

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20230427002

# UO<sub>2</sub>与Zr包壳的扩散反应阻挡层

黄杰<sup>1</sup> 曾强<sup>1</sup> 刘喆<sup>1</sup> 陈江善<sup>1</sup> 李浩鹏<sup>1</sup> 廖斌<sup>2</sup>

(1. 中国核动力研究设计院 成都 610200;

2. 北京师范大学核科学与技术学院 北京 100875)

**摘要:** UO<sub>2</sub>-Zr 燃料体系广泛应用于压水反应堆和各种研究试验堆中,但在反应堆运行工况下,UO<sub>2</sub>燃料与Zr包壳会发生扩散反应。在UO<sub>2</sub>燃料与Zr包壳之间制备一层氧扩散阻挡层,阻止UO<sub>2</sub>中的氧原子向Zr包壳中扩散,是提高核燃料元件的安全性和使用寿命的方法之一。进行理论计算,结果表明Nb和Cr是最具潜力的氧扩散阻挡层材料。采用电弧离子镀技术制备Nb、Cr、Nb/Cr三种涂层,通过对这三种扩散阻挡层的研究,发现在UO<sub>2</sub>燃料上制备一层金属涂层能够有效阻止UO<sub>2</sub>与Zr包壳的扩散反应,Nb涂层具有较好的氧阻挡能力,但是Nb与Zr在试验条件下能够无限固溶,形成Nb与Zr的双相结构。Cr与UO<sub>2</sub>燃料和Zr包壳均有较好的相容性,但是Cr与O原子的亲和性比Nb好,Cr涂层中O原子浓度比Nb涂层中的O原子浓度高。Nb/Cr复合涂层是一种比较理想的扩散阻挡层,且靠近UO<sub>2</sub>燃料一侧为Nb涂层,靠近Zr包壳一侧为Cr涂层。研究表明Nb/Cr复合涂层作为氧阻挡层材料,在氧阻挡能力上优于Nb涂层和Cr涂层。扩散反应阻挡层的研究可为提高核燃料元件的安全性和使用寿命提供一定参考数据。

**关键词:** 核燃料; 扩散阻挡层; 相容性; 涂层

**中图分类号:** TL43

## Diffusion Reaction Barrier Between UO<sub>2</sub> and Zr Shell

HUANG Jie<sup>1</sup> ZENG Qiang<sup>1</sup> LIU Zhe<sup>1</sup> CHEN Jiangshan<sup>1</sup> LI Haopeng<sup>1</sup> LIAO Bin<sup>2</sup>

(1. Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610200, China;

2. College of Nuclear Science and Technology, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

**Abstract:** UO<sub>2</sub> ceramic nuclear fuel is characterized by high hardness, a high melting point, and radiation resistance. Consequently, UO<sub>2</sub> fuel has been widely used in pressurized water reactors and various research and experimental reactors. UO<sub>2</sub> ceramic nuclear fuel pellets are encapsulated in a Zr cladding material to produce fuel elements that are now the mainstream fuel elements for pressurized water reactors owing due to their high strength, plasticity, and thermal conductivity. However, under reactor operating conditions, the UO<sub>2</sub> fuel and Zr shell are thermodynamically unstable, and the O atoms in UO<sub>2</sub> can diffuse into Zr, forming ZrO<sub>2</sub> and other brittle phases that affect the safety and service life of nuclear fuel assemblies. Following the Fukushima accident, higher standards for reactor safety and longevity are demanded worldwide. Fuel assembly safety studies have shown that the formation of an oxygen diffusion barrier layer between the UO<sub>2</sub> fuel phase and Zr shell to prevent the diffusion of oxygen atoms from the UO<sub>2</sub> phase into the Zr shell is a method for improving the safety and service life of nuclear fuel assemblies. The calculations indicated that Nb and Cr are potential materials for diffusive barrier layers. To investigate the ability of Nb and Cr as diffusive barrier materials for preventing the diffusion of oxygen atoms, Nb, Cr, and Nb/Cr coatings were fabricated on Zr plates via arc-ion plating. Subsequently, the Zr plates with different coatings were tightly bonded to the UO<sub>2</sub> plates to form a sandwich diffuser. The diffusing couple was placed in a mold, filled and packed with Zr powder, and placed in a sintering furnace to prepare for the diffusion reaction. Vacuum thermal pressing was

收稿日期: 2023-04-27; 修改日期: 2023-11-30; 接受日期: 2023-12-06; 上线日期: 2024-02-01。

Received April 27, 2023; Revised November 30, 2023; Accepted in revised form December 6, 2023; Available online February 1, 2024.

引用格式: 黄杰, 曾强, 刘喆, 等. UO<sub>2</sub>与Zr包壳的扩散反应阻挡层[J]. 中国表面工程, 2024, 37(2): 220-226.

**Citation format:** HUANG Jie, ZENG Qiang, LIU Zhe, et al. Diffusion reaction barrier between UO<sub>2</sub> and Zr shell[J]. China Surface Engineering, 2024, 37(2): 220-226.

used to accelerate diffusion. The experimental conditions of diffusion reaction were as follows: pressure of 50 MPa, reaction temperature of 800 °C, hold temperature time of 4 hours, and furnace cooling were employed. After hot-press sintering, the diffusing couple was cut in the middle to observe and analyze the cross section. Scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy were used to observe the morphology and analyze the elements. The results showed that the metallic coating effectively prevented diffusion between  $\text{UO}_2$  and Zr. Comparative studies have found that Nb coatings have more optimized oxygen resistance; however, Nb and Zr diffuse and form a two-phase structure under experimental conditions. The mutual diffusion of Nb and Zr atoms results in a large number of Zr atoms in the Nb coating and a large number of Nb atoms in the Zr shell. Cr was compatible with  $\text{UO}_2$  and Zr, and no diffusion reactions were observed between  $\text{UO}_2$  and Zr under the experimental conditions. However, Cr atoms have a greater affinity for O atoms than for Nb atoms, and the concentration of O atoms in the Cr coatings is higher than that in the Nb coatings. If the Cr coating is thin, O atoms can pass through the Cr coating, enter the Zr shell, and affect its properties. In summary, at this limit, a metallic coating can effectively prevent the diffusive reaction between  $\text{UO}_2$  and Zr. However, a single Nb or Cr coating does not completely solve the problem of diffusion between  $\text{UO}_2$  and Zr. Based on these results, a Nb / Cr composite layer to solve the diffusion problem between the  $\text{UO}_2$  fuel and the Zr shell may be a better approach. The side near the  $\text{UO}_2$  fuel was coated with Nb and that near the Zr shell was coated with Cr. The study of the diffusive reaction barrier layer between the  $\text{UO}_2$  fuel and Zr shell provides reference for improving the safety and service time of nuclear fuel assemblies.

**Keywords:** nuclear fuel; diffusion barrier layer; compatibility; coating

## 0 前言

$\text{UO}_2$  陶瓷核燃料具有高硬度、高熔点、抗辐照等特点,广泛应用于压水反应堆和各种研究试验堆中<sup>[1-2]</sup>。 $\text{UO}_2$  陶瓷核燃料元件的制备是将  $\text{UO}_2$  粉体通过粉末冶金工艺按一定的技术要求制备成燃料芯块<sup>[3]</sup>,再将燃料芯块封装在包壳材料中,受材料的中子吸收性能影响,包壳材料通常采用金属 Zr。这种陶瓷核燃料元件将  $\text{UO}_2$  的高熔点和辐照稳定性与 Zr 包壳管的高强度、高塑性和高热导率结合在一起,形成了综合性能优良的燃料元件,是现在压水堆的主流燃料元件<sup>[4]</sup>。但是,在反应堆运行工况下, $\text{UO}_2$  与 Zr 在热力学上是不稳定的,将会发生扩散反应<sup>[5]</sup>。 $\text{UO}_2$  燃料中的 O 原子将向 Zr 包壳材料中扩散,形成  $\text{ZrO}_2$ 、 $\alpha$ -Zr 等脆性相,降低燃料元件的安全性和使用寿命。在福岛核事故发生以后,全世界对反应堆的安全性和使用寿命提出了更高的要求<sup>[2, 6-7]</sup>。在  $\text{UO}_2$  燃料外面制备一层金属涂层,隔绝燃料与 Zr 包壳材料的直接接触,可以有效阻止  $\text{UO}_2$  中的 O 原子向 Zr 包壳中扩散<sup>[8-9]</sup>。

国外在 20 世纪 50 年代<sup>[5]</sup>就已经开始了  $\text{UO}_2$  与 Zr 之间的相容性研究,早期 MARIN 等<sup>[4]</sup>采用“三明治”式样(两块 Zr 板中紧密贴合烧结的  $\text{UO}_2$  芯块)研究  $\text{UO}_2$  与 Zr 的相容性。试验结果表明: $\text{UO}_2$  与 Zr 在热力学上是不稳定的,当温度  $T < 510$  °C 时, $\text{UO}_2$  与 Zr 发生反应生成  $\text{ZrO}_2$ ;当温度  $T > 510$  °C 时, $\text{UO}_2$  与 Zr 发生反应不生成  $\text{ZrO}_2$ ,而是游离的铀原

子、氧原子,U 原子沿着 Zr 的晶界扩散,当 U 的浓度达到一定时就形成 (U, Zr) 中间相, $\text{UO}_2$  中的 O 原子快速扩散到 Zr 基体中,形成富氧的  $\alpha$ -Zr 脆性相,这是制约  $\text{UO}_2$ -Zr 核燃料体系安全性和使用寿命最主要的因素。国外也对核燃料如铀、钚等的自扩散和互扩散系数<sup>[10]</sup>进行了广泛研究,由于扩散系数难于准确测定,不同人、不同试验方法得出不同扩散系数,相差可达几个数量级。

本文采用磁过滤电弧离子镀技术<sup>[11-13]</sup>,在 Zr 包壳材料上制备 Nb、Cr、Nb / Cr 三种涂层作为扩散阻挡层,将制备有涂层的 Zr 片与  $\text{UO}_2$  烧结片紧密贴合,制成“三明治”扩散偶,将扩散偶置于热压烧结炉中进行热压烧结,使扩散偶中的元素尽量扩散,研究不同类型的扩散阻挡层对  $\text{UO}_2$  与 Zr 包壳之间的扩散反应的阻挡效果。

## 1 理论计算

氧扩散阻挡层处于  $\text{UO}_2$  燃料和 Zr 包壳之间,与  $\text{UO}_2$  燃料和 Zr 包壳直接接触,因此氧扩散阻挡层材料的选择最重要的原则是:阻挡层材料与  $\text{UO}_2$  燃料和 Zr 包壳具有良好的相容性,同时氧扩散阻挡层应当具备良好的导热性能、较小的中子吸收截面,最后氧扩散阻挡层还应当具备良好的延展性和化学稳定性,以便后续机械加工。根据不同金属元素的中子吸收截面、热传导系数、熔点等参数,Nb 和 Cr 是最具潜力的氧扩散阻挡层材料。因此,在研究中将 Cr、Nb 材料作为氧扩散阻挡层材料具有重要

研究意义。

固相与固相之间的反应属于扩散控制反应<sup>[14-15]</sup>，其扩散系数  $D$  可表示为：

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (1)$$

式中， $D_0$  为指数前因子， $Q$  为扩散激活能， $R$  为气体常数， $T$  为温度。 $Q$  与  $D_0$  在相当宽的温度范围内不随温度的变化而变化，与扩散原子的属性和扩散介质以及扩散机制有关。上述扩散公式又称作 Arrhenius 公式<sup>[16]</sup>。

氧在不同介质中的扩散系数与温度的 Arrhenius 关系可计算得出，当  $T=1\ 073\ \text{K}$ （堆芯运行温度预估值）时， $D_{\text{UO}_2}=3.3 \times 10^{-4}$ ， $D_{\text{Cr}_2\text{O}_3}=3.0 \times 10^{-16}$ ， $D_{\text{Cr}}=1.4 \times 10^{-7}$ ， $D_{\text{Nb}}=6.6 \times 10^{-8}$ ， $D_{\text{Zr}}=2.5 \times 10^{-7}$ 。

因此，氧原子在不同介质中的扩散系数关系为：

$D_{\text{UO}_2} > D_{\text{Cr}} > D_{\text{Zr}} > D_{\text{Nb}} > D_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ ，从氧原子扩散系数的角度看，Nb 涂层作为扩散阻挡层优于 Cr 涂层，但是 Cr 元素被氧化后生成  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ，氧原子在  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  中的扩散系数远远小于 Nb 和 Cr。新生成的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  相将阻止氧原子在 Cr 中的扩散，从而阻止 Cr 原子被继续氧化。

## 2 试验

以 Nb、Cr 为主元素，设计了 Nb 涂层、Cr 涂层、Nb / Cr 复合涂层三种涂层作为氧扩散阻挡层。将氧扩散阻挡层置于 Zr 片与  $\text{UO}_2$  片之间，制成“三明治”扩散偶，将扩散偶装入模具中，用 Zr 粉进行包裹，采用热压烧结方式加快扩散反应进程<sup>[17]</sup>，然后将烧结后的扩散偶沿中间剖开，对截面进行观察和分析，扩散反应试验示意图如图 1 所示。

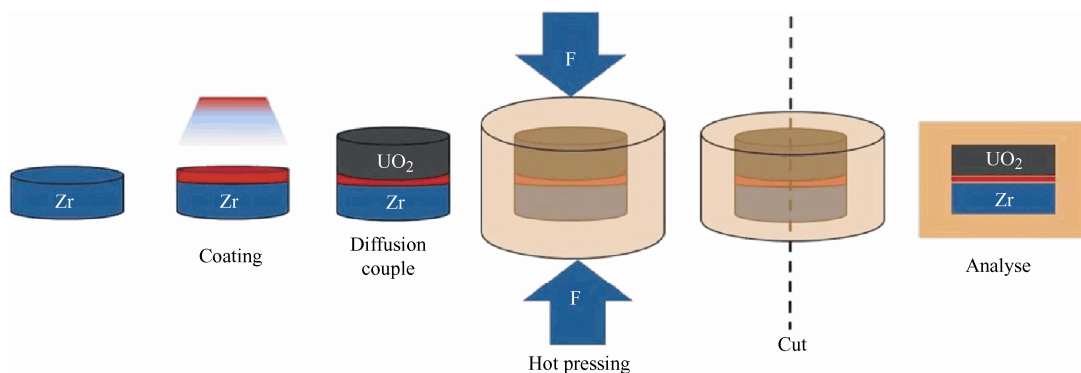


图 1 扩散反应试验示意图

Fig. 1 Diagram of diffusion reaction experiment

### 2.1 涂层制备

进行固相扩散反应试验的关键是保证两种材料的紧密贴合。氧扩散阻挡层处于  $\text{UO}_2$  燃料和 Zr 包壳之间，与  $\text{UO}_2$  燃料和 Zr 包壳直接接触。通常扩散反应层的厚度在几微米到几十微米之间。将 Nb 材或者 Cr 材加工成几微米厚的薄片及其困难，但采用 PVD 涂层的方式，在 Zr 片上镀上几微米厚的 Nb 涂层或者 Cr 涂层，既保证了氧扩散阻挡层的厚度，

也保证了氧扩散阻挡层与 Zr 包壳的紧密贴合。

试验将 Zr 包壳材料加工成  $\Phi=10\ \text{mm}$ ， $d=2\ \text{mm}$  的圆片并打磨光亮，通过乙醇超声清洗后烘干。采用磁过滤电弧离子镀技术在 Zr 片上分别制备了 Nb 涂层、Cr 涂层、Nb / Cr 复合涂层（Nb / Cr 复合涂层为一层 Nb 叠加一层 Cr 的周期涂层）三种氧阻挡层，采用轮廓仪对涂层进行了厚度测量。涂层制备的主要试验参数如表 1 所示。

表 1 涂层类型及制备参数

Table 1 Coating type and preparation parameters

Element	Basis material	Size / mm	Current / A	Voltage / V	Bias / V	Time / h	Coating thickness / $\mu\text{m}$
Nb	Zr-4	$\Phi 10$	100	24	200	2	10
Cr	Zr-4	$\Phi 10$	110	22	200	2	5
Nb / Cr	Zr-4	$\Phi 10$	-	-	200	3	7

### 2.2 扩散偶制备

将  $\text{UO}_2$  ( $O/U=2.0$ ，95%~97% TD， $\phi 10\ \text{mm}$ ，

$d=2\ \text{mm}$ ) 的烧结片进行抛光，将抛光面与制备有涂层一面的锆片紧密贴合，用夹子夹住，防止  $\text{UO}_2$  与

Zr 片分开, 制成“三明治”扩散偶, 其结构示意图如图 2 所示。“三明治”扩散偶在制备和转移过程中应保持涂层面与  $\text{UO}_2$  片的紧密贴合。

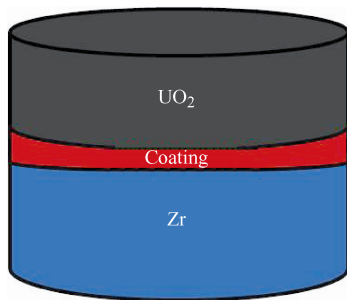


图 2 “三明治”扩散偶结构示意图

Fig. 2 Diagram of the “sandwich” diffused pair structure

### 2.3 热压烧结

为了模拟堆芯温度 (800 °C 左右), 并保持扩散偶紧密贴合, 加快扩散反应进程。将“三明治”扩散偶放入热压模具中, 用 Zr-4 粉完全包裹, 使扩散偶在热压烧结过程中接触面始终保持紧密接触, 并且烧结后扩散偶与包裹的 Zr-4 粉形成一个整体。将烧结块从中间剖开, 方便观察扩散偶的扩散截面, 进行扩散分析。热压烧结采用真空热压烧结法, 真空度为 2 mPa, 烧结温度为 800 °C, 保温时间为 4 h, 热压压力为 50 MPa, 升温速率保持在每分钟 10~15 °C, 烧结后样品炉冷却至室温。烧结制度如图 3 所示。便于对比分析, 试验同时增加了无涂层的对照试验组, 试验组设计参数如表 2 所示。

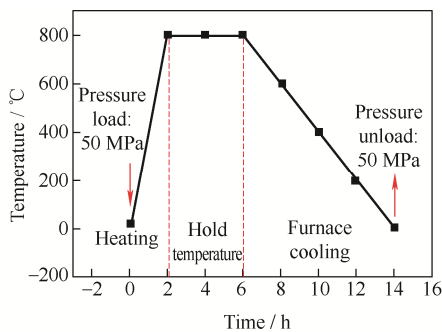


图 3 真空热压烧结的烧结制度

Fig. 3 Sintering schedule of vacuum hot pressing sintering

表 2 热压烧结试验组设计

Table 2 Hot pressing sintering experimental group design

Coating	Interface-type	Coating thickness / $\mu\text{m}$	Temperature / $^{\circ}\text{C}$	Time / h	Pressure / MPa
-	$\text{UO}_2$ / Zr	-	800	4	50
Nb	$\text{UO}_2$ / Nb / Zr	10	800	4	50
Cr	$\text{UO}_2$ / Cr / Zr	5	800	4	50
Nb / Cr	$\text{UO}_2$ / Nb / Cr / Zr	7	800	4	50

## 3 结果与讨论

### 3.1 $\text{UO}_2$ / Zr 间的扩散反应

将真空热压烧结后获得的扩散偶沿中间剖开, 采用导电粉进行镶样, 机械抛光后, 使用扫描电镜进行截面形貌观察, 并对扩散偶截面进行 EDS 能谱线扫描。  $\text{UO}_2$  / Zr 间的扩散反应结果如图 4 所示。在  $\text{UO}_2$  燃料片与 Zr-4 片之间没有涂层时, 在 50 MPa 压力, 烧结温度 800 °C, 保温时间 4 h, 随炉冷却的条件下,  $\text{UO}_2$  与 Zr-4 发生了扩散反应。在  $\text{UO}_2$  燃料片与 Zr-4 片间观察到一层开裂的组织。试验证实, 在本试验条件下,  $\text{UO}_2$  与 Zr 之间进行了充分的扩散反应, 反应层厚度在 10  $\mu\text{m}$  左右。反应层的形成是以浓度梯度起作用的扩散过程, 在一定的温度和压力下,  $\text{UO}_2$  中的 O 原子快速向 Zr 中扩散, 形成富 O 的  $\alpha$ -Zr(O) 脆性相, 富 O 的  $\alpha$ -Zr(O) 相在热应力和压应力下的作用下产生裂纹<sup>[4]</sup>。由于  $\text{UO}_2$  中 U 原子的扩散动能大于 Zr 组织中 Zr 原子的扩散动能, 因此 U 原子向 Zr 基体中入侵, 形成了  $\alpha$ -Zr(O) 和富铀的 (U, Zr)  $\delta$  相第一层。当反应继续时, U 原子穿过第一层后沿晶界扩散, 当 U 的浓度达到一定时, 便形成 (U, Zr)  $\delta$  相并连续长大成块。由于 O 原子的扩散速率很高, 并且 O 原子在 Zr 组织中的溶解率很高, 在 Zr 基体一侧形成了富 O 的  $\alpha$ -Zr 相。

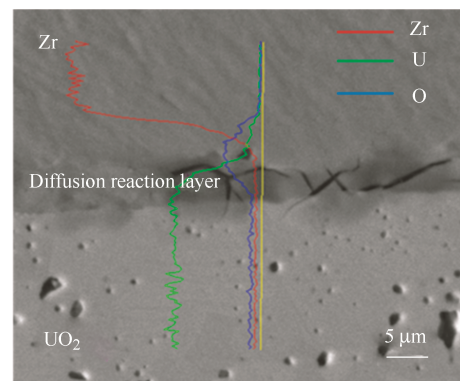


图 4  $\text{UO}_2$  / Zr 间的扩散反应

Fig. 4 Diffusion reaction between  $\text{UO}_2$  / Zr

### 3.2 $\text{UO}_2$ / Nb / Zr 间的扩散反应

当  $\text{UO}_2$  燃料片与 Zr-4 片之间存在一层 Nb 层时, 在 50 MPa 压力, 烧结温度 800 °C, 保温时间 4 h 的试验条件下,  $\text{UO}_2$  燃料片与 Nb 涂层之间界面清晰, 无明显反应层。然而, EDS 能谱表明 Nb 与 Zr 界面间进行了充分反应, 其结果如图 5 所示。EDS 能谱显示, 在 Nb 涂层与  $\text{UO}_2$  界面处, Nb 元素和 U

元素的浓度具有明显的突变, 这表明 Nb 与  $\text{UO}_2$  在该试验条件下是稳定的, 不会或极少进行反应, 同时在 Nb 涂层中 O 原子的浓度也极低, 所以作为氧扩散阻挡层 Nb 涂层能够有效限制  $\text{UO}_2$  中的 O 原子向 Zr 中扩散, 抑制了  $\text{UO}_2$  燃料与 Zr 包壳的扩散反应。但是, Nb 原子与 Zr 原子在试验条件下能够互相固溶, Nb 涂层中含有大量稳定的 Zr 原子, Zr 中含有大量稳定的 Nb 原子, 形成 Nb 与 Zr 的双相组织。

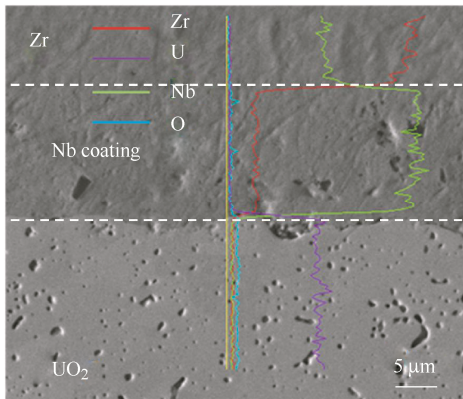


图5  $\text{UO}_2$  / Nb / Zr 间的扩散反应

Fig. 5 Diffusion reaction between  $\text{UO}_2$  / Nb / Zr

### 3.3 $\text{UO}_2$ / Cr / Zr 间的扩散反应

当  $\text{UO}_2$  燃料片与 Zr-4 片间存在一层 Cr 涂层时, 在 50 MPa 压力, 烧结温度 800 °C, 保温时间 4 h 的试验条件下,  $\text{UO}_2$  燃料片、Zr 片与 Cr 涂层之间界面间清晰, 无明显反应, 其结果如图 6 所示。这表明: Cr 涂层能够有效限制  $\text{UO}_2$  中的 O 原子向 Zr 中扩散, 阻止  $\text{UO}_2$  与 Zr 之间的扩散反应。EDS 能谱显示, 在 Cr 涂层与  $\text{UO}_2$  界面处, Cr 元素和 U 元素的浓度具有明显的突变, 这表明 Cr 与  $\text{UO}_2$  在该试验条件下是稳定的, 扩散反应不会或极少进行。与 Nb 涂层不同的是在 Cr 涂层中 O 原子的浓度较

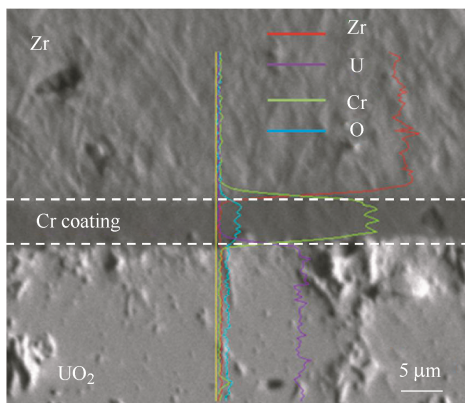


图6  $\text{UO}_2$  / Cr / Zr 间的扩散反应

Fig. 6 Diffusion reaction between  $\text{UO}_2$  / Cr / Zr

高, 这是因为 Cr 元素对 O 原子的亲和性更高, O 原子在 Cr 中的扩散自由能更低, 如果 Cr 层太薄, O 原子可能穿过 Cr 层进入 Zr 组织中, 形成富 O 的  $\alpha$ -Zr (O) 脆性相, 从而失去阻挡 O 原子的能力。在 Cr 涂层与 Zr 组织界面处, Cr 原子浓度与 Zr 原子的浓度都存在突变, 表明在该试验条件下, Cr 与 Zr 是稳定的, 事实上 Cr 在 Zr 中的固溶度很小。

### 3.4 $\text{UO}_2$ / Nb, Cr 复合层 / Zr 间的扩散反应

当  $\text{UO}_2$  燃料片与 Zr-4 片间存在一层 Nb / Cr 复合涂层 (Nb / Cr 周期涂层) 时, 在 50 MPa 压力, 烧结温度 800 °C, 保温时间 4 h 的试验条件下,  $\text{UO}_2$  燃料片、Zr-4 片与 Nb / Cr 复合涂层之间界面间清晰, 无明显反应, 其结果如图 7 所示。这表明 Nb / Cr 复合涂层能够有效限制  $\text{UO}_2$  中的 O 原子向 Zr 中扩散, 阻止  $\text{UO}_2$  与 Zr 之间的扩散反应。EDS 能谱显示, 在 Nb / Cr 复合涂层与  $\text{UO}_2$  界面处, Cr 元素和 U 元素的浓度具有明显的突变, 这表明 Cr 与  $\text{UO}_2$  在该试验条件下是稳定的, 扩散反应不会或极少进行。在 Nb / Cr 复合涂层与 Zr 界面处, Nb 原子与 Zr 原子在试验条件下能够互相固溶, Nb 涂层中含有大量稳定的 Zr 原子, Zr 中含有大量稳定的 Nb 原子, 形成 Nb 与 Zr 的双相组织。在 Nb / Cr 复合涂层内部, Nb 涂层与 Cr 涂层界面清晰, Cr 原子浓度与 Nb 原子浓度都存在突变, 表明在该试验条件下 Cr 与 Nb 是稳定的。

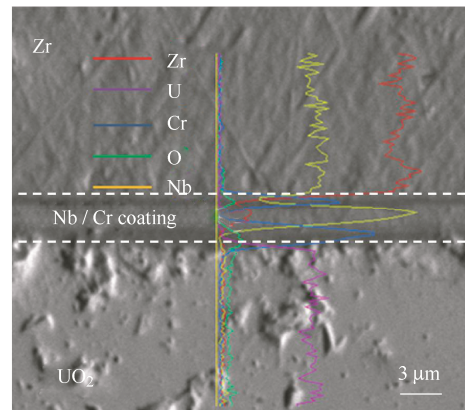


图7  $\text{UO}_2$  / (Nb / Cr) 复合层 / Zr 间的扩散反应

Fig. 7 Diffusion reaction between  $\text{UO}_2$  / (Nb / Cr) / Zr

由  $\text{UO}_2$  / Nb / Zr 间的扩散反应分析与  $\text{UO}_2$  / Cr / Zr 间的扩散反应分析可知, Nb 涂层和 Cr 涂层都能在一定程度上有效阻挡  $\text{UO}_2$  燃料与 Zr 包壳的扩散反应。但是 Nb 涂层与 Zr 基体在试验条件下是互相固溶的, 随着扩散反应的进行, Nb 层将逐渐变薄, 失去阻氧的能力。Cr 涂层与 Zr 基体在试验条件下是相容的, 但是 Cr 对 O 原子的亲和性很

高, 导致 Cr 涂层将会吸收大量的 O 原子, 如果 Cr 涂层较薄, 当 Cr 涂层完全被氧化后, O 原子有可能穿过 Cr 涂层进入到 Zr 基体中。因此单一 Nb 涂层、Cr 涂层不能完全解决 U、Zr、Nb、Cr、O 之间的互相扩散。由  $\text{UO}_2$  / (Nb / Cr) 复合层 / Zr 间的扩散反应分析可知, 涂层与  $\text{UO}_2$ 、Zr 的界面清晰原子浓度在涂层与  $\text{UO}_2$ 、Zr 的界面处发生了跃变, 表明无明显扩散反应发生。研究表明采用 Nb / Cr 多层复合涂层, 作为  $\text{UO}_2$  / Zr 核燃料体系扩散阻挡层, 且靠近  $\text{UO}_2$  一侧为 Nb 层, 靠近 Zr 基体一侧为 Cr 层, 具有一定的优势。试验结果与理论计算吻合。

## 4 结论

(1) 在没有氧阻挡层的情况下,  $\text{UO}_2$  中的 O 原子快速向 Zr 中扩散, 在  $\text{UO}_2$  与 Zr 的界面处形成脆性相。在热应力和压应力下的作用下产生脆裂, 形成裂纹。

(2) Nb 涂层在一定程度上能阻止  $\text{UO}_2$  中的 O 原子向 Zr 中扩散, 但是 Nb 原子与 Zr 原子在试验条件下能够互相固溶, 形成 (Nb、Zr) 双相组织。时间后, Nb 涂层将会逐渐变薄, 失去阻挡能力。

(3) Cr 涂层在一定程度上也能阻止  $\text{UO}_2$  中的 O 原子向 Zr 中扩散, 但是 Cr 原子对 O 原子的亲和性更高, O 原子在 Cr 中的扩散自由能更低, Cr 涂层中 O 原子的浓度较高, 如果 Cr 层太薄, O 原子可能穿过 Cr 层进入 Zr 组织中。

(4) 采用 Nb / Cr 复合涂层, 作为  $\text{UO}_2$ -Zr 核燃料体系的氧扩散阻挡层, 且靠近  $\text{UO}_2$  一侧为 Nb, 靠近 Zr 基体一侧为 Cr, 其氧阻挡能力优于的 Nb 涂层和 Cr 涂层, 具有潜在的应用价值, 但是涂层制备工艺流程长, 且涂层与  $\text{UO}_2$  燃料和 Zr 包壳之间的热膨胀关系还须进一步研究。

## 参 考 文 献

- [1] 斯嘉轩, 吴璐, 滕常青, 等. 烧结成型的  $\text{UO}_2$  陶瓷燃料微观力学性能研究进展[J]. 精密成形工程, 2022, 14(5): 143-152.  
SI Jiakuan, WU Lu, TENG Changqing, et al. Research progress on icromechanical properties of sintered  $\text{UO}_2$  ceramic fuel[J]. Precision Forming Engineering, 2022, 14(5): 143-152. (in Chinese)
- [2] 莫华均, 张伟, 吴璐, 等. 耐事故  $\text{UO}_2$  基复合燃料的研发进展[J]. 核动力工程, 2020, 14(2): 36-39.  
MO Huajun, ZHANG Wei, WU Lu, et al. Development progress of accident resistant  $\text{UO}_2$ -based composite fuel phase[J]. Nuclear Power Engineering, 2020, 14(2): 36-39. (in Chinese)
- [3] 尹邦跃. 陶瓷核燃料工艺[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学出版社, 2016.  
YIN Bangyue. Ceramic nuclear fuel process[M]. Harbin: Harbin University of Engineering Press, 2016: (in Chinese)
- [4] MARINJ F, CONTAMIN P. Uranium and oxygen self-diffusion in  $\text{UO}_2$ [J]. Journal of Nuclear Materials, 1969, 30(1): 16-25.
- [5] 张卓华, 彭诗念, 于俊崇.  $\text{UO}_2$ -Zr 弥散燃料板氧化扩散机理研究[J]. 核动力工程, 2015, 49(8): 1434-1439.  
ZHANG Zuohua, PENG Shinian, YU Juncong. Study on oxidation diffusion mechanism of dispersed fuel plates[J]. Nuclear Power Engineering, 2015, 49(8): 1434-1439. (in Chinese)
- [6] 王群, 耿云玲. 日本福岛核事故分析与思考[J]. 国防科技, 2012, 33(6): 11-19.  
WANG Qun, GENG Yunling. An analysis and thinking of fukushing daiichi nuclear accident in Japan[J]. National Defense Science and Technology, 2012, 33(6): 11-19. (in Chinese)
- [7] 王艳丽, 唐德文, 张林. Zr-4 合金高温水蒸气氧化行为研究[J]. 江西冶金, 2023, 43(4): 281-289.  
WANG Yanli, TANG Dewen, ZHANG Lin. High temperature steam oxidation behavior of Zr-4 alloy[J]. Jiangxi Metallurgy, 2023, 43(4): 281-289. (in Chinese)
- [8] 吴华, 范洪远, 应诗浩. 表面处理对锆合金性能的影响[J]. 金属热处理, 2006, 31(1): 17-19.  
WU Hua, FAN Hongyuan, YING Shihao. Effect surface treatment on the properties of Zr alloys[J]. Heat Treatment of Metal, 2006, 31(1): 17-19. (in Chinese)
- [9] 范洪远, 李伟, 沈保罗. 镍基合金微粒 PVD 法表面涂铬研究[J]. 粉末冶金技术, 2003, 1(1): 22-26.  
FAN Hongyuan, LI Wei, SHEN Baoluo. The study of surface Cr coating deposited by PVD on Ni-alloy particles[J]. Powder Metallurgy Technology, 2003, 21(1): 22-26. (in Chinese)
- [10] KUPRYAZHKIN A Y, ZHIGANOV A N, RISOVANY D V, et al. Simulation of diffusion of oxygen and uranium in uranium dioxide nanocrystals[J]. Journal of Nuclear Materials, 2008, 372(2): 233-238.
- [11] 王启民, 武颖娜, 纪爱玲, 等. 电弧离子镀沉积 Al(Cr)-O-N 扩散阻挡层的研究[J]. 金属学报, 2004, 40(1): 83-87.

- WANG Qiming, WU Yinna, JI AiLing, et al. Study on Al(Cr)-O-N diffusion barrier deposited by arc ion plating[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2004, 40(1): 83-87. (in Chinese)
- [12] 史新伟, 邱万奇, 刘正义. 电弧离子镀 TiN 薄膜中的缺陷及其形成原因[J]. *中国表面工程*, 2006, 19(1): 43-46.
- SHI Xinwei, QIU Wanqi, LIU Zhengyi. Defects in arc ion plated TiN films and their formation reasons[J]. *China Surface Engineering*, 2006, 19(1): 43-46. (in Chinese)
- [13] 纪爱玲, 汪伟, 宋贵宏, 等. 电弧离子镀氧化铬涂层的组织结构及硬度[J]. *金属学报*, 2003, 39(9): 979-983.
- JI Ailing, WANG Wei, SONG Guihong, et al. Microstructure and hardness of arc ion plated chromium oxide coating[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2003, 39(9): 979-983. (in Chinese)
- [14] 何晓强, 余红星, 李锋, 等. 基于扩散方程的包壳氧化模型[J]. *核动力工程*, 2012, 33(4): 44-49.
- HE Xiaoqiang, YU Hongxing, LI Feng, et al. Oxidation model of cladding based on diffusion equation[J]. *Nuclear Power Engineering*, 2012, 33(4): 44-49. (in Chinese)
- [15] MA X, TOFFOLON-MASCLET C. Oxidation kinetics and oxygen diffusion in low-tin zircaloy-4 up to 1 520 K[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2008, 377: 259-369.
- [16] 钟巍. 基于 Arrhenius 定理的化学动力学数值算法[J]. *化学研究*, 2011, 22(3): 56-60.
- ZHONG Wei. Arrhenius theory based numerical algorithm for chemical kinetics[J]. *Chemical Research*, 2011, 22(3): 56-60. (in Chinese)
- [17] 王贵林, 于爱兵, 袁建东. 金刚石 / Ti 热压扩散过程的分子动力学模拟[J]. *表面技术*, 2022, 51(8): 435-441.
- WANG GuiLin, YU Aibin, YUAN Jiandong. Molecular dynamics simulation of hot pressing diffusion process between diamond / Ti interface[J]. *Surface Technology*, 2022, 51(8): 435-441. (in Chinese)

---

作者简介: 黄杰, 男, 1989 年出生, 副研究员。主要研究方向为核燃料及材料研发, 包括核燃料研发及表面处理、控制棒材料研发及表面处理、包壳材料研发及表面处理。

E-mail: 13311102482@163.com

廖斌 (通信作者), 男, 1984 年出生, 博士, 教授, 博士研究生导师。主要研究方向为材料表面处理。

E-mail: liaobingz@bnu.edu.cn