

ТЕПЛО- И МАССООБМЕН, СВОЙСТВА РАБОЧИХ ТЕЛ И МАТЕРИАЛОВ

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРАФИТА АРВ-У В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 293–1673 К¹

© 2021 г. А. Ш. Агажанов^{а, *}, Д. А. Самошкин^а, Ю. М. Козловский^а, С. В. Станкус^а

^аИнститут теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, просп. Академика Лаврентьева, д. 1,
г. Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: scousekz@gmail.com

Поступила в редакцию 24.03.2021 г.

После доработки 20.04.2021 г.

Принята к публикации 26.05.2021 г.

Потребность в производстве реакторных графитов различных марок растет с каждым годом. Это связано с их активным использованием в ядерной энергетике. Для проведения инженерных расчетов полей температуры в активной зоне и моделирования работы реактора в штатном режиме, а также для прогнозирования последствий возможных экстремальных ситуаций требуются высоконадежные данные по теплофизическим свойствам конструкционных углеродных материалов в широком диапазоне температур. Однако в литературе такие данные, полученные в ограниченных температурных интервалах и с неустановленной погрешностью, представлены фрагментарно. В настоящей работе методами лазерной вспышки, дифференциальной сканирующей калориметрии и дилатометрии определены температуропроводность a , изобарная теплоемкость c_p и термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР) β графита АРВ-У при температурах от комнатной до 1673 К. Этот графит рассматривается в качестве оболочки твэлов для замедления нейтронов. По результатам измерений рассчитана теплопроводность λ . Оцениваемая погрешность полученных данных для a , λ , c_p и β составила 2–4, 3–5, 2–4 и 3% соответственно. Путем аппроксимации результатов экспериментов построены выражения, описывающие зависимости изученных свойств от температуры и позволяющие определять теплофизические свойства графита АРВ-У с высокой точностью, их можно рассматривать как справочные значения. На основе полученных результатов сделан вывод о том, что во всем исследованном диапазоне температур свойства графита АРВ-У изменяются монотонно, без скачков или изломов и хорошо воспроизводятся в циклах нагрев – охлаждение. Это указывает на неизменность структуры углеродного композита. Проведено сравнение данных настоящей работы со свойствами графитов других марок. Подтверждено, что теплоемкость графитов в исследованном интервале температур практически не зависит от их марки. Установлена связь между коэффициентами переноса тепла (a , λ) графита и его макроскопической плотностью (или пористостью). Максимальное различие в плотности исследованных образцов 1.7% приводило к разнице 13–17% в температуропроводности и 12–15% в теплопроводности. Разработана методика прогнозирования теплопроводности графита марки АРВ-У по значению плотности при комнатной температуре.

Ключевые слова: графит АРВ-У, конструкционный углеродный материал, теплопроводность, температуропроводность, удельная теплоемкость, тепловое расширение, плотность, погрешность

DOI: 10.1134/S0040363621120018

Искусственный мелкозернистый графит марки АРВ-У характеризуется высокой механической прочностью и низкой зольностью и рассматривается в качестве конструкционного углеродного материала (КУМ) тепловыделяющих элементов ядерных реакторов для замедления и отражения нейтронов [1]. Для проведения научных и инженерных расчетов полей температуры и напряжений в элементах конструкции реакторов требуются высоконадежные данные по теплофизическим свой-

ствам КУМ-графитов в широком интервале температур, заведомо превышающем рабочие диапазоны эксплуатации ядерных реакторов. Однако в литературе сведения по таким теплофизическим параметрам, как теплопроводность, температуропроводность, удельная теплоемкость и термический коэффициент линейного расширения реакторных графитов, либо отсутствуют, либо сильно ограничены [1, 2] и определены, в основном, при комнатной температуре и с неустановленной погрешностью. В целом для графитов даже одной марки погрешность определения теплопроводности может существенно превышать пределы погрешностей

¹ Исследования выполнены в рамках государственного задания ИТ СО РАН № 121031800219-2.

измерений, поскольку λ графитов довольно сильно зависит от пористости материала, способов его очистки и морфологических особенностей структуры [3]. Так, для пирографита отношение значений теплопроводности в направлениях, параллельных и перпендикулярных базисным плоскостям, лежит в пределах 100–800 [4]. По этой причине остается актуальным поиск универсальных полуэмпирических зависимостей теплопроводности от минимального количества таких макроскопических параметров, как температура, пористость, наличие и состав примесей и пр.

Цель данной работы – получение достоверных экспериментальных данных по тепло- и температуропроводности, удельной теплоемкости и тепловому расширению графита АРВ-У в широком диапазоне температур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Все экспериментальные исследования проводились на оборудовании фирмы Netzsch (Германия).

Температуропроводность графита марки АРВ-У измеряли методом лазерной вспышки на установке LFA-427 в атмосфере статического доочищенного аргона [Ar 99.992% (по объему)] в интервале температур 293–1673 К. Из разных частей заготовки графита вырезали три образца в форме цилиндра типоразмером 12.6×2.5 мм, которые имели разные массы (от 535 до 646 мг). Плотность каждого образца при комнатной температуре ρ_0 определяли с погрешностью не более 0.5% путем прямых измерений его геометрических размеров и массы. Для трех исследованных образцов ρ_0 находилась в пределах от 1750 до 1780 кг/м³. Более подробное описание методики данного эксперимента приведено в [5]. Обработку полученных результатов проводили с учетом радиационных тепловых потерь по модели, предложенной Кейпом и Лехманом в работе [6], в которой решалось нестационарное двумерное уравнение теплопроводности в цилиндрических координатах. Также авторы настоящей работы вводили поправку на конечную длительность лазерного импульса и его реальную форму [7]. Оцениваемая погрешность измерения температуропроводности твердых образцов на установке LFA-427, подтвержденная экспериментами со стандартными образцами инконеля и пирокерама, составляла 2–4% в зависимости от температуры. Тепловое расширение графитов в этих экспериментах не учитывалось, так как его вклад в общую погрешность определения температуропроводности несущественен.

Экспериментальное исследование удельной теплоемкости АРВ-У проводилось методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Исследуемый образец графита типоразмером 5.0×1.5 мм имел массу 49 мг. Измерения выпол-

няли на установке DSC 404 F1 с использованием платиновых тиглей с корундовыми вкладышами в интервале температур 298–1273 К со скоростью нагрева 10 К/мин в проточной атмосфере аргона (20 мл/мин), чистота которого составляла 99.992% (по объему). В качестве калибровочного использовали образец из графита марки РОСО АХМ-5Q1 [8] массой 51 мг. Погрешность измерения c_p для данной установки, подтвержденная экспериментами с эталонными материалами (сапфиром и платиной), составляет 2–4%.

Термический коэффициент линейного расширения β графита исследовался на горизонтальном dilatометре DIL-402С. Эксперименты проводились с одним образцом графита типоразмером 6×25 мм в статической атмосфере гелия [He 99.995% (по объему)] в интервале температур 293–1673 К при нагреве – охлаждении печи со скоростью 2 К/мин. Плотность образца составляла 1846 кг/м³. Подробное описание dilatометрического метода данного эксперимента можно посмотреть, например, в [9]. Установка, методика проведения измерений и обработка результатов апробировались в экспериментах с образцами из платины [99.93% (по массе)]. Сравнение результатов измерений с наиболее достоверными литературными данными [10] показало, что различие в значениях ТКЛР не превышало 3% или 2×10^{-7} К⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена температуропроводность трех исследованных образцов из АРВ-У в интервале температур 293–1673 К. Как видно из этого

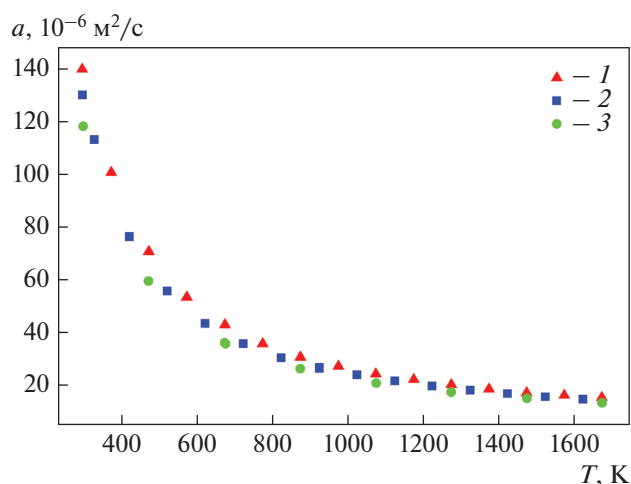


Рис. 1. Зависимость температуропроводности графита АРВ-У от температуры. Плотность при комнатной температуре ρ_0 , кг/м³: 1 – 1750; 2 – 1767; 3 – 1780

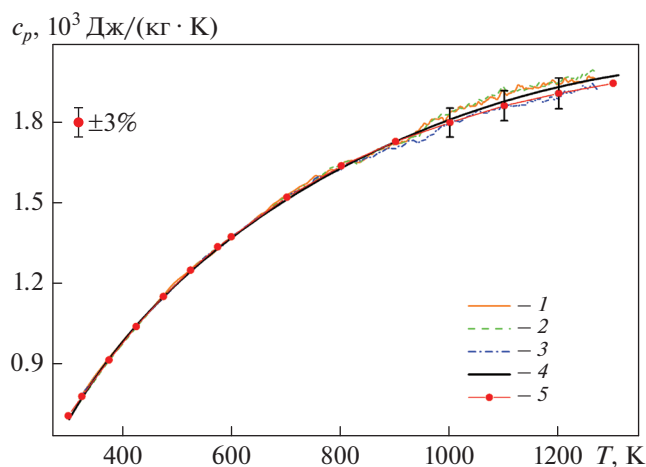


Рис. 2. Зависимость удельной теплоемкости графита АРВ-У от температуры.

1 – первый нагрев; 2 – второй нагрев; 3 – третий нагрев; 4 – формула (1); 5 – РОСО-графит [8]

рисунка, температуропроводность АРВ-У резко снижается при повышении температуры от комнатной до 800 К. Наблюдается существенная зависимость (разброс 13–17%) от плотности (пористости). При этом следует отметить, что экспериментальные точки для образца из АРВ-У, имеющего наибольшую плотность, лежат ниже остальных. Максимальное различие в плотностях у исследованных образцов составляло всего 1.7%, что привело к отклонениям по температуропроводности примерно на 17% при комнатной температуре и на 13% при 1673 К. Таким образом, наблюдается существенная связь между температуропроводностью и плотностью графита. Похожая ситуация отмечается у графита марки МПГ-6 [11].

Результаты измерений удельной теплоемкости и сопоставление их с данными по РОСО-графиту [8] представлены на рис. 2. Как видно из этого рисунка, данные авторов настоящей статьи, полученные в трех циклах нагрева, хорошо воспроизводятся в пределах погрешности измерений, а также с погрешностью 3% совпадают с данными для графита РОСО. Таким образом, полученные результаты по c_p подтверждают тот факт, что удельная теплоемкость графитов в исследованном интервале температур является довольно консервативной величиной, т.е. не зависит от марки графитов, технологии их получения и пористости [2].

АППРОКСИМАЦИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Аппроксимация экспериментальных значений удельной теплоемкости методом наимень-

ших квадратов позволила получить следующую зависимость c_p от температуры:

$$c_p = 940.06 + 1.6044T - 5.297 \times 10^{-4}T^2 - 202750T^{-1}, \quad (1)$$

$$293 \leq T \leq 1273 \text{ К},$$

где c_p имеет единицу измерения Дж/(кг·К).

Среднеквадратичное отклонение экспериментальных точек от (1) не превышает 1.05%.

Данные по ТКЛР аппроксимировались зависимостью в диапазоне температур $293 \leq T \leq 1673 \text{ К}$:

$$\beta = (-0.837 + 1.067 \times 10^{-2}T - 7.35 \times 10^{-6}T^2 + 1.9 \times 10^{-9}T^3) \times 10^{-6}, \quad (2)$$

где β выражен в К^{-1} .

На основании формулы для ТКЛР можно получить значения относительного удлинения ϵ графита АРВ-У путем интегрирования (2) при условии $\epsilon = 0$ при 293.15 К, т.е. при комнатной температуре. В результате была получена следующая зависимость:

$$\epsilon = (-154.86 - 0.8369T + 5.335 \times 10^{-3}T^2 - 2.45 \times 10^{-6}T^3 + 4.7 \times 10^{-10}T^4) \times 10^{-6}. \quad (3)$$

На рис. 3 представлены зависимости от температуры ТКЛР для АРВ-У и графитов других марок [12]. Кривая для графита АРВ-У, постро-

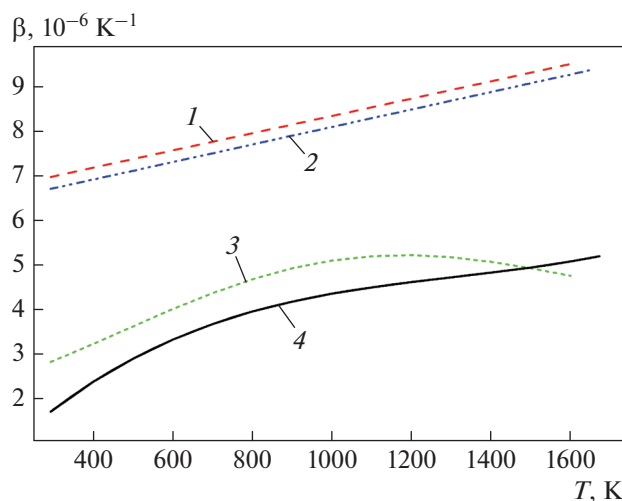


Рис. 3. Зависимость термического коэффициента линейного расширения от температуры графитов различных марок.
1 – РОСО AXF-5Q [12]; 2 – МПГ-6 [12]; 3 – ^{13}C [12]; 4 – АРВ-У

енная по (2), лежит значительно ниже кривых для графитов близкой плотности (МПГ-6 и РОСО AXF-5Q). Так, для графита МПГ-6 плотностью 1780 кг/м^3 значение ТКЛР при комнатной температуре составляет $6.7 \times 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ [12], а для АРВ-У — $1.7 \times 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, т.е. почти в 4 раза меньше. При этом данные для АРВ-У оказались весьма близки к значениям для более рыхлого углеродного композита на основе изотопа ^{13}C плотностью 1240 кг/м^3 . Причины этого пока непонятны, и требуется проведение дополнительных исследований с привлечением методов анализа микроструктуры.

Таким образом, полученные результаты показали, что во всем исследованном интервале температур свойства графита АРВ-У изменяются монотонно, без скачков или изломов (см. рис. 1–3), а также хорошо воспроизводятся в циклах нагрев — охлаждение. Это указывает на стабильность структуры углеродного композита при повышении температуры. При этом наблюдается существенная зависимость температуропроводности от плотности.

ПОЛУЧЕНИЕ ОБОБЩАЮЩЕЙ ЗАВИСИМОСТИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

С использованием первично измеренных значений температуропроводности a , зависимости (1) для удельной теплоемкости c_p и данных по плотности ρ рассчитана теплопроводность λ графита АРВ-У по формуле

$$\lambda = a \rho c_p. \quad (4)$$

Плотность ρ при заданной температуре графитов находили по сглаженным значениям относительного удлинения ε , определенным по (3), и плотности при комнатной температуре ρ_0 по соотношению

$$\rho = \frac{\rho_0}{(1 + \varepsilon)^3}. \quad (5)$$

Зависимость теплопроводности от температуры показана на рис. 4. Погрешность расчета λ составляет 3–5% с учетом погрешности определения a , ρ_0 , ε и c_p .

Из рис. 4 видно, что теплопроводность снижается с ростом температуры менее резко, чем температуропроводность (см. рис. 1), при этом также сохраняется разброс данных для образцов разной плотности во всем исследованном диапазоне температур. Эквидистантное расположение температурных зависимостей теплопроводности для трех образцов АРВ-У однозначно указывает на связь между теплопроводностью графита и его плотностью. При поиске обобщающей зависимости для $\lambda(T)$ следует использовать в качестве макроскопического параметра плотность ρ_0 .

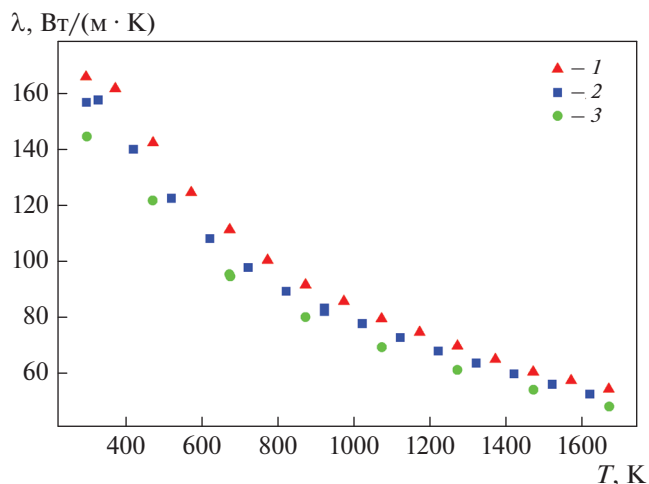


Рис. 4. Зависимость теплопроводности графита АРВ-У от температуры.

Плотность при комнатной температуре ρ_0 , кг/м^3 : 1 — 1750; 2 — 1767; 3 — 1780

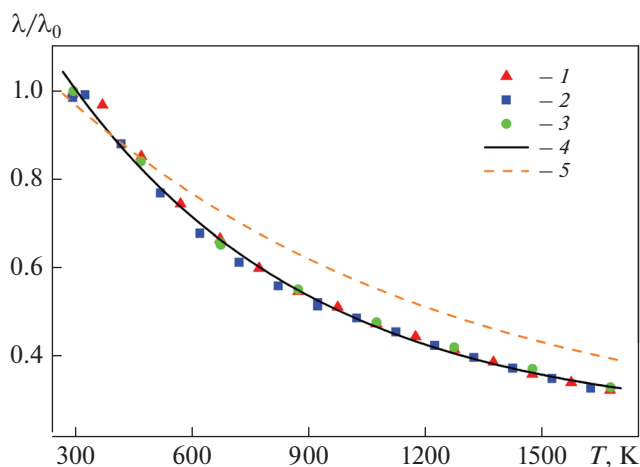


Рис. 5. Зависимость отношения λ/λ_0 от температуры графитов для АРВ-У и МПГ-6.

Плотность при комнатной температуре ρ_0 , кг/м^3 : 1 — 1750; 2 — 1767; 3 — 1780; 1–3 — расчет с использованием формулы (6); 4 — расчет по (7); 5 — данные [11] для графита МПГ-6

В [11] приводится обобщающая зависимость теплопроводности от температуры графитов марки МПГ-6 различной плотности

$$\lambda(T) = A + B \exp\left(-\frac{T - T_0}{C}\right), \quad (6)$$

где A , B , C — константы; $T_0 = 273.15 \text{ К}$.

На рис. 5 приведены зависимости от температуры отношения λ/λ_0 , где теплопроводность АРВ-У при комнатной температуре λ_0 рассчитывалась по (6) (только теперь $T_0 = 293.15 \text{ К}$). Из рис. 5

Рекомендуемые значения теплофизических свойств графита марки АРВ-У

T, K	λ/λ_0	$c_p, Дж/(кг \cdot K)$	a/a_0	$\beta, 10^{-6} K^{-1}$	$\epsilon, 10^{-3}$
293.15	1.01	673.2	1.01	1.71	0.00
400	0.89	990.2	0.61	2.37	0.22
500	0.79	1204.3	0.44	2.89	0.48
600	0.71	1374.1	0.35	3.32	0.80
700	0.64	1513.9	0.29	3.67	1.15
800	0.59	1631.1	0.24	3.95	1.53
900	0.54	1729.7	0.21	4.18	1.93
1000	0.49	1812.0	0.18	4.35	2.36
1100	0.46	1879.7	0.16	4.50	2.80
1200	0.43	1933.6	0.15	4.61	3.26
1300	0.40	1974.6	0.14	4.72	3.73
1400	0.38	—	0.13	4.83	4.20
1500	0.36	—	0.12	4.94	4.69
1600	0.34	—	0.12	5.08	5.19
1673	0.33	—	0.11	5.19	5.57

видно, что значения приведенной теплопроводности для всех трех образцов практически совпадают и могут быть описаны единым соотношением

$$\lambda/\lambda_0 = 0.248 + 0.762 \exp\left(-\frac{T - 293.15}{622.54}\right), \quad (7)$$

$$293 \leq T \leq 1673 \text{ K}.$$

Среднеквадратичное отклонение первичных данных от (7) составляет 2.3%. Для сравнения на рис. 5 также приведена кривая теплопроводности конструкционного графита МПГ-6 [11]. Видно, что при относительно низких температурах кривые 4 и 5 практически совпадают в пределах погрешности расчета λ , однако с ростом температуры кривая для МПГ-6 отклоняется вверх, различие при 1675 K достигает примерно 30%.

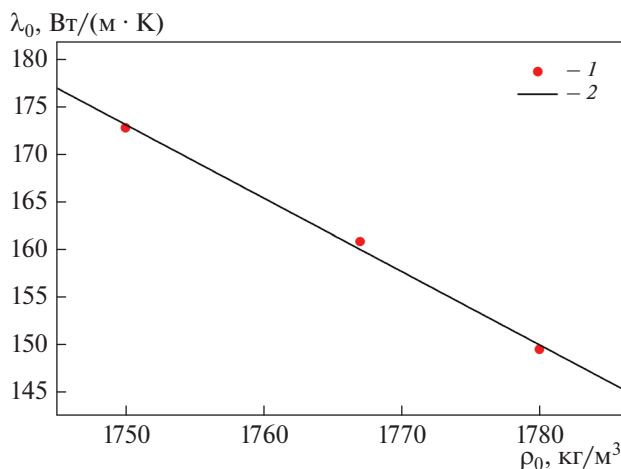


Рис. 6. Зависимость теплопроводности графитов АРВ-У от макроскопической плотности ρ_0 при 293.15 K.

1 — экспериментальные данные; 2 — формула (8)

Как уже отмечалось ранее, макроскопическая плотность при комнатной температуре ρ_0 должна входить в качестве параметра в основную формулу для расчета теплопроводности (7). На рис. 6 приведены результаты расчетов авторов зависимости теплопроводности при комнатной температуре λ_0 от плотности ρ_0 . Зависимость между этими величинами является практически линейной и может быть описана следующей формулой:

$$\lambda_0 = 1524 - 0.772\rho_0. \quad (8)$$

Среднеквадратичное отклонение данных от (8) не превышает 0.7%.

Таким образом, соотношения (7) и (8) позволяют рассчитывать температурную зависимость теплопроводности графитов марки АРВ-У любой плотности. Аналогично для расчета безразмерной температуропроводности a/a_0 следует использовать (1), (3)–(5), (7), а с привлечением (8) можно определить температурную зависимость a с учетом плотности при комнатной температуре.

В таблице представлены сглаженные значения приведенных тепло- и температуропроводности λ/λ_0 и a/a_0 , удельной теплоемкости c_p , ТКЛР и относительного удлинения графита АРВ-У в диапазоне температуры от комнатной до 1673 K, рекомендуемые авторами для научного и практического использования в различных задачах.

ВЫВОДЫ

1. Использование прецизионной измерительной техники позволило получить новые экспериментальные данные по температуропроводности, теплопроводности, теплоемкости и тепловому расширению графита марки АРВ-У в интервале температур от комнатной до 1673 K.

2. Проведенное сравнение данных по теплоемкости графитов различных марок подтвердило, что калорические свойства графитов не зависят от их структуры и происхождения.

3. Предложена методика расчета температурной зависимости теплопроводности графита АРВ-У в широком диапазоне температур с привлечением только данных по макроскопической плотности при комнатной температуре.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Реакторный графит: разработка, производство и свойства** / Ю.С. Виргильев, А.Н. Селезнев, А.А. Свиридов, И.П. Калягина // Рос. хим. журн. 2006. Т. 50. № 1. С. 4–6.
2. **Соседов В.П.** Свойства конструкционных материалов на основе углерода: справ. М.: Металлургия, 1975.
3. **Фиалков А.С.** Углерод. Межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: АспектПресс, 1997.
4. **ХиМиК.** Сайт о химии. Графит: статья. [Электронный ресурс.] <http://www.ximuk.ru/encyklopedia/1145.html>
5. **Thermal conductivity and thermal diffusivity of Li-Pb eutectic in the temperature range of 293–1273 K** / A.Sh. Agazhanov, R.N. Abdullaev, D.A. Samoshkin, S.V. Stankus // Fusion Eng. Des. 2020. V. 152. P. 111456. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2020.111456>
6. **Cape J.A., Lehman G.W.** Temperature and finite pulse-time effects in the flash method for measuring thermal diffusivity // J. Appl. Phys. 1963. V. 34. Is. 7. P. 1909–1913. <https://doi.org/10.1063/1.1729711>
7. **Blumm J., Opfermann J.** Improvement of the mathematical modeling of flash measurement // High Temp. – High Pressures. 2002. V. 34. Is. 5. P. 515–521. <https://doi.org/10.1068/htjr061>
8. **Taylor R.E., Groot. H.** Thermophysical properties of POCO graphite: U.S. Air Force Rep. AFOSR-TR-78-1375, 1978.
9. **Козловский Ю.М., Станкус С.В.** Тепловое расширение окиси бериллия в интервале температур 20–1550°C // ТБТ. 2014. Т. 52. № 4. С. 563–567. <https://doi.org/10.7868/S0040364414030168>
10. **Kirby R.K.** Platinum – A thermal expansion reference material // Int. J. Thermophys. 1991. V. 12. Is. 4. P. 679–685. <https://doi.org/10.1007/BF00534223>
11. **Теплофизические свойства графита МПГ-6** / С.В. Станкус, И.В. Савченко, А.Ш. Агажанов, О.С. Яцук, Е.И. Жмуриков // ТБТ. 2013. Т. 51. № 2. С. 205–209.
12. **Тепловое расширение искусственных графитов в интервале температур 293–1650 K** / С.В. Станкус, О.С. Яцук, Е.И. Жмуриков, L. Tecchio // Теплофизика и аэромеханика. 2012. Т. 19. № 5. С. 673–642.

Thermal Properties of Arv-U Graphite in the Interval of Temperatures of 293–1673 K

A. Sh. Agazhanov^a, *, D. A. Samoshkin^a, Yu. M. Kozlovsky^a, and S. V. Stankus^a

^a *Kutateladze Institute of Thermophysics, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia*

*e-mail: scousekz@gmail.com

Abstract—The demand for the production of various grades of reactor graphite is growing every year. This is due to their active use in nuclear power. To carry out engineering calculations of temperature fields in the core and simulate the operation of the reactor in the normal mode, as well as to predict the consequences of possible extreme situations, highly reliable data on the thermophysical properties of structural carbon materials in a wide temperature range are required. However, such data, which were obtained in limited temperature ranges and with an unknown error, are fragmentary in the literature. In this work, the thermal diffusivity a , isobaric heat capacity c_p , and thermal coefficient of linear expansion (TCLE) β of ARV-U graphite at temperatures from room temperature to 1673 K are determined by the methods of laser flash, differential scanning calorimetry, and dilatometry. This graphite is considered as a cladding for fuel elements for neutron moderation. Thermal conductivity λ was calculated from the measurement results. Estimated error of the received data for a , λ , c_p , and β was 2–4, 3–5, 2–4, and 3%, respectively. By approximating the experimental results, expressions are constructed that describe the dependence of the studied properties on temperature and allow one to determine the thermophysical properties of ARV-U graphite with high accuracy, and they can be considered as reference values. Based on the obtained results, it was concluded that the properties of ARV-U graphite in the entire investigated temperature range change monotonically, without jumps or breaks, and are well reproduced in heating–cooling cycles. This indicates that the structure of the carbon composite remains unchanged. The comparison of the data of this work with the properties of graphite of other grades is carried out. It was confirmed that the heat capacity of graphite in the investigated temperature range is practically independent of its grade. A relationship has been established between the heat transfer coefficients (a , λ) of graphite and its macroscopic density (or porosity). The maximum difference in the density of the studied samples of 1.7% led to a difference of 13–17% in thermal diffusivity and 12–15% in thermal conductivity. A method has been developed for predicting the thermal conductivity of ARV-U graphite based on the density value at room temperature.

Keywords: ARV-U graphite, structural carbon material, thermal conductivity, thermal diffusivity, specific heat capacity, thermal expansion, density, error