

Термокинетический анализ выделения гелия из облученных материалов

В. С. КАРАСЕВ, В. С. КИСЛИК, Г. Ф. ШВЕД, Р. В. ГРЕБЕННИКОВ

УДК 621.039.548.343

В последнее время большое внимание уделяется изучению влияния гелия и других инертных газов, возникающих вследствие ядерных реакций, на свойства реакторных материалов [1—4].

Благодаря малой растворимости гелия даже после небольших доз нейтронного облучения образуется пересыщенный твердый раствор и происходит заметное искажение кристаллической решетки. Поэтому диффузия гелия в материалах сопровождается эффективным взаимодействием атомов гелия с другими дефектами, и прежде всего с вакансиями и их скоплениями.

В связи с этим выделение гелия при отжиге облученных материалов может контролироваться различными механизмами, к которым относятся миграция по междоузлиям [5] и вакантным узлам [6—8], диффузия подвижных комплексов гелий — вакансия и гелий — дивакансия [7, 8], движение газонаполненных пор [9—11] и пр.

Для проведения исследований указанных механизмов диффузионного выделения гелия, необходимых для определения влияния гелия на свойства реакторных материалов в процессе облучения, требуются такие экспериментальные методы анализа, которые обеспечили бы хорошее разрешение различных стадий выделения с близкими энергиями активации, а также определение энергетических и частотных параметров диффузии.

Наиболее точное определение характеристической температуры отжига достигается при исследовании дифференциальной зависимости изменения какого-либо свойства [12], поэтому была использована методика масс-спектрометрического измерения потока гелия, пропорционального скорости выделения его из облученных образцов в процессе линейного нагрева (аналогичная методика применяется в геохимии [4]).

Поток гелия измерялся анализатором (рис. 1), созданным на основе гелиевого течеискателя ПТИ-7, в конструкцию и измерительную схему которого были внесены изменения и дополне-

ния, обеспечивающие повышенную чувствительность, лучшую стабильность, расширение пределов, а также автоматизацию измерений. Исследуемые образцы нагревались с постоянной скоростью в малоинерционной отжиговой камере с танталовым нагревателем. Для обеспечения воспроизводимости результатов особое внимание уделялось постоянству «геометрии» опыта и точности измерения температуры образца.

При постоянной скорости вакуумирования отжиговой камеры, соответствовавшей давлению в камере анализатора $2 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст., чувствительность анализатора составляла 10^{-8} мв на один атом гелия в 1 л объема камеры. Такая чувствительность обеспечивала хорошее разрешение пика, связанного с выделением $\sim 0,001$ общего количества гелия при содержании его в образце $\sim 10^{15}$ атомов. Указанное количество ($\sim 10^{15}$ атомов) гелия образуется в 1 г аустенитной стали при облучении в реакторе ВВР-М на мощности 10 Мвт в течение 100 ч вследствие (β, α)-реакций на быстрых нейтронах ($E \geq 3$ Мэв) или при облучении в течение 3 ч тепловыми нейтронами (если сталь содержит 10^{-3} вес. % В¹⁰).

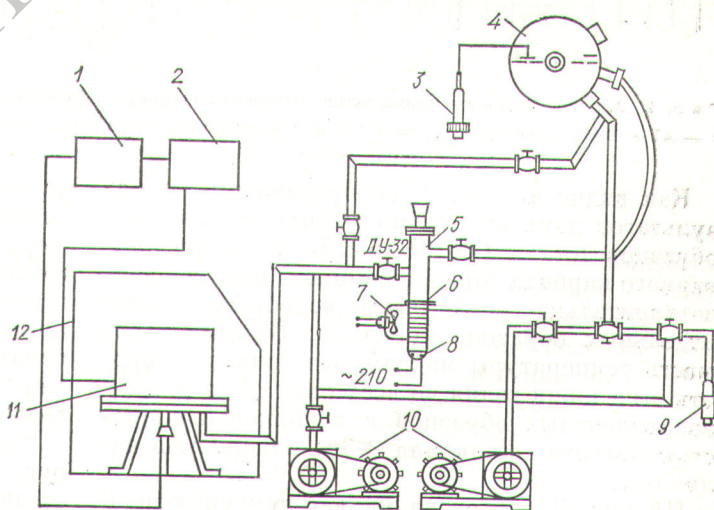


Рис. 1. Блок-схема анализатора скорости выделения гелия из облученных материалов:

1 — блок задания и регистраторы; 2 — блок питания печи; 3 — выносной электрометрический каскад; 4 — камера масс-спектрометра; 5 — вымораживающая ловушка; 6 — пароструйный насос; 7 — вентилятор; 8 — нагреватель; 9 — термоманометр ЛТ-4М; 10 — насосы ВН-461М; 11 — печь; 12 — камера.

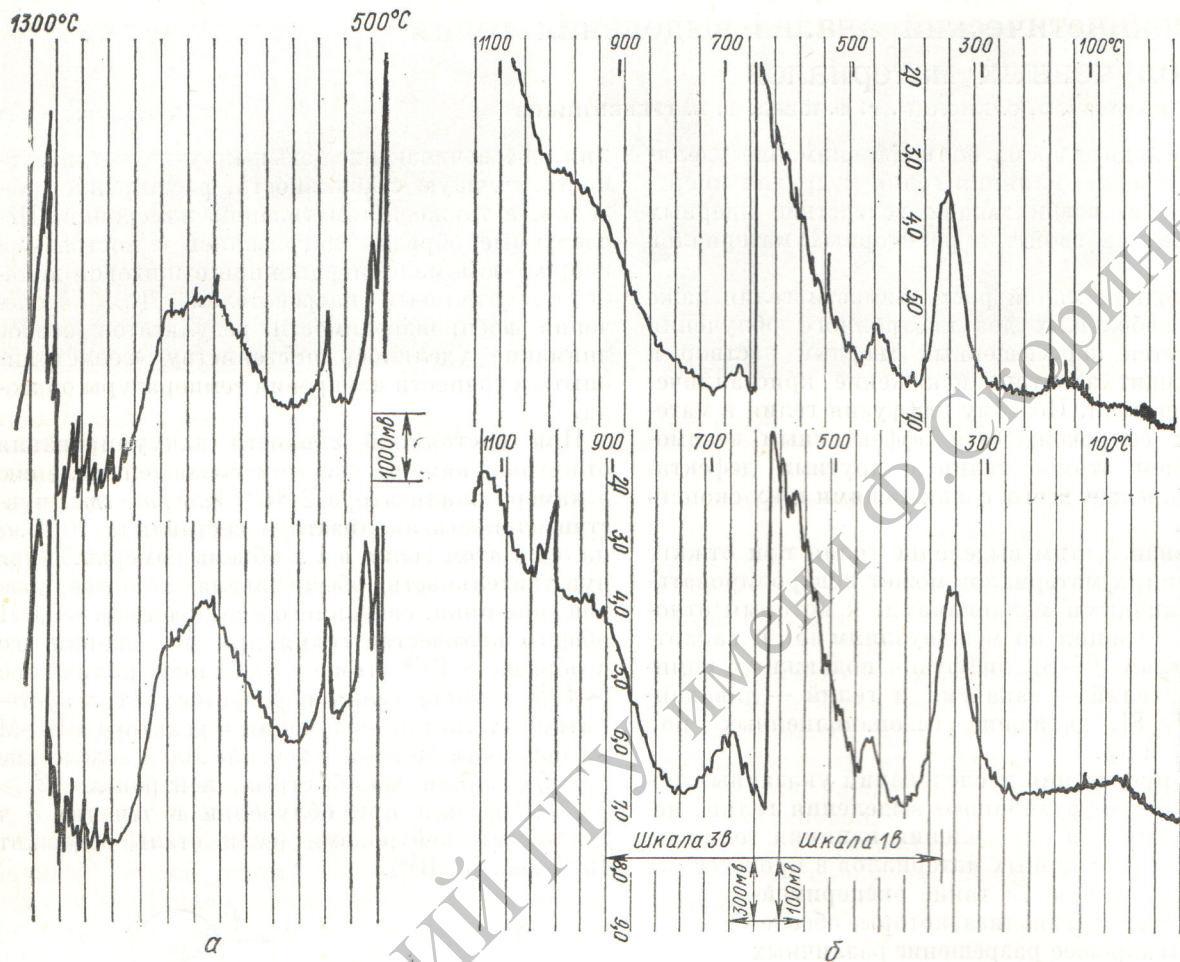


Рис. 2. Воспроизводимость результатов измерений скорости выделения гелия из образцов (скорость нагрева $1/3$ град.сек $^{-1}$): а — Al + B₄C (15 вес. %), $t_{обл} = 80^\circ\text{C}$; б — аустенитная сталь типа OX16N15M3B, $t_{обл} = 700^\circ\text{C}$.

Как видно из рис. 2, воспроизводимость результатов двух опытов по отжигу облученных образцов (стали OX16N15M3B и диспергированного карбида бора в алюминии) вполне удовлетворительна, если учесть колебания в весе отдельных образцов (до 20%). Воспроизводимость температуры максимумов (пиков) скорости выделения гелия во всех опытах по отжигу эквивалентных образцов с одинаковой скоростью нагрева составляла $\pm 3\%$ измеряемой величины.

На рис. 3 приведена кривая температурной зависимости потока гелия через камеру анализатора при выделении гелия из образца аустенитной стали OX16N15M3B весом 0,3 г, облученного потоком нейтронов $5 \cdot 10^{19}$ нейтр.см $^{-2}$ ($E \geq 3$ Мэв) при температуре 600°C в атмосфе-

ре гелия при давлении 0,7 атм. На кривой 1 видны восемь хорошо разрешенных пиков (отмечены римскими цифрами), позволяющих достаточно точно определять характеристическую температуру соответствующей стадии выделения гелия. На этом же рисунке приведена температурная зависимость фона анализатора (кривая 2), возникающего при нагреве печи отжиговой камеры без образца.

Результаты экспериментов, приведенные на рис. 2 и 3, подтверждают наличие нескольких стадий в процессе выделения гелия из облученных материалов. Для классификации этих механизмов необходимо установить связь между экспериментально определяемым значением характеристической температуры пиков T_i (см. рис. 3) и параметрами диффузии гелия на i -стадии.

Модель диффузии инертных газов, учитывающая взаимодействие их с ловушками [5], позволила получить дифференциальное уравнение, описывающее выделение гелия из образца на i -й стадии:

$$\frac{d(1-n)}{dT} = \frac{K_0}{\alpha} n \frac{\exp(-E_i/kT)}{1 + A_i \exp(B_i/kT)}. \quad (1)$$

Здесь $(1-n)$ — относительное количество гелия, которое выделяется за время τ (сек); n — концентрация гелия в образце; T — переменная температура отжига, °К; $\alpha = \frac{T-T_0}{\tau}$ —

скорость линейного нагрева; T_0 — температура начала отжига ($\tau = 0$), °К; A_i — произведение концентрации ловушек гелия на комбинированный энтропийный множитель; E_i — энергия активации миграции гелия, эв; B_i — энергия связи атома гелия с ловушкой, эв; k — постоянная Больцмана, эв/град; K_0 — кинетический коэффициент, сек⁻¹: $K_0 = z\beta D_0$, где z — координационное число; β — концентрация поверхностных стоков гелия, см²; D_0 — предэкспоненциальный множитель коэффициента диффузии, см²/сек. Значения E_i и B_i определяются механизмом миграции гелия на i -й стадии и существенно зависят от размеров, формы и других характеристик скопления точечных дефектов, определяющихся условиями облучения образцов (температура, время, интенсивность и пр.) и свойствами материала (например, энергия дефекта упаковки).

Из решения уравнения (1) для точки $T = T_i$, где $\frac{d^2(1-n)}{dT^2} = 0$, получено соотношение

$$\frac{E_i}{kT_i} = \ln \frac{K_0\tau_i}{1 + (1+\omega_i)A_i \exp(B_i/kT_i)} - 2 \ln \frac{E_i}{kT_i}, \quad (2) \quad \text{при}$$

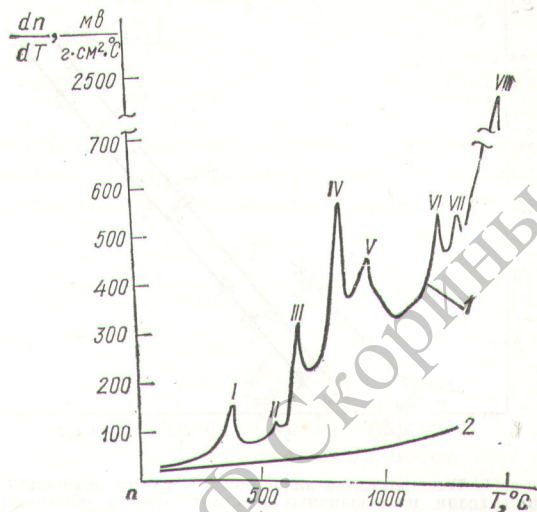
$$\text{где } \tau_i = \frac{E_i}{k\alpha}; \quad \omega_i = \frac{B_i}{E_i}.$$

В том случае, когда значение $(1+\omega_i) \times A_i \exp(B_i/kT_i)$ существенно отличается от единицы, зависимость энергии активации выделения гелия от величины T_i практически линейна:

$$\frac{E_i}{kT_i} \approx \ln(K_0\tau_i) - 2 \ln \frac{E_i}{kT_i} \approx \ln(K_0\tau_i) \quad (3) \quad \text{при}$$

$$1 \gg (1+\omega_i)A_i \exp(B_i/kT_i);$$

* Соотношение (3) совпадает с решением кинетического уравнения для отжига дефектов без учета влияния ловушек [13–15].



Р и с. 3. Дифференциальная кривая выделения гелия из образца аустенитной стали ОХ16Н15М3Б (скорость нагрева $\frac{1}{3}$ град·сек⁻¹):

1 — скорость выделения гелия; 2 — фон анализатора.

$$\frac{E_i + B_i}{kT_i} = \ln \frac{K_0\tau_i}{(1+\omega_i)A_i} - 2 \ln \frac{E_i}{kT_i} \approx \ln \frac{K_0\tau_i}{(1+\omega_i)A_i} \quad (4)$$

$$1 \ll (1+\omega_i)A_i \exp(B_i/kT_i);$$

$$\frac{E_i + B_i - H_i}{kT_i} = \ln \frac{K_0\tau_i}{(1+\omega'_i)A_{0i}} - 2 \ln \frac{E_i}{kT_i} \approx \ln \frac{K_0\tau_i}{(1+\omega'_i)A_{0i}} \quad (5)$$

$$1 \ll (1+\omega_i)A_i \exp(B_i/kT_i),$$

$$A_i = A_{0i} \exp(-H_i/kT_i), \quad \omega'_i = \frac{B_i - H_i}{E_i}.$$

Уравнение (5) соответствует случаю термически активированного образования ловушек с энергией активации H_i [12]. Из соотношений (3)–(5) легко найти выражения для определения энергии активации U_i выделения гелия на i -й стадии по экспериментальным значениям T_{i1} и T_{i2} , полученным в опытах с разными скоростями нагрева α_1 и α_2 :

$$U_i = \left\{ \begin{array}{l} E_i \text{ при условиях решения (3)} \\ E_i + B_i \text{ при условиях решения (4)} \\ E_i + B_i - H_i \text{ при условиях решения (5)} \end{array} \right\} = k \frac{T_{i1} \times T_{i2}}{T_{i2} - T_{i1}} \ln \left[\frac{\alpha_2}{\alpha_1} \left(\frac{T_{i1}}{T_{i2}} \right)^2 \right]. \quad (6)$$

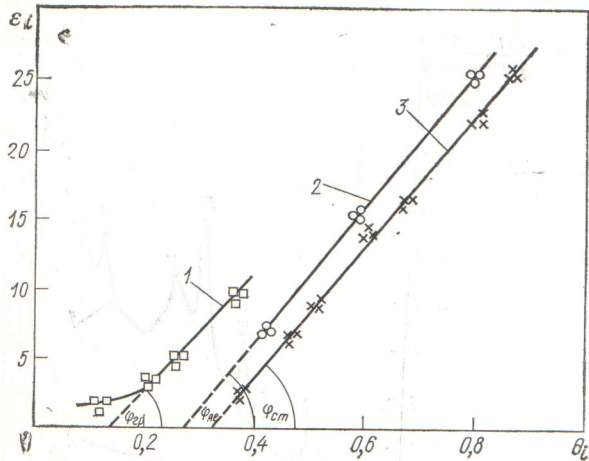


Рис. 4. Температурная зависимость энергии активации выделения гелия на различных стадиях отжига образцов:

1 — графит с дисперсией $V_4C \approx 80^\circ C$, $tg \varphi_{гр} = 41,2$; 2 — алюминий с дисперсией V_4C , $t_{обл} \approx 80^\circ C$, $tg \varphi_{Al} = 48,7$; 3 — аустенитная сталь ОХ16Н15ИЗБ, $t_{обл} = 600^\circ C$, $tg \varphi_{ст} = 44,2$.

Значения U_i определяются механизмом выделения гелия на i -й стадии и могут изменяться в широком интервале: от $U_i < 0,1$ эв (миграция по междоузлиям) до $U_i \gg 4$ эв (миграция пор с гелием).

Представленные на рис. 4 в безразмерных координатах ($\epsilon_i = \frac{U_i}{kT_{пл}}$, $\theta_i = \frac{T_i}{T_{пл}}$) температурные зависимости значений энергии активации, определенных из опытов с разными скоростями нагрева ($\alpha_1 = \frac{1}{3}$ град·сек⁻¹ и $\alpha_2 = \frac{1}{6}$ град·сек⁻¹), на различных стадиях выделения гелия из облученных образцов аустенитной стали, алюминия с дисперсией V_4C (15 вес.%) (см. кривую 2), графита с дисперсией V_4C (18 вес.%) , спеченного при $1200^\circ C$ [16], хорошо аппроксимируются прямой с углом наклона φ , соответствующим следующим значениям

$$\frac{K_0\tau}{(1+\omega)A_0} = e^{tg \varphi}; \text{ для графита } \sim 10^{18}; \text{ для стали } \sim 10^{19}; \text{ для алюминия } \sim 10^{21}.$$

Следует отметить, что при обработке данных [17] для III—V стадий отжига чистых металлов с о.ц.к.- (Mo, W), г.ц.к.- (Al, Ag, Au, Cu, Ni, Pt) и г. п. у.-решеткой (Zn, Mg, Re) получено значение угла наклона прямой ($K_0\tau$) $\approx 10^{17}$.

Из приведенных данных можно сделать вывод, что термокинетический анализ выделения гелия из облученных образцов является высокочувствительным методом определения характеристик диффузии гелия, позволяющим получать информацию о взаимодействии гелия с радиационными дефектами в процессе их отжига.

Поступила в Редакцию 15/V 1972 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Harries et al. Radiation Damage in Reactor Materials. Vol. II, IAEA-SM-120/G-5, Vienna, 1969, p. 357.
2. R. Barnes. Nature, 206, No. 4991, 1307 (1965).
3. A. Rowcliffe. J. Nucl. Materials, 18, No. 1, 60 (1966).
4. Л. К. Левский. «Геохимия», 6, 544 (1963).
5. M. Norgett, A. Lidiard. Radiation Damage in Reactor Materials. Vol. I. IAEA-SM-120/A-4, Vienna, 1969, p. 61.
6. R. Barnes et al. Phys. Mas., 3, No. 25, 97 (1958).
7. B. Russel, J. Hastings. J. Nucl. Materials, 17, 30 (1965).
8. P. Vela, B. Russel. J. Nucl. Materials, 19, 312 (1966).
9. E. Ruedl, R. Kelly. J. Nucl. Materials, 16, 39 (1965).
10. R. Kelly, E. Ruedl. Phys. stat. Sol., 13, 55 (1966).
11. M. Gulder. J. Nucl. Materials, 23, 30 (1967).
12. А. Дамаск, Дж. Динс. Точечные дефекты в металлах. М., «Мир», 1966.
13. Дж. Динс, Дж. Виньярд. Радиационные эффекты в твердых телах. М., Изд-во иностр. лит., 1960.
14. С. Т. Конобеевский. Действие облучения на материалы. Изд-во АН СССР, 1967.
15. Б. Келли. Радиационное повреждение твердых тел. М., Изд-во АН СССР, 1970.
16. И. Я. Емельянов и др. «Атомная энергия», 31, 3, 213 (1971).
17. J. Nichoul. Radiation Damage in Reactor Materials. Vol. I. IAEA-SM-120/A-1, Vienna, 1969, p. 3.