

в основном снижением прозрачности кристаллов к собственному излучению, а изменение коэффициента светосбора кристаллов NaI (Тl) в зависимости от температуры облучения имеет сложный характер и в значительной мере зависит от концентрации активатора в образце.

Поступило в Редакцию 15.VIII.77
В окончательной редакции 22.XI.77

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Захарко Я. М., Чепелев В. В. «Изв. АН СССР, Сер. физ.», 1965, т. 29, № 1, с. 78.
2. Гуревич Н. Ю. и др. В кн.: Монокристаллы и техника. Вып. 3. Харьков, 1970, с. 188.

3. Цирлин Ю. А. и др. В кн.: Монокристаллы, сцинтилляторы и органические люминофоры. Вып. 6, ч. 2. Черкассы, 1972, с. 79.
4. Гуревич Н. Ю., Цирлин Ю. А., Берловский А. Я. «Бюл. изобрет.», 1969, № 30, с. 193 (Авт. свид. № 251099).
5. Березин И. А. и др. «Атомная энергия», 1973, т. 35, вып. 5, с. 364.
6. Эланго М. А. В кн.: Труды Ин-та физики и астрономии АН ЭССР, № 17. Тарту, 1961, с. 135.
7. Анненков Ю. М., Франгулян Т. Е. В кн.: Радиационная физика неметаллических кристаллов. Т. III, ч. 3. Киев, «Наукова думка», 1971, с. 25.
8. Панова А. Н., Мустафина Р. Х., Быкова Е. М. В кн.: Монокристаллы и техника. Вып. 1 (8). Харьков, 1973, с. 33.

УДК 621.039.523.21

Проницаемость конструкционного графита и ее изменение при облучении

и ее изменение при облучении

ВИРГИЛЬЕВ Ю. С., КИРЕВА Г. Г., КУРОЛЕНКИН Е. И.

Использование реакторного графита в газовых средах требует знания его проницаемости, которая может быть неодинаковой для различных марок конструкционного графита и к тому же изменяться в результате облучения.

В работе [1] показано, что связь проницаемости и пористости описывается уравнением

$$K_{\phi} = A\Pi^n, \tag{1}$$

где K_{ϕ} — проницаемость, $\text{см}^2/\text{с}$; Π — открытая пори-

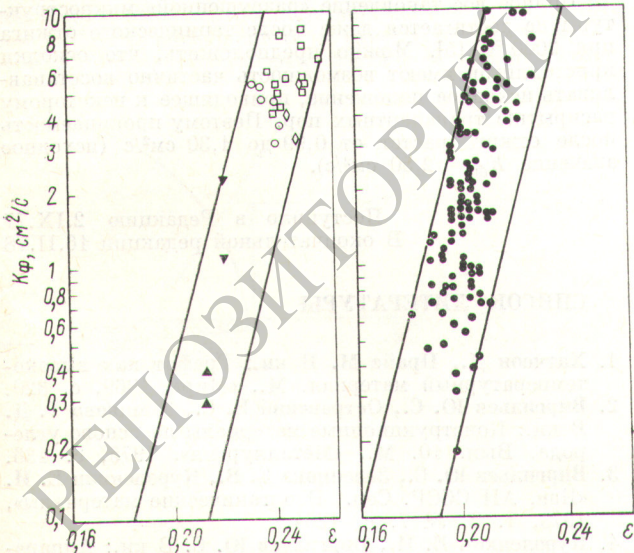
стость; A, n — параметры, зависящие от вида материала.

Для серии графитовых образцов, пористость которых варьировали [1] пропиткой пеком, $n = 3,5$. Однако для аналогичных образцов, содержащих 23% связующего, этот параметр составляет 14, что свидетельствует о наличии довольно крупных трещин.

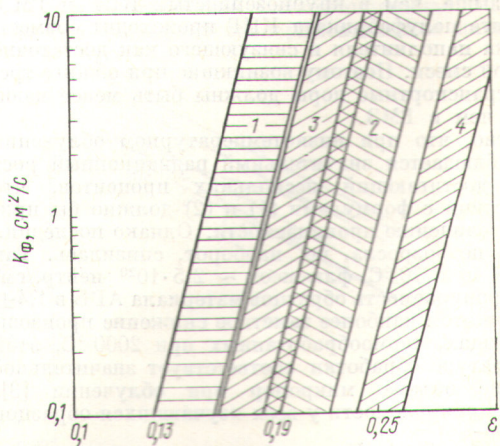
Проницаемость конструкционного графита марки ГМЗ, в том числе подвергнутого уплотнению синтетическими смолами с последующей термообработкой, также описывается соотношением (1), однако при этом показатель степени n равен 14 [2].

В экспериментах определяли проницаемость образцов графита для воздуха, а общую пористость вычисляли по формуле

$$\varepsilon = 1 - d_k/d_n \approx 1 - 0,442d_n, \tag{2}$$



Р и с. 1. Зависимость проницаемости от общей пористости графита марки ГМЗ без уплотнения (○, ◇, □) и уплотненного пропиткой пеком (▽, ●) и смолой (▲). Образцы из заготовок ГМЗ сечением: \varnothing 70 мм (○, ▽); диаметром 90 мм, уплотненных смолой ФА (▲); диаметром 140 мм (◇); 250 × 250 мм (□, ●)



Р и с. 2. Сопоставление результатов определения проницаемости образцов марки КИГ (1); ГМЗ, вырезанных параллельно (2) и перпендикулярно оси продавливания (3); АРВ (4)

где d_k и d_n — объемная масса и плотность образца. При этом $d_n \approx 2,26$ г/см³.

Для исследования был выбран графит марки ГМЗ и его варианты, полученные уплотнением пеком; опытные плотные материалы на основе непрокаленного кокса типа КПП; мелкозернистый материал АРВ, обработанный в интервале температуры от 1400 до 3000 °С*. Из заготовок перечисленных материалов вырезали образцы в виде цилиндров диаметром $10 \pm 0,3$ мм и высотой 12 мм. Погрешность определения газопроницаемости не превышала 5—10%.

Для выявления воздействия нейтронного облучения на проницаемость предварительно измеренные образцы облучали флюенсом $2,5 \cdot 10^{20}$ нейтр./см²** при температуре 70 °С, когда радиационные эффекты значительны. Наряду с этим измеряли проницаемость образцов графита марки ГМЗ, облученных при температуре 280—360 °С флюенсом до $1,5 \cdot 10^{21}$ нейтр./см². Проницаемость образцов графита типа ГМЗ до облучения (рис. 1) имеет значительный разброс: если среднее арифметическое значение K_{ϕ} для вырезанных перпендикулярно образцов неуплотненного материала ГМЗ составило $4,95$ см²/с, то для материала, уплотненного пеком, $2,69$ см²/с. В последнем случае вариационный коэффициент равен 86%.

Аналогичный характер распределения экспериментальных точек в координатах $\ln K_{\phi}$, $\ln \epsilon$ имеют образцы графита опытной марки КПП. Зависимость проницаемости от температуры обработки носит сложный характер, отражая изменение пористой структуры при графитации. И в этом случае связь проницаемости и пористости для графитированных образцов описывается соотношением (1), в котором $n = 14$.

Поскольку области значений K_{ϕ} для исследованных материалов значительно смещены относительно друг друга (рис. 2), то графиты отличаются по параметру A . Кроме того, образцы материала ГМЗ отличаются анизотропностью проницаемости, которая выше в направлении, параллельном оси продавливания, т. е. $A_{КПП} > A_{ГМЗ} > A_{АРВ}$. Параметр A обратно пропорционален удельной поверхности пор или трещин и их извилистости [1]. Так как удельные поверхности этих марок графита мало отличаются, различие параметра A следует отнести за счет извилистости пор и трещин. В мелкозернистом материале АРВ она должна быть выше, чем в крупнозернистых КПП и ГМЗ. При обжиге полуфабриката КПП происходит совместная усадка наполнителя и связующего как достаточно однородной смеси. Поэтому возникшие при обжиге трещины и транспортные поры должны быть менее извилистыми, чем в ГМЗ.

Известно, что при низкотемпературном облучении (70 °С) наблюдается значительный радиационный рост графита, достигающий нескольких процентов, что в соответствии с формулами (1) и (2) должно бы привести к увеличению проницаемости. Однако последняя не только не возросла, но, наоборот, снизилась. Так облучение при 70 °С флюенсом $\sim 2,5 \cdot 10^{20}$ нейтр./см² снизило проницаемость образцов материала АРВ в $1,4 \pm 0,3$. При этом наиболее заметное снижение произошло в образцах, термообработанных при 2000 °С, этой же температуре обработки соответствует значительное уменьшение объема микропор при облучении [3]. Снижение проницаемости у всех изучавшихся образцов

* Получено Т. А. Перковой.

** Здесь и далее флюенс указан по нейтронам с $E \geq 0,18$ МэВ.

с погрешностью, не превышающей 30%, прямо пропорционально ее значению до облучения. Облучение при более высокой температуре (300—400 °С) флюенсом $1,5 \cdot 10^{21}$ нейтр./см² сопровождается радиационным сжатием (усадкой) графита марки ГМЗ, которое для исследованных образцов было не столь заметно ($\sim 0,1\%$), что не может объяснить более чем двукратное снижение проницаемости. В этой связи исследовали характер изменения пористой структуры взятых материалов, используя независимые способы: ртутный поромер и рентгеноструктурный анализ [4].

Из данных порометрии видно уменьшение суммарного объема открытых пор у облученных при 140—350 °С образцов графита АРВ — ст $0,173-0,182$ см³/г до $0,149-0,157$ см³/г, т. е. в среднем на 12%. Расчет по формуле (2) в случае низкотемпературного облучения (в предположении равенства истинной и рентгеновских плотностей) также указывает на заметное снижение общей пористости, поскольку радиационное увеличение объема кристаллической решетки в несколько раз выше радиационного роста макрообъема. Объем пор, найденный рентгеновским методом, монотонно снижается с ростом флюенса и при $5 \cdot 10^{21}$ нейтр./см² в 2,5 раза ниже, чем у необлученного материала.

Указанное уменьшение объема пор должно было бы привести, согласно уравнению (1), к резкому снижению проницаемости, чего не наблюдается на самом деле. Это указывает на наличие конкурирующего процесса — возникновения дополнительных транспортных пор.

При температуре облучения выше 300 °С объемные изменения макроразмеров и кристаллической ячейки существенно уменьшаются, а возникновение транспортных пор за счет растрескивания идет более интенсивно. Однако вследствие сильного измельчения кристаллитов и поворота их частей, возникающие транспортные поры частично перекрываются. Суммарным результатом такого перераспределения различных пор является значительное снижение проницаемости.

Полное восстановление «разрушенной» микроструктуры не достигается даже после термического отжига при 2000 °С [5]. Можно предположить, что осколки кристаллитов имеют возможность частично восстанавливать исходное положение, приводящее к некоторому раскрытию транспортных пор. Поэтому проницаемость после отжига растет от 0,99 до $1,30$ см²/с (исходное значение $K_{\phi} = 2,50$ см²/с).

Поступило в Редакцию 2.IX.77
В окончательной редакции 16.II.78.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хатчеон Д., Прайс М. В кн.: Графит как высокотемпературный материал. М., «Мир», 1969, с. 320.
2. Виргильев Ю. С., Островский В. С., Шашкова Т. Д. В кн.: Конструкционные материалы на основе углерода. Вып. 10. М., «Металлургия», 1975, с. 136.
3. Виргильев Ю. С., Зеленцова Е. В., Куроленин Е. И. «Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы», 1973, т. 9, № 7, с. 1264.
4. Куроленин Е. И., Виргильев Ю. С. В кн.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Вып. 19. Л., СКБ ПА, 1978, с. 49.
5. Виргильев Ю. С., Куроленин Е. И., Шурашкова Т. Н. «Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы», 1977, т. 13, № 4, с. 703.