

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ЦИРКОНИЕВОМ СПЛАВЕ

Лю Уян, Сюй Шупэн

Научный руководитель: профессор В.В. Ларионов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: 1345995879@qq.com

INFLUENCE OF HYDROGEN ON RELAXATION PROCESSES IN ZIRCONIUM

Liu Wuyang, Xu Shupeng

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

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

E-mail: 1345995879@qq.com

Abstract. A calculation is made of the ohmic and phonon relaxation time in hydrogenated zirconium. The law of charge conservation and the dependence of the electrical resistivity of a zirconium alloy on the concentration of hydrogen were used as the basis for the analysis. Analysis of the relaxation time for various concentrations of hydrogen in a zirconium alloy at different temperatures makes it possible to use this parameter to estimate the hydrogen content. It is shown that the relaxation time decreases with increasing hydrogen concentration in zirconium. This is due to an increase in the scattering of charges (protons and electrons) on defects caused by hydrogen saturation.

Введение. Циркониевые сплавы используются в высокотехнологичных узлах и устройствах атомных электростанций в качестве покрытий элементов конструкции активной зоны ядерных реакторов на тепловых нейтронах – оболочки тепловыделяющих элементов, кассеты, каналы, дистанционные решётки и др. [1]. Цель работы исследовать перенос (миграцию) водорода в циркониевом сплаве Э110 методом измерения термоэдс наводороженного циркония. Основной причиной возникновения термоэдс в металлах и сплавах при создании в них градиента температуры является отклонение электронной системы от равновесия [2,3]. Соответствующая термоэдс называется диффузионной, поскольку ее можно рассматривать как результат диффузии носителей тока в поле градиента температуры. Диффузионная термоэдс реального металла определяется механизмом или несколькими механизмами рассеяния носителей тока на фононах, дефектах решетки, примесных атомах, магнонах (в магнитоупорядоченных металлах), границах зерен (в чистых металлах при низких температурах) и т. д., а также электронным спектром, в частности геометрией поверхности Ферми и температурой. Расчет времени релаксации проведен на основе анализа закона сохранения заряда и зависимости электросопротивления циркониевого сплава от концентрации водорода.

Теоретическая часть. В состоянии термодинамического равновесия система водород-металл описывается равновесной функцией распределения $f_0(\vec{r}, \vec{k})$, где \vec{r} и \vec{k} радиус-вектор и волновой вектор частицы, например протона или электрона. Под действием внешнего поля, возникшего в контакте и при нагревании функция распределения меняется, и состояние описывается неравновесной функцией распределения Больцмана $f(\vec{r}, \vec{k}, t)$, зависящей от времени t . Время релаксации τ позволяет оценить те процессы, которые сопровождают рассеяние электронов проводимости на решетке наводороженного

металла. Это время вычисляют по формуле $\tau = \varepsilon_0 / \sigma$. При этом при наводороживании изменяется проводимость σ металла. Её оценку можно проводить по закону Видемана – Франца по известной величине теплопроводности. Рассматривают следующие виды (механизмы) рассеяния электронов проводимости для расчетов величины E_s термоэдс по формулам:

$$E_s = \frac{1}{eT} \left(\frac{E_\tau(E)}{\tau(E)} - E_F \right) \quad \langle F(E) \rangle = \frac{\int F(E) E (-df_0 / dE) dE}{\int E (-df_0 / dE) dE}$$

Как известно механизм рассеяния определяется как зависимость среднего времени релаксации от энергии и температуры. Следующие виды рассеяния электронов влияют на величину термоэдс: рассеяния на ионизованных примесях, рассеяния на точечных дефектах, рассеяния на нейтральных атомах примеси, рассеяния на акустических фононах примеси и рассеяния на оптических фононах. В данной работе исследовали изменение времени релаксации от концентрации водорода в циркониевом сплаве (рис. 1 и 2).

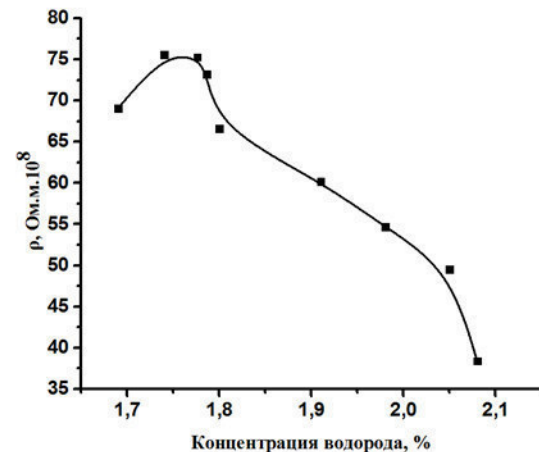
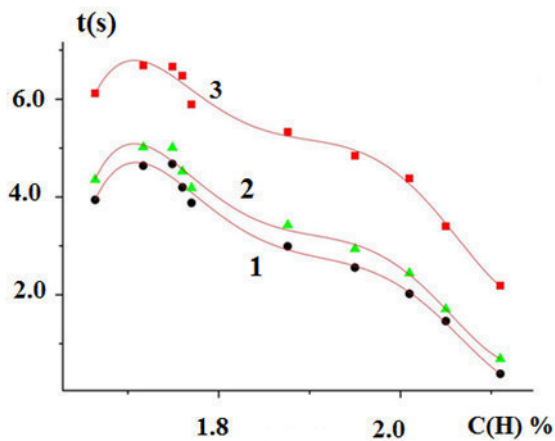


Рис. 1. Зависимость омического времени релаксации от концентрации водорода в цирконии при различных температурах (1- 4.2 К, 2 – 77 К, 3 – 300К, по данным [4])

Рис. 2. Зависимость удельного сопротивления наводороженного циркония от концентрации водорода

Обычно учитывается энергетическая и температурная зависимость времени релаксации $\tau(E, T)$ и закон Видемана – Франца для оценки электропроводность наводороженного циркония

$$\lambda_e^{\text{ZrH}_x} = L_e^{\text{ZrH}_x} \cdot \sigma_{\text{ZrH}_x} \cdot T$$

где σ_{ZrH_x} и $L_e^{\text{ZrH}_x}$ – электропроводность и коэффициент Лоренца электронной проводимости $\varepsilon\text{-ZrH}_x$. Величина $L_e^{\text{ZrH}_x}$ равная $(\pi^2 / 3) (k_B / e) = 2.245 \times 10^{-8} [\text{W} \cdot \Omega / \text{K}^2]$ и не зависит от температуры и концентрации водорода, k_B и e – постоянная Больцмана и элементарный электрический заряд. Электропроводность $\varepsilon\text{-ZrH}_x$ можно вычислить с помощью фононной проводимости ($\lambda_p^{\text{ZrH}_x}$) путем вычитания $\lambda_e^{\text{ZrH}_x}$ из λ^{ZrH_x} . Зависимости представлены на рис. 3 и 4, из которых следует, что фононы и электроны играют большую роль в электропроводности при температурах около 300 и 600 К соответственно.

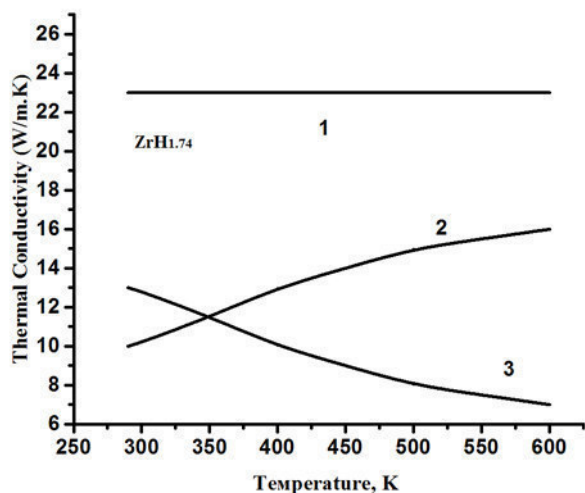


Рис. 3. Температурная зависимость теплопроводности для ϵ - $ZrH_{1.74}$ (1- λ , 2 - λ_e , 3 - λ_p)

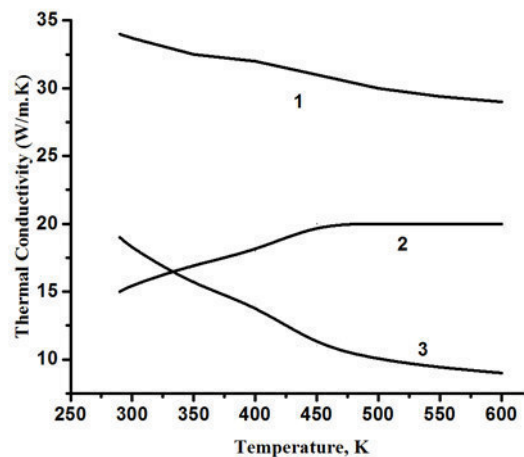


Рис. 4. Температурная зависимость теплопроводности для ϵ - $ZrH_{1.84}$ (1- λ , 2 - λ_e , 3 - λ_p) (расчет)

Полученные данные свидетельствуют о различных вкладах процессов рассеяния в электропроводность циркониевого сплава и соответственно на величину измеряемой термоэдс. **Выводы:**

1. На основе анализа кинетического уравнения переноса Больцмана в качестве начального этапа исследования выделили расчет времени релаксации системы цирконий-водород.
2. Расчет времени релаксации проведен на основе анализа закона сохранения заряда и зависимости электросопротивления циркониевого сплава от концентрации водорода.
3. Проведен анализ времени релаксации для различных концентраций водорода в циркониевом сплаве при различных температурах. Показано, что с увеличением концентрации водорода в цирконии происходит уменьшение времени релаксации. Это связано с увеличением рассеяния зарядов (протонов и электронов) на дефектах, вызванных водородным насыщением.

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. 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.
3. 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.
4. William M. Mueller, James P. Blackledge, George G. Libowitz. Metal Hydrides. London-NewYork, 1968. С. 282, 309.