

MAX 相 Ti_3SiC_2 管材在高温高压水和过热蒸气中的腐蚀行为

崔越¹, 马海滨², 李思功², 胡丽娟¹, 张文怀¹, 孙蓉蓉¹, 任啟森²,
裴文¹, 林雨晨¹, 姚美意¹

(1. 上海大学 材料研究所, 上海 200072)

(2. 中广核研究院有限公司, 广东 深圳 518026)

摘要: MAX 相材料有作为事故容错燃料 (accident tolerant fuel, ATF) 包壳材料的潜力, 为了全面了解 MAX 相材料在模拟正常工况下的腐蚀行为, 使用基体为 Ti_3SiC_2 的 MAX 相陶瓷管材于 400 °C/10.3 MPa 过热蒸气, 360 °C/18.6 MPa 去离子水、3.5 $\mu\text{L/L}$ Li+1000 $\mu\text{L/L}$ B 溶液和 70 $\mu\text{L/L}$ Li 溶液 4 种不同的水化学条件中进行腐蚀试验, 采用 XRD、SEM 和 FIB/TEM 观察分析腐蚀前后样品的显微组织、晶体结构和成分。结果表明, Ti_3SiC_2 管材在 4 种条件下的腐蚀速率均远高于参比 Zr-4 合金, 腐蚀后主要检测到腐蚀产物 TiO_2 , 且其表面疏松多孔, 未形成保护性的氧化膜。

关键词: ATF 包壳材料; MAX 相陶瓷; Ti_3SiC_2 ; 腐蚀

中图分类号: TL341

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)03-0982-07

2011 年日本福岛核事故的发生, 暴露了现有 Zr- UO_2 体系的燃料组件在抵抗严重事故工况下性能的不足, 即在失水事故 (loss of coolant accident, LOCA) 工况下锆与高温水蒸气发生剧烈反应产生大量氢气进而导致爆炸^[1]。为了提高燃料的事故包容能力和固有安全性, 事故容错燃料 (accident tolerant fuel, ATF) 逐渐成为国际核材料领域研发的重点。ATF 的研发主要包括先进燃料芯块研发和先进包壳材料研发两方面。ATF 包壳材料应当具有适合的热中子吸收截面, 良好的导热性能和优异的抗高温氧化性能^[2]。MAX 相陶瓷材料的分子式为 $M_{n+1}AX_n$, 其中, M 为过渡金属元素; A 为主族元素; X 为 C 或 N; n 为一正整数 (n=1, 2, 3), 根据 n 取值的不同, 此类材料可以分为多种不同类型^[2-3]。MAX 相陶瓷材料兼具金属材料 and 陶瓷材料的优良性能, 在拥有耐高温氧化, 高模量和耐腐蚀等优良性能的同时, 还具有优异的导热性和易于机械加工等类似于韧性金属的性能, 因而这种韧性陶瓷有作为 ATF 包壳材料的潜力^[3-4]。

基体相为 Ti_3SiC_2 的 MAX 相陶瓷材料, 是迄今为止发现的综合性能优异的 MAX 相材料之一, 相关科研人员对于是否能将 Ti_3SiC_2 这种 MAX 相材料用作新型核燃料包壳做了探究。Zhang 等^[5]研究了 Ti_3SiC_2 在

500~700 °C/35 MPa 下的水热氧化行为, 发现与其他脆性陶瓷相比, 韧性陶瓷 Ti_3SiC_2 材料具有更好的抗氧化能力。Zhang 等^[6]研究了 Ti_3SiC_2 在 400~1000 °C 空气中的氧化行为, 他们认为不同晶型 TiO_2 的产生是影响其抗氧化性能的主要因素。Ramachandran 等^[7]通过试验和计算模拟研究了 Ti_3SiC_2 在 LOCA 工况下的氧化行为, 证实了 Ti_3SiC_2 的增重符合抛物线规律并建立了相关的数学模型。此外, 科研人员还进行了 Ti_3SiC_2 作为涂层材料于 Zr-4 合金表面成膜后在 LOCA 工况下的氧化行为、裂变产物在 Ti_3SiC_2 中的扩散行为和中子辐照对 Ti_3SiC_2 中缺陷产生的影响等研究^[8-10]。以上这些工作, 使得对于 Ti_3SiC_2 在 LOCA 工况下的氧化行为有了较多的了解。作为 ATF 包壳材料的候选材料, 还应当关注 MAX 相材料在正常工况下的服役性能, 从而保证新型包壳材料在使用后具有良好的经济效应。但是, 关于 Ti_3SiC_2 在正常工况下腐蚀行为的研究报道较少。目前, Ward 等^[11]探究了包括 Ti_3SiC_2 在内的多种 MAX 相材料在 300 °C/12 MPa/2 $\mu\text{L/L}$ Li (LiOH) 溶液中的腐蚀行为, 结果显示 A 层原子氧化产物的溶解会导致 Ti_3SiC_2 表面不能产生具有保护性的氧化膜。

为了全面了解 Ti_3SiC_2 在多种模拟正常工况条件下的腐蚀行为, 评估其作为 ATF 包壳材料的可能性,

收稿日期: 2022-03-25

基金项目: 能源局重大专项 (2015ZX06004-001)

作者简介: 崔越, 男, 1994 年生, 硕士, 上海大学材料研究所, 上海 200072, 电话: 021-56338586, E-mail: 1147166059@qq.com

开展了基体成分为 Ti_3SiC_2 的 MAX 相管材在 4 种条件下的常规腐蚀行为研究, 通过对腐蚀前后的 Ti_3SiC_2 管材显微组织的分析, 探讨了 Ti_3SiC_2 管材的腐蚀机制, 为 ATF 包壳材料的选材提供理论依据和指导。

1 实验

按照一定比例将 Ti_3SiC_2 粉体、粘结剂(聚乙二醇)、去离子水和增塑剂(羟甲基乙基纤维素)均匀混合, 通过挤压成型工艺制备出 Ti_3SiC_2 管材坯体, 后经排胶(500 °C/1 h)、烧结(1450 °C/5 h)获得致密度为 90.2% 的 Ti_3SiC_2 管材。图 1 为原始态样品的 XRD 图谱。未出现 TiC 的峰, 表明原始态样品主要由 Ti_3SiC_2 组成, 符合研究用材料要求。

将 Ti_3SiC_2 管材和对照样品 Zr-4 合金一起放入静态高压釜中进行腐蚀试验, 参考锆合金在正常工况下的水化学条件, 采用的腐蚀条件分别为: 400 °C/10.3 MPa 过热蒸气, 360 °C/18.6 MPa 的去离子水、3.5 $\mu\text{L/L}$ Li+1000 $\mu\text{L/L}$ B 溶液和 70 $\mu\text{L/L}$ Li 溶液, 其中 Li 和 B 分别以 LiOH 和 H_3BO_3 的方式加入。入釜腐蚀试验前, 先用丙酮超声清洗 3 次, 再用去离子水煮沸并烘干。用腐蚀增重-时间关系曲线表征材料的腐蚀行为, 腐蚀增重为 3~5 个平行试样的平均值。为了叙述方便, 后文分别使用 Steam、Water、Li+B 和 LiOH 代指上述 4 种腐蚀条件。

采用 Helios-600i 双束型聚焦离子束(FIB)制备原始态截面 TEM 薄样品, 用带有 INCA 能谱仪(EDS)的 JEM-2100F 型高分辨透射电子显微镜(HRTEM)观察分析样品的显微组织, 拍摄 HRTEM 像或高角环形暗场(HAADF)像, 使用设备自带的 Gatan Digital Micrograph 软件进行分析处理, 通过选区电子衍射(SAED)和快速傅里叶变换(FFT)确定物质的晶体结构。SEM 截面样品用 Pb-Bi 合金镶嵌, 镶嵌好的样品进行预磨和抛光处理后超声清洗用于 SEM 观察。

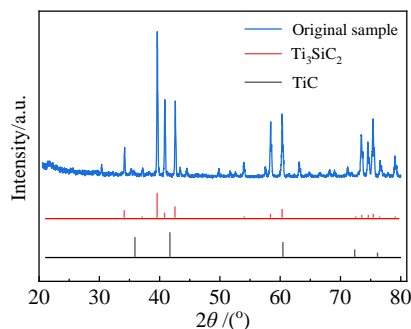


图 1 原始态样品的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the original sample

采用 Helios-600i 双束型聚焦离子束/扫描电子显微镜(FIB/SEM)拍摄腐蚀后样品表面的 SEM 像和背散射电子(BSE)像, 观察分析腐蚀后样品的显微形貌。采用 18 kW D/MAX2500 V+/PC 型 X 射线衍射(XRD)仪分析腐蚀后样品的晶体结构, 确定腐蚀产物的相组成。

2 实验结果

2.1 腐蚀前基体形貌

图 2 为原始态 Ti_3SiC_2 管材外表面 SEM 形貌。原始态样品的外表面呈疏松多孔状, 较大的片状结构和较小的团簇状结构相互堆叠, 存在一些垂直于表面的孔洞。

图 3 是原始态 Ti_3SiC_2 管材 HAADF/EDS 元素面分布分析结果。可见, Ti、Si 和 C 元素均匀分布, 不同区域出现了 Al、Fe、V、Co 和 Cr 元素的富集。根据 EDS 分析结果, 对原始态 Ti_3SiC_2 管材典型区域进行了显微组织和物相结构分析, 如图 4 所示。在 TEM 像(图 4a)中, 可观察到存在 3 种不同物相: B 区主要由 Fe、Cr 和 Co 组成, 根据 FFT 结果可知其是非晶结构(图 4b); C 区主要由 Al 和 O 组成, 标定其物相为 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, 呈条块状(图 4c); D 区由 Ti、Si 和 C 元素组成, 标定其物相为 Ti_3SiC_2 , 这是 Ti_3SiC_2 相管材的基体, 存在位错等缺陷(图 4d)。可见, 在原始态 Ti_3SiC_2 管材中存在着多种杂质。

2.2 腐蚀行为

图 5 为 Ti_3SiC_2 管材和参比 Zr-4 合金在 4 种水化学条件下的腐蚀动力学曲线。在不同的水化学条件下的整个腐蚀周期内, Ti_3SiC_2 都存在明显的腐蚀增重, 且每种条件下腐蚀增重均远远高于 Zr-4 合金。腐蚀到 130 d 时, Ti_3SiC_2 在 Water、Li+B 和 LiOH 条件下的腐蚀增重分别约为参比 Zr-4 合金腐蚀增重的 24、16 和 80 倍。 Ti_3SiC_2 管材在 Steam 条件下腐蚀到 70 d 时已经碎裂成渣无法进行称量(图 5d), 因而与 Zr-4 一起

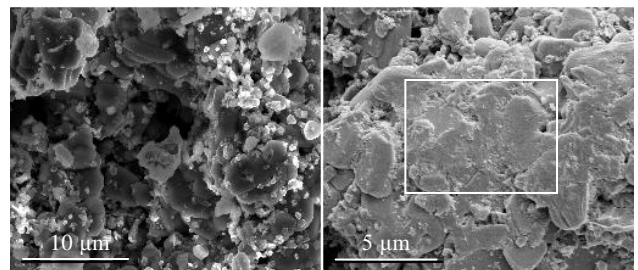


图 2 Ti_3SiC_2 管材表面 SEM 形貌

Fig.2 SEM morphologies of the Ti_3SiC_2 tube surface (the white rectangular region is the selected area for FIB sampling)

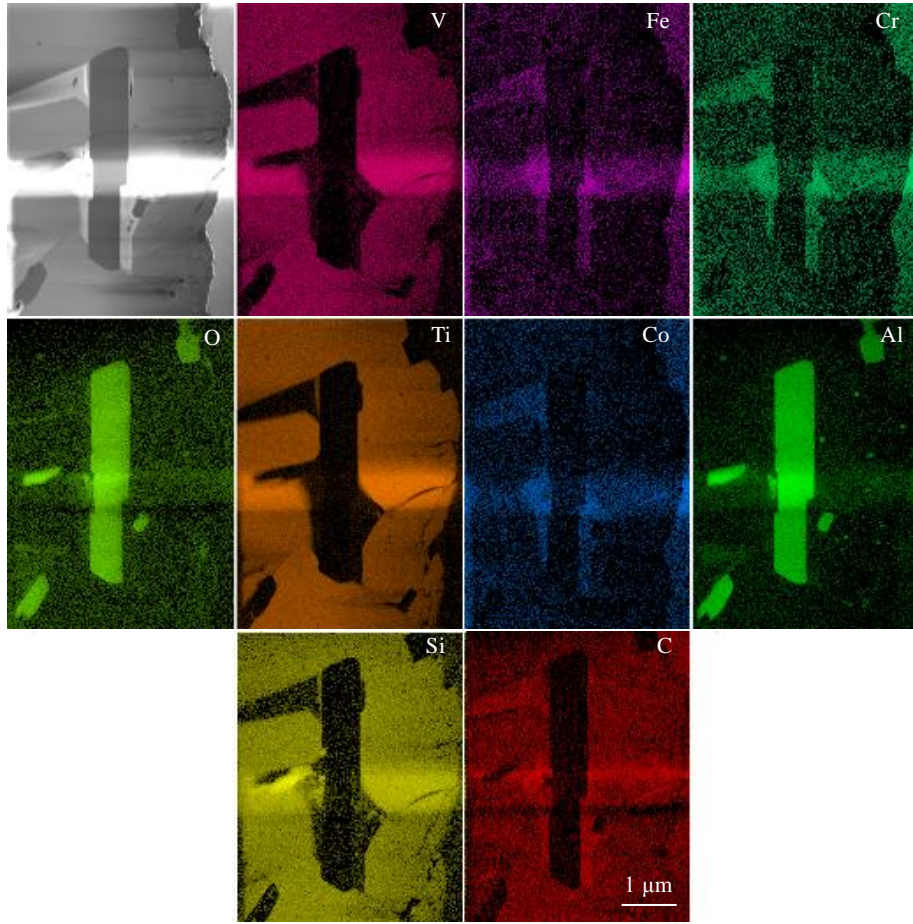


图 3 原始态 Ti_3SiC_2 管材表面 HAADF/EDS 元素面分布结果
Fig.3 HAADF/EDS element mappings of the surface on the original Ti_3SiC_2 tube

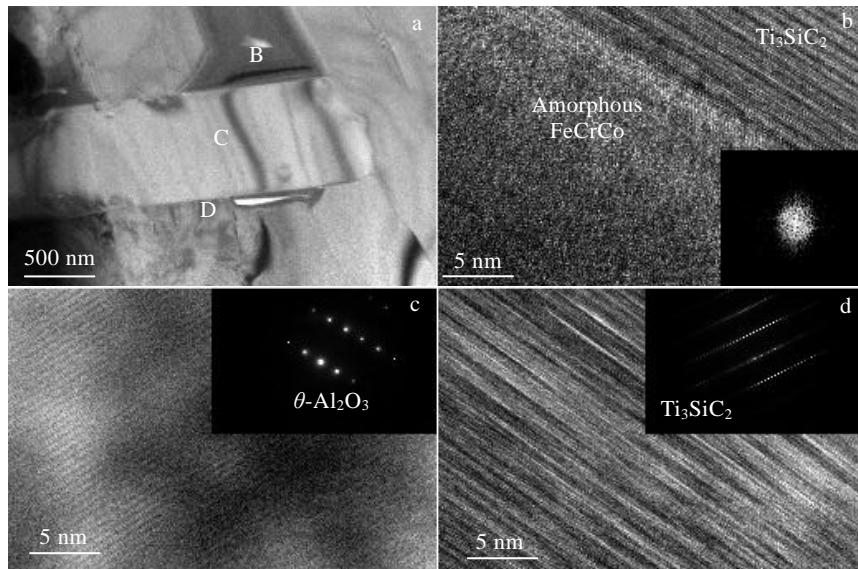
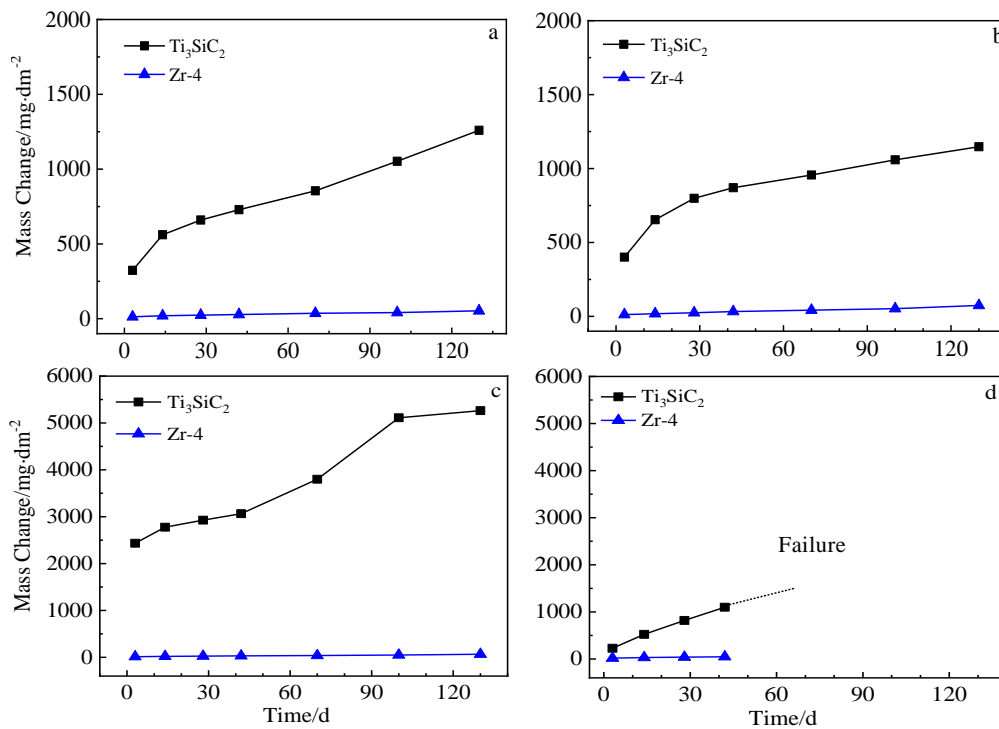


图 4 原始态 Ti_3SiC_2 管材的 TEM 分析
Fig.4 TEM image of the original Ti_3SiC_2 tube (a); HRTEM images (insert FFT or SAED patterns) of the corresponding areas B-D in Fig.4a (b-d)

图5 Ti_3SiC_2 管材和 Zr-4 合金的腐蚀动力学曲线Fig.5 Corrosion kinetics curves of Ti_3SiC_2 tube and Zr-4 alloy under different conditions: (a) water, (b) Li+B, (c) LiOH, and (d) steam

都没有继续进行腐蚀。可见, 本研究所用的 Ti_3SiC_2 管材的耐腐蚀性能明显不如 Zr-4 合金。

图6为 Ti_3SiC_2 管材在4种水化学条件下腐蚀不同时间后的 XRD 图谱。腐蚀14和42 d后, 基体 Ti_3SiC_2 的峰仍较为明显, 其次还出现了 TiO_2 的峰, 此外还产生了一些杂峰, 说明腐蚀产物主要为 TiO_2 , 但也有其他腐蚀产物存在, 由于量少, 无法确定其物相。

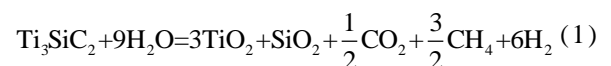
图7是 Ti_3SiC_2 管材在4种水化学条件下腐蚀不同时间后的表面 SEM 形貌。4种条件下腐蚀样品的表面都非常粗糙, 疏松多孔。样品在 Water 条件下腐蚀后的表面分布有片状物质和细碎的小颗粒, 随着腐蚀时间延长, 有更多的片状颗粒破碎为小颗粒(图7a1和7a2)。样品在 Li+B 溶液中腐蚀后表面形貌与 Water 条件下的整体类似, 但是样品表面的片状物更多(图7b1和7b2)。样品在 LiOH 条件下腐蚀后表面主要为细小颗粒状, 许多细小颗粒沉积在边缘光滑的“槽”中, 随着腐蚀的进行, “槽”逐渐消失, 颗粒长大(图7c1和7c2), 这与其他3种腐蚀条件下的表面形貌不同。Steam 中腐蚀样品表面形貌主要由颗粒状物质组成, 在42 d后大颗粒中出现了层状开裂(图7d2)。

图8和图9分别是 Ti_3SiC_2 管材在4种条件下腐蚀

不同时间后截面 BSE 照片和 SEM 照片及 EDS 元素面分布。结合图8和图9可以看出, Ti_3SiC_2 管材截面上分布有形状不规则的孔隙(图8中黑色区域), 与腐蚀后样品外表面观察到的结果一致; Al、Fe 和 Cr 元素发生了不同程度的偏聚, 与原始态样品观察到的结果一致; 腐蚀后均未产生连续的氧化膜, 浅灰色区域主要由 Ti、Si 和 C 组成, 为基体部分; 深灰色区域主要由 Ti 和 O 组成, 为 Ti 的氧化产物; 基体和氧化产物交错分布于整个截面, 说明样品内部也发生了不同程度的氧化。

3 分析与讨论

Zhang 等^[5]提出, 在温度 $T < 550$ °C 时, Ti_3SiC_2 在高温高压水中会发生如下反应:



可见, Ti_3SiC_2 在本工作的水化学条件中的腐蚀产物为 TiO_2 , SiO_2 和 CO_2 。分析腐蚀后 EDS 元素面分布结果可知, 主要的腐蚀产物为 TiO_2 。这是因为 CO_2 会作为气体逸散, SiO_2 会部分溶解于高温高压水中, 导致材料上 TiO_2 存留的量最多, 这也与之前的报道相符^[2,4]。

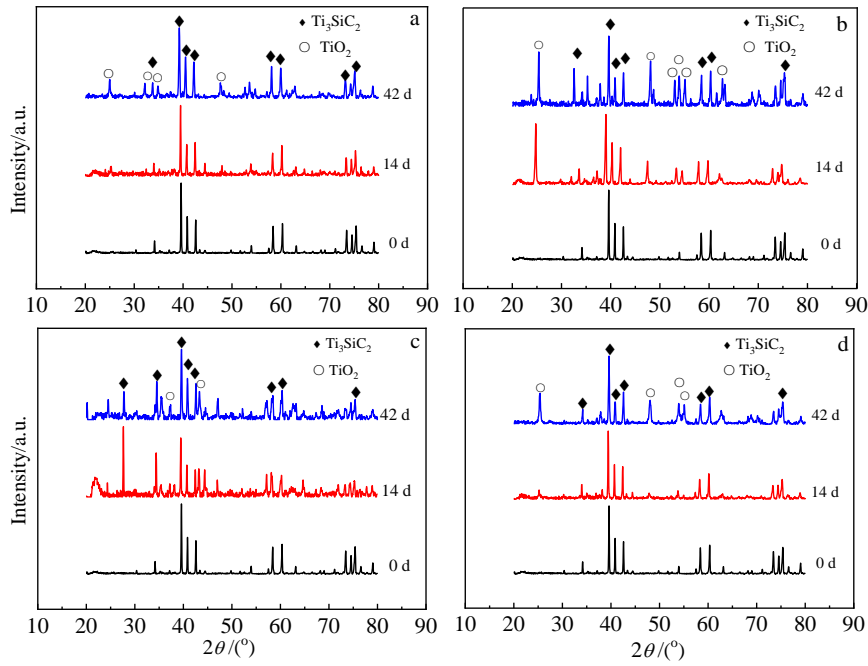


图 6 Ti_3SiC_2 管材腐蚀不同时间的 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of Ti_3SiC_2 tube under different conditions corroded for different time: (a) water, (b) Li+B, (c) LiOH, and (d) steam

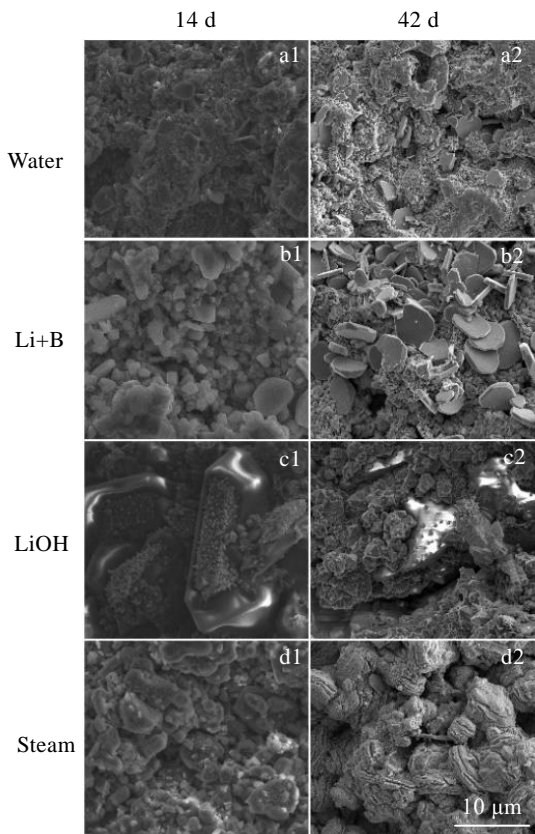


图 7 Ti_3SiC_2 管材腐蚀不同时间后的表面 SEM 形貌

Fig.7 SEM morphologies of the surface on the Ti_3SiC_2 tube under different conditions corroded for different time

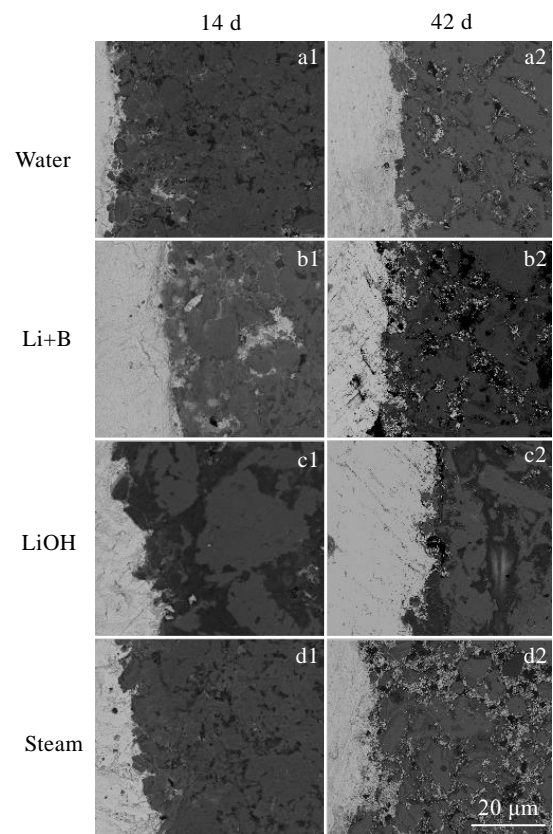


图 8 Ti_3SiC_2 管材腐蚀不同时间后的截面 BSE 照片

Fig.8 Cross-sectional BSE images of the Ti_3SiC_2 tube under different conditions corroded for different time

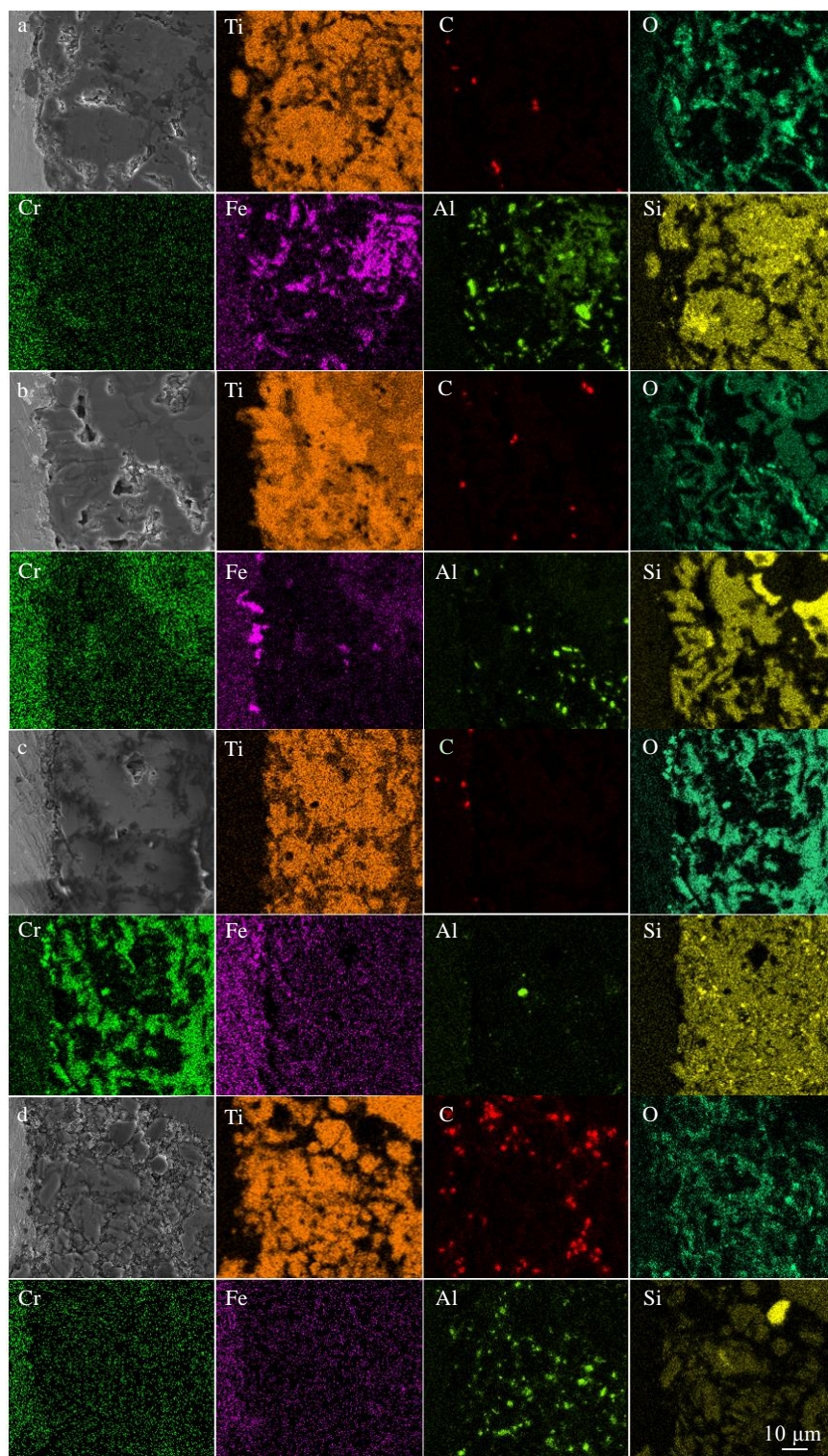


图 9 Ti_3SiC_2 管材腐蚀 42 d 的截面 SEM 照片及 EDS 元素面分布

Fig.9 SEM images and EDS element mappings of the cross-section of the Ti_3SiC_2 tube under different conditions corroded for 42 d: (a) water, (b) Li+B, (c) LiOH, and (d) steam

Ti_3SiC_2 管材样品在腐蚀后没有形成连续致密的氧化膜，截面呈现出基体与氧化物交错分布的形貌。本研究使用的原始态样品本身就是疏松多孔的，这导

致参与腐蚀的比表面积增加，同时环境中的腐蚀介质可通过毛细现象进入基体，使得材料表面与基体一起被腐蚀。另外， Ti_3SiC_2 处于高温高压水中时，腐蚀产

物 SiO_2 和 CO_2 会进入腐蚀介质中而留下多孔的氧化层^[4]。Ti 氧化成 TiO_2 的 P.B. 比 (Pilling-Bedworth ratio) 为 1.9^[12], Ti 被腐蚀后会产生很大的应力并最终导致氧化层的开裂。综上分析可知, Ti_3SiC_2 管材难以形成致密的氧化膜, 这也是 Ti_3SiC_2 管材的全周期腐蚀增重均远高于参比 Zr-4 合金的原因。

Ti_3SiC_2 样品在 Water 和 Li+B 条件下腐蚀后的外观形貌与腐蚀增重数据均比较相近, 这是因为这 2 种条件的温度和压力相同, 酸碱度也相近, 因而有类似的结果。而在 LiOH 溶液中腐蚀时, 由于 LiOH 条件相较 Water 和 Li+B 条件是一个更偏碱性的环境, 此时, SiO_2 更倾向于发生酸碱反应生成硅酸盐, 使得反应式 (1) 平衡右移, 腐蚀反应加速, 腐蚀增重明显高于 Water 和 Li+B 条件。温度升高, 反应速率增大, CO_2 气体逸出、 SiO_2 溶解和应力累积都加剧, 这是样品在 Steam 条件下快速碎裂的主要原因。

4 结 论

1) Ti_3SiC_2 管材在 4 种模拟常规工况条件下的腐蚀增重速率都要远大于参比 Zr-4 合金。 Ti_3SiC_2 管材在 4 种腐蚀条件下的耐腐蚀性能按 Water \approx Li+B 溶液中 \gg LiOH \gg Steam 的顺序变差, 其中在 400 °C/10.3 MPa 过热蒸气中腐蚀 70 d 后样品就已经碎裂成渣。

2) Ti_3SiC_2 管材腐蚀后的表面和截面都疏松多孔, 并未生成连续致密的保护性氧化膜, 管材内部也发生了不同程度的腐蚀, 主要检测到腐蚀产物 TiO_2 。

3) 所用 Ti_3SiC_2 管材耐腐蚀性能非常差, 并不适

宜用作新型 ATF 包壳材料。

参考文献 References

- [1] Zinkle S J, Terrani K A, Gehin J C *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2014, 448(1-3): 374
- [2] Qiu B W, Wang J, Deng Y B *et al.* *Nuclear Engineering and Technology*[J], 2020, 52(1): 1
- [3] Barsoum M W. *Progress in Solid State Chemistry*[J], 2000, 28(1-4): 201
- [4] Zhang Z, Duan X M, Jia D C *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2021, 41(7): 3851
- [5] Zhang H B, Presser V, Berthold C *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2010, 93(4): 1148
- [6] Zhang H B, Shen S Y, Liu X L *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2018, 28(9): 1774
- [7] Ramachandran K, Carmine Z, Yoshida K *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2021, 41(9): 4761
- [8] Tallman D J, Yang J, Pan L M *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2015, 460: 122
- [9] Jiang W L, Henager C H J, Varga T *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2015, 462: 310
- [10] Tallman D J, Hoffman E N, Caspi E N *et al.* *Acta Materialia*[J], 2015, 85: 132
- [11] Ward J, Bowden D, Prestat E *et al.* *Corrosion Science*[J], 2018, 139: 444
- [12] Popov B N. *Corrosion Engineering: Principles and Solved Problems*[M]. Amsterdam: Elsevier, 2015: 481

Corrosion Behavior of MAX Phase Ti_3SiC_2 Tube in High-Temperature High-Pressure Water and Superheated Steam

Cui Yue¹, Ma Haibin², Li Sigong², Hu Lijuan¹, Zhang Wenhui¹, Sun Rongrong¹, Ren Qisen², Pei Wen¹,
Lin Yuchen¹, Yao Meiyi¹

(1. Institute of Materials, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

(2. China Nuclear Power Technology Research Institute, Shenzhen 518026, China)

Abstract: MAX phases have the potential to be used as accident tolerant fuel (ATF) cladding materials. In order to fully understand the corrosion behavior of MAX phases under the simulated normal service conditions, the corrosion test of MAX phase ceramic tube was carried out using the Ti_3SiC_2 as matrix in superheated steam at 400 °C/10.3 MPa, deionized water at 360 °C/18.6 MPa, 3.5 $\mu\text{L/L}$ Li+1000 $\mu\text{L/L}$ B solution and 70 $\mu\text{L/L}$ Li solution. The microstructure, crystal structure and composition of the samples before and after corrosion were observed by XRD, SEM and FIB/TEM. The results show that the corrosion rates of Ti_3SiC_2 under the four corrosion conditions are all much higher than that of reference Zr-4 alloy; TiO_2 is characterized as the main corrosion product; the surface is porous and no protective oxide film is formed on the surface of Ti_3SiC_2 tube.

Key words: ATF cladding materials; MAX phases; Ti_3SiC_2 ; corrosion

Corresponding author: Yao Meiyi, Ph. D., Professor, Institute of Materials, Shanghai University, Shanghai 200072, P. R. China, Tel: 0086-21-56338586, E-mail: yaomeiyi@shu.edu.cn