

UDK 544.54:539.2/6:539/04

**РАДИАЦИОННО-ГЕТЕРОГЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ В КОНТАКТЕ
ФОСФОРСОДЕРЖАЩЕЙ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ МАРКИ 08Н18Х10 С ВОДОЙ****Т.Н.Агаев, А.А.Гарибов, М.Ю.Хашеми, Г.Т.Иманова***Институт радиационных проблем Национальной АН Азербайджана
AZ 1143, Баку, ул.Ф.Агаева,9, e-mail: agayevteymur@rambler.ru*

Исследованы закономерности радиационно-каталитических процессов, протекающих в контакте предварительно радиационно-окислительно обработанной фосфорсодержащей нержавеющей стали с водой при различных температурах. Установлено, что при радиоллизе воды в контакте с радиационно-окислительно обработанной фосфорсодержащей нержавеющей сталью с повышением температуры увеличивается радиационно-химический выход молекулярного водорода, значение которого при 673 К составляет 23.2 молекул/100 эВ.

Ключевые слова: *фосфорсодержащая нержавеющая сталь, радиоллиз воды*

Фосфорсодержащие нержавеющие стали, в основном содержат постоянные примеси, которые привносятся в них в процессе производства и влияют на их структуру и свойства. Постоянными примесями являются: Si, Mn, S, P и газы - O₂, H₂, N₂. Содержание в сталях фосфора допускается не более 0.07%. Фосфор снижает прочность и пластичность, а также ударную вязкость сталей. При этом фосфор

растворяется в феррите и делает его твердым и хрупким, в результате чего повышается температура порога хладноломкости стали. [1-7]. Фосфорсодержащие нержавеющие стали применяются как материалы ядерных реакторов. Однако сведений о влиянии γ -излучения на фосфорсодержащие нержавеющие стали недостаточно [8-18].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментальных работах создавалась модель реакторных условий в контакте конструкционных материалов с теплоносителем. Исследования проводились в статических условиях в специальных кварцевых ампулах объемом 0.25-0.3 см³. В качестве объекта исследования брали реакторную нержавеющую сталь марки 08Н18Х10 в виде тонкой ленты. Контактующую поверхность образцов определяли на основе их геометрических размеров, которая составляла 17.23 см²/г. С целью исключения вклада органических загрязнений на поверхности в процесс накопления H₂ образцы предварительно очищались органическими растворителями - этиловым спиртом, ацетоном, а затем промывались дистиллированной водой. Эту операцию повторяли 3 раза, после чего

образцы высушивали при температуре T=300-320К в среде инертного газа. Высушивание продолжали с одновременной откачкой среды. После чего образцы в кварцевых ампулах подвергали термовакуумной обработке сначала при T=373 К, затем при T=673 К, P \approx 10⁻³ мм.рт.ст. Наполнение ампул водой и запаивание производилось на вакуумно-адсорбционной установке. Плотность паров воды в ампулах составляла $\rho_{H_2O} = 5$ мг/см³. В интервале температур больше 673÷873К в объеме ампул давление паров воды составляло P \sim 10-15 атм.

Известно, что одним из путей повышения стойкости фосфорсодержащих нержавеющих сталей (ф.с.н.с.) к воздействию ионизирующих излучений и химической пассивации поверхности

является создание на поверхности металлов тонкой оксидной пленки. С этой целью обычно ф.с.н.с. подвергаются предварительной термообработке при определенных условиях. В результате этих процессов на поверхности образуется оксидная пленка, которая предотвращает дальнейшее окисление металла. Однако опыт эксплуатации этих материалов в реальных условиях ядерных реакторов показывает, что оксидная пленка при высоких температурах ($T \geq 973$ К), является неоднородной и нестабильной в жестких режимах работы. Поэтому представляет большой научный и практический интерес разработка новых способов нанесения защитной оксидной пленки на поверхность ф.с.н.с. материалов. С этой целью нами исследован процесс радиационно-окислительной обработки ф.с.н.с. в контакте с перекисью водорода. Повышения стойкости ф.с.н.с. к воздействию температуры, ионизирующих излучений и активных продуктов радиолитических разложений теплоносителя добиваются путем понижения температуры предварительной обработки, создания окислительных

продуктов в приповерхностном слое путем радиолитического разложения перекиси водорода.

Температура при проведении экспериментов поддерживалась с точностью ± 1 С. Радиационные и радиационно-термические процессы проводились на изотопном источнике γ -квантов ^{60}Co . Дозиметрия источника производилась ферросульфатным химическим дозиметром. Перерасчет дозы в исследуемой системе производили сравнением электронных плотностей [19].

Газовые продукты процессов переводили в специальные градуированные объемы и анализировали методом газовой хроматографии («Газохром-3101»). При радиолитическом процессе при $T=300\text{K}$ в составе газовых продуктов кроме H_2 наблюдается также O_2 , а при терморрадиационном процессе наблюдается только H_2 .

С целью выявления влияния металлических материалов (сплавов) на радиолитическое разложение воды, исследована кинетика накопления молекулярного водорода при радиолитическом разложении воды и системы вода + ф.с.н.с при $T=300\text{K}$ при различных содержаниях фосфора (рис.1).

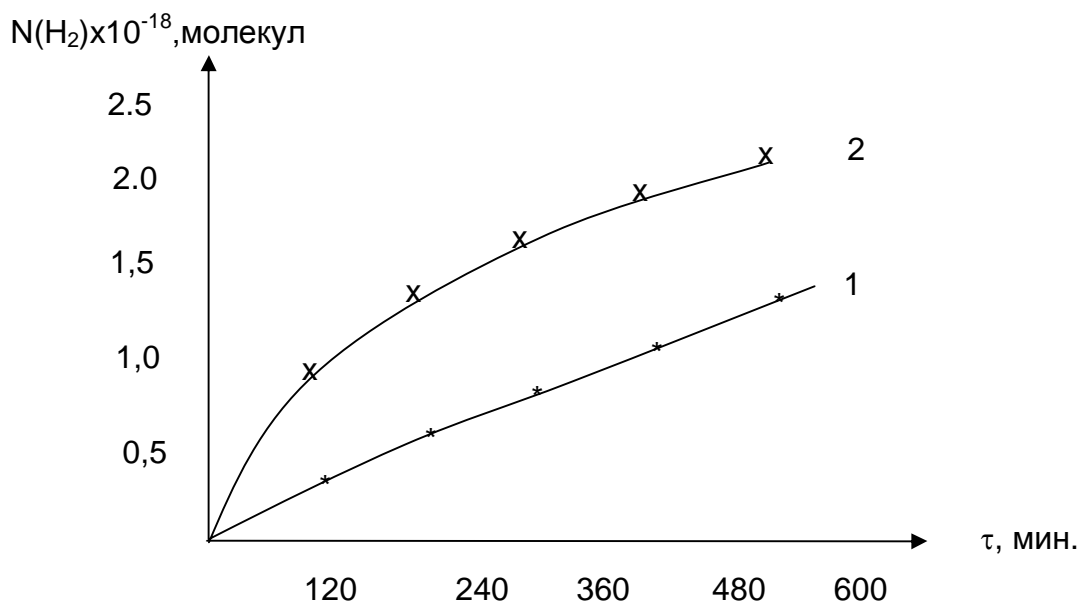


Рис.1. Кинетические кривые накопления молекулярного водорода при гетерогенных процессах в контакте фосфорсодержащей нержавеющей стали с водой при $T = 300\text{K}$, $D=0.54$ Гр/с и $\rho = 5$ мг/см³.
1 – 12% ; 2 - 9% Р.

По наклону кривой в ее начальной линейной области определены скорость образования и радиационно-химический выход молекулярного водорода $G(H_2)$. $G(H_2)$ при этом составлял 0.67 молекул/100 эВ. Наблюдаемый прирост значений $G(H_2)$ при радиоллизе воды в присутствии фосфорсодержащей нержавеющей стали по сравнению с выходом радиолиза чистой воды может быть объяснен вкладом эмитированных из металла при воздействии γ -квантов δ -электронов и образованием на поверхности стали активных центров разложения воды.

В условиях работы ядерных реакторов конструкционные материалы (металлический Zr, Zr+1%Nb, ZrO₂, различные марки нержавеющей стали) подвергаются одновременному воздействию температуры и радиации в контакте с теплоносителем. Поэтому с целью выявления закономерностей влияния температуры на радиационно-гетерогенные процессы в системе ф.н.с + вода проведены исследования накопления молекулярного водорода и окисления металла при различных температурах (рис.2-5). На основе зависимостей $G(H_2) = f(\tau)$ определены значения $G(H_2)$ в области температур $T=300 \div 673\text{K}$. $G(H_2)$ при $T = 673\text{K}$ равно 23.2 молекул/100эВ.

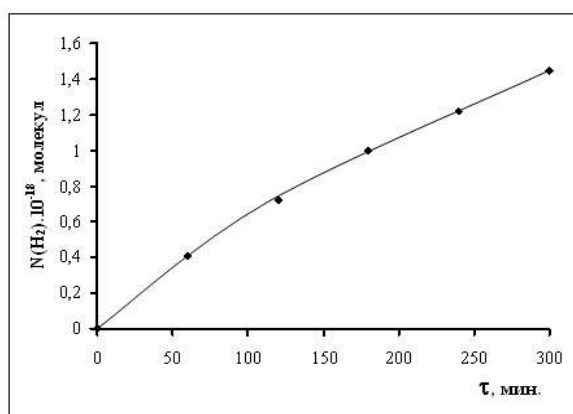


Рис.2. Кинетическая кривая накопления молекулярного водорода при радиационно-термическом процессе разложения воды в присутствии фосфорсодержащей нержавеющей стали при $T = 373\text{K}$, $D = 0.54 \text{ Гр/С}$, $\rho = 5 \text{ мГ/см}^3$.

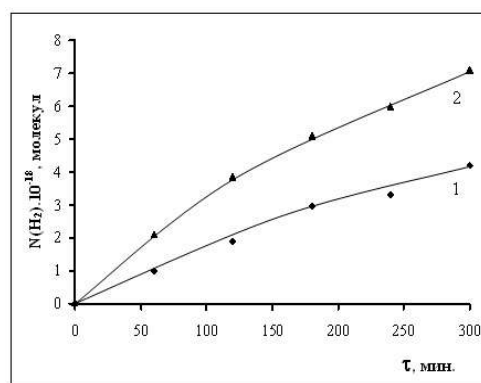


Рис.3. Кинетические кривые накопления молекулярного водорода при термическом (1) и радиационно-термическом (2) разложении воды в присутствии фосфорсодержащей нержавеющей стали при $T = 473\text{K}$, $D = 0.54 \text{ Гр/с}$, $\rho = 5 \text{ мГ/см}^3$.

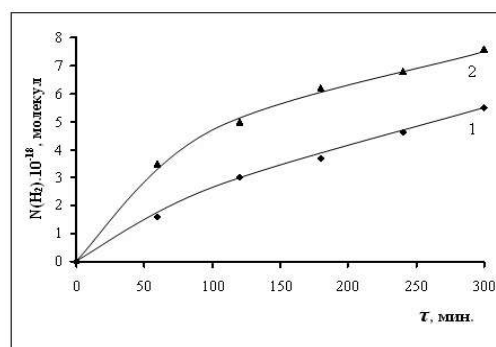


Рис.4. Кинетические кривые накопления молекулярного водорода при термическом (1) и радиационно-термическом (2) разложении воды в присутствии фосфорсодержащей нержавеющей стали при $T = 573\text{K}$, $D = 0.54 \text{ Гр/с}$, $\rho = 5 \text{ мГ/см}^3$.

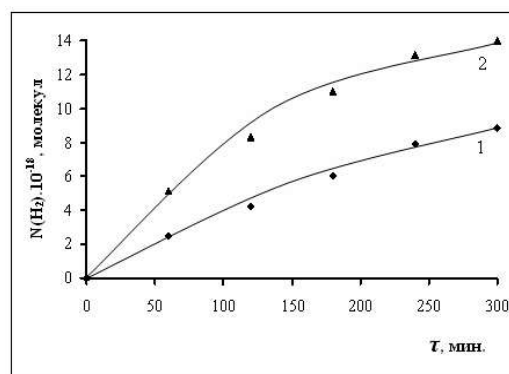
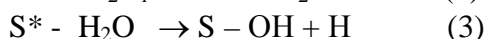
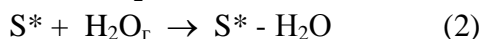


Рис.5. Кинетические кривые накопления молекулярного водорода при термическом (1) и радиационно-термическом (2) разложении воды в присутствии фосфорсодержащей нержавеющей стали при $T = 673\text{K}$, $D = 0.54 \text{ Гр/с}$, $\rho = 5 \text{ мГ/см}^3$.

Схематически радиационно-термические процессы разложения воды в контакте с металлическими поверхностями можно представить следующим образом. В результате радиационных и термических процессов на поверхности образуются активные центры (S^*):



На образующихся активных центрах происходит адсорбция молекул воды с образованием комплексов ($S^* - H_2O$), которые в дальнейшем диссоциируют с образованием H_2 :



Образование активных центров (1) при радиационных и термических процессах по сравнению со стадиями (2) и (3) является быстрым процессом, и в первом приближении можно считать, что в начале адсорбции наступает стационарное состояние в процессе генерации активных центров.

При воздействии γ -квантов на систему ф.с.н.с.+вода образуются положительные заряженные ионы (частицы), вторичное электронное излучение и активные состояния поверхности. Среди этих частиц относительно высокоэнергетическими являются $e_{вт}$ и S^* . Именно вторичное электронное излучение в приповерхностном слое создает область высокой дозы и в этой области молекулам воды передается дополнительная энергия. Определенная часть S^* находится в относительно высоком энергетическом состоянии, и их энергия может передаваться адсорбированным молекулам воды. Вклад

этих процессов приводит к повышению выхода молекулярного водорода при радиоллизе воды в присутствии фосфорсодержащей нержавеющей стали при $T = 673K$.

На рисунке 6 приведена зависимость радиационно-химического выхода молекулярного водорода $G(H_2)$ от температуры. Как видно из рисунка, значение радиационно-химического выхода H_2 в области температур 300-673 К растет и при $T=673 K$ соответствует $G(H_2) = 23.2$ молекул/100 эВ.

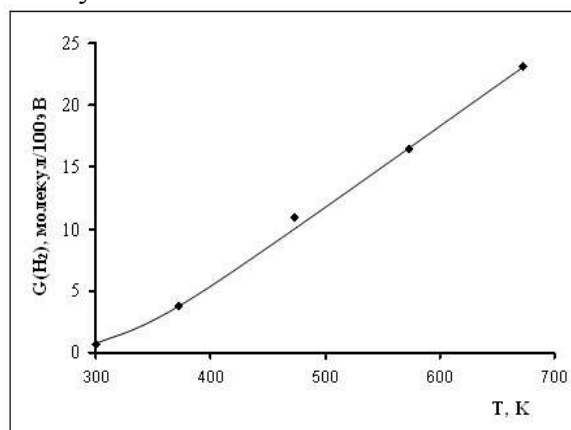


Рис.6. Зависимость радиационно-химического выхода молекулярного водорода $G(H_2)$ от температуры при $D = 0.54$ Гр/с и $\rho = 5$ мг/см³

Таким образом, при радиоллизе воды в контакте с радиационно-окислительно обработанной фосфорсодержащей нержавеющей сталью с повышением температуры увеличивается радиационно-химический выход молекулярного водорода, значение которого при 673 К составляет 23.2 молекул/100 эВ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Герасимов В.В. Коррозия реакторных материалов М.: Атомиздат. 1980. 253с.
2. Alexan Z. Radiolysis corrosion processes in reactors. // STU Cer. Fiz. 1970.V.22(9). p.1005.
3. Agayev T.N., Gasimova U.M., Velibekova G.Z. Radiation-induced changes in stainless steel at long irradiation. // J. High Temperature Corrosion. 2007. №3. P. 311-314.
4. Garibov A.A., Agayev T.N., Velibekova G.Z. et al. The Influence of Preliminary Radiation treatment on the radio-catalytical Activity of Zirconium Surface. //The third Eurasian conference Nuclear science and its application Tashkent, Uzbekistan 5-8 october. 2004. p.289.
5. Гарибов А.А., Агаев Т.Н., Алиев А.Г. Влияние предварительной радиационно-окислительной обработки циркония на его

радиационно-каталитическую активность в процессах радиолитиза воды. //Азерб.хим. журнал. 2005. №4. С. 178-181.

6. Garibov A.A., Agayev T.N., Velibekova G.Z., Gasumova U.M. The influence of radiation on stainless steel X16H6MГЮ. The fourth Eurasian conference on nuclear science and its application. 2006. Baku.

7. Гарибов А.А., Агаев Т.Н., Велибекова Г.З., Касумова У.М. Влияние излучения на кинетику коррозии нержавеющей стали в морской воде. // Материалы 6-й международной конференция «Ядерная и Радиационная Физика», 4-7 июня, 2007, Алматы. Казахстан. С. 213-214.

8. Агаев Т.Н., Касумова У.М. Влияние гамма-излучения на коррозию нержавеющей стали в воде. XVIII Менделеевский Съезд по общей и прикладной химии. 23-28 сентября. 2007. Москва. С. 379.

9. Агаев Т.Н. Эффект воздействия радиации на предварительно радиационно-окислительно обработанную нержавеющую сталь. // Металловедение и термическая обработка металлов. Москва. № 1. 2009. С.49-52.

10. Агаев Т.Н. Вклад радиационно-гетерогенных процессов в водородную безопасность водоохлаждаемых ядерных реакторов. //Вопросы Атомной Науки и Техники. Серия: «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение». 2009. №4. С.202-205.

11. Christensen H.C. Effects of water radiolysis on corrosion in nuclear reactors. //

Radiat. Phys. Chem., 1981. v.18 (1-2). p.147-158.

12. Нечаев А.Ф., Петрик Н.Г., Седов В.М., Сергеева Т.Б. Радиационная коррозия конструкционных материалов ядерных энергетических установок. М.: ЦНИИ атоминформ. 1988. 54с.

13. Кабакчи С.А., Будаев М.А., Ковалевич О.М. Образование водорода в терморационных процессах при гипотетических авариях с потерей теплоносителя на АЭС с реакторами ВВЭР. // Химия высоких энергий. 1988. т.22.№4.С. 295-300.

15. Седов В.М., Нечаев А.Ф., Петрик Н.Г., Сергеева Т.Б. Радиационная химия теплоносителей ядерных энергетических установок. Л.: ЛТИ им. Ленсовета. 1986. 62с.

16. Кульский А.А., Страхов Э.В., Волошинова А.М., Ближнюкова В.А. Вода в атомной энергетике. Киев: «Наукова Думка». 1983. 43с.

17. Jshigure L., Eujita N., Tamura T. et al. Effects of gamma-radiation on the release of corrosion products from carbon steel and stainless steel in high temperature water. // Nucl. Technol., 1980. V.50. p. 169-177.

18. Гарибов А.А., Агаев Т.Н., Касумова У.М. Влияние мощности дозы излучения на процессы радиолитиза воды в контакте с нержавеющей сталью. // Естественные и технические науки. 2012. №4. С.317-323.

19. Пикаев А.К. Дозиметрия радиационной химии. М.: «Наука». 1975. 120с.

TƏRKİBİNDƏ FOSFOR OLAN 08H18X10 MARKALI PASLANMAYAN POLADIN SU İLƏ TƏMASINDA GEDƏN RADİASİYA-HETEROGEN PROSESLƏR

T.N.Ağayev, A.A.Qəribov, M.Y.Haşemi, G.T.İmanova

Müxtəlif temperaturalarda əvvəlcədən radiasyon-oksidləşdirici üsulla işlənmiş, tərkibində fosfor olan paslanmayan poladın su ilə təması zamanı baş verən radiasyon-katalitik proseslərin qanunauyğunluqları tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, molekulyar hidrogenin radiasion-kimyəvi çıxımı temperaturdan asılıdır və 673 K 23.2 molekul/100eV təşkil edir.

Açar sözlər: paslanmayan polad, suyun radiolizi.

**RADIATION-HETEREGENEOUS PROCESSES IN TERMS OF CONTACT BETWEEN
PHOSPHOUS-CONTAINING 08H18X10 GRADE STAINLESS STEEL AND WATER**

T.N.Agayev, A.A.Garibov, M.Y.Hasemi, G.T.İmanova

Regularities of radiation-catalytic processes proceeding in contact between preliminarily radiation-oxidative treated phosphorus-containing stainless steel and water at different temperatures have examined. It has been established that as temperature rises there rises radiation-chemical output of molecular hydrogen with values comprising 23.2 molecules/100 eV at 673 K..

Keywords: *phosphorus-containing stainless steel, water radiolysis.*

Поступила в редакцию 10.12.2012.