

INIS DOCUMENT

TRN IL 780/202

NRCN(TN)-019



הוועדה לאנרגיה אטומית, קריה לסחף גרעיני-נגב  
ISRAEL ATOMIC ENERGY COMMISSION, NUCLEAR RESEARCH CENTRE - NEGEV



#### LEGAL NOTICE

This publication is issued by the Nuclear Research Centre - Negev, Israel Atomic Energy Commission. Neither the Nuclear Research Centre - Negev, nor its contractors, nor any person acting on their behalf or on behalf of the Israel Atomic Energy Commission

make any warranty or representation, express or implied, with respect to the accuracy, completeness, or usefulness of the information contained in this publication, or that the use of any information, apparatus, method or process disclosed in this publication will not infringe upon privately owned rights, or

assume any liability with respect to the use of, or for damages resulting from the use of any information, apparatus, method or process disclosed in this publication.

Mention of commercial products, their manufacturers, or their suppliers in this publication does not imply or constitute approval or disapproval of the products by the Nuclear Research Centre - Negev or by the Israel Atomic Energy Commission.

This publication and more information about its subject matter may be obtained at the following address:

Scientific and Technical Information Department  
Nuclear Research Centre - Negev  
P. O. Box 9007,  
84 199 Beer-Sheva, ISRAEL.

#### הודעה משפטית

פרסום זה מתא לאור עליון הקורה למחקר גרעיני - נגב, הוועדה לאנרגיה אטומית של ישראל. הקורה למחקר גרעיני - נגב והמומלים ממעטת או משתת או מטעם הוועדה לאנרגיה אטומית של ישראל או בשמח.

אינם אחראים או ערבים, אחריות או ערבות כלשהי, במפורש או שלא במפורש, ליוק, לשלמות ולשימוש של המידע הכלול במפרסום זה או לכך שהשימוש בכל מידע, מכשיר, שיטה או תהליך הנוון במפרסום זה לא יפגע בזכויות פרטיות של אחרים,

ואינם מקבלים על עצמם כל התייבות בגון ה" שימוש או נזקי השימוש בכל מידע, מכשיר, שיטה או תהליך הנוון במפרסום זה.

הזיון של מוצרים מסחריים, של יצרניהם או של ספקיהם במפרסום זה אין משמע אישור המוצרים עליון הקורה למחקר גרעיני - נגב או עליון הקורה לאנרגיה אטומית של ישראל.

יוון להשיג את הפרסום ורח וכן מידע נוסף בנושא הפרסום עליון מיינה לכתובת:

מחלקת המידע  
הקורה למחקר גרעיני - נגב (קפ"ג)  
ת"י 9007,  
באר שבע 84 199

העלאת הצפיפות של גרפיט מסחרי

ח' טוביאס, ד' מאירשטיין

כסלו תשל"ח - דצמבר 1977

(English title and abstract included)

תקציר

מתוארת העלאת הצפיפות של גרפיט מסחרי מסוג ATJ על-ידי פלמור מונומר מוספג ובעקבותיה פירוליזה של החומר המתקבל. הקרנת המונומר נעשתה במקור  $^{60}\text{Co}$  ותהליך הפירוליזה - במערכת וואקום סטנדרטית. כמונומרים שימשו סטירן ואקרילוניטריל ועבורם נקבעו הדוזות לפלמור. מוצעת דרך למציאת התנאים האופטימליים.

INCREASE OF THE DENSITY OF COMMERCIAL GRAPHITE

Haim TOBIAS and Dan MEYERSTEIN

December 1977

ABSTRACT

The increase of the density of commercial graphite of the type ATJ by polymerization of an impregnated monomer, followed by pyrolysis, is described. The monomer which was either styrene or acrylonitrile, was irradiated by a  $^{60}\text{Co}$  source and pyrolyzed in a standard vacuum system. The irradiation dose for the polymerization of the monomer was determined. Suggestions for the establishment of the optimum conditions are offered.

1 מכוא

במעבדתנו נבחנו שיטה לשיפור התכונות המיכניות של גרפיט מסחרי. כמטרה ראשונה החלטנו לבנות ולהעלות את הצפיפות של גרפיט מסחרי מסוג ATJ (מתוצרת Union Carbide, ארה"ב). תכונות החומר מצויות בטבלה 1.

טבלה 1 תכונות מיכניות של גרפיט מסוג ATJ.

מקדם ההתפשטות הליניארית בתחום 0-100°C (1/°C)	החוזק ( $\text{kg/cm}^2$ )			הצפיפות ( $\text{g/cm}^3$ )	כיוון המדידה
	ללחיצה	לכפיפה	למשיכה		
$(2.0-2.4) \times 10^{-6}$	515-635	228-336	110-140	1.70-1.77	בכיוון הגרעינים
$(3.2-3.7) \times 10^{-6}$	520-680	218-286	85-115	1.70-1.77	בניצב לכיוון הגרעינים

כדי להעלות את צפיפות הגרפיט יש לטפל בגרפיט בעל צפיפות נמוכה יותר בטמפרטורות ובלחצים גבוהים, טיפול שהוא מסובך ויקר מאד; לכן חיפשנו דרך עקיפה.

השיטה אותה פיתחנו בעבודה הנוכחית מבוססת על שלושה ממצאים ידועים:

- (א) חומרים אורגניים בעלי קשרים כפולים נוטים לעבור פלמור בקלות בתנאים מסויימים, כגון הקרנה במקור  $\gamma$ , איניציאציה כימית וכו'.
- (ב) קיימים פולימרים על בסיס פחמני שבחמום איטי (בקצב נמוך מ- $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ), תחת שאיבה, הופכים בהדרגה לשלד פחמני בלבד כאשר תוך כדי החימום הם מאבדים קבוצות פונקציונליות שונות<sup>(1,2)</sup>.
- (ג) פחמים אמורפיים - ניתן לעבדם לגרפיט בתנאי חום ולחץ מתאימים.

2 השיטה הנסיונית

בשלב זה של העבודה אנו עוסקים בממצאים (א) ו-(ב) שבפרק 1.

ניתן לחלק את שלבי הטיפול בדגמי הגרפיט לחלקים הבאים:

(א) הספגת דגם הגרפיט במונומר.

(ב) הקרנה במקור  $\gamma$ .

(ג) פירוליזה.

חלקים (א) ו-(ב) מהווים בסיס לשיטה לשיפור תכונות מיכניות של עץ המשמש לרצפות-עץ<sup>(3)</sup>.

העבודה המתוארת להלן בוצעה על דגמי גרפיט גליליים (מסוג ATJ) בעלי המימדים:

קוטר הגליל: 10 mm

גובה הגליל: 20 mm

העבודה כללה טיפול במערכת וואקום סטנדרטית מזכוכית בלחץ של  $10^{-5}$ - $10^{-4}$  torr והקרנה במקור  $^{60}\text{Co}$  בעל הספק של 1 MRad/hour.

סדר הפעולות הוא כדלקמן:

(א) הכנסת חומר אורגני נוזלי ( שהוא המונומר), להא מפירכס אשר בתוכו נמצא דגם

הגרפיט לאחר שהתא נשאב ללחץ של  $10^{-5}$  torr.

(ב) שחרור התא ללחץ ארגון של כאטמוספירה.

(ג) סילוק עודף החומר האורגני ושאיבה נוספת ללחץ של  $10^{-5}$  torr המתבצעת כאשר התא

ובו הדגם המוספג מקוררים בחנקן נוזלי, וזאת כדי למנוע שאיבת המונומר המוספג.

(ד) הקרנה במקור  $^{60}\text{Co}$ .

(ה) פירוליזה.

כמו כן מתבצעות שלוש שקילות של רגם הגרפיט: הראשונה לפני הטיפול, השנייה לאחר ההקרנה

והאחרונה לאחר הפירוליזה.

כדי להבטיח יעילות מכסימלית בשלב ההקרנה השתמשנו בגז ארגון אשר סולקו ממנו עקבות החמצן; כמו כן זיקקנו את אחד המונומרים (אקרילוניטריל) כדי לסלק אינהיביטורים לפלמור המוספים לחומר בתהליך היצור.

### 3 תוצאות ודין

#### 3.1 ניסויי הקרנה

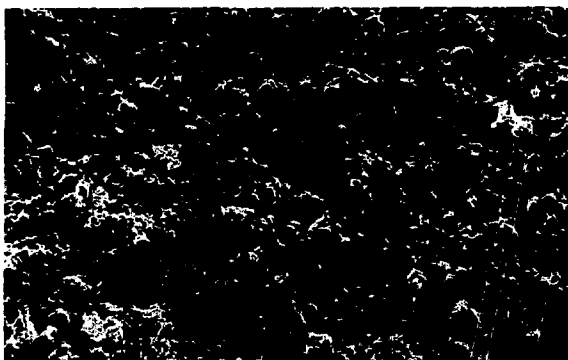
בניסויים הראשונים שימש סטירן כמונומר ובעזרתו הצלחנו להעלות את צפיפות הדגם בכ-10% לפני שלב הפירוליזה.

הקריטריון לעליית צפיפות הדגם בניסויים אלה הוא עלייה במשקל; התנאי לכך הוא שתוספת החומר הינה לכל עומק הדגם ולא על פניו בלבד, ואכן דוגמת גרפיט זו שמשקלה הועלה ב-10% שוברה ונעשה תצלום במיקרוסקופ אלקטרוני של אזור השבר. מתצלום זה המובא ליד צילום ייחוס של שבר גרפיט לא מטופל (ציור 1), נראים בברור אזורים בהירים המחולקו באופן הומוגני על-פני השבר.

האזורים הבהירים הינם אזורים שאינם מוליכים תשם, ולכן הם מורכבים מהפולימר. הוסרה מעל הפדק אפשרות אחרת, כמו: אבק וכו'. כמו כן מראים הציורים 1(ב), 1(ג) שמעט מאד חומר התרכז על פני הדוגמה ואילו רובו - בתוכה.

בניסויים אלה הובהרו הפרטים הבאים:

- (א) הדוזה הנחוצה לפלמור הסטירן הספוג בדגם הגרפיט הינה פחות מ-24 MRad.
- (ב) הדוזה הנחוצה לפלמור האקרילוניטריל הספוג בדגם הנה פחות מ-1.5 MRad. תוצאה זו נמצאת בהתאמה עם התוצאות שבסימוך 3.
- (ג) הדוזה הדרושה לפלמור מונומר בלבד (סטירן או אקרילוניטריל) גבוהה בהיבט מהדוזה הנחוצה לפלמור המונומר המוספג בדגם.



(א)



(ב)



(ג)

ציור 1  
חצולם במיקרוסקופ אלקטרוני של גרפיט מטוג ATJ.  
(א) ללא טיפול (x50).  
(ב) מטופל בפוליטירן (x50).  
(ג) מטופל בפוליטירן (x20).



מעובדות אחרונות אלה עולה המסקנה שיש כנראה העבית אנרגיה מדגם הגרפיט המוקדן למונומר, תופעה המגבירה את קצב הפלמור.

### 3.2 ניסויי פירוליזה

בניסויי הפירוליזה התבררו העובדות הבאות:

- (א) יש לחמם את הדגם חימום ראשוני תחת שאיבה במשך כמה שעות (12-6) בטמפרטורה של  $150^{\circ}\text{C}$ .
- (ב) זמן הפירוליזה הינו ארוך יחסית, 15-30 שעות.
- (ג) יש להגיע לטמפרטורה של  $800^{\circ}\text{C}$  לפחות.

נערך ניסוי פירוליזה על דוגמת פוליאקרילוניטריל (אותו קבלנו מפלמור של המונומר המזוקק). כפירוליזה איבד הפולימר כ-50% ממשקלו. לאחר מכן נערך ניסוי פירוליזה של דגם גרפיט מוספג בפוליאקרילוניטריל וגם שם איבוד המשקל הינו כ-50%. איבוד משקל של 50% הינו סביר כהנחה שהקבוצה הפונקציונלית הנקרעת בזמן הפירוליזה הינה HCN.

בניסוי זה קבלנו עלייה במשקל (ובצפיפות) של 2.5% לאחר שלב הפירוליזה.

נערכו ניסויי פירוליזה על דגמים מוספגים בפוליסטירן אולם הנצולת היתה אפסית, וזאת כנראה בגלל תנאי פירוליזה לא מתאימים.

### 4 מסקנות והצעות להמשך העבודה

- יש לשאוף לעבוד עם סטירן או עם חומר דומה לו עקב הסיכנות הבאות:
- (א) בהנחה שבזמן הפירוליזה הואבד הפוליסטירן אך ורק אטומי מימן הרי הפסד המשקל יהיה מינימלי (כזכור הפסד המשקל בפירוליזה של פוליאקרילוניטריל היה 50%).
- (ב) מאחר שפוליסטירן הינו פולימר הניתן להמסה בכל יחס כממיסים הדומים לו, אפשר יהיה אולי להספיג את הפולימר בדגם.

(ג) מאחר שבשלב מאוחר אנו מתכוונים לטפל בדגם שעבר פירוליזה כמטרה להפוך את הפחם האמורפי שבו לגרפיט, רצוי לחפש תרכובת בעלת שלד פחמני אשר תדמה בצורתה ליחידת המבנה של גרפיט.

יש לנו הסתייגות מפוליסטירן כיוון שידוע שפירוליזה שלו הינה קשה יחסית, וזאת בגלל נטייתו להתפרק בחום; לכן יתכן שנזדקק לפוליסטירן מצולב עם מונומר אחר.

יתכן וניתן יהיה להספיג כמות גדולה יותר של מונומר בשלב הראשוני במידה ויופעל לחץ העולה על 1 אטמוספירה.

יש לבדוק כעתיד האם קצב הפלמור תלוי אך ורק בדוזה או אולי הינו תלוי גם בהספק, שכן ראינו כבר שקיים מעבר אנרגיה מהדגם המוקרן למונומר.

יש למצוא את התנאים האידיאליים לפירוליזה כאשר הפרמטרים החשובים הנם:

(א) תנאי הלחץ (האם מספיק וואקום של  $10^{-2}$  torr או נחוץ וואקום גבוה יותר?).

(ב) משך זמן החימום הראשוני.

(ג) טמפרטורת החימום הראשוני.

(ד) קצב החימום.

(ה) הטמפרטורה המכסימלית שיש להגיע אליה.

רצוי לבדוק כעתיד את האפשרות של שיפור תכונות גרפיט זול יותר מגרפיט ATJ.

### הבעת תודה

תודתנו נתונה לד"ר י' רוזנטל על השיחות המועילות שניהלנו איתו.

Referencesסימוכין

1. J. P. Redmond and P. L. Walker, Jr., "Hydrogen sorption on graphite at elevated temperatures", *J. Phys. Chem.* 64, 1093-1099 (1960).
2. R. Phillips, F. J. Vastolla, and P. L. Walker, Jr., "Thermal decomposition of surface oxides formed on Graphon", *Carbon* 8, 197-203 (1970).
3. K. Singer and A. Vinther, *A Performance Test of Wood-Plastic Parquet Flooring*, Risö-M-1523, Danish Atomic Energy Commission Research Establishment Risö, August 1972.

