

اثر حلالیت اکسیژن در سختی آلیاژ غلاف سوخت راکتورهای آب سبک قدرت BWR & PWR

مهرداد دانشور*

شرکت تولید مواد اولیه و سوخت هسته‌ای ایران

Oxygen Solubility, Microhardness, Vacancy, Diffusion, Brittleness

چکیده

غلاف سوخت راکتورهای آب سبک قدرت هسته‌ای PWR و BWR از جنس آلیاژ زیرکونیوم می‌باشد به این آلیاژ زیرکالوی می‌گویند و بطور معمول شامل ۹۹-۹۷٪ وزنی فلز زیرکونیوم با عناصر آلیاژی مانند قلع، آهن، نیکل و کروم می‌باشد. زیرکالوی‌ها بر دو نوع زیرکالوی-۲ و زیرکالوی-۴ هستند. خواص فیزیکی و مکانیکی، مقاومت به خوردگی و سطح مقطع جذب نوترون پائین برای نوترونهای حرارتی این آلیاژها به عنوان غلاف سوخت مورد توجه بسیار قرار گرفته است.

در این مقاله اثر اکسیداسیون زیرکالوی در هوا در درجه حرارت‌های مختلف بر روی سختی نمونه‌های آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفته است و با توجه به ساختار کریستالی زیرکونیوم موضوع حلالیت اکسیژن در آن مورد بحث قرار می‌گیرد. تابعیت حلالیت اکسیژن و سختی حاصله در اثر درجه حرارت بررسی خواهد شد. نتایج حاصله نشان می‌دهد که با افزایش درجه حرارت حلالیت اکسیژن و سختی افزایش یافته است. سختی حاصله در اثر اکسیژن باعث کاهش خواص مکانیکی در سرویس نیروگاههای قدرت خواهد شد.

مقدمه

توسعه سریع نیروگاههای هسته‌ای سبب شد تا بشر در جست و جوی فلزهایی بپردازد که از نظر کیفی برای قسمتهای مختلف نیروگاهها نظیر لوله‌های فشار، پوشش سوخت (غلاف) مناسب باشند. فلزهای معمولی برای این نیروگاهها مناسب نیستند زیرا آنها خواص لازم برای تحمل شرایط موجود در نیروگاهها را ندارند. این خواص عبارتند از حداقل جذب نوترون به ازاء سطح مقطع، حداقل جذب هیدروژن از

* شرکت تولید مواد اولیه و سوخت هسته‌ای اصفهان، ۱۵ کیلومتری جنوب شرقی، صندوق پستی ۸۱۴۶۵/۱۵۸۹، بخش

خنک کننده مایع، مقاومت در برابر خوردگی و اکسیداسیون در درجه حرارت های بالا، قابلیت انعطاف پذیری بالا برای سادگی عملیات متالورژی و خواص قابل قبول برای انتقال حرارت. فلزهای نظیر آلومینیوم، منیزیم، بریلیوم و زیرکونیوم از فلزهایی هستند که دارای خاصیت جذب نوترون قابل قبول اند و می توانند در راکتورهای حرارتی مورد استفاده قرار گیرند. بین فلزهای یاد شده خواص مکانیکی و مقاومت خوردگی زیرکونیوم در شرایط نیروگاههای هسته ای بهتر از بقیه است و موارد استفاده زیادی در این نیروگاهها دارد. هرگاه برای سیستم خنک کننده اتفاقی بیفتد و در نتیجه آن درجه حرارت پوشش سوخت (غلاف) به حداکثر خود (حدود $1000^{\circ}C$) برسد نتیجه این عمل تشکیل لایه اکسیدی سخت و شکننده است که با حل شدن اکسیژن در شبکه کریستالی فلز ایجاد شده است. در این مقاله اثر حلالیت اکسیژن در سختی و تابعیت آن از درجه حرارت در راکتورهای PWR و BWR بررسی خواهد شد.

تئوری

زیرکونیوم مقدار زیادی از گاز اکسیژن را در خود حل می کند. نتایج بررسی در ابعاد دو نوع از جاهای بین اتمی شبکه کریستالی زیرکونیوم [۱] نشان می دهد که اکسیژن حل شده در جای بین اتمی هشت وجهی (Octahedral Site) که به موازات محور C شبکه هگزاگونال زیرکونیوم می باشد قرار دارد. همچنین نشان داده شده است که زیرکونیوم می تواند تا ۶۰ درصد اتمی اکسیژن را در خود حل کند بدون اینکه نشانی از اکسید در آن دیده شود. بنابراین در یک عمل اکسیداسیون مقدار زیادی از اکسیژن مصرفی در شبکه فلز حل می شود. بستگی حلالیت اکسیژن در زیرکونیوم به درجه حرارت پس از حل معادله اول فیکز (Fick's First Law) به گونه زیر نتیجه گیری شده است [۳].

$$\Delta m = 1.6 \times 10^6 \exp \frac{-24500}{RT}$$

در این رابطه Δm مقدار اکسیژن حل شده در فلز بر حسب میلی گرم بر سانتیمتر مربع، T درجه حرارت کلون و R ثابت گازهاست.

ترکو [۴] نشان داده است که سختی زیرکونیوم حتی نسبت به مقدار خیلی کم اکسیژن (تا ۲/۵ درصد اتمی) حساس است. رابطه زیر بین عدد سختی توسط الماس هرمی و مقدار اکسیژن موجود در زیرکونیوم داده شده است [۵]:

$$DPN = 62 + 66.7 N_{\alpha-Zr}$$

در این رابطه DPN عدد سختی و $N_{\alpha-Zr}$ درصد اتمی اکسیژن در زیرکونیوم آلفا است.

آب به عنوان خنک کننده / کند کننده در حجم زیاد و سرعت بالا در راکتورهای PWR و BWR در تماس با آلیاژهای زیرکونیوم (غلاف سوخت) قرار می‌گیرد و بطور طبیعی مقداری اکسیژن در خود داشته و بسته به شرایط درجه حرارتی باعث سخت شدن آلیاژ و افت خواص مکانیکی فلز خواهد شد. حل شدن اکسیژن در شبکه کریستالی فلز باعث تغییر خواص مکانیکی آن خواهد شد. اثر مقدار اکسیژن حل شده در خواص مکانیکی زیرکونیوم در جدول زیر نشان داده شده است :

مقدار اکسیژن (%)	مقاومت کششی Psi	مقاومت نقطه (Psi) Yield Offset	درصد افزایش طول در یک اینچ	سختی راکول A
۰	۲۹۰۰۰	۷۰۰۰	۳۲	۲۰
۰/۵	۳۹۰۰۰	۲۶۰۰۰	۱۶	۳۶
۱	۵۰۰۰۰	۳۴۰۰۰	۷	۴۶
۱/۵	۵۹۰۰۰	۴۲۰۰۰	۵	۵۲
۲	۷۰۰۰۰	۴۹۰۰۰	۴	۵۷
۲/۵	۸۱۰۰۰	۵۶۰۰۰	۳	۶۰

روش کار

مشخصات نمونه : نمونه‌ها از زیرکالیوم-۴ ساخت شرکت ساکلی فرانسه که در مرکز تولید مواد اولیه و سوخت هسته‌ای ایران وجود داشت با مقدار ۱/۴۱۰ درصد وزنی قلع، ۰/۱۲۷ درصد آهن و ۰/۱۱۰ درصد کروم در ابعاد ۱۰×۱۰ میلیمتر تهیه شدند.

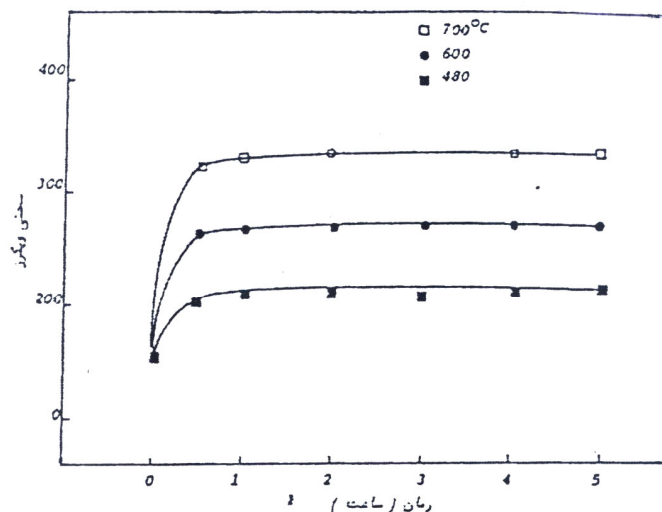
آماده سازی به طریقی انجام گرفت که سطح کلی $1/3 \text{ cm}^2$ برای هر نمونه تأمین و سپس نمونه‌ها با استفاده از کاغذ سلیکون کاربید نرم شده با دانه بندی ۲۳۰ تا ۸۰۰ پالیش شدند. پولیش نهائی توسط پارچه نرمی که بوسیله افشان الماس با دانه بندی یک تا شش میکرون پوشیده شده بود انجام گرفت و شستشو به ترتیب با آب و الکل و استن انجام شد. سپس عملیات آنیل انجام و نمونه‌ها در یک کوره لوله‌ای از جنس کوارتز و در ناحیه یونیفورم از نظر درجه حرارت قرار گرفته درجه حرارت بوسیله ترموکوپل متصل به آن اندازه گیری و کنترل شد.

برای اندازه گیری سختی ابتدا لایه اکسید با عمل پولیش برداشته شد و سپس نمونه‌ها آنیل شدند. آنیل در 750°C برای ۲ ساعت انجام شد تا اثرات کار سرد از بین برود.

اندازه گیری سختی خرد (Microhardness) توسط دستگاه لایتز (Leitz) که دارای ایندنتور الماس هرمی شکل (Diamond Pyramid Indentor) با زاویه رأس ۱۳۶ درجه می باشد و تحت نیروی ۲۵ گرمی صورت گرفت.

نتایج حاصله

حاصل فعل و انفعال اکسیداسیون زیرکالوی-۴ عبارت از رشد لایه اکسید در سطح فلز و حل شدن همزمان مقداری اکسیژن در شبکه فلز است. در شکل زیر سختی ویکرز (Vickers Hardness) با زمان اکسیداسیون رسم شده است.



منحنی تغییرات سختی ویکرز بر حسب زمان اکسیداسیون

بحث و نتیجه گیری

نتایج حاصله از اندازه گیری‌ها، افزایش سختی را با درجه حرارت و زمان اکسیداسیون که در مقالات مذکور در تئوری ذکر شده را تأیید می کند و نشان می‌دهد که زیرکونیوم فلز فعال برای جذب اکسیژن محیط است که دور آن یک لایه اکسید چسبنده و محافظ تشکیل می شود و در محیط‌ها و شرایط جوی مقاومت خوبی در برابر خوردگی دارد. زیرکونیوم با نقطه ذوب بالا، هدایت گرمایی بالا و انبساط حرارتی کم در محیط‌هایی که دیگر فلزات در برابر SCC مقاوم نیستند مقاوم است. در آزمایش انجام شده لایه محافظ تشکیل شد که مقابل تشکیل یک لایه خاکستری رنگ بود.



با توجه به آزمایشات انجام شده در سیستم‌های دینامیک و استاتیک و این بررسی، آلیاژ زیرکونیوم بویژه زیرکالوی ها در شرایط راکتورهای قدرت در محیط آب و بخار چه به صورت Cladding و یا سازه‌های جانبی به صور مختلف از نظر خوردگی و مقاومت مکانیکی یکی از عناصر انتخابی برای شرایط مورد نظر می باشد.

مراجع

1. J.H. Deboer and J.D. Fast. Rec. Trav. Chim 1940, (59), 161.
2. Charlso. Smith, Nuclear Reactor Materials, Addison Wesley Publishing Company, 1967.
3. T. Smith, J. Electrochem. Soc. 1965, (112), 39.
4. R.M. Treco, J. Metals, 1953, (5), 344.
5. J.J. Kearns and J.N. Chirigos, Westing house (U.S.A) Report WAPDTM - 306, 1962.