

PACS: 82.80.Gk

ВОДОРОДНЫЕ ПРОБЛЕМЫ РЕАКТОРНЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Т.Н.АГАЕВ, С.З.МЕЛИКОВА, И.А.ФАРАДЖЗАДЕ, И.А.МАМЕДЪЯРОВА

*Министерство Науки и Образования, Институт Радиационных Проблем
AZ 1143, Азербайджан, г. Баку, ул. Б.Вагабзаде, 9
agayevteymur@rambler.ru, sevinc.m@rambler.ru*

Получена: 07.12.2023

Принята к печати: 01.03.2024

РЕФЕРАТ

Рассмотрено поведение водорода в конструкционных материалах ядерных и термоядерных реакторов, приводящее к изменению свойств материалов, а также их физико-химические свойства. Обобщены экспериментальные результаты по исследованию накопления молекулярного водорода при термических, радиационно-термических гетерогенных процессах в контакте нержавеющей стали и цирконий с водой. Полученные результаты служат основой для пересмотра сценария нормальных и аварийных режимов работы водоохлаждаемых ядерных реакторов.

Ключевые слова: молекулярный водород, конструкционные материалы, цирконий, нержавеющая сталь. радиационно-гетерогенные процессы.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в атомной энергетике преобладают водоохлаждаемые ядерные реакторы. Для безопасности работы реакторов немаловажное значение имеет выявление закономерностей накопления взрывоопасных продуктов, образующихся при воздействии излучения и температуры на теплоносители и содержащиеся в них примеси в контакте с материалами ядерных реакторов в нормальных и аварийных режимах работы. Анализ литературы показывает, что ранее были исследованы термические процессы взаимодействия паров воды с некоторыми материалами реакторов. Основными источниками образования молекулярного водорода в нормальных и аварийных режимах являются процессы радиолитического распада жидкой и парообразной воды в парометаллической реакции. Изучение закономерностей радиационно-гетерогенных процессов в контакте различных веществ с оксидами и Ме-оксидными соединениями при действии ионизирующего излучения имеет большое значение при решении физико-химических аспектов проблем радиационного материаловедения и безопасно-

сти работы ядерных реакторов. Информация о вкладе радиационно-гетерогенных процессов, происходящих в контакте воды с реакторными материалами, в генерацию молекулярного водорода отсутствует.

Из литературных данных известно, что водород при определенных концентрациях, температуре и напряженном состоянии оказывает значительное влияние на свойства материалов, особенно, на механические, вызывая изменения упругих характеристик, снижая предел прочности и напряжения, пластичность (относительного удлинения и сужения) и вязкость разрушения, изменяя характер разрушения от вязкого к хрупкому [1-10]. В настоящее время в ядерной энергетике преобладают водяные охлаждаемые установки (водяные энергетические реакторы (ВВЭР)). Возникновение водородных проблем в реакторных материалах может быть обусловлено целым рядом причин: образование в конструкционных материалах тонких газовых прослоек молекулярного водорода с высоким давлением, что облегчает разрушение; локализацию водорода в процессе деформации (направленная диффузия водорода совместно с дислока-

циями к границам и в области действия растягивающих напряжений); снижение поверхностной энергии металла при абсорбции атомарного водорода на поверхностях (наружных и внутренних), приводящее к снижению работы деформации и созданию новых поверхностей, т. е. фактическому снижению критического напряжения образования и развития трещины; уменьшение поверхностной энергии и ослабление межатомных связей в зоне разрушения; ослабление межкристаллитной прочности; образование хрупких гидридов в зонах растягивающих напряжений и др. Все это свидетельствует об интегральном влиянии водорода на многие аспекты межатомной связи через влияние на электронное состояние металла, посредством отдачи или присоединения электрона [2].

К категории реакторных материалов относятся многие классы сталей, циркония, сплавы циркония, графиты, различные соединения и сплавы. Степень влияния водорода на структурно-фазовое состояние и, следовательно, на свойства реакторных материалов зависит от природы материалов, определяющей характер физико-химического взаимодействия водорода с материалами, разделяющей материалы на две группы по реакции растворения водорода: эндотермическая (Fe, Ni, Mo, Al, Cu и др.) и экзотермическая (Ti, V, Zr, Nb, Hf и др.) [11-16].

Целью настоящей работы является исследование радиационно-термических и термических процессов разложения воды в контакте нержавеющей стали и циркония при различных температурах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В проводимых нами экспериментальных работах создавалась модель реакторных условий контакта конструкционных материалов с теплоносителем. Исследования проводились в статических условиях в специальных кварцевых ампулах объемом $1,0 \div 1,1 \text{ см}^3$. В качестве объекта исследования брали нержавеющую сталь и цирконий в виде тонкой ленты. Для исключения органических загрязнений поверхности в процессе образования молекулярного

водорода образцы предварительно очищали органическими растворителями: этиловым спиртом, ацетоном, а затем промывали дистиллированной водой. Потом образцы высушивали при температуре $300 \div 320 \text{ K}$ в среде инертного газа (Ar). Высушенные образцы подвергали термовакуумной обработке сначала при $T = 373 \text{ K}$, а затем при $T = 673 \text{ K}$, $P \approx 10^{-3} \text{ мм рт.ст.}$ Наполнение ампул водой и запаивание производились на вакуумно-адсорбционной установке. Исследования радиационных и радиационно-термических процессов проводились на изотопном источнике γ -квантов ^{60}Co с поддержкой температуры с точностью до $\pm 1^\circ\text{C}$. Дозиметрия источника осуществлялась химическими дозиметрами: ферросульфатным, циклогексановым и метановым. Газовые продукты процессов переводили в специальные градуированные объемы и анализировали методом газовой хроматографии на хроматографе «Agilent-7890». При радиолитическом процессе при $T = 300 \text{ K}$ в составе газовых продуктов, кроме H_2 , наблюдали также O_2 , а при терморadiационном процессе - только H_2 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

С целью выявления влияния нержавеющей стали на радиоллиз воды исследована кинетика накопления молекулярного водорода при радиолитическом разложении воды и системы вода+реакторная нержавеющая сталь при $T = 300 \text{ K}$, которые приведены на Рис.1. На основе кинетических кривых определены значения радиационно-химических выходов водорода $G(\text{H}_2)$ на 100 эВ поглощенной со стороны воды энергии, которые равны 0,44 и 0,71 молекул/ 100 эВ для чистой воды и системы вода+нержавеющая сталь, соответственно. Наблюдаемый прирост значений $G(\text{H}_2)$ при радиоллизе H_2O в присутствии нержавеющей стали по сравнению с выходом радиоллиза чистой воды может быть объяснен выходом эмитированных из металла при воздействии γ -квантов δ -электронов и образованием на поверхности нержавеющей стали активных центров разложения.

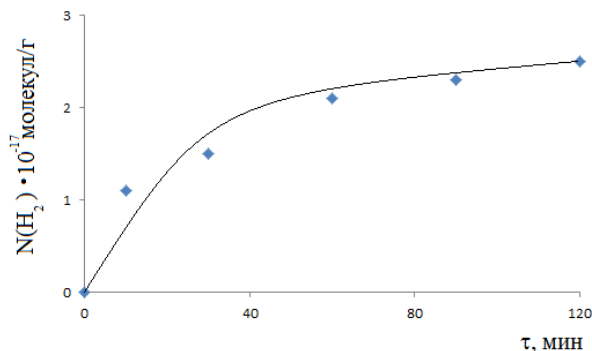


Рис.1

Кинетическая кривая накопления молекулярного водорода при радиационно-каталитическом процессе разложения воды в присутствии исходного образца нержавеющей стали при $T=300\text{K}$, $D_r=0,11\text{ Гр/с}$.

Скорость радиационной составляющей $W_P(H_2)$ радиационно-термического накопления молекулярного водорода может быть определены из разницы скоростей

$$W_P(H_2) = W_{PT}(H_2) - W_T(H_2),$$

где $W_P(H_2)$ - скорость радиационной составляющей радиационно-термических процессов; $W_{PT}(H_2)$ - скорость радиационно-термических процессов; $W_T(H_2)$ - скорость термических процессов.

Скорости этих процессов определены из кинетических кривых накопления молекулярного водорода (H_2) полученных компонентов в идентичных условиях.

На Рис.2 приведены зависимости скоростей радиационно-термических и термических процессов от температуры в координатах:

$$\lg W^S = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

$$\lg W^S = f(T)$$

Как видно, на температурной зависимости скоростей радиационно-термических процессов наблюдаются две области. Первая область $T=300\div 673\text{K}$ характеризуется энергией активации $E_a=11,16\text{кДж/моль}$ и соответствует радиационному процессу. Начиная с $T=67\text{K}$, наблюдается термическая составляющая процесса накопления молекулярного водорода. Как видно из Рис.2, энергии активации радиа-

ционно-термических процессов во II области и термических процессов являются одинаковыми, и равны $E_a=61,52\text{кДж/моль}$.

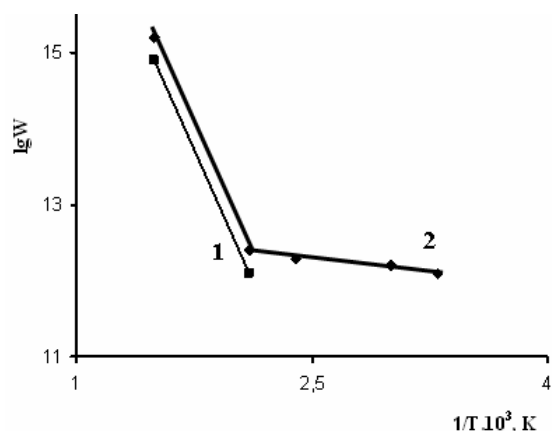


Рис.2

Температурные зависимости скоростей термических (1) и радиационно-термических (2) процессов накопления молекулярного водорода в контакте нержавеющей стали с водой при $D_r=0,11\text{ Гр/с}$.

Это указывает на то, что при радиационно-термических процессах при $T \geq 673\text{K}$ и термические процессы включают в себя более энергоемкие процессы, как активация поверхностных атомов и реакция металл-вода.

Исследована кинетика накопления молекулярного водорода при радиационно-термических процессах при различных температурах (Рис.3).

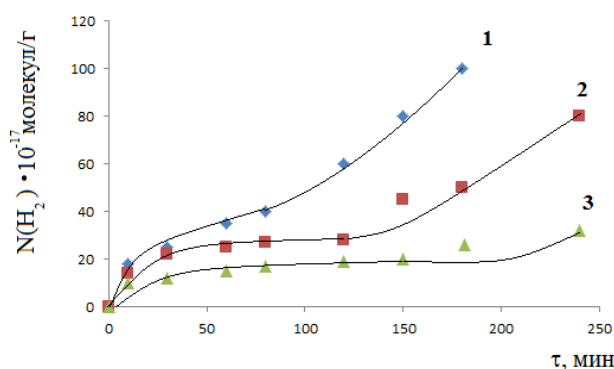
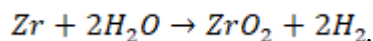


Рис.3

Кинетические кривые накопления молекулярного водорода при гетерогенных процессах в контакте Zr с водой: 1 - термический процесс при $T=473\text{K}$; 2 - радиационно-термический процесс $T=473\text{K}$; радиационно-термический процесс $T=773\text{K}$.

Гравиметрическим методом определено образование оксидной фазы на поверхности Zr в результате радиационно-термических процессов в контакте с водой [17]. На основе полученных результатов можно сделать заключение, что оксидная пленка и молекулярный водород образуются стехиометрически по уравнению



Кинетические кривые накопления молекулярного водорода при радиационно-термических процессах, условно, можно разделить на следующие области: I - область, соответствующая накопления H_2 в результате гетерогенных процессов с образованием защитной оксидной фазы на поверхности циркония; II - область образования H_2 в результате разрушительного окисления материалов. На основе полученных закономерностей радиационно-термических процессов накопления H_2 в контакте металлических материалов с водой можно определить концентрацию молекулярного водорода в теплоносителе в реальных условиях ядерных реакторов. Из значений скоростей радиационной составляющей радиационно-термических процессов рассчитан радиационно-химический выход молекулярного водорода на энергию, поглощенную водой в системе $\text{Zr}+\text{H}_2\text{O}$.

На основе полученных результатов радиационно-гетерогенные процессы, протекающие при воздействии ионизирующего излучения и температуры, можно разделить на следующие группы:

- радиационно-гетерогенные процессы, при которых скорость радиационных процессов преобладает над скоростью термических процессов. В этом случае вкладом термических процессов с участием активных промежуточных продуктов можно пренебречь.

- радиационно-термические гетерогенные процессы, при которых в первичных процессах разложения преобладают радиационные, а в процессе образования конечных продуктов большой вклад вносят термически стимулированные вторичные процессы.
- термические гетерогенные процессы, где скорость термических процессов разложения воды в контакте с конструкционными материалами преобладает над скоростью радиационно-гетерогенных процессов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Поведение водорода в облучаемых материалах представляется еще более сложным, чем в сложнелегированных сплавах, в сталях. Существует экспериментально подтвержденное мнение о том, что состояние водорода в материалах может изменяться, причем оно зависит от температуры. Выявлено, что повышение температуры радиационных процессов в контакте с металлическими материалами вызывает ускорение разложения веществ, подвергающихся радиолизу и окислению поверхности конструкционных материалов. Эффект температуры в радиационных процессах в контактах металлических материалов с исследуемыми системами связан с ускорением эмиссии вторичных излучений и образованием термически поверхностно-активных центров и термическим стимулированием вторичных химических процессов. В результате радиационно-химических процессов разложения воды и водосодержащих систем в присутствии циркония и нержавеющей стали в начальных временах контакта на поверхности образуется защитная оксидная фаза, а при больших временах наблюдается область катастрофического окисления металлов.

1. С.И.Козлов. *Водородная энергетика: Современное состояние, проблемы, перспективы*, Москва, Газпром, (2009) 520.

2. *Handbook of Hydrogen Energy*, Edited by S.A. Sherif, D. Yogi Goswami, E.K. Stefanakos,

- Aldo Steinfeld, *CRC Press, Taylor and Francis Group*, (2014) 1058.
3. I.I.Mustafayev, M.K.Ismayilova. *Review: The role of radiation, Fe(III) oxides and montmorillonite in organic metamorphism, Journal of Radiation Researches*, **5** (2018), 40-46.
4. С.И.Коробцев. *Современные методы производства, Международный химический саммит, Курчатовский Институт, Москва, (2004).*
5. I.Dincer, C.Acar. *Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability, International Journal of Hydrogen Energy*, **40** (2015), 11094-11111.
6. J.E.Funk, R.M.Reinstrom. *Energy requirements in the production of hydrogen from water, Ind. Eng. Chem. Proc. Rec. Develop.*, **5** (1966) 336-342.
7. R.F.Schultein, K.G.Kugeler. *High temperature reactor and application to nuclear process heat, Ann. Nucl. Eng.*, **3** (1976) 95.
8. R.H.Wentorf, R.E.Hanneman. *Thermochemical hydrogen generation, Science*, **185** (1974) 311-319.
9. A.Kudo, Y.Miseki. *Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting, Chem. Soc.Rev.*, **38** (2009) 253-278.
10. K.Sayama, H.Arakawa. *Photocatalytic decomposition of water and photocatalytic reduction of carbon dioxide over zirconia catalyst, J. Phys. Chem.*, **97** (1993) 531-533.
11. А.А.Гарибов. *Термо- и радиационно-гетерогенные процессы в атомно-водородной энергетике, Москва, Наука, (2023)* 371.
12. K.Sayama, H.Arakawa. *Effect of carbonate addition on the photocatalytic decomposition of liquid water over a ZrO₂ catalyst, J. Photochem. Photobiol. Chem. A.*, **94** (1996) 243- 247.
13. R.Van de Krol, Y.Q.Liang, J.Schoonman. *Solar Hydrogen Production with Nanostructured Metal Oxides, J. Mater. Chim.*, **18** (2008) 2311-2320.
14. A.Sinhamahapatra, Jong-Pil Jean, J.Kang, B.Han, Jong-Sung Yu. *Oxygen Deficient Zirconia (ZrO₂): A new material for solar light absorption, Scientific Reports*, (2016).
15. V.R.Reddy, D.W.Hwang, J.S.Lee. *Photocatalytic water splitting over ZrO₂ prepared by precipitation methods, Kor. J. Chem. Eng.*, **20** (2003) 1026 -1029.
16. A.A.Garibov. *Size effects in radiation-catalytic processes of water decomposition and perspectives of use of nanocatalysts in the field, Journal of Radiation Researches*, **1** (2014) 5-13.
17. T.N.Agayev, V.I.Huseynov, K.T.Eyubov. *Research of high-temperature oxidation of zirconium by the thermogravimetric method, Journal of Radiation Researches*, **4** (2017) 37-42.

РЕАКТОР КОНСТРУКЦИЈА МАТЕРИАЛЛАРИНДА HИДРОГЕН ПРОБЛЕMLƏRİ

T.N.AĞAYEV, S.Z.MƏLİKOVA, İ.A.FƏRƏCZADƏ, İ.Ə.MƏMMƏDYAROVA

Nüvə və termonüvə reaktorlarının konstruksiya materiallarında hidrogenin yaratdığı problemlər, materialların xassələrinin, habelə onların fiziki-kimyəvi xassələrinin dəyişməsinə səbəb olur. Paslanmayan polad və sirkoniumun su ilə təmasında termiki, radiasiya-termiki heterogen proseslər zamanı molekulyar hidrogenin əmələgəlməsinin tədqiqi üzrə təcrübə nəticələri ümumiləşdirilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, alınan nəticələr su ilə soyudulan nüvə reaktorlarının normal və qəza iş rejimlərində yenidən baxılması üçün əsasdır.

HYDROGEN PROBLEMS OF REACTOR CONSTRUCTION MATERIALS

T.N.AGAYEV, S.Z.MELIKOVA, İ.A.FARADJZADE, İ.A.MAMADYAROVA

The behavior of hydrogen in construction materials of nuclear and thermonuclear reactors, leading to changes in the properties of materials, as well as their physicochemical properties, has been considered. Experimental results on the study of the accumulation of molecular hydrogen during thermal, radiation-thermal heterogeneous processes in the contact of stainless steel and zirconium with water were generalized. It was revealed that the results obtained serve as the basis for revising the scenario of normal and emergency operating modes of water-cooled nuclear reactors.