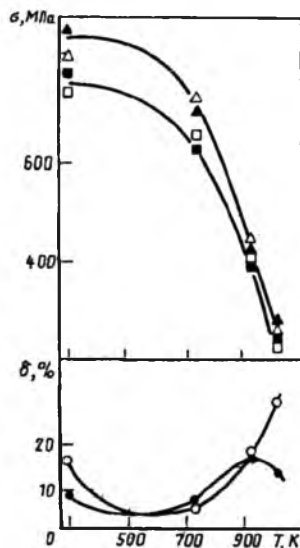


Р и с. 2. Температурные зависимости механических свойств необлученной и облученной холоднотемпературной стали Х16Н15МЗТ: □, ■, △, ▲, ○, ● — предел текучести, временное сопротивление разрыву и общее относительное удлинение необлученных и облученных образцов соответственно

быть σ -фаза, γ' -фаза карбида $M_{23}C_6$, фаза Лавеса и т.п. Достоверно идентифицирована только фаза карбида титана.

Из приведенных результатов следует, что, несмотря на высокие прочностные свойства стали Х16Н15МЗТ, обусловленные предварительной холодной деформацией, облучение вызвало некоторое дополнительное упрочнение в случае испытаний при комнатной температуре. При повышенной температуре радиационное упрочнение не наблюдается, в то же время характеристики прочности как необлученных, так и облученных образцов сохраняются на незначительном уровне. Влияние облучения на пластичность проявляется во время испытаний при комнатной температуре и 1073 К (эффект высокотемпературного радиационного охрупчивания). Однако следует отметить, что высокотемпературная пластичность образцов с гелием тем не менее остается высокой ($\delta = 15\%$).



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Grosbeek M., Stigler J. The effects of irradiation on fracture of austenitic steels. — In: Intern. Conf. on Rad. Effects in Breeder Reactor Struct. Mat., Scottsdale, 1977, p. 5—10.
2. Демин Н.А., Конобеев Ю.В. Теоретическое изучение распухания и радиационного упрочнения нержавеющей стали при облучении нейтронами в отожженном и холоднотемпературном состояниях. — В кн.: Материалы III Всес. сов. «Радиационные эффекты в металлах и сплавах», г. Алма-Ата, 1985, с. 121—127.
3. Shinno H., Shiraishi H., Watanabe R. e.a. Effects of injection temperature, 5% pre-strain and long time aging on mechanical properties of helium injection 316 stainless steel. — J. Nucl. Mater., 1981, v. 97, № 3, p. 291—299.
4. Ждан Г.Т., Реутов В.Ф. Способ равномерного ионного легирования материалов. А.с. № 591087. — Бюлл. откр., изобр., 1980, № 8.
5. Паршин А.М., Колесов И.Е., Коршунова Г.Е., Криворук М.И. Сопротивляемость радиационному распуханию нержавеющей хромистых и хромоникелевых сталей и сплавов в связи с особенностями формирования вторичных фаз. — В кн.: Материалы III Всес. сов. «Радиационные эффекты в металлах и сплавах», г. Алма-Ата, 1985, с. 203—209.
6. Матвиенко Б.В., Неклюдов И.М., Платонов П.В., Воеводин В.Н. Особенности структурно-фазовых превращений в стали ЧС-68 при термическом и радиационном воздействии. — Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение, 1987, вып. 1(2), с. 33—37.

Поступило в Редакцию 14.07.95

УДК 621.315.61:539.2

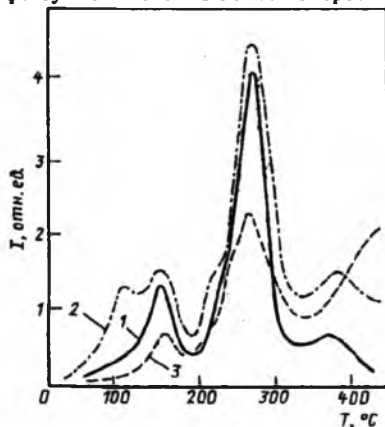
ВОЗДЕЙСТВИЕ БОЛЬШОЙ ДОЗЫ γ -ОБЛУЧЕНИЯ НА СТЕАТИТОВУЮ КЕРАМИКУ

Гасанов Э.М., Ким Ген Чан, Саидахмедов К.Х. (ИЯФ, Республика Узбекистан)

В последнее время накоплен обширный материал по изучению радиационных дефектов в диэлектрических материалах на основе оксидов. Большинство керамических диэлектриков состоит из простых или сложных оксидных соединений, которые составляют кристаллическую и стекловидную фазы керамики [1]. Образование структурных дефектов в таких оксидных соединениях, как Al_2O_3 , MgO , SiO_2 , под действием γ -излучения ^{60}Co маловероятно, однако при некоторых условиях возможно. Например, такое образование наблюдали при низкоэнергетическом электронном облучении мелкодисперсного оксида алюминия [2]. Как уже отмечалось, керамические материалы являются многофазными системами и имеют разветвленную сеть

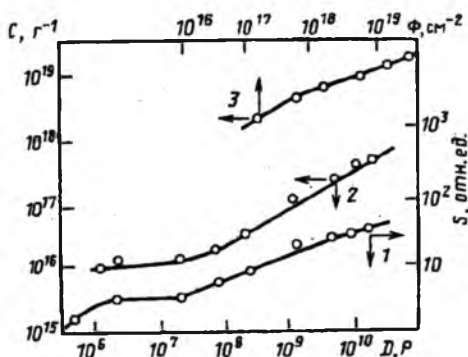
границ раздела. Химические связи на границах раздела фаз нарушаются, поэтому границы и являются местами скопления дефектов. Количество нарушенных связей будет зависеть от дисперсности кристаллической фазы. Эти особенности строения керамик могут влиять на их радиационную стойкость. Целью настоящей работы являлось изучение особенностей образования дефектов в стеатитовой керамике при большой дозе γ -облучения.

Методика эксперимента. Объектом исследования была выбрана стеатитовая керамика СК-1, имеющая мелкокристаллическую и однородную структуру. Основными фазами керамики являются кристаллы метасиликата магния (MgSiO_3) и стекло сложного состава. Кристаллы метасиликата магния имеют средний размер зерен 3—8 мкм и занимают 60—70% объема керамики. Стекло в керамике распределено равномерно по объему и окружает зерна метасиликата магния [3]. Образцы керамики СК-1 облучали γ -излучением ^{60}Co и нейтронами ВВР-СМ. Дозу γ -облучения варьировали от 10^6 до $2 \cdot 10^{10}$ Р, флюенс нейтронов при реакторном облучении составлял от 10^{17} до 10^{20} см $^{-2}$. Для оптических и ЭПР-измерений были приготовлены образцы размером $10 \times 10 \times 1$ и $10 \times 1 \times 1$ мм соответственно. ЭПР-измерения проводили при комнатной температуре на спектрометре ESP-300 фирмы «Брукер» (Германия). В качестве эталона использовали порошок оксида магния с известной концентрацией ионов Mn^{2+} . Термолюминесценцию образцов регистрировали фотоумножителем ФЭУ-79. Скорость нагрева составляла 5 град/мин.



Р и с. 1. Спектр термолюминесценции керамики, облученной до дозы $3 \cdot 10^6$ (1), $3 \cdot 10^8$ (2), $1,6 \cdot 10^{10}$ Р (3)

пик с максимумом при 380 °C. При дозе более $3 \cdot 10^8$ Р происходит усиление свечения в интервале 400—450 °C. При этом максимум пика смещается в высокотемпературную область. Следует отметить, что верхний предел измерения термолюминесценции был ограничен 450 °C и поэтому полностью измерить площадь под кривой термолюминесценции не удалось, хотя очевидно, что максимум пика находится при более высокой температуре. Проследить за процессом накопления дефектов, ответственных за высокотемпературную термолюминесценцию, удастся путем построения зависимости площади под кривой термолюминесценции от дозы в интервале 350—450 °C (рис. 2, кривая 1). Видно, что рост суммарного свечения наблюдается при дозе более 10^7 Р. Если образец керамики, облученный до $2 \cdot 10^{10}$ Р, последовательно отжигать в интервале 500—900 °C, дополнительно облучить до дозы $3 \cdot 10^6$ Р, то по мере повышения температуры отжига интенсивность свечения уменьшается в высокотемпературной области и после отжига при 900 °C кривая термолюминесценции совпадает с полученной для образца, облученного до дозы $3 \cdot 10^6$ Р (рис. 3). Этот эксперимент показывает, что при большой дозе γ -облучения образуются дефекты, которые формируют ловушки зарядов. При дозе более 10^6 Р в ЭПР-спектрах керамики наблюдается узкий сигнал с $g = 2.00$ (рис. 4). Концентрация парамагнитных центров растет без заметного насыщения до дозы $2 \cdot 10^{10}$ Р (см. рис. 2, кривая 2).



Р и с. 2. Зависимость светосуммы высокотемпературного пика термолюминесценции (1), концентрации парамагнитных центров (2) от дозы γ -облучения и концентрации парамагнитных центров от флюенса нейтронов (3) (доза сопутствующего γ -излучения реактора при соответствующем флюенсе нейтронов указана на нижней шкале)

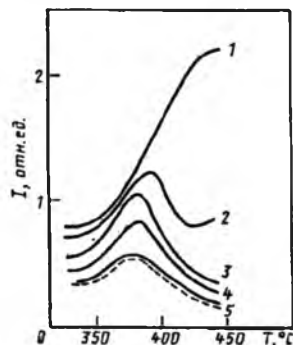
Результаты и их обсуждение. Исследования радиационных изменений в стеатитовой керамике [4, 5] показали, что при дозе 10^6 — 10^7 Р она окрашивается из-за накопления кремнезема в порах. По данным ИК-спектроскопии, петрографии и рентгенографии керамические материалы не изменяют структуру и фазовый состав даже при дозе 10^9 Р и более [6].

На кривой термолюминесценции облученной керамики можно выделить пики с максимумом при 115, 155, 220, 275 °C и широкий пик при температуре выше 350 °C (рис. 1). Пик термолюминесценции с максимумом при 115 °C в случае малой дозы проявляется в виде его перегиба на низкотемпературной стороне при 155 °C, наибольшей интенсивности он достигает при дозе 10^8 Р, затем падает. Амплитуда пиков при 155 и 275 °C достигает установившегося значения при дозе $\sim 10^7$ Р, последующий спад начинается при дозе более 10^9 Р. Проследить за интенсивностью пика термолюминесценции при 220 °C не удалось, так как он сильно перекрывается пиком при 275 °C. Характер изменения интенсивности в высокотемпературной области иной. Во-первых,

при дозе до $3 \cdot 10^8$ Р в этой области температуры наблюдается пик с максимумом при 380 °C. При дозе более $3 \cdot 10^8$ Р происходит усиление свечения в интервале 400—450 °C. При этом максимум пика смещается в высокотемпературную область. Следует отметить, что верхний предел измерения термолюминесценции был ограничен 450 °C и поэтому полностью измерить площадь под кривой термолюминесценции не удалось, хотя очевидно, что максимум пика находится при более высокой температуре. Проследить за процессом накопления дефектов, ответственных за высокотемпературную термолюминесценцию, удастся путем построения зависимости площади под кривой термолюминесценции от дозы в интервале 350—450 °C (рис. 2, кривая 1). Видно, что рост суммарного свечения наблюдается при дозе более 10^7 Р. Если образец керамики, облученный до $2 \cdot 10^{10}$ Р, последовательно отжигать в интервале 500—900 °C, дополнительно облучить до дозы $3 \cdot 10^6$ Р, то по мере повышения температуры отжига интенсивность свечения уменьшается в высокотемпературной области и после отжига при 900 °C кривая термолюминесценции совпадает с полученной для образца, облученного до дозы $3 \cdot 10^6$ Р (рис. 3). Этот эксперимент показывает, что при большой дозе γ -облучения образуются дефекты, которые формируют ловушки зарядов. При дозе более 10^6 Р в ЭПР-спектрах керамики наблюдается узкий сигнал с $g = 2.00$ (рис. 4). Концентрация парамагнитных центров растет без заметного насыщения до дозы $2 \cdot 10^{10}$ Р (см. рис. 2, кривая 2).

Исследования термической стабильности ЭПР-сигнала показали, что он полностью исчезает при ~ 600 °C.

Р и с. 3. Влияние термического отжига γ -облученного образца до дозы $2 \cdot 10^{10}$ Р (1) на спектр термолюминесценции в высокотемпературной области после повторного γ -облучения до дозы $3 \cdot 10^6$ Р при $T_{отж}$, равной 600 (2), 700 (3), 800 (4), 900 °С (5); — — — спектр термолюминесценции исходного образца, γ -облученного до дозы $3 \cdot 10^6$ Р



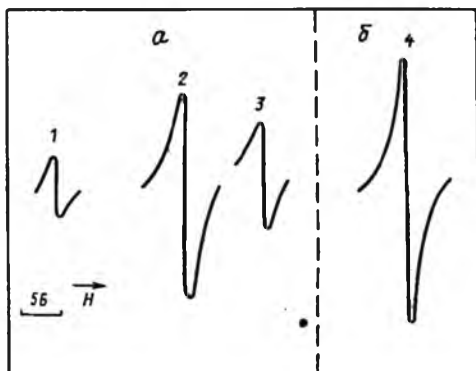
Из сравнения видно, что увеличение концентрации парамагнитных центров сопровождается ростом термолюминесценции в высокотемпературной области (см. рис. 2, кривые 1, 2). Если образец облучить до дозы $2 \cdot 10^{10}$ Р и отжечь при ~ 600 °С, при которой исчезают парамагнитные центры, а затем вновь облучить до дозы $3 \cdot 10^6$ Р, то после повторного облучения ЭПР-сигнал увеличивается примерно в 2,5 раза по сравнению с полученным для образца, впервые облученного до той же дозы (см. рис. 4). Это указывает на образование при большой дозе дополнительных структурных дефектов, ответственных за ЭПР-сигнал с $g = 2.00$. После отжига при ~ 900 °С и повторного облучения до дозы $3 \cdot 10^6$ Р увеличения ЭПР-сигнала не происходит. При реакторном облучении также наблюдается ЭПР-сигнал с $g = 2.00$, аналогичный ЭПР-сигналу в γ -облученных образцах (см. рис. 4, б). Концентрация парамагнитных центров увеличивается с ростом флюенса нейтронов и при сопоставимой по сравнению с дозой чистого γ -облучения дозе сопутствующего γ -излучения реактора становится больше, чем при воздействии только γ -облучения ^{60}Co (см. рис. 2, кривая 3). Так как при нейтронном облучении образуются такие же парамагнитные центры, как и при γ -облучении, это подтверждает факт образования структурных дефектов при большой дозе γ -облучения.

Было исследовано стекло с составом, близким к стеклофазе керамики. Пики термолюминесценции и ЭПР-сигналы отсутствуют при дозе γ -облучения до $2 \cdot 10^{10}$ Р. Следовательно, структурные дефекты образуются в основном в кристаллической фазе керамики. Наличие в метасиликате магния структурных групп кремнекислородного каркаса дает основание предполагать, что образующиеся дефекты связаны с нарушениями структурных групп $[\text{SiO}_4]$. Действительно, после γ -облучения различных силикатов наблюдали ЭПР-сигналы с параметрами, близкими к полученным в случае стеатитовой керамики [7, 8]. Такие центры различной модификации обнаружены при γ - и нейтронном облучении кварца, силикатных и кварцевых стекол [2, 9, 10]. В структуре метасиликата магния ионы магния встраиваются между цепочками кремнекислородных тетраэдров и часть связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ заменяется на $\text{Si}-\text{O}-\text{Mg}$. При этом наблюдается ослабление связей $\text{Si}-\text{O}$ за счет поляризующего действия ионов магния. Аналогичная ситуация наблюдалась в силикатных стеклах системы $\text{MO}-\text{SiO}_2$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Ca}$), что приводит к деполимеризации структуры [11].

Сильное поляризующее действие катионов магния на химические связи кремнекислородного каркаса повышает подвижность его структурных единиц и неустойчивость всей системы. Этим объясняется высокая кристаллизационная способность стекол системы $\text{MgO}-\text{SiO}_2$ и зависимость их ликвационной способности от содержания оксида магния [12]. Структурные особенности системы $\text{MgO}-\text{SiO}_2$ сказываются на радиационных свойствах. Например, в силикатных стеклах содержание щелочно-земельного оксида влияет на образующиеся радиационные дефекты, обнаруживаемые посредством ЭПР-спектров и спектров оптического поглощения [13]. В системе $\text{MgO}-\text{SiO}_2$ в ЭПР-спектрах присутствует только один узкий сигнал с

$g = 2.00$ при массовом содержании $\sim 15\%$ MgO . Согласно химической формуле метасиликата магния MgSiO_3 стехиометрия соблюдается при соотношении компонентов 40% MgO и 60% SiO_2 [3]. Если бы дефекты возникали в структуре метасиликата магния, то по аналогии с системой $\text{MgO}-\text{SiO}_2$ в спектре стеатитовой керамики присутствовали бы различные парамагнитные сигналы, а не один узкий ЭПР-сигнал с $g = 2.00$, характерный для системы $\text{MgO}-\text{SiO}_2$ с малым содержанием оксида магния.

В таком случае можно предположить, что радиационные дефекты типичны для кристаллической фазы керамики с нарушенной стехиометрией. Поскольку параметры ЭПР-сигнала для стеатитовой керамики совпадают с параметрами этого сигнала для кварца, силикатных и кварцевых стекол, можно предположить, что ЭПР-сигнал с $g = 2.00$ принадлежит E' -центру. Тогда присутствие этого сигнала в ЭПР-спектрах облученной керамики можно рассматривать как свидетельство возникновения радиационных дефектов на границе между кристаллической и стекловидной фазами. Это согласуется с экспериментально установленным [14] образованием таких центров при механическом измельчении кварца и кварцевых стекол.



Р и с. 4. Сигналы парамагнитного поглощения: а — γ -облученные образцы до дозы $3 \cdot 10^6$ (1), $2 \cdot 10^{10}$ (2), $2 \cdot 10^{10}$ Р (3) (отжиг при 600 °С и повторное облучение до дозы $3 \cdot 10^6$ Р); б — образцы, облученные в реакторе до флюенса нейтронов 10^{19} см^{-2} (4)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Видрик Г.А., Костоков Н.С. Физико-химические основы производства и эксплуатации электрокерамики. М.: Энергия, 1971. 327 с.
2. Журавковский А.П., Саар А.М., Эланго М.А. Проявление радиационной нестабильности Al_2O_3 методом рентгеновской спектроскопии. — В сб.: Радиационные явления в широкозонных оптических материалах. Ташкент: ФАН, 1979, с. 129—130.
3. Аветиков В.Т., Зинько Э.М. Магнезиальная электротехническая керамика. М.: Энергия, 1973. 183 с.
4. Белоусов В.М., Работкин В.А. Изменение поглощения света видимой и ИК области в образцах стеатитовой керамики вследствие облучения. — Изв. ВУЗ, физика, 1969, № 4, с. 138—140.
5. Белоусов В.М., Коноплева Л.Н., Тарасенко В.Н. Исследование радиационных изменений в однокомпонентных образцах из SiO_2 , MgO , Al_2O_3 и B_2O_3 . — Там же, № 5, с. 128—130.
6. Костоков Н.С., Харитонов Ф.Я., Антонова Н.П. Радиационная коррозионная стойкость электрокерамики. М.: Атомиздат, 1973. 224 с.
7. Бреховских С.М., Тюлькин В.А. Радиационные центры в неорганических стеклах. М.: Энергоатомиздат, 1988. 200 с.
8. Бикбау М.Ю., Акрамов Р. Исследование дефектности ортосиликатов щелочно-земельных металлов методом радиоспектроскопии. — Неорг. матер., 1978, т. 14, № 3, с. 510—521.
9. Дианов Е.М., Корниенко Л.С., Никитин Е.П. и др. Кинетика накопления радиационных дефектов в некоторых особо чистых кварцевых стеклах и волоконных световодах. — Физика и химия стекла, 1980, т. 6, № 3, с. 335—339.
10. Бреховских С.М., Тюлькин В.А., Мамедов Э.К. Воздействие высокодозных гамма и реакторного излучений на силикатные стекла и нарушение первой координационной сферы иона стеклообразования. — Там же, 1978, т. 4, № 24, с. 443—449.
11. Колесова В.А. Исследование инфракрасных спектров поглощения силикатных стекол, содержащих магний. — Неорг. матер., 1965, т. 1, № 11, с. 2020—2025.
12. Тюлькин В.А. Структура стекол системы $MgO-SiO_2$ и $CaO-SiO_2$ по данным исследования их радиационных центров окраски. — Там же, 1971, т. 7, № 12, с. 2234—2239.
13. Тюлькин В.А., Герасимова А.Г. Радиационные парамагнитные центры в ливкационных фазах стекол системы $MgO-SiO_2$. — Там же, 1973, т. 9, № 8, с. 1463—1465.
14. Стрелецкий А.Н., Пакович А.Б., Гачковский В.Ф. и др. Люминесцентные свойства механических дефектов на поверхности кварца. — Хим. физика, 1982, № 7, с. 938—946.

Поступило в Редакцию 27.07.95

УДК 678.7:66.018.86.01

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Брискман Б.А., Купчишин А.И., Тлебаев К.Б.

(ГНЦ РФ «НИФХИ им. Л.Я. Карпова, АГУ им. Абая, Казахстан)

При исследовании влияния облучения на теплофизические характеристики политетрафторэтилена (ПТФЭ) как модельного частично-кристаллического полимера установлено [1], что теплопроводность в интервале 290—470 К фактически не зависит от температуры. При 293 К на кривой температурной зависимости коэффициента теплопроводности наблюдается скачок, обусловленный фазовым переходом I рода и перестройкой структуры полимера. Облучение γ -квантами ^{60}Co до дозы 1,9 МГр привело к уменьшению исходного коэффициента теплопроводности на 8%, увеличению кристалличности с 54 до 74%, а также снижению температуры фазового перехода на 1 и 14 К при дозе 0,05 и 1,9 МГр соответственно. Измерения объемной теплоемкости ПТФЭ в этом же интервале дозы [2] показали, что температура фазового перехода 293 К уменьшается на 1 и 14 К соответственно для тех же значений дозы, а сам переход вырождается с ростом дозы облучения.

Из анализа изменений кристалличности, плотности и теплопроводности ПТФЭ [3—6] следует, что при дозе до 1 МГр происходит увеличение степени кристалличности, плотности и теплопроводности. При дальнейшем облучении наблюдается плавное снижение этих величин из-за разупорядочения кристаллитов и образования макроструктурных дефектов [7, 8] в результате выделения газообразных продуктов радиолиза. Динамика изменения свойств ПТФЭ существенно зависит от температуры облучения, мощности поглощенной дозы, а также вида ионизирующего излучения [9].