

МОНИТОРИНГ ТЕМПЕРАТУРЫ ВНУТРИКАНАЛЬНОГО РЕАКТОРНОГО ОБЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ С ПОМОЩЬЮ АНАЛИЗА СТРУКТУРЫ ГРАФИТОПОДОБНОГО НИТРИДА БОРА

Е.И. Исаев*, В.А. Степанов*, П.А. Степанов*.*.*

* *Обнинский институт атомной энергетики НИЯУ МИФИ
249030, Калужская обл., г. Обнинск, Студгородок, д. 1.*

** *Обнинское научно-производственное предприятие «Технология» им. А.Г. Ромашина
249031, Калужская обл., г. Обнинск, Киевское шоссе, д. 15*

Р

Показана возможность определения температуры внутриканального облучения с помощью однократного анализа структуры облученной керамики из нитрида бора без трудоемкой стадии исследований, включающей пострадиационные отжиги. Это связано с тем, что в нанокристаллическом графитоподобном керамическом нитриде бора при высокодозных радиационных нагрузках могут возникать стационарные структурные состояния, зависящие от температуры и не зависящие от дозы облучения. Получена температурная зависимость положения рентгеновской линии (002) радиационно-индуцированной стационарной структуры керамики. С помощью этой зависимости можно определять температуру в быстром реакторе в диапазоне 690 – 1870 К.

С помощью рентгеноструктурного анализа установлено, что реакционно-спеченная керамика из нитрида бора в исходном и облученном состояниях содержит две структурные компоненты. Первая соответствует бездефектным гексагональной и ромбоэдрической структурам. Смещения рентгеновской линии связаны со второй компонентой, нанокристаллиты которой содержат значительные микродеформации, стабилизированные скоплениями вакансионных дисков.

Ключевые слова: реакторное облучение, мониторы температуры, структурные исследования.

ВВЕДЕНИЕ

При разработках и эксплуатации новых перспективных ядерных установок, когда дозы превышают 10^{22} нейтрон/см², а температуры поднимаются выше 700 К, часто не удается использовать прямые методы определения температуры элементов устройств. Это связано с тем, что свойства температурных датчиков претерпевают значительные радиационные изменения, и их показания оказываются недостоверными. В [1] был предложен метод определения температуры в условиях реакторного облучения по анализу радиационно-индуцированных изменений структуры материалов. Метод основан на том, что при радиационных воздействиях в материалах накапливаются лишь те повреждения, которые стабильны в условиях облуче-

© *Е.И. Исаев, В.А. Степанов, П.А. Степанов, 2015*

ния и отжигаются при температурах, превышающих температуру испытаний или эксплуатации. По началу изменения некоторой структурно-чувствительной физической характеристики материала-монитора с увеличением температуры пострадиационного отжига имеется возможность определения температуры облучения.

К материалу-монитору предъявляются особые требования. Он должен характеризоваться широким температурным интервалом, в котором под действием радиационного облучения происходят значительные надежно фиксируемые изменения структуры. В [1] было предложено использовать высокотемпературные диэлектрические оксидные, нитридные и карбидные материалы, в которых температуры отжига радиационных структурных повреждений простираются вплоть до температур плавления (выше 2000 К). Была установлена принципиальная возможность определения температуры в быстром реакторе с помощью проведения серии последовательных отжигов и анализа структуры облученных материалов из BN.

В работе показано, что в нанокристаллическом графитоподобном керамическом нитриде бора при высокодозных радиационных нагрузках могут возникать стационарные структурные состояния, зависящие от температуры и не зависящие от дозы облучения. Это позволяет определять температуру внутриканального облучения с помощью одного анализа структуры облученной керамики BN без трудоемкой стадии исследований, включающей в себя пострадиационные отжиги.

ОБОСНОВАНИЕ МЕТОДА

В результате облучения быстрыми нейтронами или ионами в материалах образуются каскады атом-атомных соударений. В зависимости от энергии первично выбитого атома (ПВА), температуры и типа материала каскад представляет собой либо совокупность небольших областей пар Френкеля, либо компактную область, в которой вся энергия ПВА расходуется на ионизацию среды и смещения атомов. Эффективность возникновения плотных высокоэнергетичных каскадов при облучении быстрыми нейтронами составляет $\eta \sim 3 - 4\%$ и, как показывают расчеты [2] и оценки на основе измерений интенсивности свечения каскадов [3], средний размер каскадной области составляет $d \sim 6 - 7$ нм и включает $10^4 - 10^5$ атомов. На временах до 10^{-11} с вся энергия плотного каскада (до 100 кэВ, более 1 эВ/атом) сосредоточена в нем, после чего на границе области возникают давления до 10^{11} Па ($\sim E_{\text{каскада}}/d^3$), и в компактной сплошной среде большая часть энергии уносится волнами деформации [3]. В результате происходит пластическая деформация областей материала, значительно превосходящих размер каскада. Поэтому повреждения структуры связаны не только со структурной релаксацией внутри каскадных областей, но и с пластической деформацией вне каскадов. С ростом дозы облучения происходит непрерывное увеличение повреждаемости материала в результате пластической деформации в условиях избыточного содержания радиационных точечных дефектов вплоть до разрушения материала, проявляющегося в явлении распухания.

В керамиках упругое дальноедействие отсутствует. Структурные изменения происходят только в пределах отдельных зерен-кристаллитов. Если размеры зерен керамики сравнимы с размерами каскадов, повреждаемость связана только с процессами внутри каскадных областей. Можно определить дозу насыщения, при которой плотные каскады полностью покрывают весь объем, и выше которой изменений структуры при отсутствии упругого дальногодействия уже не происходит:

$$D \approx 1 / (d^3 \eta \sigma N), \quad (1)$$

где η – эффективность возникновения плотных высокоэнергетичных каскадов;

σ – сечение упругого взаимодействия нейтрона с атомами материала; N – концентрация атомов. Для многих материалов доза насыщения превышает 10^{20} нейтрон/см².

Такие оценки справедливы в том случае, если наноразмерная зеренная структура остается стабильной в условиях высокодозного облучения. К материалам с равновесной стабильной наноструктурой, в которых размеры зерен-кристаллитов всегда находятся в нанометровом диапазоне, относятся материалы на основе BN. В силу сильной анизотропии связей между атомами в базисной плоскости и между плотноупакованными слоями (энергии связей отличаются в 100 раз [4,5]) существует термодинамическое ограничение на размеры кристаллов графитоподобного BN – до 1 мкм вдоль базисной плоскости. При превышении этого размера резко увеличивается вероятность образования дефектов, которые разрушают кристаллит. Материалы из нитрида бора получают горячим прессованием, реакционным спеканием [6] и пиролитическим синтезом [7]. Эти материалы состоят из разностных зерен-кристаллитов с размерами вдоль базисной плоскости от 50 до 1000 нм, а в поперечнике – до нескольких нанометров [6, 8].

При облучении быстрыми нейтронами наноструктурированных керамик помимо процессов повреждения структуры происходят явления, приводящие к ее восстановлению. При нанометровых размерах зерен, содержащих до 10^6 атомов, в условиях так называемого теплового пика каскада атомных смещений температура всего зерна может подниматься до температуры плавления. Это связано с тем, что теплопередача на границах между зернами затруднена. Можно показать, что в зернах BN с размерами 10 – 100 нм вдоль базисной плоскости и толщиной 1 – 10 нм температура всего объема на стадии теплового пика каскада может достигать температуры плавления 3000 К. Выше дозы насыщения (1) радиационная деградация компенсируется восстановлением структуры в тепловых пиках. Возникает стационарная наноструктура керамики.

Для получения корреляционной зависимости между возникающей стационарной структурой графитоподобного BN и температурой облучения использовали керамику, полученную реакционным спеканием путем отжига в атмосфере азота спрессованной смеси порошков бора и турбостратного нитрида бора (ОНПП «Технология» [6]). Керамика состояла из зерен-кристаллитов с размером вдоль базисной плоскости 100 – 1000 нм. Образцы были подвергнуты облучению в быстром реакторе БР-10 (ГНЦ РФ-ФЭИ) с превышающей пороговую дозой $D = 1,5 \cdot 10^{21}$ нейтрон/см² ($E > 0,1$ МэВ) при температуре 690 К в атмосфере аргона. После облучения была проведена серия отжигов (до 1870 К) в вакууме $\sim 10^{-3}$ мм рт.ст. Рентгеновские спектры образцов нитрида бора получали с использованием излучения $\text{Cu} \cdot K_{\alpha}$ на дифрактометре ДРОН-2 в режиме непрерывной записи. Структурные изменения фиксировались по положению основной линии (002) на рентгеновских дифрактограммах.

Зависимость положения рентгеновского максимума (002) от температуры отжига показана на рис. 1. Облучение в реакторе при 690 К приводило к значительному смещению (на 0,6 градуса) максимума линии (002) в область малых углов. С увеличением температуры смещение уменьшается. Зависимость состоит из двух линейных участков на интервалах от 690 до 1100 К и от 1300 до 1870 К, причем наклон второго участка в три раза меньше первого. Видно, что во всем интервале температур существует однозначная корреляция между температурой и положением рентгеновского максимума (002). Значительные смещения рентгеновской линии обусловлены особенностями строения дефектов кристаллической структуры графитоподобного BN, которые стабилизируют наноструктурное состояние керамики.

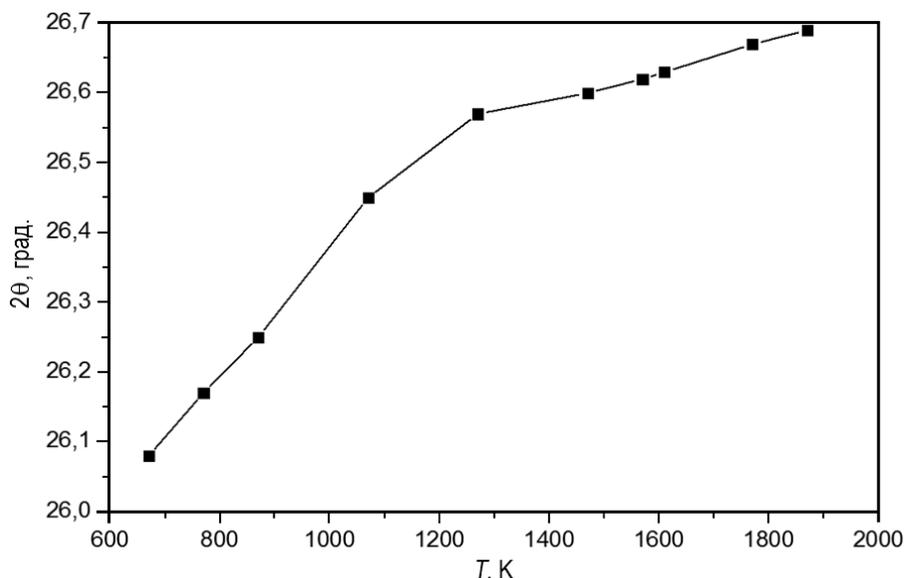


Рис.1. Зависимость положения максимума рентгеновской линии (002) от температуры отжига облученного ($1,5 \cdot 10^{21}$ нейтрон/см², $E > 0,1$ МэВ) в реакторе керамического BN

ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ И РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА ГРАФИТОПОДОБНОГО BN

К основным дефектам структуры графитоподобного BN относятся планарные дефекты упаковки (укладки гексагональных базисных плоскостей) и вакансионные диски. С дефектами упаковки связана основная особенность графитоподобного BN, заключающаяся в наличии изоморфных фаз с различающимися межплоскостными расстояниями. Изоморфные структуры можно представить изменениями последовательности правильной укладки базисных плоскостей гексагональной фазы и появлением дефектов упаковки, по сути, являющихся фрагментами ромбоэдрической фазы. Различные фазы могут когерентно сочленяться в пределах одного кристаллита. Дефект укладки чередования базисных гексагональных плоскостей представляет собой слой, смещенный в плоскости базиса, в правильной последовательности гексагональных слоев (AA'AA'AA'). Фрагмент структуры (AB) – дефект укладки гексагональной фазы – является, по сути, фрагментом структуры ромбоэдрической фазы нитрида бора с укладкой слоев (ABCABC) (рис. 2).

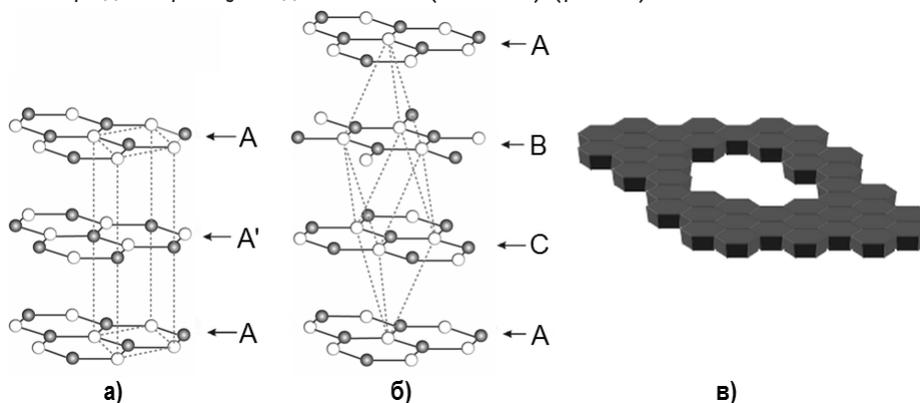


Рис. 2. Кристаллическая структура графитоподобного BN: а) – гексагонального; б) – ромбоэдрического; в) – вакансионный диск в базисной гексагональной плоскости

В силу сильной анизотропии связей в графитоподобных структурах и высокой энергии образования одиночной вакансии наиболее предпочтительно образование не отдельных вакансий, а их скоплений в базисных плоскостях, т.е. вакансионных дисков. Наличие в структуре BN вакансионных дисков подтверждается данными ИК-спектроскопии [9]. Вакансионный диск в графитоподобной структуре BN является подвижным дефектом, который может перемещаться как в плоскости (001), так и в направлении $\langle 001 \rangle$. Его можно рассматривать как «носитель» пластичности структуры. В структуре BN вакансионный диск является доминирующим дефектным комплексом (рис. 2 в). На электронно-микроскопических изображениях такие комплексы имеют контраст дислокационных петель размером до 100 нм [10].

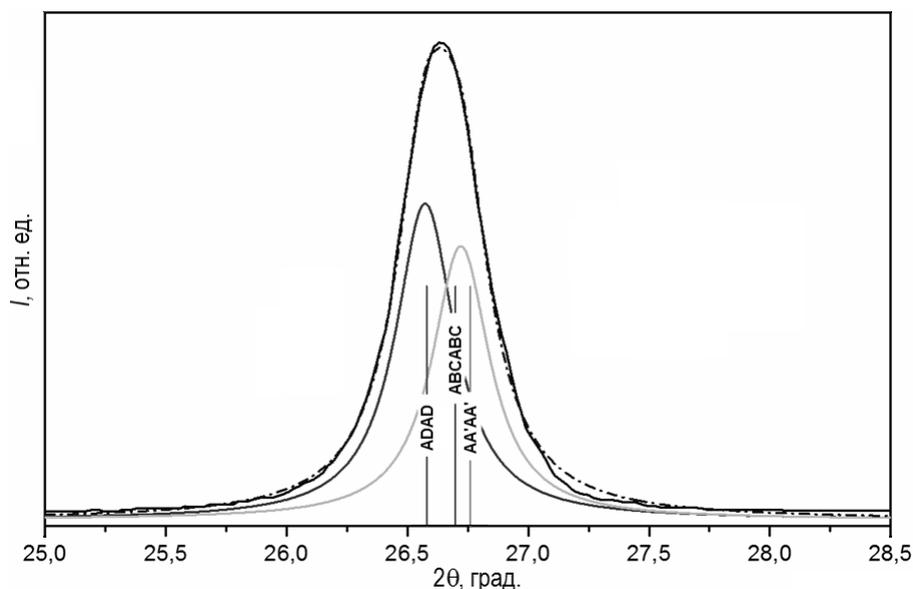


Рис. 3. Разложение рентгеновского максимума (002) керамического графитоподобного BN. Линии соответствуют положениям максимума для структур с различной укладкой базисных плоскостей.

На рисунке 3 показан результат аппроксимации рентгеновского максимума (002) исходной керамики BN с использованием контура Лоренца:

$$L(2\theta) = L_0 + 2A / \pi \cdot \{\gamma / [4(2\theta - 2\theta_c)^2 + \gamma^2]\}, \quad (2)$$

в котором положение $2\theta_c$ и ширина γ – варьируемые параметры, а L_0 и A зависят от фона и интенсивности линий.

Аппроксимация приводит к разложению на две компоненты. Одна из компонент, как видно из рис. 3, огибает линии, соответствующие положениям максимума (002) для структур с ромбоэдрической ABCABC и гексагональной AA'AA' модификациями нитрида бора с межплоскостными расстояниями 0,3331 и 0,3337 нм соответственно. Вторая компонента может быть связана с гипотетической структурой ADAD. Однако возможность реализации такой структуры экспериментально не доказана. Смещенную в область малых углов компоненту линии (002) можно связывать с микродеформациями кристаллитов. Скопления вакансионных дисков благодаря растягивающим напряжениям вокруг каждого из них стабилизируют деформации кристаллитов BN. Можно полагать, что неравномерные скопления вакансионных дисков образуются в процессе синтеза. Из-за различия модулей упругости графитоподобного BN на сжатие и растяжение в направлении (002) вместо однородного уширения рентгеновской линии происходит ее сдвиг.

**РЕНГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ
ОБЛУЧЕННОГО КЕРАМИЧЕСКОГО BN**

Сдвиг максимума рентгеновской линии (002) керамического BN после облучения в реакторе сопровождается изменением ее формы. На рисунке 4 показаны формы рентгеновского максимума (002) керамического BN после реакторного облучения и отжига при различных температурах. Линии хорошо аппроксимируются двумя лоренцевыми контурами, положение одного из которых (1) остается неподвижным при всех температурах, а другого (2) – меняется как в меньшие, так и в большие углы.

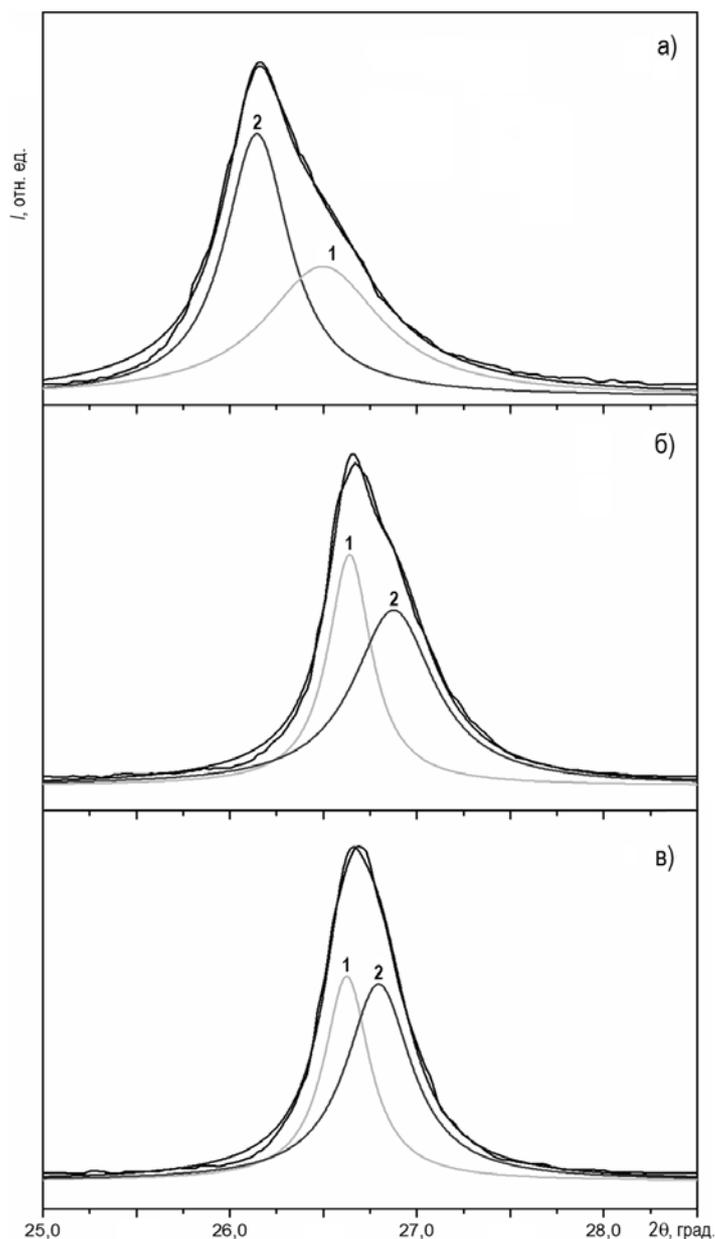


Рис. 4. Форма и разложение рентгеновского максимума (002) керамического BN после реакторного облучения и отжига при а) 770 К; б) 1770 К; в) 1870 К

Неподвижная компонента, как было указано, соответствует ромбоэдрической и гекса-

гональной фазам. Вторая подвижная компонента из-за сильного смещения не может соответствовать структурам с дефектами упаковки или структуре какой-либо изоморфной фазы. Вероятнее всего, она связана с микронапряжениями и микродеформациями, которые стабилизируются образующимися при облучении скоплениями вакансионных дисков. Эта компонента с увеличением температуры более 1770 К смещается к углам, соответствующим межплоскостным расстояниям, меньшим, чем возможные в идеальной равновесной гексагональной структуре нитрида бора. Такое уменьшение межплоскостного расстояния можно объяснить переходом к однородному распределению вакансионных дисков в объеме, которое приводит к изотропному сжатию кристаллитов.

После реакторного облучения на дифрактограммах появляется линия (102), отсутствующая в спектре исходного материала (рис. 5). Это свидетельствует о структурном упорядочении материала. Интенсивность рентгеновской линии (101) возрастала после облучения и продолжала расти с увеличением температуры отжига. На рентгенограммах отожженных образцов также видно уменьшение ширины линии (100). Изменения положения и формы линии (004) аналогичны изменениям линии (002). Такие изменения необходимо связывать с рекристаллизацией и укрупнением мелких кристаллитов в процессе формирования радиационно-индуцированного стационарного наноструктурного состояния керамики.

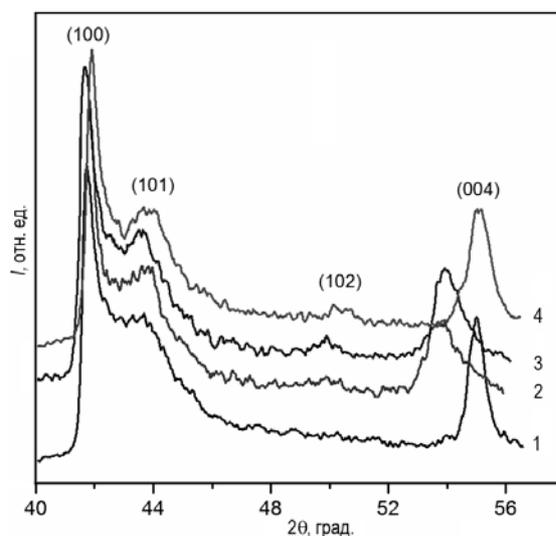


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы керамического BN: 1 – исходного; 2 – после реакторного облучения; 3 – после облучения и отжига при 770 К; 4 – после облучения и отжига при 1770 К; 5 – после облучения и отжига при 1870 К

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В нанокристаллическом графитоподобном керамическом нитриде бора при реакторном облучении с дозой выше 10^{20} нейтрон/см² ($E > 0,1$ МэВ) возникают стационарные структурные состояния, зависящие от температуры и не зависящие от дозы облучения. Получена температурная зависимость положения рентгеновской линии (002) радиационно-индуцированной стационарной структуры керамики BN, с помощью которой можно определять температуру в быстром реакторе в диапазоне 690 – 1870 К.

Анализ формы рентгеновской линии (002) показал, что керамика BN в исходном и облученном состояниях содержит, как минимум, две структурные компоненты. Первая соответствует бездефектным гексагональной и ромбоэдрической структурам.

Смещения рентгеновской линии связаны со второй компонентой, нанокристаллиты которой содержат значительные микродеформации, стабилизированные скоплениями вакансионных дисков различного происхождения.

Литература

1. Степанов В.А., Исаев Е.И., Крюкова Л.М., Плаксин О.А., Степанов П.А., Чернов В.М. Диэлектрические мониторы условий высокодозного и высокотемпературного реакторного облучения // Известия вузов. Ядерная энергетика. 2015. №1. С.76-86.
2. Кирсанов В.В., Суворов А.Л., Трушин Ю.В. Процессы радиационного дефектообразования в металлах. – М.: Энергоатомиздат. 1985. 272 с.
3. Степанов В.А. Свечение каскадов атом-атомных соударений в кварцевых волокнах // ВАНТ. Сер.: Материаловедение и новые материалы. 2006. Вып. 1(66). С. 54-62.
4. Douglas R., Pisani C., Rortti C. Exact-exchange Hartree-Fock calculations for periodic systems. 2. Results for graphite and hexagonal BN // Int. J. Quant. Chem. 1980. V.17. №3. PP. 517-529.
5. Даниленко В.М., Курдюмов А.В., Мейке А.В. Энергия межслоевого взаимодействия и относительная стабильность различных кристаллографических модификаций графитоподобного нитрида бора // Порошковая металлургия. 1981. №6. С.87-91.
6. Русанова Л.Н., Горчакова Л.И. Спекание порошков нитрида бора турбостратной структуры // Порошковая металлургия. 1989. № 2. С. 38-42.
7. Дедков В.С., Иванов Ю.С., Лопатин В.В., Шарупин Б.Н. Особенности строения пиролитического нитрида бора // Кристаллография. 1993. Т.38. №2. С. 217-221.
8. Дедков В.С., Иванов Ю.С., Лопатин В.В. Надкристаллитные квазикристаллические образования в нитриде бора // Физика твердого тела. 1995. Т.37. №2. С.297-304.
9. Перфилов С.А., Степанов В.А., Русанова Л.Н., Кузнецова В.Ф. Исследование графитоподобного нитрида бора методом ИК-спектроскопии // Порошковая металлургия. 1991. №2. С.72-73.
10. Курдюмов А.В., Островская Н.Ф., Пилянкевич А.Н., Францевич И.Н. Электронно-оптическое исследование продуктов ударного сжатия нитрида бора / Доклады Академии наук. 1974. Т. 215. №4. С. 836-838.

Поступила в редакцию 20.11.2015 г.

Авторы

Исаев Евгений Игоревич, инженер
E-mail: e.isaev87@gmail.com

Степанов Владимир Александрович, зав.кафедрой, доктор физ.-мат.наук
E-mail: stepanov@iate.obninsk.ru

Степанов Петр Александрович, зав. лабораторией, доцент, канд. физ.-мат.наук
E-mail: pstep@mail.ru

UDC 621.039.53; 537.9

THE TEMPERATURE MONITORING DURING THE REACTOR CORE MATERIAL IRRADIATION BY ANALYZING THE STRUCTURE OF GRAPHITE-LIKE BORON NITRIDE

Isaev E.I. *, Stepanov V.A. *, Stepanov P.A. **

* Obninsk Institute for Nuclear Power Engineering, National Nuclear Research University «MEPhI».

1 Studgorodok, Obninsk, Kaluga reg., 249040 Russia

** ORPE «Technologiya».

15, Kievskoe highway, Obninsk, Kaluga reg., 249031 Russia

ABSTRACT

The materials and components of the advanced nuclear devices are exposed to high dose and high temperature irradiation. In these conditions it is impossible to use methods of the direct temperature determination. Previously a method of reactor temperature determining by analyzing of radiation-induced structure changes in materials was proposed. It was proposed to use high temperature dielectric oxide, nitride and carbide materials as monitors. The possibility of determining the fast reactor temperature by using a series of annealing and analysis of the structure of irradiated boron nitride materials was shown.

In this work it is shown that the reactor temperature determining using a single analysis of the structure of irradiated boron nitride ceramic without time-consuming stage of the post-radiation annealing research is possible. The stationary nano-structural state of boron nitride ceramic occur under high-dose radiation. Such structures depend on the temperature and do not depend on the dose. The temperature dependence of the X-ray line (002) position of radiation-induced stationary phase is obtained. Using this dependence one can determine the temperature in the fast reactor in the range 690-1870 K.

It is shown that the boron nitride ceramic boron contains two structural components. The first component corresponds to a defect-free hexagonal and rhombohedral structures. The second component is strongly deformed nano-crystallites, which contain clusters of vacancy discs. Shifting of X-lines associated with the second component.

Key words: reactor irradiation, temperature monitor, structural studies.

REFERENCES

1. Stepanov V.A., Isaev E.I., Kryukova L.M., Plaksin O.A., Stepanov P.A., Chernov V.M. Dielectricheskie monitory uslovii vysokodoznogo i vysokotemperaturnogo reactornogo oblucheniya. *Yadernaya energetika*. 2015, no. 1, pp. 76-86 (in Russian).
2. Kirsanov V.V., Suvorov A.L., Trushin Yu.V. Protsessy radiatsyonno defectoobrazovaniya v metallah. - Moskva.: Energoatomizdat. 1985. 272 p. (in Russian).
3. Stepanov V.A. Svecheniye kaskadov atom-atomnyh soudarenii v kvartsevyyh voloknah. *VANT Materialovedenie i novye materialy*. 2006, iss. 1(66), pp. 54-62 (in Russian).
4. Douglas R., Pisani C., Rortti C. Exact-exchange Hartree-Fock calculations for periodic systems. 2. Results for graphite and hexagonal BN. *Int. J. Quant. Chem.* 1980, v. 17, no. 3, pp. 517-529.
5. Danilenko V.M., Kurdyumov A.V., Meike A.V. Enerdiya mejsloyevogo vzaimodeistviya i otnositelnaya stabilnost razlichnykh kristallograficheskikh modifikatsyi grafitopodobnogo nitride bora. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1981, no. 6, pp. 87-91 (in Russian).
6. Rusanova L.N., Gorchakova L.I. Spekaniye poroshkov nitride bora turbostratnoi structurey. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1989, no. 2, pp. 38-42 (in Russian).

7. Dedkov V.S., Ivanov Yu.S., Lopatin V.V., Sharupin B.N. Osobennosti stroyeniya piroliticheskogo nitride bora. *Kristallografiya*. 1993, v. 38, no. 2, pp. 217-221 (in Russian).

8. Dedkov V.S., Ivanov Yu.S., Lopatin V.V. Nadkristallitnye kvazikristallicheskiye obrazovaniya v nitride bora. *Fizika tverdogo tela*. 1995, v. 37, no. 2, pp. 297-304 (in Russian).

9. Perfilov S.A., Stepanov V.A., Rusanova L.N., Kuznetsova V.F. Issledovaniye grafitopodobnogo nitrida bora metodom IK- spektroskopii. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1991, no. 2, pp. 72-73 (in Russian).

10. Kurdumov A.V., Ostrovskaya N.F., Piljankevich A.N., Frantsevich I.N. Electronno-opticheskoe issledovanie produktov udarnogo czatia nitride bora. *Doklady akademii nauk*. 1974, v. 215, no. 4, pp. 836-838 (in Russian).

Authors

Isaev Evgenij Igorevich, Engineer

E-mail: e.isaev87@gmail.com

Stepanov Vladimir Aleksandrovich, Head of Department, Dr. Sci. (Phys.-Math.)

E-mail: stepanov@iate.obninsk.ru

Stepanov Pyotr Aleksandrovich, Head of Laboratory, Assistant Professor, Cand. Sci. (Phys.-Math.)

E-mail: pstep@mail.ru