

# 反应堆用石墨材料的氧化

雒晓卫, 于溯源

(清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084)

**摘要:**在反应堆运行过程中,冷却剂中含有的氧化性气体杂质以及可能发生的进水事故和进气事故将导致石墨氧化,进而影响反应堆的正常运行和安全。文章主要对近期有关反应堆用石墨的氧化机理、氧化对石墨性能的影响、事故工况下的安全评估以及预防石墨氧化的措施等进行综述,并在此基础上指出,在辐照和氧化共同作用下的石墨材料性能变化是今后有关反应堆石墨研究的一个主要方面。

**关键词:**石墨;氧化;高温气冷堆

中图分类号:TL342

文献标识码:A

文章编号:1000-6931(2007)06-0694-05

## Oxidation of Graphite Material Used in Reactor

LUO Xiao-wei, YU Su-yuan

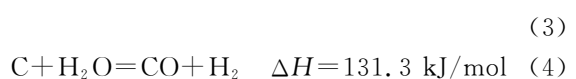
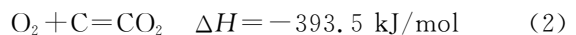
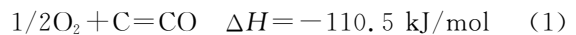
(Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

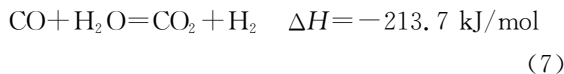
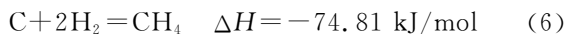
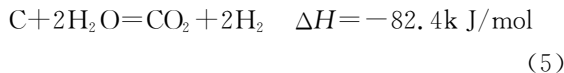
**Abstract:** In high-temperature gas-cooled reactor (HTGR), graphite is used as structural materials and moderator. During reactor operating, graphite oxidation has an effect on the safety and operation of reactor due to the impurities in coolant or water ingress and air ingress accidents which may take place. In the paper, the researches on the graphite oxidation in reactor were reviewed from four aspects, such as the mechanism of graphite oxidation, the influence of oxidation on graphite properties, the safety assessment in accident and the improvement the oxidation resistance of graphite. Some problems to be solved in future concerned in the graphite oxidation were put forward.

**Key words:** graphite; oxidation; high-temperature gas-cooled reactor

在高温气冷堆中,石墨通常被作为慢化剂和结构材料。反应堆的堆芯由大量石墨材料砌成。以10 MW 高温气冷试验堆(HTR-10)为例,堆芯中有约65 t的石墨和27 000多个燃料元件。高温气冷堆和超高温气冷堆均选用氦气作为冷却剂。氦气中含有一定量的杂质,主要来源于蒸汽发生器的泄漏和石墨材料初始吸附的气体<sup>[1]</sup>,此外,氦气的初始纯度为99.995%,

本身也会带进少量杂质。杂质中含有氧化性气体,如氧气、水蒸气,在高温条件下,这些气体将与堆芯的石墨材料发生如下热化学反应<sup>[2]</sup>:





上述热化学反应的发生将使堆芯石墨构件性能受到严重影响,石墨的机械性能和热力学性能将有所改变,进而影响石墨构件的服役寿命。在进气事故和进水事故工况下,这种热化学腐蚀更为严重,有可能导致失效燃料颗粒中的裂变气体和易挥发物质发生泄漏,同时也可能破坏堆内石墨构件的完整性,影响反应堆安全。因此,事故工况下石墨的氧化腐蚀备受关注。

反应堆石墨氧化腐蚀研究主要涉及5个方面:石墨氧化机理;石墨的氧化性能;石墨氧化对石墨材料性能参数的影响;进气进水事故下的反应堆安全评估;提高石墨材料抗氧化性的措施研究等。关于石墨氧化性能方面的研究,文献[3]已做过综述,此处不再涉及。

## 1 石墨的氧化机理

石墨材料为多孔介质,它与气体杂质的反应主要受反应气体向石墨表面的扩散速率和石墨与气体的反应速率影响。根据二者的大小关系,可将石墨的氧化分为3个区:化学区、边界层控制区和孔内扩散区<sup>[4-6]</sup>。

石墨与气体介质间的反应速率通常用2种模型来描述:一次方程和Langmuir-Hinshelwood方程。前者认为,石墨材料的反应速率正比于反应气体的浓度,反应速率可由下式<sup>[7-8]</sup>计算得到:

$$R = c_r H I J I_n I_\gamma F(M) F(B) k p^n \quad (8)$$

式中: $R$ 为石墨的反应速率, $\text{s}^{-1}$ ;  $c_r$ 为减小的反应气体浓度, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ;  $H$ 为反应气体浓度补偿因子;  $I$ 为冷却剂流速补偿因子;  $J$ 为反应速率分散上限因子;  $I_n$ 为中子辐照因子;  $I_\gamma$ 为 $\gamma$ 辐照因子;  $F(M)$ 为杂质催化因子;  $F(B)$ 为质量损失因子;  $k$ 为反应速率常数,通常用Arrhenius方程来描述其随温度的变化;  $p$ 为气体总压,Pa;  $n$ 为氧化区控制指数,  $n=1$ 为化学区,  $n=0.5$ 为净扩散区,  $n=0$ 为边界层控制区。

Langmuir-Hinshelwood方程描述的反应速率(以水蒸气反应为例)<sup>[4,8]</sup>如下:

$$R = I J I_n I_\gamma F(M) F(B) \cdot$$

$$\frac{k_1 p(\text{H}_2\text{O})}{1 + k_2 p^s(\text{H}_2) + k_3 p(\text{H}_2\text{O})} \quad (9)$$

其中: $k_1$ 、 $k_2$ 和 $k_3$ 为速率常数,其值可通过实验确定;  $p(\text{H}_2\text{O})$ 和 $p(\text{H}_2)$ 分别为 $\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{H}_2$ 的分压,Pa;  $s$ 为指数。

对于反应气体在石墨体内的迁移和反应过程,Richards等<sup>[9]</sup>利用体积平均变量给出了1个与孔隙结构无关的质量守恒方程。该方程推导中忽略了小的质量平均速度,并假设孔隙率为恒值。1990年,Richards<sup>[1]</sup>对方程进行了改进,在方程中考虑了多孔介质中的对流迁移以及孔隙率的变化。文献[10]则借助近年来气体在多孔介质迁移的研究,利用有效扩散系数的概念,并将平均传输孔模型<sup>[11]</sup>(Mean Transport Pore Model, MTPM)引入到石墨的氧化计算中,来刻画反应气体在石墨中的迁移。

$F(B)$ 用来描述石墨在氧化过程中反应面积随质量损失率的变化。目前,常用物理模型是Bhatia等发展的随机孔模型<sup>[12]</sup>:

$$F(B) = (1 - B)[1 - \phi \ln(1 - B)]^{0.5} \quad (10)$$

其中: $B$ 为石墨材料的质量损失率;  $\phi$ 为石墨材料的结构参数,其定义式为:

$$\phi = 4\pi L_0(1 - V_0)/S_0^2 \quad (11)$$

其中: $L_0$ 为单位体积内的有效孔长度;  $V_0$ 为初始时刻单位体积内反应面积所包容的体积,即初始时刻材料的孔隙率;  $S_0$ 为初始时刻的反应表面积。

## 2 石墨氧化对其性能参数的影响

大量的实验表明,随着石墨耗蚀的进行,石墨材料的机械性能参数、热力学参数和断裂力学参数等将发生明显变化,进而影响到石墨的正常使用。

Price等<sup>[13]</sup>对氧化后的PGX石墨材料的抗拉强度、杨氏模量以及抗弯强度进行了测量。测量结果显示,抗拉强度和弹性模量与石墨质量损失率之间存在如下关系:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{E}{E_0} = (1 - B)^m \quad \text{或} \quad \frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{E}{E_0} = \exp(-mB) \quad (12)$$

式中: $\sigma$ 为石墨的抗拉强度,它随质量损失率的增大而减小;  $E$ 为石墨的杨氏模量;下标“0”表

示初始值;  $m$  值介于 4~12 之间, 与石墨氧化后孔隙的形貌有关。

Ishiyama 等<sup>[14]</sup>于 1986 年研究了石墨 IG-110 的疲劳强度随石墨氧化程度的变化。实验研究表明, 石墨的应力载荷  $\sigma_a$  与密度变化以及循环周次  $N_f$  之间的关系为:

$$\lg \left[ \frac{\sigma_a}{\bar{\sigma}_{t0}} \left( \frac{\rho_0}{\rho} \right)^{6.24} \right] = -0.00831 - 0.0088 \lg N_f \quad (13)$$

其中:  $\bar{\sigma}_{t0}$  为未氧化石墨的抗拉强度;  $\rho$  为石墨氧化后的密度;  $\rho_0$  为初始时刻的石墨密度。

Eto 等<sup>[15]</sup>于 1991 年研究了 IG-110 石墨的杨氏模量随氧化程度的变化。实验结果显示, 对于发生了氧化的石墨, 杨氏模量开始增长的温度随质量损失率的增加而增大。作者认为, 主要原因是随着氧化的进行, 石墨材料内部的微观裂纹和孔隙不断长大。此外, 作者对实验结果进行拟合, 得到杨氏模量随石墨密度的变化符合如下幂函数:

$$\frac{E(t, \rho)}{E(t, \rho_0)} = \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right)^{n(t)} \quad (14)$$

式中:  $E(t, \rho)$  为石墨发生氧化后密度为  $\rho$ 、温度为  $t$  时的杨氏模量;  $E(t, \rho_0)$  为石墨未发生氧化在温度  $t$  时的杨氏模量;  $n(t)$  为变化指数, 是温度  $t$  的函数, 即:

$$n(t) = \begin{cases} 6.579 + 1.34 \times 10^{-3} t (t \leq 800 \text{ } ^\circ\text{C}) \\ 7.540 + 6.82 \times 10^{-5} t (t > 800 \text{ } ^\circ\text{C}) \end{cases} \quad (15)$$

1990 年, Sato 等<sup>[16]</sup>研究了氧化对 IG-110 和 S-1621 石墨的机械性能和断裂力学性能的影响。他们指出, 所有性能参数变化均符合以下的指数关系式:

$$S = S_0 \exp(-nB) \quad (16)$$

式(16)于 1980 年首先由 Wood 等<sup>[17]</sup>引入到石墨氧化中。式中的  $S$  为石墨材料的性能参数,  $S_0$  为未氧化时的性能参数,  $n$  为递减指数。他们研究的石墨性能参数包括杨氏模量、抗弯强度、抗压强度、直径抗弯强度、I 类断裂韧度、II 类断裂韧度、抗热冲击能力和热冲击断裂韧度等。作者在实验的基础上, 将实验数据按式(16)形式进行最小二乘法拟合, 给出两种石墨各参数的递减指数值。

文献<sup>[18]</sup>就氧化程度对多种石墨材料的抗

热冲击性能的影响进行了研究。实验研究的材料包括 CX-2002U 炭/炭合成材料, IG-110、IG-110U 和 IG-340 石墨。实验结果表明, 所有材料的热冲击抵抗能力、热冲击断裂韧度和热扩散系数随质量损失率的变化均符合式(16)的指数关系, 且抗热冲击能力和热冲击断裂韧度随质量损失率的减小幅度小于机械参数和断裂力学参数随质量损失率的减小幅度。

### 3 事故工况下的反应堆安全评估方法

在事故工况下, 尤其是进水事故和进气事故条件下, 堆芯石墨材料将发生严重的氧化腐蚀, 有可能影响反应堆安全。

对事故工况下石墨材料的氧化研究主要应用以下几种研究手段。

1) 实验模拟。搭建实验台架, 模拟研究石墨材料在反应堆事故工况下的氧化。德国曾在 KFA 建立了 NACOK 实验装置, 用来研究进气事故工况下的堆芯石墨氧化<sup>[19]</sup>。法国在 CADARACHE 研究所建立了 COMETHE 试验设备, 用来模拟反应堆在进气事故下堆芯石墨的氧化<sup>[20]</sup>。

2) 事故工况下的石墨氧化理论分析研究。通过合理假设, 建立事故工况下石墨氧化的数学模型。数学模型中主要包括连续方程、动量守恒方程、质量守恒方程和能量守恒方程等。理论分析计算过程详情参见文献<sup>[1-2, 21-24]</sup>。

3) 利用氧化计算程序进行分析。表 1 列出目前世界各国已开发或利用的石墨氧化分析软件。

表 1 用于石墨氧化分析的主要软件  
Table 1 Main software for use as analysis of graphite oxidation

程序	研究机构	方法	分析部件
OXIDE-3	GA(美国)	差分	HTGR 燃料元件
REACT/ THERMIX	KFA(德国)	差分	球床堆芯和支撑件
GRACE	FE(日本)	差分	HTTR 堆芯和支撑件
OXIDE-3F	FE(日本)	差分	HTTR 堆芯和支撑件
AIRCOR	OKBM(俄罗斯)		HTR 堆芯
OXIDE-RE	INET(中国)	差分	HTR-10 堆芯
REACT	GA(美国)	差分	MHTGR 燃料元件
MELCOR	INEEL(美国)		球床堆芯

#### 4 提高石墨抗氧化能力的措施

为提高石墨材料在反应堆中的服役寿命以及在事故工况条件下石墨构件的可靠性,通常采用以下措施:1) 提高石墨材料的纯度,减小石墨材料中的杂质尤其是对石墨氧化起催化作用的金属杂质含量;2) 严格将冷却剂中氧化气体的含量限制在可接受的范围内;3) 在冷却剂中添加能对石墨氧化起抑制作用的气体,例如,在气冷堆中,通常添加  $\text{CH}_4$  来阻止石墨氧化<sup>[25]</sup>;4) 采用化学气相沉积法在燃料元件表面包敷一层陶瓷材料,以提高燃料元件的抗氧化能力<sup>[26]</sup>;5) 在石墨基体材料中添加金属材料或陶瓷材料,以提高石墨材料的抗氧化性,通常添加的金属材料包括 W 和 Ti,陶瓷材料包括  $\text{B}_4\text{C}$  和  $\text{SiC}$  等<sup>[27-28]</sup>;6) 采用浸渍方法,一种方法是浸渍炭氢化合物来减小石墨材料的孔隙率,以提高石墨的抗养护能力,另一种方法是浸渍硼硅酸磷玻璃、硼化物和包含一些金属的溶剂等,在石墨体的孔隙或表面形成抗氧化物质,提高石墨材料的抗氧化能力。

#### 5 结语

综上所述,可将反应堆用石墨材料的氧化研究概括为以下几点:1) 石墨材料的氧化速率可用一次方程和 Langmuir-Hinshelwood 方程来描述;2) 石墨材料的氧化将使石墨材料的机械性能、断裂力学性能参数以及热力学性能参数降低,这些性能参数随氧化程度的变化符合关系式  $S = S_0 \exp(-nB)$  或  $S/S_0 = (\rho/\rho_0)^{n(t)}$ ;3) 一些主要国家已开发或利用了一些石墨氧化分析软件,用以分析气冷堆在进水进气事故条件下的石墨氧化;4) 采用一些措施和方法可提高石墨的抗氧化性。

应该指出,以上研究仅考虑了石墨的氧化行为,并未考虑反应堆运行时辐照对石墨材料氧化以及石墨材料机械性能、断裂力学性能以及热力学性能的影响。为能够对高温气冷堆内石墨构件的寿命做出准确预测,必须进行同时存在辐照和氧化条件下的石墨材料性能研究。目前,对于石墨氧化和辐照的研究,采用乘法规则对二者进行解耦处理,但实际情况是,二者是相互影响的。因此,研究在辐照和氧化共同作用下石墨材料性能的变化将是今后反应堆石墨

研究的一个主要方向。

#### 参考文献:

- [1] RICHARDS M B. Reaction of nuclear-grade graphite with low concentrations of steam in the helium coolant of an MHTGR[J]. *Energy*, 1990, 15 (9): 729-739.
- [2] BLANCHARD A. Appendix 2: The thermal oxidation of graphite, irradiation damage in graphite due to fast neutrons in fission and fusion systems, IAEA-TECDOC-1154 [C]. Vienna: IAEA, 2000: 207-213.
- [3] 雒晓卫,喻新利,于溯源. 反应堆用石墨材料的氧化性能研究[J]. *核动力工程*, 2007, 28(5): 50-53.  
LUO Xiaowei, YU Xinli, YU Suyuan. Research of oxidation performance of graphite material used reactor[J]. *Nuclear Power Engineering*, 2007, 28(5): 50-53(in Chinese).
- [4] VELASQUEZ C, HIGHTOWER G, BURNETTE R. The oxidation of H-451 graphite by steam, part 1: Reaction kinetics, GA-A14951 [R]. San Diego, CA: General Atomic, 1978.
- [5] KATSCHER W, MOORMAN R. Graphite corrosion under severe HTR accident condition [C]// IAEA Specialists' Meeting on Graphite Component Structural Design, IWGGCR-11, Tokai, Japan: JAERI, 1986: 182-188.
- [6] O'BRIEN M H, MERRILL B J, YGAKI S N. Combustion testing and thermal modeling of proposed CIT graphite tile materials, EGG-FSP-8255[R]. Idaho: Eg&G, 1988.
- [7] DORAISWAMY L K, SHARMA M M. Heterogeneous reaction: Analysis, examples and reactor design[M]. New York: Wiley, 1983.
- [8] ETO M, KUROSAWA T, IMAI H, et al. Estimation of graphite materials corrosion with water-vapor in coolant of the VHTR and oxidation effect on the materials properties[C]// Specialists' Meeting on Graphite Component Structural Design. Tokai, Japan: JAERI, 1986: 189-194.
- [9] RICHARDS M B, PENNER S S. A pore-structure-independent combustion model for porous media with application to graphite oxidation[R]. Heidelberg: Springer, 1990.
- [10] LUO Xiaowei, YU Suyuan, JEAN-CHARLES R. Theoretical analysis of mass transfer and re-

- action in a porous medium applied to the gasification of graphite by water vapor[J]. Nucl Eng Design, 2006, 236(9), 938-947.
- [11] SCHNEIDER P. Multicomponent isothermal diffusion and forced flow of gases in capillaries[J]. Chem Eng Sci, 1978, 33: 1 311-1 319.
- [12] BHATIA S K, PERLMUTTER D D. A random pore model for fluid-solid reactions[J]. AIChE J, 1980, 26: 379-385.
- [13] PRICE R J, BEAVAN L A. Strength of nonuniformly oxidized PGX graphite, GA-A16270[R]. San Diego: General Atomic, 1981.
- [14] ISHIYAMA S, ETO M, OKU T. Effect of oxidation in air fatigue strength of fine-grained isotropic graphite for HTGR[J]. Journal of the Atomic Energy Society of Japan, 1987, 29(7): 651-655.
- [15] 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.
- [16] SATO S, HIRAKAWA K, KURUMADA A, et al. Degradation of fracture mechanics properties of reactor graphite due to burn-off[J]. Nucl Eng Design, 1990, 118: 227-241.
- [17] WOOD J L, BRADT R C, WALKER P L, Jr. Oxidation effects on toughness and slow crack growth in polycrystalline graphite[J]. Carbon, 1980, 8(3): 179-189.
- [18] KURUMADA A, OKU T, KAWAMATA K, et al. Influence of air oxidation on thermal shock resistance of nuclear carbon material[C]//Specialists Meeting on Graphite Moderator Lifecycle Behaviour, IAEA-TECDOC-901. United Kingdom: Bath, 1995: 215-224.
- [19] FROHLING W, HOHN H, KUGELER M, et al. The NACOK experiment on natural convection of air through the core[C]// Technical Committee Meeting on Response of Fuel, Fuel Elements and Gas Cooled Reactor Cores Under Accidental Air or Water Ingress Conditions, IAEA-TECDOC-784. Beijing: [s. n.], 1993: 55-61.
- [20] ROBIN J C. Graphite oxidation in high temperature reactors: experimental program[R]. [S. l.]: CEA/DER/STR/LECP, 2002.
- [21] TAKEDA T, HISHIDA M. Studies on molecular diffusion and natural convection in a multi-components gas system[J]. Int J Heat Mass Transfer, 1996, 39(3): 527-536.
- [22] NOMURA S, KUROSAWA T, IMAI H, et al. A graphite corrosion rate equation under high concentration water-vapor in helium and an estimation of the VHTR support post corrosion and strength[C]// Specialists' Meeting on Graphite Component Structural Design, IWGGCR-11. Tokai, Japan: JAERI, 1986: 195-200.
- [23] IYOKU T, MARUYAMA S, SHIOZAWA S, et al. Graphite oxidation analysis under depressurization accident for HTTR[C]// 1st JSME/ASME Joint Int Conf on Nucl Eng. Tokyo: [s. n.], 1991: 285-290.
- [24] WOLTERS J, BREITBACH G, MOORMANN R. Air and water ingress accident in a HTR-modul of side-by-side concept[C]// Specialists' Meeting on Safety and Accident Analysis for Gas-Cooled Reactors, IAEA-TECDOC-358. Oak Ridge, Vienna: IAEA, 1985: 237-249.
- [25] BEST J G, STEPHEN W J, WICKHAM A J. Radiolytic graphite oxidation[J]. Progress in Nuclear Energy, 1985, 16(2): 127-178.
- [26] HURTADO A M, SCHRODER B, GOTTAUT H. Ceramic coating for HTR graphitic structures [C]//Proceeding of a Technical Committee Meeting, Technical Committee Meeting on Response of Fuel, Fuel Elements and Gas Cooled Reactor Cores Under Accidental Air or Water Ingress Conditions, IAEA-TECDOC-784. Beijing: [s. n.], 1993: 120-124.
- [27] ZHANG Shichao, QIU Xueliang, MA Changwen. Study of the method to improve the corrosion resistance of the matrix materials of spherical fuel element in HTGR[C]// Technical Committee Meeting on Response of Fuel, Fuel Elements and Gas Cooled Reactor Cores Under Accidental Air or Water Ingress Conditions, IAEA-TECDOC-784. Beijing:[s. n.], 1993: 116-120.
- [28] TANG Chunhe, GUAN Jie, LI Ende, et al. Study of reaction: Coated SiC Coating HTGR fuel elements[C]//Technical Committee Meeting on Response of Fuel, Fuel Elements and Gas Cooled Reactor Cores Under Accidental Air or Water Ingress Conditions, IAEA-TECDOC-784. Beijing: [s. n.], 1993:107-109.