

应用同步辐射微聚焦 XRD 研究杂质含量对核石墨氧化行为的影响

李荣程^{1,2} 姚向雷³ 全孝洋^{1,2} 黄 庆¹ 周兴泰¹

1(中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

2(中国科学院大学 北京 100049)

3(山东建筑大学 济南 250101)

摘要 随着石墨在第四代反应堆的广泛应用,石墨的氧化行为成为一个重要的科学问题。本研究利用同步辐射微聚焦 X 射线衍射(Micro-focused X-ray Diffraction, Micro-XRD)分析了石墨的氧化梯度特性,对比分析了杂质含量不同的 IG-110、IG-11、NG-CT-10 和 NG-CT-1 的 4 种石墨的氧化层微观结构。结果表明,杂质显著提高了石墨的氧化速率,并改变了石墨的微观结构。当在 700 °C 下氧化达到约 20% 的失重率时,IG-110 和 IG-11 石墨的氧化层深度分别约为 3.2 mm 和 1.9 mm。在氧化层内,晶粒尺寸小的区域因为具有丰富的活性位点而被优先氧化,一些晶粒尺寸较大的骨料颗粒氧化缓慢,得以保留。进一步扫描电镜(Scanning Electron Microscope, SEM)观察发现,IG-11 石墨在超过氧化层深度的位置也产生了尺寸很大的氧化孔洞,并在这些区域发现了 V、Ti、Fe、Ca 等元素的富集,从而表明杂质的富集促进了周围石墨结构的氧化。

关键词 石墨, 杂质, 氧化, 微结构, 微聚焦 X 射线衍射

中图分类号 TL99

DOI: 10.3724/j.0253-3219.2025.hjs.48.240453

CSTR: 32193.14.hjs.CN31-1342/TL.2025.48.240453

Apply synchrotron micro-XRD analysis to investigating the impact of impurity content on nuclear graphite oxidation behavior

LI Rongcheng^{1,2} YAO Xianglei³ QUAN Xiaoyang^{1,2} HUANG Qing¹ ZHOU Xingtai¹

1(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

2(University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

3(Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China)

Abstract [Background] Graphite serves as the neutron moderator and neutron reflector in molten salt reactors and gas cooled reactors. Under high-temperature conditions, graphite undergoes oxidation, which includes chronic oxidation during normal operation and severe oxidation in the event of an air-ingress accident. Comprehending graphite's oxidation behaviors and the crucial factors that affect these behaviors is of great significance. [Purpose] This study aims to investigate the impact of impurities on the oxidation behaviors of graphite and the microstructures within the graphite oxidation layer by making use of synchrotron micro-XRD analysis. [Methods] First of all, four

国家自然科学基金(No.12275348, No.52071331)资助

第一作者: 李荣程, 男, 1995 年出生, 2020 年毕业于南京航空航天大学, 现为博士研究生, 研究方向为核石墨性能评估

通信作者: 黄庆, E-mail: huangqing2012@sinap.ac.cn; 周兴泰, E-mail: zhouxingtai@sinap.ac.cn

收稿日期: 2024-11-28, 修回日期: 2025-05-07

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.12275348, No.52071331)

First author: LI Rongcheng, male, born in 1995, graduated from Nanjing University of Aeronautics and Astronautics in 2020, doctoral student, focusing on assessment of graphite performance

Corresponding author: HUANG Qing, E-mail: huangqing2012@sinap.ac.cn; ZHOU Xingtai, E-mail: zhouxingtai@sinap.ac.cn

Received date: 2024-11-28, revised date: 2025-05-07

grades of graphite (IG-110, IG-11, NG-CT-10, NG-CT-1) with varying contents of chemical impurities were employed as research objects, and inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS) was applied to quantitative analysis of impurities in graphite matrix. Then, the oxidation experiment was carried out in a tube furnace at a temperature of 700 °C and an air flow rate of 6 L·min⁻¹. Cylindrical samples, having a diameter of 25.4 mm and a length of 25.4 mm, were oxidized until the weight losses reached approximately 20%. Subsequently, slice specimens were extracted from the oxidized samples for subsequent analysis. The weights and sizes of all graphite samples were measured before and after oxidation. Finally, micro-focused X-ray diffraction (micro-XRD) was utilized to characterize the lattice structures within the oxidation layer at the Shanghai Synchrotron Radiation Facility (SSRF) BL17UM beamline station. Thereafter, the samples were observed under a scanning electron microscopy (SEM), and the distribution of impurities was analyzed with the energy dispersive spectrometer (EDS).

[Results] Analysis results show that the sizes of purified graphite samples (IG-110 and NG-CT-10) exhibit minimal alteration, in contrast to the un-purified graphite samples (IG-11 and NG-CT-1), whose sizes diminish noticeably when weight loss reaches approximately 20%. The surfaces of the un-purified graphite samples are characterized by the presence of small pits. Micro-XRD spectra indicate a reduction in both the (002) peak intensity and peak width within the oxidation layer. A diminished diffraction peak intensity is indicative of weight loss. The defective structures with abundant active sites are oxidized preferentially while the graphite structures with large crystal sizes survive, leading to a decrease of the (002) peak width. Through the analysis of the profiles of the (002) peak intensity and peak width, the oxidation layer thicknesses are determined to be 1.9 mm and 3.2 mm for IG-11 and IG-110 graphite, respectively, and approximately 3.7 mm for NG-CT-10 and NG-CT-1 graphite. Significant morphological differences are observed between IG-11 and IG-110. In the oxidized IG-11, a number of oxidation pits (with sizes of around 100 μm) are detected, and they are distributed within a layer possessing a thickness of 3 mm. This thickness exceed the layer thickness measured by micro-XRD (1.9 mm). The chemical element analysis proves that there is enrichment of chemical impurities (V, Ti, Fe and Ca) in the oxidation pits, demonstrating that chemical impurities could significantly accelerate the oxidation reaction of the surrounding graphite structures. **[Conclusions]** Results of this study demonstrate that defective structures, owing to their plentiful active sites, are oxidized preferentially, leading to very complicated oxidation paths in graphite. This is a common phenomenon for both purified and un-purified graphite. The enrichment of chemical impurities serves to catalyze the oxidation of the adjacent graphite structures, subsequently leading to the formation of oxidation pits within the graphite matrix.

Key words Graphite, Impurity, Oxidation, Microstructure, micro-XRD

自从成功用于第一个核反应堆(Chicago Pile I)以来,石墨在核能领域已有80余年的应用历史。目前,核石墨依然是第四代核反应堆——熔盐堆和高温气冷堆的中子慢化体和中子反射体材料^[1]。核石墨占据堆芯的大部分体积,形成冷却剂和控制棒的通道,其性能和结构的完整性直接影响反应堆的运行安全以及服役寿命,已有研究通过碳纤维布缠绕增强控制棒套管石墨的性能,为核石墨在熔盐堆中的可靠应用提供支持^[2-3]。随着四代堆概念的兴起,核石墨的研究再次受到重视。在服役过程中,核石墨面临着高温氧化的挑战。核石墨的氧化存在如下两种情况:正常运行工况下冷却剂中杂质对石墨的缓慢氧化,以及事故工况下石墨结构的剧烈氧化^[4-5]。高温氧化将改变石墨材料的微观结构、密度、尺寸、机械和热学性能,进而影响石墨构件的服役安全^[6-9]。掌握核石墨的氧化行为是石墨构件安

全分析的基础,研究石墨的氧化机制对于可靠预测石墨的服役寿命是必要的。

核石墨的氧化行为研究主要考虑如下两个过程:氧化气体在石墨中的扩散、碳的氧化反应。基于扩散速率和氧化速率的大小,可以将石墨氧化行为分成三个区:化学反应控制区、净扩散区和边界层控制区^[10-12]。当温度较低时(约500 °C或更低),石墨的氧化速率远低于氧的扩散速率,样品内各处的氧气浓度一致,为化学反应控制区;当温度很高时(大于900 °C),氧化速率远高于扩散速率,氧气在样品表面就消耗殆尽,为边界层控制区;在这两种情况之间,氧气在石墨内有一定的扩散梯度,为净扩散区。目前已有许多研究报道了多款核石墨的高温氧化行为^[13-18]。研究表明,石墨的氧化行为,除了上述温度依赖性之外,与石墨的微观结构密切相关^[13-15],此外还会受到样品尺寸和气流速率的影响^[17-18]。

基于熔盐堆和高温气冷堆的服役温度,石墨氧化行为主要在净扩散区,即在石墨中形成一个氧化层。氧化层内核石墨的孔隙结构呈现梯度分布。准确表征核石墨的氧化梯度对于预测其宏观性能的变化至关重要。早期有研究采用逐层切削的方法,获取了高温氧化石墨的密度随深度的分布^[19]。后来有研究结合机械抛光和显微观察的手段,通过统计孔隙的分布获取了石墨的氧化梯度^[20]。然而,由于氧化后的石墨材料非常脆弱,机械抛光造成的损伤对氧化孔隙的表征造成很大的障碍^[6]。由于X射线对石墨的穿透能力强,基于同步辐射的技术逐渐被用于石墨微观结构的探测^[21-24]。作者近年来在上海光源利用微聚焦X射线衍射(micro-XRD)技术对高温氧化石墨进行了表征,通过提取石墨衍射峰的信息,成功测量了石墨氧化层的深度以及氧化层中晶格结构的分布^[25]。进一步采用离子溅射代替机械抛光,观察到了高温氧化在石墨中形成的复杂路径^[26]。这些方法为研究石墨的氧化行为提供了有力的工具。

杂质含量对于石墨的氧化速率具有重要的影响^[13,27]。但是,目前少见关于杂质含量对氧化石墨微观结构影响的报道。本文采用micro-XRD对纯化石墨和未纯化石墨的氧化行为进行了对比研究。然后利用离子溅射法制备样品,直观表征了由于氧化而引起的微观结构的变化。

1 实验部分

1.1 实验材料

本研究使用了日本东洋炭素公司(Toyo Tanso)生产的IG-110和IG-11牌号石墨,以及中国成都炭素有限责任公司生产的NG-CT-10和NG-CT-1牌号石墨。IG-110和IG-11两款石墨的骨料是平均粒径为20 μm 的石油焦,IG-11的灰分为614.20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,纯化后的IG-110核级石墨灰分为22.50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,采用电感耦合等离子体质谱仪(Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer, ICP-MS)定量分析基体杂质,IG-11和IG-110石墨关键杂质如表1所示^[24-25]。NG-CT-10是NG-CT-1石墨进一步纯化后的产品,其骨料平均粒径为25 μm ^[28]。4种石墨都是通过等静压成形工艺制造。使用不含润滑剂的洁净金刚石刀具将4款石墨加工成直径为25.4 mm、高度为25.4 mm的圆柱体。在进行氧化实验前使用丙酮(纯度大于99.5%)对样品进行了10 min超声清洗两遍,以去除石墨表面可能存在的污染物。最后将样品置于200 $^{\circ}\text{C}$ 的烘干炉干燥2 h,待其冷却至室温称重、测量尺寸记录。

表1 ICP-MS测试得到IG-11和IG-110石墨的杂质元素组成数据

Table 1 Elemental composition data of IG-11 and IG-110 graphite from ICP-MS test

元素 Element	IG-11 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	IG-110 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
Ash	614.20	22.50
V	212.90	0.30
Ti	—	—
Fe	5.80	1.80
Ca	37.50	6.30
Ni	4.30	0.07
Zr	5.00	0.16

1.2 氧化实验

本实验采用双温区管式热处理炉进行氧化实验,实验设置如图1(a)所示。样品放置在用石英加工的支撑架上(保证样品处于石英管中央位置),然后放置于管式炉右温区中央部位。在实验过程中,左右温区设置同样的工作温度。气流从左边通入,经过左侧温区时得到预热。氧化过程中控制温度在700~705 $^{\circ}\text{C}$ 之间。热电偶从管式炉右侧放入,测温端贴近样品对温度全程监测。氧化实验中空气的流量为6 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 。升温 and 降温过程中做保护气体的氮气的流量为6 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 。实验开始,先通入氮气,待热处理炉温度达到预设温度并保持30 min之后,关闭氮气阀门,并打开空气阀门,开始氧化实验。当达到预设氧化时间后,关闭空气通入氮气并停止加热,待石墨样品冷却至室温取出。对样品进行3次称重并计算失重率,通过控制氧化时间,得到不同失重率的样品。样品尺寸测量采用分辨率为0.01 mm,误差 ± 0.02 mm的带表卡尺。测量前对卡尺进行零位校准,每个样品重复测量3次,最终取算术平均值作为其尺寸。使用金刚石线切割机沿着圆柱形石墨样品的中轴线切取2 mm厚的薄片,然后切割出一个尺寸为2 mm $\times$ 2 mm $\times$ 8 mm的样品做micro-XRD测试和扫描电镜表征。

1.3 micro-XRD实验装置及参数

micro-XRD实验在上海光源BL17UM-高性能膜蛋白晶体学光束线站进行。实验设计如图1(b)所示,实验采用的是能量为19.97 keV(波长0.063 858 8 nm)的X射线,光斑直径约10 μm 。样品使用康普顿薄膜固定在样品台上,样品台沿着竖直方向移动以实现X光斑对样品的线扫描。样品台移动步长为20 μm ,每步曝光时间2 s。考虑到石墨微观结构比较复杂,对每一个样品进行了三次线扫描,相邻两条线的间隔为0.5 mm。实验同步测量了空气和康普顿薄膜的衍射信号,用于后期处理数据时

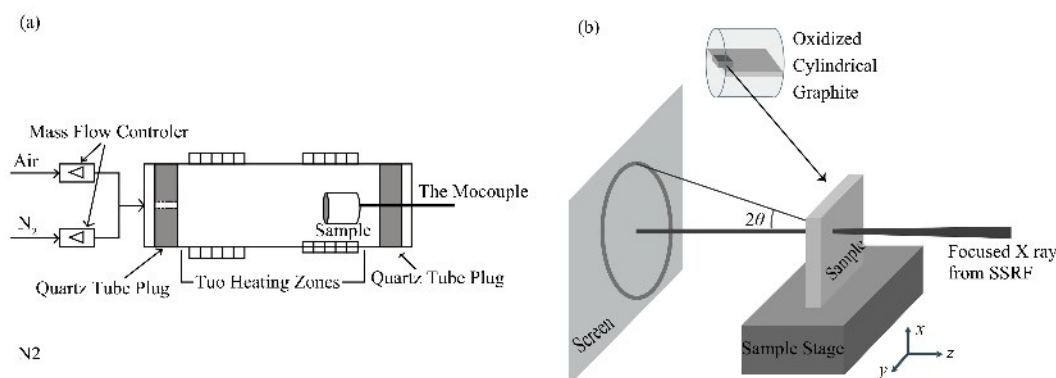


图1 micro-XRD实验装置及样品制备示意图
Fig.1 Diagram of the micro-XRD experimental setup and sample preparation

扣除背底。

X射线透过石墨样品在探测器上产生衍射环，如图2所示。图中编号表示的是石墨的衍射环。此外还有一些虚假的背景信号，在后续处理中被扣除。使用Fit2D软件和标准样AgB的衍射图对样品到探测器的距离进行标定。对样品的二维衍射图谱进行积分得到常规的XRD图谱。

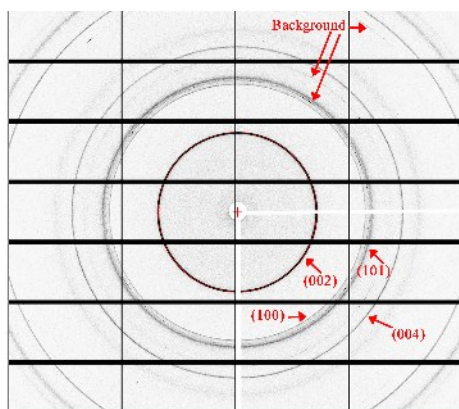


图2 micro-XRD实验中采集到的IG-110石墨的二维数字信号图谱

Fig.2 The 2D digital image recorded during micro-XRD experiment for IG-110 graphite

1.4 SEM样品处理

在完成micro-XRD实验后，利用离子溅射的方法对样品表面进行了处理，该处理方法的过程已在之前的研究中详细描述^[22]，在这里简述如下：使用碳化硅砂纸对样品进行打磨，然后用离子减薄仪分两次对样品表面进行处理：第一阶段参数为5 keV粒子能量、10°入射角，第二阶段调整为3.5 keV、6°对样品表面进行溅射处理，最后在700℃快速氧化3 min。此联合处理方法既可实现表面抛光，又能避免机械抛光导致的微结构损伤。最后使用扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)观察氧化样品截面的孔隙分布特征。

2 结果与讨论

2.1 氧化速率与尺寸

表2给出了4款石墨氧化前后的重量和尺寸信息。目标失重率均在20%左右，但氧化时长不同。IG-110在实验条件下氧化速率为 $39.56 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}$ ，IG-11为 $125.88 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}$ ，绝对差值为 $86.32 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}$ ，(相对差异约104.35%)。NG-CT-10在实验条件下的氧化速率为 $43.87 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}$ ，NG-CT-1为 $46.50 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}$ ，绝对差值为 $2.63 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}$ (相对差异约5.67%)。IG-11相比较于IG-110的氧化速率高得多。NG-CT-10和NG-CT-1两款石墨的氧化速率差异略小。在约20%的失重率情况下，IG-110和NG-CT-10两款纯化石墨的尺寸变化很小；相比之下两种未纯化石墨IG-11和NG-CT-1的尺寸减少明显。图3为样品氧化后的光学照片，IG-110和NG-CT-10两款纯化石墨的表面形貌在氧化后没有明显变化。NG-CT-1石墨的表面出现了少量肉眼可见的坑洞，IG-11表面的坑洞则十分密集。这种坑洞跟石墨的杂质含量密切相关，推测为杂质聚集区域的催化氧化造成的。有报道显示，IG-11的杂质含量很高，尤其钙和钒的质量含量分别可达 $38.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $313.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[24]。

2.2 micro-XRD实验结果

图4(a)为原始IG-110和IG-11的XRD图谱。经过测量，IG-110石墨的(002)峰宽度略大于IG-11石墨的(002)峰宽度，且IG-110石墨(002)峰的角度也略小。图4(b)为NG-CT-10和NG-CT-1两款石墨的XRD图谱，其(002)峰重合。

从micro-XRD实验得到的衍射谱中提取石墨(002)峰的参数信息并进行分析。图5(a~c)为IG-11和IG-110石墨氧化层内(002)峰强度、宽度和位置随着氧化深度的变化。表1中测量得到的高度损失

表2 样品氧化前后重量和尺寸变化
Table 2 Sample weight and size before and after oxidation

型号 Grade	原始重量 Original weight / g	原始尺寸 Original height / mm	氧化时长 Oxidation time / h	最终重量 Final weight / g	最终尺寸 Final height / mm	失重率 Weight loss / %	尺寸变化 Height change / mm
IG-110	22.875 0	25.450	3.50	18.664 6	25.411	18.5	-0.039
IG-11	22.669 4	25.451	1.42	17.231 6	24.819	24.3	-0.632
NG-CT-10	23.376 2	25.382	3.43	18.801 1	25.315	19.6	-0.067
NG-CT-1	23.152 7	25.390	3.83	17.738 4	25.228	23.4	-0.162

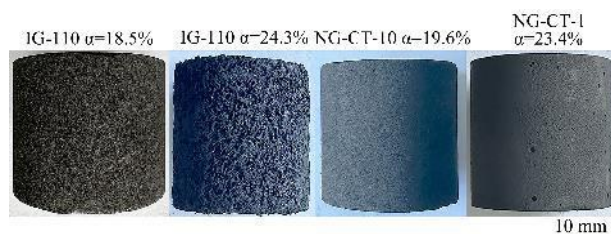


图3 高温氧化后IG-110、IG-11、NG-CT-10和NG-CT-1石墨样品的光学图像

Fig.3 Optical images of IG-110, IG-11, NG-CT-10 and NG-CT-1 samples oxidized to various weight losses

也在图中体现了出来。(002)峰的强度随着深度而增加,并在达到未氧化的基体后趋于平稳。由于micro-XRD实验中入射X射线的强度稳定,可以认为,图5(a)中所示的衍射峰强度与X射线穿透样品路径上的石墨密度成正比。氧化造成了石墨样品表层质量的损失,进而导致(002)峰强度的减小。

由图5(b)可见,(002)峰的半高宽(Full Width at Half Maxima, FWHM)随着氧化失重的增加而减小。FWHM的减小一般表明晶粒相干尺寸的增加。图6是根据(002)峰半高宽计算得到的IG-110和IG-11石墨的平均相干长度随氧化深度的分布。平均相干长度 $\bar{L}_c$ 的计算公式(Scherrer equation)为:

$$\bar{L}_c = \frac{0.91\lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

式中: λ 是X射线波长; B 是FWHM; θ 是布拉格衍射角^[29]。原始IG-110的平均相干长度为25.2 nm,略低于IG-11的26.9 nm。氧化后IG-110样品表面的平均相干长度可达33.5 nm,IG-11样品的可达37 nm。显然,氧化不会导致石墨晶粒变大。这里FWHM的

减小是由于晶粒尺寸小的石墨结构优先被氧化造成的。这些晶粒尺寸小的石墨结构拥有更多的缺陷,即更多的活性位点,所以被优先氧化;相比之下,晶粒尺寸大的石墨结构因为氧化缓慢而保留下来,进而导致XRD测量得到的晶粒平均尺寸增加。

由图5(c)可见,氧化层中IG-110石墨(002)峰的位置有着向高角度偏移的趋势,XRD测量得到的(002)峰是石墨中大量晶粒对X射线衍射信息的叠加。石墨内部活性位点多的区域往往也是石墨化度低的区域,晶面间距相对较大。在氧化过程中,这些区域优先被氧化侵蚀,导致这部分结构逐渐消失;而石墨化度高、层间排列紧密的区域因活性位点少而得以保留,这将使得剩下石墨结构的平均石墨化程度提高,从而引起(002)峰向高角度方向偏移。相比之下,IG-11石墨由于杂质引起的局部催化剧烈氧化,氧化过程未引发明显选择性结构演化,故(002)峰的位置在氧化层内没有呈现出明确的变化规律。

对比IG-110和IG-11两款石墨的(002)峰强度和峰宽度的变化可以得到,IG-11和IG-110石墨的氧化层的厚度分别为1.9 mm和3.2 mm。

IG-11石墨氧化层深度显著低于IG-110石墨,源于多种控制机制。石墨氧化包括氧气的扩散、氧化产物的输运以及石墨氧化的动力学控制。由于杂质对石墨氧化的催化作用,IG-11石墨中存在局部剧烈氧化的区域,这将大大影响氧气向石墨中的扩散,进而影响氧化层的深度。由于杂质存在的区域消耗了大量氧气,可以预期IG-11石墨的氧化层深度小于IG-110石墨的,这与实验观察到的结果是一致的。

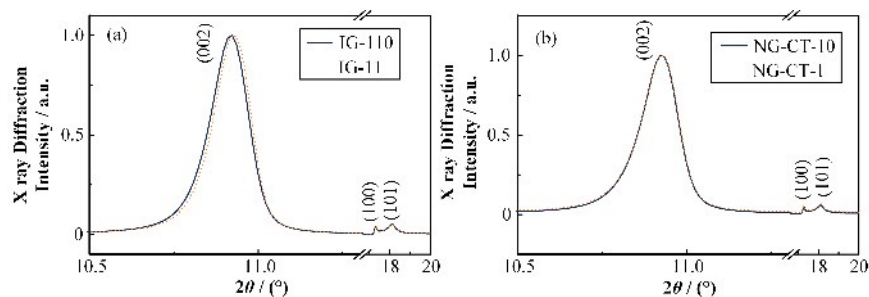


图4 未氧化石墨的XRD图谱 (a) IG-110和IG-11,(b) NG-CT-10和NG-CT-1

Fig.4 The XRD spectra of un-oxidized graphite (a) IG-110 and IG-11, (b) NG-CT-10 and NG-CT-1

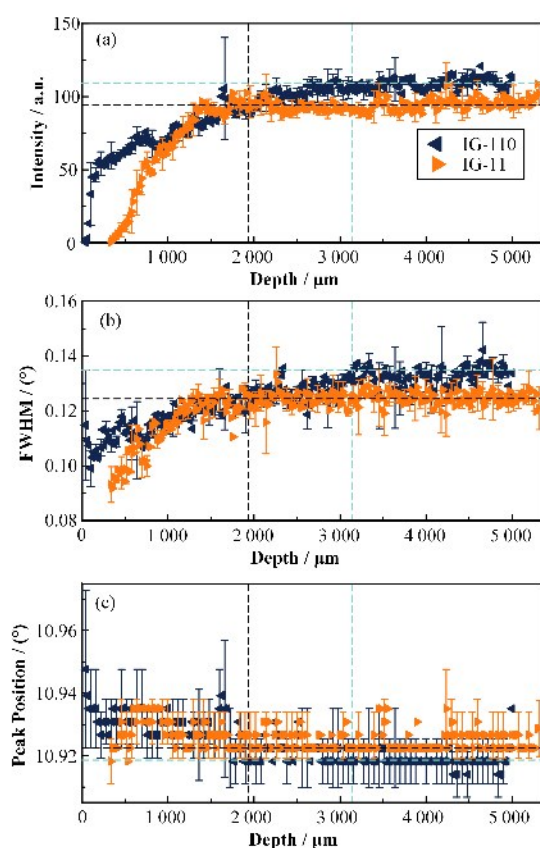


图5 高温氧化后IG-110和IG-11石墨的衍射峰参数
(彩图见网络版)

(a) (002)峰强度分布,(b)峰宽分布,(c)峰位置分布
Fig.5 The profile of (002) peak intensity (a), FWHM (b) and peak position (c) of IG-110 and IG-11 graphite after oxidation (color online)

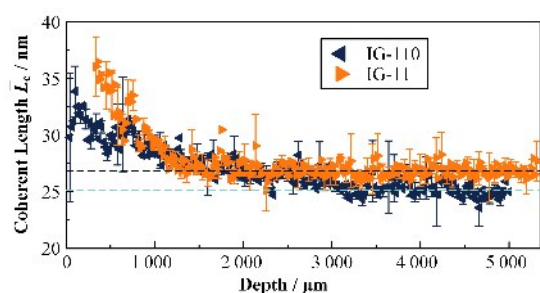


图6 由(002)峰FWHM得到的IG-110和IG-11石墨
平均相干长度的深度分布(彩图见网络版)

Fig.6 The profiles of average coherent length of IG-110 and IG-11 graphite derived from the profiles of (002) peak FWHM (color online)

图7(a~c)为NG-CT-10和NG-CT-1两款石墨的(002)峰强度、FWHM、峰位置随氧化深度的分布。这些参数在氧化层中的分布规律与IG-110石墨的相似。在靠近表面处(1 mm深度范围内),NG-CT-1石墨的(002)峰强度下降幅度更大,FWHM也比NG-CT-10石墨的略小。在超过这一深度的内部氧化层,两款石墨的参数并没有表现出明显的差异。根据(002)峰信号的深度分布以及样品的表面形貌,

可以判断NG-CT-1的杂质含量要明显低于IG-11的杂质含量。

根据石墨(002)峰强度和FWHM的变化可以得到NG-CT-10和NG-CT-1两款石墨的氧化层深度大约有3.7 mm。

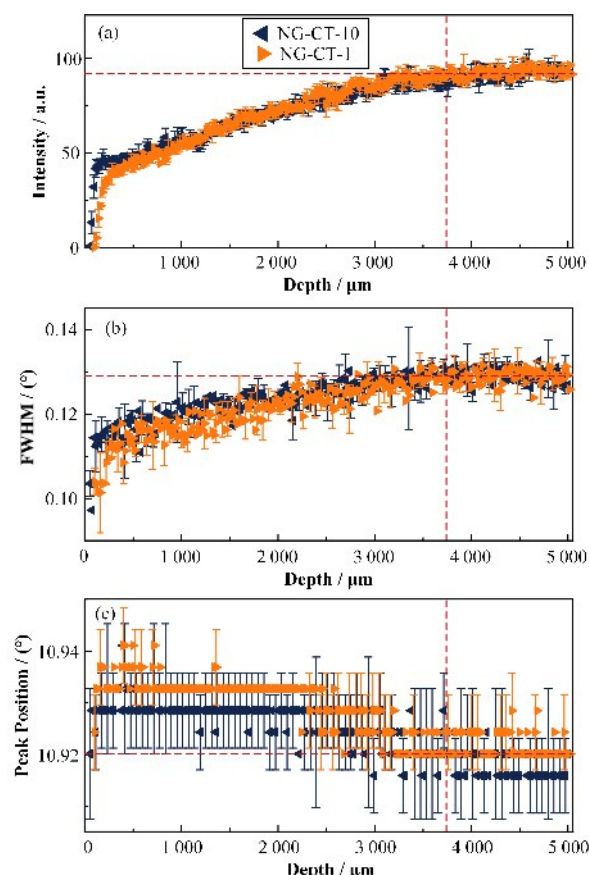


图7 高温氧化后NG-CT-10和NG-CT-1石墨的衍射峰参数
(彩图见网络版)

(a) (002)峰强度分布,(b) FWHM分布,(c)峰位置的分布
Fig.7 The profile of (002) peak intensity (a), FWHM (b) and peak position (c) of NG-CT-10 and NG-CT-1 nuclear graphite after oxidation (color online)

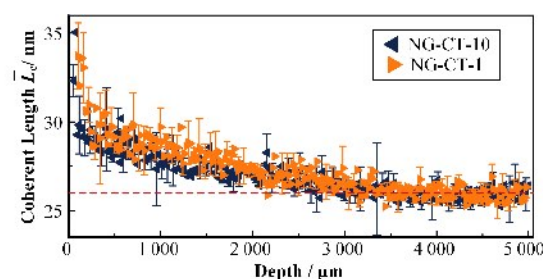


图8 由(002)FWHM得到的NG-CT-10和NG-CT-1石墨
平均相干长度的深度分布(彩图见网络版)

Fig.8 The profiles of average coherent length of NG-CT-10 and NG-CT-1 graphite derived from the profiles of FWHM (color online)

图8展示了NG-CT-10和NG-CT-1两款石墨的平均相干长度随氧化深度的分布。这两个牌号石墨原始平均相干长度一致,均为26 nm。氧化后样品

表面的平均相干长度可达34~35 nm。

2.3 SEM微观形貌分析

经过离子束溅射并快速氧化处理过后的样品剖面，置于SEM中进行观察，将多个图像拼接起来可

以得到兼具一定分辨率和较大视场的形貌图片，如图9所示，图像宽度为3.5 mm。IG-110和IG-11样品表面都氧化严重，已经失去了原有的孔隙结构。在氧化层内部，二者的形貌存在显著的差异。

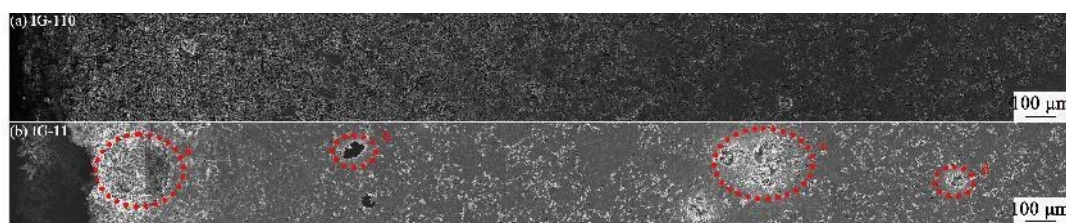


图9 氧化后的IG-110(a)和IG-11(b)石墨的截面，红色圆圈标出了能量色散谱仪(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)元素分析区域(彩图见网络版)

Fig.9 The cross section of oxidized IG-110 (a) and IG-11 (b) graphite, the red circles indicate the areas for energy dispersive spectrometer (EDS) elemental analysis (color online)

由图9(a)可见，由于氧化失重导致IG-110石墨表面的成像衬度有一个明显的渐变的过程，这与图5所示的IG-110石墨氧化层损伤梯度是相符的。在IG-110的氧化层中未观察到不均匀氧化造成的坑洞。图11为IG-110石墨不同氧化深度区域的放大图。从图11(a)和(b)可以看出，接近表面的区域氧化十分严重，原始的孔隙结构已不可见。然而一些典型的骨料颗粒留存并显露出来，说明这些晶粒尺寸较大的石墨结构所暴露出的活性位点少，因而氧化缓慢。相比之下，一些缺陷丰富的结构，尤其是孔隙丰富的黏结剂区域，暴露的活性位点多，因而被优

先氧化掉了。这导致骨料颗粒与周围结构的结合力受到削弱，结构变得松散易脱落。图11(a)右上角显示红框所示区域的高倍率放大图，红色箭头标记出了一些喹啉不溶物(Quinoline Insoluble, QI)。QI是难石墨化碳，孔隙丰富，据此推测应该是容易被氧化的。然而，有研究表明，QI颗粒一般由致密的球形石墨片层包裹，进而保护QI颗粒不被氧化^[20]。进一步观察图11(c)和(d)，可以看到，氧化的程度随着深度的增加而减弱，原始孔隙结构没有遭到破坏。高温氧化在石墨结构内部形成了非常复杂的氧化路径。

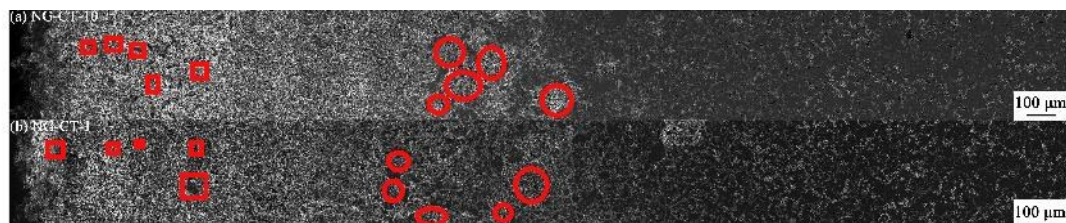


图10 氧化后的NG-CT-10(a)和NG-CT-1(b)石墨的截面(红色方框标记骨料颗粒，红色圆圈标记氧化路径)(彩图见网络版)

Fig.10 The cross section of oxidized NG-CT-10 (a) and NG-CT-1 (b) graphite (red rectangle marks the filler particles, red circle marks the oxidation path) (color online)

如图10所示，NG-CT-10与NG-CT-1石墨氧化层均呈现明显的梯度分布特征，且未观察到因局部剧烈氧化产生的孔洞或裂纹，表明两者杂质诱导的不均匀氧化行为均不显著。值得注意的是，二者的氧化深度演变规律具有高度的相似性：在0~1.2 mm表层区域，原始孔隙结构完全消失，形成密集的氧化路径，但部分骨料颗粒轮廓仍清晰可见(如图10红色方框标注区域)。1.2~2.0 mm过渡层中可见氧化路径沿黏结剂相扩展(如图10红色圆圈标注区域)。而超过2.5 mm的深层区域则完整保留原始孔隙结构。这种一致的氧化行为特征显示两款石墨的杂质含量可能处于相近水平。

图9(b)为IG-11石墨样品的剖面图。与IG-110

石墨相比，IG-11的表面以及内部都出现了尺寸达到几十微米或者更大的氧化坑洞。尤其内部的氧化坑洞，表明在内部氧浓度较低的情况下依然可以出现严重的氧化，据此可以推测该区域杂质含量较高，即石墨中的杂质含量不是均匀分布的。图12为IG-11石墨不同氧化深度区域的放大图(非氧化坑洞区域)。与氧化后的IG-110一样，高温氧化在石墨中形成了非常复杂的孔隙结构。一些尺寸较大的骨料颗粒，由于暴露的活性位点少，没有受到严重的氧化损失，因而幸存下来。

为了验证IG-11中杂质分布不均的推断，选取图9(b)中红色圆圈标记出来的区域做电子能谱(Energy Dispersive Spectroscopy, EDS)分析，如图13

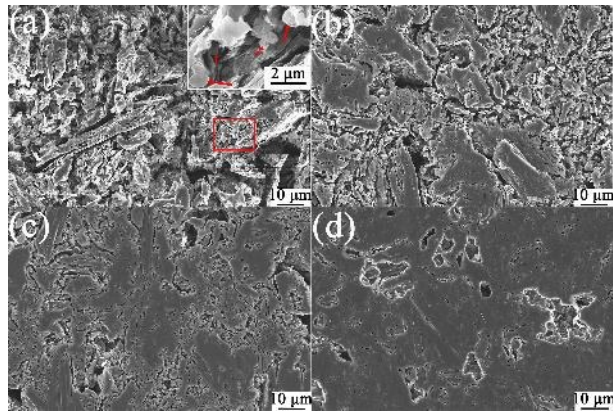


图 11 IG-110 石墨不同氧化层深度的SEM图片
(彩图见网络版)

(a) 0.4 mm, (b) 1.4 mm, (c) 2.4 mm, (d) 3 mm

Fig.11 SEM images of IG-110 graphite at different depths
(color online) (a) 0.4 mm, (b) 1.4 mm, (c) 2.4 mm, (d) 3 mm

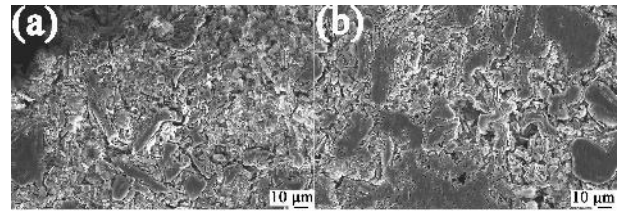


图 12 IG-11 石墨不同氧化层深度的SEM图片
(a) 0.5 mm, (b) 0.8 mm

Fig.12 SEM images of IG-11 graphite at different depths
(a) 0.5 mm, (b) 0.8 mm

所示。EDS能谱分析显示,靠近氧化表面产生的孔洞发现微量的Fe元素,在较深位置的孔洞均检测出了V、Ca和Ti等元素,这与文献报道的通过化学检测方法得到的IG-11的杂质是一致的^[25]。这些杂质促进了周围石墨的高温氧化,以至于在氧气含量较低的样品内部也能形成很大的氧化坑洞。

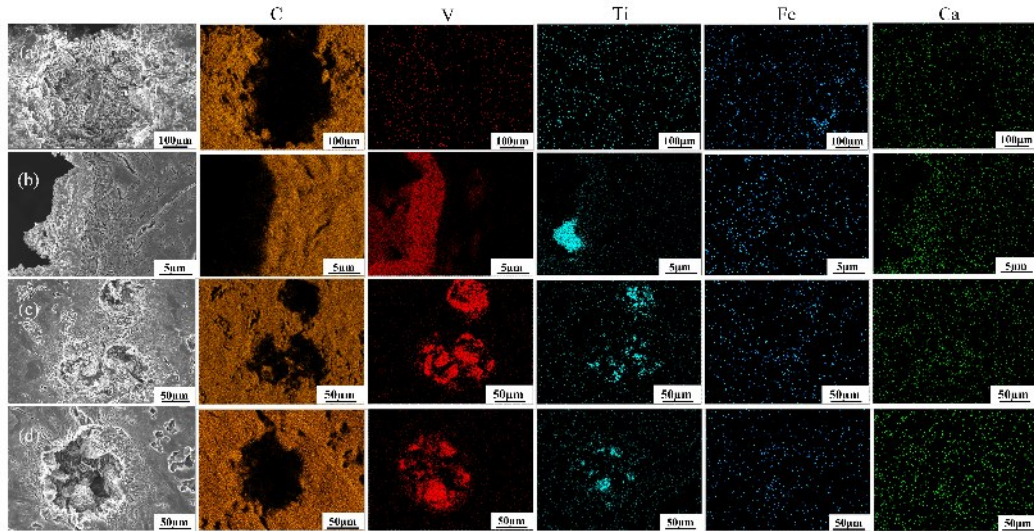


图 13 IG-11 石墨不同深度孔洞SEM照片和EDS元素分布(彩图见网络版)

Fig.13 SEM images of IG-11 graphite with different depths of holes and EDS elemental distribution (color online)

3 结语

本文利用同步辐射 micro-XRD 技术,分析了4款石墨 IG-110、IG-11、NG-CT-10和NG-CT-1的氧化层,研究了不同杂质含量对其高温氧化过程中微观结构演化行为的影响。研究发现,氧化导致(002) FWHM减小,结合SEM表征可以判断,晶粒尺寸小的石墨结构有丰富的活性位点因而优先被氧化;相比之下,晶粒尺寸大的石墨结构氧化缓慢而保留下来。杂质含量对石墨的氧化行为影响很大,与高纯的IG-110石墨相比,杂质含量高的IG-11的氧化速率更高。在IG-11石墨样品表面和氧含量较低的石墨内部区域均发现了尺寸达百微米的氧化坑洞,在这些氧化坑洞中,检测到了IG-11中V、Ti、Fe、Ca杂质的聚集区域,这说明石墨中的杂质分布是不均匀

的,这些杂质显著加速了周围石墨结构的氧化反应。

致谢 感谢上海光源同步辐射装置BL17UM-高性能膜蛋白晶体学光束线站工作人员在实验中给予的帮助。

作者贡献声明 李荣程负责实验方法设计、实验数据分析、论文初稿撰写;姚向雷、全孝洋负责数据整理与管理;黄庆负责论文审阅与修订、提供研究经费;周兴泰负责论文修改和最终定稿、提供研究经费。

参考文献

- Allen T R, Sridharan K, Tan L, *et al.* Materials challenges for generation IV nuclear energy systems[J]. Nuclear Technology, 2008, 162(3): 342 - 357. DOI: 10.13182/

- nt08-a3961.
- 2 Marsden B J. Managing nuclear graphite ageing[J]. Nuclear Energy, 2002, **41**(2): 145 - 154. DOI: 10.1680/nuen.41.2.145.39019.
- 3 黄波, 江鸿, 贺周同, 等. 熔盐堆石墨控制棒套管碳纤维布增强工艺及性能研究[J]. 核技术, 2021, **44**(4): 040602. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2021.hjs.44.040602. HUANG Bo, JIANG Hong, HE Zhoutong, *et al.* Study on the reinforcement process and performance of carbon fiber fabric for graphite control rod guide tube of molten salt reactor[J]. Nuclear Techniques, 2021, **44**(4): 040602. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2021.hjs.44.040602.
- 4 Paul R M, Contescu C I, Gallego N C, *et al.* On the thermal oxidation of nuclear graphite relevant to high-temperature gas cooled reactors[J]. Journal of Nuclear Materials, 2023, **573**: 154103. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2022.154103.
- 5 雒晓卫, 于溯源. 反应堆用石墨材料的氧化[J]. 原子能科学技术, 2007, **41**(6): 694 - 698. DOI: 10.3969/j.issn.1000-6931.2007.06.013. LUO Xiaowei, YU Suyuan. Oxidation of graphite material used in reactor[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2007, **41**(6): 694 - 698. DOI: 10.3969/j.issn.1000-6931.2007.06.013.
- 6 Olasov L R, Zeng F W, Spicer J B, *et al.* Modeling the effects of oxidation-induced porosity on the elastic moduli of nuclear graphites[J]. Carbon, 2019, **141**: 304 - 315. DOI: 10.1016/j.carbon.2018.09.051.
- 7 Eto M, Oku T, Konishi T. High temperature Young's modulus of a fine-grained nuclear graphite oxidized or prestressed to various levels[J]. Carbon, 1991, **29**(1): 11 - 21. DOI: 10.1016/0008-6223(91)90089-2.
- 8 Yang X, Wang X, Tsang D K L. The effect of thermal oxidation on the coefficient of thermal expansion of nuclear graphite[J]. Journal of Materials Science, 2020, **55** (18): 7805 - 7815. DOI: 10.1007/s10853-020-04577-8.
- 9 Sato S, Hirakawa K, Kurumada A, *et al.* Degradation of fracture mechanics properties of reactor graphite due to burn-off[J]. Nuclear Engineering and Design, 1990, **118** (2): 227 - 241. DOI: 10.1016/0029-5493(90)90060-B.
- 10 Kane J J, Contescu C I, Smith R E, *et al.* Understanding the reaction of nuclear graphite with molecular oxygen: Kinetics, transport, and structural evolution[J]. Journal of Nuclear Materials, 2017, **493**: 343 - 367. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2017.06.001.
- 11 El-Genk M S, Tournier J M P. Comparison of oxidation model predictions with gasification data of IG-110, IG-430 and NBG-25 nuclear graphite[J]. Journal of Nuclear Materials, 2012, **420**(1 - 3): 141 - 158. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2011.09.027.
- 12 Kim E S, No H C. Experimental study on the oxidation of nuclear graphite and development of an oxidation model [J]. Journal of Nuclear Materials, 2006, **349**(1 - 2): 182 - 194. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2005.10.015.
- 13 Smith R E, Kane J J, Windes W E. Determining the acute oxidation behavior of several nuclear graphite grades[J]. Journal of Nuclear Materials, 2021, **545**: 152648. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2020.152648.
- 14 Lo I H, Yeh T K, Patterson E A, *et al.* Comparison of oxidation behaviour of nuclear graphite grades at very high temperatures[J]. Journal of Nuclear Materials, 2020, **532**: 152054. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2020.152054.
- 15 Contescu C I, Guldan T, Wang P, *et al.* The effect of microstructure on air oxidation resistance of nuclear graphite[J]. Carbon, 2012, **50**(9): 3354 - 3366. DOI: 10.1016/j.carbon.2012.01.040.
- 16 Lu W, Li M Y, Li X W, *et al.* Experimental study on the oxidation behavior and microstructural evolution of NG-CT-10 and NG-CT-20 nuclear graphite[J]. Nuclear Science and Techniques, 2019, **30**(11): 165. DOI: 10.1007/s41365-019-0693-0.
- 17 Paul R M. Application of a three-dimensional random pore model for thermal oxidation of synthetic graphite[J]. Journal of Nuclear Materials, 2021, **543**: 152589. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2020.152589.
- 18 Chi S H, Kim G C. Effects of air flow rate on the oxidation of NBG-18 and NBG-25 nuclear graphite[J]. Journal of Nuclear Materials, 2017, **491**: 37 - 42. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2017.04.032.
- 19 Contescu C I, Azad S, Miller D, *et al.* Practical aspects for characterizing air oxidation of graphite[J]. Journal of Nuclear Materials, 2008, **381**(1 - 2): 15 - 24. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2008.07.020.
- 20 Wang P, Contescu C I, Yu S Y, *et al.* Pore structure development in oxidized IG-110 nuclear graphite[J]. Journal of Nuclear Materials, 2012, **430**(1 - 3): 229 - 238. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2012.07.015.
- 21 Huang Q, Li R C, Li C, *et al.* Depth profile analysis of oxidized nuclear graphite microstructures using micro-focused synchrotron X-ray diffraction[J]. Journal of Materials Science, 2022, **57**(11): 6320 - 6334. DOI: 10.1007/s10853-022-07044-8.

- 22 Li R C, Huang Q, Yao X L, *et al.* Pore structure development of oxidized nuclear graphite[J]. Journal of Nuclear Materials, 2024, **601**: 155342. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2024.155342.
- 23 戚威, 夏汇浩, 张灿, 等. 基于 SAXS 方法的核石墨微孔结构的温度影响[J]. 核技术, 2017, **40**(10): 100103. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2017.hjs.40.100103.
QI Wei, XIA Huihao, ZHANG Can, *et al.* Effect of temperature on the microporous structure of nuclear graphite studied by SAXS[J]. Nuclear Techniques, 2017, **40**(10): 100103. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2017.hjs.40.100103.
- 24 Liu D, Zillhardt T, Earp P, *et al.* *In situ* measurement of elastic and total strains during ambient and high temperature deformation of a polygranular graphite[J]. Carbon, 2020, **163**: 308 - 323. DOI: 10.1016/j.carbon.2020.03.020.
- 25 Lee J J, Ghosh T K, Loyalka S K. Comparison of NBG-18, NBG-17, IG-110 and IG-11 oxidation kinetics in air [J]. Journal of Nuclear Materials, 2018, **500**: 64 - 71. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2017.11.053.
- 26 Yan D X, Cao X L, Shen K. Determination of impurity distribution in IG-11/110 nuclear graphite using TOF-SIMS[J]. Journal of Nuclear Materials, 2024, **588**: 154814. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2023.154814.
- 27 王佳敏, 冯尚蕾, 杨迎国, 等. 基于同步辐射原位拉伸 XRD 研究熔盐浸渗的核石墨 IG-110 微观结构演化[J]. 核技术, 2019, **42**(4): 040106. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2019.hjs.42.040106.
WANG Jiamin, FENG Shanglei, YANG Yingguo, *et al.* Microstructure evolution of IG-110 nuclear graphite with salt infiltration revealed by *in situ* tensile synchrotron-XRD[J]. Nuclear Techniques, 2019, **42**(4): 040106. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2019.hjs.42.040106.
- 28 Jing S P, Zhang C, Pu J, *et al.* 3D microstructures of nuclear graphite: IG-110, NBG-18 and NG-CT-10[J]. Nuclear Science and Techniques, 2016, **27**(3): 66. DOI: 10.1007/s41365-016-0071-0.
- 29 Zheng G Q, Xu P, Sridharan K, *et al.* Characterization of structural defects in nuclear graphite IG-110 and NBG-18 [J]. Journal of Nuclear Materials, 2014, **446**(1 - 3): 193 - 199. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2013.12.013.