

Изменение структуры углеродных материалов при нейтронном облучении

ВИРГИЛЬЕВ Ю. С., КАЛЯГИНА И. П., ПЕКАЛЬН Т. К., ШУРШАКОВА Т. Н.

УДК 621.039:532.21

Физические свойства графита — прочностные, теплофизические и др. — обусловлены в конечном счете его кристаллографической структурой. При использовании графита в атомной технике вследствие воздействия на материал нейтронного облучения его свойства существенным образом изменяются. Известно, что при взаимодействии быстрых нейтронов с веществом образуются зоны с повышенной концентрацией простых дефектов — смещенных атомов и вакансий, которые в результате локального разогрева вещества частично рекомбинируют. При длительном облучении устанавливается некоторая постоянная концентрация дефектов, следствием которой является прежде всего изменение кристаллической структуры графита. Оно проявляется в росте размера элементарной ячейки вдоль кристаллографической оси C и сокращении вдоль оси A ; в уменьшении определяемых по ширине рентгеновских дифракционных линий размеров кристаллитов; снижении степени упорядоченности. Поэтому установление общих закономерностей изменения структурных характеристик углеродных материалов в зависимости от условий облучения (дозы, температуры) и их исходных значений позволит лучше понять механизм радиационного изменения практически важных свойств конструкционного графита.

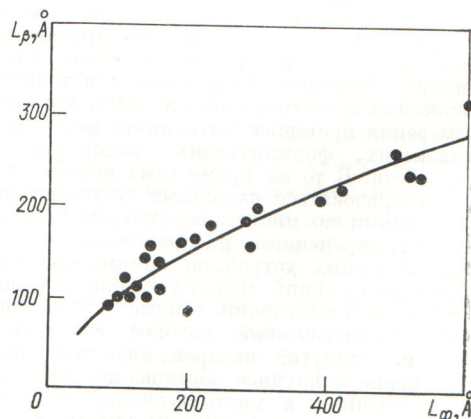
В настоящей работе рентгеноструктурные характеристики определяли на дифрактометрах УРС-50ИМ со сцинтилляционным счетчиком СРС-1-0 и измерительно-регистрационной системой ССС. Съемку проводили на медном излучении с порошковых образцов. Регистрацию дифракционных отражений (002), (004), (110), (112) выполняли по точкам. Интервалы между точками составляли $2'$ на максимуме и $10'$ на минимуме кривой интенсивности, время счета 100 с.

Профиль линий для исключения инструментального уширения исправляли путем сравнения с линиями эталона — природного графита. Абсолютная ошибка измерения параметров решетки c и a не превышала $2-3 \cdot 10^{-3}$ и $0,5 \cdot 10^{-3}$ Å соответственно.

Размеры кристаллитов — диаметр и высоту — определяли по уравнению Сеякова — Шеррера, полагая согласно [1], что они имеют форму

невысоких цилиндров. При этом допускали, что физическое уширение обусловлено только блочностью структуры. Однако применение метода Фурье — анализа с расчетом коэффициентов на ЭВМ БЭСМ-2М — показало, что такое допущение ведет к занижению полученных результатов, так как не учитывается вклад микродеформаций в уширение дифракционных линий. Оценка этого занижения может быть сделана по графику (рис. 1), где представлена связь между значениями высоты кристаллитов, определенными обоими методами. Для этого были использованы облученные и необлученные образцы двух марок графита — ГМЗ и высокоанизотропного рекристаллизованного.

Из рис. 1 видно, что при высоте кристаллитов меньше $100-150$ Å различие в результатах не превышает $10-15\%$, т. е. находится в пределах точности определения. С ростом высоты кристаллитов (т. е. совершенства материала) расхождение увеличивается: для $L_{\beta} = 300$ Å оно достигает 100% . Определенные на основании температурной зависимости теплопроводности и рентгеновским методом диаметры кристаллитов у материалов, полученных по обычной электродной технологии (типа ГМЗ и его вариантов), оказываются достаточно близкими (табл. 1). Для материалов с более высокой степенью совершенства кристаллической структуры разница диаметров может быть значительной.



Р и с. 1. Связь значений высоты областей когерентного рассеяния, рассчитанных по формуле Сеякова — Шеррера (L_{β}) и Фурье-методом (L_{ϕ}) до и после облучения графитов

Сопоставление диаметров кристаллитов, Таблица 1
определенных рентгеновским методом L_a
и из температурной зависимости
теплопроводности L_λ *

Материал	Диаметр кристаллитов, Å	
	L_a	L_λ
ГМЗ	600—800	800
Типа ВПГ	600—800	1200
Плотный (ВПП)	1000	2200

* Результаты получены Б. К. Дымовым.

Таким образом, определение диаметра и высоты кристаллитов по формуле Селякова — Шеррера может быть использовано для облученных материалов, а также для обладающих не очень высокой степенью совершенства. В этом случае правильнее говорить не о размерах кристаллитов, а о диаметре и высоте областей когерентного рассеяния (о. к. р.).

Влияние степени совершенства кристаллической решетки на изменение ее параметров при облучении изучено на порошках коксов (КНПС, пекового), природного графита Тайгинского месторождения и материала марки ГМЗ, отформованного с использованием нефтяного кокса. Степень совершенства этих материалов можно было варьировать в широком диапазоне от 0 до 0,84 путем термообработки полуфабрикатов * при различных температурах от 1300 до 3000° С. Облучение каждой такой серии образцов проводилось в одинаковых условиях.

В результате облучения параметр решетки увеличивался тем сильнее, чем ниже температура облучения и выше накопленная доза (рис. 2). Общий характер зависимости параметра c от температуры обработки остался тем же, что и у необлученного материала. В то же время относительный прирост параметра $\Delta c/c$ у неграфитированных образцов заметно выше, чем у графитированных, во всяком случае до температуры облучения $\sim 200^\circ\text{C}$. Для графитированных образцов отношение $\Delta c/c$ мало зависит от совершенства кристаллической структуры и для разных материалов в первом приближении может быть принято одинаковым. Поэтому при построении дозовых зависимостей не самих параметров кристаллической решетки, а их относительных величин оказалось возможным использовать данные, полученные для образцов

различных марок графита, в том числе и зарубежных [2—4].

На кривых для термообработанных в интервале 1800—2100° С образцов, облучавшихся при температурах выше 200° С, намечается минимум. Он может быть объяснен тем, что при облучении часть смещенных атомов мигрирует в пустоты, оставшиеся после удаления периферийных атомов. Это явление отмечено в интервале температур обработки 1800—2000° С [5]. Минимальному изменению $\Delta c/c$ соответствует максимальное изменение объема субмикропор с размерами 50—250 Å [6], т. е. большой объем субмикропор аккомодировал значительную часть расширения кристаллической решетки.

Относительное изменение размеров о. к. р. в материалах со значительно разупорядоченной структурой (обработывавшихся при температурах ниже 2000° С) близко к нулю. По мере увеличения совершенства кристаллической структуры отношение $\Delta L/L$ возрастает и для графита становится практически постоянным. Увеличение температуры облучения снижает этот эффект (табл. 2, рис. 3).

Невысокая точность определения размеров о. к. р. у облученных неграфитированных образцов, имеющих размытые дифракционные линии, не позволяет провести количественный анализ этого эффекта.

При температурах облучения 140—200° С линии (110), (112) исчезают, что указывает на значительные искажения, вызывающие ухудшение трехмерной упорядоченности графита. При

Относительное уменьшение диаметра Таблица 2
($\Delta L/L_a$) и высоты областей когерентного
рассеяния ($\Delta L/L_c$) при облучении
в разных условиях образцов полуфабри-
катов ГМЗ и КПГ, %

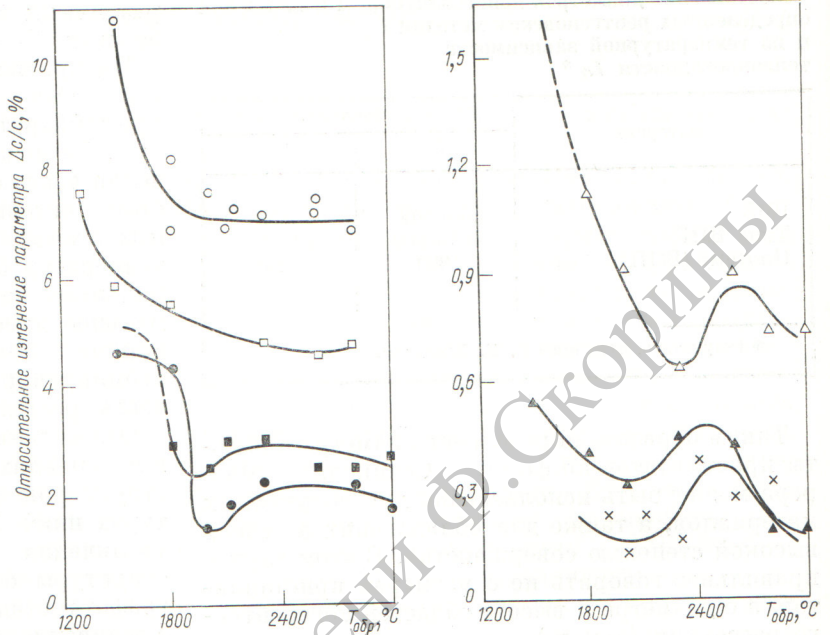
Температура облучения, °С	ГМЗ		КПГ		
	200° С; 5 · 10 ²⁰ нейтр./см ²		400—500° С; 3 · 10 ²⁰ нейтр./см ²		
	J_{112}/J_{110}^*	$\Delta L/L_c$	J_{112}/J_{110}	$\Delta L/L_a$	$\Delta L/L_c$
1800	0	0	0	0	0
1900	—	—	0	0	0
2000	0,10	38	0,05	0	7
2100	0,19	56	0,10	32	21
2300	0,21	66	0,17	53	17
2400	—	—	0,31	72	33
2600	0,36	—	0,43	83	32
2800	0,40	70	0,47	83	32

* J_{112}/J_{110} — степень графитации материала.

* Материал после обжига при 1000—1300° С.

Р и с. 2. Зависимость относительного изменения параметра кристаллической решетки образцов полуфабриката ГМЗ при облучении от температуры их обработки:

○, □ — облучение при 150—200° С дозами 2,7 и $2,3 \cdot 10^{20}$ нейтр./см²; ■, ● — 200—240° С; 4,6 и $3,8 \cdot 10^{20}$ нейтр./см²; △, × — 400—500° С; 5 и $2 \cdot 10^{20}$ нейтр./см²; ▲ — 600—700° С; $9,8 \cdot 10^{20}$ нейтр./см²



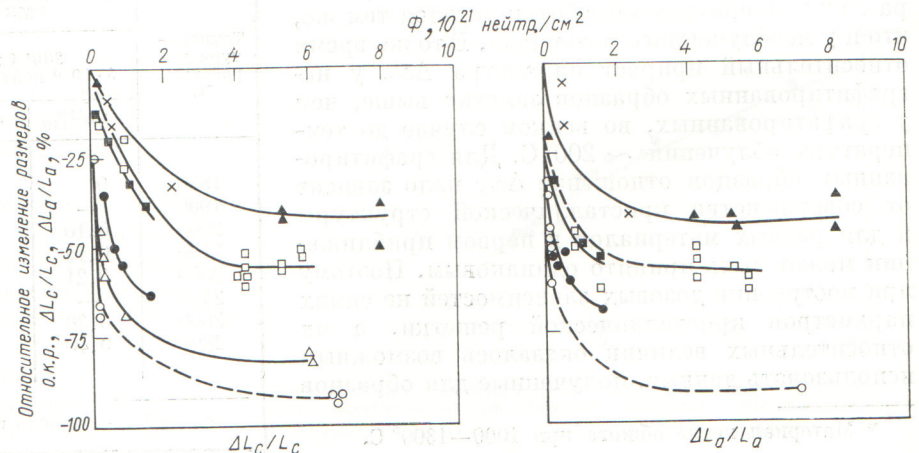
температурах облучения выше 400 °С практически не происходит изменения спектра дифракционных отражений и степень кристалличности мало меняется.

Полученные закономерности объясняются следующим образом: созданные низкотемпературным облучением дефекты — смещенные атомы и их небольшие комплексы — в неграфитированных материалах сравнительно мало увеличивают расстояние между сильно искривленными и слабо связанными плоскостями (00l). Их дополнительное искривление, если оно есть, практически не фиксируется. В графите, наоборот, после графитации искривление плоскостей

(00l) и расстояние между ними значительно уменьшились, а связь возросла. По этой причине прирост межплоскостного расстояния становится меньше, а сами плоскости легко искривляются.

При высокотемпературном облучении комплексы дефектов укрупняются и создаваемый радиационный эффект снижается.

Изменение структурных характеристик при облучении начинается с доз $\sim 10^{19}$ нейтр./см² и сводится к уменьшению параметра c (табл. 3). Только при накоплении дозы около 10^{20} нейтр./см² это уменьшение сменяется ростом. Такая же аномалия наблюдается и для размера



Р и с. 3. Зависимость относительного изменения диаметра L_a и высоты L_c кристаллитов (о. к. р.) от интегрального потока при различных температурах, °С:

○ — 90—150; △ — 150—170; ● — 170—200; ■ — 300; □ — 450—650; ▲ — 800—950; × — 480

Изменение параметра кристаллической решетки графита марки ГМЗ при низких уровнях облучения * Таблица 3

ϕt , 10^{19} нейтр./см ²	c , Å
0	6,779
0,6	6,774
2,1	6,750
2,7	6,737
5,5	6,774
12	6,805
20	6,825

* Температура облучения 200 — 220° С. Ошибка измерения параметра c составляет $\pm 0,005$ Å.

о. к. р. Можно предположить, что этот эффект вызван снятием внутренних микронапряжений в графите.

О предшествующем росту снижении параметра c (кажущемся улучшении структуры) у облученных при 420°С дозами 10^{18} — 10^{19} нейтр./см² графитовых волокон было сообщено в работе [7]. Облучение дозами выше $1 \cdot 10^{20}$ нейтр./см² вызывает рост параметра и уменьшение о. к. р. Затем процесс стабилизируется [5]. Для о. к. р. характерно быстрое уменьшение их размеров с последующей стабилизацией процесса (см. рис. 2). Эффект изменения параметров решетки и размеров о. к. р. быстро падает с ростом температуры облучения. Для графита относительное изменение параметров решетки и размеров о. к. р. удовлетворительно аппроксимируется выражением вида [8]

$$\frac{\Delta p}{p_i} = \frac{A_i D}{1 + A_i \alpha_i D} \quad (1)$$

где $D = \phi t$ — накопленная за время t доза в единицах 10^{20} нейтр./см² при интенсивности повреждающего потока ϕ ; A_i — постоянная, характеризующая интенсивность возникновения дефектов с учетом рекомбинаций вакансий и внедрений; α_i — коэффициент, учитывающий вероятность образования комплексов; p_i — рассматриваемое свойство: c , a , L_c , L_a .

$$\Delta p/p_i = (p_i)_{\text{обл}}/(p_i)_{\text{исх}} - 1.$$

Так как размеры о. к. р. и параметр a при облучении снижаются, величины A_i и α_i для них отрицательны. Для уровня облучения, соответствующего стабилизации процесса, относительное изменение структурных характеристик уже не будет зависеть от дозы, поэтому

уравнение (1) упрощается:

$$\Delta p/p_i \approx 1/\alpha_i. \quad (1a)$$

Таким образом, предполагается, что изменение параметров кристаллической решетки графита вызвано в основном накоплением точечных дефектов, их рекомбинацией и образованием комплексов. Параметры уравнений (1) и (1a) экспоненциально связаны с температурой облучения:

$$A_i = A_{0i} \exp(E_i/RT); \quad \alpha_i = \alpha_{0i} \exp(-Q_i/RT), \quad (2)$$

где A_{0i} , α_{0i} — постоянные; E_i , Q_i — суммарные энергии активации; T — абсолютная температура; R — газовая постоянная. Описываемые уравнением (2) экспоненциальные зависимости справедливы, во всяком случае для интервала температур облучения 100—800°С (табл. 4).

Величина A_{0c} выше A_{0a} вследствие различия частот собственных колебаний решетки для этих направлений [8].

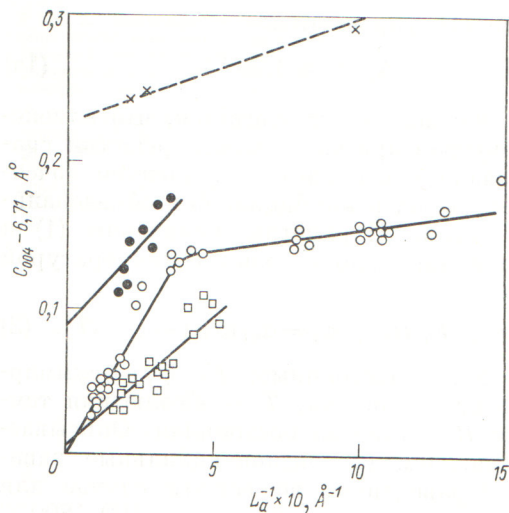
Используя данные об энергии активации отдельных дефектов [9] и найденные значения средних энергий активации миграции дефектов к комплексам, можно предположить, что основным дефектом в графите при облучении являются сдвоенные атомы C_2 . Динамикой их перемещения определяются изменения размеров о. к. р. и параметра a . В изменении параметра c , характеризующегося более высокой суммарной энергией активации, принимают участие и более сложные дефекты C_4 .

Известно, что молекулы C_2 имеют два неспаренных спина, которые могут быть зафиксированы методом электронного парамагнитного резонанса. Действительно, измерения на образцах, облученных при различных температурах, показали [10] наличие таких спинов с концентрацией $\sim 10^{-2}$ на нейтрон. При этом энергия активации оказалась также около 0,05 эВ.

Суммарная энергия активации при рекомбинации оказалась выше, чем при росте комплексов. Но она примерно в два-три раза ниже тако-

Экспериментально определенные постоянные из уравнения (2) Таблица 4

Параметры решетки	A_{0i}	E_i , эВ	α_{0i}	Q_i , эВ
c	$6,5 \cdot 10^{-5}$	0,26	10^4	0,21
a	$2 \cdot 10^{-5}$	0,32	$1,5 \cdot 10^3$	0,11
L_a	0,34	0,09	10	0,09
L_c	0,05	0,14	14	0,08



Р и с. 4. Связь параметра c с диаметром о. к. р. для различных по степени совершенства кристаллической решетки материалов до (○) и после облучения дозами выше 10^{21} нейтр./см² при температурах: ниже 150 (×); при 140—150 (●); выше 300° С (□)

вой для термического отжига дефектов, т. е. рекомбинация при облучении протекает легче.

Между элементами кристаллической структуры графита — межплоскостным расстоянием и диаметром о. к. р. — была установлена [11] взаимосвязь, описываемая при $L_a > 110$ Å формулой

$$d = N + (M/L_a),$$

где N , M — постоянные, равные 3,354 и 9,5 Å² соответственно.

Полученные данные для широкого круга отечественных материалов подтвердили существование такой взаимосвязи. Однако при этом для графитированных материалов постоянная M примерно равна 18. Такая же взаимосвязь была установлена и для неграфитированных материалов, у которых $L_a < 280$ Å. В этом случае $M \approx 1,5$ Å и $N = 3,42$ Å (рис. 4).

После облучения графитированных материалов линейная связь между рассматриваемыми величинами сохранилась. Однако значения постоянных изменились. Для достаточно высоких значений доз облучения (выше 10^{21} нейтр./см²),

из уравнений (3) и (1а) имеем

$$d_{\text{обл}} = 3,35 [1 + \alpha_c^{-1}] + 18 (1 - \alpha_L^{-1}) L_{\text{обл}}^{-1} \quad (3a)$$

Отличие величин α_{0c} , α_{0L} и Q_c , Q_L обуславливает смещения линий на рис. 4. При температурах облучения ниже 150° С множитель $(1 - \alpha_L^{-1})$ практически равен нулю, т. е. отсутствует связь между о. к. р. и межплоскостным расстоянием — структура становится турбоэстратной.

Заключение

Для полученных по электродной технологии графитовых материалов радиационное изменение структурных характеристик — параметров кристаллической решетки, размеров кристаллитов (областей когерентного рассеяния) при температурах облучения до 700—800° С взаимосвязано и определяется динамикой накопления и трансформацией дефектов типа C_2 . Их взаимодействие с сильно искривленными графитоподобными слоями углеродного материала обуславливает более высокий по сравнению с графитом рост параметра c и близкое к нулю изменение размеров кристаллитов.

В трехмерно упорядоченной структуре графита относительное изменение параметров и размеров кристаллитов в первом приближении не зависит от степени его совершенства.

Поступила в Редакцию 6/VI 1974 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Warren B., Averbach B. «J. Appl. Phys.», 1965, v. 21, N 6, p. 545.
2. Reynolds W., Simmons J. In: Proc. 5 Conf. on Carbon. N.Y., Perg. Press, 1962, v. 1, p. 255.
3. Fitzer E. In: Proc. IAEA Symp. «Radiation Damage in Reactor Materials». V. 2, Vienna, 1963, p. 593.
4. Henson R. R-5489, Harwell, 1967.
5. Шулепов С. В. Физика углеродных материалов. Челябинск, 1965, с. 200.
6. Виргильев Ю. С., Зеленцова Е. В., Куроленин Е. И. «Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы», 1973, т. IX, с. 1264.
7. Peggs J., Mills R. 10 Conf. on Carbon. Buffalo, 1971, Rep. RD149.
8. Виргильев Ю. С. «Атомная энергия», 1971, т. 30, вып. 3, с. 312.
9. Jwata T., Suzuki M. [3], p. 565.
10. Котосонов А. С., Виргильев Ю. С. В сб.: Конструкционные материалы на основе графита. Вып. VI. М., «Металлургия», 1971, с. 77.
11. Richards B. «J. Appl. Cryst.», 1968, v. 1, p. 35.