

کاربرد آلیاژهای آلومینیومی ۱۰۵۰ و ۱۱۰۰ ساخت ایران در تکنولوژی هسته‌ای

مجتبی سنگ، رضا آلانی

مرکز تحقیقات هسته‌ای

سازمان انرژی اتمی

چکیده

کاربرد آلیاژهای آلومینیوم در تکنولوژی هسته‌ای بطور گسترده‌ای متداول است. در این پروژه تحقیقاتی رفتار خوردگی آلیاژهای ۱۰۵۰ و ۱۱۰۰ آلومینیوم ساخت ایران در آب تهیه شده از خروجی تبادل کننده یونی راکتور تحقیقاتی مرکز تحقیقات هسته‌ای در درجه حرارت‌های آزمایشگاه و 50°C بررسی گردیده است. تغییرات میزان خوردگی با تغییرات pH و حضور یونهای سولفات، نیترات، آمونیم و سدیم اندازه‌گیری شده است. همچنین تغییرات میزان خوردگی با زمان، در قلب راکتور در مجاورت میله‌های سوخت بررسی گردیده است. آنودایزینگ به عنوان یک روش محافظت در برابر خوردگی نیز مورد مطالعه قرار گرفته و همچنین اثر یون کلرید در ایجاد خوردگی حفره‌ای آزمایش گردیده است. برای اندازه‌گیری میزان و رفتار خوردگی این آلیاژها از روش تغییر وزن و روشهای متداول متالوگرافی استفاده شده است. به منظور مطالعه ماهیت محصولات خوردگی سطحی تعدادی از نمونه‌ها در میکروسکپ الکترونی عبوری مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج این پروژه نشان می‌دهد که میزان خوردگی بستگی به درجه خلوص آلیاژ درجه حرارت و pH محیط‌های آبی دارد. آنودایزینگ در کاهش میزان خوردگی مؤثر می‌باشد. همچنین خوردگی حفره‌ای شدیدی توسط یون کلرید در محلولهای آبی ایجاد می‌شود. مطالعات با دیفراکسیون (پراش) الکترونی نشان داد که فازهای آلومین گاما، بوهمیت و بایریت به عنوان محصولات خوردگی در سطح آلیاژهای خورده شده ایجاد گردیده است.

مقدمه:

یکی از فاکتورهای مهم در طراحی راکتورهای هسته‌ای، رفتار مواد مورد استفاده در راکتور با محیط اطراف آنها می‌باشد. این رفتار که معمولاً "بصورت خوردگی ظاهر می‌شوند چنانچه شناسائی گردند، در انتخاب مواد، نگهداری و مراقبت آنها در طول عمر راکتورهای هسته‌ای راهنمایی لازم را ارائه می‌دهند. اهمیت این شناخت از آنجا ناشی می‌شود که خسارتهای حاصل از خوردگی مسائل عمده‌ای را ایجاد می‌نماید که به عنوان مثال می‌توان از موارد زیر نام برد.

۱- نفوذ محصولات فیزیون به خارج از میله‌های سوخت از محل‌های خورده شده.

۲ - مشکلات ناشی از عدم انتقال کافی حرارت از میله‌های سوخت به خنک کننده باعث ایجاد محصولات خوردگی، که نتیجه آن بالا رفتن درجه حرارت میله‌های سوخت می‌باشد.

۳ - تداخل خنک کننده‌های مدارهای اولیه و ثانویه که بر اثر خوردگی تبادل کننده‌های حرارتی بوجود می‌آید و باعث آلودگی محیط راکتور و خروج مواد رادیواکتیو به خارج می‌شود.

۴ - از لحاظ اقتصادی نیز از رده خارج شدن میله‌های سوخت خورده شده مقرون به صرفه نمی‌باشد.

یکی از موادی که در راکتورهای هسته‌ای کاربرد زیادی دارد، آلیاژهای آلومینیوم می‌باشد. آلومینیوم به علت داشتن سطح مقطع جذب بسیار کم برای نوترونهای حرارتی، مقاومت در برابر خوردگی و بهای ارزان دارای مشخصات ویژه‌ای می‌باشد. در بسیاری از راکتورهای تحقیقاتی و راکتورهای کم‌قدرت مانند راکتورهایی از نوع $M.T.R^*$ ، $A.T.R^{**}$ ، $H.F.I.R^{***}$ ، $S.G.H.W.R.^{****}$ و بعضی از انواع CANDU، از آلیاژهای آلومینیوم در قسمتهای مختلف از جمله غلاف سوخت، قلب راکتور، لوله‌های انتقال دهنده خنک‌کننده و تبادل کننده‌های حرارتی استفاده می‌شود. شرایط مطلوب کار برای این‌گونه مدارات که از آلیاژهای آلومینیوم ساخته شده از نظر خوردگی در ۲۵ سال گذشته همیشه مورد بحث بوده است.

آلیاژهای مختلف آلومینیوم که در راکتور تحقیقاتی مرکز تحقیقات هسته‌ای بکار برده شده در جدول الف نشان داده شده است.

برای استفاده از آلیاژهای آلومینیوم تولید داخلی، در تکنولوژی هسته‌ای کشور، خواص این آلیاژها بخصوص در رابطه با مسئله خوردگی در محیط آبی باید مورد بررسی قرار گیرد. در این بررسی از آلیاژهای ۱۰۵۰ و ۱۱۰۰ آلومینیوم ساخت ایران که کاربرد زیادی در تهیه پوشش سوخت و تبادل کننده‌های حرارتی دارند، استفاده گردیده است.

* Material Testing Reactor

** Advanced Test Reactor

*** High Flux Isotope Reactor

**** Steam Generating Heavy Water Reactor

Materials	Description
Aluminum melt stock	ASTM B209, ALLOY 1060 (ALCOA CE-86)
Cladding material (frames, covers and dummy-plates)	ASTM B209, ALLOY 1100
Side plates	ASTM B209, ALLOY 6061-T6
Handles	ASTM B209, ALLOY 6061-T6
End Fittings	ASTM B26, ALLOY (356-T6)
Guide tubes	ASTM B211, ALLOY 6063-T42
Shock absorber seats	ASTM B211, ALLOY 6061-T6

جدول الف - آلیاژهای مختلف آلومینیوم و قسمتهائی از راکتور که از این آلیاژها استفاده گردیده است .

روش کار

روشهای کار مورد استفاده در انجام این طرح را می توان به سه گروه تنظیم نمود .

- آزمایشهای کنترل کیفیت شامل آنالیز شیمیائی ، اندازه گیری استحکام و متالوگرافی .
- آزمایشهای خوردگی شامل اندازه گیری تغییرات میزان خوردگی در دمای آزمایشگاه و دمای 50°C با تغییرات pH در حضور یونهای سولفات ، نیترات ، آمونیم و سدیم .
- اندازه گیری تغییرات میزان خوردگی با گذشت زمان در قلب راکتور در مجاورت میله های سوخت ، اندازه گیری میزان خوردگی نمونه های آنودایز شده در pH ۳ در حضور یون نیترات و بررسی اثر یون کلرید در محیط اسیدی در ایجاد خوردگی حفره ای .
- آزمایشهای تعیین ماهیت محصولات خوردگی : شامل شناسائی محصولات خوردگی توسط میکروسکپ الکترونی عبوری .

۱- کنترل کیفیت :

برای آنالیز شیمیائی از روشهای جذب اتمی و کوانتومتری استفاده گردید ، و استفاده از دو روش به علت محدودیتهایی بوده که برای برخی از عناصر در هر دو روش وجود داشته است .

برای اندازه‌گیری استحکام از دستگاه Instron ۲/۵ تن در تعیین مقاومت‌کشی، تنش تسلیم، و درصد ازدیاد طول، استفاده گردیده است. برای متالوگرافی نمونه‌ها از میکروسکپ اپتیک Leitz-MM6 و روشهای متداول متالوگرافی استفاده شد. (۱)

۲- خوردگی:

اندازه‌گیری میزان خوردگی به روش وزنی بکمک روشهای استاندارد (۲، ۳، ۴، ۵) انجام گرفت و برای مطالعه میکروسکوپی نمونه‌ها نیز از میکروسکپ اپتیک Leitz-MM6 استفاده شد. دامنه تغییرات pH از ۳ تا ۸/۷ بوده و زمان هر آزمایش برای اندازه‌گیری میزان خوردگی در آزمایش حدوداً ۵ شبانه‌روز بوده است. آب تهیه شده از خروجی تبادل‌کننده‌های یونی راکتور دارای مشخصات زیر است: pH ۵/۸ و قابلیت هدایت $10^{-6} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (۵/۵ - ۵/۳) و تنظیم pH های مختلف توسط اسیدسولفوریک، اسید نیتریک، هیدروکسید آمونیم و هیدروکسید سدیم انجام گرفت.

برای اندازه‌گیری میزان خوردگی در قلب راکتور نمونه‌هایی در مجاورت میله‌های سوخت در زمانهای از ۵ تا ۱۲۴ روز قرار داده شد. توضیح اینکه راکتور در این مدت خاموش بوده است.

برای بررسی خوردگی حفره‌ای ناشی از یون کلرید، نمونه‌هایی به مدت ۵ شبانه‌روز در دمای آزمایشگاه در اسید کلریدریک ۵/۵ نرمال قرار گرفت.

۳- میکروسکپ الکترونی:

با استفاده از روشهای استاندارد تهیه نمونه (۶) برای استفاده از میکروسکپ الکترونی عبوری نمونه‌هایی تهیه شد. نمونه‌ها در آب و بخار آب ۵۰ C و ۸۰ C قرار گرفت و پس از زمانهای متفاوت با میکروسکپ الکترونی عبوری TEM-SCAN JEOL 100C مورد آزمایش قرار گرفت.

یافته‌ها و بررسی آنها:

نتایج حاصله از این پژوهش در سه قسمت ارائه می‌گردد.

۱- نتایج بدست آمده از آزمایشات کنترل کیفی:

۱-۱- تجزیه نمونه‌ها.

نتایج تجزیه نمونه آلیاژهای ۱۰۵۰ و ۱۱۰۰ در جدول (۱-۱) منعکس می‌باشد. مجموع ناخالصی‌ها برای آلیاژ ۱۱۰۰، ۹۴/۰٪ و در نتیجه خلوص آن ۹۹/۰۶٪ می‌باشد.

مجموع ناخالصی‌ها برای آلیاژ ۱۰۵۰، ۶۲/۰٪ و در نتیجه خلوص آن ۹۹/۳۸٪ می‌باشد. نکته قابل توجه در این نتیجه مقدار عناصر سمی برای نوترون در این آلیاژها می‌باشد. برای عناصر کادمیم و لیتیم که دارای سطح مقطع جذب نوترون ترمال زیاد می‌باشند، این آلیاژها دارای مقدار کمی از این دو عنصر می‌باشند ولی عنصر بر (B) که دارای سطح مقطع جذب نوترون ترمال بسیار بالایی است و دارای اهمیت فوق‌العاده‌ای از لحاظ "درجه خلوص هسته‌ای" * می‌باشد، در این آلیاژها زیاد است، که می‌تواند این آلیاژها را از رده درجه خلوص هسته‌ای خارج سازد.

مجموع ناخالصی و مقدار آن نوع آلیاژ	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Pi	Ca	Ni	Cr	Zn	b	V	Cd	بقیه
۱۱۰۰	۰/۲۱	۰/۴۶	۰/۰۶	۰/۰۷	۰/۱	۰/۰۲	۰/۰۱	-	-	-	۰/۰۰۴۷	۰/۰۰۶۹	۰/۰۰۰۲	-
۱۰۵۰	۰/۱۶	۰/۳۷	۰/۰۲	۰/۰۲	۰/۰۳	۰/۰۱	-	-	-	-	۰/۰۰۲۵	۰/۰۰۴۹	۰/۰۰۰۲	-

جدول ۱-۱ تجزیه نمونه‌های ۱۰۵۰ و ۱۱۰۰

۲-۱- آزمایشات کشش

این آزمایشات در مورد آلیاژهای ۱۰۵۰ و ۱۱۰۰ بوسیله دستگاه کشش Instron انجام گرفت و نتایج در جدول شماره (۲-۱) مشاهده می‌گردد.

نوع آلیاژ	Y.P.	U.T.S	$\Delta l/l$
۱۰۵۰	۲۱۵۰۰Psi	۲۴۰۰۰psi	۵%
۱۱۰۰	۲۰۰۰۰Psi	۲۲۵۰۰Psi	۷%

جدول ۲-۱ نتایج حاصل از آزمایش کشش

مقایسه با استانداردهای بین‌المللی (۷) نشان می‌دهد که این آلیاژها سخت‌تر از استانداردهای بین‌المللی می‌باشند.

* درجه خلوص هسته‌ای (Nuclear Grade)

با (TEBC) Total equivalent boron content بیان می‌شود.

۳-۱- متالوگرافی

مقدار و توزیع ناخالصی‌های موجود در آلیاژهای ۱۰۵۰ و ۱۱۰۰ بصورت دریافت‌شده از کارخانه در شکل‌های ۱-۱ و ۲-۱ نشان داده شده است.

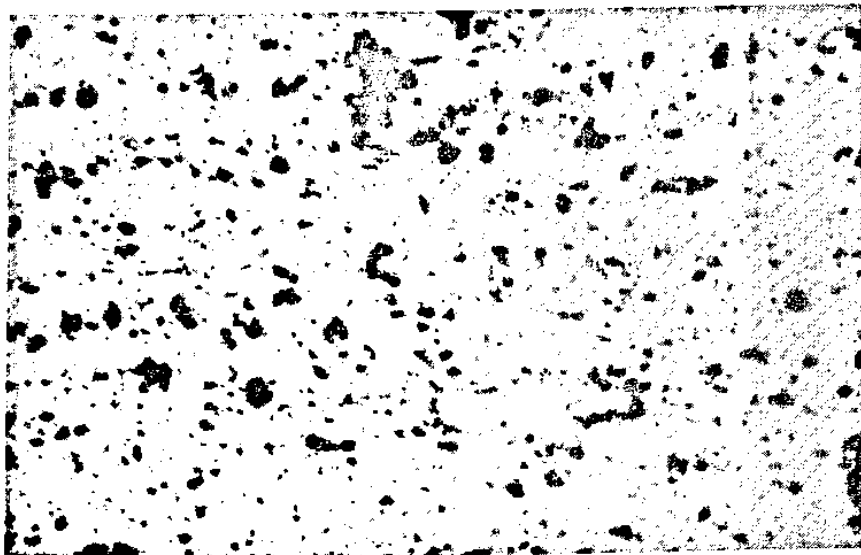
۲- نتایج آزمایشات خوردگی

۱-۲- نتایج اندازه‌گیری میزان خوردگی برحسب pH

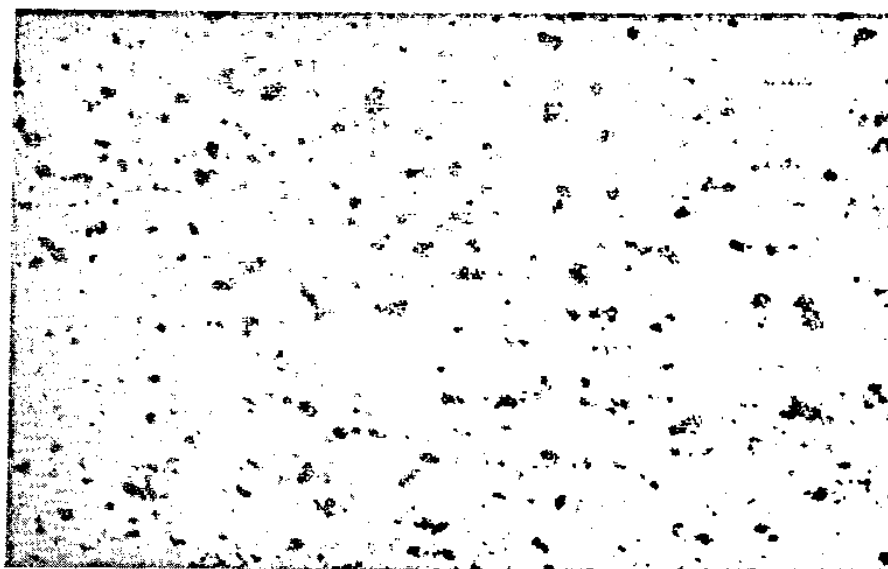
تغییرات میزان خوردگی آلیاژهای ۱۰۵۰ و ۱۱۰۰ برحسب pH در دماهای آزمایشگاه و ۵۰°C با یونهای مختلف در منحنی‌های ۱-۲ تا ۴-۲ آمده است. بررسی یافته‌ها نشان می‌دهد که:

۱- در تمام آزمایش‌ها، منحنی تغییرات میزان خوردگی آلیاژ ۱۰۵۰ پائین‌تر از آلیاژ ۱۱۰۰ قرار دارد. این نتیجه، مقاومت خوردگی بیشتر آلیاژ ۱۰۵۰ را نسبت به آلیاژ ۱۱۰۰ نشان می‌دهد. منحنی‌های ۱-۲ تا ۴-۲.

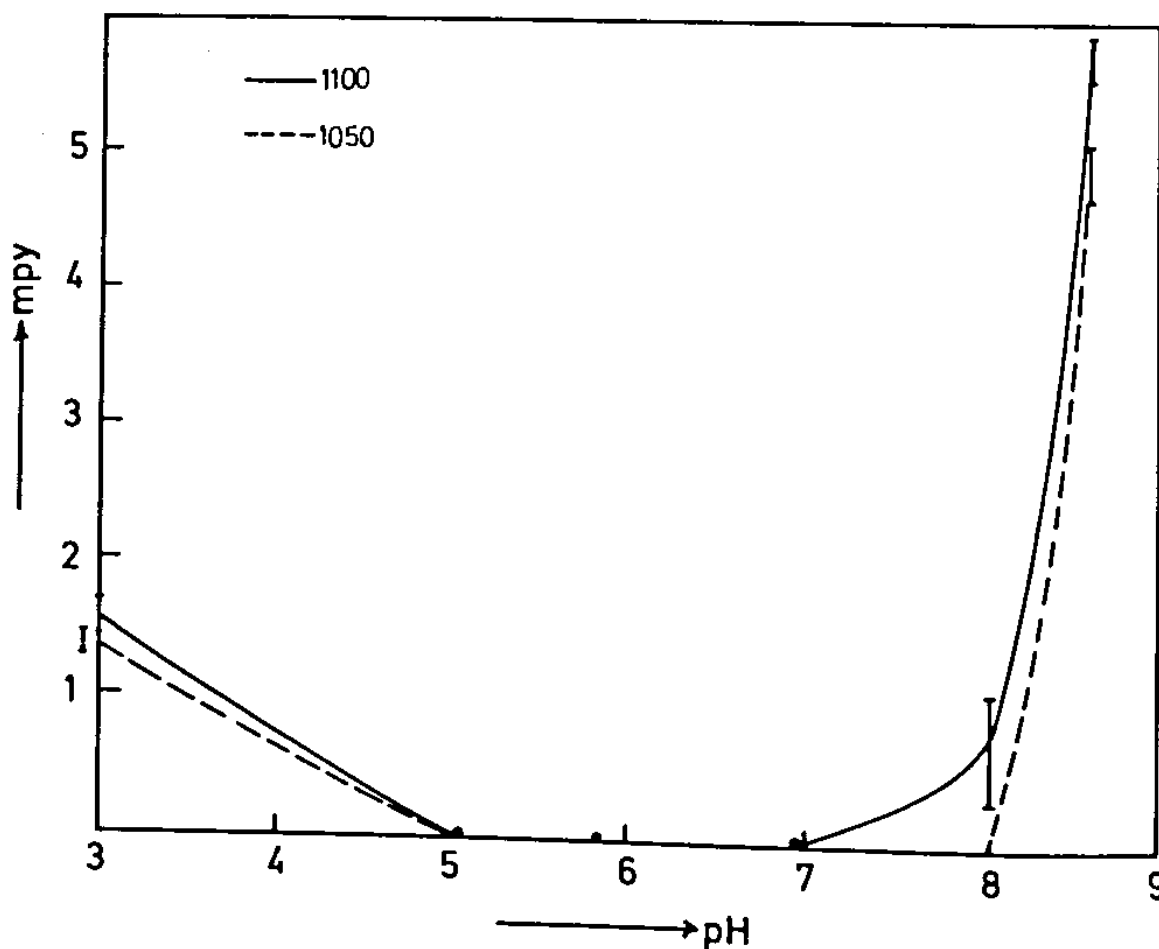
۲- مقایسه منحنی‌های ۱-۲ و ۲-۲ با منحنی‌های ۳-۲ و ۴-۲ تاثیر درجه حرارت به میزان خوردگی این آلیاژها را نشان می‌دهد. ازدیاد درجه حرارت باعث افزایش میزان خوردگی گردیده است.



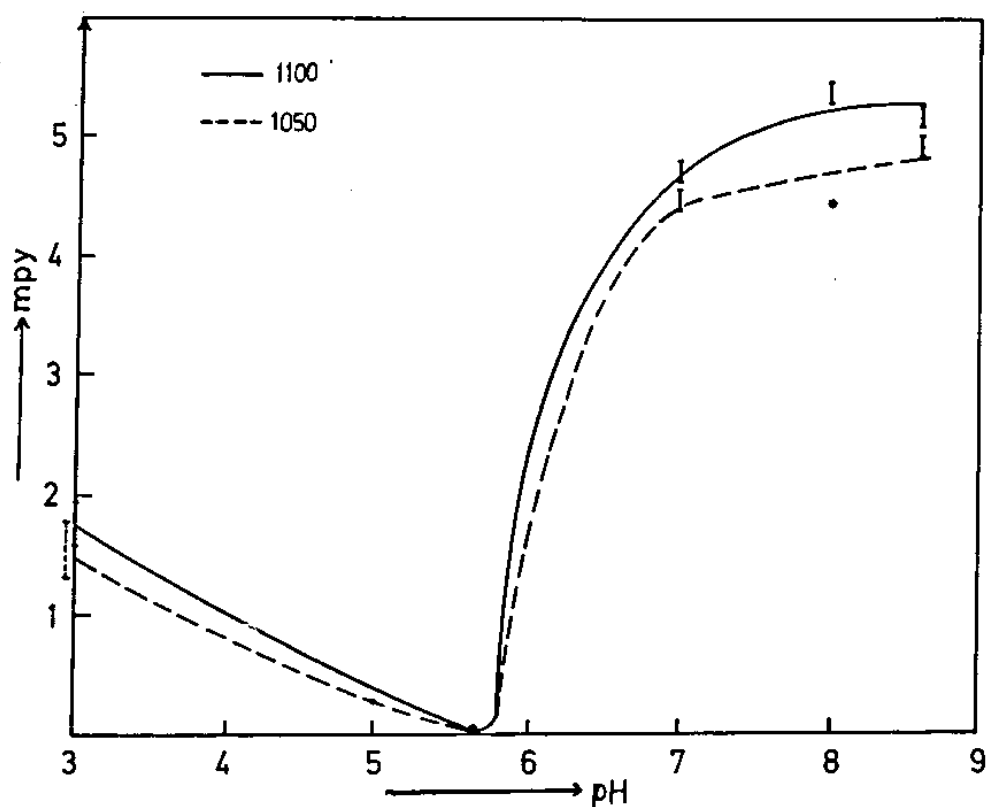
شکل ۱-۱ توزیع ناخالصی‌های آلیاژ ۱۱۰۰ در شش‌مویی ۵۰۰



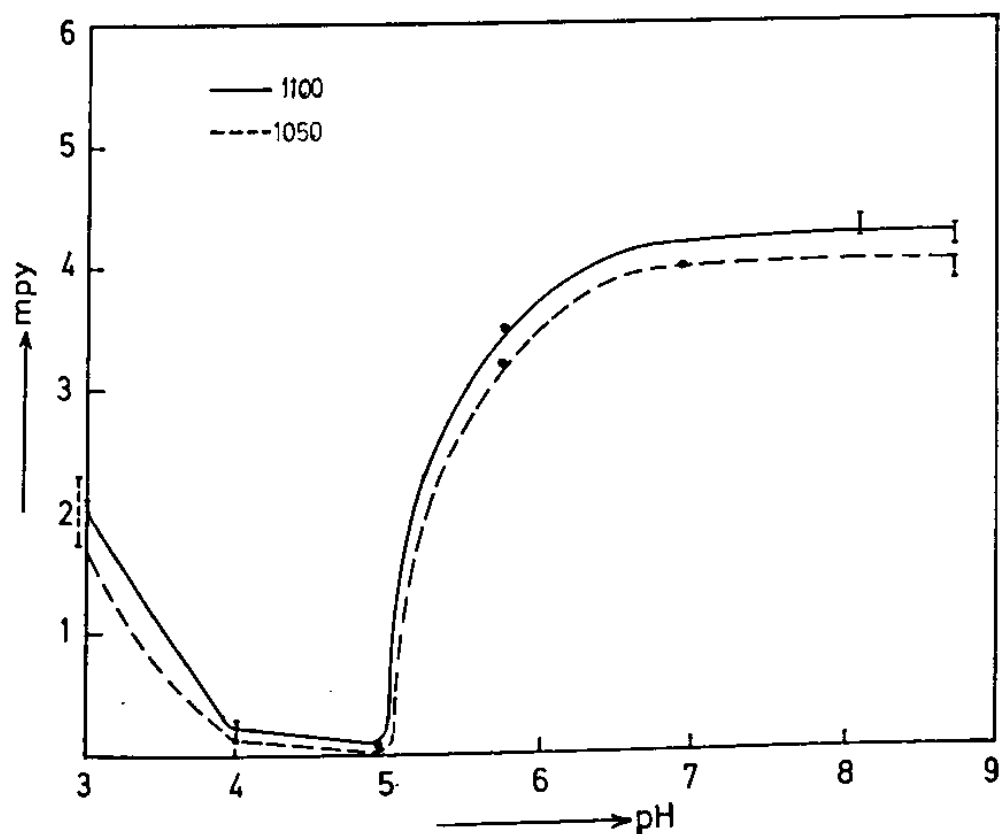
شکل ۱-۲ توزیع ناخالصی‌های آلیاژ ۱۰۵۰ در شتمایی ۵۰۰



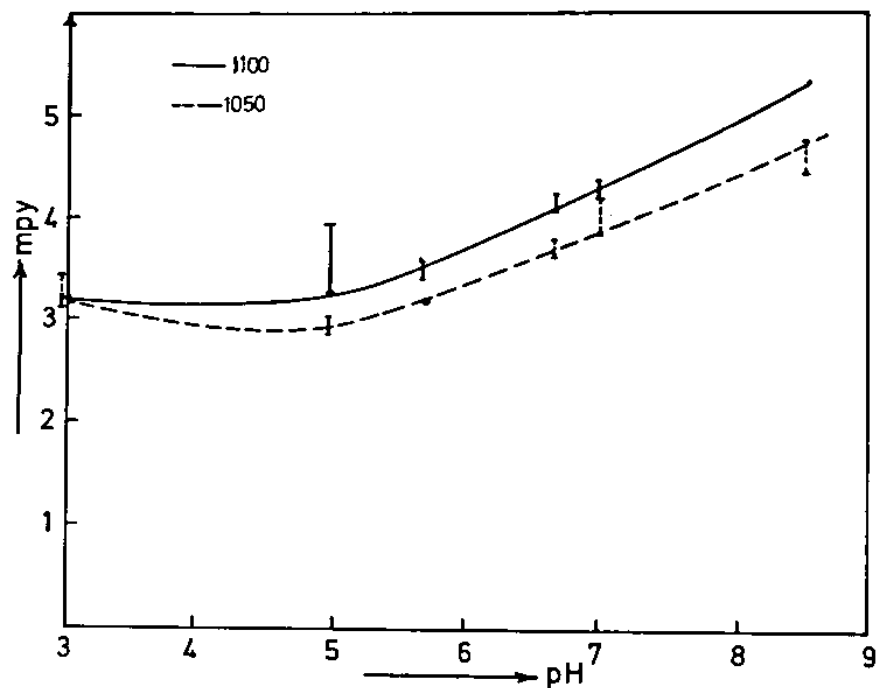
محتی ۱-۲ تغییرات میزان خوردگی آلیاژهای ۱۱۰۰ و ۱۰۵۰ برحسب pH آب در دمای آزمایشگاه $pH < 5/8$ توسط اسید سولفوریک و $pH > 5/8$ توسط هیدروکسید سدیم تنظیم گردیده است.



منحنی ۲-۲ تغییرات میزان خوردگی آلیاژهای ۱۱۰۰ و ۱۰۵۰ برحسب pH آب در دمای آزمایشگاه $pH < 5/8$ توسط اسید نیتریک و $pH > 5/8$ توسط هیدروکسید آمونیم تنظیم گردیده است.



منحنی ۳-۲ تغییرات میزان خوردگی آلیاژهای ۱۱۰۰ و ۱۰۵۰ برحسب pH آب در دمای $5^{\circ}C$ توسط اسید سولفوریک و $pH > 5/8$ توسط هیدروکسید آمونیم تنظیم گردیده است.



منحنی ۲-۴ تغییرات میزان خوردگی آلیاژهای ۱۱۰۰ و ۱۰۵۰ برحسب pH آب در دمای 50°C توسط اسید نیتریک و $\text{pH} < 5/8$ توسط هیدروکسید سدیم تنظیم گردیده است.

۳- مقایسه منحنی‌های ۱-۲ با ۲-۲ و ۳-۲ با ۴-۳ اثر مانع‌کنندگی یون سولفات را نشان می‌دهد که به میزان قابل توجهی میزان خوردگی را کاهش داده است. این رفتار قبلاً نیز مشاهده گردیده است (۹ و ۸) که نتایج حاصل از این بررسی است.

۴- منحنی‌های ۳-۲ و ۴-۳ مینیمم خوردگی در درجه حرارت 50°C را در $\text{pH} 5$ نشان می‌دهد که این رفتار نیز قبلاً گزارش شده است (۱۱ و ۱۰).

۵- منحنی‌های ۱-۲ و ۲-۲ مینیمم خوردگی در درجه حرارت آزمایشگاه را در $\text{pH} 5/8$ نشان می‌دهد که این رفتار نیز قبلاً مشاهده شده است (۱۲).

۶- نمونه‌هایی که در 50°C آزمایش شدند، در کلیه آزمایشها به استثناء نمونه‌هایی که در $\text{pH} 5$ (تنظیم شده توسط اسید سولفوریک) قرار داشتند از یک لایه اکسید آلومینیم سفید رنگ پوشیده می‌شدند.

۲-۲- نتایج آزمایش خوردگی حفره‌ای

شکل‌های ۱-۲ و ۲-۲ مقطع خوردگی حفره‌ای ناشی از یون کلرید در محیط اسیدی، ایجاد شده بروی آلیاژهای ۱۱۰۰ و ۱۰۵۰ را نشان می‌دهد.

حفره‌های عمیق‌تر در آلیاژ ۱۱۰۰ نشان دهنده مقاومت خوردگی کمتر این آلیاژ در مقابل خوردگی حفره‌ای می‌باشد. عمیق‌ترین حفره در نمونه آلیاژ ۱۱۰۰ (شکل ۱-۲) به اندازه ۰/۱ میلی‌متر و عمیق‌ترین حفره در نمونه آلیاژ ۱۰۵۰ (شکل ۲-۲) به اندازه ۰/۲ میلی‌متر می‌باشد.

میلی متر می باشد .

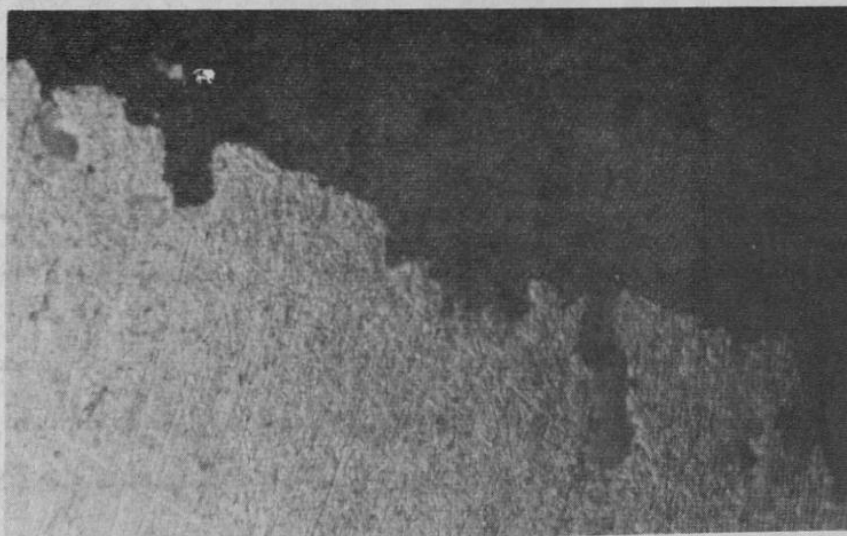
۳-۲ نتایج آزمایش خوردگی آلومینیم آنودایز شده .

جدول ۱-۳ مقایسه بین میزان خوردگی نمونه آنودایز شده و نمونه آنودایز نشده را در شرایط مشابه نشان می دهد .

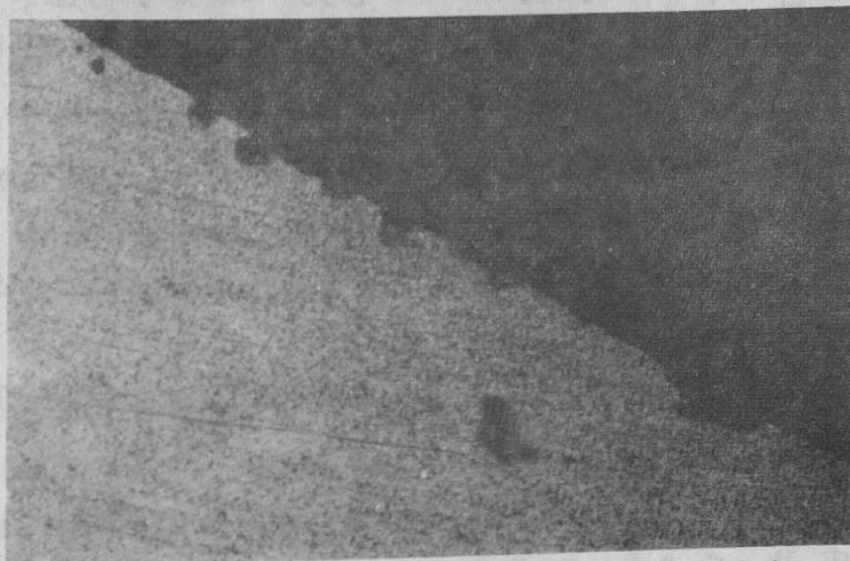
بررسی نتایج نشان می دهد که آنودایزینگ اثر محسوسی بر خوردگی در pH اسیدی در دمای ۵۰°C بر هر دو آلیاژ ۱۱۰۰ و ۱۰۵۰ دارد .

۴-۲ نتایج آزمایش در استخر راکتور

منحنی تغییرات میزان خوردگی بر حسب زمان برای آلیاژهای ۱۱۰۰ و ۱۰۵۰ در منحنی های ۵-۲ و ۶-۲ نشان داده شده است .



شکل ۱-۲ مقطع خوردگی حفره ای آلیاژ ۱۱۰۰ ناشی از اسید کلریدریک ۰/۰۵ نرمال در دمای اتاق به مدت ۵ روز درشتنمایی ۲۰۰ .



شکل ۲-۲ مقطع خوردگی حفره ای آلیاژ ۱۰۵۰ ناشی از اسید کلریدریک ۰/۰۵ نرمال در دمای اتاق به مدت ۵ روز درشتنمایی ۲۰۰ .

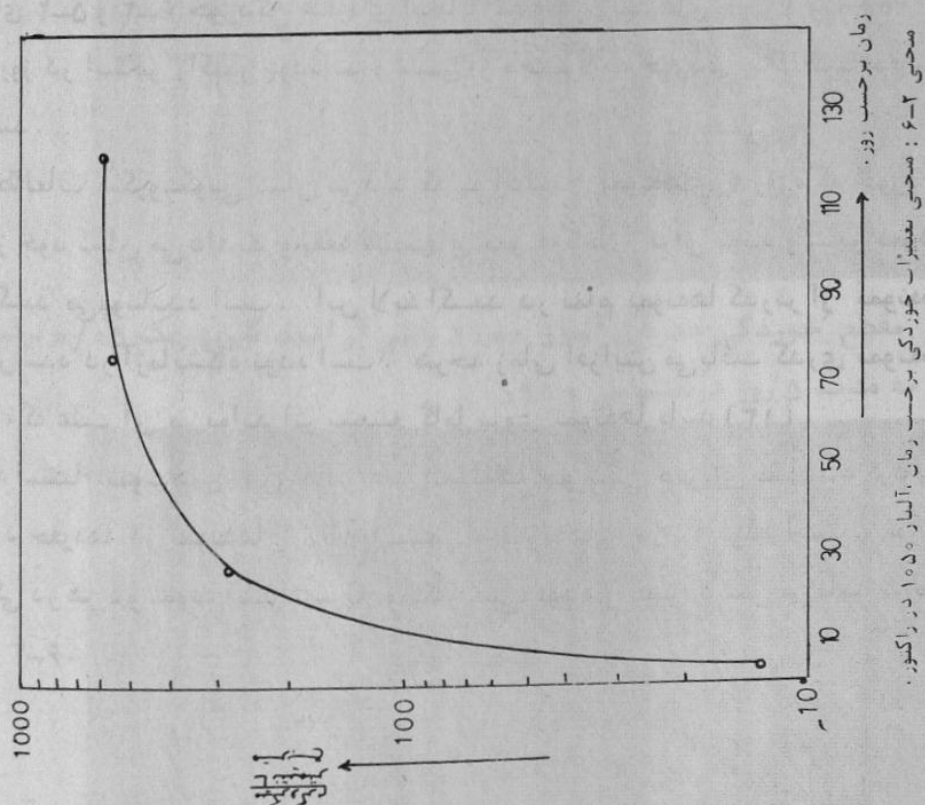
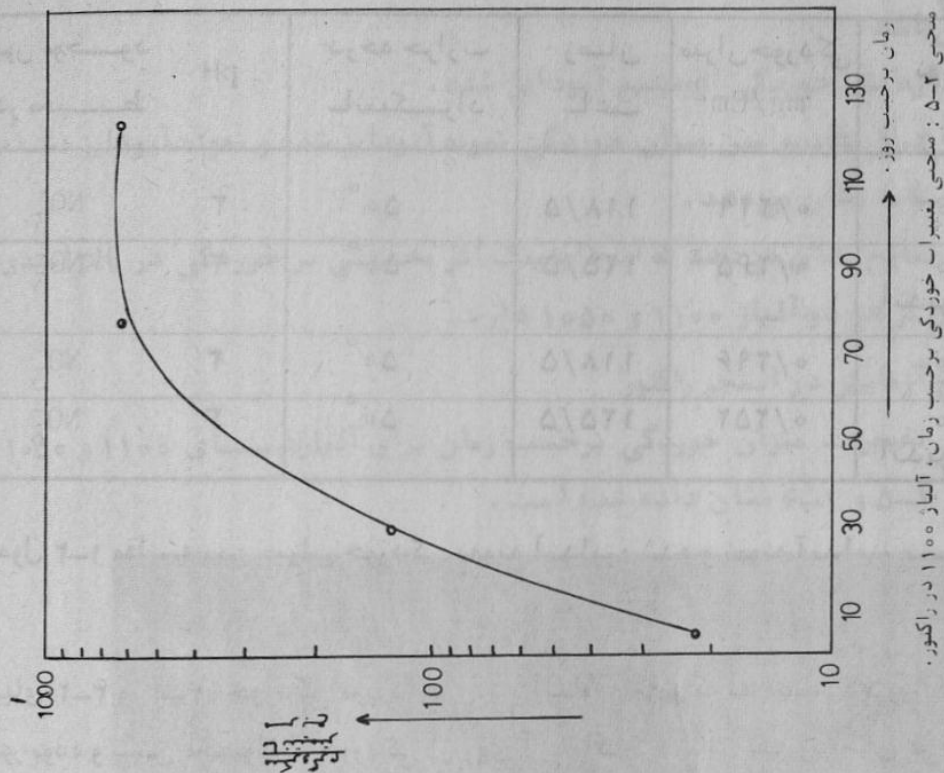
نوع آلیاژ	میزان خوردگی mg/Cm ²	زمان ساعت	درجه حرارت سانتیکراد	pH	یون موجود در محیط
۱۱۰۰	۰/۲۲۹	۱۱۸/۵	۵۰°	۳	NO ₃ ⁻
۱۱۰۰ آندیزه شده	۰/۲۶۵	۱۲۵/۵	۵۰°	۳	NO ₃ ⁻
۱۰۵۰	۰/۲۹۶	۱۱۸/۵	۵۰°	۳	NO ₃ ⁻
۱۰۵۰ آندیزه شده	۰/۲۵۲	۱۲۵/۵	۵۰°	۳	NO ₃ ⁻

جدول ۱-۳ مقایسه بین میزان خوردگی نمونه آندایز شده و نمونه آندایز نشده.

شکلهای ۳-۲ و ۴-۲ خوردگی مرز دانه‌ای در آلیاژ ۱۱۰۰ که به مدت ۷۸ روز در استخر راکتور بوده و سپس محصولات خوردگی از روی آن پاک گردیده است را نشان می‌دهد. شکلهای ۵-۲ و ۶-۲ خوردگی حفره‌ای ایجاد شده در آلیاژهای ۱۱۰۰ و ۱۰۵۰ که به مدت ۱۲۴ روز در استخر راکتور بوده‌اند و سپس از محصولات خوردگی پاک گردیده‌اند را نشان می‌دهند.

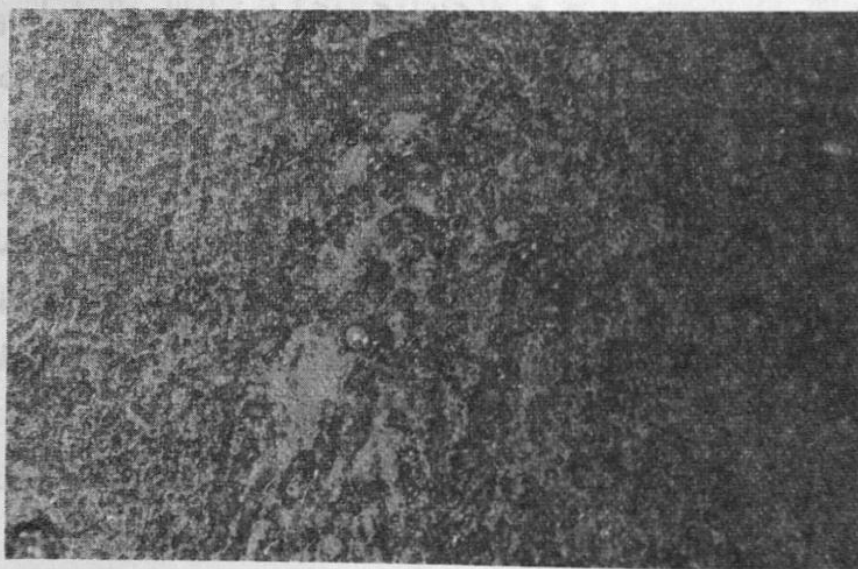
مطالعات میکروسکوپی نشان می‌داد که به استثناء نمونه‌های ۴ روزه که خوردگی موضعی کمی از خود نشان می‌دادند و یقید قسمتهای نمونه، کاملاً "براق بوده و سایر نمونه‌ها را یک لایه اکسید می‌پوشانده است. این لایه اکسید در تمام نمونه‌ها کدرتر از نمونه‌های آزمایش شده در آزمایشگاه بوده است. هرچه زمان افزایش می‌یافت کدری نمونه‌ها بیشتر می‌شد، که علت آن می‌تواند اثر تشعشع کاما بروی نمونه‌ها باشد (۱۳).

به استثناء نمونه‌های ۴ روزه در سایر نمونه‌ها خوردگی حفره‌ای مشاهده گردید. اندازه و تعداد حفره‌ها در نمونه‌های ۱۱۰۰ بیشتر از نمونه‌های ۱۰۵۰ بوده است. سرعت میزان خوردگی در هر دو نمونه ابتداء سریع و لکارینمی بوده و سپس کاهش می‌یابد. متحنی‌های ۵-۲ و ۶-۲.

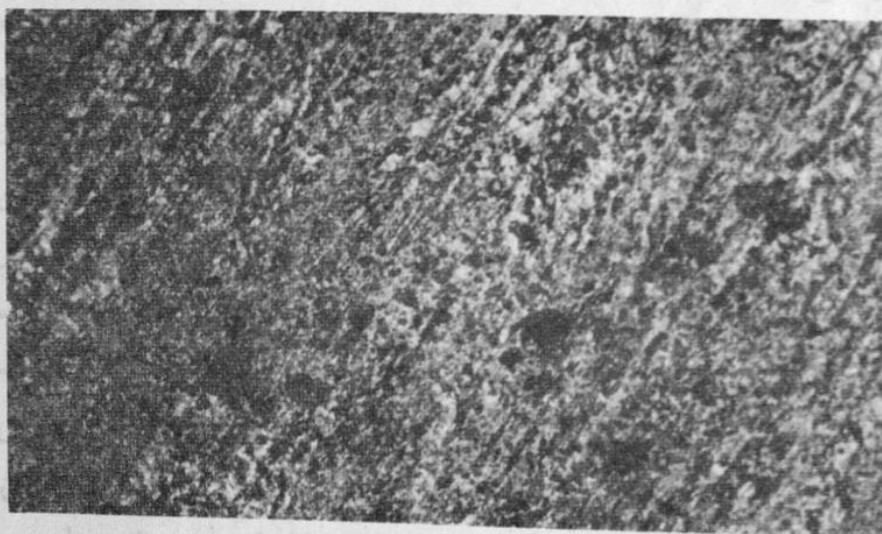




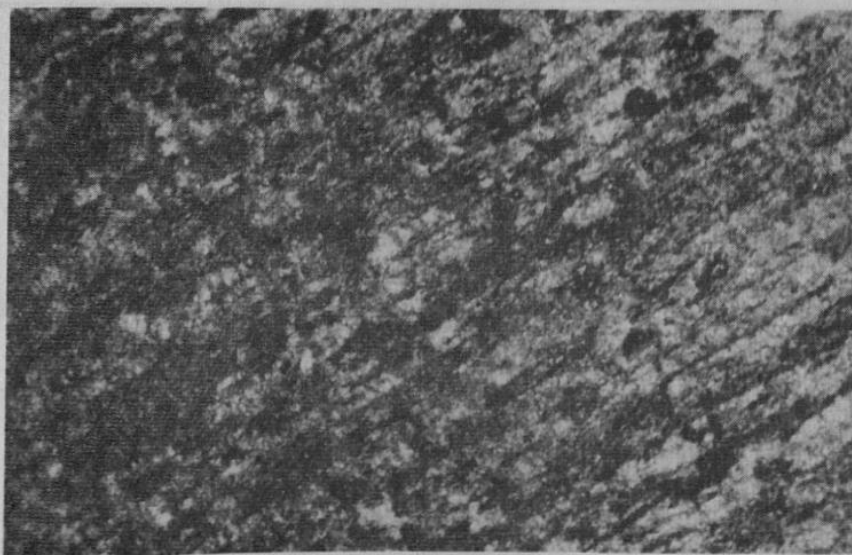
شکل ۳-۲ نشانه‌هایی از خوردگی مرز دانه‌ای در نمونه‌ای از آلیاژ ۱۱۰۰ که مدت ۷۸ روز در استخر راکتور بوده دیده شد. نمونه از محصولات خوردگی پاک گردیده است. درشتنمایی ۶۰



شکل ۴-۲ نمونه شکل ۳-۴ با درشتنمایی ۲۰۰.



شکل ۵-۲ حفره ایجاد شده در آلیاژ ۱۱۰۰ پس از ۱۲۴ روز در راکتور درشتنمایی ۶۰



شکل ۲-۶ خوردگی حفره ایجاد شده در آلیاژ ۱۰۵۰ پس از ۱۲۴ روز در راکتور در ششتمایی ۶۰.

۳- نتایج حاصل از مطالعات با میکروسکپ الکترونی عبوری

گزارش‌های متعددی در مورد نحوه رشد اکسید آلومینیم در آب بعنوان محصول خوردگی، در دماهای مختلف، ارائه شده که هنوز یک روند دقیق و ثابتی برای آن پیدا نشده است. رشد فیلم اکسید در آب، پیچیده و از درجه حرارت، یونهای موجود در آب و زمان غوطه‌ور بودن تاثیر می‌پذیرد ولی آنچه که بیشتر مورد تائید قرار گرفته این است که در پائین‌تر از یک درجه حرارت بحرانی که بین 90°C - 70°C می‌باشد، رشد اکسید در سه مرحله اتفاق می‌افتد. مرحله اول تشکیل اکسید آمورف (بی شکل)، سپس تشکیل بوهمیت و در مرحله سوم تشکیل بایریت است. ولی بالاتر از این درجه حرارت بحرانی فقط بوهمیت است که بروی اکسید آمورف رشد می‌نماید.

شکل ۳-۱ دیفراکسیون الکترونی اکسید تشکیل شده بروی آلیاژ ۱۱۰۰ را که به مدت ۹۰ ساعت در آب 50°C بوده نشان می‌دهد. این دیفراکسیون الکترونی در بعضی نقاط اکسید ظاهر می‌گردد. در سایر قسمتهای اکسید، دیفراکسیون الکترونی نشان دهنده اکسید آمورف بوده است. اکسید تشکیلی بروی نمونه‌ای از همین آلیاژ در بخار آب 50°C که به مدت ۲۰ ساعت بوده همین دیفراکسیون الکترونی را نشان داده است.

آنالیز این دیفراکسیون که در جدول ۳-۱ ارائه شده نشان می‌دهد که این اکسید $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ یا آلومین گامای متبلور می‌باشد. علت عدم وجود $d = 1/977$ با شدت نسبی ۱۰۰ ممکن است به سبب عدم رشد کافی کریستالی این صفحات باشد (۱۴). تشکیل این اکسید بعنوان محصول خوردگی آلومینیم در درجات حرارت متفاوت گزارش شده است. این اکسید در محلول‌های نزدیک به خنثی همیشه وجود دارد (۱۵) تشکیل این اکسید در آب 80°C نیز گزارش شده است (۱۴). همچنین تشکیل این اکسید در آب $(100^{\circ}\text{C} - 50^{\circ}\text{C})$ نیز گزارش گردیده است (۱۶). بطور کلی تشکیل این اکسید در آب 50°C بعنوان محصول خوردگی

کمتر گزارش شده است .

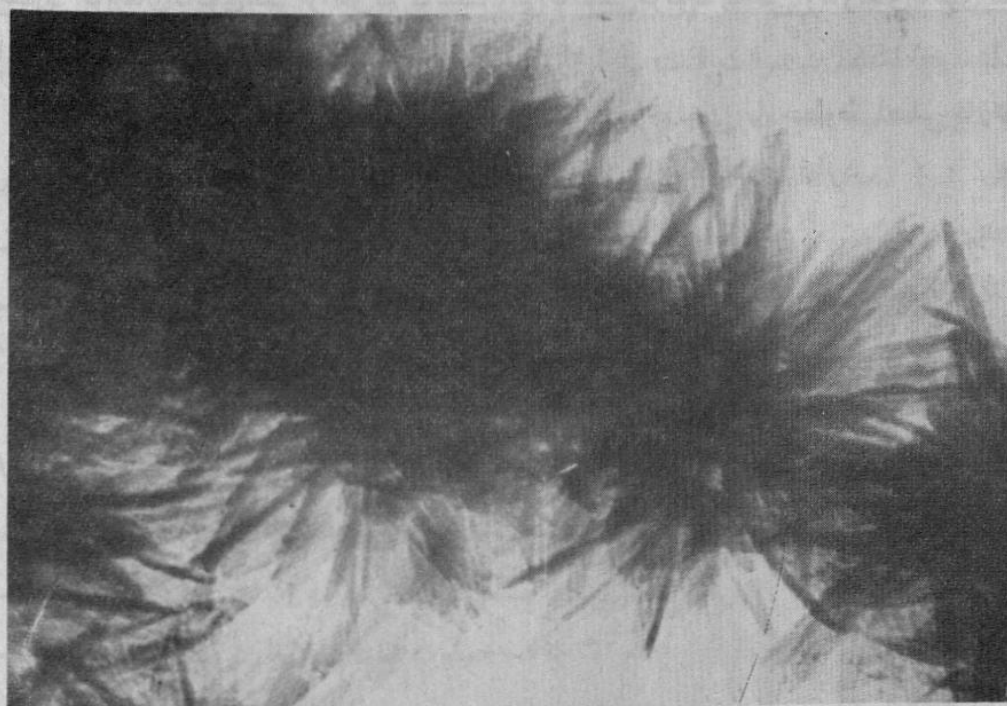
شکل ۳-۲ اکسید تشکیل شده بروی نمونه‌ای از آلیاژ ۱۱۰۰ که به مدت ۱۸ ساعت در آب 8°C بوده را نشان می‌دهد . دیفراکسیون الکترونی این اکسید در شکل ۳-۳ و آنالیز آن در جدول ۳-۲ نشان داده شده است . بررسی این آنالیز تشکیل بوهمیت یا $\gamma\text{-AlOOH}$ را بعنوان تنها محصول کریستالی خوردگی ثابت می‌کند . علت غیاب $6/11 =$ با شدت نسبی ۱۰۰ نیز به همان دلیلی است که قبلاً گفته شده است . تشکیل این اکسید آبدار در آب 8°C بعنوان تنها اکسید آبدار محصول خوردگی آلومینیم در صنایع متعددی گزارش شده است (۱۷، ۸، ۱۸ و ۱۹) . نتیجه گرفته شده از این بررسی نشان می‌دهد که نقطه بحرانی تشکیل بوهمیت در مورد آلیاژ ۱۱۰۰ بالاتر از 8°C نمی‌باشد .

شکل ۳-۴ اکسید تشکیل شده بروی نمونه‌ای از آلیاژ ۱۰۵۰ که به مدت ۲۰ ساعت در بخار آب 8°C بوده را نشان می‌دهد . دیفراکسیون الکترونی این اکسید در شکل ۳-۵ و آنالیز این دیفراکسیون در جدول ۳-۳ نشان داده شده است . بررسی این آنالیز نشان می‌دهد که این اکسید مخلوطی از بوهمیت و بایریت $(\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ می‌باشد وجود $d = 14/473$ با شدت قوی در این نمونه ، تازگی دارد که احتمالاً می‌تواند مربوط به اکسید مخلوطی مانند $(\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ، $(\text{Mg}, \text{FeO})_2$ باشد .

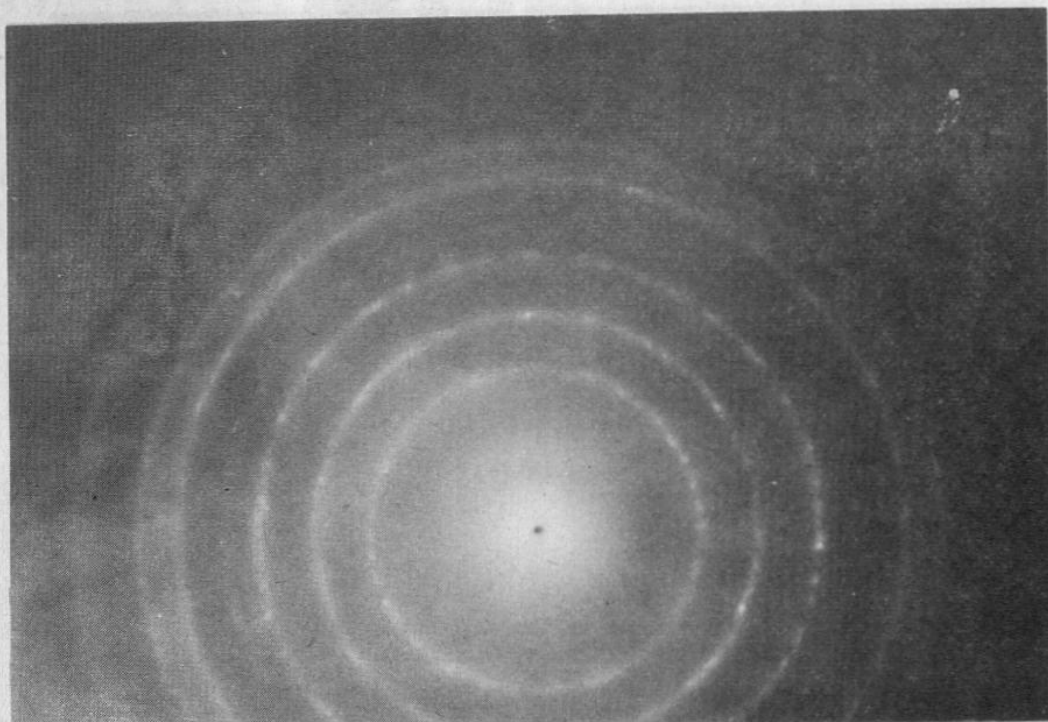
در شکل ۳-۶ ذرات ناخالصی موجود در آلیاژ ۱۱۰۰ را نشان می‌دهد و دیفراکسیون الکترونی این ذرات ناخالصی در شکل ۳-۷ نشان داده شده است . این ذرات ناخالصی که احتمالاً فازهای ثانوی غنی از آهن می‌باشند ، می‌بایستی مربوط به یکی از فازهای ثانوی معمول در این نوع آلیاژ باشد که عبارت است از Al_3Fe ، Al_6Fe و $\alpha\text{-AlSiFe}$ (۲۰) . ولی آنالیز مقدماتی دیفراکسیون الکترونی این ذرات ناخالصی با خطوط اصلی فازهای بالا وفق نمی‌دهد که تجزیه کامل آن احتیاج به بررسی‌های کاملتری دارد .



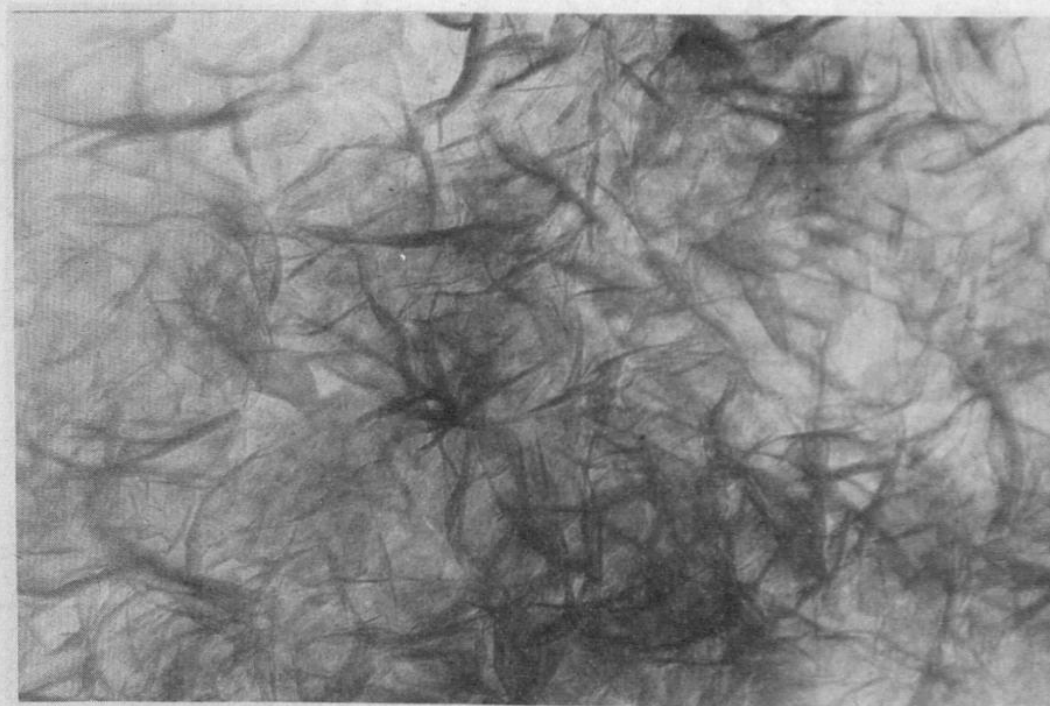
شکل ۱-۳ دیفراکسیون الکترون آلیاژ ۱۱۰۰ که به مدت ۹۰ ساعت در آب 50°C بوده است $L = 76\text{ Cm}$ و ولتاژ شتاب دهنده الکترون ۸۰ کیلوولت بوده است. $\lambda = 0.0418\text{ \AA}$



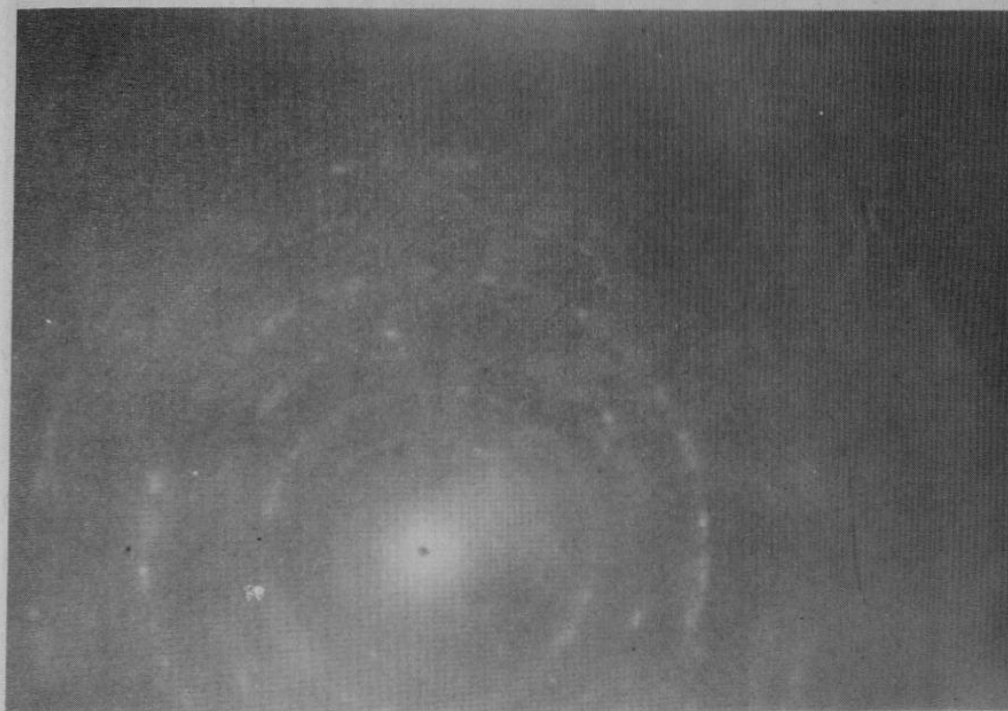
شکل ۲-۳ کریستالهای هیدروکسید تشکیل شده بر روی آلیاژ ۱۱۰۰ در آب 80°C به مدت ۱۸۰۰۰ ساعت. درشتنمایی ۱۸۰۰۰.



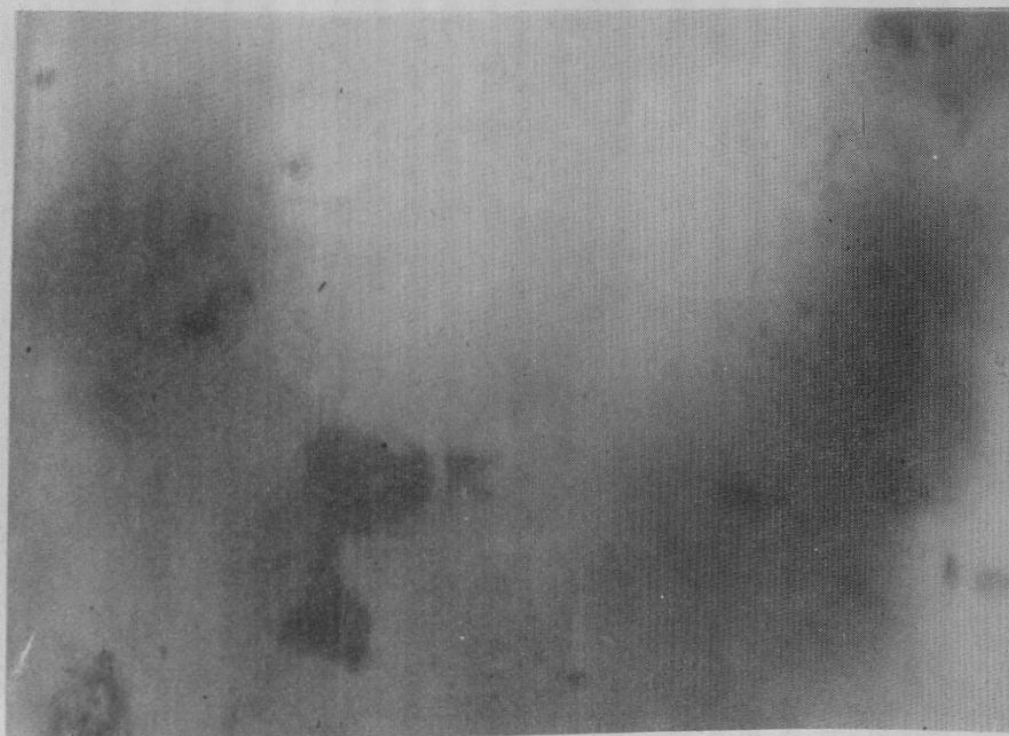
شکل ۳-۳ دیفراکسیون الکترونی شکل ۵-۵ با $L = ۷۶ \text{ Cm}$ و ولتاژ شتاب دهنده الکترون ۸۰ کیلوولت $\lambda = ۰/۰۴۱۸ \text{ \AA}$



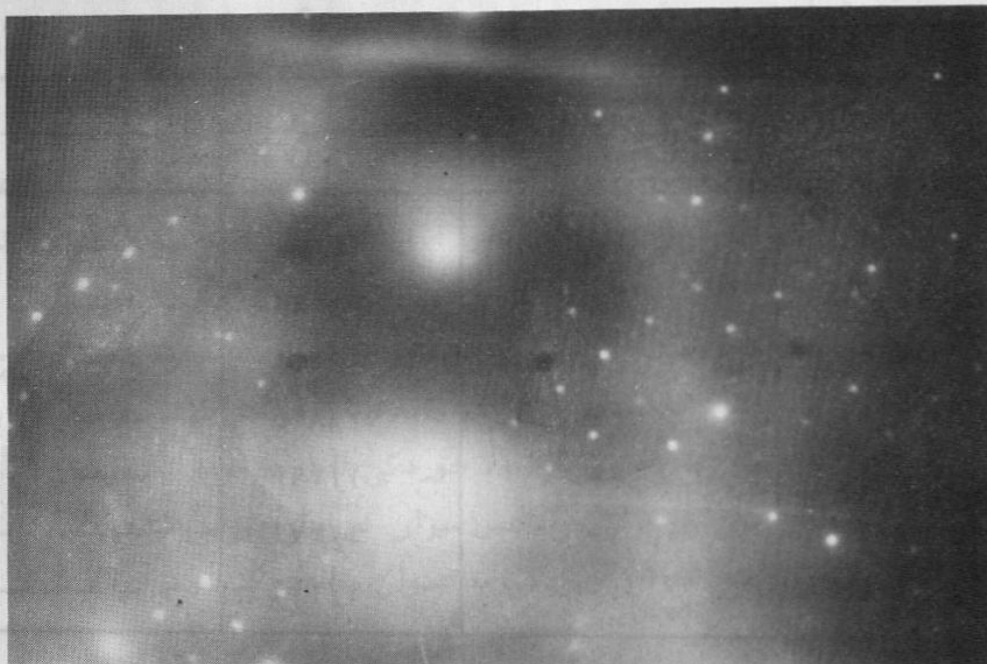
شکل ۴-۳ کریستالهای هیدروکسید تشکیل شده بر روی آلایژ ۱۰۵۰°C در بخار آب ۸۰°C به مدت ۲۰ ساعت . درشتنمایی ۳۳۰۰۰



شکل ۳-۵ دیفراکسیون الکترونی حاصل از شکل ۵-۷ با $L = ۷۶ \text{ Cm}$ و ولتاژ شتاب
دهنده الکترون ۸۰ کیلوولت $\lambda = ۰/۰۴۱۸ \text{ \AA}$



شکل ۳-۶ فازهای ثانوی موجود در نمونه ۱۱۰۰ که احتمالاً "ذرات غنی از آهن می باشند،
درشتنمایی ۱۶۰۰۰.



شکل ۳-۷ دیفراکسیون الکترونی حاصل از فازهای ثانوی شکل ۵-۹ با $L = ۷۶ \text{ Cm}$ و ولتاژ شتاب‌دهنده الکترون ۸۰ کیلوولت $\lambda = ۰/۰۴۱۸ \text{ \AA}$

نمونه	$\text{\AA}$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	A.S.T.M,
شدت نسبی	$d \text{ \AA}$	شدت نسبی	$d \text{ \AA}$
قوی	۴/۶	۴۰	۴/۵۶
		۲۰	۲/۸۰
قوی	۲/۶۴۷	۸۰	۲/۳۹
ضعیف	۲/۳۷	۵۰	۲/۲۸
قوی	۱/۵۳۵	۱۰۰	۱/۹۷۷
قوی	۱/۳۲۵	۳۰	۱/۵۲
		۱۰۰	۱/۳۹۵

جدول ۱-۳ مقایسه خطوط دیفراکسیون شکل ۳-۱ با استاندارد

A.S.T.M, A	γ -Al ₂ O ₃ H	A°	نمونه
d A°	شدت نسبی	d A°	شدت نسبی
۶/۱۱	۱۰۰	۳/۲۸	شدید
۳/۱۶۴	۶۵	۲/۴۳۲	شدید
۲/۳۴۶	۵۵	۱/۹	شدید
۱/۸۶۰	۳۰	۱/۸۲۵	ضعیف
۱/۸۵۰	۳۰	۱/۴۹۶	ضعیف
۱/۴۵۳	۱۶	۱/۴۷۱	شدید
۱/۳۱۲	۱۶	۱/۳۴۲	شدید

جدول ۳-۲ مقایسه خطوط دیفراکسیون شکل ۳-۲ با استاندارد

A.S.T.M, A°	β -Al ₂ O ₃ .3H ₂ O	A.S.T.M, A°	γ -Al ₂ O ₃ H	A°	نمونه
d A°	شدت نسبی	d A°	شدت نسبی	d A°	شدت نسبی
۴/۷۱	۹۰	۶/۱۱	۱۰۰	۱۴/۴۷۳	شدید
۴/۳۵	۷۰	۳/۱۶۴	۶۵	۶/۲۴۱	ضعیف
۳/۲	۳۰	۲/۳۴۶	۵۵	۴/۷۵۶	شدید
۲/۲۲۲	۱۰۰	۱/۸۶	۳۰	۴/۴۰۶	ضعیف
۱/۷۲۳	۴۰	۱/۸۵	۳۰	۳/۲۵۸	شدید
۱/۶	۱۰	۱/۴۵۳	۱۶	۲/۴۴۴	ضعیف
		۱/۳۱۲	۱۶	۲/۱۲۸	شدید
				۱/۹۴۴	ضعیف
				۱/۸۶۴	شدید
				۱/۷۵۶	ضعیف
				۱/۵۳۲	ضعیف
				۱/۳۹۱	ضعیف

جدول ۳-۳ مقایسه خطوط دیفراکسیون شکل ۳-۵ با استاندارد

نتیجدهگیری :

- ۱- این آلیاژها دارای مقادیر زیادی از عنصر بُر بصورت ناخالصی می باشند که آنها را از رده درجه خلوص هستدای خارج می سازد. همچنین مقاومت کششی آنها از استانداردهای بین المللی بیشتر می باشد. چنانچه در آینده در ساخت راکتورهای هستدای از آلومینیوم های ساخت داخل کشور استفاده شود، لازم است که دو فاکتور ذوق در نظر گرفته شود.
- ۲- در فاصله pH بین ۵ تا ۶ این آلیاژها خوردگی زیادی نشان نمی دهند ولی خارج از این فاصله با توجه به اینکه مقدار خوردگی در رابطه با ضخامت غلاف سوخت در یک دوره کاری ۱۵ تا ۲۰ سال محدود می گردد، خوردگی قابل ملاحظه است.
- ۳- اثر آنیونها بخصوص یون سولفات در کاهش میزان خوردگی بررسی شده است. نقش ایکونده آنیونها در کاهش میزان خوردگی به عنوان مانعت کننده می تواند مورد توجه قرار گیرد.
- ۴- اثر خلوص آلیاژها در کاهش میزان خوردگی ثابت شده است. نتایج بدست آمده می تواند آلیاژ ۱۰۵۰ را نسبت به آلیاژ ۱۱۰۰ در کاربردهای هستدای برتر سازد مشروط به اینکه مشخصات مکانیکی این آلیاژ بتواند جوابگوی استحکام لازم باشد.
- ۵- اثر یون کلرید در ایجاد خوردگی حفره ای نیز بدست آمده است. این نتیجه می تواند بد توصیه برای حفظ آلیاژهای آلومینیوم در برابر این یون منجر گردد. حذف یون کلرید در مدارهای اولیه و ثانویه راکتور باید در کنترل کیفیت آب به عنوان یک اصل اساسی مطرح گردد.
- ۶- تأثیر آنودایزینگ در کاهش میزان خوردگی نتیجه شده است. مطالعات وسیع تری در این زمینه لازم است ولی تردیدی نیست که از آنودایزینگ بعنوان یکی از بهترین روشهای حفاظتی آلومینیوم در برابر خوردگی می توان بهره برداری نمود.
- ۷- نتیجه آزمایش در استخر راکتور نیز نشان داده است که آلیاژ ۱۰۵۰ در مورد خوردگی عمومی و حفره ای نسبت به آلیاژ ۱۱۰۰ مقاوم تر است. خوردگی زیادی که نمونه ها نشان دادند، لزوم کنترل بیشتر کیفیت آب مدار اولیه راکتور مرکز تحقیقات هستدای را آشکار می سازد. این کنترل به خصوص در مورد pH و میزان ناخالصی های ماسد یون کلرید می بایست انجام گیرد.
- ۸- مطالعات با میکروسکپ الکترونی عبوری نشان داده است که در آب 80°C پس از ۱۸ ساعت فقط کریستالهای بوهمیت بر روی نمونه بوجود می آید. این نتیجه می تواند در اختلاف نظری که در رابطه با درجه حرارت بحرانی تشکیل بوهمیت بد عنوان تنها محصول کریستالی خوردگی بر روی آلومینیوم، وجود دارد، نکته ای را روشن نماید، که این درجه بحرانی بالاتر از 80°C نمی باشد.
- ۹- فازهای ثانوی با ناخالصی های موجود در آلیاژ ۱۱۰۰ ترکیب ناشناخته ای می باشند و ساخت کامل آنها احتیاج به بررسی بیشتری دارد.

REFERENCES

1. Sperry. P.R. and Bankard, M.H., Metals Handbook, Vol. 8, American Society for Metals (1977).
2. A.S.T.M, Designation : G 1-72
3. A.S.T.M, Designation : G 31-72
4. A.S.T.M, Designation : 13137-45 (reproved 1972).
5. Metals Handbook, Vol.2., p.p. 611-634, American Society for Metals (1973).
6. Goodhew, P.J. "Specimen Preparation in Material Science", (1973).
7. Metals Handbook, Vol.1, American Society for Metals (1977).
8. Draley, J.E., "Aq. Corr. 1100 Aluminum and of Al-Ni Alloy, TID-7585(AEC).
9. Shalby, L.A.Elsobki, K.M. and Abdul Azim, A.A., "Corrosion of Aluminum in Chloride Solutions containing some Anions-I. In 0-02 M NaCl solutions", Corrosion Science Vol.16, p p. 637-643 (1976).
10. Poubaix, M., et al., "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution" (1966).
11. Gries, J.C.Savage. H.C., English, J.L., "Effect of Heat Flux on the corrosion of Aluminum by water, ORNL-3541.(1964).
12. Lowson, R.T., "Aluminum corrosion studies. I, Potential pH-Temperature Diagrams for Aluminum" Aus. J.Chem. No.27, p p. 105-27. (1974).

13. Richman, R.B. "Radiation Effect on Aluminium Filming and corrosion", HW-76642 Feb. (1963).
14. Chang, C.C. and et al, "Aluminium Oxidation in water". J. Electrochem. Soc. Vol 125. No. 5, p p. 787-792, May (1978).
15. Keir, D.S. Pryor, M.J. and Sperry, P.R. "Galvanic Corrosion characteristics of Aluminum, Alloyed with Group IV Metals." J.Electrochem. Soc., Vol, 114, No. 8, pp. 777-782. August(1967).
16. Malachesky, Paul.A., "Aluminum", Chapter VI-3 from Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements. Vol VI (1976).
17. Huddle, R.A.U., "Fundamental Aspects of the corrosion of Aluminum and their Application to Nuclear Reactors." Proceeding of International conference on the Peaceful uses of Atomic Energy Vol. 9, August (1955).
18. Godard, Hugh. P. et al, "The corrosion of light Metals" (1967).
19. Hart, R.K. "The Formation of Films on Aluminum Immersed in water" Tran. Faraday Soc., Vol. 53, No. 7, p p. 1020-7, (1957).
20. Monodlfo, L.F., "Aluminum Alloys, Structure and Properties" (1976).

THE APPLICATION OF IRANIAN 1050 AND 1100 ALUMINUM
ALLOYS IN NUCLEAR TECHNOLOGY

M.Sang, R.Alani

Nuclear Research Center

Atomic Energy Organization of Iran

P.O.Box 3327, Tehran, Iran

Abstract

In the course of this work, corrosion behaviour of 1050 and 1100 aluminum alloys was investigated in deionized water at 50 °C and at room temperature.

Generally, the weight change measurement and conventional metallographical techniques were used to evaluate corrosion rates and corrosion behaviour of these alloys. Anodizing, as a corrosion protection method was also investigated. In order to study the nature of surface corrosion products a number of specimens were examined in a transmission electron microscope.

The result of this project indicated that the corrosion rate is affected by the degree of purity of alloys, temperature and pH of the aqueous environments. It was found that anodizing is effective in reducing the corrosion rate. It was also found that a severe pitting corrosion could occur by the chloride ions in the environment. Electron diffraction studies showed that gamma alumina, bohemite and bayrite phases were formed as a corrosion products on the surface of corroded alloys.