

На правах рукописи

Исаев Евгений Игоревич

**Радиационные изменения реальной структуры слоистых материалов на
примере графита и графитоподобного нитрида бора**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук



Москва – 2018

Работа выполнена в Обнинском институте атомной энергетики - филиале федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, доцент
Степанов Владимир Александрович

Официальные оппоненты: **Хрячков Виталий Алексеевич**
доктор физико-математических наук, АО «ГНЦ РФ Физико-энергетический институт им. А.И. Лейпунского», начальник отдела экспериментальной ядерной физики отделения перспективных исследований

Забейайлов Максим Олегович
кандидат физико-математических наук, АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина», начальник лаборатории

Ведущая организация: Акционерное общество «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии»

Защита состоится «03» октября 2018 г. в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 212.141.17, созданного на базе ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)» по адресу: 248000, г. Калуга, ул. Баженова, 2, МГТУ имени Н.Э. Баумана, Калужский филиал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МГТУ им. Н.Э. Баумана и на сайтах <http://www.bmstu.ru>, <http://www.bmstu-kaluga.ru>.

Автореферат разослан « ___ » _____ 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических наук, доцент



С.А. Лоскутов

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Материалы с графитоподобной структурой (графит, графитоподобный *BN*) относятся к высокотемпературным материалам и находят широкое применение в металлургии, электротехнике, микроэлектронике. Они являются материалами ядерных и термоядерных установок в силу их ядерно-физических характеристик и высокой радиационной стойкости. Вместе с тем они обладают и специфическими особенностями, обусловленными различной кристаллической структурой и микро- и нано-структурой, в зависимости от способа их получения.

Несмотря на более чем полувековой опыт использования графита в ядерной энергетике, закономерности радиационных изменений свойств и механизмы радиационной повреждаемости графитоподобных материалов, важные для определения условий эксплуатации, изучены недостаточно. Это связано с тем, что радиационно-индуцированные процессы в слоистых анизотропных керамических материалах сложны и многообразны. В настоящее время отсутствуют общие подходы к описанию радиационной структурной эволюции керамик. Это объясняется сложным строением керамик и большим количеством исходных структурных дефектов, количество которых в значительной степени определяется способами их получения. Исследования структуры и механизмов радиационных повреждений материалов на основе графитоподобного *BN* не так полны, как исследования графита. Данных об изменениях структуры *BN* при высокотемпературном высокодозном радиационном воздействии в настоящее время вообще нет.

Наиболее широко используемым структурно-чувствительным методом является рентгенографический метод. Классический подход в рентгеноструктурном анализе заключается в исследовании формы и положения рентгеновских линий с учетом размеров блоков мозаики и микроискажений кристаллической решетки. При этом полагается, что величины микроискажений решетки разных знаков взаимно компенсируют друг друга (при условии равновесия) и для аппроксимации рентгеновских линий используют симметричные распределения (Лоренца, Гаусса, Фойгта). Такой подход дает хорошие результаты для высокосимметричных, например, кубических структур. Однако в слоистых структурах задача анализа искажений кристаллической структуры усложняется в связи с ее сильной анизотропией, когда упругие модули и деформации решетки отличаются не только в различных направлениях, но и при сжатии и растяжении вдоль выбранных осей кристаллов (разномодульность). Применение симметричных распределений для аппроксимации рентгеновских линий оказывается некорректно. Задача усложняется еще и тем, что в

слоистых кристаллах возникают, особенно под облучением, плоские скопления дефектов, которые усиливают анизотропию.

Целью данной работы является разработка рентгеноструктурных и оптических методов для определения реальных кристаллических структур слоистых и графитоподобных материалов, их радиационных изменений, для определения условий и режимов работы при высокотемпературных высокодозных радиационных нагрузках.

Основными **задачами данной работы** являются:

- 1) определение характеристик основных структурных дефектов, в том числе радиационно-индуцированных, в графитоподобных материалах;
- 2) разработка метода рентгеноструктурного анализа, учитывающего реальные асимметричные распределения величин микродеформаций в графитоподобных структурах;
- 3) экспериментальные рентгеновские, микроскопические и оптические исследования изменений структуры (наноструктуры) керамических и пиролитических материалов из *BN* после высокодозного (ионного с дозой до $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, нейтронного с дозой до $3,1 \cdot 10^{23} \text{ н/см}^2$) и высокотемпературного (до 1900 К) радиационного облучения;
- 4) проведение мониторинга температуры высокодозного внутриканального облучения материаловедческих сборок в реакторе БН-600.

Научная новизна полученных в работе результатов заключается в том, что:

- 1) для изучения реальных кристаллических структур слоистых материалов и радиационно-индуцированных изменений в них с помощью рентгеновской дифрактометрии предложено учитывать разномодульность (различие упругих модулей при сжатии и растяжении) таких структур, для этого экспериментально обосновано применение распределения Пуассона при аппроксимации перестроенных в безразмерных координатах рентгеновских линий;
- 2) выявлена связь радиационных структурных изменений в слоистых материалах (графит, *BN*) с образованием плоских скоплений дефектов (вакансионных дисков) и соответствующим изменением разномодульности;
- 3) в материалах из графитоподобного *BN* обнаружены радиационно-индуцированные стационарные структурные состояния, зависящие от температуры и не зависящие от дозы нейтронного облучения;
- 4) обнаружен эффект пост-радиационной внутренней ползучести в керамических материалах;
- 5) использована теория рассеяния Рэлея для определения и изучения наноструктуры пиролитического *BN* с помощью измерений спектрального хода фонового оптического поглощения.

Теоретическая и практическая ценность работы определяется тем, что

- полученные в ней результаты могут быть использованы при определении режимов эксплуатации и ресурсности материалов со слоистой графитоподобной кристаллической структурой в различных радиационных условиях и в зависимости от технологий их изготовления;
- разработан метод для определения условий высокодозного до $3,1 \cdot 10^{23}$ н/см² и высокотемпературного до 1900 К реакторного облучения материалов с помощью рентгеноструктурного анализа мониторов из графитоподобного BN, метод применен для определения условий облучения материаловедческих сборок в реакторе БН-600;
- разработанная с использованием теории рассеяния Рэлея оптическая методика может использоваться для исследования нано-структуры диэлектрических материалов;
- полученные в настоящей работе результаты могут быть использованы для дальнейшего развития радиационной физики твердого тела.

Положения, выносимые на защиту:

- 1) способ описания распределений микродеформаций в слоистых материалах с помощью аппроксимации перестроенных в безразмерных координатах рентгеновских линий ($00l$) распределением Пуассона, параметр распределения которого пропорционален микроскопической разномодульности структур;
- 2) метод определения температуры при внутриканальном высокодозном высокотемпературном облучении материаловедческихборок на основе установленной связи между радиационными структурными изменениями в слоистых материалах и образованием плоских скоплений дефектов с соответствующим изменением микроскопической разномодульности;
- 3) эффект пост-радиационной внутренней ползучести в керамических материалах под действием возникающих после реакторного облучения полей упругих микронапряжений в объеме кристаллитов;
- 4) методика определения наноструктуры материалов из нитрида бора по спектрам оптического пропускания.

Достоверность положений и выводов диссертационной работы определяется использованием представительного набора экспериментальных и теоретических методов исследования материалов, а также большим массивом уникальных экспериментальных рентгеновских данных, включающим более 300 рентгенограмм материалов после высокодозного высокотемпературного реакторного облучения. Положения и выводы диссертационной работы находятся в соответствии с современными представлениями радиационной физики твердого тела.

Личный вклад автора. Результаты исследования были получены автором самостоятельно, либо в соавторстве при его непосредственном участии. Автор работы лично участвовал в планировании и проведении экспериментов, обработке экспериментальных данных, формулировании выводов, написании статей, представлении результатов работы на научно-технических конференциях и семинарах. Постановка задачи и интерпретация результатов проводились совместно с научным руководителем.

Апробация работы. Полученные результаты были представлены на следующих конференциях и семинарах:

Международный семинар «Структурные основы модификации материалов» (МНТ-ХIII, ХIV), Обнинск, 2015-2017 гг.

Отраслевой семинар «Физика радиационных повреждений материалов атомной техники» (ФРПМ-2013, 2015, 2016, 2018), г. Обнинск.

Всероссийская научно-техническая конференция «Материалы ядерной техники» (МАЯТ-2014), Звенигород, 2014 г.

Выездная сессия Научного Совета РАН по проблеме Радиационная физика твердого тела, Обнинск, 2016 г.

Основные результаты работы отражены в 5 статьях журналов, 2 из которых рекомендованы ВАК и 3 тезисах Международных и Всероссийских конференций.

Объем работы. Работа состоит из введения, 4 глав и заключения. Общий объем работы составляет: 129 страниц, в том числе 4 таблицы, 63 рисунка и список использованных источников из 108 наименований.

Содержание работы

В первой главе изучены основные дефекты реальных анизотропных кристаллических структур графитоподобных материалов. На основе известных экспериментальных данных проанализированы стабильность и концентрации наиболее важных дефектов – вакансионных дисков вдоль базисных гексагональных плоскостей. Показано, что для равновесной формы вакансионных дисков соотношения длины основания дисков к его высоте для графита 10-20, а для нитрида бора 8-26. Вакансионные диски являются причиной микроскопической разномодульности $\frac{E^-}{E^+}$, различием упругих модулей при сжатии и растяжении графитоподобных структур. Разномодульность при наличии микродеформаций ε приводит к смещению рентгеновской линии (002) в сторону меньших углов вместо ее однородного уширения

$$\frac{E^-}{E^+} = \frac{\varepsilon^+}{\varepsilon^-} \sim \frac{\Delta d^+}{\Delta d^-} \sim \frac{\Delta \theta^+}{\Delta \theta^-}, \quad (1)$$

где $\Delta\theta^+$, $\Delta\theta^-$ – сдвиги дифракционной линии влево и вправо относительно положения равновесия, Δd^+ , Δd^- – соответствующие им изменения межплоскостного расстояния. Такие наблюдаемые на дифрактограммах смещения вполне объясняются наличием вакансионных дисков, концентрация которых близка к равновесной при температурах плавления или синтеза керамики.

На примере математического разложения дифракционного максимума (002) реакционно-спеченного графитоподобного нитрида бора с помощью функций Лоренца на две компоненты (см. Рис. 1) показано, что если первую необходимо связывать с изоморфными гексагональной и ромбоэдрической структурами, то вторая, смещенная в сторону меньших углов, компонента связана с разномодульностью и положительными микродеформациями графитоподобной структуры $\sim 4 \cdot 10^{-3}$. Такое разложение дифракционного максимума дает возможность описания реальной искаженной структуры с помощью комбинаций различных микродеформаций в масштабах областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения. С учетом результатов атомно-зондовой микроскопии показано, что значительные положительные микродеформации кристаллитов в керамике вызваны упругими напряжениями до 120 МПа.

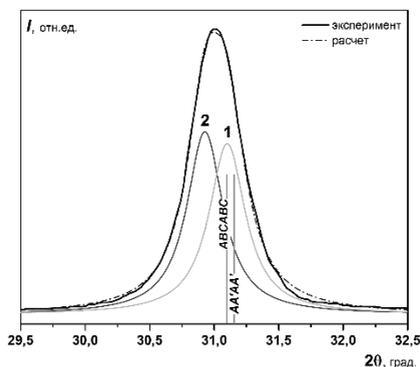


Рис. 1.

Разложение рентгеновской линии (002) керамического графитоподобного BN_r .

Линии соответствуют положениям максимума для структур с различной укладкой базисных плоскостей: $AA'AA'$ – гексагональная, $ABCABC$ – ромбоэдрическая

Радиационно-индуцированные структурные изменения анизотропных материалов со слоистыми кристаллическими структурами (графит, BN) связаны, в основном, с увеличением концентрации комплексов и скоплений плоских дефектов - вакансионных дисков, соответствующим увеличением разномодульности, и асимметричным уширением и смещением в сторону

меньших углов рентгеновских дифракционных максимумов от базисных плоскостей (00l). Плотность вакансионных дисков в графитоподобных структурах после облучения может составлять до 10^5 - 10^6 см⁻¹. В графите после облучения быстрыми нейтронами до доз $1,7 \cdot 10^{21}$ н/см² микроскопическая разномодульность $\frac{E^-}{E^+}$, оцененная из известных экспериментальных рентгеноструктурных и электронно-микроскопических результатов, увеличивается до 6.

Экспериментально исследованы структурные изменения в керамическом реакционно-спеченном нитриде бора (ОНПП «Технология» им. А.Г.Ромашина), возникающие после высокодозного реакторного облучения и серии отжигов. Показано, что после облучения быстрыми нейтронами до доз $1,5 \cdot 10^{21}$ н/см² разномодульность увеличивается от 2 до 3,9 (см. Рис. 2). После

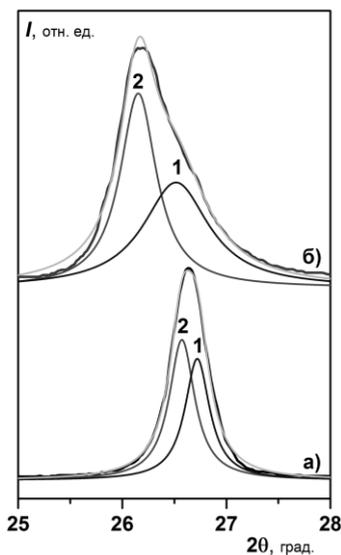


Рис. 2. Профиль рентгеновской (CuK_{α} -излучение) линии (002) керамического BN_r : а) исходного, б) после реакторного облучения; 1 и 2 – компоненты лоренц-разложения

отжига при 670-1300 К облученной до дозы $1,5 \cdot 10^{21}$ н/см² при температуре 670-690 К керамики BN сдвиг связанной с микронапряжениями и микродеформациями компоненты разложения рентгеновской линии (002) уменьшается в результате бездиффузионных с низкими, менее 0,12 эВ, энергиями активации релаксационных процессов.

В процессе отжига при 1300-1870 К смещение этой компоненты происходит к углам, соответствующим сжатию вдоль направления c относительно равновесной гексагональной структуры, что связано с исчезновением микронапряжений и микродеформаций, равномерным распределением вакансионных дисков.

Разномодульность может проявляться не только в сильно анизотропных структурах. Известные изменения в рентгеновских дифрактограммах вюрцитоподобной структуры BeO после нейтронного облучения при $4 \cdot 10^{21}$ н/см² можно также объяснить ростом микроскопической разномодульности.

Во второй главе изучена реальная структура пиролитического нитрида бора ("РНЦ "Прикладная химия", С.-Петербург). Пиролитический нитрид

бора характеризуется неравновесной сильно дефектной структурой кристаллитов, в которых по данным оптической и сканирующей зондовой микроскопии значения микродеформаций составляет $\sim 2-3\%$. Такие микродеформации стабилизированы вакансионными дисками с плотностью до $\rho_d \sim 8 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$. Значительное смещение рентгеновской линии (002) в сторону меньших углов (см. Рис. 3) связано с микроскопической разномодульностью в пиролитическом материале $\frac{E^-}{E^+} \sim 5,2$.

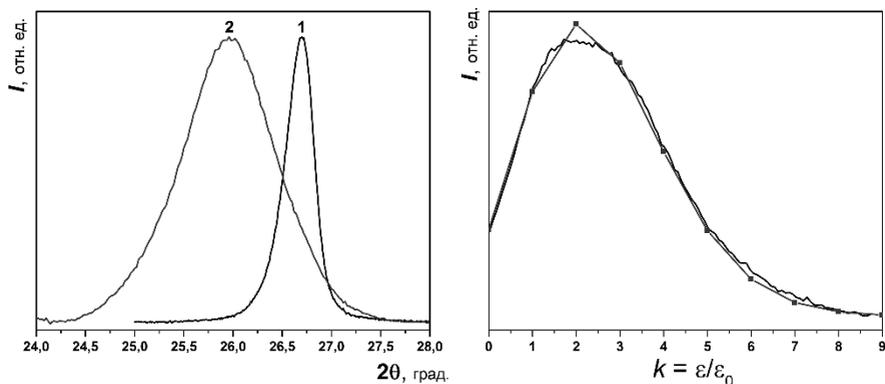


Рис. 3.

Слева – профили рентгеновской линии (002) керамического (1) и пиролитического (2) нитрида бора (SiK_α -излучение). Справа – аппроксимация перестроенной в безразмерных деформациях рентгеновской линии (002) пиролитического BN распределением Пуассона с параметром $W = 2,6$

В графитоподобных структурах в силу их разномодульности и несимметричности распределения микродеформаций аппроксимация рентгеновских линий симметричными функциями типа функций Фойгта неприемлема. Предложено и на примере дифрактограмм пиролитического BN (см. Рис. 3) обосновано применение распределения Пуассона для аппроксимации перестроенной в безразмерных координатах рентгеновской линии (002)

$$I(k) = e^{-W} \frac{W^k}{k!}, \quad (2)$$

где $k = \varepsilon/\varepsilon_0$ пропорционален степени деформации $\varepsilon = \frac{\Delta d}{d_0}$ в области формирования когерентного рассеяния рентгеновского излучения (ОКР). Величина ε_0 как нормировка может варьироваться в силу устойчивости распределения Пуассона при сложении независимых случайных величин, но важно условие k в диапазоне $1 \dots 15$. Если принимать за нормировку значение микродеформа-

ций в реакционно-спеченной керамике BN , то параметр пуассоновского распределения W в (2) будет определять величину и разброс положительных микро-деформаций разномодульного пиролитического BN , и удвоенное значение которого есть средняя разномодульность кристаллитов в пиролитическом материале.

Для изучения микро- и наноструктур керамик с помощью оптической спектроскопии разработана методика анализа фонового поглощения в видимой и ближней ИК области. Показано, что спектральный ход коэффициента оптических потерь пиролитического нитрида бора в диапазоне 470-1100 нм после связан с рассеянием Рэлея. Оценка размеров оптических неоднородностей после выделения связанных с вакансиями по азоту полос поглощения при 600-700 нм и 490 нм и с учетом теории рассеяния Рэлея дает значение ~ 35 нм, которое совпадает с размерами нанокристаллитов по данным сканирующей зондовой микроскопии.

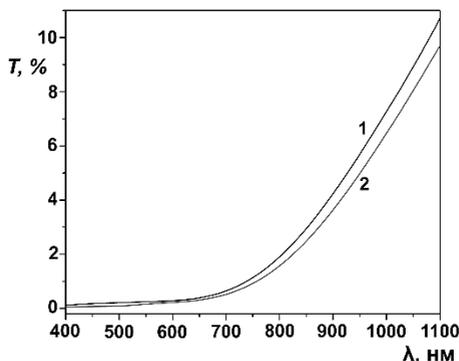


Рис. 4.

Оптические спектры пропускания образца пиролитического BN до (1) и после (2) облучения протонами (300-400 К, 7 МэВ, доза $5,2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$)

С помощью разработанной методики показано, что после интенсивного ионного облучения (протоны, аргон) с дозой до $5,2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ спектральный ход и, соответствующий ему, характерный масштаб наноструктуры пиролитического нитрида бора не меняется при сохранении размеров кристаллитов (см. Рис. 4).

В третьей главе с помощью развитого в предыдущей главе метода аппроксимации рентгеновских линий разномодульного графитоподобного BN распределением Пуассона исследованы радиационные структурные изменения в пиролитическом материале. После реакторного облучения асимметрич-

ные рентгеновские линии (002) пиролитического нитрида бора могут расщепляться на несколько компонент, которые с дозой могут менять свою величину (см. Рис. 5). Отклонения формы рентгеновской линии (002) от распределения Пуассона отражают неравномерные распределения микродеформаций в кристаллитах пиролитического материала.

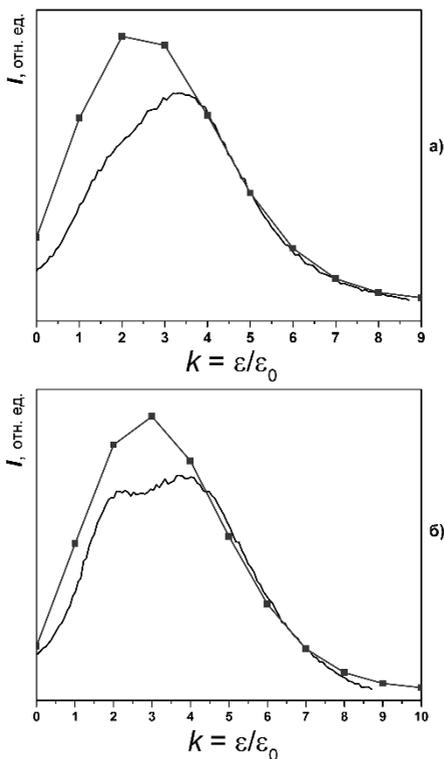


Рис. 5.

Аппроксимация рентгеновской линии (002) пиролитического *BN* распределением Пуассона: а) после облучения нейтронами с дозой $2,6 \cdot 10^{22}$ н/см² при температуре 1270 К, б) после облучения нейтронами с дозой $3 \cdot 10^{22}$ н/см² при температуре 670 К

При облучении быстрыми нейтронами графитоподобных структур выше некоторой критической дозы происходит формирование стабильной наноструктуры материала. Такие радиационные изменения структуры зависят только от температуры облучения и не зависят от дозы. В пиролитическом *BN* после реакторного облучения при 670–690 К до доз по порядку величины $\sim 10^{21}$ н/см² происходит увеличение величины разномодульности структуры,

после чего устанавливается неизменное (с точностью до 8%) значение разномодульности (см. Рис. 6). После облучения с одинаковыми дозами $2,6-3 \cdot 10^{22}$ н/см², но при разных температурах (1270 и 670 К) разномодульность (пуассоновские параметры распределения микроискажений) различаются более, чем на 15% (см. Рис. 5).

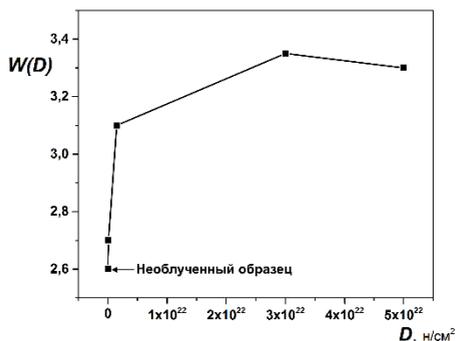


Рис. 6.

Зависимость параметра распределения Пуассона от дозы облучения нейтронами при температуре облучения 670 К.

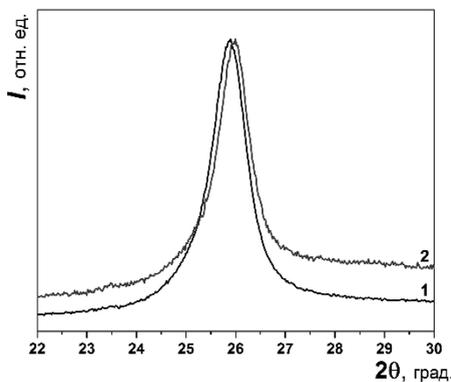


Рис. 7.

Смещение в течение от 04.2015 (1) до 09.2016 (2) рентгеновской линии (002) пиролитического BN облученного с дозой $12 \cdot 10^{22}$ н/см²

Обнаружен и изучен эффект пост-радиационной внутренней ползучести под действием возникающих после реакторного облучения полей упругих микронапряжений в объеме кристаллитов пиролитического нитрида бора. Пост-радиационная внутренняя ползучесть проявляется в смещении положения линии (002) на рентгеновских дифрактограммах в сторону больших углов

облученных (до доз $3 \cdot 10^{23}$ н/см²) и облученных и отожженных до 1370 К материалов. Пост-радиационная внутренняя ползучесть может быть связана со смещениями или проскальзыванием зерен в керамике друг относительно друга, происходит на временах 10^7 с при температурах 300 К (см. Рис. 7), при температурах 670-970 К характеризуется энергией активации 0,02-0,03 эВ, а в интервале температур 1170-1370 К - энергией активации 0,08-0,12 эВ.

Так же как и в керамических материалах обнаружено, что высокотемпературный отжиг выше 1770 К облученного нейтронами с дозой $1,5 \cdot 10^{21}$ н/см² пиролитического нитрида бора приводит к смещению максимума линии (002) в область больших углов по сравнению с его положением для исходных материалов, что соответствует сжатию кристаллитов вдоль направления *c* относительно исходной структуры. Помимо изменений графитоподобной структуры в облученных материалах могут образовываться различные фазы в результате химических реакций. Методом рентгенофазового анализа по появлению дополнительных дифракционных максимумов и увеличению фона в интервале углов 20-28° и 38-50° показано, что в облученных в реакторе с дозой 10^{20} н/см² материалах из пиролитического нитрида бора, вероятно, вследствие разложения и выходом азота в каскадных областях появляются фазы различных модификаций бора, и после взаимодействия с атмосферой образуются оксидные соединения *H-B-O*.

Четвертая глава посвящена определению условий высокотемпературного и высокодозного облучения материалов в активных зонах ядерных реакторов, что является важной и актуальной задачей экспериментального радиационного материаловедения. Локальные условия облучения материалов определяются с использованием различных мониторов облучения, специальных материалов, радиационные изменения структуры, свойств которых позволяют получать характеристики условий (доза, температура) облучения. В качестве такого монитора предложен графитоподобный пиролитический нитрид бора.

Для разработки метода измерения температуры высокодозного нейтронного облучения образцы пиролитического *BN* были облучены в реакторе БН-600 с дозой $3 \cdot 10^{22}$ н/см² в атмосфере аргона при 650 К, и испробованы различные способы математической обработки полученных в процессе отжигов рентгеновских дифрактограмм *BN*. Показана возможность определения диапазона температур в условиях реакторного облучения графитоподобного пиролитического *BN* до дозы $3 \cdot 10^{22}$ н/см² с помощью рентгеноструктурного анализа по изменению средневзвешенного межплоскостного расстояния, либо по изменению коэффициента асимметрии профиля линии (002) с температурой отжига. Показано, что оценка температуры реакторного облучения пиролити-

ческого BN с дозой $3 \cdot 10^{22}$ н/см² на основе традиционной аппроксимации рентгеновских линий контурами Лоренца и построения градуировочных зависимостей их положения после отжигов до 1670 К не удовлетворительна из-за не монотонности зависимостей в диапазоне 1100-1400 К (см. Рис. 8)

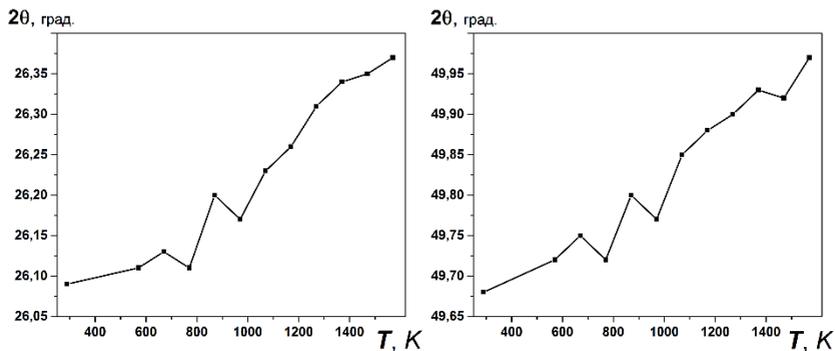


Рис. 8.

Зависимости положения компонент лоренц-разложения рентгеновских линий монитора пиролитического BN от температуры отжига: рентгеновская линия (002) (слева); рентгеновская линия (102) (справа)

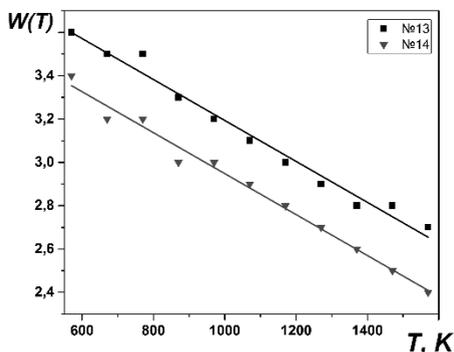


Рис. 9.

Температурные зависимости параметра Пуассона формы рентгеновской линии (002) мониторов и их линейная аппроксимация.

С помощью рентгеноструктурных исследований на полном массиве рентгеновских данных (более 300 спектров) облученных в материаловедческих сборках в реакторе БН-600 образцов из графитоподобного пиролитического нитрида бора показано, что метод аппроксимации рентгеновских линий разномодульного графитоподобного BN распределением Пуассона позволяет по результатам пострадиационных отжигов мониторов в интервале 670-1600 К уточнять/определять температуры до 1900 К высокодозного (до

$3 \cdot 10^{23}$ н/см²) внутриканального облучения. Выполнены работы по исследованию мониторов из облученных материаловедческихборок ВК-1 и ВК-2 и оценке параметров высокотемпературного облучения образцов сталей и сплавов в реакторе БН-600. Были получены эмпирические линейные температурные зависимости изменения параметра распределения Пуассона W (пост-радиационной ползучести) каждого из мониторов (см. Рис. 9)

$$W(T) = W_{273} - 9,5 \times 10^{-4}(T - 273), \quad (3)$$

где величина W_0 однозначно определяется температурой облучения. Таким образом определены температуры облучения материаловедческихборок по различным этажам в диапазоне 620-1830 К, при дозах облучения от 1,6 до $31 \cdot 10^{22}$ н/см². Проведен анализ температурных полей в сборках в условиях облучения и причин расхождений в определении интервалов температур по этажам с помощью мониторов BN , расчетным методом (АО «ОКБМ Африкантов») и с помощью материаловедческих исследований облученных образцов сплавов (АО «ИРМ»). Показано, что основные расхождения связаны с неправильным в расчетах определением уровня заполненияборок натрием и с отсутствием учета выделения и поглощения тепла в процессах конденсации/испарения натрия на верхних этажах.

Заключение

В слоистых кристаллических структурах в силу сильной анизотропии межатомных связей дефекты и их комплексы имеют уплощенную вдоль базисных плоскостей форму. Это приводит к разномодульности и особым распределениям величин микродеформаций в реальных кристаллических структурах. В диссертационной работе развит новый подход на основе применения распределения Пуассона в рентгеноструктурном анализе микроскопически разномодульных материалов. С помощью этого подхода удается не только анализировать распределения микродеформаций в слоистых структурах, но и обнаружить новые радиационно-индуцированные явления в анизотропных материалах из графита, графитоподобного нитрида бора, вюрцитоподобной структуре оксида бериллия. Особенно оказался полезным новый подход при исследовании графитоподобных структур после высоких доз нейтронного облучения при высоких температурах. Последовательный анализ радиационных структурно-фазовых изменений пиролитического графитоподобного нитрида бора с помощью структурных исследований облученных образцов-мониторов позволил разработать и успешно применить методику определения температурного поля в материаловедческих реакторных сборках.

Основные результаты работы:

1. В графитоподобных структурах основным дефектным комплексом, являющимся причиной разномодульности реальных структур, являются плоские скопления вакансий вдоль гексагональных базисных плоскостей - вакансионные диски с соотношением длины основания к высоте - 10-20 для графита и 8-26 для нитрида бора.
2. Показано, что математическое разложение рентгеновских дифракционных максимумов слоистых структур функциями Лоренца дает возможность описания деформированной разномодульной структуры с помощью комбинаций различных микродеформаций в масштабах областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения. Предложен и экспериментально на примере пиролитического *BN* обоснован наилучший способ описания распределений микродеформаций с помощью аппроксимации перестроенных в безразмерных координатах рентгеновских линий ($00l$) распределением Пуассона, параметр распределения которого пропорционален микроскопической разномодульности структур.
3. Плотность вакансионных дисков в кристаллитах материалов из графитоподобного *BN* составляет $(1,2-8) \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$. В реакционно-спеченной керамике микродеформации порядка $4 \cdot 10^{-3}$ вызваны упругими напряжениями до 120 МПа, а в пиролитическом материале большие значения микродеформаций $\sim (2-3) \cdot 10^{-2}$ стабилизированы, в основном, вакансионными дисками.
4. Радиационно-индуцированные структурные изменения анизотропных материалов со слоистыми кристаллическими структурами (графит, *BN*) связаны с увеличением концентрации вакансионных дисков, соответствующим увеличением разномодульности $\frac{E^-}{E^+}$ от 1 и 2 до 6 и 3,9 для графита и реакционно-спеченного графитоподобного *BN*, соответственно, и, как следствие, с асимметричным уширением и смещением в сторону меньших углов рентгеновских дифракционных максимумов от базисных плоскостей ($00l$).
5. Методами рентгенографии, спектроскопии, оптической и атомно-зондовой микроскопии на примере пиролитического *BN* показано, что в наноструктурированных материалах при высокодозных радиационных нагрузках, нейтронном облучении выше доз $10^{21}-10^{22} \text{ н/см}^2$, ионном облучении (протоны, аргон) с дозой $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, возникают стационарные структурные состояния, которые в интервале температур 670-1270 К не зависят от дозы, а только от температуры облучения и характеризуются неизменными наноструктурой на масштабе $\sim 40 \text{ нм}$ и разномодульностью.
6. Обнаружен эффект пост-радиационной внутренней ползучести в материалах из графитоподобного *BN* под действием возникающих после реакторного

облучения полей упругих микронапряжений в объеме кристаллитов. Пост-радиационная внутренняя ползучесть происходит на временах 10^7 с при температурах 300 К, на временах 10^4 с при температурах 670-970 К и характеризуется энергией активации 0,02-0,03 эВ, а в интервале температур 1170-1370 К - энергией активации 0,08-0,12 эВ. Высокотемпературная выше 1770 К пост-радиационная ползучесть приводит к сжатию по сравнению с идеальной решеткой вдоль кристаллографического направления с.

7. Предложен метод определения условий высокодозного до $3 \cdot 10^{23}$ н/см² и высокотемпературного до 1900 К реакторного облучения материалов с помощью рентгеноструктурного анализа облученных и отожженных в интервале 670-1600 К образцов-мониторов из графитоподобного пиролитического нитрида бора. Метод основан на анализе изменений формы рентгеновских линий с учетом разномодульности реальной графитоподобной кристаллической структуры. Метод успешно использован для определения температурных полей в материаловедческих сборках реактора БН-600 в диапазоне 620-1830 К, при дозах облучения от 1,6 до $31 \cdot 10^{22}$ н/см².

8. Спектральный ход коэффициента оптических потерь пиролитического нитрида бора в диапазоне 470-1100 нм описывается с помощью теории рассеяния Рэлея. Оценка размеров оптических неоднородностей с учетом рассеяния Рэлея дает значение ~ 35 нм, совпадающее по данным сканирующей зондовой микроскопии с размерами нанокристаллитов.

9. Методом рентгенофазового анализа по появлению дополнительных дифракционных максимумов и увеличению фона показано, что в материалах на основе BN имеется малое количество различных модификаций бора и оксидных соединений H-B-O, которое увеличивается после реакторного облучения с дозой выше 10^{20} н/см².

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Stepanov V.A., Isaev E.I. Ion-induced plastic deformation in solids // External Fields processing and treatment technology and preparation of nanostructure of metals and alloys: Book of the International seminar articles, 1–7 October 2014 / Ed. by V. Gromov; Siberian State Industrial University – Novokuznetsk: Publishing Center SibSIU, 2014. P. 204-215 (0,75 п.л. / 0,2 п.л.).
2. Диэлектрические мониторы условий высокодозного и высокотемпературного реакторного облучения / Степанов В.А., Исаев Е.И., Крюкова Л.М. [и др.] // Известия ВУЗов. Ядерная энергетика. 2015. № 1. С. 76-84 (0,69 п.л. / 0,2 п.л.).

3. Исаев Е. И., Степанов В. А., Степанов П. А. Мониторинг температуры внутриканального реакторного облучения материалов с помощью анализа структуры графитоподобного нитрида бора // Известия ВУЗов. Ядерная энергетика. 2015. № 4. С. 43-52 (0,63 п.л. / 0,21 п.л.).
4. The high-dose and high-temperature monitors of reactor irradiation based on insulators / V.A. Stepanov, E.I. Isaev, L.M. Krukova [et al.] // Nuclear Energy and Technology. 2015. V. 1, № 2. P. 93-98 (0,38 п.л. / 0,11 п.л.).
5. Isaev Ye.I., Stepanov V.A., Stepanov P.A. The temperature monitoring during the reactor core material irradiation by analyzing the structure of graphite-like boron nitride // Nuclear Energy and Technology. 2016. V. 2, №. 1. P. 45-49 (0,32 п.л. / 0,1 п.л.).
6. Исаев Е.И., Степанов В.А., Горчаков К.А. Фоновое оптическое поглощение и наноструктура пиролитического нитрида бора // Тезисы Всероссийской научно-технической конференции «Материалы ядерной техники МАЯТ-2014. Звенигород, М.: ОАО ВНИИНМ, 2014. С. 170 (0,06 п.л. / 0,02 п.л.)
7. Исаев Е.И., Степанов В.А. Радиационно-индуцированные стационарные структурные состояния в пиролитическом нитриде бора // Структурные основы модифицирования материалов: тезисы докладов XIII международного семинара. Обнинск, 2015. С. 78-80 (0,19 п.л. / 0,1 п.л.).
8. Исаев Е.И., Степанов В.А. Интерпретация и анализ профиля рентгеновских линий графитоподобных структур на примере графита и нитрида бора с учетом разномодульности // Структурные основы модифицирования материалов: тезисы докладов XIV международного семинара. Обнинск, 2017. С. 158-159 (0,06 п.л. / 0,03 п.л.)

Исаев Евгений Игоревич

Радиационные изменения реальной структуры слоистых материалов на примере графита и графитоподобного нитрида бора

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Подписано в печать 04.07.2018 г. Формат бумаги 60x84 1/16.

Объем 1 усл.п.л.

Тираж 100 экз. Заказ № _____

Обнинский институт атомной энергетики – филиал федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования
«Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ».
249040, г. Обнинск, Калужской обл., Студгородок, 1