

# Изменение структуры и свойств карбида титана под действием облучения

М. С. КОВАЛЬЧЕНКО, Ю. И. РОГОВОЙ, В. Д. КЕЛИМ

УДК 669.018.4:539.2:669.01

Изучению действия облучения на карбиды посвящено крайне мало работ [1—3].

В связи с этим проведено экспериментальное исследование изменений микроструктуры, параметра решетки, электросопротивления и микротвердости карбида титана состава  $TiC_{0,94}$  под действием нейтронного облучения интегральными дозами  $1,0 \cdot 10^{19}$ ;  $3,7 \cdot 10^{19}$ ;  $7,5 \cdot 10^{19}$  и  $1,5 \cdot 10^{20}$  тепловых нейтр/см<sup>2</sup> (соотношение потока тепловых нейтронов к потоку быстрых нейтронов равно 8:1) на реакторе ВВР-М при температуре  $\sim 50^\circ C$ , а также при последующем отжиге.

Отжиг облученных образцов проводился в вакууме  $10^{-4}$  мм рт. ст. при температурах  $100-1000^\circ C$  с интервалом  $100^\circ C$  в продолжение 1 ч. Образцы для исследований были приготовлены из порошка технически чистого карбида титана методом горячего прессования при температуре  $2300^\circ C$  под давлением  $240$  кг/см<sup>2</sup> с последующей электроискровой резкой. Из горячепрессованных заготовок цилиндрической формы диаметром  $8$  мм и высотой  $10-12$  мм вырезались четыре призматических образца размером  $2,5 \times 2,5 \times 10$  мм, имеющие одинаковое исходное состояние для четырех выбранных доз облучения. Пористость образцов не превышала  $5\%$ , а средний размер зерна составлял  $\sim 14$  мкм. Измерение микротвердости производилось на приборе ПМТ-3 по  $50-100$  отпечаткам. Металлографическое исследование было выполнено на микроскопе МИМ-8М, а рентгенографический анализ — на дифрак-

тометре УРС-50-ИМ. Удельное электросопротивление измерялось компенсационным методом по двухзондовой схеме.

Металлографическое исследование не показало изменения среднего размера зерен образцов после облучения, а также последующего отжига.

После облучения дозой  $1,5 \cdot 10^{20}$  нейтр/см<sup>2</sup> наблюдалось увеличение объема образцов на  $0,3-0,5\%$ . Облучение привело к значительному приросту электросопротивления и параметра решетки карбида (рис. 1), причем после дозы  $7,5 \cdot 10^{19}$  нейтр/см<sup>2</sup> этот прирост резко уменьшился. Наблюдается закономерный сдвиг дифракционных пиков в сторону меньших углов с одновременным уменьшением их интенсивности (рис. 2), а также улучшение степени разрешения  $\alpha$ -дублета на линии (333).

После отжига при  $100^\circ C$  (рис. 3) происходило увеличение параметра решетки, сопровождавшееся уменьшением интенсивности линий (111) и особенно у (200). При температурах отжига  $200-800^\circ C$  параметр решетки систематически уменьшался. Интенсивность и разрешение  $\alpha$ -дублета линии (333) после всех стадий отжига  $TiC_{0,94}$  не изменились, оставаясь довольно высокими. Линии (111) и (200) после отжига образцов при температурах выше  $100^\circ C$  отличались значительной и почти неизменной интенсивностью. Микротвердость, помимо ее повышения на  $15\%$  после отжига образцов при  $300^\circ C$ , существенных изменений не претерпела (рис. 3). Полный возврат наведенного облучением добавочного электросопротивления происходил при  $650^\circ C$ .

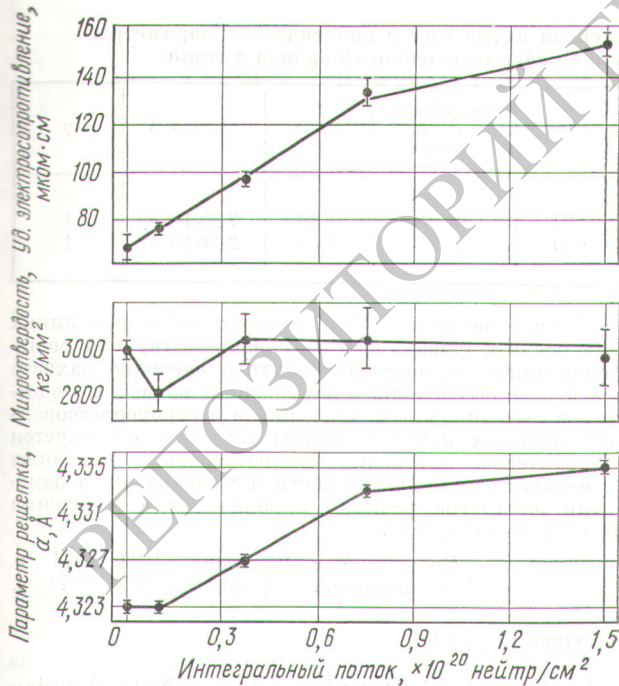


Рис. 1. Изменение параметра решетки и свойств карбида  $TiC_{0,94}$  при нейтронном облучении.

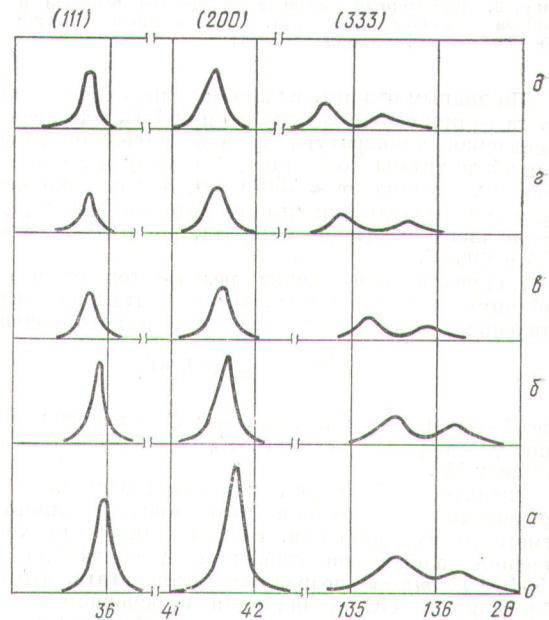
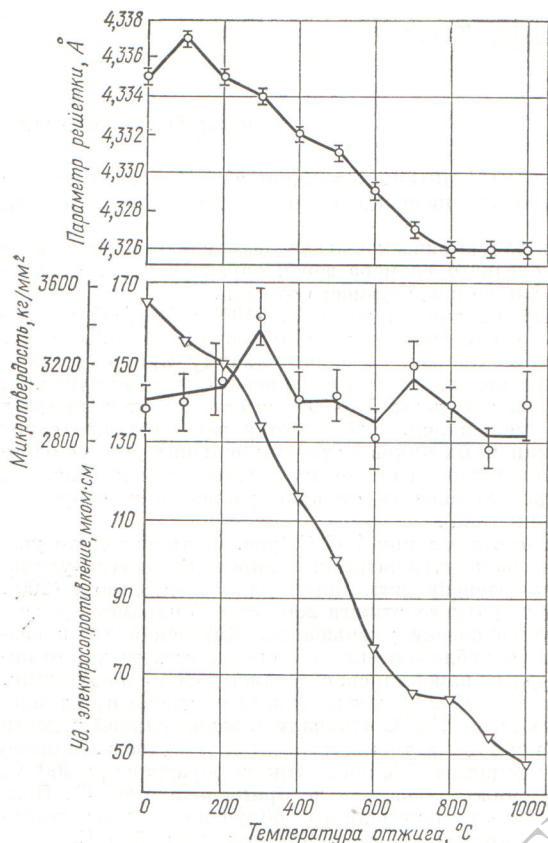


Рис. 2. Дифракционные эффекты в карбиде  $TiC_{0,94}$ : а — до облучения; б — после облучения дозами (нейтр/см<sup>2</sup>): б —  $1,0 \cdot 10^{19}$ ; в —  $3,7 \cdot 10^{19}$ ; г —  $7,5 \cdot 10^{19}$ ; д —  $1,5 \cdot 10^{20}$ .



Фиг. 3. Изохронный возврат параметра решетки и свойств карбида  $TiC_{0,94}$ , облученного дозой  $1,5 \cdot 10^{20}$  нейтр/см<sup>2</sup> при температуре  $\sim 50^\circ C$ .

По данным отжига, можно выделить две стадии возврата — при температурах 350 и 600° C, в то время как ожидаемая температура начала миграции вакансий в карбиде титана по составу, близкому к стехиометрическому, составляет  $\sim 750^\circ C$  [2]. Качественно близкие данные получены при отжиге карбида урана [1], где установлены две стадии возврата: около 200° C и между 400 и 600° C.

Количественная оценка результатов отжига (см. таблицу) проведена по данным возврата электросопротивления с использованием кинетического уравнения

$$-\frac{dC}{dt} = C^\gamma K_0 e^{-E/kT},$$

где  $C$  — концентрация дефектов;  $E$  — энергия активации;  $\gamma$  — порядок реакции;  $K_0$  — кинетический коэффициент [4].

Значительный прирост параметра решетки с одновременным уменьшением интенсивности линий без заметного их уширения, а также линейный ход изменения электросопротивления карбида до дозы  $7,5 \cdot 10^{19}$  нейтр/см<sup>2</sup> позволяют предполагать, что после облучения в  $TiC_{0,94}$  остаются в основном точечные дефекты. Дифракционные эффекты в образцах, облученных дозой  $1,5 \cdot 10^{20}$  нейтр/см<sup>2</sup> (см. рис. 2,  $\delta$ ), а также отсутствие заметного упрочнения (по данным микротвердости) позволяют предположить прохождение про-

цесса аннигиляции дефектов, так как при образовании скоплений дефектов наблюдалось бы упрочнение материала и уширение рентгеновских отражений.

Отмеченное увеличение параметра решетки карбида титана после отжига при 100° C может быть связано, по-видимому, с «возвратом» динамических краудонов при термической активации [5]. Можно предполагать и релаксирующий сдвиг атомов углерода, приводящий к более сильному изменению профиля линии (200) по сравнению с линией (114). Основанием для такого вывода служит тот факт, что плоскость (100) в  $TiC$  является плоскостью спайности [6, 7], склонной к декорированию углеродом [7]. Релаксирующее движение междоузельных атомов, рассеянных вблизи дислокаций, с оседанием на последних может объяснить увеличение микротвердости при повышении температуры отжига до 300° C. Стадия возврата при 350° C также, по-видимому, связана с движением атомов углерода, т. е. с рекомбинацией междоузельных атомов углерода с вакансиями. Можно предполагать, что эта рекомбинация осуществляется по механизму перехода атомов углерода из тетраэдрических пустот в октаэдрические, вследствие чего происходит уменьшение параметра решетки. Уменьшение микротвердости на этой стадии может быть вызвано освобождением точечных дефектов от дислокаций. Стадия отжига при 600° C следует, очевидно, приписать рекомбинацию междоузельных атомов титана с вакансиями. На этой стадии в большей мере изменяется параметр решетки (см. рис. 3).

Сходство механизмов отжига на обеих стадиях подтверждается близостью кинетических коэффициентов и величин энергии активации (см. таблицу). Не противоречит отмеченному механизму и первый порядок реакции, обусловленный рекомбинацией междоузельных атомов в основном с ближайшими вакансиями [8, 9].

#### Энергия активации и кинетические параметры при отжиге облученного карбида титана

T, °C	Гомологическая температура	E, эв	$K_0$ , сек <sup>-1</sup>	$\gamma$
350	0,18	0,26	$7,7 \cdot 10^{-3}$	1
600	0,25	0,40	$2,0 \cdot 10^{-2}$	1

Улучшение степени разрешения  $\alpha$ -дублета на линии (333) после облучения карбида свидетельствует об уменьшении микронапряжений вследствие, очевидно, захвата междоузельных атомов в нарушенных областях решетки и в субмикрочорах, имеющихся в горячепрессованных образцах карбида титана [2]. Это согласуется с характером изменения микротвердости, а также с уменьшением микротвердости и с задержкой в изменении параметра решетки карбида после облучения дозой  $10^{19}$  нейтр/см<sup>2</sup>.

Поступило в Редакцию 3/VI 1971 г.  
В окончательной редакции 3/X 1971 г.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. B. Childs, J. Ruckman. New Nucl. Materials Including Non-Metallic Fuels. Vol. 2, Vienna, IAEA, 1963.

2. М. С. Ковальченко, В. В. Огородников. «Порошковая металлургия», № 10, 48 (1966).  
 3. G. Keilholtz, R. Moore, M. Osborne. Nucl. Applications, 4, 330 (1968).  
 4. M. Balarin, R. Rattke, A. Zetsche. Auswertungsmethoden für Erholungsvorgänge, Zentralinstitut für Kernforschung Dresden, 1966.  
 5. С. Т. Конабеевский. Действие облучения на материалы. М., Атомиздат, 1967.

6. W. Williams. J. Appl. Phys., 32, 552 (1961).  
 7. С. Э. Брукес. Специальная керамика. (Труды симпозиума Британского керамического общества.) М., «Металлургия», 1968, стр. 90.  
 8. А. Дамаск, Дж. Динс. Точечные дефекты в металлах. М., «Мир», 1966.  
 9. М. Томпсон. Дефекты и радиационные повреждения в металлах. М., «Мир», 1971.

## Изменение плотности монокристаллического вольфрама при облучении нейтронами

В. Н. БЫКОВ, Г. А. БИРЖЕВОЙ, М. И. ЗАХАРОВА

УДК 621.039.531:669.27

Исследования проводились на монокристаллических образцах вольфрама, полученных электроннолучевой лужной плавкой [1]. Качество и совершенство монокристаллов контролировались рентгеновским методом и избирательным травлением. Плотность дислокаций составляла  $5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$ , углы разориентировок — от  $30'$  до  $30''$ . Образцы для облучения вытравливались из средней части монокристаллического стержня.

Результаты химико-спектрального анализа приведены в таблице. Для снятия наклепанного слоя образцы обрабатывались электролитически в 2%-ном растворе КОН при напряжении 14 в и токе 5 а. Контроль за снятием наклепанного слоя осуществлялся по ширине рентгеновской дифракционной линии, глубина удаленного слоя составляла 200 мк. Готовые образцы имели длину 25 мм и диаметр 2,5 мм.

Облучение проводилось в герметично заваренных ампулах при температуре  $450-500^\circ \text{C}$  ( $0,20-0,21 T_{\text{пл}}$ ) интегральным потоком  $1,4 \cdot 10^{22} \text{ нейтр/см}^2$  ( $4 \cdot 10^{21} \text{ нейтр/см}^2, E > 1 \text{ Мэв}$ ). После облучения образцы промывались в смеси плавиковой и азотной кислот, затем электролитически полировались. В результате такой обработки удалялся поверхностный слой, загрязненный радиоактивностью при разделке ампул.

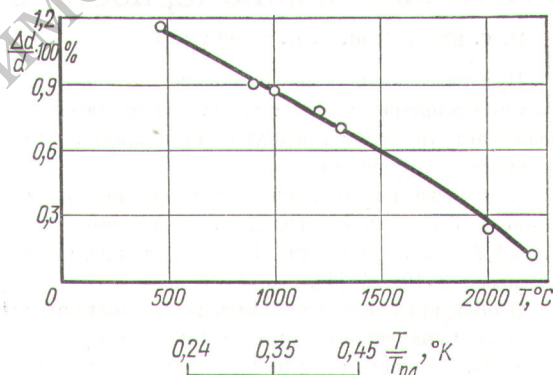
Отжиг образцов проводился в вакуумной печи в диапазоне температур  $500-2200^\circ \text{C}$  в течение 1 ч при остаточном давлении не более  $5 \cdot 10^{-5} \text{ мм рт. ст.}$

Плотность определялась гидростатическим методом [2], расчет проводился по формуле

$$d = \frac{P}{P-Q} (\delta - \lambda) + \lambda,$$

где  $P$  — вес образца на воздухе;  $Q$  — вес образца в жидкости (в нашем случае дистиллированная вода);  $\delta$  — плотность жидкости при температуре измерения;  $\lambda$  — плотность воздуха. Вес образцов определялся с абсолютной погрешностью  $1 \cdot 10^{-4} \text{ г}$ . Среднеквадратическая ошибка в определении плотности по 25 измерениям составляла 0,01%.

В результате исследования найдено уменьшение плотности облученных образцов на 1,17% по сравнению с исходными значениями. На рисунке приведена кривая



Кривая восстановления плотности при изохронном отжиге монокристаллического вольфрама, облученного дозой  $1,4 \cdot 10^{22} \text{ нейтр/см}^2$  при  $0,20-0,21 T_{\text{пл}}$ .

### Результаты химико-спектрального анализа

Элемент	Zr	Nb	Ta	Ti	Mo	Fe	Mg	Mn	Pb	Cr	Ni
Количество, вес. %	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-2}$	$< 3 \cdot 10^{-2}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$\leq 1 \cdot 10^{-4}$	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$< 3 \cdot 10^{-3}$
Элемент	Al	Bi	Cu	Ca	Cd	Sb	Ba	Co	Zn	Sn	Ag
Количество, вес. %	$\leq 1 \cdot 10^{-3}$	$\leq 3 \cdot 10^{-4}$	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$< 3 \cdot 10^{-3}$	$< 3 \cdot 10^{-3}$	$< 3 \cdot 10^{-4}$	$< 1 \cdot 10^{-4}$