

Ce-Nd 合金与不锈钢相互作用实验研究

阮章顺, 张瑞莹, 王宇回, 涂蒙河, 付晓刚, 龙 斌*

(中国原子能科学研究院 反应堆工程技术研究所, 北京 102413)

摘要: 对于一体化快堆采用的金属燃料, 燃料包壳化学相互作用是限制其燃耗深度的关键因素, 其中以 Ce、Nd 等为代表的裂变产物元素可能与包壳材料形成低熔点共晶, 造成包壳失效。本研究采用自行设计的扩散偶装置开展了 Ce-Nd 合金与不锈钢、12Cr 铁马钢和电镀 Cr 涂层材料在液态钠环境中的相互作用实验, 对 Ce、Ni 元素与 304 基体中的 Fe、Ni、Cr 以及涂层 Cr 元素之间的相互扩散进行了研究, 以了解燃料包壳化学相互作用的形态, 并初步测试了防护涂层的作用。结果表明: 电镀 Cr 涂层在 550 °C 时可将 Ce、Nd 元素扩散层深度降低一半, 但由于涂层存在缺陷, 在 650 °C 时无明显防护效果。

关键词: 金属燃料; 燃料包壳化学相互作用; 液态钠; 扩散

中图分类号: TL341

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2025)S1-0159-06

doi: 10.7538/yzk.2024.youxian.0732

Experimental Study on Interaction between Ce-Nd Alloy and Stainless Steel

RUAN Zhangshun, ZHANG Ruiying, WANG Yuhui, TU Menghe, FU Xiaogang, LONG Bin*

(Department of Reactor Engineering Technology, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

Abstract: In integrated fast reactor, metal fuel is used for its advantages in fuel reprocessing and recycling. However, under high temperature and irradiation, complex mechanical and chemical interactions between the fuel and cladding significantly limit fuel lifespan and burnup depth. The mechanical interactions are basically solved by responding designs: metal fuels swell at low burnup levels, exerting pressure on the cladding and causing deformation, which is addressed by designs include an initial gap filled with sodium to accommodate expansion and improve heat transfer. A fission gas plenum helps maintain low internal pressure, enabling higher burnup. Key chemical interaction includes the following categories. 1) Intergranular corrosion: Fission products like Ce and Nd migrate to the cladding, weakening it through corrosion. 2) Eutectic melting: U and Pu diffuse into the cladding while Fe and Ni migrate into the fuel, forming low-melting-point alloys near the interface. Eutectic points can be as low as 650 °C for U-Pu-Fe systems. Lanthanides like Ce and Nd show similar phenomena. 3) Decarburization: Carbon migrates from cladding to fuel, altering the cladding's structure. However, this effect is less significant. To mitigate these issues, 10% Zr was added to the fuel to raise its melting point. Protective coatings on cladding, such as Cr or Cr nitrided layers, were also used to suppress fuel-cladding chemical interactions (FCCI). Coating methods could be utilized for

收稿日期: 2024-10-15; 修回日期: 2025-01-05

基金项目: 中核集团集中研发项目

* 通信作者: 龙 斌

interior coating of claddings, including electroplating and metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD). In this study, interactions between Ce-Nd alloys and cladding materials (304 stainless steel, 12Cr ferritic/martensitic steel, and electroplated Cr-coated 304 SS) in sodium (Na) and argon (Ar) environments were tested at 550 °C and 650 °C for about 50 hours. SEM and EDS analyses were used to assess diffusion behavior. At 550 °C, Cr-coated samples reduce FCCI diffusion depth by 50% compared to uncoated 304 SS. However, coating cracks allow limited Ce-Nd infiltration. At 650 °C, severe diffusion occurs, and coating defects nullify Cr's protective effect, resulting in similar diffusion depths for coated and uncoated samples. Liquid sodium may accelerate diffusion in non-contact areas, but variability at 650 °C makes this effect inconclusive. In summary, Cr coatings show promise in reducing FCCI at lower temperatures, but their effectiveness at high temperatures is limited by defects.

Key words: metal fuel; fuel-cladding chemical interaction; liquid sodium; diffusion

在一体化闭式循环快堆核能系统中,为了便于燃料后处理和再生而选择采用金属燃料的堆芯设计。但是在高温、高辐照条件下,金属燃料产生的裂变产物在燃料与包壳之间的行为十分复杂,主要可分为机械相互作用和化学相互作用两类,是目前限制金属燃料使用寿命和燃耗深度的关键因素^[1-2]。

在燃料包壳机械相互作用方面,金属燃料在很低的燃耗下就会发生肿胀,与包壳相互挤压,使包壳发生被动变形,因此设计中增加了燃料与包壳间的初始间隙,为燃料膨胀提供预留空间,同时在间隙内充钠,以改善传热。再辅以裂变气体收集腔,便可保持包壳内压力处在较低水平,从而实现较高的燃耗深度^[3]。

在燃料包壳化学相互作用(fuel-cladding chemical interactions, FCCI)方面,主要可分为以下几类:1) 晶间腐蚀,裂变产物向包壳迁移,在晶界处偏聚,使包壳强度降低^[1-2],对氧化物燃料而言,主要考虑 I、Cs、Te、Se 等低熔点或易挥发元素^[4-6],但在金属燃料中还需要考虑镧系元素的晶间腐蚀;2) 共晶熔化问题,在运行中,燃料中 U、Pu 元素向包壳扩散,包壳中 Fe、Ni 元素向燃料扩散,在界面附近形成低熔点合金,可能发生熔化, U-Fe 系统中共晶点为 725 °C^[7],而 U-Pu-Fe 体系在 650 °C 已有大量液相存在^[8],此外裂变产物中的镧系元素如 Ce、Nd 等同样与 Fe 形成低熔点共晶,如 Ce-Fe 共晶点温度为 592 °C、Nd-Fe 共晶点温度为 684 °C;3) 包壳脱碳,由于 U、Zr 的碳化物具有比 Cr₂₃C₆ 更低的生成能,包壳内的 C 有向芯块迁移的趋势,脱碳将使包壳由回火马氏体组织转变为粗大的铁

素体^[1],在金属燃料中这一问题相对前二者较弱,通常忽略不计。为了提高金属燃料的熔点并缓解共晶熔化问题,通常的做法是在金属燃料中添加 10% 的锆来稳定燃料合金^[3,7,9]。但在高燃耗时裂变产物的晶间腐蚀作用不可忽略;同时在更高温度下的共晶熔化问题仍需要进行防护。为了延长包壳材料使用寿命进而加深燃耗,目前国际上普遍考虑通过在包壳内壁制备防护涂层以抑制 FCCI。此外,压水堆 FCCI 结果通常为形成以 ZrO₂ 为主的 FCCI 层,同样可通过包壳内壁涂层进行抑制^[10-11]。目前国际上开展研究较多的涂层制备方案包括电镀 Cr^[12-14]、电镀 Cr 再氮化^[14]、电镀 V,脉冲电泳沉积 TiO₂、V₂O₃、ZrO₂^[15-17],金属有机化学气相沉积(metal-organic chemical vapor deposition, MOCVD)制备 VC、Cr、W^[18-20]等。

实验研究中普遍使用扩散偶装置,用于在高温条件下进行扩散研究,对比涂层的存在对元素扩散距离的减小程度。但由于设计差异,国际上已报道的研究中均未考虑液态钠环境对扩散偶试验中元素扩散的影响。本研究通过自行设计的扩散偶装置,开展钠环境中不同包壳材料和防护涂层与 Ce-Nd 合金的扩散偶试验,以了解燃料包壳化学相互作用的形态,获得钠介质的存在对相互作用的影响,并初步测试防护涂层的作用,为后续实验和工艺改进提供依据。

1 实验方案

本研究采用自行设计的扩散偶装置开展 Ce-Nd 合金与涂层材料在液态钠和氩气环境中的相互作用实验。实验用涂层样品为 304 不锈钢、12Cr 铁

马钢(CN-FMS)以及 304 不锈钢电镀 Cr 涂层样品。实验温度为 550 ℃ 和 650 ℃,实验时间约 50 h, 实验环境分为液态金属 Na 环境和 Ar 气环境,具体如表 1 所列。

表 1 实验条件与相互作用层深度
Table 1 Experiment conditions and depth of FCCI

序号	实验温度/℃	实验时间/h	实验样品	环境介质	FCCI 层深度/μm
1	550	48	304 不锈钢	钠	77
2	550	48	电镀 Cr	钠	38
3	650	53	304 不锈钢	钠	666
4	650	53	电镀 Cr	钠	906
5	650	53	304 不锈钢	氩气	802
6	650	53	电镀 Cr	氩气	631
7	650	53	12Cr 铁马钢	钠	485

在惰性气体手套箱内进行不锈钢实验样品、Ce-Nd 合金与扩散偶装置的组装,整体装入实验容器中,钠介质实验时充入核级钠,然后对容器进行焊接密封,待冷却后取出手套箱,在加热炉中开展相互作用实验。实验完成后对容器进行切割、排钠,依次采用无水乙醇和去离子水清洗样品,并对样品表面和截面进行扫描电镜和能谱观察。

2 实验结果与分析

2.1 实验结果

实验后样品形貌如图 1 所示。由图 1 可见,在 550 ℃ 钠环境中,Ce-Nd 合金块得以保存完整;

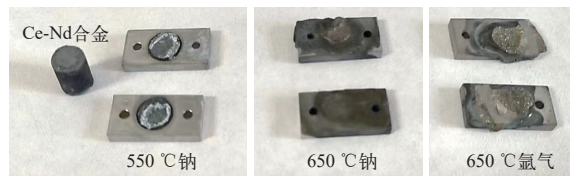


图 1 实验后样品形貌

Fig. 1 Sample morphology after experiment

在 650 ℃ 钠环境和氩气环境中,Ce-Nd 合金发生熔化。各组样品均发生不同程度的相互作用,各样品中相互作用层最深处的深度列于表 1。

2.2 燃料包壳相互作用层形貌

304 不锈钢样品在 550 ℃ 温度下扩散后其截面元素分布如图 2 所示。图 2 左侧为 304 不锈钢 550 ℃ 扩散后样品截面的扫描电镜照片,其中红色虚线为不锈钢样品原始表面,红框内为能谱扫描区域。由图 2 可见,在 550 ℃ 钠环境中相互扩散 48 h 后,合金中的 Ce、Nd 元素扩散进入 304 不锈钢,304 不锈钢的各组分元素也向 Ce-Nd 芯体扩散,其中 Ni 元素扩散距离最远,形成了最深达 77 μm 的脱 Ni 区,此区域中均有 Ce、Nd 元素检出。

图 3 为 304 不锈钢和 12Cr 铁马钢与 Ce-Nd 合金在 650 ℃ 扩散 53 h 后样品截面扫描电镜照片,图中各取样点的 EDS 成分分析结果列于表 2,其中 304 不锈钢在钠和氩气环境中均发生严重的脱 Ni,深度分别达到 666 μm 和 802 μm。相互作用层整体可分为 3 部分,最深处紧邻 304 不锈钢基体

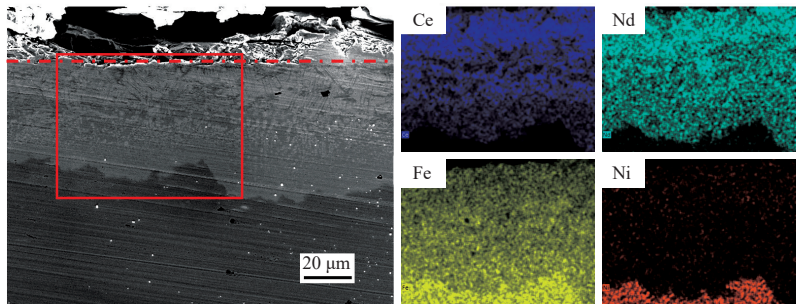
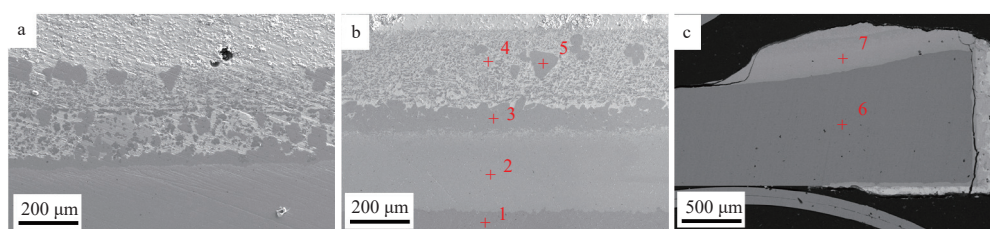


图 2 304 不锈钢 550 ℃ 扩散后样品截面元素分布

Fig. 2 Element mapping of 304 SS sample section diffused at 550 ℃



a——304 不锈钢, 氩气; b——304 不锈钢, 钠环境; c——12Cr 铁马钢, 钠环境

图3 650 °C 扩散后样品截面扫描电镜照片

Fig. 3 SEM photograph of sample section diffused at 650 °C

表2 扩散实验后样品成分分析结果

Table 2 Elemental composition of diffused samples

取样点	质量分数				
	Cr	Fe	Ni	Ce	Nd
1	18.0	72.6	9.4	—	—
2	17.5	55.5	2.3	14.3	10.5
3	20.5	59.7	0.3	12.0	7.6
4	0.7	0.5	14.4	31.9	52.4
5	61.1	24.8	1.3	5.2	7.6
6	11.0	54.6	—	25.9	8.5
7	13.8	86.2	—	—	—

的部分(取样点2)主要发生Ni元素的迁出和Ce、Nd的迁入;中间层(取样点3)为较薄的一层过渡层,为Fe、Cr、Ce、Ni形成的合金相;最外层发生严重的元素溶解,表现为两相层,大部分区域(取样点4)为Ce-Nd合金,溶解有一定比例的Ni,另有少量颗粒(取样点5)与中间层类似,但Cr含量较高而Fe含量较低。由此可以推测650 °C时304不锈钢与Ce-Nd合金发生FCCI的机理如下:由于Ni-Ce共晶点为477 °C,当Ce-Nd合金与不锈钢接触并升温时,表面首先发生共晶熔化,Ni元素大量向样品外溶出,同时导致不锈钢基体中产生空位缺陷,聚积形成空洞并成为液态Ce-Nd-Ni

合金流动的通道。

图4为图3c中12Cr铁马钢的截面EDS面扫描结果,主要的FCCI现象为Fe、Cr元素的溶解,未观察到类似304不锈钢中Ni元素的选择性溶解现象,Fe与Cr固溶进入Ce-Nd合金中,最大溶解深度为485 μm,此溶解层与Ce-Nd合金结合紧密,在取样时与其一同剥离。

2.3 电镀Cr涂层防护作用

550 °C扩散后电镀Cr涂层样品截面元素分布如图5所示。304不锈钢电镀Cr涂层样品在经过550 °C扩散实验后,电镀Cr涂层基本完整,但是涂层中的裂缝被Ce-Nd合金填充,成为扩散的通道,不能完全阻止扩散,最终扩散层厚度为38 μm,相比相同条件无涂层的304不锈钢样品减少50%,电镀Cr涂层表现出一定的防护作用。

650 °C时,带缺陷的电镀Cr涂层对304不锈钢基体基本没有防护能力,在氩气环境和钠环境中相互作用扩散脱Ni层深度分别达到631 μm(图6a)和906 μm。扩散后Cr涂层本身仍基本完好(图6b),但涂层下方不锈钢基体发生的扩散现象与无涂层样品一致,同样表现为由内至外的脱Ni层、Fe-Cr-Ce-Nd合金层以及两相层3层结构。由涂层样品表面的SEM照片(图6c)可见,涂层的

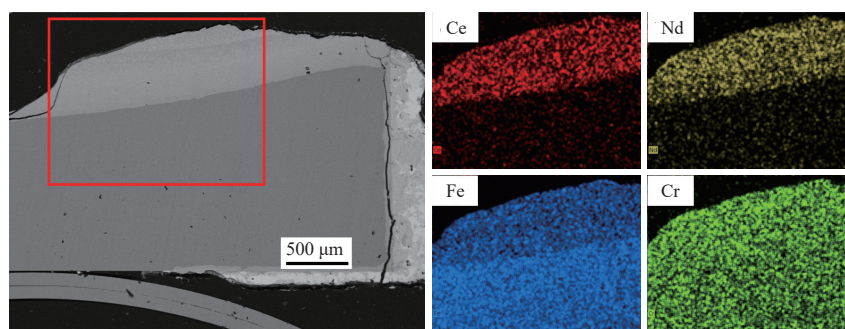


图4 650 °C 扩散后12Cr铁马钢样品截面元素分布

Fig. 4 Element mappings of 12Cr ferritic/martensitic steel sample section diffused at 550 °C

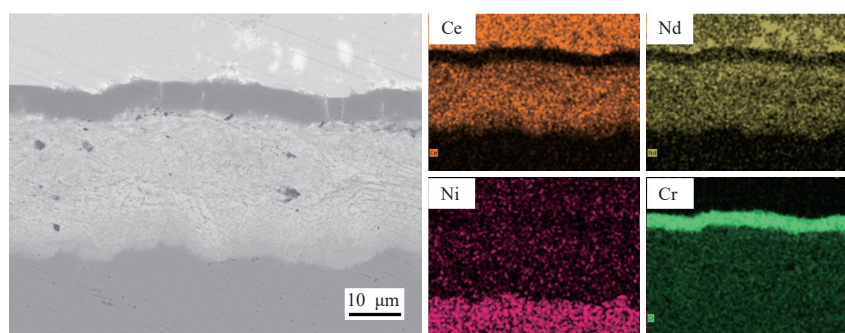
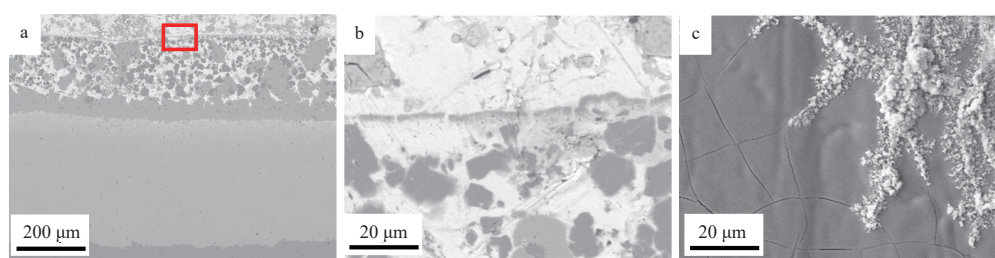


图5 550 °C 扩散后电镀 Cr 涂层样品截面元素分布

Fig. 5 Element mappings of electroplated-Cr coating sample section diffused at 550 °C



a——截面; b——截面局部放大; c——表面

图6 650 °C 扩散后电镀 Cr 涂层样品扫描电镜照片

Fig. 6 SEM photograph of electroplated-Cr coating sample diffused at 650 °C

裂缝成为 Ce、Nd 元素扩散的通道和元素溶解的前沿, 导致 Cr 涂层不具备防护作用, 此现象与文献 [14] 的类似, 可能为电镀过程产生的氢气以 CrH 的形态存在于涂层中, 而后在高温下 CrH 分解, HCP 结构的 CrH 转变至 BCC 结构的 Cr 产生的内应力与聚集在晶界的氢气共同作用导致涂层沿晶界开裂。

3 总结

通过开展钠/氩气介质中 Ce-Nd 合金与不锈钢包壳材料的相互作用实验, 可以得出以下结论:

- 1) Cr 涂层对 Ce-Nd 合金的 FCCI 具有良好的耐受能力, 550 °C 钠环境实验中, 有电镀 Cr 涂层样品中 FCCI 扩散层深度相比无涂层样品低 50%;
- 2) 涂层中的裂纹等缺陷导致其对基体材料的防护能力受限, 在 650 °C 时涂层缺陷处扩散强烈, 导致有无涂层样品的扩散层深度没有明显差异;
- 3) 液态钠的存在可能促进了 Ce、Nd 与包壳间未接触部分的扩散, 但由于 650 °C 下 FCCI 过于强烈且实验结果分散性大, 当前的实验结果尚不能确定钠介质对相互作用的影响程度。

参考文献:

- [1] COCHRAN T B, FEIVESON H A, PATTERSON W, et al. Fast breeder reactor programs: History and status[R]. Princeton, NJ: International Panel on Fissile Materials, 2010.
- [2] COHEN A B, TSAI H, NEIMARK L A. Fuel/cladding compatibility in U-19Pu-10Zr/HT9-clad fuel at elevated temperatures[J]. Journal of Nuclear Materials, 1993, 204: 244-251.
- [3] 胡赞, 徐铄. 快堆金属燃料的发展[J]. 原子能科学技术, 2008, 42(9): 810-815.
HU Yun, XU Mi. Development of metallic fuel for fast reactor[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2008, 42(9): 810-815(in Chinese).
- [4] 许咏丽, 王家英, 李军刚. 国产不锈钢包壳管与裂变产物的化学相互作用: 堆外模拟试验[J]. 核科学与工程, 1995, 15(3): 232-241.
XU Yongli, WANG Jiaying, LI Jungang. The chemical interaction between domestic stainless steel cladding and fission products: Out pile simulation test[J]. Chinese Journal of Nuclear Science and Engineering, 1995, 15(3): 232-241(in Chinese).
- [5] 许咏丽, 龙斌, 李军刚. 吸氧材料对快堆元件包壳内壁腐蚀的抑制作用[J]. 核科学与工程, 1996, 16(4): 323-

330.
XU Yongli, LONG Bin, LI Jungang. Inhibition effect of the oxygen absorbers on the inner wall corrosion of FBR cladding tube[J]. *Chinese Journal of Nuclear Science and Engineering*, 1996, 16(4): 323-330(in Chinese).
- [6] 许咏丽, 张其欣, 龙斌, 等. 快中子反应堆的 FCCI 分析与预测[J]. *核科学与工程*, 1997, 17(2): 150-156.
XU Yongli, ZHANG Qixin, LONG Bin, et al. FCCI analysis and prediction of fast neutron reactor[J]. *Chinese Journal of Nuclear Science and Engineering*, 1997, 17(2): 150-156(in Chinese).
- [7] CHAPMAN L R, HOLCOMBE C E. Revision of the uranium-iron phase diagram[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1984, 126(3): 323-326.
- [8] OGATA T, NAKAMURA K, KURATA M, et al. Reactions between U-Pu-Zr alloys and Fe at 923 K[J]. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 2000, 37(3): 244-252.
- [9] 赵瑞瑞, 贺进明. 多孔 U-10Zr 金属燃料芯体制备与微观组织结构分析[J]. *原子能科学技术*, 2021, 55(增刊): 272-275.
ZHAO Ruirui, HE Jinming. Fabrication and microstructure characterization of porous U-10Zr metallic fuel pellet[J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2021, 55(Suppl.): 272-275(in Chinese).
- [10] 王华才, 程焕林, 宋武林, 等. 压水堆完整和破损燃料棒燃料包壳化学相互作用层拉曼特征分析[J]. *原子能科学技术*, 2023, 57(3): 619-629.
WANG Huacai, CHENG Huanlin, SONG Wulin, et al. Raman characteristics analysis of fuel-cladding chemical interaction layer for intact and leak PWR fuel rods[J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2023, 57(3): 619-629(in Chinese).
- [11] 杨钦轲, 王华才, 程焕林, 等. 压水堆核电站完整和破损燃料棒硬度和杨氏模量研究[J]. *原子能科学技术*, 2024, 58(1): 157-165.
YANG Qinke, WANG Huacai, CHENG Huanlin, et al. Hardness and Young's modulus of intact and leak PWR fuel rods[J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2024, 58(1): 157-165(in Chinese).
- [12] RYU H J, LEE B O, OH S J, et al. Performance of FCCI barrier foils for U-Zr-X metallic fuel[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2009, 392(2): 206-212.
- [13] YANG S W, RYU H J, KIM J H, et al. FCCI barrier performance of electroplated Cr for metallic fuel[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2010, 401(1/2/3): 98-103.
- [14] YEO S, YUN H S, KIM J H, et al. Direct and pulse electroplating effects on the diffusion barrier property of plasma-nitrided Cr coatings on HT9 steel[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2023, 574: 154218.
- [15] FIROUZDOR V, WILSON L, SRIDHARAN K, et al. Development of diffusion barrier coatings for mitigation of fuel-cladding chemical interactions[J]. *Key Engineering Materials*, 2012, 507: 3-7.
- [16] FIROUZDOR V, BRECHTL J, WILSON L, et al. Development of yttrium stabilized zirconia (YSZ) diffusion barrier coatings for mitigation of fuel-cladding chemical interactions[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2013, 438(1-3): 268-277.
- [17] FIROUZDOR V, BRECHTL J, WILSON L, et al. Development of titanium diffusion barrier coatings for mitigation of fuel-cladding chemical interactions[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2013, 219: 59-68.
- [18] HUANG S, LO W Y, YANG Y. Vanadium carbide by MOCVD for mitigating the fuel cladding chemical interaction[J]. *Fusion Engineering and Design*, 2017, 125: 556-561.
- [19] JEONG K. Innovative coating of vanadium carbide on the F/M cladding tube inner surface for mitigating fuel cladding chemical interactions[D]. USA: University of Florida, 2019.
- [20] LO W Y, YANG Y. Vanadium diffusion coating on HT-9 cladding for mitigating the fuel cladding chemical interactions[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2014, 451(1/2/3): 137-142.