

PACS 82.80Gk;81.40.Np

## НАКОПЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА ПРИ РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОМ И ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ ВОДЫ В КОНТАКТЕ С ЦИРКОНИЙ–НИОБИЕВЫМ СПЛАВОМ

Т.Н.АГАЕВ, И.А.ФАРАДЖ-ЗАДЕ, С.М.АЛИЕВ, И.А.МАМЕДЬЯРОВА

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

Получена: 17.04.2024

Принята к печати: 02.10.2024

### РЕФЕРАТ

Исследована кинетика накопления молекулярного водорода на поверхности сплава  $Zr+1\%Nb$  при различных температурах под действием  $\gamma$ -квантов. Установлено, что скорость радиационной составляющей радиационно-термических процессов, зависящая от мощности излучения, плотности паров воды в среде и температуры, становится заметной в области температур, в которой  $W_T(H_2) < W_{PT}(H_2)$ . Для реакторного циркония и сплава  $Zr+1\%Nb$  эта область соответствует  $T \sim 300 \div 923K$  и определена энергия активации процессов.

Ключевые слова: радиолиз, кинетика, молекулярный водород, цирконий, цирконий-ниобиевый сплав.

### ВВЕДЕНИЕ

Циркониевые сплавы благодаря низкому сечению захвата тепловых нейтронов и высокой коррозионной стойкости являются наиболее распространенными материалами первого контура ядерных реакторов. Из них изготавливают оболочки твэлов, трубы высокого давления. Циркониевые сплавы в нормальных или же в аварийных режимах ядерных реакторов в контакте с теплоносителем подвергаются воздействию потоков излучения и температуры. При этом происходит коррозия этих материалов, что приводит к не желаемым последствиям. Коррозия всех циркониевых сплавов чувствительна к реакторной радиации [1-5]. Процесс коррозии циркониевых сплавов чрезвычайно сложен, и нельзя утверждать, что в его понимании достигнута полная ясность. В коррозионной кинетике многих циркониевых сплавов [4-7] можно условно выделить две основные области, разделенные точкой перехода. В переходном периоде окисление носит защитный характер и постепенно замедляется. В

момент перехода скорость возрастает и затем становится приблизительно постоянной. Однако закономерности газовыделения при термических процессах и влияние облучения при различных давлениях, температурах и интенсивности излучения не изучены. Особое место в ядерной энергетике и ядерной промышленности занимает проблема создания и модернизации конструкционных материалов с оптимальной микроструктурой и высокими эксплуатационными свойствами [15]. К конструкционным материалам активной зоны ядерных реакторов принадлежат, прежде всего, циркониевые сплавы и стали. Циркониевые сплавы с различными легирующими добавками обладают высокими механическими и прочностными характеристиками, высокой коррозионной стойкостью при эксплуатации в воде в условиях интенсивного нейтронного облучения. Использование сплавов на основе циркония будет продолжаться и в новых типах реакторов при повышенных температурах эксплуатации тепловыделяющих элементов с целью увеличения степени выгорания ядерного топ-

лива и длительности эксплуатации циркониевых оболочек в маневренных условиях реакторной кампании.

Практическая важность циркония и его сплавов в ядерных технологиях и реакторостроении вызвала значительное число фундаментальных и прикладных исследований сплавов циркония, что привело к уникальному многообразию литературных данных по структуре, фазовым превращениям, облучению и коррозии сплавов. Применение ядерно-физических методов исследования сплавов привело к существенному расширению мультидиапазонных исследований и многомасштабного моделирования (включая макро-, микро-, мезо-, и наноструктуру) металлов и сплавов. Это повысило информативность и точность анализа структурно-фазовых превращений, моделирования и формирования многомасштабных структур в сплавах, и позволило для сплавов циркония, как и для ряда других сплавов переходных металлов [20,21], сформулировать и сформировать новый раздел в физическом металловедении циркония - ядерно-физическое металловедение циркония и его сплавов [22-24].

В данной работе исследована кинетика накопления молекулярного водорода на поверхности сплава  $Zr+1\%Nb$  при различных температурах под действием  $\gamma$ -квантов.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В экспериментальных работах создавалась модель реакторных условий контакта конструкционных материалов с теплоносителем. Исследования проводились в статических условиях в специальных кварцевых ампулах объемом  $0,25 \div 0,30 \text{ см}^3$ . В качестве объекта исследования брали реакторный цирконий чистотой 99,9 %, сплав циркония с 1%Nb марки ЗИ-110 в виде тонкой ленты. Контактующую поверхность образцов определяли на основе их геометрических размеров. С целью исключения вклада органических загрязнений на поверхности в процесс накопления  $H_2$ , образцы предварительно очищались органическими растворителями, этиловым спиртом, ацетоном,

а затем промывались дистиллированной водой. Эту операцию повторяли три раза, после чего образцы высушивали в среде инертного газа при температуре  $300 \div 320 \text{ К}$ . Высушивание продолжали с одновременной откачкой среды. После чего образцы в кварцевых ампулах подвергали термовакuumной обработке сначала при  $T=373 \text{ К}$ , затем при  $T=673 \text{ К}$ ,  $P \sim 10^{-2} \text{ мм.рт.ст.}$ . Наполнение ампул водой и запаивание производилось на вакуумно-адсорбционной установке. Плотность паров воды в ампулах составляла  $\rho_{H_2O} = 5 \text{ мг/см}^3$ . В интервале температур  $T \sim 673 \div 773 \text{ К}$  в объеме ампул давление паров воды составляло  $P < 8 \text{ атм.}$

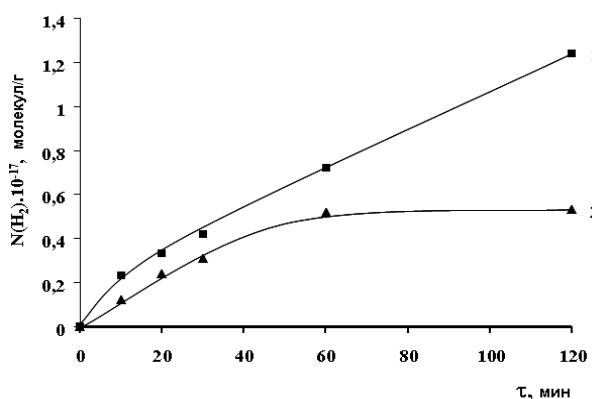
Температура при проведении экспериментов поддерживалась с точностью  $\pm 1 \text{ С}$ . Радиационные и радиационно-термические процессы проводились на изотопном источнике  $\gamma$ -квантов  $^{60}\text{Co}$ . Дозиметрия источника производилась химическими дозиметрами - ферросульфатным, циклогексановым и метаном. Перерасчет дозы в исследуемой системе производился сравнением электронных плотностей [17].

Газовые продукты процессов переводились в специальные градуированные объемы и анализировались методом газовой хроматографии («Agilent-7890»). При радиолитическом процессе при  $296 \text{ К}$  в составе газовых продуктов кроме  $H_2$  наблюдается также  $O_2$ , а при терморadiационном процессе наблюдается только  $H_2$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследована кинетика накопления водорода при радиолитическом процессе в присутствии металлического циркония под воздействием  $\gamma$ -излучения в статических условиях при комнатной температуре. На Рис.1 приведены кинетические кривые накопления  $H_2$  при радиолитическом процессе чистой воды (кр.1) и в присутствии циркония (кр.2). Радиационно-химический выход водорода при радиолитическом процессе в условиях экспериментов соответствует литературным значениям выхода молекулярного водорода и равен  $0,44 \text{ молекул/100эВ}$ . В присутствии пластины металлического циркония ( $m_{Zr} \sim 0,06 \text{ гр}$ ;

$S_{\text{пов.}} \sim 1,95 \text{ см}^2$ ) выход молекулярного водорода растет до  $G_{\text{адс.}}(\text{H}_2) = 0,55 \text{ молекул}/100 \text{ эВ}$  энергии, поглощенной со стороны воды. Прирост значения радиационно-химического выхода при радиоллизе воды в присутствии циркония  $\Delta G = 0,14 \text{ молекул}/100 \text{ эВ}$  можно объяснить, с одной стороны, вкладом  $\delta$ -электронов, эмитированных из металла под воздействием  $\gamma$ -квантов, с другой стороны, акцептированием ОН-групп металлической фазой.



**Рис.1**

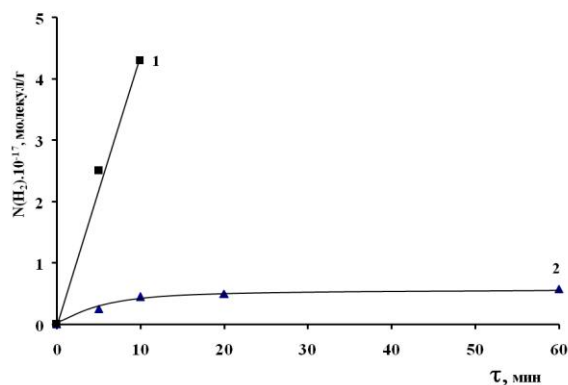
Кинетика накопления  $\text{H}_2$  при радиоллизе чистой воды (1) и системы  $\text{Zr}+\text{H}_2\text{O}$  (2) при  $T=300\text{K}$ ,  $D=0,7\text{Гп/с}$ ,  $m_{\text{H}_2\text{O}}=0,1\text{г}$ ,  $m_{\text{Zr}}=0,06\text{г}$ .

Исследована кинетика накопления молекулярного водорода при термическом и радиационно-термическом разложении воды в контакте со сплавом  $\text{Zr}+1\%\text{Nb}$ . Образцы сплава брали в виде тонкой пленки. Площадь на единицу массы сплава составляла  $8,56 \text{ см}^2/\text{г}$ . При радиоллизе воды в контакте с цирконий-ниобиевым сплавом в качестве газового продукта образуется водород. На поверхности циркония происходит коррозия с образованием оксидной пленки. В результате этих процессов наблюдается изменение веса и цвета образцов цирконий-ниобиевого сплава [10-14]. При гетерогенном радиоллизе в интервале температур  $T=300\div 473\text{K}$  цвет сплава почти не меняется, а при повышении температуры  $T>473\text{K}$  поверхность сплава обретает черный цвет, который объясняется образованием оксидной пленки. Образование молекулярного водорода при радиационно-термическом разложении воды в контакте с цирконий-ниобиевым сплавом схе-

матически можно представить следующим образом

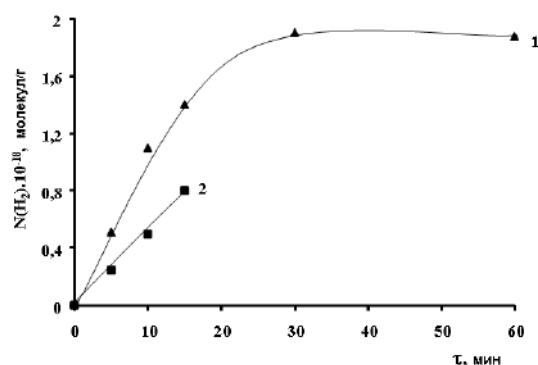


С целью выявления вклада радиационного процесса исследована кинетика накопления при радиационно-термическом и термическом разложении воды в контакте со сплавом при различных температурах ( $T \sim 473\div 1073\text{K}$ ). На Рис.2-Рис.4 приведены кинетические кривые накопления  $\text{H}_2$  в результате радиационно-термического и термического разложения воды. На основе этих кривых определены скорости радиационно-термического  $W_{\text{рт}}(\text{H}_2)$  термического  $W_{\text{т}}(\text{H}_2)$  процессов и по их разности скорость радиационного процесса  $W_{\text{р}}(\text{H}_2)$  образования  $\text{H}_2$  на единицу поверхности ( $\text{см}^2$ ) сплава [13].



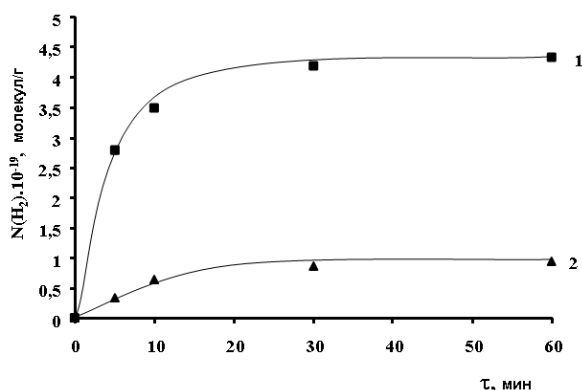
**Рис.2**

Кинетика накопления  $\text{H}_2$  при термическом (1) и радиационно-термическом (2) процессах разложения воды в контакте со сплавом  $\text{Zr}+1\%\text{Nb}$  при  $T=473\text{K}$ ,  $\rho_{\text{H}_2\text{O}}=5\text{мг/см}^3$ .



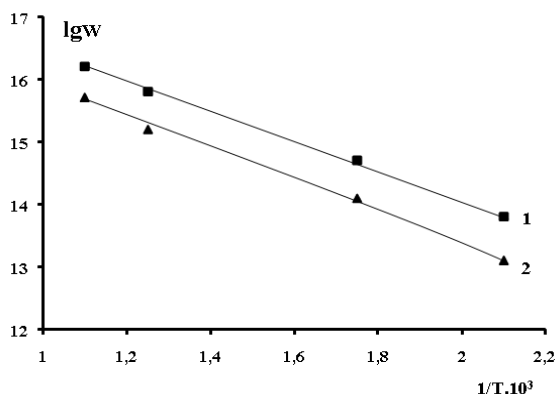
**Рис.3**

Кинетика накопления  $\text{H}_2$  при термическом (1) и радиационно-термическом (2) разложении воды в контакте со сплавом  $\text{Zr}+1\%\text{Nb}$ , при  $T=573\text{K}$ ,  $\rho_{\text{H}_2\text{O}}=5\text{мг/см}^3$ ,  $D=0,7\text{Гп/с}$ .

**Рис.4**

Кинетика накопления водорода при термическом (2) и радиационно-термическом (1) разложении воды в контакте со сплавом Zr+1%Nb при  $T=773\text{K}$ ,  $\rho_{\text{H}_2\text{O}}=5\text{мг/см}^3$ ,  $D=0,7\text{Гр/с}$ .

Сравнение значений  $W_{\text{рт}}(\text{H}_2)$  и  $W_{\text{т}}(\text{H}_2)$  показывает, что вклад радиационных процессов в радиационно-термическом процессе накопления  $\text{H}_2$  при разложении воды в контакте со сплавом уменьшается, а с увеличением температуры и при  $T \sim 1073\text{K}$  становится незаметным по сравнению с термическим процессом. Зависимость  $W_{\text{рт}}(\text{H}_2)$  и  $W_{\text{т}}(\text{H}_2)$  от температуры приведена на Рис.5. На основе зависимостей  $\lg W_1(\text{H}_2) = f(1/T)$  определены энергии активации радиационного и термического процессов, которые равны  $48,36\text{кДж/моль}$  и  $55,47\text{кДж/моль}$ , соответственно.

**Рис.5**

Зависимость  $\lg W = f(1/T)$  термической (2) и радиационной (1) составляющих радиационно-термического процесса разложения воды в контакте со сплавом Zr+1%Nb

Как видно из полученных результатов радиационные процессы приводят к повыше-

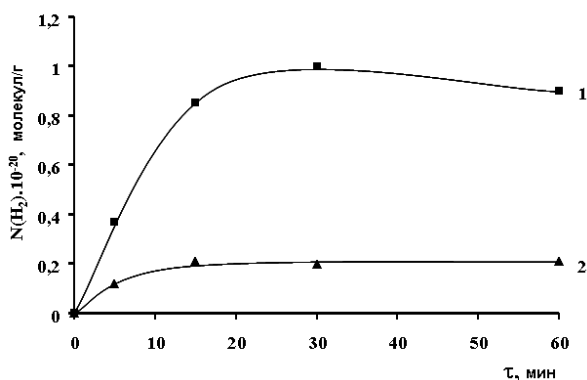
нию скорости процесса и к повышению скорости процесса накопления  $\text{H}_2$  при разложении воды в контакте со сплавом, что приводит к смещению температурой зависимости скорости на  $100 \div 150\text{K}$  в область низких температур. Сравнение кинетических кривых накопления молекулярного водорода при радиационно-термическом и термическом разложении воды в контакте с металлическим цирконием и сплавом Zr+1%Nb показывает, что в отличие от металлического циркония в процессах с участием сплава в кинетических кривых спада не наблюдается. Это связано с тем, что в условиях эксперимента металлический цирконий поглощает определенную часть продукта процесса с образованием гидридной фазы [16-18]. В случае сплава спад в кинетических кривых наблюдается только при  $T=1073\text{K}$ . Как известно, образование гидридной фазы в металлах приводит к разрушению их структуры, и они становятся хрупкими. Образцы металлического циркония при температурах  $T > 773\text{K}$ , а сплав Zr+1%Nb при  $T > 1073\text{K}$  становятся хрупкими. Как видно из уравнения (1), скорость радиационно-термического процесса должна зависеть от поверхностной площади металла, температуры, мощности излучения и давления паров воды  $W(\text{в/рт}) = f(S, T, \rho_{\text{H}_2\text{O}}, I)$ . В наших экспериментах  $S_{\text{образцов}} = \text{const}$ . Как видно из приведенных выше результатов, температурная зависимость выражается уравнением Аррениуса

$$W_1 = W_0 \cdot e^{-E/RT}.$$

С целью выявления закономерностей зависимости скоростей радиационно-термического, термического и радиационного процессов накопления водорода в результате разложения воды в контакте со сплавом Zr+1%Nb от давления воды исследована кинетика радиационно-термического и термического процессов накопления  $\text{H}_2$  при различных плотностях паров воды  $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$  при  $T \sim 873\text{K}$ . На Рис.6-Рис.9 приведены зависимости  $W_{\text{рт}}(\text{H}_2)$ ,  $W_{\text{т}}(\text{H}_2)$  и  $W_{\text{р}}(\text{H}_2)$  от плотности паров воды при  $T = \text{const}$  ( $T = 873\text{K}$ ). Зависимость  $W_1(\text{H}_2) = f(\rho_{\text{H}_2\text{O}})$  может быть описана уравнением

$$W_1(\text{H}_2) = K_b \rho_{\text{H}_2\text{O}} / I + b \rho_{\text{H}_2\text{O}},$$

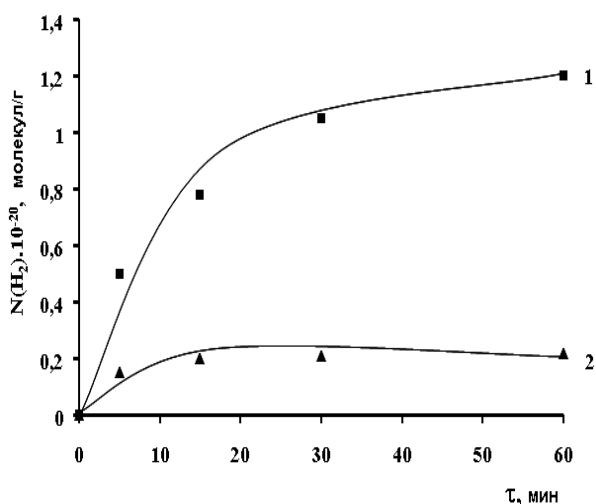
где  $W_1(H_2)$  - скорость процесса (молекул·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>),  
 $b$  - константа адсорбционного равновесия на поверхности,  $\rho_{H_2O}$  - плотность паров воды (мг/см<sup>3</sup>),  
 $K$  - константа скорости.



**Рис.6**

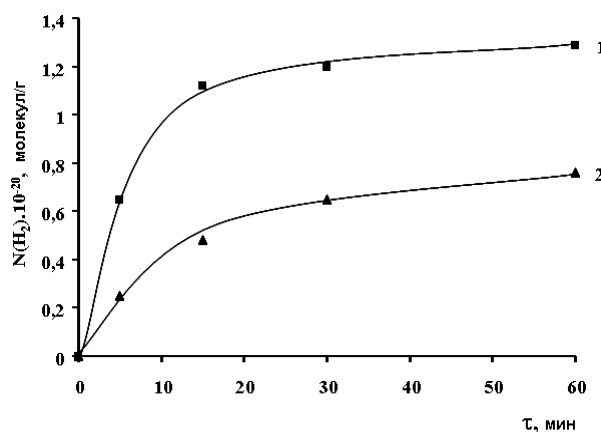
Кинетика накопления водорода при термическом (2) и радиационно-термическом (1) разложении воды в контакте со сплавом Zr+1%Nb при  $T=873K$ ,  $\rho_{H_2O}=5\text{мг/см}^3$

При малых значениях  $\rho_{H_2O} < 1\text{мг/см}^3$ ,  $b\rho_{H_2O} < 1$ ,  $W_1(H_2) = \rho_{H_2O}$  - скорость процессов линейно растет с  $\rho_{H_2O}$ , а при  $b\rho_{H_2O} > 1$ ,  $W_1(H_2) = \text{const}$  и не зависит от плотности паров воды. Ввиду того, что стационарная область в этих зависимостях наблюдается при  $\rho_{H_2O} > 5\text{мг/см}^3$ , кинетика и влияние других параметров эксперимента изучены при  $\rho_{H_2O} = 5\text{мг/см}^3$ .



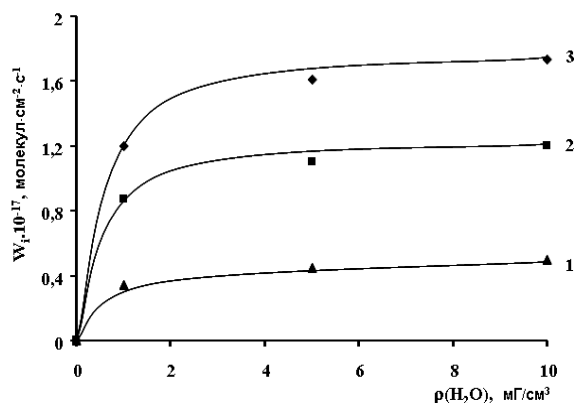
**Рис.7**

Кинетика накопления водорода при термическом (2) и радиационно-термическом (1) разложении воды в контакте со сплавом Zr+1%Nb при  $T=873K$ ,  $\rho_{H_2O}=5\text{мг/см}^3$



**Рис.8**

Кинетика накопления водорода при термическом (1) и радиационно-термическом (2) разложении воды в контакте со сплавом Zr+1%Nb при  $T=873K$ ,  $\rho_{H_2O}=10\text{мг/см}^3$

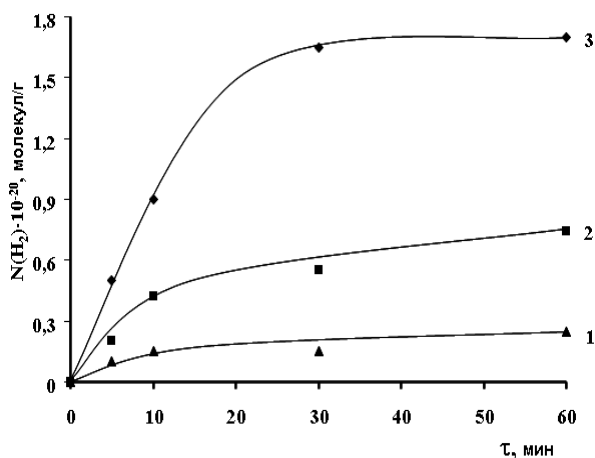


**Рис.9**

Зависимости скоростей накопления водорода при термическом (1), радиационно-термическом (3) и радиационном (2) процессах разложении воды в контакте со сплавом Zr+1%Nb от плотности паров воды при  $T=873K$ .

С целью выявления закономерностей влияния мощности дозы облучения на скорость накопления  $H_2$  при радиационно-термических процессах разложения воды в контакте с цирконий-ниобиевым сплавом исследована кинетика накопления  $H_2$  при различных мощностях поглощенной дозы облучения. Мощность поглощенной дозы облучения экспериментально определялась ферросульфатным методом и в экспериментах изменялась в интервале  $0,013 \div 0,7\text{Гр/с}$ . На Рис.10 приведены кинетические кривые накопления  $H_2$  при радиационно-термическом разложении воды в контакте с цирконий-ниобиевым спла-

вом при различных мощностях дозы облучения.

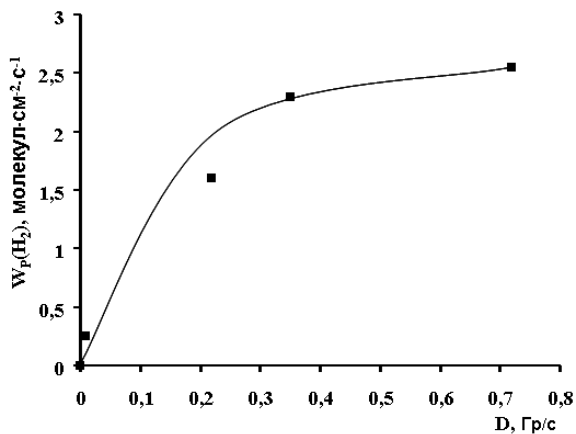


**Рис.10**

Кинетика накопления водорода при термическом и радиационно – термических процессах разложения воды в контакте со сплавом Zr+1%Nb при T = 873 K при различных мощностях дозы

- 1 –термический процесс;
- 2 – радиационно-термический D = 0,13 Гр/с;
- 3 – радиационно-термический D = 0,21 Гр/с.

На основе данных из Рис.10 определены значения скоростей процессов и на Рис.11 представлена зависимость  $W(H_2)$  от мощности излучения.



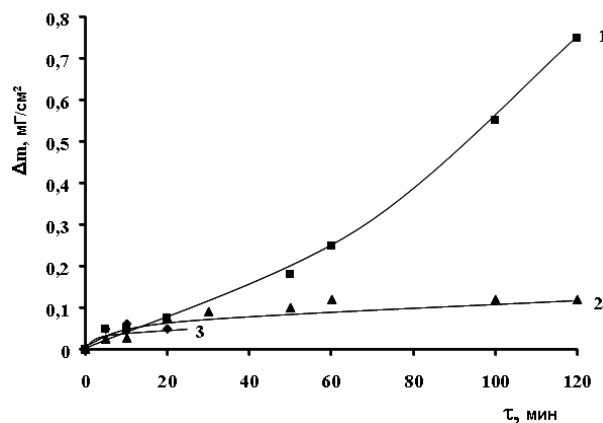
**Рис.11**

Зависимость скорости радиационной составляющей радиационно-термического процесса накопления  $H_2$  при контакте со сплавом Zr+1%Nb, при T=873K,  $\rho_{H_2O}=5\text{мг/см}^3$  от мощности излучения.

Как видно, в зависимости от мощности в области значений  $D^0=0,4\div 0,7\text{Гр/с}$  наблюдается стационарная область [14]. Наличие стационарной области свидетельствует о том, что при

больших мощностях происходят обратные процессы. В качестве обратных процессов можно указать рекомбинацию промежуточных активных Н и ОН продуктов распада молекул воды или же окисление молекулярного водорода кислородом. В стационарной области наступает равновесие между прямыми и обратными процессами.

При радиоллизе воды образуются окислительные промежуточные и молекулярные продукты, которые могут вызывать коррозию металлических конструкционных продуктов в контакте с ними. При этом образуется окисная пленка на поверхности циркония, что приводит к изменению веса образцов. Поэтому часто закономерности коррозионных процессов в металлах изучаются весовым методом. Нами помимо изучения закономерностей накопления молекулярных газообразных продуктов изучена кинетика изменения веса образцов при радиационно-химическом разложении воды в контакте со сплавом. На Рис.12 приведены кинетические кривые коррозии сплава Zr+1%Nb при радиационном и термическом процессах разложения воды при T=873 и 1073K.



**Рис.12**

Кинетика коррозии цирконий-ниобиевого сплава в результате радиационно-химического и термического процессов в контакте с водой: 1 - радиационно-термический, T=873K,  $\rho_{H_2O}=5\text{мг/см}^3$ ; 2 - термический, T=873K; 3- радиационно-термический, T=1073K.

Как видно, характер кривых для радиационно-термического и термического процессов в изучаемом временном интервале ( $\tau < 2\text{ч.}$ ) отличается. При термическом и радиационно-

термическом ( $\tau < 1$  ч.) процессах коррозии при  $T = 873\text{K}$  наблюдаются две области.

В первой быстрой - поверхность покрывается тонкой оксидной пленкой, а затем наступает пассивная область. Пассивная область может быть объяснена тем, что первичная оксидная пленка, образовавшаяся на поверхности сплава циркония, оказывает защитное действие от дальнейшей коррозии [23]. В радиационно-термических процессах после определенного времени наблюдается переход пассивной области в активную область. В термических процессах второй активной области в исследуемом интервале времени не наблюдается. Таким образом, эти результаты показывают, что под действием ионизирующего излучения оксидная пленка переходит в активную форму, которая обуславливает протекание коррозионных процессов с высокой скоростью.

Ввиду того, что в результате радиационно-термического процесса в системе сплав+ $\text{H}_2\text{O}$  при этих температурах наблюдается только газообразный водород, то коррозионный процесс можно выразить уравнением. Количество молекулярного водорода в стационарной области кинетических кривых накопления при радиационно-термическом и термическом процессах разложения воды в контакте со сплавом при  $T = 873\text{K}$  составляют  $1,75 \cdot 10^{20}$  и  $2,5 \cdot 10^{19}$  молекул/г, соответственно. На основе этих результатов произведен расчет количества оксидной фазы в соответствии со стехиометрией по уравнению (1) ( $m = 2 \div 3 \cdot 10^{-4} \text{г/см}^2$ ). Наблюдаемое количество оксидной фазы и молекулярного водорода является стехиометричным по уравнению (1) в пределах точности экспериментов [6,11].

Полученные результаты свидетельствуют о том, что коррозия цирконий-ниобиевого сплава при радиационно-термическом разложении воды происходит по уравнению (1). Действие ионизирующих излучений при  $T < 873\text{K}$  обуславливает образование активной формы оксидной пленки на поверхности сплава цирконий-ниобиевого сплава.

При высоких температурах ( $T > 1073\text{K}$ ) кинетика радиационно-термических и терми-

ческих процессов разложения воды в контакте с сплавом  $\text{Zr}+1\%\text{Nb}$  сильно отличается от кинетики при  $T < 873\text{K}$ . Так как при температурах  $T > 1073\text{K}$  с увеличением времени контакта паров воды с сплавом ( $\tau_k > 3 \cdot 10^2 \text{с}$ ) в условиях воздействия  $\gamma$ -квантов наблюдается уменьшение количества молекулярного водорода. При этом вес образцов  $\text{Zr}+1\%\text{Nb}$  после времени контакта  $\tau_k > 3 \cdot 10^2 \text{с}$  остается неизменным ( $\Delta m = 0$ ), а изменение веса в активной форме системы составляет  $\text{Zr}+1\%\text{Nb}$  при  $T = 873\text{K}$   $\Delta m_{873} > \Delta m_{1073}$ .

Начальная концентрация водорода при температуре  $T = 1073\text{K}$  в реакционной среде ( $V = 0,25 \text{см}^3$ ,  $m_{\text{сп}} = 0,13 \text{г}$ ) составляет  $N_{\text{H}_2}^0 = 3,12 \cdot 10^{19}$  молекул, что соответствует значению степени превращения  $\sim 75\%$ . С учетом этих результатов наблюдаемый спад в кинетических кривых накопления  $\text{H}_2$  при разложении воды в контакте с сплавом  $\text{Zr}+1\%\text{Nb}$  можно связывать с процессом захвата водорода в сплав или же окислением  $\text{H}_2$  в реакционной среде в присутствии металлического циркония [7,8-12].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе полученных результатов по исследованию закономерностей радиационно-термических, термических и радиационных процессов в контакте реакторного циркония, сплава циркония  $\text{Zr}+1\%\text{Nb}$  с водой можно сделать следующие выводы:

- гетерогенные радиолитические процессы, происходящие в контакте цирконий+ $\text{H}_2\text{O}$ , сплав ( $\text{Zr} + 1\% \text{Nb}$ )+ $\text{H}_2\text{O}$  обуславливают повышение скорости накопления молекулярного водорода при радиоллизе воды. В системах реакторный цирконий+ $\text{H}_2\text{O}$  и сплав ( $\text{Zr}+1\%\text{Nb}$ )+ $\text{H}_2\text{O}$  наблюдается прирост скорости накопления молекулярного водорода на  $20 \div 25\%$  по сравнению с радиоллизом чистой воды при комнатной температуре [24].
- вклад радиационно-гетерогенных процессов превышает прирост скорости накопления при радиационно-термических процессах по сравнению с термическими процессами разложения воды в контакте с металлическими конструкционными материалами. Установлено, что

скорость радиационной составляющей радиационно-термических процессов, зависящей от мощности излучения, плотности паров воды в среде и температуры, становится заметной в области температур, в которой  $W_T(H_2) < W_{PT}(H_2)$ . Для реакторного циркония и сплава Zr+1%Nb эта область соответствует  $T \sim 300 \div 923$  К. В этих интервалах вклад радиационных процессов обуславливает увеличение скоростей радиационно-термических процессов, соответствующих приросту скорости термических процессов при увеличении температуры на  $100 \div 150$  К. Поэтому пороговая температура для ускоренного накопления молекулярного водорода при термических процессах взаимодействия металлических мате-

риалов с водой под действием облучения смещается на  $100 \div 150$  К в область низких температур [25].

- при радиационно-термических и термических процессах взаимодействия реакторного циркония и сплава Zr+1%Nb с водой на их поверхности образуется оксидная пленка. Установлено, что при термических процессах образуются пассивные формы оксидной пленки, которые оказывают защитное действие от коррозии [19]. Под действием излучения после определенного времени ( $\tau_k > 1 \cdot 10^3$  с) оксидная пленка на поверхности сплава Zr+1%Nb и реакторного циркония переходит в активную форму.

1. А.А.Гарибов, В.Ф.Красноштанов, Т.Н.Агаев, Г.З.Велибекова. *Эффект радиации в гетерогенных процессах в контакте циркония и сплава Zr+1%Nb с водой*, *Химия высоких энергий*, **26** №3 (1992) 125-129.
2. А.С.Займовский, А.В.Никулина, Н.Г.Решетников. *Циркониевые сплавы в ядерной энергетике*, М.: Энергоатомиздат, (1994) 254.
3. А.В.Никулина. *Конструкционные материалы для элементов активных зон атомных реакторов*, *Механ. и термич. обработка металлов*, № 11 (2004) 8-12; А.В.Никулина. *Циркониевые сплавы для элементов активных зон реакторов с водой под давлением*, *Механ. и термич. обработка металлов*, № 8 (2003) 7-12.
4. Н.П.Бродниковский, Ю.Е.Зубец, Н.А.Крапивка и др. *Легирование хромом и железом сплавов системы Zr-Nb*, XIX Междунар. конф. по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению, Крым, (2010).
5. Ж.-П.Пуарье. *Ползучесть кристаллов*, *Механизмы деформации металлов, керамики и минералов при высоких температурах*, М.: Мир, (1988) 287.
6. G.Gottstein. *Dynamic recrystallization and dynamic recovery in single crystals of nickel and copper*, **31** №2 (1983) 175-188.
7. F.Montheillet, J.Thomas. *Dynamic recrystallization of low stacking fault energy metals*, *Proc. of the NATO Advanced Research Working on 137 Metallic Materials with High Structural Efficiency*, Kyiv, Ukraine, 7-13 September, **146** (2003) 357-368.
8. J.Urai. *Water assisted dynamic recrystallization and weakening in polycrystalline bishofite*, *Tectonophysics*, **96** (1983) 125-157.
9. В.И.Трефилов, Ю.В.Мильтман, С.А.Фирстов. *Физические основы прочности тугоплавких металлов*, К.: Наук. думка, (1975) 316.
10. F.Willaime, C.Massobrio. *Temperature-induced hcp-bcc phase transformation in zirconium: A lattice and molecular-dynamics study on an N-body potential*, *Physical Review Letters*, **63** (1989) 2244-2247.
11. M.I.Mendelev, G.J.Ackland. *Development of an interatomic potential for the simulation of phase transformation in zirconium*, *Philosophical Magazine Letters*, **87** (2007) 349-359.
12. М.Ю.Тихончев, В.В.Светухин. *Расчетное определение пороговых энергий смещения и исследование особенностей развития каскадов атомных смещений вблизи протяженной границы раздела фаз циркония и ниобия: молекулярно-динамическое моделирование*, *Вопросы материаловедения*, **68** №4 (2011) 140-152.
13. D.Y.Lin et al. *An n-body potential for a Zr-Nb system based on the embedded-atom method*, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **25** (2013) 209501.
14. K.G.Field et al. *Dependence on Grain Boundary Structure of Radiation Induced Segregation in a 9 wt.% Cr Model Ferritic/Martensitic Steel*, *Journal of Nuclear Materials*, **435** №1-3 (2013) 172-180.
15. И.А.Петельгузов, Н.И.Ищенко, Е.А.Слабоспицкая, М.В.Мухин. *Влияние длительности высокотемпературного окисления в водяном паре на структуры и механические свойства*



- тепловых труб из сплавов Zr+1%Nb с водой, *Вопросы атомной науки и техники*, **208** № 2 (2010) 92-99.
16. C.H.Woo, U.Gosele. *Dislocation bias in an anisotropic diffusive medium and irradiation growth* *Journal of Nuclear Materials*, **119** №2-3 (1983) 219-228.
  17. Y.N.Osetsky, D.J.Bacon, N.De Diego. *Anisotropy of point defect diffusion in alpha-zirconium* *Metalurgical and Materials Transactions, A: Physical Metallurgy and Materials Science*, **33** №3 (2002).
  18. S.N.Buckley, D.J.Littler. *Properties of Reactor Materials and Effects of Radiation Damage*, Ed. Butterworth, London, (1961) 413443.
  19. R.A.Holt, E.F.Ibrahim. *Factors Affecting the Anisotropy of Irradiation Creep and Growth of Zirconium Alloys*, *Acta Metallurgica*, **126** (1978) 1319-1328.
  20. A.Rogerson, R.A.Murgatroyd. *'Breakaway' growth in annealed Zircaloy-2 at 353K and 553K*, *Journal of Nuclear Materials*, **113** №2-3 (1983) 256-259.
  21. A.Rogerson, *Irradiation Growth in Zirconium and its Alloys*, *Journal of Nuclear Materials*, **159** (1988) 43-61.
  22. I.Ali, T.Agayev at all. *Radiation-catalytic activity of zirconium surface during water splitting for hydrogen production*, *Journal Radiation Physics and Chemistry*, **224** (2024) 112002.
  23. A.R.Causey, C.H.Woo, R.A.Holt. *The Effect of Intergranular Stresses on the Texture Dependence of Irradiation Growth in Zirconium Alloys*, *Journal of Nuclear Materials*, **159** (1988) 225-236.
  24. Г.А.Некрасова, Б.Г.Парфенов, А.С.Пиляев и др. *Цирконий в атомной промышленности, Ползучесть и радиационный рост циркониевых сплавов при облучении: Обзорная информация. АИИФ 582, М.: ЦНИИАтоминформ, Вып. 10 (1982) Ч.1.*
  25. Б.С.Родченков. *Радиационный рост сплавов циркония, Атомная техника за рубежом*, №3 (1985) 8-18.

## SİR KONİUM-NİOBİUM ƏRİNTİSİ MÜHİTİNDƏ SUYUN RADİASİYA-TERMİKİ VƏ TERMİKİ PARÇALANMASI NƏTİCƏSİNDƏ MOLEKULYAR HİDROGENİN ƏMƏLƏGƏLMƏ KİNETİKASI

T.N.AĞAYEV, İ.A.FƏRƏCZADƏ, S.M.ƏLİYEV, İ.Ə.MƏMMƏDYAROVA

Zr+1%Nb ərintisinin səthində  $\gamma$ -kvantların təsiri altında müxtəlif temperaturalarda molekulyar hidrogenin əmələgəlmə kinetikasi tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, radiasiya-katalitik proseslərinin radiasiya komponentinin sürəti şalanma gücündən, su buxarının sıxlığından və temperaturdan asılı olub  $-W_T(H_2) < W_{PT}(H_2)$ . Reaktor materialı olan Zr+1%Nb ərintisi üçün isə bu  $T \sim 300 \div 923K$  intervalına uyğundur və proseslərin aktivləşmə enerjisinin qiyməti təyin edilib.

## KINETICS OF MOLECULAR HYDROGEN ACCUMULATION DURING RADIATION-THERMAL AND THERMAL DECOMPOSITION OF WATER IN CONTACT WITH ZIRCONIUM-NIOBIUM ALLOY

T.N.AGAYEV, İ.A.FARADJZADE, C.M.ALIYEV, İ.A.MAMMADYAROVA

The kinetics of the accumulation of molecular hydrogen on the surface of the Zr+1%Nb alloy at different temperatures under the influence of  $\gamma$ -quanta has been studied. It has been established that the rate of the radiation component of radiation-thermal processes depends on the radiation power, the density of water vapor in the medium and temperature, becoming noticeable in the temperature range in which  $W_T(H_2) < W_{PT}(H_2)$ . For reactor zirconium and Zr+1%Nb alloy this region corresponds to  $T \sim 300 \div 923K$  and the activation energy of the processes was determined.

the least studied structure and kinematics. This is the accretion flow falling on the star at high [13,17].

Our first article was devoted to the search for rapid spectral variations in a star based on homogeneous spectral material obtained at the 2 m telescope of the Shamakhy Astrophysical Observatory of Azerbaijan Ministry of Science and Education for 2015-2023 [4]. In this paper, we present the results of observations for 2016-2023, based on materials obtained with a resolution 28000. Detailed information about the observational spectral material is given in the first part of our work.

### SPECTRAL ENERGY DISTRIBUTION

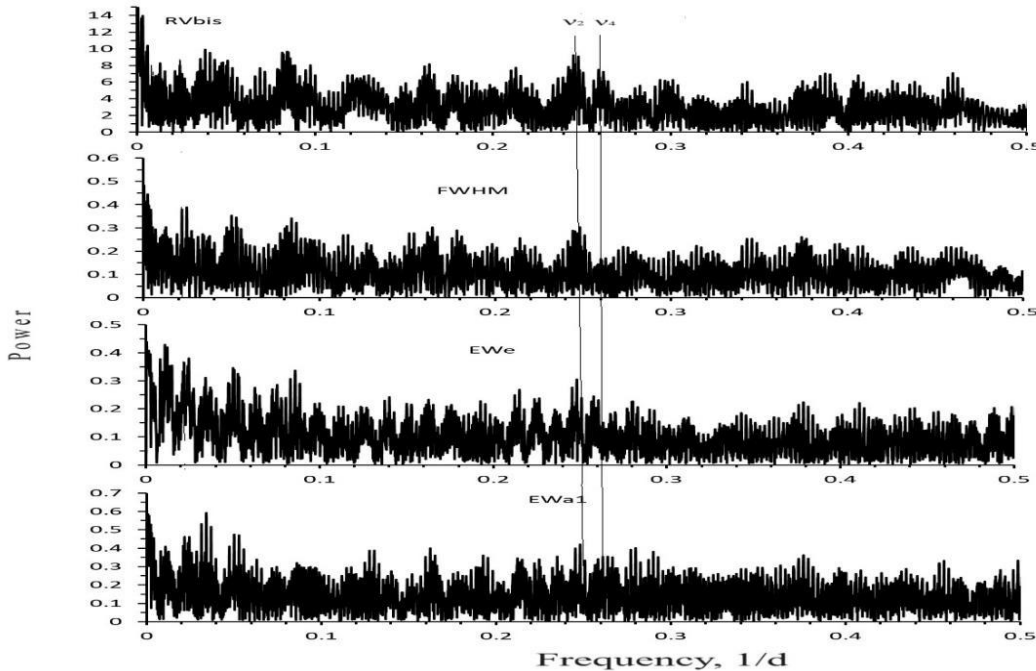
For analysis of the spectral energy distribution (SED) of the star, we constructed a SED curve of the star in the wavelength interval 0.36-100 $\mu$ m. The starting material for constructing the SED curves was multicolor broadband photometry data in the standard UBVRIJHKLM system; for the region of longer waves we used data from the WISE W<sub>1</sub>-W<sub>4</sub> infrared (IR) satellite [11], as well as IRAS data [15], respectively, in the bands of 12, 25, 60,

the boundary region between the wind zone and 100 $\mu$ m. The principle of constructing SED for different objects based on stellar magnitudes obtained in different bands of broadband photometry is to convert the magnitudes  $m_\lambda$  into absolute fluxes  $F_\lambda$  according to the famous expression.

$$F_\lambda = F_0 \cdot 10^{-0.4(m_\lambda - m_0)}, \quad (1)$$

here  $F_0$  is the adapted radiation flux for the zero point of the system when  $m_0$  is taken equal to zero. The reference is usually made to the adapted absolute radiative flux of a standard star of zero magnitude A0V in all emission bands. We described the detailed methodology for constructing the SED curve in the work of Ismailov et al. [9,10] Fig.3.

As can be seen from Fig.1, the SED curve agrees well with observations only in the visible and near-IR region up to the K band (2.2 $\mu$ m). Excess emission from the gas component of the disk mainly begins from this band. The Fig.2 shows examples of phase curves collapsed by phases of the period  $P_5=92.1$  days.



**Fig.1**

Examples of power spectrum diagrams for different spectral parameters of the H $\beta$  line. Vertical lines show the positions of frequencies  $\nu_2$  and  $\nu_4$ .