

УДК 539.26:548.73:549.212

## РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГРАФИТА РЕАКТОРА ИГР

<sup>1,2)</sup> Букина О.С., <sup>1)</sup> Кукушкин И.М., <sup>1)</sup> Скаков М.К., <sup>2)</sup> Ситников А.А., <sup>2)</sup> Яковлев В.И.<sup>1)</sup> Филиал «Институт атомной энергии» РГП НЯЦ РК, Курчатов, Казахстан<sup>2)</sup> ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», Барнаул, Россия

На базе Национального ядерного центра Республики Казахстан предполагается проведение конверсии исследовательских реакторов на низкообогащенное (НОУ) топливо. Высокообогащенное урановое (ВОУ) топливо будет разбавлено до состояния, устойчивого к распространению ядерного оружия.

Материаловедческие исследования проводились с целью определения свойств необлученного топлива высокого обогащения, имеющих значение для транспортировки топлива и его последующего разбавления. Необлученное ВОУ топливо реактора ИГР будет использоваться в разработке технологии разбавления топлива. Исследования НОУ топлива, проводились с целью получения информации о свойствах для сравнения со свойствами ВОУ топлива. Определение структурно-фазового состояния материала – один из ключевых пунктов в материаловедческих исследованиях материала топлива реактора ИГР. Литературный обзор выявил отсутствие нормативно-технической документации, регламентирующей требования к структурным характеристикам графита уран-графитового топлива и, соответственно, к использованию методов рентгеноструктурного анализа для определения структурных характеристик графитов.

В работе представлены основные результаты материаловедческих исследований, акцент сделан на анализ рентгеноструктурных характеристик уран-графитового топлива.

Доклад о результатах работы был представлен на VIII Международной конференции «Семипалатинский испытательный полигон: наследие и перспективы развития научно-технического потенциала».

**ВВЕДЕНИЕ**

Импульсный графитовый реактор (ИГР) является одним из старейших в мире исследовательских реакторов [1]. Научными руководителями проекта были И.В. Курчатов и С.М. Фейнберг, инженерной частью руководили Н.А. Доллежалъ и И.Я. Емельянов [2].

В качестве уран-графитового топлива реактора ИГР с 1968 года используется графит с импрегнированным в него ураном с обогащением 90 % по изотопу <sup>235</sup>U [3]. Современные условия требуют прекратить использование высокообогащенного урана (ВОУ) в качестве топлива в исследовательских реакторах, так как это противоречит концепции технологий, устойчивых к распространению ядерного оружия. По этой причине в течение более десяти летий предпринимаются международные мероприятия по прекращению использования ВОУ в исследовательских реакторах посредством конверсии этих установок на низкообогащенное урановое топливо (НОУ) [4, 5]. Этим обуславливается актуальность исследований.

Конструктивно реактор представляет собой кладку из графитовых блоков, собранных в колонны, которая размещена в стальном (сталь 20К) цилиндрическом корпусе с гелиевой средой. Корпус расположен в баке с охлаждающей водой [1]. Графитовые блоки активной зоны (графит марки 11-03) реактора пропитаны водным раствором азотнокислого уранила (уранилдинитрата) с концентрацией 3,1 грамма урана на один килограмм графита. Активная зона реактора состоит из неподвижной и подвижной частей, окруженных боковыми и торцевыми графитовыми отражателями. Реактор имеет центральный и боковой экспе-

риментальные каналы, которые оснащены петлевыми водоохлаждаемыми устройствами (ампулами). Рабочими органами управления и защиты реактора являются 16 графитовых стержней регулирования с поглотителем из окиси гадолиния. Подробное описание конструкции и характеристик приведены по статье И.В. Курчатова и С.М. Фейнберга [2].

Учитывая высокую температуру активной зоны, особое внимание уделяли равномерности распределения урана в графите и одинаковому содержанию его в блоках. Для введения урана в графит был разработан специальный метод пропитки [2]. Пропитанные блоки делились на партии – в соответствии с плотностью графита применялся раствор определенной концентрации. Средняя плотность графита активной зоны 1,71 г/см<sup>3</sup>, отражателя 1,60 г/см<sup>3</sup>. В графите концентрация урана, обогащенного до 90% изотопом <sup>235</sup>U, составляла 3 г/кг. Средняя плотность активной зоны 1,43 г/см<sup>3</sup>. Равномерность распределения урана в графите контролировалась, определялось содержание урана в блоках. При монтаже активной зоны блоки с повышенной концентрацией урана размещались в менее горячих ее частях – на периферии.

Сведений о том, почему для материала активной зоны выбран именно графит марки 11-03, так же, как и о структурных характеристиках графита указанной марки не найдено.

Производство реакторного графита основано на электродной (традиционной технологии) [6]. Электродная технология включает подготовку сырьевых материалов: наполнителя и связующего, их смешение, формование из этой смеси заготовок с последующей их термической обработкой в два этапа: до

1300°C (обжиг), а затем выше 2300°C (графитация). В качестве наполнителя по технологии используются коксы разных марок (до 80% состава), связующим являлся среднетемпературный каменноугольный пек. Как правило, между отжигом и графитацией заготовки еще пропитываются пеком для достижения необходимой плотности [6]. Физические, теплофизические и механические свойства конечного продукта колеблются в зависимости от степени помола кокса, типа и количества смолы, применяемой для пропитки, температуры и продолжительности процесса графитации. При этом реакторный графит стараются получить «максимально чистым», без примесей различных элементов (особенно бора). Это принципиально для эффективной работы реактора. В реакторах, как правило, используют материалы относящиеся, к классу среднезернистых графитов с плотностью 1,7–1,8 г/см<sup>3</sup> [7]. Указанная плотность для графитов, полученных экструзионным методом прессования, достигается применением одной или нескольких пропиток обожженных заготовок пеком. Поскольку полуфабрикаты графитируют при температуре выше 2500 °С, такие графиты имеют хорошую кристалличность — параметр кристаллической решетки (с) находится в интервале значений 0,6716–0,6754 нм, степень графитации  $g = 0,8–0,9$  отн. ед.

**1 ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ГРАФИТА**

Метод рентгеновской дифракции широко распространен при исследовании структуры материалов. Метод рентгеноструктурного фазового анализа «компактных» образцов (т.е. вырезанных непосредственного из топливного блока) позволяет определить фазовый состав, сделать оценку количественного содержания фаз, а также определить преимущественную ориентацию кристаллитов по объему. Такие структурные параметры графита, как межслоевое расстояние, степень графитации и рентгенографическая плотность определяются при рентгенографиро-

вании порошкового образца, приготовленного из измельченного графитового материала с добавлением небольшого количества специальных эталонных веществ (формулы (1)–(3) [8], таблица 1).

**2 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ**

**Изготовление образцов.** Из блока материалов ВОУ и НОУ топлива вырезались заготовки, из заготовок - образцы для фазового анализа и исследования текстуры. Структурные параметры определялись по порошковым образцам. Методика изготовления порошковых образцов следующая: из каждого блока отбирались образцы материала, расположенного вблизи места вырезки компактных образцов; измельченный материал блока смешивался с эталоном в весовых соотношениях 9:1 (в качестве эталона используется порошок кремния).

**Условия получения и обработки дифрактограмм.** Дифрактограммы были получены на дифрактометре *Empyrean* в режиме сканирующего линейного детектора. Такой детектор позволяет максимально увеличить светосилу прибора при сохранении разрешающей способности. Рентгенографирование производилось в фильтрованном (β-фильтр) медном Cu Ka излучении при анодном напряжении 45 кВ и токе 40 мА. Использовалась фиксированная щель дивергенции (1°), антирассеивающая щель (2°), ограничивающая щель, обеспечивающая ширину падающего пучка 19,9 мм. Температура воздуха при проведении съемки 20 °С. Запись дифрактограмм для определения структурных параметров производилась в непрерывном режиме (шаг сканирования 0,013 °2θ) в угловом диапазоне от 5 до 153 °2θ.

**Обработка и анализ дифрактограмм.** Обработка дифрактограмм производилась посредством программного обеспечения “High Score”, в котором определение дифракционных данных происходит по расчетному профилю. Для достижения максимального соответствия расчетного профиля экспериментальной дифрактограмме использовалась асимметричная функция Псевдо-Фойгта.

Таблица 1. Формулы для определения структурных параметров

Структурный параметр	Формула определения	Условные обозначения
Межслоевое расстояние $d_c$ , Å	$2d \sin \theta = m \lambda;$ $d_c = \frac{c}{2};$ $d \approx d_c,$	(1) где $d$ – межплоскостное расстояние, Å; $\theta$ – угол дифракции, °; $\lambda$ – длина волны рентгеновского излучения, Å; $m$ – порядок отражения, $c$ – параметр элементарной ячейки по оси z.
Степень графитации, $g$ , отн.ед.	$g = \frac{(d_{nr} - d_{002})}{(d_{nr} - d_{nr})},$	(2) где $d_{nr}$ – межплоскостное расстояние неграфитирующихся материалов (турбостратная структура, 3440 Å); $d_{nr}$ – межплоскостное расстояние предельно графитированного искусственного графита (3,354 Å)
Рентгенографическая, плотность, $\rho$	$\rho = \frac{n \mu}{N_A V},$	(3) где $\mu$ – молекулярный вес; $V$ – объем элементарной ячейки; $n$ – число молекул, заключенных в $V$ ; $N_A$ – число Авогадро.
Коэффициент текстурированности, $K_t$	$K_t = \frac{I_{int \max_i}}{I_{int \min_j}},$	(4) где $I_{int \max_i}$ – интегральная интенсивность пика при съемке в направлении оси блока $i$ , $I_{int \min_j}$ – интегральная интенсивность пика при съемке в направлении оси блока $j$ .

Для идентификации фазового состава использовалась база данных *Crystallography Open Database* (далее – COD [6]) и база данных *PDF-2 ICDD Release 2004*. Особенностью базы данных COD является присутствие в карточках эталонов данных в пределах области от 5 до 90 °2θ.

### 3 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

**Результат фазовой идентификации.** Результат анализа дифрактограмм, снятых от двух взаимоперпендикулярных поверхностей компактного образца ВОУ топлива, представлен на рисунке 1. Перераспределение интенсивностей пиков в области расположения линий (002) и (004) (рисунок 1, а) является признаком наличия текстуры в материале. Фазовый анализ дифрактограмм компактных графитовых образцов ВОУ топлива выявил, преимущественно, двухфазный состав графитового материала (рисунок 1, б). Обе фазы являются гексагональными модификациями графита и отличаются такими структурными характеристиками, как межслоевое расстояние и размер кристаллитов. Двухфазность на дифрактограмме проявляется в раздвоении профилей линий типа (00l) и подтверждается микроструктурой образца (рисунок 1, в) [9].

Фазовый анализ дифрактограмм компактных образцов графита НОУ топлива выявил в составе две основные фазы: гексагональный графит и диоксид

урана кубической сингонии. Результат фазовой идентификации дифрактограмм приведен на рисунке 2. Линии (00l) дифрактограмм, снятых с взаимоперпендикулярных сторон образца, имеют интенсивность одного порядка (рисунок 2, а), по соответствующим направлениям преимущественная ориентация не выявлена. На рисунке 2, б приведен результат подгоночного расчета профилей дифрактограммы по параметрам идентифицированных пиков. Результат оптико-микроскопического исследования образца НОУ топлива приведен на рисунке 2, в.

**Оценка количественного содержания.** Количественная оценка содержания фаз графита в материалах производилась методом корундовых чисел. Достоинством этого метода является прямое вычисление фазовых концентраций непосредственно из интенсивностей и корундовых чисел (без подмешиваний и калибровок). Недостатком – необходимость использования интенсивностей максимальных линий. Однако, в случае перекрытия максимумов с линиями других фаз, из-за различий в структуре фаз или текстуры, существенно снижается точность анализа.

Оценка содержания принятых фаз с достаточной точностью получена для компактных образцов НОУ топлива (доверительный интервал 0,6 % при доверительной вероятности 90 %). Содержание фазы графита 97,4 %, содержание фазы диоксида урана – 2,6 %.

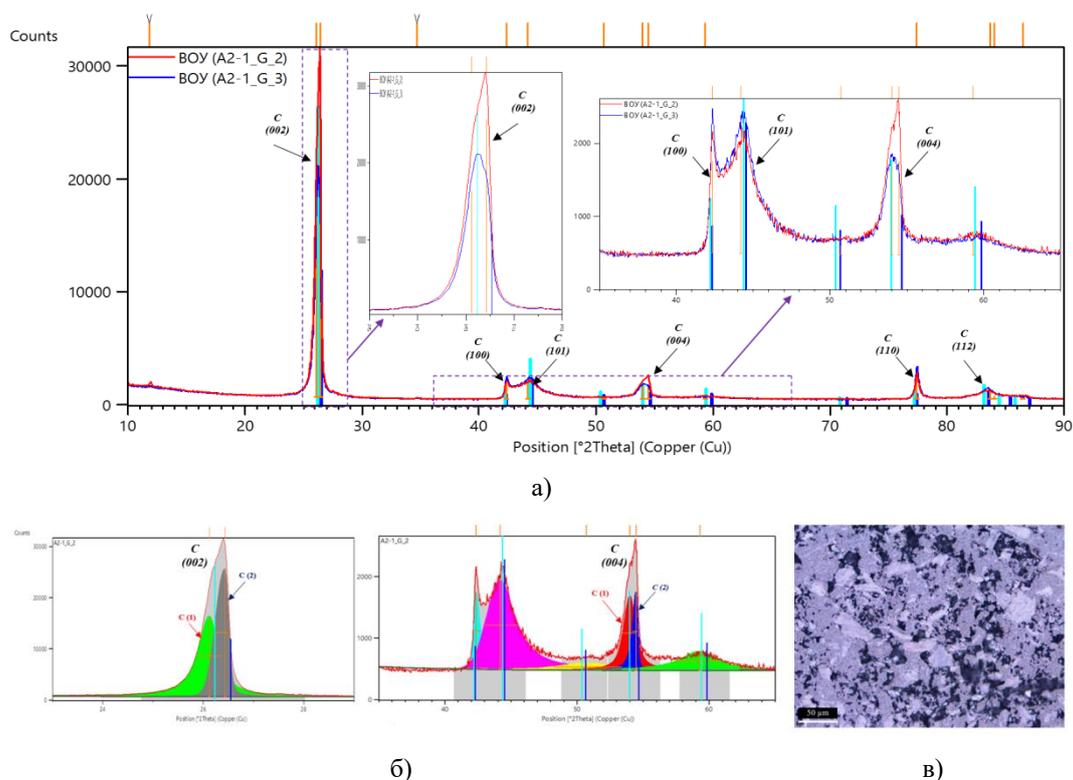


Рисунок 1. Результат анализа компактных образцов графита ВОУ топлива:  
 а) наложение дифрактограмм образца, демонстрирующее преимущественную ориентацию;  
 б) демонстрация двухфазности материала; в) микроструктура образца ВОУ топлива

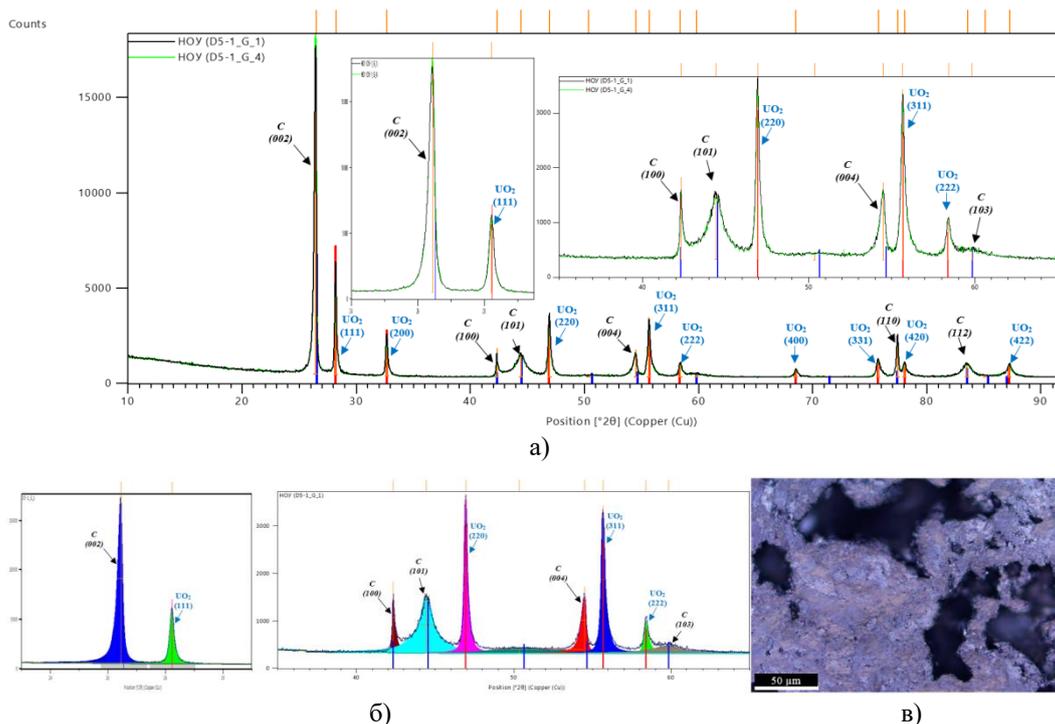


Рисунок 2. Результат анализа компактных образцов графита НОУ топлива:  
 а) фазовый анализ по дифрактограммам образца НОУ топлива (2 стороны);  
 б) прорисовка профиля дифрактограммы; в) микроструктура образца НОУ топлива



Рисунок 3. Определение преимущественной ориентации базисных плоскостей графита в блоках ВОУ и НОУ топлива

**Определение степени текстурированности материала.** Определение коэффициента текстурированности в блоках производилось по формуле (4). Расчеты проводились для линий базисных плоскостей.

Расчет коэффициента текстурированности материала НОУ топлива производился по интегральным интенсивностям пиков. В ВОУ топливе расчет производился по соответствующим индивидуальным интегральным интенсивностям профилей, подобранных для описания сложного профиля пика (отвечающего наложению отражений двух компонентов графита, см. рисунок 1, б). На рисунке 3 показаны результаты анализа текстуры в блоках ВОУ и НОУ топлива.

Базисные плоскости графита в блоке ВОУ топлива преимущественно расположены перпендикулярно вертикальной оси блока. Такое распределение ориентировок может характеризовать текстуру блока как ограниченную текстуру одноосного прессования, при которой базисные плоскости располагаются преимущественно в плоскости, перпендикулярной направлению прессования. Оценки степени текстурированности отдельных компонентов графита оказались различными. По результатам оценки текстурированность наиболее проявляется для компонента графита с высокой степенью графитации.

Таблица 2. Результаты расчета структурных характеристик графита ВОУ и НОУ топлива

Базисная плоскость	Компонент	Межслоевое расстояние, [нм]		Степень графитации		Рентгенографическая плотность, [г/см <sup>3</sup> ]	
		c/2	$\Delta_{0,95}(c/2)$	$\varphi$	$\Delta_{0,95}(\varphi)$	$\gamma$	$\Delta_{0,95}(\gamma)$
<b>ВОУ</b>							
(002)	$\alpha$ -графит (1)	0,3393	0,0003	0,549	0,013	2,2412	0,0018
	$\alpha$ -графит (2)	0,33627	0,00009	0,898	0,004	2,2612	0,0006
(004)	$\alpha$ -графит (1)	0,3390	0,0006	0,58	0,03	2,243	0,004
	$\alpha$ -графит (2)	0,33626	0,00020	0,900	0,010	2,2614	0,0014
<b>НОУ</b>							
(002)	$\alpha$ -графит	0,33625	0,00021	0,902	0,024	2,2614	0,0014
(004)	$\alpha$ -графит	0,33616	0,00013	0,912	0,015	2,2620	0,0009

В предположении правильности разделения профиля пика на составляющие такой результат позволяет говорить о наличии текстуры и в менее графитированной основной составляющей структуры графита в блоке.

Базисные плоскости графита в блоке НОУ топлива преимущественно расположены перпендикулярно одной из граней.

**Результаты расчета структурных параметров.** Произведен расчет структурных параметров по дифрактограммам порошковых образцов, изготовленных с добавлением внутреннего эталона. Усредненные результаты представлены в таблице 2.

Доверительный интервал  $\Delta_{0,95}$  рассчитывался по трем независимым измерениям. Структурные характеристики высокографитированного компонента ВОУ топлива в пределах случайной составляющей погрешности измерения совпадают со значениями параметров НОУ топлива.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Материаловедческие исследования являются необходимой частью в обосновании перевода реактора ИГР на низкообогащенное топливо и в работах по разбавлению. Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

1. Фазовый анализ образцов элементов ВОУ топлива выявил в основе наличие 2-х компонентов гра-

фита с явно отличающимися структурными характеристиками. Фазовое состояние топливной составляющей уверенно идентифицировать не удалось.

2. Фазовый анализ компактных и порошковых образцов НОУ топлива выявил наличие двух фаз:  $\alpha$ -графит (гексагональная сингония) и диоксид урана (кубическая сингония) с оценкой содержания этих фаз соответственно около 97 % и 3 %.

3. Определено наличие текстуры, соответствующей одноосному прессованию. В блоке ВОУ топлива направление текстуры соответствует направлению параллельному торцу блока. В блоке НОУ топлива – направлению одной из граней.

4. Графит НОУ топлива соответствует литературным данным о реакторных графитах по величине степени графитации (~0,9 отн.ед.), степени кристалличности (параметр кристаллической решетки с ~0,6724 нм), как и высокографитированный компонент графита ВОУ (~0,9 отн.ед. и с ~0,6725 нм). Второй компонент графита ВОУ имеет степень графитации ~0,6 отн. ед. и с ~0,6783 нм. Предположительно, компонент ВОУ топлива с высокой степенью графитации отвечает материалу наполнителя, низкографитированный компонент – материалу связующего.

В плане сравнимости отличий остается открытым вопрос о важности и учете такой характеристики, как степень графитации для графита ядерного топлива.

**ЛИТЕРАТУРА:**

1. Институту атомной энергии национального ядерного центра республики Казахстан – 60 лет: Книга / Под ред. Батырбекова Э.Г. и Скакова М.К. – Кокшетау: КФ «Кокшетау», 2018. – 300. 51 с.
2. Курчатov И.В., Фейнберг С.М., Доллежалъ Н.А., Алешенков П.И., Дроздов Ф.С., Емельянов И.Я., Жирнов А.Д., Казаченко М.А., Князева Г.Д., Кондратьев Ф.В., Лавреников В.Д., Моргунов Н.Г., Петунин Б.В., Смирнов В.П., Талызин В.М., Филиппов А.Г., Чихладзе И.Л., Чулков П.М., Шевелев Я.В. Импульсный графитовый реактор ИГР // Атомная энергия. – 1964. – Т.17, вып. 6. – С. 463–474.
3. Техническая справка № 550-09/02-14 «Расчет термopрочности уран–графитовых элементов активной зоны с низкообогащенным топливом при испытании в ЦЭЖ реактора ИГР с заданными параметрами» (Контpакт № 00129076), Подольск, 2017. – 49 с.
4. Техническое задание SOW-12979 «Подготовка НЯЦ РК к процессу разбавления ВОУ топлива реактора ИГР»
5. 10 лет вывоза ОЯТ по программе RRRFR: ретроспектива // Атомная энергия URL: <http://www.atomic-energy.ru/articles/2017/12/11/81603> (дата обращения: 10.10.2018).
6. Островский В.С. Сырьевые материалы для реакторного графита // Научно-исследовательскому институту конструкционных материалов на основе графита – 55 лет. Сборник статей. – М.: Научные технологии, 2015. – С. 67–75.

7. Виргильев Ю.С., Селезнев А.Н., Свиридов А.А., Калягина И.П. Реакторный графит: разработка, производство и свойства // Российский Химический Журнал (Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева). Том L. – 2006. – №№ 1. – С. 4–12.
8. Свойства конструкционных материалов на основе углерода. Нагорный В.Г., Котоносов А.С., Островский Б.С., Дымов Б.К. и др. Справочник. Под ред. В.П. Соседова, М., «Металлургия», 1975, 336 с.
9. Отчет по задаче 3.1.3 «Технико-экономическое обоснование подготовки НЯЦ к разбавлению реакторного топлива ИГР» Контракт № 00173040 «Подготовка НЯЦ РК к процессу разбавления ВОУ топлива реактора ИГР», Курчатов, 2017. – 109 с., с. 25.

### ИГР РЕАКТОРЫНЫҢ ГРАФИТІН РЕНТГЕНҚҰРЫЛЫМДЫЛЫҚ ЗЕРТТЕУ

<sup>1,2)</sup> О.С. Букина, <sup>1)</sup> И.М. Кукушкин, <sup>1)</sup> М.К. Скаков, <sup>2)</sup> А.А. Ситников, <sup>2)</sup> В.И. Яковлев

<sup>1)</sup> ҚРҰЯО РМК «Атом энергиясы институты» филиалы, Курчатов, Қазақстан

<sup>2)</sup> «И.И. Ползунов атындағы Алтай мемлекеттік техникалық университеті» Жоғары білім беру Федералдық мемлекеттік бюджеттік білім беру мекемесі, Барнаул, Ресей

Қазақстан Республикасы Ұлттық ядролық орталығы базасында зерттеу реакторларды төмен байытылған отындарға конверсиялау ұсынылып отыр. Жоғары байытылған ядролық отындар ядролық қаруды таратуға тұрақты жағдайға дейін сұйылтатын болады.

Материалтану зерттеулері отынды тасымалдауға және оны ары қарай араластыру үшін мағынасы бар сәулеленбеген ЖБУ отынды анықтау мақсатында жүргізілді. ИГР реакторының сәулеленбеген ЖБУ отыны отынды сұйылту технологиясын жетілдіруде пайдаланатын болады. ТБУ отынын зерттеу ЖБУ отын қасиеттерімен салыстыру үшін қасиеттері туралы мәлімет алу мақсатында жүргізілді. Материалдың құрылымдылық-фазалық жағдайын анықтау – ИГР реакторының отын материалын материалтану зерттеудегі негізгі тармағының бірі. Әдебиеттік шолу уран-графиттік отынның құрылымдылық сипатына және осыған сәйкес графиттердің құрылымдылық сипаттарын анықтау үшін рентгенқұрылымдылық талдау әдісін қолдануға қойылатын талаптарды реттейтін нормативтік-техникалық құжаттардың жоқ екендігін анықтады.

Жұмыста материалтану зерттеулерінің негізгі нәтижелері берілген, уран-графиттік отынның рентгенқұрылымдылық сипатына талдауға сүйенген.

Нәтижелері туралы баяндама «Семей сынақ полигоны: ғылыми-техникалық әлеуетін дамыту келешегі мен мұрасы» VIII Халықаралық конференциясында ұсынылған болатын.

### X-RAY STUDIES OF IGR REACTOR GRAPHITE

<sup>1,2)</sup> O.S. Bukina, <sup>1)</sup> I.M. Kukushkin, <sup>1)</sup> M.K. Skakov, <sup>2)</sup> A.A. Sitnikov, <sup>2)</sup> V.I. Yakovlev

<sup>1)</sup> Branch “Institute of Atomic Energy” RSE NNC RK, Kurchatov, Kazakhstan

<sup>2)</sup> Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education “I. Polzunov Altai State Technical University”, Barnaul, Russia

The conversion of research reactors to low-enriched uranium (LEU) fuel is assumed on the base of the National Nuclear Center of the Republic of Kazakhstan. The high-enriched uranium (HEU) fuel will be down blended up to the condition that prevents proliferation of nuclear weapons.

Material testing have been carried out in order to determine the properties of non-irradiated HEU fuel important for transportation and future down blending of the fuel. Non-irradiated IGR reactor HEU fuel will be used for fuel down blending method development. LEU fuel was studied to obtain information about properties for comparison with HEU fuel. Determination of structural and phase analysis of material is one of the key point in material studies of IGR reactor fuel. Literature overview revealed the absence of technical standard documentation specifying requirements for structural specifications of graphite of uranium-graphite fuel and, correspondently, for application of X-ray structural analysis to define graphite structural specifications.

The paper presents main results of material research and focused on analysis of x-ray specifications of uranium-graphite fuel.

The progress report was presented at VIII International Conference “Semipalatinsk Test Site: Legacy and Prospects for Scientific and Technical Potential Development”.