

## МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКИ ОКИСЛЕННОГО БЕРИЛЛИЯ

*Н.Н. Гаджиева, А.А. Гарибов, Ф.Н. Нурмамедова, Ш.С. Исмаилов*  
*Институт радиационных проблем НАН Азербайджана,*  
*AZ 1141, Баку, Азербайджан*  
*E-mail: nushaba@mail.ru*

Методом атомно-силовой микроскопии изучена морфология поверхности металлического бериллия до и после радиационно-термической обработки в водной среде при температурах 473...773 К при воздействии гамма-квантов. Показано, что радиационно-термическая модификация рельефа поверхности бериллия сопровождается формированием оксидных структур, дефектность которых определяется температурой и временем облучения. Особенности поверхностных структур показывают, что сформированные сплошные оксидные слои, объединенные в кластеры, по сравнению с тонкими оксидными пленками преимущественно состоят из наночастиц больших размеров разного типа. По ИК-спектрам отражения прослежено формирование оксидных слоев в зависимости от времени облучения и установлена неоднородность их структур. Выявлено, что формирование сплошных оксидных слоев приводит к уменьшению поверхностной электропроводимости бериллия на ~ 4 порядка.

### ВВЕДЕНИЕ

Бериллий широко применяется в качестве ядерно-реакторных материалов [1-4]. Изучение радиационно-гетерогенных процессов при контакте этих материалов с водным теплоносителем необходимо для понимания закономерностей, механизмов и прогнозирования реального хода процессов в нормальных и аварийных режимах работы реакторов. Эти процессы обычно ведут к окислению реакторных материалов, а их исследование принципиально при решении проблем коррозии в радиационном материаловедении.

Для понимания механизма защитного действия тонких оксидных слоев необходимо получение детальной информации о кинетике их роста, химическом составе и структуре. В [5, 6] разработан и использован кинетический метод для изучения динамической нестабильности структуры оксидного слоя на поверхности компактного и пористого бериллия и показано ее влияние на скорость окисления. Исследования химического взаимодействия бериллиевой пыли размером с частиц 15 мкм и с перегретым паром позволили выявить кинетические закономерности скорости выхода водорода при температурах 400...700 °С [6, 7]. В [8] рассмотрена кинетика радиационно-термического окисления металлического бериллия в парах воды и накопления молекулярного водорода в системе бериллий-вода при температурах 200...500 °С. В результате этого установлено скачкообразное изменение (в 16 раз) скорости образования молекулярного водорода и увеличение его концентрации на порядок в зависимости от степени окисления и дефектности поверхностей пластинок Ве. Эти исследования показали определяющую роль окисленного поверхностного состояния бериллия в процессе радиолиза воды, в частности, его влияния на скорость и выход образования молекулярного водорода при комплексном воздействии гамма-радиации и температуры. Отслеживание изменений,

происходящих на поверхности радиационно-термически обработанных пластинок бериллия, при стимулирующем воздействии гамма-излучения и сравнительно невысоких температурах (200...500 °С) позволяет прогнозировать ход процесса радиационно-химического разложения воды.

Настоящая работа является продолжением цикла этих исследований и посвящена микроскопическому изучению морфологии поверхности радиационно-термически обработанных пластинок бериллия в водной среде при температурах 473...773 К и воздействии гамма-квантов. С этой целью получены трехмерные (3d) поверхностные АСМ-изображения, гистограммы (кривые распределения поверхностных изображений по размерам) и фурье-спектры поверхности металлического Ве до и после радиационно-термического окисления. Образование и формирование оксидных пленок при окислении Ве прослеживалось методом ИК отражательно-абсорбционной спектроскопии (ОАС) и контролировалось по изменению поверхностной электропроводимости.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали шлифованные и полированные пластинки металлического бериллия размером 20×10×0.2 мм, имеющие гладкую поверхность с коэффициентом отражения в ИК-диапазоне ( $\lambda = 2.2...16$  мкм)  $R = 0.85 + 0.05$ . Образцы обрабатывали растворителями (этиловым спиртом и ацетоном) и предварительно высушивали при комнатной температуре в среде аргона. Для дегидроксилирования поверхности и полной очистки от органических загрязнений образцы помещали в кварцевые ячейки и подвергали дополнительной термообработке в вакууме  $P = 10^{-6}$  Па при 673 К в течение 6 ч. Адсорбатором служила бидистиллированная вода, из которой посторонние газы удаляли вымораживанием в ловушке с жидким азотом с последующей откачкой. Адсорбцию  $H_2O$  изучали по методике [9].

Радиационно-термическое окисление поверхности бериллиевых пластин, контактирующих с водой, проводили в интервале температур 473...773 К при давлении 2 атм. Измерения ИК-спектров отражения при падении линейно-поляризованного излучения на образец под углом  $\varphi = 88^\circ$  проводились на спектрофотометре «Specord 71 IR» в области поглощения валентных колебаний Ве-О ( $\nu = 1500...50 \text{ см}^{-1}$ ) при комнатной температуре с помощью специального отражательного устройства фирмы Shimadzu (Япония). С этой целью использована специально разработанная нами вакуумная кварцевая ячейка с окошком из  $\text{CaF}_2$ , позволяющая провести запись спектров адсорбированной воды и продуктов ее разложения под действием  $\gamma$ -радиации и температуры [10].

Толщина оксидных пленок оценивалась методами, описанными в [11], и составляла  $d = 6...110 \text{ нм}$ .

Изучение поверхности исходных и радиационно-термически окисленных пластинок Ве проводилось на атомно-силовом микроскопе «Наноэдукатор СЗМУ-Л5» фирмы НТ-МДТ (РФ).

Поверхностную электропроводимость пластинок бериллия до и после радиационно-термического окисления измеряли при комнатной температуре по методике [12].

Образцы облучали на изотопном источнике  $\gamma$ -квантов  $^{60}\text{Co}$  с мощностью дозы  $dD\gamma/dt = 0.54 \text{ Гр/с}$ .

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На атомно-силовом микроскопе (АСМ) отслежены исходные поверхности пластинок металлического бериллия и изменения, происходящие на поверхности этих образцов после радиационно-термической обработки в водной среде при температурах 473...673 К и воздействии гамма-квантов. Для выявления динамики морфологических изменений поверхности получены трехмерные поверхностные АСМ-изображения, их гистограммы и фурье-спектры исходных и радиационно-термически окисленных пластинок Ве. Как показали АСМ-исследования, радиационно-термическая модификация рельефа поверхности сопровождается образованием и формированием оксидных структур, дефектность которых определяется температурой и временем облучения.

В качестве примера на рис. 1–3 представлены трехмерные поверхностные изображения, их гистограммы и фурье-спектры образцов бериллия до (а) и после радиационного окисления при температуре 673 К с различной степенью окисления (б, в, г). Как видно из трехмерных изображений, поверхность исходного образца характеризуется наличием тонкой оксидной пленки ( $d = 6 \text{ нм}$ ) с высокой степенью дефектности (см. рис. 1,а). Радиационно-термическое окисление приводит к изменению поверхностного состояния бериллия, причем увеличение времени облучения от 15 мин до 1 ч сопровождается изменением дефектности поверхностных состояний и формированием сплошных оксидных слоев ( $d = 45...110 \text{ нм}$ ) (см. рис. 1, б, в, г).

Как показывают гистограммы АСМ-изображений поверхности исходного бериллия, в образовании тонкой оксидной пленки в основном участвуют наночастицы одного вида, преимущественно размером 150 нм (количество которых составляет 7500 ед.) (см. рис. 2,а), гистограммы поверхностей радиационно-термически окисленных пластинок характеризуются широкой областью распределения различных видов наночастиц с размерами от 200 до 800 нм (см. рис. 2, б, в, г). При этом с увеличением времени контакта от 15 мин до 1 ч начало области распределения смещается в сторону наночастиц сравнительно больших размеров и сопровождается уменьшением числа частиц с меньшими размерами в несколько раз (см. рис. 2, б, в, г). Как видно из гистограмм, при значении времени облучения  $\tau = 1 \text{ ч}$  форма кривой распределения наночастиц по размерам становится близкой к симметричной, так как снимается асимметрия с правой стороны. Гистограмма характеризуется наличием равномерно распределенных наночастиц с размерами 400...600 нм, число которых составляет 3800 ед., что свидетельствует об образовании нанокластеров. По-видимому, эти кислородные нанокластеры являются основными элементами формирования сплошных оксидных слоев.

Формирование сплошных оксидных слоев подтверждается также фурье-спектрами поверхности радиационно-термически окисленных пластинок бериллия (см. рис. 3). Прослеживание изменений в спектрах фурье исходных (а) и радиационно-термически окисленных поверхностей бериллия в зависимости от времени облучения (см. рис. 3, б, в, г) показывает, что действительно при  $\tau = 1 \text{ ч}$  формируются сплошные оксидные слои.

Образование и формирование оксидного слоя на поверхности радиационно-термически обработанного бериллия в водной среде при температуре  $T = 673 \text{ К}$  и воздействии  $\gamma$ -квантов прослеживались также методом ИК отражательно-абсорбционной спектроскопии (ОАС). Для этого получены спектры отражения поверхности образцов Ве до (рис. 4, кривая 1) и после окисления в области поглощения оксидной пленки ( $\nu \sim 1300...650 \text{ см}^{-1}$ ) (рис. 4, кривые 2-4). Радиационно-термическое окисление бериллия сопровождается образованием полос поглощения при 1100 и 720  $\text{см}^{-1}$  [11]. Согласно [14] полосы поглощения при 1100 и 720  $\text{см}^{-1}$  относятся к продольному (LO) и поперечному (TO) колебаниям фононов решетки ВеО и соответственно характеризуют валентное и деформационное колебания связи ВеО. Согласно теории ОАС [11] и металла изменение поглощения при отражении света от образца (уменьшение отражения) происходит существенно на частотах продольных (валентных) колебаний. Поэтому в дальнейшем степень окисления образцов Ве оценивалась по изменению оптической плотности полосы валентных колебаний Ве-О ( $\nu \sim 1100 \text{ см}^{-1}$ ).

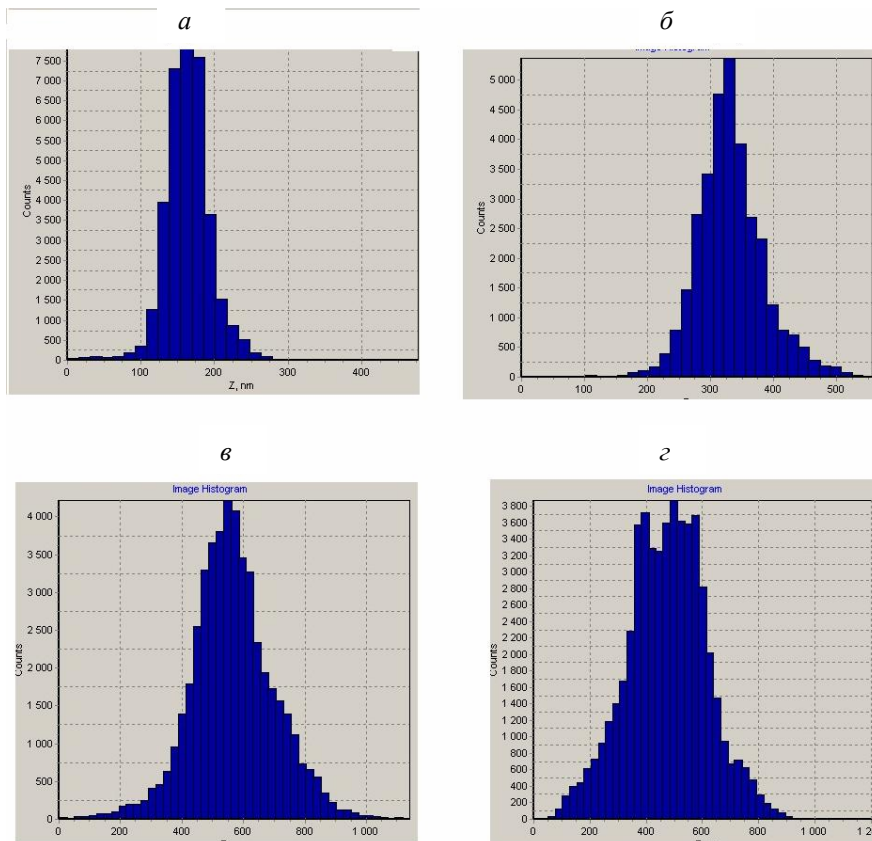


Рис. 1. Трехмерные АСМ-изображения поверхностей образцов бериллия: исходного (а) и радиационно-термически окисленного при температуре  $T = 673\text{ K}$ :  $\tau = 15$  (б), 30 мин (в) и 1 ч (г)

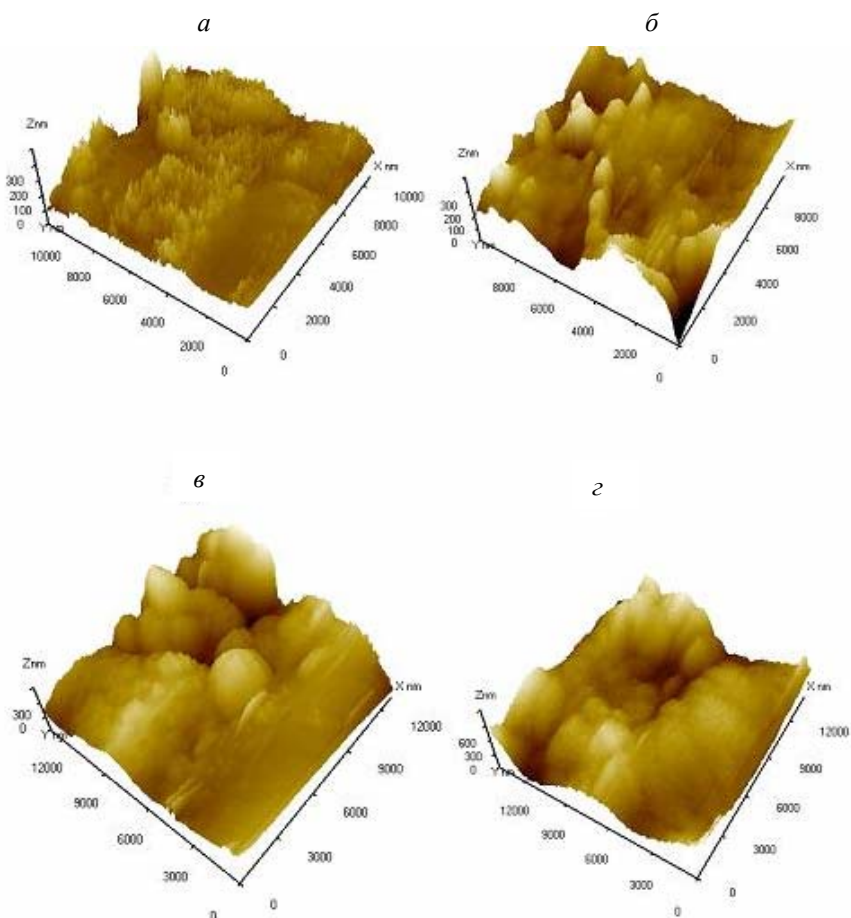


Рис. 2. Гистограмма распределения элементов поверхностей образцов бериллия: исходного (а) и радиационно-термически окисленного при температуре  $T = 673\text{ K}$ :  $\tau = 15$  (б), 30 мин (в) и 1 ч (г)

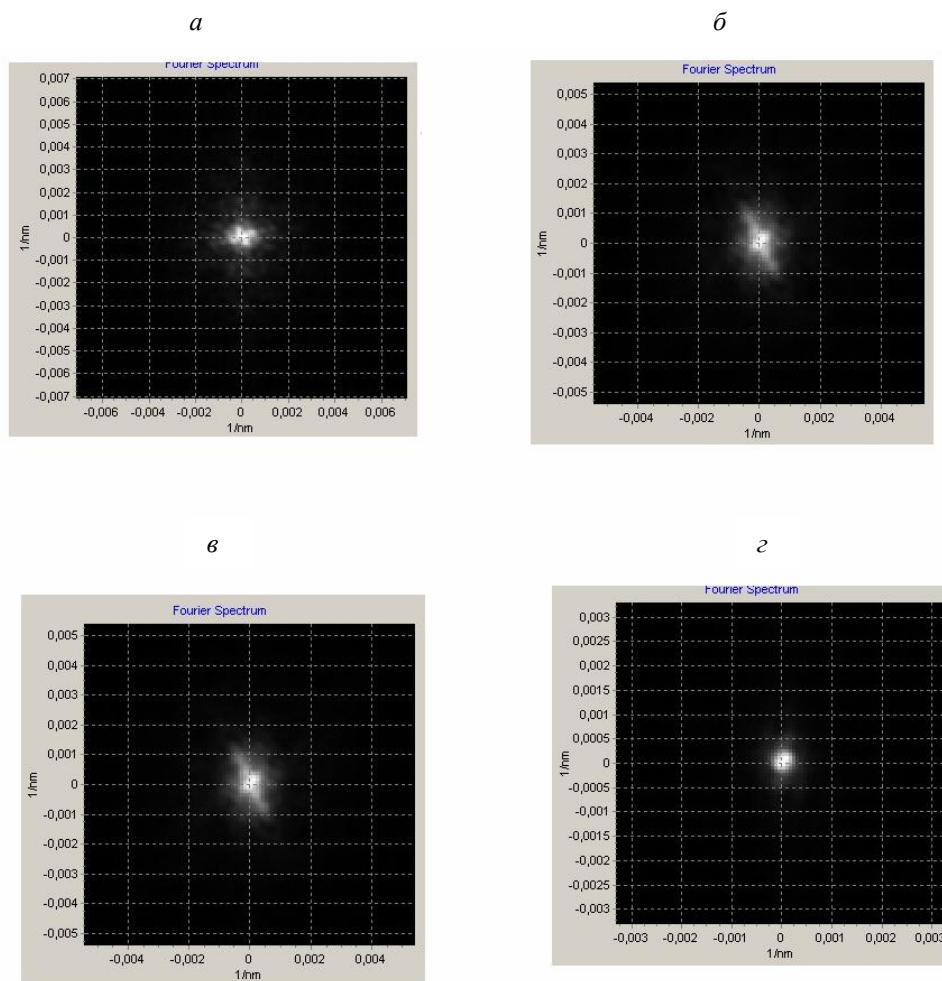


Рис. 3. Фурье-спектры поверхностей бериллия исходного (а) и радиационно-термически окисленного при температуре  $T = 673 \text{ K}$ :  $\tau = 15$  (б), 30 мин (в) и 1 ч (г)

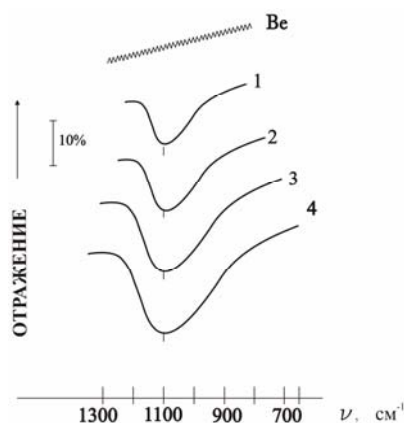


Рис. 4. ИК-спектры полосы поглощения валентного колебания связи Ве-О поверхностей бериллия до (а) и после радиационно-термического окисления при температуре  $T = 673 \text{ K}$ :  $\tau = 15$  (б), 30 мин (в) и 1 ч (г)

Увеличение времени контакта  $\tau$  от 15 мин до 1 ч сопровождается увеличением интенсивности (оптической плотности) полосы поглощения валентного колебания оксидной пленки при  $\nu = 1100 \text{ см}^{-1}$  в  $\sim 2$  раза (см. рис. 4, кривые 2-4). При этом полуширина полосы увеличивается на  $80 \text{ см}^{-1}$  и составляет  $\Delta\nu_{1/2} = 200 \text{ см}^{-1}$ . Это указывает на то,

что гамма-радиация при сравнительно невысоких температурах оказывает стимулирующее действие на формирование оксидного слоя на поверхности бериллия в водной среде. Сравнение значений оптической плотности и полуширины полосы валентного колебания связи Ве-О оксидной пленки ( $\nu \sim 1100 \text{ см}^{-1}$ ) при радиационно-термическом и термическом окислениях в идентичных условиях показывает, что интенсивность и полуширина в первом случае примерно в 2 раза больше, чем во втором [9]. Уширение полосы валентного колебания оксидных пленок при радиационно-термическом окислении Ве указывает на неоднородность их структур, что, по-видимому, связано с микроструктурными неоднородностями, вызванными  $\gamma$ -облучением [2, 13]. Увеличение температуры обработки от 473 до 773 К при радиационно-термическом Ве приводит к росту интенсивности валентного колебания Ве-О (в  $\sim 2$  раза) и уширению (в  $\sim 2.8$  раза), при этом положение полосы фактически остается неизменным.

Кинетические кривые радиационно-термического окисления бериллия с водой, т. е. зависимости оптической плотности полосы поглощения валентных колебаний связи Ве-О от времени контакта бериллия с водой при воздействии

$\gamma$ -квантов и температурах 473...773 К показали, что все они подчиняются параболическому закону, но отличаются скоростью окисления [10]. Параболический закон окисления свидетельствует, что контролирующим механизмом процесса является диффузия металла и/или кислорода через оксидный пассивирующий слой [18, 19]. Согласно [13], в формировании оксидного слоя активно участвует поверхностно-адсорбированный молекулярный кислород в  $\pi$ -форме, т. е.  $\pi$ -O<sub>2</sub>. Роль последнего подтверждена также методом радиотермолюминесценции (РТЛ) [12-15]. Облучение  $\gamma$ -квантами при T = 77 К радиационно-термически окисленных бериллиевых пластинок в контакте с водой приводит к появлению пиков РТЛ при T = 90 и 120 К. Пики термовысвечивания при T = 90 и 120 К с энергиями активации E<sub>a</sub> = 0.14 и 0.26 эВ связаны с термостимулированной люминесценцией адсорбированного молекулярного кислорода на электронных и на поверхностно-локализованных дырочных центрах типа O<sup>•</sup> соответственно [16,17].

Образование и формирование оксидных структур на поверхности радиационно-термически обработанных пластинок бериллия в водной среде при температурах 473...773 К и воздействии гамма-квантов подтверждается также электрофизическими измерениями поверхностной электропроводности Ве. Как показали эти измерения, образование сплошного оксидного слоя сопровождается уменьшением значения поверхностной электропроводности на 4 порядка по сравнению с исходными образцами.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. В.В. Герасимов. *Коррозия реакторных материалов*. М.: «Атомиздат», 1980, с. 185-190.
2. С.Т. Конобеевский. *Действие облучения на материалы. Введение в радиационное материаловедение*. М.: «Атомиздат», 1967, с. 401-405.
3. В.М. Седов, А.Ф. Нечаев, И.Г. Петрик и др. *Радиационная химия теплоносителей ядерных установок. Межфазные процессы*. Л: ЛТИ им. Ленсовета, 1978, с. 50-58.
4. В.П. Григорьев. Защита металлов от коррозии // *Соросовский образовательный журнал*. 1999, №6, с. 62-67.
5. С.И. Сорокин, Д.А. Давыдов. Исследование константы скорости реакции при окислении водяным паром компактного и пористого бериллия и бериллиевого порошка // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Термоядерный синтез»*. 2002, в. 3-4, с. 102-117.
6. Д.А. Давыдов, А.Ю. Бирюков, Г.М. Чехлатов. Химическое взаимодействие бериллиевой пыли в щелях и на плоской поверхности с водяным паром // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Термоядерный синтез»*. 2002, в. 3-4, с. 118-125.
7. Д.А. Давыдов, В.А. Горохов, В.К. Капышев, С.И. Сорокин // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Материаловедение и новые материалы»*. 1999, в. 52, с. 74.
8. Н. Yoshida, К. Ashibe, К. Ono, Enoeda. Measurements of Be Breakway Reaction between Beryllium and water Vapour for ITER Blanket Design // *Jpn Atomic Energy Research Institute, JAERI-M-92-083*. 1992, p. 120.
9. Н.Н. Гаджиева, А.А. Гарибов, Ф.Н. Нурмамедова, С.М. Алиев, Я.Д. Джафаров. Окисление и накопление H<sub>2</sub> в системе бериллий-вода при термическом воздействии // *Физика и химия обработки материалов*. 2010, №5, с. 92.
10. Н.Н. Гаджиева, Ф.Н. Нурмамедова. Радиационное окисление бериллия в воде // *Журнал физической химии*. 2012, т. 86, №9, с. 1-5.
11. Н.Н. Гаджиева, Ф.Н. Нурмамедова. Окисление и накопление молекулярного водорода в системе бериллий-вода при радиационно-термическом воздействии // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2012, т. 48, №4, с. 1-6.
12. Н.Н. Гаджиева, А.Н. Римиханова, А.А. Гарибов, Ш.С. Исмаилов. Исследование радиационного окисления алюминия в системе алюминий-вода методами электропроводности и инфракрасной спектроскопии // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 2007, №6, с. 36-39.
13. Н.Н. Гаджиева. Окисление накопления H<sub>2</sub> в системе алюминий-вода при радиационно-термическом воздействии // *Журн. прикл. спектр.* 2005, т. 72, №4, с. 440.
14. P. Hollins, J. Pritchard. Reflection absorption infrared spectroscopy: application to carbon monoxide on copper // *Vibration Spectroscopy of adsorbates* / Ed. R.F. Willis, Berlin-Heidelberg-New-York, Springer-Verlag, 1980, p. 125.
15. А.А. Цыганенко, В.Н. Филимонов. Инфракрасные спектры гидроксильного покрова окислов со структурой типа вюрцита // *Докл. АН СССР*. 1972, т. 203, №3, с. 636.
16. А.А. Давыдов. *ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов*. Новосибирск: «Наука», 1984, с. 26.
17. А.Ф. Аккерман, М.Я. Грудский, В.В. Смирнов. *Вторичное электронное излучение из твердых тел под действием гамма-квантов*. М.: «Энергоатомиздат», 1986, 168 с.
18. С.С. Ерматов, Т.С. Кошеров. *Воздействие ионизирующего излучения на гетерогенные системы*. М.: «Наука», 1976, с. 129.
19. Н.Н. Гаджиева. Радиационное окисление алюминия в контакте с водой // *Защита металлов*. 2007, т. 43, №4, с. 413.

Статья поступила в редакцию 17.07.2012 г.

## МІКРОСКОПІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОВЕРХНІ РАДІАЦІЙНО-ТЕРМІЧНО ОКИСЛЕНОГО БЕРИЛІЮ

*Н.Н. Гаджієва, А.А. Гарібов, Ф.Н. Нурмамедова, Ш.С. Ісмаїлов*

Методом атомно-силової мікроскопії вивчена морфологія поверхні металевого берилію до і після радіаційно-термічної обробки у водному середовищі при температурах 473...773 К під впливом гамма-квантів. Показано, що радіаційно-термічна модифікація рельєфу поверхні берилію супроводжується формуванням оксидних структур, дефектність яких визначається температурою і часом опромінення. Особливості поверхневих структур показують, що сформовані суцільні оксидні шари, які об'єднані в кластери, порівняно з тонкими оксидними плівками, переважно складаються з наночасток великих розмірів різного типу. За ІЧ-спектрами відображення простежено формування оксидних шарів в залежності від часу опромінення і встановлена неоднорідність їх структур. Виявлено, що формування суцільних оксидних шарів призводить до зменшення поверхневої електропровідності берилію на ~ 4 порядки.

## MICROSCOPIC STUDY OF THE SURFACE OF RADIATION-THERMAL OXIDIZED BERYLLIUM

*N.N. Gadzhieva, A.A. Garibov, F.N. Nurmamedova, Sh.S. Ismailov*

The morphology of the surface of metallic beryllium was studied before and after radiation-thermal treatment in a water environment at temperatures of 473...773 K by influence of gamma quanta by atomic-force microscopy. It is shown that the radiation-thermal modification of the surface of beryllium is accompanied by the formation of oxide structures, defects, which are determined by the temperature and time of irradiation. Features of surface structures show that formed whole oxide layers combined in clusters, as compared with thin oxide films mainly consist of nanoparticles of larger sizes of different types. The formation of oxide layers depending on the time of exposure was tracked by IR - reflection spectra and determined heterogeneity of their structures. It was revealed that the formation of whole oxide layers lead to increase of surface conductivity of beryllium by ~ 4 orders.