

# تأثیر عوامل محیطی بر اکسیداسیون و انحلال دی اکسید اورانیوم

هادی عادل خانی

پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای



دکتر هادی عادل خانی مولف  
اصلی این مقاله عضو هیات  
علمی پژوهشگاه علوم و فنون  
هسته‌ای می‌باشند.

hadelkhani@aeoi.org.ir

**چکیده:** معمولاً در راکتورهای اتمی از دی اکسید اورانیوم ( $UO_2$ ) به عنوان سوخت استفاده می‌شود. خوردگی در دی اکسید اورانیوم، به عنوان یک پدیده مخرب شیمیایی، طی دو مرحله اکسیداسیون (تبدیل  $UO_2$  به  $UO_2^{2+}$ ) و سپس انحلال اتفاق می‌افتد. پیامد این پدیده از دست رفتن خواص و کارایی دی اکسید اورانیوم به عنوان سوخت است. مطالعات نشان می‌دهد که عوامل محیطی شامل اکسیژن ( $O_2$ )، pH، تابش‌های هسته‌ای و حضور آنیون و کاتیون‌ها در محیط‌ها بر اکسیداسیون و انحلال دی اکسید اورانیوم تأثیر زیادی دارند. در این مقاله ضمن بیان رفتار الکتروشیمیایی  $UO_2$ ، تأثیرات عوامل فوق بر خوردگی اکسید اورانیوم مورد بررسی قرار گرفته است.

کلمات کلیدی: دی اکسید اورانیوم، اکسیداسیون، انحلال، خوردگی، شرایط محیطی

## ۱- مقدمه

هرگونه واکنش بین یک ماده و محیطی پیرامون آن که باعث تخریب ماده گردد، تحت عنوان خوردگی شناخته می‌شود. خوردگی در فلزات، آلیاژها، پلیمر و پلاستیک‌ها، چوب، سرامیک‌ها و شیشه، مواد مرکب و در اکثر محیط‌ها (هوا، آب، گازها، اسیدهای معدنی و آلی، خاک، حلال‌ها و مواد نفتی) اتفاق می‌افتد. از این رو می‌توان گفت که هیچ ماده‌ای از خوردگی در امان نیست. مطالعات متنوع و جامعی در زمینه خوردگی در صنایع مختلف (نفت، گاز و پتروشیمی، تولید برق، ذوب آهن، حمل و نقل و آب و فاضلاب) صورت گرفته است. نتایج نشان می‌دهد که خوردگی یک زبان اقتصادی عظیم را در هر یک از این صنایع ایجاد می‌کند. حذف کامل خوردگی غیر ممکن است، اما با شناخت این پدیده می‌توان هزینه‌های خوردگی را کاهش داد [1].

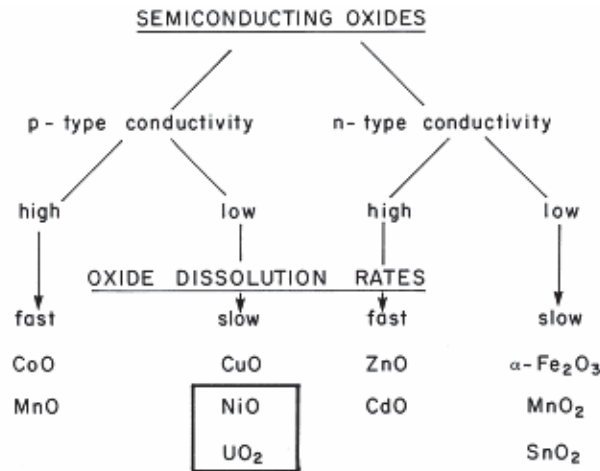
صنعت هسته‌ای نیز از عوارض و هزینه‌های خوردگی در امان نیست. در این صنعت علاوه بر خوردگی‌های موجود در سایر صنایع، به دلیل حضور تابش‌های هسته‌ای، پدیده خوردگی از ویژگی خاصی برخوردار است. به طوری که حضور تابش‌های هسته‌ای وجه متمایز و متفاوتی را در مطالعات خوردگی برای این صنعت ایجاد می‌کند. در حالت کلی صنعت هسته‌ای را می‌توان به سه بخش تولید سوخت هسته‌ای (چرخه سوخت)، مصرف سوخت هسته‌ای (راکتورهای اتمی) و نگهداری سوخت هسته‌ای (پسمانداری) تقسیم‌بندی نمود که در هر سه بخش خوردگی اتفاق می‌افتد. اما حضور تابش‌های هسته‌ای در بخش راکتور و بخش پسمانداری اهمیت بیشتری پیدا می‌کنند [2-3].

سوخت‌های اتمی به صورت اکسیدی، کاربیدی، فلزی و شکل‌های دیگر در راکتورهای اتمی مورد استفاده قرار می‌گیرند. با توجه به این که اکسید اورانیوم ( $UO_2$ ) به عنوان یک سوخت پر کاربرد شناخته می‌شود، این مقاله مروری خواهد داشت بر تأثیر عوامل محیطی بر خوردگی در اکسید اورانیوم.

## ۲- الکتروشیمی $UO_2$

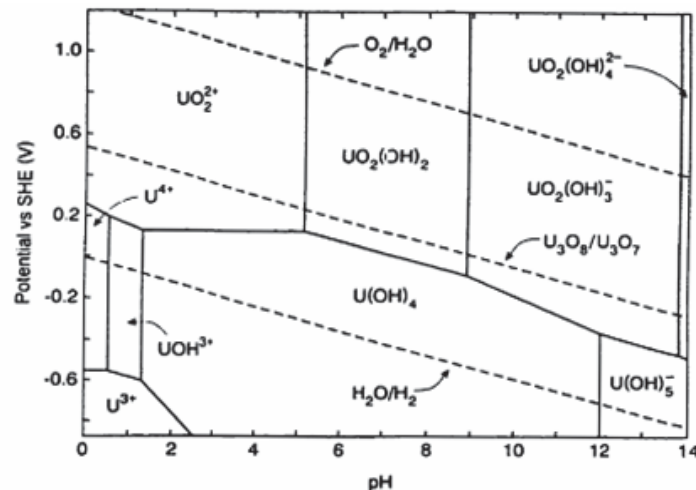
سوخت مورد استفاده در راکتورهای هسته‌ای، معمولاً به صورت اکسید اورانیوم  $UO_2$  است.

این اکسید به صورت قرص‌های بسیار فشرده، با دانسیته‌ای در حدود ۹۹-۹۲٪ دانسیته تئوری آن، مورد استفاده قرار می‌گیرد. اندازه ذرات بکار رفته در این قرص در ۰-۱۵ میکرومتر می‌باشد. هدایت الکتریکی در حالت  $UO_2$  کم است و از نظر طبقه بندی مواد، این ماده جزء نیمه رساناهای اکسیدی با میزان انحلال بسیار کم ( $\sim 10^{-9.5}$  mol/L) شناخته می‌شود (شکل ۱). بنابراین در شرایط معمول به نظر می‌رسد که امکان انحلال یا خوردگی پسمان سوخت در آب بسیار کم باشد. اما آنچه در عمل اتفاق می‌افتد این است که استوکیومتری دقیق  $UO_2$  همیشه تحقق پیدا نمی‌کند. به طوری که حضور اورانیوم با ظرفیت‌های متنوع (+۳، +۴، +۵، +۶) موجب ایجاد اکسید اورانیوم به صورت  $UO_{2+x}$  می‌شود. نتیجه این امر در ساختار کریستالی ایجاد نقص نموده و احتمال انحلال، اکسیداسیون و یا خوردگی را در سوخت افزایش می‌دهد.



شکل ۱- دسته بندی نیمه هادی‌ها بر اساس نوع و میزان انحلال آن‌ها [4]

اطلاع از پتانسیل الکتروشیمیایی اکسیداسیون/احیاء و در نتیجه رفتار الکتروشیمیایی یک ماده در شرایط مختلف، به عنوان یک پارامتر بسیار مهم در پیش بینی خوردگی مواد مطرح است. معمولاً این اطلاعات از نمودارهای پوربه بدست می‌آید. در شکل ۲ نمودار پوربه اورانیوم (غلظت  $10^{-6}$  mol/L) به نمایش در آمده است. مشاهده می‌شود که اورانیوم می‌تواند با ظرفیت‌های مختلف و در نتیجه ترکیبات متنوع وجود داشته باشد. به عنوان مثال اورانیوم شش ظرفیتی ( $U^{VI}$ ) به صورت یون اورانیل ( $UO_2^{2+}$ ) مشاهده می‌شود. اورانیوم چهار ظرفیتی ( $U^{IV}$ ) بر حسب مقدار اسیدیته محیط به صورت  $UO_2^{2+}$  (در  $pH < 0.5$ )،  $UOH^{3+}$  (در  $0.5 < pH < 1.5$ )،  $U(OH)_4$  (در  $1.5 < pH < 12$ ) و  $U(OH)_4^-$  (در  $pH > 12$ ) در می‌آید. نکته قابل توجه این است که اورانیوم با ظرفیت‌های +۴ و +۶ کمپلکس ساز (مانند کربنات‌ها) نیز می‌تواند موجب افزایش انحلال پذیری و خوردگی اورانیوم شود.



شکل ۲- نمودار پوربه اورانیوم [5]

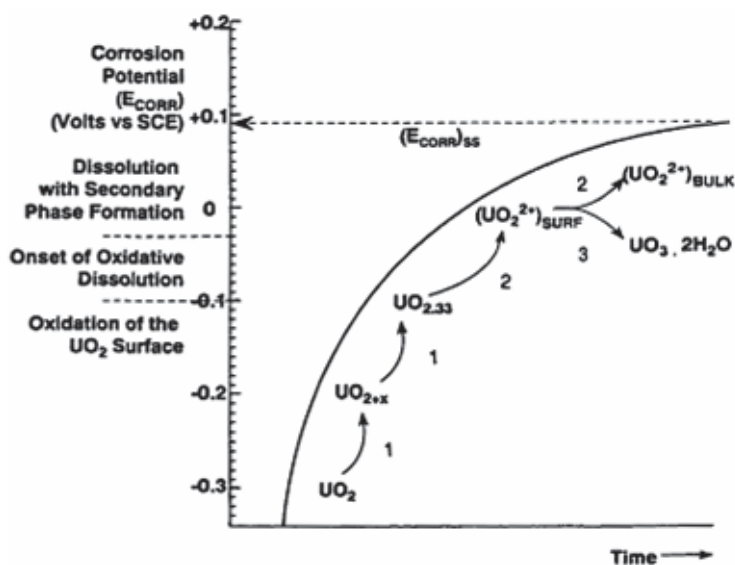
در شکل ۲ مراحل مختلف خوردگی  $UO_2$  در محلول‌های خنثی و قلیایی بر اساس تغییرات پتانسیل خوردگی ( $E_{corr}$ ) بر حسب زمان تا رسیدن به پتانسیل خوردگی حالت پایا ( $E_{corr}ss$ ) به نمایش در آمده است. نتایج ولتامتری و XPS تایید بر رسیدن مقدار پتانسیل خوردگی به حالت پایا در محدوده ولتاژ 0.1V to 0.05~ دارد. این پتانسیل متأثر از غلظت ترکیبات شیمیایی موجود در محیط شامل کاتیون‌ها، آنیون‌ها و عوامل اکسید کننده‌ای مانند  $O_2$ ,  $H_2O_2$ ,  $OH^-$  است.

در منطقه ۱ از شکل ۲ که  $E_{corr} < -0.1$  V است، اکسیداسیون سطحی  $UO_2$  با افزایش ( $E_{corr}$ )، اتفاق می‌افتد. در این حال با گسترش اکسیداسیون در سطح و افزایش عمق لایه اکسیدی، ترکیب سطح تغییر کرده و از  $UO_2$  به  $UO_{2.33}$  تبدیل می‌شود. در این مرحله، زمان لازم برای رسیدن به پتانسیل خوردگی ( $E_{corr}$ ) بیانگر سرعت اکسیداسیون سطحی  $UO_2$  می‌باشد. در منطقه ۲، ( $-0.1 < E_{corr} < -0.0$  V)، اکسیداسیون شامل تشکیل فیلم اکسید شده به صورت  $UO_2^{2+}$  می‌باشد. برای گونه‌ای  $UO_2^{2+}$  دو احتمال وجود دارد:

الف- تبدیل به  $(UO_2^{2+})_{bulk}$ : در شرایط ( $E_{corr} > 0$  V) انحلال سرعت انحلال افزایش یافته و گونه‌های  $UO_2^{2+}$  در توده محلول تشکیل می‌شود. این مرحله ادامه مرحله دوم است با این تفاوت که گونه‌های  $UO_2^{2+}$  به جای سطح  $(UO_2^{2+})_{surf}$  در توده محلول  $(UO_2^{2+})_{bulk}$  تشکیل می‌شود.

ب- تبدیل به  $UO_3 \cdot 2H_2O$ : در منطقه ۳، محدودهای از پتانسیل وجود دارد که در آن اشباع اتفاق افتاده و گونه‌ای ( $UO_3 \cdot 2H_2O$ ) در سطح الکتروود تجمع پیدا می‌کند.

نکته قابل توجه این است که شرایطی که سرعت تشکیل  $UO_{2.33}$  با سرعت تشکیل  $UO_2^{2+}$  برابر باشد، تحت عنوان حالت پایا شناخته شده و پتانسیل خوردگی در آن برابر با  $(E_{corr}ss)$  خواهد بود.



شکل ۳- نمایش شماتیک مراحل مختلف اکسیداسیون  $UO_2$  بر حسب زمان [4]

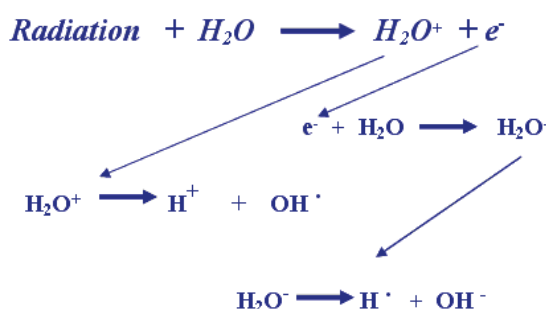
### ۳- عوامل موثر بر خوردگی $UO_2$

همان طور که اشاره شد، با تبدیل دی اکسید اورانیوم از شکل  $UO_2$  به  $UO_{2+x}$ ، شرایط برای انحلال و خوردگی سوخت مهیا می‌شود. مطالعات نشان می‌دهد که عواملی همانند حضور تابش‌های هسته‌ای ( $\alpha, \beta, \gamma$ )، اسیدیته محیط، آنیون‌ها (کربنات، فسفات و...) و حضور عوامل اکسید کننده (مانند اکسیژن) بر سرعت و میزان خوردگی  $UO_2$  تاثیر زیادی دارند. در ادامه تاثیرات این عوامل بر خوردگی سوخت (تبدیل  $UO_2$  به  $UO_{2+x}$ ) مورد بررسی قرار گرفته است.

#### ۳-۱- تابش‌های هسته‌ای

جذب تابش‌های هسته‌ای یونیزه کننده پر انرژی توسط آب، باعث تجزیه آب (رادپولیز) و در نتیجه تولید گونه‌های مولکولی ( $H_2O_2$ ,  $H_2$ ,  $O_2$ )، یونی ( $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $e^-_{aq}$ ) و رادیکالی ( $H\cdot$ ,  $OH\cdot$ ,  $HO_2\cdot$ ) می‌شود (شکل ۴). این گونه‌ها بر حسب ماهیت خود توانایی

اکسیداسیون ( $O_2$ ,  $H_2O_2$ ,  $HO_2$ ) و یا احیاء ( $e^-_{aq}$ ,  $H$ ,  $H_2$ ) داشته و غلظت هر یک از آن‌ها (به صورت اکسید کننده یا احیاء کننده) بر پتانسیل خوردگی و در نتیجه ترمودینامیک و سینتیک فرایند خوردگی سوخت تاثیر دارد. آنچه که از نظر خوردگی مهم است این است که بعضی از این گونه‌ها (اکسیژن، پروتون و آب اکسیژنه) از قدرت اکسید کنندگی (خوردگی) بالایی برخوردار بوده و با رادیولیز آب محیط خورنده ایجاد می‌شود. هم چنین حضور این گونه‌ها بر پتانسیل خوردگی و در نتیجه میزان خوردگی سوخت تاثیر زیادی دارد [2]. با توجه میزان انحلال بیشتر  $UO_2^{2+}$  نسبت به  $UO_2$  در آب، بنابراین در اثر اکسیداسیون  $UO_2$  به  $UO_2^{2+}$ ، احتمال انحلال، سست شدن ساختار کلی و در نتیجه خرد شدن قرص‌های سوخت افزایش می‌یابد. نتیجه مطالعات نشان می‌دهد که تابش هسته‌ای در دو مرحله بر خوردگی و اکسیداسیون  $UO_2$  تاثیر می‌گذارد. در یک مرحله، گونه‌های حاصل از رادیولیز همانند  $OH^-$  و  $O_2^-$  در محدوده پتانسیل  $-0.5V$  الی  $-0.1V$  نسبت به SCE باعث اکسیداسیون  $UO_2$  و در نتیجه تولید گونه‌های  $UO_{2+x}$  می‌شود که ترکیبی نزدیک به  $UO_{2.33}$  دارد. تاثیر مرحله دوم در حوالی پتانسیل خوردگی حالت پایا ( $E_{corr,ss}$ ) اتفاق می‌افتد به طوری که میزان این پتانسیل متاثر از شدت دوز تابشی خواهد بود [6].



شکل ۴- رادیولیز آب [2]

### ۲-۳- اکسیژن

اگر چه احیای اکسیژن در سطح سوخت  $UO_2$  واکنشی بسیار کند است، اما اکسیژن به عنوان یکی از عوامل مهم در اکسیداسیون و خوردگی  $UO_2$  شناخته می‌شود. غلظت اکسیژن در این امر نقش مهمی دارد. مطالعات نشان می‌دهد که با افزایش غلظت اکسیژن در محدوده  $10^{-7} \text{ molL}^{-1}$  الی  $10^{-3} \text{ molL}^{-1}$  سرعت خوردگی سوخت حدود  $10000$  برابر افزایش پیدا می‌کند [4].

### ۳-۳- اسیددینه محیط

مطالعات زیادی در زمینه تاثیر اسیددینه محیط بر میزان خوردگی سوخت انجام شده است. نتایج کاهش pH (اسیدی تر شدن محیط) سرعت خوردگی سوخت افزایش پیدا می‌کند (شکل ۴). بر این اساس می‌توان گفت حضور اکسیژن و اسیددینه تاثیر یکسانی بر خوردگی سوخت دارند و افزایش اسیددینه و یا افزایش میزان اکسیژن میزان سرعت انحلال (خوردگی)  $UO_2$  افزایش پیدا می‌کند. رابطه  $[O_2]^{0.31 \pm 0.02} [H^+]^{0.37 \pm 0.01} = 3.5 (\pm 0.8) \times 10^{-8}$  بیانگر تاثیر این دو پارامتر بر خوردگی سوخت بوده که با منحنی شکل ۵ کاملاً منطبق می‌باشد. بر اساس این رابطه در pH کم (محیط‌های اسیدی) خوردگی شدیدی است اما با نزدیک شدن به محدوده pH بزرگتر از ۳، به تدریج سرعت خوردگی کاهش می‌یابد [7].

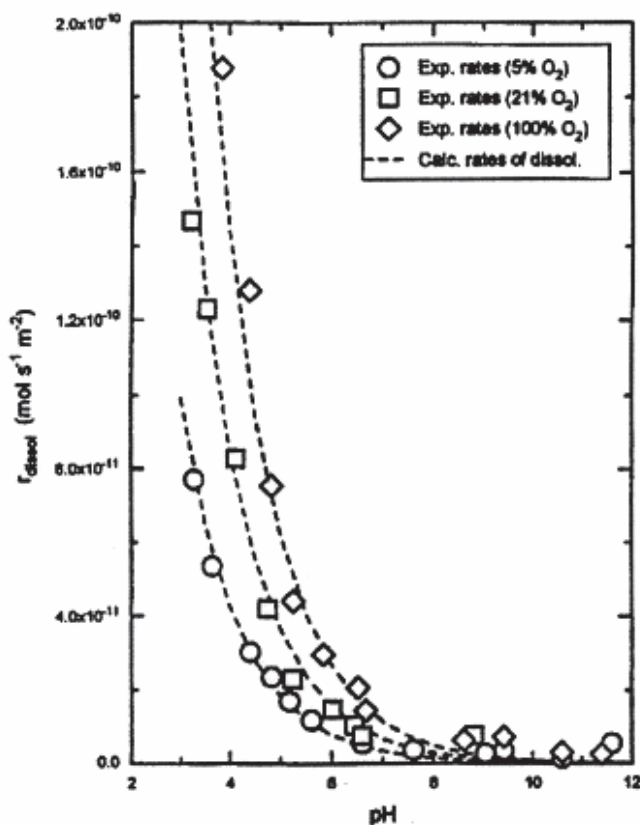
### ۴-۳- حضور آنیون‌ها

مطالعات نشان می‌دهد که اورانیل ( $UO_2^{2+}$ ) در محیط‌های خنثی و قلیایی تمایل شدیدی به واکنش با بعضی آنیون‌ها دارد. این تمایل بر انحلال و در نتیجه خوردگی  $UO_2$  تاثیر خواهد داشت. آنیون و کاتیون‌های مانند  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $HCO_3^-/CO_3^{2-}$ ,  $F^-$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ , Silica بر خوردگی سوخت تاثیر گذار هستند. در ادامه مواردی از این تاثیرات بیان می‌شود.

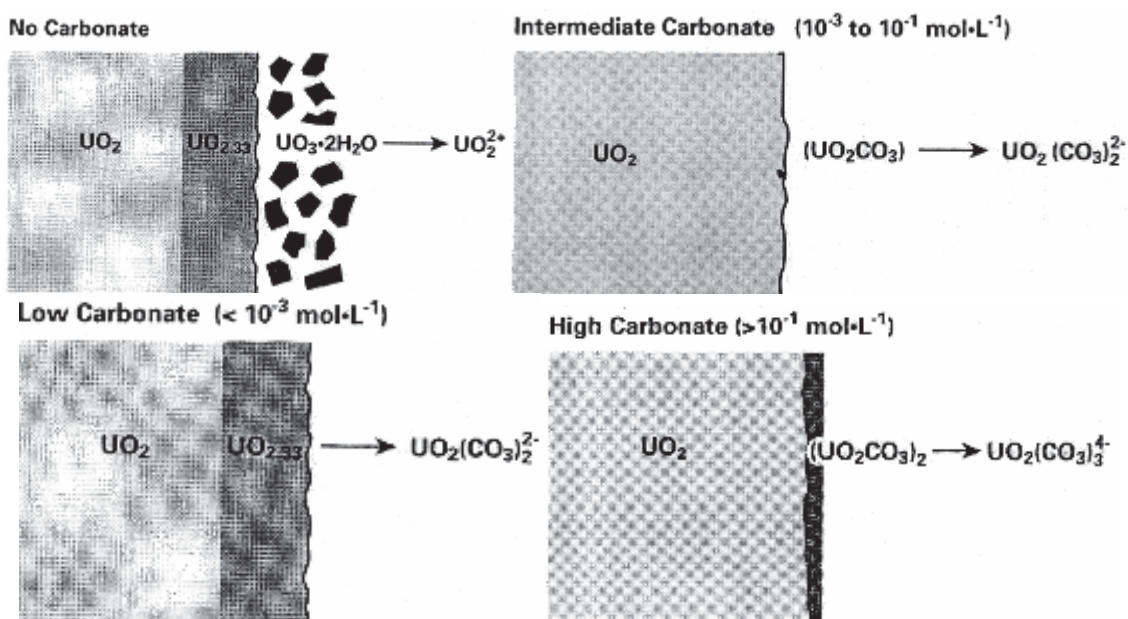
### ۳-۴-۱- کربنات

کربنات‌ها به عنوان یکی آنیون‌های مهم در میزان و سرعت خوردگی سوخت، در حالتی که سوخت به صورت  $UO_2^{2+}$  باشد، شناخته شده است. به عبارت دیگر مادامی که سوخت به صورت  $UO_2$  باقی باشد، کربنات تاثیری بر فرایند خوردگی سوخت ندارد.

کربنات در pH های خنثی، با انتقال پتانسیل خوردگی به مقادیر منفی تر و افزایش جریان خوردگی در یک پتانسیل مشخص، در خوردگی اکسید اورانیوم تاثیر دارد. البته غلظت کربنات در این میان نقش بسیار مهمی دارد. در حالت عدم حضور کربنات، محصولات خوردگی سوخت  $UO_2$  می تواند در سطح باقی مانده و از خوردگی بیشتر جلوگیری به عمل آید. در غلظت های کم کربنات (غلظت های کمتر از  $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ )، حضور کربنات باعث افزایش میزان انحلال  $UO_2^{2+}$  می شود. در غلظت های بالایی کربنات، با تشکیل  $UO_2CO_3$  در سطح سوخت، از انحلال بیشتر اکسید اورانیوم جلوگیری به عمل خواهد آمد. این تاثیرات در شکل ۶ به صورت شماتیک به نمایش در آمده است.

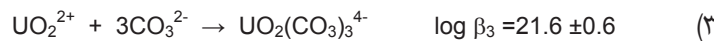
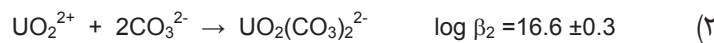
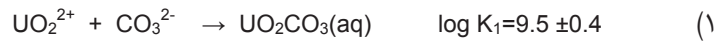


شکل ۵- تاثیر pH و غلظت اکسیژن بر میزان انحلال سوخت [7]



شکل ۶- نمایش شماتیک تاثیر غلظت آنیون کربنات بر خوردگی  $UO_2$  [4]

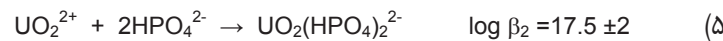
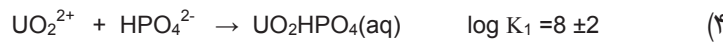
تسریع در اکسیداسیون  $UO_2^{2+}$  در حضور کربنات تحت تاثیر عوامل ترمودینامیکی و سینتیکی است. ثابت تشکیل کمپلکس‌های  $UO_2CO_3$ ،  $UO_2(CO_3)_2^{2-}$  و  $UO_2(CO_3)_3^{4-}$  در معادلات ۱-۳ ارائه شده است [6]. در اینجا  $K_1$  بیانگر ثابت تشکیل مرحله‌ای کمپلکس است.  $\beta_n$  عبارتست از ثابت تشکیل کلی کمپلکس و  $n$  نشانگر تعداد آنیون‌های کربناتی است که با یک مول اورانیل کمپلکس تشکیل می‌دهند. با توجه به مقادیر  $K_1$  و  $\beta_n$  اورانیل ( $UO_2^{2+}$ ) در واکنش با کربنات و تشکیل کمپلکس از نظر ترمودینامیکی به پایداری بیشتری می‌رسد. بر اساس رابطه نرنست، با تشکیل یک کمپلکس پایدار، پتانسیل انحلال آندی به مقادیر منفی‌تر منتقل می‌شود که نشان از ایجاد شرایط مساعدتر خوردگی از ترمودینامیکی است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که در حضور کربنات انحلال و خوردگی سوخت بیشتر خواهد شد.



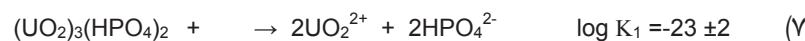
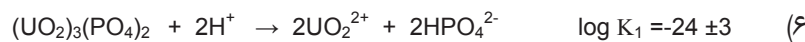
مطالعات امپدانس نشان می‌دهد که از نظر سینتیکی تشکیل کمپلکس‌های اورانیل-کربنات بر سرعت اکسیداسیون نیز اثری افزایش دارد. با توجه به این که در پتانسیل‌های آندی کم، و پتانسیل نرمال خوردگی  $UO_2$ ، سرعت انحلال  $UO_2$  بسیار بیشتر از سرعت تشکیل کمپلکس‌های همانند  $UO_2CO_3$  در سطح سوخت است، می‌توان گفت که اثر ترمودینامیکی حضور کربنات (انحلال) بسیار بیشتر از اثر سینتیکی آن (تشکیل  $UO_2CO_3$ ) است.

### ۳-۴-۲- فسفات

تاثیر آنیون‌های بر پایه فسفات ( $HPO_4^{2-}$ ،  $PO_4^{3-}$ ) در خوردگی  $UO_2$  وابسته به شرایط محیط از نظر پتانسیل اکسید کنندگی است. به عنوان مثال در شرایط اکسیدکنندگی متوسط ( $V < 0.3$  E)، امکان تشکیل کمپلکس اورانیل-فسفات ( $UO_2HPO_4$ ) و  $UO_2(HPO_4)_2^{2-}$  وجود دارد. بر اساس ثابت تشکیل کمپلکس (معادلات ۴ و ۵)، این دو کمپلکس پایدار بوده و موجب انحلال بیشتر  $UO_2$  می‌شوند.



اما در شرایط اکسید کنندگی قوی ( $V > 0.3$  E)، اورانیل با آنیون‌های فسفات کمپلکس‌های را به صورت  $[(UO_2)_3(PO_4)_2]$  و  $[(UO_2)_2(HPO_4)_2]$  تشکیل می‌دهند. این دو کمپلکس نامحلول بوده و به صورت یک لایه‌ای سطحی در سطح سوخت تشکیل می‌شوند که نتیجه آن ایجاد محدودیت در انحلال بیشتر سوخت است (معادلات ۶ و ۷).



### ۳-۴-۳- سولفات

آنیون سولفات نیز با اورانیل تشکیل کمپلکس می‌دهد ( $UO_2SO_4$ ). مطالعات نشان می‌دهد که سولفات در محدوده  $2 < pH < 5$  باعث تسریع در انحلال سوخت  $UO_2$  می‌شود [8]. این رفتار به دلیل پایداری بیشتر  $UO_2SO_4$  در این محدوده از pH است. این کمپلکس در محیط‌های شدیداً اسیدی، خنثی و قلیایی پایدار نبوده و در نتیجه در این محدوده حضور سولفات تاثیر زیادی بر خوردگی سوخت ندارد. در مقایسه آنیون کربنات و سولفات می‌توان گفت که به دلیل کوچکتر بودن ثابت تشکیل کمپلکس سولفات-اورانیل (معادله ۸) نسبت به ثابت تشکیل کمپلکس کربنات-اورانیل ( $UO_2CO_3$ )، کمپلکس سولفات-اورانیل ( $UO_2SO_4$ ) از پایداری کمتری برخوردار است. در نتیجه اثر افزایش سرعت انحلال در حضور سولفات کمتر از حضور کربنات است.



## ۳-۴-۴- فلورید

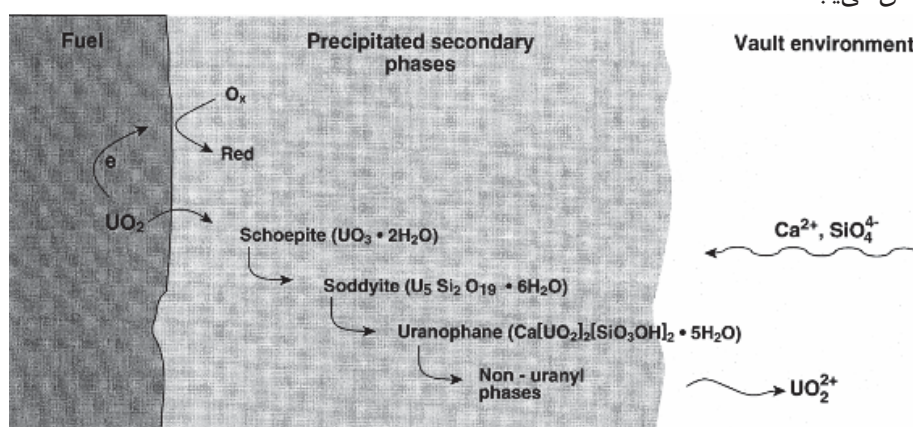
فلوریدها به عنوان یکی دیگر از آنیون‌ها، دارای رفتاری مشابه با سولفات‌ها هستند. این آنیون با اورانیل تشکیل کمپلکس می‌دهند اما کمپلکس حاصل از پایداری مناسبی در pH های کم و زیاد برخوردار نمی‌باشد. اورانیوم IV ( $U^{4+}$ ) در فلوراید کمپلکس‌های پایداری را بدست می‌دهد. فلورید در محدوده  $2 < pH < 5$  باعث تسریع در انحلال سوخت  $UO_2$  می‌شود اما در محیط‌های خنثی اثر چندانی ندارد.

## ۳-۴-۵- کلرید

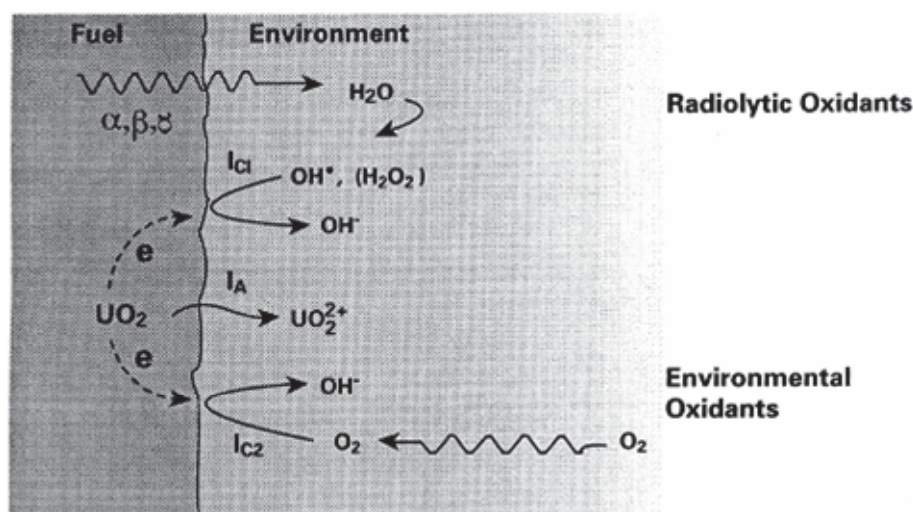
آنیون کلر  $Cl^-$  تمایلی به کمپلکس سازی تا غلظت  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  در محدوده  $5 < pH < 12$  ندارد. بر این اساس مشخص می‌شود که نوع و غلظت آنیون و اسیدیته تاثیرات متفاوتی بر میزان انحلال یون‌های اورانیوم IV ( $U^{4+}$ ) و اورانیوم VI ( $U^{6+}$ ) دارد.

## ۳-۵- حضور کاتیون‌ها

مطالعات نشان می‌دهد که کاتیون‌ها اثر مستقیمی بر انحلال  $UO_2$  ندارند، اما می‌توانند با تاثیر بر پایداری فاز حاصل از انحلال (ثانویه)، بر میزان خوردگی سوخت تاثیر بگذارند. در شکل ۷ تاثیر حضور کاتیون کلسیم بر پایداری فاز ثانویه حاصل از سوخت به نمایش درآمده است. بر اساس این شکل  $UO_2$  طی چند مرحله به  $(UO_2)_2SiO_4 \cdot 2H_2O$  تبدیل می‌شود که در این مرحله حضور کاتیون کلسیم می‌تواند با تشکیل رسوب  $Ca(UO_2)_2[SiO_4]_2 \cdot 5H_2O$  بر سرعت انحلال سوخت تاثیر داشته باشد. محصول نهایی بسیار نامحلول است. در نتیجه می‌توان گفت که در حضور کاتیون‌های کلسیم، سرعت اکسیداسیون و انحلال سوخت به مقدار قابل توجهی کاهش می‌یابد.



شکل ۷- تاثیر حضور کاتیون کلسیم بر پایداری سوخت [9]



شکل ۸- نمایش شماتیک از واکنش‌های کاتدی (احیاء اکسیژن، OH رادیکال و آب اکسیژنه) و آندی (اکسیداسیون  $UO_2$ ) در خوردگی سوخت [4]

## ۴- نتیجه گیری

در شکل ۷ واکنش‌ها کاتدی و آندی (خوردگی  $UO_2$ ) به نمایش در آمده است [2]. مشاهده می‌شود که اکسیداسیون  $UO_2$  در دو بخش رادیولیتیک (Radiolytic) و محیطی (Environmental) اتفاق می‌افتد. بخش اول ناشی از رادیولیز آب با جریان کاتدی  $I_{c1}$  و بخش دوم ناشی از حضور اکسیژن با جریان کاتدی  $I_{c1}$ . در قبال این دو، یک واکنش آندی (با جریان  $I_A = I_{c1} + I_{c2}$ ) در سطح سوخت اتفاق می‌افتد (رابطه ۷). محصول واکنش آندی اورانیل ( $UO_2^{2+}$ ) است و میزان جریان آندی معیاری از شدت خوردگی  $UO_2$  است. در بخش عوامل محیطی غلظت اکسیژن، pH، حضور انواع آنیون‌ها و کاتیون‌ها و در بخش رادیولیتیک نوع و شدت تابش می‌تواند بر پدیده خوردگی دی اکسید اورانیوم تاثیر گذار باشند.

## مراجع

- [1] M. G. Fontana, "Corrosion Engineering."3rd Edition (1986).
- [2] G. S. Was, "Fundamentals of Radiation Materials Science" Springer (2007)
- [3] F. Cattant., "Corrosion issues in nuclear industry today" Material Today, 11 (2008) 32
- [4] D. W. Shoesmith, "Fuel corrosion processes under waste disposal conditions" J. Nucl. Mater., 282 (2000) 1
- [5] D. W. Shoesmith, S. Sunder, W. H. Hocking, "Electrochemistry of  $UO_2$  nuclear fuel" VCH Publishers Inc., New York. (1994)
- [6] J. L. M. Luht, "Anodic Dissolution of Uranium Dioxide in Simple Electrolyte Solutions and Simulated Groundwater" MSc. Thesis, The University of Manitoba (1988)
- [7] M. E. Torrero, E. Baraj, J. de Pablo, J. Giménez, I. Casa, "Kinetics of corrosion and dissolution of uranium dioxide as a function of pH" Int. J. Chem. Kinet. 29 (1997) 261–267.
- [8] C. R. S. Needes, M. J. Nicol, "A study of some redox reactions at a  $UO_2$  surface" Nat. Inst. Met. Repub. S. Afr., Report No. 7073, (1973).
- [9] D. J. Wronkiewicz, J. K. Bates, T. J. Gerding, E. Veleckis. B. S. Tani. "Uranium release and secondary phase formation during unsaturated testing of  $UO_2$  at  $90^\circ C$ " J. Nuc. Mater. 190 (1992) 107