

УЧРЕЖДЕНИЕ  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ  
им. Г.И. Будкера СО РАН  
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РАН  
(ИЯФ СО РАН)

Жмуриков Е.И., Савченко И.В.,  
Станкус С.В., Tecchio L.

ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
ГРАФИТОВЫХ КОМПОЗИТОВ ДЛЯ КОНВЕРТОРА  
НЕЙТРОННОЙ МИШЕНИ

ИЯФ 2010-27

Новосибирск  
2010

## **Измерения теплофизических свойств графитовых композитов для конвертора нейтронной мишени**

*Е.И. Жмуриков\*, И.В. Савченко\*\*,  
С.В. Станкус\*\*, Tecchio L.\*\*\**

*\* Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера С О РАН, г. Новосибирск*

*\*\* Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе С О РАН, г. Новосибирск*

*\*\*\* Laboratori Nazionali di Legnaro - Istituto Nazionale di Fisica Nucleare, Legnaro, Italy*

### **Аннотация**

Проведены измерения теплофизических характеристик промышленных графитов, традиционно используемых в ядерной технике, таких как МПГ-6 или SGL от Carbon Group, а также впервые синтезированного графитового композита на основе изотопа углерода  $^{13}\text{C}$ . Измерения проводились в диапазоне температур от комнатной до  $1400^{\circ}\text{C}$  методом лазерной вспышки на установке LFA-427 фирмы Netzsch (Германия). Эти данные сопоставлены с полученными ранее спектрами комбинационного рассеяния этих графитов, позволяющими выявить особенности фононного спектра графитов. Результаты измерений теплопроводности находятся в хорошем согласии с данными рентгеноструктурного анализа и результатами высокоразрешающей электронной микроскопии и могут быть использованы в тепловых расчётах конструкции графитовой мишени нейтронного конвертора с использованием программы ANSYS.

### **Thermophysical properties measurements of graphite composites for the neutron target convertor**

*E.I. Zhmurikov, I.V. Savchenko, S.V. Stankus, Tecchio L*

### **Abstract**

Measurements thermalphysic characteristics are carried out for the industrial graphites traditionally used in nuclear engineering, such as MPP-6 or CGL from Carbon Group, and for the first synthesized graphite composite on the basis of an isotope of carbon  $^{13}\text{C}$ . Measurements were carried out in a range of temperatures from room up to  $1400^{\circ}\text{C}$  by a method of laser flash on installation LFA-427 of firm Netzsch (Germany). These data are compared to the received earlier spectra of Raman scattering of these graphites, allowing to reveal features of graphite phonon spectrum. Results of measurements of heat conductivity are in the good consent with the data of the X-Ray analysis and results of high-resolution electron microscopy and can be used in thermal calculations of a design of a graphite target of the neutron converter with use of program ANSYS

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

---

## 1. Введение

Продолжение работ по получению высокоинтенсивных радиоактивных пучков (РИП) включает в себя реализацию в ближайшее время установок второго поколения: SPIRAL-II (GANIL, Франция) и SPES (LNL, Италия). Обе установки обещают получение широкого диапазона интенсивных и стабильных радиоактивных пучков. В них используется двухступенчатая схема получения РИП. Первичный пучок (протоны в SPES и дейтроны в SPIRAL-II) с энергией до 50 – 100 МэВ и средней мощностью до 200 кВт направляется в конвертор нейтронопроизводящей мишени, где производит интенсивный (до  $3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ ) поток быстрых нейтронов. Произведенный поток нейтронов попадает на горячую толстую мишень деления, изготовленную из соединений  $^{238}\text{U}$ . Продукты деления диффундируют из мишени при высокой температуре, ионизируются и, после разделения по массам, направляются в экспериментальную зону.

В такой схеме получения РИП вся мощность первичного пучка заряженных частиц поглощается в нейтронной мишени, в то время как в мишени деления происходят ядерные реакции с образованием радиоактивных изотопов. Таким образом, для получения РИП требуется создание высокоэффективной, надежной мишени с нейтронопроизводящим конвертором, способным принимать большую мощность первичного пучка.

Наиболее привлекательным вариантом такой мишени в случае протонного первичного пучка представляется мишень с рабочей зоной из графита с повышенным содержанием изотопа углерода  $^{13}\text{C}$ . Такая мишень может охлаждаться собственным тепловым излучением и при энергии протонов исходного пучка до 50 МэВ дает в 3-10 раз больший выход нейтронов, чем мишень на основе природного изотопа  $^{12}\text{C}$ . Последнее обстоятельство обусловило необходимость исследования электронной структуры и физических свойств впервые синтезированного композита на основе  $^{13}\text{C}$ .

Задачей данной работы являлось исследование теплофизических свойств нового материала с тем, чтобы при необходимости использовать полученные результаты в тепловых расчетах программы ANSYS. С этой же целью были проведены теплофизические измерения графитовых композитов, традиционно используемых в ядерной технике, таких как мелкозернистый плотный графит марки МПГ-6 Новочеркасского электродного завода или тонкозернистый графит CGD от SGL Group (The Carbon Company).

## 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Методика эксперимента

Экспериментальные исследования температуропроводности графитов проводились методом лазерной вспышки на установке LFA-427 фирмы Netzsch (Германия). К ее основным достоинствам относятся: широкий интервал температур, доступный для измерений (25...2000°C); возможность исследовать различные классы твердых материалов; малые размеры образца (толщина – 0.1...6 мм, диаметр – 6...12 мм); возможность работать в вакууме (до  $10^{-5}$  Торр), окислительной и защитной (Ar, He) атмосферах; широкий диапазон измерений величины температуропроводности (0.01...10 см<sup>2</sup>/с); высокая (2...5 %) точность и производительность измерений; наличие автоматизированной системы управления и обработки данных.

Установку LFA-427 условно можно разделить на три взаимосвязанные части: лазер, высокотемпературная электропечь и детектор инфракрасного излучения, охлаждаемый жидким азотом (рис. 1). Использовался твердотельный импульсный лазер на гадолиний-галлиевом гранате, легированном неодимом, с длиной волны 1.064 мкм и энергией одиночного импульса до 40 Дж. Длительность импульса варьируется в пределах от 0.3 до 1 мс. Лазерное излучение с помощью световода подводится к нижней поверхности образца, который находится в высокотемпературной печи. Система линз обеспечивает равномерное распределение интенсивности на пятне диаметром 13 мм. Высокотемпературная печь состоит из двух герметично разделенных объемов, в одном из которых находится графитовый нагреватель и система терморadiационных экранов, а в другом – держатель образца. Такая конструкция позволяет проводить измерения в вакууме или инертной атмосфере до 2000°C, а также на воздухе до 1600°C. Образец устанавливается в держателе на игольчатые подставки, лазерное излучение к нему подводится снизу, а излучение с верхней поверхности (регистрируемый сигнал) фокусируется линзой из CaF<sub>2</sub> и попадает на ИК детектор. Детектор регистрирует излучение не со всей верхней поверхности, а с площади диаметром около 6 мм. Начальная температура образца измеряется термопарой, рабочий спай которой расположен в держателе.

### 2.2. Моделирование процессов теплопереноса

Для достоверного определения коэффициента температуропроводности материала флэш-методом необходима математическая модель, описывающая процесс передачи тепла через образец. В настоящее время существует ряд подходов, которые широко используются для расчета коэффициента температуропроводности в различных условиях. Первая модель была предложена Паркером еще в 1961 г. [1]. Это самая простая, но далеко не самая точная модель. В ней предполагается, что образец однороден,

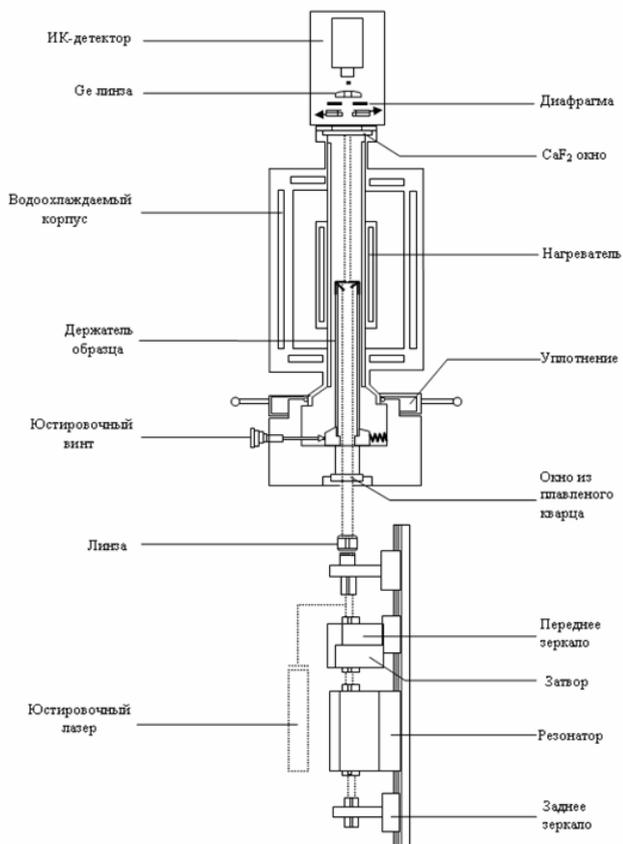


Рис. 1. Схема экспериментальной установки LFA-427.

тепловой поток в образце одномерен, тепловых потерь нет, свойства не зависят от температуры и тепловой импульс бесконечно короткий. Решение уравнения теплопроводности дает следующее выражение для коэффициента температуропроводности ( $a$ ):

$$a = \frac{1.38L^2}{\pi^2 t_{1/2}}, \quad (1)$$

где  $L$  – толщина образца;  $t_{1/2}$  – время, необходимое для разогрева образца до половины от максимальной температуры. Данная модель хорошо работает в области комнатных температур, однако при более высоких температурах она не позволяет получать точные данные, т.к. не учитывает потери тепла образцом в окружающую среду. По этой причине, при обработке наших экспериментов, адиабатическая модель не использовалась.

Существует несколько моделей, которые учитывают тепловые потери образца. Наиболее точной из них считается модель, предложенная Кэйпом и Лехманом [2] для цилиндра. В их подходе так же считается, что образец однороден, излучение поглощается моментально тонким поверхностным слоем, тепловые потери обусловлены излучением с поверхности. Распределение температуры в цилиндре радиусом  $R$  и высотой  $L$ , окруженного оболочкой с температурой  $T_0$ , для этого случая описывается уравнением:

$$-\nabla^2\Psi(z,r,t) + \frac{1}{a} \frac{\partial\Psi}{\partial t}(z,r,t) = \frac{1}{\lambda} Q(z,r,t) \quad (2)$$

с граничными условиями:

$$\begin{aligned} \frac{\partial\Psi}{\partial x}(0,r,t) &= \frac{4\sigma\varepsilon_z T_0^3 \Psi(0,r,t)}{\lambda} \\ \frac{\partial\Psi}{\partial x}(L,r,t) &= -\frac{4\sigma\varepsilon_z T_0^3 \Psi(L,r,t)}{\lambda} \\ \frac{\partial\Psi}{\partial r}(z,R,t) &= -\frac{4\sigma\varepsilon_r T_0^3 \Psi(z,R,t)}{\lambda} \end{aligned} \quad (3)$$

и начальным условием:  $\Psi(z,r,0) = 0$ , где  $\Psi = T - T_0$ ,  $Q = Q_0\delta(x)$  – источниковый член,  $\delta(x)$  – дельта функция,  $\varepsilon$  – степень черноты границы,  $\sigma = 5.6704 \cdot 10^{-8}$  (Вт/м<sup>2</sup>·К<sup>4</sup>) – постоянная Стефана-Больцмана. Решение такой задачи имеет вид:

$$\Psi(L,r,t) = \Psi_M \sum_{m=0}^{\infty} C_m X_m \sum_{i=0}^{\infty} D_i(r, Y_r) \exp(\omega_{im} t / t_0), \quad (4)$$

где:  $C_m X_m = \frac{2a}{d} (-1)^m X_m^2 (X_m^2 + 2Y_z + Y_z^2)^{-1}$ ,  $X_m$  – корни уравнения,

$$(X_m^2 - Y_z^2) \operatorname{tg}(X_m) = 2X_m Y_z, \quad Y_z = \frac{4\sigma\varepsilon_z T_0^3 L}{a}, \quad Y_r = \frac{4\sigma\varepsilon_r T_0^3 R}{a}.$$

$$D_i(r, Y_r) = \frac{2Y_r}{(Y_r^2 + z_i^2)} \frac{J_0(z_i r / R)}{J_0(z_i)}$$

$$\omega_{im} = -(L / \pi)^2 (X_m^2 / L^2 + z_i^2 / R^2),$$

$$t_0 = \frac{L^2}{a\pi^2}, \quad (5)$$

$z_i$  – корни уравнения  $Y_r J_0(z_i) = z_i J_1(z_i)$ , а  $J_{0,1}(z)$  – функции Бесселя.

Величины  $t_0$ ,  $Y_z$  и  $Y_r$  по сути дела являются подгоночными параметрами, которые находятся из условия наилучшего совпадения экспериментальной и теоретической термограмм разогрева верхней поверхности образца (рис. 2). Коэффициент температуропроводности находится из  $t_0$  по (5).

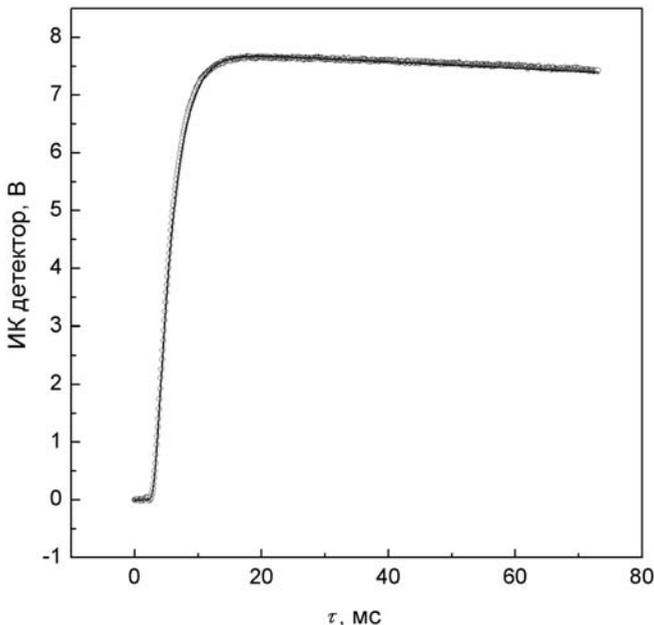


Рис. 2. Временная зависимость амплитуды ИК детектора.

В реальном эксперименте импульс лазера имеет короткую, но конечную длительность  $t_i$ . Зависимость интенсивности излучения в импульсе от времени  $f(\tau)$  и его продолжительность оказывают влияние на распределение температуры внутри образца и, тем самым, на определение коэффициента температуропроводности. В качестве  $f(\tau)$  мы использовали аппроксимацию, предложенную в работе [3]:

$$f(\tau) = \begin{cases} 0 & \text{при } \tau < 0 \\ [1 - \exp(-\tau / \tau_1)] \exp(-\tau / \tau_2) & \text{при } \tau \leq t_i \\ [1 - \exp(-t_i / \tau_1)] \exp(-t_i / \tau_2) \exp(-[\tau - t_i] / \tau_3) & \text{при } \tau > t_i \end{cases} \quad (6)$$

Параметры  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ,  $\tau_3$  и  $t_i$  находились подгонкой под реальную форму импульса.

### 2.3. Образцы и измерительная установка

В данной работе исследовались образцы графитов марок МПГ-6 и SGL, а также впервые синтезированного углеродного композита на основе изотопа  $^{13}\text{C}$ . Свойства графитов марки SGL и МПГ-6 можно найти в проспектах производителей [4, 5], свойства композита на основе  $^{13}\text{C}$  приведены в работе [6].

Образцы имели форму цилиндров диаметром 12.6 мм и толщиной около 2.5 мм, с плоскопараллельными шлифованными торцами. Дополнительное покрытие для увеличения поглощения лазерного излучения не наносилось. Плотность образцов при комнатной температуре определялась путем прямых измерений геометрических размеров и массы. Перед началом экспериментов образцы МПГ-6 и CGD были дегазированы в вакууме ( $10^{-5}$  Торр) при температуре  $300^{\circ}\text{C}$  в течении часа. Образцы композита  $^{13}\text{C}$  – 2 шт. не дегазировались.

Перед нагревом рабочий объем и объем нагревателя вакуумировались ( $10^{-2}$  Торр) и несколько раз промывались аргоном, чистота которого составляла 99,998 об.%, а основными примесями являлись:  $\text{O}_2$  – 0.0001 %;  $\text{N}_2$  – 0.0005 %;  $\text{H}_2\text{O}$  – 0.0004 %;  $\text{CO}_2$  – 0.00002 %;  $\text{CH}_4$  – 0.0001 %;  $\text{H}_2$  – 0.0001 %.

Масса образцов измерялась на аналитических весах AND GH 300 с погрешностью менее 0,3 мг, диаметр – электронным штангенциркулем Kraffttool с погрешность 0,03 мм, толщина – электронным длинномером Tesa Digico 10, который поверялся по образцовым мерам непосредственно перед измерениями, с погрешностью порядка 1 мкм.

Апробация установки проводилась на стандартных образцах РОСО графита, инконеля и пирокерама. Они показали, что отличие от табулированных данных лежит в пределах 0.5...2.0 %. Вариации длительности и амплитуды лазерного импульса также приводят к 1...2 % изменению результатов. Это связано с тем, что при комнатной температуре резко падает чувствительность детектора и для уменьшения погрешности измерений необходимо увеличивать энергию, закачиваемую в образец. Комплекс проведенных метрологических исследований позволил сделать вывод о том, что инструментальная погрешность LFA-427 при определении температуропроводности твердых образцов не превышает 2.0...5 %.

Технические характеристики и программное обеспечение установки LFA-427 позволяет также определять удельную теплоемкость веществ. Измерения теплоемкости в этом случае являются относительными и требуют наличия эталонов. Расчет производится с учетом потерь тепла с торцов и боковой поверхности образца:

$$C_p^{\text{Sample}} = \frac{T_{\infty}^{\text{Ref}}}{T_{\infty}^{\text{Sample}}} \cdot \frac{Q^{\text{Sample}}}{Q^{\text{Ref}}} \cdot \frac{V^{\text{Sample}}}{V^{\text{Ref}}} \cdot \frac{\rho^{\text{Ref}} \cdot D^{\text{Ref}}}{\rho^{\text{Sample}} \cdot D^{\text{Sample}}} \cdot \frac{d_{\text{Orifice}}^{2, \text{Sample}}}{d_{\text{Orifice}}^{2, \text{Ref}}} \cdot C_p^{\text{Ref}}(T), \quad (7)$$

где  $T_{\infty}^{Ref}$  – максимальная температура на верхней поверхности эталона (с поправкой на тепловые потери с торцов и боковой поверхности эталона),  $T_{\infty}^{Sample}$  – максимальная температура на верхней поверхности образца (с поправкой на тепловые потери с торцов и боковой поверхности образца),  $Q^{Sample}$  – энергия, подведенная к образцу (энергия лазерного импульса),  $Q^{Ref}$  – энергия, подведенная к эталону (энергия лазерного импульса),  $V^{Sample}$  – коэффициент усиления для образца,  $V^{Ref}$  – коэффициент усиления для эталона,  $\rho^{Ref}$  – плотность эталона ( $\text{г/см}^3$ ),  $\rho^{Sample}$  – плотность образца ( $\text{г/см}^3$ ),  $D^{Ref}$  – толщина эталона (мм),  $D^{Sample}$  – толщина образца (мм),  $d_{Orifice}^{2,Sample}$  – площадь образца, используемая диафрагмой ( $\text{мм}^2$ ),  $d_{Orifice}^{2,Ref}$  – площадь эталона, используемая диафрагмой ( $\text{мм}^2$ ),  $C_p^{Ref}(T)$  – табличные данные по удельной теплоемкости эталона ( $\text{Дж/}(\text{г}\cdot\text{К})$ ). Погрешность измерений в существенной степени зависит от точности данных для эталона.

### 3. Результаты теплофизических измерений

Измерения температуропроводности образцов проводились с использованием держателей из спеченного оксида алюминия и графитовой крышки. На рис. 3 приведены данные по температурной зависимости температуропроводности графитов. Видно, что температуропроводность МПГ-6 и

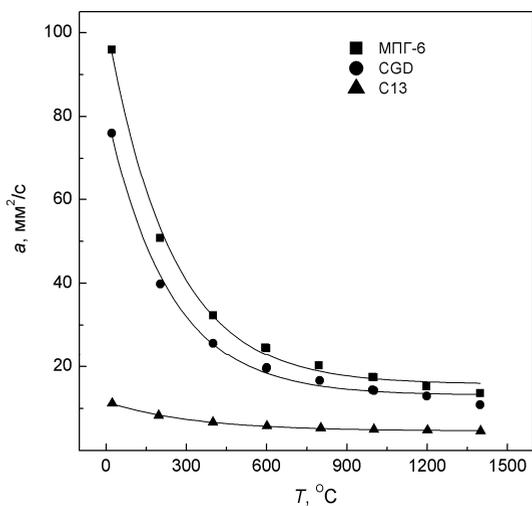


Рис. 3. Температурная зависимость температуропроводности графитов.

CGL существенно уменьшается с ростом температуры – до 5 раз, а композита на основе  $^{13}\text{C}$  существенно меньше – в 2 раза. Кроме того при низких температурах  $a$  МПГ-6 и CGL на порядок превосходит температуропроводность композита на основе  $^{13}\text{C}$ .

В качестве эталонных материалов для расчета теплоемкости графитов использовались образцы РОСО графита и молибдена. На эталонные образцы молибдена напылялся слой графита для обеспечения близости степени черноты поверхностей эталонов и исследуемых образцов. Оцениваемая погрешность измерений составляет 3 – 6 %.

Следует заметить, что при расчете теплоемкости, когда в качестве эталонного материала использовался молибден, учитывался только интервал температур до  $800^\circ\text{C}$ . Это связано с тем, что при более высоких температурах молибден начинал реагировать с графитовым покрытием. Результаты измерений теплоемкости приведены на рис. 4. Видно, что в отличие от температуропроводности, во всем температурном интервале теплоемкости всех исследованных графитов совпадают между собой и со справочными данными для РОСО графита [7].

Используя полученные результаты и известное соотношение (8), можно рассчитать температурную зависимость коэффициента теплопроводности графитов:

$$\lambda = a\rho C_p. \quad (8)$$

Из (8) видно, что для проведения расчета требуются данные по температурной зависимости плотности образцов. Последние определялись через относительное тепловое удлинение РОСО графита марки АХМ-5Q [8] и измеренную плотность графитов при комнатной температуре. Погрешность рассчитанных значений не превышает 0.15 – 0.20 % при  $1400^\circ\text{C}$ .

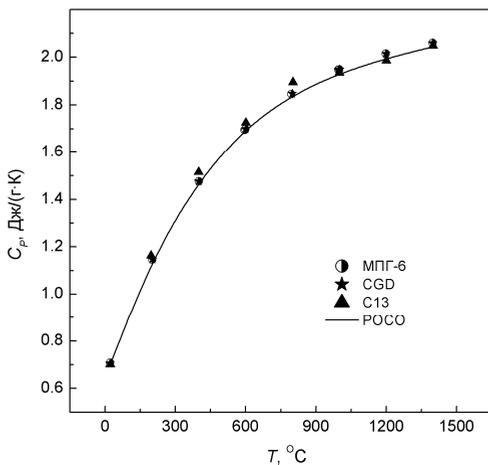


Рис. 4. Температурная зависимость теплоемкости графитов.

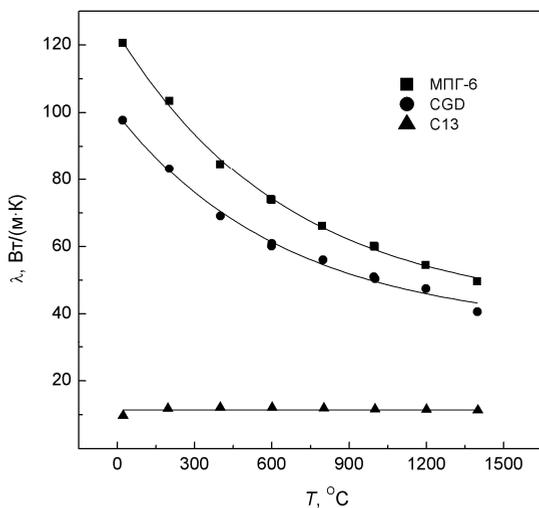


Рис. 5. Температурная зависимость теплопроводности графитов.

На рис. 5 представлены результаты расчета температурной зависимости теплопроводности графитов. Видно, что в отличие от температуропроводности, температурная зависимость теплопроводности МПГ-6 и CGD является слабо нелинейной, а теплопроводность композита на основе  $^{13}\text{C}$  практически не изменяется с температурой.

## 4. Обсуждение результатов

### 4.1. Механизм теплопереноса

К настоящему времени достоверно установлено, что перенос тепла в кристаллическом графите во всём температурном диапазоне осуществляется главным образом фононами, а не носителями заряда [9]. Согласно данной работе, исключением является только область низких температур, примерно до 10 К, где вклад электронов в теплопроводность по результатам измерений в поперечном магнитном поле может достигать 40%. Многочисленные эксперименты по измерению константы в соотношении Видемана-Франца также показали, что число Лоренца графитов примерно в сто раз выше его классического значения [10]. Высокая теплопроводность графита, обусловленная переносом энергии за счёт фононов, очень сильно зависит от степени упорядоченности решётки [11]. Чем выше упорядоченность структуры, тем выше теплопроводность графита, особенно в направлении базисных плоскостей, при этом будет более заметна и анизотропия свойств. Так, для монокристаллов графита отношение значений теплопроводности в направлениях, параллельном и перпендикулярном базисным плоскостям

(коэффициент анизотропии  $k$ ), может достигать 6 для камберлендского или канадского графита. Для пирографита коэффициент анизотропии  $k$  теплопроводности находится в пределах от  $100 \div 800$  [12].

При сравнительно низких температурах ( $T$ ) передача тепла происходит, в основном, за счёт фононов, однако при высоких температурах в теплопереносе могут принимать участие носители заряда, особенно для графитов с невысокой степенью упорядоченностью решётки [11, стр.25].

Согласно [13, стр. 167] теплопроводность изоляторов, связанная с фононами, определяется выражением

$$\chi = 1/3 C v \lambda_f, \quad (9)$$

где  $C$  есть полная теплоёмкость фононного газа,  $v$  – среднеквадратичная скорость фононного газа,  $\lambda_f$  – длина свободного пробега фононов.

Теплоёмкость, связанная с колебаниями решётки, согласно закону Дебая, определяется в виде:

$$C = \begin{cases} aT^3 & (T < \theta_D) \\ 3Nk_B & (T > \theta_D). \end{cases} \quad (10)$$

При низких температурах теплопроводность, определяемая фононами, растет пропорционально теплоёмкости. Для кристаллического (и близкого к нему по свойствам пиролитического графита) зависимость теплоёмкости от температуры в области температур ниже 83 К близка к квадратичной [9] или даже к линейной при несколько более высоких температурах [10]. В то же самое время в области температур, где теплоёмкость пропорциональна  $T^2$  температурный рост коэффициента теплопроводности в графитах следует в основном закону  $\chi \sim T^{2+x}$ , где  $x$  может находиться в пределах от 0,4 до 0,7. Этот эффект называется тепловой аномалией, связан с особенностями фононного спектра графита, в частности, наличием так называемой «изгибной» ветви колебаний, обусловленной анизотропией кристалла [10]. При более высоких температурах, когда теплоёмкость достигает своего предельного значения, любая зависимость теплопроводности от температуры в графите связана преимущественно с изменением длины свободного пробега фононов.

За температурную зависимость теплопроводности графитов при высоких температурах практически полностью отвечает фонон-фононное взаимодействие, т.е. ангармонизм. [14, стр.564], а также рассеяние фононов на границах кристаллитов, неоднородностях структуры и дефектах решётки [10, 15-16]. Динамика решётки кристалла, в котором учитывается фонон-фононное взаимодействие, очень сложна, но в конечном результате оказывается, что длина свободного пробега фононов обратно пропорциональна абсолютной температуре:

$$\lambda_f \sim T^{-1}. \quad (11)$$

Следовательно, при высоких температурах теплопроводность, обусловленная фононами, обратно пропорциональна температуре.

Модифицировано уравнение Дебая (1) для фононной теплопроводности графита согласно [15, 16] может быть переписано в виде:

$$\chi = A \gamma C_p v \lambda_f f(\varepsilon) f(\varphi), \quad (12)$$

где  $\gamma$  – плотность,  $f(\varepsilon)$  и  $f(\varphi)$  – факторы, учитывающие пористость и текстуру графита,  $A$  – геометрический фактор.

До температур 120 – 140 К согласно [16] фонон-фононное взаимодействие пренебрежимо мало и длина свободного пробега фононов определяется главным образом рассеянием энергии на границах кристаллитов. Из этого следует, что до температур 120 – 140 К длина свободного пробега фононов остаётся величиной постоянной и равной среднему размеру бездефектных областей в материале. В этом интервале теплопроводность, как уже было сказано, возрастает пропорционально теплоёмкости.

При возрастании температуры и включении всё более жёстких мод фононных колебаний уменьшение длины свободного пробега фононов  $\lambda_f$  за счёт фонон-фононного взаимодействия начнёт преобладать над увеличением числа фононов, что приводит к появлению максимума на температурной зависимости теплопроводности (рис. 6).

Для хорошо графитированных материалов этот максимум соответствует 300 – 400 К, для материалов с меньшим совершенством кристаллической структуры максимум смещается в область более высоких температур. Для графитов с так называемой мелкокристаллической или турбостратной структурой, где размер бездефектных областей мал ( $L_a \leq 20 - 30 \text{ \AA}$ ), длина свободного пробега  $\lambda_f$  также мала и не зависит от температуры (рис. 6, кривая 3). Температурная зависимость теплопроводности в данном случае не имеет максимума и лишь незначительно возрастает пропорционально изменению теплоёмкости, оставаясь на весьма низком уровне по абсолютной величине.

Из литературных данных [16, стр.108] известно также, что тепловое сопротивление хорошо графитированных образцов изменяется линейно в зависимости от обратной величины диаметра кристаллитов. Всё это свидетельствует о том, что в хорошо графитированных материалах средний свободный пробег фононов обусловлен рассеянием фононов на границах кристаллитов.

В общем случае длину свободного пробега фононов согласно [16, стр.109] можно записать в виде:

$$1/\lambda_f = 1/\lambda_1 + 1/\lambda_2, \quad (13)$$

где  $\lambda_1$  – средний пробег фононов, определяемый фонон-фононным взаимодействием и обратно пропорциональный температуре;  $\lambda_2$  – средний пробег, обусловленный рассеянием на границах кристаллитов и

межкристаллитном веществе, а также дефектами кристаллического строения, и не зависящий от температуры.

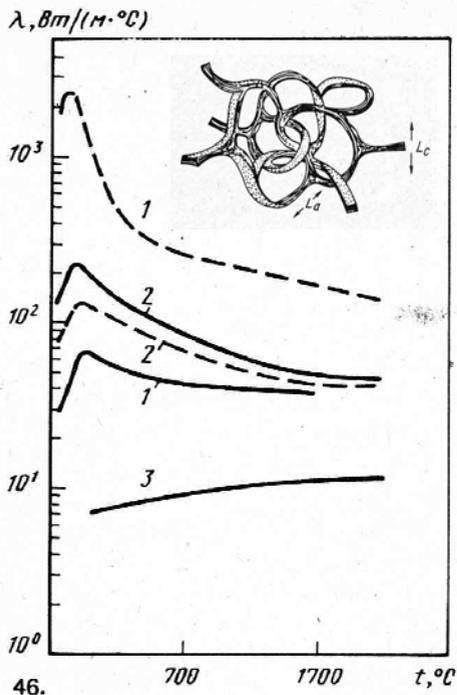


Рис. 6 Зависимость теплопроводности от температуры для различных марок графитов [16]:

1 – пиролитические графиты УПВ1Т (квазимонокристалл); 2 – то же, марки УПВ-1; 3 – стеклоуглерод СУ-2000. Ориентация образцов параллельно текстуре (сплошные кривые) и перпендикулярно (пунктир).

На вставке сверху справа показана макромолекулярная полиэдрическая структура стеклоуглерода СУ-2000 по данным [16, стр.208].

#### 4.2. Особенности фононного спектра графитов

Несмотря на хорошее согласие с экспериментальными данными, теорию Дебая для теплоёмкости нельзя считать строгой, в силу приближений, положенных в её основу. Так, в частности, ограничиваясь приближением континуума, он использовал только одну акустическую ветвь, предположив, что оптические ветви отсутствуют, а три акустические совпадают. Кроме того, в теории Дебая предполагается линейный закон дисперсии, и, соответственно, не учитывается фонон-фононное взаимодействие [17]. С физической точки зрения это означает, что волны упругой деформации распространяются по кристаллу, не взаимодействуя между собой, а тепловая энергия переносится фононами со скоростью звука [14, стр.565].

Одним из главных упрощений теории Дебая является выбор квадратичной зависимости для спектральной плотности  $G(\omega)$ , которая может радикально отличаться от её истинного вида (исключая область очень малых частот). На рис. 7 в качестве примера показана расчётная функция для плотности фононных состояний  $G(\omega)$  графита согласно модели Nicklov,

Wakabayashi and Smith (NWS). В этой модели учитываются взаимодействие четырёх ближайших соседей: три в графеновой плоскости и ближайший атом соседней графеновой плоскости [18]. Позднее эта модель была уточнена с тем, чтобы учесть аксиально симметричное парное взаимодействие не только ближайших соседей в атомной плоскости, но и двух атомов ближайших графеновых плоскостей. Для подгонки параметров модели использовались данные неупругого нейтронного рассеяния в пиролитическом графите [19].

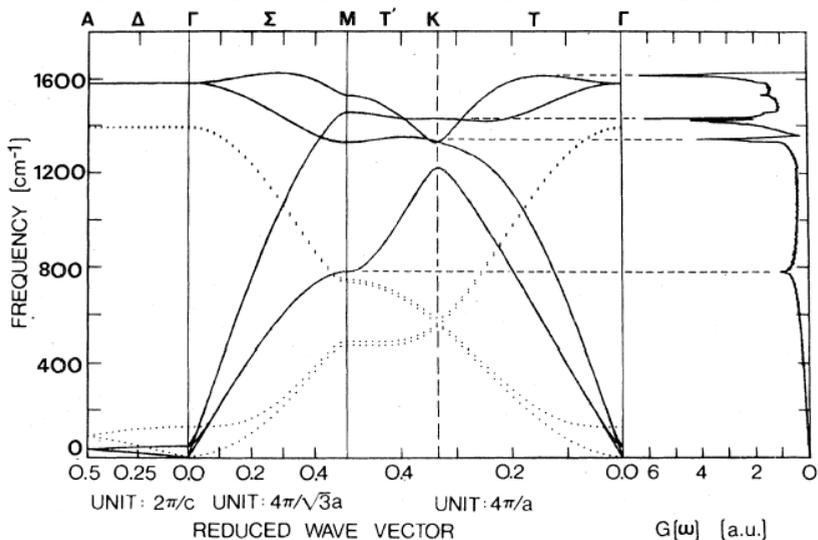


Рис. 7. Кривая спектральной плотности фононов  $G(\omega)$  согласно NWS модели. Прерывистые кривые получены при учёте межслоевого взаимодействия [18]. Справа, на вертикальной оси, приведён расчётный спектр плотности состояний фононов, который находится в хорошем соответствии с экспериментально измеренными спектрами комбинационного рассеяния. Штриховые линии показывают области  $k$ -пространства первой зоны Бриллюэна, которые дают наибольший вклад в пики, связанные с особенностями плотности дисперсионной кривой фононного спектра [19].

Следствием данной модели является то, что вблизи границы первой зоны Бриллюэна, где пересекаются акустическая и низкочастотная оптическая ветвь колебаний, фонон-фононное взаимодействие при пересечении акустической и оптической ветви колебаний могут приводит к резонансам, которые с необходимостью должны быть учтены при изучении явлений теплопереноса в графитах [20]. Так, в NWS модели это пересечение происходит при частоте  $1340 \text{ cm}^{-1}$  в точке К приведённой зоны Бриллюэна, которое приводит к появлению так называемой полосы D экспериментально наблюдаемом спектре комбинационного рассеяния [19].

Полоса в расчётных спектрах плотности фононных состояний при частоте  $1620 \text{ см}^{-1}$ , согласно [19], связана с точкой  $\Gamma$  на краю зоны Бриллюэна, где также имеет место пересечение акустической и оптической моды колебаний. Подгонкой силовых констант взаимодействия эта полоса может быть согласована с наблюдаемой в спектрах комбинационного рассеяния полосой  $G$  при  $1581 \text{ см}^{-1}$ .

### 4.3. Спектры комбинационного рассеяния

В [19] было показано, что плотность спектра фононных состояний, полученная из NWS модели находит своё наилучшее отражение в спектрах первого и второго порядка комбинационного рассеяния кристаллических и пиролитических графитов. В данной модели полоса  $D$ -спектра комбинационного рассеяния однозначно связывается с плотностью фононных состояний в точке  $K$  зоны Бриллюэна массивного монокристалла, а отношение интенсивностей полос  $I(D)/I(G)$  всецело определяется размером кристаллитов. В то же самое время нельзя исключить, что появление новых полос в спектре комбинационного рассеяния может быть связано с возникновением новых полиморфных модификаций углерода, например, с наличием кластеров, содержащих  $sp^3$ -связи [21].

В рентгеновских флуоресцентных  $SK\alpha$ -спектрах исходного порошка изотопа  $^{13}\text{C}$  и композитов на его основе обнаружено увеличение плотности высокоэнергетических занятых состояний по сравнению со спектром графита. Неэмпирический квантово-химический расчет графеновой структуры  $C_{150}$  показал [22], что повышение плотности состояний обеспечивается электронами разорванных связей граничных углеродных атомов частиц размером  $\sim 20 \text{ \AA}$ .

Измерения спектров комбинационного рассеяния (КР) в диапазоне  $800\text{--}3000 \text{ см}^{-1}$  были проведёны на Фурье спектрометре 100/S BRUKER. В качестве источника возбуждения использовалась линия  $1064 \text{ нм}$  Nd-YAG лазера мощностью  $100 \text{ мВт}$ . При возбуждении КР спектра углеродсодержащих материалов монохроматическим излучением с большой длиной волны (NIR - диапазон) частоты всех линий в КР спектре кроме  $E_{2g}$  смещаются в сторону низких частот [23].

Интерпретация спектров комбинационного рассеяния углеродсодержащих материалов основывается на анализе соотношения интенсивностей линий, соответствующих активному в спектре КР колебанию типа  $E_{2g}$  ( $1580 \text{ см}^{-1}$ ) совершенного кристаллического графита (симметрия элементарной ячейки  $D_{6h}^{4}$ ), и запрещенному правилами отбора для идеального графита, но проявляющемуся в КР спектрах кристаллов графита ограниченного размера и аморфной формы углерода колебанию типа  $A_{1g}$  ( $1355 \text{ см}^{-1}$ ) [23, 24].

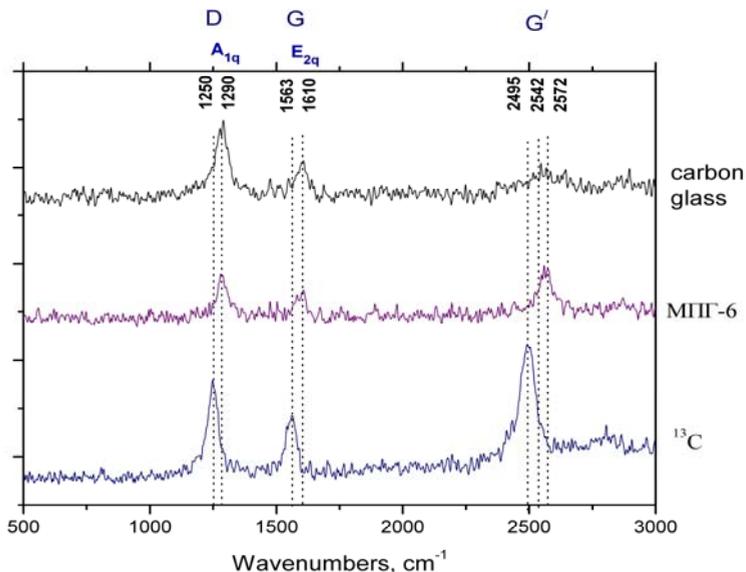


Рис. 8. Спектры комбинационного рассеяния углеродных материалов сверху вниз: стеклоуглерод; МПГ-6; углеродный композит на основе изотопа  $^{13}\text{C}$ .

Достаточно подробный анализ спектров комбинационного рассеяния для углеродных композитов на основе изотопа  $^{13}\text{C}$  был уже проведён в [6]. Поэтому отметим лишь заметное увеличение полосы D для случая как композита на основе  $^{13}\text{C}$ , так и стеклоуглерода, что вполне укладывается в представление о мелкокристаллической, морфологически сложной структуре этих материалов. В то же самое время, в спектре углеродного композита на основе  $^{13}\text{C}$ , в отличие от спектра стеклоуглерода, хорошо заметен обертона с частотой  $2495\text{ см}^{-1}$ .

Следует отметить также, что величина смещения около  $40\text{ см}^{-1}$  основных полос для композита на основе изотопа углерода  $^{13}\text{C}$  примерно соответствует изотопному сдвигу, пропорциональному  $\sim (13/12)^{1/2} = 1.041$ .

#### 4.4. Особенности кристаллической структуры исследуемых графитов

Исследование структуры и электронного строения графитовых композитов, как традиционных, так и на основе изотопа  $^{13}\text{C}$  проводилось ранее методами высокоразрешающей электронной микроскопии на просвет (HRTEM), рентгеновской дифракции, рентгеновской флуоресцентной

спектроскопии, комбинационного рассеяния и т.д. [6, 22, 25-27]. Было показано, в частности, что достаточно совершенная кристаллическая структура графитов типа МПГ радикально отличается от мелкокристаллической, турбостратной структуры графитов на основе изотопа углерода  $^{13}\text{C}$ .

Так, в частности, в [25] на основе рентгенодифракционного анализа и данных высокоразрешающей электронной микроскопии был сделан вывод, что графит класса МПГ состоит из агрегатов большого размера (свыше 1000 нм), образованных, в свою очередь, тонкими ограниченными пластинками в виде неправильных многогранников. Отдельная типичная пластинка с размером в поперечном направлении около 500 нм представлена на рис. 9.

Картина микродифракции электронов, приведенная на врезке к рис. 9, является точечной, что свидетельствует о монокристаллическом характере структуры отдельной пластики, составляющей агрегат, а ее гексагональная симметрия указывает на то, что развитой плоскостью пластины является плоскость (111) графита.

Совершенно иначе выглядит структура углеродного композита на основе изотопа углерода  $^{13}\text{C}$ , связанная с особенностями технологии приготовления таких композитов [6]. В частности, использование фенолформальдегидной резольной смолы в качестве биндера и относительно невысокая температура окончательной стадии графитизации ( $\leq 2200^\circ\text{C}$ ) приводит к структуре, морфологически схожей со структурой стеклоуглерода. Структура стеклоуглерода детально проанализирована в [16, стр.208] и показана на врезке к рис. 6.

Просвечивающая электронная микроскопия показала, что образец углеродного композита на основе  $^{13}\text{C}$  состоит из агрегатов частиц размером до 1000 нм (рис. 10). Однако морфология частиц, составляющих агрегат, резко отличается от образца углеродного композита класса МПГ-6, поскольку каждая тонкая пластинка похожа на лист бумаги, смятый в центре, а затем немного расправленный. Структура такой пластинки не является монокристаллической, а соответствует поликристаллическому состоянию – набору случайно ориентированных между собой блоков, дающих кольцевую микродифракцию, представленную на врезке к рис. 10.

В целом, турбостратная структура углеродного композита на основе изотопа  $^{13}\text{C}$  с мятыми и перепутанными графеновыми слоями может быть представлена как «ком мятой бумаги» (врезка внизу справа на рис. 10). Такая морфология заметно отличается от макромолекулярной полиэдрической структуры стеклоуглерода, тем не менее, и в том, и в другом случае мы имеем дело с таким вариантом структуры углерода, где длина среднего пробега фононов ограничена размерами кристаллита и не превышает величины в несколько десятков нанометров.

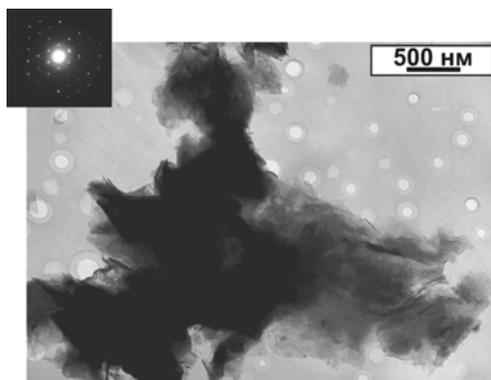


Рис. 9. Микрофотографии и микродифракционная картина образца МПГ-6 [25].

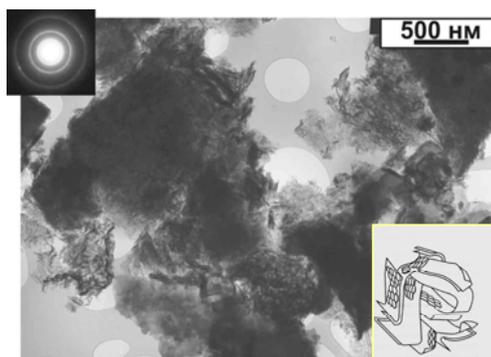


Рис. 10. Микрофотографии и микродифракция образца углерод-углеродного композита на основе изотопа  $^{13}\text{C}$  плотностью ( $\rho \leq 0,8 \text{ г/см}^3$ ) [6]. На врезке справа внизу показана структура данного углеродного композита, где перепутанные и смятые графеновые плоскости выглядят как «ком мятой бумаги».

#### 4.5. Фононный характер теплопроводности

Согласно [6] концентрация носителей заряда в углеродном композите на основе изотопа  $^{13}\text{C}$  по данным измерений эффекта Холла не превышает  $4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , примерно такова же или даже ниже концентрация носителей заряда в мелкозернистом графите марки МПГ-6. Это почти на четыре порядка меньше, например, чем в меди.

Согласно [13, стр.249] для стандартного металла соотношение Видемана-Франца

$$\chi / \sigma T = \pi^2 / 3 \cdot (k_B / e)^2 = 2,45 \times 10^{-8} \text{ Вт/Ом} \cdot (\text{град}) \text{ К}^2 . \quad (14)$$

Эта универсальная постоянная называется числом Лоренца. Используя данные по проводимости [6, 25] и полученные нами данные по теплопроводности углеродных композитов (рис. 5) несложно убедиться, что число Лоренца в нашем случае не менее чем в сто раз превышает таковое для обычных металлов. Последнее обстоятельство позволяет говорить о том, что фоннный вклад является доминирующим во всём диапазоне температур измерения в процессах, связанных с теплопереносом как в традиционных углеродных композитах, так и в композитах на основе изотопа  $^{13}\text{C}$ .

В настоящее время опубликован ряд работ [28, 29], где рассматривается влияние изотопного эффекта на теплопроводность графитов. Так, в работе [29] методами молекулярной динамики было показано, что в графеновом слое теплопроводность, связанная с фононами, может уменьшаться до 80% при случайном замещении атомов углерода  $^{12}\text{C}$  на атомы изотопа  $^{13}\text{C}$ . Наибольшее уменьшение будет иметь место, если общая концентрация замещающих атомов изотопа  $^{13}\text{C}$  составит примерно половину от общего количества атомов углерода в графеновом слое.

Согласно данным [6] размер области когерентного рассеяния (ОКР) в композитах на основе  $^{13}\text{C}$  составляет величину порядка  $\sim 100 \text{ \AA}$ , длина когерентности по данным электрофизических измерений также составляет около  $150 \text{ \AA}$ . Таким образом, средний размер микрокристаллитов может быть оценен величиной  $100 - 150 \text{ \AA}$ .

Морфологически сложная, турбостратная структура композита на основе изотопа  $^{13}\text{C}$  была ранее подробно описана в [22]. Поэтому представляется, что в данном случае так же точно, как и в случае стеклоуглерода, резкое снижение теплопроводности связано с тем, что длина свободного пробега фононов  $\lambda_f$  ограничена размером микрокристаллитов и не зависит от температуры (рис.5)

Данные по теплопроводности традиционных графитов, таких как CGD или МПГ-6 практически не отличаются от справочных данных производителя. В измеряемом диапазоне температур нет оснований сомневаться, что монотонное падение теплопроводности с температурой связано прежде всего с фонн-фоннным взаимодействием, а также с рассеянием фононов на границе кристаллитов и в ограниченной области межкристаллитного пространства.

## 5. Заключение

В данной работе были проведены измерения теплофизических характеристик как промышленных графитов, так и впервые синтезированного графита на основе изотопа углерода  $^{13}\text{C}$  в диапазоне температур от комнатной до  $1400^{\circ}\text{C}$ . Эти данные сопоставлены с полученными ранее спектрами комбинационного рассеяния этих графитов, а также рентгеноструктурными данными и результатами высокоразрешающей

электронной микроскопии. Показано, что во всех случаях процессы теплопереноса в графитах обусловлены фононами Эти данные могут быть использованы в тепловых расчётах конструкции нейтронного конвертора с использованием программы ANSYS

Авторы благодарят за консультации и полезные обсуждения Белослудова В.Р. и Боярского Л.А., Бургину Е.Л. за предоставленные данные по комбинационному рассеянию, Губина К.В. за полезную консультацию, Логачёва П.В. за неизменное внимание к работе. Работа была поддержана и проводилась в рамках проекта МНТЦ 3682.

## Литература

- [1] *Parker W.J., Jenkins R.J., Butler C.P., Abbott G.L.* Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity. // *J. Appl. Phys.* - 1961. - Vol. 32, №9. - P. 1679-1684.
- [2] *Cape J.A., Lehman G.W.* Temperature and finite pulse-time effects in the flash method for measuring thermal diffusivity. // *J. Appl. Phys.* - 1963. - Vol. 34, №7. - P. 1909-1913.
- [3] *Blumm J., Opfermann J.* Improvement of the mathematical modeling of flash measurement. // *High Temp. - High Press.* - 2002. - Vol. 34, №5. - P. 515-521.
- [4] SGL Group. The Carbon Company. Проспект и каталог продукции. Электронный ресурс Режим доступа: <http://www.sglgroup.com/cms/international/products/product-groups/gs/index.html?locale=en>
- [5] МЭЗ. Проспект и каталог продукции. Графит МПГ-6, свойства. Электронный ресурс. Режим доступа: <http://www.graphitel.ru/index.php?id=363&PHPSESSID=cbc14cf17b69258ebd940eb6d8a57fe6>
- [6] *Романенко А.И., Аникеева О.Б., Горбачев Р.В. и др.* Новый материал на основе изотопа углерода <sup>13</sup>C для нейтронных мишеней. // *Неорганические материалы.* 2005. Т. 41. №5. С. 531-539.
- [7] *Taylor R.E., Groot H.* Thermophysical properties of POCO graphite. // *High Temp. – High Press.* – 1980. - Vol. 12. – P. 147 – 160.
- [8] *Touloukian Y.S., Kirby R.K., Taylor R.E., Lee T.Y.R.* Thermal expansion-nonmetallic solids. // *Thermophysical properties of matter.* – 1977. – Vol. 13. – P. 75 – 78.

- [9] *Лутков А.И., Волга В.И., Дымов Б.К. и др.* Тепловые и электрические свойства пиролитического графита. // Неорганические материалы. 1972. Т.8. №8. С. 1409 -1416.
- [10] *Абдуллаев Н.А., Сулейманов Р.А., Алджанов М.А., и др.* О роли изгибных колебаний в процессе теплопереноса в кристаллах. // ФТТ. 2002.Т.44. В.10. С.1775-1779.
- [11] *Мармер Э.Н.* Углеродистые материалы. // М.: Металлургия 1973. С. 136.
- [12] [ХиМиК. Сайт о химии. Графит.](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1145.html) Статья Электронный ресурс Режим доступа: <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1145.html>
- [13] *Анималу А.* Квантовая теория кристаллических твёрдых тел. // М.: Мир. 1981. 574с.
- [14] *Барсуков О.А., Ельяшевич М.А.* Основы атомной физики. // М.: Научный мир. 2006. 647с.
- [15] *Соседов В.П.* Свойства конструкционных материалов на основе углерода (справочник). // М.: Металлургия. 1975. 336с.
- [16] *Островский В.С., Виргильев Ю.С., Костиков В.И., Шипков Н.Н.* Искусственный графит. // М.: Металлургия. 1986. 272с.
- [17] *Вонсовский С.В., Кацнельсон М.И.* Квантовая физика твёрдого тела М.: Наука. 1983. С. 336.
- [18] *Nicklov R., Wakabayashi N., Smith H.G.* Lattice dynamics of Pirolitic Graphite. // Physical Rview B. 1972. V.5. N12. 4951-4962.
- [19] *Nemanich R.J., Solin S.A.* First- and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite. // Physical Review B. 1979. V. 20. N20. P. 392-401.
- [20] *Klinger M.I., Kosevich A.M.* Soft-mode-dynamics model of acoustic-like high-frequency excitation in boson-peak spectra of glasses. // Physics Letters A. 2001. V.280.N5-6. P 365-370.
- [21] *Караванский В.А., Мельник Н.Н., Заварицкая Т.Н.* Получение и исследование оптических свойств пористого графита. // Письма в ЖЭТФ. 2001. Т.74. В3. С. 204-208.
- [22] *Жмуриков Е.И., Романенко А.И., Булушева Л.Г. и др.* Исследования электронной структуры и свойств композитов на основе изотопа углерода <sup>13</sup>C. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2007. №11. С. 29-35.
- [23] *Mennella V., Monaco G., Collangeli L., Bussoletti E.* // Carbon. 1995. V.33, N2. P.115-121.

- [24] *Pham V. Huong*. Structural studies of diamond films and ultrahard materials by Raman and micro-Raman spectroscopies // *Diamond and Related Materials*. 1991.V.1. P. 33-41.
- [25] *Жмуриков Е.И., Романенко А.И., Аникеева и др.*. Влияние высоких температур на электрические свойства и макроструктуру углеродных композитов. // *Неорганические материалы*. 2006. Т.41. №6. С. 1-8.
- [26] *Жмуриков Е.И., Романенко А.И., Логачев и др.* Высокотемпературные испытания мелкозернистого плотного графита с целью прогноза времени жизни конвертора нейтронной мишени. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2007. №2. С. 5-8.
- [27] *Жмуриков Е.И., Болховитянов Д.Ю., Блинов и др.* К вопросу о долговечности реакторных графитов. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2010. №5. С. 89-99.
- [28] *Plekhanov V.G.* Lattice dynamics of isotope-mixed crystals. // *Phys.-Usp.* V.2003. **46**. P.689-784.
- [29] *Zhang H., Lee G. Fonseca A. and oth.* Isotope effect on the thermal conductivity of grapheme. // *Journal of Nanomaterials*. 2010. V. 2010 Article ID 537657. Статья. Электронный ресурс. Режим доступа: <http://www.hindawi.com/journals/jnm/2010/537657.html>

*Е.И. Жмуриков, И.В. Савченко, С.В. Станкус, Tecchio L.*

**Измерения теплофизических свойств  
графитовых композитов для конвертора  
нейтронной мишени**

*E.I. Zhmurikov, I.V. Savchenko, S.V. Stankus, Tecchio L*

**Thermophysical properties easurements of graphite composites  
for the neutron target convertor**

ИЯФ 2010-27

Ответственный за выпуск А.В. Васильев  
Работа поступила 6.09. 2010 г.

---

Сдано в набор 13.09. 2010 г.  
Подписано в печать 14.09. 2010 г.  
Формат 60х90 1/16 Объем 1.4 печ.л., 1.2 уч.-изд.л.  
Тираж 90 экз. Бесплатно. Заказ № 27

---

Обработано на РС и отпечатано  
на ротапринте «ИЯФ им. Г.И. Будкера» СО РАН,  
Новосибирск, 630090, пр. Академика Лаврентьева, 11