

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОЭДС ЦИРКОНИЯ Э110 ПРИ НАВОДОРОЖИВАНИИ**

Ш. Сюй, В.В. Ларионов

Научный руководитель: профессор В.В. Ларионов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [isxusp@gmail.com](mailto:isxusp@gmail.com)

**RESEARCH FOR THERMAL ELECTROMOTIVE FORCE OF ZIRCONIUM E110 AT  
HYDROGENERATION**

Xu Shupeng, V.V. Larionov

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

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

E-mail: [isxusp@gmail.com](mailto:isxusp@gmail.com)

***Abstract.** In this work, the measurement of zirconium alloys with different hydrogen concentrations under dynamic temperature by the Thermal Electromotive Force Method are provided. The absolute thermal electromotive force (emf) of various materials is a parameter that must be taken into account. This article compared the absolute thermal emf of several different materials (Cu, Pt, Ag, Au). In the end, Au was chosen as the material for measuring the relative thermal emf. Due to the widespread use of zirconium alloys in the field of nuclear energy, we decided to study this material by the Thermal Electromotive Force Method. The different hydrogen concentrations in zirconium alloys were obtained by the Sieverts method. To make the hydrogenation more uniform, a zirconium alloy with a thickness of 0.5 mm was selected. When studying the processes of its dynamic heating and cooling, we observed the appearance of temperature hysteresis loops. It can be seen from the change in the temperature hysteresis loop at different hydrogen concentrations that this change also represents the properties of zirconium. A change in the relative thermal emf of zirconium alloys with different hydrogen concentrations indicated that the penetration of hydrogen atoms into zirconium alloys has a great influence on the migration of electrons in zirconium alloys. It can be concluded that the concentration of hydrogen in the zirconium alloy can be well characterized by the Thermal Electromotive Force Method.*

**Введение.** Циркониевые сплавы используются в высокотехнологичных узлах и устройствах атомных электростанций как элементы конструкции активной зоны ядерных реакторов на тепловых нейтронах – оболочки тепловыделяющих элементов, кассет, каналов, дистанционных решёток и др. [Ошибка! Источник ссылки не найден., 2]. В условиях эксплуатации необходимо осуществлять дистанционный контроль отмеченных элементов конструкций. Этой целью можно использовать процесс измерения термоэдс. Этот метод является наиболее эффективным, т.к. позволяет, при прочих равных условиях, следить за химическим изменением материала конструкций. Отметим также, что на свойства циркониевого сплава оказывает влияние наличие других элементов. Это свойство также может быть зафиксировано с помощью измерения термоэдс [2, 3]. Диффузионная термоэдс реального металла определяется 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 нашей работе проведен расчет времени релаксации на основе анализа закона сохранения заряда и зависимости электросопротивления циркониевого сплава от концентрации водорода. Анализ времени релаксации для различных концентраций водорода в циркониевом сплаве при различных температурах позволяет использовать этот параметр для оценки содержания водорода, так как с увеличением концентрации водорода в цирконии происходит уменьшение времени релаксации [4]. Целью работы является исследование процесса миграции водорода в циркониевом сплаве методом измерения термоэдс.

**Материалы и методика эксперимента.** 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 очищена для удаления поверхностных загрязнений. Поверхностные напряжения удалены, дефекты устранены отжигом в вакууме при температуре  $580^\circ\text{C}$  в течение 180 минут. Насыщение из газовой среды осуществлялось при температуре  $600^\circ\text{C}$  при давлении водорода в камере 0,66 атм. в течение 60 минут на автоматизированном комплексе Gas Reaction Controller LPB [4]. После насыщения были проведены измерения концентрации водорода при помощи анализатора водорода RHEN602 фирмы LECO. Измерения термоэдс были выполнены на установке с золотым электродом. Образцы подвергались равномерному нагреву и охлаждению. Для калибрования электрода использовались данные по меди. Площадь зонда составляла  $1 \text{ мм}^2$ . Величина термоэдс измерялась с точностью до 1 мкВ, погрешность измерения из-за нестабильности температуры не превышала 5%.

**Результаты и обсуждение.** Изменение термоэдс материала тесно связано со скоростью изменения температуры материала. Скорость изменения температуры в этом процессе может быть описана следующей формулой:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{cm} (I^2 R - K_t AT)$$

где  $m$  - масса материала и  $c$  - удельная теплоемкость материала,  $K_t$  - комплексный коэффициент тепловыделения, который объединяет тепловую конвекцию, тепловое излучение и теплопроводность,  $A$  - площадь поверхности резистивного материала,  $T$  - текущая температура материала,  $dt$  - изменение времени рассеяния тепла. Поскольку изменение температуры представляет собой процесс динамического равновесия, с учетом объема материала, повышение и понижение температуры не могут быть достигнуты мгновенно. Следовательно, в процессе нагревания, измеренное мгновенное значение термоэдс выше, чем при постоянной температуре, и, наоборот, ниже при понижении температуры (рис. 1а). Это приводит к появлению петли гистерезиса температурной зависимости термоэдс. Площадь температурной петли гистерезиса существенно зависит от концентрации водорода в циркониевом сплаве. Чем выше концентрация водорода в циркониевом сплаве, тем больше площадь петли гистерезиса. Это возможно связано с перераспределением зарядов в области концентрации протонов около вакансий и других неоднородностей. Это свидетельствует об изменении концентрации водорода по толщине образца. Совместно с другими методами, дополняющими метод термоэдс, как наиболее просто реализуемый, предлагаемый подход технически эффективен [4].

Как следует из рисунка площадь петли гистерезиса зависит от концентрации водорода в цирконии. С изменением содержания водорода (0-1000 ppm) величина термоэдс циркония уменьшается (рис. 1b). Этот результат согласуется с изменением проводимости циркониевых сплавов [4].

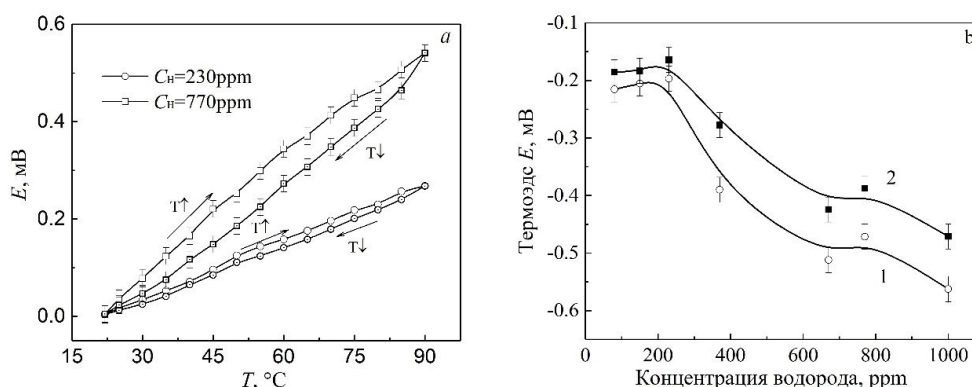


Рис. 1. Результаты термоэдс: а – температурный гистерезис циркония с различным содержанием водорода, б – изотермы величин различным содержанием водорода, (1 –  $T=70$  °C, 2 –  $T=62$  °C)

Из рентгеноструктурного анализа [5] следует, что с увеличением концентрации водорода наводороживания происходит увеличение объемного содержания гидридной фазы в циркониевом сплаве при одинаковой температуре, что хорошо коррелирует с результатами металлографического анализа. Увеличение концентрации водорода при одной температуре наводороживания приводит к росту толщины гидридного слоя. Поскольку измерение термоэдс - это измерение локальных точек. В то же время из изменения термоэдс при более низкой концентрации водорода (0-300ppm) видно, что при этой концентрации водород не равномерно распределяется в цирконии.

**Заключение.** На кривой зависимости термоэдс от температуры выявлено явление температурного гистерезиса. Величина площади петли гистерезиса в зависимости от концентрации водорода может служить характеристикой контроля наводороженности материала в широком диапазоне температур.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУЛЫ

1. Serra E., Benamati G., Ogorodnikova O. V. Hydrogen isotopes transport parameters in fusion reactor materials // J. Nucl. Mater. – 1998. – Vol. 255., N 2–3. – P. 105 – 115.
2. Lider A.M., Larionov V.V., Syrtanov M. S. Hydrogen concentration measurements at titanium layers by means of thermo-EMF // Key Engineering Materials. – 2016. – V.683. – P. 199–202.
3. Lider A.M., Larionov V.V., Kroening M, Kudiiarov V.N. Thermo-Electromotive Force and Electrical Resistivity of Hydrogenated VT1-0 Titanium Alloy // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2016. – V.132., № 1. – P. 012004.
4. Чжу Ибо, Сюй Шупэн, Ларионов В.В. Исследование диффузии водорода в титане VT1-0 вихревыми токами // В сборнике: ПРФН. Сборник научных трудов XIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых: в 7 томах. – 2016. – С. 271–273.
5. Лидер А.М., Ларионов В.В., Сюй Шупэн, Лаптев Р.С. Контроль изменения дефектной структуры титана при его наводороживании // Дефектоскопия. – 2019. – № 12. – С. 36–41. DOI: 10.1134/S0130308219120042