

ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИАЦИОННОГО ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ В СИСТЕМЕ АЛЮМИНИЙ-ВОДА МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Н.Н. Гаджиева, А.Н. Римиханова, А.А. Гарибов, Ш.С. Исмаилов
Институт радиационных проблем НАН Азербайджана,
AZ 1143, г. Баку, ул.Ф. Агаева, 9; тел. (+99412)439-34-13; E-mail: nushaba6@mail.ru

Методом электропроводности с учетом данных ИК-спектроскопии изучен процесс окисления алюминия в системе Al-H₂O под действием γ -облучения при комнатной температуре. На основе наблюдаемых особенностей кинетической закономерности радиационного окисления алюминия по логарифмической дозовой зависимости удельного сопротивления Al выявлена трехстадийность протекания процесса окисления в области поглощенной дозы (0.5...150)·10³ Гр. Показано, что переход от первой стадии к третьей сопровождается уменьшением электропроводности алюминия на 5 порядков и увеличением толщины оксидного слоя почти на порядок. Дискриминированы стадии окисления алюминия, установлены их дозовые границы и рассмотрены участие и роль поверхностных релаксирующих промежуточно-активных частиц в динамике изменений процесса окисления. Обсужден возможный механизм радиационного окисления алюминия в системе Al-H₂O.

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, алюминий и его сплавы широко применяются в ядерных реакторах в качестве реакторных материалов [1-3]. Изучение процесса радиационного окисления при контакте этих материалов с теплоносителем – водой – представляет особый интерес для понимания механизма процессов пассивации и имеет принципиальное значение при решении проблем коррозии в радиационном материаловедении [1-4]. В связи с этим представлялось целесообразным провести комплексное изучение процесса окисления алюминия в системе алюминий-вода при радиационном воздействии с привлечением современных физических методов: отражательно-абсорбционной ИК-спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, радиотермолюминесценции и др. [4-8]. Настоящая работа является продолжением цикла этих исследований и посвящена изучению особенностей кинетических закономерностей радиационного окисления алюминия с водой при комнатной температуре и определения при этом роли релаксирующих промежуточно-активных частиц разложения воды в системе Al-H₂O под действием γ -излучения. С этой целью нами были выбраны два метода исследования: метод детектирования, основанный на измерении электропроводности металла, позволяющий контролировать поведение хемосорбированных частиц по изучению его электрофизических свойств, и ИК-спектроскопический метод зондирования, позволяющий одновременно проследить формирование оксидного слоя и образование адсорбционно-активных поверхностных функциональных групп [9-11].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали пластинки алюминия, полученные путем прессования гранул Al марки АД-00 и имеющие гладкую по-

лированную поверхность с коэффициентом отражения $R=0.85$ в среднем ИК-диапазоне длин волн $\lambda = 15...2.2$ мкм [6]. Подготовлены двадцать образцов с одинаковыми значениями R для проведения параллельных экспериментов по изучению электропроводности и ИК-спектров отражения алюминиевых пластинок до и после радиационного окисления в системе алюминий-вода при комнатной температуре. Образцы предварительно очищали этиловым спиртом, промывали дистиллированной водой и высушивали при комнатной температуре в среде инертного аргона (Ar). Затем поверхность откачивали до 10⁻⁶ Па при 673 К в течение 6 ч. В качестве адсорбата использовали ненасыщенные пары дистиллированной воды, из которой удалялись посторонние газы многократным вымораживанием их в ловушке с жидким азотом с последующей откачкой. Адсорбцию H₂O проводили при комнатной температуре по методике [8].

Радиационное окисление в гетеросистеме Al-H₂O проводилось под действием γ -квантов ⁶⁰Co мощностью дозы $dD/dt=1.03$ Гр/с при комнатной температуре ($T=300$ К). При этом поглощенная доза составляла $D=(0.5...150) \cdot 10^3$ Гр.

ИК-спектры отражения при падении линейно-поляризованного излучения на образец под углом, близким к скользящему, измеряли на спектрофотометре "Specord 71IR" в диапазоне 2000...650 см⁻¹ с помощью специально разработанной кварцевой ячейки с окошком из CaF₂ [6]. По данным РФЭС толщина оксидных слоев составляла 8...0.6 мкм [5].

Измерение удельного сопротивления ρ пластинок алюминия до и после радиационного окисления проводили четырехзондовым точечным контактным методом при постоянном токе и комнатной температуре [12, 13]. В расчетах использовали усредненные значения ρ , для которых учитывалось влияние геометрических размеров пластинок.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

С целью выявления кинетических закономерностей окисления поверхности алюминия в системе Al-H₂O под действием γ -радиации при комнатной температуре (T=300 K) изучена логарифмическая зависимость удельного сопротивления алюминиевых пластинок ρ от поглощенной дозы γ -облучения (D) в координатах $\lg \rho \sim f(\lg D)$, которая приведена на рис. 1.

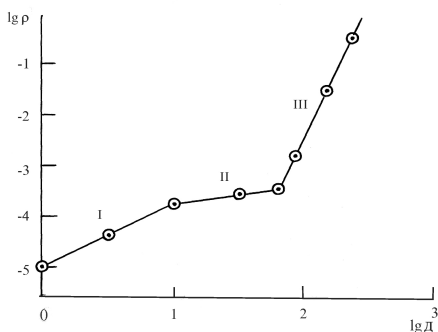


Рис. 1. Логарифмическая зависимость удельного сопротивления алюминия от поглощенной дозы γ -облучения в системе Al-H₂O при радиационном окислении (T=300 K, dD/dt=1.03 Гр/с)

Как видно из рисунка, кинетическая кривая характеризуется наличием трех линейных областей, описываемых степенной зависимостью $\rho \sim D^n$, и указывает на трехстадийность протекания процесса окисления алюминия в рассматриваемой области поглощенной дозы $D=(0.5 \dots 150) \cdot 10^3$ Гр в гетеросистеме Al-H₂O. При этом значения показателя степени n, определяемые как тангенс угла наклона этих линий, близки к 0.5 (для поглощенной дозы $D \leq 3 \cdot 10^4$ Гр, область I), 0.15 (для поглощенной дозы $3 \cdot 10^4 < D \leq 9 \cdot 10^4$ Гр, область II) и 2.2 (для поглощенной дозы $9 \cdot 10^4 < D \leq 15 \cdot 10^4$ Гр, область III) соответственно. Причем переход от первой области к третьей сопровождается увеличением удельного сопротивления (или же уменьшением электропроводности) пластинок алюминия на ~5 порядков.

Наблюдаемая особенность кинетической кривой радиационного окисления алюминия, по-видимому, связана с образованием тонкого оксидного слоя с толщиной ~8...12 нм (атомы кислорода хемосорбируются на поверхности металла, стадия I), хемосорбционного подслоя – слоя растворенного кислорода (стадия II, где тангенциальной подвижностью кислорода можно пренебречь; тонкий оксидный слой в подповерхностной области сильно затрудняет и внедрение атомов кислорода в объем, и выход новых атомов алюминия к поверхности; в результате граница металл-оксид полностью экранируется, и толщина этого слоя изменяется незначительно, составляя ~15...20 нм), а также формированием сплошного собственного оксидного слоя в результате внедрения атомов кислорода и миграции кислородных дырочных центров в объем либо с дефектной поверхности, либо из внутренних ловушек по границам зерен (толщина оксидного слоя увели-

чивается почти на порядок и достигает значения 0.6 мкм, III стадия).

Следует отметить, что трехстадийность протекания процесса радиационного окисления алюминия в контакте с водой в рассматриваемой области поглощенной дозы $D \sim (0.5 \dots 150) \cdot 10^3$ Гр обнаружена также при изучении кинетики окисления по дозовой зависимости интенсивности кривой термовысвечивания хемосорбированного кислорода при температуре 170 K с помощью метода радиотермолюминесценции (РТЛ) [7]. При этом выявлена радиационно-хемосорбционная пассивация металла при значениях поглощенной дозы $4 \cdot 10^4 \leq D \leq 9 \cdot 10^4$ Гр, что соответствует второй стадии.

Предполагается, что на I и II стадиях процесса окисления на электропроводность алюминия влияет также поверхностно-хемосорбционные промежуточно-активные частицы OH⁻ и H⁺ [9, 10]. По-видимому, на второй стадии процесса окисления активированные ионы водорода (H⁺) частично мигрируют в подповерхностный слой алюминия, в результате чего образуются S-атомы [14]. Это приводит к замедлению скорости роста сопротивления в зависимости от поглощенной дозы γ -облучения. Дальнейшее увеличение поглощенной дозы облучения сопровождается ростом толщины оксидного слоя и образованием R-атомов [14], а это, в свою очередь, вызывает сильный рост сопротивления алюминия. Конкуренция образования S- и R-атомов обуславливает разное проявление зависимости сопротивления алюминия от поглощенной дозы γ -облучения на разных стадиях исследуемого процесса окисления.

Измерения ИК-спектров поглощения системы Al-H₂O, подвергнутой воздействию γ -радиации, подтвердили данные, полученные методом электропроводности. Анализ ИК-спектров в области 2000...650 см⁻¹ показал наличие образования поверхностных гидридов Al-H (полосы с максимумами при 1920, 1830 и 1760 см⁻¹), гидроксидов Al-OH (полосы с максимумами при 1070 и 945 см⁻¹), алюминия и тонкого оксидного слоя (полоса при 1010 см⁻¹) (рис. 2).

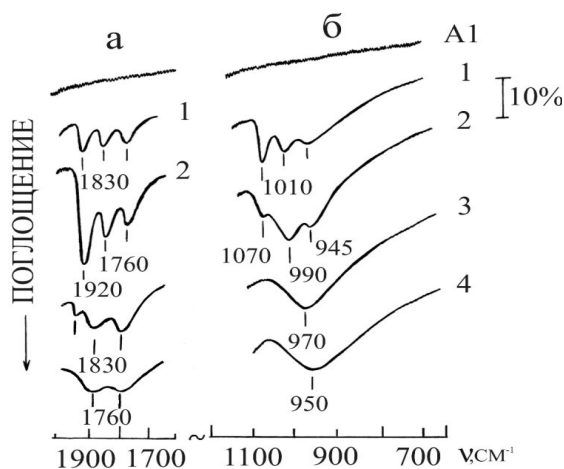


Рис. 2. Изменение ИК-спектров полос поглощения поверхностных гидридов, гидроксидов алюминия и

валентного колебания связи Al-O в зависимости от времени контакта алюминия с водой при радиационном окислении Al: $\tau=30$ мин (1); 3 ч (2); 10 ч (3) и 40 ч (4) ($T=300$ K, $dD/dt=1.03$ Гр/с)

На основе изучения изменений полос поглощения гидридных, гидроксидных групп и валентного колебания связи Al-O в зависимости от поглощенной дозы (Д) в системе Al-H₂O выявлены следующие основные факты.

1. При значениях поглощенной дозы $D \leq 3 \cdot 10^4$ Гр в спектрах проявляются полосы поверхностных гидроксидов и гидридов алюминия, интенсивности которых достигают максимальных значений при $3 \cdot 10^4 < D \leq 9 \cdot 10^4$ Гр, а при $D > 9 \cdot 10^4$ Гр происходит частичный и полный распад гидридов и гидроксидов соответственно (см. рис. 2, кр. 1-4).

2. В зависимости от значений поглощенной дозы полоса валентного колебания связи Al-O трансформируется – максимум полосы смещается от 1010 до 950 см⁻¹ и сопровождается ее уширением на ~50 см⁻¹, т.е. происходит образование и формирование оксидного слоя. Широкий размытый максимум полосы колебания Al-O характерен для аморфных и поликристаллических структур и указывает на неоднородность сравнительно толстых оксидных слоев [6].

Известно, что облучение приводит к зарождению и росту комплексов дефектов типа дислокационных петель и пор, которые являются дополнительными к существующим неоднородностям структуры металлов. Облучение также стимулирует диффузионные процессы в металлах, приводя к образованию примесных сегрегаций, сдвигу фазовых равновесий вплоть до возникновения новых фаз, которые без облучения не образуются при данных температурах. Другими словами, облучение может создавать микроструктурные неоднородности (МН) в металле [15]. Возможно, эти МН приводят к значительному неоднородному уширению полосы колебания Al-O оксидного слоя, полученного при радиационном окислении Al-O в контакте с водой.

Механизм окисления алюминия в присутствии воды под действием γ -излучения можно представить следующим образом: под действием γ -излучения на поверхности Al образуются активные состояния S* (ионы, локализованные заряды и т.д.) и из него выходит вторичное электронное излучение ($e_{вт}$):



Их взаимодействие с водой приводит к возбуждению молекул H₂O:

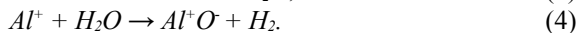
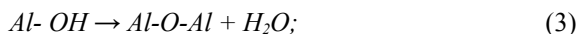


где H₂O_s^{*} – возбужденное адсорбированное состояние молекул воды.

На поверхностно-активных состояниях S* возбуждение молекул воды осуществляется через стадии комплексообразования и дальнейшей передачей энергии возбуждения комплекса к молекулам H₂O.

Затем распад возбужденных состояний молекул воды происходит по гомогенному механизму [16] и сопровождается образованием промежуточных (ОН, ОН, О, Н, Н⁺, H₂O⁺) и газообразных (H₂, O₂) продуктов разложения. Промежуточные активные частицы могут взаимодействовать с поверхностно-активными состояниями Al и образовывать гидриды Al-H и гидроксиды Al-OH алюминия [6].

Образование поверхностных дырочных центров (кислородных дырок) происходит по схеме:



Образовавшиеся по формуле (4) дырочные центры мигрируют в объем и взаимодействуют с объемными атомами алюминия. Наличие кислорода при радиационном окислении ускоряет процесс окисления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные нами данные не выходят за рамки существующих представлений о процессе низкотемпературного окисления и подтверждают возможность применения методов электропроводности и ИК-спектроскопии при изучении процесса радиационного окисления металлов и контроля степени окисления их поверхности в контакте с водой.

Характерной особенностью кинетической кривой является наличие трех последовательных стадий окисления алюминия в системе Al-H₂O при радиационном воздействии в области поглощенной дозы (0.5...150)·10³ Гр при комнатной температуре. Показано, что переход от первой стадии к третьей сопровождается образованием тонкого оксидного слоя, пассивного хемосорбционного подслоя и формированием сплошного неоднородного оксидного слоя. При этом электропроводность алюминия уменьшается на ~5 порядков, а толщина оксидного слоя увеличивается почти на порядок. Проанализирована роль промежуточно-активных частиц – водород- и кислородсодержащих ионов в процессе окисления.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.В. Герасимов. *Коррозия реакторных материалов*. М.: «Атомиздат», 1980, с. 185–190.
2. С.Т. Конобеевский. *Действие облучения на материалы. Введение в радиационное материаловедение*. М.: «Атомиздат», 1967, с. 401–405.
3. В.М. Седов, А.Ф. Нечаев, И.Г. Петрик и др. *Радиационная химия теплоносителей ядерных установок. Межфазные процессы*. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1987, с. 50–58.
4. А.А. Гарибов, Г.З. Велибекова, Н.Н. Гаджиева и др. Радиационно-гетерогенные процессы в контакте алюминия с водой // *Химия высоких энергий*. 1992, т. 26, №3, с. 235–238.
5. N.N. Gadzhieva. The radiation corrosion of aluminum // *Proc. 2nd Int. Conf. on technical and Physical*

- Problems in Power engineering (TPE-2004), 6-8 september 2004. Tabriz, Iran, p. 502–504.*
6. Н.Н. Гаджиева. Окисление и накопление H_2 в системе алюминий-вода при радиационно-термическом воздействии // *Журн. прикл. спектроскопии*. 2005, т. 72, №4, с. 440–445.
 7. N.N. Gadzhieva. Radiothermoluminescence of oxide layers being created during radiation-thermal oxidation in Al- H_2O // *Abstr. 3rd Eurasian Conf. "Nuclear science and its application" 5-8 october 2004, Tashkent, Uzbekistan*, p. 276–277.
 8. Н.Н. Гаджиева. Изучение радиационно-стимулированной адсорбции и радиолитиза воды на поверхности алюминия методом ОАС // *Доклады IX Международной конференции «Физико-химические процессы в неорганических материалах» (ФХП-9) 22-25 сентября 2004, т. 1, с. 505–508.*
 9. Э.Е. Гутман, А.И. Лившиц, П.А. Мясников, И.Н. Саввин. Исследование взаимодействия атомов и молекул кислорода и водорода на поверхности окиси цинка методами электропроводности и инфракрасной спектроскопии // *Журнал физической химии*, 1981, т.65, №4, с. 995–999.
 10. Н.Н. Саввин, И.А. Мясников, Э.Е. Гутман. О влиянии адсорбции гидроксильных радикалов на электропроводность тонких окисных пленок // *Журнал физической химии*, 1977, т. 48, №1, с. 173–174.
 11. P. Hollins, J. Pritchard. *Reflection absorption infrared spectroscopy: application to carbon monoxide on copper*. In "Vibration spectroscopy of adsorbates", /Ed. R.F. Willis. Berlin Heidelberg – New York, Springer – verlag, 1980, p. 125.
 12. Н.Н. Гаджиева, А.А. Гарибов, М.Ч. Ахмедова и др. Исследование электрофизических свойств оксида бериллия, легированного бором // *Труды Международной научно-технической конференции «Информационные и электронные технологии в дистанционном зондировании», 20-23 декабря 2004, Баку, Азербайджан*, с. 374–376.
 13. В.И. Фистуль. *Введение в физику полупроводников*. М.: «Высшая школа», 1984, 352 с.
 14. *Поверхностные свойства твердых тел* /Под ред. М. Грина. М.: «Мир», 1972, с. 37–52.
 15. П.А. Платонов, И.Е. Турсунов, В.И. Левин. Влияние микроструктурных неоднородностей и газовой примеси на физико-химические свойства нержавеющей сталей // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 1987, в. 3(40), с. 65–79.
 16. А.К. Пикаев. *Современная радиационная химия: Радиолитиз газов и жидкостей*. М.: «Наука», 1986, с. 5–15.

ДОСЛІДЖЕННЯ РАДІАЦІЙНОГО ОКИСЛЕННЯ АЛЮМІНІЮ У СИСТЕМІ АЛЮМІНІЙ-ВОДА МЕТОДАМИ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ І ІНФРАЧЕРВОНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

Н.Н. Гаджієва, А.Н. Ріміханова, А.А. Гарібов, Ш.С. Ісмаїлов

Методом електропровідності зважаючи на дані ІЧ-спектроскопії вивчений процес окислення алюмінію у системі Al- H_2O під дією γ -опромінення при кімнатній температурі. На підставі спостережених особливостей кінетичної закономірності радіаційного окислення алюмінію за логарифмічною дозовою залежністю удільного опору Al виявлена трьохстадійність протікання процесу окислення в галузі поглиненої дози $(0,5 \dots 150) \cdot 10^3$ Гр. Показано, що перехід від першої стадії до третьої супроводжується зменшенням електропровідності алюмінію на 5 порядків і збільшенням товщини оксидного шару майже на порядок. Дискриміновані стадії окислення алюмінію, встановлені їх дозові межі та роль поверхневих релаксуючих проміжно-активних частинок у динаміці змін процесу окислення. Обміркований можливий механізм радіаційного окислення алюмінію у системі Al- H_2O .

STUDY OF RADIATION OXIDATION OF ALUMINUM IN A SYSTEM ALUMINUM-WATER BY THE METHODS OF ELECTRICAL CONDUCTIVITY AND INFRARED SPECTROSCOPY

N.N. Gadzhieva, A.N. Rimikhanova, A.A. Garibov, Sh.S. Ismailov

Using the electrical conductivity method by taking into account of IR spectroscopy data process of oxidation of aluminum in a system aluminum-water under the influence of γ -irradiation at the room temperature has been studied. The third stage flowing of process of oxidation in the absorbed dose region $(0,5 \dots 150) \cdot 10^3$ Gy has been revealed on the basis of observed peculiarities of the kinetic regularities of the radiation oxidation of aluminum on logarithmic dose dependence of specific resistance of Al. It has been shown that the transition from the first stage to third are accompanied with decrease of electrical conductivity of aluminum for 5 orders and increase of the oxide layer thickness almost for an order. The oxidation stages of aluminum have been discriminated, these dose boundaries have been established and a place and a role of surface relaxation intermediate – active particles on dynamic changes of oxidation process have been considered. The possible mechanism of radiation oxidation of aluminum in a system Al- H_2O has been discussed.