

# 核石墨氧化后微观结构观测与分析

卢厚地, 王洪涛\*, 金烈, 吴莘馨, 周羽

(清华大学核能与新能源技术研究院, 先进核能技术协同创新中心,  
先进反应堆工程与安全教育部重点实验室, 北京 100084)

**摘要:**针对高温气冷堆中石墨材料在可能出现的事故中的氧化问题,开展了不同氧化程度下 IG-11 石墨的表面二维电镜扫描观测和三维 CT 扫描观测实验,分析了石墨氧化后的表面形态特征和内部微结构分布特点。通过试样氧化前后表面灰度概率分布图可知,石墨氧化后由于内部大孔隙的出现,灰度概率分布图由单峰变为双峰。通过分析灰度平均值以及试样分层密度随深度的变化可知,氧化主要发生在距离石墨试样表面 1 mm 的区域内;当氧化失重率较小时,在浅层区域损失的质量所占比重相对更大,而氧化程度较高后反应形成的开孔孔隙网络才逐步深入材料内部。

**关键词:**石墨;氧化;CT 扫描;微结构

中图分类号:TL341

文献标志码:A

文章编号:1000-6931(2017)12-2312-06

doi:10.7538/yzk.2017.51.12.2312

## Observation and Analysis on Micro-structure of Oxidized Nuclear Graphite

LU Hou-di, WANG Hong-tao\*, JIN Lie, WU Xin-xin, ZHOU Yu

(*Institute of Nuclear and New Energy Technology, Collaborative Innovation Center  
of Advanced Nuclear Energy Technology, Key Laboratory of Advanced Reactor Engineering and  
Safety of Ministry of Education, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

**Abstract:** In the possible accidents, the nuclear graphite used in high-temperature gas-cooled reactor may be oxidized. 2-D scanning electron microscope observation and 3-D CT scanning analysis on the oxidized graphite were conducted to study the surface and inner micro-structure of the graphite. After the oxidation, there appear big voids inside the graphite, which makes the probability distribution of grayscale change from single-peak to double-peak. By analyzing the mean grayscale and the mean density of layered graphite versus the depth of the graphite, it is found that the oxidized zone of the graphite is mainly within 1 mm under the surface. When the total mass loss is small, the superficial zone suffers more oxidizing mass loss, and the crack network caused by oxidation grows into the graphite when oxidizing process continues.

收稿日期:2017-08-16;修回日期:2017-09-08

基金项目:国家自然科学基金资助项目(11002080);清华大学自主科研计划资助项目(20131089332)

作者简介:卢厚地(1989—),男,河南南阳人,博士研究生,核能科学与工程专业

\* 通信作者:王洪涛, E-mail: wanghongtao@mail. tsinghua. edu. cn

**Key words:** graphite; oxidation; CT scanning; micro-structure

在高温气冷堆中,核石墨凭借耐高温及中子慢化的特性被广泛用作燃料块和堆内结构件<sup>[1]</sup>。作为一种结构材料,核石墨的力学性能和结构完整性对高温气冷堆的安全运行有重要意义。堆内的氧化性气体和可能发生的事故会导致石墨氧化,进而影响其微观结构和力学性能。核石墨是一种含有孔洞等结构缺陷的多孔材料,在氧化过程中石墨表面和内部的孔洞会出现不同程度的增大。

实验观测是研究和表征核石墨特性的重要方法。石墨微观结构的观测和表征方法主要包括光学显微成像、X射线衍射成像、电子显微镜成像等。X射线衍射成像主要利用试样内部的非均匀性及密度差异导致的对射线吸收程度的不同,在扫描过程中接收器上的光强度随旋转角变化,进而根据光强衰减程度得出相应入射角度下的灰度值<sup>[2-3]</sup>。Hodgkins等<sup>[4]</sup>开展了X射线成像技术在核石墨裂纹扩展方面的研究,观测到了扩展过程中宏观主裂纹形状的变化。Weber等<sup>[5]</sup>利用X射线微成像的方法测量研究了石墨试样的密度和孔隙率,得到了具体定量的非均匀数值。Babout等<sup>[6]</sup>通过X射线成像和后续处理,得到了热氧化下核石墨试样三维局部密度分布和不同材料成分的区分。Berre等<sup>[7]</sup>在X射线成像基础上,利用图像中的局部灰度不同来区分多相,建立了三维微观结构模型。

本文分别利用扫描电镜和X射线断层扫描工业CT作为二维和三维观测手段,研究IG-11石墨氧化后微观结构的变化,探究石墨不同组分在氧化过程中的形态变化及孔隙成长方式与距离石墨表面深度的关系。

## 1 石墨的氧化处理

IG-11石墨是一种静压成型的核石墨,焦源为石油焦,焦颗粒平均直径为20 μm,是HTR-10实验堆的主要堆内构件。将IG-11石墨加工成边长为10 mm的立方体,在氧气和氦气的混合气体氛围下进行加热氧化。氧化过程中将石墨置于长1 200 mm、内径32 mm的石英管内,用抗氧化金属丝网作为支撑以确保石

墨各表面与气流均匀接触。加热过程中石墨置于石英管中部受热均匀处,并用温度反馈装置控制氧化温度稳定,氧化装置如图1所示。在氧化过程中,控制温度为620~625 ℃,氧气流量为100 mL/min,氦气流量为300 mL/min。氧化实验中,预先将扩散炉加热到需要的温度,并用手持式热电偶确认温度的准确性。试样在氦气氛围中放入石英管,并保持20 min的氦气持续通入,待试样温度升至与管内温度一致后再通入氧气和氦气的混合气体。当达到预定的氧化时间后,再次仅通入氦气并停止加热,待试样冷却后取出。定义试样氧化后质量减少的百分数为失重率,通过控制氧化时间,得到不同失重率的试样。

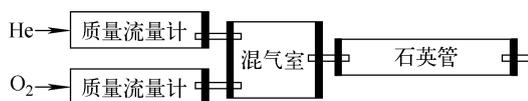


图1 石墨氧化装置

Fig. 1 Oxidation device of graphite

## 2 氧化试样观测与分析

### 2.1 IG-11 试样的表面观测

采用扫描电镜观测氧化后IG-11石墨立方体试样的表面形态,试样如图2所示。

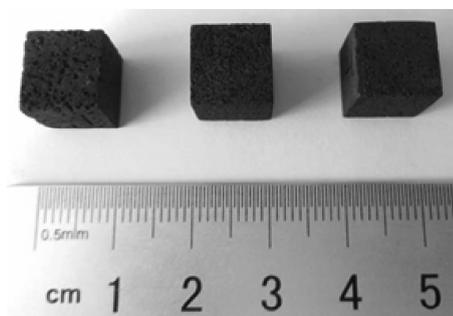


图2 氧化后石墨试样

Fig. 2 Oxidized graphite

图3为氧化后石墨试样的表面显微成像。4个试样的失重率分别为0%、4.8%、11.0%和12.2%,图像的放大率为30倍。经对比4张图像可知,氧化会造成材料表面出现大量凹型开

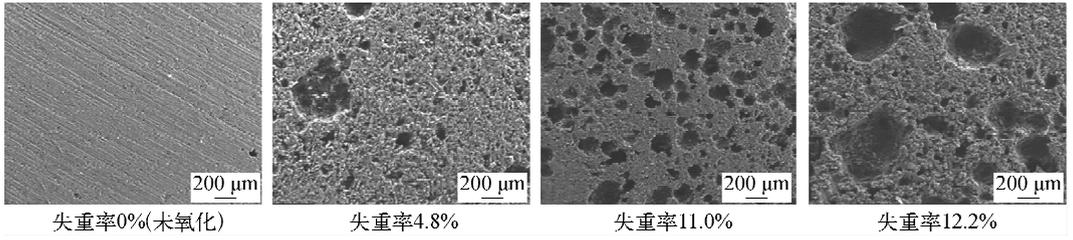


图3 石墨试样氧化后表面显微成像

Fig.3 Microimage of oxidized graphite's surface

放孔洞,孔洞的尺寸较大、深度较浅,表面孔洞的大小和密度随着石墨氧化失重率的增加而增大。未氧化 IG-11 石墨的骨料颗粒尺寸为 20~50  $\mu\text{m}$ ,石墨材料致密,基本不存在大的球状饱满孔洞。氧化后的 IG-11 石墨表面除了有目视可见的大孔洞外,原本致密的微观结构也发生改变。氧化过程中,石墨材料内的黏结剂相对于多晶颗粒更容易被氧化,因此氧化后的材料表面有晶体颗粒裸露。

## 2.2 IG-11 试样的 X 射线三维成像

### 1) 工业 CT 扫描原理及设备

X 射线成像技术,也称计算机断层成像技术,目前已广泛用于医学诊断、无损检测和雷达等场景。工业 CT 是计算机断层成像技术在工业场景中的应用,相对于医学 CT 有更高的分辨率,适合石墨等具有复杂细微观结构分布的材料三维无损检测和探伤研究。普通的 X 射线断层成像技术的示意图如图 4 所示,X 射线作为辐射源从发射枪中射出穿透试样后到达探测器屏幕。

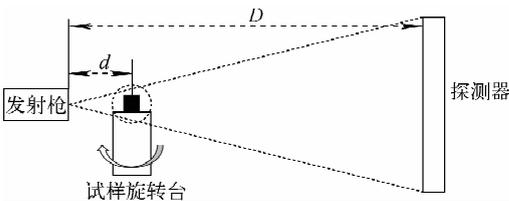


图4 三维 CT 扫描原理图

Fig.4 Schematic of 3-D CT scanning

本文采用中国矿业大学的工业 CT 检测系统,CT 机型号为 ACTIS300-320/225,采用 225 kV 微焦点射线源,DR/CT 成像空间分辨率为 5 Lp/mm,重构后图像像素为 1 024  $\times$  1 024。在多次扫描实验中保持设备参数一致,

发射枪电压为 65 kV,电流为 250  $\mu\text{A}$ ,试样旋转台在单个实验周期中旋转 360°,每 0.5°扫描 1 次。

在 X 射线穿透被照射物体后,其到达探测器的强度  $I$  与射线经过物体的衰减系数  $\mu$  和距离  $l$  呈指数关系<sup>[8]</sup>:

$$I = I_0 \exp\left(-\int_{\text{path}} \mu(l) dl\right) \quad (1)$$

认为式(1)中指数项为射线路径中穿过物体的衰减系数和距离的线积分,因此实验中可得到所有路径下的射线投影  $p = \int_{\text{path}} \mu(l) dl$ 。

扫描结束后通过反投影重建算法计算空间每一层中每一点对 X 射线的衰减系数  $\mu(x, y)$ ,而物体中某点对 X 射线的衰减系数  $\mu(x, y)$  一般与其密度呈正线性相关。

反投影重建算法基本原理<sup>[9]</sup>如下:以  $f_a(x, y, z)$  为某一点  $a$  的密度,经过此点的第  $i$  次射线的投影为:

$$p_{i,a} = \int_{\text{path},i} f_a(x, y, z) dl \quad (2)$$

透光度为:

$$\frac{\Delta T}{T} = \gamma \ln \frac{I_0}{I} \quad (3)$$

其中,  $\gamma$  为常数。将所有投影引起的透光度变化叠加后即为  $a$  点的像:

$$\sum_i \left(\frac{\Delta T}{T}\right)_{i,a} = \gamma \sum_i p_{i,a} \quad (4)$$

其中,  $\sum_i p_{i,a}$  为此空间点密度的衡量。

### 2) 扫描成像的二维切片

将前述氧化实验中 1 个石墨立方体持续氧化,在失重率分别为 5.4%、13.8%和 37.5%时对试样进行工业 CT 成像扫描,研究同一试样在不同氧化程度下内部微观结构的变化。取 3 次成像时试样表面、深度 2 mm、深度 5 mm 处

的截面,如图 5 所示。

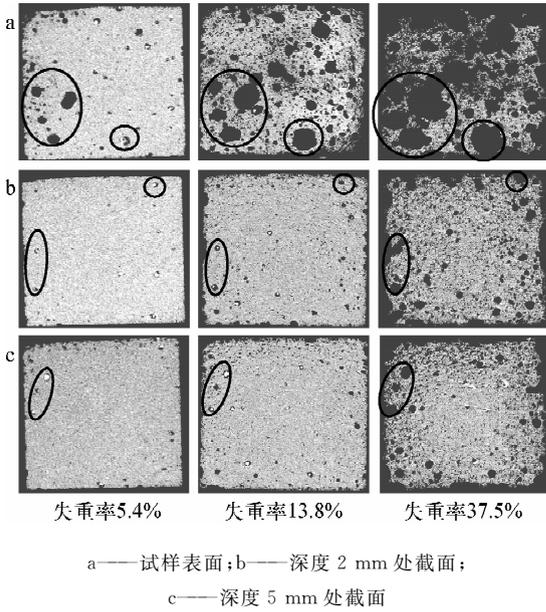


图 5 不同深度处扫描切片

Fig. 5 Scanning image at different depths

图中圆框部分即为相同位置孔洞变化过程。由图 5 可知,试样氧化程度由表层至中心区域递减,在低失重率下氧化主要发生在表层附近,随着失重率的提高,试样内部才开始出现明显的氧化孔洞。在中低氧化程度下,孔隙主要产生在高密度颗粒周边,造成这一现象的原因主要是颗粒在石墨制造过程的石墨化阶段因收缩行为产生了裂纹或孔隙。在高氧化条件下,颗粒会由于周边区域的氧化而脱落。

### 3) 扫描成像的灰度标定及分析

由反投影算法原理可知,经算法重构后被扫描物质的灰度与该点的密度呈正相关。本研究在二维灰度切片实验结果的基础上,对孔隙和高密度颗粒结构的分布随试样氧化程度的变化进行定量分析。

在像素为  $1\ 024 \times 1\ 024$  的重构图中,每个像素点为 16 位灰度,即灰度为  $0 \sim 65\ 536$ 。图 6 示出了未氧化试样和 37.5% 失重率的高氧化程度试样中的表面灰度分布。从图 6 可见,氧化前后试样内灰度分布有明显区别,氧化前试样灰度主要分布在  $1\ 100 \sim 1\ 600$  间,平均值约为 1 300;氧化后试样内灰度则有两

个峰,即低灰度区域部分为氧化而产生的大孔隙,右侧峰为氧化后剩余基体部分,且剩余的基体部分相对氧化前存在左移,即基体整体密度下降。

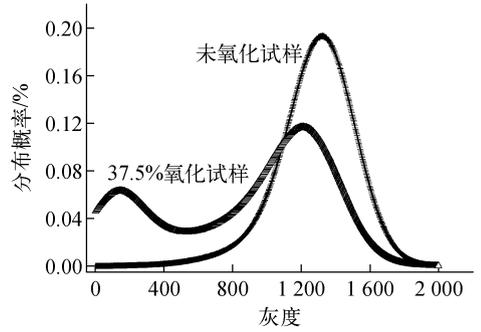


图 6 试样氧化前后表面灰度分布  
Fig. 6 Grayscale distribution of graphite's surface before and after oxidation

由于灰度和密度呈正相关性,将 CT 扫描实验中不同试样内部所有像素点的灰度平均值与试样密度做标定,得到多个石墨试样的标定结果,如图 7 所示。近似各氧化后试样体积为立方体体积,由失重率得此试样密度,并将试样密度与平均灰度关联,标定结果显示在部分区域内线性较好,即可近似认为实验所得每点空间位置的灰度即为该点密度的表征。

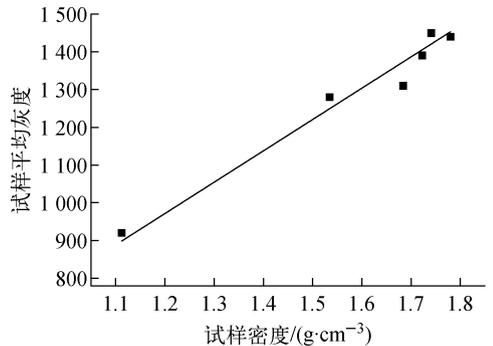


图 7 平均灰度与试样密度的关系  
Fig. 7 Relationship between mean grayscale and density of graphite

分别取 13.8% 和 37.5% 两个失重率下重构切片厚度方向上靠近试样中心部分的若干张,将其中截面上水平方向  $x$  轴的灰度平均

化后绘制于图 8, 作为立方体试样中部区域灰度随  $x$  轴方向的变化过程。CT 重构中没有石墨试样的空白区域会由于反投影重建算法<sup>[8,10]</sup>的原因出现“伪迹”, 因此试样外区域的灰度平均值略大于 0。如图 8 所示, 两侧灰度快速变化区域即为试样边界, 高氧化程度下变化速率小于中氧化程度试样; 而中间部分的平均值则大致相同, 说明试样边界浅层的质量损失最明显, 中心部分的密度则基本没有变化。

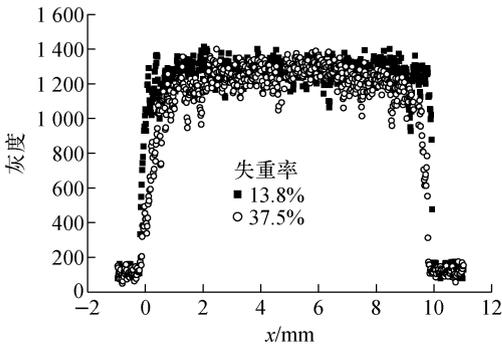


图 8 灰度平均值随试样深度的变化  
Fig. 8 Mean grayscale versus depth of graphite

将立方体试样从外到内沿表面内法线方向向内分割, 得到互相包裹的立方体薄壳, 用薄壳内石墨的密度平均值表征试样相应深度处的密度, 统计距离表面不同深度区域的平均密度的变化。同一试样在 3 种氧化失重率下的密度随表面深度的变化如图 9 所示。

从图 9 可见, 625 °C 下 IG-11 石墨氧化在

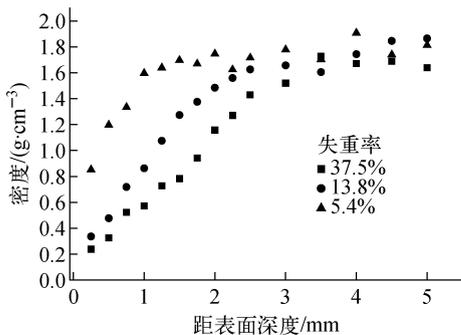


图 9 分层密度均值随深度的变化  
Fig. 9 Mean density of layered graphite versus depth

距离表面 1 mm 深度的浅层区域最明显, 由立方体薄壳体积和对应区域的密度减小值算得 3 种失重率下随失重率由小到大此浅层区域失重占比约为总失重的 75%、64% 和 51%。当氧化程度较小时, 在浅层氧化腐蚀掉的质量所占比重相对更大, 而氧化程度较高后, 气体能逐渐进入试样内部, 由氧化反应而形成的开孔孔隙网络逐步深入石墨内部。

### 3 结论

本文对 IG-11 石墨立方体试样进行了特定条件下的氧化, 通过改变试样的氧化时间, 获得了不同氧化程度的试样, 并对试样进行了二维扫描电镜观测和三维工业 CT 扫描观测。利用工业 CT 扫描所得试样灰度与石墨局部密度的相关性, 获得了不同氧化程度下石墨试样不同深度处的密度表征。

IG-11 试样在 15% 氧化失重率以下, 外部尺寸能基本不变且结构保持完整, 但试样表面会存在大量随机大而浅的凹陷宏观开放孔洞, 孔洞密度和大小基本随氧化程度的加深而增加。625 °C 下 IG-11 石墨氧化反应在距离表面 1 mm 深度的浅层区域最明显, 而中心部分氧化程度相对较低。石墨氧化反应损失主要包括两种方式: 一种为纯外表面氧化形成表面孔洞并造成整体试样尺寸减小; 另一种为氧化性气体通过孔隙和裂纹等开放结构渗入到石墨内部逐渐反应, 形成互相连通的开孔网络。通过三维观测和定量分析可知, 当氧化失重率较小时, 在浅层区域损失的质量所占比重相对更大, 而氧化程度较高后反应形成的开孔孔隙网络才逐步深入材料内部。

### 参考文献:

- [1] WU Z X, LIN D C, ZHONG D X. The design features of the HTR-10[J]. Nuclear Engineering and Design, 2002, 218(1-3): 25-32.
- [2] 张扬, 彭晓峰. 多孔材料内部结构的微 CT 扫描仪分析[J]. 工程热物理学报, 2005, 26(5): 850-852.  
ZHANG Yang, PENG Xiaofeng. Micro-CT scanning analysis for inner structure of porous media[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2005, 26(5): 850-852(in Chinese).

- [3] 范留明,毛黎明,张志禹,等. 岩土 CT 图像边界伪影的机制分析及试样尺度估计[J]. 岩石力学与工程学报,2006,25(6):1 198-1 203.  
FAN Liuming, MAO Liming, ZHANG Zhiyu, et al. Analysis of geotechnical CT boundary artifact and evaluation of sample scale[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2006, 25(6): 1 198-1 203(in Chinese).
- [4] HODGKINS A, MARROW T J, MUMMERY P, et al. X-ray tomography observation of crack propagation in nuclear graphite[J]. Materials Science and Technology, 2006, 22(9): 1 045-1 051.
- [5] WEBER E, FERNANDEZ M, WAPNER P, et al. Comparison of X-ray micro-tomography measurements of densities and porosity principally to values measured by mercury porosimetry for carbon-carbon composites[J]. Carbon, 2010, 48(8): 2 151-2 158.
- [6] BABOUC L, MARROW T J, MUMMERY P M, et al. Mapping the evolution of density in 3D of thermally oxidised graphite for nuclear applications[J]. Scripta Materialia, 2006, 54(5): 829-834.
- [7] BERRE C, FOK S L, MARSDEN B J, et al. Microstructural modelling of nuclear graphite using multi-phase models[J]. Journal of Nuclear Materials, 2008, 380(1-3): 46-58.
- [8] 杨民,路宏年,路远. CT 重构中射线硬化的校正研究[J]. 光学技术,2003,29(2):177-178.  
YANG Min, LU Hongnian, LU Yuan. Method of beam hardening correction for CT reconstruction[J]. Optical Technology, 2003, 29(2): 177-178(in Chinese).
- [9] 范慧赞. CT 图像滤波反投影重建算法的研究[D]. 西安:西北工业大学,2007.
- [10] 戚永乐,彭刚,柏巍,等. 基于 CT 技术的混凝土三维有限元模型构建[J]. 混凝土,2008(5):26-29.  
QI Yongle, PENG Gang, BAI Wei, et al. Finite element 3D modeling of concrete based on computerized tomography[J]. Concrete, 2008(5): 26-29(in Chinese).