

*На правах рукописи
УДК 621.039.531*

ГАСАНОВА УЛЬВИЯ МАГАМЕД кызы

**РАДИАЦИОННО-ГЕТЕРОГЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ В
СИСТЕМАХ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ С ВОДОЙ И
ГЕКСАНОМ**

2305.01 – Ядерная химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой
степени доктора философии по химии

БАКУ – 2014

Работа выполнена в Институте Радиационных
Национальной АН Азербайджана

Проблем

Научные руководители:

Член-корр. НАН Азербайджана,
Заслуженный Деятель науки,
доктор химических наук, проф.

А.А.Гарибов

кандидант химических наук, доцент.

Т.Н. Агаев

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, проф.
доктор химических наук, проф.

М.А.Курбанов

Ф.М. Садыгов

Ведущая организация: Институт катализа и неорганической химии
НАН Азербайджана (лаб. Электрохимия металлов и сплавов, защита от
коррозии)

Защита диссертации состоится «30__» 06__2014 года в _____ часов
на заседании Специализированного Совета Д01.221 при Институте
Радиационных Проблем Национальной Академии Наук Азербайджана
по адресу: Az 1143, Г.Баку, улица Б. Вагабзаде 9.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института
Радиационных Проблем НАН Азербайджана

Автореферат разослан «_____» _____ 2014-го года

**Ученый секретарь
Специализированного Совета Д01.221,
доктор физико-математических
наук, проф.**

Самедов О.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Создание материалов, стойких к радиации при одновременном воздействии высокой температуры и ионизирующего излучения, предназначенных для использования в особо жестких условиях, остается одной из актуальных задач химии высоких энергий и радиационного материаловедения. Такие материалы используются как конструкционные материалы космической и ядерной технологии, а также в энергетике и в других отраслях науки. Немаловажное значение имеет выявление закономерностей накопления взрывоопасных продуктов при воздействии излучения и температуры на теплоносители в контакте с материалами ядерных реакторов для безопасности их работы в нормальных и аварийных режимах. В атомной энергетике нержавеющие стали являются основными конструкционными материалами, используемыми как материалы активных зон атомных реакторов.

Известно, что поверхность нержавеющей стали покрыта оксидной пленкой. В зависимости от условий работы толщина этой пленки изменяется в широком интервале. Так же известно, что нержавеющие стали претерпевают действия высокой температуры, большие механические напряжения, высокие дозы ионизирующего излучения.

В результате радиационно-термических и термических процессов, протекающих в контакте теплоносителя охлаждаемых ядерных реакторов с нержавеющей сталью, в теплоносителе накапливаются газообразные продукты молекулярного водорода и кислорода. Эти газообразные продукты создают проблему водородной безопасности работы атомных реакторов. Для разработки научных основ радиационно-гетерогенного разложения воды, выявления коррозионно-стойких материалов и создания предпосылок для решения проблем химии высоких энергий, материаловедения, радиационного катализа и безопасности в атомной энергетике, имеет большое значение выявление вклада радиационных и термических процессов в радиационно-термические процессы в контакте нержавеющей стали с водой на процессы накопления водорода и повышение коррозионной стойкости нержавеющих стальных материалов при эксплуатации их в жестких условиях.

Исследование закономерностей радиационных и радиационно-термических процессов в контакте нержавеющей стали с теплоносителем (H_2O) и продуктами его радиолиза, представляет большое практическое и научное значение при выявлении вклада радиационно-гетерогенных процессов конструкционных материалов с теплоносителями в проблеме водородной безопасности и коррозии металлических материалов водоохлаждаемых ядерных реакторов. С другой стороны радиационно-каталитические процессы разложения воды являются основными эффективными путями радиолитического получения водорода из воды. Практическая реализация этих процессов предусматривается в реальных условиях радиационно-технологических систем на основе материалов из нержавеющей сталей. Поэтому представляет большой научный и практический интерес влияние поверхности нержавеющей стали на процессы получения водорода из воды и системы вода+углеводород.

С целью повышения коррозионной стойкости нержавеющей стали подвергаются предварительной термообработке. На примере различных конструкционных материалов ядерных реакторов выявлено, что предварительная радиационно-окислительная обработка приводит к повышению стойкости к коррозии. Поэтому для получения полной информации о вкладе радиационно-гетерогенных процессов в безопасности и влиянии поверхности на кинетические параметры радиационных процессов получения водорода необходимо использовать радиационно-окислительно обработанные образцы нержавеющей стали.

Целью настоящей диссертационной работы является выявление закономерностей влияния предварительной радиационно-окислительной обработки поверхности нержавеющей стали на кинетические параметры радиолитических и термических процессов получения водорода из воды, гексана и смеси гексан+ H_2O , а также на физико-химические свойства их поверхности.

Для достижения цели ставятся следующие задачи:

- выявить закономерности влияния радиационно-гетерогенных процессов в контакте “поверхностно-чистой“ нержавеющей стали с водой на процессы накопления водорода и окисления металла
- выявить закономерности образования оксидной пленки на поверхности нержавеющей стали в результате предварительной

радиационно-химической окислительной обработки его в присутствии H_2O_2

-изучить влияние предварительной радиационно-окислительной обработки нержавеющей стали на радиационно-гетерогенные процессы в контакте с водой

-изучить влияние поверхности нержавеющей стали на радиационно-термические процессы, протекающие в контакте нержавеющей стали с гексаном и смесью гексан – вода

- изучить механизмы поверхностной радиационно-окислительной обработки и влияние радиационно-термических процессов получения водорода из воды на поверхностные свойства нержавеющей стали.

Научная новизна. Выявлены научные основы управления поверхностной радиационно-химической активностью в процессе получения водорода и стойкостью к окислению нержавеющей стали путями радиационно-окислительной обработки в среде H_2O_2 .

Изучены закономерности радиационно-окислительных процессов в контакте H_2O_2 в широком интервале поглощенной дозы облучения. Идентифицирован состав оксидной фазы на поверхности радиационно-окислительно обработанных образцов нержавеющей стали.

Выявлено влияние исходных радиационно-окислительно не обработанных образцов на процесс радиолитического разложения воды.

Изучены кинетики накопления молекулярного водорода при радиолитическом и терморадилитическом H_2O , гексана, смеси $H_2O+C_6H_{14}$ в температурной области 300÷673К в присутствии радиационно-окислительно обработанных образцов нержавеющей стали.

Установлено, что поверхностное состояние радиационно-окислительно обработанных образцов нержавеющей стали проявляет радиационно-каталитическую активность в процессах радиолитического и терморадилитического разложения воды. При $T=300-400K$ радиационно-каталитическая активность не зависит от поглощенной дозы окислительной обработки нержавеющей стали. Увеличение температур испытания радиационно-каталитической активности предварительно радиационно-окислительно обработанных образцов при радиолитическом разложении воды до $T=673K$ вызывает термоактивацию радиационно-каталитической активности поверхности, которые подвергались радиационно-окислительной обработке при поглощенной дозе $D \geq 80$ кГр.

На основе полученных результатов предложены механизмы радиационно-окислительной обработки и радиолитических процессов получения водорода в присутствии этих образцов.

Практическая значимость. Полученные результаты имеют большое практическое значение в области ядерной и радиационной технологии, радиационного материаловедения.

Разработан радиационно-окислительный метод повышения коррозионной стойкости нержавеющей стали.

Полученные результаты по испытанию исходных и радиационно-окислительно обработанных образцов в радиолитических процессах получения водорода из воды, гексана и смеси $H_2O + C_6H_{14}$ могут быть использованы при разработке промышленных радиационно-технологических систем.

Результаты по гетерогенному радиолизу и термордиолизу воды в присутствии нержавеющей стали могут быть использованы при разработке сценариев нормальных и аварийных режимов водоохлаждаемых ядерных реакторов.

Апробация работы. Результаты работ докладывались: на четвертой Евразийской Конференции "Ядерная наука и ее применение" (Азербайджан, Баку, 2006); akademik Nəşən Əliyevin anadan olmasının 100 illiyinə həsr olunmuş Respublika Elmi konfrans (Azərbaycan, Bakı, 2007), шестой Евразийской Конференции "Ядерная наука и её применение" (Казахстан, Алма-ата, 2007), на XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Россия, Москва, 2007, The international conference "Perspectives of peaceful use of nuclear energy" (Azerbaijan, Baku, 2012).

Публикации. Результаты исследований изложены в 13 опубликованных научных трудах.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, заключения и списка использованной литературы. Работа изложена на 154 страницах, содержит 41 график и рисунков, 8 таблиц. Список использованной литературы включает 178 наименований, в том числе собственные статьи автора.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

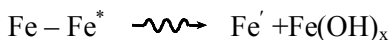
Во введении обоснована актуальность решаемой проблемы и ее место в современной науке, сформулирована цель и поставлены задачи исследования, указана научная новизна и практическая значимость. Дано краткое содержание глав диссертации и приведен список опубликованных работ.

Первая глава посвящена литературному обзору, где рассматриваются данные об общих закономерностях радиоллиза воды, действии излучения на металлы и сплавы, о влиянии ионизирующего излучения и температур на нержавеющую сталь и ее сплавы, а также состоянии водородной безопасности ядерных реакторов.

Во второй главе дается экспериментальная часть диссертации, где приведены методики приготовления, очистки воды, методика

анализа продуктов гетерогенных и радиолитических процессов, методика определения поглощенной дозы облучения в исследуемых системах, погрешность определения параметров радиационно-гетерогенных процессов, методика предварительной окислительной обработки нержавеющих стальных материалов, методика исследования коррозии нержавеющей стали.

В третьей главе излагаются данные о радиационно-окислительной обработке нержавеющей стали. Проведена предварительная радиационно-окислительная обработка нержавеющей стали в контакте с H_2O_2 при $D=1.12$ Гр/с в интервале времени $\tau_{обр}=0\div 150$ часов. Количество оксидной фазы, образовавшейся в результате радиационно-окислительной обработки, характеризовалась приростом веса образцов. Зависимость изменения веса от времени радиационно-окислительной обработки приведена на рис.1. Как видно, на начальном интервале времени обработки $\tau_{обр}\leq 50$ часов наблюдается уменьшение веса, которое связано с радиационно-химическим растворением определенной части поверхностных атомов железа в водном растворе H_2O_2 , которое схематически можно представить следующим образом:



где $Fe-Fe^*$ – поверхностно- активное состояние нержавеющей стали, Fe' – исходное структурно- связанное состояние поверхностных атомов железа, $Fe(OH)_x$ – продукты окисления, которые перешли в раствор.

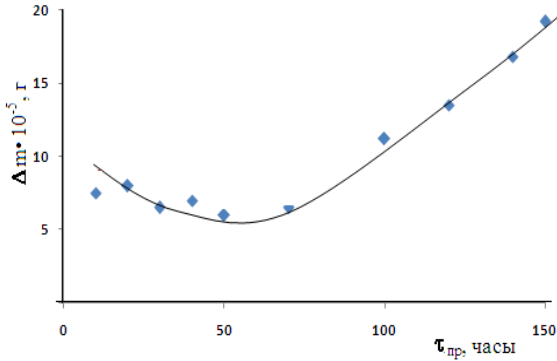


Рис.1. Кинетическая кривая изменения массы образцов нержавеющей стали в зависимости от времени предварительной радиационно - окислительной обработанного при $T = 300K, \dot{D} = 1.12 \Gamma p / c$, $\rho_{H_2O} = 5 \text{ мГ} / \text{см}^3$

При дальнейшем увеличении времени радиационно-окислительной обработки происходит окисление исходных поверхностных атомов Fe' , в результате чего образуется поверхностная защитная оксидная пленка:



Образовавшаяся новая оксидная фаза не является растворением, и поэтому наличие ее вызывает увеличение веса образцов нержавеющей стали в этой области времени $\tau_{обр} \geq 50$ часов радиационно-окислительной обработки.

С целью выявления механизма радиационно-окислительной обработки нержавеющей стали изучены ИК-спектры отражения образцов нержавеющей стали до и после радиационно-окислительной обработки, которые приведены на рис.2. Как видно из рисунка 2(а),

исходный из образцов является чисто металлическим. При радиационно-окислительной обработке в ИК- спектрах отражения наблюдается полоса поглощения в интервале частот $\nu=286-590 \text{ см}^{-1}$, отнесенная к валентным колебаниям оксидных групп $590, 576 \text{ см}^{-1} \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; $514, 508 \text{ см}^{-1} \rightarrow \alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3, \text{FeCr}_2\text{O}_4$; $480 \text{ см}^{-1} \rightarrow \text{FeO}$; $417 \text{ см}^{-1} \rightarrow \alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$; $318 \text{ см}^{-1} \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; $286 \text{ см}^{-1} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3$.

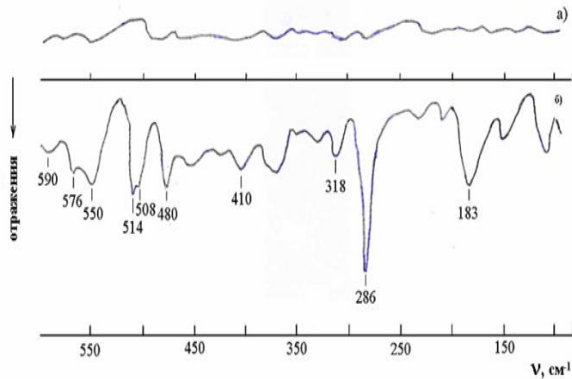
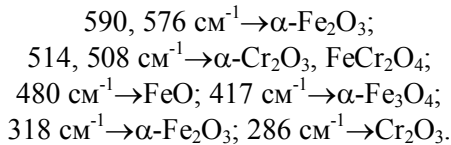


Рис.2. ИК-спектры отражения исходного образца (а) и радиационно-окислительно обработанного (б) при $\tau=20$ часов в среде H_2O_2 образцов нержавеющей стали, $\dot{D} = 0,5 \text{ Å} \delta / \text{н} \cdot$



Таким образом, при радиационно-окислительной обработке нержавеющей стали в среде H_2O_2 на поверхности образуется оксидная фаза, состоящая из элементов нержавеющей стали, которые могут защищать от дальнейшей коррозии и обуславливать их поверхностные свойства в различных химических процессах. Образовавшаяся на поверхности нержавеющей стали оксидная фаза обуславливает изменение вольтамперной характеристики с дозой и температурой облучения. Выявлено, что при воздействии гамма-излучения в оксидной фазе происходит накопление в локализованном состоянии носителей зарядов и дефектообразования, которые вызывают

увеличение электропроводимости и дальнейшее окисление металлической фазы.

Изучено влияние поверхности исходных и радиационно-окислительно обработанных образцов нержавеющей стали на радиолитические процессы получения водорода из воды. Исследована кинетика накопления молекулярного водорода при радиолитическом процессе в присутствии исходных образцов нержавеющей стали и выявлено, что радиационно-химический выход водорода растет от 0,45 молекул/100эВ при радиолитическом процессе чистой воды до 3,4 молекул/100эВ в присутствии исходных образцов нержавеющей стали. Наблюдаемый прирост значений радиационно-химического выхода водорода объясняется вкладом вторичных электронных излучений из металла к поверхностно- активным состояниям систем Me-MeO.

Учитывая то, что нержавеющая сталь в технике и технологии применяется в условиях относительно высокой температуры, исследовано влияние радиационно-окислительной обработки на процессы получения из воды при температурах $T=300\div 673\text{K}$. Количество воды в реакционной среде соответствует плотности $\rho=5\text{ мГ/см}^3$. Типичные формы кинетических кривых накопления молекулярного водорода при терморрадиолитическом и термолитическом процессе в присутствии образцов нержавеющей стали, предварительно радиационно-окислительно обработанных при различных значениях поглощенной дозы облучения, приведены на рис.3. и 4. Получение результаты показывают, что радиационно-окислительно обработанные образцы нержавеющей стали, начиная с $T=673\text{K}$, проявляют термокаталитическую активность в процессе разложения воды.

Поэтому, начиная с $T=673\text{K}$, вклады радиационных составляющих в радиационно-термических процессах определены по разнице:

$$W_p(\text{H}_2)=W_{\text{рт}}(\text{H}_2)-W_{\text{т}}(\text{H}_2)$$

где $W_p(\text{H}_2)$, $W_{\text{рт}}(\text{H}_2)-W_{\text{т}}(\text{H}_2)$ являются значениями скоростей радиационных, радиационно-термических процессов накопления, соответственно.

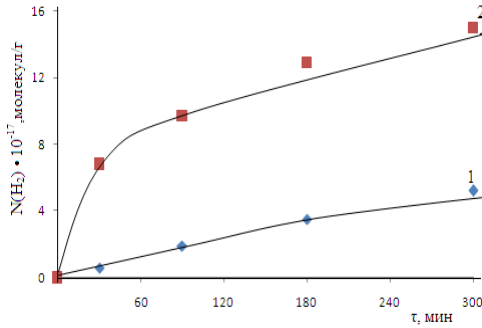


Рис.3. Кинетические кривые накопления молекулярного водорода при радиационно-термическом (2), и термическом (1) процессах разложения воды в присутствии образцов нержавеющей стали, предварительно радиационно-окислительно обработанных при $\tau_{\text{пред.}}=5$ часов, $T=673\text{K}$, $\rho_{\text{H}_2\text{O}}=5\text{мг/см}^3$, $D=1,0\text{ Гр/с}$ в среде H_2O_2 .

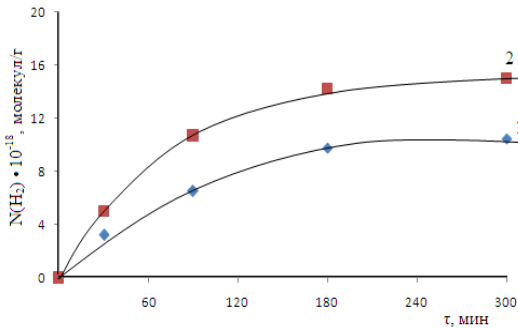


Рис. 4. Кинетические кривые накопления молекулярного водорода при радиационно-термическом (2), и термическом (1) процессах разложения воды в присутствии образцов нержавеющей стали, предварительно радиационно-окислительно обработанных при $\tau_{\text{пред.}}=100$ часов, $T=673\text{K}$, $\rho_{\text{H}_2\text{O}}=5\text{мг/см}^3$, $D=1,0\text{ Гр/с}$ в среде H_2O_2 .

На основе кинетических кривых определены значения скоростей и радиационно-химических выходов водорода в терморadiационно-гетерогенных процессах в присутствии предварительно радиационно-окислительно обработанных образцов в различных дозах облучения. На рис.5. приведены зависимости радиационно-химических выходов молекулярного водорода при радиолитических процессах разложения воды от времени радиационно-окислительной обработки нержавеющей стали. Как видно из полученных результатов, при $T=300\div 473\text{K}$ радиационно-химические выходы молекулярного водорода в зависимости от времени радиационно-окислительной обработки нержавеющей стали равны 4,7 и 5,4 молекул/100эВ, соответственно.

Радиационно-окислительная обработка образцов нержавеющей стали приводит к увеличению значения радиационно-химического выхода от 3,4 до 4,7 молекул/100эВ при $T=300\text{K}$. Наблюдаемый прирост выхода молекулярного водорода связан с радиационно-каталитическим действием поверхностного состояния $\text{Me}-\text{MeO}$ радиационно-окислительно обработанных образцов нержавеющей стали в радиолитическом разложении воды. С увеличением температуры от 300К до 473К стимулируются процессы носителей зарядов и возбуждения состояний на поверхности систем $\text{Me}-\text{MeO}$ и поэтому наблюдается увеличение выхода от 4,7 до 5,4 молекул/100эВ. Поверхностная оксидная фаза, образовавшаяся при радиационно-окислительной обработке, является стабильной в условиях радиационно-гетерогенных процессов, при $T\leq 400\text{K}$ их радиационно-каталитическая активность в процессе радиолиза воды не изменяется с увеличением поверхностной оксидной фазы в исследуемых интервалах толщины оксидной фазы. Начиная с $T\geq 673\text{K}$ в оксидной фазе происходит диффузия точечных структурных дефектов. В начальной области $\tau_{\text{обл.}}\leq 20$ часов интервала поглощенной дозы облучения при предварительной радиационно-окислительной обработке на поверхности нержавеющей стали образуется стабильная оксидная фаза, которая препятствует миграции продуктов радиолиза воды и внутреннему окислению металлической фазы.

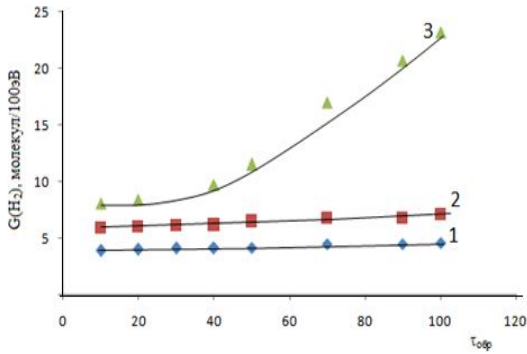


Рис.5. Зависимости радиационно-химического выхода молекулярного водорода в процессе разложения воды в контакте с предварительно облученной нержавеющей сталью в среде H_2O_2 при различных температурах от времени облучения 1- $T=300\text{K}$, 2- $T=473\text{K}$, 3- $T=673\text{K}$, $\rho_{\text{H}_2\text{O}}=5\text{мГ/см}^3$, $D=0,7\text{ Гр/с}$.

Поэтому радиационно-химический выход молекулярного водорода при радиационно-гетерогенном радиоллизе воды в присутствии образцов нержавеющей стали, которые радиационно-окислительно обработаны при $\tau_{\text{обл.}}=20$ часов, является стабильными и находится в интервале $G(\text{H}_2)\leq 9,0$ молекул/100эВ.

При дальнейшем увеличении положенной дозы предварительной радиационно-окислительной обработки, помимо увеличения предварительной оксидной фазы, растет также концентрация дефектов. Такое состояние поверхностной оксидной фазы облегчает миграцию O дырок и носителей зарядов. Поэтому в этих системах создаются благоприятные условия для выходов дополнительных вторичных электронных излучений и разложения воды. Поэтому, начиная $\tau_{\text{обл.}}=20$ часов, значения радиационно-химического выхода растут с увеличением дозы облучения радиационно-окислительной обработки нержавеющей стали. Предложены механизмы радиолиза воды с участием предварительно радиационно-окислительно обработанных образцов нержавеющей стали.

Установлено, что при радиационно-окислительной обработке нержавеющей стали в присутствии H_2O_2 в области поглощенной дозы облучения $D \leq 80$ кГр образуется коррозионно-стойкое состояние поверхностной оксидной фазы.

В четвертой главе приводятся результаты исследования по выявлению влияния н.с. на выход молекулярного водорода при радиолитических процессах превращения гексана и смеси $\text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_{14}$. В настоящее время основная часть промышленного водорода получается термической и термокаталитической конверсией углеводородов. Поэтому представляет большой научный и практический интерес выявить влияние материала реакторов на кинетические параметры в радиационно-технологическом варианте получения водорода из углеводородного сырья. Исследовано влияние радиационно-окислительной обработки нержавеющей стали на кинетические параметры получения водорода из C_6H_{14} и смеси $\text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_{14}$. Исследована система $\text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_{14}$ при $T = 300 - 673\text{K}$, $\dot{D} = 1,0$ Гр/с. На рис.6 приведены типичные формы кинетических кривых накопления водорода радиационно-гетерогенного разложения н-гексана в присутствии радиационно-окислительно обработанных образцов при различных дозах облучения.

Установлено, что, начиная с $T \geq 473\text{K}$, в присутствии радиационно-окислительно обработанных образцов происходят термические процессы разложения н-гексана. По разнице скоростей радиационно-термических и термических процессов получения из гексана определены значения скоростей и радиационно-химических выходов водорода при различных температурах. На рис.7 приведены зависимости радиационно-химического выхода водорода при радиационно-химическом разложении гексана в присутствии радиационно-окислительно обработанных образцов н.с. от времени обработки. Как видно из полученных результатов характер зависимостей радиационно-химического выхода при радиолитических и радиационно-термических процессах от времени радиационно-окислительной обработки нержавеющей стали является одинаковыми. Если учесть то, что с увеличением времени радиационно-окислительной обработки количество поверхностной оксидной фазы растет, можно сделать заключение, что с увеличением поверхностной оксидной фазы радиационно-каталитическое действие

нержавеющей стали растет. В зависимости радиационно-химического выхода водорода от времени радиационно-окислительной обработки после времени $\tau_{\text{обр}}=100$ часов ($D=252\text{кГр}$) наблюдается стационарная область. Это показывает, что радиационно-каталитическая активация является только определенной толщиной оксидной фазы $\text{Me}-(\text{MeO})_n$. Как видно из зависимости, в начальной области разница в значениях радиационно-химических выходов по сравнению со стационарной областью довольно мала.

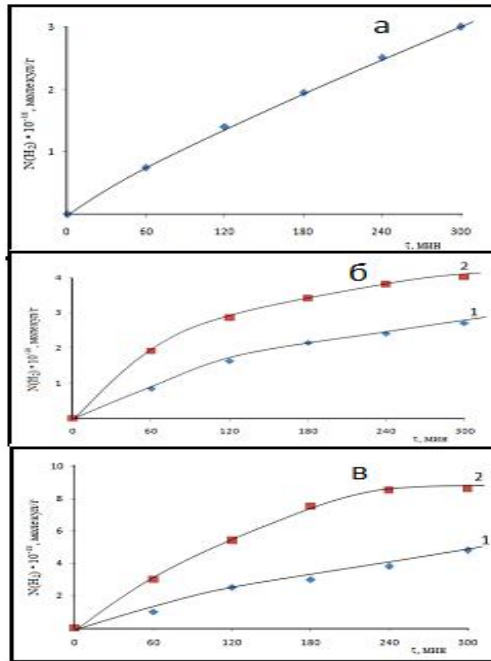


Рис 6. Кинетические кривые накопления молекулярного водорода при радиационном (а), радиационно-термическом (б) и термическом процессах разложения гексана в присутствии образцов нержавеющей стали, предварительно радиационно-окислительно обработанных в среде H_2O_2 при $T=300\text{К}$

а- $T=300\text{К}$, $\rho_{\text{H}_2\text{O}}=5 \text{ мГ/см}^3$, $\tau_{\text{пред.}}=5 \text{ ч}$, $D=1,0 \text{ Гр/сек}$,

б – $T=473\text{К}$, $\rho_{\text{H}_2\text{O}}=5 \text{ мГ/см}^3$, $\tau_{\text{пред.}}=5 \text{ ч}$, $D=1,0 \text{ Гр/сек}$,

в – $T=673\text{К}$, $\rho_{\text{H}_2\text{O}}=5 \text{ мГ/см}^3$, $\tau_{\text{пред.}}=5 \text{ ч}$, $D=1,0 \text{ Гр/сек}$

На основе полученных результатов предложен механизм радиационно-гетерогенных процессов в системе н.с.+н-С₆H₁₄.

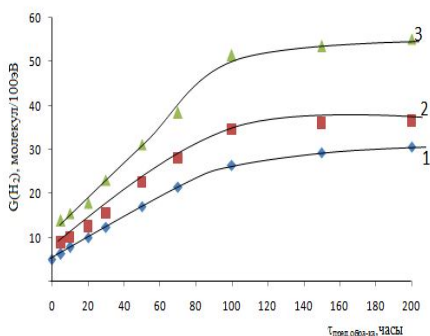
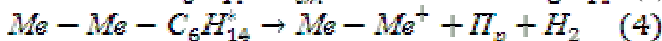
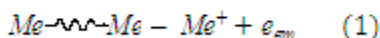


Рис.7. Зависимости радиационно-химического выхода молекулярного водорода в процессе разложения гексана в контакте с предварительно радиационно-окислительной обработанной нержавеющей сталью при различных временах обработки от температуры 1 – 300 К, 2 – 473 К, 3 – 673 К, $\rho_{H_2O}=5$ мг/см³, $D=0,7$ Гр/сек.

При воздействии гамма-излучения в Me-C₆H₁₄ системах происходит образование вторичных электронных излучений из металла и образование поверхностно положительно заряженных состояний:



где Me-Me⁺-поверхностное состояние металла после эмиссии вторичных электронных излучений, P_p-углеводородные продукты разложения гексана. С другой стороны может происходить радиолиз гексана под действием вторичных электронных излучений:



При радиационно-окислительной обработке на поверхности н.с. образуется оксидная фаза Me-(MeO)_a. В системе Me-MeO вторичные электронные излучения из металла первоначально

вступают во взаимодействие с оксидной фазой и их энергия преобразуется в энергию неравновесных носителей зарядов и возбужденных состояний в оксиде:



где н.н. – неравновесные носители зарядов, ex – экситоны, $e_{\text{вт}}$ – вторичные электронные излучения.

С увеличением концентрации поверхностной оксидной фазы доля энергии гамма-излучения, переданной от металлической фазы к оксидной, растет и уменьшается выход вторичных излучений. При определенной концентрации оксидной фазы $Me-(MeO)_a$ почти вся энергия гамма-излучения, действующая на системы $Me-(MeO)_a$, преобразуется в виде энергии неравновесных носителей и экситонов.

Под непосредственным действием гамма-излучения и вторичных электронных излучений в гексане выход молекулярного водорода в исследуемых температурах меняется $G(H_2)=5,3 \div 13$ молекул/100эВ, что согласуется с результатами по радиолитическому разложению гексана. При оптимальных концентрациях оксидной фазы на поверхности $Me-(MeO)_a$ радиационно-химические выходы водорода в исследуемых температурах меняются - $G(H_2)=16 \div 55$ молекул/100эВ. На основе зависимостей скорости от температуры в Аррениусовых координатах определена энергия активации радиационно-термических и термических процессов разложения гексана в присутствии радиационно-окислительно обработанных при $\tau_{\text{обр}}=100$ часов, $D=252$ кГр образцов нержавеющей стали, которые равны 18,3 кДж/моль и 45,2 кДж/моль, соответственно.

С целью выявления влияния радиационно-окислительной обработки на процессы получения водорода при радиационно-термической паровой конверсии углеводородов исследованы кинетики накопления молекулярного водорода при радиолитическом и термордиолитическом разложении систем $H_2O+C_6H_{14}$ при соотношении компонентов 1:1 в присутствии радиационно-окислительно обработанных образцов н.с., типичные формы кинетических кривых приведены на рис.8. При радиолитическом и термордиолитическом разложении систем $H_2O+C_6H_{14}$ в присутствии н.с., кроме водорода и углеводородов, наблюдается также CO и CO₂. В таблице 1 приведены полученные кинетические параметры радиолитических процессов разложения систем $H_2O+C_6H_{14}$ при различных температурах и времени радиационно-окислительной обработки н.с.

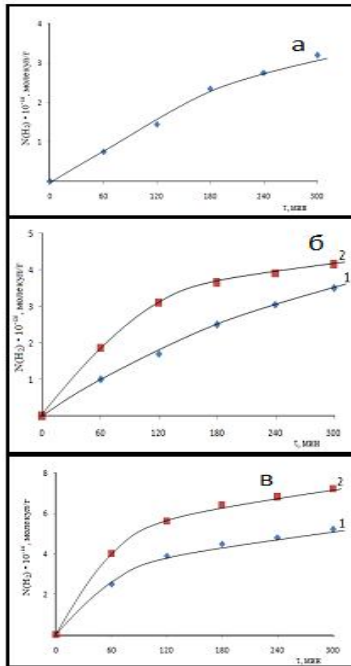


Рис 8. Кинетические кривые накопления молекулярного водорода при радиационном (а), радиационно-термическом (б) и термическом процессах разложения смеси гексан+вода в присутствии образцов нержавеющей стали, предварительно радиационно-окислительно обработанных в среде H_2O_2 при $T=300\text{K}$

а- $T=300\text{K}$, $\rho_{\text{H}_2\text{O}}=5 \text{ мГ/см}^3$, $\tau_{\text{пред.}}=20 \text{ ч}$, $D=0,54 \text{ Гр/сек}$,

б – $T=473\text{K}$, $\rho_{\text{H}_2\text{O}}=5 \text{ мГ/см}^3$, $\tau_{\text{пред.}}=20 \text{ ч}$, $D=0,54 \text{ Гр/сек}$,

в – $T=673\text{K}$, $\rho_{\text{H}_2\text{O}}=5 \text{ мГ/см}^3$, $\tau_{\text{пред.}}=20 \text{ ч}$, $D=0,54 \text{ Гр/сек}$.

Как видно, с увеличением времени радиационно-окислительной обработки выходы H_2 и CO растут. На основе наблюдаемых экспериментальных результатов с учетом литературных материалов предложены механизмы радиолитических процессов в системе $\text{Me-MeO-(H}_2\text{O+C}_6\text{H}_{14})$ и механизмы радиационно-каталитического действия радиационно-окислительно обработанных образцов.

Таблица 1.

Кинетические параметры процесса получения водорода и СО при радиационно-каталитическом разложении смеси $C_6H_{14}+H_2O$ в присутствии нержавеющей стали

T, К	$\tau_{\text{прод.}}$ часы	G(H ₂), молекул/100эВ	G(CO)
300	20	6,6	-
473		7,42	-
673		12,3	0,22
300	50	12,4	-
473		16,9	-
673		24,8	0,39
300	100	22,1	-
473		28,5	-
673		42,4	0,97

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

На основе полученных экспериментальных результатов по влиянию радиационно-окислительной обработки нержавеющей стали на радиолитические и термордиолитические процессы сделаны следующие выводы:

1. Установлено, что при радиационно-окислительной обработке нержавеющей стали в присутствии H_2O_2 в начальной области $\tau_{\text{обр}} \leq 50$ часов происходит растворение определенной части оксидной фазы, и при дальнейшем повышении дозы облучения при радиационно-окислительной обработке происходит окисление металла и образование оксидных форм элементов, составляющих н.с. Приведены идентификации состава оксидной фазы ИК-спектроскопическим методом. Весовым методом изучена кинетика окисления нержавеющей стали при радиационно-окислительной обработке и определены кинетические параметры. Образования оксидной фазы при радиационно-окислительной обработке подтверждены также

электрофизическим измерением в системе Me-MeO при различных временах обработки.

2. Выявлено, что при радиоллизе воды в присутствии поверхностно-чистой нержавеющей стали выход молекулярного водорода растет от 0,45 до 3,4 молекул/100эВ, что обусловлено влиянием поверхностно-активного состояния металла и эмитированного из металла вторичного электронного излучения.

3. Установлено, что образование поверхностной оксидной фазы при радиационно-окислительной обработке нержавеющей стали увеличивает выход водорода при радиоллизе и термордиоллизе воды. Me-MeO системы, начиная с $T \geq 473\text{K}$ проявляют термокаталитические действия в процессе разложения воды. Выявлено, что при радиолитическом разложении воды при $T=300 \div 473\text{K}$ в присутствии радиационно-окислительно обработанных образцов нержавеющей стали выход водорода не зависит от дозы обработки. А при $T \geq 673\text{K}$, начиная с $D=126\text{кГр}$ дозы предварительной радиационно-окислительной обработки, наблюдается рост выхода водорода от дозы обработки. Выявлены температурные зависимости выхода молекулярного водорода при радиоллизе воды в присутствии радиационно-окислительно обработанных образцов в оптимальных дозах облучения, определены значения энергии активации.

4. Выявлены закономерности влияния радиационно-окислительной обработки нержавеющей стали на выход водорода в радиолитических процессах разложения n-гексана при различных температурах. Установлено, что образование оксидной фазы на поверхности н.с. стимулирует процессы получения водорода при определенном интервале значений дозы радиационно-окислительной обработки. Определены значения дозы предварительно радиационно-окислительной обработки, при которой на поверхности н.с. образуются каталитически активные состояния $\text{Me}-(\text{MeO})_a$, которые равны $D_{\text{обр}}=252\text{кГр}$, $\tau_{\text{обр}}=100\text{часов}$. Предложены механизмы радиационно-каталитического действия систем Me-MeO при радиоллизе гексана.

5. Выявлено, что радиационно-окислительная обработка нержавеющей стали вызывает увеличение выхода водорода при радиолитических и термических процессах превращения в системе $\text{H}_2\text{O}+\text{C}_6\text{H}_{14}$. Значения радиационно-химического выхода молекулярного водорода при радиоллизе смеси $\text{H}_2\text{O}+\text{C}_6\text{H}_{14}$ в оптимальном режиме обработки изменяются - $22 \div 42,4$ молекул/100эВ при температурном

интервале $T=300\div 673\text{K}$. Определены значения энергии активации термических и радиационно-термических превращений систем $\text{H}_2\text{O}+\text{C}_6\text{H}_{14}$ в присутствии радиационно-окислительной обработки образца, которые равны 45,2 кДж/моль и 18,3 кДж/моль, соответственно.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ПРЕДСТАВЛЕНЫ В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ

- 1.** Garibov A.A., Agayev T.N., Velibekova G.Z., Qasimova U.M. The influence of radiation on stainless steel X16НМГЮ / The fourth eurasian conference on Nuclear science and its application, October 31-november 3, 2006, Baku, Azerbaijan, p.30-31
- 2.** Garibov A.A., Agayev T.N., Velibekova G.Z., Qasimova U.M. The influence of radiation on stainless steel X16НМГЮ / The fourth eurasian conference on Nuclear science and its application, October 31-november 3, 2006, Baku, Azerbaijan, p.80-83
- 3.** Агаев Т.Н., Велибекова Г.З., Гасумова У.М. Микрореакторные каталитические системы для водородной энергетики / Нәсән Әliyev adına Beynəlxalq elmi konfrans “Abşeron yarımadasının radioekoloji durumuna neft-qaz istehsalının təsiri”, 6-8 dekabr, Bakı, 2007, s.36-38
- 4.** Агаев Т.Н., Гасумова У.М. Влияние предварительной радиационно-окислительной обработки нержавеющей стали на ее радиационно-каталитическую активности в процессах радиолиза воды // Азербайджанский химический журнал, 2007, №4, с.158-160
- 5.** Агаев Т.Н., Велибекова Г.З., Гасумова У.М. Влияние излучения на кинетику коррозии нержавеющей стали в морской воде / 6-я Международная конференция «Ядерная и радиационная физика» 4-7 июня, Алма-Ата, Казахстан, 2007, с.213-214
- 6.** Гасумова У.М. Влияние мощность излучения и температуры в гамма облучению нержавеющей стали // Журнал: Химические Проблемы, 2007, №4, с.738-740
- 7.** Агаев Т.Н., Гасумова У.М. Влияние гамма излучения на коррозию нержавеющей стали в воде / XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 2007, №4, с.379

8. Agayev T.N., Velibekova G.Z., Qasimova U.M. Radiation-induced changes in satinless steel at long-term irradiation // J. High temperature corrosion, №2,2007,p.311-314
9. Гасумова У.М. Влияние предварительной радиационно-окислительной обработки нержавеющей стали на ее радиационно-каталитические свойства нержавеющей стали // Химические Проблемы, 2008, №1, с.77-80
10. Агаев Т.Н., Гарибов А.А., Гасумова У.М. Радиационно-термокаталитические процессы получение водорода из системы нержавеющей стали+гексан //Азербайджанский химический журнал, 2010, №4,с.158-160
11. Гарибов А.А., Агаев Т.Н., Гасумова У.М. Влияние мощности дозы излучения на процессы радиолитиза воды в контакте с нержавеющей сталью // Ж. Естественные и технические науки, Москва.: 2012, №4, с.317-323
12. Garibov A.A., Agayev T.N., Hashemi M.Y. ,Qasimova U.M. Effect of radiation termic and termic treatment on morphology of electroless Ni-P layer / Beynəlxalq konfrans “Nüvə enerjisinin dinc məqsədlərlə istifadəsi”, 19-21 noyabr,2012,s.121
13. Garibov A.A., Hashemi M.Y., Agayev T.N., Qasimova U.M. Evulation of electrochemical behavior oxide film if Ni-P layer under oxidation in radiation-thermal condition by impedance method / 9th International Confrence Nuclear And Radiation Physics,24-27 september, Kazakhstan-2013, Almaty, p.170

HƏSƏNOVA ÜLVİYYƏ MƏHƏMMƏD QIZININ

Paslanmayan poladın su və heksan ilə təmasında gedən radiasiya-heterogen prosesləri

X Ü L A S Ə S İ

Dissertasiya işi yüksək temperatur, radiasiya və daha sərt şəraitdə korroziyaya davamlı, qabaqcadan H_2O_2 mühitində radiasiya oksidləşməyə məruz qalmış, reaktor materialı olan paslanmayan poladın səthində baş verən fiziki-kimyəvi proseslərin tədqiqinə həsr olunmuşdur. Alınan nəticələrdən görüldüyü kimi, $T=300\div 473K$ olduqda molekulyar hidrogenin radiasiya-kimyəvi çıxımları paslanmayan poladın radiasiya-oksidləşdirici işlənməsinin zamanından asılı deyil və müvafiq olaraq 4.5 və 5.4 molekul/100 eV bərabərdir. Paslanmayan polad nümunələrinin radiasiya-oksidləşdirici işlənməsi $T=300K$ temperaturda radiasiya-kimyəvi çıxımın 3.4-dən 4.7molekul/100 eV qədər artmasına gətirib çıxarır. Bu artım paslanmayan poladın Me-MeO səthinin suyun radiolitik parçalanması zamanı radiasiya-katalitik aktivliyi ilə əlaqədardır. Temperaturun 300K-dən 473K qədər artması Me-MeO sisteminin səthində yük daşıyıcıları və həyəcanlanmış halların stimullaşdırma proseslərinə gətirir ki bu da çıxımın 4.5-dən 5.4molekul/100eV-ə qədər artmasına səbəb olur.

Dissertasiya işində paslanmayan polad+heksan, paslanmayan polad+heksan+su sistemlərində heksanın radioliz və termoradioliz prosesləri öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, heksanın və heksan+su sistemlərinin paslanmayan polad mühitində radiasion-katalitik prçalanması $T\geq 673K$ -də zəncirvari rejimdə baş verir və $G(H_2)=55,1$ molekul/100eV-a bərabər olur.

HESENOVA ULVIYYE MEHEMMED GIZI SUMMARY

Radiation-heterogeneous processes in systems of stainless steel with water and hexane

The dissertation work is devoted to investigation of physicochemical processes occurring on the surface of stainless steel that is reactor material and which is stable against corrosion in high temperature, radiation and more hard conditions and preliminarily exposed to radiation oxidation in H_2O_2 medium. As it is shown from the received results at $T=300-473K$ radiation-chemical yields of molecular hydrogen don't depend on time of radiation and oxidizing processing of stainless steel and are equal 4,7 and 5,4 molecules / 100eV respectively. Radiation oxidizing processing of samples of stainless steel leads to increase in value of a radiation-chemical yield from 3,4 to 4,7 molecules / 100eV at $T=300K$. The observed gain of an yield of molecular hydrogen is caused with radiation-catalytic action of a superficial condition of Me-MEO radiation oxidized processed samples of stainless steel at radiolytic decomposition of water. With increase in temperature from 300K to 473K processes of carriers of charges and the excited states on a surface of systems of Me-MEO are stimulated and therefore the increase in an yield from 4,7 to 5,4 molecules / 100eV is observed.

In the dissertation work there were investigated radiolysis and thermoradiolysis processes of hexane in stainless steel+hexane, stainless steel+hexane+water systems. It was defined that radiation-catalytic decomposition of hexane and hexane+water systems in stainless steel medium at $T \geq 673K$ occurs in chain regime and $G(H_2)=55,1$ molec/100eV.

**AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI
RADİASİYA PROBLEMLƏRİ İNSTİTUTU**

*Əlyazması hüququnda
UOK 621.039.531*

ÜLVİYYƏ MƏHƏMMƏD QIZI HƏSƏNOVA

**PASLANMAYAN POLADIN SU VƏ HEKSAN İLƏ TƏMASINDA
GEDƏN RADİASİYA-HETEROGEN PROSESLƏRİ**

2305.01 – nüvə kimyası

kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

A V T O R E F E R A T I

BAKİ – 2014