

**СПОСОБ НЕОДНОРОДНОГО НАВОДОРОЖИВАНИЯ ЦИРКОНИЕВОГО СПЛАВА**

Лю Уян, В.Н. Кудияров, В.В. Ларионов

Научный руководитель: профессор В.В. Ларионов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [1345995879@qq.com](mailto:1345995879@qq.com)**METHOD OF INHOMOGENIOUS HYDROGENATION ZIRCONIUM ALLOYS**

Liu Wuyang, V.N. Kudiiarov, V.V. Larionov

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

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

E-mail: [1345995879@qq.com](mailto:1345995879@qq.com)

**Abstract.** *This paper describes a method for heterogeneous hydrogenation of zirconium products. The method consists in that a thin layer of up to 1.5  $\mu\text{m}$  titanium nitride is applied to the surface of the alloy. In this part of the plate remains uncoated. As a result, hydrogenation occurs at a value of 10 mm along the length of the plate, the total size of which is 100 mm. The process of studying the hydrogenation of the remaining part of the plate was carried out by the thermopower method.. The main regularities of hydrogen migration in a zirconium alloy under the conditions considered are established.*

**Введение.** Сплавы на основе циркония широко используются в высокотехнологичных узлах атомной промышленности в качестве элементов конструкции активной зоны ядерных реакторов на тепловых нейтронах. Это основной материал для изготовления тепловыделяющих элементов, кассет, дистанционных решёток и др. [1]. Цель данной работы является создание способа неоднородного наводороживания циркониевых изделий и исследование переноса (миграцию) водорода в этих условиях методом термоэдс. Как известно основной причиной возникновения термоэдс в металлах и сплавах при создании в них градиента температуры является отклонение электронной системы от равновесия [2,3]. 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. В данной работе этот процесс усложнен тем, что в отличие от предыдущих работ, на поверхность сплава наносится пленка из TiN. В результате процесс переноса заряда происходит в слоистой среде, где существенное влияние оказывает наличие границы металл-полупроводник. Это связано с увеличением рассеяния зарядов (протонов и электронов) на дефектах, вызванных как водородным насыщением, так и наличием границы [4,5].

**Теоретическая часть.** В данной работе описан способ неоднородного наводороживания циркониевых изделий. Способ состоит в том, что на поверхность сплава наносится тонкий слой величиной до 1.5 мкм нитрида титана. При этом часть пластины остается без покрытия. В результате наводороживание происходит на расстоянии 10 мм по длине пластины, общий размер которой составляет 100 мм. Исследование наводороживания пластины производилось методом термоэдс. Особенность состоит в том, что процесс переноса заряда происходит в слоистой среде, где существенное влияние оказывает наличие границы металл-полупроводник. Это связано с увеличением рассеяния

зарядов (протонов и электронов) на дефектах, вызванных как водородным насыщением, так и наличием границы. При этом при наводороживании изменяется проводимость  $\sigma$  металла. Её оценку можно проводить по закону Видемана – Франца по известной величине теплопроводности. При этом на величину термоэдс влияют рассеяния на ионизованных примесях, рассеяния на точечных дефектах, рассеяния на нейтральных атомах примеси, рассеяния на акустических фононах примеси и рассеяния на оптических фононах. Изменение термоэдс на границе металл-диэлектрик требует оценки электропроводности сплава. Обычно для этого применяют закон Видемана – Франца по методике, описанной в нашей предыдущей работе [6].

**Материалы и методы.** В работе применяли плоские образцы из циркониевого сплава Э110 с размерами  $100 \times 20 \times 1$  мм. Образцы вырезали из листа циркония. Поверхность образцов была механически отшлифована для удаления поверхностных загрязнений. Поверхностные напряжения и дефекты удаляли отжигом в вакууме при температуре  $580^\circ\text{C}$  в течение 180 минут. Циркониевый сплав был покрыт пленкой TiN с использованием установки (Rainbow-Spectrum), разработанной в Томском политехническом университете. В качестве подложки использовали образец сплава Э110 размером  $100 \times 20 \times 1$  мм. Использовался вакуумный дуговой испаритель с коаксиальным плазменным фильтром. Перед осаждением 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. Дополнительно среднюю толщину пленки TiN измеряли весовым методом.

**Экспериментальная часть.** В работе измерена термоэдс слоистой системы металл-диэлектрик от температуры зонда (рис.1, 2).

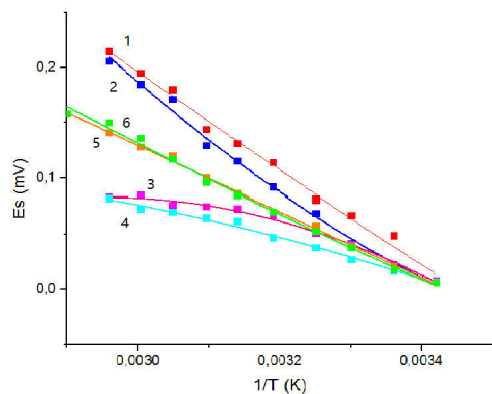


Рис. 1. Зависимость величины термоэдс от обратной температуры зонда и его координаты  $X$  по длине пластины (1,2 для  $X=1$  см; 3,4 для  $X=3$  см; 5, 6 для  $X=9$  см)

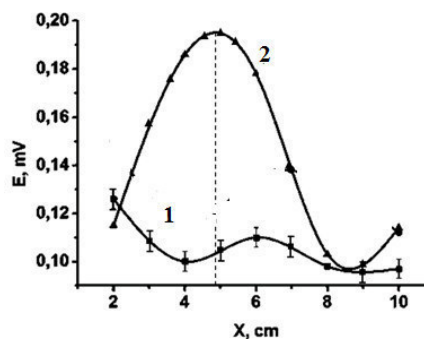


Рис. 2. Пример изменения величины термоэдс от координаты зонда в зависимости от времени (1 – до наводороживания, 2 – через 144 часа)

Из рис. 1 следует, что эффективная величина энергии активации имеет наибольшее значение для чистого сплава без покрытия пленкой TiN и сильно зависит от толщины пленки TiN (при  $X=3$  см  $h=1.5$   $\mu\text{m}$ , при  $X=9$  см  $h=1.24$   $\mu\text{m}$ ). Полученные данные свидетельствуют о различных вкладах процессов рассеяния в электропроводность циркониевого сплава и соответственно на величину измеряемой термоэдс. Информационная значимость измерений термоэдс увеличивается, если использовать изотермы при различных температурах. Заметно влияние времени миграции водорода в циркониевом

сплаве на величину термоэдс. Эксперименты показывают, что максимум значений термоэдс постепенно смещается вдоль пластины и зависит от координаты  $X$ . С течением времени максимум на графике изменения термоэдс исчезает, так как происходит выравнивание концентрации водорода по длине пластины. Последнее обстоятельство позволяет автоматизировать процессы контроля материала. Т.е. появляется возможность фиксации критического значения водорода в изделии и соответствующего его водородного охрупчивания. Оценка вклада эффектов рассеяния электронов проводимости на дефектах и границе металл-проводник может быть определена по величине термоэдс. В докладе приводятся влияние обсуждаемых основных параметров на величину термоэдс.

**Заключение.** Разработан способ создания неоднородно наводороженного циркониевого сплава путем напыления на поверхность сплава пленки TiN. Метод позволяет исследовать процесс миграции водорода по длине образца. В качестве инструмента для анализа выбран метод измерения термоэдс. Таким образом, по величине экспериментально измеренной термоэдс можно дистанционно определить процесс миграции водорода в конструкционных материалах, оценить влияние рассеяния электронов проводимости на дефектах материала циркониевого сплава, включая краевые эффекты, и тем самым оперативно оценивать концентрацию водорода в материале. С помощью простого метода измерения термоэдс интерпретирован анализ нового материала в условиях создания покрытия TiN циркониевый сплав 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. William M. Mueller, James P. Blackledge, George G. Libowitz. Metal Hydrides. London-NewYork, 1968. С. 282, 309.
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.
6. Larionov V.V., Shupeng Xu, Kun Shi, Krening M.X. Effect of Hydrogen on Conductivity of Metals // Advanced Materials Research Vol. 1084 (2015) pp. 21–25.