخیره می‌شوند. این سوخت‌ها را می‌توان برای بیش از ۴۰ سال در زیر آب نگهداری کرد. مهمترین فاکتور برای جلوگیری از خوردگی غلاف آلومینیوم، استفاده از نوع خالص این فلز و نگهداری آب در کیفیت خوب می‌باشد.

آلومینیوم یکی از فلزات فعال ترمودینامیکی است که به دلیل تشکیل یک فیلم اکسیدی محافظ بر سطح آن به ضخامت ۲۰ تا ۱۰۰ آنگستروم در اغلب محیطها دارای مقاومت خوبی در برابر خوردگی می‌باشد. با

<sup>1</sup> Neutron Activation Analysis

<sup>2</sup> Flame Atomic Absorption Spectrometry

وجود قابلیت بالای آلومینیوم برای روئینه شدن، این فلز در مقابل برخی از خوردگیها نظیر گالوانیک<sup>۳</sup>، شکافی<sup>۴</sup>، حفره ای<sup>۵</sup> و مرزدانه ای<sup>۶</sup> مستعد می باشد. آلومینیوم بسته به مقادیر جزئی ناخالصی در آن نسبت به خوردگی گالوانیک حساس بوده، به طوریکه کلیه ناخالصیهای آن (بجز منیزیم و کلسیم) نسبت به آلومینیوم کاتدتر می باشند. این نوع خوردگی در تمام استخرهای سوختهای هسته ای مصرف شده مشاهده می گردد. وجود شیارها در رک های ذخیره سازی نیز باعث تجمع آب و کشیده شدن یونهای کلرید به داخل آنها شده و آلومینیوم به شکل هیدروکسید آن رسوب می کند و موجب خوردگی شیار می گردد [۱]. به علاوه در آبهای محتوی یون کلرید به علت تشکیل پیلهای دمشی، از روئین شدن آلومینیوم ممانعت شده و این فلز مورد حمله خوردگی حفره ای قرار می گیرد. وجود مقادیر جزئی یونهای مس (+۲) و آهن (+۳) در آب و واکنش آنها با آلومینیوم سبب ایجاد رسوبات فلزات مس یا آهن به صورت موضعی می گردد. نقاطی که در آن مس یا آهن راسب شده به عنوان کاتد عمل نموده و در اثر پدیده گالوانیکی منجر به خوردگی حفره ای در آلومینیوم می شوند [۱]. این نوع خوردگی که در آن فقط نقاط کوچکی از فلز مورد حمله قرار می گیرند، یکی از مخرب ترین انواع خوردگی است که اغلب سریع و غافلگیرانه عمل می نماید. آلیاژهای آلومینیوم به خصوص آلیاژهای حاوی مقادیر بالای مس و آهن نسبت به خوردگی مرزدانه ای حساس می باشند. وجود لایه هایی از ناخالصی که به عنوان آند بین دانه های آلومینیوم عمل می نمایند نیز خوردگی مرزدانه ای را تشدید می کنند [۲].

در این مطالعه به منظور تعیین انواع خوردگی و عوامل موثر بر آن دو نمونه از آلومینیوم به کار رفته در رک نگهداری سوخت به همراه اکسیدهای سطحی و رسوبات تشکیل شده در استخر با روشهای NAA و AAS مورد آنالیز قرار گرفتند. تجزیه به روش فعالسازی نوترونی مشهورترین شیوه آنالیز هسته ای است که به وسیله اشعه گامای تاخیری انجام می گیرد. در این شیوه، اشعه گامای ساطع شده از فروپاشی رادیواکتیو حاصل شده از پرتو دهی نمونه اندازه گیری می شود. میزان تجزیه متناسب با شار نوترونی و سطح مقطع جذب نوترون ماده هدف می باشد. شایع ترین شیوه آنالیز با نوترون های گامای تاخیری روش مقایسه ای است. در این روش یک نمونه استاندارد همراه با نمونه نامعلوم در شرایط یکسان پرتو دهی و سپس انرژی ها، کمیتهای تشعشع نوترونها، ذرات باردار یا اشعه گاما اندازه گیری می شوند [۳]. در روش AAS عناصر بر مبنای قابلیت و توانایی آنها در جذب انرژی نورانی تعیین مقدار می گردند. برای اندازه گیری هر عنصر، لامپ کاتد مخصوص آن عنصر استفاده می شود. این قابلیت سبب می گردد تا AAS حساسیت و دقت بسیار زیادی در اندازه گیری عناصر داشته باشد [۴].

## ۲- مواد و روشها

<sup>3</sup> Galvanic corrosion

<sup>4</sup> Crevice corrosion

<sup>5</sup> Pitting corrosion

<sup>6</sup> Intergranular corrosion

مواد مورد بررسی در این مطالعه دو نمونه آلیاژ آلومینیوم (به شکلهای صفحه ای و قوطی مانند) که از لحاظ استاندارد با نشانه های بین المللی ۱۱۰۰ و ۱۱۱۰ منطبق می باشند. معرفها و اسیدهای مصرفی نیز از نوع خیلی خالص<sup>۷</sup> و تهیه شده از شرکت مرک<sup>۸</sup> می باشند. به منظور آنالیز رسوبات، نمونه برداری از سطح آلومینیوم و نیز کف استخراج صورت گرفته است.

## ۲-۱- روش کار در طیف سنجی جذب اتمی برای تعیین عناصر

نمونه های آلومینیوم و رسوبات نمونه برداری شده از استخراج، دقیقاً با ترازوی آنالیتیکی توزین و هر یک جداگانه به یک بشر شیشه ای منتقل و به آنها ۱۰ میلی لیتر تیزاب (مخلوط ۳ به ۱ از اسیدکلریدریک و اسید نیتریک) افزوده می شود تا نمونه ها حل گردد. در صورت باقی ماندن ماده در محلول، محلولهای حاصل را با کاغذ واتمن صاف نموده و در بالن ژورنه های ۵۰ میلی لیتری به حجم رسانده می شوند و به وسیله دستگاه جذب اتمی با شعله مدل Spectra AA 220 ساخت شرکت واریان و شرایط دستگاهی نشان داده شده در جدول ۱ آنالیز می گردند.

جدول ۱- شرایط آزمایش و پارامترهای دستگاهی برای اندازه گیری عناصر در نمونه های آلومینیوم به روش AAS

| عناصر | شدت جریان (mA) | طول موج (nm) | شکاف نور (nm) | نوع سوخت  |
|-------|----------------|--------------|---------------|---|
| Al    | 10             | 309.3        | 0.5           | N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> |
| Ca    | 15             | 422.7        | 0.5           | N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> |
| Cu    | 4              | 324.7        | 0.5           | air + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>                           |
| Fe    | 5              | 248.3        | 0.2           | air + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>                           |
| Mg    | 4              | 285.2        | 0.5           | air + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>                           |
| Zn    | 5              | 213.9        | 1.0           | air + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>                           |

## ۲-۲- روش کار در فعالسازی نوترونی برای تعیین عناصر

در این روش، نمونه ها فقط برای اندازه گیری عناصر با نیمه عمر بلند و متوسط پرتودهی شد. به این منظور پرتودهی به مدت سه ساعت با شار نوترونی  $10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  انجام گردید [۵]. پارامترهای هسته ای عناصر مورد اندازه گیری به روش فعالسازی نوترونی در جدول ۲ ارائه شده است.

جدول ۲- پارامترهای هسته ای عناصر مورد اندازه گیری به روش NAA

| Elements | Target Isotop     | Production Mode | $\delta_{th}$ (barns) | RI (barns) | Product Isotop    | Product Halflife | Gamma Ray Energy (kev) |
|----------|-------------------|-----------------|-----------------------|------------|-------------------|------------------|------------------------|
| Ce       | <sup>138</sup> Ce | (n,γ)           | 1.10                  | 1.20       | <sup>139</sup> Ce | 137.66 d         | 165.85                 |
| Co       | <sup>59</sup> Co  | (n,γ)           | 37.13                 | 74.0       | <sup>60</sup> Co  | 5.27 y           | 1173.24, 1332.50       |
| Cr       | <sup>50</sup> Cr  | (n,γ)           | 15.2                  | 8.1        | <sup>51</sup> Cr  | 27.2 d           | 320.08                 |
| Ni       | <sup>58</sup> Ni  | (n,p)           | 0.0113                | -----      | <sup>58</sup> Co  | 70.82 d          | 810.77                 |

<sup>7</sup> Ultrapure

<sup>8</sup> Merck



|    |                   |       |      |       |                   |        |                |
|----|-------------------|-------|------|-------|-------------------|--------|----------------|
| Sb | <sup>123</sup> Sb | (n,γ) | 4.08 | 118.0 | <sup>124</sup> Sb | 60.2 d | 602.73,1690.98 |
| Sb | <sup>121</sup> Sb | (n,γ) | 6.33 | 209.0 | <sup>122</sup> Sb | 2.70 d | 564.24         |

(m, h, d, y) ≈ (minute, hour, day, year)

Reference: Iaea – TEC.DOC – 564, Practical Aspects of Operating A Neutron Activation Analysis Laboratory

### ۳- بحث و نتیجه گیری

از آنجایی که تجزیه به روش فعالسازی نوترونی برای ماتریکسهای پیچیده بسیار انتخاب پذیر است و قادر به انتخاب همزمان چندین عنصر با حساسیت بالا می باشد، برای آنالیز برخی از عناصر کم مقدار در نمونه ها مورد استفاده قرار گرفته است. در مقابل، تکنیک جذب اتمی با شعله به دلیل حد تشخیص پایین، سهولت کار، ارزانی نسبی، دسترسی آسان به دستگاه و امکان حذف مزاحمتها می تواند مکمل خوبی برای روش فوق باشد. انتخاب هر یک از دو روش در تعیین عناصر با توجه به حساسیت تکنیک در اندازه گیری عنصر مورد نظر، حد تشخیص و مقرون به صرفه بودن آن می باشد. با توجه به حد تشخیص پایین روش تجزیه نوترونی ( $10^{-12}$  تا  $10^{-16}$  اتم) و نیز حساسیت بالای آن، عناصری که به دلیل غلظت بسیار کم قابل اندازه گیری بوسیله روش طیف سنجی جذب اتمی با شعله نمی باشند به روش فعالسازی نوترونی اندازه گیری می شوند. نتایج بدست آمده در جداول ۳ و ۴ نشان می دهند که غلظت عناصر در هر دو نوع نمونه به خصوص آلومینیوم قوطی شکل استفاده شده در راکتور تحقیقاتی تهران با مقادیر استاندارد ارائه شده توسط INT مطابقت نداشته و وجود این ناخالصیها مخصوصاً درصد بالای آهن، مس و روی می تواند موجب خوردگی گالوانیک در صفحات آلومینیوم شود. به علاوه در بررسی هایی که بر روی رسوبات، اکسیدهای سطحی و نیز جمع شده در کف استخر صورت گرفته است (جدول ۴) وجود خوردگی گالوانیک تایید می شود. حضور مقادیر بالای مس و آهن به ویژه در نمونه های آلومینیوم قوطی شکل می تواند دلیلی بر خوردگی مرزانه ای باشد. وجود مقادیر جزئی آهن در آلومینیوم و نیز پایین بودن حالیت آهن سبب می شود که آهن به مرزانه ها رفته و منجر به خوردگی مرزانه ای شود [۶].

جدول ۳- مقادیر بدست آمده تعدادی از عناصر (ppm) در دو نمونه آلومینیوم به کار رفته در رک های نگهداری سوخت راکتور

تحقیقاتی تهران به روش NAA

| عناصر                 | Ce        | Co        | Cr     | Ni     | Sb      | Sc          | Th        |
|-----------------------|-----------|-----------|--------|--------|---------|-------------|-----------|
| نمونه                 |           |           |        |        |         |             |           |
| آلومینیوم قوطی شکل    | <0.7      | ۳/۵±۰/۲   | ۲۱۵±۱۵ | ۱۸۰±۲۰ | ۱۲/۵±۱۵ | ۰/۱۰۸±۰/۰۰۸ | ۰/۱۴±۰/۰۳ |
| آلومینیوم صفحه ای شکل | ۰/۴۳±۰/۱۲ | ۰/۸۳±۰/۰۸ | ۴۱±۳   | <۲۰    | <۱      | ۰/۰۸۵±۰/۰۰۷ | ۰/۱۲±۰/۰۳ |

جدول ۴- مقادیر عناصر (درصد وزنی) در دو نمونه آلومینیوم به کار رفته در رک های نگهداری سوخت راکتور تهران، رسوبات

سطحی و جمع شده در کف استخر به روش AAS

| عناصر                 | Al       | Fe   | Cu   | Zn   | Mg    | Ca    |
|-----------------------|----------|------|------|------|-------|-------|
| نمونه                 |          |      |      |      |       |       |
| آلومینیوم صفحه ای شکل | ۹۹/۲±۰/۵ | ۰/۲۷ | ۰/۰۱ | ۰/۰۱ | ۰/۰۰۱ | <۰/۰۱ |



|                     |          |       |       |       |       |       |
|---------------------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|
| آلومینیوم قوطی شکل  | ۹۶/۵±۱/۰ | ۰/۹۰  | ۰/۶۲  | ۰/۵۰  | ۰/۰۷  | <۰/۰۱ |
| پودر جدا شده از سطح | ۳۴/۰±۱/۰ | ۰/۴۴  | ۰/۰۳۱ | ۰/۰۲۱ | ۰/۰۰۳ | ۰/۰۳۴ |
| رسوبات کف           | ۲۱/۵±۰/۵ | ۱۳/۸۰ | ۰/۰۷۷ | ۰/۲۲  | ۰/۰۱۱ | ۰/۱۳  |

از آنجایی که آلومینیوم نسبت به مقادیر جزئی ناخالصی در آن به خصوص مس و آهن بسیار حساس می باشد و حضور این ناخالصی ها باعث تسهیل و افزایش خوردگی های گالوانیک و مرزدانه ای می شود، جهت اطمینان از کیفیت آلیاژها لازم است که قبل از استفاده آنالیزهای مورد نیاز روی آنها به صورت دقیق انجام گیرد تا از بسیاری مشکلات بعدی جلوگیری شود.

#### References:

- [1] Corrosion and Its Control, R. Zamanian, Tehran University Publications, Tehran (1997).
- [2] Intergranular Corrosion, Wikipedia, the free encyclopedia.
- [3] D. William, D. Vance, Radiochemistry and Nuclear Methods of Analysis (1991).
- [4] Atomic Absorption Spectrometer AA- 20 Varian (1998).
- [5] IACA- TEC. DOC- 546, Practical Aspects of Operating A Neutron Activation Analysis Laboratory.
- [6] Corrosion, L. L. Schreier, London (1963).