

УДК 669.295:539.143

**ВЛИЯНИЕ γ -ОБЛУЧЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА КОРРОЗИОННОЕ
ОКИСЛЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЦИРКОНИЯ****Т.Н. Агаев, А.Г. Алиев, И.А. Фарадж-заде***Институт Радиационных Проблем**Национальной АН Азербайджана**AZ 1143, Баку, ул. Ф.Агаева, 9; e-mail: agayevteymur@rambler.ru*

Исследованы закономерности и особенности кинетики коррозии металлического циркония при термических и радиационно-термических процессах. Определены значения скорости коррозии циркония от времени облучения.

Ключевые слова: радиолиз, гамма излучение, цирконий, скорость коррозии, кинетика коррозии.

ВВЕДЕНИЕ

Цирконий и его сплавы являются основными конструкционными материалами, применяемыми в атомной промышленности для изготовления тепловыделяющих элементов атомных реакторов. Условия их эксплуатации очень напряженные: высокая температура, наличие окислительной среды (перегретый водяной пар) и относительно высокие давления на фоне интенсивного радиационного воздействия [1-6]. Образование продуктов коррозии осуществляется в результате протекания ряда последовательных и параллельных реакций. Процесс окисления металлического циркония протекает в несколько стадий:

- ионизация металла и переход его в форме ионов и электронов в слой оксида;
- перемещение ионов металла Zr^{n+} и электронов в слое оксида;
- перенос кислорода из газового потока к поверхности оксида;
- адсорбция кислорода на поверхности металла;
- превращение адсорбированного кислорода в ион-радикал O^{2-} .

В процессе образования защитных пленок участвуют частицы Zr^{n+} , O^{2-} и электроны. Электрически заряженные частицы и электроны перемещаются в кристаллической решетке продуктов коррозии. Зона роста пленки связана со скоростью движения частиц. Если

превалирует скорость диффузии ионов или атомов металла, то образование оксида происходит на внешней поверхности пленки. Наоборот, если сквозь пленку диффундирует главным образом кислород, то зоной роста пленки будет граница между пленкой и металлом. В большинстве случаев скорости диффузии частиц соизмеримы и тогда зона роста находится внутри пленки [7-8]. Принято считать, что в большинстве случаев основным направлением диффузии является движение атомов или ионов металла через пленку, которые образовались в результате радиационно-окислительной обработки в среде H_2O_2 и в меньшей степени диффузии кислорода в обратном направлении. Оксидные и солевые пленки на металлах имеют ионную кристаллическую структуру. Они обладают, как правило, ионной, а в некоторых случаях и электронной проводимостью [9].

Кроме того, цирконий довольно активный металл. Он вступает в реакцию как с кислородом, так и с водяным паром, углекислым газом и даже с водородом и углеводородами. Тем не менее, применению циркония в качестве ядерного материала для реакторов способствовало его свойство образовывать на поверхности прочные и химически устойчивые оксидные пленки, защищающие его от коррозии.

Целью данной работы является изучение коррозионного поведения циркония при радиационно-обработке в

среде перекиси водорода под действием гамма-излучения при $T=300\text{K}$ [10-12].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Исследования проводили в статистических условиях в специальных кварцевых ампулах объемом $V=1.0\text{ см}^3$. В качестве объекта исследования брали реакторный металлический цирконий в виде тонкой ленты. Контактную поверхность образцов определяли на основе их геометрических размеров и она составляла $9.3 \cdot 10^{-4}\text{ м}^2/\text{г}$. С целью исключения вклада органических загрязнений поверхности в процесс накопления молекулярного водорода, образцы предварительно очищали органическими растворителями - этиловым спиртом, ацетоном, а затем промывали дистиллированной водой. Затем образцы высушивали при $300 \div 200\text{K}$ в среде инертного газа - аргона. Высушенные образцы взвешивали с точностью $\pm 5 \cdot 10^{-5}\text{ г}$ и помещали в кварцевые ампулы. Необходимое количество воды вводили в ампулы с образцами путем конденсации паров воды из градуированного объема вакуумно-адсорбционной установки в исследуемом интервале значений плотности паров воды, которая составляет $\pm 5\%$. Ампулы с образцами вакуумировали до $P=10^{-3}\text{Pa}$ при 300 K . После этого в них вводился пероксид водорода ($C_{H_2O_2}=9\text{ моль/л}$) до полного покрытия им образцов. Ампулы соединялись со специальным газометром.

Образцы подвергались предварительному радиационному воздействию гамма-лучей ($D=0.50\text{ Гр/с}$) при различных временах, затем высушивались и взвешивались. После

взвешивания их переводили в специальные ампулы для испытания радиационно-каталитической активности в процессах радиолитического разложения воды. Необходимое количество воды вводили в ампулы с образцами путем конденсации паров из градуированного объема вакуумно-адсорбционной установки. Точность введения воды в ампулы с образцами из вакуумно-адсорбционной установки в исследуемом интервале значений плотности паров воды составляет 5% . Температура при проведении экспериментов поддерживалась с точностью до $\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$. Радиационные и радиационно-термические процессы проводили на изотопном источнике γ -излучения ^{60}Co . Дозиметрия источника проводилась химическими дозиметрами - ферросульфатным, циклогексановым и метановым. Перерасчет значения поглощенной дозы облучения в исследуемых системах производился сравнением электронных плотностей [13].

Окончательную обработку результатов проводили по известным методикам определения среднего арифметического значения, оценке скорости коррозии [11, 14]. Среднюю скорость коррозии вычисляли по формуле:

$$V_{кор} = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau}, \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$$

где Δm - потеря массы образцов, см^2 ;
 S - площадь поверхности образцов, см^2 ;
 τ - продолжительность облучения, ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термические и радиационно-термические процессы в контакте металлических конструкционных материалов с водой сопровождаются

накоплением молекулярного водорода и окислением поверхности металла. Поэтому исследована кинетика изменения массы окисления металлического циркония при

термических и радиационно-термических процессах в контакте с водой в интервале температур $T=473\div 673\text{K}$. На рис.1 приведены типичные формы наблюдаемых кинетических кривых окисления циркония в исследованном интервале температур. Как видно из рис.1, на кинетических кривых можно выделить две области: I (от

$120\div 240\text{мин}$) – область окисления металла с образованием защитного оксидного слоя на поверхности металлического циркония; II – область насыщения металлического циркония, т.е. завершение образования защитного оксидного слоя на поверхности металлического циркония.

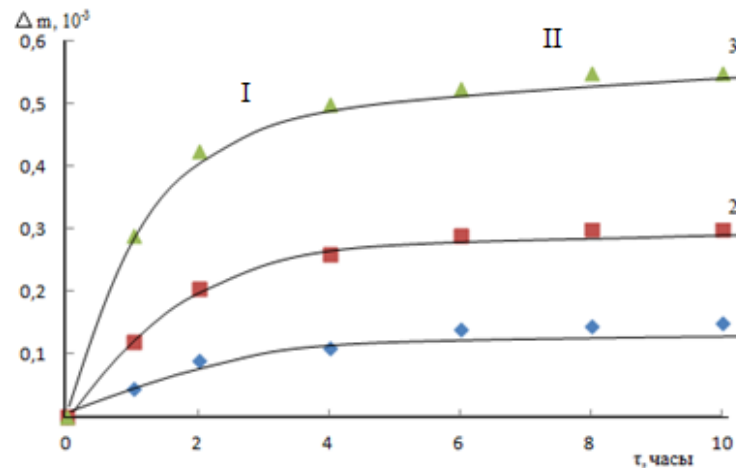


Рис.1. Кинетические кривые окисления металлического циркония при термических и радиационно-термических процессах в контакте с водой:

- 1- $T=473\text{K}$ -радиационный;
- 2- $T=673\text{K}$ -термический;
- 3- $T=673\text{K}$ - радиационно-термический

Исследовано влияние температуры на скорость процесса образования защитной оксидной фазы на поверхности металлического циркония (рис.2). На основе температурной зависимости определены значения энергии активации для радиационно-термических процессов $30\text{-}35\text{ кДж/моль}$ и термических процессов $E_a=58\text{-}65\text{ кДж/моль}$.

Эффект радиации в радиационном процессе зависит от поглощенной дозы излучения. С целью выявления закономерностей влияния поглощенной дозы излучения на радиационный процесс

окисления металлического циркония, исследована кинетика коррозии металлического циркония при $T=300\text{K}$ в среде H_2O_2 при различных временах облучения ($\tau=50\div 500$ часов) [5]. Как видно из рис.3, скорость коррозии при увеличении дозы облучения уменьшается при радиационном процессе. По-видимому, это связано с тем, что при коррозии на поверхности металлического циркония образуется оксидный слой, который затрудняет доступ кислорода к поверхности [10].

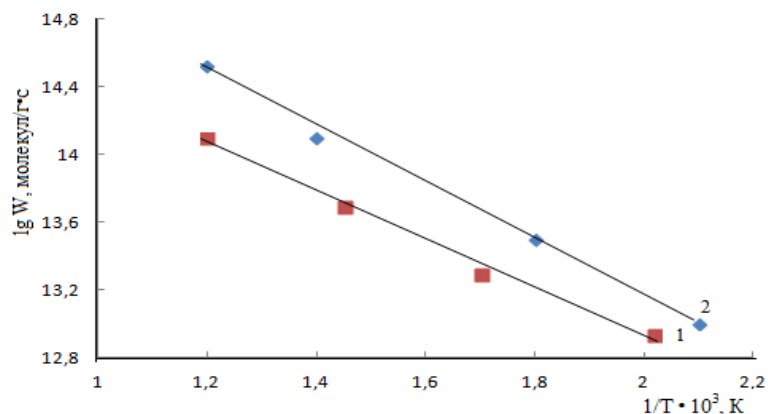


Рис.2. Зависимости скорости окисления металлического циркония при термическом (1) и радиационно-термическом (2) разложении воды в присутствии металлического циркония $\lg W=f(1/T)$

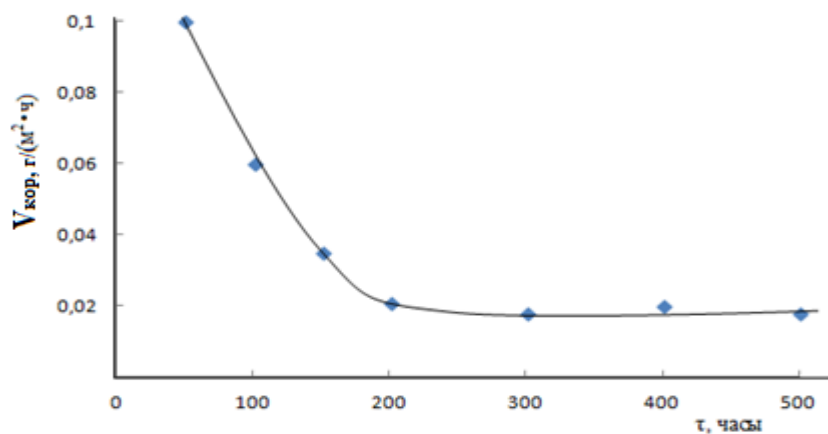


Рис.3. Зависимость скорости коррозии металлического циркония от предварительного радиационно-окислительного времени облучения в среде H_2O_2 при $T=300K$, $D=0,50$ Гр/с.

В результате скорость коррозии постепенно уменьшается и достигает постоянных значений примерно спустя 200-250 часов. Таким образом, на основе полученных результатов можно сделать вывод о том, что при увеличении времени радиационно-окислительной обработки может происходить окисление исходного

состояния металлического циркония в результате радиационно-гетерогенных процессов в контакте с H_2O_2 . В результате этого на поверхности металлического циркония при взаимодействии его с H_2O_2 , образуется оксидная пленка, которая защищает его от коррозии [15].

ЛИТЕРАТУРА

1. Коррозия./ Под ред. Л.Л. Шрайдера. М.: Металлургия.1981. с.74-162.
2. Гринева С.Н. Определение скорости коррозии металлов и сплавов объемным методом. Санкт-Петербург. 2004, с.27.
3. 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.
4. Агаев Т.Н., Алиев А.Г., Велибекова Г.З. Радиационно-термические процессы в контакте металлического циркония с водой. // *Kimya Problemleri*. 2008, №4, с. 646-650. Баку.
 5. Аверин С.А., Парфенов Б.Г., Герасимов В.В., Венедиктова Г.И. Коррозия циркония и его сплавов. М.: «Атомиздат», 1967, 257 с.
 6. Блейзер Р.У., Оуэнс Дж.Дж. Коррозия в воде высокой чистоты. М.: Изд-во иностр. лит., 1988, с. 63.
 7. Войтович Р.Ф. Окисление циркония и его сплавов. Киев: «Наукова думка», 1989, 288с.
 8. Кирсанов В.В., Суворов А.Л., Трушин Ю.В. Процессы радиационного дефектообразования в металлах. М.: «Энергоатомиздат», 1985, 144 с.
 9. Бирск Н., Майер Дж. Введение в высокотемпературное окисление металлов. М.: Металлургия, 1987, с.138.
 10. Бялобжеский А.В. Радиационная коррозия. М.: Наука, 1967, с.216.
 11. Герасимов В.В. Коррозия реакторных материалов. М.: Атомиздат, 1980, 152с
 12. Дуглас Д. Металловедение циркония. Пер. с англ. М.: 1975, 378с.
 13. Пикаев А.К. Дозиметрия в радиационной химии. М.: Наука. 1995.С.11.
 14. Герасимов В.В. Коррозия и облучение. М.: Госатомиздат, 1963, 268с.
 15. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии. М.: «Физматлит», 2006, 371с.

REFERENCES

1. Corrosion / Ed. L.L. Shreider. Moscow, 1981, pp.74-162.
2. Grineva S.N. Determination of metal corrosion and alloys rates by volumetric method. Sankt-Peterburg. 2004, p. 27.
3. Агаев Т.Н. Contribution of radiation-heterogeneous processes to the hydrogen safety of water-cooled nuclear reactor. *Questions of Atomic Science and Technology. Series: Physics of Radiation Effects and Radiation Materials Science*. 2009, no. 4, pp. 202-205. (In Ukraine).
4. Агаев Т.Н., Алиев А.Г., Велибекова Г.З. Radiation-thermal processes in contact of metal zirconium with water. *Kimya Problemleri – Chemical Problems*. 2008, no. 4, pp.646-650. (In Azerbaijan).
5. Averin S.A., Parfenov 5. B.G., Gerasimov V.V., Venediktova G.I. Corrosion of zirconium and its alloys. Moscow: Atomizdat Publ., 1967, 257 с.
6. Blejzer R.U., OujensDzh.Dzh. Corrosion of high purity water. Moscow, 1988, p.63.
7. Voitovich R.F. Oxidation of zirconium and its alloys. Kiev: Naukova Dumka Publ., 1989, 288 p.
8. Kirsanov V.V., Suvorov A.L., Trushin Ju.V. Processes of radiation defect-formation in metals. Moscow, 1985, 144 p.
9. Birsk N., Majer Dzh. Introduction into high-temperature metal oxidation. Moscow, 1987, p.138.
10. Bjalobzheskij A.V. Radiation corrosion. Moscow: Nauka Publ., 1967, p. 216.
11. Gerasimov V.V. Corrosion of reactor materials. Moscow: Atomizdat Publ., 1980, 152 p.
12. Duglas D. Zirconium metallography. Moscow, 1975, 378 p.
13. Pikayev A.K. Dosimetry in radiation chemistry. Moscow: Nauka Publ., 1995, p.11.
14. Gerasimov V.V. Corrosion and irradiation. Moscow, 1963, 268 p.
15. Semenova I.V., Florianovich G.M., Horoshilov A.V. Corrosion and prevention. Moscow, 2006, 371 p.

**THE INFLUENCE OF γ -RADIATION AND TEMPERATURE ON CORROSION
OXIDATION OF Zr METAL**

T.N. Agayev, A.Q. Aliyev, I.A. Faraj-zadeh

Institute of Radiation Problems

31A H.Javid aven., AZ 1143, Baku, Azerbaijan, e-mail: agayevteymur@rambler.ru

Received 15.06.2017.

Regularities and features of the kinetics of corrosion of metal zirconium under thermic and radiation-thermic processes have been studied. Values of zirconium corrosion rate upon irradiation time have been established.

Keywords: radiolysis, gamma-radiation, zirconium, corrosion rate, corrosion kinetics

**γ -ŞÜALANMA VƏ TEMPERATURUN METALLİK SİRKONIUMUN KORROZIYA
OKSİDLƏŞMƏSİNƏ TƏSİRİ**

T.N. Ağayev, A.Q. Əliyev, İ.A. Fərəc-zadə

AMEA-nın Radiasiya Problemləri İnstitutu

AZ 1143, Bakı, F.Ağayev küç.,9; e-mail: agayevteymur@rambler.ru

Metallik sirkoniumun termiki və radiasiya termiki proseslərdə korroziya davamlılığının qanuna uyğunluqları və xüsusiyyətləri tədqiq edilmişdir. Şüalanma müddətindən aslı olaraq korroziya sürəti təyin olunmuşdur.

Açar sözlər: radioliz, sirkonium, korroziya sürəti, γ -şüalanma

Поступила в редакцию 15.06.2017.