J. of Nuclear Sci. and Tech.
No. 27, pp. 7-16, 2003
Archive of SID

مجله علوم و فنون هسته‌ای
شماره ۲۷، صفحات ۱۶-۷، ۱۳۸۲

بررسی اثرهای "چگال‌سازی گرافیت با قیر قطران زغال‌سنگ" در بهبود خواص فیزیکی آن

فاطمه اهری هاشمی*، سعید فتوره‌چیان
مرکز تحقیقات هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۱۳۳۹- ۱۴۱۵۵، تهران - ایران

چکیده: عوامل اصلی مؤثر در انتخاب گرافیت برای صنایع، درجهٔ خلوص و خواص فیزیکی آن می‌باشند. چگالی، عامل مهمّی در تعیین محدودهٔ تغییرات خواص فیزیکی گرافیت است. یکی از روشهای صنعتی برای چگال‌سازی گرافیت، پرکردن خلل و فرج آن با قیر قطران زغال‌سنگ است. در این کار آزمایشی، با طرّاحی و ساخت یک دستگاه چگال‌ساز آزمایشگاهی، تأثیر افزایش چگالی گرافیت و در نتیجه، روند تغییرات خواص فیزیکی، از جمله ضریب رسانش گرمایی، مقاومت ویژه الکتریکی، ضریب انبساط، مدول دینامیکی یانگ، مقاومت مکانیکی در مقابل فشار و شکست در نمونه‌های تولید شده مورد بررسی قرار گرفته است. تعداد مراحل چگال‌سازی در افزایش چگالی گرافیت نیز مؤثر است، به طوری که پس از دو مرحله، چگالی آن با تغییر از ۱/۵٤ به ۱/۷۵ گرم بر سانتی‌متر مکعب به روش قالب‌گیری، حدود ۱۳/۷٪ افزایش یافته است.

واژه‌های کلیدی: گرافیت، رآکتورهای هسته‌ای، قیر قطران زغال‌سنگ، چگال‌سازی، تخلخل

Investigation of Coal Tar Pitch Impregnation Effects in Improving Graphite Properties

F. Ahary Hashemi*, S. Fatoorehchian
Nuclear research center, AEOI, P.O.Box: 14155 - 1339, Tehran - Iran

Abstract: Graphite has several applications in industry. Their physical properties and purity are among the essential factors in industry. Density is a determining factor for the physical properties. There are different methods to increase the graphite's density. Impregnation of graphite with coal tar pitch is a common industrial process in which it reduces the porosity and increases the density of the graphite. Accordingly, a laboratory scale impregnation system was designed, instructed and enabled us to practically experience the above subject. Variations of the physical properties of the fabricated graphite were also investigated. We achieved with a graphite of a maximum density ~ 1.82 gr/cm^3, electrical resistivity coefficient ~ 13.5 Ω.m, thermal conductivity ~ 93.7 W/m.K, thermal expansion ~ 3.15×10^{-6} K^{-1}, dynamic young's modulus ~ 13.56 GPa, compression strength ~ 83.3 Mpa, and bending strength ~ 31.65 MPa, which shows an improving quality for the fabricated graphite.

Keywords: *graphite, nuclear reactors, coal tar pitch, impregnation, porosity*

www.SID.ir

*email: fhashmi@Seai.neda.net.ir

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۸۱/۷/٦ تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۸۱/۱۰/۲۹

Archive of SID

۱- مقدمه

گرافیت کاربردهای متنوّعی در صنایع دارد. انواع گرافیت ناهمسانگرد[۱] درشت دانه برای تهیّه فولاد در کوره‌های قوس الکتریکی بکار می‌روند. انواع گرافیت‌های همسانگرد که با روش قالب‌گیری ساخته می‌شوند در بوته‌های ریخته‌گری، جاروبک (زغال) موتورهای الکتریکی و مواد درزبندی[۲] استفاده می‌شوند. در رآکتورهای هسته‌ای که با گاز خنک می‌شوند، مانند مدل GT-MHTR[۳] طرّاحی شده در آمریکا یا مدل HTTR[۴] ژاپنی و رآکتور انگلیسی AGR[۵] از گرافیت همسانگرد به عنوان کندکننده[۶] و مواد ساختاری قلب رآکتور استفاده شده است [۱]. گرافیت‌های ویژه نیز به علّت داشتن قابلیت هدایت حرارتی بالا و ضربه‌پذیری حرارتی زیاد به عنوان افشانه (نازل) راکت، کلاهک جنگی و بالک موشکها در صنایع نظامی و فضایی استفاده می‌شوند [۲].

یکی از عاملهای مهّم در انتخاب گرافیت مناسب برای هر نوع کاربرد صنعتی، چگالی است. که خود متأثّر از عوامل مختلفی مانند نوع مواد اوّلیه، روشهای تولید و پارامترهای فرایندی تعیین‌کنندهٔ محدوده تغییرات خواص آن است. گرافیت مادّه متخلخلی است که درصد تخلخل آن اثر مستقیم بر چگالی‌اش دارد. در فناوری تولید گرافیت، روشهای متعدّدی برای کاهش تخلخل و افزایش چگالی بکار می‌روند که سبب بهبود خواص آن، از جمله: مقاومت مکانیکی، هدایت حرارتی، قابلیت تحمّل شوک حرارتی، جلوگیری از اکسید شدن، و در نتیجه، افزایش عمر مفید گرافیت می‌شود.

یکی از فرایندهای آزمایش شده به منظور افزایش چگالی گرافیت، چگال‌سازی[۷] با قیر قطران زغال‌سنگ است که امروزه، به دلیل اقتصادی بودن، کاربرد بسیار دارد. در این مقاله تأثیر چگال‌سازی در فرایند تولید گرافیت مورد بحث قرار گرفته و سعی شده است با آزمایشهای عملی، تأثیر افزایش چگالی گرافیت در بهبود خواص فیزیکی آن به طور تجربی نشان داده شود و مورد ارزیابی قرار گیرد.

۲- مواد و روشها

۲-۱- *فرایند تولید گرافیت*

گرافیت یکی از چندگونیهای[۸] کربن با ساختار بلوری است که به دو صورت طبیعی و مصنوعی در دسترس است. برای کاربردهای صنعتی، گرافیت مصنوعی تولید می‌شود. فرایند پایه در تولید گرافیت شامل خردکردن و دانه‌بندی[۹] مواد اوّلیه، اختلاط آن با مادّه پیونددهنده، شکل‌دادن، پختن و گرافیتی‌کردن است. در روشهای جدید، از فرایند چگال‌سازی و خالص‌سازی برای تهیّه محصولاتی با خواص فیزیکی بهتر و درجهٔ خلوص بالاتر نیز استفاده می‌شود[۱ و ۳]. گرافیت را می‌توان با مواد کربن‌داری که قابلیت گرافیتی‌شدن دارند نیز تولید کرد. مواد اولیّه برای تهیّهٔ گرافیت، با توجّه به نقشی که در فرایند تولید دارند به طور کلّی به سه دسته تقسیم می‌شوند:

- مواد پرکننده: از انواع این مواد، که ۷۵ تا ۸۰ درصد وزنی محصول را تشکیل می‌دهند، کک نفتی، کک حاصل از قیر قطران زغال‌سنگ و گرافیت طبیعی مصرف بیشتری دارند.
- مواد پیونددهنده: این مواد برای نگهداشتن ذرّات مادّهٔ پرکننده در مجاورت هم و ایجاد شرایط مناسب برای شکل‌پذیری آن بکار می‌روند و ۱۵ تا ۲۰ درصد وزنی محصول را تشکیل می‌دهند. از انواع آن می‌توان به قیر قطران زغال‌سنگ، قیر نفتی و یا انواع رزینهای سخت‌شونده در اثر گرما (ترموست) اشاره کرد.
- مواد افزودنی: از این مواد که یک تا دو درصد وزنی محصول را تشکیل می‌دهند، برای بهبود کیفیت محصول استفاده می‌شود. انواع روغنهای سبک نفتی یا روان‌کننده‌ها، کربن سیاه و ترکیبات شیمیایی بازدارنده واکنشهای مضر به این منظور بکار می‌روند.

برای تولید اغلب گرافیتهای صنعتی معمولاً از کک نفتی و قیر قطران زغال‌سنگ به عنوان مواد پرکننده و پیونددهنده استفاده می‌شود. دلیل این کار، از یک طرف، قابلیت گرافیتی‌شدن خوب کک نفتی و از طرف دیگر پیوند مناسب آن با قیر قطران زغال‌سنگ است [٤]. نمودار کلّی تولید گرافیت در شکل ۱ نشان داده شده است.

به طوری که این نمودار نشان می‌دهد، برای دستیابی به

www.SID.ir

Archive of SID

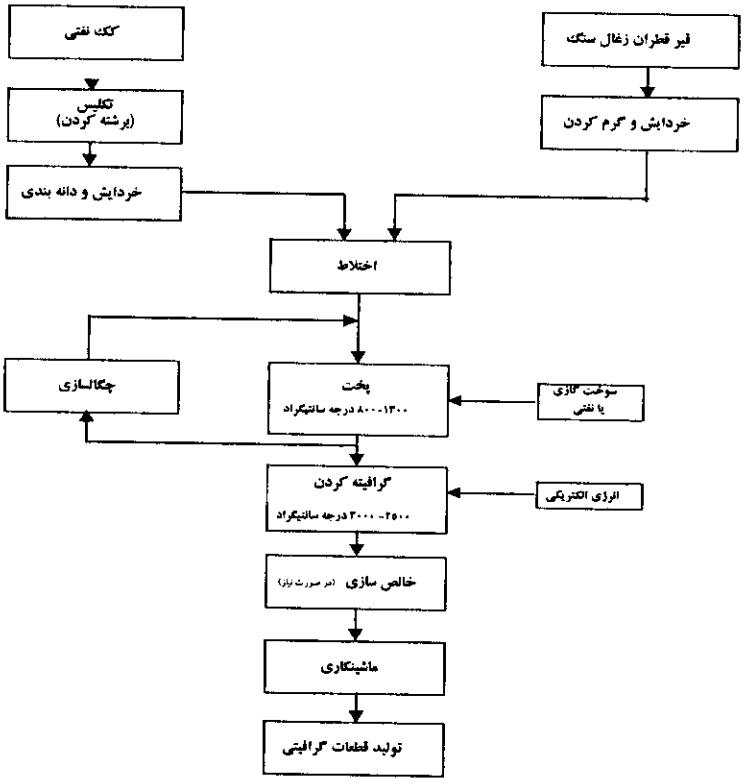
محصول گرافیت با خواص فیزیکی مناسب، از فرایند چگال‌سازی استفاده می‌شود. دلیل استفاده از این فرایند را می‌توان چنین بیان کرد که تخلخل در قطعه‌های گرافیت ناشی از دو عامل است: عامل اول بستگی به نوع ماده پرکننده دارد و معمولاً در اثر عملیات حرارتی به وجود می‌آید. عامل دوم که اهمّیت بیشتری دارد این است که حدود ۵۰ تا ۶۰ درصد وزنی مادّه پیونددهنده را موادّ فراری تشکیل می‌دهند که هنگام عملیّات پخت، با افزایش درجهٔ حرارت تا حدود ۱۰۰۰°C، به صورت گاز از قطعه‌های گرافیت خارج شده و در آنها حفره و خلل و فرج ایجاد می‌کنند. برای حل این مسأله و افزودن چگالی قطعه‌ها، از فرایند چگال‌سازی استفاده می‌شود.

۲-۲- فرایند چگال‌سازی

قطعه‌های گرافیت پس از فرایند پخت، دست کم ۲۰ درصد تخلخل دارند که در بسیاری از کاربردها زیاد است. برای پرکردن خلل و فرج از مواد مختلفی به عنوان مادّه چگال‌کننده استفاده می‌شود که به طور کلّی به دو دسته تقسیم می‌شوند:

- مواد مشتق از رزینهای سخت‌شونده در اثر گرما (ترموست) مانند فوران و فنل فرمالدئید
- مواد مشتق از رزینهای نرم‌شونده در اثر گرما (ترموپلاست) و قیرهای قطران زغال‌سنگ و نفتی

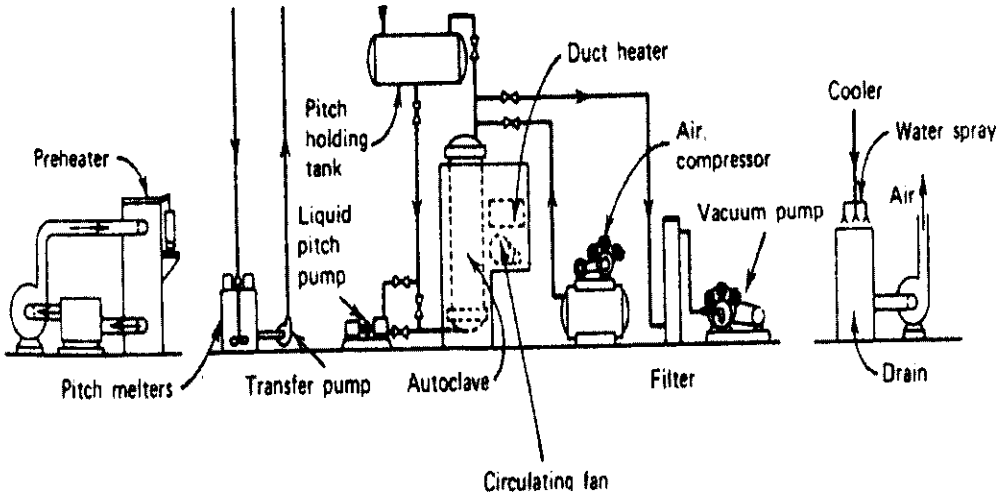
از جمله برتری‌های دسته اول ناخالصی کمتر و استحکام بالاتر محصول، و از موارد برتری دسته دوم بازدهی کربن بالاتر، سرعت بیشتر فرایند و هزینه کمتر است [٤]. بررسی‌ها نشان می‌دهند که در بیشتر کاربردهای صنعتی، از قیر قطران زغال‌سنگ و در بعضی موارد از قیر نفتی به عنوان مادّه چگال‌کننده مناسب استفاده می‌شود. این انتخاب بدان سبب است که بین مواد پیونددهنده و چگال‌کننده همگنی وجود دارد، علاوه بر این، ضریب چسبندگی و عمل کک‌شوندگی قیر قطران زغال‌سنگ در جریان عملیّات حرارتی، نتایج بهتری به بار آورده است [٥]. علّت دیگر این انتخاب اقتصادی بودن تولید است. طرح کلّی فرایند چگال‌سازی در شکل ۲ نشان داده شده است [۳].



شکل ۱- نمودار تولید گرافیت

www.SID.ir

Archive of SID

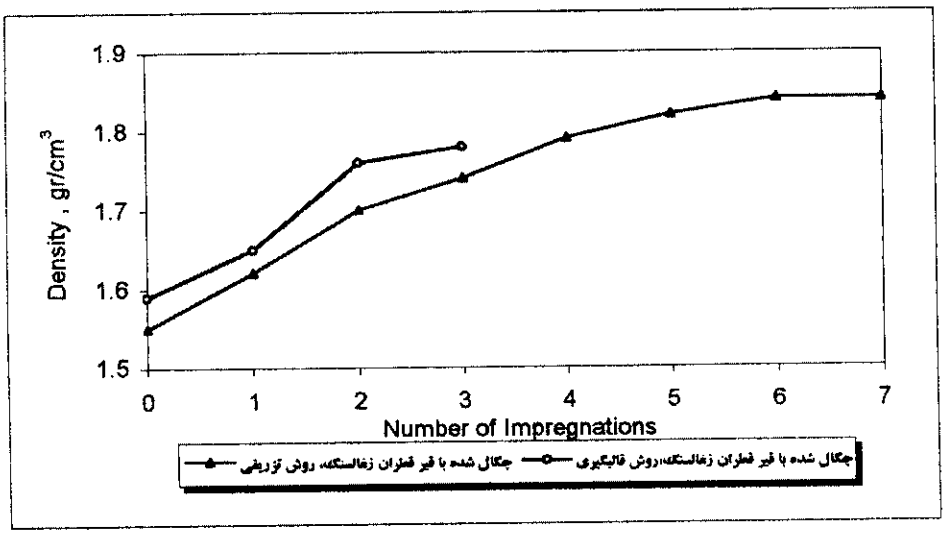


شکل ۲- طرح کلّی فرایند چگال‌سازی

در جریان این فرایند، قطعه‌های پخته شده، در اتوکلاو تا ۲۵۰ °C گرم شده سپس در محیط خلاء تحت فشار حدود ۰/۱ اتمسفر قرار می‌گیرند. در این وضعیت قیر قطران زغال‌سنگ مذاب با دمای حدود ۲۰۰ °C به درون اتوکلاو فرستاده می‌شود، به گونه‌ای که همهٔ قطعه‌ها در آن غوطه‌ور شوند. با اعمال فشار حدود ۱۰ تا ۱۵ اتمسفر در مدّت لازم، قیر به داخل حفره‌ها، نفوذ می‌کند و عمل چگال‌سازی صورت می‌گیرد. قطعه‌ها، پس از خارج کردن از توکلاو، تحت فرایند پخت مجدد[۱۰] قرار می‌گیرند [٦]. در صورت نیاز می‌توان این عملیّات را بر روی آنها چندین بار تکرار کرد. بررسی‌ها نشان می‌دهند که حالت بهینه از تکرار سه بار چگال‌سازی بدست می‌آید [٤].

تأثیر مراحل چگال‌سازی در افزایش چگالی گرافیت در شکل ۳ نشان داده شده است [٤]. این نمودارها کاملاً تجربی بوده و نشان می‌دهند که با افزایش تعداد مراحل، افزایش چگالی به تدریج کند می‌شود یا ثابت می‌ماند.

چگالی گرافیت را می‌توان با استفاده از اثرهمپوشانی



شکل۳- نمودار تغییرات چگالی گرافیت با تعداد مراحل چگال‌سازی

www.SID.ir

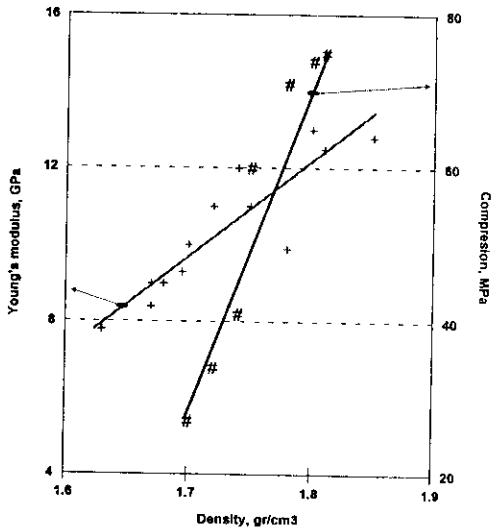
Archive of SID

دانه‌های ریز و درشت مادّه پرکننده، مقدار و نوع مادّه پیونددهنده، تنظیم گرادیان عملیّات حرارتی در فرایندهای پخت، گرافیتی‌کردن و انجام فرایند چگال‌سازی افزایش داد. یکی از اساسی‌ترین روشهای صنعتی، چگال‌سازی قطعه‌های پخته شده با قیر قطران زغال‌سنگ قبل از گرافیتی‌کردن است. درحالت کلّی، یک مرحله چگال‌سازی سبب افزایش چگالی در حدود ۵ تا ۷ درصد می‌شود.

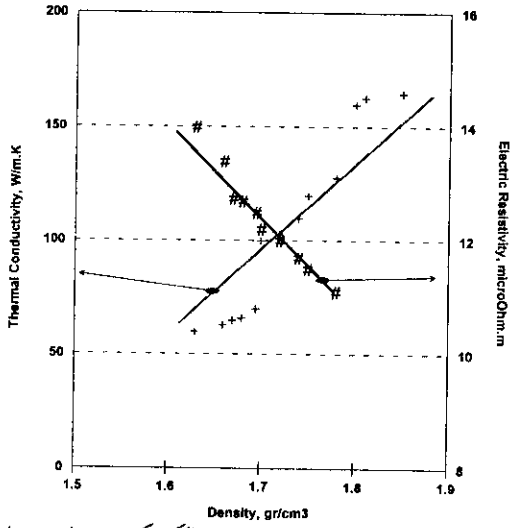
۲-۳- نقش فرایند چگال‌سازی در بهبود خواص گرافیت

قبلاً اشاره شد که چگالی یکی از پارامترهای اصلی در ارزیابی خواص گرافیت است. انتخاب گرافیت مناسب در کاربردهای صنعتی معمولاً بر مبنای مقدار چگالی انجام می‌گیرد. برای این منظور چندین رابطهٔ تجربی به وسیلهٔ کارهای تحقیقاتی به اثبات رسیده است [۷].

تغییرات برخی از خواص گرافیت با چگالی در شکلهای ٤ و ٥ نشان داده شده است [۸]. به طوری که مشاهده می‌شود تغییر چگالی تأثیر مستقیمی بر خواص گرافیت دارد. به عنوان مثال، افزایش چگالی سبب کاهش مقاومت الکتریکی و افزایش مدول دینامیکی یانگ، مقاومت مکانیکی و هدایت حرارتی گرافیت می‌شود و این تغییرات در بسیاری از کاربردها مناسب است.



شکل ٤ - نمودارهای تجربی تغییرات مدول دینامیکی یانگ و مقاومت فشاری گرافیت با چگالی



شکل ٥- نمودارهای تجربی تغییرات مقاومت الکتریکی و هدایت حرارتی گرافیت با چگالی

۳ - کارهای تجربی

۳-۱- طرّاحی و ساخت دستگاه چگال‌سازی در مقیاس آزمایشگاهی و کاربرد آن

چون در فرایند تولید گرافیت و بهینه‌سازی خواص آن، چگال‌سازی لازم است، بنابراین نسبت به طرّاحی و ساخت دستگاه چگال‌سازی در مقیاس آزمایشگاهی اقدام شده است. مشخّصات کلّی این دستگاه بشرح زیر است:

- بیشترین فشار در اتوکلاو: ۱۵ اتمسفر
- کمترین فشار در اتوکلاو (میزان خلاء): ۰/۱ اتمسفر
- دمای اتوکلاو و مخزن قیر: حداکثر ۳۰۰ درجهٔ سانتیگراد
- حجم اتو کلاو: ۳ لیتر
- حجم مخزن قیر: ۱۵ لیتر

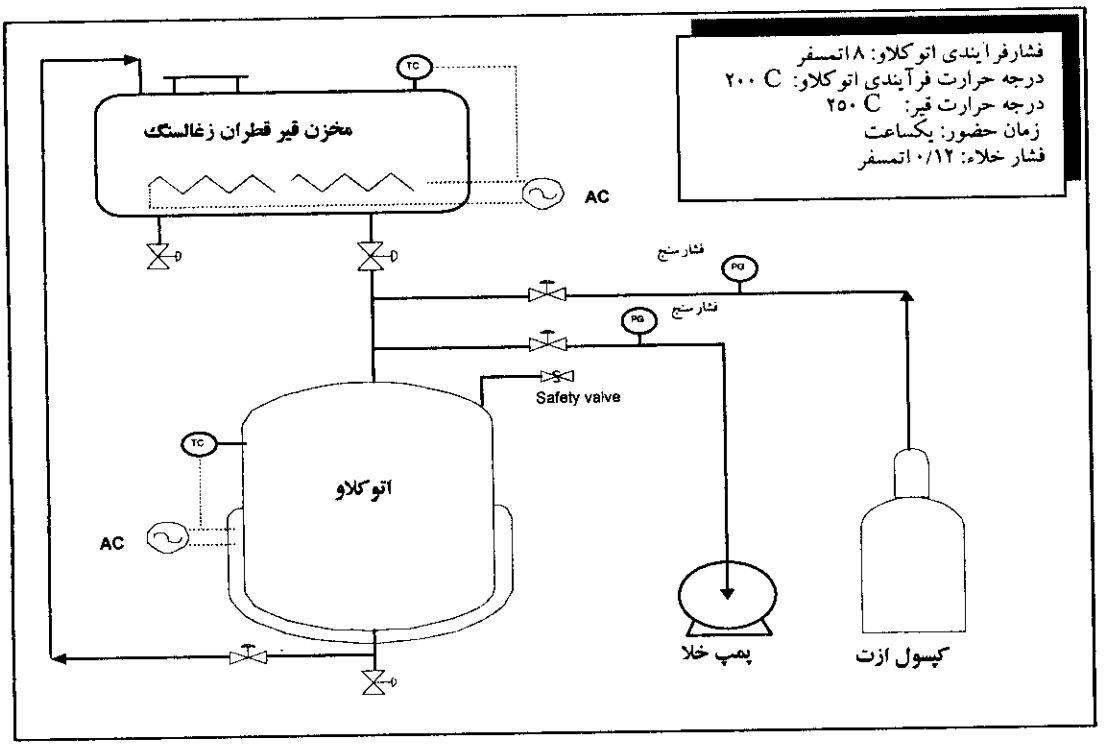
طرح کلّی دستگاه چگال‌سازی و شرایط عملی فرایند در شکل ٦ نشان داده شده است [٦]. روش به کار بردن دستگاه برای چگال‌کردن قطعه‌های ساخته شده در شرح مواد و روشها تبیین شده است، با این تفاوت که به سبب آزمایشگاهی بودن دستگاه از کپسول ازت به جای کمپرسور برای ایجاد فشار در اتوکلاو استفاده شده است.

۳-۲- روش کار

برای دستیابی به نتایج این کار تجربی، هشت سری از گرافیت‌های ساخته شده مورد آزمایش قرار گرفته‌اند. مواد اوّلیه و فرایندهای مورد استفاده برای ساخت قطعه‌ها یکسان

www.SID.ir

Archive of SID



شکل ٦ - طرح ساده* دستگاه چگال‌سازی با شرایط عملی فرایند

بوده‌اند، و این کیفیت، مقایسه نتایج را امکان‌پذیر کرده است. هر سری شامل شش قطعه گرافیت استوانه‌ای شکل به قطر ٤٠ میلی‌متر و ارتفاع حدود ٦٠ میلی‌متر بوده ودرمجموع ٤٥ قطعه (جدول۱) با استفاده از عمل چگال‌سازی تهیّه شده‌اند. برای تعیین اثر چگال‌سازی بر خواص گرافیت، قطعه‌هایی با دوبار و یکبار و بدون چگال‌سازی تهیّه شده و مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

چگالی حجمی قطعه‌های گرافیت، پارامتر اساسی در بررسی خواص آن بوده است. از هر قطعه* گرافیت شش نمونه استوانه‌ای شکل به قطر ٦ میلی‌متر و ارتفاع ٤٠ میلی‌متر در جهات مختلف (عمود بر جهت فشار وموازی با آن) تهیّه شده و در مجموع بر روی ۲۷۰ نمونه (٤٥×٦)، آزمایشهای مربوط به اندازه‌گیری خواص، مشتمل بر چگالی، ضریب مقاومت الکتریکی، ضریب انبساط حرارتی، ضریب هدایت حرارتی، مدول دینامیکی یانگ، مقاومت مکانیکی در مقابل شکست و فشار انجام گرفته است. اندازه‌گیری خواصّ فیزیکی با استفاده از دستگاههای موجود در آزمایشگاه و بر اساس استانداردهای ASTM و GOST به عمل آمده است [۹].

جدول ۱ - تعداد قطعه‌های انتخاب شده برای بررسی بر مبنای مراحل چگال‌سازی

سریهای ساخته شده / مراحل چگال‌سازی	یک	دو	سه	چهار	پنج	شش	هفت	هشت	جمع قطعات
بدون چگال‌سازی (I_0)	٦	٦	٦	۲	-	-	-	-	۲۰
یکبار چگال‌سازی (I_1)	-	-	-	۲	-	٦	-	-	۸
دو بار چگال‌سازی(I_2)	-	-	-	۲	٦	-	٦	۳	۱۷
جمع قطعه‌ها	٦	٦	٦	٦	٦	٦	٦	۳	٤٥

www.SID.ir

Archive of SID

٤- یافته‌ها و نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از اندازه‌گیری تغییرات خواص نمونه‌های گرافیت ساخته شده برحسب چگالی در نمودارهای شکل ۷ نشان داده شده است. به طوری که مشاهده می‌شود، انجام فرایند چگال‌سازی بر روی قطعات گرافیت، سبب تغییر در خواص فیزیکی آن شده است. به طوری که، با افزایش تعداد مراحل چگال‌سازی، ضریب مقاومت الکتریکی اندازه‌گیری شده در نمونه‌ها کاهش یافته است. امّا، خواص فیزیکی دیگری از جمله، ضریب هدایت حرارتی، مدول دینامیکی یانگ، مقاومت در مقابل فشار و شکست روند افزایشی داشته‌اند. در ضریب انبساط حرارتی تغییرات محسوسی مشاهده نشده است. نمودار تغییرات چگالی متوسّط قطعات برحسب تعداد مراحل چگال‌سازی در شکل ۸ نشان داده شده است.

در این مورد، پس از یک مرحله چگال‌سازی، مقدار چگالی در حدود ۸/۸٪ افزایش یافته و در مرحلهٔ دوم حدود ٤/۹٪ بر آن افزوده شده است، به طوری که پس از دو مرحله چگال‌سازی بر روی قطعه‌ها، چگالی متوسّط آنها در حدود ۱۳/۷٪ افزایش یافته است. روند تغییرات خواص اندازه‌گیری شده در گرافیتهای تولید شده مؤیّد این موضوع است که استفاده از چگال‌سازی در ساخت گرافیت، سبب افزایش چگالی محصول می‌شود و این افزایش نیز به نوبه خود عامل بهبود خواص فیزیکی آن خواهد بود. بنابراین با استفاده از فرایند چگال‌سازی با قیر قطران زغال‌سنگ، می‌توان به تولید گرافیت‌های خاص با خواص مورد نیاز پرداخت.

٥- تشکر و قدردانی

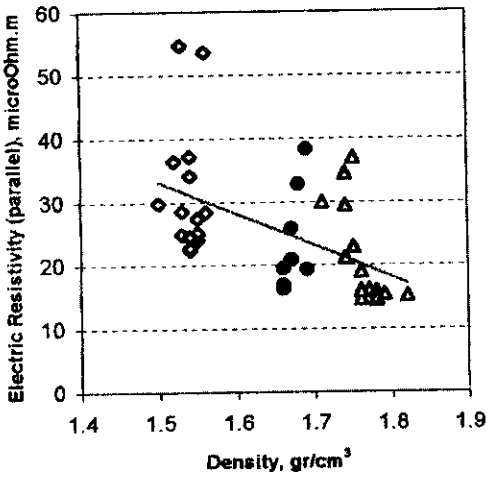
بدینوسیله از زحمات آقایان فرخ منیعی، کاظم فاطمی و سرکار خانم شکوفه احمدی که در ساخت دستگاهها و نمونه‌های گرافیت، همچنین انجام آزمایشهای بررسی خواص ما را یاری نموده‌اند، صمیمانه تشکر و قدردانی می‌شود.

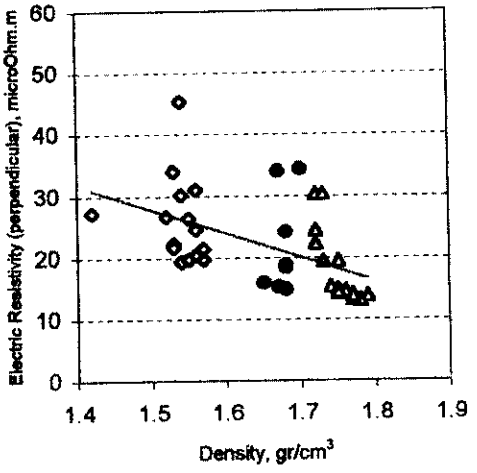
پی‌نوشت‌ها:

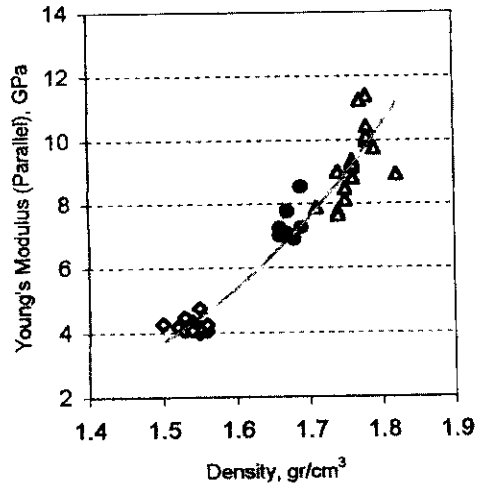
۱-anisotrope
۲-sealing materials
۳-Gas Turbine – Modular High temperature Reactor
٤-High Temperature Test Reactor
٥-Advanced Gas cooled Reactor
٦-moderator
۷-impregnation
۸-allotropy
۹-crushing and screening
۱۰-rebaking

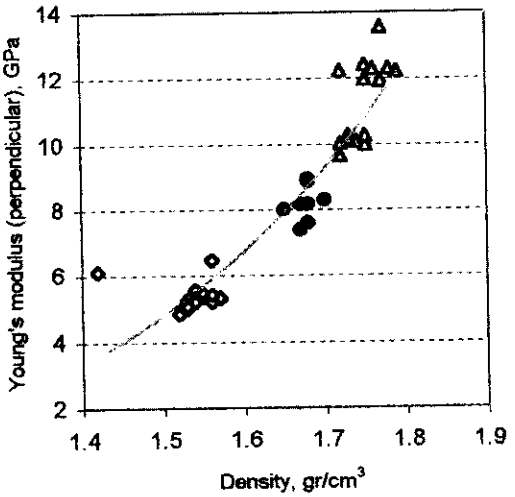
www.SID.ir

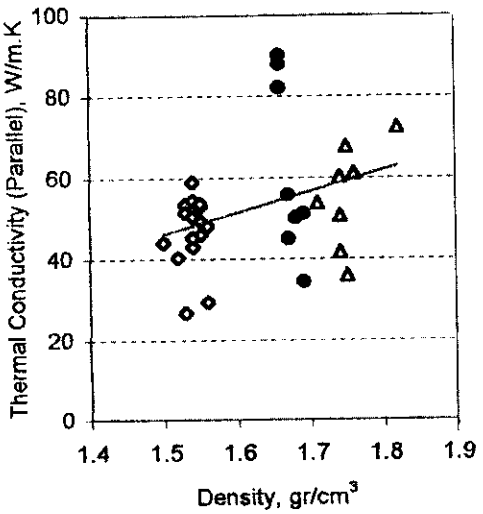
Archive of SID

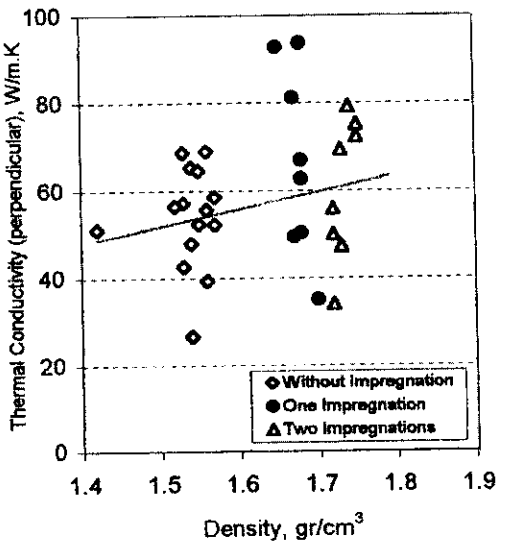








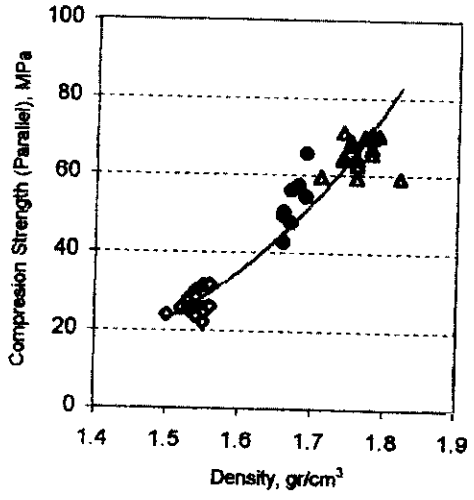


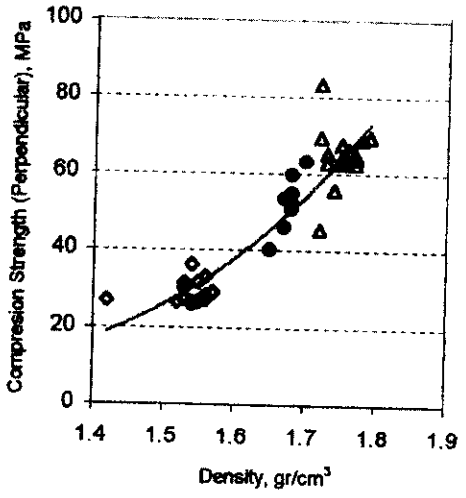


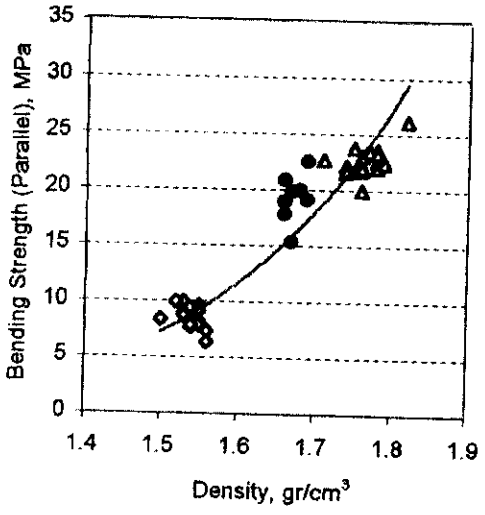
شکل ۷ - نمودار تغییرات خواص براساس چگالی نمونه‌های ساخته شده

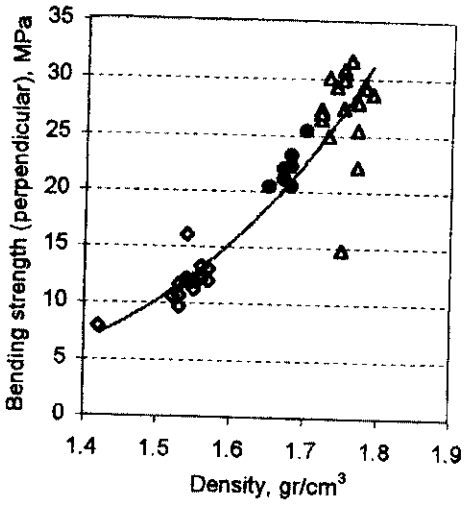
www.SID.ir

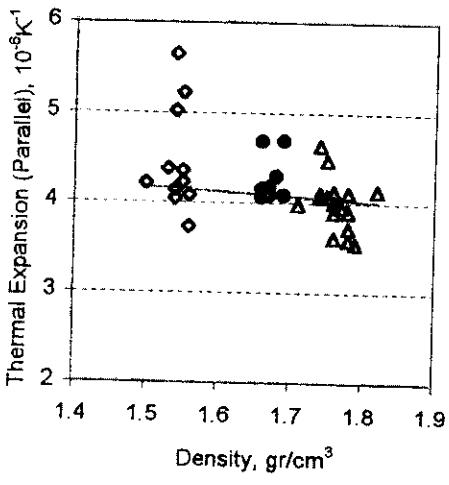
Archive of SID

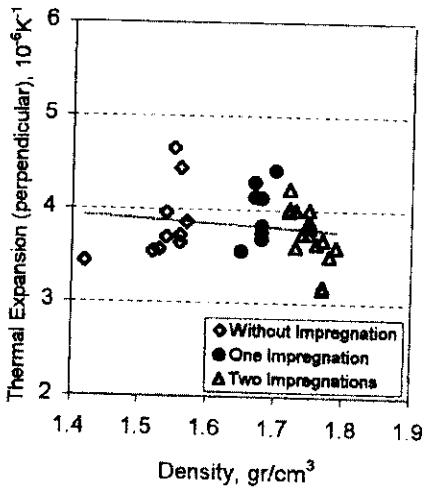








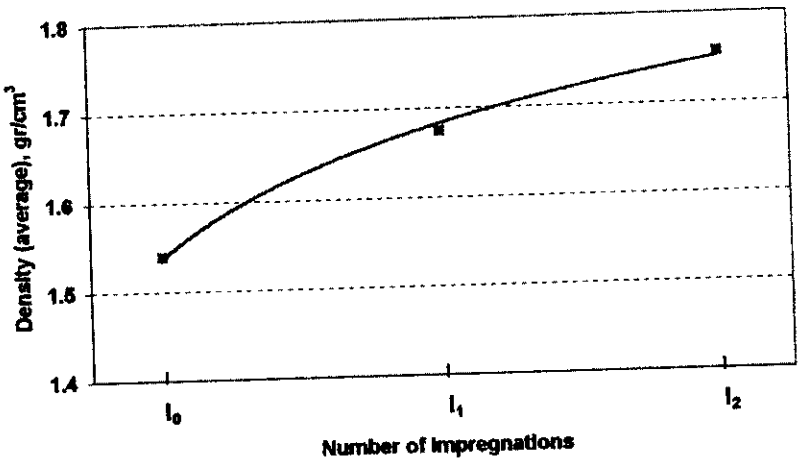




شکل ۷ - ادامه نمودار تغییرات خواص براساس چگالی نمونه‌های ساخته شده

www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۸ - نمودار تغییرات چگالی قطعات گرافیت تولید شده در پروژه کربن برحسب تعداد مراحل چگال‌سازی

References:

1. D. T. Burchell, "Carbon materials for advanced technologies," Elsevier science (1999).

۲. گزارشات سازمان صنایع دفاع، وزارت دفاع و پشتیبانی نیروهای مسلح، اصفهان (۱۳۷۹).

3. K. Othmer, "Encyclopedia of Chemical technology," John Wiley and Sons, Vol.4 (1986).

4. R. E. Nightingale, "Nuclear graphite," Academic press (1962).

۵. ف. اهری هاشمی، ک. فاطمی، "تعیین ضریب سمنتاسیون کک نفتی و قیر قطران زغال‌سنگ و تأثیر آن در بهبود خواص گرافیت،" دومین همایش بین‌المللی نفت و گاز و پتروشیمی، تهران (۱۳۷۹).

۶. ا. قریب، م. مددی، س. فتوره‌چیان، "گزارش دانش فنی تولید گرافیت هسته‌ای،" مرکز پژوهشی، سازمان انرژی اتمی ایران (۱۳۷۷).

۷. س. فتوره‌چیان، ف. اهری هاشمی، ش. احمدی، "تحلیل رابطه تجربی بین مدول دینامیکی یانگ و ضریب انبساط حرارتی در گرافیت هسته‌ای،" نشریه علمی سازمان انرژی اتمی ایران، شماره ۲۴ (۱۳۸۰).

8. W. Delle, K. Koizlik, H. Nickel, "Graphitic materials for use in nuclear reactors," part 2, Karl Thiemig AG, Munchen (1983).

۹. م. مددی، س. فتوره‌چیان، ف. اهری هاشمی، ش. احمدی، "روشهای کنترل کیفی گرافیت و مواد اولیه براساس استانداردهای ASTM و Gost،" مرکز پژوهشی، سازمان انرژی اتمی ایران (۱۳۷۶).

www.SID.ir