

ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА ИЗМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАДИАЦИОННООБРАБОТАННЫХ ПЛАСТИНОК ЦИРКОНИЯ

А.А. Гарибов, А.Г. Алиев, Т.Н. Агаев, Ш.С. Исмаилов, Г.З. Велибекова
Институт радиационных проблем НАН Азербайджана AZ 1143,
г. Баку, ул. Ф. Агаева 9, тел/факс: (+994)12 4393391, (+994)12 4398318;
E-mail: anaraliyev2003@mail.ru

Путем измерения электросопротивления исследовано влияние предварительной радиационно-окислительной обработки на свойства пластинок металлического циркония. Изучено относительное изменение удельного сопротивления и плотности тока. Установлено, что в предварительно радиационно-окислительно обработанных образцах после испытания их в термических и радиационно-термических процессах в исследуемом интервале поглощенной дозы вместо роста наблюдается уменьшение электросопротивления.

ВВЕДЕНИЕ

Материалы тепловыделяющих элементов водоохлаждаемых ядерных реакторов подвергаются одновременному воздействию ионизирующего излучения, температуры и продуктов радиолитического разложения воды [1, 2]. Поэтому в этих материалах при длительной работе образуются различные дефекты, поверхности их окисляются, что в конечном итоге приводит к потере герметичности и преждевременному выходу их из строя. Среди металлических материалов, применяемых в ядерных реакторах, особый интерес представляет цирконий и его сплавы. С целью выявления закономерностей процессов, протекающих в контакте циркониевых материалов ядерных реакторов с теплоносителем было исследовано влияние ионизирующего излучения на пластинки циркония при различных условиях. Одним из широко применяемых методов исследования радиационных процессов в металлических материалах является изучение их электрофизических свойств. Анализ существующих литературных данных [1-3] показывает, что поверхностное состояние металлов является одним из основных характеристических факторов их радиационной стойкости.

В данной работе с целью получения на поверхности защитной оксидной пленки Zr подвергался радиационно-окислительной обработке в контакте с H_2O_2 .

Образцы металлического циркония предварительно обрабатывались при различных дозах облучения в контакте с водным раствором H_2O_2 при 300К, затем испытывались в радиационно-термических и термических процессах в контакте с водой при $T=673\text{K}$, $\rho_{\text{H}_2\text{O}}=5\text{мг/см}^3$, $\dot{D}=1.14\text{Гр/с}$.

Изменения, происходящие в предварительно обработанных и испытанных в радиационно-термических и термических процессах образцах металлического циркония, изучались измерением электрофизических свойств [5, 6].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В качестве объекта исследования брали металлические пластинки реакторного циркония с чистотой 99,99%. Пластинки циркония имели следующие размеры: толщина $d=0,012\text{...}0,20\text{ мм}$; ширина $b=2,0\text{...}4,0\text{ мм}$; и длина $L=20\text{...}25\text{мм}$. Образцы предварительно очищались этиловым спиртом, ацетоном и дистиллированной водой, высушивались сначала в воздухе, затем в вакууме ($1\cdot 10^{-3}\text{ Па}$) при $T=300\text{ К}$, а затем при $T=473\text{ К}$. После этого образцы взвешивались. В дальнейшем образцы помещались в ампулы с 30% перекисью водорода ($\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2}=9\text{ моль/л}$) и подвергались предварительному воздействию гамма-лучей ($\dot{D}=1,14\text{ А\ddot{d}/\ddot{n}}$) при различных временах экспозиции. Затем образцы высушивались и взвешивались. Изменение масс определяли по привесу образцов $\Delta m=m_1-m_0$. После взвешивания были измерены их электрофизические параметры. Далее образцы переводили в специальные ампулы для испытания радиационно-каталитической активности их в процессах радиолитического разложения воды. Необходимое количество воды вводили в ампулы с образцами путем конденсации паров воды 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 $\pm 5\%$. Температура при проведении экспериментов поддерживалась с точностью до $\pm 1\text{К}$. Радиационные и радиационно-термические процессы проводили на изотопном источнике γ -излучения ^{60}Co . Дозиметрия источника проводилась химическими дозиметрами – ферросульфатным, циклогексановым и метановым. Перерасчет значений поглощенной дозы облучения в исследуемых системах производился сравнением электронных плотностей [11].

С целью выявления закономерностей влияния предварительной радиационной обработки на коррозионную стойкость циркониевых материалов изучено влияние предварительной радиационной обра-

ботки циркония в среде H_2O_2 на электрофизические свойства. Измерения проводили четырехзондовыми точечными контактами методом компенсации при постоянном напряжении [7]. Были использованы источники питания марки ТЕС-41, для измерения падения напряжения – вольтметр универсальный В7-21 и В7-21А, для измерения тока – прибор комбинированный цифровой-Щ4313.

Коррозионная стойкость предварительно радиационно-окислительно обработанных образцов испытана в радиационно-термических и термических процессах в контакте с теплоносителем- водой при $T=673K$, $\rho_{H_2O}=5мг/см^3$, $\dot{D}=1.14Гр/с$. После испытания изучены электрофизические свойства циркония.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Как известно, коррозия материалов приводит к увеличению их электросопротивления. Поэтому состояние контактирующей поверхности образцов имеет важное значение при исследовании. С целью определения вклада поверхностного состояния в радиационные и радиационно-термические процессы в контакте Zr с водой была проведена предварительная радиационно-окислительная обработка циркониевых пластинок в контакте с 30% раствором H_2O_2 при различных временах.

Установлено, что испытание в термических и радиационно-термических процессах в контакте с водой при малых дозах ($D \leq 20 \cdot 10^3 \text{ \AA} \delta$) приводит к уменьшению электросопротивления (ρ) металлического циркония. При дальнейшем увеличении поглощенной дозы электросопротивление пластинок с ростом γ -излучения начинает увеличиваться но не доходит до первоначального (ρ_0) [4].

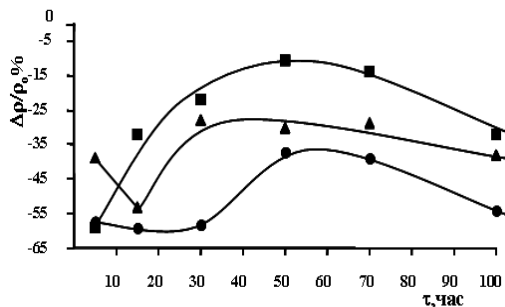


Рис. 1. Зависимость удельного сопротивления образцов циркония, испытанных в процессах термического (2) и радиационно-термического (3) разложения воды при $T=673 K$, $\rho_{H_2O}=5мг/см^3$, $t_{исп.}=0,5 ч$ после предварительной радиационно-окислительной обработки (1) в среде H_2O_2 при $\dot{D}=1.14Гр/с$ от поглощенной дозы γ -квантов

На рис. 1 приведена зависимость изменения сопротивления (ρ) от времени (τ) предварительного облучения $\rho(D)$. В условиях нашего эксперимента при поглощенных дозах $D \approx 20,5 \text{ \AA} \delta$ по сравнению с ρ_0 чистых образцов (рис. 1, кривая 1) относитель-

ное уменьшение сопротивления составляло 37%; а для термически и радиационно-термически испытанных образцов 58% (кривые 2, 3). С ростом поглощенной дозы γ -квантов до $D \leq 205 \text{ \AA} \delta$ происходит восстановительные процессы и в интервале $D = 205...290кГр$ ρ проходя через пологий экстремум снова уменьшается. Обращает на себя внимание тот факт, что относительное уменьшение сопротивления и рост с увеличением поглощенной дозы γ -квантов имеют своеобразный ход изменения в зависимости от типа обработки. В термически испытанных образцах в области поглощенных доз (кривая 2) $D = 120...290 \text{ \AA} \delta$ относительное уменьшение сопротивления постоянно и составляет 30%, а в радиационно-термически испытанных образцах такое постоянство наблюдается при низких значениях поглощенной дозы $D = 20,5...120 \text{ \AA} \delta$ (кривая 3). Такое изменение электросопротивления в зависимости от условий обработки и поглощенной дозы γ -квантов по видимому связано с состоянием поверхностного слоя циркония в контакте с водой, которое оказывает влияние как на физическую, так и на химическую стадию радиолитиза воды [12].

На рис. 2 показана зависимость плотности тока от поглощенной дозы γ -квантов $I(D)$. Плотность тока рассчитана при постоянном напряжении между контактирующими зондами, равном $U = 8 \cdot 10^{-5} В \cdot см^{-1}$. Из рисунка видно, что при малых дозах ($D = 20,5...120 \text{ \AA} \delta$) зависимость плотности тока от поглощенной дозы изменяется очень сложно и при дальнейшем увеличении поглощенной дозы излучения наблюдается монотонный рост плотности тока. Зависимость изменения плотности тока от поглощенной дозы излучения для первой группы (рис. 2, кривая 1) имеет вид $I \sim D^{0,27}$; для второй группы (рис. 2, кривая 2) $I \sim D^{0,5}$, а для третьей группы (рис. 2, кривая 3) изменение происходит по закону $I \sim D^{0,67}$. Т.е. для радиационно-термически испытанных образцов при постоянном напряжении плотность тока с ростом поглощенной дозы облучения больше чем для других образцов.

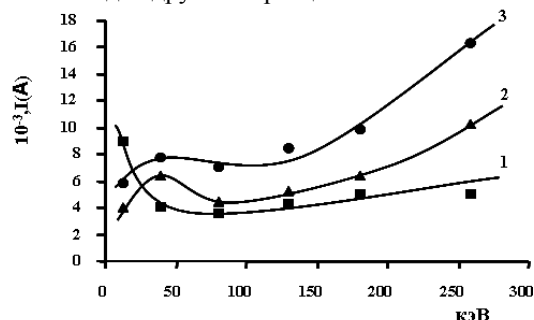
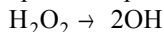


Рис. 2. Зависимость плотности тока образцов циркония, испытанных в процессах термического (2) и радиационно-термического (3) разложения воды при $T=673 K$, $\rho_{H_2O}=5мг/см^3$, $t_{исп.}=0,5 ч$ после предварительной радиационно-окислительной обработки (1) в среде H_2O_2 при $\dot{D}=1.14Гр/с$ от поглощенной дозы γ -квантов

В результате воздействия излучения на Zr в контакте с водой происходят электронные процессы

$Zr + OH \rightarrow Zr + O + H$, что приводит к эмитированию электронов из среды в Zr. В большинстве случаев определить промежуточные активные состояния невозможно. Невозможно даже определить, из каких стадий складывается кинетически наиболее быстрый адсорбированный процесс. Например,



Наблюдаемые зависимости $\rho(D)$ и $l(D)$ для предварительно радиационно-окислительно обработанных и испытанных в термических и радиационно-термических процессах разложения воды образцов циркония характеризуется наличием четырех стадий.

На первой стадии при взаимодействии поверхности циркония с водой по-видимому наиболее существенной реакцией является $ZrO + H_2 \rightarrow ZrH^+ + OH^-$. Активизированные ионы водорода эмитируют в подповерхностный слой Zr (радиус иона $r_{H^+}=24$ пм, $r_o=159$ пм) образуя S-атомы и создавая двух-электронное состояние вблизи уровня Ферми, что приводит к ослаблению связи металл-металл и уменьшению электросопротивления циркония [8-10]. На второй стадии процесса с ростом поглощенной дозы поверхностный оксидный слой увеличивается за счет активизации при реакции $Zr^+ + O_2 \rightarrow ZrO_2$ и образование S-атомов в процессе конкуренции между ZrO и ZrH⁺ замедляются. На третьей стадии происходит насыщение, но значения ρ не достигают ρ_o для чистого образца. На четвертой стадии с увеличением поглощенной дозы вновь происходит активизирование S-атомов, что вновь приводит к уменьшению электросопротивления.

Таким образом, на основе полученных результатов можно сделать следующие выводы:

- предварительная радиационно-окислительная обработка циркониевых пластинок в контакте с 30%-ным раствором H_2O_2 при различных временах создает на поверхности защитный оксидный слой;

- обнаружено, что при низких поглощенных дозах γ -излучения в процессе взаимодействия Zr с водой активизированные ионы водорода, эмитируя в подповерхностный слой Zr, создают S-атомы, которые ослабляют связь металл-металл, и электросопротивление металла уменьшается. С ростом поглощенной дозы происходят восстановительные процессы сопротивления до насыщения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю.П. Солнцев. *Радиационностойкие материалы*. М: «Энергоатомиздат», 1993, с. 11–16.
2. В.К. Милинчук. Радиационная химия // *Соровский образовательный журнал*. 2000, т. 6, №4, с. 24–29.
3. А.А. Гарибов, Л.Б. Ходулев, Т.Н. Агаев, Г.З. Велибекова, Я.Д. Джафаров. Эффект радиации в гетерогенных процессах в контакте циркониевых материалов с водой // *Ядерная техника и технология. Вопросы атомной науки и техники*. 1991, в. 1, с. 13–15.
4. А.А. Garibov, A.G. Aliyev, T.N. Agaye, G.Z. Velibekova. Influence of preliminary radiation-oxidizing treatment on the corrosion resistance of zirconium in conditions of ionizing radiation // *Eurasia nuclear bulletin*. Turkey. 2004, N3, p. 45–51.
5. Д. Дуглас. *Металловедение циркония*. М., 1975, с. 43–49.
6. A.S. Bakai. Structure and Radiation Damage of Metallic Glasses // *Успехи физики металлов АНУ*. 2002, т. 3, № 1, с. 87–106.
7. В.В. Горбачев, Л.Г. Спицына. Физика полупроводников и металлов. М.: «Металлургия», 1982, 433 с.
8. *Поверхностные свойства твердых тел* / Под редакцией М. Грина. М.: «Мир», 1972, 432 с.
9. Р. Хофман. *Строение твердых тел и поверхностей*. М.: «Мир», 1990, 214 с.
10. Л.В. Спивак. Механическая неустойчивость при фазовых переходах в системах металл-водород // *СОЖ*. 1999, №10, с. 108–114.
11. А.К. Пикаев. *Дозиметрия в радиационной химии*. М.: «Наука», 1975, с. 11.
12. С.Я. Пшежецкий. *Механизм радиационно-химических реакций*. М.: «Химия», 1968, с. 168.

ОСОБЛИВОСТІ МЕХАНІЗМУ ЗМІНИ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ РАДІАЦІЙНООБРОБЛЕНИХ ПЛАСТИНОК ЦИРКОНІЮ

А.А. Гарибов, А.Г. Алієв, Т.Н. Агаєв, Ш.С. Исмаилов, Г.З. Велибекова

Шляхом виміру електроопіру досліджений вплив попередньої радіаційно-окисної обробки на властивості пластинок металевого цирконію. Вивчено відносну зміну питомого опору й щільності струму. Встановлено, що в попередньо радіаційно-окислительно оброблених зразках після випробування їх у термічні й радіаційно-термічних процесах у досліджуваному інтервалі поглиненої дози замість росту спостерігається зменшення електроопіру.

SPECIFIC MECHANISM OF ELECTRO PRODUCTIVITY CHANGINGS OF THE RADIATION PROCESSED ZIRCONIUM PLATE

A.A. Garibov, A.G. Aliyev, T.N. Agayev, S.S. Ismailov, G.Z. Velibekova

Influence of initial radiation-oxidative processing on the property of metallic zirconium plate has studied by means of electrical resistance measuring. Relative changings of specific resistance and current density have studied. It has revealed that in samples have initially treated by the radiation-oxidation processes after having examed its in thermal and radiation-thermal processes in the studying interval of absorbed dose instead of growth has observed the decrease electrical resistance.