

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ РАДИАЦИОННО-ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ ЦИРКОНИЯ НА РАДИАЦИОННО-ГЕТЕРОГЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ В СИСТЕМЕ $Zr+H_2O$

*Институт радиационных проблем НАН Азербайджана,  
ул. Ф. Агаева, 9, г. Баку, AZ-1143, Республика Азербайджан*

### **Введение**

Цирконий и его сплавы широко применяются в качестве ядерно-реакторных материалов. Несмотря на огромное число работ, посвященных исследованию коррозии названных материалов, четкого понимания механизма коррозии циркония не достигнуто не только в условиях реакторного облучения, но даже в условиях лабораторных испытаниях. Получение и накопление новых экспериментальных данных по коррозии циркониевых материалов и поиск способов защиты от нее важны как для разработки рекомендаций по совершенствованию технологий производства изделий из этого материала, так и для оптимизации условий их эксплуатации. Одним из направлений решения указанных проблем является нанесение на поверхность циркониевых материалов защитного оксидного слоя. Получение пассивирующего оксидного слоя возможно путем проведения предварительной радиационно-окислительной обработки  $Zr$  в среде 30%-ного раствора перекиси водорода. При этом обнаружено, что предварительная радиационная обработка влияет и на электрофизические свойства металлического циркония [1–6].

Настоящая работа – продолжение исследований, проводимых в этом направлении, и посвящена сравнительному изучению кинетики процессов радиационного окисления в контакте с водой при комнатной температуре необработанного и радиационно-окислительно обработанного в среде  $H_2O_2$  металлического  $Zr$ . Поверхностные изменения  $Zr$ , вызванные радиационным окислением, контролировали методом отражательно-абсорбционной ИК-спектроскопии (ОАС), уже зарекомендовавшим себя как перспективный метод зондирования при изучении оксидного слоя на поверхности металлов [7, 8].

### **Экспериментальная часть**

Объектами исследования служили пластинки металлического циркония размером  $20 \times 10 \times 5$  мм, прошедшие шлифовку и полировку и имеющие гладкую полированную поверхность с коэффициентом отражения  $R = 0,70 \pm 0,05$  в ИК-диапазоне длин волн  $\lambda = 15 - 2,2$  мкм. Подготовлены образцы с одинаковыми значениями  $R$  для проведения параллельных экспериментов по изучению радиационного окисления необработанного (исходного) и предварительно радиационно-окислительно обработанного в среде  $H_2O_2$  циркония ( $Zr$ ) в контакте с водой при комнатной температуре.

Радиационно-окислительную обработку металлического циркония в среде 30% раствора  $H_2O_2$  проводили по методике, описанной в [5]. Для очистки от органических загрязнений и дегидроксилирования необработанных и обработанных образцов поверхности  $Zr$  подвергали термовакуумной обработке при  $T = 373$  К и давлении  $P = 10^{-5}$  Па в течение 6 часов. Адсорбатом была бидистиллированная вода, из которой удалялись посторонние газы многократным вымораживанием ее в ловушке с жидким азотом с последующей дегазацией. Адсорбцию проводили на объемно-адсорбционной установке [7].

Образцы облучали  $\gamma$ -квантами на изотопном источнике  $^{60}Co$  с мощностью дозы  $\dot{D} = 1,03$  Гр/с. Дозиметрию проводили ферросульфатным методом, а поглощенную дозу рассчитывали с учетом электронных плотностей исследуемой системы и дозиметрического раствора [9]. При этом поглощенная доза составляла  $D = 5 - 420$  кГр. Малые толщины оксидного слоя на металле  $d$  оценивали по данным ОАС относительному значению коэффициента отражения [10], а относительно большие толщины определяли весовым методом [11].

ИК-спектры отражения при падении линейно-поляризованного излучения на образец под углом  $\varphi = 10^\circ$  измеряли на спектрофотометре Specord 75 JR (Carl Zeiss) в диапазоне частот 1000–500  $\text{см}^{-1}$  при комнатной температуре с помощью специального отражательного устройства (Shimadzu, Япония) [12]. С этой целью использована разработанная нами кварцевая ячейка с окошком из  $\text{CaF}_2$ , позволяющая следить за изменениями поверхности Zr в контакте с  $\text{H}_2\text{O}$ , происходящими при воздействии  $\gamma$ -радиации [13].

Оптические плотности полосы валентного колебания Zr-O оксидного слоя определяли по формуле

$$D = -\lg(R/R_0),$$

где  $R$  и  $R_0$  – коэффициенты отражения чистого металла и металла с оксидным слоем [8].

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены ИК-спектры отражения необработанных (кривые 1–3) и предварительно радиационно-окислительно обработанных в среде  $\text{H}_2\text{O}_2$  (кривые 1'–3') образцов циркония в контакте с водой ( $T = 300$  К,  $\dot{D} = 1,03$  Гр/с). Начиная с определенных значений поглощенной дозы  $\gamma$ -облучения ( $D \approx 10$  кГр), процесс сопровождается образованием на поверхности Zr тонкого оксидного слоя, что подтверждается появлением в спектрах отражения очень слабой и узкой полосы поглощения валентного колебания Zr-O с максимумом при  $\nu = 670$   $\text{см}^{-1}$  (кр.1) [10, 14]. С увеличением значения поглощенной дозы  $D$  от 10 до 420 кГр (или же время контакта  $\tau$  от 3 до 120 часов) интенсивность данной полосы поглощения увеличивается почти на порядок, а полуширина ( $\nu_{1/2}$ ) – в 2,7 раза (от 30 до 80  $\text{см}^{-1}$ ) (кривые 2–3). Размытый максимум полосы колебания Zr-O характерен для поликристаллических структур и указывает на неоднородность сравнительно толстого оксидного слоя ( $d = 0,35$  мкм). Наблюдаемое увеличение значения  $\nu_{1/2}$  в 2,7 раза для полосы колебания Zr-O в оксидном слое при радиационном окислении необработанных образцов Zr, по-видимому, связано с микроструктурными неоднородностями в металле, создаваемыми  $\gamma$ -облучением [15].

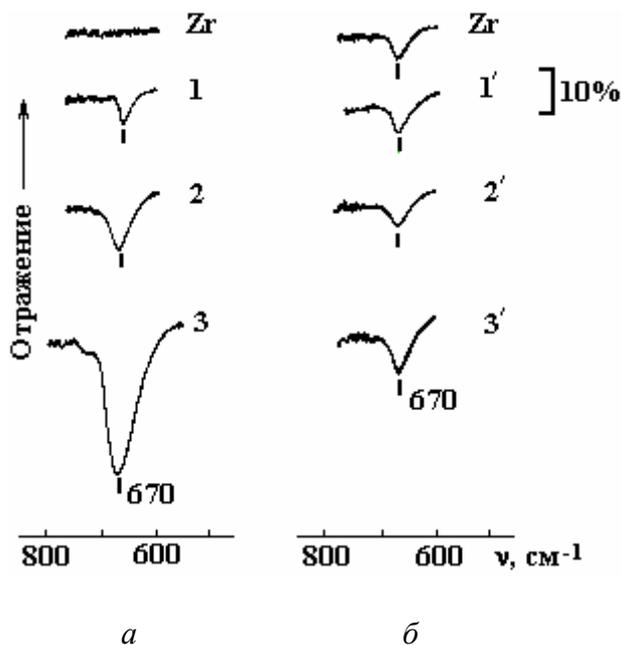


Рис. 1. Изменение полосы поглощения валентного колебания связи Zr-O в зависимости от времени контакта  $\tau$  (в ч) необработанного (а) и предварительно радиационно-окислительно обработанного (б) циркония с водой при радиационном окислении Zr ( $T = 300$  К): 3 (1, 1'), 30 (2, 2') и 120 (3, 3').  $\dot{D} = 1,03$  Гр/с

ИК-спектр отражения предварительно радиационно-окислительно обработанного в среде  $\text{H}_2\text{O}_2$  циркония показывает наличие на его поверхности тонкого оксидного слоя толщиной 12 нм (рис. 1, б). После контакта Zr с водой при воздействии  $\gamma$ -облучения в области значений поглощенной дозы  $D = 5$ –420 кГр в спектрах не происходит заметных изменений (кривые 1'–3'). При этом интенсивность и полуширина полосы валентного колебания Zr-O изменяются незначительно

( $\nu_{1/2} \sim 30\text{--}40 \text{ см}^{-1}$ ), что, по-видимому, связано с образованием на поверхности пассивирующего защитного оксидного слоя после его предварительной радиационно-окислительной обработки в среде  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Для выявления закономерностей радиационного окисления поверхности циркония в гетеросистеме  $\text{Zr-H}_2\text{O}$  при комнатной температуре изучены кинетические кривые окисления необработанных и радиационно-окислительно обработанных образцов  $\text{Zr}$ , то есть изменение оптической плотности полосы валентного колебания  $\text{Zr-O}$  с максимумом при  $\nu = 670 \text{ см}^{-1}$  в зависимости от времени контакта  $\tau$  с водой при воздействии  $\gamma$ -облучения (рис. 2). Сравнение кинетических зависимостей показывает, что механизмы радиационного окисления  $\text{Zr}$  в зависимости от его поверхностного состояния различны. В первом случае – для радиационно-обработанных образцов  $\text{Zr}$  кинетика окисления подчиняется закону, близкому к параболическому (кривая 2), согласно которому происходит кинетическая диффузия нейтральных частиц сквозь пассивирующий оксидный слой. Защитный оксидный слой сильно затрудняет и внедрение атомов кислорода в объем, и выход новых атомов металла к поверхности, в результате граница металл-оксид полностью экранируется и толщина этого слоя изменяется незначительно (от 12 до 25 нм).

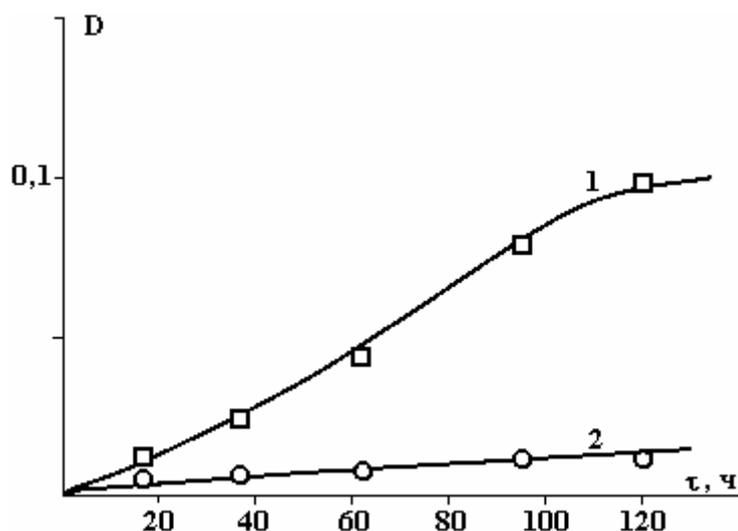


Рис. 2. Зависимость оптической плотности полосы поглощения колебания  $\text{Zr-O}$  оксидного слоя от времени контакта необработанного (1) и предварительно радиационно-окислительно обработанного (2) циркония с водой при его радиационном окислении ( $\tau=300\text{K}$ ).  $\dot{D} = 1,03 \text{ Гр/с}$

Во втором случае – для необработанных образцов  $\text{Zr}$  кинетика окисления подчиняется более сложному закону (кривая 1). Возможно, включается межкристаллитная газовая коррозия ( $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ), связанная с наличием микроструктурных неоднородностей, обусловленных действием  $\gamma$ -излучения.

#### Заключение

Показана возможность применения метода ОАС при изучении радиационного окисления металлического циркония в контакте с водой в широкой области значений поглощенной дозы  $D=5\text{--}420 \text{ кГр}$ . Исследован процесс радиационного окисления необработанных и предварительно радиационно-окислительно обработанных в среде  $\text{H}_2\text{O}_2$  образцов циркония в контакте с водой при комнатной температуре и проведено сравнение их кинетических закономерностей. По кинетике радиационного окисления предварительно обработанных образцов  $\text{Zr}$  выявлена пассивация поверхности металла, что свидетельствует о наличии поверхностного защитного оксидного слоя.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Waterside corrosion of zirconium alloys in nuclear power plants. IAEA-TECDOC, IAEA, Vienna, 1998, p. 13–17.
2. Конобеевский. С.Т. Действие облучения на материалы. Введение в радиационное материаловедение. М.: Атомиздат. 1967. С. 39–47.
3. Ажажа В.М., Вьюгов П.Н., Петельгузов И.А., Бутенко И.Н., Вьюгов Н.П. Изучение коррозионной стойкости образцов лент из кальцие-термического сплава  $\text{Zr1Nb}$  с содержанием кислорода до

- 0,1 масс. % // Труды XVII международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению. Алушта. Крым. 4–9 сентября. 2006. С. 135–136.
4. Петельгузов И.А., Ищенко Н.И., Слабоницкая Е.А., Мухин М.В. Влияние продолжительности высокотемпературного окисления в водяном паре на структуру и механические свойства твельных труб из сплава Zr1Nb // Труды XVII международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению. Алушта. Крым. 4–9 сентября. 2006. С. 127–128.
5. Garibov A.A., Aliyev A.G., Agayev T.N., Velibekova G.Z. Influence of preliminary radiation-oxidizing treatment on the corrosion resistance of zirconium in conditions of ionizing radiation // Eurasia nuclear bulletin, Turkey, № 3, 2004, p. 45–51.
6. Гарибов А.А., Алиев А.Г., Агаев Т.Н. Влияние предварительной радиационно-окислительной обработки циркония на его радиационно-каталитическую активность в процессах радиолиза воды // Азерб. хим. журнал. 2005. № 4. С. 178–181.
7. Гаджиева Н.Н. Окисление и накопление  $H_2$  в системе алюминий-вода при радиационно-термическом воздействии // Журн. прик. спектроскопии. 2005. Т. 72. № 4. С. 440–445.
8. Hollins P., Princhard I. // Vibration spectroscopy of absorbates. Ed.R.F. Willis, Berlin-Heiderberg-New-York, Springer-Verlag (1980), p. 89–96.
9. Пикаев А.К. Дозиметрия в радиационной химии. М.: Наука, 1975. 120 с.
10. Васильев А.Ф., Гушанская Н.Ю., Жижин Г.Н. и др. // Оптика и спектроскопия 1990. Т. 69. № 3. С. 612.
11. Гарибов А.А., Гаджиева Н.Н., Велибекова Г.З. и др. // Химия высоких энергий. 1992. Т. 26. С. 235–238.
12. Gadzhieva N.N. // Proc. 2<sup>nd</sup> Int. Conf. on Technical and Physical Problems in Power Engineering (TPE-2004) 6–8 September 2004, Tabriz, Iran, 2004, p. 502–504.
13. Гаджиева Н.Н., Римиханова А.Н., Гарибов А.А. // Журнал физической химии. 2007. № 5. С. 1–4.
14. Колебательная спектроскопия. Современные воззрения. Под ред. Бернса А., Орвилл-Томаса У. М.: Мир, 1981. 350 с.
15. Платонов П.А., Турсунов И.Е., Левит В.И. // Вопросы атомной науки и техники. Сер. физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 1987. Вып. 2(40). С. 65–76.

Поступила 10.05.07

### Summary

The oxidation processes of crude and preliminary radiation-oxidation processes in the environment of hydrogen peroxide of zirconium during radiation exposure on zirconium-water system have been studied by the reflection-absorbed IR-spectrometry method. It is carried out the comparison of their kinetic peculiarities. The passivation process of metal surface is revealed and it is confirmed the presence of surface oxide layer on the basis of kinetic of radiation oxidation in the contact of preliminary processed zirconium with water.

---