

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГРАФИТА РГТ С ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ ГАЗАМИ

*Е. В. Чихрай, Т. В. Кульсартов, В. П. Шестаков, А. О. Муканова,
И. Е. Кенжина, С. К. Аскербеков*

НИИ Экспериментальной и Теоретической Физики КазНУ им. аль-Фараби,
Алматы, Казахстан
chikhray@physics.kz

Исследования процессов коррозии в кислороде и парах воды остаются актуальной для графита, как конструкционного материала ядерных реакторов. В статье приведены результаты экспериментов по определению изменения газового состава в нагреваемой камере с исследуемыми образцами графита РГТ в присутствии кислорода и паров воды. Эксперименты позволили получить временные и температурные зависимости образования газообразных продуктов взаимодействия кислорода, водяных паров с графитом РГТ. Определены: константа скорости взаимодействия кислорода с графитом: $K = 5.2 \times \exp(-125 \text{ кДж}/(R \times T))$ (моль/(с·м²·Па)); константа скорости взаимодействия водяных паров с графитом: $K = 0.057 \times \exp(-135 \text{ кДж}/(R \times T))$ (моль/(с·м²·Па).

Введение

Как известно рабочие температуры, при которых функционируют конструкционные, поглощающие и тепловыделяющие элементы из графита в активной зоне, колеблются от 300 °С (РБМК) до 1250 °С (ВТГР) в зависимости от типа реактора [1–3]. В высокотемпературной части этой области в реакторе ВТГР происходят реакции окисления графита при взаимодействии с такими примесями в теплоносителе (гелий), как O₂, H₂O, CO₂, H₂, что приводит к деградации прочностных свойств графита и снижению его теплопроводности. Известно [1], что потеря 3 мас. % образца графита, происшедшая при взаимодействии с примесными в гелии парами воды при 1000 °С, приводит к 30–50 % изменению модуля упругости, удельного электросопротивления, коэффициента термического расширения.

Поэтому исследование и испытание реакторных графитов, в особенности исследование их взаимодействия с химическими активными газами, остается одной из актуальных и приоритетных задач прикладного материаловедения. В работе приведены результаты исследований процессов взаимодействия кислорода, паров воды и водорода с графитом марки РГТ.

Целью работы было получение температурной зависимости констант скоростей реакций взаимодействия кислорода, паров воды и водорода с графитом марки РГТ.

Задачами исследований являлись:

1) Проведение экспериментов по определению газового баланса в замкнутой коррозионной камере с образцом графита при линейном нагреве в присутствии кислорода и паров воды.

2) Разработка процедуры расчета скорости взаимодействий кислород-графит, водяной пар-графит, водород-графит и определение температурной зависимости соответствующих констант скорости взаимодействия.

Объект исследования

Марки реакторного графита разделяются в зависимости от размера составляющих его частиц и микроструктуры. Для мелкозернистого графита размер частиц составляет примерно 10 микрон и около 2 микрон для ультрамелкозернистого графита. Графит с открытыми и закрытыми объемными порами имеет пористость около 20–30 %, в сравнении со значением <1 % для монокристалла графита. Объемные поры разделяются на макропоры размером >50 нм, переходные поры 2–50 нм и небольшие микропоры, которые составляют менее 2 нм. Объемные поры служат внутренней поверхностью для окисления графита при низких и средних температурах.

В качестве объектов исследования были выбраны образцы рекристаллизованного графита марки РГТ (плотность 2,15 г/см³, пористость <5 %; размер зерна около 10 мкм; содержание титана ~10 %). Образцы имели форму параллелепипеда размерами 3,3×3,3×55 мм (см. рис. 1). Длинная сторона образцов ориентирована перпендикулярно оси сжатия.



Рис. 1. Вид исследуемых образцов

Экспериментальная установка

Коррозионные эксперименты с образцами графитов проводились на созданной установке для исследования коррозии реакторных материалов CorrSiC'a. Коррозионная камера на базе высоковакуумной трубчатой печи GSL-1600, обеспечивает возможность проведения коррозионных исследований на температурах до 1500–1600 °С при атмосферном давлении. Нагреваемая камера печи (рис. 2) выполнена из трубы высококачественного оксида алюминия (Al₂O₃ 99,8 %) длиной 1000 мм, внешним диаметром 50 мм и внутренним диаметром 40 мм (толщина стенки 5 мм) и снабжена вакуумными шлюзами с термостойким силиконовым уплотнением, обеспечивающими уровень натекания лучше 0,1 Па·л/мин. Длина нагреваемой зоны – 300 мм, зона однородного нагрева – 150 мм, точность поддержания температуры ±1 °С. Образец загружается в центр нагреваемой зоны в загрузочном тигле из высококачественного оксида алюминия (отрезок аллундовой трубки длиной 15 см

и диаметром 2 см). Для предотвращения нагрева излучением из горячей области стальных вакуумных фланцев и силиконовых уплотнительных колец в них, в печь устанавливаются тепловые экраны из пористого оксида алюминия. Экраны имеют 3 мм зазор со стенками трубы печи и, при установке их на краю зоны теплоизоляции, эффективно предотвращают нагрев фланцев выше 150 °С даже при температуре печи 1500 °С, не нарушая при этом движение медленных газовых потоков. Печь питается от сети однофазного переменного тока 220 В, 30 А, потребляемая мощность 4 кВт.

Температура образцов измеряется термопарой ВР, которая установлена на стенке печи. Методические эксперименты показали, что при скоростях нагрева до 10 °С/мин в интервале до 1500 °С ошибка в измерении температуры образца составляет менее 5 °С.



Рис. 2. Схема расположения элементов рабочей камеры установки исследования коррозии графитов на базе трубчатой печи GSL-1600

Структурная схема установки приведена на рис. 3, технические параметры – в табл. 1. Установка состоит из системы создания газовых смесей (паров воды), коррозионной камеры и измерительной камеры с масс-спектрометром, которая отделена от коррозионной камеры через натекатель.

Коррозионная камера установки откачивается постом высоковакуумной безмаслянной откачки TPS-Compact на базе турбомолекулярного насоса TV-301 и сухого спирального насоса IDP-3 (Agilent Technologies) до уровня давления 0,1 Па по остаточным газам.

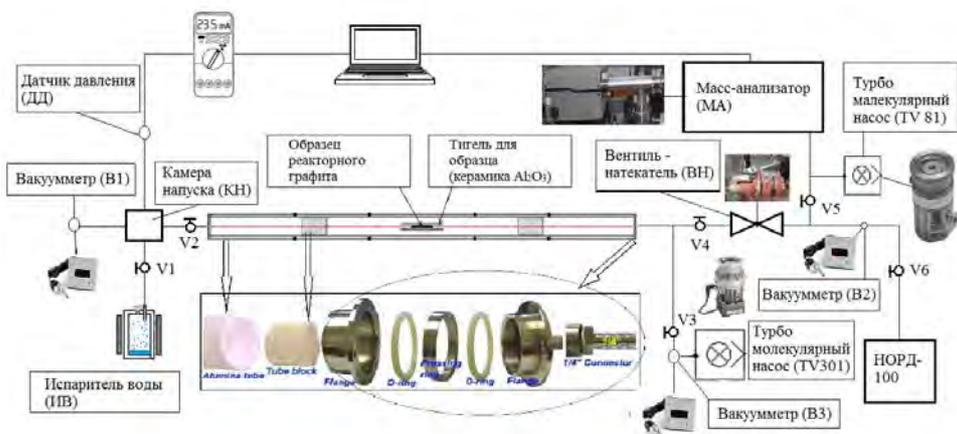


Рис. 3. Структурная схема установки для исследования коррозии графитов

Таблица 1

Основные параметры установки для исследования коррозии графитов

Температурный диапазон, градусов Цельсия	мин.	25
	макс.	1600
Скорость нагрева-охлаждения, градусов/мин	мин.	1
	макс.	10
Диапазон давлений, Па	мин.	10^{-3}
	макс.	10^3
Исследуемые массы, М	мин.	2
	макс.	100

Измерительная камера установки, в которую организовано натекание газов из коррозионной камеры установки, откачивается турбомолекулярным насосом (TV-81) и магниторазрядным насосом НОРД-100 до уровня давления по остаточным газам $\sim 10^{-4}$ Па.

На рис. 4 показан внешний вид установки.



Рис. 4. Внешний вид установки коррозии CorrSiC'a

Методика эксперимента

Перед экспериментами образец предварительно мыли в ультразвуковой ванне в дистиллированной воде и отжигали при температуре $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течении 2 часов в муфельной печи в атмосфере аргона. Затем образец взвешивался на аналитических весах (Sartorius CPA225D, точность 10 мкг).

Далее образец закладывался в печь (коррозионную камеру), после чего система откачивалась до давления $\sim 0,1$ Па. Затем **откачка камеры прекращалась** и с помощью механического натекавателя часть газа из камеры с образцом подавалась в камеру с масс-спектрометром.

Далее вся камера до механического натекавателя была прогрета до 100 °С, после чего в нее напускались пары воды до давления не более 10^3 Па.

Дополнительно, для изучения взаимодействия кислорода с графитом, в камеру с образцом организовано постоянное натекание смеси атмосферных газов (азота и кислорода) на уровне $9 \cdot 10^5$ Па·м³/час при объеме коррозионной камеры около $1,4 \cdot 10^{-3}$ м³.

Затем образец линейно нагревался (10 °С/мин) до температуры 1100 °С, после чего выдерживался на этой температуре в течении 30 минут и затем так же охлаждался. В течение эксперимента регистрировалось изменение газового состава в камере. В дальнейшем исходные данные по изменению состава газа в коррозионной камере были приведены к абсолютным единицам давления с помощью коэффициентов калибровки, полученным в отдельно проведенных методических экспериментах. После эксперимента образец взвешивался заново.

Результаты экспериментов

Как показали эксперименты, нагрев образца в присутствии кислорода и водяных паров ведет к заметному огрублению поверхности (с почернением и образованием аморфного углеродного слоя, см. рис. 5,). Заметного изменения массы образца за время испытаний не наблюдалось $\Delta m \leq 10$ мкг.

Общий вид полученных зависимостей изменения давления для различных газов приведен на рис. 6, 4.

Коррозионная камера установки откачивается постом высоковакуумной безмаслянной откачки TPS-Compact на базе турбомолекулярного насоса TV-301 и сухого спирального насоса IDP-3 (Agilent Technologies) до уровня давления $0,1$ Па по остаточным газам.



Рис. 5. Образцы графита РГТ до испытаний (верхний) и после испытаний

Измерительная камера установки, в которую организовано натекание газов из коррозионной камеры установки, откачивается турбомолекулярным насосом (TV-81) и магниторазрядным насосом НОРД-100 до уровня давления по остаточным газам $\sim 10^{-4}$ Па.

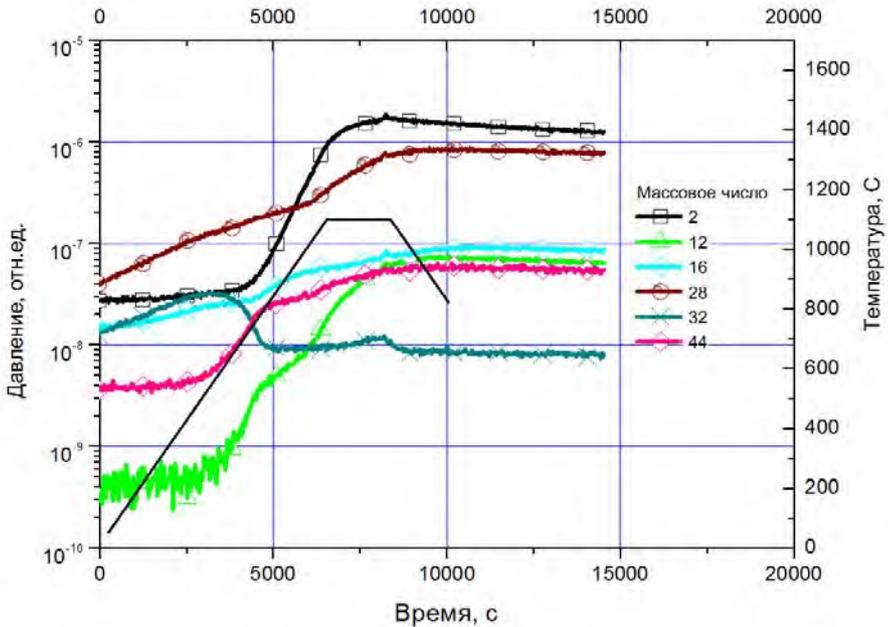


Рис. 6. Зависимость изменения давления различных газов в камере при нагреве образца графита РГТ в присутствии кислорода и паров воды

Наиболее заметные изменения давлений наблюдались для газов с массовыми числами 2 (H_2), 12 (C), 16 (CH_4), 28 (N_2 , CO), 32 (O_2), 44 (CO_2). Изменения давлений этих газов в основном вызваны реакциями графита с кислородом, парами воды и водородом (который является продуктом реакции воды с графитом). К сожалению, из-за высокого фона паров воды в измерительной камере не удалось корректно зарегистрировать изменение паров воды в камере с образцом.

Рассмотрим результаты более детально.

1) Взаимодействие графита с кислородом

Газификация реакторного графита происходит посредством ряда последовательных процессов [4–6]: (а) *Диффузия кислорода на поверхность* и/или в открытые объемные поры; (б) *Адсорбция атомов кислорода* в активные центры поверхности и одновременное образование С–О связей и разрушение связей С–С; и (с) *десорбция газообразных продуктов CO и CO_2* и перенос в объем газа. Основным путем образования CO является десорбция стабильных комплексов, вероятнее всего, эфирных и карбонильных групп. Благодаря стабильности этих комплексов, образование газа CO не обнаруживается при низких температурах ($<400\text{ }^\circ\text{C}$), но скорость его образования повышается экспоненциально с увеличением температуры [2]. С другой стороны, основным путем параллельной генерации газа CO_2 является присоединение атома кислорода к комплексу CO на поверхности [7, 8].

Несмотря на сложность окисления графита нижеприведенные реакции адсорбции и десорбции вполне достаточны для этой химической кинетической модели [2, 3, 9–12].

- (а) Адсорбция молекул кислорода для формирования недиссоциированного поверхностного комплекса $C(O_2)$;
 (б) Разрыв недиссоциированного кислородного радикала $C(O_2)$ и формирование стабильного комплекса CO_s ;
 (в) Десорбция стабильного поверхностного комплекса CO_s и образование газа CO ;
 (д) Десорбция газа CO_2 .

Как видно из графика на рис.6, до температур около 500°C кислород практически не активен, наблюдаемый линейный рост давления кислорода обусловлен его натеканием в камеру. После 500°C начинается реакция окисления, которая приводит к снижению давления кислорода в камере более чем на порядок. После 800°C в камере остается фоновое равновесное давление кислорода. Результатом взаимодействия графита с кислородом является рост давления углекислого газа в камере установки практически синхронно с падением давления кислорода (см. рис. 7,).

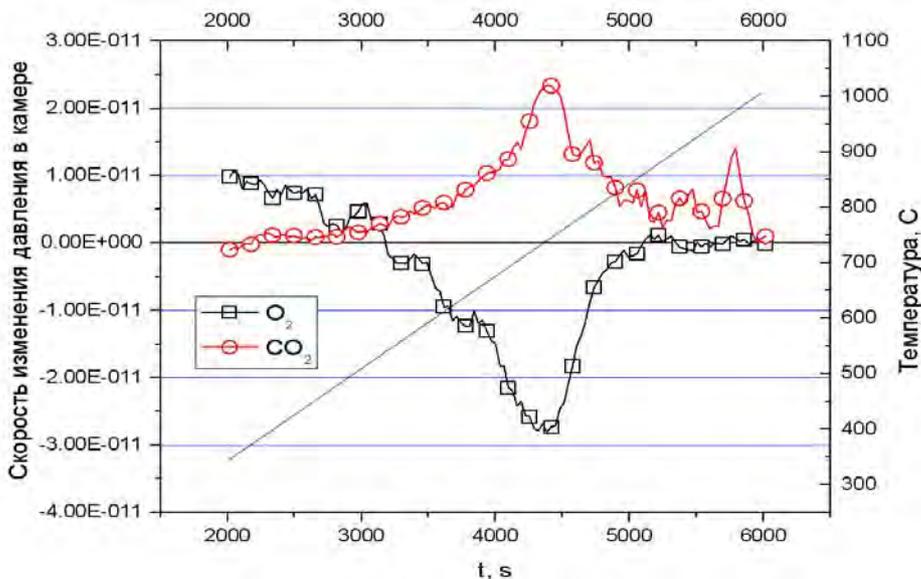


Рис. 7. Временная зависимость скорости изменения давления кислорода и углекислого газа в камере с образцом графита

В предположении, что указанная реакция окисления определяется взаимодействием кислорода с графитом на поверхности (не учитывая диффузионные механизмы попадания кислорода в матрицу графита), можно записать простое рекуррентное уравнение баланса для изменения давления кислорода в системе. Для этого разобьем временной промежуток проведения эксперимента на i -интервалов каждый длительностью Δt (с). Тогда мы можем записать

$$v(O_2)_{i+1} = v(O_2)_i - K_i \times P(O_2)_i \times S \times \Delta t + \varphi(O_2) \times \Delta t$$

где $\nu(\text{O}_2)_{i+1}$, $\nu(\text{O}_2)_i$ – количество молей кислорода в камере с образцом в моменты времени t_{i+1} , t_i соответственно; S – площадь поверхности образца (м^2); $\varphi(\text{O}_2)$ – уровень натекания кислорода в камеру ($\sim 7 \cdot 10^{-3}$ моль/с); $\Delta t = t_{i+1} - t_i$; K_i – константа скорости взаимодействия кислорода с графитом (моль/ $(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па})$), $P(\text{O}_2)_i$ – давление кислорода в момент времени t_i (Па).

K_i имеет аррениусовскую зависимость и может быть представлена как

$$K_i = K(\text{O}_2)_i = K(\text{O}_2)_0 \times \exp(-E(\text{O}_2)_a / (R \times T_{\text{смп.}i})),$$

где $K(\text{O}_2)_0$ – предэкспонента аррениусовской зависимости (моль/ $(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па})$), $E(\text{O}_2)_a$ – энергия активации реакции кислорода с графитом (Дж/моль); R – универсальная газовая постоянная; $T_{\text{смп.}i}$ – температура образца в момент времени t_i .

Давление кислорода может быть представлено в виде

$$P(\text{O}_2)_i = \nu(\text{O}_2)_i \times R \times T_{\text{газ.}i} / V_{\text{кам}},$$

где $T_{\text{газ.}i}$ – средняя температура газа в момент времени t_i (температура газа определяется средней температурой стенок камеры, которая, как показали оценочные расчеты, может быть выражена через температуру образца графита по формуле $T_{\text{газ.}i} = T_{\text{смп.}i}/2$); $V_{\text{кам}}$ – объем камеры с образцом (м^3).

Результаты проведенного моделирования при разбиении времени эксперимента на интервалы $\Delta t = 30$ с позволили получить неплохое совпадение расчетных кривых с экспериментальными (см. рис.8, 9,) и рассчитать аррениусовскую зависимость скорости взаимодействия кислорода с графитом: $K = 5.2 \times \exp(-125 \text{ кДж} / (R \times T))$ (моль/ $(\text{с} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{Па})$). Данное выражение удовлетворительно совпало с результатами, полученными для константы взаимодействия кислорода с реакторными графитами различных марок, приведенными в работе [13].

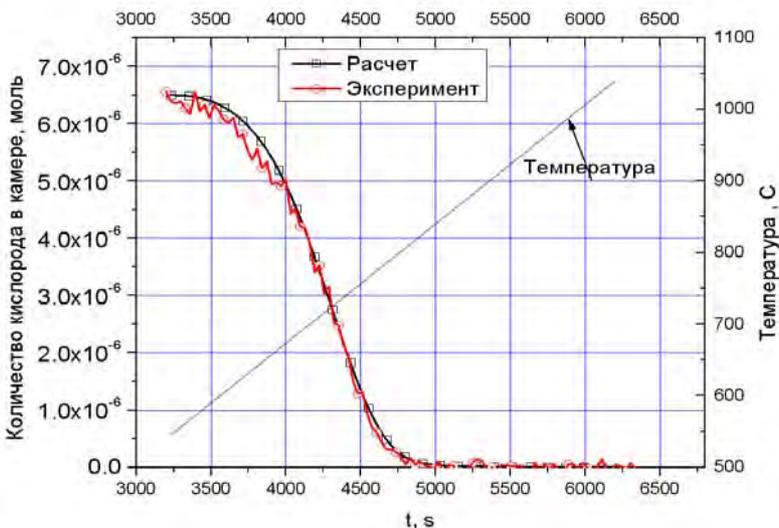


Рис. 8. Результаты моделирования изменения количества кислорода в камере с образцом графита

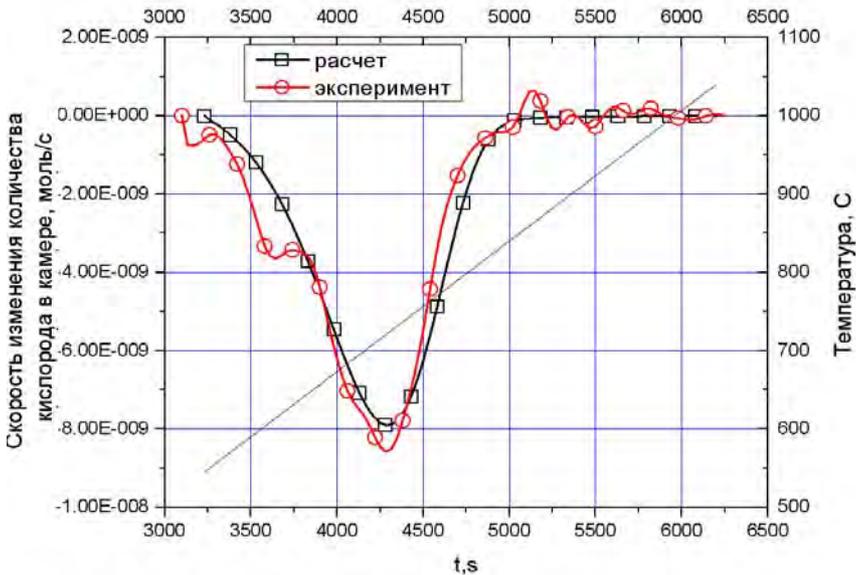
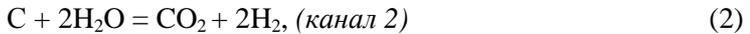
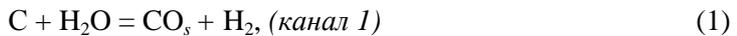


Рис. 9. Результаты моделирования скорости изменения количества кислорода в камере с образцом графита

2) Взаимодействие графита с парами воды

Основными реакциями графита с водой являются:



Как отмечено в [14], при температурах более 700 °C, водяной пар начинает активно реагировать с элементарным углеродом по каналу реакции (1).

Как видно из рис. 6, в проведенных экспериментах наблюдается заметное увеличение давления водорода (начиная с температуры около 800 °C) и угарного газа CO (с некоторым запозданием по времени), при этом уровень давления углекислого газа (CO₂) на два порядка меньше чем CO. Это свидетельствует о незначительном вкладе в общий баланс газов реакции окисления графита по каналу реакции (2). Давления водорода и угарного газа в эксперименте достигают стационарного значения, что свидетельствует о снижении скорости реакции графита с водяными парами за счет снижения давления паров воды в камере с образцом.

Здесь важно отметить тот факт, что наблюдаемые изменения давления воды носят сложный характер из-за наличия не прогреваемых участков в измерительной камере. Это приводит к существенным искажениям измерения реального давления паров воды в камере с графитом. Для дальнейших корректных оценок скорости реакции взаимодействия паров воды с графитом анализировалось только изменение давления продуктов реакции водяных паров с графитом.

Химическая кинетическая модель взаимодействия углерода с парами воды может быть представлена в следующих предположениях:

(а) Адсорбция молекул воды на поверхности графита с образованием стабильного комплекса (CO_s) и выделением газа H_2 происходит по каналу реакции (1).

(б) Десорбция стабильного поверхностного комплекса CO_s с образованием газа CO

Десорбция газа CO_2 (соответствующая реакции (2)) незначительна, так как при температурах выше $800\text{ }^\circ\text{C}$ уровень давления кислорода в камере фоновый (из рис.б, видно, что основная часть кислорода в камере прореагировала с графитом ранее).

В предположении, что реакция взаимодействия паров воды с графитом происходит только на поверхности, можно записать рекуррентное уравнение баланса для изменения количества продуктов реакции в системе. Аналогично приведённой выше разобьем временной промежуток проведения эксперимента на i -интервалов каждый длительностью Δt (с). Примем, что на начало реакции давление паров воды (количество вещества) составляло некое значение P_0 – которое можно оценить, приравняв его к стационарному давлению водорода в системе на момент окончания реакции. Тогда мы можем записать

$$v(H_2)_{i+1} = v(H_2)_i + K(H_2O)_i \times P(H_2O)_i \times S \times \Delta t$$

где $v(H_2)_{i+1}$, $v(H_2)_i$ – количество молей водорода в камере с образцом в момент времени t_{i+1} , t_i соответственно; $K(H_2O)_i$ – константа скорости взаимодействия водяных паров с графитом (моль/($\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}$)); $P(H_2O)_i$ – давление водяных паров в момент времени t_i (Па).

Константа $K(H_2O)$ имеет аррениусовскую зависимость и может быть представлена как

$$K(H_2O)_i = K(H_2O)_0 \times \exp(-E(H_2O)_a / (R \times T_{\text{смп.}i})),$$

где $K(H_2O)_0$ – предэкспонента (моль/($\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}$)), $E(H_2O)_a$ – энергия активации реакции водяных паров с графитом (Дж/моль). Давление водяных паров может быть представлено в виде

$$P(H_2O)_i = P_0 - v(H_2)_i \times R \times T_{\text{gas.}i} / V_{\text{cam}},$$

Обозначения остальных физических величин идентичны обозначениям описания взаимодействия графита с водородом, приведенного выше.

Результаты проведенного моделирования при разбиении времени эксперимента на интервалы $\Delta t = 3$ с позволили получить неплохое совпадение расчетных кривых с экспериментальными (рис. 10, , 11.) и рассчитать аррениусовскую зависимость константы скорости взаимодействия водяных паров с графитом

$$K = 0.057 \times \exp(-135 \text{ кДж} / (R \times T)) \text{ (моль} / (\text{с} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{Па})).$$

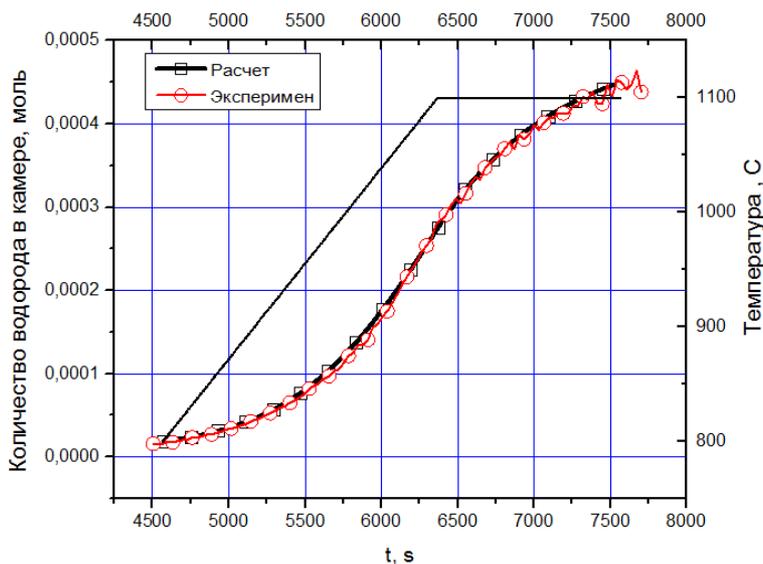


Рис. 10. Результаты моделирования изменения количества водорода в камере с образцом графита

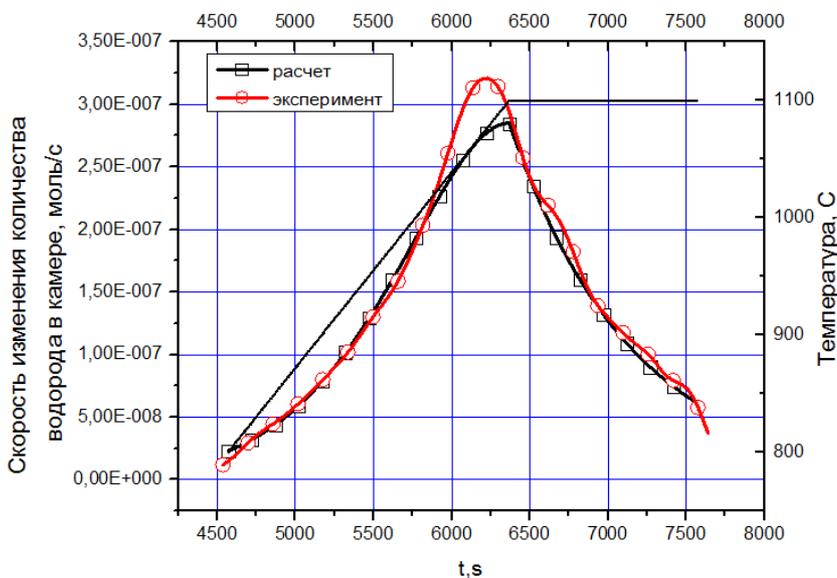
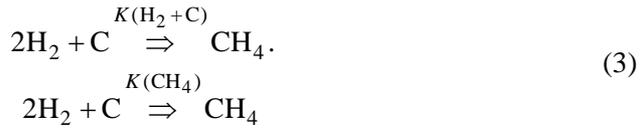


Рис. 11. Результаты моделирования скорости изменения количества водорода в камере с образцом графита

3) Взаимодействие графита с водородом

Основным продуктом обратимой реакции водорода с графитом до температуры 1000–1200 °С является метан:



Как видно из рис.6, появление метана (массовое число 16) совпадает с началом роста давления водорода в камере (~800 °С). Но, так как общее количество метана образованного в эксперименте, в несколько раз меньше количества водорода, то можно считать, что равновесие реакции (3) смещено в сторону образования метана, и можно записать соотношение, которое свяжет концентрации метана и водорода

$$v(\text{CH}_4)_{i+1} = v(\text{H}_2)_i^2 \times K(\text{H}_2 + \text{C}) \times \Delta t - v(\text{CH}_4)_i \times K(\text{CH}_4)_i \times \Delta t + v(\text{CH}_4)_i$$

(первый член рекуррентного соотношения определяет рост количества метана в камере за счет реакции водорода с графитом, второй член отвечает за снижение количества метана в камере в результате его распада),

где $v(\text{CH}_4)_{i+1}$, $v(\text{H}_2)_i$ – количество молей метана в камере с образцом в момент времени t_{i+1} , t_i соответственно; $v(\text{H}_2)_i$ – количество молей водорода в камере с образцом в момент времени t_i (данный вектор значений был получен в расчетах ранее); $K(\text{H}_2 + \text{C})$ – константа скорости реакции образования метана при взаимодействии водорода с графитом (мы предполагаем, что она постоянна в интервале моделирования; $K(\text{CH}_4)$ – константа скорости распада метана (1/(моль·с)). $K(\text{CH}_4)$ имеет аррениусовскую зависимость и может быть представлена как

$$K(\text{CH}_4)_i = K(\text{CH}_4)_0 \times \exp(-E(\text{CH}_4)_a / (R \times T_{\text{gasi}})),$$

где $K(\text{CH}_4)_0$ – предэкспонента (1/(моль·с)), $E(\text{CH}_4)_a$ – энергия активации реакции распада метана (Дж/моль); обозначения остальных физических величин идентичны обозначениям для описания взаимодействий графита с водородом и парами воды, приведенным выше.

Проведенное моделирование позволило описать изменение давления метана в камере с образцом (результаты моделирования приведены на рис. 12), получить значения скорости образования метана при взаимодействии водорода с графитом ($K(\text{H}_2 + \text{C}) = 15$ (1/(моль·с))) и рассчитать аррениусовскую зависимость скорости распада метана:

$$K(\text{CH}_4) = 10^8 \times \exp(-120 \text{ кДж} / (R \times T)) \text{ (моль} / (\text{с} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{Па})).$$

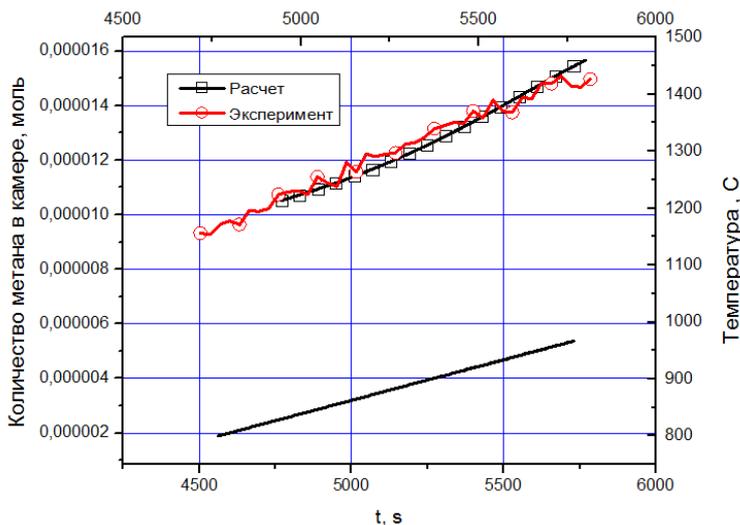


Рис. 12. Результаты моделирования изменения количества метана в камере с образцом графита

Заключение

В ходе проведенных исследований были получены зависимости изменения давления различных газов в камере с исследуемым образцом графита РГТ при его линейном нагреве.

Обнаружено что основная часть кислорода (~90 %), взаимодействуя с графитом при температурах до 800 °C образует углекислый газ. Остальная часть кислорода (10 %) образует поверхностные СО комплексы, которые десорбируются в виде газа при температурах ~1100 °C и выше.

Предложена модель взаимодействия кислорода с графитом, по которой рассчитана скорость взаимодействия кислорода с графитом РГТ: $K = 5.2 \times \exp(-125 \text{ кДж}/(R \times T))$ (моль/(с·м²·Па)). Данное значение совпало по порядку величины с результатами, полученными для константы взаимодействия кислорода с реакторными графитами марок IG-110, NBG-18, приведенными в фундаментальной работе [13].

Основной реакцией взаимодействия воды с графитом в настоящих экспериментах была реакция образования водорода и стабильного поверхностного комплекса СО. Рассчитанная скорость взаимодействия водяных паров с графитом равна: $K = 0.057 \times \exp(-135 \text{ кДж}/(R \times T))$ (моль/(с·м²·Па)).

Скорость реакции образования метана в результате взаимодействия водорода с графитом составила $K(\text{H}_2 + \text{C}) = 15$ (1/(моль·с)), при этом скорости распада метана $K = 10^8 \times \exp(-120 \text{ кДж}/(R \times T))$ (моль/(с·м²·Па)).

Получены новые экспериментальные данные о параметрах взаимодействия воды, кислорода и водорода с графитом РГТ, которые могут быть использованы при оценке его применимости в различных узлах конструкции ЯР с точки зрения моделирования аварий, связанных с нарушением герметичности реактора и обоснования безопасности ядерных установок.

Список литературы

1. Конструкционные материалы ядерных реакторов: [Учеб. для вузов ядер. спец.] / Н. М. Бескоровайный, Б. А. Калинин, П. А. Платонов, И. И. Чернов. Москва: Энергоатомиздат, 1995. - 704 с.
2. Ohashi H. Concept of an Inherently-safe High Temperature Gas-cooled Reactor/ H. Ohashi, H. Sato, Y. Tachibana, K. Kunitomi, M. Ogawa // AIP Conf. Proc. ICANSE2011: Denpasar, INDONESIA, November 14–17, 2011 – 2012. – Vol. 1448. – P. 50–58.
3. Minato K. Thermodynamic Analysis of Behavior of HTGR Fuel and Fission Products under Accidental Air or Water Ingress Conditions/ K. Minato, K. Fukuda // Proc. IAEA Technical Committee Mtg. on Response of Fuel, Fuel Elements and Gas-cooled Reactor Cores under Accidental Air or Water Ingress Conditions, IAEA-TECDOC-784. – 1995. – P. 86–91.
4. Essenhigh R. H. Fundamentals of Coal Combustion in Chemistry of Coal Utilization: second Supplementary Vol. / Ed.by M. A. Elliott. – John-Wiley & Sons, New York, USA: 1981. – Ch. 19. – P. 1153–1312.
5. Minh C. L., Li C., Brown T. C. Kinetics of Coke Combustion during Temperature-Programmed Oxidation of Deactivated Cracking Catalysts // Studies in Surface Science and Catalysis. – 1997. – Vol.111. – P. 383–390.
6. Moulijn J. A., Kapteijn F. Towards a Unified Theory of Reactions of Carbon with Oxygen-Containing Molecules// Carbon. 1995. Vol. 33 (3). P. 1155–1165.
7. Chen S. G., Yang R. T., Kapteijn F., Moulijn J. A. A New Surface Oxygen Complex on Carbon: Toward a Unified Mechanism for Carbon Gasification Reactions // Industrial & Engineering Chemistry Research. 1993. Vol. 32. P. 2835–2840.
8. El-Genk M. S., Tournier J.-M. Development and Validation of a Graphite Oxidation Model // J. Nuclear Materials. –2011. –Vol. 411. – P. 193–207.
9. Ahmed S., Back M. H., Roscoe J. M. A Kinetic Model for the Low Temperature Oxidation of Carbon // Combustion and Flame. 1987. Vol. 70. P. 1–16.

10. Du Z., Sarofim A. F., Longwell J. P. Activation Energy Distribution in Temperature Programmed Desorption: Modeling and Application to the Soot-Oxygen System // *Energy and Fuels*. – 1990. – Vol. 4. – P. 296–302.
11. Du Z., Sarofim A. F., Longwell J. P., Mims C. A. Kinetic Measurement and Modeling of Carbon Oxidation // *Energy and Fuels*. 1991. Vol. 5. P. 214–221.
12. Campbell P. A., Mitchell R. E. The Impact of the Distributions of Surface Oxides and their Migration on Characterization of the Heterogeneous Carbon-Oxygen Reaction // *Combustion and Flame*. – 2008. – Vol. 154. – P. 47–66.
13. Graphite Oxidation Simulation in HTR Accident Conditions / Mohamed S. El-Genk, Jean-Michel Tournier and Boyce Travis // 3 rd Year and Final Technical Report. – Institute for Space and Nuclear Power Studies, MSC01 1120, Project No. 09-830 to University of New Mexico. – 2012.
14. Кабакчи С. А., Булгакова Г. П. Радиационная химия в ядерном топливном цикле: учебное пособие. – М.: Изд. центр РХТУ им. Д. И. Менделеева, 1997.