

Проведено рентгеноструктурний аналіз зразків графіту після опромінення іонізуючим випромінюванням. Проведено аналіз кристалографічної текстури за неповними прямим полюсним фігурам. Визначена анізотропія кристалічної структури і її зміна при впливі іонізуючого випромінювання. Визначено наявність трьох різних фракцій у ядерно-чистому графіті, відмінних за параметрами решітки

Ключові слова: ядерно-чистий графіт, рентгеноструктурний аналіз, полюсні фігури, іонізуюче випромінювання, кристалічна структура

Проведен рентгеноструктурний аналіз образцов графита, подвергнутых ионизирующему излучению. Проведен анализ кристаллографической текстуры по неполным прямым полюсным фигурам. Определена анизотропия кристаллической структуры и её изменение при воздействии ионизирующего излучения. Определено наличие трех различных фракций в ядерно-чистом графите, отличных по параметрам решетки

Ключевые слова: ядерно-чистый графит, рентгеноструктурный анализ, полюсные фигуры, ионизирующее излучение, кристаллическая структура

УДК 548.73

DOI: 10.15587/1729-4061.2015.55465

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНИЙ АНАЛИЗ ОБЛУЧЕННОГО ЯДЕРНОГО ГРАФИТА МАРКИ АРВ И МПГ

А. И. Комир

Аспирант, младший научный сотрудник*

E-mail: komir@kipt.kharkov.ua

Н. П. Одейчук

Кандидат технических наук,
старший научный сотрудник*

E-mail: odeychuk@kipt.kharkov.ua

А. А. Николаенко

Ученый секретарь НПК ВИЭРТ,
младший научный сотрудник*

E-mail: nikolaenko@kipt.kharkov.ua

*Научно-производственный комплекс возобновляемые
источники энергии и ресурсосберегающие технологии

Национальный Научный Центр

Харьковский физико-технический институт
ул. Академическая, 1, г. Харьков, Украина, 61108

1. Введение

Графит, как конструкционный и функциональный материал, начал использоваться с первых экспериментальных ядерных реакторов, таких как «Ф-1» и «Чикагская поленница». В дальнейшем графит широко использовался в высокотемпературных реакторах, таких как AVR (Германия), FCV (США) и др. На данный момент графит является конструкционным и функциональным материалом в ядерных энергетических системах IV поколения: в высокотемпературных газоохлаждаемых реакторах (ВТГР) и жидко-солевых реакторах.

Актуальность данной тематики обусловлена взаимным влиянием совершенства кристаллической структуры и анизотропии кристаллитов на скорость окисления ядерно-чистого графита в режимах окисления внутри пористости.

Данное исследование может дать обоснование для использования моделирования на основе методов непрерывной среды с использованием трехмерной структуры вещества.

2. Анализ литературных данных и постановка задачи

Использование рентгеновских инструментов исследования для ядерно-чистого графита в основном было в области рентгеновской микротомографии для получения пористой микроструктуры графита

для последующего процесса моделирования распространения трещин и общих физико-механических свойств [1, 2].

Изменение процессов моделирования окисления графита в последнее время приводит к необходимости обоснования подхода непрерывной среды. Поскольку подход к моделированию основывается на масштабе, выбранном для моделирования (рис. 1).

Исследование анизотропии физических свойств графита позволяет использовать методы конечно-элементных расчетов для прогнозирования поведения компонентов активной зоны ядерных энергетических систем [3].

Современной, распространенной моделью для расчетов скорости окисления является модель, использующая континуальный подход [4]. В модели используется условное разделение на три стадии, где одним из основных утверждений является постоянный коэффициент диффузии, что является крайне грубым приближением для точного моделирования скорости окисления и последующего этапа моделирования физико-механических свойств графита. Для расчетов коэффициента диффузии в окисляемом материале требуется учет перколяционной пористой структуры и её изменение с течением времени. Из чего можно сделать вывод о необходимости исследований упорядочения зерен перед использованием континуального подхода при моделировании окисления графита.

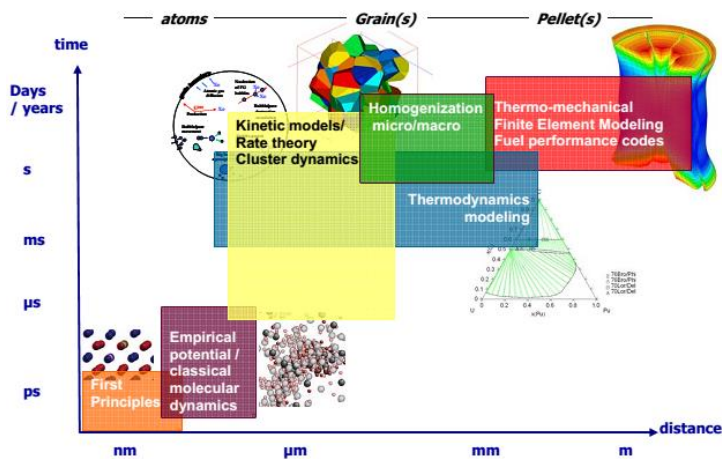


Рис. 1. Области применимости подходов моделирования в масштабах времени и расстояния [3]

Общие рентгеноструктурные исследования пирографита и углеродных материалов проводились исследователями в работе [], где были установлены следующие особенности для пирографита: высокая степень графитации – 1, высокая степень совершенства кристаллической структуры материала, обусловленная высокотемпературной термообработкой при производстве, что в свою очередь приводит к преимущественному упорядочению ориентации зерен перпендикулярно плоскости образца. Однако анизотропия микроструктуры на основе полюсных фигур исследована не была.

Присутствует недостаточная изученность анизотропии кристаллической структуры графита. Данное утверждение обусловлено широким спектром марок ядерного графита, различным процессом производства, существенно влияющим на изотропность кристаллической структуры. Так, например, японский мелкозернистый графит IG-110 обладает изотропией за счет метода производства – холодного изостатического сжатия [6].

В целом данная тематика в последние годы приобретает некоторую тенденцию, о чем свидетельствует наличие работ по изучению рентгеноструктурных особенностей ядерного графита [7].

Интерес исследователей к вопросу кристаллической структуры ядерного графита марок АРВ обусловлен необходимостью исследования данных структурных параметров для возможности более точного прогнозирования поведения данной марки графита под излучением. Графит марки АРВ является исходным материалом для получения ряда марок графита обладающих большей плотностью, таких как ГСП. Графит марки МПГ был выбран также из-за использования данной марки в качестве полуфабриката для производства более плотных графитов, таких как СПП-МПГ-Р, используемого для шаровых топливных элементов активной зоны.

3. Цель и задачи исследования

Целью проведенных исследований являлось изучение кристаллической структуры графитов АРВ и МПГ в исходном и облученном состоянии.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

– исследование влияния ионизирующего излучения на совершенство кристаллической структуры графита;

– построение неполных полюсных фигур до и после процесса облучения для исследования анизотропии кристаллической структуры.

4. Материалы и методы исследования кристаллической структуры графита при воздействии ионизирующего излучения

4.1. Исследуемые материалы и оборудование, использованное в эксперименте

В работе исследованы образцы графита марок АРВ и МПГ, данные графиты относятся к классу среднезернистых графитов с плотностью 1,7–1,8 г/см³. Указанная плотность для графитов, полученных экструзионным методом пресования, достигается применением одной или нескольких пропиток обожженных заготовок пеком. Поскольку полуфабрикаты графитируют при температуре выше 2500 °С, такие графиты имеют хорошую кристалличность – параметр кристаллической решетки С находится в интервале значений 0,6716–0,6754 нм, степень графитации g=0,8–0,9 отн. ед. [8].

В эксперименте использованы как исходные образцы, так и образцы, подвергнутые облучению электронами и окислению в кислородной среде [9].

Ядерно-чистый графит марки АРВ обладает степенью графитации 0,8–0,9 отн. ед. с параметрами решетки a=0,246 нм, c=0,6716–0,6754 нм. Рентгеновский фазовый анализ образцов проведен на дифрактометре D8 DISCOVER (Bruker, Германия) при использовании излучения CuK_α. Для идентификации фаз использовалось программное обеспечение Bruker AXSDIFFRAC.EVA v.3.0 и международная база данных ICDD PDF–2.

Методы, использованные для аппроксимации профилей рентгеновских рефлексов с помощью функций Псевдо-Фойгта, описаны в работе [10].

5. Результаты рентгеноструктурных исследований графитовых образцов

На рис. 2, 3 представлены рентгеновские спектры исследованных образцов. На рис. 4 все спектры сведены на одном графике. Красными штрихами отмечены положения рентгеновских линий, соответствующие табличному графиту из базы данных с параметрами элементарной кристаллической ячейки: a=0,246 нм; c=0,673 нм.

Следует заметить, что профиль линий весьма сложный (например, линия (0002) на рис. 5, 6), поэтому описать её симметричной функцией Гаусса, Лоренца или псевдо-Фойгта не удастся [10].

Аппроксимация линий необходимым числом симметричных функций псевдо-Фойгта позволяет измерить ширину зарегистрированных линий на половине их высоты, которая характеризует совершенство кристаллической решетки обнаруженных составляющих (фаз). На рис. 7 показано изменение полуширины линий в зависимости от их углового положения, т. е. вдоль дифракционного спектра. Черные кривые характеризуют полуширину V_{1/2} исходного материала, а красные – облученного.

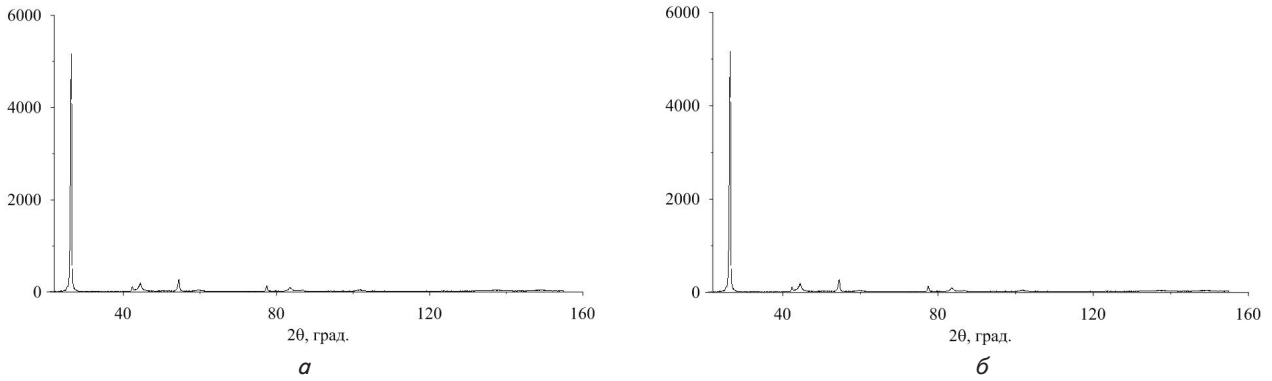


Рис. 2. Дифракционный спектр образцов графита серии APB: *а* – исходное состояние; *б* – облученное состояние

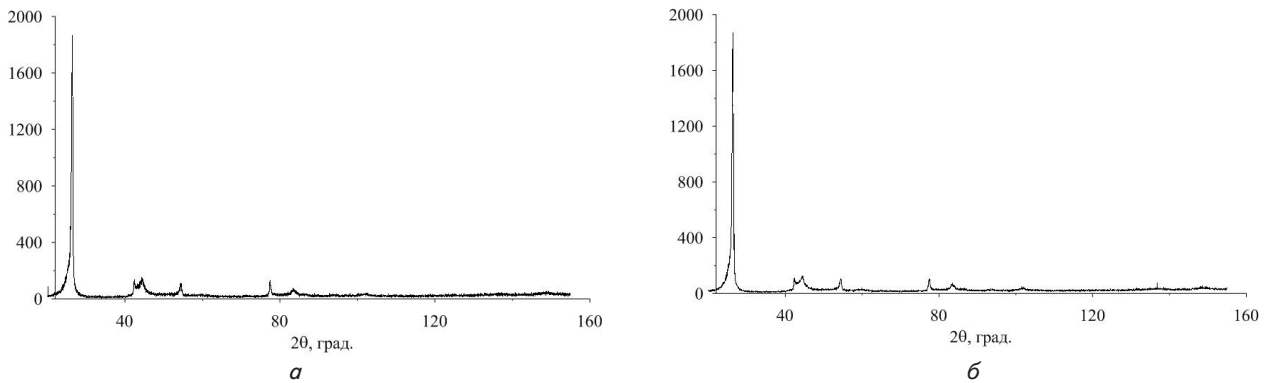


Рис. 3. Дифракционный спектр образцов графита серии МПГ: *а* – исходное состояние; *б* – облученное состояние

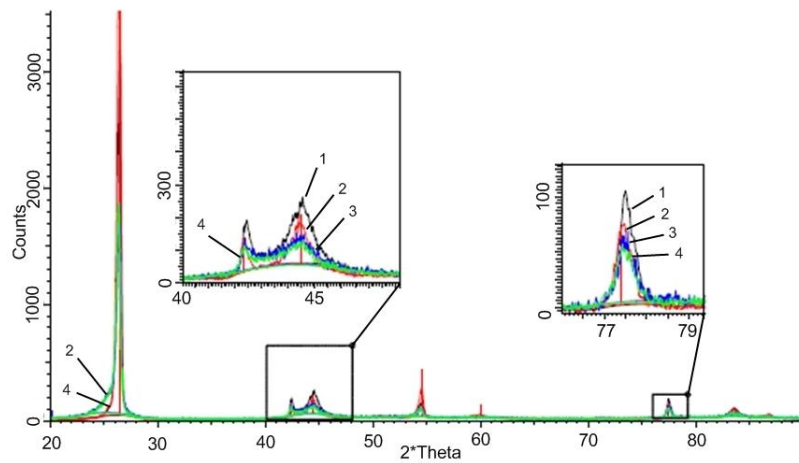


Рис. 4. Дифракционные спектры исследованных образцов: исходный APB – черная линия (1); облученный – красная (2); исходный МПГ – синяя (3); облученный МПГ – зеленая (4). Красными вертикальными штрихами отмечены положения линий, соответствующие табличным значениям графита

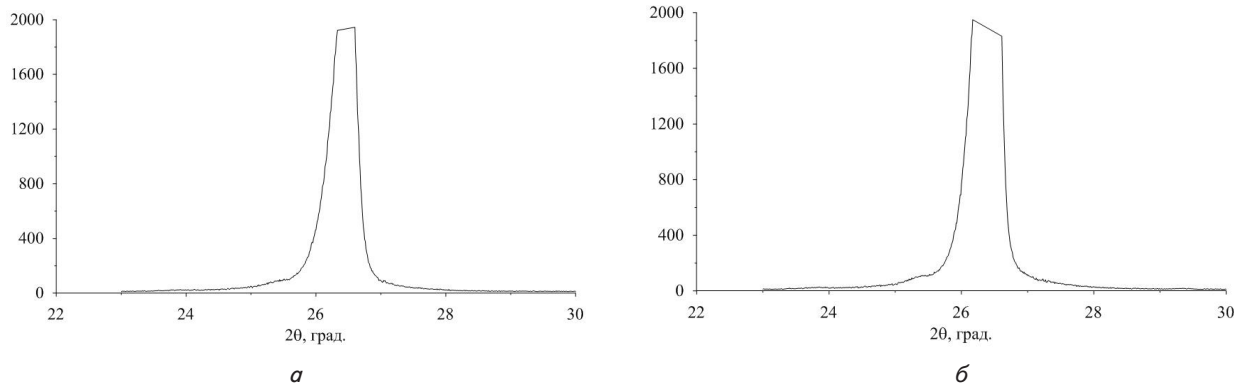


Рис. 5. Профили линии (0002) исходного (*а*) и облученного (*б*) графита APB

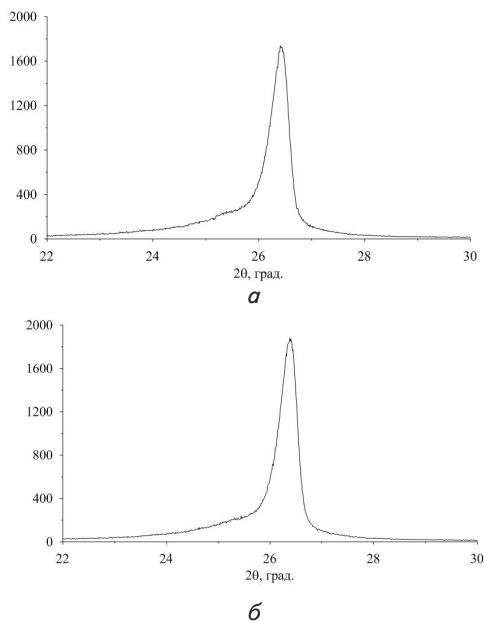


Рис. 6. Профили линии (0002) исходного (а) и облученного (б) графита МПГ

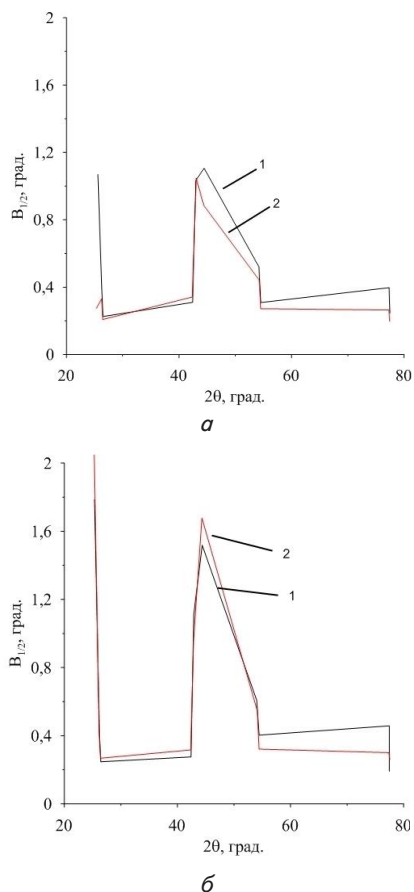


Рис. 7. Изменение полуширины рентгеновских линий по спектрам образцов а – АРВ и б – МПГ. Исходный образец – линия 1, облученный – 2

Анализ кристаллографической текстуры проведен по неполным прямым полюсным фигурам (0001), {10.0} и {11.0}, регистрируемым с использованием метода «на отражение» при наклоне образца. Прямая полюсная фигура (ППФ) {hkl} представляет собой

распределение полюсной плотности нормалей выбранного типа <hkl> на стереографической проекции. Полюсная плотность прямо пропорциональна интенсивности рентгеновского пучка, отраженного от соответствующих плоскостей {hkl}. Поэтому для измерения ППФ регистрируют интенсивность дифрагированного рентгеновского пучка от плоскостей {hkl} для всех возможных ориентаций образца относительно направления первичного и отраженного пучков. При различных ориентациях образца отражают плоскости выбранного типа {hkl}, нормаль к которым находится в плоскости первичного и отраженного пучков и делит угол между ними пополам. Величина регистрируемой интенсивности пропорциональна объёму зерен, участвующих в формировании дифрагированного пучка.

Неполные ППФ {10.0} и {11.0} строились до 70° наклона образца, ППФ (0001) – до 80°. Для определения интегральных текстурных параметров потребовалось интерполировать полученные данные для предварительного получения полной ППФ. При восстановлении полной ППФ (0001) использован метод экстраполяции данных неполной ППФ (0001), записанной до 80°, на неисследованную область стереографической проекции.

На рис. 8 приведены ППФ (0001), {10.0} и {11.0} всех исследованных образцов, судя по которым можно утверждать отсутствие упорядоченной структуры кристаллитов в плоскости (1010) и незначительное упорядочение кристаллитов в плоскостях (0002) и (1120), учитывая представленные коэффициенты f.

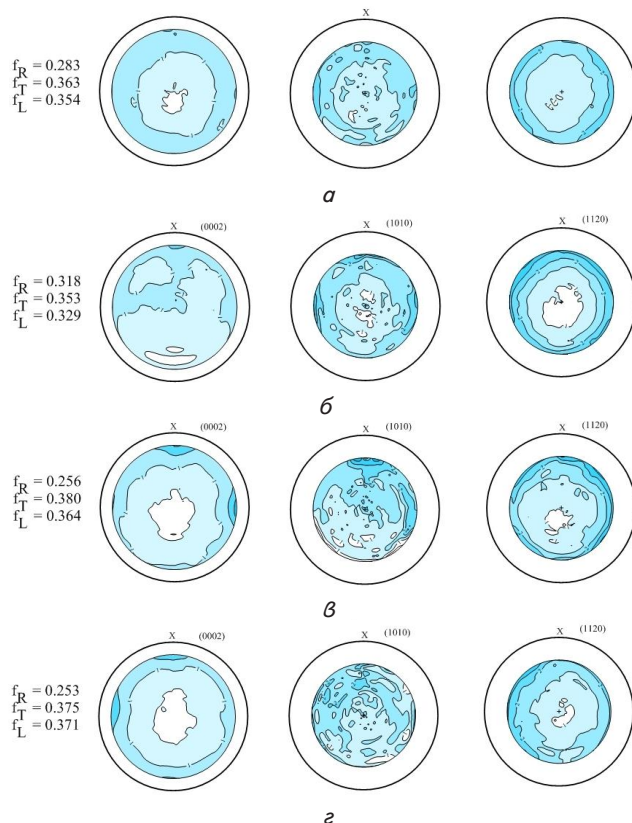


Рис. 8. ППФ (0001), {10.0} и {11.0} исходных (а, в) и облученных (б, г) образцов графита АРВ (а, б) и МПГ (в, г). $f_R=f_{HH}$; $f_T=f_{HN}$; $f_L=f_{NL}$ – НН, ПН и НЛ – три взаимно перпендикулярные направления (на ППФ НЛ (или L) соответствует X)

6. Обсуждение результатов рентгеноструктурного исследования образцов ядерно-чистого графита

Представленную на рис. 5, 6 линию удается удовлетворительно аппроксимировать лишь тремя линиями, что указывает на присутствие в материале, по крайней мере, трех структурных составляющих: две фракции с близкими параметрами, а третья – мелкодисперсная составляющая с увеличенными значениями параметра c .

Наличие трех составляющих объясняет сложный характер близко расположенных к друг другу линий (10.0) и (10.1) ($2\theta=42-45^\circ$). Кристаллические структуры фазовых составляющих отличаются именно параметром c , что обеспечивает не только сдвиг, но и существенное размытие линий, содержащих индекс L .

Из приведенных рис. 3–5 видно, что исходный образец АРВ характеризуется более совершенной структурой основных фаз материала, содержит меньшее количество мелкодисперсной фракции по сравнению с МПГ графитом.

Следует также отметить, что облучение (красная линия) способствует повышению совершенства кристаллической структуры, что подтверждается падением полуширины в облученных образцах по сравнению с их исходным состоянием, что говорит о большей скорости процесса рекристаллизации, чем аморфизации и относительно высокой скорости миграции дефектов.

Согласно представленным данным на рис. 8, образцы характеризуются практически отсутствием

кристаллографической текстуры, что является следствием изостатического прессования. В графите АРВ можно констатировать повышение $f_{\text{нн}}$ – параметра в результате облучения.

7. Выводы

Исходя из результатов проведенного исследования можно заключить, что:

- графит АРВ обладает более совершенной кристаллической структурой основных фаз по сравнению с графитом марки МПГ;

- при начальных стадиях облучения кристаллическая структура графита становится более совершенной у обоих типов графитов, что обусловлено преобладающей скоростью процесса рекристаллизации по сравнению с процессом образования дефектов и аморфизацией;

- анизотропия кристаллической структуры у исследуемых марок графита практически отсутствует, что в большей части обусловлено методом изготовления.

Результаты данного исследования не могут быть использованы для марок графита, полученного экстракционным путем, поскольку существенная анизотропия механических свойств, наблюдаемая другими исследователями, указывает на существенную анизотропию кристаллитов как первопричину данной анизотропии.

Литература

1. Hodgkins, A. X-ray tomography observation of crack propagation in nuclear graphite [Text] / A. Hodgkins, T. J. Marrow, P. Mummery, B. Marsden, A. Fok // *Materials Science and Technology*. – 2006. – Vol. 22, Issue 9. – P. 1045–1051. doi: 10.1179/174328406x114126
2. Mostafavi, M. Observation and quantification of three-dimensional crack propagation in poly-granular graphite [Text] / M. Mostafavi, S. A. McDonald, P. M. Mummery, T. J. Marrow // *Engineering Fracture Mechanics*. – 2013. – Vol. 110. – P. 410–420. doi: 10.1016/j.engfracmech.2012.11.023
3. Freyss, M. Multiscale modelling of nuclear fuels under irradiation [Text] / M. Freyss. – *Materials innovation for nuclear optimized systems*. – Saclay, France : CEA – INSTN, 2012.
4. Mohamed, S. E.–G. Comparison of oxidation model predictions with gasification data of IG–110, IG–430 and NBG–25 nuclear graphite [Text] / S. E.–G. Mohamed, J.–M. P. Tournier // *Journal of Nuclear Materials*. – 2012. – Vol. 420, Issue 1–3. – P. 141–158. doi: 10.1016/j.jnucmat.2011.09.027
5. Гурин, В. А. Кристаллическая структура пирографита и каталитически осажденного углерода [Текст] / В. А. Гурин, С. В. Габелков, Н. С. Полтавцев, И. В. Гурин, С. Г. Фурсов // *ВАНТ. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение*. – 2006. – № 4 (89). – С. 195–199.
6. Karthik, C. Microstructural characterization of next generation nuclear graphites [Text] / C. Karthik, J. Kane, D. P. Butta, W. E. Windes, R. Ulic // *Microscopy and Microanalysis*. – 2012. – Vol. 18, Issue 02. – P. 272–278. doi: 10.1017/s1431927611012360
7. Zhou, Z. Interpretation of X-ray diffraction patterns of (nuclear) graphite [Text] / Z. Zhou, Wim G. Bouwman, H. Schut, C. Pappas // *Carbon*. – 2014. – Vol. 69. – P. 17–24. doi: 10.1016/j.carbon.2013.11.032
8. Виргильев, Ю. С. Реакторный графит: разработка, производство и свойства [Текст] / Ю. С. Виргильев, А. Н. Селезнев, А. А. Свиридов, И. П. Калягина // *Российский Химический Журнал*. – 2006. – Т. 1, № 1. – С. 4–12.
9. Зеленский, В. Ф. Исследование коррозионной стойкости графитов под облучением электронами в потоке кислорода при температурах 600...800 С [Текст] / В. Ф. Зеленский, Н. П. Одейчук, В. П. Рыжов, В. Н. Борисенко, В. О. Гамов, А. Н. Ляшенко, А. Л. Улыбкин, В. К. Яковлев // *ВАНТ*. – 2013. – № 5 (87). – С. 125–130.
10. Шаров, М. К. Метод поиска оптимальных параметров функции псевдо-фойгта для аппроксимации профилей рентгеновских рефлексов [Текст] // *Вестник ВГУ. Серия: Физика. Математика*. – 2014. – № 2. – С. 54–59.