

# 核级石墨氧化后孔隙结构表征

王鹏, 王瑶, 于溯源

清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084

**摘要** 高温气冷堆是第4代先进核能系统的候选堆型之一,核级石墨作为高温气冷堆重要的中子慢化剂、反射层和结构材料,对于保证反应堆的安全运行和完整性至关重要。核级石墨的氧化会引起其内部孔隙结构的变化,从而对其力学、热学、辐照等性能产生影响。本文介绍了定量描述核级石墨氧化后孔隙结构特征的参量,包括孔隙率、失重率、孔径及BET面积等。系统地总结了国内外用于核级石墨氧化后微观结构表征的常用方法和应用现状,包括直接测量方法和间接测量方法两大类,前者主要有质量-体积法、压汞法、气体吸附法等,后者主要有光学显微成像、X射线成像、显微CT技术、超声波法等;讨论了各种方法和技术的工作原理、应用范围和优缺点,并对核级石墨氧化后的性能研究进行了展望。

**关键词** 核级石墨;氧化;孔隙结构

**中图分类号** TL342

**文献标识码** A

**doi** 10.3981/j.issn.1000-7857.2012.20.001

## Characterization of Porosity Development in Oxidized Nuclear Graphite

WANG Peng, WANG Yao, YU Suyuan

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

**Abstract** The High Temperature Gas-cooled Reactor (HTGR) is one of the candidates for the next generation nuclear power plants. A huge amount of nuclear graphite is used to serve as the neutron moderator, the reflector and the structural materials in the HTGR. However the graphite's thermal and mechanical properties will be degraded in the oxidation process caused either by the oxidizing impurities in the coolant or the air ingress accident. The change of the pore structure inside the graphite materials is believed to be the key reason for this degradation. Parameters for characterizing the oxidized graphite's pore structure include the porosity, the burn-off degree, the pore size distribution and the BET surface area. The methods and applications in the characterization of the porosity structural development in the oxidized nuclear graphite are systematically discussed, including the direct-method and the indirect-method. The former includes the mass-volume method, the Hg porosimetry, the gas adsorption method, etc; while the latter includes the optical image method, the X-ray radiography, the micro CT, the ultra-sonic microscopy, the electron microscopy, etc. The limitations, the advantages and disadvantages of these methods are discussed. With the development of the microscopy and the computer techniques, the computer-aided microscopy will become an effective and powerful tool to characterize the pore development of the oxidized nuclear graphite.

**Keywords** nuclear graphite; oxidation; pore structure

### 0 引言

高温气冷堆内应用到大量核级石墨材料作为慢化剂、反射层及结构材料。核级石墨在高温条件下的氧化腐蚀性能被认为是其最重要的化学性质之一<sup>[1-2]</sup>。这是因为高温气冷堆虽然采用热工性能良好的惰性气体氦气作为冷却剂,然而在反应堆正常运行工况下,由于装卸料、内部构件脱气和维护操

作等原因,一回路氦气中会不可避免的混入O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>等气体杂质;在进水、进气等事故工况下,则会有大量氧化性气体涌入堆芯,这些气体在堆内高温条件下会与堆芯的石墨材料发生一系列热化学反应<sup>[3-6]</sup>,引起堆内石墨材料的气化腐蚀,降低其机械性能和热力学性能,从而影响石墨构件的服役寿命<sup>[7-9]</sup>。另外,对于球床式高温气冷堆,燃料元件石墨包层

收稿日期:2012-05-21;修回日期:2012-06-08

作者简介:王鹏,博士研究生,研究方向为核级石墨氧化,电子信箱:peng-wang08@mails.thu.edu.cn;于溯源(通信作者,中国科协所属全国学会个人会员登记号:01471916,S030000932M),研究员,研究方向为反应堆结构设计和颗粒学,电子信箱:suyuan@tsinghua.edu.cn

和反射层的氧化还会降低材料的摩擦磨损性能,从而加剧粉尘的产生<sup>[10]</sup>。

核级石墨由骨料(天然石墨、石油焦或沥青焦)和黏结剂组成,经过煅烧、配料、混捏、压型、高温焙烧、浸渍等工艺,从而使无定形碳转化为石墨。核级石墨中的孔隙结构分为3种:气孔、结构固有的微裂纹(缺陷)及原材料在热处理后冷却过程中形成的收缩裂纹,这些孔隙和缺陷的尺寸在 nm 到  $\mu\text{m}$  量级范围内分布<sup>[11]</sup>。在核石墨的氧化反应中,这些孔隙结构形成了氧化性气体向石墨内部扩散传质的通道,同时也提供了材料氧化腐蚀发生的场所。氧化作用会造成石墨内部微观组织的破坏,改变孔隙结构的分布。研究发现,核级石墨的杨氏模量、抗弯强度、抗压强度、断裂韧度、抗热冲击能力和热冲击断裂韧度等性能都会随孔隙率的增加呈指数下降<sup>[7,12-14]</sup>。然而目前对核级石墨氧化过程中微观结构的变化规律和作用机制还不甚了解,因此研究石墨氧化过程中孔隙结构的变化,探索其产生和发展的机制,并确定微观结构变化与各种性能变化之间的联系,对于高温气冷堆安全运行至关重要,对反应堆寿命管理也有重要指导意义。本文介绍了定量描述核级石墨氧化后孔隙结构特征的参量,总结了国内外用于核级石墨氧化后微观结构表征的常用方法及应用现状,并讨论了各种方法和技术的工作原理、应用范围及其优缺点。

## 1 孔隙结构特征描述

### 1.1 孔隙率

核级石墨内部所有孔隙的体积占石墨总体积的比值称为孔隙率或总孔隙率,常用  $\varepsilon$  表示。孔隙率具有体积平均特征,反映了材料的致密程度,即越小则材料越致密。因此孔隙率也可以由核石墨的真密度  $\rho_r$  和表观体积密度  $\rho_a$  表示:

$$\varepsilon = 1 - \rho_a / \rho_r \quad (1)$$

根据孔隙与外界连通与否,可以将孔隙分为开孔和闭孔。开孔孔隙率用  $\varepsilon_o$  表示,闭孔孔隙率用  $\varepsilon_c$  表示,有

$$\varepsilon = \varepsilon_o + \varepsilon_c \quad (2)$$

### 1.2 失重率

失重率  $b$  定义为氧化反应中单位体积内已氧化的核石墨质量与初始密度的比值,即

$$b = \frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0} = 1 - \frac{\rho}{\rho_0} \quad (3)$$

其中,  $\rho$  为核石墨的密度,下标 0 为初始时刻。

由定义可以看出,孔隙率与失重率之间存在如下关系:

$$1 - \varepsilon = (1 - \varepsilon_o)(1 - b) \quad (4)$$

或化简为

$$\varepsilon = \varepsilon_o + (1 - \varepsilon_o)b \quad (5)$$

### 1.3 孔径

核石墨孔隙结构形状分布很不规则,通常是根据不同简化模型计算相应的孔径,如计算与研究对象具有相同体积的球形孔隙的直径,或者是具有相同体积的圆柱形底面积的直

径,再或者是经过不规则孔隙中心所有直径的平均。另外,即使具有相同孔径而孔隙形状不同的石墨,对材料力学性能的影响也可以差别很大。因此,在研究孔隙对材料力学性能的影响时,则常以 Feret 直径等作为孔径的度量。同时,孔隙的长宽比也是一个重要因子,定义为覆盖不规则孔隙的最小椭圆的长轴与短轴之比。长宽比在一定程度上反映了孔隙分布的各向异性度。

### 1.4 BET 面积

BET 面积(Brunauer-Emmet-Teller surface area)为单位质量材料内外表面积的总和,单位  $\text{m}^2/\text{g}$ 。对于核石墨而言,其内表面积远大于外表面积,所以常用 BET 面积表示石墨的内表面积,反映了材料与外界的接触程度。BET 面积与石墨粒径大小有关,一般石墨的填料颗粒越小,则孔隙越多,孔径越小,内表面积越大,BET 面积也越大。

## 2 直接测量方法

### 2.1 质量-体积法

质量-体积法基于式(1),通过测量材料不同位置的密度确定相应的孔隙率。其操作方法是,从氧化后样品的外表面开始,每次剥离相同厚度的一个薄层( $\sim 0.5\text{mm}$ ),再精确称量切割掉部分的质量,即可计算出此薄层的平均密度。再通过式(1),即可得到每一个薄层内的平均孔隙率,进而可以得到孔隙率沿径向的分布<sup>[15-16]</sup>。这种方法简单易行,因此使用普遍。但是,检测时要求样品具有规则形状以便于进行体积计算。另外,切割对样品本身产生了破坏,也可能使材料的原始孔隙结构发生变形。

### 2.2 浸泡介质法

此方法的基本原理是:将试样浸泡在液体介质(如水、油、二甲苯或苯甲醇等)中,使其饱和后再在密度已知的工作液体(水、煤油、甲苯、四氯化碳、四溴乙炔等)中称重以确定样品的总体积,进而测算样品的孔隙率。此方法只能测量整个样品的平均开孔孔隙率,不能反映孔隙率随空间的分布,而且由于浸渍液体不可能进入所有孔隙,最后测出的开孔孔隙率较真实值偏低,在实际中应用得较少。

### 2.3 漂浮法

漂浮法的基本原理是:将待测样品和一个浮体连接起来,放于液体介质中。如果此结合体的密度与液体介质的密度相同,则结合体会稳定悬浮,否则上升或下降。因为浮力对密度的差异变化敏感,所以漂浮法比浸泡介质法有更高的精确度和灵敏性。但是漂浮法仅适用于低孔隙率材料,而且测算的结果也是样品的平均孔隙率值,不能得到分布情况。

### 2.4 压汞法

汞对于石墨材料是不润湿的,在常压下,只能进入半径大于  $7\mu\text{m}$  的孔中。因此需要对汞施加一定的压力,才能使其克服汞-石墨界面的表面自由能,进入孔隙内部。而外界施加压强不同,汞所能进入的孔径大小也不同。压汞法假设石墨

内部孔隙都是圆柱形,根据 Washburn 方程:

$$r = -2\delta \cos\theta / \Delta P \quad (6)$$

其中  $r$  为孔隙半径,  $\delta$  为汞的表面张力系数,  $\theta$  为汞与石墨表面的润湿角,  $\Delta P$  为外加压力与材料孔隙中气体压强之差。

压汞法是目前应用最广泛的孔隙结构测试方法之一。图 1 给出了用压汞法得到的 PCEA 核级石墨的孔径分布<sup>[17]</sup>。

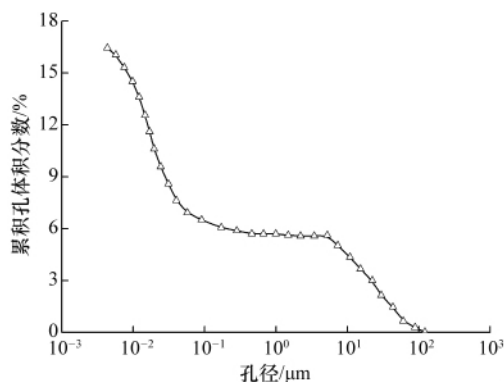


图 1 压汞法得到的 PCEA 核级石墨氧化前的孔径分布

Fig. 1 Distribution of pore diameter in un-oxidized PCEA graphite measured by Hg porosimetry

压汞法的测量范围较大(2nm—1mm),并且对于测量孔径较大的孔隙结构非常有效;除孔径分布外,还可以提供孔体积、分形维数、粒度分布及渗透率等孔结构信息,同时操作简单、速度快,对样品形状没有特殊要求。但是压汞法也存在一些缺点:汞具有毒性,对人体有害,需要严格控制每一步操作,防止洒落;测试后会有汞残留,样品不能再使用,回收和保存都比较麻烦。

## 2.5 气体吸附法

气体吸附法是通过测量石墨内部孔隙表面气体的吸附量随试验压力的变化,绘出吸附和脱附曲线,再根据滞回环的形状,按不同模型计算孔结构参数。目前最常用的模型是 BET 多层吸附模型,其基本公式为 BET 等温吸附方程:

$$\frac{1}{v[(P_0/P)-1]} = \frac{c-1}{v_m c} \left( \frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{v_m c} \quad (7)$$

式中,  $v$ ,  $v_m$  分别为平衡气体吸附量、单层气体饱和吸附量;  $P$ ,  $P_0$  分别为平衡气体压强和饱和蒸气压强;  $c$  为 BET 常数。根据 BET 公式,可以求出单层分子的饱和吸附量,再根据每一个被吸附分子在吸附剂中所占面积,即可计算出单位质量石墨样品中具有的表面积。一般来讲,气体在固体表面的吸附依靠范德华力,是弱键作用。为了增强气体的吸附,测量需要在低温下进行,通常为吸附气体的沸点。当以  $N_2$  作为吸附气体时,固体被冷却到液氮温度(77K)。此外,常用的吸附气体还有  $CO_2$ 、He、Kr 等。其中 Kr 因为分子大,对于测量核石墨之类的低比表面积材料格外有效,其精度约可达  $N_2$  吸附的 300 倍<sup>[18]</sup>。图 2 为用 Kr 吸附法并结合 BET 模型测算出的 PCEA 核石墨在氧化前后 BET 面积的变化。

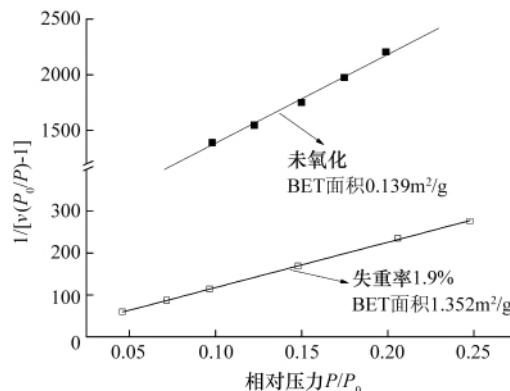


图 2 氪气吸附法得到的 PCEA 核级石墨氧化前后的 BET 图

Fig. 2 BET surface area of oxidized PCEA graphite measured by Kr sorption

气体吸附法被认为是测量孔隙表面最常用的方法,目前文献中给出的比表面通常都是由气体吸附法所测的比表面积。但是,气体吸附法测量上限低于 500nm,不能涵盖绝大部分尺寸较大的孔和颗粒间空隙,因此不能测量样品的孔隙率。而且与压汞法一样,气体吸附法只能测量开孔的平均情况,并不能描述孔隙的分布情况。

## 3 间接测量方法

### 3.1 光学显微成像

此法将氧化后的石墨样品取横截面打磨、抛光,并在光学显微镜下拍摄成 8 位灰度图像,图片中各部分的亮度可以用 0—255 的数字表示,其中 0 表示全黑,255 表示全白。由于孔隙结构对光的反射较弱,灰度值偏小;而经抛光的固体组分光反射性较好,灰度值则较大。借助自动图像分析软件,可以定量区分孔隙的大小和形状。如果采用多步成像技术,可以将不同部位的单张灰度图片连接成马赛克图片,也就可以对 cm 量级的样品表面进行观察,以确定孔隙结构的分布情况。Kane 等<sup>[11]</sup>利用图像分析技术表征了 PGX、NBG-18 和 PCEA 等核级石墨内部孔隙尺寸和形状分布。Burchell 等<sup>[19]</sup>利用此法确定了核级石墨失效模型的输入参数。Contescu 等<sup>[20-21]</sup>利用显微技术与自动成像分析技术结合的手段得到了 PCEA 石墨在各种氧化温度和失重率条件下氧化性气体在石墨内部的渗透情况以及被氧化区域内孔隙的形状、尺寸、走向和分布情况,如图 3<sup>[20]</sup>所示。可以看出,在 600℃时,氧化可以渗透到整个样品体积,样品表面和内部的孔隙率大小基本相同。随着温度的升高,氧化主要集中在样品表面,而内部未被氧化,这与不同温度下核级石墨氧化机制的改变有关。

数字图像处理和数字图像分析技术产生并发展于 19 世纪 60 年代,但直到最近才被应用于核工业领域。光学显微成像法可以直观的反映出样品表面或沿直径方向的孔隙率大小和分布情况,并能获得孔隙面积、形状等信息,对于分析核级石墨不同阶段的氧化程度非常有效。鉴于光学显微镜的放



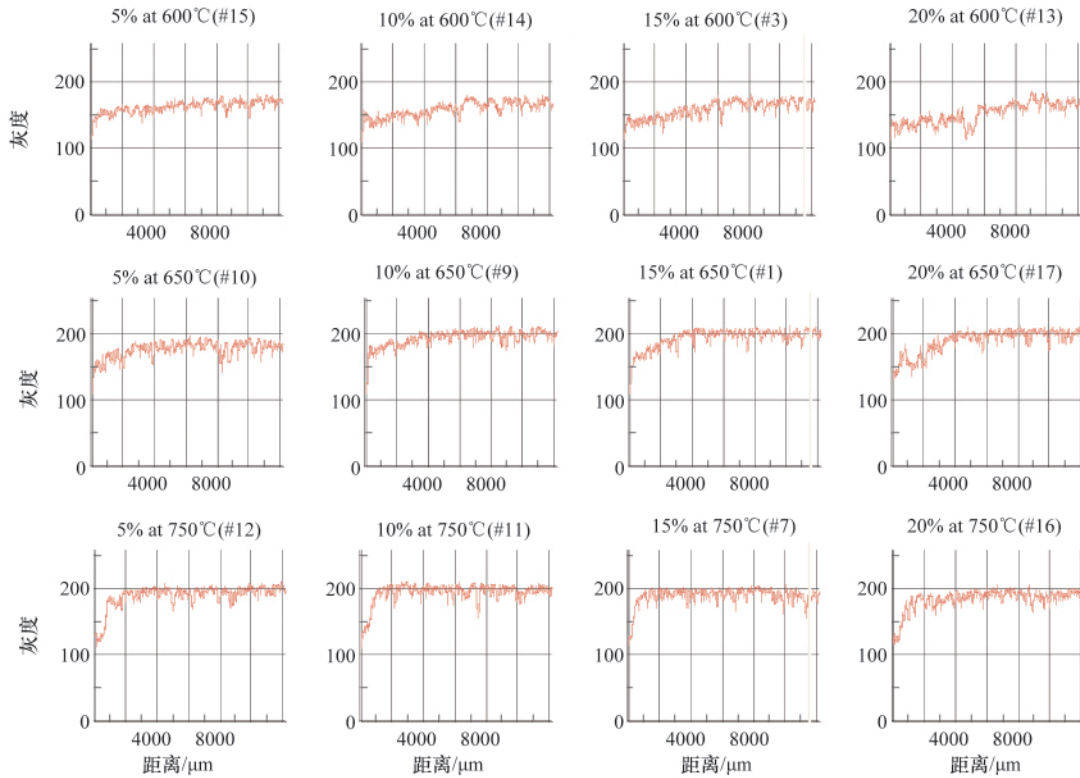


图3 光学显微成像法得到的PCEA核级石墨氧化后沿直径的孔隙率分布

Fig. 3 Porosity distribution of oxidized PCEA graphite measured by image analyzer

大倍数所限,不能统计直径小于 $1\mu\text{m}$ 的孔隙信息,因此此法获得的孔隙率比实际值偏小。但是对于研究氧化后石墨的性能改变更关心的是大尺寸孔隙,而且这种方法可以反映所有开孔和闭孔的信息,并可以测量比较大的样品(cm量级)表面,光学显微成像法仍不失为一种非常有前途的研究方法。

### 3.2 X射线成像

石墨样品氧化后不同位置处密度不同,因此对X射线的吸收存在差别。所以,通过X射线对氧化后的样品进行扫描,接收器上接收到不同部位的光强,根据光强输出灰度图像,即可以得到样品的投影图。再结合图像分析技术,可以得到样品在垂直于X射线方向上的孔隙率分布信息。张凯红等<sup>[22]</sup>对高温气冷堆燃料颗粒疏松碳层的孔隙分布情况进行了X射线成像测量。选择合适的X射线光源,可以对很大的样品进行观测,图4给出了从一个直径470mm的圆柱形核级石墨坯上切割出的165mm(宽) $\times$ 158mm(厚)样品的测量结果<sup>[23]</sup>。

X射线成像法基于氧化后样品内部的密度差异,不需要试样切割、研磨、抛光和减薄等破坏性操作,因此是一种无损测试方法。但是此法的缺陷是只能得到孔隙率沿X射线方向的平均状况,由于孔隙的投影会发生重叠,因此这种方法不能观察到孔隙的大小和形状。

### 3.3 显微CT成像

显微CT成像(XR $\mu$ T)法基于X射线成像方法,旋转样品得到不同角度的投影,根据不同高度不同角度的投影进行离

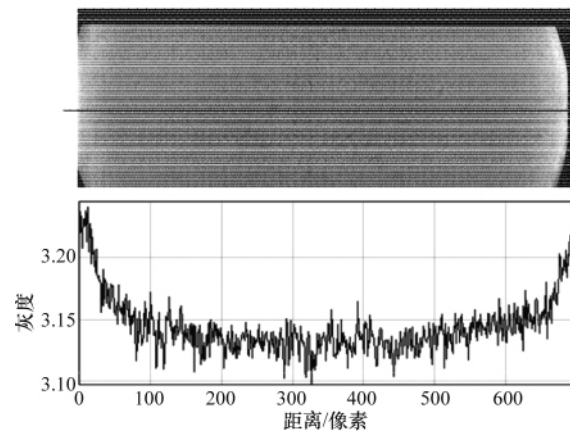


图4 X射线成像法得到的某核级石墨的孔隙率分布

Fig. 4 Porosity distribution of a certain graphite measured by X-ray radiography

散和重构,即CT。显微CT技术能够对样品内部任意区域进行重构分析,获取材料内部的3D结构信息,并且可以达到亚 $\mu\text{m}$ 级的分辨率,再加上其作为无损检测技术的特征,被广泛应用于核级石墨孔结构分析<sup>[24-25]</sup>。图5为利用显微CT成像技术得到的PGA核级石墨氧化后的孔隙结构3D图像<sup>[26]</sup>。

显微CT方法可以得到材料内部所有孔隙(包括开孔和闭孔)的结构信息,但是对于如何进行区分开孔和闭孔目前尚无很好的方法,通常都是基于操作者的经验<sup>[27]</sup>。

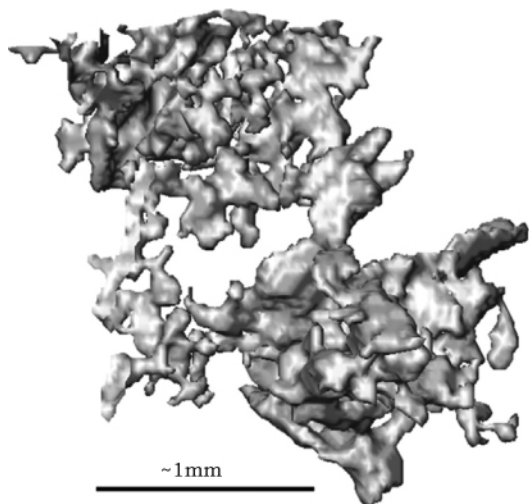


图5 X射线成像法得到的某核级石墨的孔隙率分布  
Fig. 5 Porosity distribution of certain graphite measured by X-ray radiography

### 3.4 超声波法

超声波法利用材料氧化后内部不同部位对超声波的反

射特性不同来表征材料内部的孔隙分布,同显微CT一样,这也是一种无损检测方法。Chi等<sup>[15]</sup>利用声显微镜对NBG-10核级石墨氧化后的孔隙结构进行了表征,并与传统的质量-体积法进行了对比,获得令人满意的结果。Shibata等<sup>[28]</sup>利用超声波方法对IG-110和IG-430两种核石墨氧化后孔隙率与失重率的变化规律进行了研究,发现超声波的传递速度随着石墨失重率的增大而减小,并存在指数关系。石墨氧化后的孔隙结构分布可以用波-孔相互作用模型(wave-pore interaction model)描述,因此结果的可靠性很大程度上依赖于模型的准确程度,而这一模型目前还不成熟,所以此方法应用还较少。

### 3.5 电子显微镜

电子显微镜技术(扫描电镜SEM,透射电镜TEM)主要用于观察石墨氧化后表面的形貌,也可与X射线衍射仪或者能谱仪相结合,构成电子探针系统,用于物质成分分析。但是由于观察范围有限,电子显微镜技术仅在表征石墨氧化后局部孔隙结构的变化时应用广泛<sup>[29-33]</sup>,而几乎不用于孔隙率等的测算。图6为SEM得到的IG-11核级石墨在不同条件下氧化后的表面形貌<sup>[33]</sup>,可以看出随着氧化温度的提高和氧化时间的增加,孔隙主要产生在黏结剂相,越来越多的填充暴露

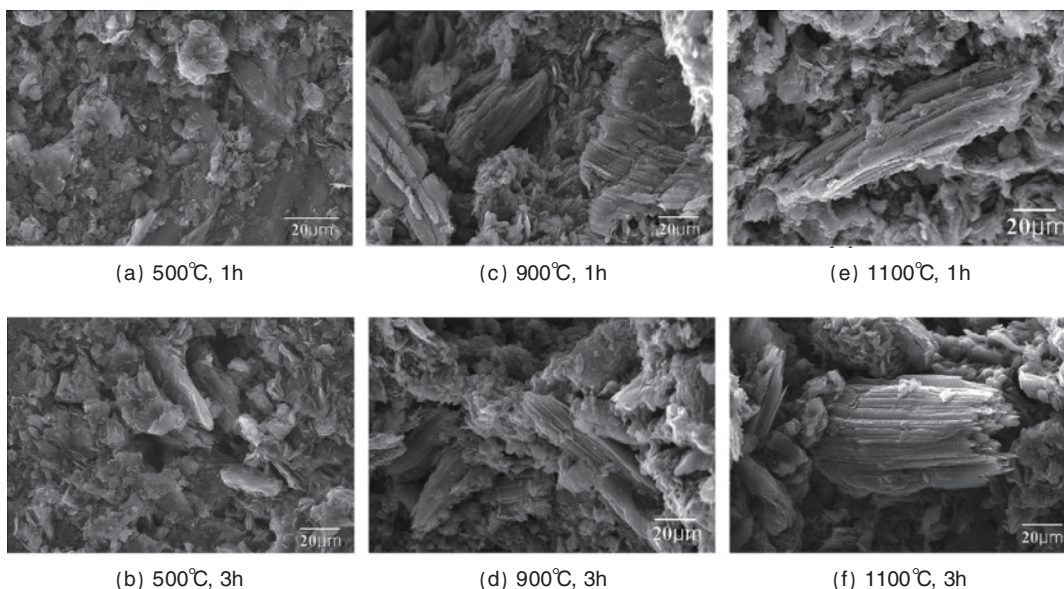


图6 IG-11石墨氧化后的SEM表面形貌图像  
Fig. 6 SEM micrographs of air-oxidized IG-11 graphite

在表面,表明了填充剂和黏结剂氧化特性的差别。

### 3.6 小角散射法

小角散射法包括小角X射线散射和小角中子散射两种方法。以小角X射线散射方法(SAXS)为例,其原理是:当一束极细的X射线穿过与其波长具有相似尺度的不均匀区域时,X射线会在光束方向附近很小的角度范围内(3°—5°)散开,散射光强度与散射角的大小成反比。因为X射线波长介于0.001—10nm,故常用来研究nm尺度的微孔。这种方法可以

用于开孔和闭孔的分析,而且具有很高的精度,但是由于其设备昂贵,而且观测范围较小,很少应用于核级石墨氧化后的孔隙结构分析<sup>[34-37]</sup>。

## 4 结论

核级石墨氧化后的孔隙结构改变决定了其各种性能的变化。本文综述了目前应用于核级石墨氧化后孔隙结构表征的常用技术方法,并将其分为直接测量方法和间接测量方法

两类。综上所述,每种方法根据其工作原理的不同都有不同的适用范围。在实际应用中,应当根据所研究对象的不同而选择不同的方法,否则会导致严重的误差。同时,一些方法则具有互补优势,因此在一些要求高、范围宽的场所,可以将其一些技术综合使用,以获得更加准确而全面的结果。

### 参考文献 (References)

- [1] Windes W, Burchell T, Carroll M. Graphite technology development plan [R]. Idaho Falls, ID: Idaho National Laboratory, 2010.
- [2] Burchell T D, Bratton R, Marsden B, *et al.* Next generation nuclear plant Phenomena Identification and Ranking Tables (PIRTs), volume 5: Graphite PIRTs[R]. Washington DC: US Nuclear Regulatory Commission, 2008.
- [3] Sakaba N, Furusawa T, Kawamoto T, *et al.* Short design descriptions of other systems of the HTTR [J]. *Nuclear Engineering and Design*, 2004, 233(1-3): 147-154.
- [4] 曹建华. 先进核反应堆氦气净化系统研究与分析[D]. 北京: 清华大学, 2008.  
Cao Jianhua. Research and analysis of helium purification systems for advanced nuclear reactors[D]. Beijing: Tsinghua University, 2008.
- [5] Kissane M P. A review of radionuclide behaviour in the primary system of a very-high-temperature reactor [J]. *Nuclear Engineering and Design*, 2009, 239(12): 3076-3091.
- [6] Castle B. NGNP reactor coolant chemistry control study [R]. INL/EXT-10-19533, Idaho Falls, ID: Idaho National Laboratory, 2010.
- [7] 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.
- [8] Landman B. Assessment of NGNP moisture ingress events[R]. INL/EXT-11-21397, Idaho Falls, ID: Idaho National Laboratory, 2011.
- [9] No H C, Park B H. Strength degradation of oxidized graphite support column in VHTR [J]. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 2010, 47(11): 998-1004.
- [10] 雒晓卫. 10MW 高温气冷堆中石墨粉尘行为研究 [D]. 北京: 清华大学, 2005.  
Luo Xiaowei. Research on graphite dust behavior in 10MW high temperature gas-cooled reactor[D]. Beijing: Tsinghua University, 2005.
- [11] Kane J, Karthik C, Butt D P, *et al.* Microstructural characterization and pore structure analysis of nuclear graphite [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2011, 415(2): 189-197.
- [12] Eto M, Growcock F B. Effect of oxidizing environment on the strength of H451, Pgx and Ig-11 graphites[J]. *Carbon*, 1983, 21(2): 135-147.
- [13] Eto M, Oku T, Konishi T. High-temperature young modulus of a fine-grained nuclear graphite oxidized or prestressed to various levels[J]. *Carbon*, 1991, 29(1): 11-21.
- [14] Wood J L, Bradt R C, Walker P L. Oxidation effects on toughness and slow crack-growth in polycrystalline graphites [J]. *Carbon*, 1980, 18(3): 179-189.
- [15] Chi S H, Contescu C I, Burchell T D. Density change of an oxidized nuclear graphite by acoustic microscopy and image processing [J]. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power-Transactions of the Asme*, 2009, 131(5): 0529041-0529044.
- [16] American Society for Testing and Materials. ASTM C559-90 (2010) Standard test method for bulk density by physical measurements of manufactured carbon and graphite articles[S]. West Conshohocken, PA: ASTM International, 1990.
- [17] Burchell T D, Nunn S D, Strizak J, *et al.* AGC-1 sister specimen testing data report[R]. Oak Ridge, TN: Oak Ridge National Laboratory, 2009.
- [18] Webb P, Orr C. Analytical methods in fine particle technology [R]. Norcross, GA: Micromeritics Instrument Co, 1997.
- [19] Burchell T D. A microstructurally based fracture model for polygranular graphites[J]. *Carbon*, 1996, 34(3): 297-316.
- [20] Contescu C I, Strizak J P, Guldan T R, *et al.* Effect of air oxidation on pore structure development and mechanical properties of nuclear graphite[R]. Oak Ridge, TN: Oak Ridge National Laboratory, 2010.
- [21] Contescu C I. Characterization of porosity development in oxidized graphite using automated image analysis techniques [R]. ORNL/TM-2009/192, Oak Ridge, TN: Oak Ridge National Laboratory, 2009.
- [22] 张凯红, 赵宏生, 李自强, 等. 高温气冷堆包覆燃料颗粒疏松炭层密度的测量方法研究[J]. 中国核科学技术进展报告, 2009, 1(11): 135-139.  
Zhang Kaihong, Zhao Hongsheng, Li Ziqiang, *et al.* *Progress Report on China Nuclear Science & Technology*, 2009, 1(11): 135-139.
- [23] Kunerth D C, McJunkin T R. Nondestructive evaluation of nuclear-grade graphite[R]. INL/CON-11-22123, Idaho Falls, ID: Idaho National Laboratory, 2011.
- [24] 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): 2151-2158.
- [25] 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): 1045-1051.
- [26] Babout L, Marsden B J, Mummery P M, *et al.* Three-dimensional characterization and thermal property modelling of thermally oxidized nuclear graphite[J]. *Acta Materialia*, 2008, 56(16): 4242-4254.
- [27] Sun L, Hodgkins A, Marrow J, *et al.* An experimental study on the porosity networks in nuclear graphite [C]. 2nd International Topical Meeting on High Temperature Reactor Technology, Beijing, China, September 22-24, 2004.
- [28] Shibata T, Tada T, Sumita J, *et al.* Oxidation damage evaluation by non-destructive method for graphite components in high temperature gas-cooled reactor [J]. *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering*, 2008, 2(1): 166-175.
- [29] Focke W W, Badenhorst H, Rand B. Modelling of natural graphite oxidation using thermal analysis techniques [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2010, 99(1): 211-228.
- [30] Wen K Y, Marrow J, Marsden B. Microcracks in nuclear graphite and highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2008, 381(1-2): 199-203.
- [31] Choi W K, Kim B J, Kim E S, *et al.* Oxidation behavior of IG and NBG nuclear graphites [J]. *Nuclear Engineering and Design*, 2011, 241(1): 82-87.
- [32] 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.
- [33] Lim Y S, Chi S H, Cho K Y. Change of properties after oxidation of IG-11 graphite by air and CO<sub>2</sub> gas [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2008, 374(1-2): 123-128.
- [34] Pendleton P, Chen L. Small-angle neutron scattering study of activated carbon cloth and ammonium persulfate-modified activated carbon cloth: Effect of oxygen content [J]. *Physica B-Condensed Matter*, 2006, 385-386(1): 644-646.
- [35] Laszlo K, Czakkel O, Josepovits K, *et al.* Influence of surface chemistry on the SAXS response of polymer-based activated carbons[J]. *Langmuir*, 2005, 21(18): 8443-8451.
- [36] Braun A, Kohlbrecher J, Bartsch M, *et al.* Small-angle neutron scattering and cyclic voltammetry study on electrochemically oxidized and reduced pyrolytic carbon [J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49(7): 1105-1112.
- [37] Kaneko K. Determination of pore-size and pore-size distribution: 1 Adsorbents and catalysts[J]. *Journal of Membrane Science*, 1994, 96(1-2): 59-89.

(责任编辑 朱宇)