

УДК 621.039.532.241

Влияние технологических факторов на радиационную размерную стабильность конструкционного графита

КАЛЯГИНА И. П., ВИРГИЛЬЕВ Ю. С.

В связи с интенсивным развитием атомной энергетики и расширением диапазона рабочей температуры до 1000 °С не ослабевает интерес к исследованиям радиационной размерной стабильности реакторного графита. Величина и знак размерного эффекта определяются условиями облучения (температурой, величиной и интенсивностью повреждающего потока) и свойствами материала — анизотропией, степенью совершенства, уровнем так называемых замороженных напряжений, возникающих в заготовках при термообработке и т. п. Свойства графитовых материалов обусловлены технологическими особенностями их получения: видом и характеристиками используемого сырья, гранулометрическим составом шихты, способом формования изделий, температурой обработки и т. п. Ниже рассматривается влияние некоторых технологических факторов на радиационную размерную стабильность конструкционного графита.

Большинство реакторных графитов, используемых в качестве замедлителя, изготавливаются по обычной электродной технологии, включающей процессы: предварительного дробления кокса, прокаливания, размола и отсева кокса по фракциям, подготовки связующего, приготовления углеродной массы, формования заготовок, их обжига и графитации [1]. Изменяя параметры перечисленных этапов технологического цикла, можно повысить размерную стабильность графита.

В СССР производят два вида малозольных коксов: нефтяные и пековые. Первые получают коксованием нефтяных остатков, вторые — переработкой на кокс каменноугольного пека. Нефтяные коксы в свою очередь разделяют на две группы: крекинговые и пиролизные [1].

Структура отечественного крекингового кокса волокнистая (струйчатая) с длинными сильно анизометричными структурными элементами [2]. При прокатке в графите развивается большое число трещин параллельно направлению волокон. В результате при измельчении крекингового кокса получают частицы пластинчатой формы, тогда как в структуре пиролизных кок-

сов содержатся изотропные структурные элементы, так называемые сферолитовые частицы.

В различных пиролизных коксах содержание сферолитовой составляющей неодинаково: в коксе КНПС ее больше, чем в КНПЭ. Колебание количества сферолитовой структуры возможно в одном и том же коксе.

Размерная стабильность графита при облучении определяется совершенством кристаллической структуры графита, зависящей от способности материала к графитации [3, 4].

Основное влияние на совершенство ядерных графитов оказывает природа сырья. Геометрические размеры образцов углеродных материалов с двухмерной структурой изменяются с большей скоростью, чем образцов графита [5, 6]. Так, облучение при 30° С образцов с природным графитом в качестве наполнителя вызвало их рост на 2,3%, тогда как при использовании плохо графитирующихся коксов из сахара и смолы ФА наблюдалось даже сжатие [5].

Для объяснения сжатия графита решающую роль [7] играет надмолекулярная структура, в связи с чем исследования используемого сырья приобретают особую важность.

Основным структурным элементом графита на основе нефтяного кокса являются гладкие пластинчатые частицы, напоминающие частицы природного графита [7]. В изотропном по структуре гильсонитовом коксе [8] пластинчатые частицы образуют большое число изотропных зерен диаметром до 10 мкм [7] так, что в самих зернах углеродные сетки уложены концентрически со значительным разупорядочением в центре. Размер неупорядоченной области ~ 6—8 мкм. Обнаружено также ~60% игольчатых частиц диаметром 75 Å и длиной около 1 мкм. Эти частицы слабо графитируются даже при 3000 °С, что свидетельствует о меньшем, по сравнению с графитами из нефтяного кокса, структурном совершенстве материалов на основе гильсонита. В структуре пекового кокса содержится значительное количество (~20%) сферолитов диаметром 0,2—0,5 мкм или частиц сажевого типа, также не графитирующихся при 3000 °С. Облучение при 900 °С материалов с раз-

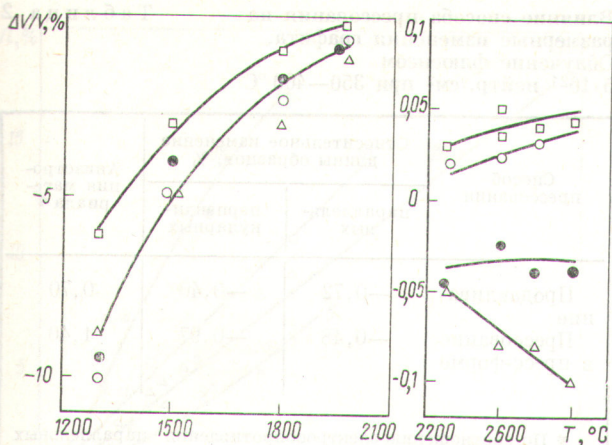


Рис. 1. Влияние вида наполнителя на размерные изменения материала, изготовленного одним и тем же способом: □ — пиролизный кокс; ●, ○ — пиролизный кокс, обогащенный сажой и сферолитовой составляющей соответственно; △ — кокс струйчатый. Облучение флюенсом $8 \cdot 10^{20}$ нейтр./см² при 700 ± 25 °C

личным содержанием указанных структурных элементов кокса показало, что с повышением концентрации изотропных плохо графитирующихся частиц начальное объемное сжатие увеличивается, причем самыми неблагоприятными в этом смысле оказываются сферолитовые частицы пекового кокса [7], поскольку размеры кристаллитов в них меньше, а концентрация дефектов исходной структуры больше, чем в пластинчатых частицах нефтяного кокса. Поэтому процессы коагуляции дефектов облучения в пределах кристаллитов малых размеров затруднены и наиболее вероятен захват возникающих дефектов несовершенствами кристаллической решетки. Кроме того, при сохранении дефектов в пределах кристаллитов повышается вероятность аннигиляции промежуточных атомов и вакансий.

На модельных изотропных пироуглеродах с одинаковой плотностью было показано [9], что относительное изменение размера образцов при температуре облучения > 300 °C снижается с увеличением размеров кристаллитов.

Отечественный графит с пиролизным коксом в наполнителе обладает оптимальными характеристиками: коэффициентом термического расширения, плотностью, степенью совершенства структуры, определяющими его более высокую размерную стабильность при температуре облучения выше 300 °C (рис. 1). Замена части наполнителя термической сажой привела к большей усадке материала. Обогащение кокса КНПС, используемого при производстве графита марки ГМЗ, сферолитовой составляющей пиролизного

кокса с радиальной укладкой сеток вплоть до 40 % не влияет существенным образом на размерные изменения, поскольку такие сферолиты хорошо графитируются [10]. Использование кокса струйчатой структуры увеличивает усадку материала [10].

Увеличение содержания связующего (среднетемпературного пека) с 31 до 38 % в материалах на основе нефтяного кокса снижает эффект радиационного роста при 270—320 °C (флюенс $6,5 \cdot 10^{20}$ нейтр./см²) * с 0,089 до 0,048 %. Аналогичная картина наблюдается и в материале на основе крекингового кокса [11].

Можно полагать, что при высокотемпературном облучении более высокое содержание пека будет способствовать большей радиационной усадке, поскольку кокс связующего обладает повышенной структурной дефектностью. В то же время малое количество пека ухудшает физические свойства и также снижает размерную стабильность графита [12]. Поэтому содержание связующего должно быть оптимальным.

При низкой температуре облучения (до 300 °C в случае искусственного графита) размерные изменения по существу не зависят от степени совершенства материала, если температура его обработки превышает 1500 °C [13]. Образцы изотропных или близких к ним материалов испытывают примерно одинаковый рост.

В результате увеличения температуры и флюенса нейтронов усадка неграфитированных образцов усиливается. После облучения флюенсом $(8 \div 12) \cdot 10^{20}$ нейтр./см² при 600—750 °C она достигает 2—2,5 %, в то время как размерные изменения графитированных образцов близки к нулю [13]. Полученные зависимости размерных измерений от температуры обработки показывают, что температура графитации реакторного материала не должна быть ниже 2600—2800 °C.

Размерные изменения зависят от анизотропии материала — они ниже у изотропных углеродных материалов. Использование отечественной электродной технологии позволяет получать близкие к изотропному материалы из анизотропных по структуре коксов (табл. 1). В то же время применение высокоанизотропного кокса в зарубежном производстве реакторного графита — PGA, CSF, AGOT и т. п. — обусловило заметную анизотропию размерных изменений [14].

Использование прессования в закрытой прессформе позволило [17] повысить радиационную

* Далее все значения флюенса указаны по нейтронам с $E \geq 0,18$ МэВ.

Относительное изменение размеров графита с различными наполнителями, облученными при 140 °С флюенсом $7 \cdot 10^{20}$ нейтр./см²

Таблица 1

Наполнитель материала *	Относительное изменение размеров образцов, %	
	параллельных	перпендикулярных
Кокс нефтяной марки КНПС	1,84	1,48
Композиция КНПС с термоантрацитом	1,12	0,84
Крекинговый кокс	0,84	0,52

* Прессование в пресс-форме, графитация при 2300 °С.

Влияние способа прессования на размерные изменения графита. Облучение флюенсом $5 \cdot 10^{21}$ нейтр./см² при 350—400 °С

Таблица 2

Способ прессования	Относительное изменение длины образцов, %		Анизотропия материала *
	параллельных	перпендикулярных	
Продавливание	-0,72	-0,40	0,70
Прессование в пресс-форме	-0,48	-0,97	1,40

* По соотношению электросопротивления параллельных и перпендикулярных образцов.

стойкость реакторного графита на основе изотропного по структуре гильсонитового кокса. Поскольку прессование формирует текстуру заготовок, а следовательно, анизотропию свойств материала, изменение способа прессования влечет за собой изменение анизотропии размерных изменений образцов (табл. 2). Анизотропность материала существенно понизилась, когда применили гидростатическое прессование (рис. 2), а также заменили полукокс на цековое связующее.

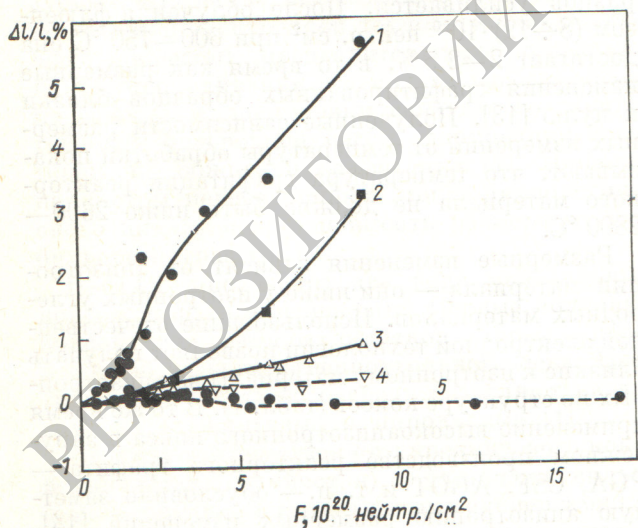


Рис. 2. Зависимость от флюенса относительного изменения длины образцов на основе природного графита с полукоксом; 1, 5 — прессование в пресс-форме; 2, 4 — гидростатическое прессование соответственно в параллельном и перпендикулярном направлениях; 3 — на основе природного графита с цековым связующим (параллельное направление)

Высокотемпературная термомеханическая обработка заготовки близкого к изотропному графита марки ГМЗ делает его анизотропным. Следствием этого является изменение анизотропии формоизменения. Низкотемпературное облучение при сравнительно низкой температуре (~ 140 °С) флюенсом $1,4 \cdot 10^{20}$ нейтр./см² таких модельных образцов, полученных термомеханической обработкой графита ГМЗ, вызвало рост ориентированных параллельно оси ТМО образцов, причем этот рост увеличивается с возрастанием степени деформации материала, т. е. анизотропии (рис. 3). Для перпендикулярного направления имеет место радиационное сжатие тем в большей степени, чем выше степень деформации. При этом высокоанизотропные образцы не только увеличивают свои размеры, но и в значительной степени искривляются, особенно образцы, ориентированные параллельно преимущественному расположению осей с кристаллитов (рис. 4).

Анизотропия формоизменения, взятая как алгебраическая разность изменений размеров в параллельном и перпендикулярном направлениях, пропорциональна степени деформации материала. Она резко снижается с ростом температуры облучения.

Скорость начального сжатия изотропных пироуглеродов одинаковой степени совершенства резко уменьшается с увеличением плотности от 1,55 до 1,95 г/см³. Зависимость размерных изменений от плотности сохраняется и при высоком флюенсе: более плотные материалы растут быстрее. Для объяснения этой закономерности предложена простая модель [6]. Начальное сжатие изотропного графита в резуль-

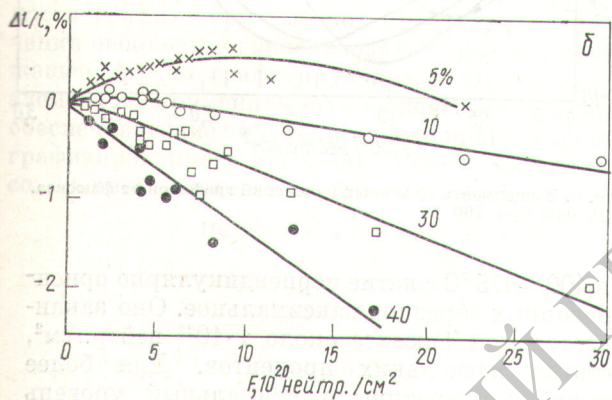
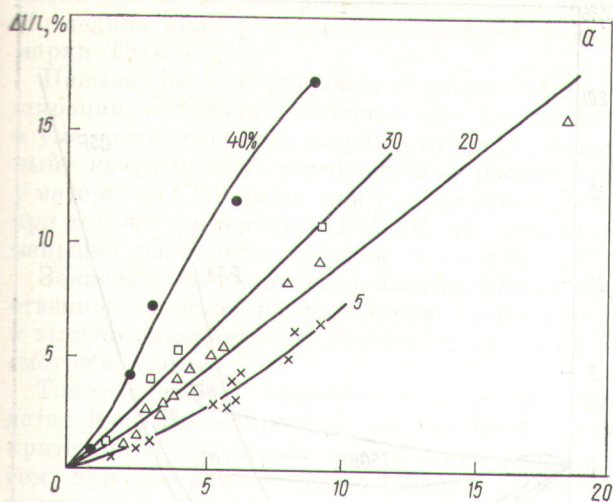


Рис. 3. Зависимость от флюенса относительного изменения длины образцов графита ГМЗ после термомеханической обработки при 2800 °С в параллельном (а) и перпендикулярном направлениях (б). Температура облучения 145 ± 5 °С. Цифры у кривых — степень деформации

тате процесса зарастания межкристаллитной пористости завершается при флюенсе порядка 10^{21} нейтр./см². Когда внутренняя пористость заполнена, взаимодействие между кристаллитами становится интенсивным и образуются новые поры за счет направленной (в области сжатия) диффузии вакансий или за счет возникновения трещин на границах кристаллитов.

Таким образом, высокая плотность (~2,0 г/см³) благоприятна для лучшей размерной стабильности при флюенсе порядка 10^{21} нейтр./см², но в области вторичного роста она нежелательна. Из экспериментов с модельным материалом — пироуглеродом [6] — следует, что оптимальная плотность составляет ~1,7—1,8 г/см³, что свойственно искусственным графитам.

Влияние пропиток на размерные изменения графита ГМЗ после облучения флюенсом $5,6 \cdot 10^{21}$ нейтр./см² Таблица 3

Температура облучения, °С	Размерные изменения материалов (ΔL/L), %		
	ГМЗ	ГМЗ с пироуглеродом	ГМЗ со смолой ФА
250	-0,03/0,02	-0,20/-0,15	-0,35/-
350	-0,26/-0,15	-0,57/-0,46	-
800	-0,25/-0,20	-0,50/-	-0,60/-0,50
950	-0,50/-0,40	-	-1,20/-1,10

Примечание. Числитель — значение для параллельного, знаменатель — для перпендикулярного направлений вырезки образцов.

Широко применяемая в практике пропитка графита различными веществами увеличивает массу единицы объема. Влияние пропитки на размерные изменения проявится в том случае, если в результате уплотнения изменится степень совершенства или коэффициент термического расширения. Уплотняющие пропитки каменноугольным пеком не влияют на изменения размеров под облучением [15]. Уплотнение графита марки ГМЗ смолой ФА привело к большему его сжатию (табл. 3).

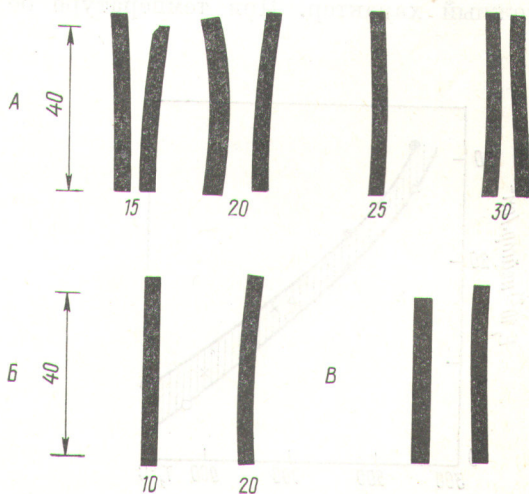


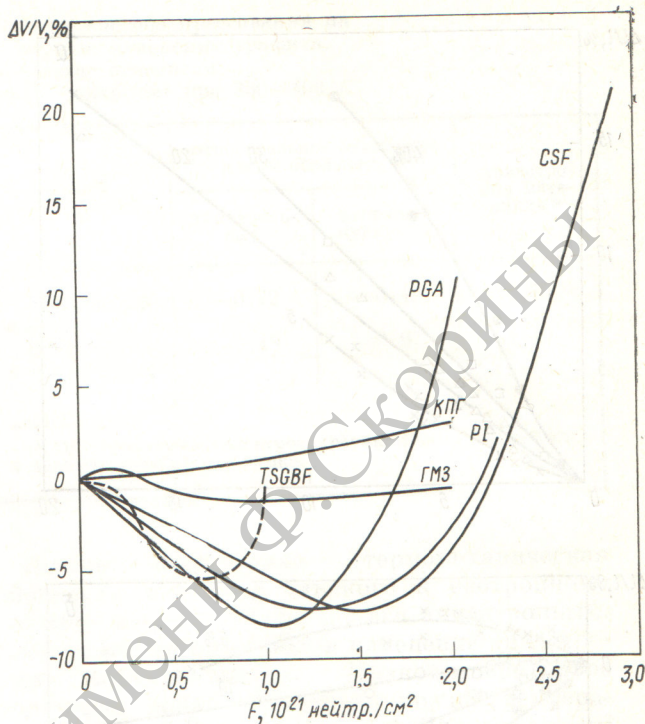
Рис. 4. Вид образцов после облучения графита ГМЗ, сажевой композиции после термомеханической обработки (А, Б) соответственно и ГМЗ без нее (В). Цифры у кривых — деформация материала при термомеханической обработке

Уплотнение пироуглеродом, выполненное при температуре 1100 °С, также приводит к возрастанию сжатия графита при облучении по сравнению с уплотненным материалом. При высоком флюенсе усадка такого уплотненного материала ГМЗ значительно усилится.

При уплотнении как смолой, так и пироуглеродом увеличение скорости сжатия объясняется более низким совершенством кристаллической структуры пропитываемого вещества.

Одним из эффективных способов повышения плотности материалов является использование в качестве наполнителя непрокаленного кокса. В этом случае плотность материалов достигает 1,9 г/см³, повышаются коэффициент термического расширения, прочностные, теплофизические характеристики; в то же время степень совершенства кристаллической структуры остается достаточно высокой [15]. Выбрав соответствующий технологический режим, можно получать изотропные материалы с коэффициентом термического расширения до $8 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹, а следовательно, различную величину радиационного изменения размеров. Материалы на основе непрокаленных коксов практически не испытывают сжатия; их рост при высоком флюенсе невелик [15], что делает перспективным их применение в реакторостроении.

Влияние технологии получения материала особенно проявляется при рассмотрении влияния флюенса до 10^{22} нейтр./см² и выше на изменение размеров в высокотемпературной области, как это показано [16] примерно для 60 углеродных материалов. Эти зависимости имеют сложный характер. При температуре облуче-

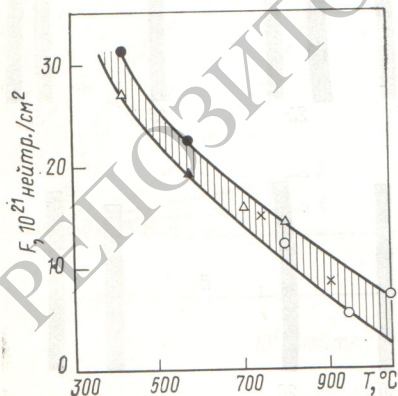


Р и с. 6. Зависимость объемных изменений графитов от флюенса. Облучение при 700 °С

ния 400—475 °С сжатие перпендикулярно ориентированных образцов максимальное. Оно заканчивается при флюенсе около $1 \cdot 10^{22}$ нейтр./см², достигая нескольких процентов. Для более высокой температуры максимальный уровень сжатия снижается по абсолютной величине, вторичный рост появляется при меньшем флюенсе [16].

Сжатие параллельно ориентированных образцов выше, чем перпендикулярных. При этом чем выше температура облучения, тем при меньшем значении флюенса начинается вторичный рост (рис. 5). Кроме того, увеличение анизотропии свойств материала повышает сжатие образцов параллельно базисным плоскостям, а вторичный рост перпендикулярных образцов наступает при более высоком флюенсе.

При снижении степени совершенства кристаллической решетки резко возрастает скорость сжатия. Доза, при которой сжатие сменяется вторичным ростом, уменьшается, а сама скорость роста повышается, как это иллюстрирует рис. 6, на котором для исключения влияния анизотропии свойств рассмотрены изменения объема образцов. Видно, что отличающиеся температурой графитации материалы CSF и TSGBF



Р и с. 5. Связь дозы, при которой происходит максимальное сжатие, с температурой облучения материалов: PI (●), PGA (▲), AGOT (○), CSF (△), ГМЗ (X)

различаются и по размерной стабильности. Последняя ниже у менее совершенного графита марки TSGBF.

Повышение коэффициента термического расширения материала снижает сжатие графита и уменьшает скорость вторичного роста. Объемный коэффициент термического расширения у материала ГМЗ выше, чем у графитированного при той же температуре TSGBF, что объясняет меньшие размерные эффекты у графита ГМЗ.

Зависимость от плотности, оказывающей существенное влияние на размерную стабильность в высокотемпературной области, подробно рассмотрена выше.

Таким образом, применимость графита для деталей реактора определяется в основном двумя критериями: максимальным сжатием и флюенсом, при котором наступает опасное вторичное распухание.

Выводы. Для обеспечения размерной стабильности графита при высокотемпературном облучении необходимо: использовать сырье, не содержащее трудно графитирующихся структурных элементов; применять технологические приемы, обеспечивающие получение изотропного, хорошо графитированного при 2600—2800° С материала со средней плотностью 1,7—1,8 г/см³.

Поступила в Редакцию 6/IX 1976 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чалых Е. Ф. Технология и оборудование электродных и электроугольных предприятий. М., «Металлургия», 1972, с. 432.
2. Аверина М. В. В сб.: Конструкционные материалы на основе графита. Вып. IV. М., «Металлургия», 1969, с. 93.
3. Вяткин С. Е. и др. Ядерный графит. М., Атомиздат, 1967.
4. Виргильев Ю. С., Калягина И. П. «Атомная энергия», 1971, т. 31, вып. 5, с. 497.
5. Nuclear Graphite. By ed. R. E. Nightingale. N. Y.-Lond., Acad. Press, 1962, p. 22.
6. Engle G., Eatherly W. «High Temperatures — High Pressures», 1972, v. 4, p. 149.
7. Thrower P. «Carbon», 1971, v. 9, p. 265.
8. Walker P. In: Proc. 3rd Conf. on Carbon. V. 9. London, Pergamon Press, 1959, p. 643.
9. Bokros J., Price R. «Carbon», 1967, v. 5, p. 301.
10. Калягина И. П. и др. В сб.: Конструкционные материалы на основе углерода. Т. 11. М., «Металлургия», 1976, с. 59.
11. Виргильев Ю. С., Деев А. Н., Макаренко В. Г. «Химия твердого топлива», 1975, т. 3, с. 138.
12. Engle G. «Carbon», 1971, v. 9, p. 383.
13. Виргильев Ю. С., Калягина И. П., Макаренко В. Г. «Атомная энергия», 1971, т. 30, вып. 3, с. 311, 312.
14. Mantell T. In: Proc. Carbon and Graphite. Handbook, N.-Y., 1968.
15. Калягина И. П. и др. «Атомная энергия», 1974, т. 36, вып. 3, с. 212.
16. Cox J., Helm J. «Carbon», 1969, v. 7, p. 319.
17. Nettly P. «Atom», 1968, N 146, p. 329.