

事故容错燃料包壳材料在水化学环境中的 动水腐蚀试验

童 刚,王诗槐,彭 帆,卢冬华,王 阔,严 俊,薛佳祥

(中广核研究院有限公司综合热工水力与安全实验室,深圳 518000)

摘 要: 为了掌握事故容错燃料(ATF)包壳材料的耐动水腐蚀性能,搭建了专设台架以模拟堆芯部位的热工水力环境和水化学环境。针对普通 Zr 合金及涂覆 Cr 金属涂层的 Zr 合金、FeCrAl 合金等 ATF 包壳候选材料在空管条件和内置电加热棒条件下分别开展动水腐蚀试验。结果表明:这三种材料在水化学环境中经动水腐蚀 28 d 后表面均未产生明显的氧化膜,表明各材料均有较好的短期耐蚀性;与空管条件相比,在内置电加热棒条件下,Zr 合金和涂覆 Cr 金属涂层的 Zr 合金表面的颗粒状氧化产物更密集,抗氧化性能更优;在空管条件和内置电加热棒条件下,涂覆 Cr 金属涂层的 Zr 合金相较于普通 Zr 合金具有更好的耐蚀性,但在内置电加热棒条件下,两种材料表面均检测到其他相,有待进一步研究。

关键词: 事故容错燃料(ATF);包壳材料;动水腐蚀;微观形貌

中图分类号: TL352 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-748X(2024)06-0081-06

在福岛核电站事故中,锆合金包壳材料与高温蒸汽发生化学反应,释放出大量氢气,最终引起氢气爆炸,暴露出普通锆合金包壳材料在该事故工况下的缺点。之后,事故容错燃料(ATF)成为国内外研发热点。相较于传统锆合金包壳材料,ATF 包壳材料在正常运行工况下可以维持或提高燃料性能,并以其良好的耐蚀性、优越的高温力学性能在事故发生后相当长的一段时间内维持堆芯的完整性,从而提供足够的时间裕量来采取事故应对措施^[1]。

近年来,国内外学者针对 ATF 包壳候选材料开展了一系列的腐蚀试验研究,对该材料的腐蚀特性和机理有了一定的了解。RAIMAN 等^[2]选取 FeCrAl 合金作为包壳材料,在模拟沸水堆水化学条件下完成了 9 个月的试验研究,得到了 FeCrAl 合金的腐蚀特性,并认为该材料适用于沸水堆条件。JIANG 等^[3]研究了 FeCrAl 合金的氧化动力学特性、腐蚀过程及其影响因素,并与 Zr 合金进行了比较。BRACHET 等^[4]使用高压釜对涂覆金属涂层的 Zr 合金及涂覆陶瓷涂层的 Zr 合金开展了近 60 d 的腐蚀试验,得到了涂覆各类涂层的 Zr 合金的腐蚀特性。雷一明^[5]探索了涂覆涂层的 Zr 合金的制备

方法及其在高温高压水环境中的氧化腐蚀机理。崔越等^[6]将涂覆 Ti_3SiC_2 涂层的管材放入静态高压釜中,分别开展了不同工况、不同水化学环境的腐蚀研究,并与 Zr 合金进行了比较,认为 Ti_3SiC_2 不适宜作为 ATF 包壳材料。周邦新^[7]讨论了 LiOH 浓度对 Zr 合金腐蚀速率的影响,并对 LiOH 加速 Zr 合金腐蚀的机理进行了探索性分析。以上研究均使用高压釜容器进行静态腐蚀试验,较好地模拟了反应堆一回路的温度、压力和水化学环境,但是未考虑流体流速对材料表面腐蚀的影响以及包壳管内发热的条件,并且介质流动还会加速包壳壁面保护性氧化膜的分解和破坏。因此,在内置电加热棒(模拟芯块发热)的动水环境中对 ATF 包壳候选材料开展腐蚀试验会更加贴近实际工况。

笔者串联 4 个试验本体构成试验段,每个试验本体有 21 个腐蚀试样通道,对多根 Zr 合金、涂层 Zr 合金以及 FeCrAl 合金包壳管试样分别在空管条件和内置电加热棒条件下同时开展动水腐蚀试验,并对试样的腐蚀结果进行对比分析,以期为 ATF 包壳材料的选择及应用提供参考。

1 试 验

1.1 试验装置

试验装置由回路系统、测控系统、电气系统、仪表系统和加药系统等组成,如图 1 所示,主要设备有

收稿日期:2023-08-21

通信作者:童刚(1978—),工程师,硕士,从事反应堆热工水力试验研究,18033075357,tonggang2001@126.com

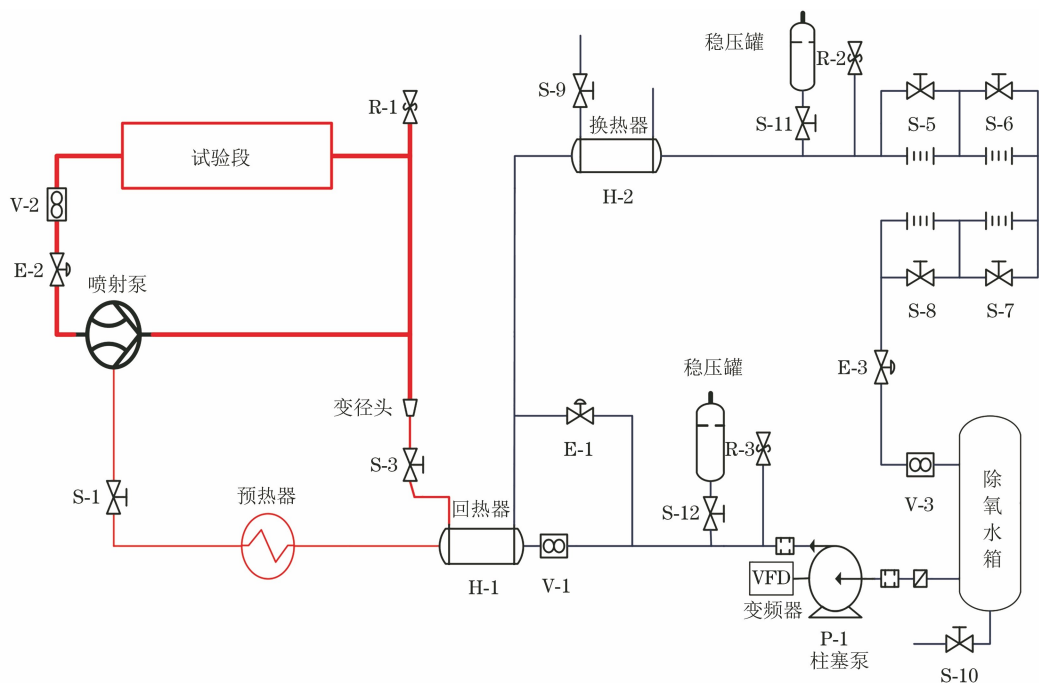


图 1 试验装置示意
Fig. 1 Schematic diagram of testing equipment

柱塞泵、主回热器、预热器、冷却换热器、多级降压单元和阀门等。试验介质从柱塞泵出来,依次经过主回热器(H-1)管程、预热器、喷射泵、试验段、主回热器(H-1)壳程和冷却换热器(H-2)。其中,高压流体由喷射泵喷射进入试验段,试验完成后大部分流体被引回喷射泵吸入端,构成循环回路,而小部分流体则通过主回热器(H-1)和冷却换热器(H-2)排出。

动水腐蚀试验参数:温度 320 ℃,压力 15.5 MPa,包壳外工作介质流速 5.0 m/s。试验介质为含硼酸和氢氧化锂的水,水化学参数:B 质量浓度 1 000 mg/L,Li 质量浓度 3.5 mg/L,溶解氧质量浓度低于 0.5 mg/L。

1.2 试 样

试样为端部封闭的圆形包壳管,包括普通 Zr 合金、涂覆金属涂层(纯 Cr,纯度 99.9% 以上,厚度为 15 μm)的 Zr 合金和 FeCrAl 合金,以下分别简称 Zr 合金,涂层 Zr 合金和 FeCrAl 合金。分别设置两种试样,即在试样内部分别放置一根电加热棒(内置加热棒)和一根不锈钢棒(空管),内置电加热棒用于模拟芯块发热的情况,电加热棒的发热功率约为 3 kW;内置不锈钢棒用于模拟无芯块发热情况,不锈钢棒可支撑管件。试样长度为 170 mm,外径约为 9.5 mm,壁厚约为 0.6 mm。

1.3 试验方法

采用柱塞泵与阀门配合的方式调节主流体流量

和系统压力,通过调节预热器和电加热元件的电加热功率,以及冷却换热器的二次侧冷却水流量,控制流体温度。流体沿试验本体轴向进入试样的流通通道内,用动水持续冲刷试样,当装置内各项参数达到试验工况,且装置保持稳定运行时,开展长周期试验,腐蚀时间为 28 d。

试验后,取出试样,采用 ZEISS Gemini 500 型扫描电子显微镜(SEM)表征试样微观形貌,用 INCA 型能谱仪(EDS)和 Empyrean 型 X 射线衍射仪(XRD)分析氧化产物的化学成分和物相。

2 结果与讨论

2.1 腐蚀产物物相

由图 2 可见:在水化学环境中经动水腐蚀后,Zr 合金包壳管外表面粗糙度较大,与腐蚀前试样表面形貌相似。

由图 3 可见:在水化学环境中,涂层 Zr 合金包壳管腐蚀前的表面质量较好,均匀致密,且表面粗糙度相对 Zr 锆合金较小;腐蚀后,包壳管外表面不平整,且表面弥散分布白色氧化物颗粒。

由图 4 可见:在水化学环境中,FeCrAl 合金包壳管腐蚀前的表面组织呈纤维状,沿某一方向分布,表面相对较粗糙;腐蚀后,表面组织结构主要分为两层,上层为细小颗粒氧化物,下层为连续分布的氧化膜。

由图 5 可见:Zr 合金包壳管(内含加热棒)在水

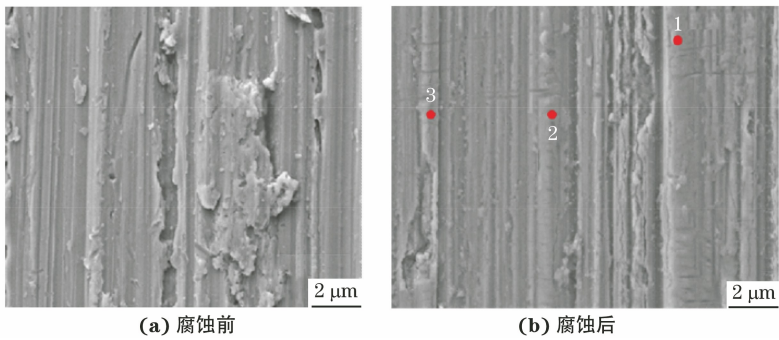


图 2 Zr 合金包壳管在水化学环境中经动水腐蚀前后的表面微观形貌

Fig.2 Surface micro-morphology of Zr alloy cladding tube before (a) and after (b) corrosion in flowing water in hydrochemical environment

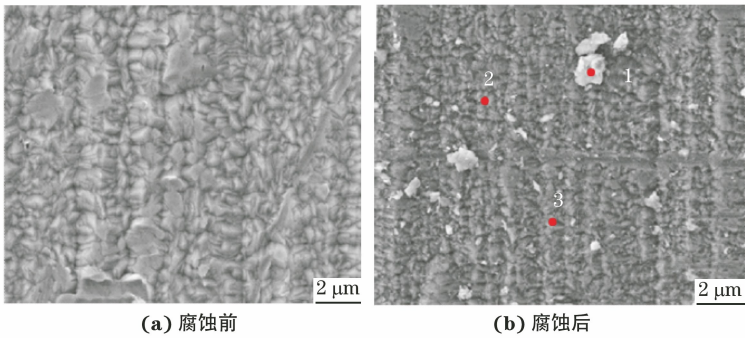


图 3 涂层 Zr 合金包壳管在水化学环境中经动水腐蚀前后的表面微观形貌

Fig.3 Surface micro-morphology of coated Zr alloy cladding tube before (a) and after (b) corrosion in flowing water in hydrochemical environment

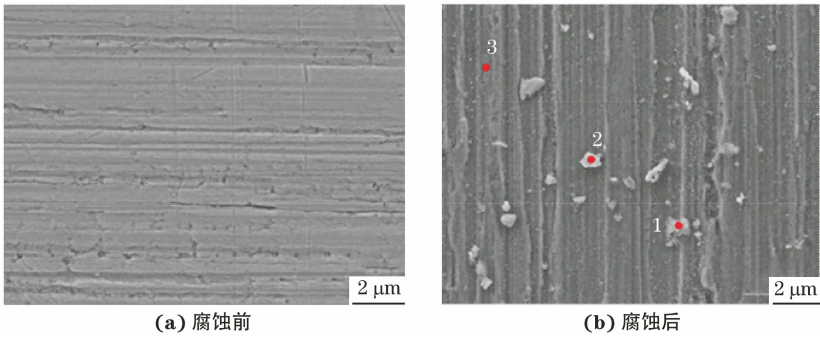


图 4 FeCrAl 合金包壳管在水化学环境中经动水腐蚀前后的表面微观形貌

Fig.4 Surface micro-morphology of FeCrAl alloy cladding tube before (a) and after (b) corrosion in flowing water in hydrochemical environment

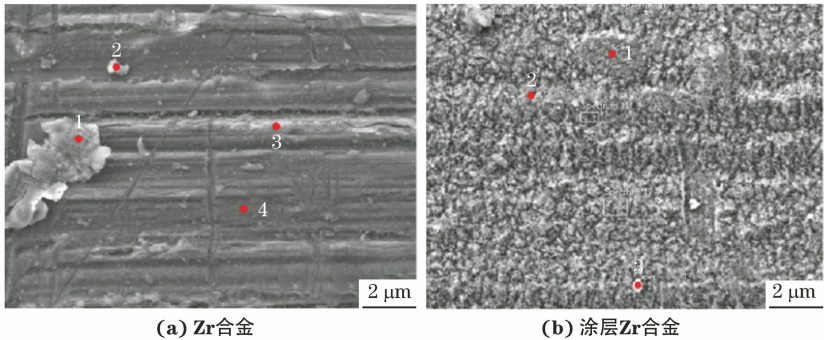


图 5 Zr 合金和涂层 Zr 合金包壳管(内含加热棒)在水化学环境中经动水腐蚀后的表面微观形貌

Fig.5 Surface micro-morphology of Zr alloy (a) and coated Zr alloy (b) cladding tube (with electric heating) after corrosion in flowing water in hydrochemical environment

化学环境中经动水腐蚀 28 d 后,外表面保持粗糙纤维状,与腐蚀前试样表面形貌相似;在相同环境中腐蚀后,涂层 Zr 合金包壳管(内含加热棒)外表面不平整,表面有白色氧化物颗粒。

2.2 腐蚀产物成分

由图 6 可见:腐蚀前 Zr 合金包壳管的物相主要为 Zr,腐蚀后,XRD 谱中只有 Zr 峰,并未发现氧化物的峰,原因可能是 Zr 合金包壳管表面氧化层很薄,氧化不明显;涂层 Zr 合金包壳管在腐蚀前后表面物相均为 Cr;腐蚀前 FeCrAl 合金包壳管基体物相主要为 α -Fe,腐蚀后,基体峰仍较强,并未发现氧化物的峰,原因可能是其表面氧化层很薄,氧化不明显。

由表 1 可见:腐蚀后 Zr 合金包壳管表面元素主要为 Zr 和 O,并含有微量的 Fe 和 Nb,说明腐蚀产物主要为 ZrO_2 ;腐蚀后涂层 Zr 合金包壳管表面白色颗粒应为包壳管的腐蚀产物,主要组成元素为 Zr 和 O,大部分区域(如位置 2 和 3)的组成元素主要为 Cr 和 O,且 O 元素含量较低,说明涂层耐蚀性较强;腐蚀后 FeCrAl 合金包壳管表面含有大量的 O 和 Fe,说明其表面生成了 Fe 氧化物,且下层连续分布的氧化膜中 O 元素含量略高于颗粒状腐蚀产物。

由图 7 可见:Zr 合金包壳管(内含加热棒)腐蚀后的 XRD 谱仍以初始 Zr 峰为主,氧化不明显,但出现了一些其他的峰;涂层 Zr 合金包壳管(内含加热棒)腐蚀后,XRD 谱中只有 Cr 峰,且强度很高,并未发现氧化物的峰,表明氧化层很薄,氧化不明显。

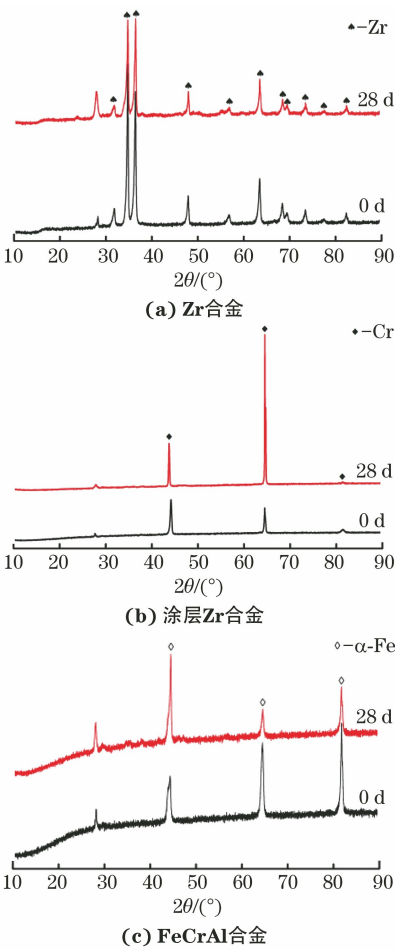


图 6 Zr 合金、涂层 Zr 合金和 FeCrAl 合金包壳管在水化学环境中经动水腐蚀前后的 XRD 谱
Fig.6 XRD patterns of Zr alloy (a), coated Zr alloy (b) and FeCrAl alloy (c) cladding tube before and after corrosion in flowing water in hydrochemical environment

表 1 3 种包壳管在水化学环境中经动水腐蚀后的 EDS 分析结果

材料		位置	原子分数/%						
			Cr	Zr	O	Fe	Nb	Ni	Al
Zr 合金	1	—	—	37.26	61.58	—	1.16	—	—
	2	—	—	35.59	63.45	0.96	—	—	—
	3	—	—	37.82	60.89	0.23	1.05	—	—
涂层 Zr 合金	1	5.80	49.21	33.13	10.72	1.15	—	—	—
	2	84.04	—	12.99	2.37	—	0.59	—	—
	3	83.06	—	13.57	2.77	—	0.60	—	—
FeCrAl 合金	1	12.23	—	18.93	59.27	—	—	8.33	0.37
	2	13.12	—	25.75	55.05	—	—	5.03	0.33
	3	13.44	—	30.34	51.41	—	—	4.15	0.29

由表 2 可见:腐蚀后,Zr 合金包壳管(内含加热棒)表面元素主要为 Zr 和 O,并含有微量的 Fe 和 Nb;腐蚀后,涂层 Zr 合金包壳管(内含加热棒)表面

白色颗粒主要组成元素为 Cr、Zr 和 O,应该为 Cr 涂层与 Zr 包壳腐蚀产物的复合,相对平坦的区域组成元素主要为 Cr 和 O,且 O 元素含量极低,说明涂

表 2 Zr 合金和涂层 Zr 合金包壳管(内含加热棒)在水化学环境中经动水腐蚀后的 EDS 分析结果
Tab.2 EDS analysis results of Zr alloy and coated Zr alloy cladding tube (with electric heating) after corrosion in flowing water in hydrochemical environment

材料	位置	原子分数/%						
		Zr	O	Fe	Nb	C	B	Cr
Zr 合金	1	87.80	9.64	0.24	2.32	—	—	—
	2	82.80	12.91	2.31	1.99	—	—	—
	3	63.41	33.13	2.04	1.42	—	—	—
	4	74.22	23.30	0.07	2.41	—	—	—
涂层 Zr 合金	1	—	3.06	—	—	5.25	—	91.69
	2	—	4.09	0.52	—	7.25	—	88.14
	3	23.26	7.05	0.54	—	15.10	8.53	45.52

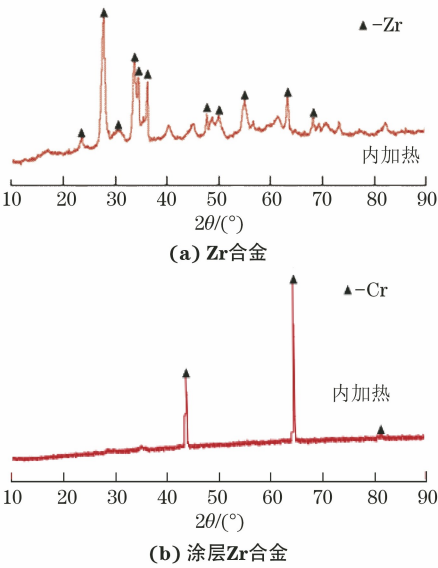


图 7 Zr 合金和涂层 Zr 合金包壳管(内含加热棒)在水化学环境中经动水腐蚀后的 XRD 谱

Fig.7 XRD patterns of of Zr alloy (a) and coated Zr alloy (b) cladding tube (with electric heating) after corrosion in flowing water in a hydrochemical environment

层耐蚀性较强。

3 结 论

(1) Zr 合金、涂层 Zr 合金和 FeCrAl 合金三种包壳管候选材料在水化学环境中经动水腐蚀 28 d 后表面均未产生明显的氧化膜,表明各材料均有较好的短期耐蚀性。

(2) 与空管条件相比,在内置电加热棒条件下,Zr 合金和涂层 Zr 合金表面的颗粒状氧化产物更密集,抗氧化性能更优。

(3) 在空管条件和内置电加热棒条件下,涂层 Zr 合金相较于普通 Zr 合金具有更好的耐蚀性,但在内置电加热棒条件下,两种材料表面均检测到其他相,有待进一步研究。

参考文献:

[1] 刘俊凯,张新虎,恽迪. 事故容错燃料包壳候选材料的研究现状及展望[J]. 材料导报,2018,32(11):1757-1778.
LIU J K, ZHANG X H, YUN D. A complete review and a prospect on the candidate materials for accident-tolerant fuel claddings[J]. Materials Review, 2018, 32(11):1757-1778.

[2] RAIMAN S S, FIELD K G, REBAK R B, et al. Hydrothermal corrosion of 2nd generation FeCrAl alloys for accident tolerant fuel cladding[J]. Journal of Nuclear Materials, 2020, 536:152221.

[3] JIANG G Y, XU D H, FENG P, et al. Corrosion of FeCrAl alloys used as fuel cladding in nuclear reactors [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 869: 159235.

[4] BRACHET J C, IDARRAGA-TRUJILLO I, LE FLEM M, et al. Early studies on Cr-Coated Zircaloy-4 as enhanced accident tolerant nuclear fuel claddings for light water reactors[J]. Journal of Nuclear Materials, 2019, 517:268-285.

[5] 雷一明. 几种事故容错燃料包壳涂层的设计、制备与性能研究[D]. 合肥:中国科学技术大学,2021.
LEI Y M. Design, synthesis and properties of protective coatings for accident tolerant fuels [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2021.

[6] 崔越,马海滨,李思功,等. MAX 相 Ti₃SiC₂ 管材在高温高压水和过热蒸气中的腐蚀行为[J]. 稀有金属材料与工程, 2023, 52(3):982-988.

CUI Y, MA H B, LI S G, et al. Corrosion behavior of MAX phase Ti₃SiC₂ tube in high-temperature high-pressure water and superheated steam[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2023, 52(3):982-988.

[7] 周邦新. 水化学对燃料元件包壳腐蚀行为的影响[J].

核动力工程,1998,19(4):67-72,77.

ZHOU B X. Effect of hydrochemistry on corrosion

behavior of fuel element cladding[J]. Nuclear Power

Engineering,1998,19(4):67-72,77.

Experiment on Dynamic Water Corrosion of Accident Tolerant Fuel Cladding Materials in Hydrochemical Environment

TONG Gang, WANG Shihuai, PENG Fan, LU Donghua, WANG Kuo, YAN Jun, XUE Jiaxiang
(Comprehensive Thermal-Hydraulic and Safety Laboratory, China Nuclear Power Research Institute Co., Ltd.,
Shenzhen 518000, China)

Abstract: In order to master the dynamic water corrosion resistance of accident tolerant fuel (ATF) cladding materials, a special bench was set up to simulate the thermal-hydraulic environment and water chemical environment of the core. The dynamic water corrosion tests were carried out for ordinary Zr alloy, Zr alloy coated with Cr metal coating, FeCrAl alloy and other ATF cladding candidate materials under the condition of empty tube and built-in electric heating rod. The results show that there was no obvious oxide film on the surface of the three cladding tube candidate materials after 28 days of corrosion in dynamic water in hydrochemical environment, indicating that each material had good short-term corrosion resistance. Compared with the empty tube condition, the granular oxidation products on the surface of Zr alloy and Zr alloy coated with Cr metal coating were denser and the oxidation resistance was better under the condition of built-in electric heating rod. Under the condition of empty tube and built-in electric heating rod, Zr alloy coated with Cr metal coating had better corrosion resistance than ordinary Zr alloy. However, under the condition of built-in electric heating rod, other phases were detected on the surface of both materials, which needed further study.

Key words: accident tolerant fuel(ATF); fuel cladding material; dynamic water corrosion; micro-morphology