

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ОТЖИГА НА ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ГРАФИТА МАРКИ ГР-280, ОБЛУЧЕННОГО ДО ВЫСОКОГО ФЛЮЕНСА НЕЙТРОНОВ¹

Аннотация.

Актуальность и цели. Графит ГР-280 используется в качестве материала кладки активной зоны в энергетических реакторах типа РБМК (Реактор большой мощности канальный). Теплопроводность графита определяет как радиационные, так и термические напряжения, возникающие в блоках при эксплуатации и, таким образом, является одним из основных параметров, определяющих напряженно-деформированное состояние кладки. В области рабочих температур графитовой кладки и выше теплопроводность графита ГР-280, облученного до высокого флюенса нейтронов, изучена сравнительно слабо. Из-за сложности высокотемпературных измерений коэффициент теплопроводности определяли в основном при комнатной температуре. Целью работы было изучение влияния отжига при температурах от $T_{\text{обл}}$ до 1200 °С на коэффициент теплопроводности графита ГР-280, облученного до высокого флюенса нейтронов.

Материалы и методы. В работе исследовали образцы графита ГР-280, облученного при 450–650 °С до флюенса нейтронов $(0,5–1,5) \cdot 10^{26} \text{ м}^{-2}$. Коэффициент теплопроводности определяли методом лазерной вспышки. Отжиг проводили при температуре 600, 800, 1000 и 1200 °С в среде аргона в течение 2 ч.

Результаты. В результате проведенной работы были получены экспериментальные зависимости коэффициента теплопроводности графита ГР-280, облученного при 45–650 °С до флюенса нейтронов $(0,5–1,5) \cdot 10^{26} \text{ м}^{-2}$, от температуры и длительности отжига.

Выводы. Показано, что коэффициент теплопроводности облученных образцов начинает восстанавливаться при температуре послерадиационного отжига 800–900 °С. Разность между коэффициентом теплопроводности образцов до и после отжига при температуре 1200 °С лежит в пределах 19–39 Вт/(м·К) и уменьшается с увеличением флюенса нейтронов и температуры облучения. Коэффициент теплопроводности облученного графита после отжига при 1200 °С увеличивается в 2,3 раза независимо от параметров облучения.

Ключевые слова: реакторный графит, нейтронное облучение, радиационные дефекты, термический отжиг, коэффициент теплопроводности.

Е. П. Belan, A. S. Pokrovskiy, D. V. Khar'kov

THE EFFECT OF THERMAL ANNEALING ON THERMAL CONDUCTIVITY OF GRAPHITE GR-280 IRRADIATED UP TO HIGH NEUTRON FLUENCE

¹ Работа выполнена по гранту РФФИ в рамках научного проекта № 16-38-00277 «Влияние нейтронного облучения и последующего высокотемпературного отжига на запасенную энергию и теплопроводность реакторного графита».

Abstract.

Background. The GR-280 grade graphite is used as the core stacking material in PTR nuclear power reactors. Thermal conductivity of graphite affects both radiation and thermal stresses attained by the graphite blocks during the reactor operation and it is one of the key parameters affecting stress and strain states of graphite stacking. Thermal conductivity of the GR-280 graphite irradiated up to high neutron fluence is scarcely studied in the operating temperature range of graphite stacking and higher. As measurements at high temperatures are rather complex, thermal conductivity has been measured mainly at a room temperature. The main objective was to investigate the annealing effect on the thermal conductivity of the GR-280 graphite irradiated up to high neutron fluence at temperatures from T_{irrad} to 1200 °C.

Materials and methods. The samples of the GR-280 graphite, irradiated at 450 ÷ 650 °C up to neutron fluence $(0.5\text{--}1.5) \cdot 10^{26} \text{ m}^{-2}$, were subjected to post-irradiation examinations. Its thermal conductivity coefficient was measured by the laser flash method. Annealing was carried out at 600 °C, 800 °C, 1000 °C and 1200 °C in argon for 2h.

Results. This work made it possible to obtain the thermal conductivity of the GR-280 graphite, irradiated within a temperature range of 450 ÷ 650 °C up to neutron fluence $(0.5 \div 1.5) \cdot 10^{26} \text{ m}^{-2}$, as a function of temperature and annealing time.

Conclusions. It was demonstrated that the thermal conductivity began recovering for irradiated graphite specimens at an annealing temperature of 800–900 °C. The difference of the thermal conductivity is within a range of 19–39 W/(m·K) for the samples before and after annealing at 1200 °C and it becomes lower as the neutron fluence and irradiation temperature increase. The thermal conductivity of the irradiated graphite increases by a factor of 2.3 after annealing at 1200 °C regardless of irradiation parameters.

Key words: reactor-grade graphite, neutron irradiation, irradiation-induced defects, thermal annealing, thermal conductivity.

Введение

Графит ГР-280 используется в качестве материала кладки активной зоны в энергетических реакторах типа РБМК (Реактор большой мощности канальный). Известно, что реакторное облучение в рабочем диапазоне температур 450–650 °C приводит к сильной деградации теплопроводности графита [1, 2]. Наиболее резкое падение теплопроводности наблюдается на начальной стадии облучения, а также при флюенсах нейтронов выше критического ($1,5\text{--}2,0 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-2}$ в зависимости от температуры облучения). Особого внимания заслуживает диапазон высоких флюенсов нейтронов, где коэффициент теплопроводности может снижаться до уровня 5 Вт/(м·К) [2]. Кроме того, в нестандартных ситуациях и в переходных режимах реактора температура графитовой кладки может изменяться в пределах, значительно превышающих стандартный рабочий диапазон (450–650 °C), что также сказывается на величине теплопроводности. Закономерности изменения теплопроводности графита ГР-280, облученного при рабочих температурах до высоких флюенсов нейтронов, крайне необходимые для обоснования предельно достижимого срока службы блоков графита кладки реакторов РБМК, изучены сравнительно слабо. Большая часть данных по теплопроводности облученного графита в диапазоне рабочих температур и выше получена методом экстраполяции результатов измерений при комнатной температуре, что снижает их достоверность.

Целью данной работы было исследование теплопроводности графита ГР-280, облученного при 450–650 °С до флюенсов нейтронов $(0,5–1,5) \cdot 10^{26} \text{ м}^{-2}$, в области высоких температур измерения.

1. Объект исследования и методика эксперимента

Образцы, представляющие собой таблетки размером $\varnothing 8 \times 5 \text{ мм}$ и $\varnothing 6 \times 2 \text{ мм}$, были вырезаны из графитовых блоков, полученных по стандартной электродной технологии, подробно описанной в работах [3, 4]. Вырезку осуществляли таким образом, чтобы оси таблеток располагались параллельно оси выдавливания блоков.

Облучение образцов проводили в реакторе БОР-60 до флюенса нейтронов $(0,5–1,5) \cdot 10^{26} \text{ м}^{-2}$ ($E > 0,18 \text{ МэВ}$) при температурах 450–650 °С.

Коэффициент температуропроводности измеряли на таблетках размером $\varnothing 8 \times 5 \text{ мм}$ методом лазерной вспышки на установке LFA 427 в соответствии со стандартом ASTM C 714-72 [5].

Измерение удельной теплоемкости выполняли на таблетках размером $\varnothing 6 \times 2 \text{ мм}$ методом дифференциальной сканирующей калориметрии на установке DSC 404 F1 в интервале температуры 25–1200 °С. Измерения проводили в среде аргона, скорость нагрева составляла 20 °С/мин.

Плотность образцов измеряли геометрическим методом.

Коэффициент температуропроводности, удельную теплоемкость и плотность образцов измеряли трижды, для расчета коэффициента температуропроводности использовали усредненные значения. Суммарная погрешность измерения, включающая инструментальную и случайную погрешность, составляла не более 2,5; 3 и 1 % соответственно для коэффициента температуропроводности, удельной теплоемкости и плотности образца.

Коэффициент теплопроводности образцов рассчитывали по формуле [1]:

$$\lambda = \alpha \cdot \rho \cdot c_p, \quad (1)$$

где λ – коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К); α – коэффициент температуропроводности, $\text{м}^2/\text{с}$; ρ – плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$; c_p – удельная теплоемкость, Дж/(кг·К). Погрешность измерения составляла не более 5 %

Отжиг облученных образцов размером $\varnothing 8 \times 5 \text{ мм}$ проводили при температурах 600, 800, 1000 и 1200 °С на установке измерения температуропроводности LFA 427 в среде аргона в течение 2 ч.

Флюенс нейтронов определяли по наведенной активности мониторов из ^{54}Fe и ^{93}Nb с погрешностью 10 %, температуру облучения образцов – по мониторам из SiC со среднеквадратическим отклонением, не превышавшим 10 °С.

2. Зависимость коэффициента теплопроводности графита после отжига от температуры измерения и отжига

На рис. 1 представлены зависимости коэффициента теплопроводности исходного образца и образца, облученного при 450 °С до флюенса нейтронов $1,5 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-2}$, до и после отжига от температуры измерения. Облученный образец отжигали поэтапно при 600, 800, 1000 и 1200 °С в течение 2 ч, после каждого этапа измеряли коэффициент теплопроводности в диапазоне от комнатной температуры до температуры отжига.

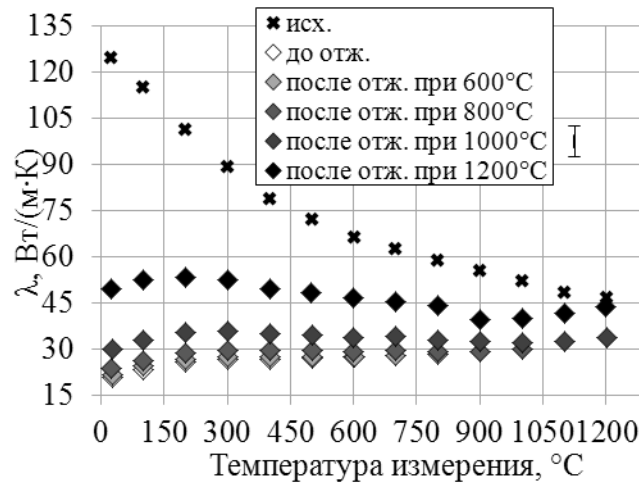


Рис. 1. Зависимости от температуры измерения коэффициента теплопроводности графита, облученного при 450 °C до флюенса нейтронов $1,5 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-2}$, до отжига и после серии отжигов при температурах 600–1200 °C в течение 2 ч

Коэффициент теплопроводности исходного образца ($\lambda_{\text{исх}}$) при комнатной температуре, как видно из рис. 1, составляет 125 Вт/(м·K), с увеличением температуры измерения в диапазоне 25–1200 °C $\lambda_{\text{исх}}$ монотонно уменьшается до 47 Вт/(м·K). Коэффициент теплопроводности облученного образца ($\lambda_{\text{обл}}$) при комнатной температуре составляет 21 Вт/(м·K), в диапазоне 25–200 °C $\lambda_{\text{обл}}$ увеличивается приблизительно на 25 %, а после 200 °C значительно не изменяется.

Установлено, что для всех графитовых материалов теплопроводность определяется транспортом фононов в направлении вдоль базисных плоскостей, поэтому принципиальное различие в поведении температурной зависимости λ исходного и облученного графита может быть объяснено в рамках теории Дебая [1]. Коэффициент теплопроводности согласно теории Дебая можно описать уравнением

$$\lambda = AC_p l v, \quad (2)$$

где λ — коэффициент теплопроводности, Вт/(м·K); A — геометрический фактор, г/м²; C_p — удельная теплоемкость при постоянном давлении, Дж/(г·K); l — средний свободный пробег фонона, м; v — скорость распространения упругих колебаний, обуславливающих передачу тепловой энергии, м/с.

Средний свободный пробег фонона определяется рассеянием фонона на границах кристаллитов и дефектах решетки и фонон-фононным рассеянием. При низких температурах значение λ возрастает с увеличением температуры измерения вследствие повышения теплоемкости. По мере роста температуры измерения зависимость $\lambda(T_{\text{изм}})$ достигает максимума и затем спадает по закону $\sim 1/T$ в результате увеличения концентрации рассеивающих фононов. При большом содержании дефектов решетки, как в случае с облученным графитом, рассеяние на дефектах решетки доминирует над фононным рассеянием, и значение λ с увеличением температуры измерения меняется незначительно. Положение максимума на кривой $\lambda(T_{\text{изм}})$ зависит от степени совершенства

кристаллической решетки графита: чем выше степень совершенства решетки, тем ниже температура, соответствующая максимуму λ [3].

Возвращаясь к нашим результатам (см. рис. 1), можно отметить, что у облученного образца зависимость $\lambda(T_{\text{изм}})$ достигает максимума при температуре около 300 °С. Под действием отжига степень совершенства кристаллической решетки облученного графита увеличивается, поэтому максимум $\lambda(T_{\text{изм}})$ смещается в низкотемпературную область. У необлученного образца степень совершенства кристаллической решетки наибольшая, максимум $\lambda(T_{\text{изм}})$, по всей видимости, лежит в области температур ниже комнатной, в представленном диапазоне температур (25–1200 °С) мы наблюдаем ниспадающую часть кривой зависимости $\lambda(T_{\text{изм}})$.

На рис. 2 приведена зависимость относительного изменения коэффициента теплопроводности ($\Delta\lambda/\lambda = (\lambda_{\text{обл}} - \lambda_{\text{исх}})/\lambda_{\text{исх}}$) образца, облученного до флюенса нейтронов $1,5 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-2}$, при температуре измерения, равной температуре облучения (450 °С). Отжиг облученного образца оказывает значительное влияние на его теплопроводность только при температурах выше 800 °С. Величина относительного изменения коэффициента теплопроводности после отжига при 600 и 800 °С составляет –63 и –61 % соответственно, что близко по значению к $\Delta\lambda/\lambda$ образца до отжига (–64 %), а после отжига при 1000 и 1200 °С $\Delta\lambda/\lambda$ достигает –54 и –34 % соответственно.

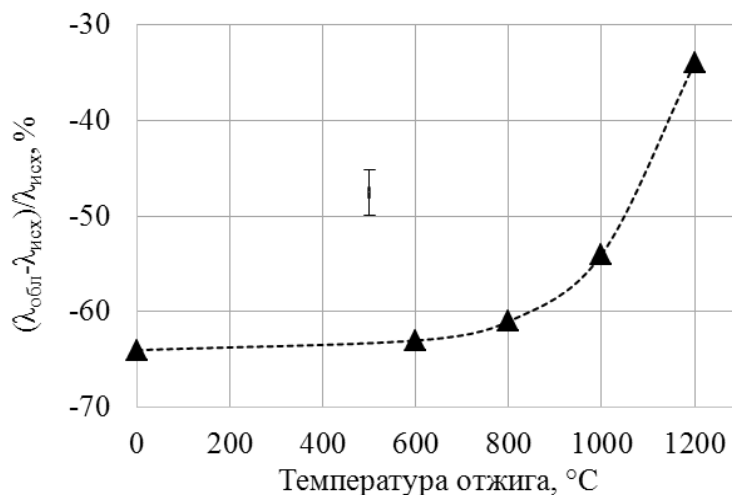


Рис. 2. Зависимость от температуры отжига относительного изменения коэффициента теплопроводности образца, облученного при 450 °С до флюенса нейтронов $1,5 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-2}$

В области высоких температур измерения коэффициент теплопроводности облученного образца после отжига при 1200 °С поднимается до уровня, близкого к коэффициенту теплопроводности исходного образца (при $T_{\text{изм}} = 1200 \text{ °С}$ $\lambda_{\text{отж}} = 41 \text{ Вт/(м·К)}$, $\lambda_{\text{исх}} = 47 \text{ Вт/(м·К)}$), а при низких температурах измерения (при $T_{\text{изм}}$ до 300 °С) остается существенно ниже $\lambda_{\text{исх}}$, что свидетельствует о значительном количестве радиационных дефектов в облученном образце после отжига при 1200 °С.

Согласно литературным данным [1, 6] в графите, облученном при температуре 450–650 °С, стабильными радиационными дефектами являются

скопления вакансионного типа. При нагреве графита, облученного при данных параметрах, в интервале от $T_{\text{обл}}$ до 1300 °С происходит отжиг радиационных дефектов с энергиями активации 1,95–4,03 эВ. Данный диапазон энергий соответствует энергиям миграции моно- и дивакансий и эволюции кластерной структуры [6], именно такого рода эволюционные процессы в кристаллической решетке, по нашему мнению, определяют увеличение теплопроводности графита при отжиге, а сохранившиеся после отжига радиационные дефекты представляют собой, по всей видимости, вакансионные скопления с энергией активации более 4 эВ, а также микротрещины, возникающие в графите в результате анизотропного радиационного формоизменения кристаллитов.

3. Влияние длительности отжига

Зависимость коэффициента теплопроводности от длительности отжига облученного образца приведена на рис. 3. Коэффициент теплопроводности измеряли при 1200 °С. Видно, что скорость изменения коэффициента теплопроводности под действием отжига практически постоянна и составляет приблизительно 1,5 Вт/(м·К) в час.

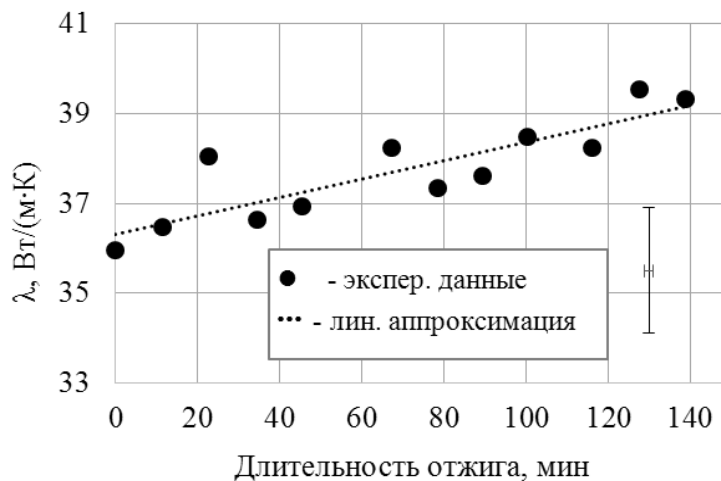


Рис. 3. Зависимость коэффициента теплопроводности образца, облученного при температуре 560 °С до флюенса нейтронов $1,5 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-2}$, от длительности отжига при 1200 °С

На рис. 4 представлена зависимость коэффициента теплопроводности данного образца от температуры измерения в интервале температуры 25–600 °С до отжига. Звездочкой на рисунке обозначено значение коэффициента теплопроводности при 1200 °С, полученное методом экстраполяции в предположении, что до 1200 °С отжига радиационных дефектов не происходит, а рассеяние фононов на радиационных дефектах доминирует над фонон-фононным рассеянием (таким образом, $\lambda_{\text{без отж}}$ является максимальным из возможных значений коэффициента теплопроводности в случае отсутствия отжига).

Значение коэффициента теплопроводности, полученное методом экстраполяции, составило около 27 Вт/(м·К), что приблизительно на 30 % меньше значения, полученного при первом измерении в процессе отжига –

36 Вт/(м·К) (см. рис. 3). Из чего можно сделать вывод, что наиболее резкий подъем теплопроводности под действием отжига происходит в начальный период, за время нагрева до 1200 °С и время, необходимое для стабилизации температуры перед измерением (которое в общем составляет 30–35 мин).

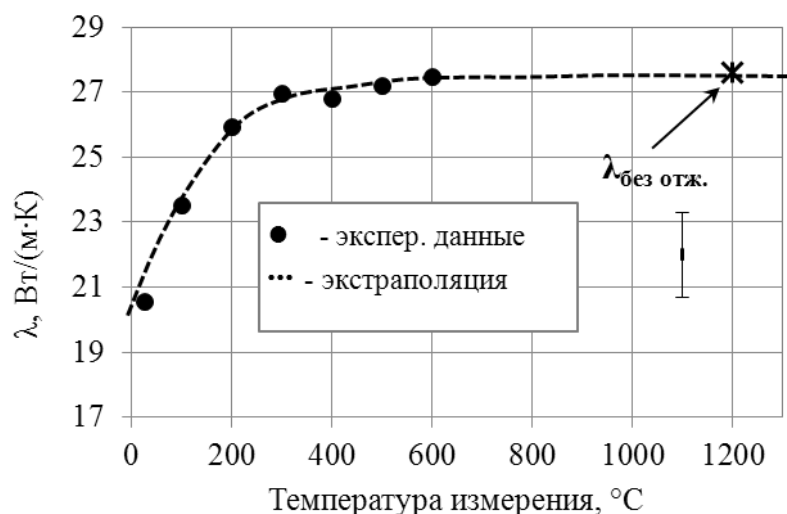


Рис. 4. Зависимость коэффициента теплопроводности образца, облученного при температуре 560 °С до флюенса нейтронов $1,5 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-2}$, от температуры измерения

4. Зависимость эффекта высокотемпературного отжига от параметров облучения

На рис. 5 приведена зависимость коэффициента теплопроводности образцов, облученных до флюенсов нейтронов $0,5 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-2}$ и $1,5 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-2}$, до и после отжига при 1200 °С от температуры облучения. Измерения выполнены при комнатной температуре.

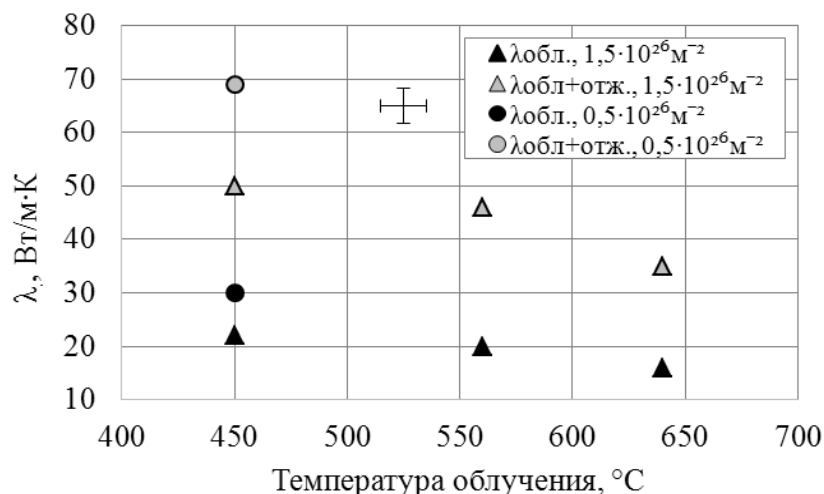


Рис. 5. Зависимость коэффициента теплопроводности образцов, облученных до флюенса нейтронов $0,5 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-2}$, $1,5 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-2}$, до и после отжига при 1200 °С от температуры облучения

Коэффициент теплопроводности облученных образцов под действием отжига увеличивается в зависимости от параметров облучения на 19–39 Вт/(м·К). Разность между коэффициентом теплопроводности образца до и после отжига ($\lambda_{\text{обл+отж}} - \lambda_{\text{обл}}$), как видно из рис. 5, уменьшается с увеличением температуры облучения и флюенса нейтронов. Так, например разность ($\lambda_{\text{обл+отж}} - \lambda_{\text{обл}}$) образца, облученного при 450 °С до флюенса нейтронов $1,5 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-2}$, составляет 28 Вт/(м·К), с увеличением температуры облучения с 450 до 650 °С ($\lambda_{\text{обл+отж}} - \lambda_{\text{обл}}$) снижается до 19 Вт/(м·К), а при уменьшении флюенса нейтронов до $0,5 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-2}$ возрастает на 11 Вт/(м·К).

При этом, независимо от параметров облучения, коэффициент теплопроводности образцов под действием отжига при 1200 °С увеличивается в среднем в 2,3 раза

Снижение разности ($\lambda_{\text{обл+отж}} - \lambda_{\text{обл}}$) при увеличении флюенса нейтронов и температуры облучения связано, вероятно, с отжигом радиационных дефектов в процессе облучения, в результате которого происходит их укрупнение или исчезновение на стоках [3, 6, 7].

Заключение

В работе исследовано влияние термического отжига в диапазоне температур 600–1200 °С на теплопроводность графита ГР-280, облученного при 450–650 °С до флюенса нейтронов $(0,5–1,5) \cdot 10^{26} \text{ м}^{-2}$.

Коэффициент теплопроводности образцов, облученных при температуре 450–640 °С до флюенса нейтронов $(0,5–1,5) \cdot 10^{26} \text{ м}^{-2}$, начинает восстанавливаться при температуре 800–900 °С.

Разность между коэффициентом теплопроводности ($\lambda_{\text{обл+отж}} - \lambda_{\text{обл}}$) образцов, облученных при температуре 450–640 °С до флюенса нейтронов $(0,5–1,5) \cdot 10^{26} \text{ м}^{-2}$, до и после отжига при температуре 1200 °С (в течение 2 ч) лежит в пределах от 19 до 39 Вт/(м·К) (при комнатной температуре измерения).

Значение ($\lambda_{\text{обл+отж}} - \lambda_{\text{обл}}$) уменьшается с увеличением флюенса нейтронов и температуры облучения, отношение $\lambda_{\text{обл+отж}}/\lambda_{\text{обл}}$ остается постоянной величиной, равной 2,3.

Библиографический список

1. Действие облучения на графит ядерных реакторов / В. В. Гончаров, Н. С. Бурдаков, Ю. С. Виргильев, В. И. Карпухин, П. А. Платонов. – М. : Атомиздат, 1978. – 272 с.
2. **Покровский, А. С.** Теплопроводность графита ГР-280, облученного до высокого флюенса нейтронов / А. С. Покровский, Е. П. Белан, Д. В. Харьков // *Фундаментальные исследования*. – 2015. – № 12-6. – С. 1126–1133.
3. Ядерный графит / С. Е. Вяткин, А. Е. Деев, В. Г. Нагорный, В. С. Островский, А. М. Сигарев, Г. А. Соккер. – М. : Атомиздат, 1967. – 280 с.
4. **Nightingale, R.** Nuclear graphite / R. Nightingale. – London : Academic Press, 1962. – 547 p.
5. **Parker, W. J.** Flash method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity and Thermal Conductivity / W. J. Parker // *Journal of Applied Physics*. – 1961. – Vol. 32. – P. 1679.
6. **Покровский, А. С.** Запасенная энергия в графите, облученном до высоких флюенсов нейтронов / А. С. Покровский, Е. П. Белан, Д. В. Харьков // *Фундаментальные исследования*. – 2015. – № 5-1. – С. 130–136.

7. **Покровский, А. С.** Изменение теплофизических свойств облученного реакторного графита при высокотемпературном отжиге / А. С. Покровский, Е. П. Белан, А. В. Авдонин // Сборник трудов АО «ГНЦ РФ НИИАР». – 2015. – Вып. 1. – С. 3–10.

References

1. Goncharov V. V., Burdakov N. S., Virgil'ev Yu. S., Karpukhin V. I., Platonov P. A. *Deystvie oblucheniya na grafit yadernykh reaktorov* [The effect of irradiation on nuclear reactor graphite]. Moscow: Atomizdat, 1978, 272 p.
2. Pokrovskiy A. S., Belan E. P., Khar'kov D. V. *Fundamental'nye issledovaniya* [Fundamental research]. 2015, no. 12-6, pp. 1126–1133.
3. Vyatkin S. E., Deev A. E., Nagornyy V. G., Ostrovskiy V. S., Sigarev A. M., Sokker G. A. *Yadernyy grafit* [Nuclear graphite]. Moscow: Atomizdat, 1967, 280 p.
4. Nightingale R. *Nuclear graphite*. London: Academic Press, 1962, 547 p.
5. Parker W. J. *Journal of Applied Physics*. 1961, vol. 32, p. 1679.
6. Pokrovskiy A. S., Belan E. P., Khar'kov D. V. *Fundamental'nye issledovaniya* [Fundamental research]. 2015, no. 5-1, pp. 130–136.
7. Pokrovskiy A. S., Belan E. P., Avdonin A. V. *Sbornik trudov AO «GNTs RF NIAR»* [Proceedings of Nuclear Reactor Research Institute]. 2015, iss. 1, pp. 3–10.

Белан Елена Павловна

научный сотрудник, отделение реакторного материаловедения, Государственный научный центр – Научно-исследовательский институт атомных реакторов (Россия, Ульяновская область, г. Димитровград, Западное шоссе, 9)

E-mail: belan.niiar@mail.ru

Belan Elena Pavlovna

Researcher, reactor materials science division, Nuclear Reactor Research Institute (9 Zapadnoe highway, Dimitrovgrad, Ulyanovsk region, Russia)

Покровский Александр Сергеевич

кандидат физико-математических наук, пенсионер (Россия, Ульяновская область, г. Димитровград)

E-mail: pokrovsky42@gmail.com

Pokrovskiy Aleksandr Sergeevich

Candidate of physical and mathematical sciences, retiree (Dimitrovgrad, Ulyanivsk region, Russia)

Харьков Дмитрий Викторович

кандидат технических наук, начальник лаборатории отделения реакторного материаловедения, Государственный научный центр – Научно-исследовательский институт атомных реакторов (Россия, Ульяновская область, г. Димитровград, Западное шоссе, 9)

E-mail: pokrovsky42@gmail.com

Khar'kov Dmitriy Viktorovich

Candidate of engineering sciences, head of the reactor materials science laboratory, Nuclear Reactor Research Institute (9 Zapadnoe highway, Dimitrovgrad, Ulyanovsk region, Russia)

УДК 621.039.532.21

Белан, Е. П.

Влияние термического отжига на теплопроводность графита марки ГР-280, облученного до высокого флюенса нейтронов / Е. П. Белан, А. С. Покровский, Д. В. Харьков // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки. – 2017. – № 1 (41). – С. 82–91. DOI 10.21685/2072-3040-2017-1-8