

активность дозы, создаваемая отложениями в интервале 0—30 суток после остановки реактора, для варианта 1 (см. рис. 3) примерно в три—пять раз выше, чем для варианта 3 (см. кривую 3). Эта разница будет возрастать при увеличении времени работы системы.

Кривая 5 на рис. 3 характеризует изменение активности отложений на поверхности контура для случая, когда содержание Co^{59} в нержавеющей стали снижено до 0,05% от содержания инвентя. В таком случае активность отложений в основном определяется Co^{58} , который образуется за счет (n, p) -реакции на Ni^{58} . Поэтому для улучшения ремонтоспособности реакторной системы с водяным теплоносителем весьма перспективно в качестве конструктивных материалов использовать безникелевые (например, хромомарганцевые) нержавеющие стали, обладающие, естественно, той же корро-

зионной стойкостью. После $\sim 20\,000$ ч работы ($\sim 2,5$ года) системы, изготовленные из такой стали, будут обладать наилучшей с точки зрения радиационной безопасности ремонтоспособностью.

Авторы благодарят Л. И. Корженевскую и Е. М. Воронову за помощь в проведении численных расчетов.

Поступила в Редакцию 9/III 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Дж. Братши и др. В сб. «Коррозия конструкционных материалов водоохлаждаемых реакторов». Под ред. В. П. Погодина, М., Атомиздат, 1965, стр. 329.
2. А. П. Веселкин, О. Я. Шах. «Атомная энергия», 21, 462 (1966).
3. А. Н. Григорьянц. «Атомная энергия», 2, 109 (1957).

Изменение электросопротивления никеля, облученного α -частицами, при отжиге

В. Я. ДЕХТЯР, В. С. МИХАЛЕНКОВ, В. В. ПИЛИПЕНКО, В. И. СИЛАНТЬЕВ

УДК 539.12+621.039.553

Исследована кинетика изменения электросопротивления никеля, облученного α -частицами с энергией 12,4 Мэв, в процессе отжига при различных температурах. На кинетических кривых при температурах выше 700°C отмечается сначала возрастание, а затем уменьшение электросопротивления. Такой ход соответствует общим закономерностям распада пересыщенных твердых растворов и связан с выделением пор, наполненных гелием.

Полученные данные согласуются с результатами термических работ, касающихся механизма и кинетики преобразования при распаде пересыщенных растворов металл — благородный газ.

На основании полученных результатов оценен средний размер газовых пор, выделяющихся при различных температурах отжига. Он оказывается равным ~ 140 Å и мало зависит от температуры отжига.

Распухание делящихся и конструкционных материалов реактора связано с образованием пор в металлах, пересыщенных инертными газами. Известно, что инертные газы чрезвычайно плохо растворяются в металлах, поэтому при искусственном введении, когда возникает избыточное пересыщение, после повышения температуры немедленно начинается распад пересыщенного твердого раствора, приводящий к образованию в металле газовых пор. Инертные газы для создания пересыщения можно вводить в металлы несколькими спо-

собами, в частности методом бомбардировки α -частицами. При этом некоторая доля α -частиц вследствие поглощения задерживается в металле, что приводит к насыщению его гелием. В настоящей работе этот способ был применен для насыщения гелием никеля.

Фольга толщиной 0,1 мм из никеля чистоты 99,99% предварительно в течение 2 ч отжигалась в вакууме при 900°C и облучалась при температуре 30°C в циклотроне α -частицами со средней энергией 12,4 Мэв. Интегральная доза облучения составляла 10^{14} частиц/см². Из насыщенной гелием облученной фольги изготавливались образцы шириной ~ 2 мм.

Электросопротивление образцов измеряли потенциометрическим методом с точностью 0,05% в ультратермостате при постоянной температуре $35 \pm 0,05^\circ\text{C}$. Отжигали образцы в вакууме при остаточном давлении $5 \cdot 10^{-4}$ торр. Температура отжига измерялась и поддерживалась с точностью $\pm 5^\circ\text{C}$. Величина прироста электросопротивления никеля после облучения указанной дозой составила $\sim 7,7\%$.

На рис. 1 приведена кривая изменения электросопротивления в результате отжига в течение 1 ч при различных температурах. Кривая показывает, что до температуры $\sim 700^\circ\text{C}$ электросопротивление уменьшается, что, види-

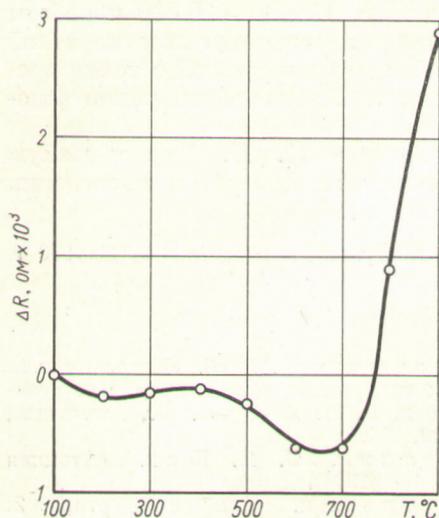


Рис. 1. Изменение электросопротивления при изохронном отжиге.

мо, связано с залечиванием дефектов, возникших при облучении. При более высокой температуре ($>700^{\circ}\text{C}$) начинается резкий рост электросопротивления. Это позволяет сделать вывод о значительной скорости образования пор при таких температурах.

Кинетические кривые изменения электросопротивления (рис. 2) свидетельствуют о полном возврате электросопротивления облученного никеля после отжига при 1000°C в тече-

ние 9 ч, что указывает на незначительное влияние геометрического фактора на удельное электросопротивление, поскольку оно одинаково у исходного никеля и у никеля, содержащего коалесцированные поры.

Кривые изменения электросопротивления при высоких температурах ($850\text{--}1000^{\circ}\text{C}$) типичны для процессов, связанных с распадом пересыщенного твердого раствора, и характеризуются четко выраженным притоком электросопротивления, после которого следует спад.

С другой стороны, при температуре 700°C (см. рис. 2, а) электросопротивление уменьшается, а затем после отжига в течение 10 ч достигает насыщения. Отжиг при 750 и 800°C сопровождается возрастанием электросопротивления, но без спада, который должен появиться лишь после более длительных отжигов.

Различия в ходе рассматриваемых кинетических кривых, безусловно, связаны с качественными и количественными различиями процессов, протекающих при различных температурах.

Поскольку при облучении никеля α -частицами в металле возникают напряжения, вызванные образованием различного рода дефектов, то уменьшение электросопротивления в процессе отжига при 700°C , по-видимому, связано с уменьшением напряжений в результате подвижности дефектов в этих условиях. Естественно, что такой процесс должен иметь место

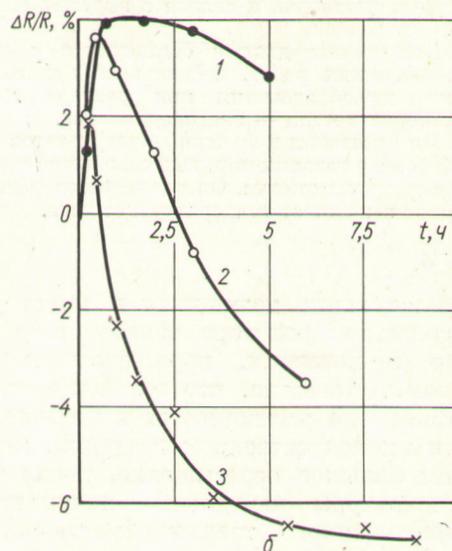
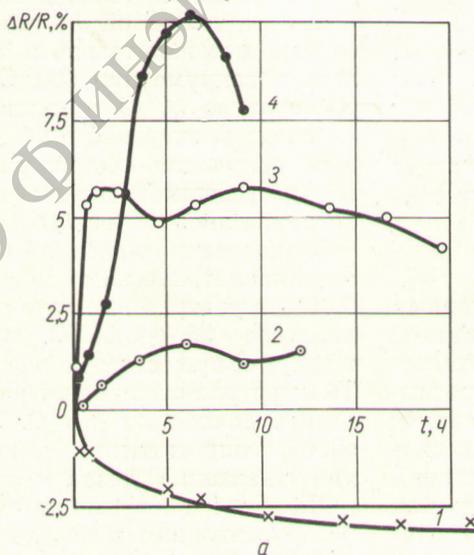


Рис. 2. Кинетика изменения электросопротивления при изотермическом отжиге для разных температур, $^{\circ}\text{C}$

(а: 1 — 700, 2 — 750, 3 — 800, 4 — 850; б: 1 — 900, 2 — 950, 3 — 1000).

и в начальных стадиях отжига при более высоких температурах, когда подвижность дефектов быстро увеличивается. Тем не менее поскольку условия облучения одинаковы для всех образцов, то вклад подвижных дефектов в изменение электросопротивления следует считать одинаковым.

Как известно [1, 5], отжиг при высоких температурах после предварительного низкотемпературного облучения приводит к образованию в металле большого количества пор, заполненных инертным газом. Таким образом, изменение электросопротивления пересыщенного твердого раствора гелия в никеле на первой стадии отжига должно быть обусловлено рассеянием электронов проводимости на зарождающихся и растущих порах, а также на дефектах кристаллического строения, которые возникли в результате облучения α -частицами.

В общем виде это может быть записано так:

$$\Delta\rho = \sum_i N_d^{(i)} \rho_d^{(i)} + N_v \rho_v(r_n), \quad (1)$$

где $N_d^{(i)}$ — плотность дефектов кристаллического строения типа i ; $\rho_d^{(i)}$ — их удельное электросопротивление; N_v — плотность пор; $\rho_v(r_n)$ — удельное электросопротивление пор размером r_n (здесь r_n — средний радиус поры).

Если через $\Delta\rho_v$ обозначить изменение удельного электросопротивления образца, обусловленное только наличием пор, то из (1) можно определить число пор по формуле

$$N_v = \frac{\Delta\rho_v}{\rho_v(r_n)}. \quad (2)$$

Если дефекты кристаллического строения исчезают в результате высокотемпературного отжига, когда они обладают высокой подвижностью, то остаточный эффект изменения электросопротивления будет определяться в основном рассеянием электронов на поверхностях пор, а также упругими деформациями, возникающими вокруг них. С другой стороны, если условия не допускают быстрого образования значительного количества пор крупных размеров, то изменение электросопротивления определяется главным образом подвижными дефектами.

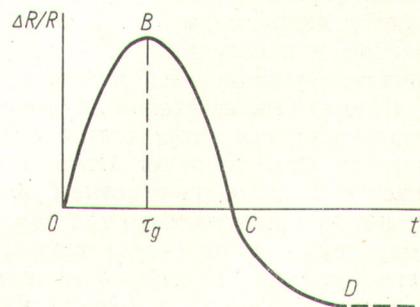
Кривая изменения электросопротивления при изохронном отжиге никеля, предварительно облученного α -частицами (см. рис. 1), показывает, что при температурах выше 700°C изменение электросопротивления, по-видимому, будет определяться зарождением и ростом пор, а также их коалесценцией, поэтому уменьше-

ние электросопротивления после отжига при 700°C объясняется залечиванием подвижных дефектов. Вероятно, при этих условиях зародыши новой фазы (газонаполненных пор), хотя и возникают, но их размеры очень малы, что наряду с ничтожно малой скоростью диффузионных процессов (при этой температуре коэффициенты диффузии газа в никеле порядка $10^{-16} \text{ см}^2/\text{сек}$) не способствует коалесценции пор и обуславливает практически ничтожно малый вклад в изменение электросопротивления при отжиге.

Это обстоятельство подтверждается данными по исследованию изменения электросопротивления закаленного алюминия [6]. Было показано, что ни увеличение объема при росте пор, ни уменьшение эффективного сечения образца, вызванное их наличием, не могут повлиять на изменение электросопротивления. Иначе говоря, роль геометрического фактора в изменении электросопротивления ничтожна. Вместе с тем было установлено, что удельное электросопротивление пор возрастает пропорционально квадрату их размера, причем полученное соотношение оказалось справедливым не только для пор большого размера (порядка $50\text{--}100 \text{ \AA}$), но даже для пор размером, равным размеру атомных вакансий.

Последнее обстоятельство показывает, что увеличение размера пор в 10 раз должно приводить к увеличению электросопротивления в 100 раз. Это означает, что при температурах отжига 700°C и меньше, при которых зарождающиеся поры еще очень малы, их вклад в изменение электросопротивления мал, и поэтому кинетика отжига определяется изменением числа подвижных дефектов.

Отжиг образцов, облученных α -частицами, при температурах $750\text{--}1000^\circ\text{C}$ на первой стадии (см. рис. 2) сопровождается увеличением



Р и с. 3. Схематическая кривая изменения электросопротивления облученных образцов при изотермическом отжиге.

электросопротивления, что связано с процессом интенсивного роста и коалесценции пор.

На рис. 3 приведена схема изменения электросопротивления при отжиге, включающая все этапы, наблюдаемые на опыте. Можно предложить следующую трактовку последовательных этапов кинетики отжига. Напомним, что речь идет об отжиге металла, предварительно облученного α -частицами. Этому состоянию, принимаемому на схеме за исходное, соответствует точка O . При достаточно высокой температуре в принципе возможно участие в образовании и некотором росте зародышей газообразной фазы подвижных дефектов, возникших при облучении, хотя они исчезают достаточно быстро. Поэтому на участке OB увеличение электросопротивления обязано образованию и росту пор. Если на этом же этапе поры достигают субкритических размеров, при которых существенную роль играет процесс перерастворения «зерен новой фазы», то начинается явление коалесценции газонаполненных пор. По-видимому, этот процесс происходит и после времени τ_g на участке BC . Замедление роста электросопротивления и последующий спад его может быть обусловлен двумя конкурирующими причинами: продолжающимся увеличением размера пор и уменьшением их количества.

Согласно упомянутой работе [6], изменение электросопротивления благодаря увеличению размера пор пропорционально r^2 , т. е. $\Delta\rho_v = A r^2$. С другой стороны, согласно теории коалесценции газовых пор [4], следует считать, что $r = Bt$. На этом основании можно полагать, что $\Delta\rho = C t^2$. Здесь A , B и C — некоторые постоянные, зависящие от числа пор, параметров диффузионных процессов, поверхностного натяжения и упругих свойств металла.

Если число пор в зависимости от времени уменьшается гораздо быстрее, чем увеличиваются их размеры [4, 5], то на стадии интенсивной коалесценции (BC на рис. 3) можно ожидать уменьшения электросопротивления.

Кроме того, на стадии BC происходит релаксация упругих напряжений, создаваемых давлением газа в поре. Этот процесс продолжается и далее на участке CD . Очевидно, он может продолжаться до тех пор, пока электросопротивление не станет таким, какое характерно для необлученного никеля.

Таким образом, предложенный механизм изменения электросопротивления при отжиге металла, предварительно облученного α -части-

цами, включает все возможные этапы, связанные с различными процессами.

Поскольку коалесценция газовых пор играет важнейшую роль в механизме распухания материала, следует более детально проанализировать полученные результаты по изменению электросопротивления при отжиге.

Теория явлений, связанных с распуханием, разработана в работах [2, 4, 5, 7]. В частности, представляют интерес работы [4, 5], в которых рассматриваются некоторые предельные случаи коалесценции пор с газом.

В работе [4] с учетом предыдущих результатов [1] получено следующее уравнение, описывающее рост пор:

$$\frac{dr_p}{dt} = \frac{D^B}{r} \left(\Delta + \alpha \frac{n^p}{4/3\pi r^3} - \frac{\beta}{r} \right). \quad (3)$$

Здесь Δ — степень пересыщения вакансиями; D^B — коэффициент диффузии вакансий; n^p — количество газа в поре; $\alpha = C_0^B \omega_0$; $\beta = \frac{2\gamma C_0^B \omega_0}{kT}$, где C_0^B — равновесная концентрация вакансий в кристаллической решетке; ω_0 — объем, приходящийся на одну вакансию; γ — коэффициент поверхностного натяжения металла.

Кроме того, получено уравнение для изменения количества газа в поре:

$$\frac{dn^p}{dt} = 4\pi D^p r \left(C^p - \delta \frac{n^p}{4/3\pi r^3} \right), \quad (4)$$

где D^p — коэффициент диффузии атомов газа; C^p — количество газа в 1 см^3 металла; $\delta = \exp\left(\frac{-\varphi}{kT}\right)$.

Авторы работы [4] находят асимптотические решения для двух предельных случаев: $\tau_g \ll 1$ и $\tau_g \gg 1$, где τ_g — характерное время изменения размера поры, которое для режима отжига при $\Delta = 0$ может быть оценено из уравнения (3):

$$\tau_g \approx \frac{r^2}{D^a} \left(\frac{r^3}{\omega_0 n^p} \right). \quad (5)$$

Здесь $D^a = C_0^B D^B$ — коэффициент самодиффузии атомов металла; τ_0 — характерное время изменения количества газа в поре, оцениваемое из уравнения (4):

$$\tau_0 \approx \frac{r^2}{D^p \delta}. \quad (6)$$

Первый предельный случай характерен для ранних стадий коалесценции, а второй — для более поздних.

В случае $\frac{\tau_g}{\tau_0} \ll 1$ поры сначала вырастают до размеров, определяемых количеством газа в поре, что по условию

$$\frac{dr_n}{dt} = \frac{D^a}{r} \left(\alpha \frac{n^p}{4/3\pi r^3} - \frac{\beta}{r} \right) = 0 \quad (3')$$

и предположению о несущественном изменении n^p за время роста поры дает при $\Delta = 0$, согласно уравнению (3),

$$n^p = \frac{4}{3} \pi \frac{\beta}{\alpha} r_n^2. \quad (7)$$

Из (5) и (7) с учетом значений α и β получим

$$\tau_g \approx \frac{3kTr_n^3}{8\pi\gamma\omega_0} \cdot \frac{1}{D^a}. \quad (8)$$

Следует принять, что характерное время изменения размера пор τ_g на кривой изменения электросопротивления при изотермическом отжиге соответствует максимуму изменения электросопротивления.

Действительно, поскольку на этой стадии изменение электросопротивления пропорционально квадрату размера пор

$$\Delta R_v = cN_v r_n^2, \quad (9)$$

где c — фактор, учитывающий геометрию образца; N_v — число пор в единице объема со средним размером r_n , то условие для состояния B на кривой рис. 3 $\frac{d\Delta R_v}{dt} = 0$ соответствует условию (3'), из которого получено выражение (8) для характерного времени τ_g .

В уравнении (8) коэффициент самодиффузии атомов можно заменить выражением

$$D^a = D_0 e^{-Q/RT},$$

где Q — энергия активации самодиффузии. Тогда получим

$$\tau_g = \frac{3kTr_n^3}{8\pi\gamma\omega_0 D_0} e^{Q/RT} = \tau_{g0} e^{Q/RT}. \quad (9')$$

График зависимости $\lg \tau_g$ от T^{-1} (T — температура отжига) приведен на рис. 4, из кото-

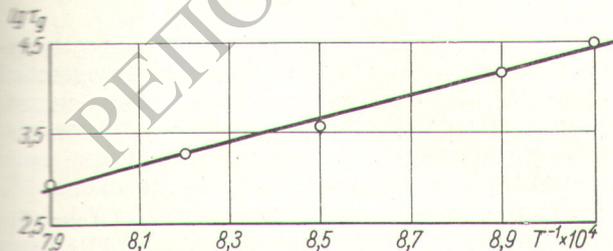


Рис. 4. Температурная зависимость τ_g .

рого видно, что величина τ_g хорошо удовлетворяет экспоненциальной зависимости от обратной температуры. Найденная энергия активации оказалась равной 70 000 ккал/моль, что вполне удовлетворительно согласуется с энергией активации самодиффузии никеля, измеренной методом радиоактивных изотопов [8] и равной 66 800 ккал/моль. Определив из графика рис. 4 величину τ_{g0} , можно оценить средний размер пор по формуле

$$r_n^3 \approx \frac{8\pi\gamma\omega_0 D_0}{3kT} \tau_{g0}. \quad (10)$$

При значениях входящих сюда констант $\gamma = 1600$ дн/см [9], $D_0 = 1,27$ см²/сек [8], $\omega_0 = 0,8 \cdot 10^{-23}$ см³, $T_{ср} = 1200^\circ$ К и $\tau_{g0} \approx 5 \cdot 10^{-10}$ сек получим $r_n \approx 150$ Å.

С другой стороны, пользуясь литературными данными для параметров самодиффузии в никеле [8] $D_0 = 1,27$ см²/сек и $Q = 66,8$ ккал/моль, можно рассчитать коэффициенты самодиффузии D^a и по измеренным величинам характерных времен τ_g оценить средние размеры пор. Полученные данные приведены в таблице.

Размеры газовых пор при различных температурах

$T_{отж}, ^\circ\text{K}$	$D^a, \text{см}^2/\text{сек}$	$\tau_g, \text{сек}$	$\bar{r}_n, \text{Å}$
1073	$0,5 \cdot 10^{-14}$	$3,25 \cdot 10^{-4}$	120
1123	$0,16 \cdot 10^{-13}$	$2,16 \cdot 10^{-4}$	135
1173	$0,64 \cdot 10^{-13}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$	135
1223	$0,16 \cdot 10^{-12}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	145
1273	$0,5 \cdot 10^{-12}$	$0,9 \cdot 10^{-3}$	168
Среднее 140 ± 12			

Полученная величина \bar{r}_n , как и следовало ожидать, мало отличается от вычисленной по формуле (10).

Следует заметить, что на самом деле существует известное распределение пор по размерам, а полученное среднее значение \bar{r}_n характеризует, по-видимому, вероятное значение этой величины, которое, согласно приведенному анализу и данным таблицы, слабо зависит от температуры.

Поступила в Редакцию 27/V 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. М. Лифшиц, В. В. Слезов. ЖЭТФ, 35, 479 (1958).

2. В. М. Агранович, Э. Я. Михлин, Л. П. Семенов. «Атомная энергия», 15, 393 (1963).
3. G. Greenwood, A. Foreman, O. Rimmer. J. Nucl. Materials, 1, 305 (1959).
4. З. К. Саралидзе, В. В. Слезов. «Физика твердого тела», 7, 1605 (1955).
5. Л. П. Семенов. «Атомная энергия», 15, 404 (1963).
6. S. Yoshida, M. Kiritami, T. Yamagata. J. Phys. Soc. Japan, 20, 1662 (1965).
7. В. М. Агранович, Э. Я. Михлин. «Атомная энергия», 12, 385 (1962).
8. С. Д. Герцрикен, И. Я. Дехтяр. Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе. М., Физматгиз, 1960.
9. В. К. Семенченко. Поверхностные явления в металлах и сплавах. М., Гостехиздат, 1957.

Исследование действия нейтронного облучения на структуру и свойства гексаборида лантана

М. С. КОВАЛЬЧЕНКО, В. В. ОГОРОДНИКОВ, А. Г. КРАЙНИЙ

УДК 621.038.553:546.654

Исследовано действие нейтронного облучения при интегральных потоках 10^{18} и 10^{20} нейтр/см² на гексаборид лантана. Получены данные о радиационной стойкости, изменении параметра решетки, микротвердости, микрохрупкости и цвета LaB₆. Исследовано влияние отжига на восстановление свойств облученных образцов. В микроструктуре образцов, подвергшихся облучению и последующему отжигу, обнаружены выделения новой фазы, вероятно, двойного гексаборида лантана и лития с микротвердостью около 46 Гн/м².

нами составляло 1 : 10. Выгорание изотопа В¹⁰ в поверхностном слое образца рассчитывалось по формуле [9]

$$\frac{N}{N_0} = 1 - \exp(-\sigma \Phi t),$$

где N — число выгоревших атомов В¹⁰; N_0 — первоначальное число атомов В¹⁰; σ — микроскопическое поперечное сечение захвата В¹⁰, равное 4010 барн [13]; Φ — поток тепловых нейтронов, умноженный на коэффициент возмущения потока у поверхности F (для абсолютно поглощающих образцов $F = 0,6$ [14]); t — время облучения.

Соединения редкоземельных элементов с бором, применявшиеся до настоящего времени главным образом в электронике [1, 2], в последние годы стали рассматриваться как перспективные материалы для регулирующих устройств ядерных реакторов [3—6]. Указанные соединения наряду с высоким сечением захвата медленных нейтронов обладают высокой температурой плавления и химической стойкостью во многих агрессивных средах [1, 7, 8], что имеет существенное значение при разработке реакторов [9]. Однако сведений о действии ядерных излучений на бориды редкоземельных элементов крайне мало [10—12].

Для дозы 10^{18} нейтр/см² с учетом доли быстрых нейтронов выгорание В¹⁰ составляет 0,1%, а для дозы 10^{20} нейтр/см² оно равно 17%, что соответствует уменьшению общего содержания бора в поверхностном слое LaB₆ на 0,02 и на 2,9 ат.% соответственно.

Настоящая работа посвящена исследованию радиационных эффектов в гексабориде лантана (LaB₆). Образцы для исследования были получены горячим прессованием порошка LaB₆ (содержащего 31,3 вес.% бора; 0,1 вес.% углерода и около 0,5 вес.% кислорода) в графитовых пресс-формах. Образцы имели вид цилиндров диаметром 8 мм и высотой до 10 мм. Остаточная пористость составляла около 10%. Гексаборид лантана облучали интегральными потоками тепловых нейтронов 10^{18} и 10^{20} нейтр/см² в вертикальном водоохлаждаемом канале ядерного реактора типа ВВР-М, расположенном в зоне отражателя. Температура облучения не превышала 100°С. Соотношение между быстрыми и тепловыми нейтро-

В связи с малой длиной свободного пробега медленных нейтронов в гексабориде лантана [12] выгорание ядер В¹⁰ должно быстро уменьшаться по мере приближения к центру образца. Среднее выгорание по всему объему образца можно рассчитать по формуле Льюиса [14]

$$\kappa = \frac{j \bar{\Phi} V}{\lambda},$$

где κ — скорость выгорания; j — возмущение потока в образце; $\bar{\Phi}$ — невозмущенный поток; V — объем образца; λ — длина поглощения. При дозе 10^{18} нейтр/см² среднее выгорание пренебрежимо мало. Увеличение дозы в 100 раз приводит к выгоранию около 1% ядер В¹⁰. Фактически значение $(N/N_0)_{ср}$ несколько выше, так как облучение вызывает разрушение образцов, что приводит к увеличению облучаемой поверхности. Кроме того,