

УДК 548.4:539.12.04

ИЗМЕНЕНИЕ МИКРОТВЕРДОСТИ И СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК РЕАКТОРНЫХ УГЛЕГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОСЛЕ ОБЛУЧЕНИЯ МАЛОЙ ДОЗОЙ НЕЙТРОНОВ

Ханбеков Р.Г., Халиков У. (ИЯФ АН РУз)

К настоящему времени накоплен большой экспериментальный материал о взаимодействии излучения с веществом. Теория удовлетворительно описывает многие экспериментальные результаты. Это, в свою очередь, привело к созданию и использованию радиационной технологии. В радиационной физике большой интерес представляют явления, общие для многих твердых тел, несмотря на различия их физико-химической природы. Именно к таким эффектам относится воздействие малой дозы облучения. Это явление было обнаружено в полупроводниках, диэлектриках, сверхпроводниках и неупорядоченных материалах. С достаточной степенью общности можно выделить несколько концепций процессов залечивания $\neq$ деструкции, которые могут протекать с разной эффективностью при образовании и аннигиляции радиационных дефектов.

Прочность как характеристика структуры является одним из основных свойств, определяющих перспективность использования материалов в определенных областях техники. В этой связи измерение микротвердости, которая отражает прочностные свойства материала ($\sigma \sim H_\mu$) на уровне связей атомарной структуры внутри кристаллических зерен или между ними, является порой незаменимым при определении более «тонких» эффектов изменения свойств, тогда как пределы прочности не чувствительны к изменениям. Поэтому в работе измеренная микротвердость служила характеристикой прочности материала на микроуровне. Изменения структурных свойств на микроуровне также определяли рентгеновским дифракционным методом.

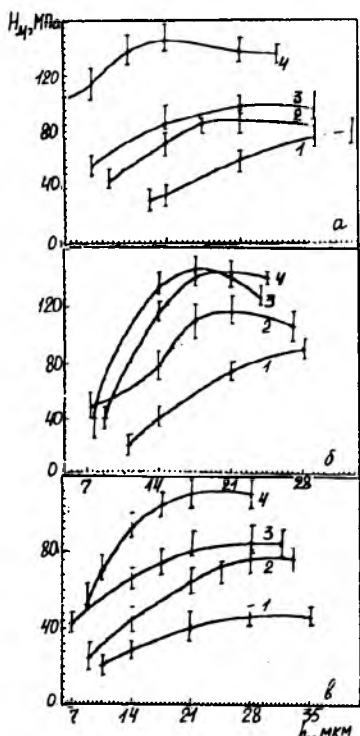
До недавнего времени считалось, что реакторные углеграфитовые материалы в области малой дозы облучения (для нейтронов менее 10^{19} см^{-2}) не проявляют каких-либо значительных изменений физико-механических свойств. Тем не менее исследования методами электронной микроскопии пирографита, облученного малой дозой α -частиц, электронов и γ -квантов, показали отсутствие появления радиационных дефектов, а рентгеноструктурный анализ облученного пирографита обнаружил изменения параметров c и L_c , что указывало на эффект улучшения структуры [1]. Однако увеличение микротвердости после облучения более чем в 2 раза противоречило эффекту улучшения структуры, так как с ростом степени графитации микротвердость пирографита снижается. В работе [2] изучен эффект улучшения структуры пирографита после облучения малой дозы методом аннигиляции позитронов на электронах. В этой работе обнаружили асимметрию спектров углового распределения фотонов аннигиляции после облучения пирографита электронами и γ -квантами, причем с увеличением дозы облучения асимметрия исчезала. Обнаруженный эффект объяснялся тем, что в начальный момент облучения изначально существующие одиночные дефекты как бы «сдуваются» и аннигилируют на дефектах структуры. Вновь же образованные радиационные межузельные атомы располагаются между базисными плоскостями в определенных стабильных позициях и образуют дополнительные связи с атомами решетки графита. Это, по-видимому, предрасполагает превращение sp^2 -конфигурации в sp^3 -конфигурацию в объеме между базисными плоскостями. В результате образуются области, где наблюдается «стягивание» базисных плоскостей и соответственно увеличение степени сцепления между ними. Этот эффект проявляется в повышении микротвердости. Таким образом, в процессе облучения происходит образование и увеличение числа радиационных межузельных атомов, их насыщение и равномерное распределение по объему, что соответственно отражается в появлении экстремумов на кривых зависимости измеряемых параметров материала от дозы облучения.

В работе [3] рассматривается модель фазового превращения графита, где излагается процесс делокализации π -электронов в графитовых шестиугольных кольцах, увеличивающий термодинамическую устойчивость структуры графита при комнатной температуре и атмосферном давлении. В этой работе показано, что делокализация уменьшается под высоким давлением и температурой при переходе графита в алмаз. Процессы фазового превращения в углеграфитовых материалах ускоряются также введением катализаторов. Введенные катализаторы также изменяют конфигурационное расположение атомов и, участвуя как донорный или акцепторный элемент, влияют на распределение электронов. Учитывая каталитическое влияние примесей, а также изменение структуры графита при малой дозе облучения [1, 2], целесообразно проверить возможность изменения механических и структурных характеристик графита с примесями путем радиационного воздействия.

Для экспериментов был взят рекристаллизованный реакторный графит с массовой долей бора, титана и кремния до 7—10%, что соответствует пределу их растворимости. Отметим также, что использована естественная смесь изотопов бора, т.е. ^{10}B (18,2%), ^{11}B (71,8%). Присутствие в графите ^{10}B способствует дополнительным радиационным повреждениям за счет (n, α) -реакции, сечение которой составляет 3000 б. Микротвердость измеряли с применением алмазного наконечника. Микротвердость поверхностных слоев образца вычисляли по формуле $H = 1854p/d^2$, где p — нагрузка на индентор, г; d — диаметр отпечатка индентора, мкм. Глубину измеряемого слоя от поверхности образца варьировали путем изменения нагрузки на индентор микротвердомера в интервале от 10 до 200 г при фиксированном времени выдержки под нагрузкой (20 с). Глубину проникновения индентора в образец при использовании алмазной пирамиды оценивали по формуле $h = d/7$. Материал облучали реакторными нейтронами до флюенса 10^{16} , 10^{17} , 10^{18} см^{-2} при 50°C .

Из анализа рис. 1, а видно, что с ростом глубины проникновения индентора в материал микротвердость необлученного графита с примесью бора увеличивается от 30 до 80 МПа, достигая максимума на глубине ~ 30 мкм. Отметим, что в работе [1] микротвердость в пределах погрешности измерений не зависела от глубины проникновения индентора в необлученный пирографит и составляла ~ 80 МПа. С ростом флюенса нейтронов характер кривой $H_\mu(h)$ меняется, появляется максимум на глубине ~ 14—20 мкм. При этом при флюенсе 10^{16} см^{-2} наблюдается увеличение микротвердости, которая при 10^{17} см^{-2} достигает максимума ~ 160 МПа. Дальнейшее повышение флюенса до 10^{18} см^{-2} приводит к снижению максимальной микротвердости до значений, полученных при флюенсе 10^{16} см^{-2} .

Подобные зависимости наблюдаются и в случае облучения нейтронами графита с примесью титана, но микротвердость оказывается более низкой (~ 60 МПа до облучения и максимум ~ 120 МПа при флюенсе 10^{17} см^{-2}). Облучение образцов графита с примесью кремния также привело к изменению микротвердости в пределах от 40 МПа (исходных) до 100 МПа (облученных), но определенную закономерность от флюенса нейтронов обнаружить не удалось.



Р и с. 1. Изменение микротвердости рекристаллизованного графита с примесью бора (а), МПГ-6 (б), АРВ (в) при облучении до флюенса нейтронов 10^{18} (2), 10^{16} (3), 10^{17} см^{-2} (4), 1 — исходное состояние

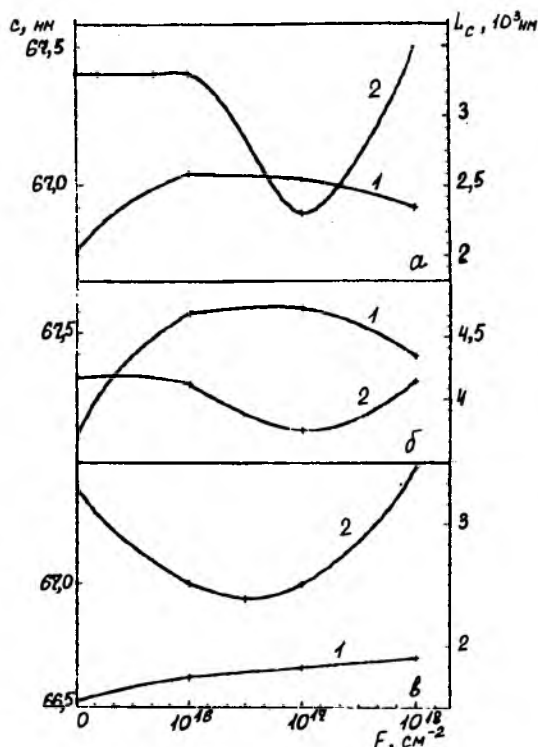
Облучению нейтронами до малого флюенса подвергали также реакторный графит МПГ-6, АРВ и ГСП. Эти материалы различаются технологией получения и соответственно структурными характеристиками. АРВ и МПГ-6 — углеграфитовые материалы с высокой дисперсностью частиц, ГСП имеет матрицу из графита АРВ, связующим является полученный осаждением из газовой фазы аморфный пироуглерод, составляющий 50%. В результате ГСП является более аморфным, МПГ-6 и АРВ — более графитизированным. По результатам облучения нейтронами графита МПГ-6 (рис. 1, б) видно, что и в этом случае наблюдается пик микротвердости ~ 160 МПа при флюенсе 10^{16} см $^{-2}$. В интервале же флюенса нейтронов от 10^{17} до 10^{18} см $^{-2}$ пиковая микротвердость снижается до 120 МПа. Подобная закономерность изменения микротвердости от флюенса наблюдается и для графита АРВ (рис. 1, в). В случае графита ГСП выявить закономерности изменения микротвердости не удалось. Отметим лишь, что интервал изменения микротвердости при разном флюенсе составил 40—160 МПа.

В результате исследований установлено увеличение микротвердости при облучении до флюенса нейтронов 10^{17} см $^{-2}$ с последующим снижением при 10^{18} см $^{-2}$, а из работы [4] известно, что при флюенсе до 10^{20} см $^{-2}$ наблюдается рост прочности и микротвердости. Следовательно, зависимость микротвердости от флюенса нейтронов имеет несколько максимумов, т.е. в начальных стадиях облучения и при облучении большой дозой, когда наблюдается интенсивное образование радиационных дефектов типа дислокационных петель.

Таким образом, немонотонность изменения микротвердости от флюенса и глубины проникновения индентора наблюдается у графита с добавками бора и титана, АРВ, МПГ-6, для графита с добавлением кремния, ГСП/АРВ такая закономерность не установлена. Это, возможно, связано со степенью аморфности материалов, затрудняющей процессы упорядочения радиационных дефектов.

Из рис. 2, а видно, что с ростом флюенса наблюдается увеличение параметра L_c — степени кристалличности рекристаллизованного графита с примесью бора — до 3000 нм и последующее уменьшение до исходного значения при флюенсе 10^{18} см $^{-2}$. Отметим, что в графите [4] при флюенсе больше 10^{19} см $^{-2}$ начинается процесс деградации структуры, т.е. увеличивается параметр решетки s и уменьшается параметр L_c за счет образования радиационных дефектов типа дислокационных петель. Таким образом, в рекристаллизованном графите с примесью бора так же, как и в пирографите [1], наблюдается эффект улучшения структуры, причем в первом этот эффект более значителен.

Подобная закономерность в изменении структурных параметров наблюдается и у рекристаллизованного графита с примесью титана. Из рис. 2, б видно, что и в этом случае параметр L_c имеет максимальное значение 3000 нм при флюенсе 10^{17} см $^{-2}$ и минимальный параметр s ,



Р и с. 2. Изменения параметров структуры L_c (1), s (2) рекристаллизованного графита с примесью 10% бора (а), титана (б) и МПГ-6 (в) после нейтронного облучения

равный 67 нм. Немонотонность изменения структурных параметров от флюенса нейтронов в графите с кремнием проявляется менее значительно, чем в случае графита с титаном и бором. Эффект упорядочения дефектной структуры проявляется и у графита МПГ-6 (см. рис. 2, в) и АРВ, что не было обнаружено у ГСП/АРВ, по-видимому, из-за высокого содержания пироуглеродной аморфной связки.

Обобщая данные работ [1, 2] и представленные результаты, по-видимому, можно выделить несколько факторов воздействия облучения нейтронами на углеродные материалы, во-первых, нелокальные электронно-стимулированные процессы, например радиационную «встряску», во-вторых, перераспределение одного и того же компонента по различным позициям в кристаллической решетке, что приводит к неодинаковому вкладу в измеряемые характеристики из-за различия связей в позициях, в-третьих, смещение и искажение уровней Ферми за счет образования радиационных дефектов.

В работах [5, 6] предложен обобщенный подход к рассматриваемой проблеме и выявлено условие появления характерного временного параметра. Сложное кинетическое поведение системы возникает в случае одновременного протекания трех разных процессов: быстрых, обычных и медленных. Сочетание любых двух этих процессов создает предпосылки появления экстремума на характеристических кривых. Аналогичные эффекты могут реализоваться и при сочетании всех трех процессов, причем в случае усложнения системы реализуются радиационные процессы, происходящие с различной степенью в монокристаллической или аморфной фазе. Ситуация усложняется со степенью вклада каждого радиационного сценария в состояние всей системы. Из этого следует, что в сложных системах возможно отсутствие эффекта малой дозы, но возможно и проявление такого эффекта при изменении условий облучения и структурного состояния исходного материала.

Приведенные экспериментальные данные о влиянии малого флюенса нейтронов на характеристики графита должны способствовать разработке теории каждого отдельного эффекта и построению базовых моделей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ханбеков Р.Г., Дуйсенов Э.Х., Холбеков Ф.Э. Влияние малых доз облучения на структуру и свойства пирографита: Препринт Р-1-594, ИЯФ АН РУз, 1993. 12 с.
2. Ханбеков Р.Г., Ли Ф., Тишин С.А. Электронно-позитронная аннигиляция в облученных углеграфитовых материалах. Тезисы докл. Всес. сем. «Позитронная аннигиляция в твердых телах». Обнинск, 10—12 сентября 1991 г., с. 14.
3. Kertesz M., Hoffman R. — J. Solid State Chemist., 1984, v. 54, № 3, p. 313—319.
4. Гончаров В.В., Бурдаков Н.С., Виргильев Ю.С. и др. Действие облучения на графит ядерных реакторов. М.: Атомиздат, 1978, с. 271.
5. Юнусов М.С., Оксенгендлер Б.Л., Ахмадалиев А. и др. Эффект малых доз в полупроводниках: Препринт Р-9-581, ИЯФ АН РУз, 1992. 15 с.
6. Жаботинский А.М. Концентрационные колебания. М.: Наука, 1974. 178 с.

Поступила в Редакцию 3.03.97

УДК 621.039.532.21

ВЛИЯНИЕ МАЛОЙ ДОЗЫ ОБЛУЧЕНИЯ РАЗЛИЧНЫМИ ВИДАМИ ЧАСТИЦ НА ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ УГЛЕГРАФИТОВЫХ РЕАКТОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ханбеков Р.Г., Халиков У. (ИЯФ АН РУз)

Специфические свойства обусловили широкое применение в ядерной технике графита и стимулировали создание технологии для получения новых материалов на его основе.

Исследования механизмов радиационных явлений приводят к значительным успехам в практическом применении радиационного материаловедения. Так, эффект малой дозы [1], проявляющийся в виде немонотонных зависимостей различных мак-