

## О совместном действии на монокристаллы цинка поверхностно-активного расплава и облучения

О. А. Троицкий, В. И. Лихтман

Металлические поверхностно-активные расплавы, нанесенные тонкой пленкой на более тугоплавкий металл, вызывают многократное уменьшение прочности и пластичности деформируемых образцов в результате сильного снижения свободной поверхностной энергии на вновь образующихся при деформации внутренних поверхностях раздела. Подобное действие оказывают ртуть и галлий на цинк, галлий на олово, висмут на медь и т. д. [1—3].

В настоящей работе изучаются закономерности совместного действия на металл сильно поверхностно-активных сред (металлических расплавов) и облучения. Проведены две серии опытов. В одних опытах исследовалось одновременное действие на металл расплава и облучения в процессе деформации образцов при 20° С, в других — образцы, содержащие поверхностно-активный расплав, получали определенную экспозицию в поле излучения, а затем без облучения подвергались деформации при 20 и —196° С.

В качестве источников излучения использовались специально подготовленные  $\alpha$ -,  $\beta$ -излучатели лабораторного типа на основе  $Pu^{239}$  и  $P^{32}$ , циклотрон Томского политехнического института и ядерный реактор.

Бета-излучатель готовился выпариванием радиоактивного препарата в виде двухзамещенного фосфорнокислого натрия общей активностью 100 мкюри на семи кассетах из нержавеющей стали. Период полураспада  $P^{32}$  равен 14,3 дня, максимальная энергия излучения  $E_{\max} = 1,7$  Мэв. Кассеты с радиоактивным препаратом устанавливали вертикально на внутренней поверхности цилиндра с разрезом по образующей. Кристалл вводился через этот разрез и помещался в центре цилиндра. Примерно через каждый период полураспада кассеты пополняли свежей порцией препарата с таким расчетом, чтобы активность излучателя на протяжении исследования поддерживалась на уровне, близком к 100 мкюри.

В качестве источника  $\alpha$ -излучения использовали препарат, содержащий радиоактивный изотоп  $Pu^{239}$  с периодом полураспада  $24,4 \cdot 10^3$  лет и энергией излучения 5,14 Мэв. Подготовленный в лаборатории источник имел вид вертикально расположенного полого цилиндра, на внутренней стороне которого устанавливались семь небольших кассет в виде лодочек из нержавеющей стали. Дно кассет было покрыто тонким слоем  $Pu(NO_2)_4$  путем выпаривания при температуре 150—200° С соответствующего азотнокислого раствора. Каждая кассета содержала 4,28 мг плутония удельной активностью  $1,43 \cdot 10^8$  расп./мин·мг.

Основным объектом исследования были монокристаллы цинка длиной 10 мм и диаметром ~1 мм. В качестве поверхностно-активной среды использовалась ртуть. Ртутное покрытие наносили на образцы цинка контактным способом погружением их непосредственно перед опытом на несколько секунд в раствор азотнокислой закисной ртути. Толщина ртутного покрытия определялась весовым способом и составляла ~5 мк (~1 вес.%).

Известно, что в присутствии поверхностно-активного расплава (например, ртути) монокристаллы цинка, весьма пластичные в обычных условиях, обнаруживают значительную хрупкость и рвутся при напряжении ~200 Г/мм<sup>2</sup> с образованием зеркального скола по плоскости спайности {0001}. Предельный кристаллографический сдвиг составляет при этом лишь несколько процентов и существенно падает с увеличением угла наклона плоскости базиса к оси образца [3].

Недавно было показано [4], что амальгамированные монокристаллы цинка, получившие шести-семидневную экспозицию и растягиваемые в  $\beta$ -излучателе, обнаруживают резкое разупрочнение. Это тем более интересно, что обычно в результате облучения прочность металла возрастает. Очевидно, облучение ускоряет миграцию расплава по дефектам структуры металла и приводит к накоплению расплава в слабых местах кристаллической решетки.

На рис. 1 представлена зависимость прочности амальгамированных монокристаллов цинка  $\chi_0 \approx 50^\circ$

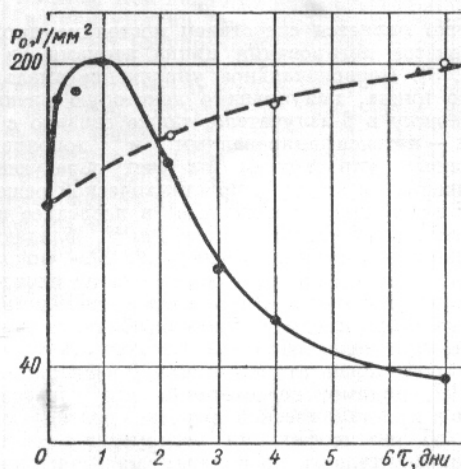


Рис. 1. Влияние времени предварительного облучения  $\tau$  на прочность амальгамированных кристаллов цинка.

от времени предварительного  $\beta$ -облучения при растяжении в поле излучателя. Как видно из графика, максимуму прочности соответствует экспозиция в 22—24 ч. С увеличением времени действия ртути прочность непрерывно падает и при достаточно больших значениях  $\tau$ . Это приводит к значительному разупрочнению образцов. По-видимому, перелом на рис. 1 объясняется конкурирующим действием легирующего и адсорбционно-разупрочняющего влияния ртути.

В отсутствие облучения прочность амальгамированных кристаллов непрерывно растет (пунктирная

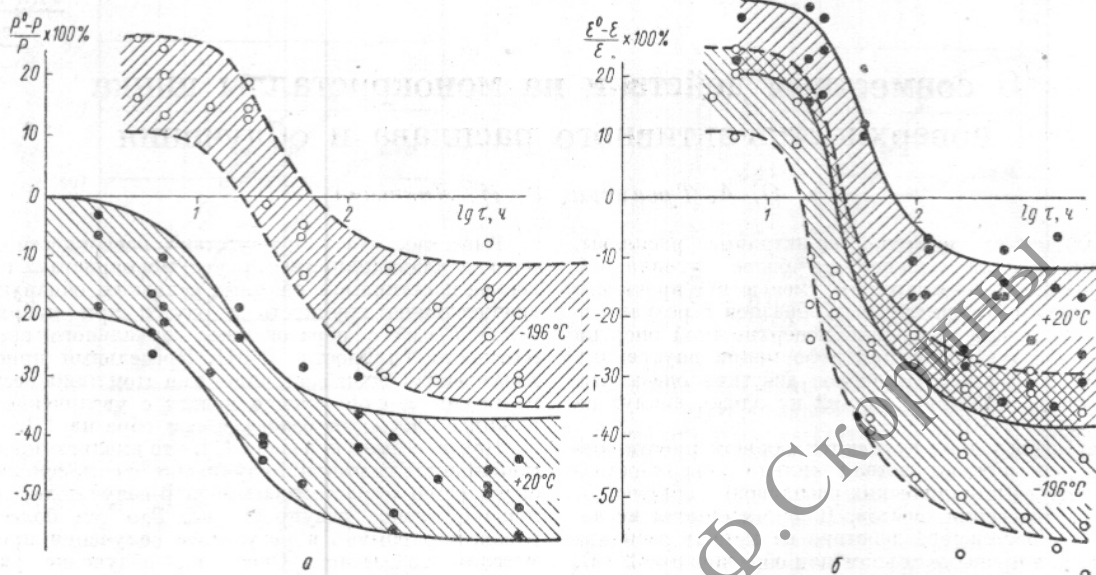


Рис 2. Относительное изменение прочности  $\frac{P^0 - P}{P} \times 100\%$  (а) и пластичности  $\frac{\epsilon^0 - \epsilon}{\epsilon} \times 100\%$  (б) для амальгмированных монокристаллов цинка в зависимости от времени экспозиции их в  $\alpha$ -излучателе (испытания без облучения в процессе деформации).

линия), что является следствием постоянно проходящего процесса легирования цинка атомами из расплава [2, 3]. Первоначальное упрочнение амальгмированного цинка, получившего некоторую оптимальную выдержку в  $\beta$ -излучателе, также связано с этим эффектом — интенсифицированным и дополненным радиационным упрочнением (за счет образующихся при облучении смещений в кристаллической решетке).

Подобные опыты, проведенные в последнее время с  $\beta$ -излучателем на основе изотопа  $Rn^{147}$ , обладающего максимальной энергией излучения  $0,22 \text{ Мэв}$ , показали, что эффект действия среды и облучения на начальных стадиях такой же: сначала прочность несколько возрастает. Однако при продолжительном облучении не возникает разупрочнения образцов. Следует отметить, что энергия, сообщаемая атомам цинка  $\beta$ -частицами изотопа  $Rn^{147}$ , видимо, недостаточна для образования смещений в кристаллической решетке, поэтому можно говорить об интенсификации легирующего действия поверхностно-активного расплава, не связывая ее с возникающей при облучении дополнительной дефектностью металла, которая при наличии поверхностно-активной среды, вероятно, была бы причиной его разупрочнения.

На рис. 2, а представлена зависимость относительного изменения разрывных напряжений  $\frac{P^0 - P}{P} \times 100\%$

(где  $P^0$  и  $P$  — прочность облученных и необлученных образцов соответственно), отнесенных к начальному сечению, для амальгмированных монокристаллов цинка от времени экспозиции их в  $\alpha$ -излучателе. Некоторое упрочнение образцов наблюдается только после непродолжительного  $\alpha$ -облучения в течение 10—12 ч и испытании при температуре жидкого азота. При более продолжительной экспозиции и любой экспозиции

в случае испытания при  $20^\circ \text{C}$  прочность образцов цинка, содержащих ртуть, существенно падает.

На рис. 2, б для образцов  $Zn-Hg$  приведена зависимость изменения пластических характеристик

$\frac{\epsilon^0 - \epsilon}{\epsilon} \times 100\%$  (где  $\epsilon^0$  и  $\epsilon$  — относительное удлинение

соответственно облученных и необлученных образцов) от времени экспозиции в  $\alpha$ -излучателе. Некоторое увеличение пластичности облученных образцов при небольших выдержках в излучателе, видимо, связано с равномерным распределением ртути по дефектам структуры основного металла. При длительном облучении, когда начинает преобладать разупрочнение, пластические характеристики также снижаются. Зависимости относительного изменения прочности и пластичности амальгмированных монокристаллов цинка от времени  $\beta$ -облучения приведены в работе [5]. Сравнение этих данных с результатами настоящей работы позволяет сделать вывод, что действие  $\alpha$ -облучения, несмотря на его малую проникающую способность, подобно действию  $\beta$ -облучения. При  $\alpha$ -облучении наиболее изменения в структуре металла происходят в тонком поверхностном слое (не более 13 мк). Наличие эффекта разупрочнения и в этом случае (см. рис. 2) свидетельствует о возрастании в процессе облучения роли поверхностных дефектов структуры, заполненных ртутью и являющихся зародышами трещин, которые приводят к раннему разрушению образцов.

Такие же явления отмечаются при одновременном действии на металл поверхностно-активного расплава и протонного облучения. Опыты были проведены на циклотроне Томского политехнического института. Из монокристаллов цинка, выращенных методом зонной плавки, изготовлялись образцы длиной 10 мм и диаметром  $\sim 1 \text{ мм}$ . Непосредственно перед облучением

на их поверхность наносилась пленка ртути толщиной  $\sim 5$  мк. Растяжение амальгмированных кристаллов цинка под облучением с постоянной скоростью удлинения ( $\sim 10\%$  мин $^{-1}$ ) производилось на приборе Поляни, снабженном дистанционными электрическими датчиками. Точность определения нагрузок на пружину динамометра прибора составляла  $\pm 3$  Г. В процессе деформации расстояние между образцом и местом выхода пучка не превышало 5 см. Энергия протонов равнялась 4,5 Мэв, ток на площади  $12 \times 3$  см $^2$  достигал 0,3—0,4 мка. Температура контролировалась двумя железо-константановыми термопарами и во время облучения не превышала 25° С.

На рис. 3 представлены диаграммы растяжения амальгмированных монокристаллов цинка  $\chi_0 = 44^\circ$ , деформируемых при одновременном действии протонного облучения (кривая 2) и без облучения (кривая 1). Протонная бомбардировка в процессе растяжения кристаллов, содержащих поверхностно-активную среду, привела к снижению прочности металла.

На рис. 4 показана зависимость изменения прочности монокристаллов цинка, содержащих ртуть, от времени предварительного нейтронного (см. рис. 4, а) и протонного (см. рис. 4, б) облучения.

При нейтронном облучении кристаллы цинка, содержащие примерно 3 вес.% ртути, облучались в ядерном реакторе в потоке  $0,87 \cdot 10^{13}$  нейтр/см $^2$ ·сек (25% быстрых нейтронов) в течение различных промежуточных времени. Образцы (после выдержки для снижения наведенной активности) испытывали при 20° С на приборе Поляни при скорости растяжения  $\sim 10\%$  мин $^{-1}$  (без облучения в процессе деформации). Как видно из рис. 4, а, образцы, облученные в течение 10 суток и более, разрушились на 75—80%. У амальгмированных монокристаллов цинка  $\chi_0 = 25^\circ$ , получивших дозу  $2,25 \cdot 10^{19}$  нейтр/см $^2$ , при последующих испытаниях прочность  $P^0 = 170 \div 200$  Г/мм $^2$ , а относительное удлинение  $\epsilon^0 = 2 \div 5\%$ , тогда как у контроль-

ных необлучаемых образцов из той же партии  $P = 680 \div 800$  Г/мм $^2$ , а относительное удлинение  $\epsilon = 9 \div 10\%$ . При меньших экспозициях нейтронное облучение привело к возрастанию прочности образцов.

В случае протонного облучения кристаллы цинка, покрытые ртутью, получали различную экспозицию в потоке циклотрона при токе 0,4 мка и энергии про-

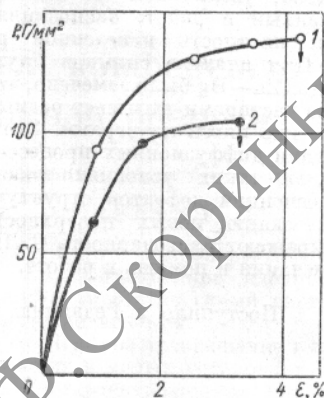


Рис. 3. Диаграммы растяжения амальгмированных кристаллов цинка  $\chi_0 \approx 44^\circ$  под протонным облучением (кривая 2) и без облучения (кривая 1). Скорость деформации  $\sim 10\%$  мин $^{-1}$ .

тонов 4,5 Мэв. Как видно из рис. 4, б, протонное облучение в присутствии поверхностно-активной среды также вызывает разрушение цинка, и только замораживание подвижности поверхностно-активного расплава при температурах жидкого азота повышает прочность образцов, получивших небольшое предварительное облучение.

Приведенные данные показывают, что подобно  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -облучению [4—9] нейтронная и протонная бомбардировка на начальных этапах интенсифицируют процесс объемного легирования цинка ртутью, дополняющий радиационное упрочнение, и ускоряют про-

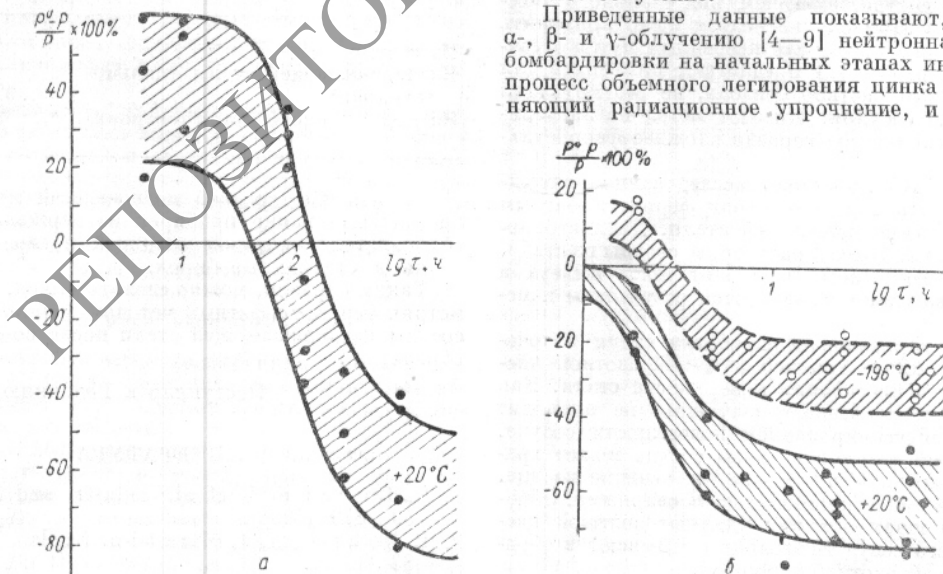


Рис. 4. Относительное изменение  $\frac{P^0 - P}{P^0} \times 100\%$  амальгмированных монокристаллов цинка в зависимости от времени предварительного нейтронного (а) и протонного (б) облучения.



пикновение поверхностно-активного расплава внутри основного металла, вызывая при длительном облучении значительное его разупрочнение. Роль облучения заключается в наведении дефектности, облегчающей регулярную и нерегулярную миграции поверхностно-активного компонента внутрь металла. Вероятно, облучение повышает также энергетический уровень атомов расплава, увеличивая их подвижность.

Использованным в работе экспозициям соответствует высокая плотность наведенной радиационной дефектности. При анализе снимков лауэграмм облученных образцов Zn—Hg было замечено, что длительная бомбардировка частицами вызывает размытие, а в ряде случаев дробление пятен лауэграмм. Это свидетельствует об усилении диффузионных процессов в металле. По-видимому, в таких условиях может развиваться процесс коалесценции дефектов структуры, приводящей к образованию новых поверхностей раздела.

Авторы выражают благодарность С. Н. Озиранеру за ценные замечания и помощь в работе.

Поступило в Редакцию 1/VI 1963 г.

## ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. Ребиндер, В. И. Лихтман, Л. А. Кочанова. «Докл. АН СССР», 114, 1278 (1956).
2. В. И. Лихтман, Е. Д. Щукин. «Усп. хим.», 29, 1260 (1960).
3. В. И. Лихтман, Е. Д. Щукин, П. А. Ребиндер. Физико-химическая механика металлов. М., Изд-во АН СССР, 1962.
4. О. А. Троицкий, В. И. Лихтман. «Докл. АН СССР», 147, 874 (1962).
5. О. А. Троицкий, В. И. Лихтман. «Докл. АН СССР», 149, 1115 (1963).
6. В. И. Лихтман, О. А. Троицкий. «Ж. физ. хим.», 37, 1893 (1963).
7. О. А. Троицкий, И. М. Кудачев, В. И. Лихтман. «Физика металлов и металловедение», 16, 44 (1963).
8. О. А. Троицкий, В. И. Лихтман. «Докл. АН СССР», 148, 332 (1963).
9. О. А. Троицкий. «Кристаллография», 8, № 6 (1963).

УДК 621.386.82

## Ферросульфатный метод дозиметрии в металлических сосудах

В. П. Трусова, Ю. С. Рябухин

Ферросульфатный метод с использованием стеклянных сосудов получил широкое применение в химической дозиметрии. Однако в настоящее время в радиационной химии при определении поглощенной энергии в больших объемах сложной конфигурации неудобно или невозможно использовать стеклянные сосуды. Например, в работе [1] требовалось определить поглощенную дозу в сосуде, имеющем вид стального змеевика. Так как в этом случае нельзя было применить стекло, дозиметрию проводили косвенным путем с точностью 25%. В работе [2] предлагают применять для дозиметрии водный раствор бензола, не реагирующий с металлическим сосудом. Но этот метод по экспериментальному выполнению гораздо сложнее ферросульфатного.

В нашей работе проведено исследование возможности использовать для дозиметрии ферросульфатным методом сосуды из нержавеющей стали. Дозиметрический раствор (0,8%  $\text{V H}_2\text{SO}_4$ ) растворяет сосуды из стали, в результате чего в него переходят ионы железа и хрома и, следовательно, искажаются результаты измерения.

Однако предварительная обработка стали в течение нескольких минут горячей 96%-ной азотной кислотой приводит к пассивации поверхности стали. Как показывает опыт, действие  $\gamma$ -излучения не приводит к активации запассивированной поверхности сосуда. Ферросульфатный раствор в таком сосуде может храниться, не изменяясь в составе, в течение месяца. Сосуды большой емкости можно делать сварными. Образовавшуюся на швах окалинку удаляют соляной кислотой, после чего сосуд тщательно промывают и обрабатывают горячей азотной кислотой.

В приведенной таблице даны результаты опытов, полученные при дозиметрии в пробирках из стекла и стали  $1 \times 18\text{H}9\text{T}$ , имеющих одинаковые размеры и геометрическую форму.

Пробирки	Поглощенная мощность дозы, рад/сек
Из стекла	$33,1 \pm 0,6$
Из нержавеющей стали (цельноточенная)	$32,5 \pm 0,4$
Из нержавеющей стали (сварная)	$32,4 \pm 0,7$

Уменьшение средней поглощенной мощности дозы при использовании пробирок из нержавеющей стали объясняется некоторой разницей поглощения  $\gamma$ -излучения в стенках пробирок.

Таким образом, можно сделать вывод, что при дозиметрии ферросульфатным методом можно использовать сосуды из нержавеющей стали после соответствующей обработки.

Поступило в Редакцию 22/II 1963 г.

## ЛИТЕРАТУРА

1. P. Lucchesi et al. Industr. and Engng Chem., 50, 879 (1958).
2. I. Johnson, J. Martin. Nucleonics, 20, No. 1, 83 (1962).

