

Раздел пятый **ДИАГНОСТИКА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ**

УДК 621.039.736:669.784:661.666

О ВОЗМОЖНОСТИ РЕАЛИЗАЦИИ TG-CVI-ПРОЦЕССОВ ПРИ ПОНИЖЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

И.В. Гурин

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Харьков, Украина*

E-mail: Igor@kipt.kharkov.ua; тел/факс +38(057)335-39-83

Экспериментально подтверждена возможность реализации термоградиентных газофазных методов уплотнения пироуглеродом (TG-CVI) при температурах ниже 550 °С. Такое снижение температуры процессов возможно за счет применения более тяжелых углеводородов, например, пропан-бутановой смеси. Также экспериментально установлено, что пороговая температура эффективного осаждения углерода из такой смеси составляет 520...530 °С. Полученные материалы по своим характеристикам соответствуют композитам, полученным традиционными TG-CVI-методами, основанными на пиролизе метана при 900...1100 °С. Результаты, полученные при проведении исследований, могут стать базой для создания новых композиционных материалов и расширения возможностей методов иммобилизации твердых радиоактивных отходов в пироуглеродную матрицу.

ВВЕДЕНИЕ

Углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ) – общее название широкого класса материалов, состоящих из углеродной или графитовой матрицы, армированной углеродными или графитовыми волокнами. Традиционная технология получения УУКМ состоит из создания армирующего каркаса с последующим его уплотнением пироуглеродом (реже – пирографитом). Для уплотнения каркасов используются две основные технологии – жидкофазная и газофазная. Жидкофазная технология основана на процессах пропитки каркасов жидкими смолами или пеками с последующими их карбонизацией и графитацией. Газофазная технология основана на процессах пиролиза газообразных углеводородов с осаждением пироуглеродной матрицы непосредственно из газовой фазы.

Технология получения УУКМ с использованием термоградиентных газофазных методов (TG-CVI) может быть также применена для получения композитов с новыми свойствами. Так, в работе [1] показана возможность введения в УУКМ металлических добавок с их последующей инкапсуляцией пироуглеродной матрицей. Подобные подходы были использованы и ранее при разработке технологии производства шаровых твэлов для ВТГР. При изготовлении микротвэлов на поверхности топлива из газовой фазы осаждались буферные и защитные слои из пироуглерода разной плотности [2]. Кроме того, наружный защитный слой твэлов формовали из графита на пироуглеродной связке (ГСП). ГСП, по своей сути, является разновидностью УУКМ, в котором армирующие волокна заменены на графитовый порошок наполнитель [3].

Подобная технология использовалась и для изготовления стержневых поглотительных элементов на основе карбида бора.

В работе [4] предложено использование методов термоградиентного газофазного уплотнения пироуглеродом для обратимой иммобилизации радиоактивных отходов.

Отличительной особенностью упомянутых методов является использование высокотемпературных наполнителей, способных сохранять свою целостность при термическом нагреве во время уплотнения. Стандартные температуры процессов для термоградиентного газофазного уплотнения с использованием метана составляют 900...1100 °С. При этом, после уплотнения, пироуглеродная матрица достаточно надежно капсулирует наполнитель, зачастую удерживая его даже при температурах, выше температуры кипения [1].

Таким образом, фиксация системы «наполнитель–матрица» в CVI-процессах происходит именно при температуре осаждения пироуглерода, что при использовании метода радиально движущейся зоны пиролиза соответствует пороговой температуре процесса [5].

В случае возможности снижения температуры уплотнения появляется принципиальная возможность создания новых композиционных материалов на основе наполнителей с меньшими рабочими температурами. С этой точки зрения, наиболее перспективными выглядят пропан и бутан. Согласно справочным данным, пропан начинает разлагаться при нагревании около 460 °С, а бутан и изобутан – около 435 °С. При этом сами реагенты широко используются в качестве топливной смеси и имеют приемлемую стоимость.

Идея использования пропан-бутановой смеси в процессах газофазного уплотнения ненова, применение такой смеси позволяет не только

снизить температуру процессов, но и в несколько раз повысить скорость уплотнения пироуглеродом [6]. В литературе описаны процессы пиролиза пропан-бутановой смеси при температурах 600...700 °С [7–9], а в работе [10] представлены результаты моделирования процессов газофазного уплотнения и даже определена приемлемая температура процесса, которая составляет 630 °С.

Для уточнения расчетных данных и определения потенциальной возможности снижения температуры процессов была приведена серия экспериментов с использованием натуральных полноразмерных образцов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРОГОВОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ РЕАКЦИЙ ОСАЖДЕНИЯ ПИРОУГЛЕРОДА ИЗ ПРОПАН-БУТАНОВОЙ СМЕСИ

При моделировании процессов газофазного уплотнения было введено понятие пороговой температуры процессов. Так, в работе [5] пороговая температура обозначена как температура «начала процесса заметного осаждения углерода при пиролизе углеводородного газа», что требует некоторого уточнения. На практике эта температура соответствует такой температуре, при которой в течение часа происходит связывание пироуглеродом частиц наполнителя между собой.

Для определения пороговой температуры чаще всего используются пористые асбестовые формы, заполненные порошком графита. В центре формы устанавливается стержневой нагреватель (чаще всего молибденовый). В результате пропускания электрического тока происходит нагрев центрального нагревателя, а в объеме сборки неизбежно появляется градиент температуры. Температура центрального стержня поддерживается постоянной в течение всего процесса. Длительность процесса определяется таким образом, чтобы в течение эксперимента градиент температуры оставался максимально постоянным. Обычно длительность процесса составляет 1 ч.

По описанной методике была проведена серия экспериментов при температурах на нагревателе 600 и 550 °С. Образцы выдерживали в течение часа в потоке пропан-бутановой смеси. Затем асбестовую форму разрезали, несвязанный порошок высыпали, а температуру на наружном диаметре связанного порошка определяли на основании фактически измеренного градиента температуры. В обоих случаях пороговая температура для пропан-бутановой смеси находилась на уровне 500 °С. Для уточнения температуры был проведен дополнительный, контрольный эксперимент при температуре на нагревателе, соответствующей 500 °С.

Образцы, полученные в описанных экспериментах, показаны на рис. 1. Как можно видеть из рисунка, в случае температуры нагревателя 600 °С была получена четко связанная цилиндрическая форма порошка.

При 600 °С зона уплотненного порошка графита составила ~ Ø 36 мм, при 550 °С ~ Ø 27 мм, а при

температуре 500 °С ~ Ø 20 мм. Зона Ø 20 мм практически совпадает с размерами зоны пиролиза при 500 °С с учетом толщины кварцевого термопарного капилляра (~ 2 мм), т. е. температура 500 °С очень близка к пороговой температуре начала осаждения углерода из пропан-бутановой смеси.



Рис. 1. Внешний вид связанного порошка при температурах на центральном нагревателе 600, 550 и 500 °С соответственно (слева направо)

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что пороговая температура осаждения углерода из пропан-бутановой смеси близка к 500 °С.

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ TG-CVI-ПРОЦЕССОВ ПРИ ПОНИЖЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

В предыдущих экспериментах использовали центральный молибденовый нагреватель. Это приводило к тому, что внутри образца образовывался четко выраженный значительный градиент температуры. При этом большой градиент температуры неизбежно приводит и к увеличению погрешности измерения температуры внутри образца, особенно в области границы раздела «молибден–порошок графита».

Для снижения градиента и увеличения точности определения пороговой температуры схема последующих экспериментов была несколько изменена.

Схема проведения экспериментов приведена на рис. 2. Для проведения экспериментов были изготовлены преформы, представляющие собой чехол из одного слоя асбестовой ткани, проклеенной ПВА и высушенной в сушильном шкафу. В отличие от преформ, описанных ранее, в этих экспериментах центральный нагреватель не использовали – нагрев сборки осуществляли резистивно, прямым пропусканием тока через засыпку из графитового порошка.

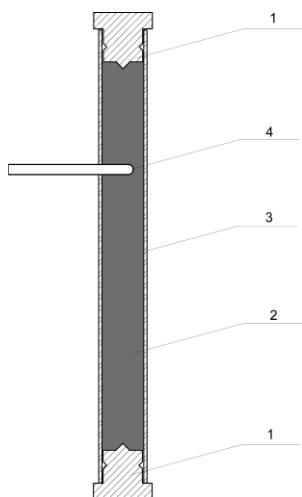


Рис. 2. Принципиальная схема экспериментов с прямым пропусканием тока через засыпку из графитового порошка: 1 – графитовые пробки; 2 – засыпка порошка ЕГ-0; 3 – чехол из асбестовой ткани; 4 – термопара в кварцевом капилляре

Следует отметить, что, как видно из рис. 2, графитовые пробки (поз. 1) имели центральный конический концентратор напряжения. Такой концентратор формировал электрический пробой порошковой формы четко по оси образца и образовывал необходимый градиент температуры. Размеры образцов выбирали таким образом, чтобы обеспечить нагрев сборки до требуемой температуры при рабочем напряжении, близком к максимальному для используемой установки типа АГАТ-1.6.

Для экспериментов использовали порошок графита марки ЕГ-0 фракции 200...400 мкм. Внутренний диаметр асбестовой формы составлял 26 мм, толщина стенки ~ 3 мм. Высота сборки по порошковой засыпке ~ 300 мм. Плотность засыпки порошка графита находилась на уровне 0,93...1,0 г/см³.

Сборки размещали в камере установки пиролиза АГАТ-1,6 между графитовыми токоподводами. В центр сборки вводили термопару в кварцевом капилляре (см. поз. 4, рис. 2). Прямым пропусканием тока сборку нагревали до заданной температуры.

Режим уплотнения пироуглеродом проводили по следующей схеме: скорость движения зоны пиролиза – 0,5 мм/ч, проток пропан-бутана через камеру установки ~ 200 л/ч при абсолютном давлении ~ 110 кПа. Зона уплотнения – 13 мм. Контролировали и регулировали температуру при помощи программного контроллера РТЭ-4.1м.

Нагрев сборки до рабочей температуры осуществляли за 2 ч, затем сборку выдерживали в течение 3 ч при заданной температуре. После чего начинали движение зоны пиролиза. Время уплотнения сборки – 26 ч.

Таким образом, были проведены эксперименты при температурах 700, 600, 550 и 500 °С.

В этих экспериментах использовали несколько иной принцип определения пороговой температуры – по изменению электрического сопротивления. Как упоминалось ранее, сборка представляла собой высокоомную графитовую засыпку. Осаждение пироуглеродной матрицы приводит к связыванию отдельных частиц графита между собой, что с учетом хорошей электропроводности пироуглерода приводит к заметному снижению электрического сопротивления всей сборки. В соответствии с законом Ома такое падение сопротивления (при постоянной температуре нагрева) неизбежно приведет к падению напряжения на образце и возрастанию тока. Изменения сопротивления сборки наиболее удобно контролировать по изменению напряжения на токоподводах.

Изменение напряжения на токоподводах в зависимости от времени для всех экспериментов показано на рис. 3.

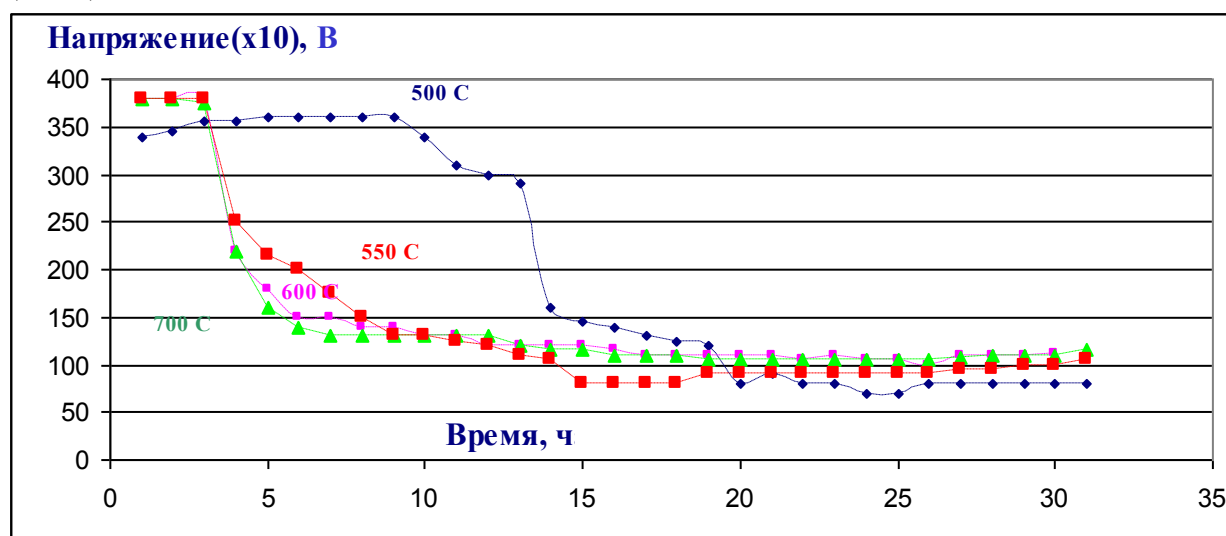


Рис. 3. Изменение напряжения на токоподводах во время эксперимента

Как можно видеть из рисунка, при температурах 600 и 700 °С наблюдается падение напряжения на токоподводах практически сразу же после начала

процесса. Это свидетельствует о том, что процесс уплотнения начинается сразу же после установления заданной температуры (температуры пиролиза).

При 550 °С происходит некоторая задержка, которая, однако, не превышает время установленного инкубационного периода (3 ч).

При 500 °С ситуация заметно отличается. После достижения заданной температуры, в течение 3 ч инкубационного периода напряжение на образце так и не уменьшилось. Это свидетельствует об отсутствии процесса пиролиза пропан-бутановой смеси при этой температуре.

После выдержки в течение 3 ч зону пиролиза начали двигать со скоростью 0,5 мм/ч (по радиусу преформы). Через 9 ч от начала процесса (что соответствовало зоне ~ 2 мм) напряжение на токоподводах начало снижаться. Контрольный замер температуры показал, что температура в середине преформы при этом находилась на уровне 520...530 °С, что и было принято как пороговая температура пиролиза пропан-бутановой смеси.

Полученные в экспериментах образцы были проточены до правильной цилиндрической формы (Ø 22...23 мм), после чего были определены их основные физико-механические характеристики.

Внешний вид образцов после проточки показан на рис. 4.



Рис. 4. Внешний вид образцов, уплотненных с использованием пропан-бутановой смеси при температурах 700, 600, 550 и 500 °С соответственно (слева направо)

В таблице приведены данные по плотности образцов, полученные с использованием гидростатических методов определения плотности и пористости. Открытая пористость образцов находилась на уровне 6...11%.

Из рис. 4 и таблицы видно, что во всех случаях были получены цельные образцы с достаточно высокой плотностью. Некоторое падение плотности отмечается при температуре 500 °С, так как данная температура несколько ниже пороговой (520...530 °С).

Плотность образцов, полученных при различных температурах в зоне пиролиза пропан-бутановой смеси

Номер эксперимента	Температура зоны пиролиза, °С	Плотность материала, г/см ³
1	700	1,89
2	600	1,78
3	550	1,88
4	500	1,63

Остальные параметры образцов (механическая прочность, электросопротивление, теплоемкость и т. д.) соответствуют параметрам материалов, полученным на таком наполнителе с использованием традиционных методов уплотнения, основанных на пиролизе метана при температурах 900...1100 °С.

ВЫВОДЫ

Проведенные эксперименты позволили экспериментально подтвердить возможность реализации термоградиентных газофазных методов уплотнения пористых сред пироуглеродом при температурах ниже 550 °С. Снижение температуры возможно за счет применения более тяжелых, нежели метан, углеводородов, в частности – пропан-бутановой смеси. Полученные материалы по своим характеристикам не отличаются от аналогичных, полученных при проведении процессов уплотнения из метана при 900...1100 °С.

Полученные результаты значительно расширяют область применения TG-CVI-методов для создания новых классов композиционных материалов на основе наполнителей с меньшими рабочими температурами.

Кроме того, возможность реализации процессов газофазного уплотнения при низких температурах может заметно расширять возможности методов иммобилизации твердых радиоактивных отходов за счет снижения (блокирования) выхода летучих компонентов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. С.И. Войчишин, А.В. Борзенко, И.Г. Гончаров, А.В. Мазиллов, И.В. Гурин. Высоко-температурные радиационно-защитные материалы на основе углерод-углеродных композиционных материалов // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники»*. 2008, №1, с. 173-174.
2. V.F. Zelenskiy, V.A. Gurin, S.S. Keruchen'ko, Yu.F. Konotop. HTGR FUEL elements of the monolithic type bond by pyrocarbon // *Specialists' meeting on gas-cooled reactor fuel development and spent fuel treatment*. Moscow, USSR, 18-21 October 1983, International Atomic Energy Agency, Moscow, 1985, p. 106-112.
3. В.А. Гурин, В.Ф. Зеленский. Газофазные методы получения углеродных и углерод-углеродных материалов // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 1999, №4(76), с. 13-31.

4. И.В. Гурин, В.А. Гурин, С.Ю. Саенко, В.В. Гуйда, Е.В. Гурина. О возможности использования пироуглеродной матрицы для обратимой иммобилизации радиоактивных отходов // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 2013, №5(87), с. 74-78.

5. И.В. Гурин, В.А. Гурин, С.Г. Фурсов. Компьютерный расчет параметров уплотнения пористых сред методом движущейся зоны пиролиза // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 1998, в. 1(67), 2(68), с. 79-82.

6. И.В. Гурин, В.В. Гуйда, О.Г. Капленко, В.В. Колосенко. Исследование особенностей газофазного уплотнения пироуглеродом пористых сред с использованием сжиженных углеводородных газов // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и*

радиационное материаловедение». 2004, №3(85), с. 152-155.

7. И.А. Пищурова. *Пиролиз пропан-бутановой углеводородной смеси на синтетических керамических катализаторах*: Автор. дис. ... канд. хим. наук. Нижний Новгород, 2009, 25 с.

8. В.А. Скачков, Р.А. Шаповалов, В.И. Иванов. Низкотемпературное осаждение пиролитического углерода в пористых композиционных материалах // *Металургия*: Зб. наук. праць ЗДІА. Запоріжжя: ЗДІА, 2004, №9, с. 63-66.

9. В.А. Скачков, Р.А. Шаповалов, В.И. Иванов. Определение кинетических параметров процесса осаждения пиролитического углерода // *Металургия*: Зб. наук. праць ЗДІА. Запоріжжя: ЗДІА, 2000, №3, с. 52-55.

10. Ю.В. Мосейко. Пироушільнення пористих композитів за низької температурі // *Вісник НТУ «ХПИ»*. 2013, №11(985), с. 142-145.

Статья поступила в редакцию 16.09.2015 г.

ЩОДО МОЖЛИВОСТІ РЕАЛІЗАЦІЇ TG-CVI-ПРОЦЕСІВ ПРИ ЗНИЖЕНИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

I.V. Gurin

Експериментально підтверджена можливість реалізації термоградієнтних газофазних методів ущільнення піровуглецем (TG-CVI) при температурах нижче 550 °С. Таке зниження температури процесів можливе за рахунок використання більш складних вуглеводнів, наприклад пропан-бутанової суміші. Також експериментально встановлено, що порогова температура ефективного осадження піровуглецю з такої суміші знаходиться на рівні 520...530 °С. Отримані матеріали за своїми характеристиками відповідають композитам, що були отримані традиційними TG-CVI-методами, які основані на піролізі метану при 900...1100 °С. Результати, що отримані при проведенні досліджень, можуть стати базою для створення нових композиційних матеріалів та розширення можливостей методів іммобілізації ТРВ у піровуглецеву матрицю.

ABOUT THE POSSIBILITY OF THE TG-CVI PROCESSES REALIZING AT THE DECREASED TEMPERATURES

I.V. Gurin

The possibility of TG-CVI processes realizing at the temperatures lower than 550 °C is proved. Such temperature decreasing is possible due to the use of the complicated hydrocarbons, for example, propane and butane mixture. It is experimentally set that threshold temperature of the effective carbon deposition from such mixture is 520...530 °C. The properties of the achieved materials are similar to the ones of the composites produced with the use of the traditional TG-CVI methods based on the methane pyrolysis at 900...1100 °C. Research results can be a base for the development of the new composites and capability enhancement of the methods of the radioactive wastes immobilizing by the pyrocarbon matrix.