

**ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕРМОЭДС ЦИРКОНИЕВОГО СПЛАВА
С НАПЫЛЕННЫМ СЛОЕМ НИКЕЛЯ**

А.А. Асхатов, Сюй Шупэн

Научный руководитель: профессор В.В. Ларионов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: askhatov10@mail.ru

**PECULIARITIES OF MEASUREMENT OF ZIRCONIUM THERMO-EMF
WITH NICKEL DEPOSITED LAYER**

A.A. Askhatov, Xu Shupeng

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.V. Larionov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Lenin str., 30, 634050

E-mail: askhatov10@mail.ru

Abstract. We investigated vacuum ion-plasma Ni coatings deposited on zirconium by magnetron sputtering. Coatings form a protective film on the surface of the material and reduce the oxidation of the zirconium alloy. The thermal electromotive force method is used as a method for analyzing the materials obtained. The Au-Ni-Zr metals were experimentally selected to control coatings and alloys by measuring the thermal electromotive force. The inversion of the thermal electromotive force (change of sign depending on the hydrogen concentration) allows the critical accumulation of hydrogen in zirconium to be found. The results have shown that the thermal electromotive force of the Zr1Nb zirconium alloy deposited in the form of a film with a thickness of up to 400-500 nm depends on the properties of the alloy and the concentration of hydrogen. The increase in the thickness of the coating up to 2000 nm does not change the thermal electromotive force and corresponds to the values for pure nickel. This coating in combination with the control of the material obtained is promising for the protection of zirconium alloys against corrosion during operation.

Введение. Получение материалов, используемых в атомной промышленности, стойких к воздействию водорода является актуальной проблемой [1]. Для исключения различных эффектов деградации свойств циркониевых сплавов, используют, например напыление никелем. Теоретическая часть нашей работы предполагает исследование накопления энергии гамма квантов образцами циркония разной толщины и площади. Исследование таких процессов и разработка контроля за ними различными методами также – актуальная задача. В данном случае мы выбрали экспериментальный метод исследования образцов циркониевого сплава по величине термоэдс. Известно, что на величину термоэдс может влиять большое число факторов. Их оценка позволяет получить полную интерпретацию значений термоэдс для наводороженных материалов. Образцы циркония, содержащие никель были получены путем напыления в диапазоне температур от 150 до 600 градусов Цельсия. Возможно улавливание атомов водорода примесями [2]. Возможен процесс восстановления циркония, обусловленный выбросом водорода из образца. Эти и другие факторы всесторонне влияют на термоэдс.

Материалы и методы. В исследовании плоские образцы были получены из циркониевого сплава Zr1Nb и имели размеры $20 \times 20 \times 0,5$ мм. Образцы вырезали из листа циркония. Поверхность образцов была механически измельчена для удаления поверхностных загрязнений. Поверхностные напряжения удаляются и дефекты устраняются отжигом в вакууме при температуре 580 °С в течение 180 минут. Циркониевый сплав Zr1Nb был покрыт никелем с использованием установки (Rainbow-Spectrum), разработанной в Томском политехническом университете. В качестве подложки использовали образец сплава Zr1Nb размером 0,5 мм и диаметром 20 мм. Использовался вакуумный дуговой испаритель с коаксиальным плазменным фильтром. Перед осаждением никеля образцы подвергались воздействию ионов в аргоновой плазме тлеющего разряда при 1500 В в течение 5 мин. Толщину пленки измеряли с использованием устройства Calotest CAT-S-0000 методом истирания стальным шаром с определенным радиусом. Адгезия покрытия улучшена осаждением подслоя Ni с использованием электрического дугового разряда [3, 4].

Экспериментальная часть. Результаты измерения термоэдс показаны на рис. 1 и 2 для толщины пленки, равной 1,54 мкм в зависимости от концентрации водорода. Характерной особенностью этих зависимостей является изменение знака тепловой электродвижущей силы при увеличении концентрации водорода в сплаве.

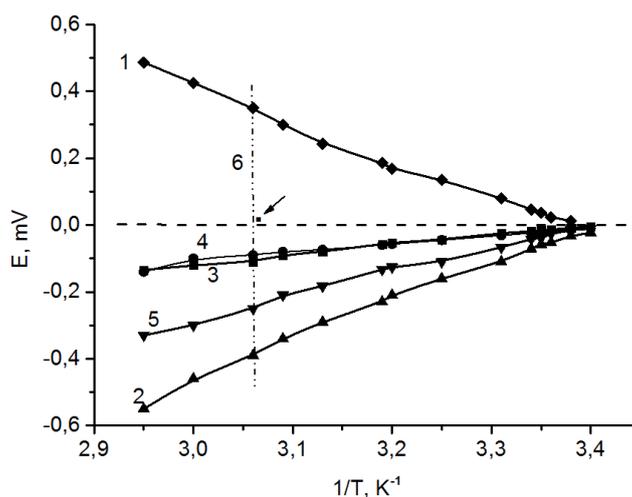


Рис. 1. Зависимость термоэдс от обратной температуры. Стрелка указывает на инверсию знака для термоэдс от концентрации водорода C_H в циркониевом сплаве (1 - $C_H = 2\%$, 2 - $C_H = 1,07\%$, 3 - $C_H = 0\%$, 4 - $C_H = 0,07\%$, 5 - $C_H = 1,5\%$, 6 - изотерма при $t = 60$ °С)

Таким образом, при температуре 60 °С знак электродвижущей силы изменяется (обозначается стрелкой на рисунке 2). Образец, содержащий 2% водорода, подвергается начальной стадии охрупчивания. Обнаружено, что изменение величины термоэдс носит ступенчатый характер и растет с увеличением толщины покрытия. Однако толщина покрытия более чем 400-500 нм не влияет на величину термоэдс. В этом случае она равна значению для собственно циркониевого сплава и определяется только свойствами сплава, концентрацией водорода в сплаве Zr1%Nb. Информационная значимость измерений термоэдс увеличивается, если использовать изотермы при различных температурах. Пример дан на рис. 2. Здесь в полной мере прослеживается изменение знака термоэдс. Этот эффект определяется двумя причинами: выбором материала зонда и концентрацией водорода в

сплаве. Последнее обстоятельство позволяет автоматизировать процессы контроля материала. Т.е. появляется возможность фиксации критического значения водорода в изделии и соответствующего его водородного охрупчивания [1-5].

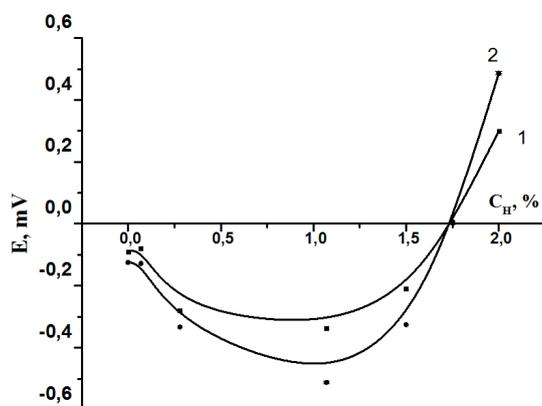


Рис. 2. Изотерма (1 – $t = 50^\circ C$, 2 – $t = 60^\circ C$)

Оценка вклада эффектов рассеяния электронов проводимости на дефектах на термоэдс может быть определена по величине теплоемкости наводороженного циркония. Также можно использовать коэффициент электронной теплоемкости $\gamma = 4,1 \cdot 10^{-3}$ Дж / моль / К для $\epsilon - ZrH_{2,00}$ и закон Видемана – Франца [5]. В докладе приводятся влияние обсуждаемых основных параметров на величину термоэдс.

Выводы. Таким образом, по величине экспериментально измеренной термоэдс можно определить проводимость полученного материала, оценить влияние рассеяния электронов проводимости на дефектах материала циркониевого сплава, включая краевые эффекты, и тем самым оперативно оценивать концентрацию водорода в материале. Отметим также, что площадь петли температурного гистерезиса пропорциональна концентрации водорода. С помощью простого метода измерения термоэдс интерпретирован анализ нового материала в условиях создания покрытия на специализированной установке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Альфельд Г, Фелькль И. Водород в металлах: в 2-х т., М.: Мир, 1981. Т. 1. – 457 с.: Т. 2. – 430 с.
2. Ларионов В.В., Лисичко Е.В., Лидер А.М. Исследование модификации свойств наводороженных металлов вихретоковым методом // Вестник Челябинского государственного педагогического университета. – 2012. – № 6. – С. 268–276.
3. Lider, A.M., Larionov, V.V., Syrtanov, M.S. Hydrogen concentration measurements at titanium layers by means of thermo-EMF 2016 Key Engineering Materials 683, pp. 199-202.
4. Lider, A., Larionov, V., Kroening, M., Kudiiarov, V. Thermo-Electromotive Force and Electrical Resistivity of Hydrogenated VT1-0 Titanium Alloy 2016 IOP Conference Series: Materials 012004.
5. Akatsu, T., Kato T., Shinoda Y., F. Wakai. Thermal barrier coating made of porous zirconium oxide on a nickel-based single crystal superalloy formed by plasma electrolytic oxidation. Surface and Coating Technology. 2013. V. 223. P. 47-51.