

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА ТЕРМОЭДС СПЛАВА Zr-1%Nb

В.М. Грицина, С.П. Клименко, Т.П. Черняева

Научно-технический комплекс «Ядерный топливный цикл»
 ННЦ «Харьковский физико-технический институт», Харьков, Украина
 E-mail: klimenko@kipt.kharkov.ua

Определены влияния водорода (вплоть до 400 ppm (ppm – part per million)) и переориентации гидридов (от тангенциальной ориентации к радиальной) на термоЭДС оболочечных труб из сплава Zr-1%Nb. Построена зависимость термоЭДС негидрированного и гидрированного (200 ppm) сплава Zr-1%Nb (оболочечные трубы) по отношению к меди от градиента температур между холодным и горячим контактами ($T_1 = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, ΔT – вплоть до $80 \text{ }^\circ\text{C}$). Определена зависимость абсолютного коэффициента термоЭДС Zr-1%Nb от содержания водорода ($T_1 = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$) – в исследованном интервале концентраций (вплоть до 400 ppm) абсолютный коэффициент термоЭДС Zr-1%Nb (оболочечных труб) в продольном направлении (S) уменьшается с повышением содержания водорода: $S = 7,263 - 0,0012x + 10^{-6}x^2$, где x – содержание водорода в исследуемых образцах в ppm. Полученная закономерность рекомендована для оценки содержания водорода в изделиях из Zr-1%Nb реакторного назначения (измерение термоЭДС рекомендуется как неразрушающий метод оценки содержания водорода в цирконии и циркониевых сплавах).

ВВЕДЕНИЕ

ТермоЭДС металлов и сплавов имеет высокую чувствительность к электронному строению, что дает возможность широкого применения метода измерения термоЭДС для исследования структурно-фазового состояния материалов. Так как электронное состояние сплавов зависит от состава сплава, то величина термоЭДС изменяется при изменении его химического состава. Согласно опубликованным данным термоЭДС является более чувствительной к структурно-фазовому состоянию материалов, чем электросопротивление [1]. Целью настоящей работы является исследование влияния водорода на величину термоЭДС, которое может быть использовано как метод оценки содержания водорода в изделиях из Zr-1%Nb реакторного назначения.

1. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Схема методики и внешний вид устройства измерения термоЭДС показаны на рис. 1.

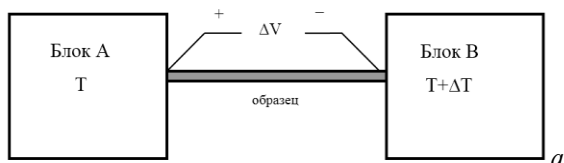


Рис. 1. Схематическое представление методики (а) и внешний вид устройства (б) для измерения термоЭДС. Блоки А и В – медные

Измеряется термоЭДС исследуемых образцов по отношению к меди. В зависимости от проводимого цикла исследований образцы представляют собой отрезки гидрированных и негидрированных оболочечных труб Zr-1%Nb длиной 75 мм, а также макеты с оболочками Zr-1%Nb до и после испытаний на переориентацию гидридов. Все измерения проводятся в продольном направлении отрезков труб (макетов).

Измеряемые характеристики:

– $\Delta V_{\text{Zr-1\%Nb(Cu)}}$ – разность потенциалов между холодным и горячим контактами пары (негидрированный образец Zr-1%Nb–медь) при заданном градиенте температур;

– $\Delta V_{\text{Zr-1\%Nb-x(Cu)}}$ – разность потенциалов между холодным и горячим контактами пары (гидрированный образец Zr-1%Nb–медь) при заданном градиенте температур; x – содержание водорода в исследуемых образцах в ppm.

Определяемые характеристики:

– относительные и абсолютные коэффициенты термоЭДС образцов:

$$S_{\text{Zr-1\%Nb-x(Cu)}} = \frac{\Delta V_{\text{Zr-1\%Nb-x(Cu)}}}{\Delta T}, \quad (1)$$

$$S_{\text{Zr-1\%Nb-x}} = S_{\text{Zr-1\%Nb-x(Cu)}} + S_{\text{Cu}}, \quad (2)$$

где

– $S_{\text{Zr-1\%Nb-x(Cu)}}$ – относительный коэффициент термоЭДС исследуемого образца (парный металл – медь);

– $S_{\text{Zr-1\%Nb-x}}$ – абсолютный коэффициент термоЭДС исследуемого образца;

– S_{Cu} – абсолютный коэффициент термоЭДС меди ($1,83 \text{ мкВ/К}$ при $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$) [2].

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. ЗАВИСИМОСТЬ РАЗНОСТИ ПОТЕНЦИАЛОВ МЕЖДУ ХОЛОДНЫМ И ГОРЯЧИМ КОНТАКТАМИ НЕГИДРИРОВАННЫХ И ГИДРИРОВАННЫХ ОБОЛОЧЕК ТВЭЛОВ Zr-1%Nb С МЕДЬЮ ОТ ГРАДИЕНТА ТЕМПЕРАТУР (ТЕМПЕРАТУРА ХОЛОДНОГО КОНТАКТА $T_1 = 20\text{ }^\circ\text{C}$)

Данный цикл исследований проведен на отрезках оболочечных труб Zr-1%Nb $\varnothing 9,13 \times 0,68$ мм и длиной 75 мм в состоянии поставки, а также после гидрирования в газообразном водороде при температуре $380\text{ }^\circ\text{C}$. Разность потенциалов между холодным и горячим контактами с медью измерена в продольном направлении отрезков труб по отношению к меди ($T_1 = 20\text{ }^\circ\text{C}$). Результаты приведены на рис. 2. Как видно из представленных данных, в исследованном интервале температур как $\Delta V_{\text{Zr-1\%Nb(Cu)}}$, так и $\Delta V_{\text{Zr-1\%Nb-200 ppm H(Cu)}}$ линейно увеличиваются с повышением температуры горячего контакта. При этом водород в количестве 200 ppm уменьшает термоЭДС Zr-1%Nb(Cu), и его влияние усиливается с повышением температуры горячего контакта. Результаты проведенного калибровочного эксперимента подтверждают правомерность использования формулы (1) при определении относительных и абсолютных коэффициентов термоЭДС как негидрированных, так и гидрированных образцов Zr-1%Nb и возможность использования ΔT вплоть до $80\text{ }^\circ\text{C}$.

Исходя из измеренных относительных коэффициентов исследуемых образцов по отношению к парному металлу (меди) по формуле (2) вычислены абсолютные коэффициенты термоЭДС негидрированных и гидрированных отрезков труб Zr-1%Nb, при температурах в интервале $20 \dots 100\text{ }^\circ\text{C}$. Результаты приведены в табл. 1. Для возможности сравнения в данной таблице также приведен абсолютный коэффициент термоЭДС для оболочечных труб из Zr-1%Nb при комнатной температуре, полученный в работе [1]. Более низкое значение абсолютного коэффициента термоЭДС материала оболочечных труб в нашем случае можно объяснить менее равновесным состоянием оболочек (более высоким содержанием ниобия в твердом растворе). Данная точка зрения последовательна с результатами работы [2], в которой представлены сведения об абсолютных коэффициентах термоЭДС образцов Zr-1%Nb, Zr-2,5%Nb, а также нелегированного циркония и

сплава Zircaloy-4 в различном структурном состоянии (табл. 2):

- стандартном (отжиг при $400\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 24 ч);
- закаленном (нагрев от 900 до $1050\text{ }^\circ\text{C}$ с интервалами по $50\text{ }^\circ\text{C}$ за 30 мин и последующей закалкой от $1050\text{ }^\circ\text{C}$ в ледяную воду);
- перестаренном (термообработка с выходом на стабильное значение термоЭДС).

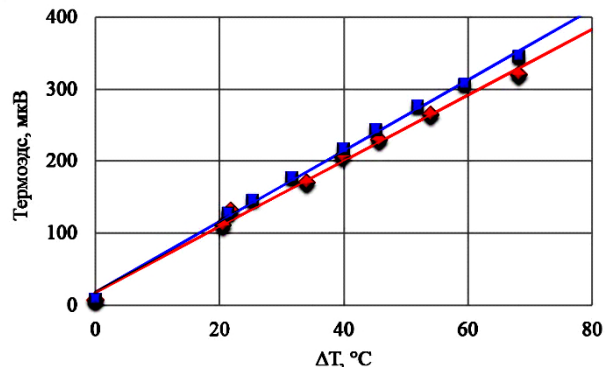


Рис. 2. Зависимость разности потенциалов на контактах пар Zr-1%Nb (■) и Zr-1%Nb-200 ppm H (◆) с медью от градиента температур. Температура холодного контакта $T_1 = (20 \pm 2)\text{ }^\circ\text{C}$

Согласно представленным в табл. 2 данным абсолютный коэффициент термоЭДС сплава Zr-1%Nb значительно уменьшается с повышением содержания ниобия в твердом растворе до 1% (α').

2.2. ЗАВИСИМОСТЬ АБСОЛЮТНОГО КОЭФФИЦИЕНТА Zr-1%Nb ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДОРОДА

Проведен цикл исследований по определению зависимости абсолютного коэффициента термоЭДС Zr-1%Nb от концентрации водорода (от 0 до 400 ppm). Измерения проведены в продольном направлении гидрированных и негидрированных отрезков оболочечных труб Zr-1%Nb в паре с медью ($T_1 = 20\text{ }^\circ\text{C}$ и $\Delta T = 40\text{ }^\circ\text{C}$). Результаты показаны на рис. 3 и в табл. 3. Согласно полученным данным в исследованном интервале концентраций (0...400 ppm) абсолютный коэффициент термоЭДС уменьшается с увеличением концентрации водорода, что может быть связано с уменьшением объемной концентрации электронов проводимости в результате образования гидридов [4, 5].

Таблица 1

Абсолютные коэффициенты термоЭДС негидрированных и гидрированных образцов Zr-1%Nb при температурах в интервале $20 \dots 100\text{ }^\circ\text{C}$

Материал образца	Абсолютные коэффициенты термоЭДС		Примечание
	Принятые обозначения	Значения, мкВ/К	
Zr-1%Nb	$S_{\text{Zr-1\%Nb}}$	7,255	Данная работа
Zr-1%Nb-200 ppm H	$S_{\text{Zr-1\%Nb-200 ppm H}}$	7,05	Данная работа
Zr-1%Nb при комнатной температуре	$S_{\text{Zr-1\%Nb}}$	8,07	[Z. Jie and others [2]]

Таблица 2

Абсолютные коэффициенты термоЭДС, микроструктура в равновесном состоянии при комнатной температуре, основной легирующий элемент и предельная растворимость этого элемента в $\alpha(\alpha')$ -Zr [3]

Сплав	Равновесная структура при 20 °С	Основной легирующий элемент	Предельная растворимость	S, мкВ/К в состояниях		
				стандартном	закаленном	перестарен.
Zr	α	–	–	9,55	9,35	9,7
Zr-1%Nb	$\alpha+\beta_{Nb}$	Nb	~ 0,6% (в α); ~ 5% (в α')	9,3	5,75	9,64
Zr-2,5Nb	$\alpha+\beta_{Nb}$	Nb	~ 0,6% (в α); ~ 5% (в α')	9,35	5,92	9,64
Zircaloy-4	$\alpha+Zr(CrFe)_2$	Sn	1,53 %	1,95	-0,2	2,87

Таблица 3

Абсолютные коэффициенты термоЭДС Zr-1%Nb с разным содержанием водорода при комнатной температуре

Концентрация водорода, ppm	В состоянии поставки (< 15)	190	200	240	320	400
Абсолютные коэффициенты термоЭДС, мкВ/К	7,255	7,055	7,05	7,03	6,975	6,93

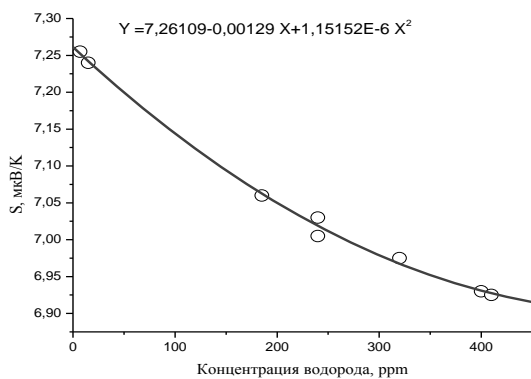


Рис. 3. Зависимость абсолютных коэффициентов термоЭДС Zr-1%Nb (оболочечные трубы) от содержания водорода при комнатной температуре

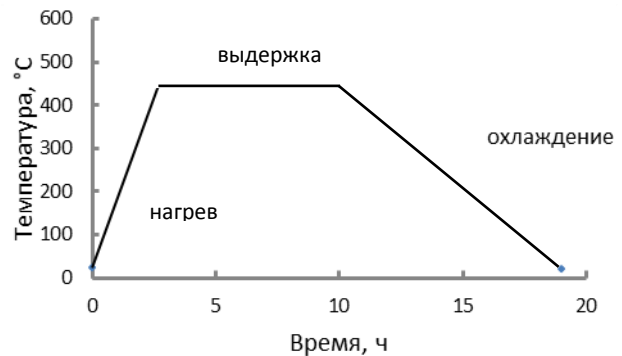


Рис. 4. Температурный режим имитирующий условия транспортно-технологических операций перегрузки и нормальные условия хранения ОЯТ (монотонное охлаждение с печью)

2.3. ТЕРМОЭДС МАКЕТОВ ТВЭЛОВ С ОБОЛОЧКАМИ Zr-1%Nb ДО И ПОСЛЕ ИСПЫТАНИЙ НА ПЕРЕОРИЕНТАЦИЮ ГИДРИДОВ ПО РЕЖИМУ, ИМИТИРУЮЩЕМУ ОПЕРАЦИИ ПЕРЕГРУЗКИ

Проведены измерения термоЭДС до и после испытаний на переориентацию гидридов по режиму, имитирующему операции перегрузки (рис. 4) (режим 1: давление под оболочкой 3 и 4 МПа, нагрев до $T = 450$ °С), а также предельные проектные аварии (режим 2: давление под оболочкой 5 МПа, три цикла $180 \leftrightarrow 450$ °С). Результаты приведены на рис. 5. Согласно полученным данным (при продольном измерении разности потенциалов) абсолютный коэффициент термоЭДС материала оболочек (Zr-1%Nb) гидрированных макетов твэлов не зависит от изменения в морфологии гидридов (тангенциальные – радиальные), происходящего при испытаниях под напряжением по используемым режимам.

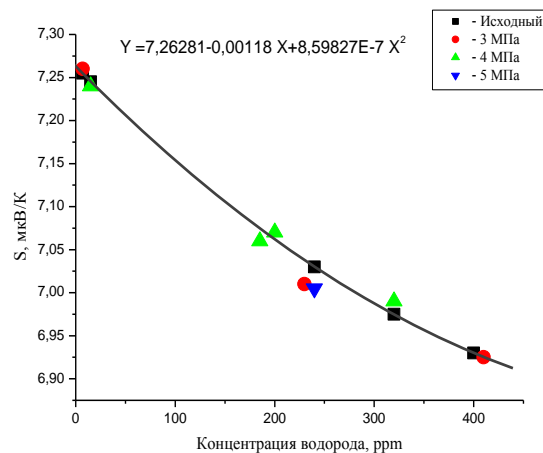


Рис. 5. Зависимость абсолютного коэффициента термоЭДС оболочек макета твэлов из Zr-1%Nb от содержания водорода при комнатной температуре (макеты твэлов: ■ – до испытаний; ▲ – после испытаний на переориентацию гидридов по режиму 1; ● – после испытаний на переориентацию гидридов по режиму 1; ▼ – после испытаний на переориентацию гидридов по режиму 2)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. По результатам измерений разности потенциалов между холодными и горячими контактами ($T_1 = 20\text{ }^\circ\text{C}$, ΔT – вплоть до $80\text{ }^\circ\text{C}$) построена зависимость термоЭДС материала от содержания водорода в оболочечных трубах Zr-1%Nb. В указанном температурном интервале термоЭДС как негидрированных, так и гидрированных (200 ppm H) образцов Zr-1%Nb линейно увеличивается с увеличением ΔT .

2. Построена зависимость абсолютного коэффициента термоЭДС Zr-1%Nb от содержания водорода ($T_1 = 20\text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta T = 40\text{ }^\circ\text{C}$) – в исследованном интервале концентраций (вплоть до 400 ppm H) абсолютный коэффициент термоЭДС оболочечных труб в продольном направлении Zr-1%Nb уменьшается с повышением содержания водорода. Приведенное свойство можно использовать как неразрушающий метод для оценки количества водорода в реакторных изделиях.

3. Проведены измерения термоЭДС до и после испытаний на переориентацию гидридов по режиму, имитирующему операции перегрузки (см. рис. 4) (давление под оболочкой 3 и 4 МПа), а также предельные проектные аварии: три цикла $180 \leftrightarrow 450\text{ }^\circ\text{C}$ (давление под оболочкой 5 МПа). Согласно полученным данным (при продольном измерении разности потенциалов) абсолютный коэффициент термоЭДС материала оболочек (Zr-1%Nb) гидрированных макетов твэлов не зависит от изменения в морфологии гидридов (тангенциальные – радиальные), про-

исходящего при испытаниях под напряжением по используемым режимам.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. М.Т. Зуев, Б.А. Калинин, В.Н. Яльцев. Применение метода низкотемпературной интегральной т.э.д.с. для исследования реакторных материалов: *Сборник докладов Межотраслевой конференции по реакторному материаловедению*. 1996, Димитровград, т. 2, с. 226-235.

2. Z. Jie, J. W. Robinson, and D. O. Northwood. The influence of Alloying elements on the thermoelectric power of zirconium // *Journal of Materials Engineering*. 1988, v. 10, N 3, p. 211-214.

3. Sun, Xi-Chen. *The thermoelectric power (TEP) characteristics of a zirconium-1.14 wt. percent chromium-0.10 wt. percent iron alloy*: Electronic Theses and Dissertations, 1993, p. 4318.

4. Б.В. Шаров, В.А. Колантаров, О.А. Смирнов. Термоэлектрический способ определения водорода в циркониевых сплавах: *Сборник докладов Межотраслевой конференции по реакторному материаловедению*, 1996, Димитровград, т. 2, с. 220-225.

5. Б.В. Шаров, В.А. Колантаров, О.А. Смирнов. Оценка содержания гидридов циркония в цирконии термоэлектрическим методом // *Атомная энергия*. 2000, т. 89, в. 5, с. 418.

Статья поступила в редакцию 12.10.2015 г.

ВПЛИВ ВОДНЮ НА ТЕРМОЕДС СПЛАВУ Zr-1%Nb

В.М. Грицина, С.П. Клименко, Т.П. Черняева

Визначено вплив водню (аж до 440 ppm (ppm – part per million)) та переорієнтації гідридів (від тангенціальної орієнтації до радіальної) на термоЕДС оболонкових труб зі сплаву Zr-1%Nb. Побудовано графік залежності термоЕДС негідрованого та гідрованого (200 ppm) сплаву Zr-1%Nb (оболонкові труби) по відношенню до міді від градієнта температур між холодним і гарячим контактами ($T_1 = 20\text{ }^\circ\text{C}$, ΔT – аж до $80\text{ }^\circ\text{C}$). Визначена залежність абсолютного коефіцієнта термоЕДС Zr-1%Nb від вмісту водню ($T_1 = 20\text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta T = 40\text{ }^\circ\text{C}$) – у дослідженому інтервалі концентрацій (аж до 400 ppm) абсолютний коефіцієнт термоЕДС Zr-1%Nb (оболонкових труб) у повздовжньому напрямку (S) зменшується зі збільшенням вмісту водню: $S = 7,263 - 0,0012x + 10^{-6}x^2$, де x – вміст водню в досліджуваних зразках у ppm. Одержана закономірність рекомендована для оцінки вмісту водню у виробках з Zr-1%Nb реакторного призначення (вимірювання термоЕДС рекомендується як неруйнівний метод оцінки вмісту водню в цирконії та цирконієвих сплавах).

EFFECT OF HYDROGEN ON THERMAL EMF OF Zr-1%Nb ALLOY

V.M. Grytsyna, S.P. Klimenko, T.P. Chernyayeva

This work deals with determining the effect of hydrogen (up to 400 ppm (ppm – part per million)) and hydride reorientation (from tangential to radial orientation) on the thermal emf of Zr-1%Nb cladding tubes. There was plotted the dependence of thermal emf of initial and hydrogenated (200 ppm) Zr-1%Nb (cladding tubes) relative to copper on the temperature gradient between the hot and cold junctions ($T_1 = 20\text{ }^\circ\text{C}$, ΔT – up to $80\text{ }^\circ\text{C}$). The dependence of the absolute thermal emf coefficient Zr-1%Nb on the hydrogen content ($T_1 = 20\text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta T = 40\text{ }^\circ\text{C}$) in the investigated interval of concentrations (up to 400 ppm), the absolute thermal emf coefficient of Zr-1%Nb (cladding tubes) in the longitudinal direction (S) decreases with increasing hydrogen content: $S = 7.263 - 0.0012x + 10^{-6}x^2$, where x – is the hydrogen content in the samples under investigation in ppm. The resulting pattern is recommended for evaluation of the hydrogen content in reactor products made of Zr-1% Nb (measurement of the thermal emf is recommended as a method of non-destructive evaluation of hydrogen content in zirconium and zirconium alloys).