

ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ
им. Г.И. Будкера СО РАН

К.В. Губин, Е.И. Жмуриков, П.В. Логачев,
В.Б.Фенелонов, С.В. Цыбуля

О СТАБИЛЬНОСТИ И ПРОЧНОСТИ
КОНВЕРТОРА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ
НЕЙТРОННОЙ МИШЕНИ
НА ОСНОВЕ ИЗОТОПА УГЛЕРОДА ^{13}C

ИЯФ 2005-1

Новосибирск
2005

О стабильности и прочности конвертора высокотемпературной нейтронной мишени на основе изотопа углерода ^{13}C

К.В. Губин*, Е.И. Жмуриков*, П.В. Логачев*,
В.Б.Фенелонов**, С.В. Цыбуля**

* Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера

**Институт катализа СО РАН им. Г.К.Борескова
630090, Новосибирск, СО РАН

Аннотация

Основным узлом интенсивного источника высокоэнергетических нейтронов на основе протонного ускорителя является нейтронная мишень, в конверторе которой под воздействием мощного протонного пучка вырабатываются нейтроны. Наиболее перспективным материалом для такого конвертора является углерод. Исследовался материал на основе его изотопа ^{13}C .

Проведены исследования образцов графита МПГ-6 (контрольные) и композита на основе ^{13}C как исходных, так и на различных этапах их облучения мощным электронным пучком. В качестве методов исследования использовались: рентгенофазный анализ, ртутная и абсорбционная порометрия, электронная просвечивающая микроскопия.

Из сравнения полученных данных сделан вывод, что мелкодисперсный графит на основе изотопа ^{13}C по структуре и свойствам существенно отличается от графита МПГ-6. В то же время облучение электронным пучком не приводит к каким либо заметным изменениям свойств углерод-углеродного композита на основе изотопа ^{13}C , что позволяет прогнозировать его стабильное поведение в качестве материала конвертора. Для прогноза механической прочности такого материала требуются дополнительные исследования.

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

1. Введение

В настоящее время в ИЯФ СО РАН ведется исследовательская работа по созданию интенсивного источника высокоэнергетических нейтронов на основе протонного ускорителя в рамках проекта МНТЦ №2257 [1,2]. Основным узлом такого источника является нейтронная мишень, в конверторе которой под воздействием мощного протонного пучка вырабатываются нейтроны. При работе мишень должна принимать из пучка и рассеивать в непрерывном режиме до 150 – 300 кВт в пятне размером около 1 см². Материалы, из которых может быть изготовлен конвертор, по ряду причин, ограничены узким набором легких элементов – Li, Be, B, изотопы углерода.

Предложена схема, при которой нейтронная мишень представляет собой конвертор, набранный из пластин углеродного композита на основе ¹³C, закрепленных на вращающемся металлическом диске и охлаждаемый собственным тепловым излучением. Для эффективного охлаждения конвертор должен работать при температуре 1700 – 2000°С с градиентом температуры до 100° С/мм. Наиболее перспективными материалами для таких жестких условий являются углеродные композиты.

При энергии протонов пучка до 50 МэВ (1-я очередь ускорительного комплекса) изотоп ¹³C дает выход нейтронов в 3 – 10 раз больший, чем изотоп ¹²C, поэтому в качестве основного материала рассматривается специально изготовленный материал с повышенным содержанием изотопа ¹³C. Изучение свойств этого материала, а также прогноз его прочности и стабильности имеет большое значение.

2. Основные представления о прочности графитовых композитов

Графит обладает уникальными механическими свойствами, особенно при высоких температурах. С одной стороны, он характеризуется сравнительно низкой твердостью и высокой хрупкостью, хорошо обрабатывается режущим инструментом и хорошо притирается. С другой стороны, его прочность позволяет использовать его в элементах конструкций, которые подвержены значительным нагрузкам. При высоких температурах, когда прочность металлов и их сплавов, окислов, силицидов,

боридов и т.д. резко снижается, преимущества в прочностных свойствах графита выявляются очень отчетливо. Его прочностные характеристики с возрастанием температуры до $\sim 2500^\circ\text{C}$ повышаются [3].

Пределы прочности при растяжении, сжатии и изгибе для конкретного материала являются взаимосвязанными величинами и зависят от исходного сырья, технологии получения и связанной с этим анизотропией. По данным [3, стр.44] для 17 сортов зарубежного графита плотностью от 1.68 до 1.98 г/см^3 предел прочности на сжатие образцов, вырезанных параллельно и перпендикулярно оси прессования, составляет $325 - 680 \text{ кГ/см}^2$. При растяжении разброс увеличивается, достигая интервала $40 - 250 \text{ кГ/см}^2$ для параллельной ориентации зерен. При этом отношение пределов прочности на разрыв σ_p , изгиб $\sigma_{изг}$ и сжатие $\sigma_{сж}$ может быть выражено соотношением $\sigma_p/\sigma_{изг} \sim 0.5$ и отношение $\sigma_{сж}/\sigma_{изг} \sim 2$ (точнее, от 1.6 до 2.9).

Большое влияние на величину предела прочности оказывает плотность (пористость) графита. Согласно опять таки данным [3, стр.44] по результатам статистической обработки существует корреляционная зависимость вида

$$\sigma \sim C\gamma - C_0 \quad (1)$$

для таких величин, как предел прочности на сжатие, разрыв и изгиб, а также напряжение среза и модуль Юнга. Здесь γ есть величина плотности материала в г/см^3 , а C и C_0 некоторые константы.

Простой критерий работоспособности углеродных материалов был предложен Виргильевым Ю.С. с сотрудниками в ряде публикаций [4-9]. В качестве критерия работоспособности был предложен комплексный показатель, представляющий отношение пределов прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ и изгибе $\sigma_{изг}$.

$$Y = \sigma_{сж} / \sigma_{изг} \quad (2)$$

Его выбор основан на том, что прочностные и деформационные характеристики графита, обладающего развитой системой пор и трещин, являющихся концентраторами напряжений, при различном приложении нагрузки (растяжении, изгибе, сжатии) сильно различаются. В то же время отношение между прочностью при растяжении, изгибе и сжатии при комнатной температуре для графитов данного класса постоянно. Рост значения этого показателя относительно средней величины значения свидетельствует о накоплении редко расположенных по объему материала крупных неоднородностей и микротрещин технологического или радиационного происхождения. Являясь концентраторами напряжения, они снижают главным образом изгибную прочность. Так, измерения последней у образцов графита МПГ-6 с надрезом и без него дали значения Y равное 5.7 и 1,9 соответственно. Существенно также то, что в области вторичного радиационного распухания происходит интенсивный рост показателя Y , что свидетельствует о начале радиационной дегградации графита.

Различия в прочности можно объяснить различиями в структурных характеристиках, к которым относятся размеры кристаллитов и элементарной ячейки, а также степень ее совершенства, величина и объем микропористости, текстурированность, а также анизотропия свойств материала. При рассмотрении связи трех структурных характеристик: размеров кристаллитов по осям a и c (L_a и L_c) и межслоевого расстояния d_{002} с пределом прочности на сжатие, в ранней работе Виргильева Ю.С. [8] получена эмпирическая зависимость вида

$$\sigma_{сж} = \text{const} / L_a , \quad (3)$$

которая характерна для материалов, не прошедших графитизацию.

На рис. 1 приведены данные работы [8], связывающие предел прочности на сжатие с кристаллографическими параметрами различных углеродных композитов.

Температурная зависимость предела прочности показывает (рис. 2), что при повышении температуры до 2400 – 2500°C величина прочности возрастает, а затем резко падает. Различные исследователи выдвигают свои гипотезы, объясняющие такое anomальное поведение графита при повышении температуры.

Согласно [9, стр.118] механические характеристики графита, определенные при сжатии, не являются в достаточной мере показательными, т.к. они в этом случае в большей степени зависят от условий испытания, чем таковые при растяжении или изгибе.

Диаграмма напряжение – деформация при растяжении имеет определенную аналогию с диаграммой, полученной при сжатии. Анизотропия механических свойств при растяжении выражена ярче, чем при сжатии. В направлении, параллельном ориентации, модуль упругости и предел прочности имеют максимальное, а общая деформация – минимальное значение.

При возрастании температуры увеличивается и пластичность материала. Так, если деформация при 20°C составляет 0,3%, то при температуре 2800°C она доходит до 10% и выше.

Возрастание предела прочности с температурой согласно [3, стр.47] может быть связано с проявлением ресурса пластичности графита, в связи с чем снижается влияние внутренних напряжений, возникающих в местах структурных неоднородностей, в том числе в порах.

Характер зависимости (рис. 2) может быть прояснен на примере сдвиговых явлений в кристаллитах. Чем более совершенная структура будет в кристаллитах, тем легче произвести сдвиг. И наоборот, всякие воздействия, способствующие образованию несовершенства структуры (температура, нейтронное облучение и т.д.) будут повышать прочностные свойства графита. Повышение температуры увеличивает амплитуду тепловых колебаний атомов в направлении, перпендикулярном базисным плоскостям, что также препятствует относительному сдвигу плоскостей.

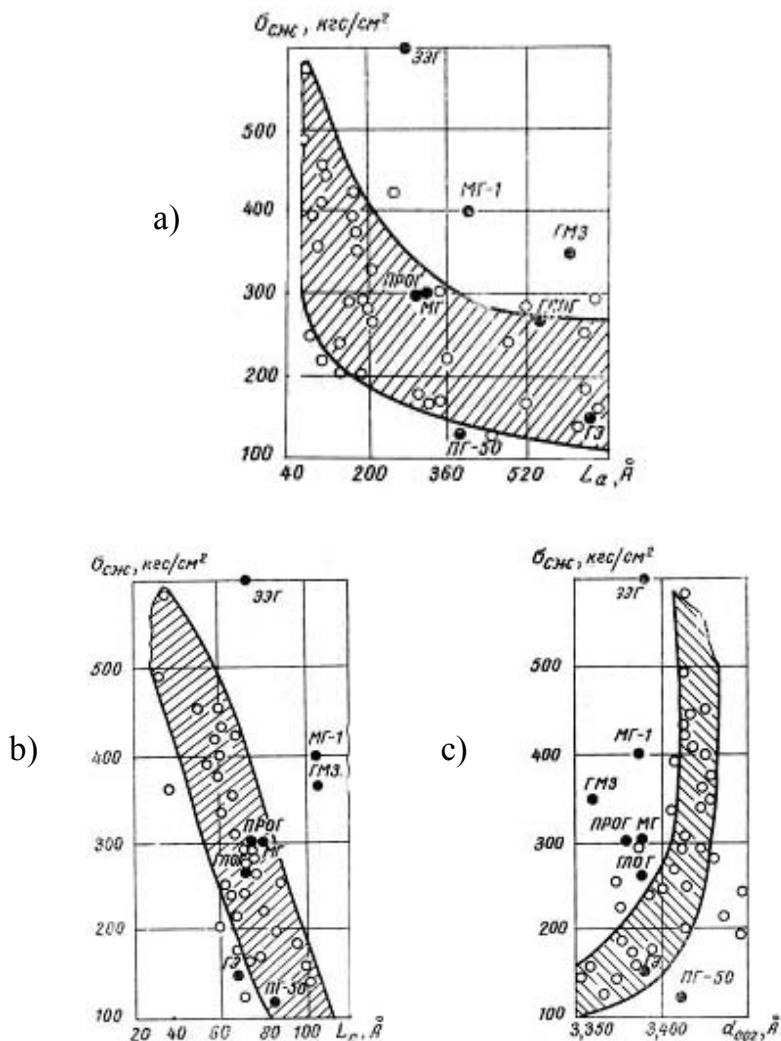


Рис. 1. Зависимость прочности графитовых материалов на сжатие от кристаллографических параметров по данным работы [6].

- а) связь предела прочности при сжатии ($\sigma_{сж}$) с размером кристаллитов (L_a):
 ○ – опытные материалы; ● – промышленные материалы;
- б) связь предела прочности при сжатии ($\sigma_{сж}$) с размером кристаллитов (L_c):
 ○ – опытные материалы; ● – промышленные материалы;
- с) связь предела прочности при сжатии ($\sigma_{сж}$) с межслоевым расстоянием (d_{002}):
 ○ – опытные материалы; ● – промышленные материалы.

Рост прочности с температурой может объясняться гипотетически [9] при рассмотрении заживления микротрещин, возникающих при деформации графита. Образование микротрещин при комнатной температуре под нагрузкой начинается внутри зерен. С повышением нагрузки количество их растет и они могут объединяться, что и приводит к разрушению.

При высоких температурах атомы углерода начинают диффундировать из областей с высокой энергией в область с более низкой энергией упругой деформации, которая возникает в микротрещине. Такая диффузия приводит либо к залечиванию микротрещин, либо к округлению их краев. Такое изменение конфигурации микротрещин снижает концентрацию напряжений и повышает предел прочности.

Так как на свойства графита влияет сырье и технология приготовления, то прочность в зависимости от температуры будут меняться по-разному (рис. 2). Поэтому использование только одного механизма для объяснения прочностных свойств не представляется возможным.

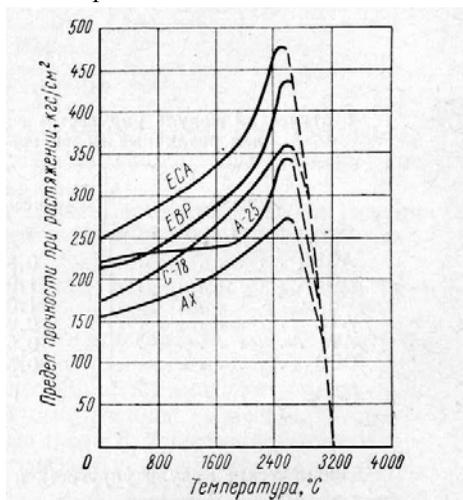


Рис. 2. Изменение предела прочности при растяжении с температурой для графитов различных марок [9].

Как предполагается в [8] прочность углеродных композитов в высшей степени определяется прочностью кристаллитов, однако может быть предложен и иной подход к проблеме прочности. Так, как указывалось ранее, существует совершенно однозначная связь предела прочности графитовых материалов с пористостью. Согласно [10, стр.87] характерной особенностью углеродных материалов, в том числе искусственных графитов, является наличие в них развитой системы пор. Зависимость предела прочности при изгибе от объема пор приведена в таблице 1.

Таблица 1

Объем пор	0,20	0,22	0,24	0,26	0,28	0,3
$\sigma_{изг}$, кГ/см ²	200	155	120	85	60	40

Аналогичная зависимость наблюдается и при растяжении, где предел прочности линейно зависит от плотности графита в интервале 1.56 – 1.84 г/см³ и изменяется от 200 до 360 кГ/см² .

При формировании твердого тела образующиеся пустоты могут быть изолированы друг от друга и не иметь связи с поверхностью, либо иметь выход на поверхность, но не связываться друг с другом. Под канальными или транспортными порами подразумеваются поры, имеющие связь между собой и с поверхностью твердого тела. Пористость может быть представлена в виде безразмерного параметра

$$\Pi = V_{пор}/V_{тв} , \tag{4}$$

где $V_{пор}$ – объем пор, см³; $V_{тв}$ – общий объем твердого тела, см³ .

Согласно логике фундаментальной монографии [11, гл.19-1] утверждается, что в случае пористых материалов существенные проблемы прогноза прочности и стабильности связаны с адекватным выбором морфологических и топологических моделей их реального строения. Но любая модель является в определенной степени идеализацией, а в случае геометрических моделей - упрощением, заменой зачастую весьма сложной реальной морфологии и топологии конкретного пористого материала на некоторый более простой образ, облегчающий математическое описание физического или физико-химического процесса. Однако некоторые ключевые, в том числе механические свойства исследуемого материала могут существенно зависеть или даже определяться его структурно-геометрическими особенностями, которые могут быть отброшены при выборе упрощенной модели. Поэтому структурно-геометрическая модель является важнейшей составляющей для понимания свойств и процессов в пористых материалах.

На рис. 3 показаны примеры некорректного моделирования пористой структуры при решении проблем прочности.

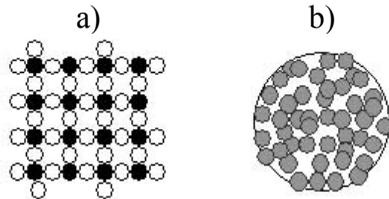


Рис. 3. а) двумерная проекция модели РЦМ строения пористого тела согласно [12], б) модель по Румпфу [13], пояснения см. в тексте.

Модель на рис. 3,а (и соответствующая теория) была предложена в 1964г. Ребиндером, Щукиным и Марголис (далее – модель РЦМ) и до сих пор используется во многих отечественных работах для оценки и регулирования прочности катализаторов, адсорбентов и других пористых материалов. Пористое тело в этой модели представляется в виде регулярной простой кубической упаковки монодисперсных шаров, где для варьирования пористости ϵ между узловыми шарами (выделены на рисунке черным цветом) вводятся цепочки из дополнительных шаров (выделены белым цветом). Механическая прочность принимается равной усилию, которое необходимо приложить к единице сечения в плоскости грани такого модельного куба для разрыва всех связей в этом сечении. Число этих связей равно числу «узловых шаров» и является функцией пористости, а прочность всех связей постулируется одинаковой. Задача сводится к определению прочности единичного контакта. Но такой подход противоречит общеизвестной истине: прочность реального пористого материала, пусть даже с такой идеализированной структурой, но с некоторым распределением прочности единичных контактов, должна определяться наименее прочными связями. Рассматриваемая модель это важнейшее обстоятельство полностью игнорирует, что перечеркивает ценность ее применения. Кроме того, в такой модели используются правдоподобные значения среднего размера частиц D (рассчитанные из измерений удельной поверхности) и пористости ϵ , но значения среднего размера пор d , рассчитанные из модели как незаполненные промежутки между дополнительными шарами, не соответствуют экспериментально измеряемым.

Из данной модели следует, что при прочих равных условиях прочность должна возрастать при снижении пористости, увеличении отношения размера контактного сечения к размеру глобулы и возрастании удельной прочности контактного сечения. Первым подобное уравнение получил, по-видимому, Г. Румпф в 1958г. [13] на основе упрощенного анализа монодисперсных случайных упаковок глобул. Опубликованное в 1962г. уравнение РЦМ качественно подобно, хотя и выведено для слишком искусственной модели типа показанной на рис. 3,б.

В литературе по пористой керамике, керметам, порошковой металлургии и т.д. предложен ряд других простейших эмпирических уравнений, которые также могут быть полезны на практике. Для малопористой керамики популярны уравнения типа

$$G = G_0 [1 - \epsilon]^m, \quad (5)$$

где G есть прочность, а $m \sim 2$ для тел с открытой пористостью (корпускулярные структуры), $m \sim 3$ для тел с закрытой пористостью (губчатые структуры), хотя для ряда консолидированных материалов $m \geq 3$ и достигает 10 и более. Не менее популярно уравнение Рускевича в форме:

$$G = G_0 \exp(-b\varepsilon), \quad (6)$$

где ε – доля пористости в объеме материала, равная $(d - d_k/d)$, при $d = 2.26 \text{ г/см}^3$ так называемой рентгеновской плотности материала и $d_k = 1.87 \text{ г/см}^3$ так называемой кажущейся плотности графита МПГ-7.

b – эмпирическая константа, значения которой могут изменяться в диапазоне $0.5 \div 10$.

Из вышесказанного вытекает логически так называемая статистическая теория прочности [14,15]. Эта теория рассматривает влияние микродефектов на прочность, полагая, что концентрация этих дефектов случайна, но в общем случае пропорциональна объему и поверхности образца. Наличие дефектов повышает риск разрушения, суммарная вероятность разрушения $F(\sigma)$ в единичном объеме под действием напряжения G определяется уравнением Вейбула [15]

$$F(G) = 1 - \exp [-(G/G_0)^m], \quad (8)$$

где G_0 и m – параметры распределения Вейбула, а $m > 1.0$. При этом m характеризует распределение дефектов в единице объема. (причем с ростом однородности значения m возрастают). Функция $F(G)$ может рассматриваться как эквивалент функции плотности распределения критических микротрещин Гриффитса в единице объема.

Для определения параметров Вейбула по результатам измерений механической прочности серии гранул функция $F(G)$ представляется как доля гранул, разрушившихся при напряжении G (т.е. имеющих удельную прочность G), далее используется выражение, полученное двойным логарифмированием

$$\ln \ln (1 - F(G)) = m (\ln G - \ln G_0). \quad (9)$$

Этот подход обеспечивает статистическую обработку экспериментальных результатов и анализ факторов, влияющих на параметры m и G_0 , то есть, в конечном итоге, исследование влияния технологии синтеза на однородность и прочность.

Вероятность критической дефектности в общем случае пропорциональна объему образца [14]. При сопоставлении образцов из одного и того же материала, но с разным объемом V_1 и V_2 характерные средние значения прочности G_1 и G_2 связаны соотношением

$$G_1/G_2 = [V_2/V_1]^m,$$

где m – тот же параметр Вейбула.

Для анализа текстуры как лабиринта пор широко используются решеточные модели, представляющие пористое тело как решетку узлов и связей [11, стр.195]. На рис. 4 приведены простейшие примеры регулярных двумерных (2D) решеток с разными значениями координационного числа Z .

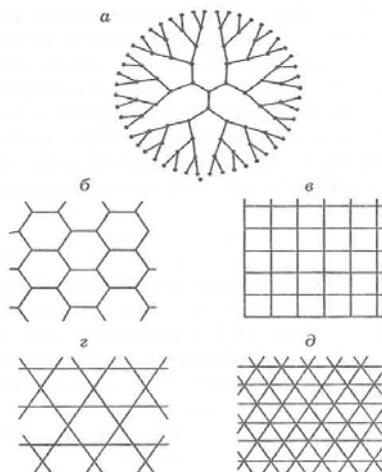


Рис. 4. Простейшие типы регулярных 2D решеток:

- а) решетка Бете с координационным числом $Z = 3$;
- б) гексагональная решетка с $Z = 3$; в) простая квадратная решетка $Z = 4$;
- г) звездчатая решетка с $Z = 4$;
- д) треугольная решетка с $Z = 6$; согласно [11, стр.195].

По аналогии строятся 3D решетки, а нерегулярные решетки обычно получаются путем рандомизации, т.е. случайного удаления части узлов и связей (такие решетки называются рандомизированными). При моделировании под узлами удобно подразумевать расширения - полости или частицы разных размеров и формы, а под связями – не имеющие объема «окна» между полостями или контактные сечения между частицами, тоже разного размера и формы. В этом случае весь объем пор сосредоточен в узлах, а связи определяют доступность узлов для различных молекул-шупов, прочность контактов между частицами и т.д.

Для моделирования прочности связи представляются как эластичные пружины, а решетка находится под воздействием растягивающих (или сжимающих) усилий (рис. 5). Рассматривается хрупкое разрушение, при котором поведение каждой пружины следует закону линейной эластичности вплоть до некоторой пороговой величины растяжения или натяжения, превышение этого порога приводит к необратимому разрушению данной связи. Разрушение всей решетки определяется условием спонтанного роста трещины по Гриффитсу в момент образования кластера из разорванных связей.

Каждый узел решетки характеризуется смещением вектора $U_i = (U_{ix}, U_{iy}, U_{iz})$ и связями с ближайшими узлами через пружины. Суммарная эластичная энергия решетки согласно [11] определяется уравнением, которое в данном случае имеет вид

$$E = (\alpha/2)\Sigma [(u_i - u_j) R_{ij}]^2 e_{ij} + (\beta/2)\Sigma [\delta\theta_{ijk}]^2 e_{ij} e_{ik} , \quad (10)$$

где α и β – силовые константы растяжения и изменения углов связей (эффект скручивания), R_{ij} – единичный вектор от узла i к узлу j , а e_{ij} – константа эластичности пружины (связи) между i и j , здесь (ijk) соответствует сумме всех триплетов, в которых пружины $j-i$ и $i-k$ формируют углы с вершиной при i . Первый член уравнения (10) представляет вклад сил растяжения, второй – сил скручивания (изменения углов). Далее вводятся решения для $\delta\theta_{ijk}$ и т.д.

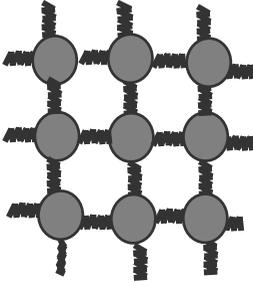


Рис. 5. Элемент простейшей механической модели пористого тела, для наглядности - в двумерном варианте с $Z = 4.0$.

Такая модель реалистично отражает качественное поведение многих корпускулярных пористых тел при растяжении (или сжатии). Беспорядок, как и ранее, вводится удалением части узлов и связей (т.е. рандомизацией), а также скореллированным или нескореллированным распределением констант эластичности (а) и критических порогов разрушения (в) индивидуальных связей. Например, сдвиг или растягивающее напряжение хрупкой пружины ограничиваются критической длиной $l_{кр}$, аналогично, пружина разрушается, если растяжение превышает порог $l_{кр}$. При сжатии каждая связь характеризуется критической силой скручивания. Распределение критических значений $l_{кр}$ задается в виде

$$q(l_{кр}) = (1 - \gamma) l_{кр}^{-\gamma} , \quad (11)$$

где $0 \leq \gamma \leq 1.0$. Это распределение становится узким при $\gamma \rightarrow 0$ и широким при $\gamma \rightarrow 1.0$. Далее проводится компьютерный численный эксперимент, моделирующий и рассчитывающий сдвиговые, растягивающие или сжимающие нагрузки с расчетом смещений U_i при минимизации эластичной энергии относительно U_i , т.е. при $\partial E / \partial U_i = 0$. В результате образуется набор из DN модельных линейных уравнений для смещений узлов в D -мерной решетке из N узлов, которые решаются численными методами (исключением неизвестных по Гауссу, путем итераций и т.д.). На каждом шаге расчета выделяются разрушенные связи. Трещина образуется при разрушении пружин, имитирующих наиболее “слабые” связи. Затем пересчитываются смещения узлов для новой конфигурации решетки из сохранившихся связей при той же нагрузке, снова удаляются перегруженные пружины и т.д. После установления равновесной конфигурации при заданном значении нагрузки

расчеты повторяются при больших нагрузках и т.д. Моделирование прекращается после спонтанно распространяющейся трещины и макроскопического разрушения решетки.

Из подобных расчетов следует, что тип разрушения решетки сильно зависит от ее структурной гетерогенности, распределения порогов прочности индивидуальных связей и распределения начальных напряжений, которые также могут быть заданы. При узком распределении индивидуальных порогов и $I_{кр}$ система, по сути, гомогенна, здесь микротрещины зарождаются из-за напряжений, усиливающихся у вершин (краев) трещин, а новые микротрещины образуются преимущественно у вершин уже существующих. Макроскопическая решетка разрушений в этом случае не очень сложна: распространяется, как правило, всего одна основная трещина и несколько микротрещин, в результате такие системы разрушаются очень резко. Хотя большинство «пружин» и сохраняется, разрушение проходит быстро и сопровождается разрывом системы на *два куска*.

В механических гетерогенных системах с множеством слабых и прочных связей микротрещины образуются одновременно во многих слабых местах. Здесь происходит развитие гораздо более сложной решетки разрушений.

Рассмотрим особенности поведения такой решетки. Пусть микротрещина инициирована в некоторой наиболее слабой области (домене), и может расти до момента пересечения с более прочным доменом. На границе с таким доменом рост трещины (и разрушение) прекращается, а при повышении нагрузки трещина может зародиться уже в совершенно другой относительно «слабой» области. Здесь рост новой трещины также продолжается только до пересечения с более прочным доменом и т.д. Поэтому с точки зрения большого масштаба зародышеобразование и рост трещин в сильно гетерогенной среде «чувствуют» гетерогенность сильнее, чем поле напряжений и, подобно перколяционному процессу, в хорошем приближении не зависят от этого поля. В результате процессы разрушения в макроскопически гомогенных и гетерогенных средах различны, т.к. в гомогенных средах преимущественно растут уже существующие трещины, а в гетерогенных все время зарождаются новые.

Таким образом, процессы разрушения могут быть разделены на две больших группы: а) разрушение макроскопически гомогенных сред, т.е. полностью разупорядоченных материалов, где образование и развитие трещин зависит от поля напряжений во всей системе, а разрушение обычно приводит к разрыву изделия на два куска; б) разрушение гетерогенных сред, которое соответствует чисто перколяционному процессу, слабо зависит от поля напряжений, и в конечном итоге сопровождается разрывом изделия на множество кусков разного размера и формы. Эти процессы различаются и фрактальными характеристиками образующихся трещин. В сильно гетерогенных средах фрактальная размерность кластеров та же, что и при обычной перколяции, при блочной гетерогенности $D_f \sim 1.85$. Но в

гомогенных средах, т.е. при узком распределении индивидуальных порогов разрушения, формируется двумерная решетка трещин с фрактальной размерностью $D_f \sim 1.1 \div 1.2$, т. е. почти неразветвленная. Это согласуется с измеренной фрактальной размерностью пористых скальных пород, где число трещин N_l длиной l определяется фрактальным соотношением $N_l \sim e^{-D_f l}$ при $D_f \sim 1.6 \div 1.7$ в малом масштабе измерений и $D_f \sim 1.9$ в большом масштабе измерений.

Почему такие крупномасштабные решетки трещин подобны перколяционным кластерам до перколяционного порога q_{kr} , но отличаются выше этого порога? Согласно [16] этот эффект объясняется тем, что на начальной стадии зарождения и распространения трещин в системе генерируются большие концентрации напряжений, способствующие росту трещин. Но этот рост продолжается лишь до момента формирования в материале решетки из крупных трещин. Такая решетка, во-первых, снимает напряжение и, во-вторых, ограничивает рост новообразующихся малых трещин, которые не могут пересекать крупные трещины. На этом этапе рост крупномасштабных трещин может прекращаться (они упираются концами в высокопрочные зоны), а общая картина дальнейшего развития малых трещин в разупорядоченном материале отличается от роста обычных перколяционных кластеров. Однако крупномасштабная решетка трещин может быть построена в обычных рамках задачи связей теории перколяции. Это существенно упрощает моделирование потоков флюидов и теплопередачи в частично разрушенных пористых средах, грунтах и т.д. [16].

Наиболее существенный результат проведенных численных перколяционных экспериментов и анализа выделенных особенностей разрушения гомогенных и гетерогенных пористых систем в том, что при “гетерогенном” разрушении суммарная приложенная нагрузка рассредоточена в большом числе вершин растущих микротрещин, а при “гомогенном” разрушении – всего на нескольких вершинах. В результате гетерогенные системы способны выдерживать более высокие предельные нагрузки, т.е. обладают более высокой прочностью. Но из этих рассуждений следует, казалось бы, парадоксальный вывод: для повышения механической прочности “слабые” места можно даже несколько ослабить, но “прочные” – необходимо усилить (или по [16]: *для повышения прочности материал следует делать максимально гетерогенным*). Но, строго говоря, этот вывод известен давно и давно интуитивно используется.

Например, прочность цементного раствора резко усиливается при добавке песка (несмотря на возможность некоторого снижения адгезии на границе песок/цемент). Аналогично, прочность бетона обязана добавкам гравия, как и прочность полимерных композитов - добавками твердого наполнителя. Все эти ситуации сводятся к усилению механической гетерогенности, предотвращающей неограниченный рост трещин за счет их остановки у вкраплений более прочного материала. Проведенное краткое

обсуждение принципов и некоторых результатов “перколяционной” теории разрушения можно рассматривать лишь как первые шаги создания достаточно корректной теории прочности и разрушения. Уже на данном уровне, соответствующем началу 90-х годов, обеспечен заметный прорыв в понимании механизмов разрушения пористых сред, создан аппарат для дальнейшего развития такой теории.

Перколяционный подход был использован в работе [17] для описания прочности материала, приготовленного из порошка полистирола. Данный подход позволил автору вывести зависимость относительной прочности $G = \sigma_{\text{разр}}/\sigma_{\text{разр. макс}}$ от пористости системы Π , которая представлена на рис. 6.

Предложенный в данной работе метод описания прочности дисперсных систем позволяет получить расчетные значения, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными для образцов, полученных спеканием случайно упакованных частиц во всем диапазоне изменения их пористости. Описанный метод может быть использован для прогнозирования прочности получаемых пористых материалов.

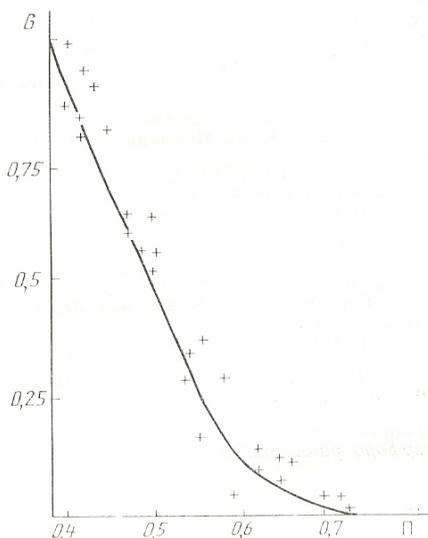


Рис. 6. Зависимость относительной прочности тела от его пористости: экспериментальные данные соответствуют точкам на графике, кривая – расчет по перколяционной методике [17].

Таким образом, прочность графитового композита может быть связана с такими характеристиками, как размеры кристаллитов, размеры и характер пор, т.е. *со структурой* материала в широком смысле слова структура. *Изменение прочности* материала происходит тогда, когда происходят существенный

изменения его фазового состава, микроструктуры и/или пористой структуры, иначе говоря, когда идут процессы фазовых превращений, спекания, рекристаллизации, образования или залечивания дефектов и т.д., все эти процессы вместе или хотя бы один из них. Поэтому так важно контролировать физическими методами такие характеристики как размер кристаллитов, величину микроискажений структуры, соотношение кристаллической и аморфной составляющих, размер и суммарный объем пор и т.д. Даже если на основании этих данных не удастся предсказать механические характеристики, в частности, прочностные, но можно со значительной долей уверенности говорить о стабильности структуры материала, а значит о сохранении, по крайней мере, исходной прочности.

3. Экспериментальная часть

Адсорбционные и рентгенографические измерения проводились на одной таблетке (образец №19) на основе изотопа ^{13}C до облучения и после облучения в течении 4 и 19 часов сканирующим пучком электронов с энергией 1.4 мэВ и током 30 мА.

Адсорбционные исследования проведены в отделе физических методов исследования ИК СО РАН на автоматизированной волнометрической адсорбционной установке ASAP-2400 фирмы Micromeritics (США). На этой установке измерялись изотермы адсорбции (и десорбции) азота при 77 К. Перед измерениями образцы обезгаживались 6 часов в вакууме при 150°C и остаточном давлении $\sim 10^{-3}$ мм рт. ст.

Метод ртутной порометрии (РП) использовался в данной работе лишь для сопоставления воспроизводимости пористой структуры таблеток на основе изотопа ^{13}C , приготовленных в едином технологическом цикле. Данные измерения проводили на автоматическом приборе AutoPore 9200 Micromeritics при давлении до 4000 атм после сушки образца при 150°C и откачки в вакууме до остаточного давления $\sim 10^{-2}$ мм. рт. ст.

Дифрактограммы были сняты методом сканирования по точкам с шагом 0.05° и временем накопления 10 сек в каждой точке в интервале углов $10 - 110^{\circ}$ по 2Θ .

Электронно-микроскопические съемки образцов были выполнены на просвечивающем электронном микроскопе JEM-100С (Япония) при ускоряющем напряжении 100 кВ и разрешении 0.5 нм. Для съемки образцы готовили из спиртовых суспензий, капля которых помещалась на углеродные подложки, закрепленные на медных сетках-объектодержателях.

4. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 7,б приведена рентгенограмма, характерная для образцов ^{13}C . На рентгенограмме исходной таблетки проявляются дифракционные пики 001 и hk0 типа, причем последние имеют характерную асимметричную форму с более значительным размытием в сторону больших углов. Такая дифракционная картина соответствует турбостратной структуре графита, т. е. структуре, в которой графитоподобные слои накладываются друг на друга случайным образом (со случайным вектором смещения одного слоя относительно другого).

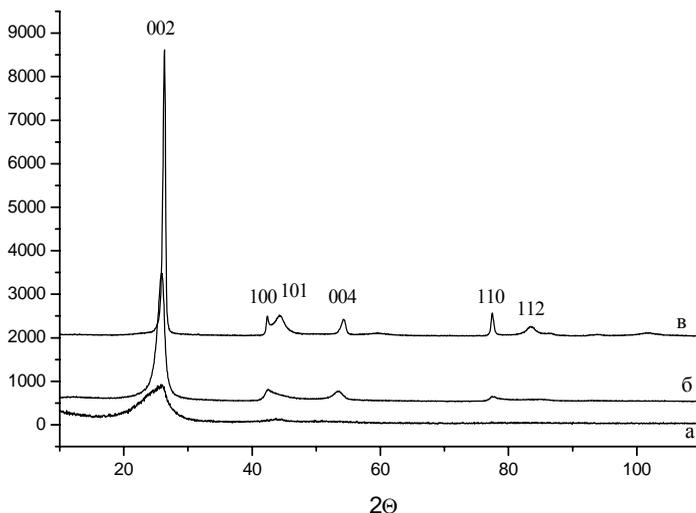


Рис. 7. а) углеродный порошок; б) исходная таблетка углерод-углеродного композита на основе изотопа ^{13}C (образец №7); в) МПГ-6.

На рентгенограмме образца МПГ-6 присутствуют практически все рефлексы, характерные для 2H политипа графита, однако степень их уширения очень различна. Узкие пики типа 001 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 этого образца сохраняется большое число дефектов упаковки (ошибок в чередовании слоев)

На рис. 8,а представлена микрофотография образца МПГ-6, на которой видно, что он состоит из агрегатов большого размера (свыше 1000 нм),

образованных, в свою очередь, тонкими ограненными пластинками в виде неправильных многогранников. Отдельные пластинки имеют поперечные размеры около 500 нм. Картина микродифракции электронов от отдельной пластинки, приведенная на врезке к рис. 8,а, является точечной, что свидетельствует о монокристаллическом характере ее структуры, а гексагональная симметрия расположения дифракционных пятен указывает на то, что развитой плоскостью пластины является плоскость (111) графита.

На рис. 8,б представлена микрофотография углерод-углеродного композита на основе ^{13}C (образец №14). По-прежнему, как и в первом случае, образец состоит из агрегатов (до 1000 нм) частиц, однако, морфология частиц, составляющих агрегат, резко отличается от предыдущего образца: каждая тонкая пластинка устроена так, что похожа на лист бумаги, смятый в центре, а затем немного расправленный. Структура такой пластинки не является монокристаллической, а соответствует поликристаллическому состоянию – набору случайно ориентированных между собой блоков, дающих кольцевую микродифракцию, представленную на врезке к рис. 8,б.

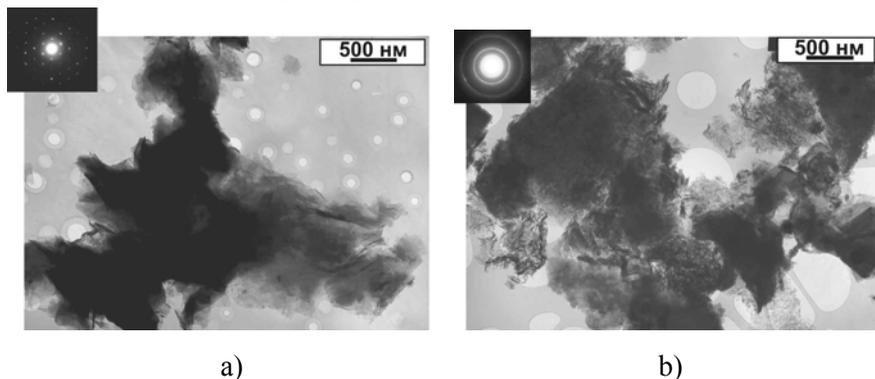


Рис. 8. Микрофотографии и картины микродифракции для образцов: а) МППГ-6; б) углерод-углеродный композит на основе ^{13}C (образец №14).

Согласно рентгенографическим данным [18] при воздействии облучения на образец №19 не происходит радикального изменения его структуры, она по-прежнему соответствует турбостратной модели. В отличие от ранее исследованной серии, обработка не приводит к заметному изменению положений и полуширин дифракционных пиков: в пределах ошибки эти характеристики и производные от них величины параметров решетки, размеры области когерентного рассеяния (ОКР) и величины микродеформаций остаются постоянными (табл. 2). Величина микроискажений характеризует вариацию межплоскостных расстояний (в данном случае, межслоевого расстояния в направлении [001] и определяется как среднее относительное отклонение межплоскостного расстояния от его среднего значения $\varepsilon = \langle \Delta d \rangle / \langle d \rangle$.

Таблица 2. Результаты рентгенографических измерений

Образец	Параметры решетки		Размеры ОКР, Å		Величина микроискажений ϵ_{001}
	a , Å	c , Å	001 Lc	hk0 La	
МПГ6 до обработки	2.464(1)	6.766(3)	> 1500	240	0.0065
МПГ6 после обработки	2.466(1)	6.770(2)	1000 – 1500	200	0.007
№19 до обработки	2.457(2)	6.86(1)	130	70	0.010
№19 после обработки	2.457(2)	6.86(1)	120	70	0.010

Параметры элементарной ячейки были уточнены методом наименьших квадратов (МНК) с помощью специальной программы с использованием положений дифракционных максимумов. Оценка размеров ОКР и величины микроискажений проведена по полуширинам дифракционных пиков методом аппроксимации в приближении лоренцевской формы пиков. Для разделения эффектов уширения за счет размеров ОКР и микроискажений использовались полуширины дифракционных пиков 002 и 004.

Воздействие пучка электронов приводит к очень небольшим изменениям положения пиков и их полуширин, только немного превышающим погрешность измерения. Это соответствует незначительному увеличению параметра решетки c для образцов МПГ-6 (с учетом ошибки интервалы оценки этого параметра для исходного и обработанного образцов перекрываются) и к уменьшению размера областей когерентного рассеяния. Для исходного образца размер ОКР в направлении 001 больше верхней границы в 1500 Å, оцениваемой по уширению дифракционных пиков. Это соответствует данным микроскопии о наличии очень крупных (до десятков микрон) монокристаллических частиц в образце МПГ-6. Для образца после обработки уширение пиков немного увеличивается, что может быть связано с фрагментацией кристаллов (появлением в них отдельных разориентированных блоков). Поскольку эффект уширения крайне незначительный, требуются дополнительные исследования с привлечением электронной микроскопии.

В соответствии с [19] в (табл. 2) приведены результаты адсорбционных исследований таблетки ^{13}C (образец 19) до и после облучения электронным пучком разной продолжительности, $\tau_{\text{экс}}$.

Таблица 2. Результаты адсорбционных исследований таблетки ¹³C
(образец 19)

$\tau_{\text{эксп}}$ час	$A_{\text{ВЭТ}}$	A_{α}	$C_{\text{БЭТ}}$	V_S	V_{μ}	A_{Σ} м ² /г	V_{Σ} см ³ /г	Средний размер пор, нм	
	м ² /г			см ³ /г				d_{max}	d_{mid}
0	89.58	83.7	241	0.40	0.0074	103.9	0.40 ₅	11.3	15.6
4	96.70	82.7	321	0.41 ₄	0.0095	104.7	0.40 ₈	11.3	15.6
19	96.79	82.2	344	0.41 ₅	0.0097	104.0	0.41	11.3	15.7

В таблице $A_{\text{БЭТ}}$ и $C_{\text{БЭТ}}$ – значения удельной поверхности и энергетической константы, рассчитанные методом БЭТ, V_{μ} и A_{α} – объем микропор и поверхность, остающаяся после из заполнения, рассчитанные сравнительным методом, V_S – объем пор с эффективными размерами до 30 нм, рассчитанный по предельным величинам адсорбции азота, A_{Σ} и V_{Σ} – кумулятивная поверхность и объем мезопор, рассчитанные в рамках модели непересекающихся цилиндрических пор, d_{max} и d_{mid} – размеры мезопор, соответствующие максимуму их распределения и среднему значению ($=4V_{\Sigma}/A_{\Sigma}$). Типичный вид расчетных графиков распределения объема мезопор по характерным размерам в рамках модели цилиндрических пор показан на рис. 7.

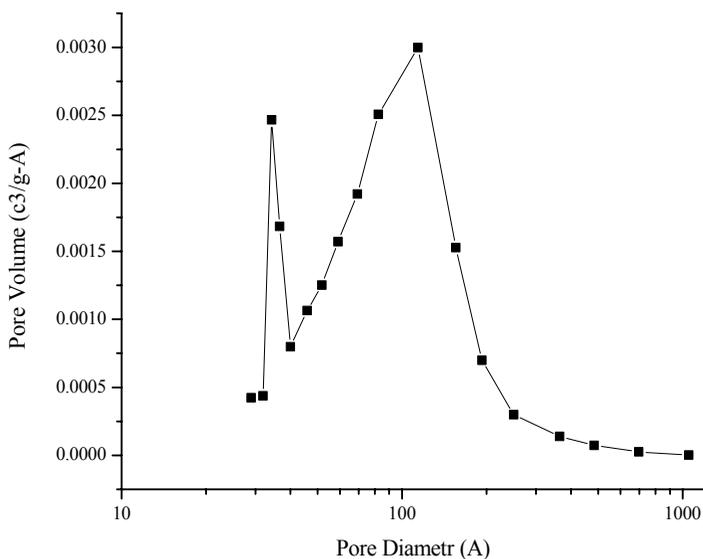


Рис. 7. Распределение объема мезопор по характерным размерам в координатах модели ВН для образца №19 (исходный).

Результаты расчетов $A_{БЭТ}$ и объема пор V_S показывают, что облучение сопровождается небольшим увеличением как доступной поверхности (на $\sim 6\%$ относительных), так и объема V_S (на $\sim 3.5\%$ относительных), причем малая разница значений $A_{БЭТ}$ и V_S (а также $C_{БЭТ}$ и других приведенных в таблице параметров) для образцов после 4 и 19 часов облучения может рассматриваться как свидетельство стабилизации этих изменений.

Во всех образцах обнаружен небольшой, но превышающий ошибку измерений объем микропор V_{μ} , т.е. пор с размерами меньше 20 \AA . Такие поры существуют уже в исходном композите на основе изотопа ^{13}C , а облучение электронным пучком несколько увеличивает их объем (рис. 8).

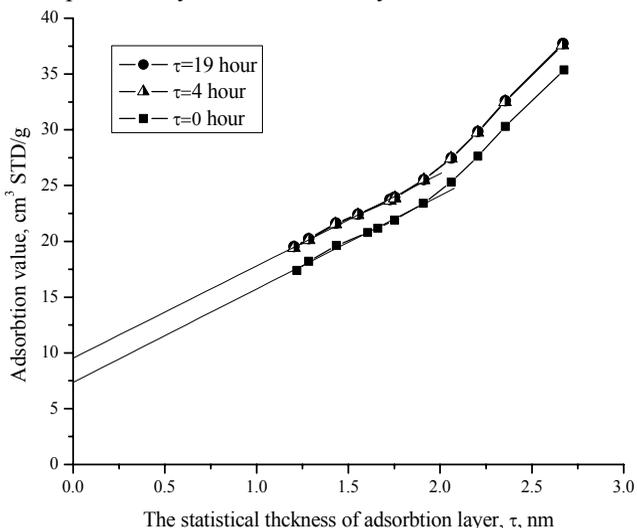


Рис. 8. Изотермы адсорбции азота при 77^0 K в координатах сравнительного метода.

Некоторое увеличение суммарной удельной поверхности $A_{БЭТ}$ при облучении связано исключительно с ростом объема микропор, т.к. поверхность мезопор A_{α} остается практически неизменной (см. табл. 2), не изменяется и распределение мезопор по размерам (см. рис. 7).

Микропоры образуются как вакансии вместо «выбитых» из решетки атомов углерода. При атомном размере (диаметре) углерода 0.335 nm и молекулярных размерах азота $0.3 \times 0.4 \text{ nm}$ удаление уже одного атома углерода может приводить к образованию «микропоры», доступной для азота. Кластерирование таких одноатомных вакансий приводит к образованию более крупных микропор, заведомо доступных для азота при 77 K . Однако еще более крупные поры с эффективным размером более 2 nm ,

которые формально относятся к мезопорам из-за проявления эффекта капиллярной конденсации, в рассмотренных условиях не образуются (по крайней мере, в количествах, обнаруживаемых экспериментально в адсорбционном эксперименте). Увеличение продолжительности облучения от 4 до 19 часов не привносит каких либо измеряемых изменений, что свидетельствует о квазиравновесных значениях образующейся микропористости. Этот вывод подтверждается и сопоставлением значений A_{Σ} , V_{Σ} , d_{\max} и d_{mid} , которые также практически не зависят от продолжительности облучения.

Наблюдаемые малые различия образцов после 4 и 19 часов облучения можно объяснить следующим образом: с одной стороны облучение сопровождается появлением разнообразных дефектов, но одновременно - и интенсивным разогревом до температур, характерных для отжига или графитизации. Механизмы процессов при отжиге (графитизации) *антибатны* процессам образования дефектов и направлены на их «залечивание». Поэтому графит в таких условиях находится под действием двух групп противоположных по действию механизмов: одновременно происходит и *дефектообразование* и их *устранение*. В результате устанавливается некоторое равновесное содержание дефектов, которое должно проявляться при РФА и адсорбционных измерениях.

Согласно литературным данным [10] для графита МПГ-6 расчетная пористость составляет $0,083 - 0,11 \text{ см}^3/\text{г}$, а измеренная методом ртутной пикнометрии – $0,09$ при среднем радиусе преобладающих пор около 10^4 \AA . Согласно техническим данным для графита марки МПГ-6, преобладающими являются макропоры в диапазоне $3 - 8 \text{ мкм}$. Эти измерения были также выполнены методом РП. Следует сказать, что плотность (кажущаяся) для графита марки МПГ-6 находится в диапазоне $1,76 - 1,88 \text{ г/см}^3$, в то время как плотность композита на основе ^{13}C составляет $0,64 - 0,76 \text{ г/см}^3$ при содержании изотопа ^{13}C в диапазоне $0,74 - 0,83$ массовых долей.

По результатам ртутно-порометрических измерений углерод - углеродных композитов на основе изотопа ^{13}C видно, что все образцы показывают существенно большую открытую пористость по сравнению с данными для МПГ-6. Видно также, что максимум распределения макропор для композитов на основе ^{13}C находится в диапазоне $0,3 - 0,5 \text{ мкм}$. Удельная поверхность и суммарный объем пор таблеток из графита МПГ-6 почти в 400 раз меньше поверхности таблеток C^{13} , кроме того этот материал имеет заметно отличающийся характер распределения мезопор. Поэтому такой графит следует рассматривать как весьма неудачную модель структуры таблеток ^{13}C .

5. Выводы

1. Согласно данным рентгенографических исследований углерод-углеродного композита на основе изотопа ^{13}C его дифракционная картина соответствует турбостратной структуре графита, т. е. структуре, в которой графитоподобные сетки накладываются друг на друга случайным образом (со случайным вектором смещения одного слоя относительно другого), а величины ОКР в плоскости слоя малы. При воздействии облучения на образец не происходит радикальных изменений его структуры, она по-прежнему соответствует турбостратной модели. Обработка электронным пучком не приводит к заметному изменению положений и полуширин дифракционных пиков: в пределах ошибки эти характеристики и производные от них величины параметров решетки, размеры ОКР и величины микродеформаций остаются постоянными.

Результаты расчетов $A_{\text{БЭТ}}$ и объема пор V_S показывают, что облучение сопровождается небольшим увеличением как доступной поверхности (на ~6% относительных), так и объема V_S (на ~3.5% относительных). Увеличение этих параметров прямо связано с появлением дополнительных микропор с размерами до 2 нм, которые образуются как вакансии вместо «выбитых» атомов углерода. Малое изменение значений $A_{\text{БЭТ}}$ и V_S для образца после 4 и 19 часов облучения может рассматриваться как свидетельство стабилизации этих изменений.

2. Данные рентгенофазовых и адсорбционных измерений говорят в пользу того, что в материале на основе изотопа ^{13}C под воздействием облучения электронным пучком не происходит существенного изменения его фазового состава, микроструктуры и/или пористой структуры. Это связано предположительно с тем, что облучение сопровождается появлением разнообразных дефектов, но одновременно и «залечиванием» этих дефектов вследствие интенсивного разогрева до температур, характерных для отжига возникающих дефектов. Выбранные эксплуатационные условия работы конвертора на основе изотопа ^{13}C должны способствовать сохранению его стабильности.

3. Моделирующий материал на основе МПГ-6 для конвертора нейтронной мишени существенно отличается по своим структурным свойствам от материала на основе изотопа ^{13}C . Это следует как из рентгенографических данных, так и из данных абсорбционных измерений. Механическая прочность материала мишени требует дополнительных испытаний.

Авторы благодарят Крюкову Г.Н. за проведение высокоразрешающей микроскопии на просвет.

Литература

- [1] *М.С. Авилов, А.В. Антошин, К.В. Губин, Н.Х. Кот, Н.Н. Лебедев, П.В. Логачев, П.В. Мартышкин, С.Н. Морозов, И.Л. Пивоваров, А.А. Старостенко, С.В. Шиянков* // Project of rotating carbon high-power neutron target. Conceptual design. Proc. of PAC-2001, Chicago, IL, 17-22 June 2001.
- [2] *М.С. Авилов, К.В. Губин, Н.Х. Кот, П.В. Логачев, П.В. Мартышкин, С.Н. Морозов, А.А. Старостенко* // Project of rotating carbon high-power neutron target. Calculation of the target thermal and mechanical operation conditions. Proc. of PAC-2001, Chicago, IL, 17-22 June 2001.
- [3] *Мармер Э.Н.* Углеродистые материалы // М. «Металлургия» 1973г.
- [4] *Виргильев Ю.С.* Критерий работоспособности углеродных материалов при нейтронном облучении // Неорганические материалы, 2002, т.38, №2, с.156-160.
- [5] *Виргильев Ю.С., Лебедев И.Г.* Радиационная стойкость реакторных графитов на основе недефицитного сырья // Неорганические материалы, 2002, т.38, №9, с.1060-1064.
- [6] *Виргильев Ю.С., Лебедев И.Г.* Радиационная стойкость изотропных конструкционных графитов // Неорганические материалы, 2002г., т.38, №10, с.1192-1198.
- [7] *Виргильев Ю.С.,* Влияние дефектов на свойства графитовых материалов // Неорганические материалы, 2002г., т.38, №5, с. 577-581
- [8] *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 г. в сб. «Конструкционные материалы на основе графита», М. «Металлургия», 1967г.
- [9] *Вяткин С.Е. и др.* Ядерный графит // М. «Атомиздат», 1967.
- [10] Свойства конструкционных материалов на основе углерода (справочник) под ред. *В.П. Соседова* // М. «Металлургия», 1975.
- [11] *Фенелонов В.Б.* Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов // Новосибирск, Издательство сибирского отделения Российской Академии Наук, 2004.
- [12] *Ребиндер П.А., Шукин Е.Д., Марголис Л.Я.* // ДАН СССР, 1964., т.154,стр.695
13. *Rumpf H.* // Chem. Ing. Technik, 1958, v.30, p.144; in Agglomeration /Ed. by W.A.Knepper, Interscience, 1962, 1962, p.379.

14. *Кочанов Л.М.* // Основы механики разрушения, М., Наука, 1974.
15. *Weibull W.* // J. Appl. Mech., 1951, v.18, p.293.
- [16] *Uh. Saahim* // Application of percolation Theory, Taylor & Fransis, London, 1994.
- [17] *Крючков Ю.Н.* Описание прочности пористых тел с позиции теории перколяции // ИФЖ, 1991, т.60, вып.1, с.111.
- [18] *Цыбуля С.В.* // Отчет «Рентгенографическое исследование образцов углерода», Отдел физических методов исследования ИК СО РАН им. Г.К.Борескова, 06.07.04г.
- [19] *Фенелонов В.Б.* // Отчет «Исследование пористой структуры (текстуры) прессованных таблеток ^{13}C и модельных таблеток из графита», Лаборатория исследования текстуры катализаторов ИК СО РАН им. Г.К.Борескова, 06.07.04г.

К.В. Губин, Е.И. Жмуриков, П.В. Логачев,
В.Б.Фенелонов, С.В. Цыбуля

**О стабильности и прочности конвертора
высокотемпературной нейтронной мишени
на основе изотопа углерода ^{13}C**

K.V. Gubin, E.I. Zhmurikov, P.V. Logachev,
V.B. Fenelonov, S.V. Tsybulya

**About stability and solidity convertor
of high temperature neutron target
on basis of isotopes of carbon ^{13}C**

ИЯФ 2005-1

Ответственный за выпуск А.М. Кудрявцев
Работа поступила 25.01.2005

Сдано в набор 26.01.2007

Подписано в печать 27.01.2005

Формат 60x90 1/16 Объем 1.7 печ.л., 1.3 уч.-изд.л.

Тираж 100 экз. Бесплатно. Заказ № 1

*Обработано на IBM PC и отпечатано
на ротапринтере ИЯФ им. Г.И. Будкера СО РАН
Новосибирск, 630090, пр. Академика Лаврентьева, 11*