

FeCrAl/ZrNbCu 复合管包壳高温蒸气氧化行为研究

柏广海, 薛 飞, 刘二伟, 张晏玮, 耿建桥, 尚 灿, 党建伟, 刘向兵, 余伟炜

(苏州热工研究院有限公司, 江苏 苏州 215004)

摘 要: 研究了 FeCrAl/ZrNbCu 复合管蒸气氧化行为, 结果表明, 外层 FeCrAl 材料具有优异的抗蒸气氧化性能, 有效保护了内层 Zr 合金管。氧化产物分析表明, FeCrAl 合金氧化膜呈凹凸状, 氧化产物为 Fe_2O_3 、 FeCr_2O_4 、 Cr_2O_3 和 Al_2O_3 ; ZrNbCu 合金氧化膜垂直于表面生长, 氧化产物为 ZrO_2 和 Nb_2O_5 ; 在 1000 °C 氧化时复合管界面没有明显元素扩散; 在 1100 和 1200 °C 氧化后界面发生明显元素扩散。复合管外侧到内侧分别为 FeCrAl 氧化膜、FeCrAl 合金、FeCrAl-ZrNbCu 扩散层、ZrNbCu 合金、ZrNbCu 氧化膜; 界面结合方式由机械结合转变为冶金结合。

关键词: 燃料包壳; FeCrAl/ZrNbCu 复合管; 高温蒸气氧化; 氧化膜; 元素扩散

中图分类号: TB331

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)09-3071-06

核电站中燃料包壳主要作用是保持燃料棒完整性, 防止裂变产物外泄和传递热量。目前商用核电站主要采用锆合金作为燃料包壳材料^[1], 1979 年美国三哩岛核电站和 2011 年日本福岛核电站均发生了严重失水事故, 堆芯冷却剂流失, 燃料元件温度迅速升高, 包壳发生剧烈氧化并失去完整性, 导致严重核泄漏^[2]。因此, 在核电站严重事故条件下, 现役锆合金燃料包壳在保持燃料棒完整性方面存在重大安全风险^[3]。

为进一步提高燃料包壳的事故容错能力, 从 2011 年开始, 世界各核电发达国家先后开始研制新型核燃料包壳^[4,5]如 SiC_f/SiC ^[6,7]、FeCrAl 合金^[8,9]、涂层包壳^[10-13]、Mo 合金^[14]等。在众多备选材料中, FeCrAl 合金由于其良好的加工性能、适中的强韧性及优异的抗氧化性能等被认为是最有希望获得应用的材料之一^[9,15]。FeCrAl/ZrNbCu 复合管是以 FeCrAl 合金作为外层管, Zr 合金作为内层管, 采用机械加工的方法使 FeCrAl 及 Zr 合金两种金属管紧密结合, 制备成包壳管。复合管的优点主要有 3 个方面: 一是利用外层 FeCrAl 金属管提高燃料棒的事事故容错性能, 如抗水蒸气氧化、抗热冲击性能和降低氢释放量等; 二是在提升包壳管事故容错性能的同时, 不显著降低燃料包壳管的中子经济性, 最大限度维持反应堆内现有的热工环境; 三是兼顾了锆合金与燃料裂变产物的相容性。因此, FeCrAl/ZrNbCu 复合管具有重要的研究价值和应用前景。

本实验主要研究了 FeCrAl/ZrNbCu 复合管在模拟失水事故下的水蒸气氧化行为, 为掌握其在事故工况

下的特性及失效行为提供必要研究支持。

1 实 验

实验所采用的复合管是由 Zr-1Nb-0.01Cu 合金管和 Fe-13Cr-5Al-2Mo 合金管(名义成分, 质量分数, %)两种管材轧制复合(如图 1 所示), 复合管外径为 (9.5 ± 0.1) mm, 壁厚为 (0.57 ± 0.01) mm, 管中 FeCrAl 厚度为 (0.11 ± 0.05) mm; FeCrAl 与 ZrNbCu 界面为机械紧密结合。截取 10 mm 长复合管材进行高温水蒸气氧化测试及分析。选取 FeCrAl、ZrNbCu 两种合金管材进行测试对比。

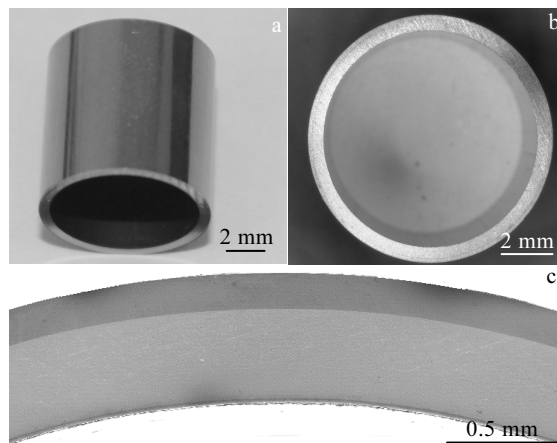


图 1 FeCrAl/ZrNbCu 复合管形貌

Fig.1 Morphologies of FeCrAl/ZrNbCu dual layer tube: (a) appearance, (b) cross section, and (c) joint surface

收稿日期: 2020-02-24

基金项目: 国家自然科学基金(U1867202, U1867215); 苏州市 2016 产业技术创新专项(SYG201634)

作者简介: 柏广海, 男, 1981 年生, 博士, 高级工程师, 苏州热工研究院有限公司寿命管理技术中心, 江苏 苏州 215004, 电话: 0512-83552352, E-mail: baiguanghai@foxmail.com

高温水蒸气氧化测试在 Setsys Evolution TGA 分析仪上进行。试样悬挂于装置的炉膛内，温度到达设定值后，以高纯氩气为载体将水蒸气持续从炉体底部通入炉膛，并保温一定时间，完成样品的高温水蒸气氧化，从而得出样品增重与时间关系曲线。高温水蒸气氧化试验参数如表 1 所示。

采用金相显微镜 (OM) 对复合管材料水蒸气氧化试验后的氧化层厚度进行检测，采用 X 射线衍射仪 (XRD) 对水蒸气氧化后氧化膜产物进行分析，采用场发射扫描电子显微镜 (SEM) 对材料微观形貌进行观察，并采用附带的能谱仪 (EDS) 分析元素成分及分布，采用 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 对材料表面氧化产物进行检测，并采用 XPS Peak4.1 软件对数据进行分析。

2 结果与分析

2.1 FeCrAl/ZrNbCu 水蒸气氧化行为

图 2 为 FeCrAl/ZrNbCu、FeCrAl、ZrNbCu 3 种材料在 1000~1200 °C 水蒸气氧化结果，横坐标为时间 t ，纵坐标为试样在氧化过程中质量的变化 ΔW 。从结果中可以看出，3 种材料的氧化总体上是增重行为。不同温度下的氧化结果显示，FeCrAl 合金氧化增重最低，其在 1000, 1100, 1200 °C 氧化 3600 s 的增重分别为 4.9, 5.2, 12.9 mg/dm^2 ，表现出优异的耐高温蒸气氧化性能；ZrNbCu 合金氧化增重最高；FeCrAl/ZrNbCu 氧化增重在上述 2 种合金增重之间且明显低于 ZrNbCu 合金，说明复合管外侧的 FeCrAl 合金材料在高温蒸气氧化过程中，对包壳管具有良好的保护效果。

FeCrAl/ZrNbCu 复合管经 1000, 1100 和 1200 °C 氧化 3600 s 后截面形貌见图 3 所示。可以看出，随氧化温度升高，复合管外层 FeCrAl 合金氧化程度变化不明显；内层 ZrNbCu 内侧氧化层厚度逐渐增加；FeCrAl-ZrNbCu 界面处扩散程度逐步加深。在氧化过程中，复合管外层 FeCrAl 合金的存在保护了 ZrNbCu 外侧不受氧化。

表 1 高温水蒸气氧化试验参数

Project	Test parameter
Temperatures/°C	1000, 1100, 1200
Oxidation time/s	3600, 21600
Heating rate/K·min ⁻¹	50
Relative humidity/%RH	90
Ar flow rate/mL·min ⁻¹	20

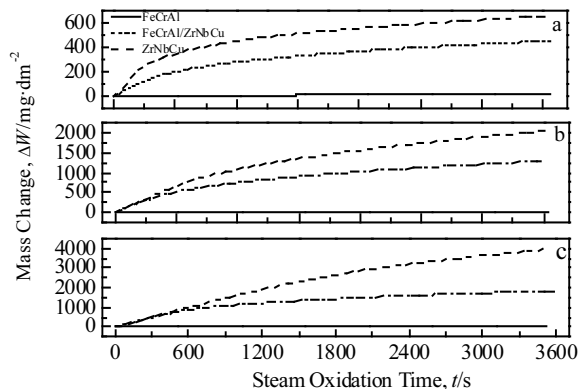


图 2 FeCrAl/ZrNbCu、FeCrAl、ZrNbCu 水蒸气氧化结果
Fig.2 High-temperature steam oxidation results of FeCrAl/ZrNbCu, FeCrAl, ZrNbCu materials at 1000 °C (a), 1100 °C (b), and 1200 °C (c) for 3600 s

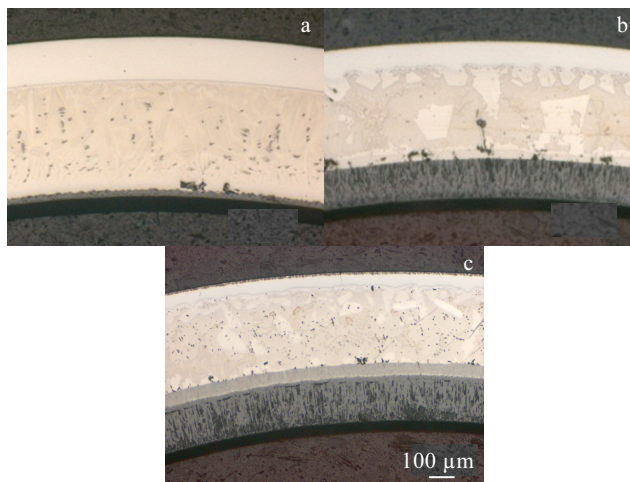


图 3 FeCrAl/ZrNbCu 复合管氧化后横截面 OM 照片
Fig.3 OM images of FeCrAl/ZrNbCu dual layer tube after steam oxidation at 1000 °C (a), 1100 °C (b), and 1200 °C (c) for 3600 s

2.2 FeCrAl/ZrNbCu 氧化机理分析

为进一步研究 FeCrAl 合金氧化产物，将合金在 1200 °C 氧化 6 h，微观形貌及组成元素分析结果如图 4 所示。图 4a、4b、4c 为 FeCrAl 合金氧化产物微观形貌图，图 4d 为合金氧化产物 EDS 能谱。从微观形貌图可以看出，FeCrAl 合金的氧化膜主要由尖晶石形貌的氧化物组成，这些氧化物呈不规则分布。氧化产物表现为凹凸状，氧化膜厚度约为 2 μm 。氧化膜与基体之间存在间隙，说明氧化膜与基体结合不致密。由图 4d 看出，合金氧化膜主要由 O、Fe、Cr、Al 元素组成。

图 5 为 FeCrAl 合金高温蒸气氧化后氧化膜表层产物 XPS 分析结果。可以看出, 氧化膜表层以 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 和 FeCr_2O_4 等氧化产物为主。这是由于在氧化初期, 合金中 Fe、Cr、Al 元素与 O 反应形成

各自的氧化物, 而 Fe-Cr 合金在高温下氧化的典型产物 FeCr_2O_4 也同时生成。

对 FeCrAl 合金氧化膜进行更深层次的 XRD 分析, 结果如图 6 所示, FeCrAl 合金氧化产物主要由

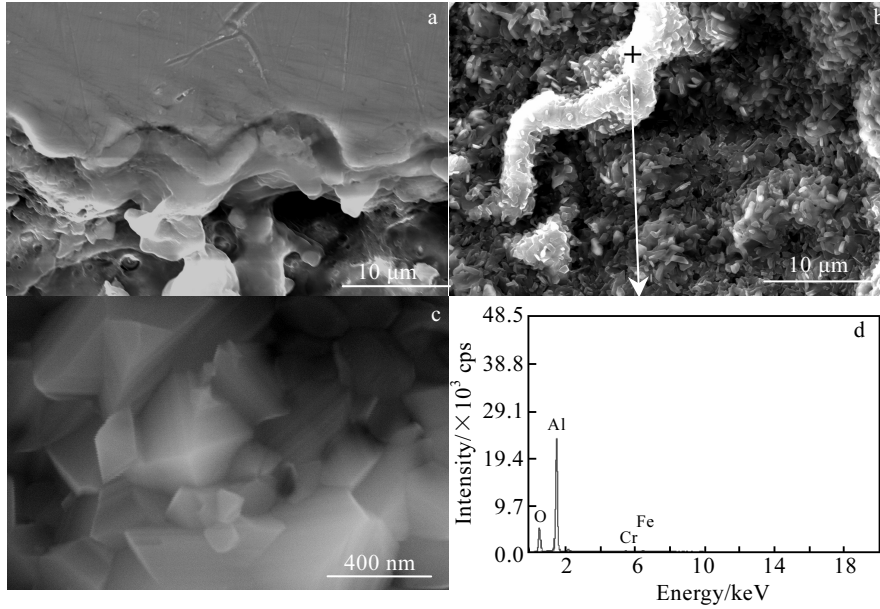


图 4 FeCrAl 合金表面氧化产物 SEM 形貌及 EDS 结果

Fig.4 SEM morphologies and EDS analysis results of oxidation products of FeCrAl after high-temperature steam oxidation at 1200 °C for 6 h: (a) cross section, (b) surface, (c) spinel type, and (d) EDS spectrum of oxidation products

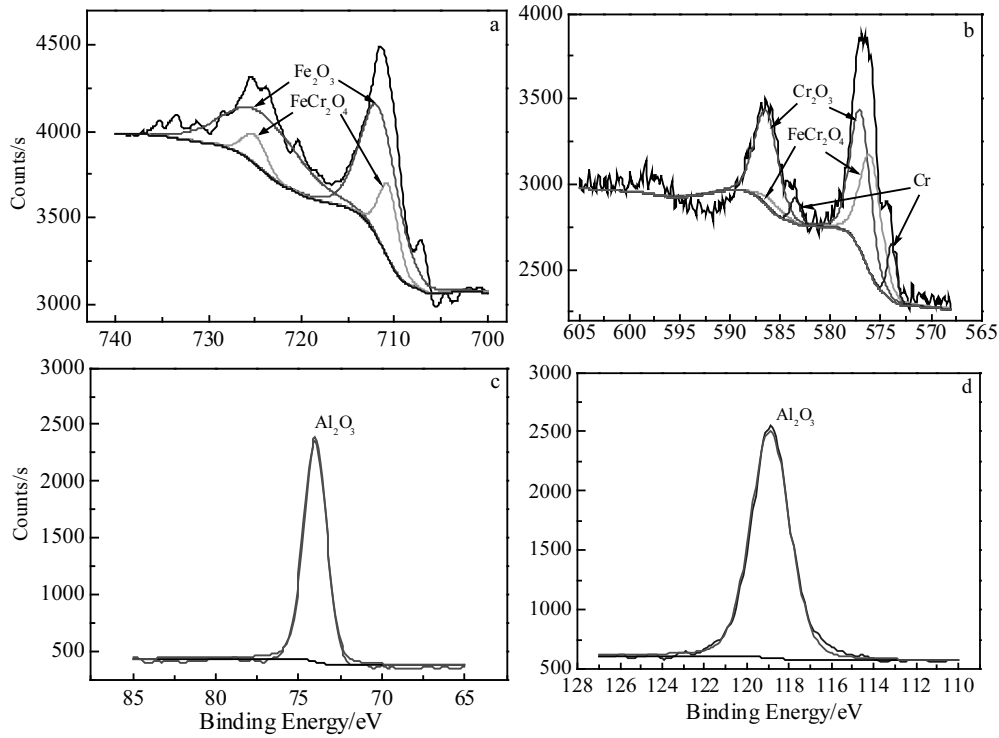


图 5 FeCrAl 合金高温蒸气氧化后 XPS 结果

Fig.5 XPS analysis results of FeCrAl alloy after steam oxidation at 1200 °C: (a) spectra of Fe 2p, (b) spectra of Cr 2p, (c) spectra of Al 2p and (d) spectra of Al 2s

Al₂O₃ 组成。这与 Dong Jun Park 等人^[16]的检测分析结果相一致。这是因为 Fe、Cr、Al 元素在与 O 反应生成氧化物的过程中处于竞争关系，随着氧化的进一步发展，致密氧化物 Al₂O₃ 对 O 的扩散起到了阻碍作用，这就使得 Al₂O₃ 与合金基体界面处氧分压降低，不利于该处 Fe、Cr 氧化物的生成。相反，在 Fe₂O₃、Cr₂O₃ 和 FeCr₂O₄ 等氧化产物与基体的界面处却可以生成新的 Al₂O₃。因此，随着氧化的继续发生，氧化膜内的 Al₂O₃ 逐渐增加，形成合金中 Al 的选择性氧化，最终表现为合金材料氧化膜以 Al₂O₃ 为主。

因此，复合管外侧 FeCrAl 合金在高温氧化时，首先在表层形成 Al₂O₃、Fe₂O₃、FeCr₂O₄、Cr₂O₃ 等氧化产物。随着氧化时间的增加，氧化层厚度增加，合金材料发生了 Al 的选择性氧化，生成以 Al₂O₃ 为主的致密氧化膜，阻碍了 O 的扩散，有效降低了合金氧化的速率。

ZrNbCu 合金经 1200 °C 氧化 3600 s 后表面氧化膜微观组织见图 7 所示。由图可知，氧化过程中氧化产物垂直于界面生长，形成柱状晶形态。图 8 为 ZrNbCu 氧化膜表面元素 XPS 分析谱图。结果表明，经 1200 °C 水蒸气氧化 3600 s 后，ZrNbCu 合金氧化产物为 ZrO₂ 和 Nb₂O₅。

2.3 FeCrAl/ZrNbCu 界面扩散行为分析

图 9 为复合管在 1000, 1100, 1200 °C 氧化 3600 s 后 FeCrAl-ZrNbCu 合金界面 SEM 二次电子形貌和 EDS 分析结果。在 1000 °C 温度条件下，ZrNbCu 和 FeCrAl 合金界限清晰、平整，中间未有扩散层形成(图 9a)。通过对截面处主要元素分布状态分析(图 9b)可以看出，复合管内外 2 种不同材料的主要组成元素在界面处呈断崖式突变，说明 2 种材料没有发生扩散现象。经 1100 和 1200 °C 氧化后，FeCrAl 和 ZrNbCu 合金界面不规则(见图 9c、9e)，说明 2 种合金相互

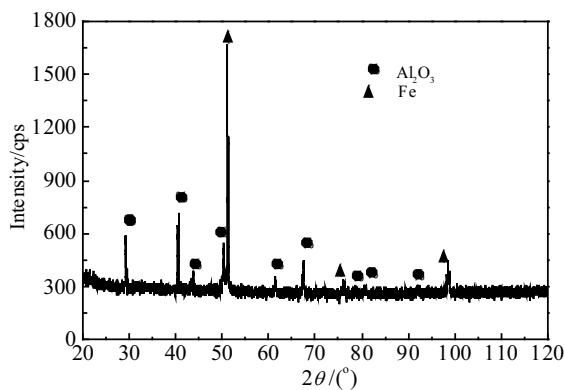


图 6 FeCrAl 合金氧化产物 XRD 图谱

Fig.6 XRD pattern of oxidation products of FeCrAl after high-temperature steam oxidation at 1200 °C for 6 h

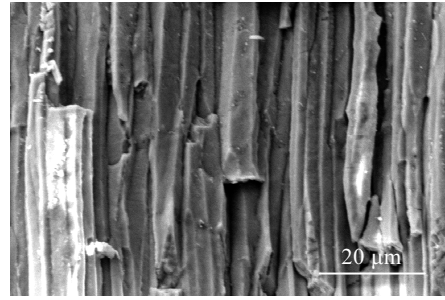


图 7 ZrNbCu 合金高温蒸气氧化后氧化膜截面SEM照片

Fig.7 Cross section morphology of ZrNbCu after steam oxidation at 1200 °C for 3600 s

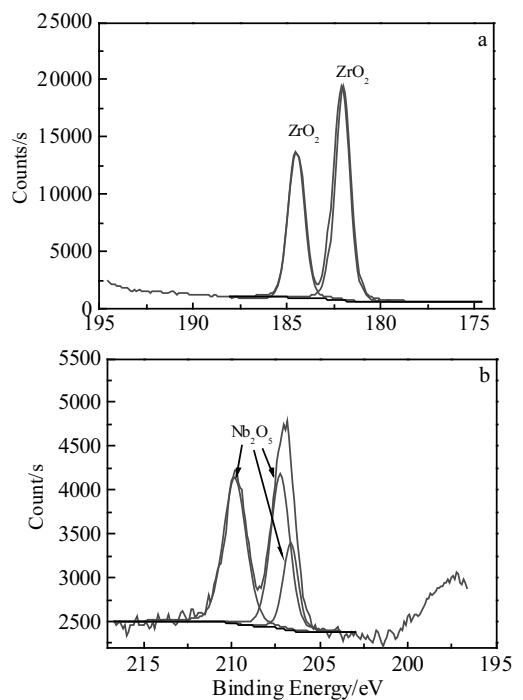


图 8 ZrNbCu 合金高温蒸气氧化后 XPS 结果

Fig.8 XPS analysis results of ZrNbCu alloy after high-temperature steam oxidation at 1200 °C: (a) spectra of Zr 3d and (b) spectra of Nb 3d

之间发生了明显的元素扩散现象，原有界面被破坏，形成了扩散过渡层，能谱分析结果(图 9d、9f)显示，Zr、Fe、Cr 元素在中间区域位置的含量处于最高和最低含量之间，这也证实了扩散过渡层的形成。

进一步对复合管在 1200 °C 氧化 3600 s 的样品进行 SEM 背散射微观组织和 EDS 化学成分分析，结果如图 10 所示。可以看出，从复合管由外侧到内侧分别是 FeCrAl 合金氧化膜、FeCrAl 合金、FeCrAl-ZrNbCu 扩散层、ZrNbCu 合金。EDS 分析结果显示(见图 10 d)，

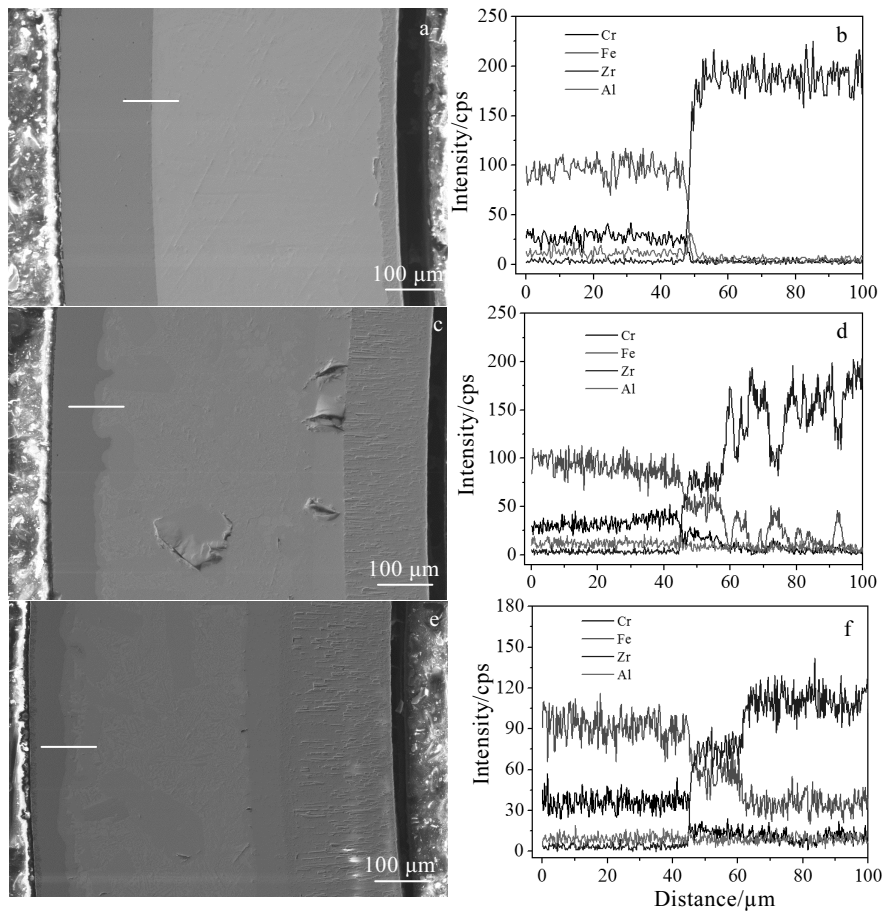


图 9 FeCrAl/ZrNbCu 氧化后界面 SEM 二次电子形貌和 EDS 结果

Fig.9 Interface morphologies (a, c, e) and element distribution (b, d, f) of FeCrAl/ZrNbCu dual layer tube after high-temperature steam oxidation at 1000 °C (a, b), 1100 °C (c, d), and 1200 °C (e, f) for 3600 s

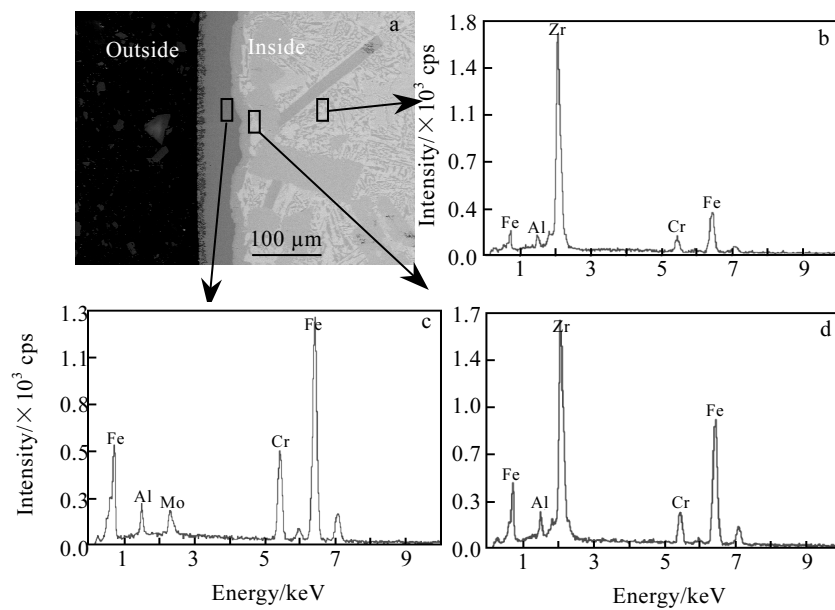


图 10 1200 °C 氧化 3600 s 后 FeCrAl/ZrNbCu 复合管 SEM 背散射形貌和 EDS 结果

Fig.10 SEM cross-section image (a) and element distribution (b-d) of FeCrAl/ZrNbCu dual layer tube after high-temperature steam oxidation at 1200 °C for 3600 s: (b) ZrNbCu layer, (c) FeCrAl layer, and (d) FeCrAl-ZrNbCu diffusion layer

在 FeCrAl-ZrNbCr 扩散层中, 主要是 Fe、Cr、Al、Zr 元素。FeCrAl 合金与 ZrNbCu 合金结合方式由初始的机械结合转变为冶金结合。

3 结 论

1) 在高温水蒸气氧化过程中, FeCrAl 合金表现出优于 ZrNbCu 合金的抗氧化性能; 以 ZrNbCu 合金为内层管、以 FeCrAl 合金为外层管的 FeCrAl/ZrNbCu 复合管, 在氧化过程中 FeCrAl 合金材料对内层包壳材料起到了良好的保护效果。

2) 经 1200 °C 蒸气氧化, FeCrAl 合金氧化膜呈凹凸状, 与基体存在明显界线, 氧化产物为 Fe₂O₃、FeCr₂O₄、Cr₂O₃ 和 Al₂O₃, 氧化开始后发生 Al 的选择性氧化; ZrNbCu 合金氧化膜垂直于表面生长, 氧化产物为 ZrO₂ 和 Nb₂O₅。

3) FeCrAl/ZrNbCu 复合管在 1000 °C 氧化后, 界面处不发生扩散反应; 在 1100 和 1200 °C 氧化后界面发生明显的元素扩散现象。包壳管外侧到内侧分别为 FeCrAl 氧化膜、FeCrAl 合金、FeCrAl-ZrNbCu 扩散层、ZrNbCu 合金、ZrNbCu 氧化膜; 界面结合方式由机械结合转变为冶金结合。

参考文献 References

- [1] Bell B D C, Murphy S T, Burr P A *et al.* *Corrosion Science*[J], 2016, 105: 36
- [2] Zinkle S J, Terrani K A, Gehin J C *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2014, 448(1-3): 374
- [3] Cheng Liang(程 亮), Zhang Pengcheng(张鹏程). *Materials Review*(材料导报)[J], 2018, 32(7): 2161

- [4] Duan Zhengang, Yang Huilong, Satoh Yuhki *et al.* *Nuclear Engineering and Design*[J], 2017, 316: 131
- [5] Kese K, Olsson P A T, Holston A M Alvarez *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2017, 487(1): 113
- [6] Olayyan Y Al, Fuchs G E, Baney R *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2005, 346(2-3): 109
- [7] Ken Yueh, Kurt A Terrani. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2014, 448(1-3): 380
- [8] Yamamoto Y, Pint B A, Terrani K A *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2015, 467(Part 2): 703
- [9] Terrani K A, Zinkle S J, Snead L L. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2014, 448(1-3): 420
- [10] Terrani Kurt A, Parish Chad M, Shin Dongwon *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2013, 438(1-3): 64
- [11] Kam Dong Hoon, Lee Jong Hyuk, Lee Taeseung *et al.* *Annals of Nuclear Energy*[J], 2015, 76: 335
- [12] Park Jung-Hwan, Kim Hyun-Gil, Park Jeong-yong *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2015, 280: 256
- [13] Kim Hyun-Gil, Kim Il-Hyun, Jung Yang-Il *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2015, 465: 531
- [14] Nelson A T, Sooby E S, Kim Y J *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2014, 448(1-3): 441
- [15] Yamamoto Y, Gussev M N, Kim B *et al.* *Optimized Properties on Base Metal and Thin-walled Tube of Generation II ATF FeCrAl. ORNL/TM*[R]. Oak Ridge, TN: Oak Ridge National Laboratory, 2015
- [16] Park Dong-Jun, Kim Hyun-Gil, Park Jeong-Yong *et al.* *Corrosion Science*[J], 2015, 94: 459

High Temperature Steam Oxidation Behavior of FeCrAl/ZrNbCu Dual Layer Tube Cladding

Bai Guanghai, Xue Fei, Liu Erwei, Zhang Yanwei, Geng Jianqiao, Shang Can, Dang Jianwei, Liu Xiangbin, Yu Weiwei
(Suzhou Nuclear Power Research Institute, Suzhou 215004, China)

Abstract: The high-temperature steam oxidation behavior of FeCrAl/ZrNbCu dual layer tube was studied. The results show that the outer layer FeCrAl material has excellent high temperature steam oxidation resistance, and the inner ZrNbCu alloy layer can be effectively protected by FeCrAl alloy. The concave and convex morphology of oxide film of FeCrAl alloy is formed, and the oxidation products are Fe₂O₃, FeCr₂O₄, Cr₂O₃ and Al₂O₃. The oxide film of ZrNbCu alloy grows perpendicular to the surface, and the oxidation products are ZrO₂ and Nb₂O₅. Element diffusion at the interface of the dual layer tube cannot be found when it is oxidized at 1000 °C; there is obvious element diffusion at the interface when it is oxidized at 1100 °C and 1200 °C. From the outer side to the inner side of the dual layer tube, FeCrAl oxide film, FeCrAl alloy, FeCrAl-ZrNbCu diffusion layer, ZrNbCu alloy and ZrNbCu oxide film are formed in sequence; the original mechanical bonding transforms to metallurgical bonding when the temperature is above 1100 °C.

Key words: nuclear fuel cladding; FeCrAl/ZrNbCu dual layer tube; high-temperature steam oxidation; oxide film; element diffusion

Corresponding author: Bai Guanghai, Ph. D., Senior Engineer, Life Management Technology Center, Suzhou Nuclear Power Research Institute, Suzhou 215004, P. R. China, Tel: 0086-512-83552352, E-mail: baiguanghai@foxmail.com