



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

ایرج مرادی قراتلو\*<sup>۱</sup>، احمد نوزاد گلی‌کند<sup>۱</sup>، محمدباقر فتحی<sup>۲</sup>، ایرج حسن‌زاده<sup>۱</sup>  
۱. پژوهشکده مواد، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۱۴۶۵-۱۵۸۹، اصفهان - ایران  
۲. گروه فیزیک حالت جامد، دانشکده فیزیک، دانشگاه خوارزمی، صندوق پستی: ۳۷۵۵۱-۳۱۹۷۹، کرج - ایران

**چکیده:** بررسی آثار مخرب تشکیل فازهای هیدریدی در غلاف‌های سوخت زیرکونیومی، مستلزم کار با مواد پرتوزا است. برای اجتناب از این کار، در این پژوهش، فازهای هیدرید زیرکونیوم بر روی آلیاژ Zr-1%Nb (مورد استفاده در ساخت غلاف سوخت) به روش شارژ الکتروشیمیایی ایجاد شد. آزمایش در محلول ۰٫۰۱۷ مولار NaCl و در دمای اتاق انجام شد. نمونه‌ها با استفاده از طیف‌سنجی تبدیل فوری‌ی 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 Zr-H و Zr-H-Zr در سطح نمونه تشکیل می‌شوند. هم‌چنین با نفوذ هیدروژن و افزایش غلظت آن در توده‌ی آلیاژ، فازهای هیدریدی ZrH<sub>۲</sub> و ZrH شکل می‌گیرند و به دلیل اختلاف حدود ۱۰ درصدی حجم این فازها با زیرکونیوم فلزی، ترک‌هایی در نمونه ایجاد می‌شوند.

**کلیدواژه‌ها:** غلاف سوخت، تدری هیدروژنی، هیدرید زیرکونیوم، شارژ الکتروشیمیایی هیدروژن

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

I. Moradi Gharatloo\*<sup>1</sup>, A. Nozad Golikand<sup>1</sup>, M. Bagher Fathi<sup>2</sup>, I. Hasanzadeh<sup>2</sup>

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<sub>2</sub> 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



## ۱. مقدمه

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

در این مقاله، فازهای هیدرید زیر کونیم به روش الکتروشیمیایی بر روی آلیاژ  $Zr-1\%Nb$  ایجاد، و با استفاده از روش‌های آنالیز اشعه X و FTIR، تشکیل این فازها تأیید، و اثرات آن بر مورفولوژی نمونه به وسیله SEM مشاهده می‌شوند.

## ۲. سازوکار نفوذ هیدروژن

نفوذ هیدروژن در غلاف‌های سوخت زیر کونیمی، ممکن است در طول فرایند ساخت و یا در حین کار در داخل رآکتور صورت گیرد. در حین فرایند تولید، غلاف‌های زیر کونیمی به دفعات با محیط‌های آبی و اسیدی در تماس هستند، که اسیدشویی بعد از شکل دهی و قبل از عملیات حرارتی، از مهم‌ترین آنها است. در داخل رآکتور نیز، ترکیباتی که برای کاهش قدرت خوردگی آب خنک‌کننده به آن افزوده می‌شود، عمدتاً دارای هیدروژن بوده و غلظت هیدروژن در محیط خنک‌کننده را افزایش می‌دهند. علاوه بر آن، احیای آب خنک‌کننده در تماس با سطح خارجی غلاف، مطابق رابطه‌ی (۱) منجر به آزاد شدن هیدروژن در سطح غلاف می‌شود. این واکنش بیش‌ترین سهم را در تأمین هیدروژن در رآکتور دارد [۶].



سازوکار 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 ( $H_2$ ) جذب سطح فلز شده و در ادامه، برخی از آنها تجزیه می‌شود. سپس اتم‌های هیدروژن (H) به داخل شبکه بلوری نفوذ می‌کنند و به طور تصادفی در جای‌گاه‌های بین‌شبه‌ای قرار می‌گیرند که اصطلاحاً به آن فاز آلفا گفته می‌شود [۱۷-۲۲].

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  $CANDU^{(1)}$  استفاده می‌شوند. این مواد در رآکتورهای هسته‌ای، در معرض آسیب‌های فراوان ناشی از تابش، اثرات خوردگی مایع خنک‌کننده و اثرات اکسایش قرار دارند که ایجاد ترک‌های هیدریدی در اثر نفوذ هیدروژن، یکی از مهم‌ترین آنها است [۱-۶].

مقدار مجاز هیدروژن محلول در غلاف‌های سوخت زیر کونیمی قبل از به کارگیری 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 تردی هیدروژنی<sup>(۲)</sup>، ترک هیدرید تأخیری<sup>(۳)</sup> 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 غلاف‌های سوخت را کاهش می‌دهد [۱، ۶، ۹-۱۴].

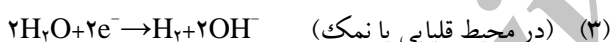
برای پیشگیری و یا کاهش این آثار مخرب، بررسی ساختارهای هیدریدی ایجاد شده و ارزیابی تأثیر آنها بر روی خواص مکانیکی و رفتار خوردگی آلیاژهای زیر کونیم ضروری است. ولی از آنجا که غلاف‌های سوخت استفاده شده در رآکتورهای هسته‌ای، پرتوزا هستند، مطالعه‌ی آنها با مشکلاتی از قبیل تأثیر بر روی سلامت کاربر روبه‌رو است. بنابراین برای اجتناب از کار با مواد پرتوزا، استفاده از روش‌های جای‌گزین 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 روش‌هایی که به همین منظور توسعه یافته‌اند، می‌توان به روش شارژ گازی هیدروژن (قرار دادن نمونه در معرض گاز خالص هیدروژن در دمای بالایی حدود  $400^\circ C$ ) و روش شارژ

می‌شود و اتم‌های هیدروژن، جای‌گاه‌های بین‌شکله‌ای 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 هیدروژن‌دهی فلزات و آلیاژهای مختلف به کمک یک منبع تغذیه‌ی مستقیم (DC) است. الکترولیت مورد استفاده را می‌توان با افزودن مقدار اندکی اسید، باز و یا نمک به آب مقطر (برای تأمین رسانایی الکتریکی آن) تهیه کرد. در محدود کارهای انجام شده برای هیدروژن‌دهی زیرکونیم با این روش، از محلول رقیق  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ،  $\text{NaOH}$ ،  $\text{KOH}$  و یا ترکیبی از آنها به جای الکترولیت استفاده شده است [۹، ۱۴، ۲۴، ۲۵].

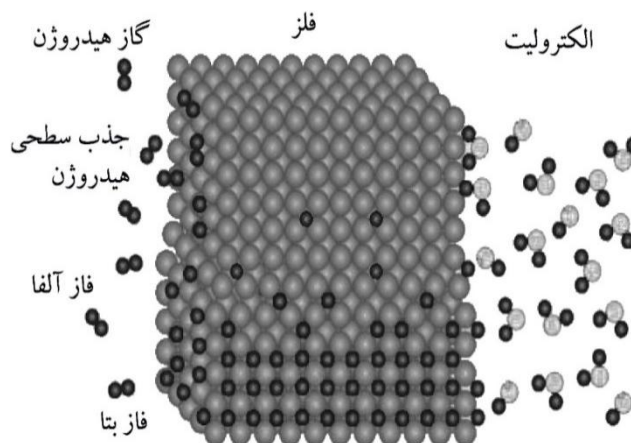
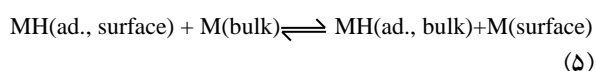
در این روش، با برقراری اختلاف پتانسیل، مولکول‌های آب تجزیه، و مولکول‌های اکسیژن و هیدروژن به ترتیب در آند و کاتد ایجاد می‌شوند که به صورت گاز از محیط واکنش خارج می‌گردند. واکنش آزاد شدن هیدروژن را بسته به نوع الکترولیت می‌توان به صورت رابطه‌های (۲) و (۳) نوشت [۲۶]:



بخشی از اتم‌های هیدروژن، جذب سطح کاتد شده و طبق رابطه‌ی (۴)، یک لایه‌ی هیدریدی بر روی نمونه ایجاد می‌شود [۱۴، ۲۷-۲۹]:



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



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 می‌شود [۲۲].

علاوه بر فاز گازی، هیدروژن از محیط الکترولیت نیز می‌تواند به درون فلز نفوذ کند، که سازوکاری مشابه با نفوذ هیدروژن از فاز گازی دارد. به این ترتیب که بعد از جذب مولکول‌های آب به سطح فلز، الکترون از فلز به مولکول آب منتقل شده و باعث تجزیه‌ی مولکول آب می‌شود. در نهایت یون‌های هیدروکسید و جذب، و اتم‌های هیدروژن جذب سطح فلز می‌شوند که با نفوذ به درون فلز، باعث تشکیل فاز آلفا می‌شوند. در فاز آلفا که محلول رقیق هیدروژن در فلز است، ساختار بلوری فلز میزبان، بدون تغییر مانده و اتم‌های هیدروژن، جای‌گاه‌های بین‌اتمی شبکه را به صورت تصادفی اشغال می‌کنند [۲۳].

با افزایش غلظت هیدروژن در فلز، نیروی دافعه‌ی بین‌اتم‌های هیدروژن بیش‌تر شده و اهمیت پیدا می‌کند. این دافعه در غلظت‌های بالاتر، ( $H/M > 0.1$ )، باعث انبساط شبکه و گاهی تغییر فاز آن می‌شود، که به صورت تغییر ساختار بلوری یا بی‌شکلی<sup>(۴)</sup> دیده می‌شود. دلیل انبساط شبکه این است که فاصله‌ی هیدروژن-هیدروژن در فلز میزبان با ساختار بلوری معین، باید بهینه شده و دافعه‌ی بین‌اتم‌های هیدروژن محلول در شبکه، تا حد ممکن به کم‌ترین مقدار خود برسد. بحرانی شدن انرژی برهم‌کنش، منجر به هسته‌بندی و رشد فاز هیدریدی یا فاز بتا می‌شود. در این فاز، ساختار بلوری فلز میزبان دستخوش تغییر



برای تأیید تشکیل پیوندهای هیدریدی، طیف ATR-FTIR<sup>(۶)</sup> نمونه‌ی قبل و بعد از انجام فرایند شارژ هیدروژن، با استفاده از دستگاه FTIR مدل Bruker Vertex 70 تهیه شد. برای تهیه‌ی الگوی پراش اشعه‌ی ایکس، از دستگاه پراش اشعه‌ی ایکس مدل Philips PW 1800 دارای تیوب مسی با طول موج  $K_{\alpha}=1.5405 \text{ \AA}$ ، ولتاژ  $40 \text{ kV}$  و جریان  $30 \text{ mA}$  با گام روبشی  $0.02^\circ$  و در محدوده  $[10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ]$  استفاده شد. هم‌چنین از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Philips XL30 1aB6 برای مشاهده‌ی مورفولوژی نمونه‌ی قبل و بعد از انجام فرایند استفاده شد.

#### ۴. نتایج و بحث

##### ۴.۱ آنالیز 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.

همان‌طور که مشاهده می‌شود، بعد از انجام فرایند، قله‌های جذبی در طول موج‌های  $1388 \text{ cm}^{-1}$ ،  $1575 \text{ cm}^{-1}$  و  $3550 \text{ cm}^{-1}$  ایجاد شده است که در مراجع، به ترتیب به ارتعاشات پیوندهای  $\text{Zr-H}$ ،  $\text{Zr-H-Zr}$  و  $\text{Zr-OH}$  منسوب شده‌اند [۳۵-۴۱].

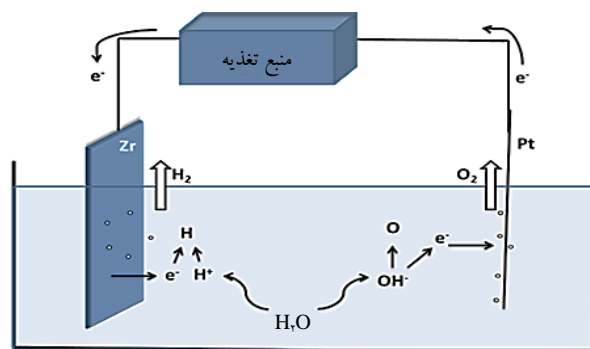
##### ۴.۲ پراش اشعه‌ی ایکس

در شکل ۴، الگوهای پراش اشعه‌ی ایکس نمونه‌ی مورد آزمایش، قبل و بعد از انجام فرایند شارژ هیدروژن نشان داده شده است. برای تحلیل الگوهای پراش اشعه‌ی ایکس، از نرم‌افزار Pert High-Score Plus<sup>(۷)</sup> استفاده شد. این نرم‌افزار براساس یکی از روش‌های متداول در شناسایی فازی مواد به نام روش هاناوال<sup>(۷)</sup> نوشته شده است. در این روش، ساختار نمونه‌ی مورد آزمایش، با مقایسه‌ی الگوی پراش آن با الگوهای استاندارد، تعیین می‌شود [۴۲]. با استفاده از این نرم‌افزار، پارامترهای بلورشناسی فازهای هیدریدی و فلزی نمونه‌ی مورد آزمایش استخراج شد که در جدول ۱ خلاصه شده است.

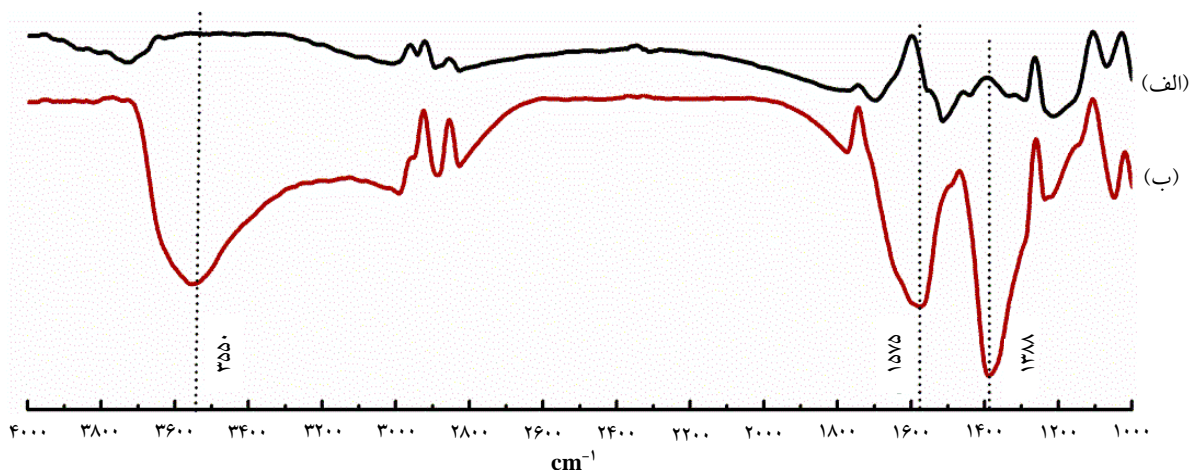
فرایند شارژ را می‌توان در دمای محیط [۵، ۲۵، ۳۲] انجام داد. البته به دلیل وابستگی دمایی ضریب نفوذ هیدروژن در زیرکونیم، انجام فرایند شارژ در دماهای بالا باعث تسریع فرایند می‌شود، که گزارش‌هایی مبنی بر انجام این فرایند در دماهای بالایی مانند  $150^\circ \text{C}$  [۱۴، ۳۳]، و  $260^\circ \text{C}$  [۲۴، ۳۴] وجود دارد. سرعت تشکیل فازهای هیدریدی در روش شارژ الکتروشیمیایی، رابطه‌ی مستقیمی با چگالی جریان دارد، ولی در چگالی‌های جریان بیش‌تر از  $100 \text{ mA/cm}^2$ ، مستقل از جریان است و فقط با نفوذ<sup>(۵)</sup> تعیین می‌شود [۹]. در این روش، هیدروژن عمدتاً در لایه‌ی نزدیک سطح، انباشته شده و یک لایه‌ی هیدرید فلزی بر روی سطح کاتد تشکیل می‌شود که به طور قابل توجهی نفوذ اتم‌های جدید هیدروژن را کند می‌کند [۹]. هم‌چنین وجود لایه‌ی اکسیدی روی سطح زیرکونیم با فرایند شارژ کاتدی تداخل ایجاد می‌کند که برای تکرارپذیری، این لایه باید قبل از الکترولیز حذف شود [۹].

#### ۳. آزمایش و نحوه‌ی چیدمان

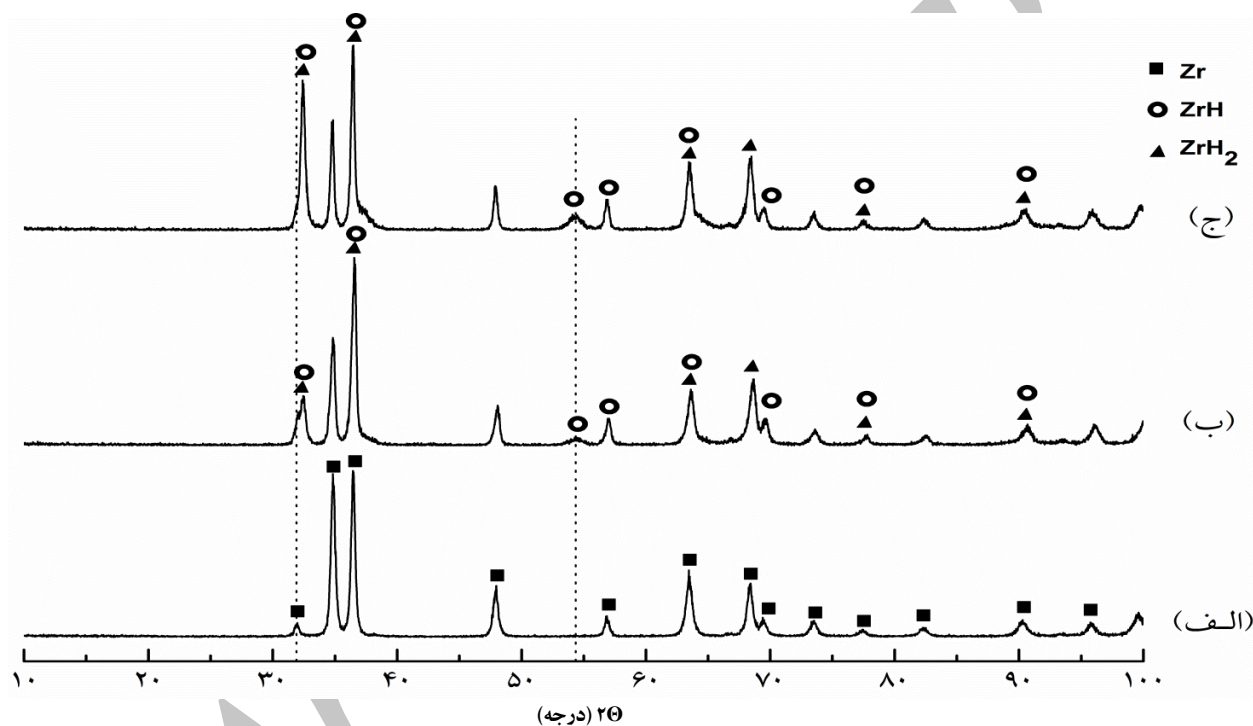
تصویر ساده‌ای از چیدمان آزمایش در شکل ۲ نشان داده شده است که در آن کاتد، یک صفحه از جنس آلیاژ  $\text{Zr}/\text{Nb}$  به ابعاد  $2 \times 2 \text{ cm}^2$ ، و آند، یک میله از جنس پلاتین است. در این آزمایش از محلول  $0.17 \text{ M}$  مولار  $\text{NaCl}$  به جای الکترولیت استفاده شد. قبل از انجام فرایند و به منظور حذف لایه‌ی اکسیدی، سطح صفحه زیرکونیمی به طور مکانیکی به وسیله‌ی سنباده، صیقل و پس از آن به وسیله‌ی استن و آب مقطر شستشو داده شد. آزمایش در دمای اتاق و چگالی جریان  $40 \text{ mA/cm}^2$  انجام شد، که برای تأمین این چگالی جریان، نمونه به قطب منفی منبع تغذیه و با ولتاژی حداقل  $2.0 \text{ V}$  وصل شد.



شکل ۲. تصویر ساده‌ای از چیدمان آزمایش. آند از جنس پلاتین، کاتد از جنس آلیاژ  $\text{Zr}/\text{Nb}$  و محلول الکترولیت،  $\text{NaCl}$  است.



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



شکل ۴. 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.

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

ZrH	ZrH <sub>2</sub>	Zr	پارامترهای بلورشناسی
۰۰-۰۳۴-۰۶۹۰	۰۰-۰۲۰-۱۴۶۴	۰۰-۰۰۵-۰۶۶۵	ساختار بلوری
چهار گوشه‌ای	چهار گوشه‌ای	شش گوشه‌ای	گروه فضایی
P42/n	I4/mmm	P63/mmc	شماره گروه فضایی
۸۶	۱۳۹	۱۹۴	a(Å)
۴,۵۹۵۷	۴,۹۰۰۰	۳,۲۳۲۰	c(Å)
۴,۹۶۸۶	۴,۵۸۰۰	۵,۱۴۷۰	حجم سلول واحد (Å <sup>۳</sup> )
۱۰۴,۹۴	۱۰۹,۹۷	۴۶,۵۶	تعداد اتم Zr در سلول واحد
۴	۴	۲	



مقایسه‌ی پارامترهای بلورشناسی در جدول ۱ نشان می‌دهد که حجم فازهای هیدریدی بیش‌تر 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، می‌توان تغییر حجم ایجاد شده در اثر نفوذ هیدروژن را محاسبه کرد. به این ترتیب، تغییر حجم حاصل برای فازهای  $ZrH$  و  $ZrH_2$  به ترتیب برابر با  $2,95 \text{ \AA}^3$  (۹٪) و  $2,11 \text{ \AA}^3$  (۱۲٪) به ازای هر اتم هیدروژن به دست می‌آید. این اختلاف حجم، باعث به وجود آمدن ترک‌های هیدریدی در غلاف‌های سوخت زیر کونیمی می‌شود، که تأثیری منفی بر رفتار خوردگی و عملکرد آنها خواهد داشت.

#### ۳.۴ میکروسکوپ الکترونی

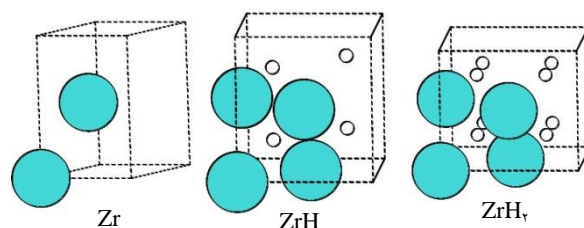
در شکل ۶، تصاویر SEM تهیه شده از سطح، قبل و بعد از انجام آزمایش، نشان داده شده است. شکل ۶ الف تصویر سطح نمونه را قبل از انجام آزمایش نشان می‌دهد. انجام فرایند الکترولیز، باعث نفوذ هیدروژن در فلز می‌شود، که اولین نتیجه‌ی آن، همان‌طور که در شکل ۶ ب مشاهده می‌شود، تخریب و تغییر ساختار لایه‌ی محافظ اکسیدی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

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

همان‌طور که در شکل ۴ الف مشاهده می‌شود، 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 تنگ‌چین<sup>(۸)</sup> (hcp) مطابقت دارد. در این ساختار، همان‌طور که در شکل ۵ نشان داده شده است، دو اتم پایه در سلول واحد وجود دارد [۴۳]، و در الگوی پراش اشعه‌ی ایکس آن، قله‌های حاصل از صفحات (۰۰۱) و (۱۰۱) به ترتیب در زوایای  $34^\circ$  و  $36,5^\circ$  (برحسب  $2\theta$ )، بیش‌ترین شدت را از خود نشان می‌دهند.

همان‌طور که در شکل‌های ۴ ب و ۴ ج نشان داده شده است، با انجام عمل الکترولیز و نفوذ هیدروژن، فازهای هیدریدی در نمونه رشد می‌کنند که با الگوی پراش اشعه‌ی ایکس حاصل از فازهای  $ZrH$  و  $ZrH_2$  مطابقت دارند. ساختار  $ZrH$  که در شکل ۵ نشان داده شده است، چهار گوشه مرکز وجهی<sup>(۹)</sup> (fct)، چهار اتم زیر کونیم و چهار اتم هیدروژن در سلول واحد خود دارد که اتم‌های هیدروژن جای‌گاه‌های بین‌شبه‌ای چهار گوشه‌ای را اشغال می‌کنند [۴۳]. در این فاز، قله‌های حاصل از صفحات (۱۱۱) و (۱۰۱) به ترتیب در زوایای  $33^\circ$  و  $54^\circ$  (برحسب  $2\theta$ )، بیش‌ترین شدت را از خود نشان می‌دهند.

ساختار  $ZrH_2$  هم fct است، با این تفاوت که تمام جای‌گاه‌های بین‌شبه‌ای چهار گوشه‌ای، با اتم‌های هیدروژن اشغال شده است. به عبارت دیگر هشت اتم هیدروژن در سلول واحد وجود دارد [۴۳]. در این فاز، قله‌های حاصل از صفحات (۱۱۱) و (۱۰۰) به ترتیب در زوایای  $32^\circ$  و  $36,5^\circ$  (برحسب  $2\theta$ )، بیش‌ترین شدت را از خود نشان می‌دهند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ارتفاع قله موجود در زاویه  $34^\circ$  که مختص زیر کونیم است، با گذشت زمان نسبت به قله‌های  $32^\circ$  و  $37^\circ$  کم می‌شود، که نشان‌دهنده‌ی افزایش چگالی فازهای هیدریدی نسبت به فاز فلزی در اثر نفوذ هیدروژن است.



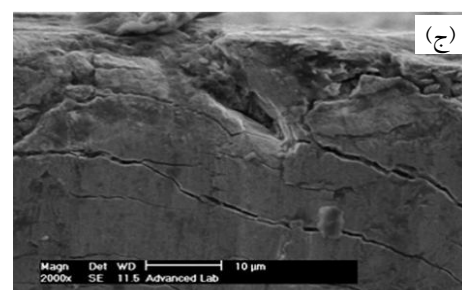
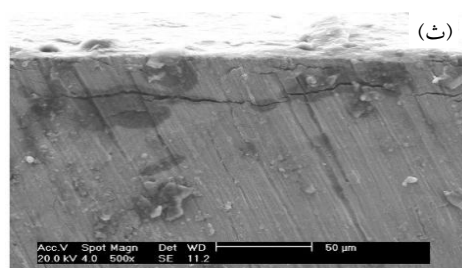
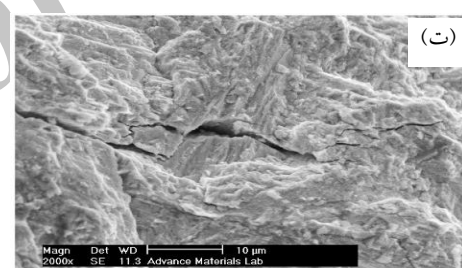
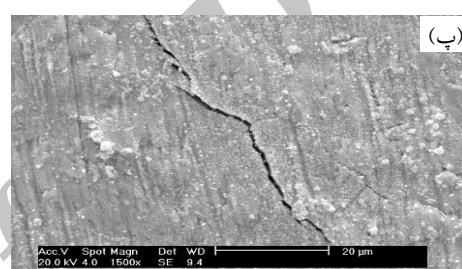
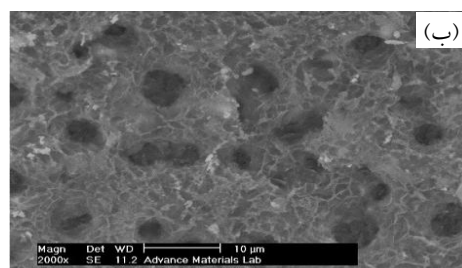
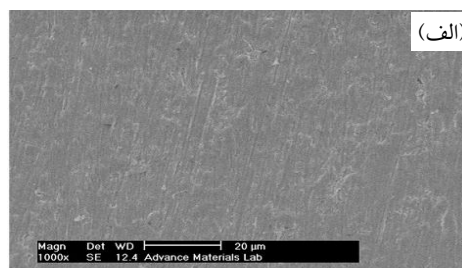
شکل ۵. سلول واحد زیر کونیم و فازهای هیدریدی آن [۴۳].

### ۵. نتیجه‌گیری

در این پژوهش، از روش شارژ الکتروشیمیایی هیدروژن برای ایجاد فازهای هیدریدی بر روی صفحاتی از جنس آلیاژ Zr-۱ Nb استفاده شد. مشخصه‌یابی نمونه‌های مورد آزمایش، تشکیل فازهای هیدریدی در آنها را تأیید می‌کند و به وجود آمدن ترک‌های هیدریدی را نشان می‌دهد. به این ترتیب می‌توان مطالعات مورد نیاز برای بررسی تأثیر نفوذ هیدروژن در زیرکونیم، مانند تغییرات لایه‌ی محافظ اکسیدی و ترک‌های 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 جهت‌گیری فازهای هیدریدی و هم‌چنین تأثیر شکل‌گیری این فازها را بر رفتار خوردگی غلاف سوخت بررسی کنیم. انجام کامل این پژوهش به خصوص مطالعه‌ی روش‌های بهبود سطح و پیشنهاد ساختارهای بلورشناسی که در برابر نفوذ هیدروژن مقاومت بیش‌تری داشته باشند، می‌تواند زمینه را برای ساخت غلاف‌های سوخت با طول عمر مفید بالاتر، امکان‌پذیر سازد.

### پی‌نوشت‌ها

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



شکل ۶. تصویر SEM، الف) سطح قبل از الکترولیز، ب) سطح بعد از الکترولیز، پ و ت) ناحیه زیرسطحی و ترک‌های ایجاد شده در آن، ث و ج) سطح مقطع و ترک‌های ایجاد شده در آن.



- [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 ZrO<sub>2</sub>. *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).