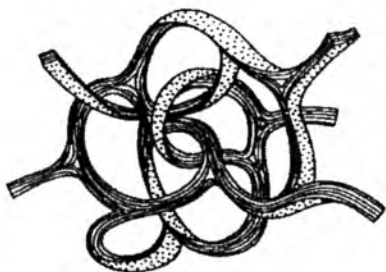


УДК 621.039.532.21

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СТЕКЛОУГЛЕРОДА ПРИ НЕЙТРОННОМ ОБЛУЧЕНИИ

Лебедев И.Г., Воробьев С.А., Шушаков В.Д. (ФГУП ГНЦ РФ НИИАР),
Виргильев Ю.С. (ГУП НИИГрафит)

Стекловидный углерод — продукт термической переработки сетчатых полимеров, претерпевающих необратимое отверждение при нагревании. В качестве исходного сырья применяют целлюлозу, лигнин и, главным образом, синтетические смолы. Глобулы стеклоуглерода согласно данным [1] состоят из взаимно переплетающихся углеродных лент, которые, в свою очередь, состоят из многократно изогнутых пачек гексагональных слоев, расположенных неупорядоченно (рис. 1). Отличительными особенностями стеклоуглерода при его небольшой плотности и низком совершенстве кристаллической структуры являются высокая микротвердость, прочностные характеристики и термостойкость, низкая газопроницаемость и химическая инертность к большинству агрессивных сред [1].



Р и с. 1. Модель стеклоуглерода [1]

Стеклоуглерод вследствие своих уникальных свойств находит все более широкое применение в различных отраслях промышленности. В частности, его можно рассматривать как материал для изготовления работающих в агрессивной среде конвективных труб графитового высокотемпературного расплавно-солевого реактора [2].

В работе [3] суммированы результаты изменений свойств стеклоуглерода с температурой получения в интервале 1000—2800 °С после облучения при температуре от 80 до 630 °С до флюенса нейтронов $8,5 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-2}$ ($E > 0,18 \text{ МэВ}$). Установлена усадка всех исследованных образцов. Наибольшую радиационную линейную усадку (~10%) имели образцы, полученные при 1300 °С. С ростом температуры обработки усадка уменьшалась.

В настоящей работе изложены результаты исследования радиационной стойкости стеклоуглерода после облучения при 360—400 °С до флюенса $3,6 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-2}$.

Материалы и методика эксперимента. Облучению подвергали образцы стеклоуглерода, полученного при 1300 и 2000 °С. До и после облучения определяли геометрические размеры, объемную плотность (d_k), температурный коэффициент линейного расширения (α), динамический модуль упругости (E), удельное электросопротивление (ρ), параметр кристаллической решетки (c) (табл. 1). Погрешность измерения размеров составляет $\pm 2 \cdot 10^{-5} \text{ м}$, относительная систематическая погрешность — $\alpha \pm 10\%$, $\rho \pm 1\%$, $E \pm 3\%$. Тепловое расширение определяли на кварцевом dilatометре с индикатором часового типа, модуль упругости — на основе определения резонансных частот колебаний образца при возбуждении в нем упругих волн продольной поляризации. Рентгеноструктурные исследования проводили на дистанционном рентгеновском дифрактометре ДАРД. Длина волны рентгеновского излучения соответствовала длине волны серии K_α -меди.

Образцы в виде пластин размером $2 \times 5 \times 40 \text{ мм}$ облучали в герметичных ампулах в ячейке бокового экрана реактора БОР-60 при температуре 360—400 °С, флюенсе нейтронов $(0,2\text{—}3,6) \cdot 10^{26} \text{ м}^{-2}$, плотности потока нейтронов $(4\text{—}6) \cdot 10^{18} \text{ с}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$ ($E > 0,18 \text{ МэВ}$).

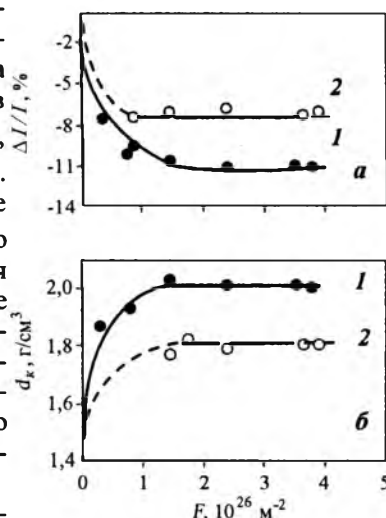
Т а б л и ц а 1. Свойства стеклоглуглерода

Параметр	СУ-1300	СУ-2000
$t, ^\circ\text{C}$	1300	2000
$d_k, \text{г/см}^3$	1,48	1,52
$\alpha, 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	2,4	2,6
$\rho, 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{м}$	47	42
$E, \text{ГПа}$	29	30
$c_{002}, \text{нм}$	0,818	—

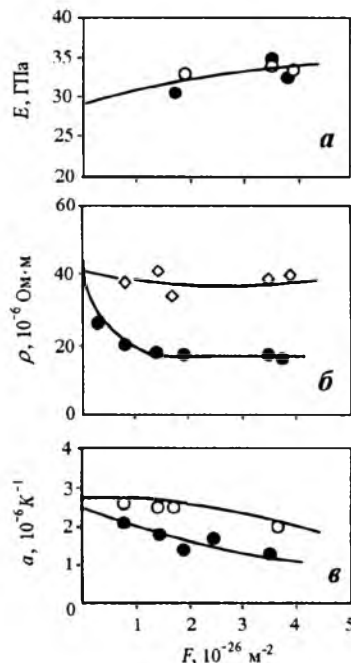
Результаты и их обсуждение. Высокая радиационная усадка — характерная особенность поведения стеклоглуглерода под облучением (рис. 2). Линейная усадка образцов СУ-2000 и СУ-1300 при флюенсе нейтронов $(1-4)10^{26} \text{ м}^{-2}$ стабилизируется на уровне 7,5 и 11%, объемная плотность — 1,8 и 2,1 г/см^3 соответственно. Динамический модуль упругости обоих образцов после облучения до флюенса нейтронов $3,6 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-2}$ немного увеличивается, по-видимому, вследствие повышения плотности (рис. 3, а). Удельное электросопротивление образцов СУ-1300 после облучения уменьшилось примерно в 3 раза, образцов СУ-2000 сохранилось на исходном уровне (рис. 3, б). Коэффициент теплового расширения образцов СУ-1300 в интервале от -196 до 20°C после облучения уменьшился на 40%, СУ-2000 — на 20% (рис. 3, в).

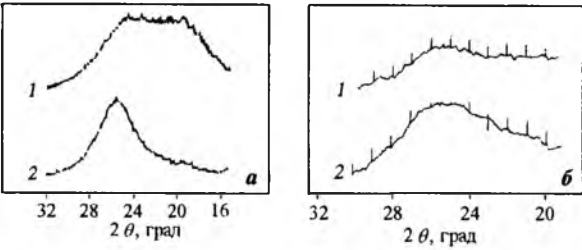
Рентгеновские исследования необлученного и облученного до флюенса нейтронов $1,4 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-2}$ образцов показали отсутствие дальнего порядка в структуре (рентгеновскую аморфизацию), поэтому анализ результатов исследований можно проводить только с точки зрения сравнительного анализа аморфного гало. На рис. 4, а представлены экспериментальные спектры образца СУ-1300 до и после облучения с учетом поправок на внутренний эталон, но без учета выделенного при расчете фона. Сравнительный анализ можно проводить исходя из представления аморфного гало как совокупности отражений от преобладающих межплоскостных расстояний. Как видно из рис. 4, а, в результате облучения произошло изменение структуры в сторону упорядочения. Расчет проводили методом аппроксимации. В качестве аппроксимирующей функции использовали дублет двух псевдофункций Фойгта, каждая из которых, в свою очередь, обладала $K_{\alpha_1}-K_{\alpha_2}$ -дублетностью. В табл. 2 приведены характеристики кривых аппроксимирующих профилей: $2\theta_{K_{\alpha_1}}$ — положение центра тяжести; $S_{K_{\alpha_1}}$ — интегральная ширина K_{α_1} -синглета; $I_{\text{инт}}$ — интегральная интенсивность $K_{\alpha_1}-K_{\alpha_2}$ -дублета; d — среднее межплоскостное расстояние.

Р и с. 3. Зависимость от флюенса нейтронов динамического модуля упругости (а), удельного электросопротивления (б), коэффициента теплового расширения в интервале от -196 до 20°C (в) образцов СУ-1300 (●), СУ-2000 (○) после облучения при $360-400^\circ\text{C}$



Р и с. 2. Зависимость от флюенса нейтронов относительного изменения длины (а), объемной плотности (б) образцов СУ-1300 (1), СУ-2000 (2) после облучения при $360-400^\circ\text{C}$





Р и с. 4. Форма аморфного гало образцов СУ-1300 (а), СУ-2000 (б) до облучения (1), после облучения при 360—400 °С до флюенса нейтронов $1,4 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-2}$ (2)

Т а б л и ц а 2. Характеристика кривых аппроксимирующих профилей

Параметр	Образец			
	необлученный		облученный	
	Составляющая			
	1	2	1	2
$2\theta_{K_{\alpha 1}}$, град	20,32	24,81	20,99	25,77
$I_{\text{инт}}$, имп·град/с	623	339	139	475
$S_{K_{\alpha 1}}$, град	11,24	7,26	7,40	4,69
d , нм	0,4366	0,3585	0,4228	0,3454

Так как аморфное гало каждого из образцов представляет дублет, то среднее межплоскостное расстояние, соответствующее дифракционной картине всего образца, можно записать как

$$d_{\text{ср}} = \frac{I_{\text{инт}_1} d_1 + I_{\text{инт}_2} d_2}{I_{\text{инт}_1} + I_{\text{инт}_2}},$$

где 1, 2 — номера составляющих.

Расчет по этой формуле привел к следующим результатам: среднее межплоскостное расстояние, соответствующее дифракционной картине необлученного образца $d_{\text{ср}}$, равно 0,4091 нм, облученного — 0,3629 нм. Таким образом, в результате облучения произошло уменьшение на 11%. Аналогичные данные были получены ранее при исследовании радиационной стойкости пористого углеродного материала, который изготовлен по технологии, сходной с технологией получения стеклоуглерода [4].

По сравнению с образцом СУ-1300 гало на дифрактограммах облученного и необлученного образцов СУ-2000 размыто в сторону малых углов и не поддается обработке. Изменение профиля гало после облучения качественно свидетельствует об изменении структуры в сторону упорядочения (рис. 4, б). Различие в поведении под облучением образцов СУ-1300 и СУ-2000 вызвано, по-видимому, различным количественным соотношением в них тригональных (sp^2) и нетригональных углерод-углеродных связей (sp^1 , sp^3) [1].

Наличие жестких перекрещивающихся связей между чрезвычайно малыми участками графитоподобных слоев создает в стеклоуглероде высокий уровень внутренних напряжений. Нейтронное облучение, вызывающее цепочки смещения атомов, приводит к разрыву поперечных связей, создает возможность разворота графитоподобных слоев и тем самым снижает уровень напряжения в материале.

Рентгеноструктурный анализ образцов СУ-1300 показал уменьшение межплоскостного расстояния в гексагональных слоях в результате облучения на 11%. Известно, что расстояние между атомами в слое при облучении изменяется незначительно [4], поэтому изменение рентгеновской плотности определяется в основном уплотнением пачек графитоподобных слоев. В настоящей работе установлено, что объемная плотность образцов СУ-1300 при облучении увеличилась на 33%. Следовательно, 2/3 объ-

емного сжатия (~22%) произошло за счет уменьшения межкристаллитной пористости, по-видимому, путем спрямления пачек графитоподобных слоев.

Заключение. Подтвержден эффект значительного радиационного сжатия образцов стеклоуглерода СУ-1300, СУ-2000, стабильно сохраняющегося при облучении до флюенса нейтронов $3,6 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-2}$ при 360—400 °С. Показано, что радиационная усадка вызвана уплотнением пачек графитоподобных слоев и уменьшением молекулярной пористости. Установлено, что повышение температуры получения стеклоуглерода с 1300 до 2000 °С приводит к уменьшению графитируемости материала и соответственно усадки под действием облучения. Стеклоуглерод СУ-2000 можно рассматривать в качестве материала конвективных труб графитового расплавно-солевого реактора.

Наличие гомогенной, квазиаморфной структуры, молекулярной пористости дает основание предположить, что достигнутое состояние материала при нейтронном облучении может существовать неопределенно долго. Необходимы дальнейшие исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фялков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М., Аспект-пресс, 1997. 718 с.
2. Белоусов И.Г. Высокотемпературный расплавно-солевой реактор в системе ядерного обеспечения технологических процессов. — В сб.: Атомно-водородная энергетика и технология, 1984, вып. 6, с. 128—185.
3. Виргильев Ю.С., Асатуров С.А., Куроленткин Е.И., Макаренченко В.Г. Изменение структуры стеклоуглерода при радиационном воздействии. — Химия твердого топлива, 1992, № 3, с. 106—112.
4. Воробьев С.А., Лебедев И.Г. Рентгеноструктурный анализ углеграфитовых материалов после реакторного облучения. — Труды ГНЦ РФ—НИИАР, Димитровград, 1998, вып. 4, с. 66—80.

Поступила в Редакцию 18.01.02

УДК 621.039.332

ДЕЗАКТИВАЦИЯ ВОД, СОДЕРЖАЩИХ ТРИТИЙ, РЕКТИФИКАЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ

Егоров А.И., Тюнис В.М.

(Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова)

Тритий образуется в ядерных реакторах при тройном делении урана и плутония и взаимодействии нейтронов с ядрами дейтерия, лития и бора. В виде изотопной примеси он всегда присутствует в реакторных водах и технологических растворах от переработки ядерного топлива. Больше всего трития до 30 Ки/л содержит замедлитель и теплоноситель тяжеловодных реакторов [1], в воде легководных реакторов его содержание заметно ниже — 10^{-3} — 10^{-4} Ки/л, что тем не менее существенно выше нормы, которая установлена для вод, сбрасываемых в окружающую среду [2]. Из-за утечек вокруг АЭС и радиохимических заводов обычно образуются пятна тритиевой активности [3].

Естественная генерация трития в природе делает его постоянным компонентом биоты, и все живые организмы адаптированы к действию малой дозы низкоэнергетического излучения трития. Хранение тритиевых вод до распада в подходящих геологических формациях, разбавление и рассеяние в гидросфере Земли могли бы остаться основным способом детритизации вод на долгие годы. Однако с вводом в действие НРБ-99 резко с $2 \cdot 10^{-6}$ Ки/л до $2 \cdot 10^{-7}$ Ки/л понижено предельное содержание трития в водах, поступающих в окружающую среду. При дальнейшем ужесточении норм атомные предприятия будут вынуждены перейти от рассеяния трития к его выделению и