УДК 621.785.377

А. В. Вершинин, Е. Г. Белякова, М. В. Вершинина,
Е. В. Поляков, В. Г. Бамбуров, И. В. Бакланова,
Э. Г. Вовкотруб, К. А. Язовских

Структурный анализ включений, выявляемых в процессе рентгеновского контроля заготовок и деталей из мелкозернистого графита марки МПГ-7

Методами рентгеноструктурного анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния выполнено исследование образцов мелкозернистого графита марки МПГ-7 с выявленными химическими и структурными дефектами. Установлено влияние структурных и химических дефектов на микро- и макроструктуру графита. Проведена оценка его кристалличности в зависимости от типа обнаруженных дефектов.

Ключевые слова: графит марки МПГ-7, рентгеноструктурный анализ, спектроскопия комбинационного рассеяния, структура, структурные неоднородности.

Введение

Графит марки МПГ-7 относится к классу искусственных графитовых материалов. Благодаря своей устойчивости в условиях теплового удара и высокого градиента температур он сохраняет работоспособность до 3900 К в среде газового потока эрозионно-агрессивных продуктов сгорания смесового топлива [1], а также отдает избыточное тепло за счет излучения в инфракрасном и оптическом диапазонах длин волн. По этим причинам графит МПГ-7 является одним из важнейших конструкционных материалов в изготовлении вкладышей критического сечения сопловых блоков ракетных двигателей твердого топлива (РДТТ).

Как известно, механические и теплофизические свойства искусственных графитовых материалов определяются прежде всего их структурными характеристиками. Графит марки МПГ-7, используемый в составе изделий ОКБ «Новатор», представляет собой мелкопористый материал, полученный методом спекания порошка в форме спрессованных блоков [2]. Процесс графитизации полуфабрикатов (блоков из спрессованного порошка) происходит при температуре выше 2700 К, поэтому графит, как правило, должен обладать хорошей однородностью и кристалличностью. Критерием совершенства такой структуры мо-

жет служить показатель степени графитации g , который определяется так:

$$g = \frac{0,344 - d_{002}}{0,344 - 0,3354}, \quad (1)$$

где 0,344 нм – межслоевое расстояние в угле-роде турбостратного строения [3];

d_{002} – межслоевое расстояние (нм) в графите;

0,3354 нм – межслоевое расстояние в бездефектном монокристалле графита.

Для искусственных графитов марки МПГ с повышенной температурой обработки степень графитации составляет 0,8...0,9 отн. ед. [4, 5]. При этом графит с более упорядоченной структурой обладает большей прочностью и работоспособностью в высокотемпературном газовом потоке.

Как было установлено ранее [6], в матрице графита МПГ-7 обнаружены области, характеризующиеся высоким (до 20 мас. %) содержанием примесных элементов, а также гетерогенностью макроструктуры. Эти области характеризуются разнотелностью, выявляемой на рентгеновских снимках. Можно предположить, что причиной возникновения такой макроструктуры являются дефекты в упаковке ее слоев и связях решетки, когда часть атомов углерода имеет sp^3 -гибридизацию [7]. Однако в настоящее время в научной литературе отсутствуют упоминания о наличии такого рода взаимосвязей между наблюдаемой неоднородностью макроструктуры графита и его структурными дефектами.

Цель данной статьи – установление природы макроструктурных неоднородностей при проведении рентгеноскопического контроля деталей из графита марки МПГ-7 и их влияния на структуру и кристалличность графита.

Экспериментальная часть

Посредством исследований заготовок и деталей из графита марки МПГ-7 методами электронной микроскопии и энергодисперсионного микроанализа, рентгеноскопического анализа [5] для проведения структурных исследований были выбраны следующие образцы:

- 1) без определяемых примесей и макроструктурных неоднородностей;
- 2) с примесными химическими элементами;
- 3) с макроструктурными неоднородностями.

Детальное описание образцов № 2 и 3 и наблюдаемых в них аномалий приведено в работе [5].

Кристаллическая структура и фазовый состав образцов были исследованы на дифрактометре *Empyrean (PANalytical)* в монохроматизированном $\text{Cu-K}\alpha$ излучении (графитовый монохроматор). Чувствительность метода – до 1 % об. примесной фазы. Расчет параметров кристаллической структуры проведен с использованием комплекса программ рентгеноструктурного анализа [8, 9]. В качестве образцов для исследования выбран размолотый графит. Для оценки кристаллографической текстуры была использована пластинка, вырезанная из графитовой заготовки.

Спектры комбинационного рассеяния (КР-спектры) получены при комнатной температуре на спектрометре *RENISHAW-1000* ($\lambda = 532$ нм, $P = 7$ мВт). В качестве образцов использованы пластинки, также вырезанные из графитовых заготовок.

Результаты

Для всех исследуемых образцов рентгеновских дифрактограмм (рис. 1) характерно присутствие основных рефлексов 2H поли-типа графита ($P6_3/mmc$). При этом однофазным является только образец № 1 (рис. 1, а). Рефлекс (*) на дифрактограмме образца № 2 (рис. 1, б) не принадлежит графиту. В результате энергодисперсионного микроанализа,

выполненного для данного образца в рамках работы [5], в составе обнаружены примесные элементы Al, Si и Ti. В качестве примесных фаз могут быть TiO_2 (орторомб.) и/или $\text{Al}_4\text{C}_4\text{Si}$ (гекс.), для которых рефлекс (*) является самой интенсивной линией (100 % отн. интенсивности).

Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов: а – № 1; б – № 2; в – № 3; г – диаграмма-идентификатор кристаллической фазы; (*) – рефлекс примесной фазы

Наблюдаемое возрастание уровня фона в малоугловой области дифрактограммы ($17\text{--}23^\circ$) свидетельствует о присутствии в образце наряду с примесными фазами аморфной составляющей. В образце № 3 примесных фаз не наблюдается, однако, как и в образце № 2, в нем присутствует аморфная составляющая (рис. 1, в). Уширение рефлексов графита может быть вызвано дефектами в его структуре. Наиболее узкими рефлексами линий 001 и $hk0$ характеризуется образец № 1, что доказывает наличие областей когерентного рассеяния (ОКР) больших размеров по сравнению с другими образцами (см. рис. 1).

В таблице для образцов графита представлены параметры решетки a и c , размер ОКР $\langle L \rangle$ и показатель степени графитации g , рассчитанный по уравнению (1). Для сравнения также приведены значения величин a , c и g , взятые из литературы [4, 10] для графита марки МПГ-7. Как видно из таблицы, образец № 1 с минимальным значением параметра решетки c и максимальным показателем степени графитации g среди рассматриваемых образ-

Параметры решетки a и c , размер ОКР $\langle L \rangle$ и параметр графитации g для рассматриваемых образцов графита МПГ-7

Образец	a , Å ($\pm 0,002$)	c , Å ($\pm 0,002$)	$\langle L \rangle$, нм (± 1)	g , отн. ед.
№ 1 (а)	2,466	6,745	15	0,8
№ 2 (б)	2,459	6,775	10	0,6
№ 3 (в)	2,462	6,778	8	0,6
Графит МПГ-7 (данные [4, 10])	2,460	6,716–6,754	29	0,8–0,9

цов имеет более совершенную кристаллическую структуру. Полученные значения величин для этого образца хорошо согласуются с данными [4, 10], тогда как значения параметра c образцов № 2 и 3 более характерны для турбостратной, чем для упорядоченной трехмерной пространственной структуры графита.

Наряду с определением параметров решетки оценена кристаллографическая текстура в рассматриваемых образцах. Для этого проведено сравнение дифракционных спектров, полученных на порошках и с поверхности пластины. Интенсивности и формы линий спектров в обоих случаях показали абсолютное совпадение, указывающее на отсутствие в них какой-либо преимущественной структурной ориентации.

Для оценки дефектности и количества аморфной фазы в образцах дальнейшее исследование их структуры проводилось с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния, позволяющей количественно оценить степень совершенства кристаллической структуры графита и получить представление о характере и объемах структурных дефектов. Данный метод чувствителен к дефектам в слоях, к присутствию атомов внедрения, упорядочению в упаковке. Кроме того, с его помощью можно определить характер гибридизации в слоевых фрагментах графита.

На рис. 2 представлены КР-спектры образцов графита.

КР-спектры всех образцов включают линии, характерные для поликристаллического графита. Линия при 1572 см^{-1} соответствует его идеальной колебательной моде с симметрией E_{2g} (линия G) [11]. Положение и интенсивность линии G , посредством которой можно определить степень графитизации углерода, соответствуют колебаниям ато-

Рис. 2. КР-спектры образцов графита:
— № 1; — № 2; — № 3

мов углерода в sp^2 -гибридизации. Линия при 1343 см^{-1} индуцируется неупорядоченными атомами углерода, она относится к колебаниям решетки с симметрией A_{1g} (линия D). Эта линия обусловлена С–С-связями с sp^3 -типом гибридизации. Линия D представляет собой характеристику степени дефектности углеродного материала и является причиной структурного разупорядочения. Она отсутствует в монокристаллическом графите, и увеличение ее интенсивности принято считать результатом увеличения количества неупорядоченного углерода в образце. Линия при 2693 см^{-1} (линия G') является обертоном линии D .

Все три образца характеризуются хорошо разрешенной и интенсивной линией G (см. рис. 2), что означает наличие во всех образцах большого количества атомов углерода в sp^2 -гибридизации. В спектре для образца № 1 линия D не наблюдается. Следовательно, данный образец характеризуется хорошей кристаллическостью. В образцах № 2 и 3 линия D проявляется. Ее значительная в сравнении с линией G интенсивность указывает на присутствие в структуре образцов дефектных областей.

Известная интерпретация соотношения интенсивностей линий D и G позволяет на полуколичественном уровне оценить размеры упорядоченных областей аморфно-кристаллического вещества и отличить графит по его КР-спектру от других форм углерода [12]. Большое значение соотношений интенсивностей линий D/G свидетельствуют о существенной дефектности образцов. Отношения (I_D/I_G) связаны полуколичественным выражением (2) с размером присутствующих в базисной плоскости графеновых кристаллитов (L_a) [13]:

$$L_a = (2,4 \cdot 10^{-10}) \lambda_{\text{лазер}}^4 (I_D/I_G)^{-1}. \quad (2)$$

Здесь λ – длина волны возбуждающего лазера в нм (в рассматриваемом случае – 532 нм).

Образец № 1, для которого линия D отсутствует (см. рис. 2), следует отнести к кристаллическому графиту, тогда как образцы № 2 и 3 являются аморфизованными графитами, для которых размер L_a составляет 5 и 7 нм соответственно.

В результате структурного анализа наблюдаемых при рентгеноконтроле изделий макроструктурных и химических неоднородностей [5] была установлена их принадлежность к объектам с плохой кристалличностью [4, 14]. Образцы с такими дефектами можно отнести к аморфному графиту ввиду минимального размера упорядоченных областей и максимального содержания аморфной фазы с sp^3 -типом гибридизации.

Примесные элементы при этом формируют отдельные фазы, характеризующиеся своим типом симметрии и параметрами решетки, и увеличивают его суммарную дефектность. Можно утверждать, что наблюдаемые примесные фазы в графите обусловлены качеством исходного сырья [15]; его низкая гомогенность и кристалличность являются следствием недостаточной термической обработки заготовок. Такие структурные дефекты могут стать причиной нежелательных изменений физико-механических свойств конечных изделий [2]. В дальнейшем графитовые заготовки с выявленными рентгенографическим методом особенностями в структуре (химической и макроструктурной неоднородностями), приме-

няемые в разработках ОКБ «Новатор», требуют дополнительной оценки и отбраковки для повышения их работоспособности в качестве вкладышей критического сечения РДТТ.

Выводы

1. Макроструктурные неоднородности, наблюдаемые при рентгеноконтроле деталей, изготовленных из графита марки МПГ-7, являются аморфизованным графитом с размером упорядоченных областей углерода порядка 5–10 нм.

2. Элементы примесей, наблюдаемые в графите, образуют собственные фазы, характеризующиеся своим типом симметрии и параметрами решетки.

3. Исследованные образцы графита с присутствующими химическими и структурными дефектами характеризуются турбоstrатной, а не упорядоченной трехмерной пространственной структурой, характерной для графита марки МПГ-7.

4. На основе полученных данных для проведения входного контроля методом рентгенографического анализа созданы эталоны качества заготовок и деталей вкладышей критического сечения сопловых блоков РДТТ из графита марки МПГ-7.

Работа выполнена по договору № 125-2016-НТС от 12 декабря 2016 г. между АО «ОКБ «Новатор» и ИХТТ УрО РАН.

Авторы выражают благодарность ведущему научному сотруднику ИФМ УрО РАН В. С. Гавико за помощь в проведении рентгеноструктурного анализа.

Список литературы

1. Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1978. 392 с.
2. O'Driscoll W. G. Features and Behaviour of Carbon // Nuclear Engineering. 1958. Vol. 3. № 32. Рр. 479–485.
3. Щурик А. Г. Искусственные углеродные материалы. Пермь, 2009. 342 с.
4. Виргильев Ю. С., Селезнев А. Н., Свиридов А. А., Калягина И. П. Реакторный графит: разработка, производство и свойства // Российский химический журнал. 2006. Т. 1. № 1. С. 4–12.
5. Самойлов В. М. Получение тонкодисперсных углеродных наполнителей и разработка техно-

логии производства тонкозернистых графитов на их основе: дис. ... д-ра техн. наук: 05.17. 11. М., 2006. 358 с.

6. Вершинин А. В., Вершинина М. В., Беякова Е. Г. и др. Структурный анализ включений, выявляемых в процессе рентгеноконтроля заготовок и деталей из мелкозернистого графита марки МПГ-7 // Вестник Концерна ВКО «Алмаз – Антей». 2017. № 4. С. 80.

7. Графитация и алмазообразование / В. И. Косников, Н. Н. Шупков, Я. А. Калашников и др. М.: Металлургия, 1991. 223 с.

8. Kraus W., Nolze G. POWDER CELL – a program for representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns // Journal of Applied Crystallography. 1996. Vol. 29. Pp. 301–303.

9. Powder Diffraction File. Alphabetical Index. Inorganic Phases. International Center for Diffraction Data, 1601 Park Lane, Swarthmore, Pennsylvania 19081, USA, 1985. 162 p.

10. Жмуриков Е. И., Романенко А. И., Аникеева О. Б. и др. Надежность и стабильность конвертора высокотемпературной нейтронной

мишени на основе графитовых композитов // ИЯФ 2005-2. Новосибирск, 2005. 16 с.

11. Ferrari A. C., Robertson J. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous and diamondlike carbon // Physical Review B. 2001. Vol. 64. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.64.075414> (data access 04.10.19).

12. Tuinstraand F., Koenig J. L. // Journal of Chemical Physics. 1970. Vol. 53. URL: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1674108> (data access 04.10.19).

13. Pimenta M. A., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S. et al. // Physical Chemistry Chemical Physics. 2007. Vol. 9. URL: <http://dx.doi.org/10.1039/b613962k> (data access 04.10.19).

14. Комир А. И., Одеичук Н. П., Николаенко А. А. Рентгеноструктурный анализ облученного ядерного графита марки АРВ и МПГ // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 2015. № 6/5 (78). С. 12–16.

15. Bacon G. E. Radiation damage in graphite // Journal de Chimie Physique. 1960. Vol. 70. P. 829.

Поступила 05.03.19

Вершинин Александр Вадимович – кандидат физико-математических наук, ведущий инженер-конструктор АО «ОКБ «Новатор», г. Екатеринбург.

Область научных интересов: структура и свойства углеродных материалов.

Беякова Елена Германовна – доктор технических наук, начальник бюро АО «ОКБ «Новатор», г. Екатеринбург. Область научных интересов: химия и технология неметаллических материалов.

Вершинина Марина Вадимовна – кандидат технических наук, начальник отдела АО «ОКБ «Новатор», г. Екатеринбург.

Область научных интересов: неразрушающий контроль.

Поляков Евгений Валентинович – доктор химических наук, главный научный сотрудник Института химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург.

Область научных интересов: сорбция, термодинамика, кинетика, микроэлементы, радионуклиды, формы состояния.

Бамбуров Виталий Григорьевич – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник Института химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург.

Область научных интересов: физикохимия редких и редкоземельных элементов, процессы и аппараты получения химических соединений.

Бакланова Инна Викторовна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург.

Область научных интересов: изучение структурных особенностей неорганических соединений методами колебательной спектроскопии (спектроскопия комбинационного рассеяния, инфракрасная спектроскопия), определение их оптических и эмиссионных характеристик, электронные спектры поглощения ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасных областей, люминесценция.

Вовкотруб Эмма Гавриловна – кандидат технических наук, старший научный сотрудник Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург.

Область научных интересов: спектроскопия комбинационного рассеяния неорганических соединений.

Язовских Ксения Александровна – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Физико-технического института Удмуртского федерального исследовательского центра УрО РАН, г. Ижевск.

Область научных интересов: рентгеновская дифракция, структурно-фазовый анализ, кристаллическая структура.

Structural analysis of inclusions detected by x-ray inspection of preforms and parts from fine-grained graphite MPG-7

By X-ray diffraction analysis and Raman spectroscopy, we studied samples of fine-grained graphite MPG-7 with detected chemical and structural defects. We determined the effect of structural and chemical defects on the micro- and macrostructure of graphite and estimated its crystallinity depending on the type of defects detected.

Keywords: MPG-7 graphite grade, X-ray analysis, Raman spectroscopy, structure, structural inhomogeneities.

Vershinin Aleksandr Vadimovich – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Leading Design Engineer, Experimental Design Bureau “Novator”, Joint Stock Company, Ekaterinburg.

Science research interests: structure and properties of carbon materials.

Belyakova Elena Germanovna – Doctor of Engineering Sciences, Head of Experimental Design Bureau “Novator”, Joint Stock Company, Ekaterinburg.

Science research interests: chemistry and technology of non-metallic materials.

Vershinina Marina Vadimovna – Candidate of Engineering Sciences, Head of Department, Experimental Design Bureau “Novator”, Joint Stock Company, Ekaterinburg.

Science research interests: nondestructive control.

Polyakov Evgeniy Valentinovich – Doctor of Chemical Sciences, Chief Research Fellow, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg.

Science research interests: sorption, thermodynamics, kinetics, trace elements, radionuclides, state forms.

Bamburov Vitaliy Grigorievich – Doctor of Chemical Sciences, Professor, Chief Research Fellow, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg.

Science research interests: physical chemistry of rare and rare earth elements, processes and apparatus for producing chemical compounds.

Baklanova Inna Viktorovna – Candidate of Chemical Sciences, Senior Research Fellow, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg.

Science research interests: study of structural features of inorganic compounds by vibrational spectroscopy (Raman spectroscopy, infrared spectroscopy), determination of their optical and emission characteristics, electronic spectra of absorption of ultraviolet, visible and near infrared regions, luminescence.

Vovkotrub Emma Gavrilovna – Candidate of Engineering Sciences, Senior Research Fellow, Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg.

Science research interests: Raman spectroscopy of inorganic compounds.

Yazovskikh Kseniya Aleksandrovna – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior Research Fellow, Physical-Technical Institute, Federal State Budgetary Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk.

Science research interests: X-ray diffraction, structural phase analysis, crystal structure.