

О механизмах радиационного формоизменения графита

Ю. С. ВИРГИЛЬЕВ, И. П. КАЛЯГИНА

УДК 621.039.532.24

При использовании графита в нейтронном поле происходит изменение его линейных размеров, величина и знак которых определяются величиной и интенсивностью повреждающего потока, температурой облучения, анизотропией графита, степенью его совершенства, уровнем так называемых «замороженных» напряжений, возникающих в графитовых заготовках при их термообработке и пр. Каждый из перечисленных факторов в неодинаковой мере (в зависимости от условий облучения) вносит свой вклад в наблюдаемые размерные изменения.

Для количественного описания процесса радиационного формоизменения конструкционного графита предложено несколько теорий. Наиболее распространенными являются математические модели Симмонса [1], а также Прайса и Бокроса [2].

Метод расчета Симмонса основан на предположении, что формоизменение графита $\Delta l/l$ определяется изменением размеров отдельных кристаллитов в направлении осей c и a : $S_c = \Delta X_c/X_c$; $S_a = \Delta X_a/X_a$. Особенности данного вида графита (пористость, текстурированность и др.) учитываются коэффициентами аккомодации K_1, K_2, K_3, K_4 , которые аналогичны таковым в уравнениях, определяющих коэффициент термического расширения поликристаллического материала $\alpha_{||}, \alpha_{\perp}$ через коэффициенты термического расширения монокристалла при исследуемой температуре α_c и α_a :

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{||} &= K_1\alpha_c + K_2\alpha_a; \\ \alpha_{\perp} &= K_3\alpha_c + K_4\alpha_a; \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

$$\left. \begin{aligned} (\Delta l/l)_{||} &= K_1S_c + K_2S_a; \\ (\Delta l/l)_{\perp} &= K_3S_c + K_4S_a. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

В первом приближении $K_1 + K_2 = 1$ и $K_3 + K_4 = 1$, поэтому коэффициенты аккомодации определяются из уравнения (1):

$$\left. \begin{aligned} K_1 &= \frac{\alpha_{||} - \alpha_a}{\alpha_c - \alpha_a}; \quad K_2 = \frac{\alpha_c - \alpha_{||}}{\alpha_c - \alpha_a}; \\ K_3 &= \frac{\alpha_{\perp} - \alpha_a}{\alpha_c - \alpha_a}; \quad K_4 = \frac{\alpha_c - \alpha_{\perp}}{\alpha_c - \alpha_a}. \end{aligned} \right\} \quad (2a)$$

Метод Прайса и Бокроса дает более точные выражения для радиационного формоизменения, учитывающие предпочтительную ориентацию кристаллитов:

$$(\Delta l/l)_x = (1 - R_x) \Gamma_x S_c + R_x S_a, \quad (2б)$$

где R_x — параметр предпочтительной ориентации кристаллитов в образце, определяемый по рентгеновским данным; Γ_x — коэффициент аккомодации, оценивающий ту часть расширения кристаллитов в направлении оси c , которая приводит к изменению общего размера.

В уравнениях (2) все величины, кроме S_c и S_a , измеряются непосредственно. Изменения размеров кристаллитов можно определить при облучении пиролитического рекристаллизованного графита, который с довольно удовлетворительным приближением можно рассматривать как монокристалл. Рост размеров кристаллитов в направлении оси c и сжатие в направлении, параллельном плоскости базиса, обусловлены возникновением при облучении двух видов дефектов: внедренных атомов и вакансий. Внедренные атомы достаточно подвижны (с энергией миграции 0,016 эв [3]) и большинство из них воссоединяются с вакантными местами решетки или возникшими ранее дефектами; оставшиеся атомы объединяются в комплексы, стабильность которых определяется условиями облучения. Некоторые комплексы являются центрами возникновения петель внедренных атомов, зарождение которых в монокристаллах носит гомогенный характер при облучении ниже 300° С. В то же время для материалов с низкой степенью кристалличности имеет место гетерогенное зарождение дефектов.

Рост петель внедренных атомов ограничен двумя факторами: 1) расстоянием между атомами; 2) количеством и природой вакансий, существующих в облученном графите в трех видах. Отдельные вакансии и их небольшие скопления ведут себя как точечные дефекты; они наблюдаются при температурах до 500° С. Петли вакансий появляются при более высоких температурах, однако они могут возникнуть и при невысоких температурах (около 150° С), но для этого необходимы высокие дозы облучения [4]. При этих же условиях в решетке наблюдаются сплюснутые линии вакансий, которые наряду со всеми видами вакансий вызывают сжатие в направлении a . Дефекты облучения создают в объеме материала поля деформации, которые вызывают изменения как параметров решетки, так и размеров кристаллитов.

Учитывая характер дефектов, авторы работы [5] выражают относительное изменение объема

кристаллита $(\Delta v/v)_x$, равное $(\Delta v/v)_x = S_c + 2S_a$, через относительные изменения параметров решетки $\Delta c/c$ и $\Delta a/a$ и объемные изменения за счет внедренных атомов n_i , вакансий в виде точечных дефектов n_v и вакансий в петлях n :

$$(\Delta v/v)_x = -n_i + n_i + n_v + \Delta c/c + 2\Delta a/a. \quad (3)$$

Без большой ошибки они упрощают это выражение:

$$(\Delta v/v) = n_i - A\Delta a/a, \quad (4)$$

где A — коэффициент, составляющий 7,5—8,7. При температурах меньше 500°C n_i стремится к нулю, поэтому величина n_i может быть найдена из уравнений роста при более высоких температурах. При температурах порядка 1000°C , когда движение внедренных атомов может быть трехмерным и вакансии обладают большой подвижностью, приведенное рассмотрение характера дефектов неприменимо.

Представленные модели характеризуют особенности изменений размеров образца поликристаллического графита под влиянием облучения за счет расширения кристаллитов в направлении оси c и сжатия в направлении оси a . Однако радиационное изменение размеров образцов графита с дозой имеет более сложный характер, причем в начальный момент облучения обнаружено отклонение от предполагаемого линейного закона [3].

Для объяснения изменения линейных размеров при невысоких дозах, когда наблюдается рост образца вместо сжатия и наоборот, следует учитывать релаксацию локализованных в кристаллитах так называемых «замороженных» напряжений. Указанное аномальное поведение можно объяснить наличием напряжений, сжимающих кристаллиты в направлении, параллельном оси c , и растягивающих в плоскости базиса. При рассмотрении графитов со сферолитовой структурой Мрозовский пришел к выводу о наличии растягивающих напряжений. Поэтому для несферолитовых структур преобладающим видом напряжений следует, вероятно, считать напряжения сжатия в направлении оси c .

Это подтверждается опытами по низкотемпературному облучению и последующему термическому отжигу образцов пиролизического графита, осажженного при 2100°C^* . В этом случае после облучения при температуре 140°C

дозой $2 \cdot 10^{20}$ нейтр/см² размер образцов параллельно плоскости базиса (длина) уменьшается, а перпендикулярно к плоскости базиса (толщина) значительно возрастает. В результате последующего отжига при температурах выше 1000°C происходит не только восстановление параллельного размера, но и увеличение его по сравнению с исходным. В то же время толщина образца заметно уменьшается по сравнению с исходной.

Относительная деформация кристаллитов вследствие релаксации определяется выражением:

$$S'_c = \Delta X_c/X_c = \frac{\sigma_{||}^0}{E_{||}} (1 - e^{-K_{||} E_{||} D});$$

$$S'_a = \Delta X_a/X_a = \frac{\sigma_{\perp}^0}{E_{\perp}} (1 - e^{-K_{\perp} E_{\perp} D}), \quad (5)$$

где D — доза облучения; σ^0 — величина «замороженных» напряжений; E — модуль упругости первого рода; $K_{||}, \perp$ — коэффициент неуставившейся ползучести в параллельном и перпендикулярном оси формирования направлениях соответственно.

Как видно из уравнения (5), деформация кристаллитов вследствие релаксации затухает с дозой тем быстрее, чем выше модуль упругости и коэффициент неуставившейся ползучести, а так как последний увеличивается с повышением температуры, затухание наступает раньше. Таким образом, размерные изменения кристаллитов при облучении S_c , S_a уменьшаются вследствие релаксации напряжений. С учетом изложенного выражение (2) можно записать в виде:

$$(\Delta l/l)_{||} = K_1(S_c - S'_c) + K_2(S_a - S'_a);$$

$$(\Delta l/l)_{\perp} = K_3(S_c - S'_c) + K_4(S_a - S'_a). \quad (6)$$

Сравнение расчетных данных, выполненных как с учетом, так и без учета релаксации, с результатами эксперимента для высокоанизотропного графита, облученного при температуре 600°C , проведено на рис. 1. Наблюдается хорошее совпадение эксперимента с расчетом. Следует также отметить, что для малооблученных образцов этого графита предварительные измерения параметра кристаллической решетки с показали некоторое его уменьшение. Отмечается рост размеров областей когерентного рассеяния, что свидетельствует также о снятии части внутренних напряжений. Следует отметить, что при высокоинтенсивном облучении образцов вследствие значительной скорости формоизменения кристаллитов и быстрого завершения релаксации напряжений отклонение кривых изменения

* Измерения выполнены Р. Н. Ивановой и В. Г. Марченко.

размеров образцов от линейного хода будет не таким явным, как это показано на рис. 1. В этом случае наблюдается только некоторое замедление скорости формоизменения при малых дозах.

Приведенные в литературе [3, 6] многочисленные зависимости относительного изменения размеров кристаллитов S_c и S_a , вычисленные по уравнениям (2), при малых дозах также оказываются нелинейными. Тем не менее указанные модели удовлетворительно описывают размерные изменения графита при температурах вплоть до 1000°C и дозах порядка 10^{21} нейтр/см².

Более удобной оказалась модель Симмонса, представления которой позволяют удовлетворительно оценивать изменения линейных размеров различных видов конструкционного графита по их коэффициентам термического расширения. Из выражения (2) следует, что радиационное изменение линейных размеров в данном направлении прямо пропорционально коэффициенту термического расширения:

$$\left. \begin{aligned} (\Delta l/l)_{||} &= A\alpha_{||} - C; \\ (\Delta l/l)_{\perp} &= A\alpha_{\perp} - C, \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

где

$$A = \frac{S_c - S_a}{\alpha_c - \alpha_a}; \quad C = \frac{\alpha_a S_c - \alpha_c S_a}{\alpha_c - \alpha_a}.$$

На рис. 2 приведена указанная зависимость для различных марок конструкционного графита.

Анизотропия изменения линейных размеров, которая оценивается как алгебраическая разность относительных изменений размеров в параллельном и перпендикулярном направлениях, прямо пропорциональна разности коэффициентов термического расширения. Следует отметить, что положение кривых на рис. 2 определяется условиями облучения дозой и температурой.

Как показано в работе [1], с ростом температуры угол наклона прямых уменьшается. При высоких дозах $[(2 \div 4) \cdot 10^{22}$ нейтр/см²] и температурах, превышающих 400°C , монотонное сжатие образцов графита сменяется ростом: их размеры сначала восстанавливаются до исходных, а затем быстро увеличиваются [4, 7]. Поэтому указанные модели при этих условиях становятся непригодными не только для количественного, но и для качественного описания формоизменения графита. Следовательно, в облученном графите происходит по меньшей мере еще один процесс — образование вакансион-

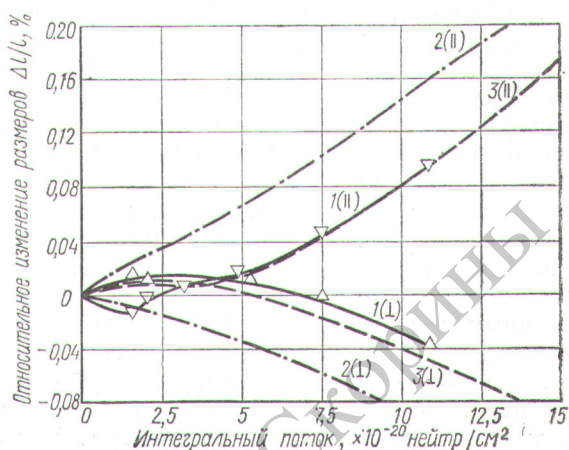


Рис. 1. Зависимость относительного изменения линейных размеров образцов высокоанизотропного графита от дозы облучения:

1 — экспериментальные данные; 2 — расчет согласно упругой модели; 3 — расчет с учетом релаксации напряжений; температура облучения 600°C .

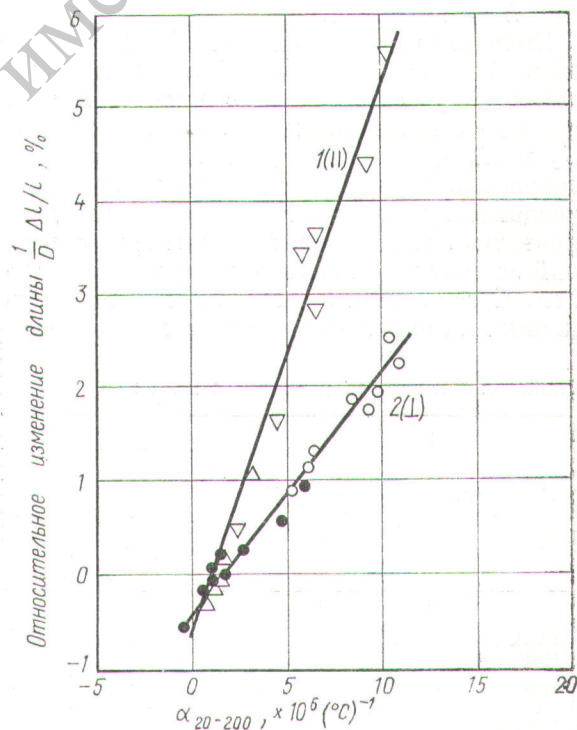


Рис. 2. Связь относительного изменения линейных размеров образцов различных марок графита с их коэффициентами термического расширения.

Облучение при температуре 140°C дозами: 1 — $6 \cdot 10^{20}$ нейтр/см² ($E \geq 0,18$ Мэв); 2 — $3,5 \cdot 10^{20}$ нейтр/см²; ∇ , $\circ$ — параллельное направление; Δ , $\bullet$ — перпендикулярное направление.

ных пор — вклад этого процесса при высоких дозах является определяющим. Подобное явление наблюдалось для сталей. Было установлено [8], что облучение сталей в быстром реакторе приводит к появлению в микроструктуре гомогенно распределенных вакансионных пор. При этом процесс их образования сильно зависит от температуры: он начинается при температуре меньше 350°C , достигает максимума при 500°C и вновь резко убывает с дальнейшим ростом температуры; относительный объем вакансионных пор экспоненциально возрастает по мере увеличения интегральной дозы. При интегральных дозах ниже $\sim 10^{22}$ нейтр/см² поры не образуются, что может свидетельствовать о наличии инкубационного периода. Предложенная для сталей теория связывает относительное увеличение объема образца F со временем t , коэффициентом диффузии вакансий D_v , числом вакансий N_v и скоростью образования скоплений вакансий I следующим уравнением:

$$F = 1 - \exp[-kI(D_v N_v)^{3/2} t^{5/2}], \quad (8)$$

где k — константа.

Высказано предположение [5, 7], что интенсивный рост объема графита при высоких дозах облучения связан с процессом генерирования вакансионных пор. Так как изменения S_c и S_a достаточно велики, различие между скоростью деформации в параллельном и перпендикулярном оси c направлениях должно приводить к аккомодации размерных изменений за счет пластической деформации кристаллов. Однако отмечалось, что характер протекания этого процесса не совсем ясен [5]. С помо-

щью метода, предложенного в работе [9], по данным экспериментов для облучения высоко-совершенного пиролитического графита и графита марки PGA были рассчитаны величины S_c и S_a для доз порядка $1,5 \cdot 10^{22}$ нейтр/см² и температур 375 — 750°C . При этом наблюдается хорошее соответствие между рассчитанными величинами S_c и S_a и изменениями размеров в направлениях c и a у образцов пиролитического графита. С повышением дозы облучения разность $X_m = S_c - S_a$ увеличивается и при дозе $1,4 \cdot 10^{22}$ нейтр/см² составляет $\sim 15\%$. Зависимость между объемным изменением образца графита $\Delta v/v$ и объемным изменением кристаллита $(\Delta v/v)_x$ имеет вид [5]

$$\Delta v/v = F(X_m) + (\Delta v/v)_x, \quad (9)$$

где $F(X_m)$ — функция, определяющая объемное изменение за счет закрытия и генерирования пор. Оказалось, что $F(X_m)$ зависит от температуры и скорости изменения X_m . Рассмотрение этого вопроса показало [5], что анализ изменений размеров с учетом доли вакансионных петель, как и следовало ожидать, не может быть сделан.

Опубликованные экспериментальные данные по изменению линейных размеров различных марок графита (их свойства приведены в таблице), облученных дозами вплоть до $3 \cdot 10^{22}$ нейтр/см² при температурах 375 — 800°C , дают возможность проанализировать факторы, влияющие на интенсивный рост объема графита. Приняв, что объемное изменение графита $\Delta v/v$ обусловлено двумя процессами — упругим изменением объема кристаллитов в соответствии

Свойства материалов различных марок

Свойства материалов различных марок									
Материал, марка	Темпера- тура тер- мобра- ботки, °C	Объемный вес d_k , г/см ³	Физико-механические характеристики					Размер кристал- литов, Å	Литера- тура
			предел прочности, кг/см ²		модуль упру- гости, E , $\times 10^{-5}$ кг/см ²	коэффициент термиче- ского расширения, $\times 10^{-6}$ 1/град			
			при сжатии $\sigma_{сж}$	при изгибе $\sigma_{изг}$		линейного α	объемного α		
PGA	2800	1,74	327/352	145/100	1,20/0,56	0,8/2,8	10,8	1930	[6, 10]
CSF	2750	1,66	525/455	—	—	1,3/5,0	11,3	1500	[6, 10]
PH	2800	1,80	—	118/105	0,98/0,84	3,5/3,9	11,3	1500	[7, 11]
PI	2800	1,85	—	98/84	1,18/1,05	3,5/3,9	11,3	1500	[7, 11]
TSGBF	2450	1,80	520/600	—	—	3,2/3,7	10,6	—	[6, 10]
Пирографит	2800	2,22	—	—	—	—0,8/28,0	24,9	—	[10]

Примечание. В числителе указаны свойства в параллельном плоскости базиса направлениях, в знаменателе — в перпендикулярном. Коэффициент термического расширения определялся при температуре 20 — 120°C . Размер кристаллитов рассчитывался по методу теплопроводности.

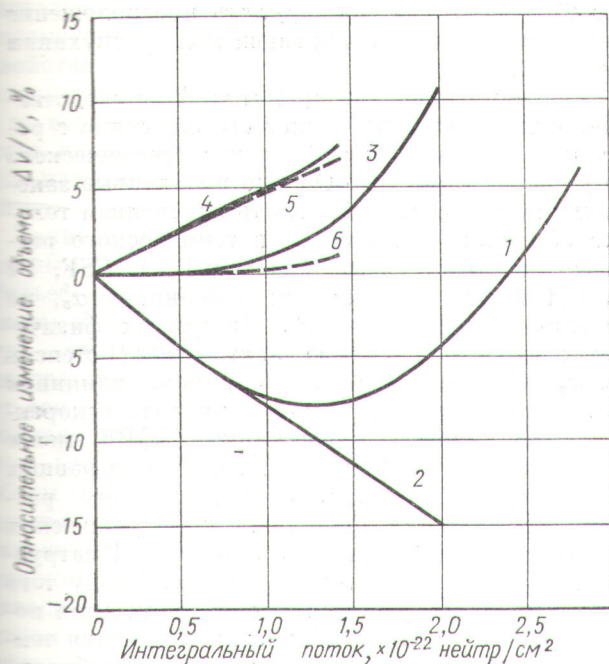


Рис. 3. Зависимость относительного изменения объема образцов от дозы облучения для изотропного графита марки PI и рекристаллизованного графита соответственно:

1, 2 — экспериментальные данные; 3, 4 — расчет согласно упругой модели; 5, 6 — изменение за счет роста объема вакансионных пор.

с моделью Симмонса $\Delta v/v$ и изменением объема вследствие возникновения и генерирования вакансионных пор $(\Delta v/v)_{\text{пор}}$, запишем

$$\Delta v/v = (\Delta v/v)_\kappa + (\Delta v/v)_{\text{пор}} \quad (10)$$

Таким образом, для того чтобы выделить из объемных изменений ту часть, которая обусловлена накоплением вакансионных пор, рассчитывалось в соответствии с уравнением (2а) объемное изменение образцов графита, которое имело бы место только при упругой деформации. Затем из экспериментальных значений $\Delta v/v$ вычитались величины, рассчитанные по уравнению (2а).

Это иллюстрируется расчетами, выполненными для изотропного графита марки PI (рис. 3), облученного при температуре 500—550°С [17]. На этом же рисунке нанесено относительное изменение объема образцов высококачественного рекристаллизованного пирографита, которое с достаточной степенью точности линейно до доз порядка $1 \cdot 10^{22}$ нейтр/см². Выше этой дозы намечается отклонение от линейного хода в сторону более высоких значений роста. Выделив и в этом случае из экспери-

ментальной кривой ту часть, которая описывает линейный рост объема со временем облучения (аналогично тому как это сделано для графита PI), получим разностную кривую, описываемую уравнением (11). Таким образом, и в случае пирографита при больших дозах имеет место процесс возникновения вакансионных пор, но этот эффект значительно ниже, чем у рассмотренных марок искусственного графита. Процесс образования пор во всех случаях удовлетворительно аппроксимируется уравнением вида

$$(\Delta v/v)_{\text{пор}} = 1 - \exp(-AD^n), \quad (11)$$

где A — константа; D — доза облучения; n — показатель степени, характеризующий характер процесса.

По графикам зависимости $\ln \ln [1 - (\Delta v/v)_{\text{пор}}]$ от $\ln D$ можно определить параметры уравнения (11). Полученные таким образом значения параметра A интересно проанализировать в зависимости от температуры облучения, а также от свойств графита. Из графика на рис. 4 видно, что процесс роста объема пор стабилизируется в интервале температур 600—800°С, что не имеет места при облучении сталей. Отсутствие данных по формоизменению при

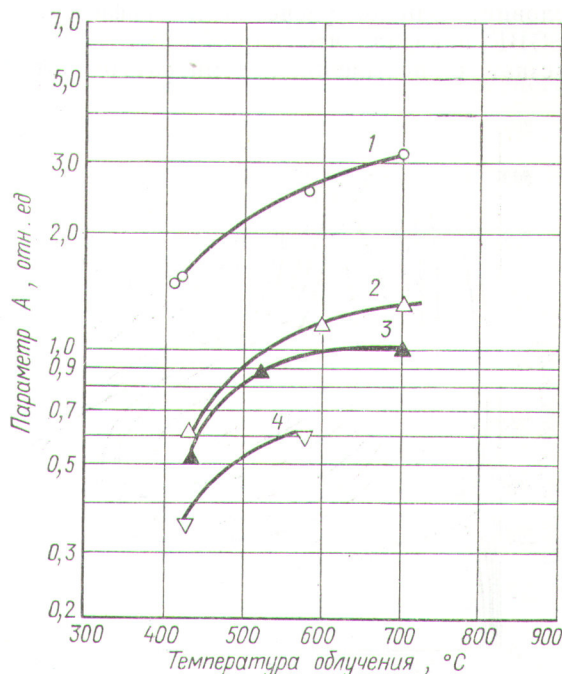
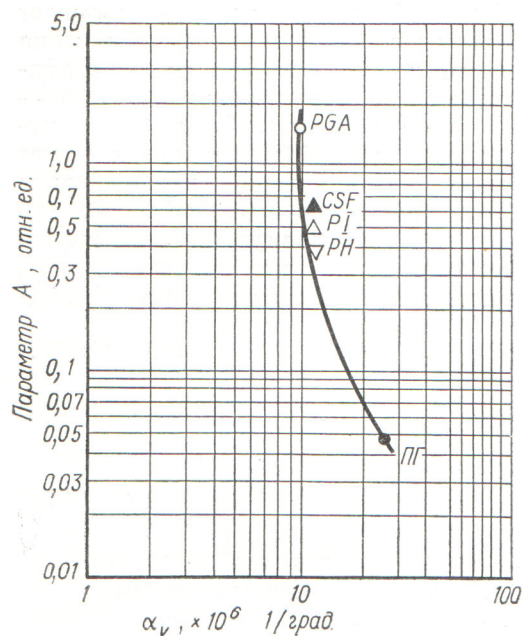


Рис. 4. Зависимость параметра A от температуры облучения для различных материалов:

1 — PGA; 2 — CSF; 3 — PI; 4 — PH.



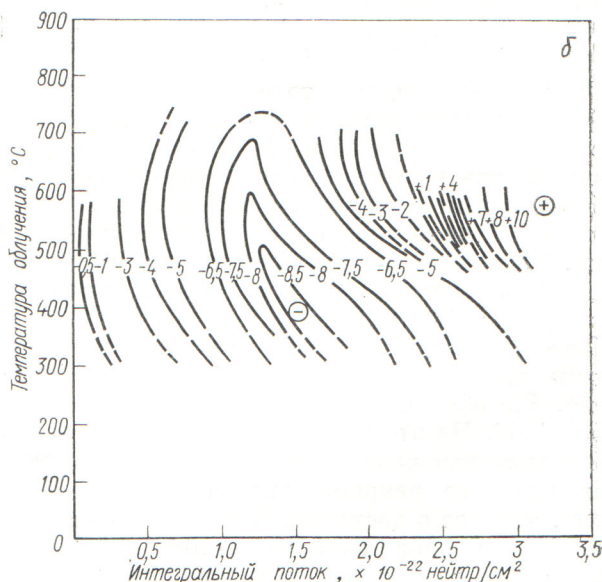
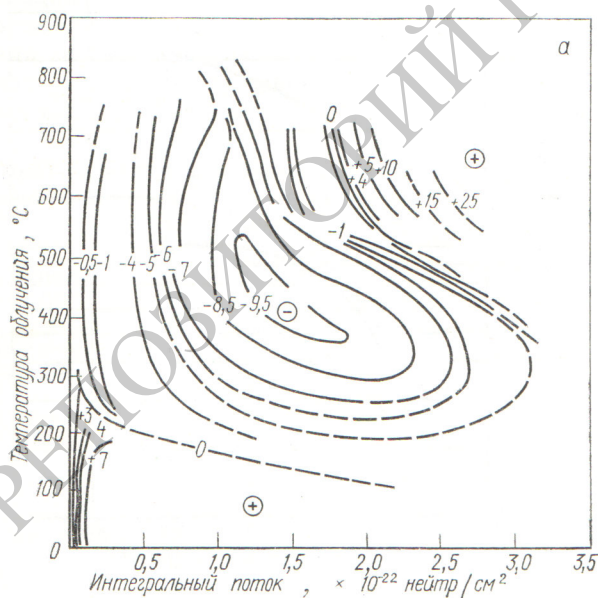
Р и с. 5. Связь параметра A с коэффициентом объемного термического расширения.

температурах, превышающих 800°C , не позволяет оценить изменения параметра A для этих условий. Однако расчет для графита марки TSGBF показал, что параметр A резко возрастает с повышением температуры от 850

до 975°C , т. е. можно сделать предположение о непрерывно увеличивающемся распухании графита.

Анализируя связь параметра A со свойствами, можно заметить резкое его снижение с ростом объемного коэффициента термического расширения (рис. 5). Однако полученные закономерности нельзя объяснить изменением только объемного коэффициента термического расширения. Так, графиты марок PGA, CSF, PI и PH имеют практически одинаковые α_v , но различные параметры A . Из других физических свойств большую роль играет степень совершенства графита. Например, влиянием степени графитации можно объяснить ускоренное распухание графита марки TSGBF, менее совершенного по сравнению с CSF, при равных коэффициентах объемного термического расширения. Однако анализ влияния физических и структурных свойств на параметр A затруднен из-за недостаточности данных. Ввиду того что основными факторами, определяющими поведение графита при облучении, являются температура и доза облучения, целесообразно представить изменения объемных размеров образцов графита в виде пространственной диаграммы*, аналогично тому как это обычно

* Впервые попытка такого рода изображения пространственных диаграмм была сделана В. Р. Золотухиным и В. И. Клименковым.



Р и с. 6. Диаграмма зависимости от температуры и дозы облучения относительного изменения объема образцов графита PGA (а) и PI (б).

выполняется в физико-химическом анализе при рассмотрении зависимостей вида состав — свойства. В данном случае по двум осям откладываются значения дозы и температуры, а по вертикальной оси — величины относительного изменения объема графита: положительные над плоскостью чертежа, отрицательные — ниже.

Такие диаграммы построены по имеющимся данным [3, 5, 7] для графитов PGA и PI (рис. 6). Рельеф поверхности изображен на рисунке системой изолиний. При этом отсчет температур начат с 0°C . Для всех представленных диаграмм характерен резкий спад поверхности от оси доз. Рассматриваемая поверхность при температурах выше $200\text{--}250^\circ\text{C}$, спускаясь далее (под плоскость чертежа), ограничивает объем с отрицательным его изменением. Выделяется область, представляющая глубокую «впадину» и распространяющаяся в сторону высоких температур и меньших доз. Правее «впадины» наблюдается резкий подъем с переходом через нулевое значение $\Delta v/v$. Его крутизна возрастает с ростом температуры облучения. Индивидуальные особенности каждого материала проявляются в положении различных областей на диаграмме. Изотермический разрез диаграмм для рассмотренных материалов при температуре 700°C показывает (рис. 7), что малосовершенный графит марки TSGBF увеличивает объем при меньших значениях накопленной дозы, в то время как более совершенные графиты (PGA, CSF и изотропный PI) — при значительно больших дозах. Таким образом, можно сделать вывод, что наибольшей радиационной размерной стабильностью при высокотемпературном облучении должны обладать высокосовершенные изотропные графиты с большим по величине коэффициентом объемного термического расширения.

В заключение, рассмотрим поведение слабографитированных материалов, таких, как стекло- и пироуглерод, композиции, содержащие сажу и другие плохографитированные углеродные композиции. Специфичность их поведения состоит в том, что радиационное сжатие наступает у них при более низких по сравнению с графитами температурах и происходит с более высокой скоростью. Целесообразно попытаться описать изменения линейных размеров несовершенных материалов с помощью рассмотренной выше упругой модели. Для этого пришлось бы принять большую скорость изменения размеров кристаллитов S_c и S_a в уравнении (2а).

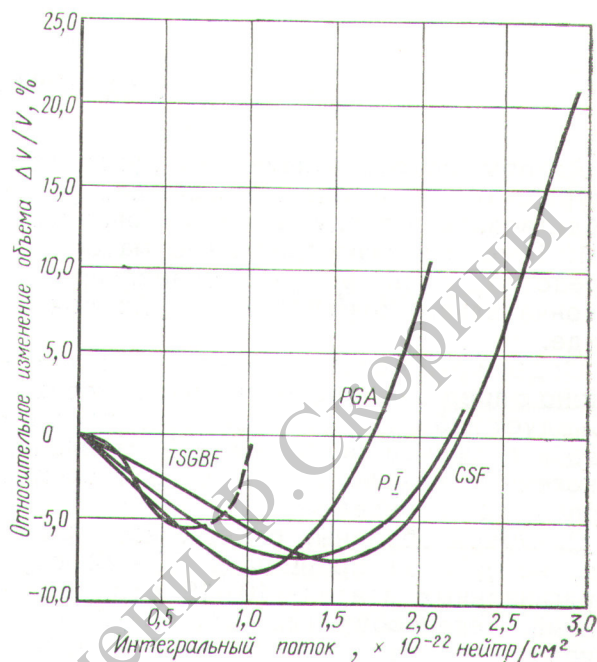


Рис. 7. Зависимость относительного изменения объема образцов графита различных марок от дозы облучения при температуре 700°C .

Выполненные вычисления показали, что изменение размеров кристаллитов экспоненциально связано с диаметром областей когерентного рассеяния.

Поступил в Редакцию 7/XII 1970 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Simmons. Proceed. 3d Conf. on Carbon, Perg. Press. Oxford, 1959, p. 559.
2. R. Price, J. Bokros. J. Appl. Phys., 36, 1897 (1965).
3. W. Reynolds. Physical Properties of Graphite. N. Y., 1968.
4. T. Mantell. Carbon and Graphite Handbook. N. Y., LST, 1968, p. 420.
5. R. Henson et al. Carbon, 6, 789 (1968).
6. R. Nightingale. Nuclear Graphite. N. Y.—London, 1962.
7. P. Nettleу et al. Atom, No. 146, 329 (1968).
8. Р. Карлендер и др. «Атомная техника за рубежом», № 5, 32 (1970).
9. B. Kelly et al. Philos. Trans. Roy. Soc. London A, 260, No. 1109, 51 (1966).
10. С. Е. Вяткин и др. Ядерный графит. М., Атомиздат, 1967.
11. R. Gaylor et al. Carbon, 6, 537 (1968).