

اثر تشکیل هیدرید دلتا روی خواص مکانیکی و رفتار خوردگی آلیاژ Zr-1%Nb

میثم کریمی^۱، بهروز شایق بروجنی^{۲*}، هادی عادلخانی^۳، حمید دانشمند^۴، مسعود عسگری^۱

^۱ گروه مهندسی، دانشگاه آزاد شهرضا، شهرضا، اصفهان، ایران.

^۲ استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه شهرکرد، شهرکرد، ایران.

^۳ دانشیار، پژوهشکده مواد و سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، تهران، ایران.

^۴ گروه فیزیک، دانشگاه تهران، تهران، ایران.

* نویسنده مسئول: b.shayegh@eng.sku.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۱/۲۱ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۷/۰۲

چکیده

در این پژوهش اثر تشکیل هیدرید روی رفتار خوردگی و مکانیکی آلیاژ Zr-1%Nb در محلول ۰/۵ مولار LiOH مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت. فاز هیدرید بوسیله روش الکتروشیمیایی در محلول ۱ مولار H₂SO₄ در دمای اتاق تشکیل شد. در این روش اتم‌های هیدروژن ابتدا جذب سطح شده سپس به داخل نمونه نفوذ کرده و فاز هیدرید را تشکیل می‌دهند. نتایج پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) تشکیل فاز هیدرید در نمونه را تایید کردند. با افزایش دانسیته جریان فازهای هیدرید بیشتری در نمونه تشکیل شد که باعث ایجاد ترک‌های بیشتری شده است. این ترک‌ها علاوه بر کاهش خواص مکانیکی (حدود ۱۲٪)، با توجه به تغییرات یونی و الکترونیکی ایجاد کرده در لایه اکسیدی به طور قابل توجهی نرخ خوردگی نمونه را افزایش داده است (تقریباً ۱۰۰ برابر).

کلیدواژه: خوردگی، الکتروشیمی، خواص مکانیکی، مورفولوژی، هیدرید، زیرکونیم

The Effect of δ -hydride Formation on the Mechanical Properties and Corrosion Behavior of the Zr-1% Nb Alloys

M. Karimi¹, B. Shayegh boroujeny^{2*}, H. Adelhani³, H. Daneshmand⁴, M. Asgary¹

¹ Department Of Materials Science and Engineering, Shahreza Azad University, Shahreza, Iran.

² Department of Engineering, Shahrekord University, Shahrekord, Iran.

³ Atomic Energy Organization of Iran, Nuclear Science and Technology Research Institute, Nuclear Materials and Fuels Research School, Teheran, Iran.

⁴ Departement of Physics, Uniuresity of Tehran, Tehran, Iran.

* **Corresponding Author:** b.shayegh@eng.sku.ac.ir

Submission: 2020, 04, 09 **Acceptance:** 2020, 09, 23

Abstract

In this study, the effect of hydride formation on the corrosion and mechanical behavior of Zr-1% Nb alloy in 0.5 M LiOH solution was investigated. Hydride phase was created by electrochemical method in 1 M H₂SO₄ solution at room temperature. In this method, the hydrogen atoms adsorb on the surface and then penetrated into the bulk, which causes formation of the hydride phase. The results of X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) confirm the formation of the hydride phase in the sample. More hydride is formed in the sample with increasing current density, which led to the creation of more cracks. In addition, these cracks reducing the mechanical properties (about 12%) and significantly increased the corrosion rate of the sample due to the ionic and electronic changes in the oxide layer (about 100 time).

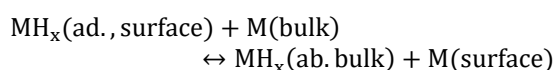
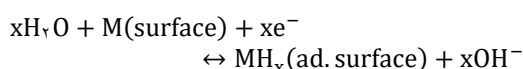
Keywords: Corrosion, Electrochemical, Mechanical properties, Morphology, Hydride, Zirconium

۱- مقدمه

با توجه به سطح مقطع جذب نوترون پایین، مقاومت خوردگی خوب، استحکام بالا و مقاومت به خزش عالی آلیاژهای زیرکونیم، اغلب این آلیاژها در غلاف‌های سوخت راکتورهای اتمی استفاده می‌شوند [۱-۳]. زیرکونیم و آلیاژهای آن تمایل شدید به واکنش با هیدروژن و یا تشکیل هیدرید زیرکونیم با هیدروژن دارند و بواسطه قرار داشتن در محیط آبی و دمای بالای کاری؛ هیدروژن موجود در سیستم را به سرعت جذب می‌کنند. هیدروژن می‌تواند از منابع گوناگونی مانند هیدروژن حاصل از آزاد شدن پروتون به وسیله اکسیداسیون زیرکونیم، هیدروژن ناشی از تجزیه افزودنی‌های اضافه شده به آب خنک کننده برای کنترل pH، هیدروژن باقیمانده بعد از تولید یا از بخار باقیمانده به علت آماده‌سازی سطح تولید باشد [۲، ۴، ۵ و ۶]. جذب هیدروژن یک عامل اصلی برای تخریب آلیاژهای زیرکونیم است که روی رفتار خوردگی و مکانیکی آن اثر می‌گذارد. زمانیکه غلظت هیدروژن جذب شده از حد حلالیت عبور کند (۰/۱٪ در دمای اتاق)، فازهای هیدرید در داخل فلز رسوب و سپس یک دوفازی مخلوط از زیرکونیم و دلتا هیدرید ($Zr + \delta ZrH_x$) تشکیل می‌شود. حضور هیدرید در زیرکونیم و آلیاژهای آن با تشکیل ترک‌های اولیه همراه است. این تخریب اساساً به شکل گیری هیدریدهای زیرکونیم به عنوان یک فاز شکننده در زیرلایه نیز نسبت داده شده است، که باعث کاهش چقرمگی شکست و افزایش حساسیت به ترک برداری می‌شود [۷-۱۱]. ژانگ و همکاران اثر رشد ترک خستگی در غلظت‌های مختلف هیدروژن و در دماهای اتاق و ۳۰۰ درجه سانتیگراد را مورد بررسی قرار دادند [۳]. نتایج آن‌ها نشان داد رشد ترک خستگی به شدت تحت تأثیر هیدریدها و مرزدانه‌ها قرار دارد. بطوری که ترک‌های خستگی تمایل به انتشار در امتداد هیدریدها را دارند و هیدریدهای جلوی ترک‌ها می‌توانند مسیر انتشار ترک‌های خستگی را در دمای اتاق و ۳۰۰ درجه تغییر دهند. همچنین با افزایش غلظت هیدروژن، جابجایی مسیر رشد ترک نیز کاهش می‌یابد [۳]. غفاریان و همکاران نیز با استفاده از

شبه‌سازی اتمستیک تغییر رفتار پلاستیک Zr-ZrH₂ را مورد ارزیابی قرار دادند و مشخص شد تغییر فرم پلاستیک با تشکیل دوقلویی در صفحات زیرکونیم آغاز می‌شود و هسته‌های نابجایی‌ها روی صفحات اصلی در مناطق دوقلویی ایجاد می‌شوند [۱۱]. همچنین انعطاف‌پذیری در ZrH₂ به دلیل تجمع تنش نابجایی‌های انباشته شده در قسمت Zr رخ می‌دهد، که باعث کاهش سد انرژی نابجایی‌ها در سیستم لغزش $\langle 100 \rangle < 001 \rangle$ در ZrH₂ می‌شود [۱۱].

اثرات تشکیل هیدرید روی رفتار خوردگی را می‌توان با اندازه‌گیری پلاریزاسیون پتانسیودینامیک (PDP) و امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) بررسی نمود. برای مطالعه اثرات هیدرید روی خواص آلیاژها و به منظور تشکیل هیدرید در زیرلایه در شرایط آزمایشگاهی روش‌های مختلف مانند شارژ بصورت گازی و شارژ الکتروشیمیایی وجود دارد. روش الکتروشیمیایی بر خلاف روش شارژ هیدروژن بصورت گازی؛ که با استفاده از گاز هیدروژن و گاز حامل در محفظه (کوره) و در دما و فشار خاص انجام می‌شود، ساده و راحت‌تر می‌باشد. در این روش هیدروژن با استفاده از محلول الکتروشیمیایی و جریان تولید و به سمت کاتد حرکت؛ ابتدا جذب سطح و سپس به داخل زیرلایه حرکت و تشکیل هیدرید می‌دهد. با افزایش دانسیته جریان نرخ تشکیل هیدرید زیرکونیم نیز افزایش می‌یابد ولی با افزایش بیشتر از ۱۰۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع فرایند بصورت نفوذی عمل می‌کند. همچنین، با افزایش دما ضریب نفوذ هیدروژن افزایش و نرخ تشکیل فاز هیدرید بیشتر می‌شود [۱۲ و ۱۳]. در روش شارژ الکتروشیمیایی، یون‌های هیدروژن با استفاده از جریان و الکترولیز محلول آبی تولید می‌شود. برخی از این یون‌ها مطابق با واکنش‌های زیر با اتم‌های فلز واکنش داده و تشکیل هیدرید می‌دهند [۱۴-۱۲].



در این پژوهش، فازهای هیدرید با استفاده از روش شارژ الکتروشیمیایی در سطح زیرکونیم در محلول ۱ مولار H_2SO_4 در دمای اتاق تولید و با استفاده از XRD و SEM آنالیز شد. همچنین رفتار خوردگی آن با استفاده از آزمون‌های PDP و EIS در محلول ۱٪ وزنی هیدروکسید لیتیم (LiOH) مورد ارزیابی قرار گرفت. برای بررسی تغییرات رفتاری مکانیکی آزمون کشش نیز روی همه‌ی نمونه‌ها انجام شد.

۲- مواد و روش آزمایش

تولید هیدرید در زیرکونیم با استفاده از روش شارژ الکتروشیمیایی انجام شد. نمونه‌های زیرکونیم با استفاده از روش‌های مکانیکی بصورت کوپن‌های مربعی $(8 \times 1 \times 1)$ میلیمتر) آماده‌سازی شد. سپس برای اطمینان از سطح یکنواخت نمونه‌ها، با استفاده از روش پولیش مکانیکی تا سمباده #۱۲۰۰ از جنس SiC سطح نمونه ساییده و بعد از آن با آب دیونایز و استون تمیز شدند. شارژ الکتروشیمیایی هیدروژن با استفاده از صفحه پلاتینی به عنوان آند و در جریان‌های مستقیم ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع در مدت زمان ۷۲ ساعت انجام شد. جدول ۱ ترتیب شماره گذاری نمونه‌ها را نشان می‌دهد. شناسایی فازها با استفاده از دستگاه XRD در زاویه ۲ تا ۱۰ تا ۱۰۰ انجام شد. برای آنالیز نتایج بدست آمده از نرم‌افزار ایکس‌پرت (Xpert High Score) استفاده شد. برای بررسی موفولوژی نیز آزمون SEM انجام شد.

اثر تشکیل هیدرید روی رفتار خوردگی با استفاده از آزمون‌های الکتروشیمیایی و با اندازه‌گیری پلاریزاسیون تافل (PDP) و امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در محلول ۰/۵ مولار LiOH با استفاده از دستگاه اتولب پتانسیواستات/گالوانواستات (مدل N۳۰۲) انجام شد. در این آزمون از سل سه الکترودی شامل الکتروکد کاری (نمونه)، الکتروکد مرجع Ag/AgCl و الکتروکد شمارنده از جنس پلاتین

استفاده شد. اندازه‌گیری EIS در محدوده فرکانس ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱۰ میلی‌هرتز نسبت به پتانسیل مدار باز (OCP) با انحراف دامنه ۱۰ میلی‌ولت انجام شد. نتایج حاصل از این آزمون نیز با استفاده از نرم‌افزار Zview مورد تحلیل و ارزیابی قرار گرفت. اندازه‌گیری PDP، ۲۵ میلی‌ولت کمتر نسبت به نقطه OCP با نرخ اسکن ولتاژ ۱ میلی‌ولت بر ثانیه و انحراف ± 10 انجام شد. برای اطمینان از نتایج هریک از این آزمون‌ها سه مرتبه انجام شد.

جدول ۱- شرایط انجام آزمون شارژ الکتروشیمیایی

شماره نمونه	جریان (mA/cm^2)	زمان (ساعت)
Z	۰	۷۲
Z25	۲۵	
Z50	۵۰	
Z100	۱۰۰	

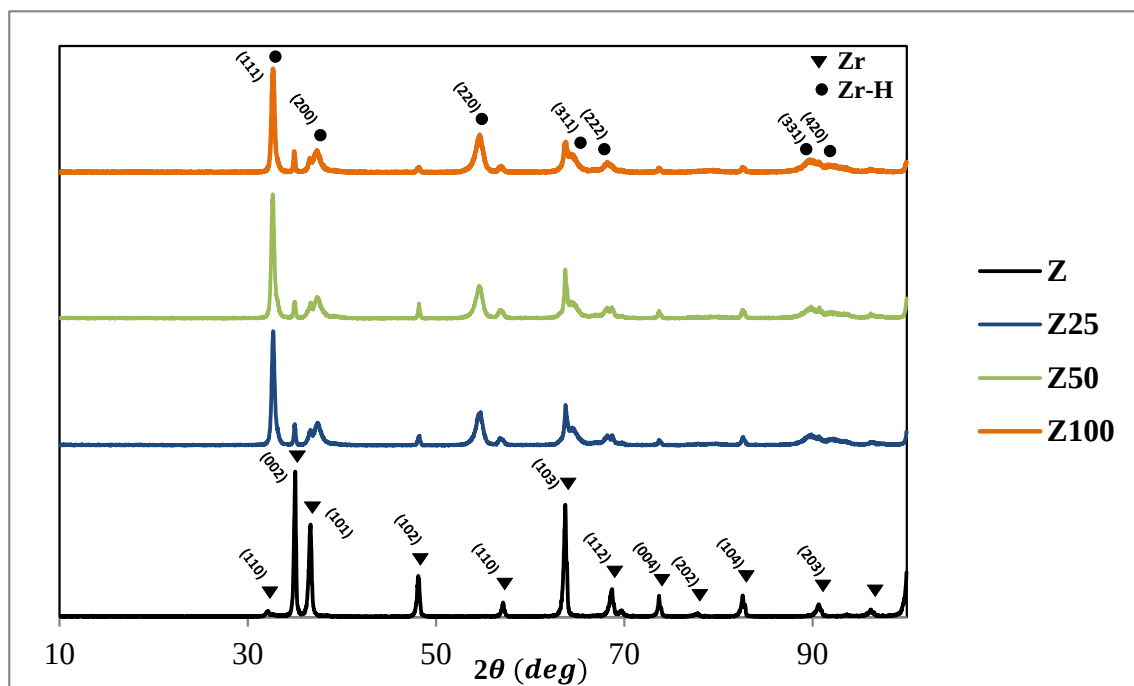
۳- نتایج و بحث

۳-۱- پراش پرتو ایکس (XRD)

نتایج حاصل از آزمون XRD روی نمونه‌های زیرکونیم در شکل ۱ نشان داده شده‌است. نمونه اولیه α -Zr دارای ساختار هگزاگونال با $a = 352.320 \text{ \AA}$ و $c = 461.470 \text{ \AA}$ است. در این ساختار حجم سلول واحد برابر با $156.56 \text{ \AA}^3$ است که در صفحات (۰۰۲) و (۱۰۳) به ترتیب در زاویه‌های 35.03° و 63.73° دارای بیشترین شدت پیک می‌باشد. مشاهده می‌شود، زمانی که زیرلایه تحت شرایط هیدرید و در محلول قرار گرفته و میزان هیدروژن از حد حلالیت بیشتر شده، فاز هیدرید تشکیل شده‌است. مطابق با مطالعات انجام شده [۱۳، ۱۵ و ۱۶] مشخص شد، فاز پایدار تشکیل شده در دماهای پایین δZrH با ساختار FCC است. اگرچه دیگر فازها، خصوصاً ZrH_2 ، بویژه در زمان‌های شروع واکنش و رسوب هیدروژن در زیرلایه مشاهده شده‌است. البته در برخی از تحقیقات فازهای ZrH_2 [۱۷] و ZrH_3 نیز مشاهده شده‌است. همانطور که مشخص است بعد از انجام آزمون شدت پیک‌های تشکیل شده برای زیرلایه به شدت کاهش یافته و

تشکیل شده است [۷، ۱۸]. در شکل ۱ مشخص است بعد از ۷۲ ساعت انجام آزمون در هر سه جریان مورد استفاده، بیشترین شدت پیک‌ها در صفحات (۱۱۱) و (۲۲۰) به ترتیب در زاویه‌های ۳۲/۷۰ و ۶۳/۷۴ بوده که برای هر سه جریان شدت آن‌ها تقریباً برابر است.

پیک‌های جدیدی در زوایای مختلف تشکیل شده است. مشاهده می‌شود بعد از انجام شارژ الکتروشیمیایی، فاز $\delta\text{ZrH}_{1.5}$ تشکیل شده است. این نتیجه با پژوهش صورت گرفته توسط قاراتلو و همکاران نیز مطابقت دارد [۱۳]. δZrH در ماتریس $\alpha\text{-Zr}$ با جهت گیری مطابق $111\delta\text{hcpZr}$

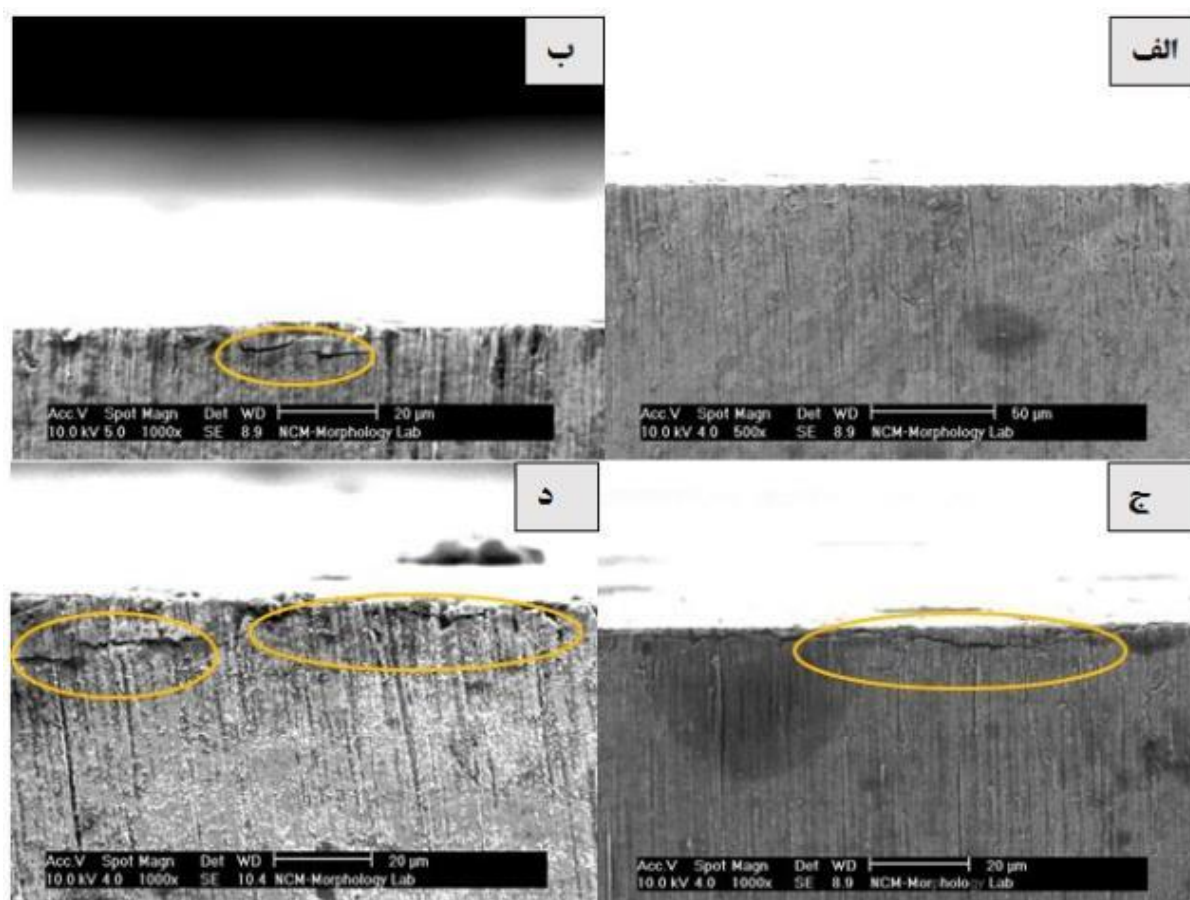


شکل ۱- الگوی پراش XRD نمونه‌های Z، Z25، Z50 و Z100

بیشتر و هیدروژن کمتری وجود دارد حرکت می‌کند. ساختار زیرکونیم بصورت HCP بوده با این تفاوت که نسبت c/a در این شبکه نسبت به حالت ایده آل کمتر می‌باشد. نسبت c/a در شبکه زیرکونیم برابر با ۱/۵۹۳ و در حالت ایده‌ل در شبکه HCP برابر با ۱/۶۳۳ می‌باشد. بعلاوه این نسبت در فازهای تتراهدرال دی‌هیدرید خیلی کمتر و حدود ۰/۸۸۹ می‌باشد. مطابق با پارامترهای کریستالوگرافی، برای هر اتم هیدروژن، حجم واحد شبکه برای فاز هیدرید تقریباً ۱۲٪ بزرگتر نسبت به فاز فلزی می‌باشد [۲، ۴]. بنابراین هیدروژن اشغال شده در سایت‌های تتراهدرال در محلول جامد $\alpha\text{-Zr}$ منجر به ایجاد اعوجاج در شبکه کریستالوگرافی می‌شود [۴]. لذا فازهای هیدرید در ساختار در تصاویر گرفته شده بصورت ترک دیده می‌شود.

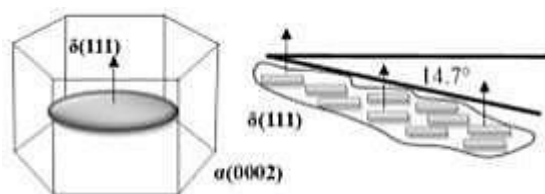
۳-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

برای مطالعه اثرات هیدرید تشکیل شده روی مورفولوژی در شرایط مختلف آزمایشگاهی انتخاب شده در این پژوهش، تصاویر SEM از سطح مقطع نمونه‌ها گرفته شد (شکل ۲). در سطح مقطع نمونه اولیه (شکل ۲الف) قبل از اعمال شارژ الکتروشیمیایی هیدروژن، فاز هیدریدی مشاهده نمی‌شود ولی بعد از مدت ۷۲ ساعت به دلیل نفوذ هیدروژن به زیرلایه در جریان‌های مختلف هیدرید تشکیل شده است (شکل ۲ب، ج و د). مشاهده می‌شود بدلیل اختلاف حجم موجود بین زیرلایه و هیدرید تشکیل شده، ترک‌هایی ناشی از تشکیل هیدرید ملاحظه شده است. زمانی که غلظت هیدروژن از حد حلالیت در آلیاژ تجاوز کند؛ هیدریدها تشکیل می‌شود. هیدروژن وارد شده، به‌طور معمول به سمت مناطقی که تنش



شکل ۲- مورفولوژی سطح مقطع نمونه‌های الف (Z)، ب (Z25)، ج (Z50) و د (Z100).

حضور هیدروژن در زیرلایه و تشکیل فاز هیدرید باعث تغییر خواص مکانیکی زیرلایه می‌شود. همچنین تجمع اتم‌های هیدروژن روی سطح باعث تغییر خواص یونی و الکترونی زیرلایه می‌شود [۱۹]. لذا وجود ترک‌ها و تغییرات خواص انتقالی زیرلایه، منجر به تسهیل نفوذ موارد خورنده شده و سرعت خوردگی را تحت تأثیر قرار می‌دهد.



شکل ۳- شمایی از تشکیل هیدریدهای بشقابی و نحوه‌ی رشد آن‌ها.

اختلاف ساختار کریستالی و ثابت شبکه فاز δZrH با $\alpha\text{-Zr}$ منجر به ایجاد کرنش در ماده می‌گردد. تنش‌های ایجاد شده در شبکه نیز به‌خاطر حضور کرنش‌هایی است که توسط هیدریدهای بشقابی شکل موازی صفحات اصلی $\alpha\text{-Zr}$ با ساختار hcp است (شکل ۳). میدان تنش‌های الاستیک اطراف هیدرید باعث می‌شود هیدریدها علاقه‌مند به رسوب در اطراف نزدیک‌ترین هیدرید شوند. این کوپل شدن هیدریدها منجر تشکیل زنجیره‌ای از هیدریدها به صورت (دسته‌ای از کارت‌ها) می‌شود. شمایی از این تغییرات در شکل ۳ نشان داده شده است [۱۸، ۲]. لایه‌ای بودن زنجیره هیدریدها نیز ناشی از داکتیلیته زیر کونیم می‌باشد [۴].

۳-۳- امیدانس الکتروشیمیایی

شکل ۴ نتایج آزمون EIS انجام شده روی زیرکونیم در جریان‌های مختلف را نشان می‌دهد. مشخص است شعاع نمودارهای نایکویست بعد از فرایند الکتروشیمیایی به ویژه در جریان‌های ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع به شدت کاهش یافته است. قطر حلقه خازنی نمودارها بطور مستقیم با مقاومت پلاریزاسیون فیلم پسیو تشکیل شده ارتباط دارد. با کاهش قطر حلقه خازنی مقاومت خوردگی نیز کاهش خواهد یافت [۲۰]، بنابراین مقاومت خوردگی نمونه‌های با حضور هیدرید زیرکونیم نسبت به نمونه اصلی کاهش یافته است. همچنین با توجه به اینکه قطر نمونه تحت هیدرید در جریان ۲۵ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع نسبت به جریان‌های ۵۰ و ۱۰۰ بیشتر است در نتیجه مقاومت به خوردگی بهتری از خود نشان می‌دهد که این امر ناشی از میزان فاز هیدرید تشکیل شده در زیرلایه است که به نسبت جریان‌های دیگر فاز کمتری تشکیل شده است که مطابق با نتایج قاراتولو همکاران است [۱۳].

از نمودارهای بد نیز برای مشخصه‌یابی مقاومت الکترولیت و لایه اکسیدی استفاده شد. در فرکانس‌های بالای نمودارهای بد مقاومت الکترولیت و در فرکانس‌های پایین مجموع مقاومت الکترولیت و پلاریزاسیون نشان داده شده است [۱۳]. با مقایسه بین نمودارهای بد-شکل ۴-ب نمونه‌ها، مشخص شد مقاومت لایه اکسیدی نمونه اولیه نسبت به نمونه‌های تحت هیدرید به نسبت بیشتر است.

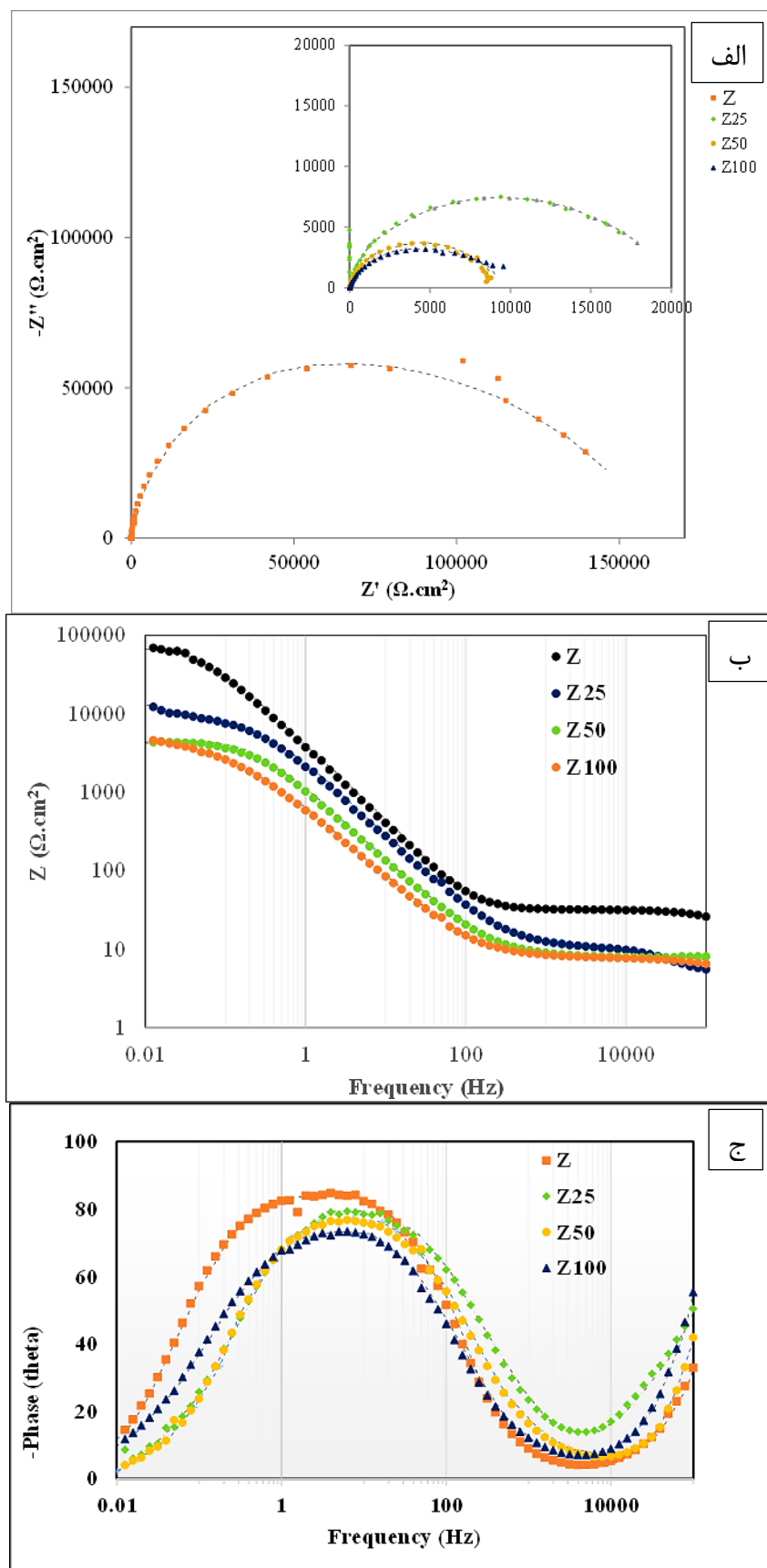
مطابق با نمودار بد-فاز شکل ۴-ج، در محدوده فرکانس بالا، زوایای فاز برای همه‌ی نمونه‌ها کاهش یافته است، که مربوط

به واکنش‌های انتقال بار فصل مشترک اکسید-فلز می‌باشد. همچنین پهنای منحنی‌های بد-فاز نمونه‌های هیدرید شده نسبت به نمونه اولیه کاهش یافته که نشان می‌دهد واکنش‌های انتقال بار در این نمونه‌ها آسان‌تر انجام شده است [۲۰].

برای تجزیه و تحلیل نمودارهای EIS از نرم‌افزار Zview استفاده شد. با توجه به تشکیل فیلم محافظ روی سطح زیرلایه، برای شبیه‌سازی مدار الکتریکی، لایه مضاعف و فیلم محافظ را در نظر گرفته و مدار با دو ثابت زمانی ترسیم شد (شکل ۵). در این نمودار R_1 ، R_2 ، R_3 ، CPE_1 و CPE_2 به ترتیب مقاومت الکترولیت، لایه اکسیدی و انتقال بار، عناصر فاز پایدار لایه اکسیدی و لایه دوگانه می‌باشد. نتایج مربوط به این شبیه‌سازی در جدول ۲ آورده شده است. تشکیل فاز هیدرید علاوه بر کاهش مقاومت لایه اکسیدی بدلیل اثر شدید آن روی زیرلایه که باعث ایجاد اختلاف در R_1 نمونه‌ها شده است، ظرفیت خازنی فیلم اکسیدی (CPE_1) را افزایش داده است. این اثر می‌تواند ناشی از تخریب فیزیکی ایجاد در ساختار بدلیل تشکیل فاز هیدرید باشد که در تصاویر SEM شکل ۲ نیز نشان داده شده است. بنابراین، بدلیل کاهش خاصیت محافظتی فیلم اکسید و همچنین تخریب‌های ایجاد شده در ساختار ناشی از هیدریدها، مقاومت به خوردگی نمونه‌های تحت هیدرید کاهش یافته است. با افزایش جریان میزان هیدرید تشکیل شده افزایش و در نتیجه مقاومت به خوردگی کاهش بیشتری یافته است که این موضوع را می‌توان با مقایسه نتایج R_2 و R_3 حاصل از مدار معادل استفاده شده در شبیه‌سازی نمودارهای امیدانس و همچنین کاهش ارتفاع قله پیک‌های مربوط به نمونه‌های هیدرید در نمودار بد-بد نتیجه‌گیری نمود.

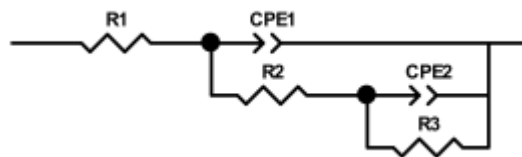
جدول ۲- پارامترهای الکتروشیمی بدست آمده از طیف‌های EIS.

Electrolyte	نتایج حاصل از معادل سازی						
	$R (\Omega.cm^2)$			$CPE (\Omega^{-1}.cm^{-2}.S^n)$		n	
	R_1	R_2	R_3	CPE_1	CPE_2	n_c	n_{ct}
Z	2.02E-6	67.72	163316	3.52E-8	2.17E-5	0.95	0.89
Z25	1.88E-8	21.90	17736	1.37E-6	4.18E-5	0.87	0.88
Z50	1.19E-8	16.76	9072	1.27E-7	1.23E-4	0.81	0.85
Z100	1.12E-9	16.04	8536	1.67E-7	2.64E-4	0.72	0.79



شکل ۴- طیف EIS نمونه‌های Z, Z25, Z50, Z100 در محلول ۰/۵ مولار LiOH (الف) نایکویست (ب) بد-بد و (ج) بد-فاز.

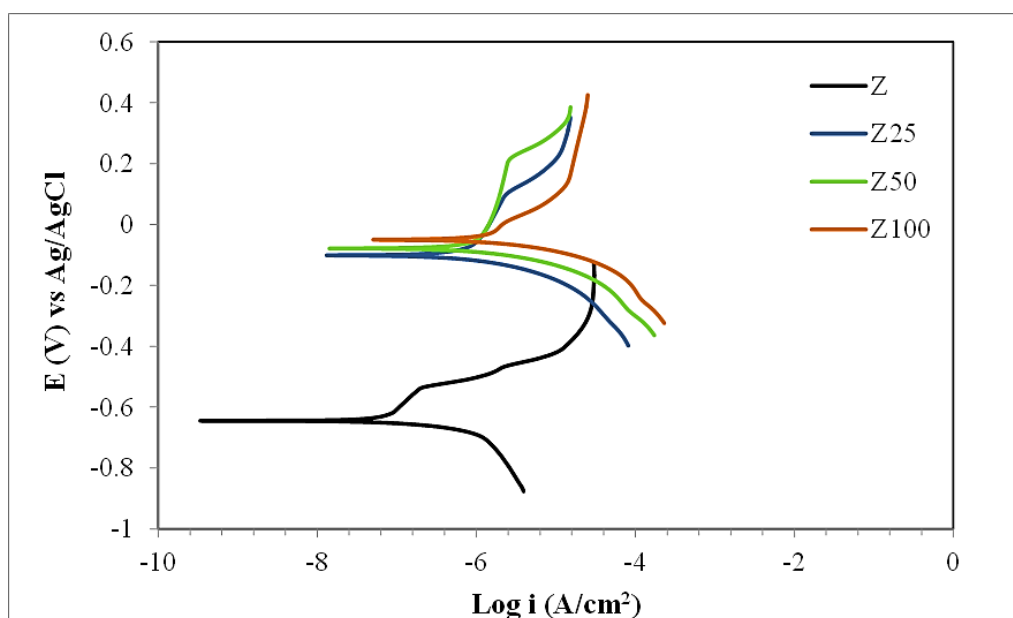
شده است. مشاهده می شود، نمونه ها در پتانسیل های بالاتر از پتانسیل خوردگی، یک فیلم پسیو پایدار روی سطح آنها تشکیل می شود [۱۳]. همچنین با افزایش جریان و افزایش غلظت هیدرید تشکیل شده، دانسیته جریان (icorr) و پتانسیل خوردگی (Ecorr) افزایش یافته است. نتایج این آزمون نیز مطابق با آزمون EIS می باشد. نتایج مربوط به پارامترهای الکتروشیمیایی نشان می دهد جریان خوردگی و نرخ خوردگی برای نمونه هایی که در آنها هیدرید تشکیل شده است کاهش یافته است. همچنین مقاومت پلاریزاسیون نمونه های هیدرید شده کاهش یافته است.



شکل ۵- مدار معادل الکتریکی پیشنهادی شبیه سازی شده برای طیف های EIS.

۳-۴- پلاریزاسیون

به منظور بررسی دقیق تر مقاومت به خوردگی نمونه ها، آزمون پلاریزاسیون پتانسیودانامیک نیز انجام شد. نتایج آزمون PDP و نتایج مربوط به پارامترهای الکتروشیمیایی مانند Ecorr، icorr به ترتیب در شکل ۶ و جدول ۳ نشان داده



شکل ۶- منحنی پلاریزاسیون نمونه های Z، Z25، Z50، Z100 در محلول ۰/۵ مولار LiOH.

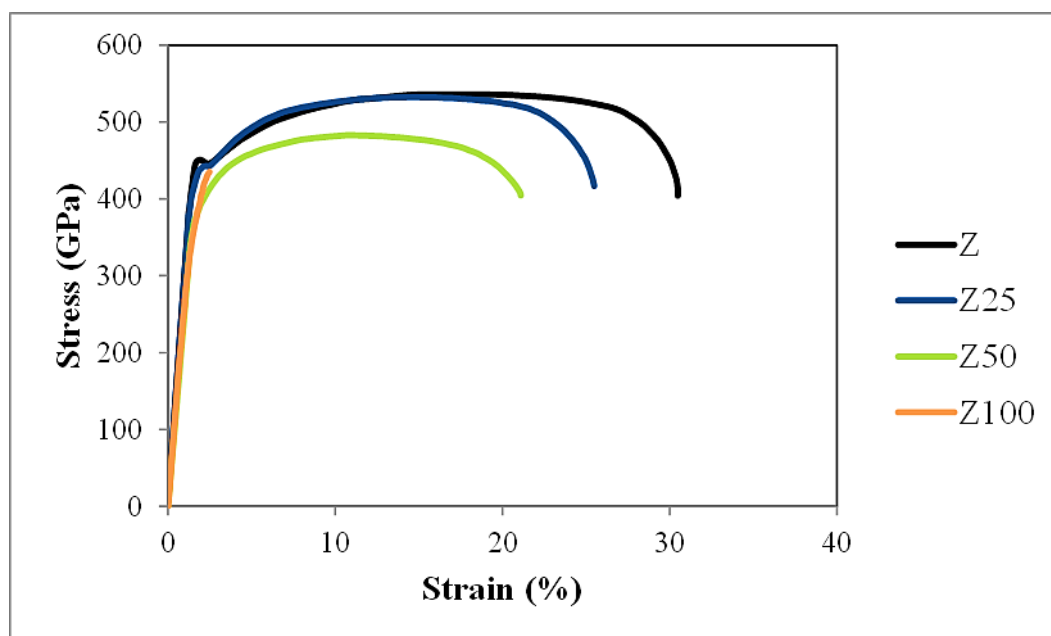
جدول ۳- پارامترهای الکتروشیمیایی بدست آمده از نتایج آزمون PDP

Electrolyte	E_{corr} (V) vs Ag/AgCl	i_{corr} (A/cm ²)	Corr. Rate [mm/year]	Polarization resistance (Ω)	ba (V/dec)	bc (V/dec)
Z	-0.64	2.10E-08	2E-4	2.03E+05	0.06	0.01
Z25	-0.12	1.70E-06	1.8E-2	1.90E+04	0.1	0.06
Z50	-0.10	1.91E-06	2.1E-2	1.41E+04	0.08	0.05
Z100	-0.08	3.33E-06	3.7E-2	7.30E+03	0.05	0.03

۳-۵- اثرات مکانیکی هیدریدها

نمودار تنش- کرنش مهندسی و نتایج مربوط به اثر δ -ZrH_{1.5} روی خواص مکانیکی در شکل ۷ نشان داده شده است. مشاهده می شود شیب نمودار در حضور و عدم حضور هیدروژن تغییری پیدا نکرده است، اما نقطه UTS مربوط به نمونه با فاز هیدرید نسبت به نمونه زیرکونیم بالک در کرنش های کمتری اتفاق افتاده است که مطابق با نتایج چاکرابورتی و همکاران [۲۱] می باشد. در این نمودار، منطقه خطی تا نقطه کرنش مشخص (استحکام تسلیم)، پاسخ های الاستیک نمونه ها را نشان می دهد. در مناطق بیشتر از این نقطه شیب منحنی ها به شدت کاهش می یابد و نمودار به شدت

خمیده می شود که شروع منطقه پلاستیک را نشان می دهد. زمانی که کرنش بیش از حد مشخص (حدود ۱۰٪) افزایش می یابد تخریب در ساختار توسعه یافته و تا زمانیکه کسختگی رخ دهد، رشد می یابد. مشخص است حضور هیدروژن در ساختار باعث کاهش منطقه الاستیک می شود. این کاهش به دلیل جذب هیدروژن و تشکیل هیدرید است که تأثیر زیادی روی کاهش داکتیلیته نسبت به استحکام کششی زیرلایه زیرکونیم دارد [۹، ۲۵-۲۲]. همچنین در مقادیر زیاد هیدروژن شکست قطعه بدون گلوپی شدن اتفاق می افتد [۶]. در نمونه Z100 بدلیل وجود فاز هیدرید نسبت به دیگر نمونه ها شکست آن در حوالی نقطه شکست رخ داده است.



شکل ۷- نمودار تنش- کرنش مهندسی روی نمونه های Z، Z25، Z50، Z100.

مطالعات اولیه [۷، ۲۱] نشان داده است حضور هیدروژن در ساختار باعث کاهش استحکام و همچنین شکست ترد (در هر دمایی) در قطعه می شود. شکست ترد، ناشی از حضور هیدریدهای پیوسته در ساختار می باشد. بطور معمول هیدروژن نفوذ کرده به داخل ساختار بالک به سمت مناطقی که تنش بیشتر و هیدروژن کمتری دارند حرکت می کند. لذا هیدریدهای بزرگ ناشی از تجمع هیدریدهای کوچک شکل گرفته و تنش ایجاد شده از صفحات هیدریدی بزرگ، تشکیل هیدریدهای کوچک را نیز آسان می کند [۷]. به همین

دلیل در تجمع تنش در اطراف هیدرید تشکیل شده نسبت به مابقی ساختار افزایش بیشتری یافته و احتمال شکست قطعه از مناطق نیز افزایش می یابد. بنابراین برای بهبود خواص مکانیکی باید بتوان تشکیل ساختار شبه زنجیره ای هیدریدها را به حداقل رساند و یا از پیوستگی آن ها جلوگیری نمود تا توزیع تنش در ساختار را به حداکثر رساند.

در زمان اولیه ($t=0$) و در غیاب نیرو هیچ گونه تنشی روی نمونه وجود ندارد. با این حال زمانیکه فاز هیدرید در ساختار تشکیل می شود، با توجه به اختلاف حجم بین آن با ساختار

محیط پیرامونی هیدرید می‌باشد که ناشی از میدان‌های کرنشی اعمالی تولید شده در اطراف هیدرید است. نکته قابل اهمیت این است که زمانی که تنش به زیرلایه بالک وارد می‌شود هیدروژن تمایلی به حرکت به سمت مناطق تحت تنش فشاری ندارد، برعکس مناطق تحت تنش کششی، نقاط مناسب برای حرکت هیدروژن و تجمع آن‌هاست، لذا اطراف فاز هیدرید خصوصاً در جهت تنش کششی دارای بیشترین تنش می‌باشد به همین دلیل مستعدترین نقطه برای رشد هیدرید و همچنین شروع ترک می‌باشد.

شبکه، به محیط پیرامونی خود اعمال نیرو می‌کند و شروع به رشد و ایجاد ترک در طول صفحات پایه‌ای $Zr-\alpha$ ؛ در جهتی که کمترین انرژی الاستیک وجود دارد؛ را می‌کند. این رشد ترجیحی اولیه ناشی از ناهمسانگردی کرنش‌های اعمالی ذاتی داخلی (ϵ^*) فاز هیدرید است که بدلیل اختلاف حجم شبکه بین فاز هیدرید و زیرکونیم بوجود آمده است. لذا فاز هیدرید ترجیحاً در جهتی که نیاز به کمترین انرژی الاستیک دارد، رشد می‌کند [۲۱ و ۲۶]. همچنین، این کرنش روی توزیع هیدروژن اطراف هیدرید نیز اثر می‌گذارد. زمانی که به قطعه تنش اعمال می‌شود، بیشترین نیروی وارده مربوط به

نتیجه‌گیری

بعد از تشکیل فاز هیدرید با استفاده از روش الکتروشیمیایی، رفتار خوردگی آلیاژ Zr-1%Nb در محلول ۰/۵ مولار LiOH با استفاده از آزمون‌های پلاریزاسیون (PDP) و امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) اندازه‌گیری شد. با استفاده از نتایج آزمون پراش پرتو ایکس، همچنین اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی مشخص شد نرخ تشکیل هیدرید به دانسیته جریان بستگی دارد. نتایج آزمون‌های پلاریزاسیون و امپدانس نشان داد که میزان خوردگی در نمونه‌های همراه با هیدرید بطور قابل توجهی (حدود ۱۰۰ برابر) افزایش یافته است بطوری که نرخ خوردگی از ۰/۰۰۰۲ به ۰/۳۷ میلیمتر بر سال افزایش یافته‌است. این افزایش نرخ خوردگی را می‌توان به غلظت هیدروژن تشکیل شده روی سطح نسبت داد که باعث ایجاد تغییرات در مورفولوژی سطح و آسیب رساندن به یکپارچگی لایه اکسید شده و مسیر نفوذ گونه‌های خورنده را راحت‌تر می‌کند. همچنین تشکیل هیدرید علاوه بر ایجاد تنش‌های ذاتی در محیط اطراف خود مسیر رشد ترک را بهبود داده و منجر به کاهش خواص مکانیکی (نزدیک به ۱۲٪) نمونه می‌شود.

مراجع

- [1] A. T. Motta, A. Couet, and R. J. Comstock, "Corrosion of zirconium alloys used for nuclear fuel cladding," Annual Review of Materials Research, vol. 45, pp. 311-343, 2015.
- [2] A. T. Motta, L. Capulongo, L.-Q. Chen, M. N. Cinbiz, M. Daymond, D. A. Koss, et al., "Hydrogen in zirconium alloys: A review," Journal of Nuclear Materials, 2019.
- [3] Y. Zhang, L. You, X. Li, J. Zhou, and X. Song, "In-situ investigation of the fatigue crack initiation and propagation behavior of Zircaloy-4 with different hydrogen contents at RT and 300° C," Journal of Nuclear Materials, vol. 532, p. 152065, 2020.
- [4] A. T. Motta and L.-Q. Chen, "Hydride formation in zirconium alloys," Jom, vol. 64, pp. 1403-1408, 2012.
- [5] A. P. K. K. Nimishakavi, "Hydride Formation in Zirconium Alloys," McGill University Libraries, 2011.
- [6] H. Lee, K.-m. Kim, J.-S. Kim, and Y.-S. Kim, "Effects of hydride precipitation on the mechanical property of cold worked zirconium alloys in fully recrystallized condition," Nuclear Engineering and Technology, vol. 52, pp. 352-359, 2020.
- [7] J. Bair, M. A. Zaeem, and M. Tonks, "A review on hydride precipitation in zirconium alloys," Journal of Nuclear Materials, vol. 466, pp. 12-20, 2015.
- [8] J. Bradbrook, G. Lorimer, and N. Ridley, "The precipitation of zirconium hydride in zirconium and Zircaloy-2," Journal of Nuclear Materials, vol. 42, pp. 142-160, 1972.
- [9] B. Ensor, A. Lucente, M. Frederick, J. Sutliff, and A. T. Motta, "The role of hydrogen in zirconium alloy corrosion," Journal of Nuclear Materials, vol. 496, pp. 301-312, 2017.
- [10] R. Birch, S. Wang, V. S. Tong, and T. B. Britton, "The effect of cooling rate and grain size on hydride

- microstructure in Zircaloy-4," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 513, pp. 221-225, 2019.
- [11] H. Ghaffarian and D. Jang, "Plastic deformation of bi-crystalline Zr-ZrH₂," *Journal of Nuclear Materials*, p. 152111, 2020.
- [12] H. Lu, "Electrolytic Hydrogen Charging of Zr-2.5 Nb Alloy in Molten NaOH-KOH Eutectic Mixture at Low Overpotential," 2015.
- [13] I. Gharatloo, A. Golikand, M. Fathi, R. Gharabagh, and I. Hasanzadeh, "Effect of hydride formation on corrosion behaviour of Zr-1% Nb alloy in sulphuric acid solution," *Corrosion Engineering, Science and Technology*, vol. 51, pp. 195-200, 2016.
- [14] A. L. Lloyd, R. Smith, M. J. Wootton, J. Andrews, J. Arul, H. P. Muruva, et al., "Modelling the effect of hydrogen on crack growth in zirconium," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 455, pp. 13-20, 2019.
- [15] S.-D. Kim, Y. Rhyim, J.-S. Kim, and J. Yoon, "Characterization of zirconium hydrides in Zircaloy-4 cladding with respect to cooling rate," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 465, pp. 731-736, 2015.
- [16] Y. Liu, Q. Peng, W. Zhao, and H. Jiang, "Hydride precipitation by cathodic hydrogen charging method in zirconium alloys," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 110, pp. 56-60, 2008.
- [17] Z. Zhao, M. Blat-Yrieix, J. Morniroli, A. Legris, L. Thuinet, Y. Kihn, et al., "Characterization of zirconium hydrides and phase field approach to a mesoscopic-scale modeling of their precipitation," in *Zirconium in the Nuclear Industry: 15th International Symposium*, 2009.
- [18] S. Wang, F. Giuliani, and T. B. Britton, "Microstructure and formation mechanisms of δ -hydrides in variable grain size Zircaloy-4 studied by electron backscatter diffraction," *Acta Materialia*, vol. 169, pp. 76-87, 2019.
- [19] T. Allen, R. Konings, and A. Motta, "5.03 corrosion of zirconium alloys," *Comprehensive nuclear materials*, vol. 5, pp. 49-68, 2012.
- [20] R. Antunes, M. Lopes de Oliveira, and J. Batista de Souza, "Effect of temperature on corrosion and semiconducting properties of oxide films formed on M5 zirconium alloy," *Corrosion Engineering, Science and Technology*, vol. 51, pp. 104-109, 2016.
- [21] P. Chakraborty, A. Moitra, and T. Saha-Dasgupta, "Effect of hydrogen on degradation mechanism of zirconium: A molecular dynamics study," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 466, pp. 172-178, 2015.
- [22] P.-C. A. Simon, L. K. Aagesen, A. M. Jokisaari, E. Lacroix, A. T. Motta, and M. R. Tonks, "Investigation of the Orientation of δ Zirconium Hydrides Using Quantitative Phase Field Simulations Supported by Experiments," Available at SSRN 3384332, 2019.
- [23] L. M. d. Oliveira, R. V. d. Silva, D. S. d. Santos, and R. M. Ribeiro, "Hydrogen Kinetics and Hydride Formation Effect on Zr-1Nb and Zr-1Nb-1Sn-0.1 Fe Alloys for Nuclear Application," *Materials Research*, vol. 20, pp. 786-791, 2017.
- [24] S. J. Oh, C. Jang, J. H. Kim, and Y. H. Jeong, "Microstructure and hydride embrittlement of zirconium model alloys containing niobium and tin," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 528, pp. 3771-3776, 2011.
- [25] H.-M. Tung, T.-C. Chen, and C.-C. Tseng, "Effects of hydrogen contents on the mechanical properties of Zircaloy-4 sheets," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 659, pp. 172-178, 2016.
- [26] P. C. Millett and M. Tonks, "Phase-field simulations of gas density within bubbles in metals under irradiation," *Computational materials science*, vol. 50, pp. 2044-2050, 2011.