

УЧРЕЖДЕНИЕ  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ  
им. Г.И. Будкера  
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РАН  
(ИЯФ СО РАН)

Е.И. Жмуриков, М.Ф. Блинов, Д.Ю. Болховитянов,  
К.В. Губин, А.В. Ищенко, Н.Х. Кот, П.В. Логачёв,  
А.Т. Титов, С.В. Цыбуля, Tecchio Luigi

К ВОПРОСУ О ДОЛГОВЕЧНОСТИ  
РЕАКТОРНЫХ ГРАФИТОВ

ИЯФ 2009-12

НОВОСИБИРСК  
2009

## **К вопросу о долговечности реакторных графитов**

*Е.И. Жмуриков<sup>1</sup>, М.Ф. Блинов<sup>1</sup>, Д.Ю. Болховитянов<sup>1</sup>,  
К.В. Губин<sup>1</sup>, А.В. Ищенко<sup>2</sup>, Н.Х. Кот<sup>1</sup>, П.В. Логачёв<sup>1</sup>,  
А.Т. Титов<sup>3</sup>, С.В. Цыбуля<sup>2</sup>, Tecchio Luigi<sup>4</sup>*

<sup>1</sup> Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН,  
630090, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup> Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,  
Новосибирск, Россия

<sup>3</sup> Институт геологии им. Трофимука А.А. СО РАН,  
Новосибирск, Россия

<sup>4</sup> Национальная лаборатория Леньяро,  
Национальный институт ядерной физики, Италия

### **Аннотация**

Проведены испытания и исследования мелкозернистого плотного графита различных фирм с целью прогноза времени жизни при высоких (~2000°С) температурах. Испытания заключались в прогреве образцов электрическим током до температур, вызывающих разрушение образца. Исследования включали в себя комплекс электронно-микроскопических, рентгенофазных, электрофизических и других измерений образцов. Рентгенография выполнена для исходных образцов, результаты сравнивались с рентгенографией для графита отечественного производства класса МПГ. Растровая электронная микроскопия выполнена как для исходных, так и для прогретых образцов. Прогноз времени жизни основывался на применении классической формулы Журкова. Показано, что графитовые композиты марки CGD, POCO и МПГ могут заметно различаться как по структурным характеристикам, так и по времени жизни при высоких температурах.

### **To the question of the lifetime for the reactor graphites**

*E.I. Zhmurikov, M.F. Blinov, D.Yu. Bolkhovityanov,  
K.V. Gubin, A.V. Ischenko, N.H. Kot, P.V. Logachev,  
A.T. Titov, S.V. Tsybula, Tecchio Luigi*

### **Abstract**

Tests and investigations of fine-grained dense graphite from various firm-producers have been carried out to predict their lifetime at high temperatures (up to 2000° C). The tests were held by heating the samples by the electric current up to destruction temperature. Investigations included electron microscopic, X-ray, electrophysical and other measurements of samples. Roentgenography was performed for initial samples, results was compared with X-ray photography for graphite of a domestic production MPG-class. The raster electronic microscopy was performed both for initial samples, and for the warmed samples. The forecast of lifetime was based on application of classical Zhurkov formula. It is shown, graphite of CGD, POCO and MPG brand are notable different structural characteristics as well as lifetime at high temperatures.

© Институт ядерной физики им. Г.И.Будкера СО РАН

---

## ВВЕДЕНИЕ

Ранее [1,2] сообщалось о предварительных результатах высокотемпературных испытаний мелкозернистого плотного графита для конвертора нейтронной мишени. До настоящего время в ИЯФ СО РАН эта работа по созданию интенсивного источника высокоэнергетичных нейтронов на основе протонного ускорителя проводилась в рамках проекта МНТЦ №3682 [3]. Основным узлом такого источника является нейтронная мишень, в конверторе которой под воздействием мощного протонного пучка возникают нейтроны. При работе мишень должна принимать из пучка и рассеивать в непрерывном режиме до 150 – 300 кВт в пятне размером около 1 см<sup>2</sup>. Материалы, из которых может быть изготовлен конвертор, по ряду причин, ограничены узким набором легких элементов – Li, Be, B, а также углеродные композиты. Изучение свойств и структуры мелкодисперсных углеродных композитов в данной работе ставило своей целью прогноз долговечности и стабильности конвертора нейтронной мишени.

## ОСНОВНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ДИНАМИКЕ РАЗРУШЕНИЯ

Структурно-аналитическая теория прочности оперирует с самопроизвольно возникающими специфически-упорядоченными формами, которые называются диссипативными [4,5]. Для любой среды, где есть взаимодействие компонент, используется уравнение нелинейной динамики

$$\dot{g}(i) = \alpha g(i) + \beta g(i)g(j) + f(t), \quad (1)$$

где:  $\dot{g}(i)$  – скорость изменения основного параметра, например, обобщенной координаты для выделенного элемента;  $\alpha$ ,  $\beta$  – смысл этих констант определяется конкретной задачей, а управляющий параметр  $\beta$  характеризует взаимодействия между элементами системы;  $f(t)$  – эта функция характеризует вероятность возникновения флуктуаций.

Нелинейная динамика теории прочности [5] оперирует с диссипативными структурами, которые образуются в неравновесных условиях при подводе внешней энергии к материалу. Спонтанное образование диссипативных состояний предопределяет нарушение фрактальной симметрии.

Отрицательные обратные связи в деформируемом материале определяют организацию структуры на квазиравновесной стадии, а положительные – самоорганизацию диссипативных структур в точках неустойчивости системы (точках бифуркаций). В точках бифуркаций снижается степень неравновесности системы в результате действия положительных обратных связей. Со временем степень неравновесности снова увеличивается и циклы повторяются вплоть до разрушения системы.

При анализе неравновесных систем рассматривают, как правило, не временную эволюцию, а последовательности стационарных неравновесных состояний. Например, при деформировании металлов и сплавов в процессе эволюции системы в зависимости от исходной структуры реализуется спектр точек-бифуркаций, отвечающих смене лидеров-дефектов, ответственных за диссипацию энергии на разных уровнях квазиравновесности системы.

Переход от одного неравновесного состояния к другому осуществляется тогда, когда система достигает некоторого порогового уровня энергии, диссипированной лидер-дефектом [4-6]. На основе такого подхода можно разбить конструкционные материалы на несколько классов, отличающихся механизмом диссипации энергии и доминирующим типом лидер-дефекта. Физическое материаловедение трактует элементарные акты пластической деформации и разрушения как разные, но взаимообусловленные события. Они реализуются в твёрдых телах, представляющих собой статистические системы из большого числа атомов и взаимодействующих дефектов кристаллического строения. В зависимости от приложенного напряжения  $\sigma$  и абсолютной температуры  $T$  макроскопическая кинетика разрушения описывается уравнением долговечности [7]:

$$t(\sigma) = \tau_0 \exp[(U_0 - \gamma\sigma)/kT], \quad (2)$$

где:  $k$  – постоянная Больцмана;  $\tau_0$  – время, по порядку величины близкое к периоду тепловых колебаний атомов  $\sim 10^{-13}$  сек;  $U_0$  – начальная энергия активации процесса разрушения, снижаемая приложенным напряжением  $\sigma$ ;  $\gamma = qVa$ , где  $Va$  – есть активационный объём в элементарном акте диссоциации;  $q$  – коэффициент локальных перенапряжений. Этот коэффициент достигает в реальных телах значения  $10 \div 100$  и выше, что и характеризует отличие экспериментальной величины прочности от теоретической.

Макроскопическая деформация также описывается кинетической зависимостью вида:

$$d\varepsilon/dt = d\varepsilon_0(\sigma, T)/dt \exp[(Q_0 - \alpha\sigma)/kT]. \quad (3)$$

Здесь  $d\varepsilon/dt$  есть скорость деформации, а величина  $Q_0$  есть энергия активации ползучести.

Приведённые выше соотношения (2) и (3) имеют похожий вид, но написаны для разных процессов, и в общем случае  $Q_0 \neq U_0$  и  $\alpha \neq \gamma$ .

Если элементарный акт пластической деформации предполагает временное ослабление или разрыв межатомных связей, то разрушение связано с образованием несплошностей, в пределах которых действием межатомных сил можно пренебречь. Вид формулы (2) Журкова и обширные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что приводящие к разрушению атомные перестройки осуществляются термоактивационно за счёт тепловых флуктуаций. Таким образом, макроскопическое разрушение тела представляет собой процесс последовательных элементарных актов разрыва

напряженных межатомных связей флуктуациями тепловой энергии атомов. Макроскопическое время до разрушения материала под нагрузкой  $t_{if}(\sigma)$  можно представить в виде двухстадийного процесса [8]:

$$t(\sigma) = \tau_1 + \tau_2, \quad (4)$$

где  $\tau_1$  – время накопления стабильных микротрещин и образования макротрещины в ансамбле микротрещин,  $\tau_2$  – время роста трещины до критического размера потери стабильности, и  $\tau_1 \gg \tau_2$ .

Интересно отметить, что, согласно [9], скорость накопления микротрещин  $dC/dt$  описывается выражением, аналогичным по форме уравнению (2) для долговечности:

$$dC/dt = C_0 \exp[(U_0 - \gamma\sigma)/kT]. \quad (5)$$

Это говорит о том, что именно кинетика накопления микротрещин в конечном счёте определяет долговечность нагруженного материала.

Согласно [9], предсказание предразрушающего состояния должно было бы заключаться в контроле тем или иным методом за процессом накопления повреждений с тем, чтобы предупредить переход во вторую стадию процесса разрушения. Таким методом мог бы служить, вероятно, использованный авторами данной работы метод малоуглового рентгеновского рассеяния. На (рис. 1) видно, что измеренная таким способом скорость накопления микротрещин сначала нарастает, затем становится полой, и при появлении очага разрушения снова быстро возрастает вплоть до разрушения.

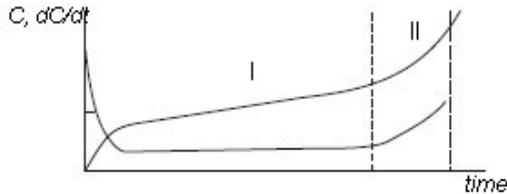


Рис. 1. Накопление трещин ( $C$ ) и скорость их накопления ( $dC/dt$ ) согласно [7].

Двухстадийная модель разрушения характерна для весьма широкого класса материалов, в частности, для металлов, полимеров, различных композитов, и т.д. При этом структура материала, однородная либо гетерогенная, формируя локальные перенапряжения, обуславливает начальный размер микротрещин. Графит, и мелкозернистый графит, в частности, предназначенный для ядерных реакторов, помимо всего прочего, обладает повышенной прочностью при высоких температурах. Это свойство графитов объясняют, как правило, «залечиванием» микротрещин в результате самодиффузии атомов углерода при повышенных температурах [10,11]. Существенное возрастание прочности графитовых композитов происходит вплоть до 2400 – 2500°C, затем прочность начинает резко падать. Столь уникальный характер прочностных свойств графитовых композитов при

повышенных температурах позволяет сохранять работоспособность графитовых кладок уран-графитовых реакторов под воздействием нейтронного облучения в течение многих десятков лет, с почти двукратным превышением ресурсного срока [12-17]. Например, графитовая кладка реактора АМ-1 Обнинской АЭС работоспособна в течение 50 лет [17].

Динамика процесса разрушения графита под воздействием высоких температур и нейтронного облучения происходит, как можно полагать, всё так же в две стадии, и это легко обнаружить по изменениям электрической проводимости, связанной с ней теплопроводности и предела прочности графитовых композитов от флюенса нейтронов (рис. 2).

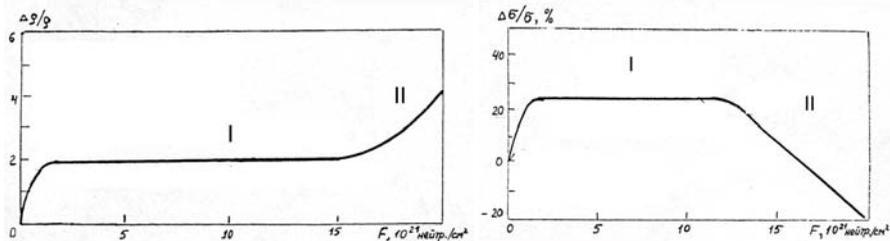


Рис. 2. Характерная кривая изменения зависимости относительного изменения удельного электросопротивления образцов графитовой кладки от флюенса нейтронов (вверху). Характерная кривая зависимости относительного изменения предела прочности при сжатии образцов от флюенса нейтронов (внизу). Используются графические данные работы [16].

В работах [12-17] в качестве критерия работоспособности графита из уран-графитовой кладки выбрано отношение пределов прочности при сжатии и изгибе, поскольку это отношение практически не меняется при окислении или облучении дозами ниже критического флюенса нейтронов. Этот эмпирически найденный показатель весьма чувствителен к радиационному набуханию образцов и начинает быстро расти при закритических флюенсах нейтронов.

В работах Виргильева Ю.С. с сотрудниками установлена также взаимосвязь между относительными изменениями размеров графитовых образцов реакторных графитов и физическими свойствами графита (электросопротивление, модуль Юнга, предел прочности) в зависимости от флюенса нейтронов. В работе [18] для обоснования работоспособности графитовой кладки ядерного реактора был предложен комплекс математических моделей и программ для расчёта деформаций графита в процессе эксплуатации с учётом неоднородности распределения температурного и нейтронного поля, а также анизотропной усадки и набухания графита вследствие ползучести.

К сожалению, комплекс по получению радиоизотопных ионных пучков (SPES, Италия, SPIRAL-2, Франция) с использованием промежуточной

нейтронной мишени спроектирован так, что не предполагает какой-либо возможности контроля параметров графитовой мишени *in situ*. Данное обстоятельство предопределило необходимость исследования особенностей внутренней структуры и дефектности графитовых композитов с целью прогноза долговечности на основе наиболее общих соображений структурно-аналитической теории прочности. Так, в частности, открытым остается вопрос о взаимосвязанных явлениях прочности, ползучести и самодиффузии для случая графитовых композитов, где, как и в металлах, представляется более чем важной роль межзёренной границы раздела. Так, в частности, для металлов уже было показано [19], что именно ползучесть с энергией активации, близкой к энергии активации самодиффузии, при определённых условиях может стать контролирующим механизмом диссипации энергии.

Можно предположить также, что в графитах, также как и в металлах, основным механизмом диссипации избыточной энергии, подводимой за счёт протонного облучения, является пластическая деформация, а в качестве доминирующего лидер-дефекта можно рассматривать как различного типа дислокации и вакансии, так и другие дефекты кристаллической структуры. Краевые дислокации, межузельные атомы и атомы примесей, нарушения упаковки слоёв, а также особенности мезоструктуры графитовых композитов могут играть определяющую роль в стабильности и долговечности графитовой мишени.

## ДЕФЕКТЫ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЁТКЕ ГРАФИТА

Дефекты в графите согласно [20] можно разделить на два типа: дефекты, относящиеся к нарушениям между слоями, и дефекты связи в сетках. К первым относятся дефекты упаковки слоев, характеризующиеся нарушением порядка упаковки параллельных слоев гексагональных сеток.

Второй вид нарушений структуры в графите – дефекты в связях углеродной решетки. К ним относятся вакансии и их группы, атомы примесей, внедренные в гексагональный слой, дефекты изомерных связей, когда часть атомов имеет гибридизацию  $sp^3$ , краевые дефекты.

Основные виды дефектов второго рода:

1. Краевые дефекты, когда связь С-С не может образоваться, например, если одна макромолекула не находится в плоскости своих ближайших соседей.

2. "Дырочные" или "клещевидные" дефекты, когда при разрушении связей образуются пустоты или разрывы в гексагональной сетке углеродных атомов. У клещевидных дефектов могут возникать винтовые дислокации или другие искривления гексагональной сетки.

3. Дефекты двойникования, когда на линии двойникования возникают чередующиеся кольца, состоящие из четырех и восьми атомов. Следует иметь в виду, что имеются два типа двойникования: двойникование типа

срастания, называемого базисным, ось которого параллельна оси «с» графитовой решетки. При этом наблюдаются кристаллические образования из двух или нескольких одинаковых по составу и строению, но не одинаковых по форме и величине частей, закономерно расположенных относительно друг друга. Закономерность состоит в том, что решетка одной части совмещается с другой поворотом в двойниковой оси.

Второй вид двойникование – внебазисный, обусловлен отражением в двойниковой плоскости либо совмещением поворота и отражения. Внебазисное двойникование предполагает наличие плоскости симметрии (плоскости зеркального отражения, называемой плоскостью двойникования) и проявляется как изгиб системы графитовых плоскостей на определенный угол.

Для гексагональной структуры графита с последовательностью упаковки слоев АВАВ существуют только два угла ( $48^{\circ}18'$  и  $35^{\circ}12'$ ) истинного двойникования. В остальных случаях законы симметрии нарушаются, т.е. последовательность слоев слева и справа от границы раздела не сохраняется даже при симметричной границе наклона. Отсюда, наклонные границы кристаллов, симметричные и особенно несимметричные должны сопровождаться многочисленными разрывами связей и достаточно развитой системой краевых дислокаций.

Кроме того, существуют химические дефекты (включения инородных атомов в углеродную сетку) и дефекты, связанные со смещением атомов из своих нормальных положений в решетке.

## **ПРИБОРЫ И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА**

Электронно-микроскопические изображения образца получали на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2010 (JEOL, Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ и разрешающей способностью 1.4 Å. Образцы для измерений приготавливались с использованием стандартной процедуры. Углеродный материал измельчался в агатовой ступке, диспергировался ультразвуком с использованием диспергатора УЗД-69 в растворе этилового спирта, и затем полученная суспензия наносилась на медную сетку, покрытую углеродной пленкой с отверстиями микронных размеров.

Рентгенодифрактометрические исследования проводили на приборе URD-6 с использованием монохроматизированного  $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Регистрация дифрактограмм проводилась в пошаговом режиме (шаг  $0.05^{\circ}$ , время накопления 10 сек) в диапазоне углов  $2\theta$  от 10 до  $100^{\circ}$ .

Микрофотографии поверхности образцов выполнены на растровом электронном сканирующем микроскопе LEO 1430 VP с энергодисперсионным спектрометром EDX OXFORD в режиме отраженных электронов.

## ТЕСТИРОВАНИЕ НАГРЕВОМ

В настоящее время представляется, что основными параметрами, влияющим на ресурс конвертора, является температура и время прогрева. Для исследования закономерностей разрушения графитовой мишени были проведены испытания, моделирующие нагрев под воздействием нейтронного пучка с помощью пропускания через образец переменного тока.

Образцы мелкодисперсного промышленного плотного графита размером 65×5×1 мм прогревались переменным током в вакууме  $2 \times 10^{-4}$  торр, температура образцов измерялась пирометром IS12 производства «Impras electronics».

### ОБРАЗЦЫ

Для испытаний были выбраны мелкодисперсные графитовые композиты марки **CGD** производства германской фирмы HENSCHKE, марки **POCO** производства американской фирмы CARBON LORRAIN и марки **MPG-6** производства Новочеркасского электродного завода. Графиты марки **CGD**, **POCO** и **MPG** имели следующие паспортные характеристики:

Таблица 1

Параметр	Ед. изм	CGD	POCO	MPG-7
Объёмная плотность	г/см <sup>3</sup>	1,80 – 1,84	1,86	1,72 – 1,87
Удельное сопротивление	МкОм·м	9,4 – 10,2	16	9,5 – 12
Прочность на изгиб	МПа	35	–	35 – 52
Прочность на сжатие	МПа	55	76	65 – 119
Пористость	%	15	6	9
Зольность	%	< 0,01	–	< 0,25 – 0,1
Размер зерна	мм	< 0,08	0,05	< 0,03 – 0,15
Модуль Юнга	ГПа	–	–	10 – 12
Теплопроводность	Вт/м*К	–	80	110 – 120
КТР	10 <sup>-6</sup> К <sup>-1</sup>	–	5,7	8 – 8,8

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенографические измерения, выполненные на дифрактометре URD-6, показали, что как и для образцов МПГ-6, на рентгенограмме образцов CGD и РОСО присутствуют практически все рефлексы, характерные для **2H** политипа графита (рис. 1), однако степень их уширения очень различна. Узкие рефлексы типа **00l** и **hk0** свидетельствуют об относительно больших размерах областей когерентного рассеяния (областей, в пределах которых сохраняется периодическая структура) как в направлении, перпендикулярном к графитовым слоям, так и в плоскости слоев. В то же время значительное уширение пиков с индексами общего типа **hkl** означает, что в структуре графита сохраняется большое число дефектов упаковки (ошибок в чередовании слоев). Из рентгенодифрактограмм можно оценить как межплоскостные расстояния, так и величину области когерентного рассеяния (ОКР) методом Вильямсона-Холла.

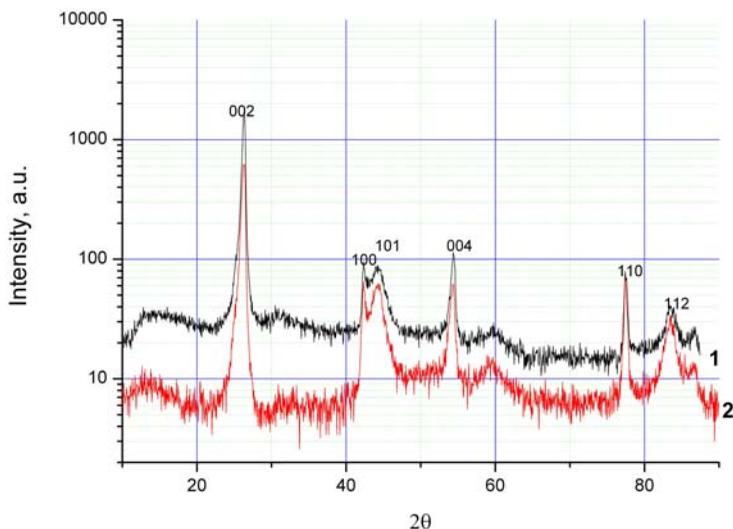


Рис. 3 Рентгенограмма образцов мелкодисперсного плотного графита CGD. Кривая (1) относится к съёмке с неразрушенной пластины, кривая (2) – к съёмке с растёртого образца. Высота пика **002** заметно больше в первом случае, поскольку для пластины имеет место текстура – преимущественная ориентация в направлении **[001]**. Для образцов графита марки РОСО и МПГ-6 рентгенограммы практически совпадают с нижней кривой.

Более точные расчеты показали, что есть как сходство, так и некоторое различие в этих образцах (табл. 2). Параметры решетки всех трёх образцов совпадают в пределах оцениваемых погрешностей. Размеры ОКР в плоскости графенового слоя также достаточно близки. Некоторые различия имеются в

микроструктуре образцов в направлении  $001$ . Размеры ОКР в образце CGD существенно меньше, хотя меньше и величина микроискажений (вариаций межслоевых расстояний). Это свидетельствует о наличии в данном образце более тонких, но лучше упорядоченных пакетов графитовых сеток по сравнению с МПГ-6. Под лучшим упорядочением здесь имеется в виду только меньшая величина вариаций межслоевых расстояний, но не концентрация дефектов наложения слоев, которая, судя по анизотропии уширения пиков, одинакова в обоих образцах. Расчеты ОКР в направлении  $[001]$  для образцов марки CGD хорошо коррелируют с данными электронной микроскопии поскольку видно, что высота упорядоченных пакетов может быть заметно меньше 30 нм.

Характерной особенностью графита марки РОСО можно считать несколько увеличенное межслоевое расстояние при стандартной величине микроискажений.

**Таблица 2**

Образец	Параметры решетки		Размеры ОКР, $\text{\AA}$		Величина микроискажений $\epsilon_{001}$
	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	001	hk0	
<b>МПГ-6</b>	2.464(1)	6.766(3)	> 1500	250	0.0065
<b>CGD</b>	2.465(1)	6.764(4)	300	250	0.0030
<b>РОСО</b>	2.463(1)	6,792(5)	>1000	220	0.0060

### Электронно-микроскопические съемки

У мелкодисперсного углеродного композита марки **CGD** можно наблюдать так называемую надмолекулярную структуру (НМС), состоящую из участков с параллельной ориентацией углеродных слоев (рис. 4а). Хорошо виден участок внебазисного двойникования (наклонная междолинитная граница с углом, достаточно близким к  $48^\circ$ ). Этот участок характеризуется многочисленными разрывами связей и достаточно развитой системой краевых дислокаций. На рис. 4б хорошо видны «клещевидные дефекты», которые приводят к появлению мезопор с характерными размерами до 10 нм. На рис. 4в можно наблюдать дефект, связанный с появлением гетерогенно-графитированных областей. Такие дефекты сажевого типа предположительно возникают вокруг металлических частиц примеси, являющихся катализатором процесса графитации. То, что такие частицы примеси существуют в данном типе графита, показывают результаты измерений методом АМС. Хорошо видно наличие примесей калия, например, а также серы и кислорода (рис. 4г) Следует отметить, что медь не является характерной примесью для данного графита, пик меди в данном случае связан с держателем образца.

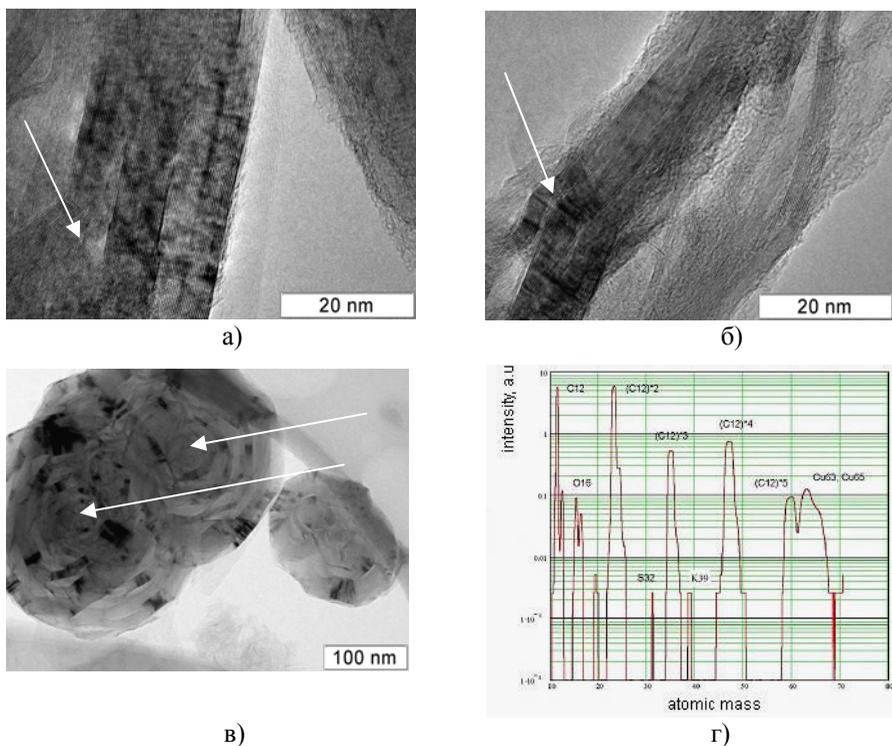
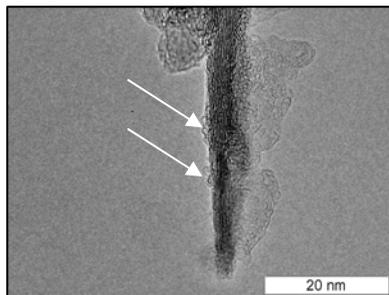


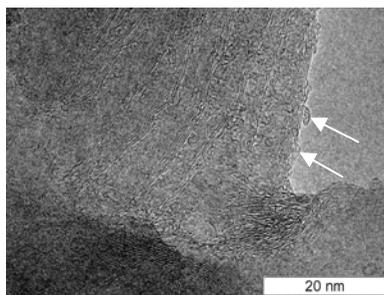
Рис. 4. Электронная микроскопия высокого разрешения для образцов CGD. Наблюдаются дефекты двойникования (а), клещевидные дефекты (б), дефекты связанные с примесями (с). На рис. (г) представлены результаты измерения состава примесей в графите марки CGD методом ускорительной масс-спектрометрии. Имеются также примеси кислорода, серы и кальция. Примесь меди не является собственной примесью образца и обязана своим возникновением медному держателю образца.

Графит марки *POCO* представляет собой плотный, хорошо окристаллизованный графит без видимых примесей. Агрегаты частиц имеют размеры от 500 нм до нескольких микрон. Толщина отдельных графитовых слоёв варьируется в достаточно широких пределах: наблюдаются как слои состоящие из нескольких графеновых слоёв, так и слои графита толщиной 100 и более нм. При этом на снимках высокого разрешения проявляется большое количество дефектов различного типа. Так, на поверхности графитовых слоёв наблюдаются фуллерено-подобные образования с размерами от 1 до 3 нм (рис. 5). Слои углерода с краёв агрегатов и в местах изгиба имеют ступенчатую структуру (рис. 6), причем края ступеней образованы замкнутыми дугообразными графеновыми слоями (рис. 7). Такие образования можно обозначить как закрученные террасы (*curled terraces*). Также

наблюдаются скрученные слои (*twisted layers*) графита толщиной 3–5 нм (рис. 8). В толстых слоях графита на электронно-микроскопических изображениях проявляются дислокационные дефекты (*dislocation defect*) (рис. 9). Основная масса таких дефектов локализуется в районе изгибов графитового слоя.

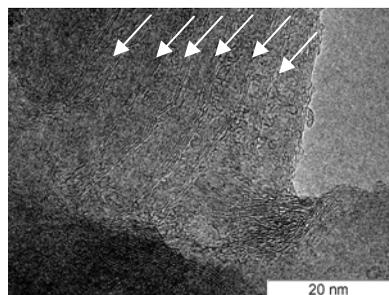


а)

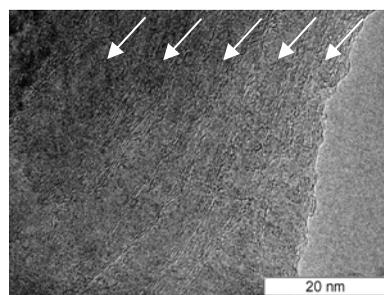


б)

Рис. 5. На поверхности графитовых слоев наблюдаются фуллерено-подобные образования с размерами от 1 до 3 нм.



а)



б)

Рис.6 Слои углерода с краёв агрегатов (а) и в местах изгиба (б) имеют ступенчатую структуру.

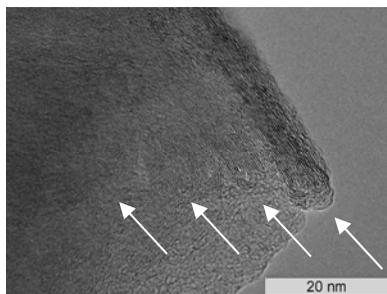


Рис. 7. Края ступеней образованы замкнутыми дугообразными графеновыми слоями. Такие образования можно обозначить как закрученные террасы (*curled terraces*).

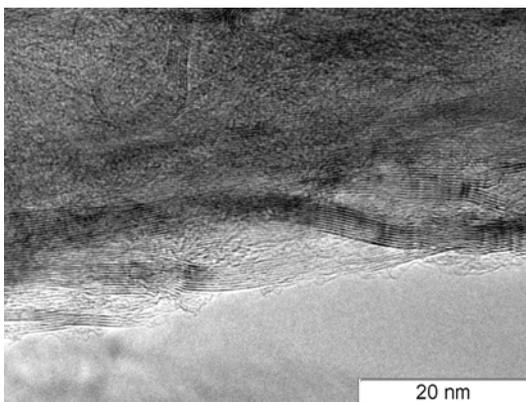


Рис. 8. Скрученные слои (twisted layers) графита толщиной 3 – 5 нм.

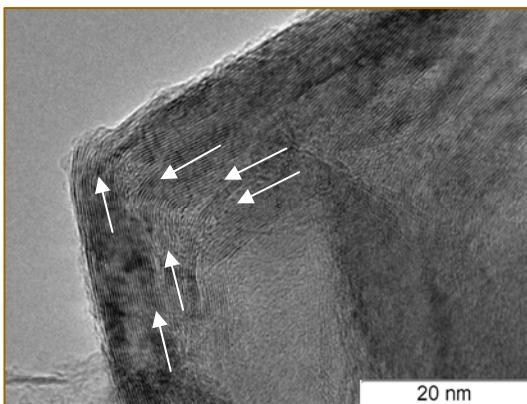


Рис. 9. В толстых слоях графита на электронно-микроскопических изображениях проявляются дислокационные дефекты. Основная масса таких дефектов локализуется в районе изгибов графенового слоя.

Согласно [21] высокотемпературная область (2500 – 3000°C) ползучести поликристаллического графита, объясняемая большинством авторов самодиффузией углерода в графите, зависит от явления сублимации графита. Тем более, что энергия активации процесса ползучести для этих температур, находящаяся, по Мартенсу, в пределах 720 – 1130 кДж/моль, соизмерима с теплотой сублимации графита ~713 кДж/моль, при этом энергия активации самодиффузии может быть оценена как 680±50 кДж/моль. Очевидно, что именно сублимация является источником вакансий в кристаллитах, т.е. первопричиной вакансионной диффузии, а следовательно, и диффузионного механизма ползучести при высоких температурах.

Следует отметить также, что явление ползучести в графите может быть связано с движением краевых и винтовых дислокаций. В то же время, в

области температур до 2500°C вполне приемлемое объяснение ползучести поликристаллического графита, сделано Мрозовским и Грином. Они объясняют механизм ползучести разрывом периферийных связей С-С и скоплением кристаллитов друг относительно друга.

Высокоупорядоченный графит согласно [22] характеризуется энтальпией плавления  $\Delta H_{пл}$  равной ~104 кДж/Моль, энтальпией сгорания  $\Delta H_{сгор}$  равной ~395 кДж/Моль. Последняя примерно соответствует энергии  $\sigma$ -связи для графита [23] равной 418,7 – 460,6 кДж/Моль. Начальная энергия активации разрушения, которая может быть получена из данных по времени разрушения графита МПГ-6 работы [3] составляет величину около 890 кДж/Моль. Эта энергия может соответствовать, например, энтальпии возгонки (сублимации)  $\Delta H_{возг} \sim 716,7$  кДж/Моль. Однако такая энергия по величине равная ~840 кДж/Моль ближе к энергии активации самодиффузии углерода в графите либо даже к энергии ползучести, которая по некоторым данным [21] может достигать величины ~1200 кДж/Моль. Но более аккуратная постановка эксперимента с применением пирометра IMPAC IS-12 взамен устаревшего ОПИР-09 показывает заметно меньшую энергию активации процесса разрушения для графитового композита МПГ-6 (а также композита РОСО) равную ~690±60 кДж/Моль, весьма близкую к энергии сублимации  $\Delta \sim 716,7$  кДж/Моль (рис. 10).

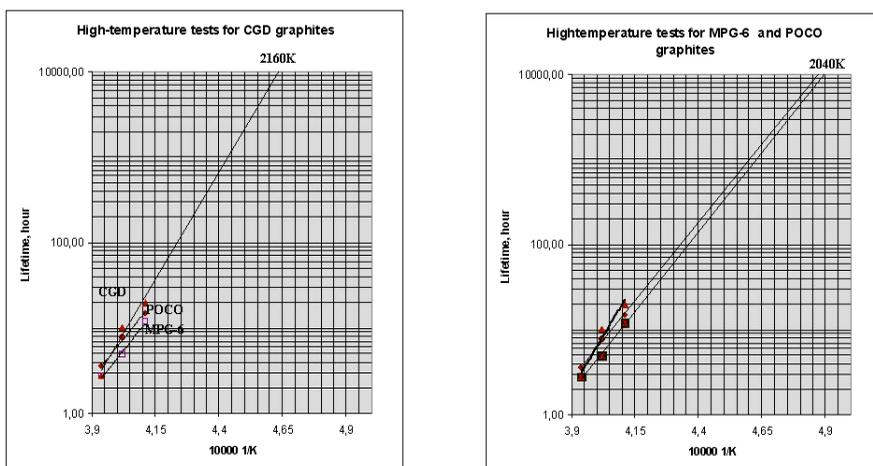


Рис. 10. Зависимость времени жизни образцов МПГ-6 и РОСО (слева) и CGD (справа) от обратной температуры.

В то же самое время, начальная энергия активации разрушения, полученная из данных наших измерений (рис. 10) для графитового композита марки CGD, оказывается заметно более высокой  $\Delta H \sim 1000 \pm 1100$  кДж/Моль.

Последнее обстоятельство позволяет предположить несколько иной механизм разрушения, связанный с явлением ползучести графита при повышенных температурах.

Косвенным подтверждение такому предположению может служить хорошо заметная анизотропия мезоструктуры графита марки CGD, предположительно связанной [24] с использованием игольчатого кокса с размерами зерна наполнителя 20 – 30 мкм в качестве базового материала графитового композита. При измельчении этого кокса образуются частицы с высокой анизотричностью, и при прессовании порошка в матрицу можно получить искусственный графит с высокой плотностью, но в сочетании с очень высокой и нежелательной анизотропией физико-механических свойств (рис. 11). Прямым подтверждением такой анизотропии является рентгенограмма для графитового композита марки CGD (рис. 3). На этой рентгено-

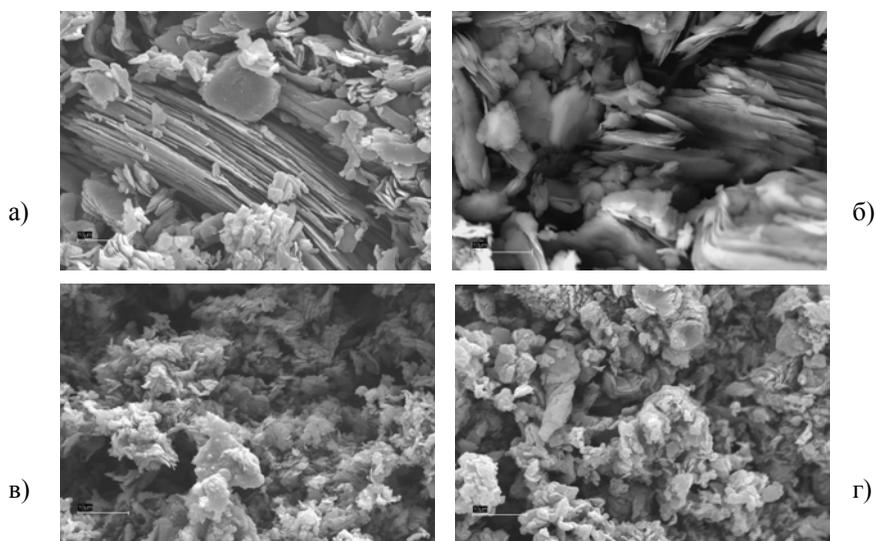


Рис. 11. Электронные растровые микрофотографии поверхности образца марки CGD (вверху), прогретого переменным током до разрушения. Снимки поверхности образцов выполнены на растровом электронном сканирующем микроскопе LEO 1430 VP с энергодисперсионным спектрометром EDX OHFOR в режиме «вторичных электронов». На поверхность образцов для улучшения разрешения напылялось золото толщиной до 100 Å. (а,б) Хорошо заметна анизотропная, слоистая структура графита марки CGD. На вставке вверху справа показана исходная структура игольчатого кокса [22]. (б,в) Внизу показаны такие же измерения, выполненные для прогретых до разрушения образцов марки МПГ-6 (слева) и РОСО (справа).

грамме высота рефлекса  $002$  заметно больше для нерастёртого образца. Текстура для пластины образца CGD связана с преимущественной ориентацией кристаллитов в направлении  $[001]$ . Для графитов марки РОСО и МПГ-6 рентгенограмма говорит о практически изотропном характере мезоструктуры этих образцов, что подтверждается измерениями, выполненными на высокоразрешающем растровом микроскопе (рис. 11, внизу).

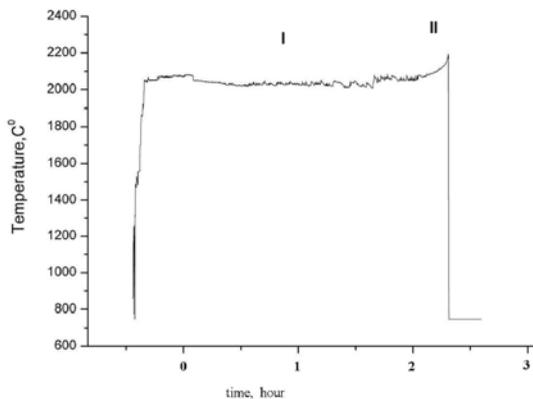


Рис. 12. Вполне типичный характер изменения температуры образца композита CGD в течении высокотемпературного теста. Хорошо заметен пологий участок I и участок II быстрого роста температуры образца непосредственно перед разрушением.

Таким образом, для различных по составу и микроструктуре графитовых композитов может иметь место заметно разный механизм разрушения при высоких температурах. Это разрушение может быть связано с накоплением пор и микротрещин в мезоструктуре, как это можно предположить для графита марки МПГ и РОСО. В то же самое время нельзя исключить, что в каких-то случаях доминирующий механизм разрушения графита при высоких температурах может быть обусловлен явлением ползучести в графите, где превалирует скольжение микрокристаллитов друг относительно друга.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изменения мезоструктуры углеродных композитов МПГ, РОСО и CGD, исходя из более ранних данных электрофизических и рентгенографических измерений [25], предположительно связаны с изменениями в межкристаллитной фазе образцов мелкодисперсного плотного графита. Это, в свою очередь, позволяет воспользоваться простой формулой Журкова для оценки времени жизни конвертора нейтронной мишени. Выбранная авторами [3] рабочая температура конвертора нейтронной мишени в  $1800^{\circ}\text{C}$ ,

исходя из времени жизни конвертора в 10000 часов, представляется достаточно обоснованной. Вопрос о механике разрушения конкретных графитовых композитов к настоящему времени представляется не вполне ясным и требует дальнейшего серьёзного исследования.

*Авторы благодарят Жуль И.Е. и Копылова В.И. за подготовку измерительной установки и приготовление образцов, за микроскопию высокого разрешения; Бурдакова А.В. и Романенко А.И. – за полезные обсуждения при подготовке работы. Работа выполнена в рамках и при поддержке МНТЦ № 3682.*

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] *E.I. Zhmurikov, D.Yu. Bolkhovitayanov, K.V.Gubin, et al.* High-temperature tests of fine-grained high-dense graphite for neutron target converter. // preprint INP 2008-24, 2008, Novosibirsk.
- [2] *Жмуриков Е.И., Губин К.В., Кот Н.Х., и др.* Высокотемпературные испытания мелкозернистого плотного графита для конвертора нейтронной мишени. // VIII Международный Уральский Семинар "Радиационная физика металлов и сплавов", 23 февраля - 01 марта 2009, Снежинск. - Тезисы докладов.
- [3] *М.С. Авилов, А.В. Антошин, К.В. Губин, и др.* Project of rotating carbon high-power neutron target. Conceptual design. // Proc. of PAC-2001, Chicago, IL, 17-22 June, 2001.
- [4] *Б.К. Барахтин, А.М. Немец.* Металлы и сплавы. Анализ и исследование. Физико-аналитические методы исследования металлов и сплавов. Справочник. // СПб.: НПО «Профессионал», 2006, 490с.
- [5] *Лихачёв В.А., Малинин В.Г.* Структурно-аналитическая теория прочности. // СПб.: Наука, 1993. 471с.
- [6] *В.Л. Гиляров.* Кинетическая концепция прочности и самоорганизованная критичность в процессе разрушения материалов. // ФТТ, 2005, т.47, N5, с.808-811.
- [7] *Журков С.Н.* Проблема прочности твёрдых тел. // Вестник АН СССР, 1957, N11, с.78-82.
- [8] *В.А. Поздняков, М.А. Глезер.* Структурные механизмы разрушения нанокристаллических материалов. // ФТТ, 2005, т.47, N5, с.793-800.
- [9] *В.С. Куксенко.* Диагностика и прогнозирование разрушения крупномасштабных объектов. // ФТТ, 2005, т.47, N5, с.793-800 .
- [10] *Вяткин С.Е. и др.* Ядерный графит. // М: «Атомиздат», 1967.
- [11] *Мармер Э.Н.* Углеродистые материалы. // М: «Металлургия», 1973.

- [12] *Виргильев Ю.С.* Критерий работоспособности углеродных материалов при нейтронном облучении. // Неорганические материалы, 2002, т.38, N2, с.156-160.
- [13] *Виргильев Ю.С., Лебедев И.Г.* Радиационная стойкость реакторных графитов на основе недефицитного сырья. // Неорганические материалы, 2002, т.38, N9, с.1060-1064.
- [14] *Виргильев Ю.С., Лебедев И.Г.* Радиационная стойкость изотропных конструкционных графитов. // Неорганические материалы, 2002, т.38, N10, с.1192-1198.
- [15] *Виргильев Ю.С.,* Влияние дефектов на свойства графитовых материалов. // Неорганические материалы, 2002, т.38, N5, с. 577-581.
- [16] *Виргильев Ю.С., Деев А.Н.* Связь структурных характеристик углеродных материалов с пределом прочности при сжатии. // IV Межвузовское совещание по проблемам прочности и пластичности, Петрозаводск, июль 1965. - в сб. «Конструкционные материалы на основе графита», М. «Металлургия», 1967.
- [17] *Виргильев Ю.С.* Оценка работоспособности графита в кладках уран-графитовых реакторов. // Материаловедение, 2006. N11, с.34 -37.
- [18] *Сергеева Л.В.* Исследование напряженно-деформированного состояния элементов графитовой кладки ядерных реакторов с учётом анизотропии графита. // Вестник машиностроения, 2007, N7, с.19-21.
- [19] *Орлов А.Н., Перевезенцев В.Н., Рыбин В.В.* Границы зерен в металлах. // М: Metallurgy, 1980, 156с.
- [20] *В.И. Костиков, Н.Н. Шипков, Я.А. Калашиников, Б.К. Дымов, В.П. Шевяков, И.А. Бубненко.* Графитация и алмазообразование. // М: Metallurgy, 1991, 223с.
- [21] Графит как высокотемпературный материал. - Сборник статей /пер. с англ. под ред. К.П.Власова, М: Мир, 1964, 420с.
- [22] [Справочные материалы Мешкова Г.Б.](http://polly.phys.msu.ru/~meshkov/) <http://polly.phys.msu.ru/~meshkov/>.
- [23] *В.Д.Андреев.* Спонтанная графитизация и термодеструкция алмаза при  $T > 2000$  К. // Физика твердого тела, 1999, T.41, в.4, с.695-701.
- [24] *Костиков В.И., Самойлов В.М., Бейлина Н.Ю., Остронов Б.Г.* Новые высокопрочные материалы для традиционных технологий. // РХЖ, 2004, т.XLVIII, N5, с.64-75.
- [25] *E.I.Zhmurikov, A.I.Romanenko, P.V.Logachev, et al.* High-temperature Tests of Fine-Grained Dense Graphite Composites to Predict the Lifetime of a Neutron Target Converter // Journal of Surface Investigation. // X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 2007, v.1, N1, p.60-63.

*Е.И. Жмуриков, М.Ф. Блинов, Д.Ю. Болховитянов,  
К.В. Губин, А.В. Ищенко, Н.Х. Кот, П.В. Логачёв,  
А.Т. Титов, С.В. Цыбуля, Tecchio Luigi*

**К вопросу о долговечности реакторных графитов**

*E.I. Zhmurikov, M.F. Blinov, D.Yu. Bolkhovityanov,  
K.V. Gubin, A.V. Ischenko, Y.H. Kot, P.V. Logachev,  
A.T. Titov, S.V. Tsybulya, Tecchio Luigi*

**To the question of the lifetime for the reactor graphites**

ИЯФ 2009-12

Ответственный за выпуск А.В. Васильев

Работа поступила 17.04. 2009 г.

---

Сдано в набор 21.04. 2009 г.

Подписано в печать 28.04. 2009 г.

Формат 60x90 1/16 Объем 1.2 печ.л., 1.0 уч.-изд.л.

Тираж 95 экз. Бесплатно. Заказ № 12

---

Обработано на РС и отпечатано

на ротапринте «ИЯФ им. Г.И. Будкера» СО РАН,  
Новосибирск, 630090, пр. Академика Лаврентьева, 11