

تشکیل الکتروشیمیایی فازهای هیدریدی در آلیاژ زیرکونیم-۱٪ نیوبیم مورد استفاده در غلاف سوخت هستهای

ایرج مرادی قراتلو^{*۱}، احمد نوزاد گلی *کند*^۱، محمدباقر فتحی^۲، ایرج حسنزاده^۱ ۱. پژوهشکده مواد، پژوهشگاه علوم و فنون هستهای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۱۵۸۹–۸۱٤۵۸، اصفهان ـ ایران ۲. گروه فیزیک حالت جامد، دانشکده فیزیک، دانشگاه خوارزمی، صندوق پستی: ۱۹۹۹-۲۵۰۵، کرج ـ ایران

چکیده: بررسی آثار مخرب تشکیل فازهای هیدریدی در غلافهای سوخت زیر کونیمی، مستلزم کار با مواد پرتوزا است. برای اجتناب از این کار، در این پژوهش، فازهای هیدرید زیر کونیم بر روی آلیاژ ۱۸۵٪-Zr (مورد استفاده در ساخت غلاف سوخت) به روش شارژ الکتروشیمیایی ایجاد شد. آزمایش در محلول ۰/۱۷ مولار NaCl و در دمای اتاق انجام شد. نمونهها با استفاده از طیف سنجی تبدیل فوریهی فروسرخ (FTIR)، پراش اشعهی ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شدند. نتایج نشان داد که لایهی محافظ اکسیدی سطح آلیاژ تخریب، و پیوندهای ایکس (ZrH و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شدند. نتایج نشان داد که لایهی محافظ اکسیدی سطح آلیاژ ، فازه ای Zr-H-Zr و T-H-Zr در سطح نمونه تشکیل می شوند. هم چنین با نفوذ هیدروژن و افزایش غلطت آن در تودهی آیران ، فازه ای هیدریدی ZrH و ریکو میگر می گیرند و به دلیل اختلاف حدود ۱۰ درصدی حجم این فازها با زیر کونیم فلزی، تَر کهایی در نمونه ایجاد می شوند.

کلیدواژه ها: غلاف سوخت، تُردی هیدروژنی، هیدرید زیر کونیم، شارژ الکتروشیمیایی هیدروژن

Electrochemical Formation of Hydride Phases on the Zirconium- 1% Niobium Alloy Used in Nuclear Fuel Cladding

I. Moradi Gharatloo^{*1}, A. Nozad Golikand¹, M. Bagher Fathi², I. Hasanzadeh² 1. Materials Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box: 81465-1589, Isfahan – Iran 2. Solid State Department, Faculty of Physics, Kharazmi University, P.O.Box: 37551-31979, Karaj – Iran

Abstract: Investigation into the destructive effects of the hydride formation on the zirconium fuel claddings, involves working with radioactive materials. In order to avoid this problem, in this study, zirconium hydride phases were created on the Zr-1%Nb alloy (used in nuclear fuel cladding), by the electrochemical charging method. The experiments were carried out in 0.017 M NaCl aqueous solution at room temperature. The samples were analyzed by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The results showed that the protective oxide layer had been destroyed, and Zr-H-Zr and Zr-H bonds were formed on the surface. In addition, by diffusion and increasing the hydrogen concentration in the bulk, ZrH_2 and ZrH hydride phases had been formed in addition to the cracks in the sample, because these phases had about 10% difference in volume with the zirconium phase.

Keywords: Fuel Claddings, Hydrogen Embrittlement, Zirconium Hydride, Electrochemical Hydrogenation

*email: irajmgh@gmail.com

۱. مقدمه

زیر کونیم و آلیاژهای آن با داشتن سطح مقطع کم در جذب نوترونهای حرارتی و مقاومت نسبتاً بالا در برابر خوردگی و آسیبهای تابش، به طور وسیعی برای غلاف سوخت هستهای و ترکیبات سازهای در رآکتورهای شکافت، نظیر رآکتورهای آب سبک و رآکتورهای ^(۱)CANDU استفاده می شوند. این مواد در رآکتورهای هستهای، در معرض آسیبهای فراوان ناشی از تابش، اثرات خوردگی مایع خنک کننده و اثرات اکسایش قرار دارند که ایجاد تَرکهای هیدریدی در اثر نفوذ هیدروژن، یکی از مهم ترین آنها است [۱-۶].

مقدار مجاز هیدروژن محلول در غلاف های سوخت زیر کونیمی قبل از به کار گیری در رآکتور، بر طبق استانداردهای ASTM کمتر از ۲۵ppm است [۷، ۸]. در صورتی که مقدار هیدروژن از این مقدار فراتر رود و فازهای هیدریدی در آن تشکیل شود، تأثیرات مخربی مانند تُردی هیدروژنی^(۳)، تَرک هیدرید تأخیری^(۳) و تاول زدن را به دنبال خواهد داشت. این پدیده، خواص مکانیکی و رفتار خوردگی آلیاژهای مذکور را به طور قابل توجهی تحت تأثیر قرار داده و عمر مفید غلاف های سوخت را کاهش میدهد [۱، ۶، ۹–۱۴].

برای پیشگیری و یا کاهش این آثار مخرب، بررسی ساختارهای هیدریدی ایجاد شده و ارزیابی تأثیر آنها بر روی خواص مکانیکی و رفتار خوردگی آلیاژهای زیر کونیم ضروری است. ولی از آنجا که غلافهای سوخت استفاده شده در رآکتورهای هستهای، پر توزا هستند، مطالعهی آنها با مشکلاتی از قبیل تأثیر بر روی سلامت کاربر روبهرو است. بنابراین برای اجتناب از کار با مواد پر توزا، استفاده از روش های جای گزین برای ایجاد فازهای هیدریدی بر روی قطعاتی از غلاف سوخت، به منظور مطالعه و بررسی آسیبهای ناشی از رشد این فازها، مانند تغییر خواص مکانیکی و رفتار خوردگی آلیاژهای مذکور ضروری است.

از روش هایی که به همین منظور توسعه یافتهاند، می توان به روش شارژ گازی هیدروژن (قرار دادن نمونه در معرض گاز خالص هیدروژن در دمای بالایی حدود C[°]۴۰۰) و روش شارژ

الکتروشیمیایی هیدروژن اشاره کرد. در منابع مختلف، روش شارژ الکتروشیمیایی به صورت روش شارژ کاتدی یا شارژ الکترولیتی هیدروژن نیز نام برده می شود [۲، ۱۴–۱۶].

در این مقاله، فازهای هیدرید زیر کونیم به روش الکتروشیمیایی بر روی آلیاژ INb٪-Zr ایجاد، و با استفاده از روش های آنالیز اشعه X و FTIR، تشکیل این فازها تأیید، و اثرات آن بر مورفولوژی نمونه به وسیلهی SEM مشاهده می شوند.

۲. سازوکار نفوذ هیدروژن

نفوذ هیدروژن در غلاف های سوخت زیر کونیمی، ممکن است در طول فرایند ساخت و یا در حین کار در داخل رآکتور صورت گیرد. در حین فرایند تولید، غلاف های زیر کونیمی به دفعات با محیط های آبی و اسیدی در تماس هستند، که اسیدشویی بعد از شکل دهی و قبل از عملیات حرارتی، از مهم ترین آنها است. در داخل رآکتور نیز، ترکیباتی که برای کاهش قدرت خورندگی آب خنک کننده به آن افزوده می شود، عمد تا دارای هیدروژن بوده و غلظت هیدروژن در محیط خنک کننده در تماس با سطح خارجی غلاف، مطابق رابطهی (۱) منجر به آزاد شدن هیدروژن در سطح غلاف می شود. این واکنش منجر به آزاد شدن هیدروژن در سطح غلاف می شود. این واکنش

$$YH_{Y}O+Zr \rightarrow ZrO_{Y}+YH_{Y}$$
(1)

سازو کار نفوذ هیدروژن در فلز که به صورت طرحوار در شکل ۱ نشان داده شده است، به این ترتیب است که وقتی گاز هیدروژن در تماس با یک فلز قرار گیرد، مولکولهای هیدروژن (H_r) جذب سطح فلز شده و در ادامه، برخی از آنها تجزیه میشود. سپس اتمهای هیدروژن (H) به داخل شبکه بلوری نفوذ می کنند و به طور تصادفی در جای گاههای بین شبکهای قرار می گیرند که اصطلاحاً به آن فاز آلفا α گفته میشود [۲۲-۱۲].



شکل ۱. تصویر طرحوار جذب هیدروژن در فلز از هیدروژن مولکولی و الکترولیت آبی. نفوذ هیدروژن به لایههای زیرسطحی و انتشار آن در فلز باعث تشکیل فاز آلفا، و با افزایش غلظت هیدروژن، فاز هیدریدی یا فاز بتا تشکیل می شود [۲۲].

علاوه بر فاز گازی، هیدروژن از محیط الکترولیت نیز می تواند به درون فلز نفوذ کند، که سازو کاری مشابه با نفوذ هیدروژن از فاز گازی دارد. به این ترتیب که بعد از جذب مولکول های آب به سطح فلز، الکترون از فلز به مولکول آب منتقل شده و باعث تجزیهی مولکول آب می شود. در نهایت یون های هیدروکسید واجذب، و اتم های هیدروژن جذب سطح فلز می شوند که با نفوذ به درون فلز، باعث تشکیل فاز آلفا می شوند. در فاز آلفا که محلول رقیق هیدروژن در فلز است، ساختار بلوری فلز میزبان، بدون تغییر مانده و اتم های هیدروژن، جای گاه های بین اتمی شبکه را به صورت تصادفی اشغال می کنند [17].

با افزایش غلظت هیدروژن در فلز، نیروی دافعهی بین اتمهای هیدروژن بیش تر شده و اهمیت پیدا می کند. این دافعه در غلظتهای بالاتر، (۱/۰ < ۲/۸)، باعث انبساط شبکه و گاهی تغییر فاز آن می شود، که به صورت تغییر ساختار بلوری یا بی شکلی^(۴) دیده می شود. دلیل انبساط شبکه این است که فاصلهی هیدروژن - هیدروژن در فلز میزبان با ساختار بلوری معین، باید بهینه شده و دافعهی بین اتمهای هیدروژن محلول در شبکه، تا حد ممکن به کم ترین مقدار خود برسد. بحرانی شدن انرژی برهم کنش، منجر به هستهبندی و رشد فاز هیدریدی یا فاز بتا می شود. در این فاز، ساختار بلوری فلز میزبان دستخوش تغییر

میشود و اتمهای هیدروژن، جای گاههای بین شبکهای را با نظم مشخصی اشغال میکنند [۱۷–۲۲].

در این مقاله، برای تسریع مراحل ذکر شده در شکل ۱، از روش شارژ الکتروشیمیایی هیدروژن استفاده شده است، که روشی ساده و کارآمد برای هیدروژن دهی فلزات و آلیاژهای مختلف به کمک یک منبع تغذیهی مستقیم (DC) است. الکترولیت مورد استفاده را می توان با افزدون مقدار اندکی اسید، باز و یا نمک به آب مقطر (برای تأمین رسانایی الکتریکی آن) تهیه کرد. در معدود کارهای انجام شده برای هیدروژن دهی زیر کونیم با این روش، از محلول رقیق ۲۵٫۴، ایOH، NaOH، ۲۹، و یا ترکیبی از آنها به جای الکترولیت استفاده شده است [۹، ۱۴، ۲۵، ۲۵].

در این روش، با برقراری اختلاف پتانسیل، مولکول های آب تجزیه، و مولکول های اکسیژن و هیدروژن به ترتیب در آند و کاتد ایجاد می شوند که به صورت گاز از محیط واکنش خارج می گردند. واکنش آزاد شدن هیدروژن را بسته به نوع الکترولیت می توان به صورت رابطه های (۲) و (۳) نوشت [۲۶]:

بخشی از اتمهای هیدروژن، جذب سطح کاتـد شـده و طبـق رابطهی (۴)، یک لایهی هیدریدی بر روی نمونه ایجـاد مـیشـود [۱۴، ۲۷–۲۹]:

M (surface) + H⁺+e⁻ \longrightarrow MH(ad., surface) (*)

در ادامه، مطابق رابطهی (۵)، اتم هیدروژن از سطح به داخل توده نفوذ، و با جذب شیمیایی به وسیلهی فلز، فازهای هیدریـدی مطابق شکل ۱، درون فلز شروع به رشد می کند [۳۰، ۳۱]:

 $MH(ad., surface) + M(bulk) \xrightarrow{} MH(ad., bulk) + M(surface)$ (δ)

فرایند شارژ را می توان در دمای محیط [۵، ۲۵، ۳۲] انجام داد. البته به دلیل وابستگی دمایی ضریب نفوذ هیدروژن در زیر کونیم، انجام فرایند شارژ در دماهای بالا باعث تسریع فرایند میشود، که گزارشهایی مبنی بر انجام این فرایند در دماهای بالایی مانند ۲°۱۵۰ [۱۴، ۳۳]، و ۲°۲۶۰ [۲۴، ۳۴] وجود دارد.

سرعت تشکیل فازهای هیدریدی در روش شارژ الکتروشیمیایی، رابطهی مستقیمی با چگالی جریان دارد، ولی در چگالی های جریان بیش تر از '۱۰۰mA/cm، مستقل از جریان است و فقط با نفوذ^(۵) تعیین می شود [۹]. در این روش، هیدروژن عمدتاً در لایهی نزدیک سطح، انباشته شده و یک لایهی هیدرید فلزی بر روی سطح کاتد تشکیل می شود که به طور قابل توجهی نفوذ اتم های جدید هیدروژن را کُند می کند [۹]. هم چنین وجود لایهی اکسیدی روی سطح زیر کونیم با فرایند شارژ کاتدی تداخل ایجاد می کند که برای تکرارپذیری، این لایه باید قبل از الکترولیز حذف شود [۹].

۳. آزمایش و نحوهی چیدمان

تصویر ساده ای از چیدمان آزمایش در شکل ۲ نشان داده شده است که در آن کاتد، یک صفحه از جنس آلیاژ INb./۲۲۰ به ابعاد ۲ cm^۲ د آند، یک میله از جنس پلاتین است. در این آزمایش از محلول ۲۰/۰ مولار NaCl به جای الکترولیت استفاده شد. قبل از انجام فرایند و به منظور حذف لایهی اکسیدی، سطح صفحه زیر کونیمی به طور مکانیکی به وسیلهی سنباده، صیقل و پس از آن به وسیلهی اَسِتُن و آب مقطر شستشو داده شد. آزمایش در دمای اتاق و چگالی جریان نمونه به قطب منفی انجام شد، که برای تأمین این چگالی جریان، نمونه به قطب منفی منبع تغذیه و با ولتاژی حداقل ۲۰۲– وصل شد.



شکل ۲. تصویر سادهای از چیدمان آزمایش. آند از جنس پلاتین، کاتد از جنس آلیاژ ۱۸b%-۲۲ و محلول الکترولیت، NaCl است.

برای تأیید تشکیل پیوندهای هیدریدی، طیف ATR-FTIR^(*) ATR-FTIR^(*) Bruker Vertex 70 مدل FTIR مدل Bruker Vertex 70 مدل FTIR مدل FTIR الا الن تهیه شد. برای تهیهی الگوی پراش اشعهی ایکس، از دستگاه پراش اشعهی ایکس مدل Philips PW 1800 دارای تیوب مسی با طول موج ۲۸۵۸۹ هی اولتاژ ۴۰k۷ و جریان ۳۰mA با گام روبشی ۲۰/۰ و در محدوده [۲۰۱ و ۲۰۰]=۴۵ استفاده شد. هم چنین از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل SEM برای انجام فرایند استفاده شد.

٤. نتايج و بحث ١.٤ آناليز FTIR

برای اطمینان از تشکیل پیوندهای هیدریدی، از آنالیز ATR-FTIR استفاده شد که نتایج آن برای نمونهی مورد آزمایش، قبل و بعد از انجام فرایند شارژ الکتروشیمیایی هیدروژن، در شکل ۳ نشان داده شده است.

همان طور که مشاهده می شود، بعد از انجام فرایند، قله های جذبی در طول موج های ⁽⁻۱۳۸۸cm، ⁽⁻۱۵۷۵cm و ⁽⁻۳۵۵۰cm) ایجاد شده است که در مراجع، به ترتیب به ارتعاشات پیوندهای Zr-H Zr-H-Zr و Zr-OH منسوب شدهاند [۳۵–۴۱].

۲.2 پراش اشعهی ایکس

در شکل ۴، الگوهای پراش اشعه یایکس نمونه ی مورد آزمایش، قبل و بعد از انجام فرایند شارژ هیدروژن نشان داده شده است. برای تحلیل الگوهای پراش اشعه یایکس، از نرمافزار یکی از روش های متداول در شناسایی فازی مواد به نام روش هاناوالت^(۷) نوشته شده است. در این روش، ساختار نمونه ی مورد آزمایش، با مقایسه یالگوی پراش آن با الگوهای استاندارد، تعیین می شود [۲۴]. با استفاده از این نرمافزار، پارامترهای بلورشناسی فازهای هیدریدی و فلزی نمونه ی مورد آزمایش استخراج شد که در جدول ۱ خلاصه شده است.



شکل ۳. نتایج آنالیز FTIR نمونه مورد آزمایش، الف) قبل و ب) بعد از فرایند شارژ الکتروشیمیایی هیدروژن.



شکل ٤. الگوهای پراش اشعه ایکس نمونهی زیر کونیمی مورد آزمایش، الف) قبل از انجام فرایند الکترولیز، ب) ۲۴h بعد از انجام عمل الکترولیز، ج) ۷۲h بعد از انجام عمل الکترولیز.

| ZrH ••-•٣۴-•۶٩• | ZrH, | Zr • • - • • • • • • • • • • • • | پارامترهای بلورشناسی |
|--------------------|--------------|-------------------------------------|---------------------------|
| چهار گو شەاي | چهار گو شەاي | شش گو شەاي | ساختار ىلورى |
| P42/n | I4/mmm | P63/mmc | گروه فضايي |
| ٨۶ | 149 | 194 | شماره گروه فضایی |
| 4,090V | ۴,٩٠٠٠ | ٣,٢٣٢٠ | a(Å) |
| \$,9989 | ۴,۵۸۰۰ | ۵,۱۴۷۰ | c(Å) |
| 1.4,94 | 1.9/92 | 46,06 | حجم سلول واحد (Å) |
| ۴ | ۴ | ۲ | تعداد اتم Zr در سلول واحد |

جدول ۱. پارامترهای بلورشناسی فازهای هیدریدی و فلزی نمونهی مورد آزمایش

همان طور که در شکل ۴. الف مشاهده می شود، نمودار پراش اشعهی ایکس تهیه شده از نمونهی مورد آزمایش قبل از انجام فرایند شارژ هیدروژن، کاملاً با الگوی پراش اشعهی ایکس فلز زیر کونیم با ساختار شش گوشهای تنگ چین ^(۸)(hcp) مطابقت دارد. در این ساختار، همان طور که در شکل ۵ نشان داده شده است، دو اتم پایه در سلول واحد وجود دارد [۴۳]، و در الگوی پراش اشعهی ایکس آن، قله های حاصل از صفحات (۰۰۱) و (۱۰۱) به ترتیب در زوایای ۲۴۳ و ۲۶/۵ درجه (برحسب

همان طور که در شکل های ۲. ب و ۲. ج نشان داده شده است، با انجام عمل الکترولیز و نفوذ هیدروژن، فازهای هیدریدی در نمونه رشد می کنند که با الگوی پراش اشعهی ایکس حاصل از فازهای ZrH و ۲rH۲ مطابقت دارند. ساختار fct که در شکل ۵ نشان داده شده است، چهار گوشه مرکز وجهی ^(۹)(fct)، چهار اتم زیر کونیم و چهار اتم هیدروژن در سلول واحد خود دارد که اتمهای هیدروژن جای گاههای بین شبکه ای چهار گوشه ای را اشغال می کنند [۴۳]. در این فاز، قله های حاصل از صفحات (۱۱۱) و (۱۰۱) به ترتیب در زوایای °۳۳ و °۵۴ (برحسب ۲۰)، بیش ترین شدت را از خود نشان می دهند.

ساختار ۲۲H۲ هم fct است، با این تفاوت که تمام جای گاه های بین شبکه ای چهار گوشه ای، با اتم های هیدروژن اشغال شده است. به عبارت دیگر هشت اتم هیدروژن در سلول واحد وجود دارد [۴۳]. در این فاز، قله های حاصل از صفحات (۱۱۱) و (۱۰۰) به ترتیب در زوایای °۳۶ و °۳۶/۵ (برحسب ک۱)، بیش ترین شدت را از خود نشان می دهند. همان طور که مشاهده می شود، ارتفاع قله موجود در زاویه °۳۴ که مختص زیر کونیم است، با گذشت زمان نسبت به قله های °۳۲ و °۳۶ کم می شود، که نشان دهنده ی افزایش چگالی فازهای هیدریدی نسبت به فاز فلزی در اثر نفوذ هیدروژن است.



شکل ٥. سلول واحد زیر کونیم و فازهای هیدریدی آن [۴۳].

مقایسهی پارامترهای بلورشناسی در جدول ۱ نشان می دهد که حجم فازهای هیدریدی بیش تر از حجم فاز فلزی است. با استفاده از این پارامترها و با محاسبهی حجم اشغال شده توسط هر اتم زیر کونیم و مقایسهی این مقدار در فازهای مختلف، می توان تغییر حجم ایجاد شده در اثر نفوذ هیدروژن را محاسبه کرد. به این تر تیب، تغییر حجم حاصل برای فازهای HT و ۲۲۲۲ به تر تیب برابر با ۲۸۵ (۹٪) و ۳ ۸ ۲/۱۱ (۲۲٪) به ازای هر اتم هیدروژن به دست می آید. این اختلاف حجم، باعث به وجود آمدن تَر کهای هیدریدی در غلاف های سوخت زیر کونیمی می شود، که تأثیری منفی بر رفتار خوردگی و عملکرد آنها خواهد داشت.

۳.٤ میکروسکوپ الکترونی

در شکل ۶، تصاویر SEM تهیه شده از سطح، قبل و بعد از انجام آزمایش، نشان داده شده است. شکل ۶. الف تصویر سطح نمونه را قبل از انجام آزمایش نشان می دهد. انجام فرایند الکترولیز، باعث نفوذ هیدروژن در فلز می شود، که اولین نتیجهی آن، همان طور که در شکل ۶. ب مشاهده می شود، تخریب و تغییر ساختار لایهی محافظ اکسیدی سطح نمونه است. این پدیده باعث نفوذ راحت تر یونهای خورنده می شود و مقاومت به خوردگی نمونه را به شدت کاهش می دهد [۱۶].

نفوذ هیدروژن به تودهی فلز و تشکیل فازهای هیدریدی، باعث ایجاد تَرکهایی در آن می شود که در شکل ۶. پ و ت نشان داده شده است. در این تصاویر، تَرکهای هیدریدی با ابعاد میکرومتر بر روی سطح مشاهده می شود. همان طور که مشخص است، قسمتهایی از نمونه در راستای رشد تَرکها، تخریب و از سطح آن جدا شده و تَرکها به صورت قابل ملاحظهای در داخل نمونه نفوذ کرده است. شکل ۶. ث و ج تصاویری از سطح مقطع نمونه را نشان می دهند که تَرکهای ایجاد شده در اثر نفوذ هیدروژن در نمونه به وضوح قابل مشاهده است. همان طور که مشاهده می شود، تَرکها در عمق حدود ۳۰ میکرونی نمونه ایجاد شده است.



Hagen Det WD - 20 pre-











شکل ٦. تصویر SEM، الف) سطح قبل از الکترولیز، ب) سطح بعد از الکترولیز، پ و ت) ناحیه زیرسطحی و تَرکیهای ایجاد شده در آن، ث و ج) سطح مقطع و تَرکیهای ایجاد شده در آن.

٥. نتيجه گيري

در این پیژوهش، از روش شارژ الکتروشیمیایی هیدروژن برای ایجاد فازهای هیدریدی بر روی صفحاتی از جنس آلیاژ Nb //-Zr استفاده شد. مشخصهیابی نمونههای مورد آزمایش، تشکیل فازهای هیدریدی در آنها را تأیید می کند و به وجود آمدن تَرکهای هیدریدی را نشان می دهد. به این ترتیب می توان مطالعات مورد نیاز برای بررسی تأثیر نفوذ هیدروژن در زیر کونیم، مانند تغییرات لایهی محافظ اکسیدی و تَرکهای هیدریدی ایجاد شده را بدون نیاز به کار با مواد پرتوزا انجام داد.

در ادامه قصد داریم، آزمایش را با نمونههایی از غلاف سوخت انجام داده و جهت گیری فازهای هیدریدی و همچنین تأثیر شکل گیری این فازها را بر رفتار خوردگی غلاف سوخت بررسی کنیم. انجام کامل این پژوهش به خصوص مطالعهی روش های بهبود سطح و پیشنهاد ساختارهای بلورشناسی که در برابر نفوذ هیدروژن مقاومت بیش تری داشته باشند، می تواند زمینه را برای ساخت غلاف های سوخت با طول عمر مفید بالاتر، امکان پذیر سازد.

پینوشتھا

- 1. Canadian Deuterium Uranium Reactors
- 2. Hydrogen Embrittlement
- 3. Delayed Hydride Cracking
- 4. Amorphous
- 5. Diffusion
- 6. Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared
- 7. Hanawalt Method
- 8. Hexagonal Close Packed
- 9. Face-Centered Tetragonal

-

مرجعها

[1] E. Patrito, R. Torresi, E. Leiva, V. Macagno, Electrochemical behaviour of passive zirconium alloys. *Electrochim. acta.* **37** (1992) 281-287.

[2] S. Yamanaka, K. Yoshioka, M. Uno, M. Katsura, H. Anada, Thermal and mechanical properties of zirconium hydride. *J. Alloy Compd.* **293–295** (1999) 23-29.

[3] S. Yamanaka, K. Yamada, K. Kurosaki, M. Uno, K. Takeda, Characteristics of zirconium hydride and deuteride. *J. Alloy Compd.* **330** (2002) 99-104.

[4] S. Yamanaka, K. Yamada, K. Kurosaki, M. Uno, K. Takeda, Analysis of the electronic structure of zirconium hydride. *J. Alloy Compd.* **330** (2002) 313-317.

[5] Y. Liu, Q. Peng, W. Zhao, H. Jiang, Hydride precipitation by cathodic hydrogen charging method in zirconium alloys. *Mater. Chem. Phys.* **110** (2008) 56-60.

[6] M.P. Puls, The effect of hydrogen and hydrides on the integrity of zirconium alloy components, Springer, (2012).

[7] P.H. Davies, R.S. Shewfelt, Link Between Results of Small-and Large-Scale Toughness Tests on Irradiated Zr-2.5 Nb Pressure Tube Material, Zirconium in the Nuclear Industry: Eleventh International Symposium. ASTM Special Technical Publication, **1295** (1996) 492-517.

[8] A. McMinn, E.C. Darby, J.S. Schofield, The terminal solid solubility of hydrogen in zirconium alloys, Zirconium in the Nuclear Industry: Twelfth International Symposium. ASTM special technical publication, **1354** (2000) 173-195.

[9] A. Aladjem, Zirconium-hydrogen. *Solid State Phenom.* **49** (1996) 281-330.

[10] A. Sawatzky, C. Ells, Understanding hydrogen in zirconium, Zirconium in the Nuclear Industry: Twelfth International Symposium. ASTM Special Technical Publication, **1354** (2000) 32-50.

[11] E. Zuzek, J. Abriata, A. San-Martin, F. Manchester, The H-Zr (hydrogen-zirconium) system. *Bull. Alloy Phase Diagr.* 11 (1990) 385-395.

[12] J. Kearns, Diffusion coefficient of hydrogen in alpha zirconium, Zircaloy-2 and Zircaloy-4. *J. Nucl. Mater.* **43** (1972) 330-338.

[13] J.A.L. Robertson, Zirconium—an international nuclear material. *J. Nucl. Mater.* **100** (1981) 108-118.

[14] Y. Choi, Formation of hydride in zircaloy-4 cladding tube. *J. Mater. Sci. Lett.* **16** (1997) 66-67.

[15] A.J. Parkison, S.M. McDeavitt, Hydride formation process for the powder metallurgical recycle of zircaloy from used nuclear fuel. *Metall. Mater. Trans. A.* **42** (2011) 192-201.

[16] M. Puls, The influence of hydride size and matrix strength on fracture initiation at hydrides in zirconium alloys. *Metall. Trans. A.* **19** (1988) 1507-1522.

[17] R.M. Barrer, Diffusion in and through Solids, Cambridge university press, (1951).

[18] A. Zuttel, Materials for hydrogen storage. *Mater Today*. **6** (2003) 24-33.

[19] J.J. Reilly, G.D. Sandrock, Hydrogen storage in metal hydrides. *Sci. Am.* **242** (1980) 118-129.

[20] K. Shashikala, Hydrogen Storage Materials. Functional Materials, Elsevier, (2012), 607-637.

[21] A. Zuttel, Hydrogen storage methods. *Naturwissenschaften*. **91** (2004) 157-172.

[22] L. Schlapbach, A. Zuttel, Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature*. **414** (2001) 353-358.

[23] P. Tammela, Preparation and characterization of a metal hydride electrode, Uppsala university, Sweden, Student thesis, (2012).

[24] R. Attermo, A. Sietnieks, Electrolytic hydriding of zirconium. *Electrochim. Acta.* **14** (1969) 21.

[25] M. Blat, D. Noel, Detrimental role of hydrogen on the corrosion rate of zirconium alloys, Zirconium in the Nuclear Industry: Eleventh International Symposium. ASTM Special Technical Publication, **1295** (1996) 319-335. [26] A. Barnoush, Hydrogen embrittlement, Saarland University, (2011).

[27] C. Lemaignan, 2.07-Zirconium Alloys: Properties and Characteristics. Comprehensive Nuclear Materials, Elsevier, Oxford (2012), 217-232.

[28] R. Adamson, F. Garzarolli, B. Cox, A. Strasser, P. Rudling, Corrosion mechanisms in zirconium alloys, ZIRAT12 Special Topic Report; ANT International, Sweden, (2007).

[29] D. Vojtech, B. Sustarsic, M. Mortanikova, A. Michalcova, A. Vesela, Electrochemical hydriding as method for hydrogen storage? *Int J. Hydrogen Energ.* **34** (2009) 7239-7245.

[30] W. Zhang, M.S. Kumar, S. Srinivasan, H.J. Ploehn, Ac impedance studies on metal hydride electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) 2935-2943.

[31] J. Chen, S. Dou, D. Bradhurst, H. Liu, Studies on the diffusion coefficient of hydrogen through metal hydride electrodes. *Int J. Hydrogen Energ.* **23** (1998) 177-182.

[32] J. Dobson, G. Brims, Attempts on the electrolytic hydrogen charging of zirconium and the measurements of the pH response of surface oxides. *Electrochim. acta.* **31** (1986) 887-890.

[33] Y. Choi, J.W. Lee, Y.W. Lee, S.I. Hong, Hydride formation by high temperature cathodic hydrogen charging method and its effect on the corrosion behavior of Zircaloy-4 tubes in acid solution. *J. Nucl. Mater.* **256** (1998) 124-130.

[34] J.T. John, P. De, H. Gadiyar, High temperature cathodic charging of hydrogen in zirconium alloys and iron and nickel base alloys, Bhabha Atomic Research Centre, Bombay (India), (1990). [35] G. Nesterov, E. Paukshtis, V. Zakharov, IR spectroscopic studies of CO interaction with surface zirconium hydrides. *React. Kinet. Catal. L.* **26** (1984) 357-361.

[36] G.G. Hlatky, R. H. Crabtree, Transition-metal polyhydride complexes. *Coordin. Chem. Rev.* **65** (1985) 1-48.

[37] W. Hertl, Surface chemistry of zirconia polymorphs. *Langmuir*. **5** (1989) 96-100.

[38] T. Onishi, H. Abe, K-i. Maruya, K. Domen, Ir spectra of hydrogen adsorbed on ZrO2. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1985) 617-618.

[39] V. Zakharov, V. Dudchenko, E. Paukshtis, L. Karakchiev, Y.I. Yermakov, Formation of zirconium hydrides in supported organozirconium catalysts and their role in ethylene polymerization. *J. Mol. Catal.* **2** (1977) 421-435.

[40] P. Wailes, H. Weigold, Hydrido complexes of zirconium I. Preparation. *J. Organomet. Chem.* **24** (1970) 405-411.

[41] F.C. Jentoft, Sulfated Zirconia Alkane Isomerization Catalysts: A Treatise, Humboldt-Universität zu Berlin Berlin, PhD Thesis, (2004).

[42] Y. Waseda, E. Matsubara, K. Shinoda, X-ray diffraction crystallography: introduction, examples and solved problems, Springer, (2011).

[43] J. Blomqvist, J. Olofsson, A.M. Alvarez, C. Bjerken, Structure and Thermodynamical Properties of Zirconium hydrides from first-principle. *arXiv preprint arXiv:1211.0858*. (2012).