

## ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ГРАФИТОВ ПОД ОБЛУЧЕНИЕМ ЭЛЕКТРОНАМИ В ПОТОКЕ КИСЛОРОДА ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 600...800 °С

*В.Ф. Зеленский, Н.П. Одейчук, В.П. Рыжов, В.Н. Борисенко, В.О. Гамов, А.Н. Ляшенко,  
А.Л. Улыбкин, В.К. Яковлев*

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

*Факс +38(057)335-17-09, тел. +38(057)335-60-04*

Представлены результаты исследований коррозионной стойкости образцов графитов марок МПГ, АРВ и ГСП (графит, связанный пироуглеродом) в потоке кислорода при температурах ~ 600 и ~ 800 °С под действием облучения электронов на ускорителе ELIAS. Установлено, что с возрастанием температуры процесс окисления графитов идет существенно интенсивнее, и скорость окисления возрастает в 6...8 раз. Показано, что наилучшей коррозионной стойкостью под облучением в исследованном интервале температур обладает графит ГСП плотностью 1,77...1,9 г/см<sup>3</sup> производства ННЦ ХФТИ.

### ВВЕДЕНИЕ

Проблема коррозии графитовых элементов в высокотемпературных газоохлаждаемых реакторах (ВТГР) возникает из-за наличия в первом контуре ядерного реактора потенциальных примесных источников загрязнения гелиевого теплоносителя. Прежде всего к ним относятся: теплообменник, через который в первый контур просачивается вода; циркуляционные насосы, загрязняющие гелий маслами; графитовые элементы, адсорбирующие газы; элементы технологической схемы гелиевого контура, через которые в контур может поступать незначительное количество воздуха.

К наиболее опасным примесям относятся O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub>, активность которых падает в приведенной последовательности. Коррозия ядерных графитов сопровождается интенсивным выгоранием импрегнирующих веществ, что приводит к изменению пористости, удельной поверхности и распределению пор по радиусам. Непосредственно с этим связано изменение эффективного коэффициента диффузии и проницаемости газов через графит. Коррозия приводит к уменьшению модуля упругости, прочностных и теплофизических свойств. Величины допустимой коррозии графита в ВТГР варьируются в значительных пределах. Так образование пыли начинается при коррозии 50 мг/см<sup>3</sup> (3 мг/см<sup>2</sup>), допустимая коррозия графита – 1 мм за 20 лет, а максимальное ограничение – 1 мас.% [1–6].

Важным для прогнозирования свойств реакторного графита под облучением является проведение имитационных исследований с использованием ускорителей частиц в температурном диапазоне 600...1300 °С (в отдельных случаях до 1600 °С – максимальная температура прогнозируемой аварийной ситуации для ВТГР).

Ранее в работах [7, 8] были описаны методика и результаты исследований коррозионной стойкости образцов графитов при температуре ~ 600 °С в течение 0,5 и 1 ч в атмосфере кислорода под

действием облучения электронов на ускорителе ELIAS. В настоящей работе приведены результаты последующих исследований коррозионной стойкости графитов при температуре ~ 600 °С в течение 6 ч и ~ 800 °С в течение 0,25...2 ч.

### 1. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИСПЫТАНИЙ

Для проведения исследований использовали образцы промышленных графитов МПГ и АРВ, а также графита ГСП, разработанного в ННЦ ХФТИ.

Образцы для проведения испытаний имели форму параллелепипеда размером 2x3x40 мм. Качественную характеристику физических свойств определяют данные о плотности графитов, которая составляет: для МПГ – 1,7 г/см<sup>3</sup>, АРВ – 1,6 г/см<sup>3</sup>; ГСП – 1,77 г/см<sup>3</sup> и 1,9 г/см<sup>3</sup>.

Образцы фиксировали с помощью проволочных зажимов на фланце (рис. 1), который затем устанавливали в камеру облучения (рис. 2).

Камеру с помощью фланцевого соединения закрепляли к высоковакуумному входу электропровода ускорителя ELIAS, в центральную часть образцов вводили хромель-алюмелевые термопары и устанавливали водоохлаждаемый фланец. Затем часть объема камеры, находящуюся между диафрагмой и высоковакуумной частью электропровода ускорителя, откачивали до разряжения ~ 10<sup>-7</sup>...10<sup>-8</sup> мм рт. ст., а часть камеры с исследуемыми образцами – до ~ 10<sup>-2</sup> мм рт. ст. В процессе облучения образцов в камеру подавался кислород с объемным расходом 0,5...1,0 л/мин при давлении 0,1 МПа.

Исследования коррозионной стойкости образцов графита проводили под воздействием пучка электронов при температуре ~ 600 °С в течение 6 ч и ~ 800 °С в течение 0,25...2 ч и давлении кислорода ~ 0,1 МПа в течение 0,5 и 1 ч. Параметры пучка электронов в процессе облучения следующие:

- энергия электронов ..... ~ 2,5 МэВ
- ток ..... ~ 230 мкА.

Определяли скорость окисления образцов графитовых материалов методом взвешивания и измерения геометрических размеров.

Использовались аналитические весы АДВ-200, кл. 2, штангенциркуль 0...200 мм с точностью 0,02 мм и микрометр 0...25 мм с точностью 0,01 мм.

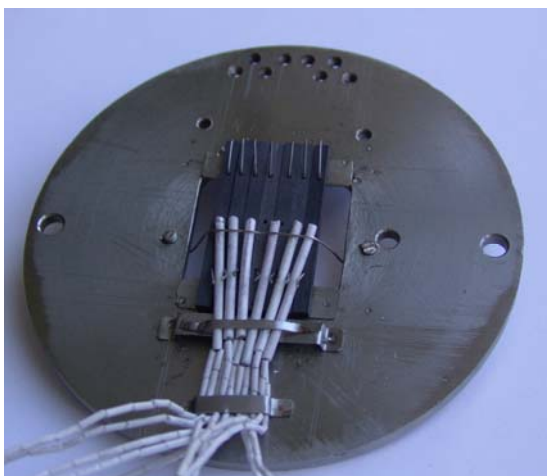


Рис. 1. Фланец с закрепленными образцами

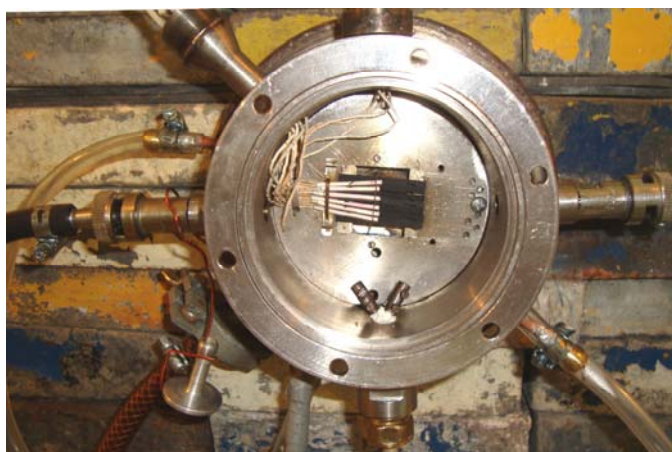


Рис. 2. Внутренняя часть камеры облучения с установленным фланцем

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Результаты определения изменения массы образцов графитов различных марок на единицу площади поверхности при различных температурах и времени облучения приведены в табл. 1, 2, а

зависимости скорости окисления графитов различных марок от времени их окисления – на рис. 3, 4. Внешний вид поверхности образцов в зависимости от времени окисления показан на рис. 5, 6.

Таблица 1  
Усредненные данные изменений массы образцов на единицу площади поверхности при различном времени облучения в атмосфере кислорода при температуре ~ 600 °С

Материал	$\Delta P/S, \text{ мг/см}^2$				Измеренная температура, °С
	Время облучения, ч				
	0,5	1	5	6	
МПГ-1,74	-7,48	-10,11	-23,46	-29,6	630...650
ГСП-1,77	–	-8,87	-18,13	-23,32	625...650
ГСП-1,84	–	-8,16	-15,17	-19,98	575...620
ГСП-1,9	–	-4,2	-9,78	-16,37	575...620
ГСП-1,9	–	-6,77	-21,36	-28,35	640...650

Таблица 2  
Усредненные данные изменений массы образцов на единицу площади поверхности при различном времени облучения в потоке кислорода при температуре ~ 800 °С

Материал	$\Delta P/S, \text{ мг/см}^2$				Измеренная температура, °С
	Время облучения, ч				
	0,25	0,5	1	2	
МПГ-1,74	-42,77	-44,3	-56,9	-68,9	850...950
АРВ-1,6	-57,16	-67,06	-74,5	-88,9	~ 860
ГСП-1,9	-7,04	-12,6	-21,2	-57,2	750...800
ГСП-1,77	-9,55	-12,5	-16,6	-55,4	750...850

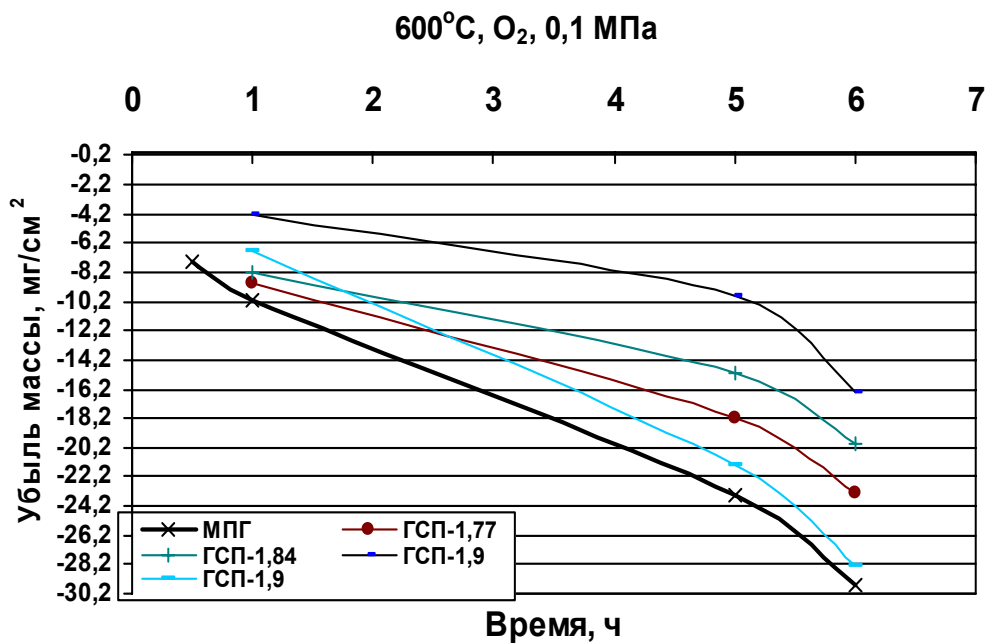


Рис. 3. Зависимость скорости окисления графитов различных марок от времени при температуре облучения ~ 600 °С

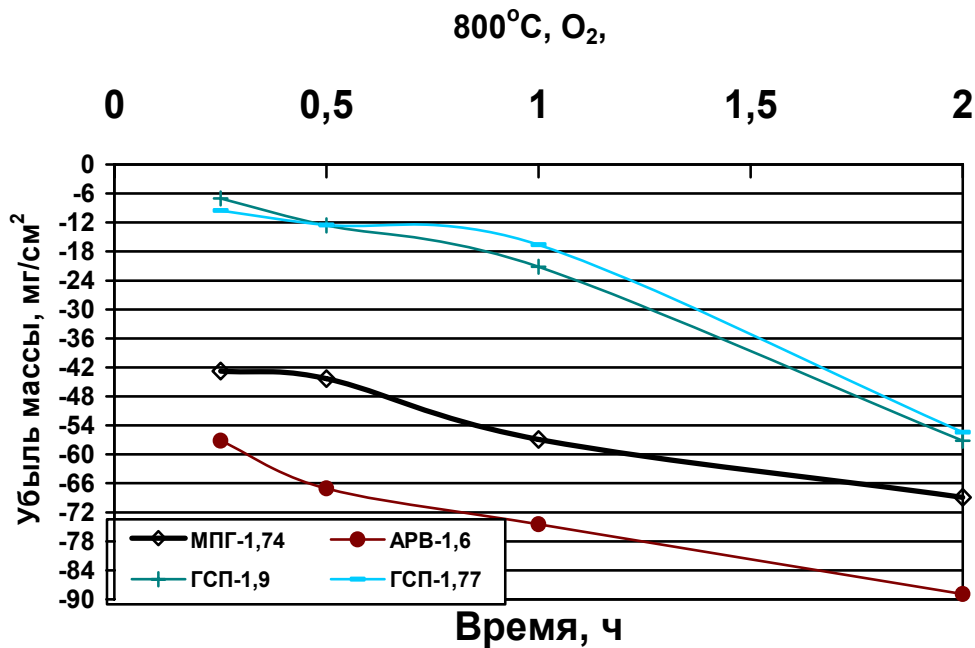
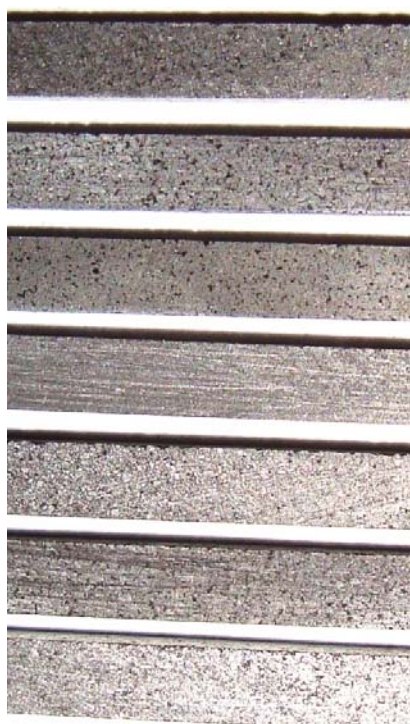


Рис. 4. Зависимость скорости окисления графитов различных марок от времени при температуре облучения ~ 800 °С

Результаты исследований коррозионной стойкости образцов графитов в условиях облучения электронами свидетельствуют о том, что окисление всех графитовых материалов происходит с убылью массы.

Относительно постоянная скорость окисления наблюдается до 5 ч облучения при температуре

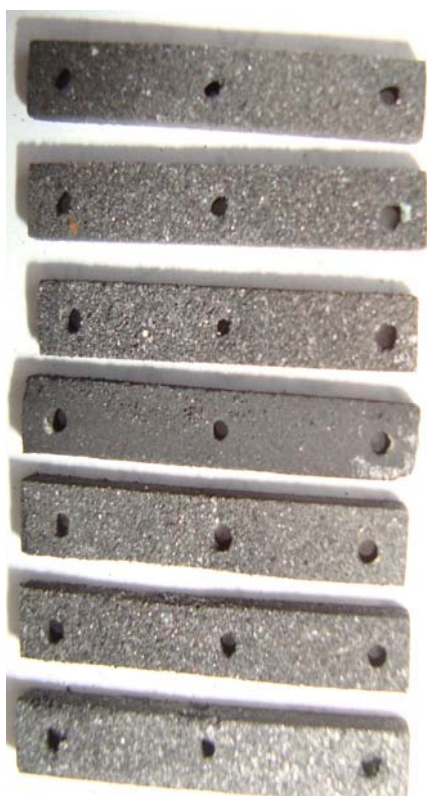
~ 600 °С. При дальнейшем увеличении времени скорость окисления резко возрастает и не зависит от марки графита (см. рис. 3). Это подтверждается при визуальном изучении поверхности окисленных образцов (см. рис. 5). Видно, что наибольшее изменение рельефа поверхности наблюдается на последнем этапе окисления.



*a*



*б*

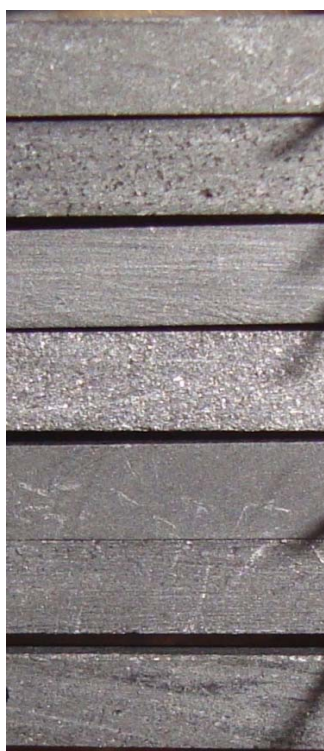


*в*



*г*

*Рис. 5. Изменение внешнего вида поверхности образцов в процессе их окисления под облучением при температуре ~ 600 °С: а – исходные образцы; б – после 1 ч облучения; в – после 5 ч облучения; г – после 6 ч облучения*



*a*



*б*



*в*



*г*



*д*

*Рис. 6. Изменение внешнего вида поверхности образцов в процессе их окисления под облучением при температуре ~ 800 °С: а – исходные образцы; б – после 0,25 ч облучения; в – после 0,5 ч облучения; г – после 1 ч облучения; д – после 2 ч облучения*

При окислении графитов при ~ 800 °С в течение 2 ч также наблюдается линейная зависимость скорости окисления от времени, что хорошо

согласуется с результатами экспериментов, проведенных при ~ 600 °С (см. рис. 3, 4). При этом скорость окисления во много раз возрастает

(~ 5 раз), причем наиболее высокая скорость коррозии наблюдается на графите АРВ и МПГ, а наименьшая – на ГСП. Это наглядно видно при изучении поверхности образцов после окисления под облучением с увеличением времени облучения (см. рис. 6). На первых этапах наблюдается разрыхление поверхности образцов без изменения геометрических размеров, далее следует уменьшение их размеров и, наконец, разрушение.

### ВЫВОДЫ

1. Проведены коррозионные испытания образцов графитов марок МПГ, АРВ, ГСП (плотностью 1,77 и 1,9 г/см<sup>3</sup>) при температуре ~ 600 °С в течение 0,5...6 ч и при температуре ~ 800 °С в течение 0,25...2 ч в потоке кислорода при воздействии на них потока электронов (с энергией электронов в пучке ~ 2,5 МэВ и плотностью тока ~ 10 мкА/см<sup>2</sup>).

2. Показано, что наилучшей коррозионной стойкостью при одинаковых условиях эксперимента обладает графит ГСП плотностью 1,77...1,9 г/см<sup>3</sup>.

3. Коррозионная стойкость графита ГСП в интервале плотностей 1,77...1,9 г/см<sup>3</sup> практически не зависит от его плотности в исследованном интервале температур 600...800 °С.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. E.S. Kim, W.W. Lee, H.C. No. Analysis of geometrical effects on graphite oxidation through measurement of internal surface area // *J. Nucl. Mater.* 2006, v. 348, p. 174-180.

2. L. Xiaowei, R. Jean-Charles, Y. Suyuan. Effect of temperature on graphite oxidation behavior // *Nucl. Eng. Design.* 2004, v. 227, p. 273-280.

3. R. Moormann, H.-K. Hinssen, K. Kuhn. Oxidation behaviour of an HTR fuel element matrix graphite in oxygen compared to a standard nuclear graphite // *Nucl. Eng. Design.* 2004, v. 227, p. 281-284.

4. C. Berre, S.L. Fok, P.M. Mummery, J. Ali, B.J. Marsden, T.J. Marrow, G.B. Neighbour. Failure analysis of the effects of porosity in thermally oxidised nuclear graphite using finite element modeling // *Journal of Nuclear Materials.* 2008, v. 381, p. 1-8.

5. J.E. Brocklehurst, R.G. Brown, K.E. Gilchrist, V.Y. Labaton. The effect of radiolytic oxidation on the physical properties of graphite // *J. Nucl. Mater.* 1970, v. 35, p. 183.

6. J.V. Best, W.J. Stephen, A.J. Wickham. Radiolytic graphite oxidation // *Progr. Nucl. Energy.* 1985, v. 16, p. 127.

7. В.Ф. Зеленский, Н.П. Одейчук, В.К. Яковлев и др. Исследование коррозионной стойкости графитов в среде кислорода // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение».* 2011, №2, с. 116-122.

8. В.Ф. Зеленский, Н.П. Одейчук, В.К. Яковлев и др. Методика исследования графитовых материалов в среде кислорода под действием облучения электронами // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение».* 2011, №2, с. 186-191.

Статья поступила в редакцию 14.08.2012 г.

## ДОСЛІДЖЕННЯ КОРОЗІЙНОЇ СТІЙКОСТІ ГРАФІТІВ ПІД ОПРОМІНЕННЯМ ЕЛЕКТРОНАМИ В ПОТОЦІ КИСНЮ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 600...800 °С

*В.Ф. Зеленський, М.П. Одейчук, В.П. Рижов, В.М. Борисенко, В.О. Гамов,  
О.М. Ляшенко, О.Л. Улибкін, В.К. Яковлев*

Представлено результати досліджень корозійної стійкості зразків графітів марок МПГ, АРВ і ГСП (графіт, зв'язаний піровуглецем) у потоці кисню при температурах ~ 600 та ~ 800 °С під дією опромінення електронів на прискорювачі ELIAS. Встановлено, що із зростанням температури процес окислення графітів йде суттєво інтенсивніше, і швидкість окиснення зростає в 6...8 разів. Показано, що найкращу корозійну стійкість під опроміненням у досліджуваному інтервалі температур має графіт ГСП густиною 1,77...1,9 г/см<sup>3</sup> виробництва ННЦ ХФТІ.

## INVESTIGATION OF CORROSION RESISTANCE OF GRAPHITE UNDER ELECTRON IRRADIATION IN THE OXYGEN FLOW AT THE TEMPERATURES 600...800 °C

*V.F. Zelenskiy, N.P. Odeychuk, V.P. Rizhov, V.N. Borisenko, V.O. Gamov,  
A.N. Liashenko, A.L. Ulybkin, V.K. Yakovlev*

In work results of researches of corrosion resistance of graphite samples by grades MPG, ARV and GSP (graphite bonded pyrocarbon) in oxygen flow at the temperatures of ~ 600 and ~ 800 °C under the influence of electron irradiation at the accelerator ELIAS. Established that the oxidation process of graphite with the increasing temperature goes significantly more intensively and the oxidation rate increases in 6...8 times. It is shown that the best corrosion resistance under irradiation in the investigated temperature range has graphite GSP with density 1.77...1.9 g/cm<sup>3</sup> manufacturing of NSC KIPT.