

УДК 621.039.532.21

ЗАПАСЁННАЯ ЭНЕРГИЯ В ГРАФИТЕ, ОБЛУЧЁННОМ ДО ВЫСОКИХ ФЛЮЕНСОВ НЕЙТРОНОВ

Покровский А.С., Белан Е.П., Харьков Д.В.

АО «ГНЦ НИИАР», Димитровград, e-mail: harkov@niiar.ru

В работе приводятся результаты исследования спектра запасённой энергии образцов графита ГР-280, облучённого до флюенса нейтронов $5\text{--}32\cdot 10^{25}\text{ м}^{-2}$ при температурах 450 и 650 °С. Измерения выполнены методом дифференциальной сканирующей калориметрии с постоянной скоростью нагрева 20 °С/мин. в интервале от комнатной температуры до 1300 °С. Скорость выхода запасённой энергии, независимо от флюенса нейтронов и температуры облучения, достигает максимума приблизительно при 1100 °С, значение скорости выхода запасённой энергии при данной температуре зависит от параметров облучения и лежит в пределах 0,35–0,5 Дж/г·К. Величина общей запасённой энергии при температуре облучения 450 и 650 °С составляет 190 и 160 Дж/г соответственно. На спектре запасённой энергии выявлено 7 пиков с энергиями активации от 1,95 до 4,03 эВ/атом. Пики вызваны миграцией моно- и дивакансий и эволюцией кластерной структуры облучённого графита.

Ключевые слова: графит, нейтронное облучение, запасённая энергия, энергия активации

STORED ENERGY IN GRAPHITE EXPOSED TO HIGH FLUENCE

Pokrovskiy A.S., Belan E.P., Kharkov D.V.

Research Institute of Atomic Reactors, Dimitrovgrad, e-mail: harkov@niiar.ru

The release of stored energy from graphite has been studied by differential scanning calorimetry (heating rates were 20 °C/min.). The object of research is GR-280 graphite irradiated by fast neutrons at a BOR-60 reactor. The graphite is manufactured by standard electrode technology. The samples were irradiated in a flux of $1,5\cdot 10^{19}\text{ м}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$ at temperature of 450 and 650 °C. The fluence was $5\text{--}32\cdot 10^{21}\text{ н/см}^2$. Rates of release of stored energy is a maximum of 0,35–0,5 J/g·K (at temperatures ~ 1100 °C). Total stored energy release is 160–190 J/g. In this paper the classical theory of kinetic analysis is used as the basis for models applied to the study of stored energy release in irradiated graphite components. The spectra in a range from T_{irr} to 1300 °C are composed of seven peaks. These peaks correspond to activation energies of 1, 95–4,03 eV.

Keywords: graphite, neutron irradiation, stored energy, activation energy

Изучение уровня накопления и скорости выхода запасённой энергии в реакторном графите интенсивно проводилось в пятидесятых – семидесятых годах прошлого столетия в связи с серьёзными авариями, вызванными значительным самопроизвольным разогревом активной зоны газовых реакторов с графитовой кладкой при температурах, превышающих температуру эксплуатации. Так как температуры теплоносителей большинства действующих в те времена газовых реакторов были ниже 150 °С, то подавляющая часть работ была посвящена изучению уровня накопления и характеристик выхода запасённой энергии в графите, облучённом при низких температурах до флюенсов нейтронов, не превышающих $2\cdot 10^{25}\text{ м}^{-2}$.

Исследования, в которых графит был бы облучён при более высоких температурах (500–800 °С) до флюенсов нейтронов порядка 10^{26} м^{-2} , отсутствуют, что создает проблемы при прогнозировании последствий нарушения условий эксплуатации и аварийных ситуаций в современных реакторах с высокой температурой экс-

плуатации графитовой кладки. К таким реакторам в первую очередь относятся действующие и разрабатываемые высокотемпературные реакторы с гелиевым теплоносителем, в которых многотонная графитовая кладка эксплуатируется при температурах 250–1100 °С до флюенса нейтронов $4\cdot 10^{26}\text{ м}^{-2}$. Кроме того, данная проблема не исключена и для широко эксплуатируемых отечественных реакторов РБМК, температура эксплуатации графитовой кладки которых достигает 650–700 °С, а флюенсы нейтронов после тридцатилетней эксплуатации – $3\cdot 10^{26}\text{ м}^{-2}$.

В ряде обзорных работ [3, 5, 9], появившихся в последнее время, были предприняты попытки спрогнозировать уровень запасённой энергии в графите, облучённом при высоких температурах до высоких флюенсов нейтронов, и сделан вывод, что для однозначного решения проблемы необходимы дополнительные экспериментальные исследования.

Запасённая энергия связана со стабильными радиационными дефектами, которые накапливаются в решетке графита в процессе облучения. При нагреве образца выше

температуры облучения дефекты начинают отжигаться, причем каждый тип дефектов отжигается на определенной стадии, которая характеризуется температурой и энергией активации процесса. Процессы отжига радиационных дефектов хорошо изучены в графите, облучённом при температурах до 200°C, где подвижными являются только междоузельные атомы. Работ, посвящённых изучению процессов отжига в графите, облучённом при температуре выше 400°C, где стабильными остаются только вакансии и кластеры различной природы, очень мало [4, 9].

Материалы и методы исследования

Объектом исследования являются образцы графита ГР-280, представляющие собой таблетки размером $\varnothing 6 \times 2$ мм, изготовленные методом электродной резки и облучённые в реакторе БОР60 до флюенса нейтронов $5\text{--}32 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-2}$ ($E > 0,18$ МэВ) при температурах 450 и 650°C. Образцы вырезали из графитовых блоков, произведенных по стандартной электродной технологии, подробно описанной в работах [1, 8].

Скорость выхода запасенной энергии (dS/dt) определялась методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на установке DSC 404 C Pegasus с постоянной скоростью нагрева 20°C/мин. в потоке аргона со скоростью 70 мл/мин. Каждый эксперимент включал в себя два ДСК измерения образца до максимальной температуры (1300°C), выдержку в течение 15 мин при максимальной температуре между двумя измерениями, а также предварительный нагрев печи (без образца).

Результаты исследования и их обсуждение

Результаты измерений скорости выделения запасённой энергии при отжиге образцов, облучённых при температурах 450 и 650°C, приведены на рис. 1, а и б, соответственно.

Экспериментальные данные свидетельствуют, что процесс выделения запасённой энергии начинается уже при температурах, близких к температуре облучения. У образцов, облучённых при 450°C (рис. 1, а), скорость выхода запасённой энергии

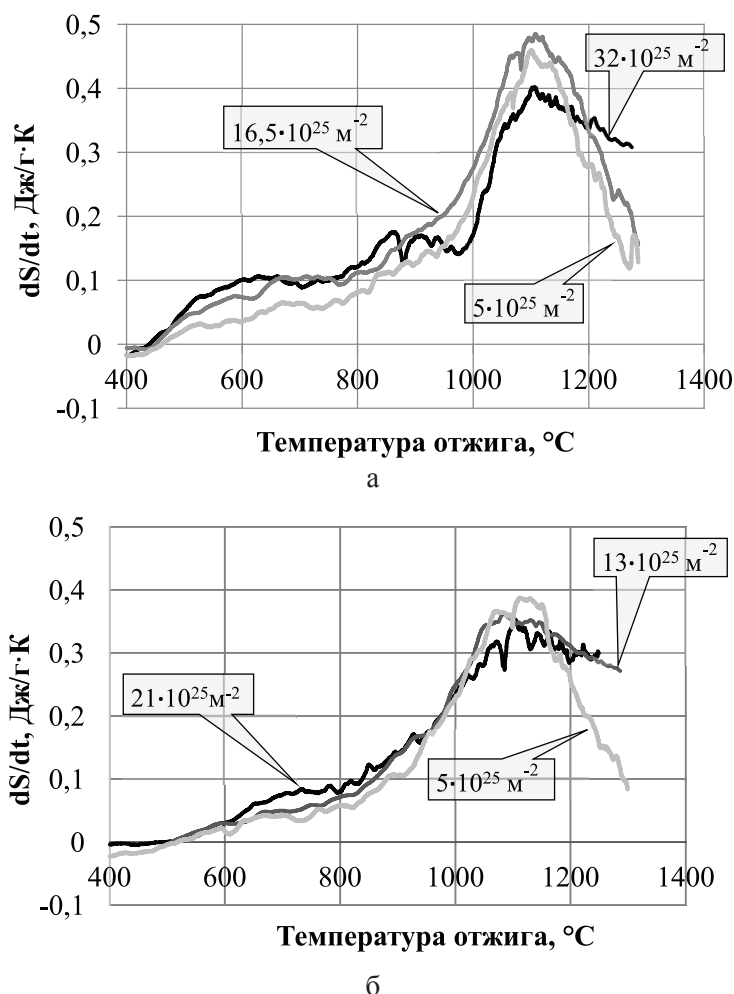


Рис. 1. Температурная зависимость скорости выделения запасённой энергии в образцах, облучённых при температуре 450°C (а) и 650°C (б). Значения флюенса нейтронов приведены на рисунке

(dS/dt) в интервале температур измерения 500–950°C немонотонно увеличивается от 0,01 до 0,15 Дж/г·К, затем на температурной кривой наблюдается резкий подъем до максимального значения 0,40–0,48 Дж/г·К при 1100°C, а при температуре выше 1100°C – спад. Величина dS/dt достигает максимума при температуре измерения 1100°C независимо от значения флюенса нейтронов. На начальном участке (в интервале температур измерения 500–900°C) скорость выхода запасенной энергии увеличивается с увеличением флюенса нейтронов, а при температуре 1100°C – уменьшается.

Температурная зависимость dS/dt образцов, облученных при 650 и 450°C, аналогична (рис. 1, а и б), однако абсолютное значение скорости выхода запасенной энергии у образцов, облученных при 650°C, во всем интервале температур измерения приблизительно на 20% ниже, чем у образцов, облученных при 450°C.

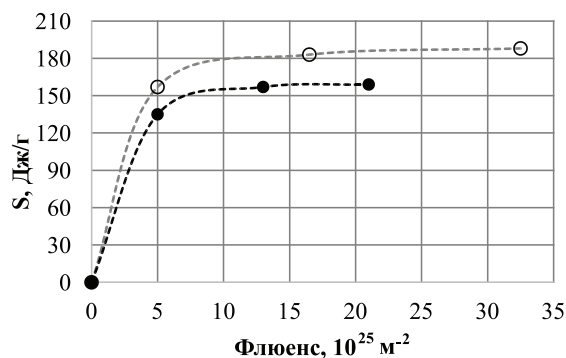


Рис. 2. Зависимость общей запасенной энергии (S), выделившейся при отжиге облученных образцов в интервале температур отжига 20–1300°C. Температура облучения образцов: ○ – 450°C, ● – 650°C

Величину общей запасенной энергии (S) в образцах определяли путем измерения площади под кривыми зависимости dS/dt от температуры отжига, приведенными на рис. 1. Значения S представлены на рис. 2, откуда видно, что величина общей запасенной энергии у образцов, облученных при температуре 450°C, сначала возрастает с увеличением флюенса нейтронов до 180 Дж/г, а затем начиная с $16 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-2}$ уже значительно не меняется с увеличением флюенса нейтронов. У образцов, облученных при температуре 650°C, величина S близка к насыщению при флюенсах $\sim 7\text{--}10 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-2}$, при этом предельная величина общей запасенной энергии на 20–30 Дж/г ниже общей запасенной энер-

гии образцов, облученных при температуре 450°C до тех же доз.

Уровень выделения запасенной энергии порядка 170–200 Дж/г в интервале температур отжига 20–1300°C приводит к дополнительному разогреву графита на 150–200°C, что необходимо учитывать при обосновании безопасности эксплуатации графитовой кладки.

Кинетический анализ ДСК кривых

В работе проведен кинетический анализ ДСК кривых образца, облученного при температуре 450°C до максимального флюенса нейтронов $32 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-2}$.

Методика кинетического анализа ДСК кривых, полученных при постоянной скорости увеличения температуры образцов, подробно описана в работах [6, 7]. В предположении, что отжиг радиационных дефектов характеризуется реакцией 1 степени, зависимость скорости выделения запасенной энергии от времени при отжиге дефектов с энергией активации E и частотой ν можно описать уравнением

$$\frac{dS(E, T)}{dT} = -\frac{\nu}{a} S(E, T) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (1)$$

где $dS(E, T)/dT$ – скорость выделения запасенной энергии; E – энергия активации; ν – фактор частоты; k – постоянная Больцмана; T – температура отжига; a – скорость нагрева; $S(E, T)$ – запасенная энергия.

Решением уравнения (1) является функция

$$S(E, T) = S(E, 0) \exp\left[\frac{-\nu E}{ak} H\left(\frac{kT}{E}\right)\right], \quad (2)$$

где $H(x) = \int_0^x \exp\left(-\frac{1}{y}\right) dy$.

Полагая, что энергия активации имеет нормальное распределение с математическим ожиданием E_0 и среднеквадратическим отклонением ϵ , выражение для запасенной энергии при $T=0$ может быть записано в следующем виде:

$$S(E, 0) = \frac{S_0}{\sqrt{2\pi}\epsilon} \exp\left(-\frac{(E - E_0)^2}{2\epsilon^2}\right), \quad (3)$$

где S_0 – общая запасенная энергия.

Подставляя (2) и (3) в уравнение (1) и интегрируя полученное выражение по энергии, можно определить температурную зависимость скорости выхода запасенной энергии для i -го процесса отжига дефектов:

$$\frac{dS(E_{0i}, \epsilon_i, \nu_i, T)}{dT} = \int -\frac{\nu_i}{a} \frac{S_{0i}}{\sqrt{2\pi}\epsilon_i} \exp\left(-\frac{(E_i - E_{0i})^2}{2\epsilon_i^2}\right) \exp\left[\frac{-\nu_i E_i}{ak} H\left(\frac{kT}{E_i}\right)\right] \exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right) dE_i. \quad (4)$$

Температурная зависимость скорости выхода запасённой энергии, получаемая в эксперименте, является результирующей (или суммарной) функцией ряда процессов с частотой ν_i , средней энергией активации E_{0i} и среднеквадратическим отклонением ε_i :

$$\frac{dS(T)}{dT} = \sum_{i=1}^n C_i \frac{dS(E_{0i}, \varepsilon_i, \nu_i, T)}{dT}, \quad (5)$$

где n – количество процессов, C_i – подгоночные коэффициенты.

При $\varepsilon_i \rightarrow 0$ уравнение (4) принимает вид

$$\begin{aligned} \frac{dS(E_{0i}, \nu_i, T)}{dT} = \\ = -\frac{\nu_i}{a} S_{0i} \exp\left[\frac{-\nu_i E_{0i}}{ak} H\left(\frac{kT}{E_{0i}}\right)\right] \exp\left(-E_{0i}/kT\right). \end{aligned} \quad (6)$$

Последнее выражение позволяет определить кинетические параметры ν_i и E_{0i} . Зависимость (6) достигает максимума в точке

$T = T_m$, где $\frac{d^2 S(E_{0i}, \nu_i, T)}{dT^2} = 0$, поэтому для i -го процесса отжига дефектов можно записать

$$\ln\left(a/T_m^2\right) = \ln D_i - \frac{E_{0i}}{kT_m}, \quad (7)$$

где $D_i = \frac{\nu_i k}{E_{0i}}$.

График функции (7) в координатах $\ln\left(a/T_m^2\right)$ от $\frac{1}{T_m}$ представляет собой прямую, из коэффициентов уравнения которой мож-

но определить кинетические параметры D_i (или ν_i) и E_{0i} :

$$D_i = \exp(B); E_{0i} = -Ak, \quad (8)$$

где A и B – это коэффициенты уравнения функции (7) в координатах $\ln\left(a/T_m^2\right)$ от $\frac{1}{T_m}$.

Для определения параметров ν_i и E_{0i} в работе проводились два эксперимента с разными скоростями нагрева: $a = 20^\circ\text{C}/\text{мин}$ и $a = 40^\circ\text{C}/\text{мин}$. Результаты данных экспериментов приведены на рис. 3. Наличие пиков на экспериментальных кривых позволяет предположить существование отдельных стадий (процессов) отжига.

На экспериментальных кривых было выделено 7 экстремумов (пиков) и для каждого экстремума определено свое значение T_m , что позволило построить уравнение зависимости $\ln\left(a/T_m^2\right)$ от $\frac{1}{T_m}$ (рис. 4) и опре-

делить кинетические параметры ν и E_0 . Кинетические параметры ν и E_0 , рассчитанные по данным уравнениям, представлены в таблице.

Наличие кинетических параметров ν и E_0 позволило определить вид функции (4) для каждого из семи установленных в эксперименте процессов отжига дефектов, а также рассчитать, в соответствии с выражением (5), суммарную теоретическую кривую скорости выхода запасённой энергии. Как свидетельствуют результаты расчётов, при приведенном в таблице наборе кинетических параметров расхождение экспериментальной и расчётной кривой не превышает 15%. Экспериментальная и расчётная кривые приведены на рис. 5.

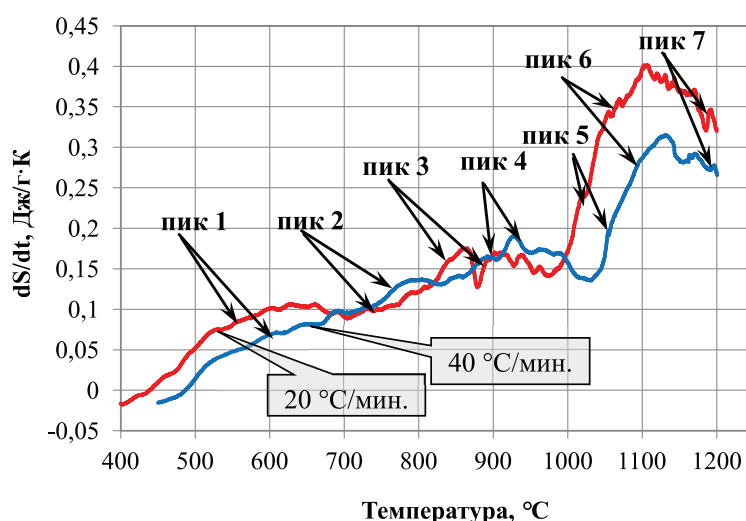


Рис. 3. Температурная зависимость скорости выделения запасённой энергии при $a = 20^\circ\text{C}/\text{мин}$ и $a = 40^\circ\text{C}/\text{мин}$

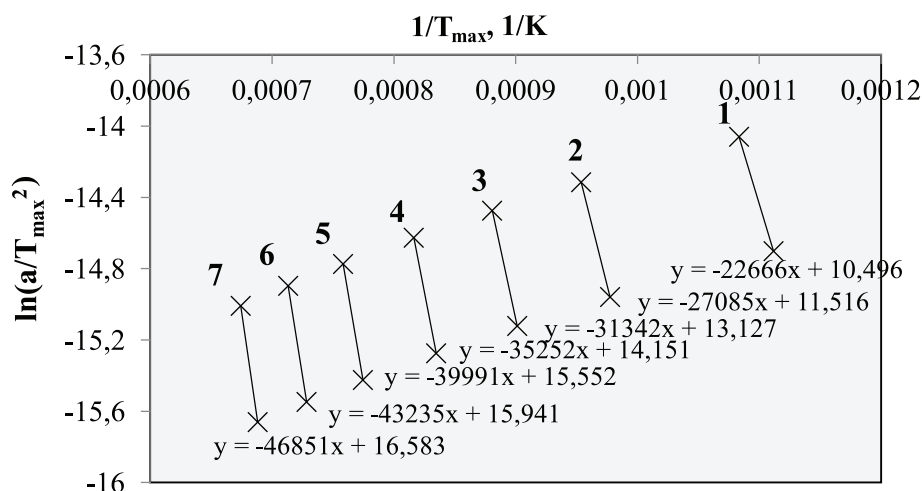


Рис. 4. Связь между скоростью нагрева и температурой, соответствующей максимуму скорости выделения запасенной энергии

Кинетические параметры процессов отжига

Номер пика	T , °C	E_0 , эВ/атом	ε , эВ/атом	ν , с ⁻¹	C_p , %
1	630	1,95	1,8E-01	8,2E + 08	40
2	750	2,33	4,7E-02	2,7E + 09	7
3	840	2,70	1,0E-03	1,6E + 10	21
4	920	3,03	6,3E-03	4,9E + 10	23
5	1020	3,44	6,9E-02	2,3E + 11	14
6	1100	3,72	1,0E-01	3,6E + 11	62
7	1180	4,03	8,1E-02	7,5E + 11	56

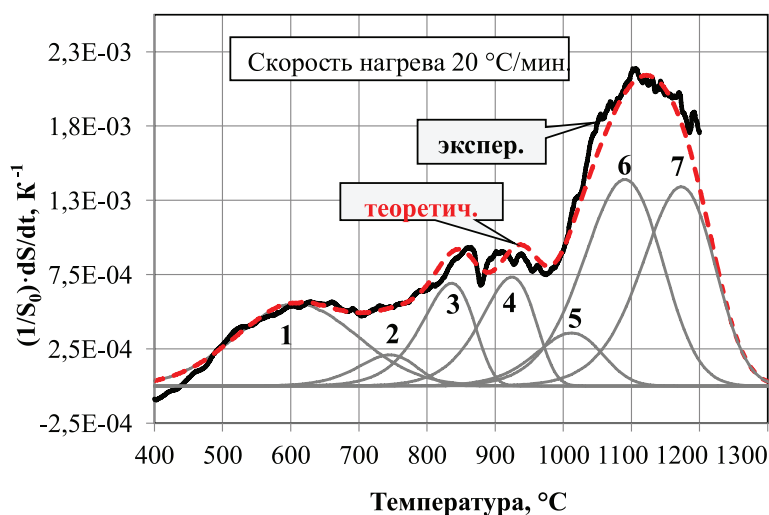


Рис. 5. Сравнение экспериментальной и теоретической кривой скорости выхода запасённой энергии в образце, облучённом при температуре 450 °C до флюенса нейтронов $32 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-2}$, значения скорости выхода запасённой энергии нормированы

Таким образом, в результате проделанного кинетического анализа было установлено, что при отжиге образца, облучённого при температуре 450 °C до флюенса ней-

тронов $32 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-2}$, на спектре запасённой энергии в интервале температур от $T_{\text{обл}}$ до 1300 °C присутствуют следующие пики: во-первых, это наиболее интенсивные пики

с E_0 , равной 3,72 и 4,03 эВ; затем пики с E_0 , равной 2,7 и 3,03 эВ, их интенсивность приблизительно в 2 раза ниже интенсивности основных пиков; два слабых пика с E_0 , равной 2,3 и 3,44 эВ; а также широкий пик ($\epsilon = 0,18$ эВ) с наименьшим значением E_0 (1,95 эВ). Знание энергий активации наблюдаемых стадий отжига позволяет сделать некоторые предположения о природе протекающих процессов.

Согласно литературным данным [3, 9], в графите при температуре облучения в диапазоне 400–500 °С междоузельные атомы в результате их низкой энергии активации уже в процессе облучения образуют крупные кластеры, перерождающиеся затем в дополнительные атомные плоскости. Вакансии, напротив, приобретают подвижность только в районе температур 500–600 °С и, следовательно, можно предположить, что первый пик, наблюдаемый при температуре 630 °С, обусловлен миграцией моновакансий. Значения энергии активации вакансий, полученные различными авторами экспериментальным путем, значительно отличаются и лежат в интервале от 1,8 до 3,6 эВ, а значения, полученные на основе квантово-механических расчетов, группируются вокруг величины 1,7 эВ [4]. В работе [2] экспериментально установлено, что энергия миграции вакансий в сильно облученном графите является переменной величиной $\sim 1,8 \pm 0,3$ эВ. Таким образом, полученные нами экспериментальные данные подтверждают выводы, что процесс отжига моновакансий имеет место в интервале температур 500–600 °С с переменной энергией активации $1,95 \pm 0,18$ эВ. Мигрирующие вакансии, взаимодействуя друг с другом, образуют дивакансии и, с меньшей вероятностью, более крупные вакансионные кластеры, при этом свободная энергия, приходящаяся на одну вакансию, уменьшается.

Процессы отжига облученного графита при температурах выше 600 °С изучены очень слабо ввиду большого количества возможных конфигураций радиационных дефектов и энергий активации процессов, связанных с этими дефектами. Процессы отжига, которые соответствуют пикам 2–4 и имеют энергию активации 2,33–3,03 эВ, можно отнести, по всей видимости, к процессам, связанным с миграцией дивакансий. В работе [4] приведены различные конфигурации дивакансий и показано, что одна из них, в так называемой трехсоседской конфигурации, может перемещаться посредством двойной трансформации в решетке графита с энергией активации

2,8 эВ, что близко к энергии активации пиков 2–4. При движении дивакансии встречаются друг с другом, образуя квадровкакансии, и с кластерами вакансионного и внедренного типов, изменяя их размер. Энергии активации этих процессов зависят также от высоты энергетического барьера, который преодолевают подвижные дивакансии при слиянии с другим дефектом, что может приводить к появлению дополнительных пиков на кривой выхода запасенной энергии, как это наблюдается в нашем случае.

В интервале температур 900–1300 °С на рис. 5 выделены три пика с энергиями активации процесса отжига 3,44–4,03 эВ соответственно. Эти значения сравнимы с расчетными значениями энергии «испарения» моновакансии из 4–6 вакансионного кластера или дислокационной петли (3,2–3,6 эВ), приведенные в работе [4]. Испарившиеся моновакансии обладают высокой подвижностью (энергия миграции равна 1,7 эВ) и сливаются с неподвижным вакансионным или междоузельным кластерами с выделением значительного количества внутренней запасенной энергии. Таким образом, мы полагаем, что в диапазоне температур 900–1300 °С происходит эволюция кластерной структуры облученного графита.

Выводы

1. Скорость выхода запасенной энергии в образцах, облученных при температурах 450 и 650 °С до флюенса нейтронов $5\text{--}32 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-2}$, достигает максимума при температуре измерения 1100 °С (при скорости нагрева 20 °С/мин). Значение максимальной скорости выхода запасенной энергии зависит от параметров облучения и лежит в пределах 0,35–0,5 Дж/г·К.

2. Величина общей запасенной энергии в образцах, облученных при температурах 450 и 650 °С, выходит на постоянный уровень при флюенсе нейтронов около $7\text{--}15 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-2}$. Предельная величина общей запасенной энергии при температуре облучения 450 °С составляет около 190 Дж/г, а при температуре облучения 650 °С – около 170 Дж/г.

3. На спектре запасенной энергии образца, облученного при температуре 450 °С до флюенса нейтронов $32 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-2}$, в результате кинетического анализа было выявлено 7 пиков с энергиями активации от 1,95 до 4,03 эВ/атом. Пики вызваны миграцией моно- и дивакансий и эволюцией кластерной структуры облученного графита.

Список литературы

1. Вяткин С.Е. Ядерный графит / С.Е. Вяткин и др. – М.: Атомиздат, 1967. – 280 с.
2. Asari E. Thermal relaxation of ion-irradiation damage in graphite / E. Asari, M. Kitajima, K. G. Nakamura & T. Kawabe // Phys. Rev. – 1993. – Vol. 47. – P. 11143–11148.
3. Burchell T. Irradiation Damage in Graphite – from the Nano- to the Mille-Metric Scale // Technical Meeting on High-Temperature Qualification of High Temperature Gas Cooled Materials (Vienna, 10–13 Jun 2014). – Vienna, 2014. – P. 11.
4. El-Barbary A.A. First principles characterization of defects in irradiated graphitic materials: A thesis submitted towards fulfilment of the requirement for the degree of Doctor of Philosophy. – Sussex, 2005. – 171 p.
5. Gallego N.C. A Review of Stored Energy Release of Irradiated Graphite / N.C. Gallego, T.D. Burchell // Milestone Report on the Workshop on HTGR Graphite Stored Energy Release, ORNL/TM-2011/378 (Oak Ridge, September 2011). – Oak Ridge, 2011. – P. 55.
6. Iwata, T. Fine structure of Wigner energy release spectrum in neutron irradiated graphite // J. Nucl. Mater. – 1985. – Vol. 133&134. – P. 361–364.
7. Lasithiotakis M. Application of an independent parallel reactions model on the annealing kinetics of BEPO irradiated graphite / Michael Lasithiotakis, Barry J. Marsden, T. James Marrow // J. Nucl. Mater. – 2012. – Vol. 427. – P. 95–109.
8. Nightingale R. Nuclear graphite / R. Nightingale. – London: Academic Press, 1962. – 547 p.
9. Telling R.H. Radiation defects in graphite / R.H. Telling, M.I. Heggie // Phil Mag. – 2007. – Vol. 87. – P. 797–846.

References

1. Vjatkin S.E. Jadernyj grafit / S.E. Vjatkin i dr. M.: Atomizdat, 1967. 280 p.
2. Asari E. Thermal relaxation of ion-irradiation damage in graphite / E. Asari, M. Kitajima, K. G. Nakamura & T. Kawabe // Phys. Rev. 1993. Vol. 47. pp. 11143–11148.
3. Burchell T. Irradiation Damage in Graphite from the Nano- to the Mille-Metric Scale // Technical Meeting on High-

Temperature Qualification of High Temperature Gas Cooled Materials (Vienna, 10–13 Jun 2014). Vienna, 2014. pp. 11.

4. El-Barbary A.A. First principles characterization of defects in irradiated graphitic materials: A thesis submitted towards fulfilment of the requirement for the degree of Doctor of Philosophy. Sussex, 2005. 171 p.

5. Gallego N.C. A Review of Stored Energy Release of Irradiated Graphite / N.C. Gallego, T.D. Burchell // Milestone Report on the Workshop on HTGR Graphite Stored Energy Release, ORNL/TM-2011/378 (Oak Ridge, September 2011). Oak Ridge, 2011. pp. 55.

6. Iwata, T. Fine structure of Wigner energy release spectrum in neutron irradiated graphite // J. Nucl. Mater. 1985. Vol. 133&134. pp. 361–364.

7. Lasithiotakis M. Application of an independent parallel reactions model on the annealing kinetics of BEPO irradiated graphite / Michael Lasithiotakis, Barry J. Marsden, T. James Marrow // J. Nucl. Mater. 2012. Vol. 427. pp. 95–109.

8. Nightingale R. Nuclear graphite / R. Nightingale. London: Academic Press, 1962. – 547 p.

9. Telling R.H. Radiation defects in graphite / R.H. Telling, M.I. Heggie // Phil Mag. 2007. Vol. 87. pp. 797–846.

Рецензенты:

Неустроев В.С., д.т.н., ведущий научный сотрудник Отделения реакторного материаловедения, АО «Государственный научный центр Научно-исследовательский институт атомных реакторов», предприятие Госкорпорации «Росатом», г. Димитровград;

Кобылянский Г.П., д.т.н., ведущий научный сотрудник Отделения реакторного материаловедения, АО «Государственный научный центр Научно-исследовательский институт атомных реакторов», предприятие Госкорпорации «Росатом», г. Димитровград.