

国际原子能机构 《技术文件丛书》

国际原子能机构《技术文件》
第1921号

提高抗事故能力 的水冷反应堆燃料 的选择和实验检验分析

一个协调研究项目的最终报告



IAEA

国际原子能机构

提高抗事故能力的水冷反应堆 燃料的选择和实验检验分析

下列国家是国际原子能机构的成员国：

阿富汗	格鲁吉亚	北马其顿
阿尔巴尼亚	德国	挪威
阿尔及利亚	加纳	阿曼
安哥拉	希腊	巴基斯坦
安提瓜和巴布达	格林纳达	帕劳
阿根廷	危地马拉	巴拿马
亚美尼亚	圭亚那	巴布亚新几内亚
澳大利亚	海地	巴拉圭
奥地利	教廷	秘鲁
阿塞拜疆	洪都拉斯	菲律宾
巴哈马	匈牙利	波兰
巴林	冰岛	葡萄牙
孟加拉国	印度	卡塔尔
巴巴多斯	印度尼西亚	摩尔多瓦共和国
白俄罗斯	伊朗伊斯兰共和国	罗马尼亚
比利时	伊拉克	俄罗斯联邦
伯利兹	爱尔兰	卢旺达
贝宁	以色列	圣卢西亚
多民族玻利维亚国	意大利	圣文森特和格林纳丁斯
波斯尼亚和黑塞哥维那	牙买加	萨摩亚
博茨瓦纳	日本	圣马力诺
巴西	约旦	沙特阿拉伯
文莱达鲁萨兰国	哈萨克斯坦	塞内加尔
保加利亚	肯尼亚	塞尔维亚
布基纳法索	大韩民国	塞舌尔
布隆迪	科威特	塞拉利昂
柬埔寨	吉尔吉斯斯坦	新加坡
喀麦隆	老挝人民民主共和国	斯洛伐克
加拿大	拉脱维亚	斯洛文尼亚
中非共和国	黎巴嫩	南非
乍得	莱索托	西班牙
智利	利比里亚	斯里兰卡
中国	利比亚	苏丹
哥伦比亚	列支敦士登	瑞典
科摩罗	立陶宛	瑞士
刚果	卢森堡	阿拉伯叙利亚共和国
哥斯达黎加	马达加斯加	塔吉克斯坦
科特迪瓦	马拉维	泰国
克罗地亚	马来西亚	多哥
古巴	马里	特立尼达和多巴哥
塞浦路斯	马耳他	突尼斯
捷克共和国	马绍尔群岛	土耳其
刚果民主共和国	毛里塔尼亚	土库曼斯坦
丹麦	毛里求斯	乌干达
吉布提	墨西哥	乌克兰
多米尼克	摩纳哥	阿拉伯联合酋长国
多米尼加共和国	蒙古	大不列颠及北爱尔兰联合王国
厄瓜多尔	黑山	坦桑尼亚联合共和国
埃及	摩洛哥	美利坚合众国
萨尔瓦多	莫桑比克	乌拉圭
厄立特里亚	缅甸	乌兹别克斯坦
爱沙尼亚	纳米比亚	瓦努阿图
斯威士兰	尼泊尔	委内瑞拉玻利瓦尔共和国
埃塞俄比亚	荷兰	越南
斐济	新西兰	也门
芬兰	尼加拉瓜	赞比亚
法国	尼日尔	津巴布韦
加蓬	尼日利亚	

国际原子能机构《规约》于 1956 年 10 月 23 日经在纽约联合国总部举行的国际原子能机构规约大会核准，1957 年 7 月 29 日生效。国际原子能机构总部设在维也纳，其主要目标是“加速和扩大原子能对全世界和平、健康及繁荣的贡献”。

国际原子能机构《技术文件》第 1921 号

提高抗事故能力的水冷反应堆 燃料的选择和实验检验分析

一个协调研究项目的最终报告

国际原子能机构
2022 年·维也纳

版权说明

国际原子能机构的所有科学和技术出版物均受 1952 年（伯尔尼）通过并于 1972 年（巴黎）修订的《世界版权公约》之条款的保护。自那时以来，世界知识产权组织（日内瓦）已将版权的范围扩大到包括电子形式和虚拟形式的知识产权。必须获得许可而且通常需要签订版税协议方能使用国际原子能机构印刷形式或电子形式出版物中所载全部或部分內容。欢迎有关非商业性翻印和翻译的建议并将在个案基础上予以考虑。垂询应按以下地址发至国际原子能机构出版处：

Marketing and Sales Unit
Publishing Section
International Atomic Energy Agency
Vienna International Centre
PO Box 100
1400 Vienna, Austria
传真：+43 1 2600 22529
电话：+43 1 2600 22417
电子信箱：sales.publications@iaea.org
<https://www.iaea.org/zh/chu-ban-wu>

有关本出版物的进一步信息，请联系：

核燃料循环和材料处
国际原子能机构
维也纳国际中心
邮政信箱 100
奥地利维也纳 1400
电子信箱：Official.Mail@iaea.org

© 国际原子能机构·2022 年
国际原子能机构印制
2022 年 1 月·奥地利

提高抗事故能力的水冷反应堆燃料的选择和实验检验分析

国际原子能机构，奥地利，2022 年 1 月
IAEA-TECDOC-1921
ISBN 978-92-0-529821-4（简装书：碱性纸）
ISBN 978-92-0-529721-7（pdf 格式）

序 言

核能已被证明是一种可靠的、环境可持续且成本效益良好的大规模电力来源。为了继续改进技术，全世界都在追寻在运行和瞬态工况下进一步提高反应堆的运行可靠性、经济性和安全性。大多数现有核电站都是使用二氧化铀芯块和锆合金包壳管的轻水堆。数十年的研究及持续的运行推动了技术的稳定进步，获得了大量在运行工况和事故工况下轻水堆燃料性能的数据、经验和知识。开发具有更高燃耗的燃料来尽量减少废物，以及为了功率升级和燃料可靠性而增加燃料功率密度的研究受到特别关注。福岛第一核电站事件和先进材料研发的进展为提高核性能和核安全提供了动力，从而减轻了严重事故的影响。这符合 2015 年在维也纳举行的“鉴于福岛第一核电站事故加强研发有效性的国际原子能机构国际专家会议”的建议。这些建议反映了专家们关于需要进一步开展研发活动和国际合作努力的观点，并在 2015 年 12 月举行的“后福岛研发战略和优先事项技术会议”上得到了进一步的完善。

当前正在开发的新技术中，有一种是抗事故燃料（accidenttolerant fuel, ATF），它有可能在运行工况、瞬态工况和事故工况下提供更好的性能，从而提高核电站的安全性。这些新燃料和包壳在投入工业化应用前需要得到许可，所以评估其在正常运行和事故工况下行为的研究正在进行。

模拟不同工况下核燃料行为的计算机程序的开发和验证，需要通过持久而昂贵的实验收集广泛且可靠的实验数据。这就是为什么非常需要在这一领域进行国际合作。国际原子能机构（IAEA）一贯支持有关成员国努力提高其用于预测燃料行为的计算机代码的能力。题为“提高抗事故能力的水冷反应堆燃料的选择和实验检验分析（ACTOF）”的协调研究项目（coordinated research project, CRP），通过考虑先进燃料概念的建模和开发，支持此类燃料在走向商用过程中所需实验数据的收集，对这些努力进行了补充。CRP 是原子能机构核安全行动计划的延续，也是 2014 年在美国举行的“轻水堆抗事故燃料概念技术会议”的延续。

由于众多组织和个人的支持和奉献，ACTOF 得以实现。原子能机构感谢燃料性能和技术工作组（TWG-FPT）对此 CRP 的建议和支持。原子能机构还要感谢所有编写中间材料和最终报告的人。原子能机构负责本出版物的官员是核燃料循环和废物技术司的 M. Veshchunov。

编者按

本出版物系根据投稿人提供的原始资料编写，未经国际原子能机构编辑人员编辑。所述观点仍由投稿人负责，并不一定代表原子能机构或其成员国的意见。

原子能机构或其成员国对使用本出版物可能产生的后果均不承担任何责任。本出版物不涉及任何人的作为或不作为的法律或其他责任问题。

使用国家或领土的特定名称并不意味着原子能机构作为出版者对这类国家或领土、其当局和机构或其边界的划定的法律地位作出任何判断。

提及具体公司或产品的名称（无论表明注册与否）并不意味着原子能机构有任何侵犯所有权的意图，也不应被解释为原子能机构的认可或推介。

作者有责任事先获得必要的许可，使原子能机构能够复制、翻译或使用来自已受版权保护的来源的材料。

原子能机构对本出版物中提及的外部或第三方因特网网站的网址继续存在或准确与否不负有责任，而且不保证这类网站上的任何内容现在或将来仍然准确或适当。

目 录

1. 引言	1
1.1. 背景	1
1.2. 目标	1
1.3. 范围	2
1.4. 结构	2
2. 材料属性	3
2.1. FeCrAl 包壳	3
2.1.1. 热物理特性	4
2.1.2. 机械力学性能	4
2.1.3. 热蠕变和辐照蠕变	5
2.1.4. 辐照肿胀	6
2.1.5. 氧化	6
2.1.6. 爆破失效标准	7
2.2. U ₃ Si ₂ 燃料	7
2.2.1. 比热容	8
2.2.2. 热导率	8
2.2.3. 热扩散系数	9
2.2.4. 热膨胀系数	9
2.2.5. 杨氏模量和泊松比	9
2.2.6. 辐照肿胀	9
2.3. SiC 包壳	10
2.3.1. 比热容	10
2.3.2. 热导率	10
2.3.3. 发射率	12
2.3.4. 体积热膨胀	13
2.3.5. 弹性常数	13
2.3.6. 蠕变	15
2.3.7. 屈服强度	15
2.3.8. 辐照肿胀	15
2.3.9. 氧化	16
2.4. 合金 348	17
3. ACTOF 框架下的循环比对试验报告	18
3.1. 循环比对试验: 目标与动机	18
3.2. 样品制备	19
3.2.1. 巴西 USP: AISI 348 SS 不锈钢	19
3.2.2. 捷克共和国 CTU/UJP: Cr PVD 涂层	20
3.2.3. 德国 KIT: MAX 相 PVD 涂层	22

3.2.4.	波兰 INCT: ZrSi-Cr PVD 涂层.....	22
3.3.	长期腐蚀试验.....	25
3.4.	设施、条件和实验方法.....	26
3.4.1.	CTU/UJP.....	26
3.4.2.	VTT.....	27
3.4.3.	INCT.....	28
3.5.	试验结果: CTU/UJP.....	31
3.6.	试验结果: VTT.....	35
3.6.1.	参考样品: 无涂层的锆基合金.....	35
3.6.2.	Cr PVD 涂层 Zry-2.....	39
3.6.3.	Cr/Cr ₂ AlC/Cr (MAX 相) PVD 涂层 Zry-4.....	43
3.6.4.	ZrSi-Cr PVD 涂层 Zry-2.....	49
3.6.5.	AISI 348 SS 不锈钢.....	51
3.7.	试验结果: INCT.....	53
3.7.1.	无涂层的锆基合金: 参考样品.....	53
3.7.2.	Cr PVD 涂层 Zry-2.....	56
3.7.3.	Cr ₂ AlC/Cr (MAX 相) PVD 涂层 Zry-4.....	57
3.7.4.	ZrSi-Cr PVD 涂层 Zry-2.....	59
3.7.5.	AISI 348 SS 不锈钢.....	61
3.8.	讨论.....	63
4.	高温氧化.....	66
4.1.	实验流程与装置.....	67
4.1.1.	CTU/UJP.....	67
4.1.2.	VTT.....	69
4.1.3.	KIT.....	70
4.1.4.	MTA EK.....	71
4.2.	结果: CTU/UJP.....	73
4.3.	结果: VTT.....	84
4.3.1.	Cr 涂层 Zry-2.....	84
4.3.2.	Cr/Cr ₂ AlC/Cr (MAX 相) PVD 涂层 Zry-4.....	89
4.3.3.	AISI 348 SS 不锈钢.....	94
4.4.	结果: KIT.....	99
4.4.1.	Cr PVD 涂层 Zry-2.....	99
4.4.2.	MAX 相 PVD 涂层 Zry-4.....	101
4.4.3.	ZrSi-Cr PVD 涂层 Zry-2.....	103
4.4.4.	AISI 348 SS 不锈钢.....	104
4.5.	结果: MTA EK.....	106
4.5.1.	蒸汽氧化: Cr PVD 涂层 Zr1% Nb.....	106
4.5.2.	Cr PVD 涂层 Zr1% Nb 的空气氧化试验.....	108
4.5.3.	环向压缩试验.....	110
4.5.4.	扫描电子显微镜试验.....	113
4.5.5.	金相和显微硬度.....	116
4.6.	讨论.....	118

5. FeCrAl 包壳的建模基准	120
5.1. 简介	120
5.2. 基准计算规范.....	121
5.2.1. 正常操作情况	121
5.2.2. 冷却剂损失情况.....	122
5.3. 燃料性能程序的描述	123
5.3.1. BISON.....	123
5.3.2. TRANSURANUS.....	124
5.3.3. FEMAXI.....	126
5.3.4. FRAPCON-USP.....	127
5.3.5. BACO.....	127
5.4. 正常运行条件下的基准结果.....	128
5.4.1. Zircaloy-4 包壳的参考计算结果.....	129
5.4.2. FeCrAl 包壳的计算结果比较.....	133
5.5. 失去冷却剂条件的基准结果.....	138
5.5.1. FeCrAl 随时间变化的环向应变预测.....	138
5.5.2. FeCrAl 的爆破预测以及与 Zircaloy-4 的比较.....	139
5.6. 结论和建议.....	141
6. ATHLET-CD 和 SOCRAT 代码对 QUENCH-19 棒束的基准测试	144
6.1. 简介	144
6.2. QUENCH-19 棒束在不同高度下的温度.....	145
6.3. QUENCH-19 的氢气释放	148
6.4. 结论	151
结论与展望	153
参考文献	155
附件	169
缩略语	171
主要科研人员	173
参与起草和审查的人员	175

1. 引言

1.1. 背景

水冷反应堆（包括轻水反应堆（LWR）和加压重水反应堆（PHWR））的燃料元件是由锆合金包壳和二氧化铀芯块制成的。自上世纪 60 约 70 年代该类型的燃料元件在反应堆中首次应用以来，对燃料包壳和芯块进行了许多增量式改进，当今轻水反应堆中燃料的燃耗通常超过 60 MWd/kgU，大约是早期燃料设计燃耗的三倍。伴随着燃耗的提升和运行经验的生长，燃料的安全性也得到了大幅提升，这使得在反应堆处于运行工况和瞬态工况下时，燃料元件很少会发生失效。

然而，日本福岛核事故的经验表明，锆合金包壳在严重事故条件下的脆弱性。在该事故中，反应堆在数天内丧失了冷却功能，这导致过热的包壳与蒸汽反应产生了氢气。随着温度进一步升高，燃料发生熔化和氢气爆炸。为了应对这一事件，我们认为当前一个重要的任务是研究其他的燃料设计，该设计将更能抵抗这种严重的事故，同时保留当前燃料设计的可靠性和燃耗潜力。许多成员国目前正在考虑新的燃料类型，从在锆合金包壳管上使用抗氧化涂层到替代燃料和包壳材料。

这些正在开发的新型燃料/包壳在投入商用前必须获得许可，因此当下需要对它们在各种服役条件下的行为进行研究与评估。

只有在持久而耗资巨大研究的良好实验数据基础上，才有可能发展出用于模拟核燃料行为的计算机程序并对其进行验证。这就是为什么非常需要在这一领域进行合作，国际原子能机构一贯支持有关成员国努力提高其用于预测燃料行为的计算机程序的能力。

1.2. 目标

原子能机构“提高抗事故能力的水冷反应堆燃料的选择和实验检验分析（ACTOF）”协调研究项目（CRP）（2015—2019 年）的目标是通过新型燃料和包壳材料的实验研究获取数据，发展建模能力以预测在运行工况和瞬态工况下部件行为和抗事故燃料设计的整体表现，并在严重事故工况下证明燃料行为的改善。该课题的目的是为成员国改善核电站在运行工况和事故工况下的安全性提供可选项。

新型抗事故燃料（ATF）材料的许可需要一系列试验和安全评估，涉及不同专业和监管领域的专家。这就需要对新材料的试验、评估和建模进行协调努力，也使得本课题主要专注于 ATF 的以下两个重要领域：

- 为候选 ATF 材料收集高质量的试验数据，用于性能和安全评估，并在燃料性能程序中建立材料模型；
- 利用试验和文献资料，修订和改进计算机程序，以模拟和预测 ATF 在堆芯中的行为。

1.3. 范围

在 CRP 中分析了各种 ATF 方案，从而提高了成员国对 ATF 行为和 ATF 技术发展的了解。例如，在循环比对试验中，制备、试验、描述和分析了几种涂层包壳材料。这些反馈对于成员国改进其 ATF 概念和发展活动非常重要。

来自参与组织的燃料性能程序显著扩展到几个 ATF 概念（包括 FeCrAl 包壳、SiC 包壳、锆合金包壳和 U_3Si_2 燃料）。此外，还进行了一个基准测试，对扩展程序进行了比较，以分析燃料棒在运行工况和设计基准事故工况下的行为。而且，应用了完整程序（ATHLET-CD 和 SOCRAT），并通过燃料棒模拟器的 FeCrAl 包壳严重事故棒束试验 QUENCH-19 对其进行了基准测试。

1.4. 结构

本出版物总结了由 13 个成员国的 17 个参与组织共同商定的工作计划中 ACTOF 这一 CRP 的发现和结论。该项目参与组织的首席科学家调查员名单在本出版物的末尾提供。

本出版物由六个部分组成，第 2 部分概述了 CRP 中研究的燃料包壳的材料特性；第 3 部分介绍了在 CRP 框架下进行的循环比对试验，包括样品的制备和其长期腐蚀试验；第 4 部分则对不同样品的高温氧化结果进行了比较；第 5 部分介绍了在运行工况和设计基准事故（LOCA）条件下，使用几种扩展到先进包壳材料分析的燃料性能程序对 FeCrAl 包壳性能进行基准测试的结果；第 6 部分描述了使用完整程序（ATHLET-CD 和 SOCRAT）对棒束试验 QUENCH-19 的基准测试。

参加者提交的 TECDOC 个人意见汇编在本报告的附件中。

2. 材料属性

2.1. FeCrAl 包壳

福岛第一核电站事故中最重要的问题之一是锆合金氧化导致堆芯产生大量的氢气。为提高反应堆在严重事故下的安全性，抗氧化 FeCrAl 合金已被提议用作轻水反应堆燃料棒的包壳材料。FeCrAl 的氧化速率比锆合金低一到三个数量级[1-4]，此外，FeCrAl 刚度大约是锆合金的两倍[1]，屈服应力是锆合金的四倍[4]，熔点在 1525-1540°C 范围内[5]。FeCrAl 的抗氧化性能有利于提高燃料棒的抗事故能力，但其热中子吸收截面大约是锆合金的 10 倍。由此造成的中子惩罚可以通过减小 FeCrAl 包壳厚度而得到部分补偿。由于包壳厚度的降低，因此在保持芯块与包壳的间隙不变的条件下，芯块的半径会稍有增加。然而，即使芯块的半径有所增加，将铀的富集度增加到超过目前 5% 的限制似乎仍然是补偿包壳带来的中子惩罚所必需的[6]。目前的估算结果表明，这将使得燃料成本增加 15%-35%[1、4]。此外，因为氢在 FeCrAl 中的渗透性比在锆合金中高 100 倍左右，预计会有更多的氘释放到冷却剂中[7]。最后，FeCrAl 的辐照硬化和辐照脆化仍然有待于实验研究[8]。

目前，研究者正在开发和表征核燃料包壳用 FeCrAl 合金。该材料的性能数据仍然十分有限，且这些数据绝大多数来源于堆外试验。近期橡树岭国家实验室（ORNL）已经开展了核级 FeCrAl 合金的开发工作[3、9-12]。这项工作最终促使了实验室优化的 FeCrAl 合金 C35M 的开发和表征[9]。该种合金及相似合金被纳入 2022 年商业反应堆中先导棒和先导组件的领先竞争者，因为其已经完成了在 Halden 反应堆中的辐照试验[11]，并且正在爱达荷国家实验室（INL）的先进型试验反应堆（ATR）中的进行性能试验。ORNL 的 FeCrAl 合金 C35M 的主要成分为 Fe-13Cr-4.5Al+Y，并添加了少量的钼和硅合金，合金成分如表 1 所示。

根据在 ORNL 和 Halden 反应堆中获得的实验数据，ORNL 和 INL 的研究人员为 C35M 的材料性能和行为开发了一套经验模型[3、9-11、14]。具体来说，已经建立了材料的热物理特性作为温度、热蠕变和辐照蠕变、体积肿胀和氧化的函数的模型。此外，研究者还建立了 FeCrAl 合金在冷却剂丧失事故（LOCA）条件下的失效标准[14]。近年来，由 ORNL 和 INL 开发的特性和模型已经发表[3、9-11、14]。

在这些工作的基础上，建立了一系列关于 FeCrAl 合金 C35M 的材料性能及模型。对于不存在 C35M 实验数据的部分，使用了商业合金 Kanthal APMT 的数据[14]。尽管这些数据在未来可能会被进一步拓展和更新，但目前它已足够完整并可被用于 FeCrAl 包壳的燃料性能计算。这些信息已经提供给在 ACTOF 组织的 FeCrAl 建模基准的参与者[15]。以下分部分将概述 FeCrAl C35M 的材料特性和模型。

表 1. ORNL FeCrAl 合金 C35M 的名义组分[9]

Fe	Cr	Al	Y	Mo	Si	备注
80.15	13	4.5	0.15	2	0.2	电弧熔化+热压焊

2.1.1. 热物理特性

在没有 C35M 热性能数据的情况下，Kanthal APMT 的热导率和比热容从文献[16]中获得。这些数值分别见表 2 和表 3。文献[14]使用了分段线性插值法。热膨胀系数（TEC）与温度的函数关系由文献[16]获得。表 4 给出了不同温度范围的平均 TEC 值。同时，文献[14]中采用了 Niffenegger 和 Reichlin 的方法[17]。

表 2. Kanthal APMT 合金的热导率[16]

温度 (K)	热导率 (W/m·K)
323	11
873	21
1073	23
1273	27
1473	29

表 3. Kanthal APMT 合金的比热容[16]

温度 (K)	比热容 (J/kg·K)
293	480
173	560
673	640
873	710
1073	670
1273	690
1473	700

表 4. Kanthal APMT 的热膨胀 (CTE) 系数[16]

温度范围 (K)	CTE ($\mu\text{m}/\text{m}\cdot\text{K}$)
293—523	12.4
293—773	13.1
293—1023	13.6
293—1273	14.7
293—1473	15.4

2.1.2. 机械力学性能

C35M 的杨氏模量和泊松比与温度的关系是从 Thompson 等人[10]那里获得的，其关系式如下所示：

$$E = -5.46 \times 10^{-5} T^2 - 3.85 \times 10^{-2} T + 1.99 \times 10^2 \quad (1)$$

$$\nu = 3.85 \times 10^{-5} T - 2.68 \times 10^{-1} \quad (2)$$

其中：

E 杨氏模量 (Gpa)；

ν 泊松比；

T 温度 ($^{\circ}\text{C}$)。

这些方程在 25—850 $^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内有效。

Yamamoto 等人[9]给出了 C35M 的屈服应力 (YS) 和极限抗拉强度 (UTS) 与温度的关系数据，如表 5 和表 6 所示。文献[14]中使用了分段线性插值法。根据对其他铁素体和马氏体钢 [18]的观察，UTS 随着温度的升高持续下降，并在熔点处下降到 0。在此基础上，在 C35M 的熔点 (1773 K) 添加一个 UTS 为 0 的数据点用于线性插值[14]。考虑到 YS 在中间温度范围接近于 UTS，因此熔点处的 YS 也被设定为 0。

表 5. FeCrAl 合金 C35M 的屈服应力[9、14]

温度 (K)	屈服应力 (Mpa)
291	447
546	314
640	296
825	226
1007	67
1773	0

表 6. FeCrAl 合金 C35M 的极限抗拉强度[9、14]

温度 (K)	极限抗拉强度 (Mpa)
295	569
551	543
644	527
830	289
1012	65
1773	0

2.1.3. 热蠕变和辐照蠕变

FeCrAl 合金 C35M 的热蠕变和辐照蠕变模型在文献[11]中给出，这些模型是基于在 Halden 和 ORNL 进行的堆内和堆外蠕变试验中获得的数据。在低于 873 K 的温度下，热蠕变与温度之间的关系表现为 Norton 幂律：

$$\dot{\epsilon} = 2.89 \times 10^{-36} \sigma^{5.5} \exp\left(\frac{-29709}{T}\right) \quad (3)$$

在 873K 温度以上，使用 Saunders 等人[19]总结的关系式：

$$\dot{\epsilon} = 5.96 \times 10^{-27} \sigma^{5.5} \exp\left(\frac{-47136}{T}\right) \quad (4)$$

其中：

$\dot{\varepsilon}$ 蠕变率 (s^{-1})；

σ 有效应力 (von Mises 应力) (Pa)；

T 温度 (K)。

对于辐照蠕变，文献[11]中推荐的蠕变系数为 $5 \times 10^{-6}/\text{Mpa/dpa}$ 。根据 1×10^{25} 中子/ $m^2=0.9$ dpa 的关系[20]，可以得出辐照蠕变与中子通量之间的关系如下[14]：

$$\dot{\varepsilon} = 4.5 \times 10^{-31} \sigma \varphi \quad (5)$$

其中：

σ 有效应力 (Mpa)；

φ 快中子通量 (中子· $m^{-2} \cdot s^{-1}$)。

2.1.4. 辐照肿胀

为建立 C35M 的辐照肿胀模型，文献[14]中提出了一个初步的方法，即使用 Terrani 等人[11]的膨胀率上限 (0.05%/dpa)。考虑到中子通量的换算系数，即 1×10^{25} 中子/ $m^2=0.9$ dpa [20]，随着时间的推移，体积肿胀应变与中子通量的相关关系如下：

$$\varepsilon = 4.5 \times 10^{-29} \Phi \quad (6)$$

其中 Φ 为快中子通量 (中子· m^{-2})。

2.1.5. 氧化

Terrani 等人[3]通过高压釜实验研究了正常工作温度下 FeCrAl 的水侧氧化，该实验所采用的温度为模拟压水堆工况温度的 330°C 和模拟沸水堆工况温度的 290°C 。氧化速率由富铬亚铬酸盐 (FeCr_2O_4) 层的生长所控制，呈现出抛物线规律。

$$w = k\sqrt{t} \quad (7)$$

其中：

k 抛物线氧化速率常数 ($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1/2}$)；

t 腐蚀时间 (h)。

由该式可推断出富铬亚铬酸盐层的厚度：

$$\delta = w / \rho_{ox} \quad (8)$$

其中： ρ_{ox} 为富铬亚铬酸盐层中氧元素的密度 (1440 kg/m^3) [3]。

文献[3]中给出的抛物线氧化速率常数对于压水堆而言是 $3.96 \times 10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1/2}$ ，而对于正常水化学条件下的沸水堆而言是 $4.51 \times 10^{-4} \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1/2}$ 。在文献[3]中，这两个速率常数对应成分为 Fe-13Cr-4Al 的 FeCrAl 合金，这是该文献中成分最接近于 C35M 的合金。值得一提的是，该参数与温度无关，因此需要寻找新的数据以说明氧化率的温度相关性。同时，需要指出的是，

目前的模型是代表 FeCrAl 在正常工况下的氧化行为。此外，还需要注意的是，除了氧化层的形成，正常情况下 FeCrAl 包壳会有部分金属溶解于中，从而导致整个包壳的厚度进一步减少[3]。这种溶解过程不会发生在锆合金包壳中。

2.1.6. 爆破失效标准

INL 开发了一个 FeCrAl 在 LOCA 事故条件下的失效模型[14]。该模型包括一个过应力判据，它规定了当局部环向应力超过极限爆破应力时，包壳就会失效，这个概念类似于用于冷却剂丧失工况下锆合金爆破的过应力标准[21]。爆破应力与温度的函数关系是根据 Massey 等人[12]最近在 ORNL 完成的堆外 FeCrAl 包壳爆破失效试验中的数据得出的。据我们所知，Massey 等人的数据是目前唯一的关于 FeCrAl 包壳在 LOCA 条件下爆破行为的实验数据。从测量的管道压力，[12]中根据破裂失效时的温度给出了环向应力的数据。为获得爆破（环向）应力与温度的指数函数相关性，文献[14]使用最小二乘法对实验中得到的数据进行了最佳拟合。另外，在低温下，UTS 提供了一个保守的失效标准。因此，爆破应力 σ_{burst} （单位：MPa）与温度的关系可由下式给出[14]：

$$\sigma_{burst} = \begin{cases} \text{UTS} & T \leq 797 \text{ K} \\ 28441 \exp(-0.005588 T) & T > 797 \text{ K} \end{cases} \quad (9)$$

其中：

UTS：极限抗拉强度（单位：MPa）；

T ：温度（单位：K）。

爆破应力随温度升高呈指数衰减，这与 Erbacher 等人对锆合金包壳管的函数形式相吻合（不考虑氧含量的影响）[21]。需要注意的是，该标准所依据[12]的实验爆破数据是从 ORNL 第一代 FeCrAl 包壳管的试验中获得的，而 C35M 是第二代合金。第一代合金的抵抗力预期爆破抗力比 C35M 要低[9]。因此，在没有关于 C35M 爆破行为的具体数据的情况下，上述爆破标准可以为 C35M 提供保守的 LOCA 爆破失败预测。

2.2. U_3Si_2 燃料

相比于传统的 UO_2 燃料， U_3Si_2 最主要的优势在于其较高的热导率。 UO_2 的热导率约为 $2-5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ，而 U_3Si_2 的热导率约为 $15-30 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。这种巨大的差异使得 U_3Si_2 具有更低的燃料中心温度，且使得 U_3Si_2 芯块具有更低的温度梯度。较低的中心温度和温度梯度又可反过来减少芯块裂纹的产生，并抑制裂变气体的释放。此外， U_3Si_2 更高的铀富集度（ $11.3 \text{ gU}/\text{cm}^3$ 相比于 UO_2 的 $9.7 \text{ gU}/\text{cm}^3$ [22]）使其在经济上拥有更大的吸引力，因其能够实现更高的燃耗及更长的循环寿命。

迄今为止的研究表明， U_3Si_2 相比 UO_2 更容易受到化学反应的影响。例如，Harp 等人[23]报告了在 300°C 下与水接触长达 24h 的 U_3Si_2 表面出现了“成层结构的腐蚀产物”。此外，作者报告了 800°C 条件下试验 100h 时， U_3Si_2 和锆合金发生相互扩散。在界面上形成了铁相和铬相，同时锆合金内部也出现 ZrSi_2 和 U 的富集区。作者在文章中表示还需要进一步研究，但是很明显， U_3Si_2 的化学性质比 UO_2 更活泼。

U_3Si_2 的氧化也已经得到了研究[24—26]。值得一提的是，Wood 等人[24]探讨了增加 U_3Si_2 抗氧化性的可能性，其结果表明在 $400^\circ C$ 的空气中， U_3Si_2 的氧化性随铝的加入而改善。然而，任何合金元素的引入都会降低单位体积的铀含量，从而削弱燃料的高铀密度优势。

U_3Si_2 作为燃料材料的其他潜在缺点包括较低的熔化温度（约 1938 K）和可能出现的大量气体肿胀。Finlay 等人[27]报告了 U_3Si_2 在辐照条件下的显著肿胀。然而，他们将这种高肿胀归因于材料从晶态到非晶态的转化。这种变化在动力反应堆温度下可能不会发生，因此 U_3Si_2 的肿胀程度可能比最初假设的要低得多。1965 年 Shimizu [28]提供的显微照片表明，在动力反应堆温度下， U_3Si_2 受到辐照后仍然保持多晶结构。从这些显微照片中可以估计出在 6 GWd/tU 的燃耗下， U_3Si_2 存在大量的气体肿胀，其数量约为 10% [29]，这与原始报告[28]中给出的燃料密度变化测量值一致。

然而，最近在 INL 的 ATR 中的实验表明，至少在当前达到的低燃耗（ <20 GWd/tU）条件下， U_3Si_2 仍然表现出非常低的气体肿胀和裂变气体释放[30]特性。发生在燃料芯块中心到芯块半径的 60%左右的区域内的裂变气泡的形核与生长均可用光学显微镜来观察。与在同样功率水平下 UO_2 的预期行为相比，该实验与其他相关实验的结果均表明 U_3Si_2 具有更加有限的裂纹。除此之外， γ 射线扫描结果表明没有裂变产物发生迁移。由于裂变产物的积累和辐照损伤，芯块径向检测到了轻微而均匀的硬化[30]。然而，如何扩大工艺规模，使其能够为全组件和全反应堆提供燃料，在当下仍然是一个巨大的挑战[26]。

在本部分中，我们简要介绍了从现有文献中获得的 U_3Si_2 的基本材料特性，包括热物理性能、机械力学性能和肿胀。更全面的评论见文献[31]。

2.2.1. 比热容

对于 U_3Si_2 的比热容，根据 White 的数据[22]和 Knacke 等人的数据[32]，在文献[31]中报道了如下的经验拟合：

$$c_p = 141 + 0.02582 \times 10^{-2} T \quad (10)$$

其中：

c_p 比热容 ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)；

T 温度 (K)。

2.2.2. 热导率

根据 White 等人[33]的实验， U_3Si_2 的经验性热导率模型为：

$$k = 4.996 + 0.0118 T \quad (11)$$

其中

k 热导率 ($W/m \cdot K$)；

T 温度 (K)。

该模型适用的温度范围为 $300 < T < 1773 K$ 。

此外, 根据 White[22]、Shimizu[28]、Mohamad[34]、和 Antonio[35]的实验数据, 文献[31]中报道了 U_3Si_2 的热导率的以下经验多项式拟合:

$$k = 9.029 \times 10^{-15} T^5 - 4.609 \times 10^{-11} T^4 + 8.676 \times 10^{-8} T^3 - 7.485 \times 10^{-5} T^2 + 4.166 \times 10^{-2} T + 0.5211 \quad (12)$$

该式适用于 $13 < T < 1500$ K 的温度条件[31]。

2.2.3. 热扩散系数

根据 White 等人[22]和 Mohamad[34]的数据, 文献[31]中报道了 U_3Si_2 的热扩散系数与温度间符合如下关系:

$$\alpha = -9.899 \times 10^{-7} T^2 + 5.797 \times 10^{-3} T + 1.603 \quad (13)$$

其中 α 为热扩散系数 (mm^2/s)。

2.2.4. 热膨胀系数

U_3Si_2 的线膨胀系数在诸多文献中都有报道。在此, 我们参考了 White 等人[22]的工作, 他们在惰性气氛下用膨胀计测定了 273 至 1673 K 温度下烧结密实 U_3Si_2 的特性, 得到其热膨胀系数为 $16.1 \times 10^{-6} \pm 1.3 \times 10^{-6} K^{-1}$ 恒定值。

2.2.5. 杨氏模量和泊松比

Shimizu 用压缩试验研究了电弧熔炼得到的 U_3Si_2 样品的杨氏模量, 确定其平均值为 $96 GPa \pm 40 GPa$ [28]。Taylor 和 McMurtry[36]用声波法测定的 U_3Si_2 烧结棒的杨氏模量数值为 $125 GPa \pm 4 GPa$ 。这与 Shimizu 报道的数值一致, 但误差明显较大。所有这些数据在文献[31]中都有报道。

据报道, 烧结得到的 U_3Si_2 芯块泊松比为 0.183 ± 0.003 [37], 采用火花等离子体烧结制备得到的芯块泊松比为 0.2 ± 0.1 [34]。所有这些数值都具有有一致性, 因此在文献[31]中推荐 U_3Si_2 的泊松比为 0.184。

2.2.6. 辐照肿胀

文献[38]给出了 U_3Si_2 肿胀的初步经验模型。Finlay 等人[27]利用微型平板辐照试样试验结果计算了燃料颗粒的肿胀。为了将 Finlay 的数据 (裂变密度) 转化为 FIMA, 使用 $10.735 g/cm^3$ 作为重金属密度, 该密度相当于重金属理论密度的 95%。根据 Finlay 的数据, 体积肿胀应变可以写成能耗的函数:

$$\frac{\Delta V}{V} = 3.8808 \times bu^2 + 0.79811 \times bu \quad (14)$$

其中:

$$\frac{\Delta V}{V} \quad \text{体积应变 (无量纲);}$$

bu 能耗 (FIMA)。

总体积应变的二次方程在随后的计算过程中被解耦为固态和气态分量，根据 Hofman 的研究[39]和裂变密度到燃耗的相同转化过程，固体肿胀与燃耗间的关系可用下式表示：

$$\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{solid} = 0.34392 \times bu \quad (15)$$

公式(14)减去公式(15)的结果即为气体肿胀的贡献，该项为燃耗的二次函数：

$$\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{gaseous} = 3.8808 \times bu^2 + 0.45419 \times bu \quad (16)$$

最近，基于速率理论和多尺度方法的 U_3Si_2 中气体肿胀和裂变气体释放的物理模型已经被开发出来[29、40]。然而，为了进一步发展和验证 U_3Si_2 的裂变气体模型，还需要有裂变气体气泡特质、肿胀和释放的实验数据。

在目前对 U_3Si_2 燃料其他数据需求中，我们还提到了芯块堆内密实以及热蠕变和辐照蠕变等性能。

2.3. SiC 包壳

为了分析 SiC 包壳的行为，需要考虑以下材料性能，包括：热导率、弹性模量、剪切模量、泊松比、硬度、热膨胀、蠕变、肿胀、断裂强度、发射率、腐蚀、积垢、密度、分解温度等。这些性能受到 SiC 陶瓷基复合材料的制备工艺和组织结构的显著影响。根据现有的数据、SiC 材料手册及 CNPRI、CIAE 和 NPIC 的三份技术报告，本文提供 SiC 性能的摘要。

2.3.1. 比热容

SiC_f/SiC 的比热容与温度具有高度相关性，而对中子辐照的敏感性可以忽略不计。在温度高于 200 K 时，比热容随温度的增加缓慢的增加。根据 CIAE 的报告，从 200 K 到 2400 K 温度与比热容的关系可用下式表示：

$$C_p = 925.65 + 0.3772T - 7.9259 \times 10^{-5}T^3 - 3.1946 \times 10^{-7}T^2 \quad (17)$$

(200 < T < 2400 K)

其中：

C_p 比热容 (J/kg·K)；

T 温度 (K)。

建议的不确定度是 $\pm 7\%$ (200 ≤ T ≤ 1000 K) 和 $\pm 4\%$ (1000 ≤ T ≤ 2400 K)。

2.3.2. 热导率

SiC 复合材料的热导率受温度和快中子通量的影响。其温度的相关性基于 SiC 复合材料测量数据，与材料的辐照损伤密切相关（以 dpa 为单位进行测量，使用 1×10^{25} 中子/m² = 1 dpa 的换算系数进行换算）[179–181]。得到的热导率与温度和 dpa 之间的函数经验关系如下式所示 [177]：

$$k_{clad} = k_{sat} \left(\frac{d+d_0}{d_{sat}} \right)^{-0.4} \quad (18)$$

其中：

d 包壳累计的 dpa；

d_0 当 $k(T) > k_{sat}$ 时的有效 dpa。

该模型反映了达到饱和 dpa 后的包壳热导率。在这个模型中，无论温度如何，均假设热导率在 1 dpa 后达到 4 W/m·K 的饱和状态。有效 dpa 系数应当考虑到温度的影响：

$$d_0 = d_{sat} \left(\frac{k_{sat}}{k(T)} \right)^{2.5} \quad (19)$$

在受到的辐照饱和之前，包壳热导率与温度的关系如下：

$$k(T) = 8 \times 10^{-6} T_{clad}^2 - 0.02 T_{clad} + (k_{rt} + 46.4) \quad (20)$$

其中：

k_{rt} 室温（300 K）和 0 dpa 时包壳的热导率；

T 当前几何网格点的包壳温度（K）。

在辐照过程中，热导率随着温度的变化会有略微的改变。而在辐照强度达到饱和 dpa 后，饱和热导率则表现为一个常数。

CIAE 参考了不同的研究和公式，将 SiC_x/SiC 的导热性概括为非辐照热导率的调和平均数 $K_{non-irr}$ 和抗热缺陷的倒数 $1/K_{rd}$ 。非辐照热导率的理论值可表示为 $[A+BT]^{-1}$ 的函数，其中 A 和 B 均为常数。抗热缺陷在较低的中子通量条件下表现出近似线性的增长关系而在中子通量超过阈值之后达到饱和。因此，表达式可用如下类似的形式表达（与中子通量有关）[175]：

$$\frac{1}{K_{irr}} = \frac{1}{K_{non-irr}} + \frac{1}{K_{rd}} \quad (21)$$

$$\begin{cases} \frac{1}{K_{non-irr}} = 36.262 \times 10^{-3} + 15.256 \times 10^{-6} T \\ \frac{1}{K_{rd}} = 52.632 \times 10^{-3} + 35.582 \times 10^{-3} D \end{cases} \quad (22)$$

其中：

K_{irr} 热导率（W·m⁻¹·K⁻¹）；

T 温度（K）；

D 辐照损伤（dpa），与中子通量的换算系数 1×10^{25} 中子/m² = 1 dpa [179—181]有关。

NPIC 推荐使用以下热导率与温度的关系公式：

$$k_{SiC} = \frac{17885}{T} + 2 \quad (23)$$

2.3.3. 发射率

根据现有符合材料的数据，SiC 包壳发射率为恒定值 0.8 ($\epsilon = 0.8$)，这是从 CNPRI 的个别报告中得到的。

CIAE 参考了诸多发射率与温度关系的研究，确认 SiC_f 的表面发射率几乎不随中子通量的改变而发生变化。当温度为 1100 K 时，发射率为 0.92，而在温度为 1400 K 时发射率为 0.82，在这一温度范围内进行线性插值，可得到如下所示的发射率与温度关系式：

$$E_{mit} = \begin{cases} 0.92, & T < 1100K \\ 1.287 - 0.333 \times 10^{-3}T, & 1100 \leq T \leq 1400K \\ 0.82, & T > 1400K \end{cases} \quad (24)$$

其中：

E_{mit} 发射率（无量纲）；

T 温度（K）。

由于制备工艺和化学成分的不同，NPIC 对 SiC 包壳和 SiC 基体采用了不同的热导率模型。此外，由于 Si 和 C 的电负性相近，因此 SiC 主要以共价键结合。在忽略电子对高温下热导率的贡献的前提下，SiC 的热导率可简化为以下公式：

$$\frac{1}{k} = R_m + R_{gb} + R_u + R_{id} \quad (25)$$

其中：

k 热导率 ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)；

R 热阻 (K/W)。

式中 m, gb, u, id 分别代表了基体、晶界、声子散射和辐照。

基体、晶界和声子散射产生的热阻与辐照无关，与温度有关。因此，该方程可以进一步简化成如下形式：

$$\frac{1}{k} = R_0 + R_{irr} \quad (26)$$

其中 R_0 和 R_{irr} 分别为辐照前和辐照后的 SiC 热阻 (K/W)。

SiC 基体在辐照前的热阻 (R_0) 可用下式表示：

$$R = \frac{1}{-3.7 \times 10^{-8}T^3 + 1.54 \times 10^{-4}T^2 - 0.214T + 153.1} \quad (27)$$

辐照引起的热阻 (R_{irr}) 满足如下关系：

$$R_{irr} = \frac{1}{6.08 \cdot S} \quad (28)$$

2.3.4. 体积热膨胀

根据已发表的数据，与纯 SiC 相比，SiC 复合材料线性热膨胀系数的温度相关性较弱，一般在 2×10^{-6} 到 $5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 之间。目前还不清楚 SiC 在轴向和径向的膨胀是否具有明显的差异，因此可认为其在各方向上的热膨胀系数是相同的。此外，由于缺乏膨胀率随温度变化的数据，因此当前 SiC 的膨胀系数使用了一个常数。在 CNPRI 的报告中，SiC 包壳的热膨胀系数被设定为 $4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 的常数（详见附件）。

CIAE 参考了诸多关于线性热膨胀和温度关系的研究（详见附件），确认了 293 K 至 1273 K 范围内热膨胀系数与温度的关系，如式 (29) 所示。需要注意的是，辐照对热膨胀系数的影响很小。

$$\alpha_L = -0.7765 + 1.435 \times 10^2 T - 1.2209 \times 10^5 T^2 + 3.8289 \times 10^9 T^3 \quad (29)$$

(293 K < T < 1273 K)

其中

α_L 线性热膨胀系数 (K^{-1})；

T 温度 (K)。

NPIC 则使用下式表示 SiC 的线性热膨胀系数与温度间的关系（详见附件）：

$$\alpha_L (\times 10^{-6}) = \begin{cases} -1.8267 + 0.0178T - 1.5544 \times 10^{-5} T^2, & T > 1273 \text{ K} \\ 5.0 & +4.5246 \times 10^{-9} T^3, & T < 1273 \text{ K} \end{cases} \quad (30)$$

其中：

α_L SiC 的线性热膨胀系数 (K^{-1})；

T 温度 (K)；

E_{SiC} SiC 的弹性模量 (Pa)；

k_{SiC} SiC 的热导率 ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)。

2.3.5. 弹性常数

根据 CNPRI 的报告，杨氏模量与温度之间呈现线性关系，可用如下公式表示：

$$E(T) = 4.6 \times 10^5 - 40 T \exp\left(\frac{-962}{T}\right) \quad (31)$$

其中 T 的单位为 K，而 E 的单位为 MPa，该公式可适用于 600 K 左右的典型 SiC 包壳。

随着辐照剂量的增加，预计模量将会有所下降。采用一个保守的方法对杨氏模量的下降进行估计，该方法假设杨氏模量将呈指数下降，并在 20 dpa 的辐照剂量后达到饱和，此时杨氏模量仅有未辐照时的 40%。基于这个假设可得到的杨氏模量与辐照剂量之间的关系式如下：

$$E(T, f) = E(T) \left(1 - 0.4 \left(1 - \exp\left(-\frac{3f}{20}\right)\right)\right) \quad (32)$$

SiC/SiC 的泊松比为 0.13。

SiC 的剪切模量可采用下式进行计算：

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (33)$$

其中：

G 剪切模量；

E 杨氏模量；

ν 泊松比。

CIAE 参考了诸多对 SiC 复合材料的研究，确认了此类复合材料表现出优越的抗辐照特性。在 750°C，12 dpa 的辐照条件下，SiC 的弹性模量相比于未辐照状态下降了 15—20%。根据现有的报道，当温度从室温增加到 1400°C 时，材料的杨氏模量相比于室温降低了 35%。通过这些数据，关系式表示如下：

$$E_0 = 212 \times (-1.7578 \times 10^{-7} T^2 + 1.7676 \times 10^{-4} T + 1.0) \quad (34)$$

$$E_{irr} = E_0 \left(0.7158 + \frac{1}{D+3.5322} \right) \quad (35)$$

其中：

E_0 辐照前的弹性模量 (Gpa)；

E_{irr} 辐照后的弹性模量 (Gpa)；

T 温度 (K)；

D 位移损伤，以 dpa 表示，与中子通量换算系数 1×10^{25} 中子/m² = 1 dpa [179—181] 有关。

NPIC 参考了另外一种弹性模量的计算方式。在该计算中考虑到了 SiC 包壳、SiC 基体和致密 PyC 材料的特性。PyC 包壳的弹性模量是各向异性的，可通过如下公式进行计算：

$$E_{PyC} = 25.5(0.384 + 0.000324\rho_{PyC})(0.481 + 0.519 \cdot \text{BAF}) \times (1 + 0.23\Phi)(0.9560275 + 0.00015T) \quad (36)$$

其中：

Φ 快中子通量；

BAF 各向异性参数 (无量纲)；

T 温度。

SiC 包壳的弹性模量可用以下公式表示：

$$E_{SiC} = 460 - 0.04T \exp\left(-\frac{962}{T}\right) \quad (37)$$

2.3.6. 蠕变

根据 CNPRI 的报告，SiC 在 1000 K 以下的蠕变可以忽略不计。

2.3.7. 屈服强度

SiC/SiC 的屈服强度同时取决于温度和快中子通量，CNPRI 报告的 SiC 复合材料的屈服强度与温度之间的关系为：

$$\sigma_u(T) = 2.66 \times 10^4 T + 2 \times 10^8 \quad (38)$$

其中： T 以 K 为单位，而 σ_u 的单位为 MPa。对于脆性材料而言，屈服强度非常接近于其极限强度，因为它们在断裂前经历的塑性变形很少。为简单起见，SiC 包壳的极限强度被假定为与屈服强度相同。此外，屈服和失效时的应变可分别用屈服强度、极限强度和杨氏模量的比值加以确定。

综合考虑辐照效应，屈服强度与温度、辐照的关系模型中包含一个指数函数，且其在温度和辐照的作用下下降 40% 时达到饱和，

$$\sigma_u(T, f) = \sigma_u(T) \left[1 - 0.4 \left(1 - \exp\left(-\frac{3f}{20}\right) \right) \right] \quad (39)$$

其中 f 以 dpa 作为单位。

2.3.8. 辐照肿胀

由于利用 Hi-Nicalon-S 型纤维的 SiC 复合材料现有的研究资料有限，因此当前只能假定它随着辐照而发生肿胀，且指数级的接近饱和值 $2 \nu/o$ 。根据该模型，辐照肿胀在 1 dpa 的条件下达到其饱和值的 95%。此外，假定辐照肿胀在复合材料在平面上和厚度上的行为相同，且辐照引起的最大线性应变为 0.67%。根据 CNPRI 的报告[177]，这个线性应变可用如下公式给出：

$$c(f) = 0.67(1 - \exp(-3f)) \quad (40)$$

其中： f 的单位为 dpa。

与铝合金不同的是，即使在高温和辐照条件下，SiC 依旧能够保持其强度。当温度达到 1300°C 时，SiC 不会发生蠕变，且在辐照条件下仍能维持其稳定性。

SiC 基体和包壳的肿胀模型与温度和快中子通量有关，可使用下式表示：

$$S = k_s \gamma^{-1/3} \exp\left(-\frac{\gamma}{\gamma_{sc}}\right) \quad (41)$$

其中：

S 肿胀率 (%)；

k_s 肿胀率系数 ($\text{dpa}^{-2/3}$)；

γ 中子剂量 (dpa)；

γ_{sc} 负反馈机制下肿胀饱和的特征剂量 (dpa)。

SiC 的肿胀可以从以下方程的时间积分中得到:

$$S = S_s \left[1 - \exp\left(-\frac{\gamma}{\gamma_{sc}}\right) \right]^{2/3} \quad (42)$$

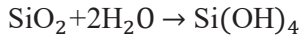
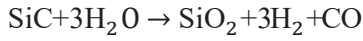
其中 S_s 和 γ_{sc} 是温度的函数, 可表示如下:

$$S_s(T) = 0.05837 - 1.0089 \times 10^{-4}T + 6.9368 \times 10^{-8}T^2 - 1.8152 \times 10^{-11}T^3 \quad (43)$$

$$\gamma_{sc}(dpa) = -0.4603 + 2.6674 \times 10^{-3}T - 4.3176 \times 10^{-6}T^2 + 2.3803 \times 10^{-9}T^3 \quad (44)$$

2.3.9. 氧化

当 SiC 暴露在水蒸汽中时, 会发生以下两个化学反应:



两个反应的潜热分别为 360 kJ/mol 和 40 kJ/mol, SiC 的氧化产物为 SiO₂, SiO₂ 的厚度可按以下公式进行描述[176]:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\alpha^2 k_p}{2\rho^2 x} - \frac{k_l}{\rho} \quad (45)$$

其中:

$$\alpha = \text{MSiO}_2 / (\text{MO}_2 - \text{MC}) = 60 / (32 - 12) = 3;$$

$$\rho = \text{SiO}_2 \text{ 的密度 (kg/m}^3\text{)};$$

$$k_p = \text{抛物线速率常数 (kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}\text{)};$$

$$k_l = \text{线性速率常数 (kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}。$$

氧化层的增加用抛物线动力学模型描述, 氧化层厚度的减少则可用线性动力学模型描述, 每单位表面氧化层的净重变化 (kg/m²) 可表示为:

$$\Delta w_{\text{net}} = \frac{\alpha k_p}{2k_l} \left[1 + W\left(-\exp\left(\frac{-2k_l^2 t}{\alpha^2 k_p}\right) - 1\right) \right] - k_l t \quad (46)$$

方程右边第一项为由于氧化引起的增量; 第二项为 SiO₂ 和蒸汽发生反应而引起的重量损失。W 为 Lambert W 函数。

为消除拟合过程中标准误差造成的不确定性, 我们从已经发表的数据[178]中在次选取数据进行拟合, 并进行 k 和 R=8.314J/(mol·K) 之间的单位换算, 得到如下所示的公式:

$$k_p = 8.6008 \times 10^{-8} \exp\left(-\frac{238000}{8.314T}\right) P \quad (47)$$

$$k_l = 4.5728 \times 10^{-13} \exp\left(-\frac{159000}{8.314T}\right) P^{1.74} V^{0.69} \quad (48)$$

其中：

P 压力 (Pa)；

v 蒸汽流速 (m/s)；

T 包壳温度 (K)。

2.4 合金 348

AISI 348 的材料特性的相关数据如表 7 所示。

表 7. AISI 348 的材料特性

材料特性	AISI 348 特性/数据
密度 (10^3 kg/m^3)	7.94
熔点 ($^{\circ}\text{C}$)	1400
比热容 ($\text{J/g}\cdot\text{K}$)	$0.4424 + 0.0001482 T(\text{K})$
发射率	0.8
热膨胀 (Gpa)	$221049 - 72.9 T(\text{K})$
热导率 ($\text{W/mm}\cdot\text{K}$)	$(9.419 + 0.01538 T(\text{K})) \times 10^{-3}$
泊松比	$0.2616 + 7.2 \times 10^{-5} T(\text{K})$
屈服强度 (Mpa)	$268.9 - 0.16 T(\text{K})$
极限强度 (Mpa)	$-1.3152 T(^{\circ}\text{C}) + 954.3, T(^{\circ}\text{C}) < 200^{\circ}\text{C}$ $-0.258 T(^{\circ}\text{C}) + 738.5, 200^{\circ}\text{C} < T(^{\circ}\text{C}) < 470^{\circ}\text{C}$ $-0.9192 T(^{\circ}\text{C}) + 1050.9, T(^{\circ}\text{C}) > 470^{\circ}\text{C}$

3. ACTOF 框架下的循环比对试验报告

ATF 包壳开发工作背后的动机是基于锆合金在设计基准和超设计基准事故工况下的特定限制。目前，所有用于轻水反应堆的锆合金包壳均具备足够的材料性能，同时在堆芯中的中子吸收截面较小。然而，锆合金与蒸汽的高温作用将会产生大量的热量，同时伴随着氢的释放，这是导致核反应堆设计延寿条件（DEC）下严重堆芯损坏和裂变产物释放的主要因素之一。

当前，已经提出了一些潜在的解决方案来替代目前的锆基包壳材料，如改进的锆基合金、FeCrAl 合金、Mo 基合金、SiC 复合材料、各类涂层和改性燃料芯块[1、42—47]。在开发新的包壳材料时，了解其在运行工况和事故工况下的失效机制是相当重要的。换言之，材料在运行工况、冷却剂丧失工况和在高温蒸汽环境下的氧化行为和机械力学性能变化机制对此类材料的开发至关重要。

过去几十年已经形成了一套试验锆合金性能的标准方法和程序。然而，这些方法和标准可能并不适用于先进的 ATF 候选材料。正因如此，CRP 的 ACTOF 的第二次研究协调会议（RCM）期间，提出了对 ATF 候选包壳材料进行循环比对试验。主要目的是：

- 试验来自四个不同研究机构的四种不同的 ATF 包壳候选材料；
- 研究 ATF 包壳材料在典型的轻水反应堆工况中的腐蚀行为；
- 研究 LOCA 相关条件下的高温蒸汽抗氧化的能力；
- 比较不同实验室的方法、程序和标准；
- 验证目前 ATF 材料的试验方法；
- 根据所进行的两项基本试验，评估 ATF 包壳候选材料。

3.1. 循环比对试验（Round Robin Test, RRT）：目标与动机

参与试验的材料包括三种概念涂层包壳和一种 AISI 不锈钢。确定了两项基本试验：高温蒸汽氧化试验和长期腐蚀试验。高温蒸汽氧化试验应研究与量化 ATF 候选材料在事故工况下的行为，而长期腐蚀试验则侧重于轻水反应堆的运行工况。RRT 的参与者有：捷克技术大学/布拉哈大学（CTU）、卡尔斯鲁厄理工学院（KIT）、核化学和技术研究所（INCT）、芬兰技术研究中心（VTT）、圣保罗大学（USP）和匈牙利科学院能源研究中心（MTA EK）。RRT 项目又分为如下三个子任务：

- ATF 包壳样品制备；
- 在 WWER 或 PWR 的化学环境下进行长期腐蚀试验；
- 高温氧化试验。

表 8 总结了各参与机构在 RRT 活动特定子任务中的参与情况。

表 8. CRP 的参与者在 RRT 子任务中的参与情况

	CTU	KIT	INCT	VTT	USP	MTAEK
样品制备	X	X	X	—	X	—
长期腐蚀	X	—	X	X	—	—
高温氧化	X	X	—	X	—	X

从表 8 中可以看出，有四个研究所制备了 4 种不同类型的 ATF 涂层样品，三个研究所进行了 PWR 或 WWER 反应堆长期腐蚀试验，四个研究所开展了高温氧化试验。

提供了以下几类 ATF 候选包壳材料：

- KIT 提供的 MAX 相 PVD 涂层 Zry-4（涂层厚度为 1.5 μm（Cr），4.5 μm（Cr₂AlC）和 0.5 μm（Cr））；
- CTU 提供的 Cr PVD 涂层 Zry-2（涂层厚度约 26 μm）和 Zr1%Nb（涂层厚度约 15 μm）；
- INCT 提供的 PVD ZrSi-Cr 涂层 Zry-2；
- USP 提供的先进不锈钢材料 AISI 348。

基底材料及 AISI 348 不锈钢的名义成分如下（以质量分数计）：

- Zry-2 LK3（1.5Sn； 0.12Fe； 0.1Cr； 0.12O； 0.05Ni）；
- Zry-4（1.5Sn； 0.20Fe； 0.1Cr； 0.09-0.13O）；
- AISI 348 SS（17.5Cr； 11Ni； 1.7Mn； 0.41Si； 0.85Nb）。

根据参与方的要求，试验的试样被制备成不同的几何形状。可以看出，三种 ATF 概念涂层包壳采用了不同厚度的涂层材料。需要指出的是，由于时间和材料的限制，一些原先的试验计划并没有完成。

3.2. 样品制备

ATF 的涂层包壳比无涂层包壳具备更强的抗冷却剂丧失能力。在本 CRP 中，采用 PVD 技术将 Cr 和 ZrSi-Cr 涂层沉积于 Zircaloy-2 基底上。MAX 相（Cr/Cr₂AlC/Cr）涂层则通过同样的技术沉积于 Zircaloy-4（Zry-4）基底上。此外，巴西圣保罗大学制备和提供的 AISI 348 不锈钢同样作为可选的 ATF 包壳材料进行了研究。本部分和附件中我们将进一步描述 ATF 包壳候选样品的制备情况。

3.2.1. 巴西 USP： AISI 348 SS 不锈钢

巴西圣保罗大学提供了 AISI 348 奥氏体不锈钢的板材和管材。板材和管材的成分和性能是相同的，如下所示：

- 化学成分： Fe-余量， C-0.055%， Mn-1.70%， P-0.017%， S-0.003%， Si-0.41%， Cr-17.5%， Ni-11%， Nb-0.85%， N-0.0018%， Co-0.021%， Ta<0.005%， B-0.0008%；
- 维氏硬度： 150—200 HV；

- 表面粗糙度：≤0.7 μm Ra;
- 20°C 时的机械力学性能：拉伸强度 640 MPa，屈服强度 330 MPa，50mm 试样的伸长率 47%;
- 370°C 时的机械力学性能：拉伸强度 455 MPa，屈服强度 260 MPa，50 mm 试样的伸长率 26%;
- 非金属内含物 (ASTM E45[48])：≤1;
- 铌碳化物评估 (ASTM E407[49])：连续的非稳定区域小于 0.05 mm 的等效直径;
- 晶间腐蚀 (ASTM A262, 附录 A[50])：材料没有出现晶间裂缝 (放大倍数范围：5× 到 20×)。

管材样品的平均晶粒尺寸在 8 到 9 之间 (根据 ASTM E112 标准[51])，而板材的晶粒尺寸则低于 7。板材样品是由直径为 22 mm 的 AISI 348 棒材制备的，在加工完成后，每个板材样品都被抛光、贴上标签并进行清洗。管材是通过切割直径为 9.8 mm、厚度为 0.6 mm 的 AISI 348 长管制备的。切割后，每个管材样品都被贴上标签并进行清洗。

3.2.2. 捷克共和国 CTU/UJP: Cr PVD 涂层

标准的 Zircaloy-2 (Zry-2) LK3 板材 (Sn-1.3 wt%, Fe+Cr+Ni-0.26-0.38 wt%, Zr 差额) 和 Zry-2 管材被用作基底和参考材料。2cm×2 cm 的小试样被加工、清洗并沉积一层 Cr 涂层，并按预定计划制备 (见图 1)。随后，根据 VTT 在第二批铬沉积的要求，制备了 1×2 cm 大小的形试样，提供给本次 RTT 其他参与者的样品汇总在表 9 中。最初的 Zry-2 的几何形状如图 1 (左) 所示，在 CTU 进行 PVD 沉积前加工和抛光的 Zry 样品如图 1 (右) 所示。此外，部分管材样品同样参与了试验，只有两个项目参与者 (CTU/UJP 和 MTA EK) 试验了管材样品。在这些试验中，主要使用由 UJP Praha 提供的 Zr1%Nb 合金作为基体，并通过相同的技术在其表面沉积纯 Cr 涂层。

表 9. 由 CTU 向循环比对试验参与者提供的样品

长期腐蚀 VTT	长期 腐蚀 ICHTJ	高温氧化 KIT	高温氧化 VTT	长期 腐蚀 CTU/UJP	高温氧化 CTU/UJP	高温氧化 MTA
3-2×2 cm Cr 涂层 Zry- 2 板材; 1-无涂层 Zry-2	3-2×2 cm Cr 涂层 Zry-2 棒材; 1-2×2 cm 无涂层 Zry-2	3-2×2 cm Cr 涂层 Zry-2 棒材; 1-2×2 cm 无涂层 Zry-2	3-2×2 cm Cr 涂层 Zry-2 棒材; 2-2×2 cm 无涂层 Zry-2; 4- 2×1cm Cr 涂层 Zry-2	3-2×2 cm Cr 涂层 Zry-2 棒材; 1-2×2 cm 无涂层 Zry-2	3-2×2 cm Cr 涂层 Zry-2 板材; 1-2×2 cm 无涂层 Zry-2; 3- Zry-2 Cr 带涂层的管材; 1- Zry-2 无涂层	6-6 cm Cr 涂层 Zr1%Nb; 2-无涂层 Zr1%Nb

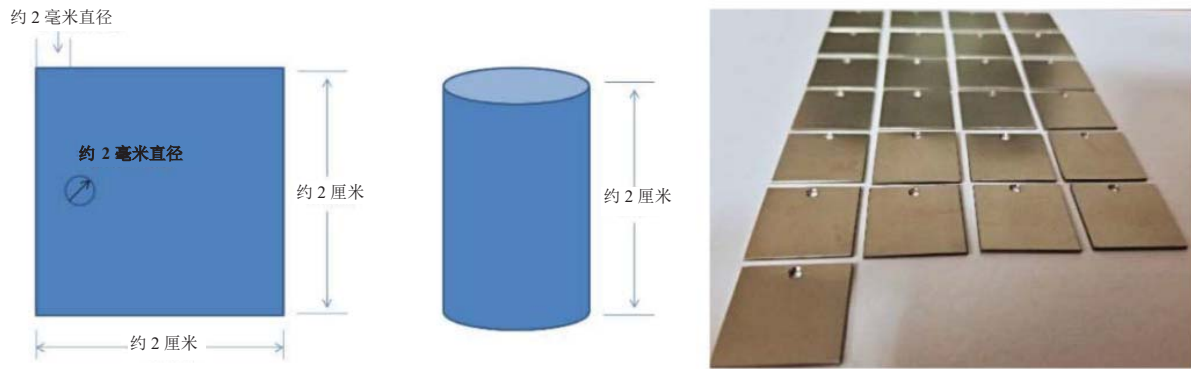


图 1. RRT 过程中样品最初的几何形状 (左); PVD 沉积前, 切割和抛光后 Zry-2 样品的形状 (右)。

两批 Zr 样品在 Hauzer Flexicoat 850 工业系统中采用非平衡磁控溅射 (UBM) 的方式沉积了 Cr 涂层。UBM 是一种特殊类型的溅射, 它使用电磁线圈产生非平衡的闭合磁场, 使得沉积过程中等离子体的密度增加。图 2 是该系统、沉积室和带有 Cr 靶材的旋转样品底座的图像。在沉积前, Zr 样品事先在丙酮中进行了超声波清洗, 并用鼓风机进行了干燥。样品随后被放在带有 3 轴旋转底座的旋转台上的真空室中, 旋转台的转速被设定为 2 rpm。然后在氩气等离子体中通过离子蚀刻对表面进行清洗, 大约 20 min, 以去除表面的氧化膜和其他杂质。



图 2. CTU 的 Hauzer Flexicoat 850 图片。其中: 系统概览 (左); 沉积室 (中); 旋转的样品架及后面的 Cr 靶 (右) Elsevier[182])。

溅射在直流模式下进行, 使用两个带有 Cr (99.6%) 靶材作为阴极, 阴极的功率根据沉积阶段的不同分别选用 3 或 6 kW。在样品上施加的直流偏压为 -75 V, 工作压力为 0.2 Pa, 沉积温度为 250°C, 外部 UBM 线圈电流为 2 A, 沉积过程采用金属模式, 在 90 sccm 的 Ar (99.999%) 气流下沉积了约 18h。沉积完成后, 采用 Calotest 方法 (CSM, 瑞士) 测量了 Cr 层的厚度, 结果表明第一批样品厚度为 $26 \pm 0.1 \mu\text{m}$, 第二批样品的厚度为 $16 \pm 0.1 \mu\text{m}$ 。图 3 为第二批样品 Cr 涂层的 Calotest 方法, 有关锆基底上 Cr PVD 涂层制造过程中的更多细节, 请参照 CTU 的 TECDOC 报告及文献[52、54、55]。

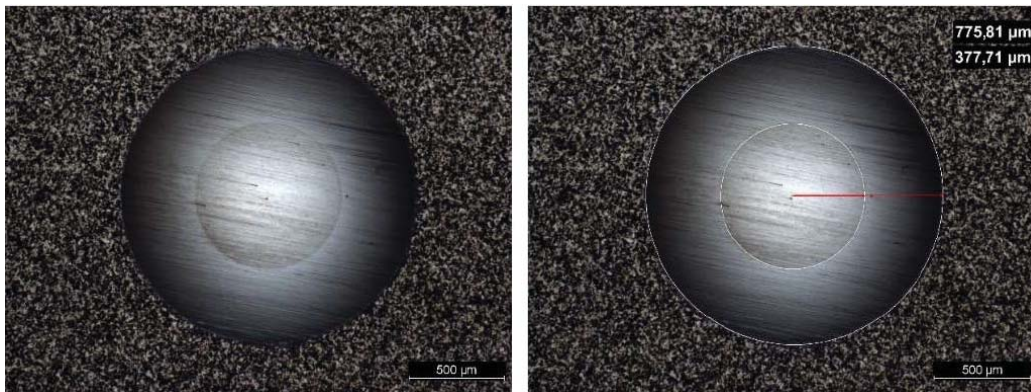


图 3. 第二批样品 Cr 涂层的 Calotest 试验结果。

3.2.3. 德国 KIT: MAX 相 PVD 涂层

用于 ACTOF 循环比对试验的 Cr_2AlC MAX 相涂层 Zry-4 合金样品是由卡尔斯鲁厄理工学院应用材料研究所制备的。这些涂层的合成通过两步法进行，图 4 给出了在 Zry-4 基底上沉积涂层的设计方案，及沉积过程中靶材和基底的布置。为实现图 4(a)所示的 Zry-4 基底上的 Cr/Cr-C-Al/Cr 多层涂层设计，首先只在 Cr 靶材上通电，此时基底将被镀上一层纯 Cr 层。在整个沉积过程中，PVD 将以 stop-and-go 模式运行，换言之整个沉积过程中样品架将从一个靶材位置旋转到另一个，并在每个靶材位置停留不同的时间（如图 4(b)所示）。在不同的靶材间安装了一个阀门以确保基底在特定位置只能够沉积一种元素。各元素层的厚度根据 Cr_2AlC 的化学计量比 (2:1:1) 及其理论密度来计算，其结果为 Cr 8 nm、C 2 nm 和 Al 4 nm。在完成一轮沉积后，依次进行周期性的沉积直到薄膜总厚度达到约 $5\ \mu\text{m}$ 。随后，打开 Cr 靶上的电源，并停止基底样品架的旋转，在基底上沉积了 $1.5\ \mu\text{m}$ 的 Cr 层。在整个沉积过程中，基底没有被加热，也没有施加额外的偏压。

沉积完成后，在商业退火设备中对带有涂层的 Zry-4 试样进行非原位退火，退火过程在常压下进行，以纯 Ar 作为保护气氛。退火过程中，纳米级的元素多层涂层结构将会发生反应，进而生长得到 MAX 相。退火过程加热和冷却速率固定为 $10\ \text{K}/\text{min}$ ，当达到最高退火温度 550°C 后恒温保持 10 min。在该热处理条件下，涂层成功转化成 Cr_2AlC MAX 相，且 Cr 和 Cr_2AlC 层间没有观察到明显的扩散过程。

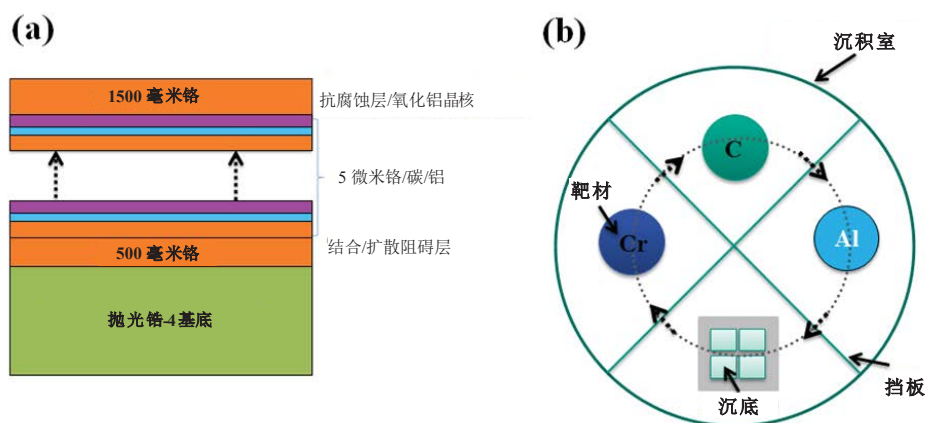


图 4. (a) Zircaloy-4 基底沉积涂层结构设计示意图，(b) 沉积过程中靶材和基底布置结构示意图。

关于 Zry-4 基底上 Cr_2AlC MAX 相涂层的更多制备细节可在 KITTECDOC 报告及文献[56、57]中给出。

3.2.4. 波兰 INCT: ZrSi-Cr PVD 涂层

该涂层采用的块体基底是由西屋电气公司制造的 Zry-2 板材 ($12\ \text{cm}\times 12\ \text{cm}$) 和管材 (总长 $8\ \text{cm}$)。这些在该项目中使用的样品是根据此前的工艺方案直接从板材上切割下来的。管状样品表面无涂层，涂层的沉积过程是在波兰拉多姆的 ITS 可持续研究所采用 Balzer 系统进行的。该设施如图 5 所示，整个系统包括三个磁控管等离子体源，三个电源和控制板，它允许从不同的靶材上沉积材料并获得多元素涂层。两个磁控管带有独立且平坦的圆靶，其成分分别为 ZrSi_2 和 Cr。通过溅射沉积，最终在试样两面均制备得到了 $\text{Zr}_{40}\text{Si}_{24}\text{Cr}_{36}$ 涂层。

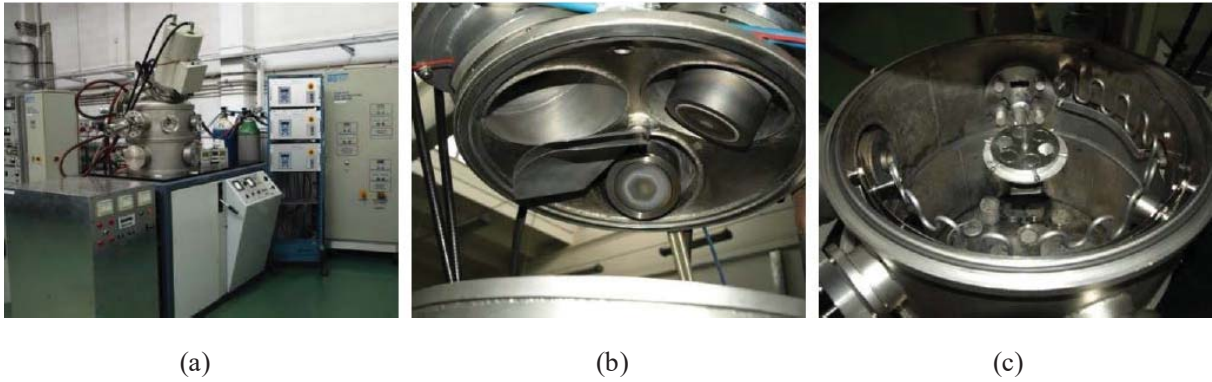


图 5. Balzers 溅射系统: (a) 总视图; (b) 圆形磁控管的位置; (c) 腔室图。

为后续在 CTU、VTT 和 INCT 等机构进行的长期腐蚀试验以及在 KIT 进行的高温氧化试验，INCT 准备了 14 个带有涂层的样品。各样品的形貌如图 6 所示，该样品的正反两面均沉积有均匀的涂层，仅在靠近边缘处能够观察到暗色的轮廓。此外，沉积前后材料的尺寸没有发生明显变化。

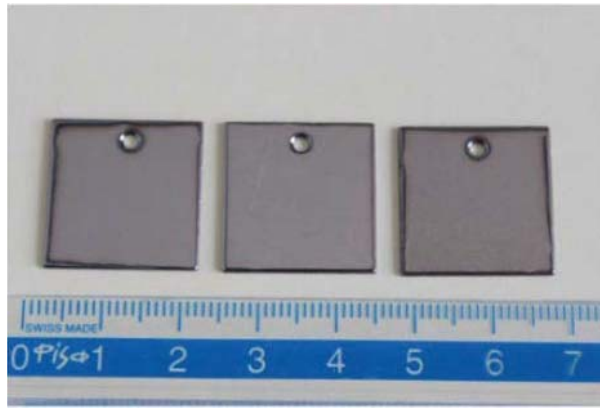


图 6. PVD 沉积完成后带有涂层的 Zry-2 样品示意图。

研究者通过扫描电子显微镜 (SEM) 更加细致的观察了样品的表面形貌，如图 7 所示。从该图中可以看出，样品的表面仍然能够观察到与基底材料制备有关的形貌取向。这一事实意味着沉积得到的涂层很薄，初始材料的表面形态被完全映射出来 (如图 7(a)和(b)所示)。同时，在样品表面，还能够观察到聚集在基底的团聚体，也可以分辨出晶界，以及改性后沉积层的裂纹 (如图 7(c)和(d)所示)。

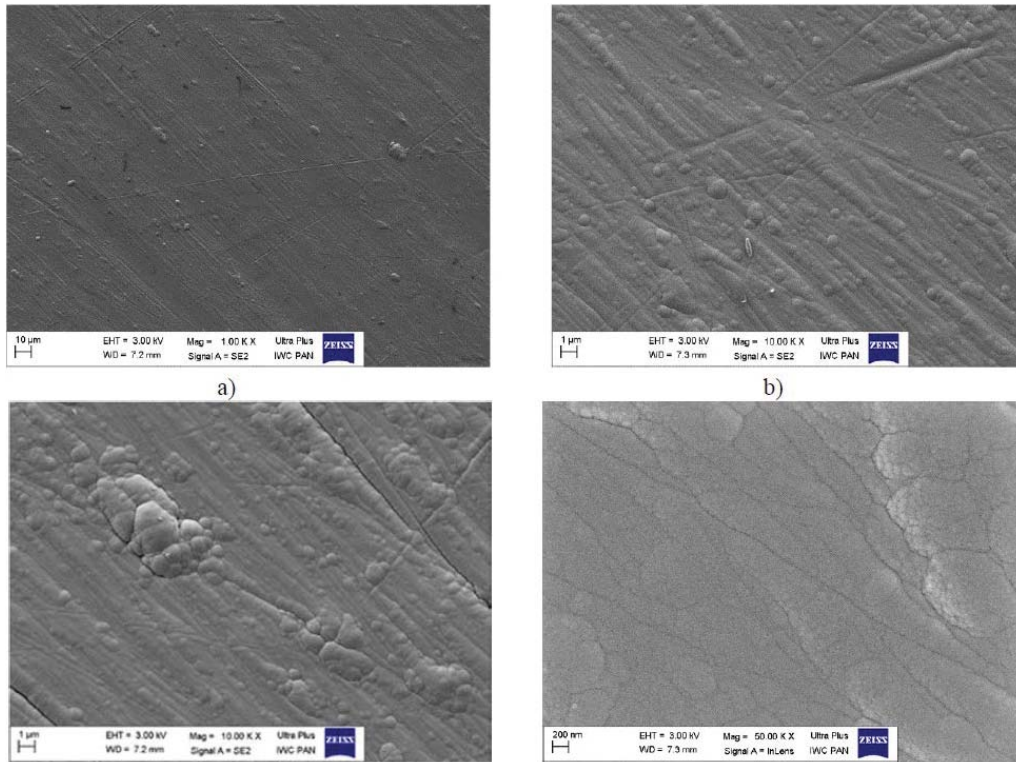


图 7. PVD 表面改性 Zry-2 的的表面 SEM 图像：其中放大倍数：a) 1000×；b)和 c) 10000×；d) 50000×。

使用 EDS 测量得到的涂层的元素组成量结果如表 10 所示。Zr、Si 和 Cr 的存在被进一步确认。

表 10. Zry-2PVD 改性表面的元素组成

	Si	Cr	Zr
at.%	43.30	34.80	21.90
wt%	24.20	36.00	39.80

同时，根据 INCT 规定的 Zr 样品制备程序，制备了沉积完成后的金相截面。可以明显地区分出两个区域：基底材料和沉积涂层（图 8）。

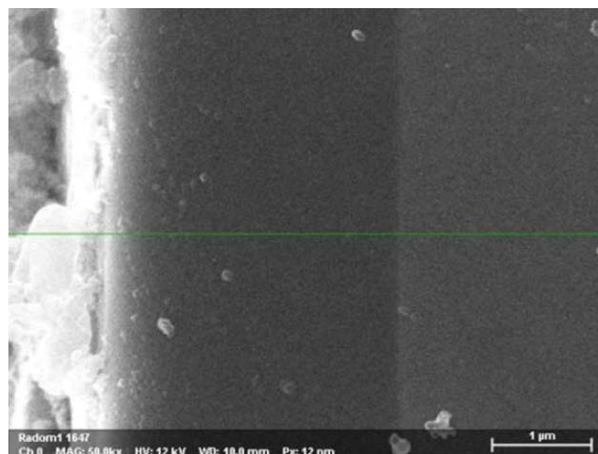


图 8. PVD 涂层的 Zry-2 金相截面照片。

元素分析的结果确认了沉积层中 Zr、Si 和 Cr 的存在，各元素在整个沉积层中占有的质量分数同样被确定：Zr — 40%，Si — 24%，Cr — 36%。在基底材料中只检测到了 Zr 的存在。总而言之，如图 9 所示，通过该工艺顺利制备得到了具有均匀 $Zr_{40}Si_{24}Cr_{36}$ 涂层的 Zry-2 样品，涂层厚度为 2.5 μm 。

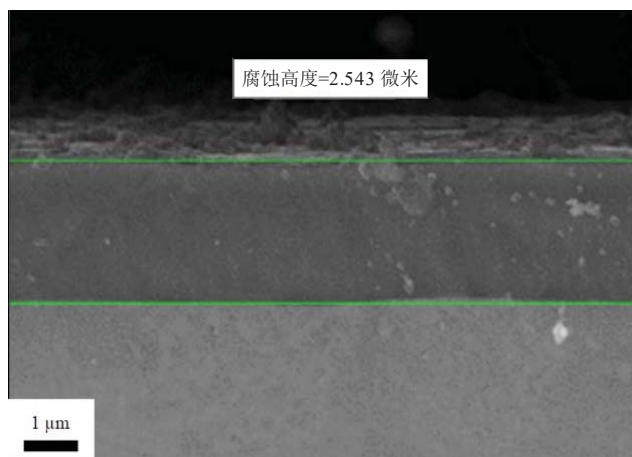


图 9. PVD 改性 Zry-2 的改性层厚度的测量。

3.3. 长期腐蚀试验

三个不同的机构加入了作为 RTT 子任务之一的长期腐蚀试验。实验设置和流程将在后文中描述，更多的细节则可以在本报告所附的单独文件中找到。长期腐蚀试验是在两种 LWR 化学环境中进行的，即 PWR（VTT，INCT）和 WWER（CTU）。单周期为 21 天，目标为 3 个单周期（累计 63 天）。63 天后进行破坏性的试验。如果在破坏性试验后有足够的材料剩余，则继续开展更长时间的腐蚀试验。腐蚀试验的结果如表 11 所示。

表 11. 各机构开展的长期腐蚀试验所用的材料及最大腐蚀时长

CTU — 捷克共和国	
包壳材料	长期腐蚀试验最长天数 (腐蚀环境: WWER)
AISI 348	164d
Cr 涂层 Zry-2	164d
MAX 相涂层 Zry-4	147d
ZrSi-Cr 涂层 Zry-2	101d
E110 参考样	164d
Cr 涂层 E110	164d
VTT — 芬兰	
包壳材料	长期腐蚀试验最长天数 (腐蚀环境: PWR)
AISI 348	63d
Zry-4 参考样	63d
Cr 涂层 Zry-2	63d
MAX 相涂层 Zry-4	63d
ZrSi-Cr 涂层 Zry-2	16.5d

INCT— 波兰	
包壳材料	长期腐蚀试验最长天数 (腐蚀环境: PWR)
AISI 348	63d
Zry-4 参考样	63d
Cr 涂层 Zry-2	63d
MAX 相涂层 Zry-4	63d
ZrSi-Cr 涂层 Zry-2	63d
Zry-2 参考样	63d

3.4. 设施、条件和实验方法

实验程序因各研究所使用的现有装置和标准流程而不同。例如, CTU/UJP 使用 360°C、19.4 MPa、4 dm³ 静态高压釜。VTT 使用带有循环回路和在线化学控制的标准工况 PWR 参数。而 INCT 则使用 360°C、19.5 MPa、体积 1 m³ 的静态高压釜。

样品在试验前、试验中和试验后各阶段中采用了大量破坏性和非破坏性的方法进行表征, 这些表征技术包括目视检查、SEM、X 射线衍射 (XRD)、能谱分析仪 (EDS)、金相检查、重量变化和氢检测等。有关实验设置和程序的细节可以在各个《技术文件》报告中找到。

3.4.1. CTU/UJP

使用了有效容积为 4 dm³ 的静态高压釜, 并将该反应釜置于标准 WWER 水化学环境中进行腐蚀试验。试验温度为 360°C, 压力 19.4 MPa, 预期腐蚀时间 21 天, 在试验完成后对样品进行了破坏性的表征, 用于试验的静态高压釜的照片如图 10 所示。



图 10. 实验所用静态高压釜示意图。

试验中用到的材料摘要见表 12。由于样品的可用性, ZrSi-Cr 涂层的 Zry-2 合金的试验要在研究的中后期开始。在经过 7 个周期的循环后, MAX 相涂层的样品被取出, 如表 12 所示。而第 8 个周期只有 17 天的时间。

表 12. 在 WWER 条件下板材样品腐蚀的试验矩阵

样品编号	材料	循环周期	累计氧化时间[天数]
Zry2-1	参考样 Zry-2	8	164
Zry2-2	参考样 Zry-2	3	63
3Cr3-01	Zry-2+Cr	8	164
3Cr3-02	Zry-2+Cr	8	164
3Cr3-03	Zry-2+Cr	3	63
KIT-21	Zry-4 + MAX 相	7	147
KIT-22	Zry-4 + MAX 相	7	147
KIT-23	Zry-4 + MAX 相	3	63
SS-PS-13	AISI 348	8	164
SS-PS-14	AISI 348	8	164
SS-PS-15	AISI 348	3	63
INCT51	Zry-2+ZrSi-Cr	3	63
INCT52	Zry-2+ZrSi-Cr	5	101
INCT53	Zry-2+ZrSi-Cr	5	101

3.4.2. VTT

VTT 高压釜实验室在压水堆的水环境中开展了腐蚀试验, 高压釜与一个水循环回路相连接, 在 360°C 环境下控制标准的压水堆水化学环境 ($[Li]=2-2.2$ ppm, $[B]=600-1000$ ppm, $[H_2]=3$ ppm)。该循环由低压和高压部分组成, 低压段包括一个配合氮气、氢气和混合气体的气化系统的补水箱, 一个低压再循环泵, 一个在试验开始前用于去除杂质离子的复合层离子交换器, 以及用于在线监测电导率、pH 值、溶解氧和溶解氢的水化学测量仪器, 以实现对流入和流出高压釜的水化学情况追踪。本试验中用到的高压釜如图 11 所示, 更详细的描述可以在 VTT 的专门报告中找到。



图 11. 本次试验活动中使用的高压釜。

3.4.3. INCT

用于长期腐蚀试验的设备是一个有效容积为 1 m^3 的 Parr 4653 高压釜。样品被固定在一个样品架上 (图 12(a)和(b)), 并被安装在高压釜内, 在标准的 PWR 水化学环境中进行腐蚀。其具体参数为: 360°C 、 19.5 MPa 、 0.5 dm^3 水及 19.5 MPa 。实验过程示意图见图 13, 在腐蚀开始后的 21、42 和 63 天对样品进行了分析, 并在腐蚀开始后的 21 和 42 天对水的化学成分进行了分析。

实验中所用的水是来自 Millipore 系统的高纯去离子水, 经过处理以模拟压水堆化学环境。标准的化学环境为: $[\text{Li}]=2-2.2\text{ ppm}$, $[\text{B}]=600-1000\text{ ppm}$ [58]。该模拟过程需要分两部分进行: 首先需要加入硼酸 (H_3BO_3) 以获得 $[\text{B}]=800\text{ ppm}$ 的浓度, 随后加入氢氧化锂 (LiOH) 以获得 $[\text{Li}]=2.1\text{ ppm}$ 。用到了 H_3BO_3 粉末 (99%, 来自 ACROS ORGANICS 超纯) 和 POCH 的 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 。使用 ICP-MS 方法来确定水中的离子浓度。其他性质的测量则是借助多功能实验室 pH 计 ProLab2500 测量 pH、总溶解氧 (TDO) 和电导率 (σ)。两次测量的平均结果见表 13。

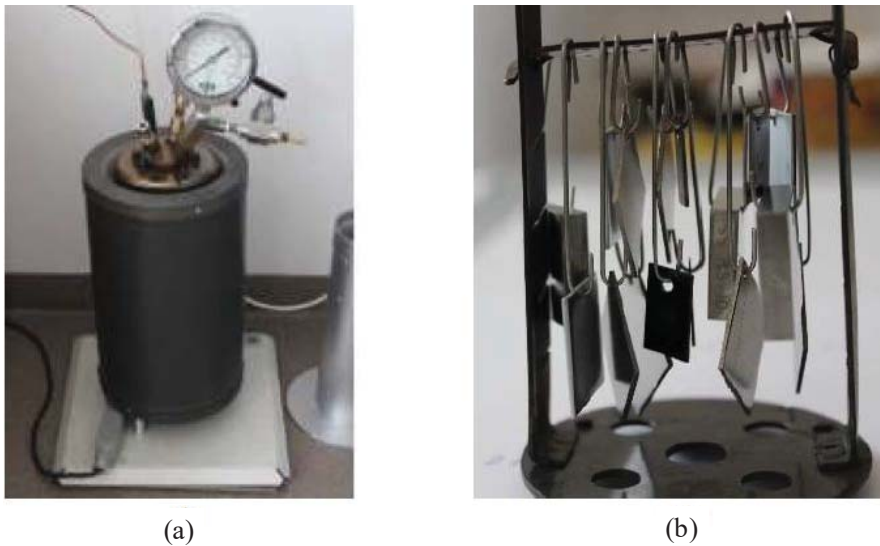


图 12. 用于长期氧化试验的设备: (a) 高压釜 Parr4653 和 (b) 样品架。

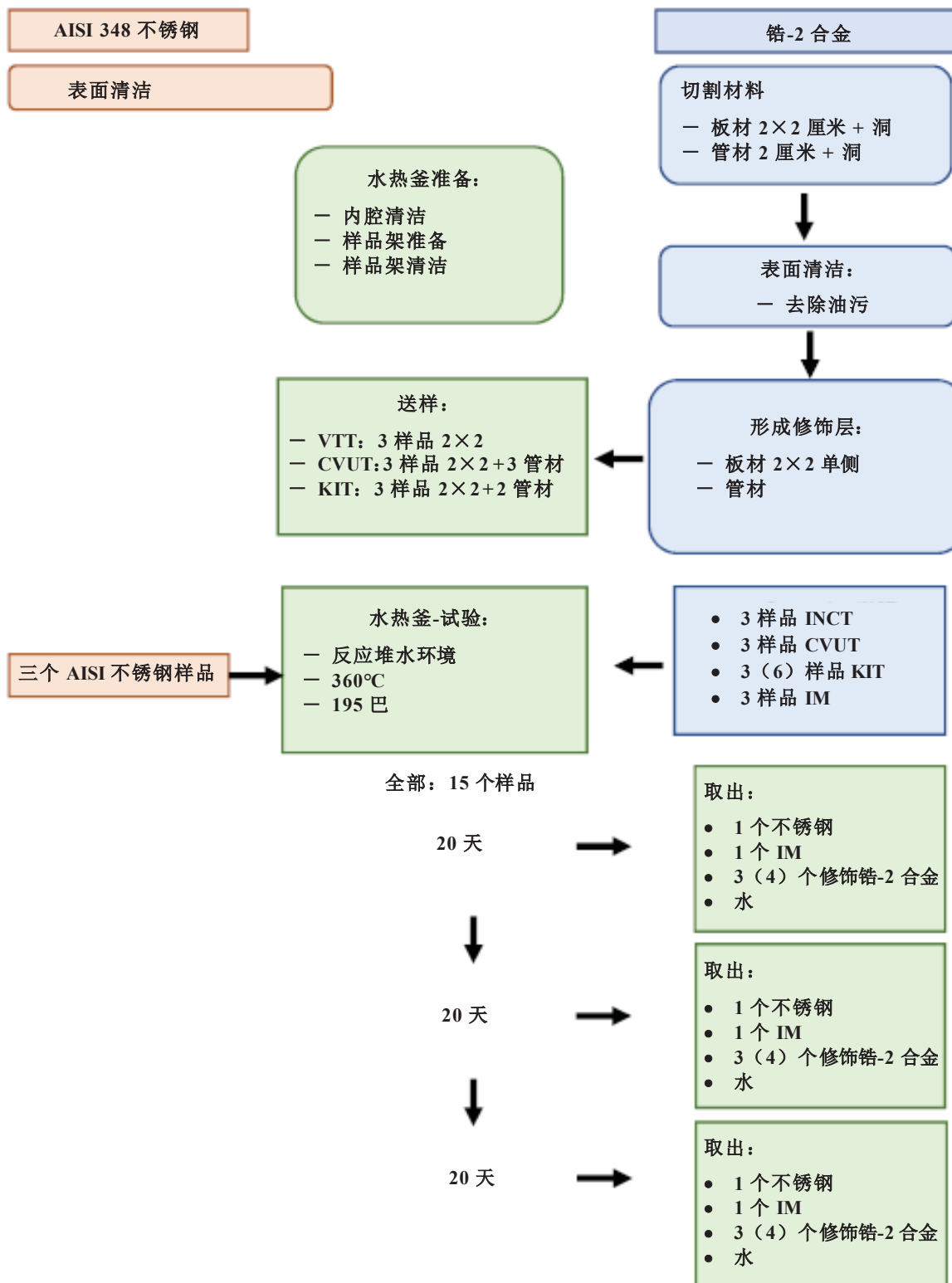


图 13. 在 INCT 进行的 Round Robin 试验程序示意图。

表 13 结果表明，在试验开始时，水中的 pH 值和 TDO 与开始前的数值是相似的。21 天和 46 天后，水的电导率提高了 6 倍，这可能是由于涂层溶解后提高离子浓度造成的。对离子浓度的分析表明，除 Na⁺外，所有被检测的离子浓度在 21 天后将明显升高。有趣的是，在接下来的 21 天，离子浓度会稍有降低。

表 13. 高压釜腐蚀试验中使用的水的化学成分和物理特性

	处理前[mg/l]	0 天[mg/l]	21 天[mg/l]	42 天[mg/l]
Cl ⁻	0.053	0.45	7.03	2.16
NO ₃ ⁻	0.093	0.037	1.46	0.183
SO ₄ ²⁻	0.305	0.438	9.79	5.37
Na ⁺	0.062	4.3	3.09	2.18
K ⁺	0.012	0.95	—	0.96
Ca ²⁺	0.094	2.3	6.98	5.08
Li ⁺	—	0.4	2.09	1.65
Mg ²⁺	—	0.35	0.25	0.35
TDO	8.48	8.64	7.41	7.32
pH	6.38	6.75	5.68	6.51
σ [μS/cm]	1.45	10.81	62.3	66.1

试验了 6 组不同类型的样品：

- Cr 涂层 Zry-2；CTU 制备，涂层厚度 26 μm；
- Cr/Cr₂Al/Cr（MAX 相）涂层 Zry-4；KIT 制备，涂层厚度 6 μm；
- Zr₄₀Si₂₄Cr₃₆ 涂层 Zry-2；INCT 制备，涂层厚度 2.5 μm；
- AISI 348 SS 不锈钢；USP 制备；
- 无涂层 Zry-2 参考样；
- 无涂层 Zry-4 参考样。

高压釜试验前的原始材料如图 14 所示。

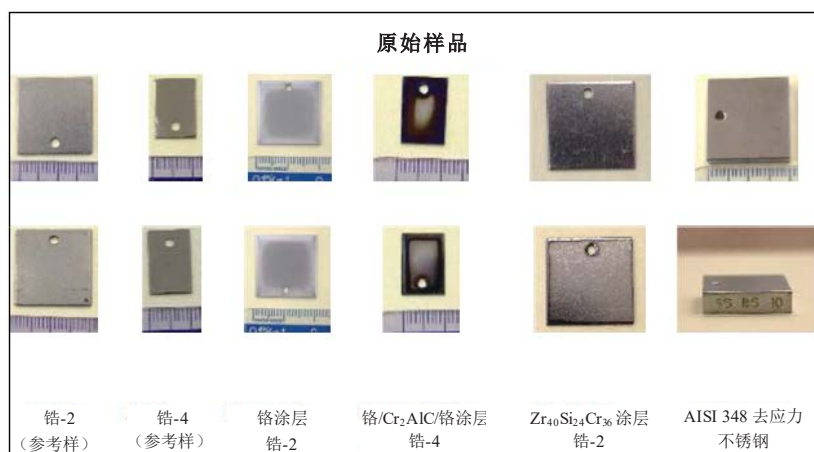


图 14. 原始样品两个面的总体情况。

试验过程中及试验后样品的表征采用了诸多非破坏性和破坏性的技术，主要包括：

- 表面形貌观；
 - 光学显微镜 OM 与 Bresser Science ADL-601-P（Bresser）；
 - DSM 942 扫描电子显微镜和 ULTRA plus 高分辨扫描电子显微镜；

- 元素分析: Quantax 400 (Beuker) EDS 系统;
- 物相分析: Advanced 8 (Beuker) XRD 系统;
- 截面分析: HR-SEM 和 EDS;
- 质量分析: METTLER TOLEDO EXCELLENCE XS 105。

3.5. 试验结果: CTU/UJP

试验开始前, 先行测量了待试验且完成清洁的样品的尺寸和重量, 在随后的试验过程中, 分析了在高压釜腐蚀时的试样表面状态。

图 15 揭示了在试验期间, 各阶段样品的表面腐蚀形貌。形貌分析显示 MAX 相涂层在腐蚀过程中存在显著的剥落和溶解。由于剥落过程的存在, 因此在评估腐蚀动力学时, 重量损失并非一个完全具有代表性的参数。然而, 即使在腐蚀较长时间后, 样品表面仍然显示出涂层底层部分的残留物。

与靠近边缘的区域相比, Cr 涂层样品在中心区域表现出不同的颜色, 这是由于样品的几何形状和晶体生长取向造成的。在板材靠近边缘的区域和中心区的晶体生长不同, 这导致了材料反射率的变化。对于管材而言, 这样反射率的变化是不可见的。

表 14 给出了每个腐蚀周期后样品重量变化的结果。在该组试验中, 一部分样品被腐蚀了 8 个周期 (164 天), 一部分样品在 3 个周期 (63 天) 后即被取出用于破坏性试验。结果如图 15 所示, 结果显示 Cr 涂层样品和 AISI 348 SS 样品的重量增加非常低 (几乎可以忽略不计)。在试验开始后, KIT MAX 相涂层样品有稳定的重量损失, 而 ZrSi-Cr 涂层样品的质量则出现较大的增加。随后, 质量损失或增加的幅度下降。除存在涂层剥落的 KIT 试样和一个可能由于操作造成涂层损坏的 INCT51 试样外, 其余结果表现出非常好的一致性和最小的测量离散 (每种 ATF 涂层类型试验了三个试样)。Zry-2 的标准动力学过程被清晰描述, 根据已经经过有效性验证的试验程序得到的结果, 其动力学过渡期在 126 天和 147 天之间。

表 14. 在高压釜中试样重量的变化情况

材料	编号	编号/处理时间、质量增加 [mg/dm ²]							
		1/21d	2/42d	3/63d	4/84d	5/105d	6/126d	7/147d	8/164d
Zry-2 参考样	Zry2-1	22.2	26.8	29.0	31.4	32.5	33.6	38.8	47.1
	Zry2-2	22.1	25.9	28.2			移除		
Cr 涂层 Zry-2	3Cr3-01	1.3	1.9	1.7	1.7	2.1	1.8	1.6	2.3
	3Cr3-02	1.0	1.7	1.2	1.6	1.4	1.4	1.5	2.1
	3Cr3-03	1.5	1.9	1.6			移除		
MAX 相涂层 Zry-4	KIT-21	-142.1	-211.7	-225.7	-237.3	-246.4	-252.8	-256.4	—
	KIT-22	-46.8	-80.3	-103.5	-122.4	-163.3	-172.7	-181.5	—
	KIT-23	-56.3	-75.6	-84.2			移除		
AISI 348	SS-PS-13	-0.2	0.0	-0.1	0.0	0.2	0.0	-0.1	0.2
	SS-PS-14	0.1	0.2	-0.2	0.2	0.2	0.1	0.3	0.5
	SS-PS-15	0.5	0.4	0.0			移除		
ZrSi-Cr 涂层 Zry-2	INCT51	28.8	46.5	33.6			移除		
	INCT52	30.8	46.7	46.7	48.1	50.1	—	—	—
	INCT53	31.3	48.8	48.1	49.7	46.0	—	—	—

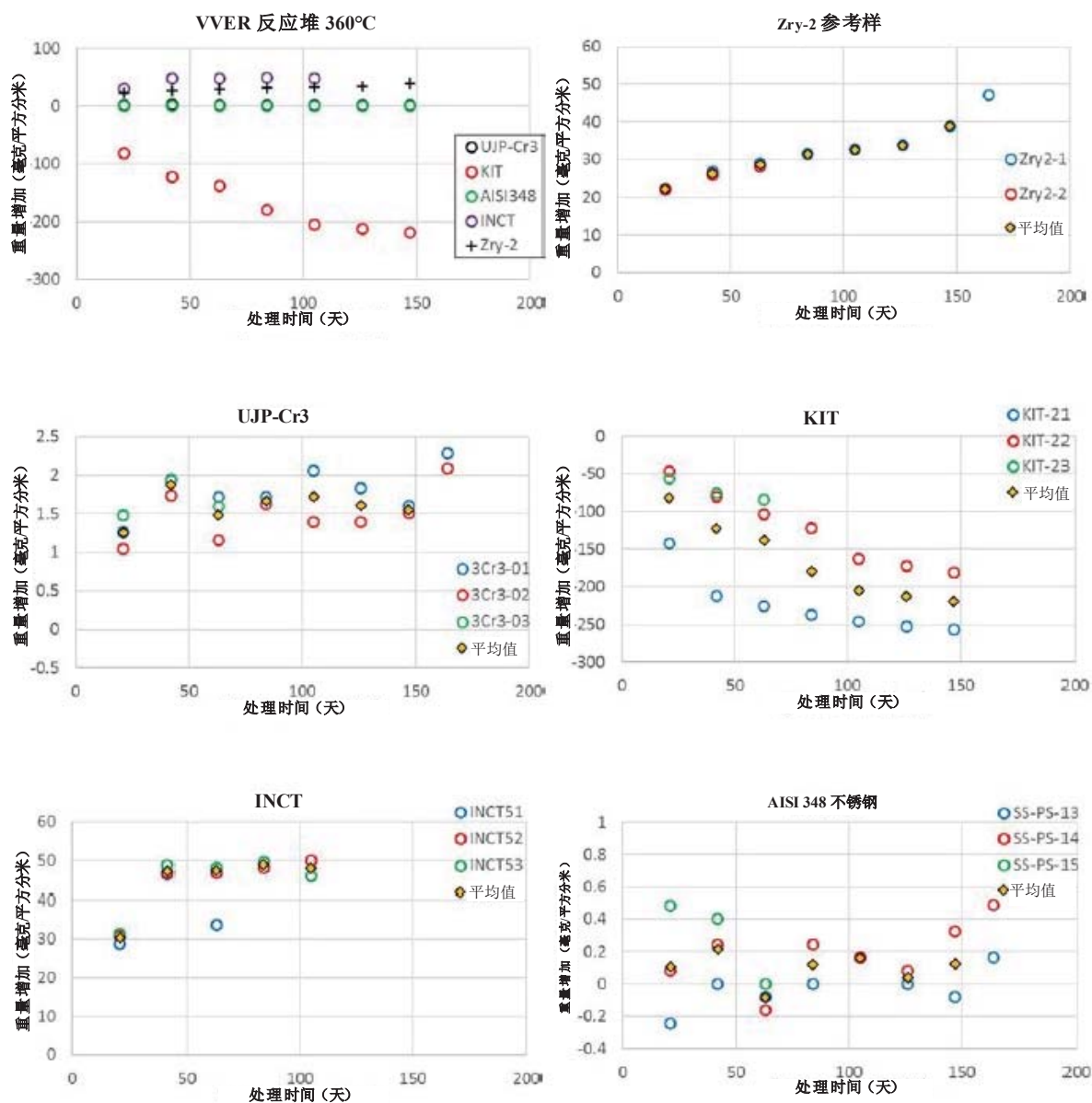


图 15. WVER 水化学环境 360°C 下长期腐蚀实验的增重 (样品: Zry-2 参考样、CrPVD 涂层、MAX 相涂层、AISI 348 和 ZrSi-Cr 涂层)。

ATF 涂层样品在腐蚀 63 天后的金相评估结果见表 16, 目视检查证实了 348 不锈钢和铬涂层样品表面的氧化可忽略, 而 MAX 相涂层样品则发生剥落, ZrSi-Cr 涂层下的锆基底同时发生氧化。

表 15. 在 WWER 水化学环境中长期腐蚀之前和之后样品的目视检查结果




















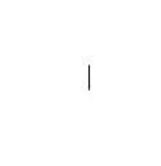
时间 天	参考样 无涂层 Ziy-2-1	Cr PVD 涂层 Ziy-2-Cr3-01	MAX 相 PVD 涂层 KIT-21	AISI 348 SS-PS-13a	ZrSi-Cr PVD 涂层 INCT51
21	Ziy2-1a VVER360 21d 	3C3-01a VVER360 21d 	MT-21a VVER360 21d 	VVER360 21d 	VVER360 21d 
42	Ziy2-1a VVER360 42d 	3C3-01a VVER360 42d 	MT-21a VVER360 42d 	VVER360 42d 	VVER360 42d 
63	Ziy2-1a VVER360 63d 	3C3-01a VVER360 63d 	MT-21a VVER360 63d 	VVER360 63d 	VVER360 63d 
84	Ziy2-1a VVER360 84d 	3C3-01a VVER360 84d 	MT-21a VVER360 84d 	VVER360 84d 	VVER360 84d 

表 15. 在 WWER 水化学环境中长期腐蚀之前和之后样品的目视检查结果 (续)










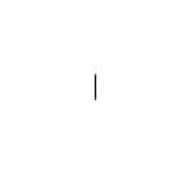
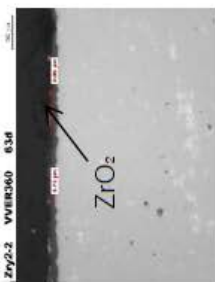

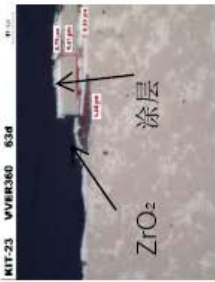
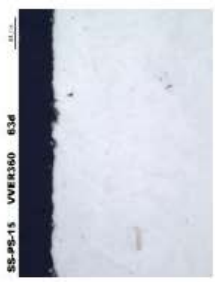
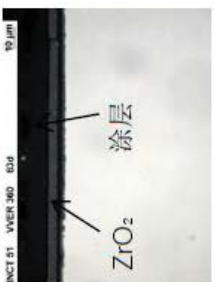
时间 天	参考样 无涂层 Zry-2-1	Cr PVD 涂层 Zry-2-Cr3-01	MAX 相 PVD 涂层 KIT-21	AISI 348 SS-PS-13	ZrSi-Cr PVD 涂层 INCT51
105					
126					

表 16. 在 WWER 水化学环境中进行 63 天腐蚀试验后样品的目视检查结果

时间 天	参考样 无涂层 Zry-2-1	Cr PVD 涂层 Zry-2-Cr3-01	MAX 相 PVD 涂层 KIT-21	AISI 348 SS-PS-13	ZrSi-Cr PVD 涂层 INCT51
63					

在腐蚀进行 63 天后，用破坏性的惰性气体熔融 (IGF) 技术 (G8 Galileo-Bruker) 分析了氢含量。表 17 给出了 63 天后样品内部氢含量的测量结果。可以看出，ZrSi-Cr 涂层 Zry-2 样品的氢含量值非常高。ZrSi-Cr 涂层样品 (INCT-51) 中氢化物的分布和取向均显示在图 16 的金相截面样品上。还应注意的是，铬涂层样品显示出与无涂层样品相似的氢含量。然而，这两种情况下产生的氢气存在很大的不同，这意味着 Cr 涂层样品的氢吸收能力要比无涂层的 Zr 合金高得多。

表 17. 高压釜腐蚀试验进行 63 天后样品的氢含量

材料	参考样 无涂层 Zry2-1	Cr PVD 涂层 Zry-2-Cr3-01	MAX 相 PVD 涂层 Zry-4 KIT-21	AISI 348 SS-PS-13	ZrSi-Cr PVD 涂层 Zry-2 INCT51
编号	Zry-2-2	3Cr3-03	KIT-23	SS-PS-15	INCT53
63 天后的 H 含量: ppm	14.2	15.0	30.4	1.3, 1.4	191.8; 191.2

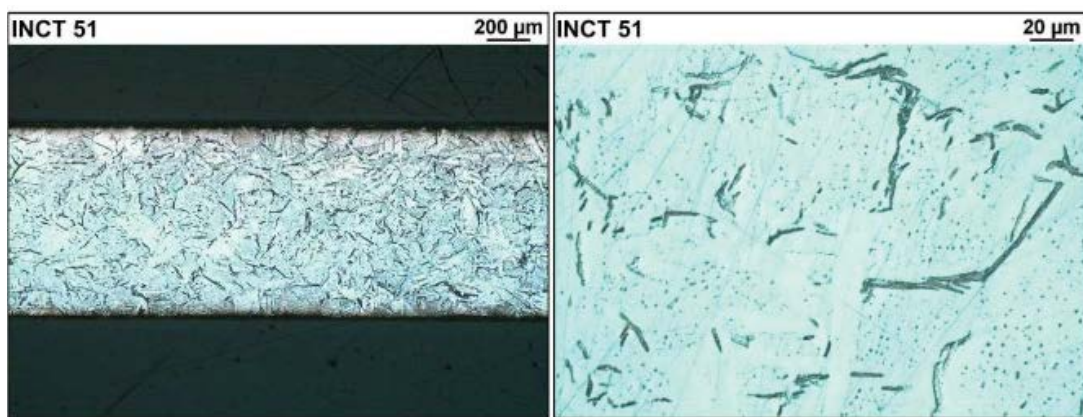


图 16. INCT 51 ZrSi-Cr 涂层样品 (H 含量: 191.6 ppm) 及在 WWER 水化学环境腐蚀试验 63 天后的显微结构评估。

3.6. 试验结果: VTT

3.6.1. 参考样品: 无涂层的锆基合金

图 17 给出了无涂层 Zircaloy-2 参考试样的概况和详细的二次电子 (SE) 图像, 该试样腐蚀了 63 天 (使用一个与 Zry-4 参考样情况一致的棒材样品)。氧化层厚度从 1 μm 到 10 μm 不等。该氧化层是连续的, 然而存在一定的多孔结构, 且氧化层中存在几个穿过整个氧化层的裂缝。

O、Zr、Sn 和 Ni 的 SEM-EDS 图如图 18 所示, 其中氧化层在左边; SEM-EDS 选区分析如图 19 所示。

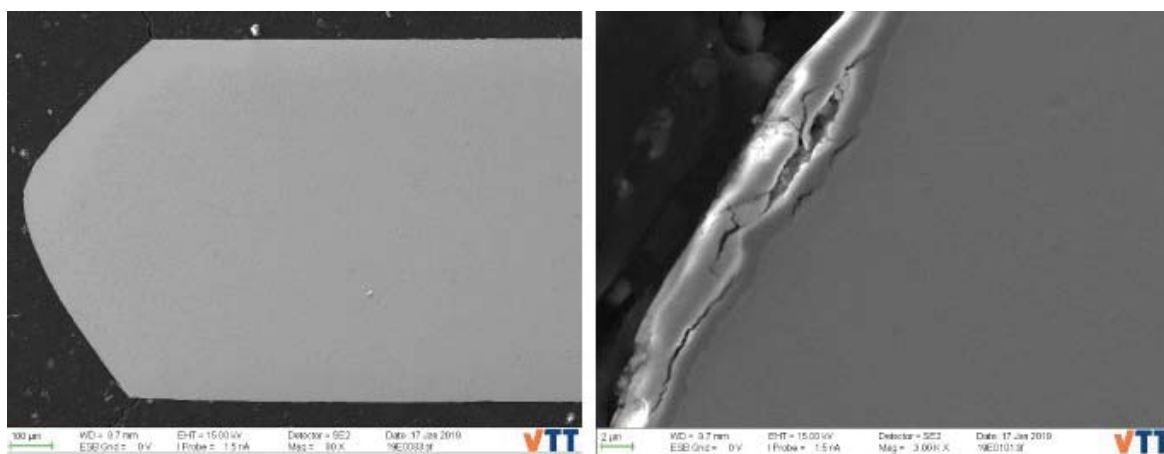


图 17. CTU 制备的 Zry-2 参考样的二次电子成像 (在压水堆水化学环境下腐蚀 63 天)。

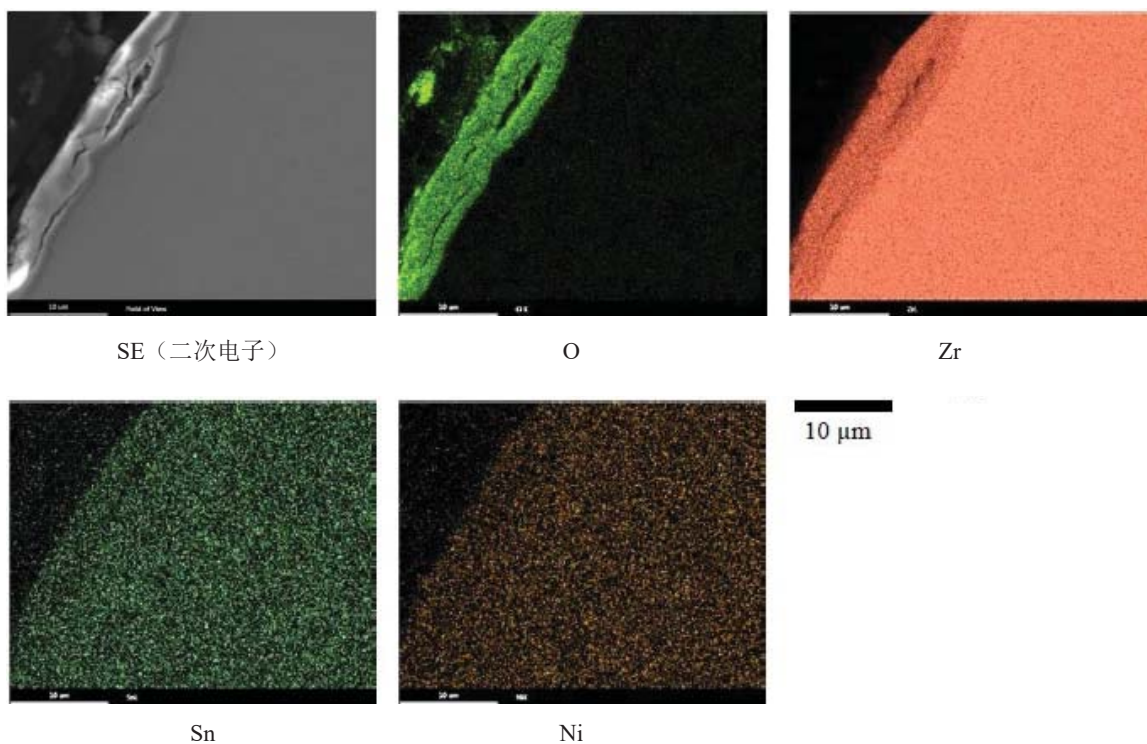
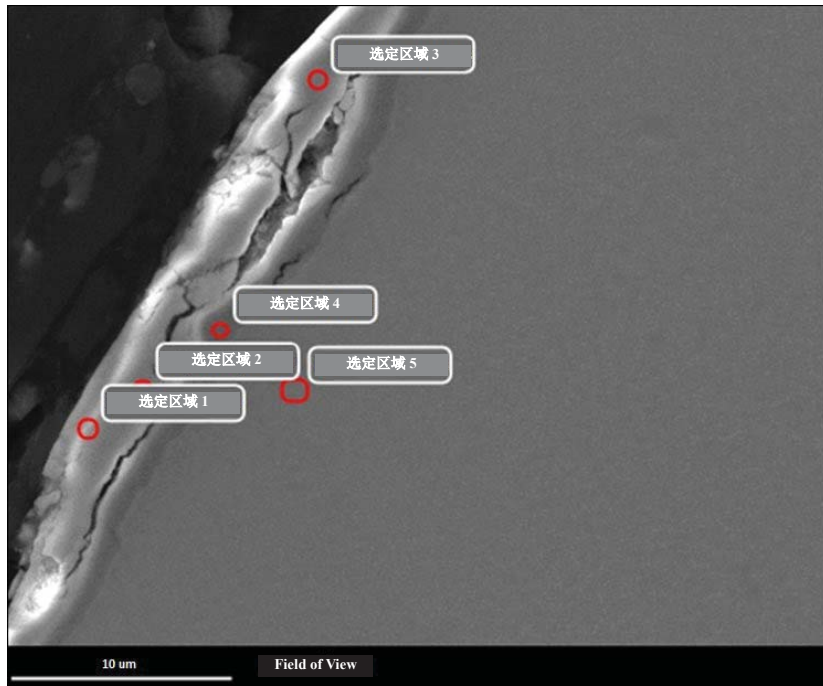


图 18. SEM-EDS 面扫描显示了 Zry-2 参考样 CTU 试样 (腐蚀开始 63 天) 的 O、Zr、Sn 和 Ni 的分布。



	O K	Ni L	Zr L	Sn L	Fe K
选定区域 1	29.3	0.5	68.6	0.9	0.8
选定区域 2	28.4	0.2	70.1	0.6	0.8
选定区域 3	29.0	0.4	69.1	0.8	0.8
选定区域 4	25.7	0.8	71.6	1.1	0.9
选定区域 5	1.9	0.2	96.4	0.7	0.8

图 19. CTU 制备的 Zry-2 参考样的 SEM-EDS 化学成分 (wt%) 选区分析 (腐蚀 63 天后)。采用 K 和 L 特征 X 射线进行定量分析。

图 20 给出了腐蚀 63 天后的无涂层 Zry-4 参考样的表面形貌，参考样在腐蚀过程中每隔 21 天都会从高压釜中取出，在拍照和测量重量变化后，样品又被重新放回高压釜中。在腐蚀 63 天后，准备了一个横截面样品，并进行试验。试验结果表明试样表面的氧化层厚度通常在 $1\ \mu\text{m}$ 到 $10\ \mu\text{m}$ 之间。该层是连续的，尽管有轻微的多孔性，且观察到几条穿过氧化层的裂纹。

SEM-EDS 面扫描结果如图 21 所示，SA 分析结果如图 22 所示。在二次电子成像中，在外层氧化层和基底间可以看到几微米厚的暗层，根据选区分析，该层是 Cr 和 Fe 含量略高的氧化物，在该氧化层中也观察到一些富含 Cr/Fe 的颗粒 (见图 21)。

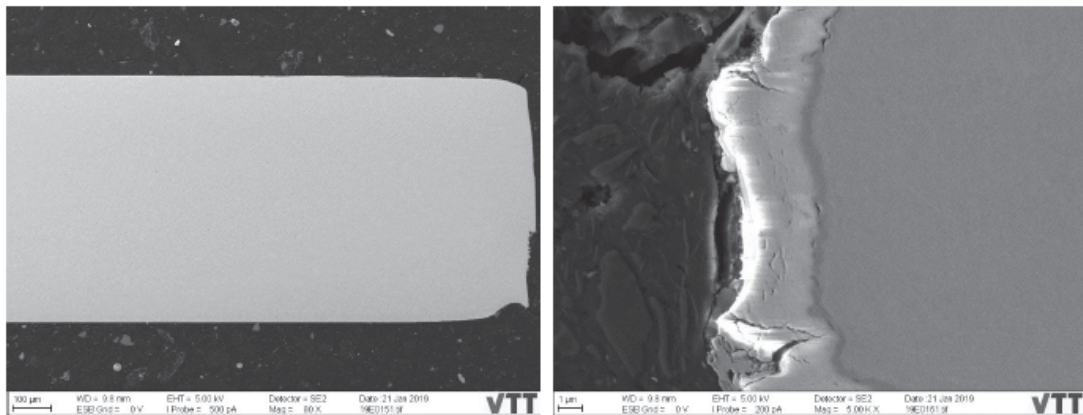


图 20. 无涂层的 Zry-4 参考样的二次电子成像 (在压水堆水化学环境中 63 天)。

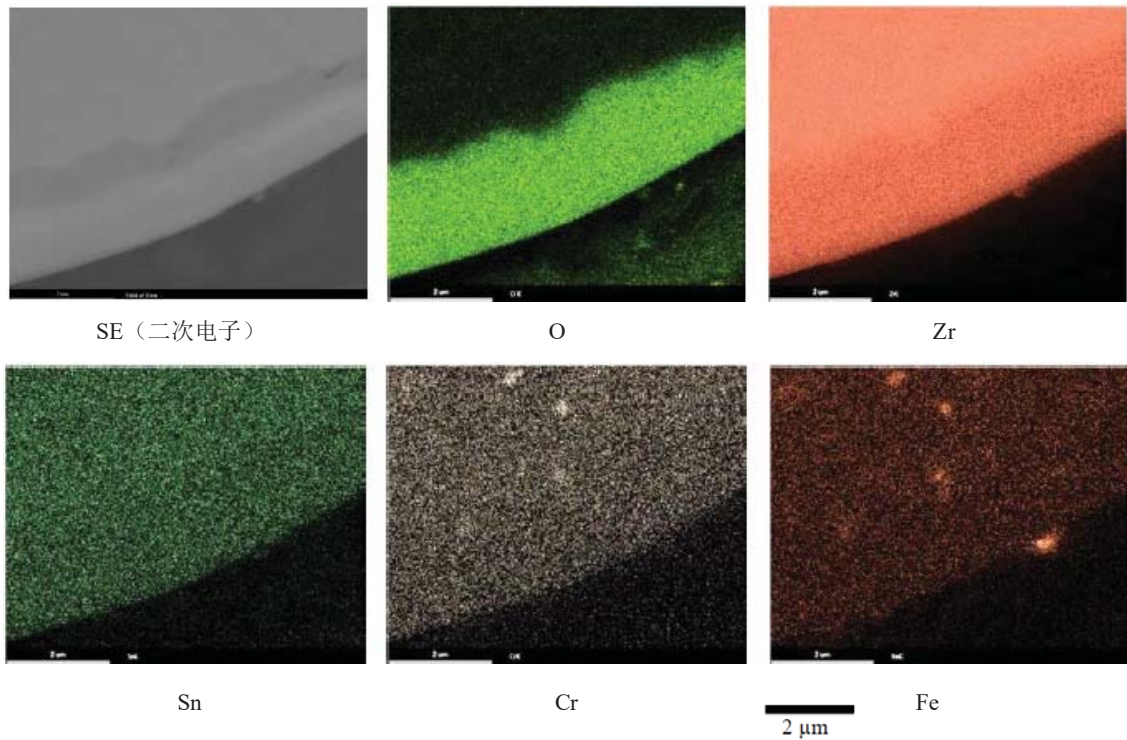
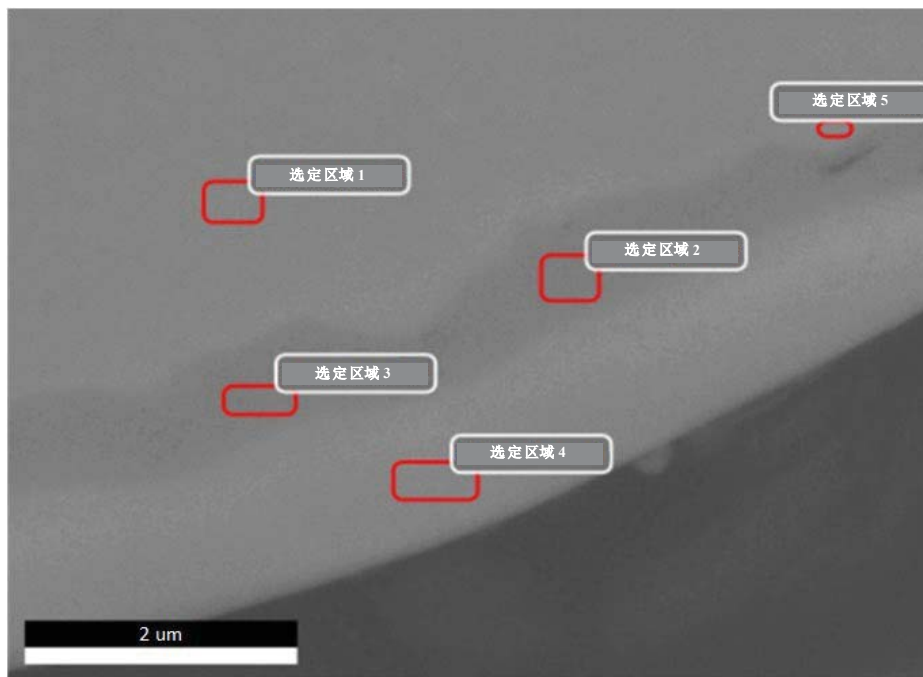


图 21. KIT 制备的 Zry-4 参考样的 SEM-EDS 面扫描分析（腐蚀开始后 63 天）及 O、Zr、Sn、Cr 和 Fe 的分布。



	O K	Zr L	Sn L	Cr K	Fe L	Ni K
选定区域 1	1.8	95.8	1.4	-	0.5	0.5
选定区域 2	24.7	72.6	1.2	0.4	0.8	0.3
选定区域 3	24.2	73.0	1.1	0.4	1.0	0.4
选定区域 4	25.9	71.8	1.1	-	0.6	0.6
选定区域 5	12.6	85.0	1.4	-	0.6	0.5

图 22. 腐蚀 63 天后，KIT 的 Zry-4 参考样的 SEM-EDS 化学成分分析 (wt%); 采用 K 和 L 特征 X 射线进行定量分析。

3.6.2. Cr PVD 涂层 Zry-2

图 23 给出了 CTU 制备的 Cr 涂层 Zry-2 试样在腐蚀开始后 21 天的形貌，涂层厚度从 $20\ \mu\text{m}$ 到 $30\ \mu\text{m}$ 不等，总体上是连续的，但是发现了一些穿过涂层的裂纹及穿过涂层和基底的裂纹、

图 24 给出了 O、Zr、Sn 和 Ni 的 SEM-EDS 面扫描图谱，其中涂层位于图片顶部。图 25 为试样的 SEM-EDS 选取分析的结果，结果表明涂层下的锆基体没有发生明显的氧化。

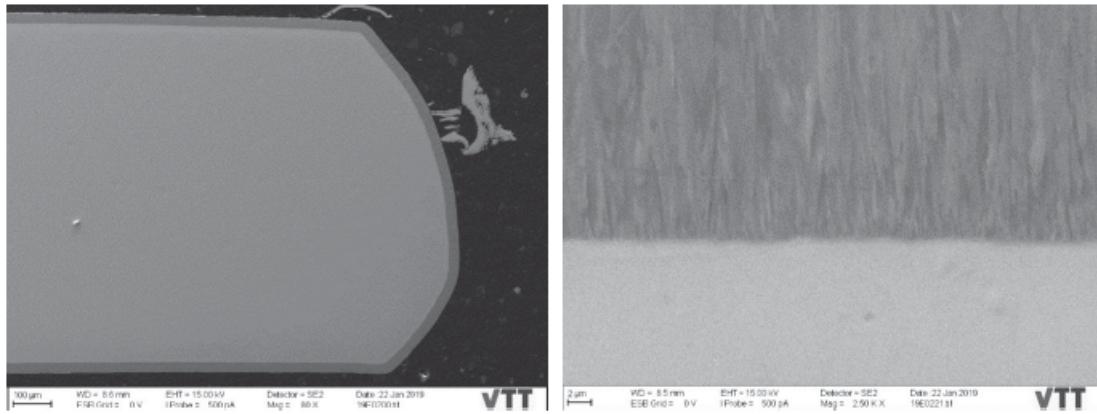


图 23. CTU 制备的 Cr 涂层 Zry-2 在腐蚀 21 天后的二次电子成像。

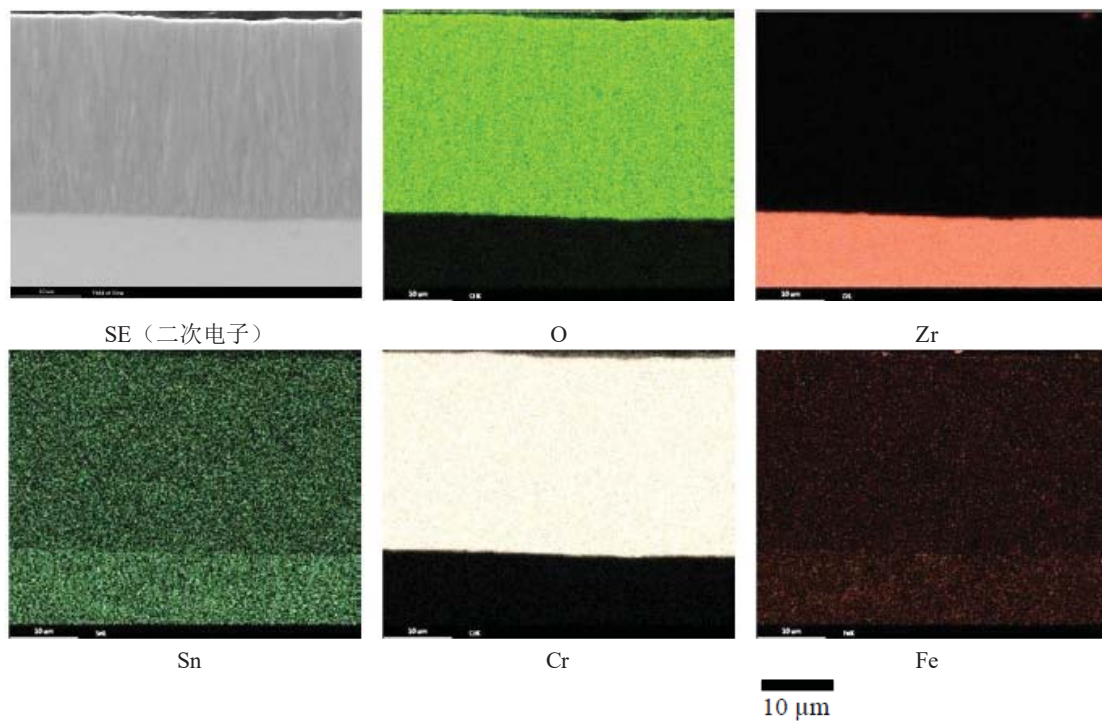
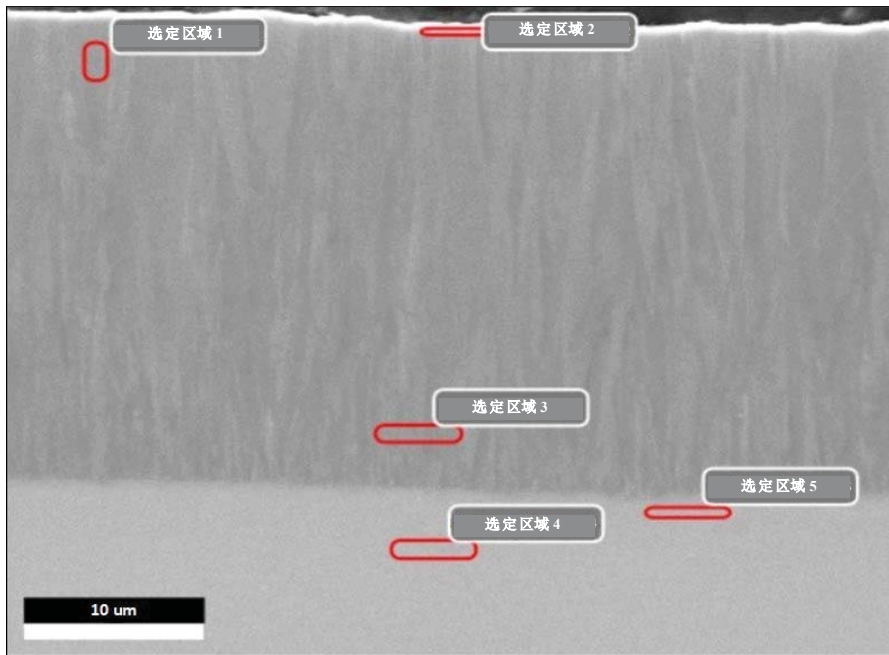


图 24. CTU 制备的 Cr 涂层 Zry-2 在腐蚀 21 天后的 SEM-EDS 面扫描成像及试样的 O、Zr、Sn、Cr 和 Fe 的元素分布。



	O K	Al K	Si K	Zr L	Sn L	Ti K	Cr K	Fe K	Ni K
选定区域 1	3.2	-	-	-	0.1	-	95.7	0.6	0.4
选定区域 2	6.6	0.1	0.2	-	0.2	-	67.7	1.3	0.5
选定区域 3	3.4	-	0.2	-	0.1	0.2	95.4	0.4	0.4
选定区域 4	2.0	-	-	93.5	1.5	-	1.3	0.9	0.8
选定区域 5	1.9	-	-	93.5	1.4	-	2.6	0.9	0.6

图 25. 腐蚀 21 天后 CTU 制备的 Cr 涂层 Zry-2 的 SEM-EDS 化学成分选区分析; K 和 L 特征 X 射线用于定量分析。

图 26 给出了 CTU 制备的 Cr 涂层 Zry-4 在 42 天腐蚀试验后试样的形貌。涂层是连续的，厚度从大约 20 μm 到 30 μm 不等，但是存在一些穿透涂层的以及涂层和基底间的裂纹。

图 27 给出了样品 O、Zr、Sn、Cr 和 Fe 的 SEM-EDS 面扫描成像，其中涂层位于图像顶部。图 28 给出了 SEM-EDS 选区分析的结果（注：图 27 和图 28 的图像是互相颠倒的），可以看到一条穿过涂层的裂纹。然而，裂纹的存在并没有使得锆基底发生氧化。

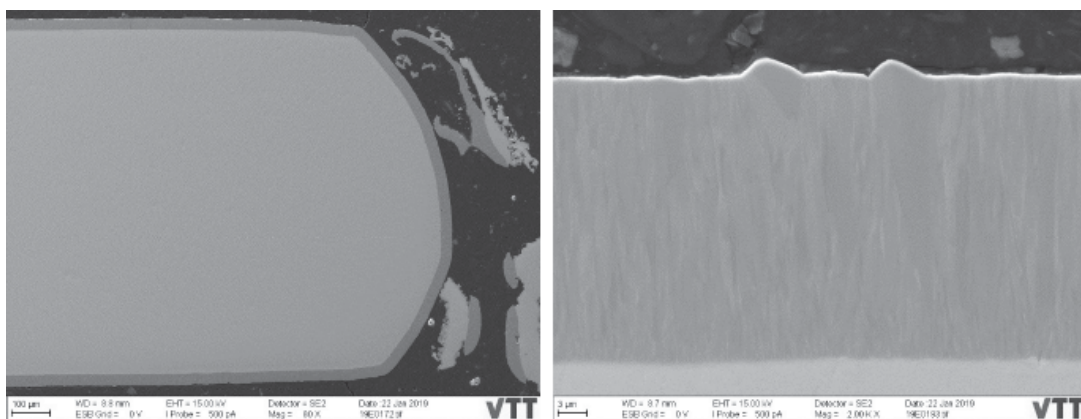


图 26. CTU 制备的 Cr 涂层 Zry-2 在腐蚀 42 天后的二次电子成像。

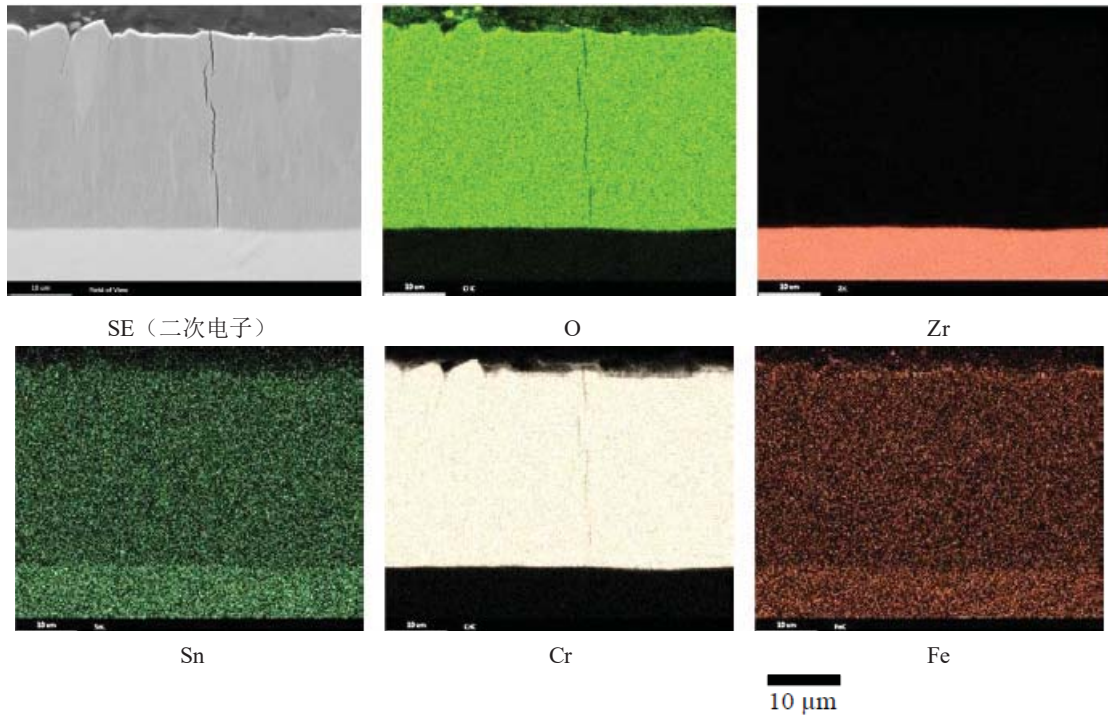
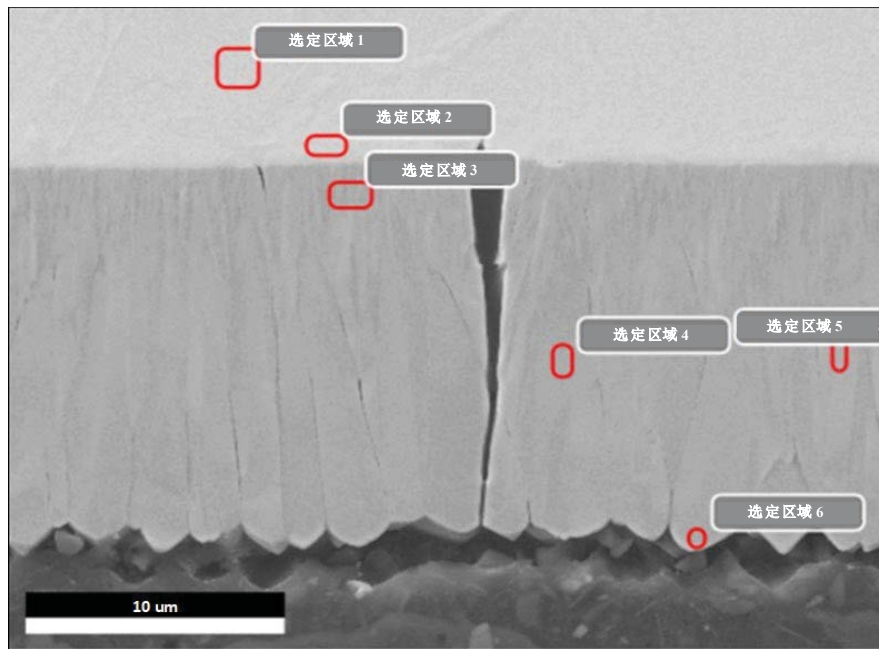


图 27. CTU 制备的 Cr 涂层 Zry-2 在腐蚀 42 天后的 SEM-EDS 面扫描成像及试样的 O、Zr、Sn、Cr 和 Fe 的元素分布。



	O K	Si K	Zr L	Sn L	Ti K	Cr K	Fe K	Ni K
选定区域 1	2.2	-	94.9	1.5	-	0.5	0.5	0.4
选定区域 2	1.9	-	93.8	1.3	-	1.8	0.6	0.5
选定区域 3	3.3	-	-	0.1	0.2	95.6	0.5	0.3
选定区域 4	3.0	-	-	0.1	-	96.5	0.5	-
选定区域 5	3.1	-	-	0.1	-	95.9	0.5	0.3
选定区域 6	3.0	0.1	-	0.1	-	96.0	0.6	0.2

图 28. 腐蚀 42 天后 CTU 制备的 Cr 涂层 Zry-2 的 SEM-EDS 化学成分选区分析；K 和 L 特征 X 射线用于定量分析。

图 29 给出了腐蚀 63 天后 CTU 制备的 Cr 涂层 Zry-2 试样的形貌，涂层是连续的，厚度从大约 20 μm 到 30 μm 不等。但是一些穿过涂层的裂纹和涂层和基底间的裂纹出现在了比较尖锐的边缘。

图 30 给出了 O、Zr、Sn、Cr 和 Fe 的 SEM-EDS 面扫描成像，SEM-EDS 选区分析结果如图 31 所示。

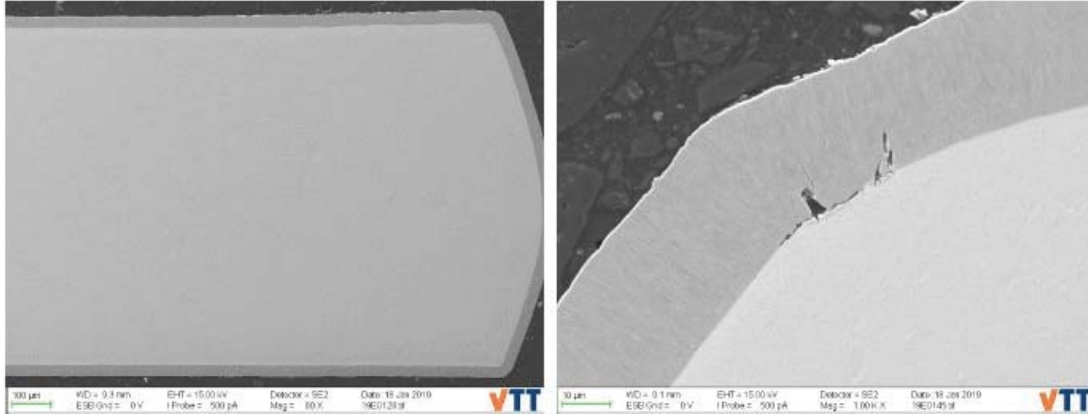


图 29. CTU 制备的 Cr 涂层 Zry-2 在腐蚀 63 天后的二次电子成像。

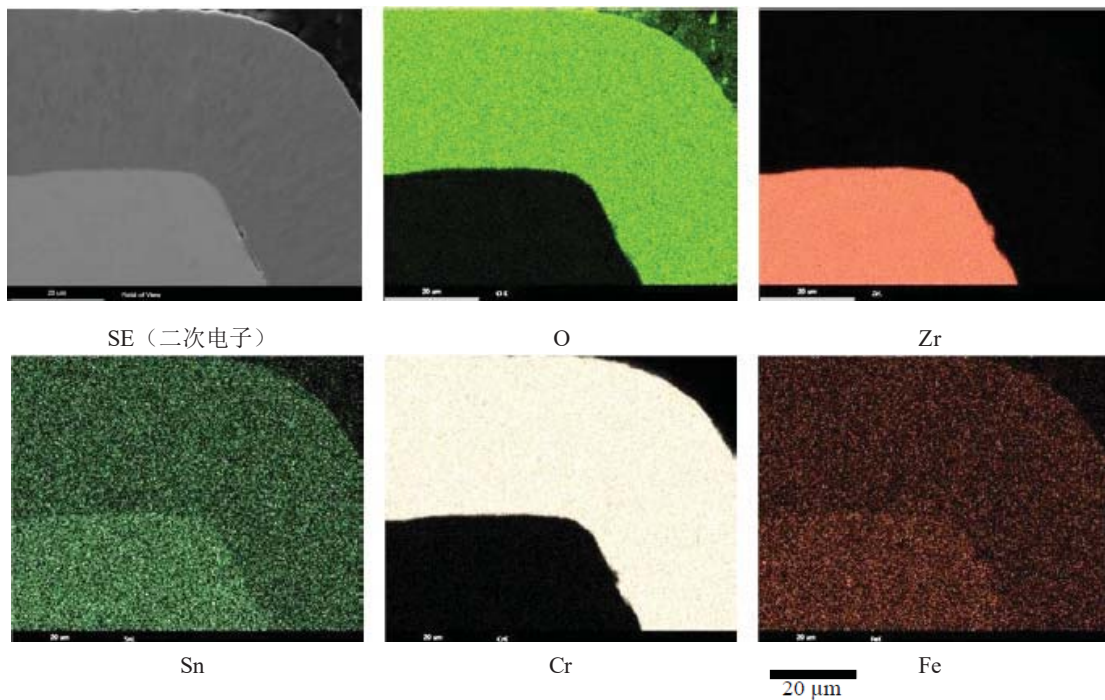
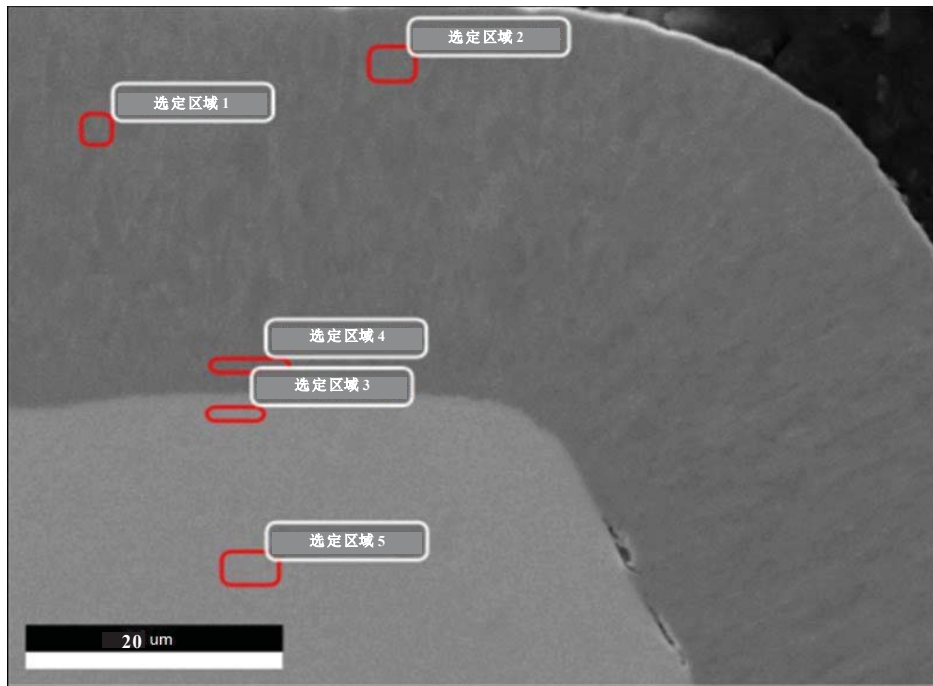


图 30. CTU 制备的 Cr 涂层 Zry-2 在腐蚀 63 天后的 SEM-EDS 面扫描成像及试样的 O、Zr、Sn、Cr 和 Fe 的元素分布。



	O K	Ni L	Si K	Zr L	Sn L	Cr K	Fe K
选定区域 1	3.1	0.1	0.1	-	0.2	96.0	0.5
选定区域 2	3.1	0.2	0.1	-	0.1	96.0	0.5
选定区域 3	1.7	0.5	-	94.6	1.5	1.8	-
选定区域 4	3.1	0.3	0.2	-	0.2	96.0	0.3
选定区域 5	1.9	0.3	-	95.9	0.7	0.5	0.7

图 31. 腐蚀 63 天后 CTU 制备的 Cr 涂层 Zry-2 的 SEM-EDS 化学成分选区分析; K 和 L 特征 X 射线用于定量分析。

3.6.3. Cr/Cr₂AlC/Cr (MAX 相) PVD 涂层 Zry-4

图 32 给出了腐蚀 21 天后试样表面 MAX 相涂层 Zry-4 的形貌。涂层厚度从 0.5 μm 到 5 μm 不等，总体是不连续的，部分涂层样品在制备过程中可能发生了剥落。此外，涂层内部和涂层与基底之间观察到了裂纹的存在。

图 33 给出了 O、Al、Si、Zr、Sn、Cr、Fe 和 Ni 的 SEM-EDS 面扫描成像，其中氧化层在图像的左侧。图 34 给出了 SEM-EDS 的选区分析结果，靠近边缘的地方由于没有涂层，使得暴露的 Zr 被氧化了，而对于被涂层覆盖的区域，Zr 则没有发生氧化。

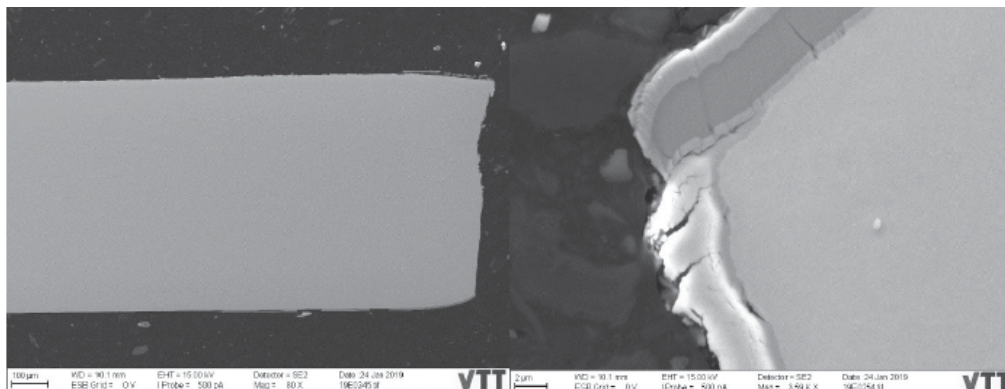


图 32. KIT 制备的 MAX 相 (Cr₂AlC) 涂层 Zry-4 在腐蚀 21 天后的二次电子成像。

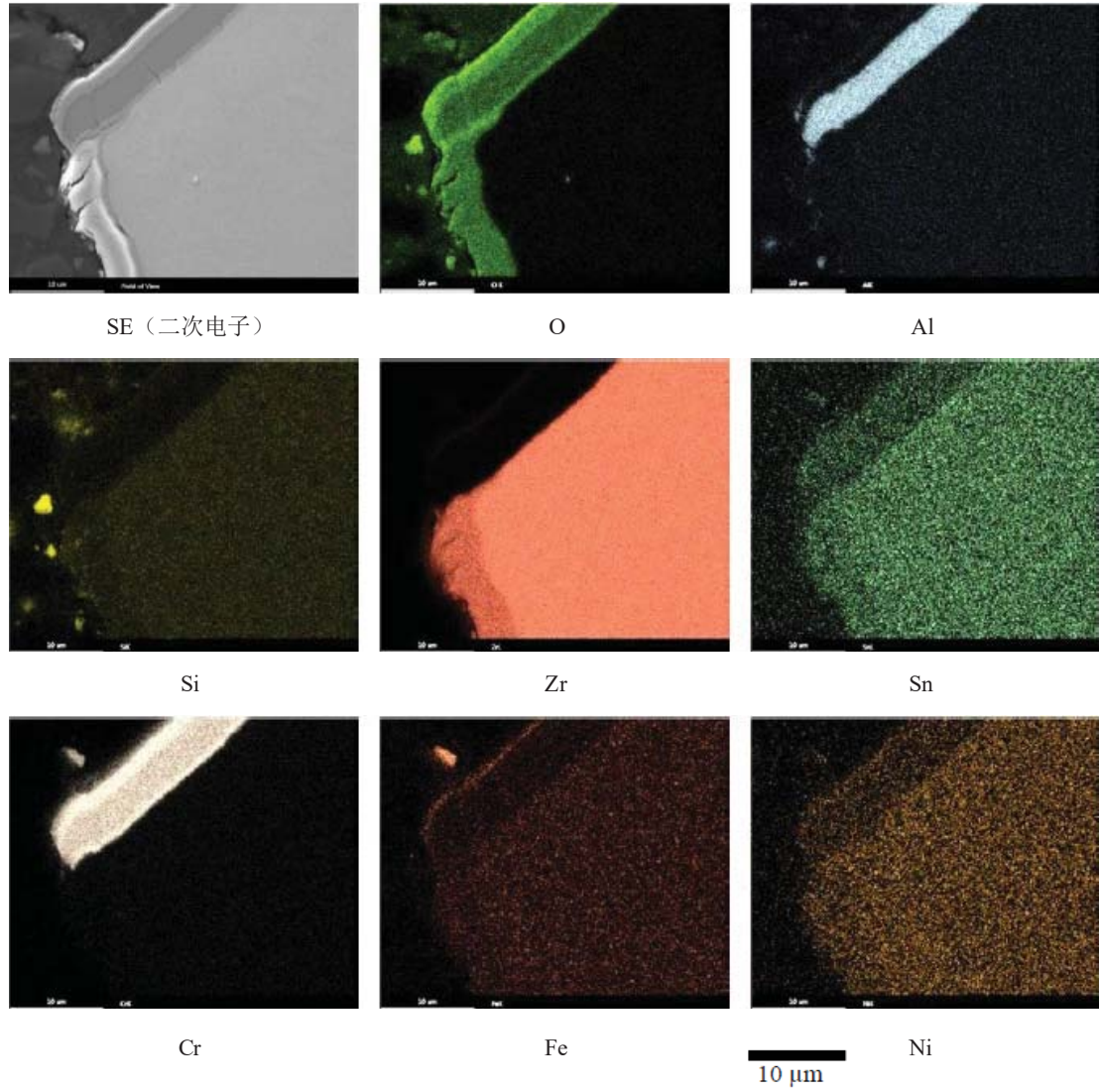
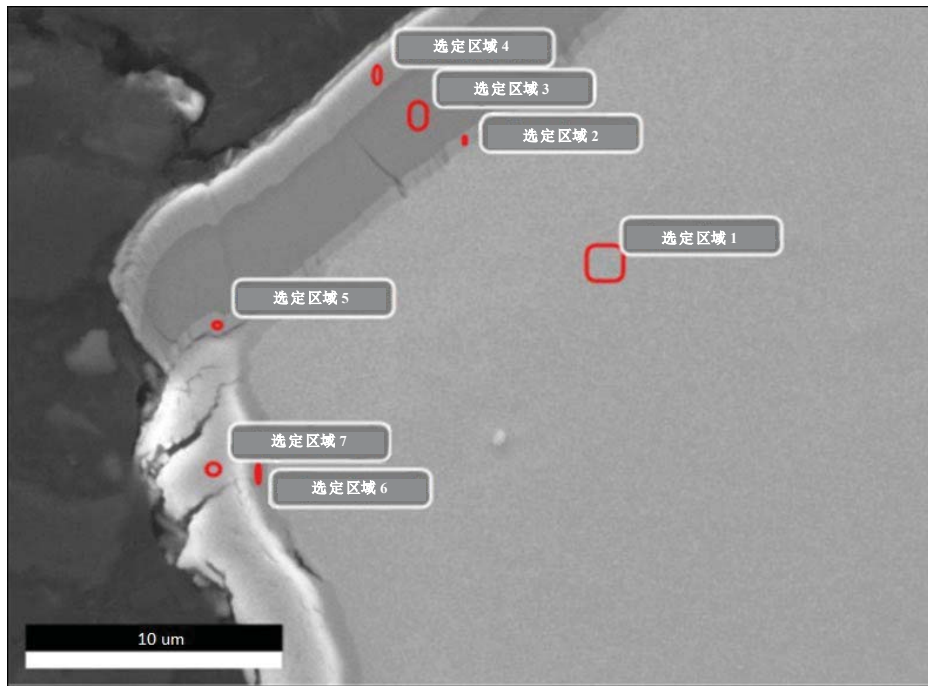


图 33. KIT 制备的 MAX 相 (Cr_2AlC) 涂层 Zry-4 在腐蚀 21 天后的 SEM-EDS 面扫描成像及试样的 O、Al、Si、Zr、Sn、Cr、Fe 和 Ni 的元素分布。



	O K	Al K	Si K	Zr L	Sn L	Cr K	Fe K	Ni K
选定区域 1	1.8	-	-	94.1	1.7	1.2	1.3	-
选定区域 2	2.8	8.0	-	1.7	0.2	86.5	0.6	-
选定区域 3	2.4	18.6	-	-	0.2	78.1	0.4	-
选定区域 4	4.2	0.2	-	0.3	0.2	94.1	0.8	-
选定区域 5	4.1	2.8	0.3	1.9	0.3	89.9	0.7	-
选定区域 6	25.4	-	-	71.0	-	0.7	0.9	0.8
选定区域 7	27.3	-	-	70.1	1.1	0.6	1.0	-

图 34. KIT 制备的 MAX 相 (Cr_2AlC) 涂层 Zry-4 在腐蚀 21 天后的 SEM-EDS 化学成分 SA 分析; X 射线的 K 和 L 发射线被用于该分析的代表和量化。

图 35 给出了腐蚀 42 天后试样表面 MAX 相涂层 Zry-4 的形貌, 涂层厚度从大约 $3\ \mu\text{m}$ 到 $10\ \mu\text{m}$ 不等。与此前的试样类似, 涂层是不连续的, 部分涂层在试样制备过程中发生了剥落。涂层内部以及涂层和基底之间同样观察到裂缝的存在。

图 36 给出了 O、Al、Si、Zr、Sn、Cr、Fe 和 Ni 的 SEM-EDS 图谱, 其中氧化层在图谱左边。图 37 给出了 SEM-EDS 选取分析的结果。在试样较短的一侧, 氧化已经透过涂层进展到了锆基底。

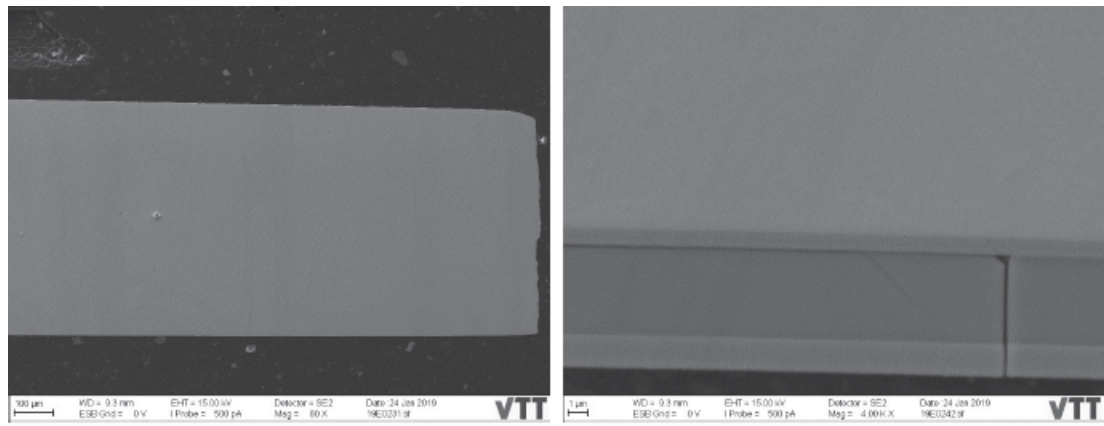


图 35. KIT 制备的 MAX 相 (Cr_2AlC) 涂层 Zry-4 在腐蚀 42 天后的二次电子成像。

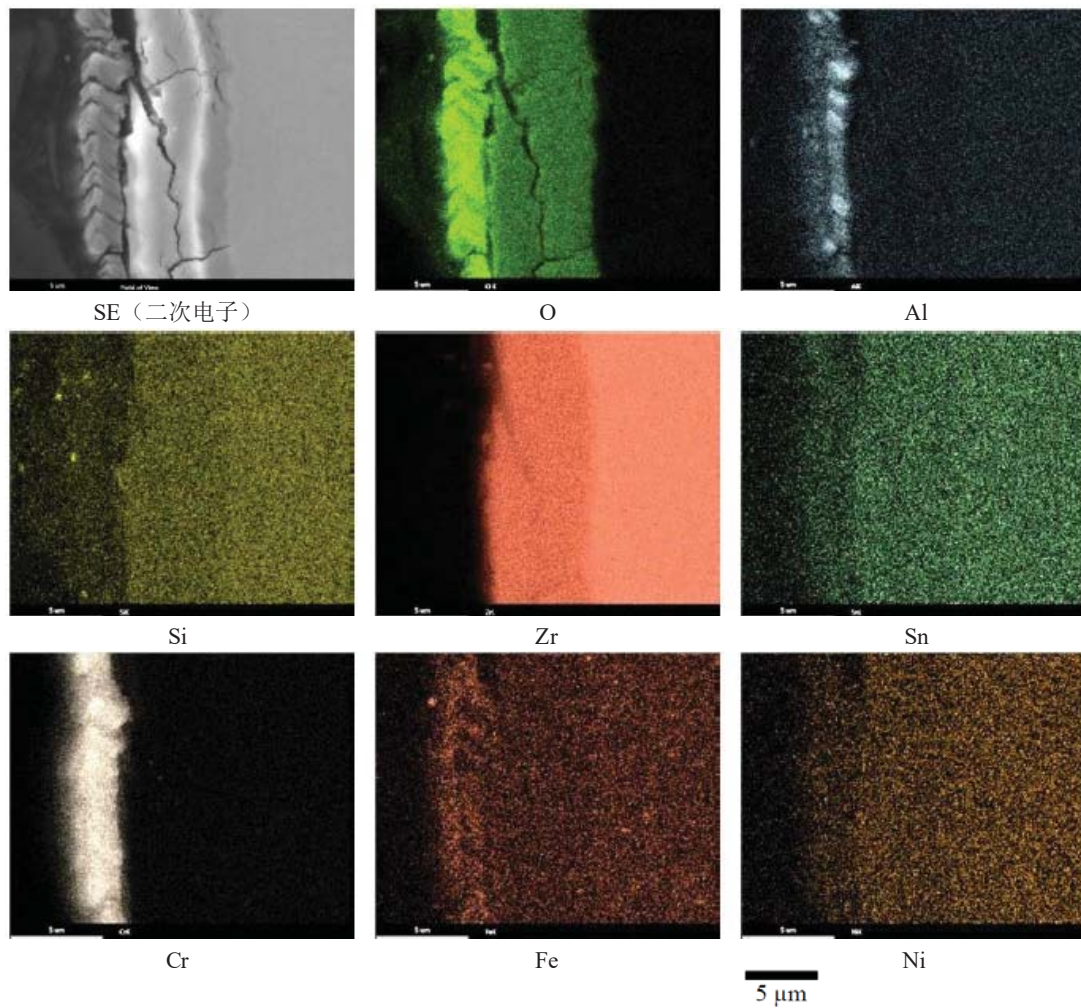
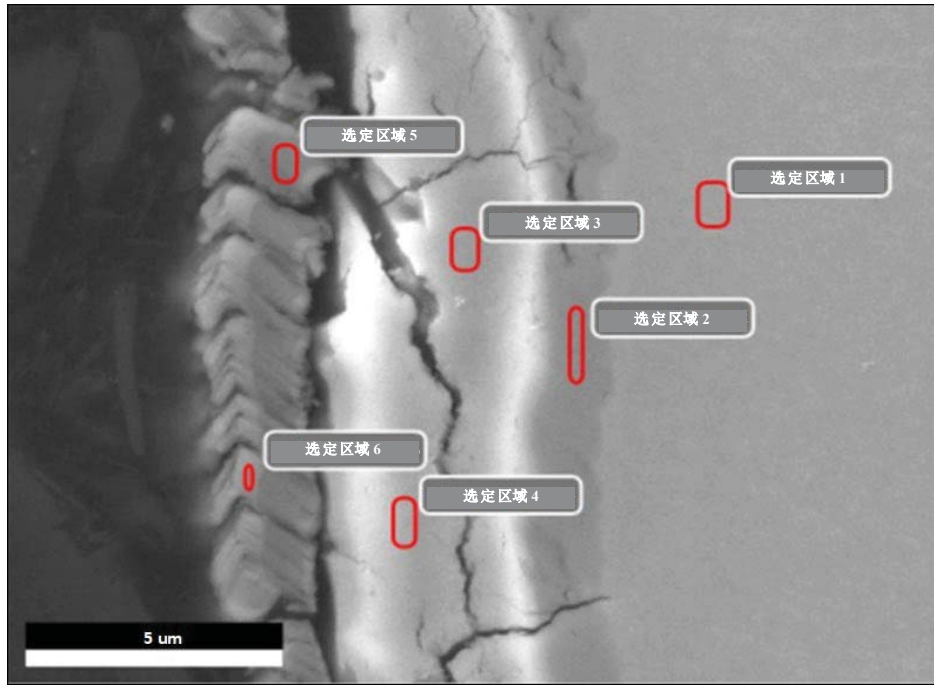


图 36. KIT 制备的 MAX 相 (Cr_2AlC) 涂层 Zry-4 在腐蚀 42 天后的 SEM-EDS 面扫描成像及试样的 O、Al、Si、Zr、Sn、Cr、Fe 和 Ni 的元素分布。



	O K	Al K	Si K	Zr L	Sn L	Cr K	Fe K	Ni K
选定区域 1	1.9	-	-	95.0	1.8	-	1.4	-
选定区域 2	24.7	-	-	70.7	1.3	0.9	1.4	1.0
选定区域 3	26.4	-	-	69.7	1.4	1.1	1.5	-
选定区域 4	26.1	-	-	68.7	1.5	1.2	1.5	1.1
选定区域 5	9.5	12.0	0.4	-	0.1	75.6	1.7	0.5
选定区域 6	13.6	1.9	0.3	-	0.2	71.7	2.3	0.8

图 37. KIT 制备的 MAX 相 (Cr_2AlC) 涂层 Zry-4 在腐蚀 42 天后的 SEM-EDS 化学成分选区分析; K 和 L 特征 X 射线用于定量分析。

图 38 给出了腐蚀 42 天后试样表面 MAX 相涂层 Zry-4 的形貌, 涂层厚度从大约 $2\ \mu\text{m}$ 到 $40\ \mu\text{m}$ 不等。涂层是不连续的, 部分涂层在样品制备过程中已经发生了剥落。贯穿涂层的裂纹及涂层与基底间的裂纹同样被发现。与腐蚀 21 天的试样相比, 腐蚀了 63 天的试样涂层剩余量更小。

图 39 给出了 O、Al、Si、Zr、Sn、Cr、Fe 和 Ni 的 SEM-EDS 面扫描成像, 图 37 给出了 SEM-EDS 选区分析的结果。在腐蚀过程中, 大部分涂层从试样表面剥落, 暴露的基底随之被氧化, 正如图 39 和图 40 所示。

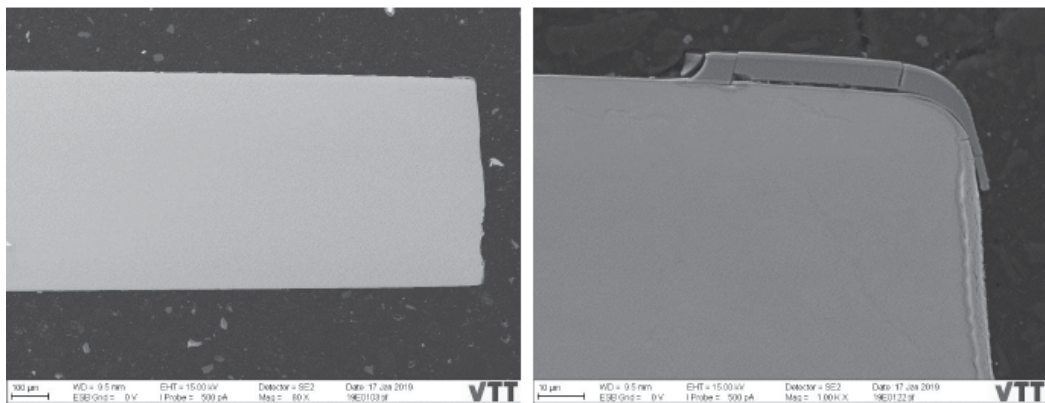


图 38. KIT 制备的 MAX 相 (Cr_2AlC) 涂层 Zry-4 在腐蚀 63 天后的二次电子成像。

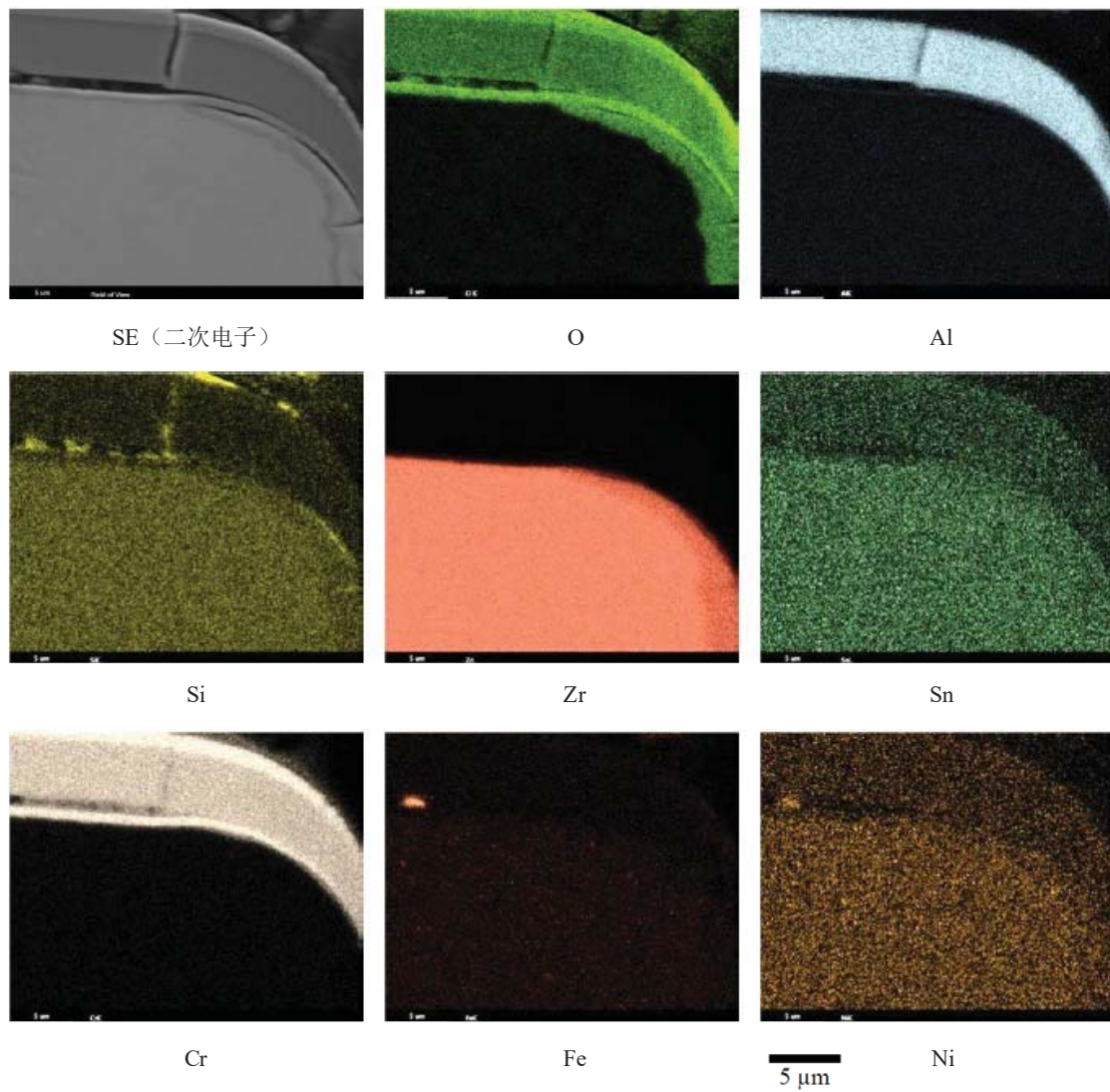
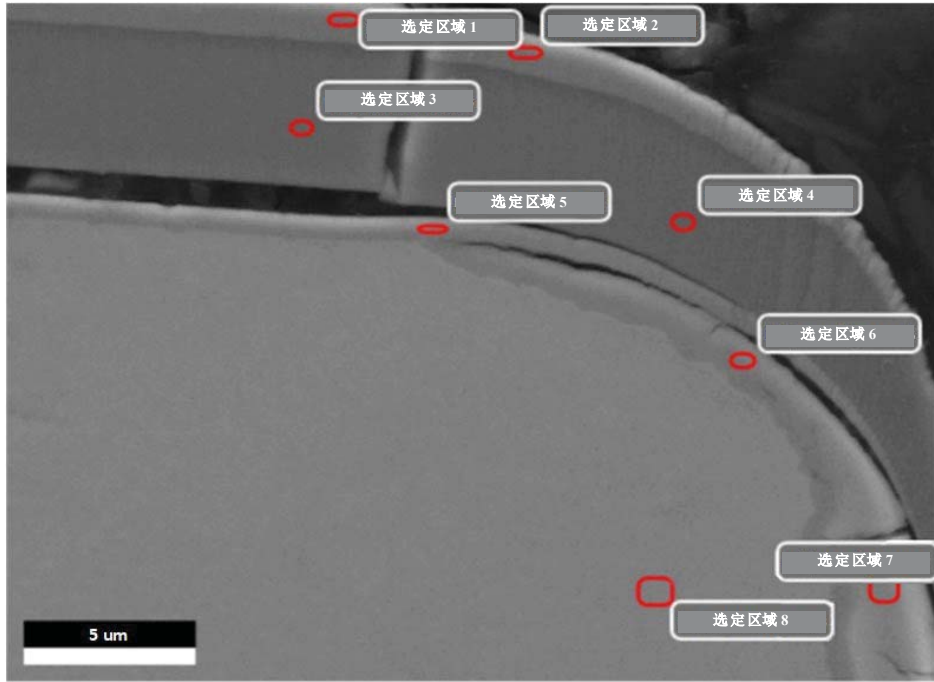


图 39. KIT 制备的 MAX 相 (Cr_2AlC) 涂层 Zry-4 在腐蚀 63 天后的 SEM-EDS 面扫描成像及试样的 O、Al、Si、Zr、Sn、Cr、Fe 和 Ni 的元素分布。



	O K	Ni L	Al K	Si K	Zr L	Sn L	Cr K	Fe K
选定区域 1	3.2	0.3	0.4	0.5	-	0.1	95.2	0.4
选定区域 2	4.1	0.2	0.3	0.9	-	0.2	93.9	0.4
选定区域 3	2.2	0.2	20.8	0.3	-	0.2	76.1	0.2
选定区域 4	4.8	0.1	21.3	0.4	0.4	0.1	72.7	0.2
选定区域 5	4.0	0.2	0.9	0.5	2.2	0.1	91.9	0.3
选定区域 6	25.1	0.1	0.1	-	68.7	1.1	3.8	1.1
选定区域 7	26.2	0.5	-	-	71.3	1.0	0.6	0.4
选定区域 8	1.9	0.4	-	-	95.6	1.5	-	0.6

图 40. KIT 制备的 MAX 相 (Cr_2AlC) 涂层 Zry-4 在腐蚀 63 天后的 SEM-EDS 化学成分选区分析; K 和 L 特征 X 射线用于定量分析。

3.6.4. ZrSi-Cr PVD 涂层 Zry-2

图 41 给出了腐蚀开始 16.5 天后 ZrSi-Cr/Zry-2 INCT 试样的形貌, 氧化层厚度从大约 $2\ \mu\text{m}$ 到 $10\ \mu\text{m}$ 不等, 且是不连续的。在样品制备过程中, 部分涂层就已经发生了剥落。此外, 氧化层内部以及氧化层与基底间的裂纹也已被发现。

图 42 给出了 O、Al、Si、Zr、Sn、Cr、Fe 和 Ni 的 SEM-EDS 面扫描成像, 其中氧化层位于照片的左边。图 43 给出了 SEM-EDS 选区分析结果。氧化层已明显破坏, 其中 O 和 Zr 的原面扫描成像如图 42 所示。在氧化层下方 Zr 基底的氧含量有增加。

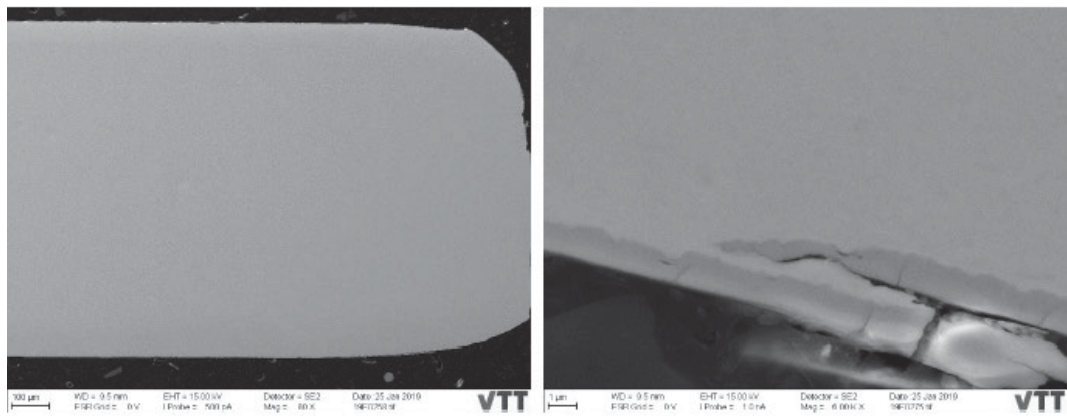


图 41. INCT 制备的 ZrSi-Cr 涂层 Zry-2 的二次电子成像。

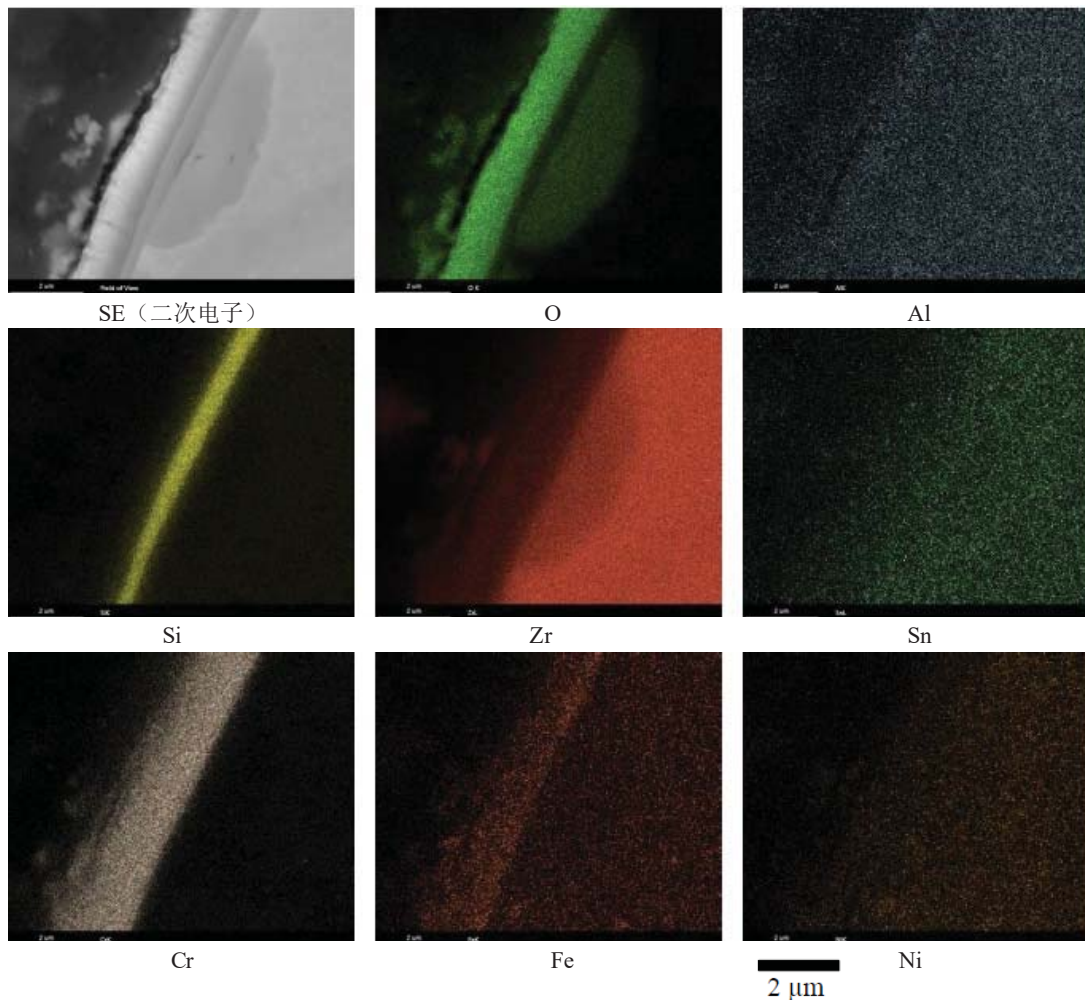
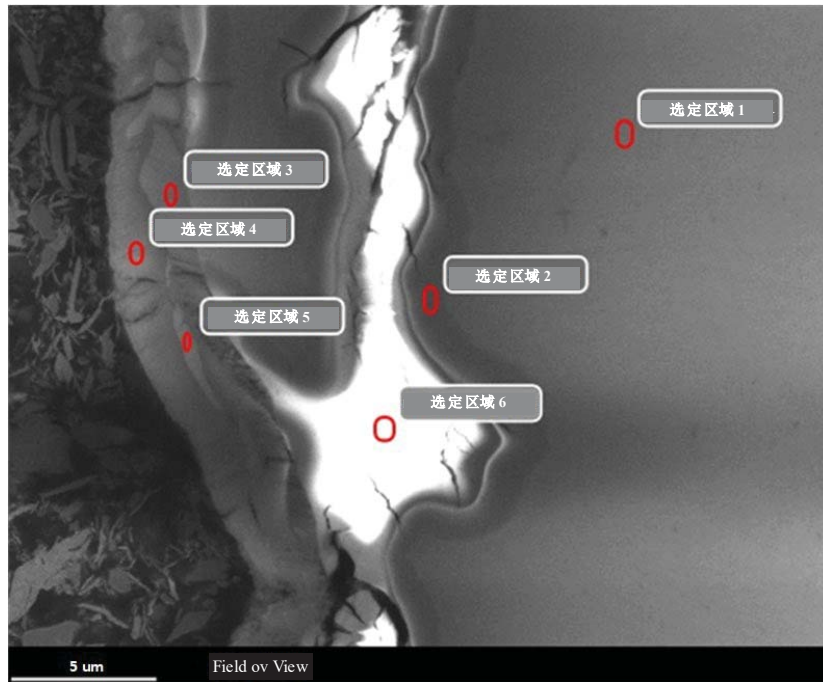


图 42. INCT 制备的 ZrSi-Cr 涂层 Zry-2 在腐蚀 16.5 天后的 SEM-ED 面扫描成像及试样 O、Al、Si、Zr、Sn、Cr、Fe 和 Ni 的元素分布。



	O K	Ni L	Al K	Si K	Zr L	Sn L	Cr K	Fe K
选定区域 1	1.8	1.1	-	-	94.0	0.8	0.9	1.4
选定区域 2	25.8	0.7	-	-	71.4	0.7	0.5	0.9
选定区域 3	4.7	0.6	-	28.6	31.5	0.2	33.7	0.7
选定区域 4	27.8	-	0.1	1.1	27.4	-	31.4	9.0
选定区域 5	13.7	-	-	17.0	25.1	-	44.3	-
选定区域 6	27.8	-	-	-	69.8	1.1	0.4	0.7

图 43. INCT 制备的 ZrSi 涂层 Zry-2 在腐蚀 16.5 天后的 SEM-EDS 化学成分分析; K 和 L 特征 X 射线用于定量分析。

3.6.5. AISI 348 SS 不锈钢

图 44 给出了腐蚀 63 天后的 AISI 348 的形貌。由于腐蚀 21 天和 42 天的试样氧化不明显，这里并没有给出截面/元素分析的结果。在腐蚀 63 天后的试样上氧化层并不连续，大部分在样品制备过程中发生剥落。在局部区域，薄膜氧化层上可以观察到金属层，这可能是由于表面加工引起的结果。对于一般的情况如图 44 所示，这些局部区域的氧化层厚度约为 1 μm。

图 45 给出了 O、Nb、Cr、Mn、Fe 和 Ni 的 SEM-EDS 面扫描成像，其中氧化层在照片的左边。SEM-EDS 选定区域的分析结果如图 46 所示，在该图中，Nb 面扫描显示了一些 Nb 颗粒（碳化物稳定剂）的存在。

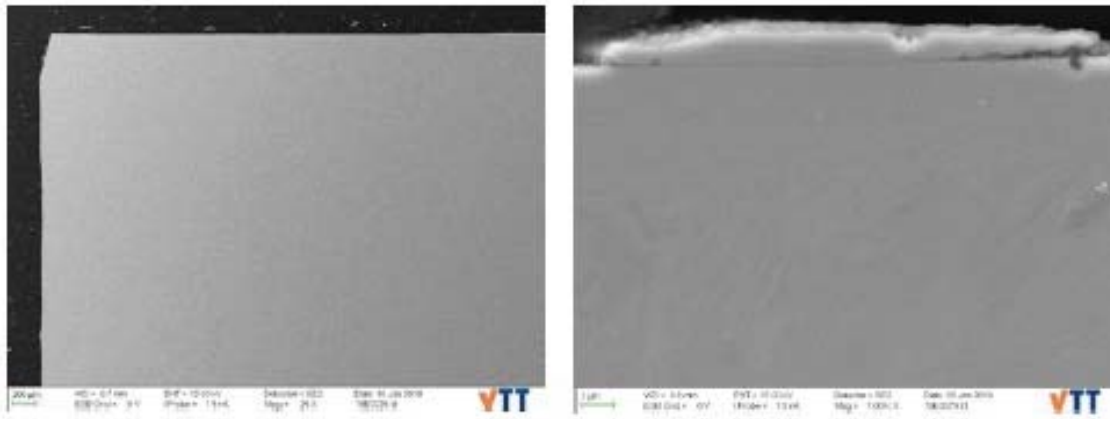


图 44. AISI 348 样品在腐蚀 63 天后的二次电子成像。

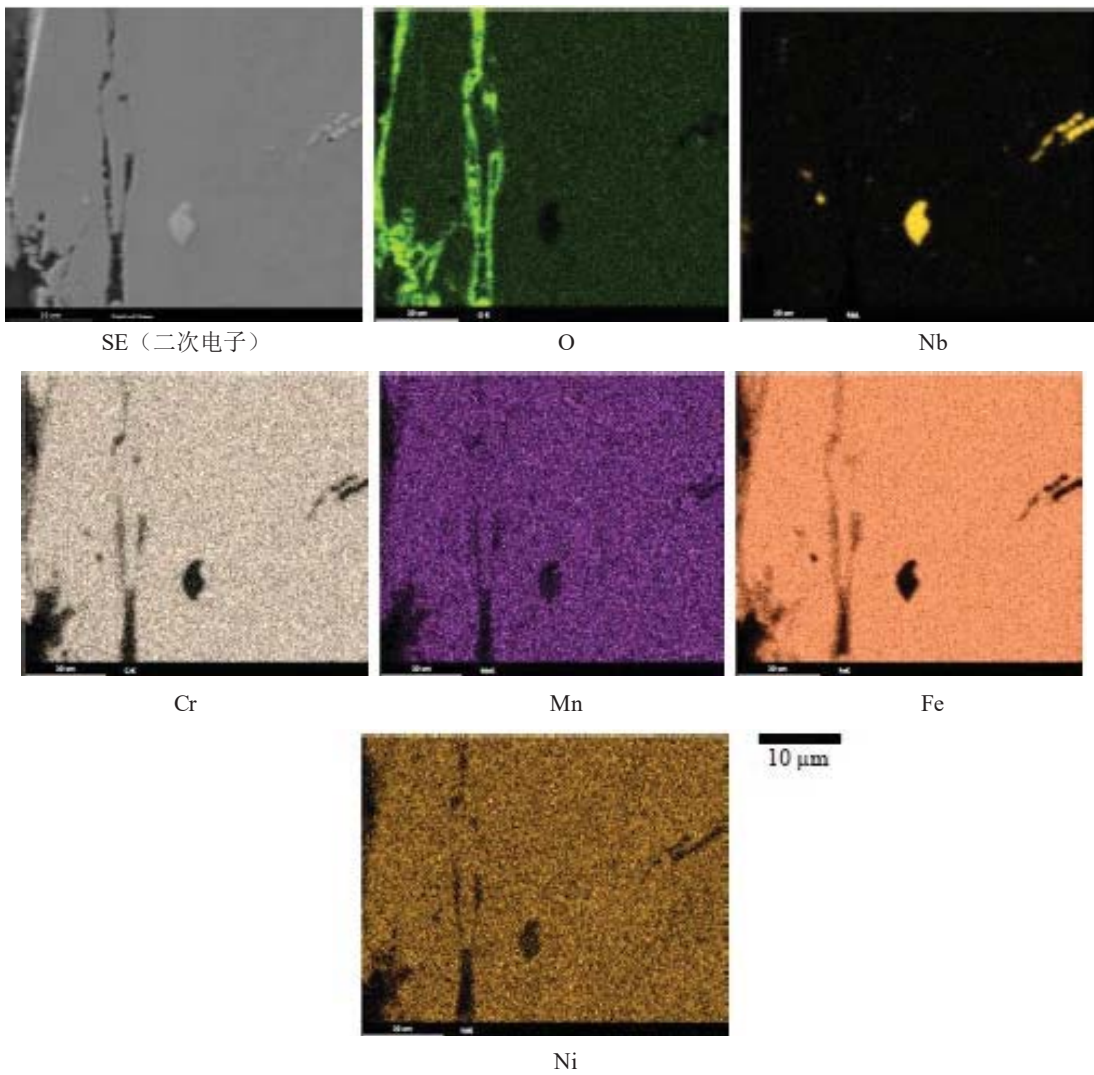
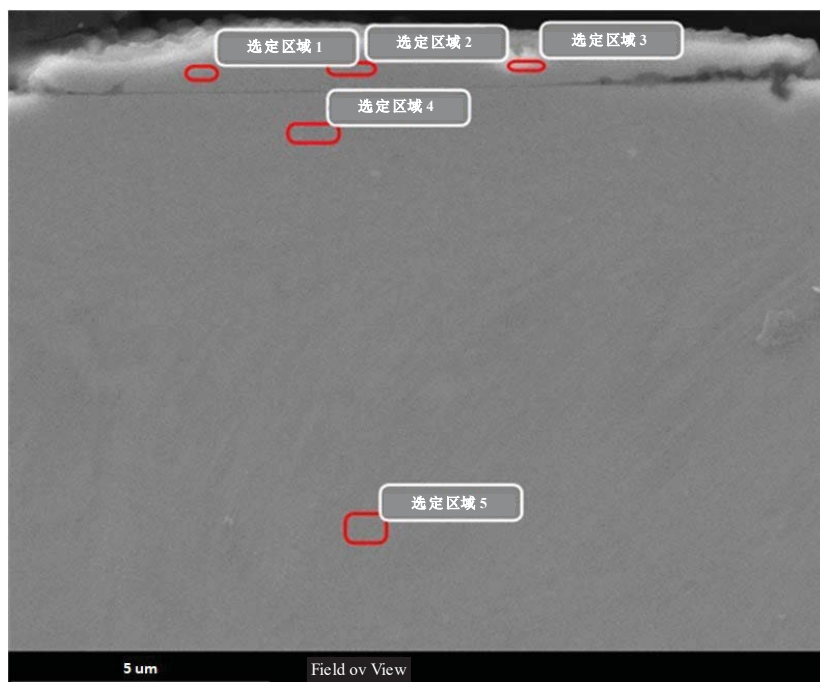


图 45. AISI 348 样品在腐蚀 63 天后的 SEM-EDS 面扫描成像及 O、Nb、Cr、Mn、Fe 和 Ni 元素分析结果。



	O K	Al K	Si K	Nb L	Cr K	Mn K	Fe K	Ni K
选定区域 1	-	0.1	0.6	0.4	17.0	1.7	71.1	9.1
选定区域 2	-	-	0.6	0.4	17.0	2.0	71.0	9.1
选定区域 3	6.2	-	0.4	43.3	9.7	-	36.0	4.5
选定区域 4	-	-	0.6	1.7	17.1	2.1	69.8	8.7
选定区域 5	-	-	0.6	0.4	17.0	2.0	70.1	9.1

图 46. AISI 348 样品在腐蚀 63 天后的 SEM-EDS 化学成分分析; K 和 L 特征 X 射线用于定量分析。

3.7. 试验结果: INCT

3.7.1. 无涂层的锆基合金: 参考样品

图 47 给出了 Zry-2 样品在试验前和试验后的目视检查结果, 可以发现样品的表面颜色并未发生改变 — 它们仍然是灰色的, 但随着试验的进行, 表面颜色会变得更深。

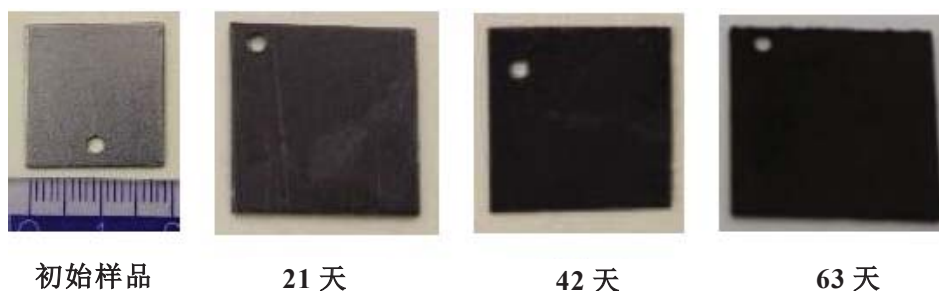


图 47. 腐蚀前后 Zry-2 标样的表面形貌。

图 48 给出了样品的 SEM 显微照片, 可以发现表面粗糙度随着样品氧化过程的延长而增加。在样品表面可以观察到纤维状、针状和片状的氧化物, 高倍 SEM 图片则显示针状和片状的氧化物在 63 天后形成团聚体。

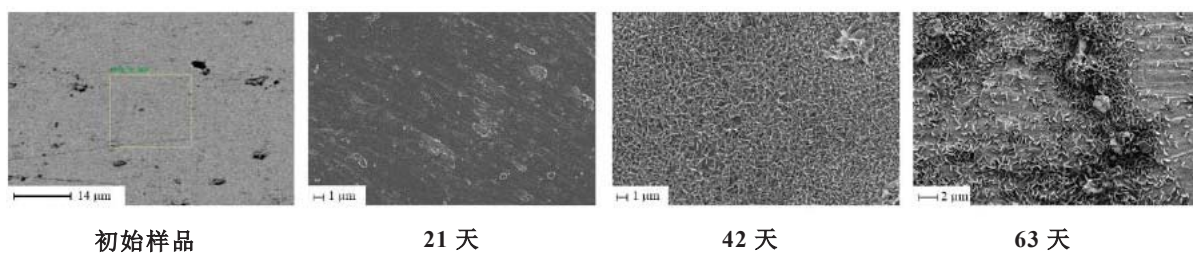


图 48. 腐蚀前后 Zry-2 样品的 SEM 显微照片；放大倍数 1000×。

根据观察结果，在高压釜内腐蚀 21 天、42 天和 63 天后，样品表面形成了氧化层。对氧化层的元素分析显示该层内只含 Zr 和 O，这在图 49 的横截面 SEM 中给出。

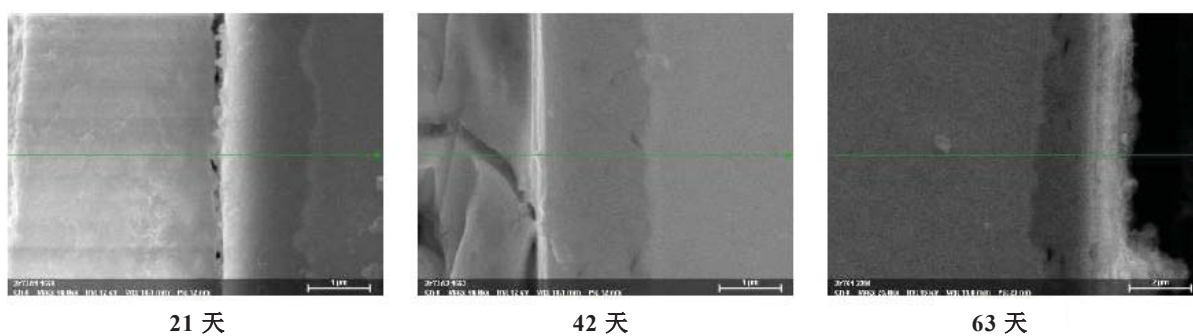


图 49. 腐蚀前后 Zry-2 样品横截面的 SEM 显微照片。

腐蚀前后样品质量的增加量如表 18 所示。

表 18. Zry-2 样品的腐蚀前后的质量变化

	21d	42d	63d
质量变化百分比[%]	2.79	4.209	5.313

XRD 分析证实了 Zr 合金中六方结构的存在，在随后进一步的分析中确认了存在氧化锆 ZrO_2 单斜结构。

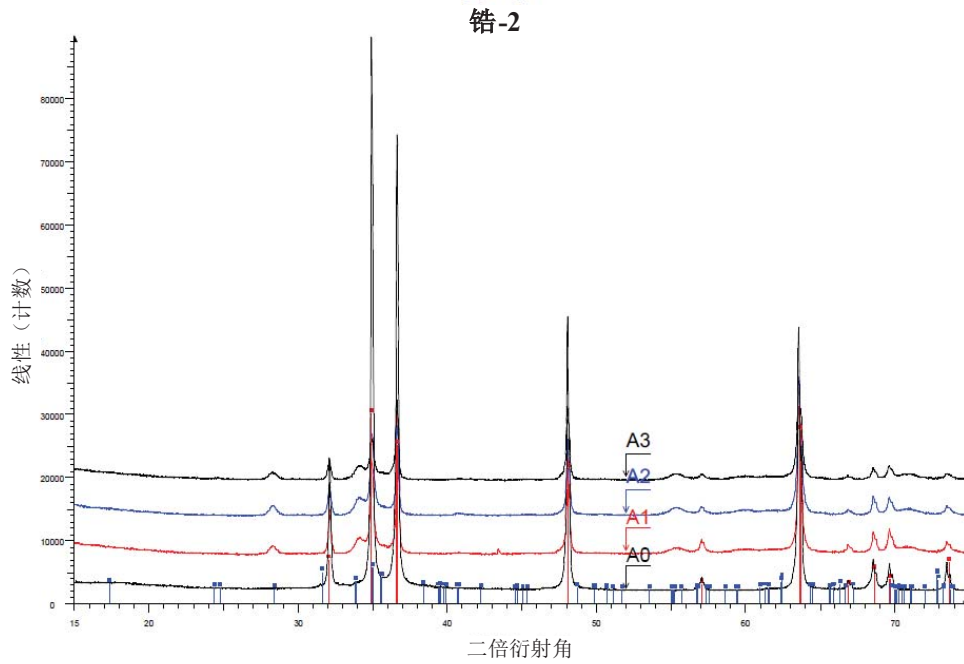


图 50. Zry-2 标样在长期腐蚀试验中的 XRD 分析 (红色标记: 六方 Zr; 蓝色标记: ZrO_2 ; A0: 0 天; A1: 21 天; A2: 42 天; A3: 63 天)。

对于 Zry-4 标样, 试验前后的样品形态如图 51 所示。

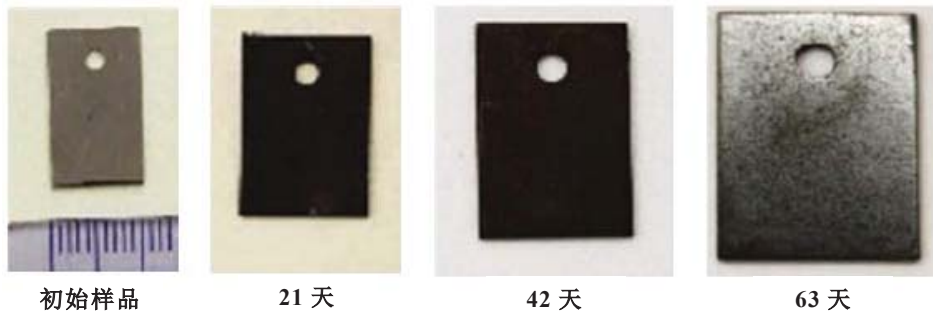


图 51. 腐蚀前后 Zry-4 样品的表面形貌。

据观察, 由于表面氧化, Zry-4 表面粗糙度和不规则度增加, 如图 52 所示, 同时在 SEM 下还可观察到显著的氧化物颗粒和团聚体。

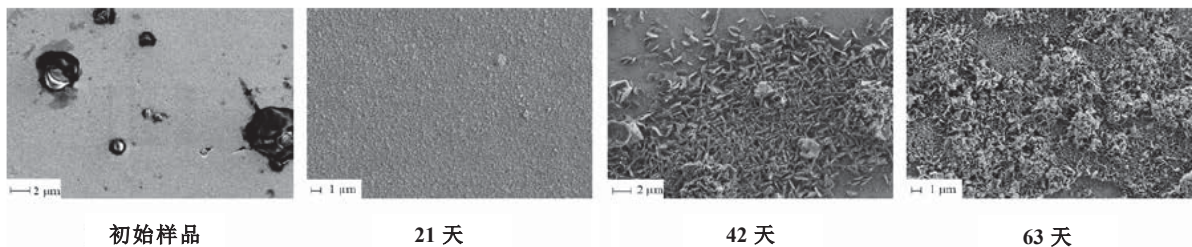


图 52. 腐蚀前后 Zry-4 标样的 SEM 显微照片。

氧化层在腐蚀开始的 21 天、42 天和 63 天后形成, 元素分析结果如图 53 所示, 在该结果中, 氧化层只含有 Zr 和 O。

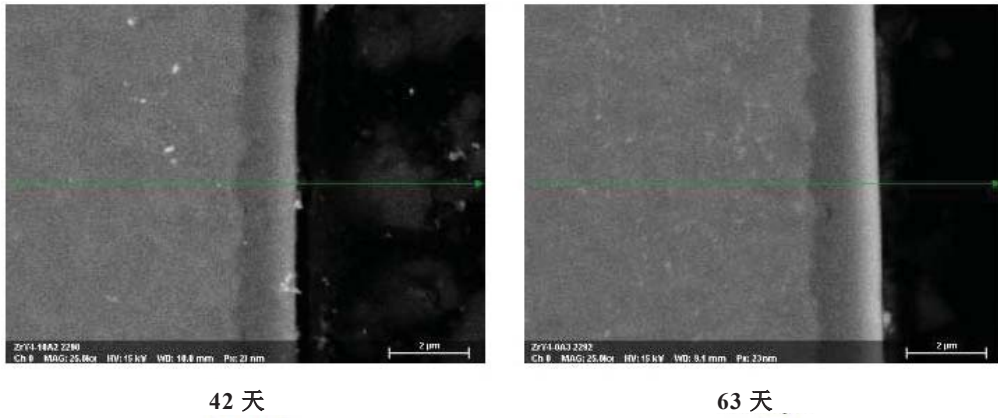


图 53. 腐蚀 42 天和 63 天后 Zry-4 样品的 SEM 横截面显微照片。

表 19 总结了腐蚀前后质量增加的数据，该数据给出了腐蚀开始后 21、42 和 63 天后的质量增加结果，结果表明氧化层的形成似乎是一个连续的过程。

表 19. Zry-4 样品的腐蚀前后的质量增加情况

	21d	42d	63d
表面质量变化[%]	3.1	3.525	3.45

3.7.2. Cr PVD 涂层 Zry-2

试验前后的 Cr 涂层样品的形态如图 54 所示，可以发现在 21 天后，样品表面的颜色由灰色变成金色。42 天和 63 天后，表面颜色变得更深。



图 54. 腐蚀前后 Cr 涂层 Zry-2 样品的表面形貌。

试验后，样品颗粒状的表面形貌被保留了下来。颗粒密度则保持不变。

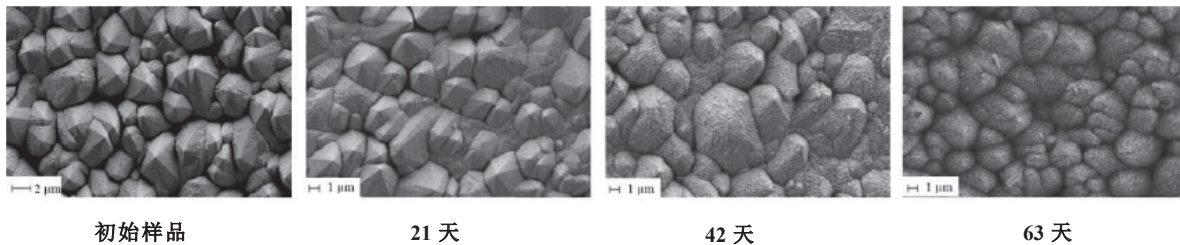


图 55. 腐蚀前后 Cr 涂层 Zry-2 样品的 SEM 显微照片；放大倍数 10000×。

经测量，腐蚀开始前涂层的厚度为 26 μm，在图 56 中可以看到腐蚀开始后 21、42 和 63 天后的薄氧化层。

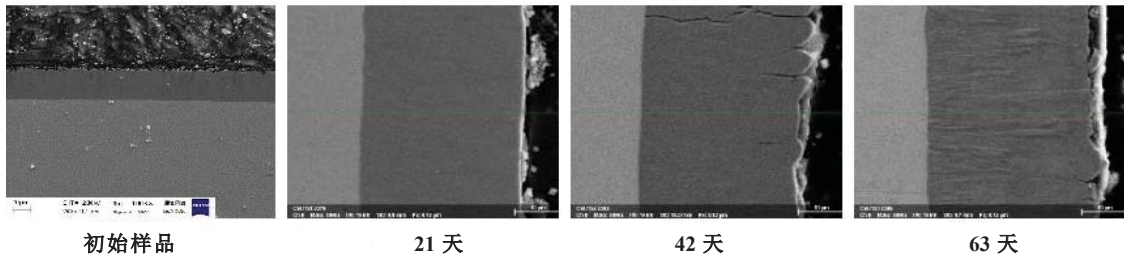


图 56. 腐蚀前后 CrPVD 涂层 Zry-2 的横截面 SEM 显微照片。

不同处理时间样品质量的增加情况如表 20 所示。

表 20. Cr PVD 涂层 Zry-2 样品腐蚀前后的质量增加情况

	21d	42d	63d
表面质量变化[%]	0.375	0.51	0.94

XRD 的试验结果如图 57 所示，该试验证实了纯 Cr 的存在，红色标记为纯 Cr 金属衍射峰。在 $2\theta = 33.75^\circ$ 和 $2\theta = 55.096^\circ$ 处可见弱衍射峰，它们可能属于氧化铬。由于 Cr 涂层有 $26\ \mu\text{m}$ 的厚度，因此没有观察到 Zry-2 基底相的存在。

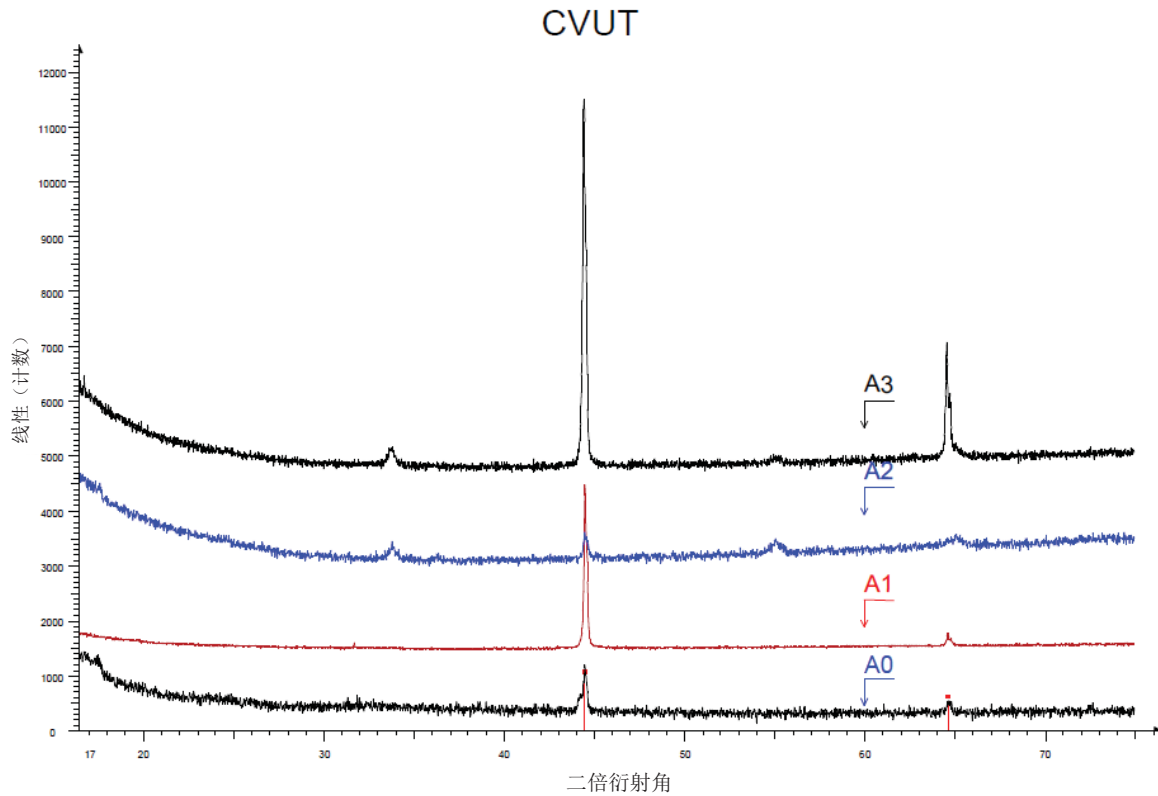


图 57. Cr 涂层 Zry-2 样品在长期腐蚀试验过程中的 XRD 分析结果 (A0: 原始样品, A1: 21 天, A2: 42 天, A3: 63 天)。主峰对应的是 (110)，其次为 (200)。A2 和 A3 中可以在 $2\text{-}\theta = 33^\circ$ 处衍射峰看到 Cr_2O_3 的增长。

3.7.3. $\text{Cr}_2\text{AlC}/\text{Cr}$ (MAX 相) PVD 涂层 Zry-4

MAX 相涂层样品如图 58 所示，从该图中可以观察到涂层的开裂和剥落，一些涂层材料在试验后表征样品的在处理过程中剥落，氧化后形成了深色的氧化物。

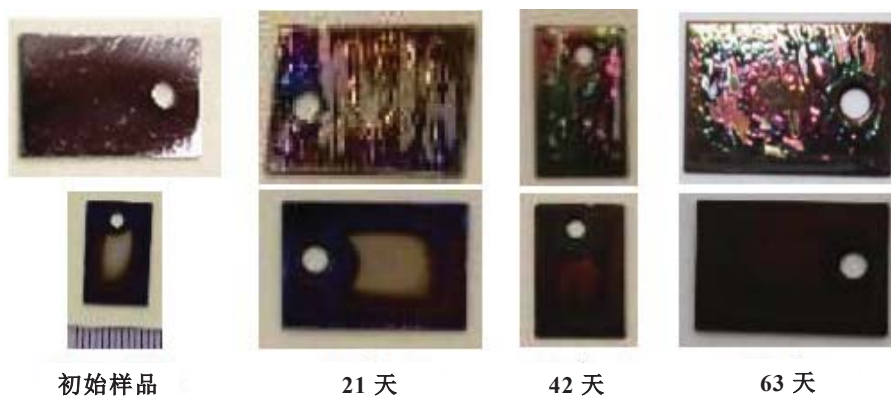


图 58. 腐蚀前后 MAX 相 PVD 涂层 Zry-4 的表面形貌。

涂层似乎是光滑的，尽管涂层表面可见一些明显的裂纹。腐蚀后，可以看到一些新形态的物体，例如：颗粒、团聚体。腐蚀 21 天的样品部分被覆盖，而腐蚀 42 天和 63 天的样品则完全被覆盖。

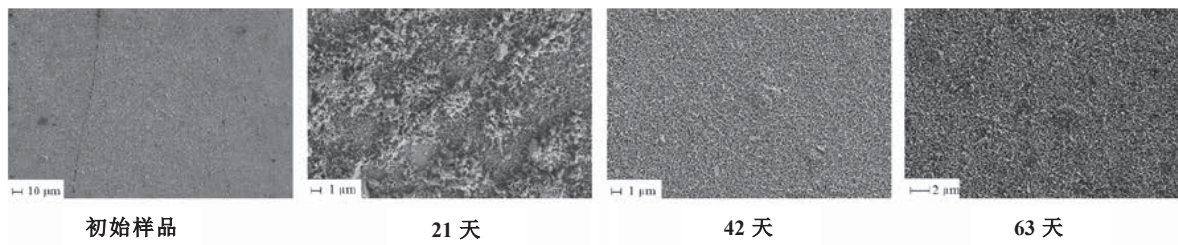


图 59. MAX 相涂层 Zry-4 样品的 SEM 显微照片，放大倍数为 1000×和 10000×。

63 天后横截面 SEM/EDS 分析显示，在材料和涂层间形成了一个主要由 Cr 组成的附加层。在这两个层的边缘，有着较高的 O 浓度和少量的 Al。

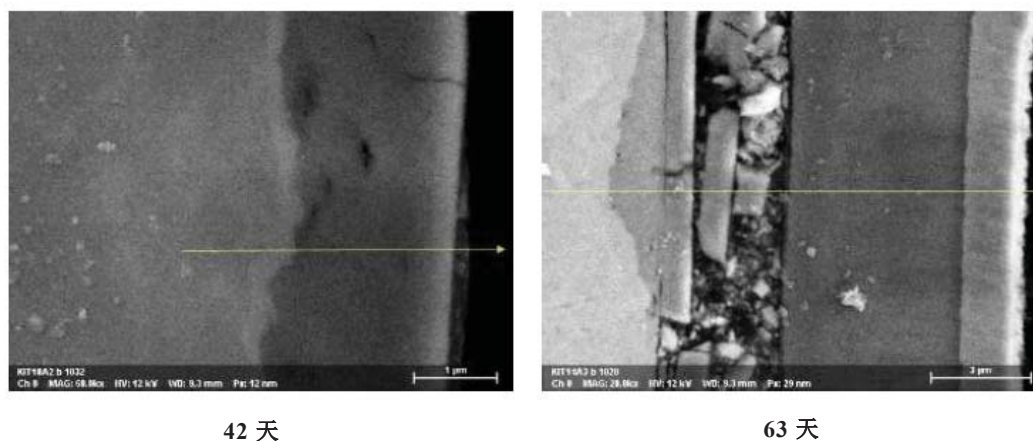


图 60. 腐蚀前后 MAX 相涂层 Zry-4 的横截面 SEM 显微照片。

质量增加的数据显示在表 21 中，在该涂层中，质量变化是由三个过程综合控制的结果：涂层和基底的氧化、涂层的剥落和 PWR 环境中元素的溶解。

表 21. MAX 相 PVD 涂层 Zry-4 腐蚀前后的质量增加情况

	21d	42d	63d
质量变化[%]	-3.555	-0.783	1.05

XRD 分析结果证实了 Cr 及 Cr₂O₃ 的存在，这在图 61 中以蓝色和绿色标出。红色标记被定为在 Cr₂AlC 相的线条处。

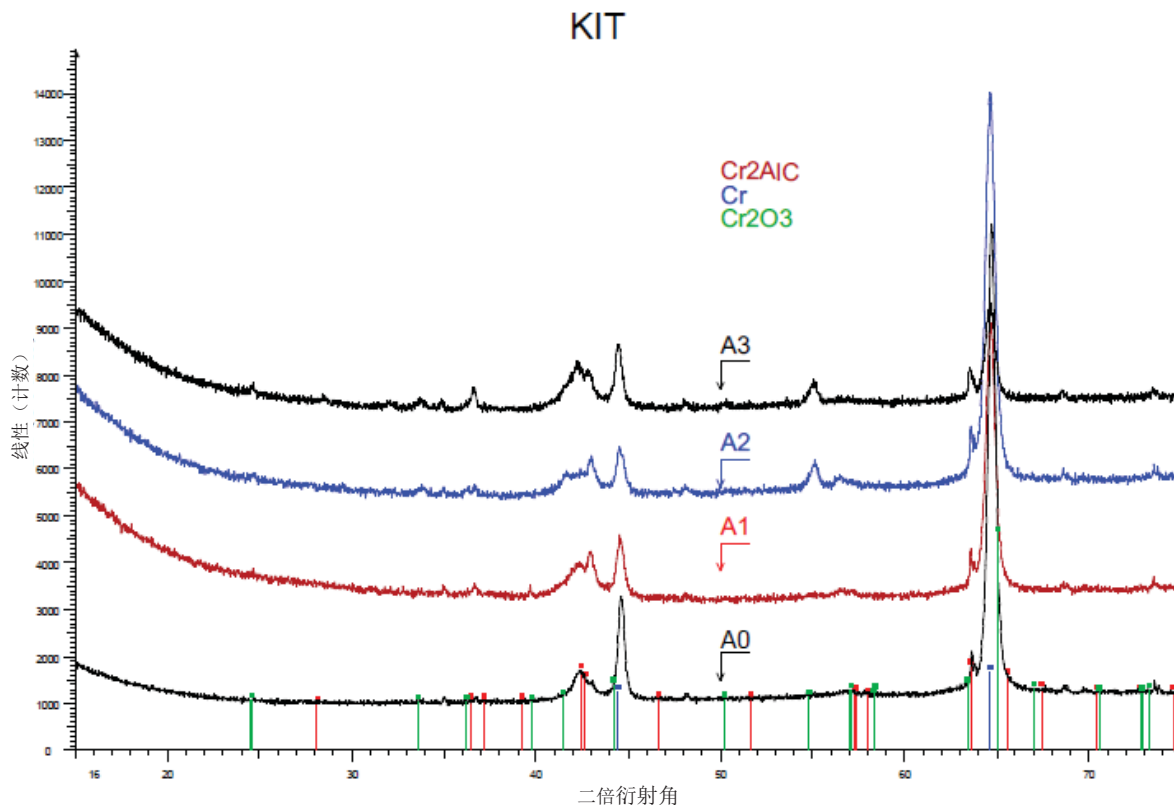


图 61. MAX 相 Zry-4 样品在长期腐蚀试验过程中的 XRD 分析结果 (A0: 原始样品, A1: 21 天, A2: 42 天, A3: 63 天)。

3.7.4. ZrSi-Cr PVD 涂层 Zry-2

ZrSi-Cr 涂层样品在腐蚀试验中的外观如图 62 所示。

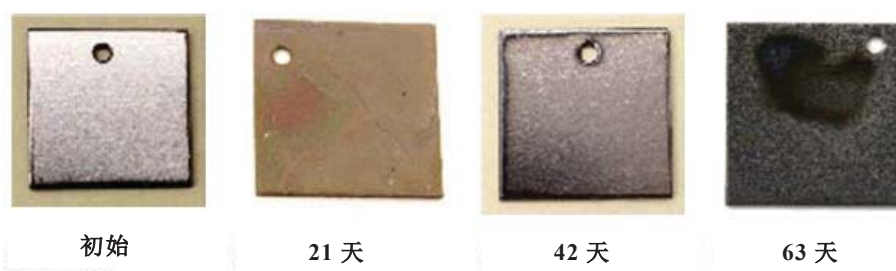


图 62. 腐蚀前后 ZrSi-CrPVD 涂层 Zry-2 的表面形貌。

SEM 分析结果显示样品的表面变得更加粗糙，且存在不规则的结构，在腐蚀后形成了可见的形貌，如颗粒和团聚体。

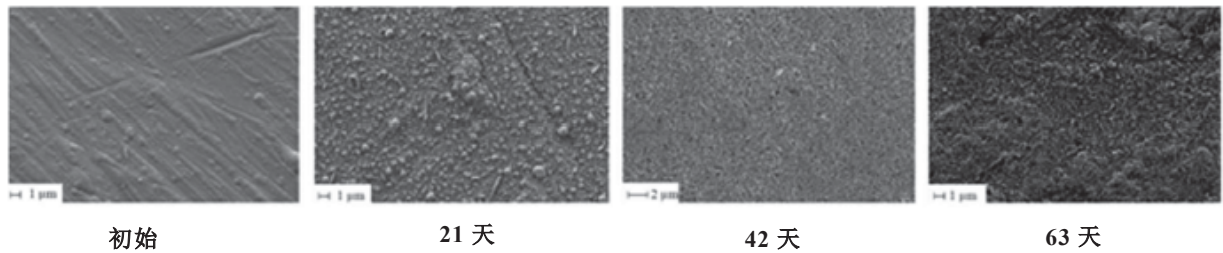


图 63. 腐蚀前后 ZrSi-Cr 涂层 Zry-2 样品的 SEM 显微照片。

腐蚀完成后，样品表面被各种形状的氧化产物所覆盖，如纤维、针状和片状等。

在 21 天的腐蚀后，涂层顶部形成了氧化层。腐蚀 42 天后的样品横截面表明包括 Cr_2O_3 和其他混合氧化物的存在。腐蚀 63 天后的样品横截面显示出不同成分的轮廓，此阶段涂层的厚度较薄，但元素的浓度与之前相同。腐蚀 21 天和 42 天后的样品横截面揭示了氧化层及涂层的存在。

试验结果证明涂层的存在能够有效的保护基底不被氧化。

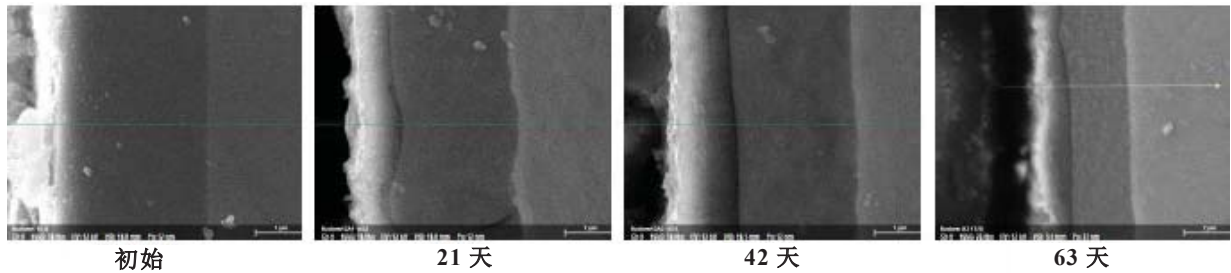


图 64. 腐蚀前后 ZrSi-Cr 涂层 Zry-2 的横截面 SEM 显微照片。

表 22 给出了样品在腐蚀前后质量增加的情况。发现在腐蚀开始后的 21 天样品完全没有发生质量的变化，42 天后样品的质量出现了一定的增加，但 63 天后样品表面出现大量的质量增加。结果表明，涂层在腐蚀后可能会在短期内失去对基底的保护。

表 22. ZrSi-Cr 涂层 Zry-2 腐蚀前后的质量增加情况

	21d	42d	63d
表面质量变化[%]	0.0	4.733	72.625

图 65 给出了腐蚀前后样品的 XRD 试验结果，红色标记为六方的 Zr 晶体结构，这些峰属于基底（Zry-2）材料的衍射谱。锆结构能被探测到的原因在于涂层厚度很小，仅 $2.5\mu\text{m}$ 左右。此外，在 XRD 谱中，也能观测到单斜的 ZrO_2 相，在光谱中以蓝色标记。对于涂层材料而言，没有发现明显的衍射峰，这表明涂层是无定形的。对于氧化的样品，涂层的强度下降，而氧化物的强度增加，这表明涂层可能在腐蚀过程中被消耗掉。

Zr₄₀Si₂₄Cr₃₆ 涂层的 Zry-2 在腐蚀前后的 XRD 谱证实，氧化过程发生在腐蚀过程中。在 A1 试验后，于 $2\theta=51^\circ$ 处观察到了 ZrO₂ 单斜相特征峰。在 A2 试验后，在 $2\theta=34、42、51、56$ 和 66° 的位置均观察到衍射峰的存在。衍射峰的变宽是由于分散的氧化物晶粒造成的。

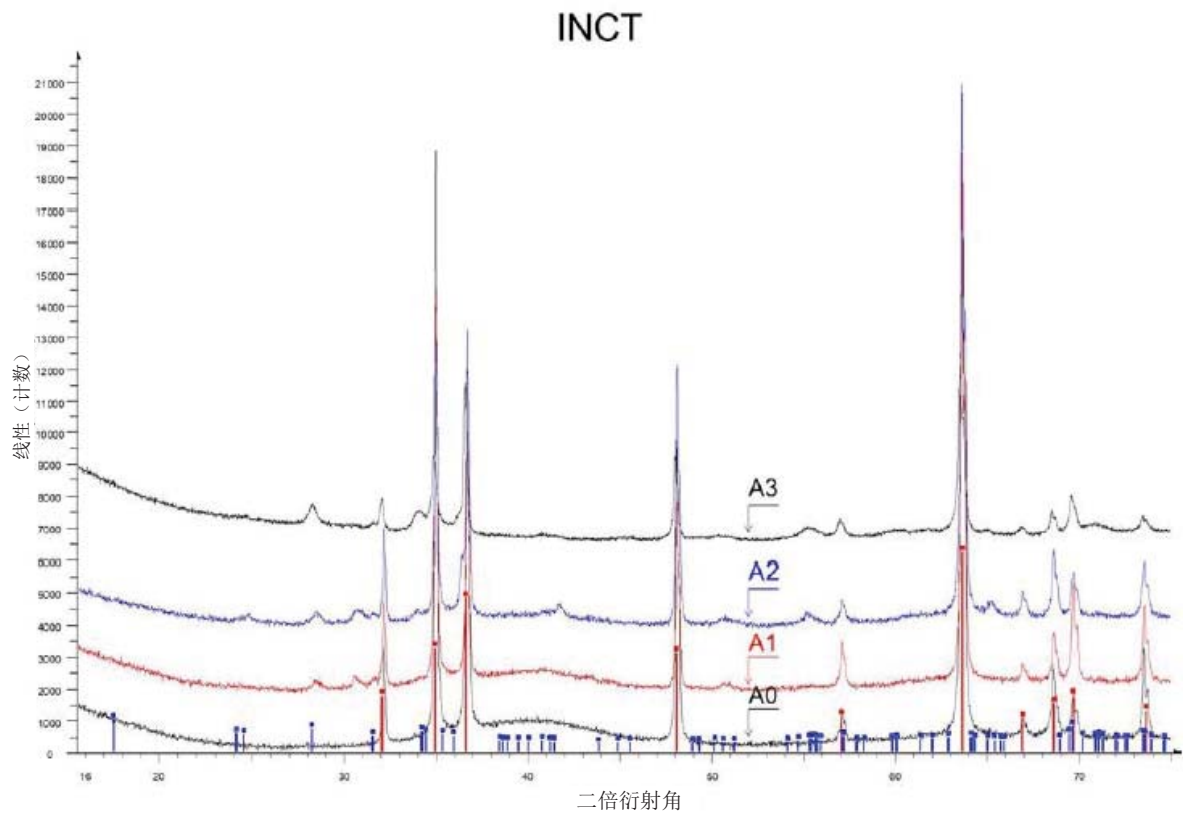


图 65. ZrSi-Cr 涂层 Zry-2 样品在长期腐蚀试验过程中的 XRD 分析结果 (A0: 原始样品, A1: 21 天, A2: 42 天, A3: 63 天)。

3.7.5. AISI 348 SS 不锈钢

AISI348 样品的图像显示，在氧化试验后，样品表面颜色从灰色变成金/棕色，同样的颜色也在 Cr 涂层的氧化样品中观察到。

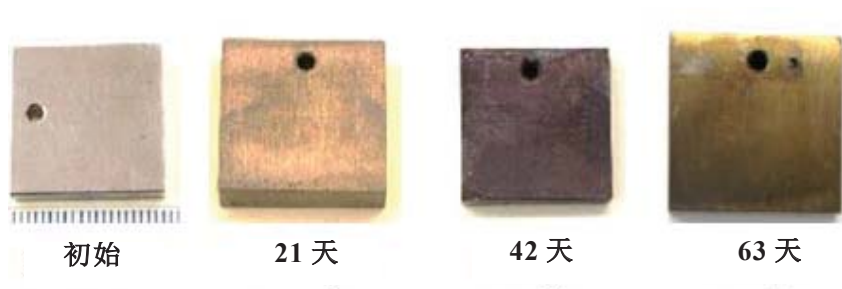


图 66. 试验期间 AISI348SS 样品的概况。

图 67 给出了高压釜试验前后样品的表面形态，由于氧化作用，样品的表面变得粗糙，同时也观察到表面裂纹。SEM 图片表明，氧化物以多种形式存在，包括针状颗粒、片状颗粒和球状颗粒。

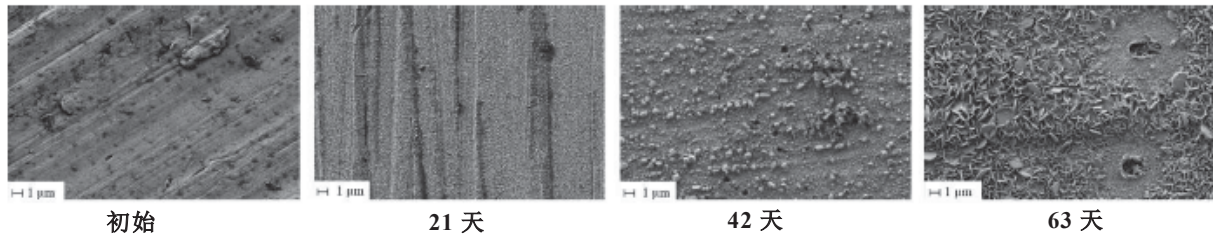


图 67. 腐蚀前后 AISI348SS 样品的 SEM 显微照片。

在腐蚀试验前后，没有观察到样品元素组成的差异，在表面形成的氧化层中检测到了基底中的所有元素，形成的氧化层厚度约为 $1.0\mu\text{m}$ 。

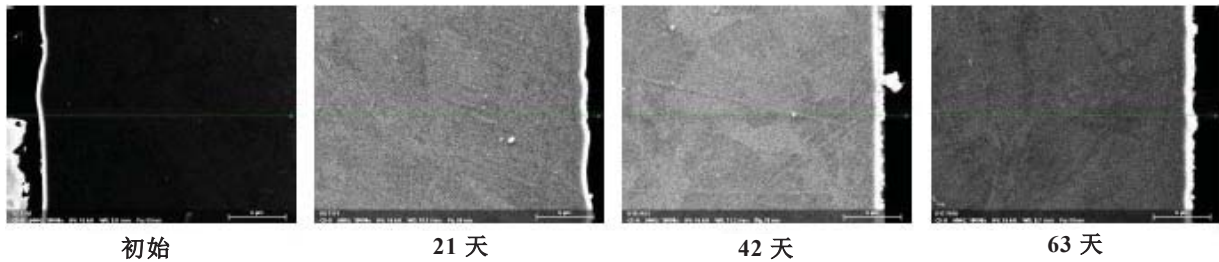


图 68. 原始样品和腐蚀后 (21、42、63 天) AISI348 不锈钢横截面 SEM 显微照片。

表 23 给出了腐蚀前后样品质量增加的数据。

表 23. AISI 348 SS 腐蚀前后的质量增加情况

	21d	42d	63d
表面质量增加[%]	0.204	1.127	0.736

XRD 分析的结果如图 69 所示，红色标记确认了 $Fm-3M$ 对称相的存在，其晶格参数为 $a=3.5483\text{\AA}$ 。从 A2 衍射谱开始， Fe_2O_3 出现在衍射谱中，其为 $2\theta=44.514^\circ$ ，晶格参数为 $a=2087787\text{\AA}$ 的 bcc 相 ($Im-3m$)。

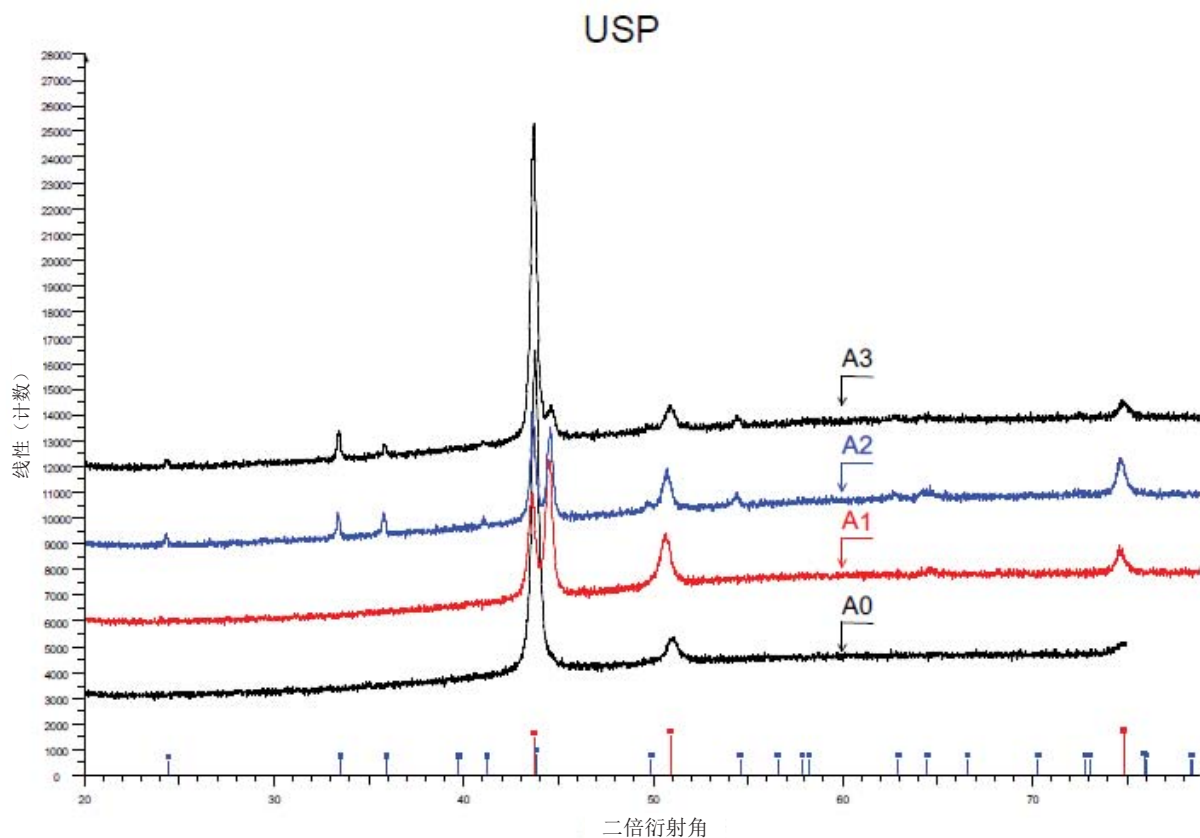


图 69. AISI 348 样品在长期腐蚀试验过程中的 XRD 分析结果 (A0: 原始样品, A1: 21 天, A2: 42 天, A3: 63 天)。

3.8. 讨论

尽管人们普遍认为 ATF 材料可以显著提高抗事故能力，但是它们的性能至少应与参考燃料系统（即锆包壳和 UO_2 芯块）相当。因此，进行了堆外长期腐蚀试验，以确定候选 ATF 包壳材料在运行工况下的氧化行为，并和参考锆基材料相比较。

如前所述，我们考察了六种潜在的包壳材料：

- 两种参考合金：Zry-2 和 Zry-4；
- Cr PVD 涂层 Zry-2；
- Cr/ Cr_2AlC /Cr PVD 涂层 Zry-2；
- ZrSi-Cr PVD 涂层 Zry-2；
- AISI 348 不锈钢。

高压釜试验条件在前述报告中已有描述，所有材料腐蚀过程中测量到的重量变化如图 70。

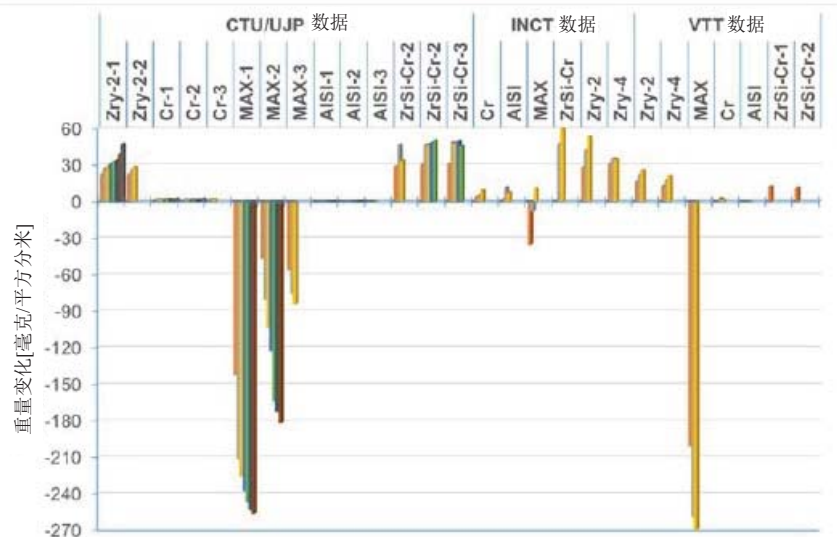


图 70. 几类 ATF 涂层材料在腐蚀过程中的重量变化情况。

AISI 348 样品的表征结果表明，样品表面形成了一个附着力很弱的连续氧化层，63 天后的氧化层厚度为 $1\ \mu\text{m}$ 。MAX 相涂层没有显示出对 Zry-4 基底的充分保护，在涂层和基底界面出现了贯穿性的裂纹，这可能是由于氧化产物的热膨胀系数不同造成的。观察到的涂层/氧化层厚度在腐蚀开始后 21 天为 $0.5\text{--}5\ \mu\text{m}$ ，42 天后为 $3\text{--}10\ \mu\text{m}$ ，63 天后为 $2\text{--}40\ \mu\text{m}$ ，而原始涂层的厚度为 $6.5\ \mu\text{m}$ 。然而，需要注意的是，目测统计的涂层/氧化层厚度是相当不准确的估计，因为大部分样品的涂层可能在样品准备过程中发生剥落。腐蚀 63 天后，样品表面出现最为明显的涂层剥落。对于无涂层的参考样品，腐蚀 63 天后，氧化层的厚度从 $1\ \mu\text{m}$ 到 $10\ \mu\text{m}$ 不等，且是连续的，但略有多孔性，同时还存在几条贯穿氧化层的裂缝。

由 CTU 提供的 Cr PVD/Zry-4 试样具有相当均匀的涂层，涂层厚度为 20 到 $30\ \mu\text{m}$ ，且整体是均匀的，但同时能够观察到穿过涂层和涂层与基体间的裂纹。Cr 和 O 的含量及涂层的完整性没有受到腐蚀时间的明显影响。腐蚀 63 天后的 Zry-4 样品出现 $1\ \mu\text{m}$ 到 $10\ \mu\text{m}$ 厚的连续氧化层，氧化层存在一定的空隙，且观察到几条裂缝穿过氧化层。

由 INCT 提供的 ZrSiCr 涂层 Zry-2 样品表似乎，在腐蚀开始后，表面形成了一个连续的脆性氧化层。同时，观察到穿过氧化层的裂纹及氧化层与基底间的裂纹。在腐蚀 16.5 天后，基底吸收了氧，这说明该涂层在腐蚀发生短期后将不再具有保护作用。

总之，Cr 涂层在 WWER 和 PWR 的水化学环境中均表现出良好的耐腐蚀性，且质量增加不多，尽管吸氢量仍然有待确定。AISI348SS 也表现出良好的耐腐蚀性，且重量的增加可以忽略不计。而 MAX 相涂层和 ZrSi-Cr 涂层则没有展示出足够的耐腐蚀性，涂层可能需要进一步优化。同时，ZrSi-Cr 涂层样品也有很高的吸氢率。

Cr 涂层的 Zr 合金在腐蚀后显示出极低的重量增加，但与无涂层的对照组相比，其吸氢量类似或更高。AISI 348 SS 样品则展示出低重量增加和吸氢特性。图 71 给出了两种有前途的 ATF 候选材料和无涂层的对照样品相比的重量变化。

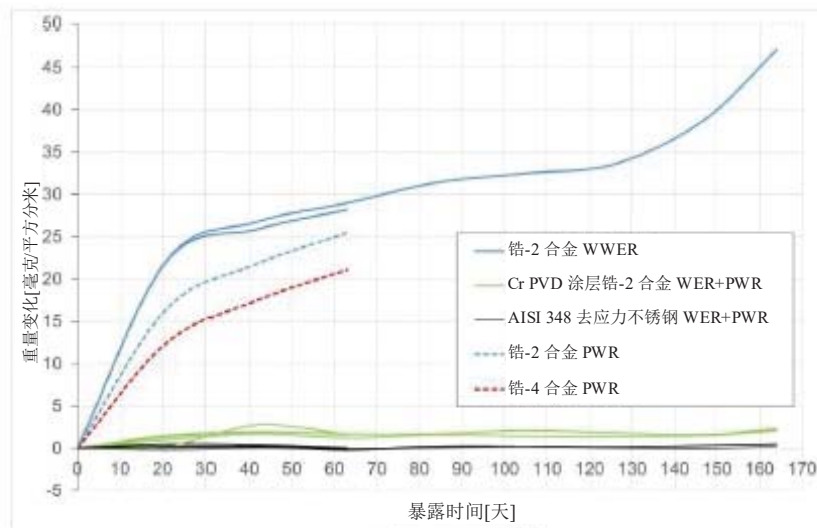


图 71. 在 PWR 和 WWER 水化学环境中，Cr 涂层样品和 AISI348 涂层样品与无涂层的 Zr 对照组重量变化对比。

4. 高温氧化

四个研究机构（CTU, VTT, KIT, MTAEK）参与了高温氧化试验。高温试验的条件汇总如下：

- 1100°C流动蒸汽，60 分钟；
- 1200°C流动蒸汽，30 分钟；
- 1300°C流动蒸汽，5 分钟。

这些条件的确定是基于对标准 DBA 燃料安全标准的参考，例如使用 17% ECR 极限和使用 Cathcart-Pawel 关系式计算包壳脆化[79]。此外，前期对 ATF 包壳材料的试验经验也用于确定试验的持续时间[80]。

一些参与研究机构认为如果有更多的样品，就可以进行更多的试验。表 24 中列出了相关试验样品的总结表。

表 24. 由参与研究机构实施的蒸汽氧化试验结果汇总

CTU (捷克共和国)	
包壳材料	高温蒸汽氧化 (1100°C-60 分钟, 1200°C-30 分钟, 1300°C-5 分钟)
AISI 348	X
Cr 涂层 Zry-2	X
MAX 相涂层 Zry-4	X
ZrSi-Cr 涂层 Zry-2	—
E110 参考样	X
Cr 涂层 E110	X
VTT (芬兰)	
包壳材料	高温蒸汽氧化 (1100°C-60 分钟, 1200°C-30 分钟, 1300°C-5 分钟)
AISI 348	X
Zry-4 参考样	X
Cr 涂层 Zry-2	X
MAX 相涂层 Zry-4	X
ZrSi-Cr 涂层 Zry-2	—
KIT (德国)	
包壳材料	高温蒸汽氧化 (1100°C-60 分钟, 1200°C-30 分钟, 1300°C-5 分钟)
AISI 348	X
Zry-4 参考样	X
Cr 涂层 Zry-2	X
MAX 相涂层 Zry-4	X
ZrSi-Cr 涂层 Zry-2	X
MTAEK (匈牙利)	
包壳材料	高温蒸汽氧化 (1100°C-60 分钟, 1100°C-180 分钟, 1200°C-30 分钟, 1200°C-45 分钟, 1200°C-60 分钟)
Cr 涂层 E110	X
E110 参考样	X

精确的试验参数在不同的实验室之间可能会有所不同，如升温速率、蒸汽流量、淬火参数、温度测量、样品支架等。此外，不同实验室和设备可以测量的参数也不尽相同，如氢气产量或实时重量变化。样品在试验前后都进行了表征，其中包括目视检查、XRD、SEM、维氏硬度、金相、环向压缩试验、产氢、重量变化或吸氢测量。使用的试验方法和装置的详细描述在本报告或独立报告（见附件）。

4.1. 实验流程与装置

4.1.1. CTU/UJP

试验用电阻炉（“CLASSIC”）可以进行高达 1450°C 的试验。将样品放入预先加热至设定温度并有氩气保护的电阻炉中。在保温处理后，将样品放入冰水中进行淬冷处理。将铂金热电偶置于样品表面附近。所使用的系统示意图如图 72 所示。

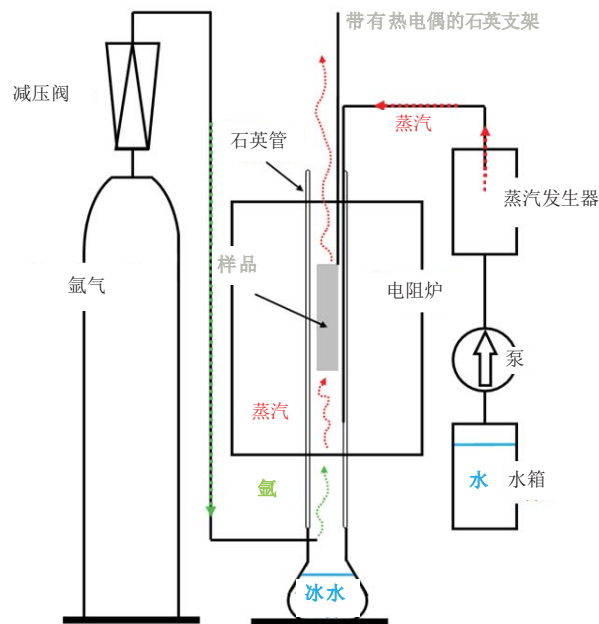


图 72. CTU/UJP 高温氧化试验装置示意图（转载自 Elsevier[182]）。

图 73（左）显示了试验样品上升至 1200°C 的温度变化曲线。可以看出，对于未涂层参考样品和 KIT 样品的升温速率最高。这是由于材料与水蒸气的放热反应造成的，同时也表明这些材料在开始氧化时产生较多的氢气。AISI 348 样品的加热速率最慢，达到目标温度的时间稍有延迟，这是由于 AISI 样品的重量较高，热容较高。试验样品的升温速率如图 73（右）所示。

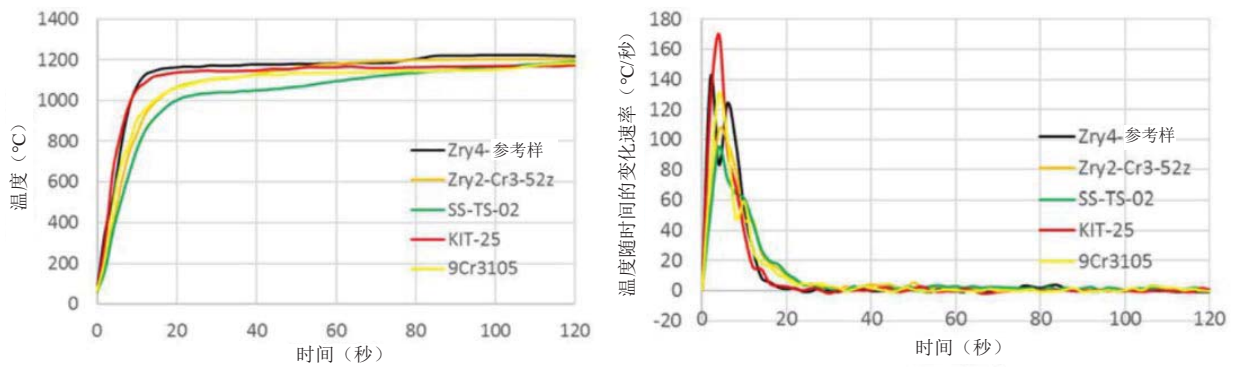


图 73. 1200°C蒸汽氧化试验样品的升温曲线（左）和升温速率曲线（右）。

所有试验样品在试验前在丙酮，乙醇和蒸馏水中脱脂。测量每个样品的尺寸和重量。对处理后的样品进行测量、称重并切成几段。对试验样品进行氢分析、金相和维氏硬度分析。环向压缩试验、氢和氧测量、横截面金相和维氏硬度分析用从管状样品的切割部位进行试验。使用标准抛光流程制备金相试验用的断面抛光样品，并对试验样品进行评估。管内部和外部的氧化层、涂层、 α -Zr (O) 层的厚度不同的方向上进行了测量。使用 NIKON Elipse MA200 光学显微镜和 LUCIAG 图像分析仪进行金相分析。金相横断面用于管壁不同位置的维氏硬度测量，并在管壁的中间部位进行两排共十次的试验。样品进行单侧氧化试验后，从试样上切下两个 7 mm 长的环状样品，并使用 INSTRON 1185 试验机进行 135°C 环向压缩试验 (RCT)。使用基于惰性气体融合原理的 Analyser G8 GALILEO (Bruker) 仪器用于测量试验样品的体积氢含量测量。在车床上制备若干无外部氧化层和涂层的环状样品。通过这种方法，可用于分析管壁内部和外部的体积氧含量。体积氧含量使用 Analyser G8 GALILEO 仪器进行测量。

高温蒸汽氧化试验和样品可分为三个小组：

- 管状样品：带有无涂层端塞的单侧氧化样品（表 25 所示的试验列表）；
- 试样（表 26 所示的试验列表）；
- 管状样品：带有 Zr1%Nb 基底且单面氧化，端塞带有涂层（表 27 所示的试验列表）。

此外，对其中一个样品进行空气氧化试验，用于研究了空气氧化的影响。

表 25. 管材样品的高温蒸汽氧化试验的试验列表

样品编号	材料	温度 (°C)	氧化时间 (分钟)
Zry2-REF-51	Zry-2 参考样	1200	30
Zry2-Cr3-51	Zry-2 + Cr 涂层	1300	5
Zry2-Cr3-52	Zry-2 + Cr 涂层	1200	30
Zry2-Cr3-53	Zry-2 + Cr 涂层	1100	60
SS-TS-01	AISI 348	1300	5
SS-TS-02	AISI 348	1200	30
SS-TS-03	AISI 348	1100	60
SS-TS-05	AISI 348	1400	2

表 26. 棒材试样的高温蒸汽氧化试验的试验列表

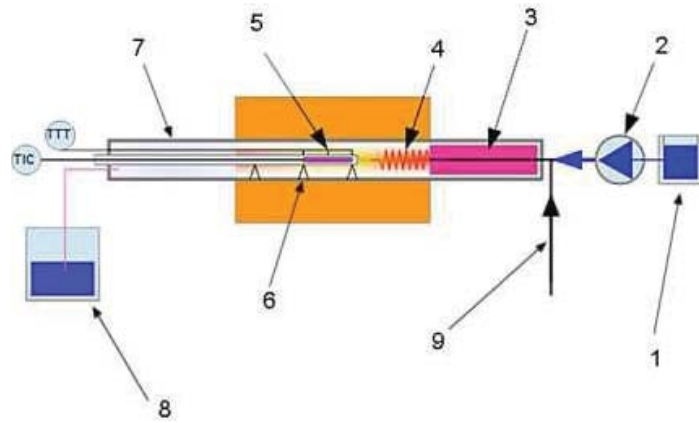
样品编号	材料	温度 (°C)	氧化时间 (分钟)
Zry2-REF	Zry-2 参考样	1200	30
KIT-24	Zry-4 + MAX 相	1300	5
KIT-25	Zry-4 + MAX 相	1200	30
KIT-26	Zry-4 + MAX 相	1100	60
SS-PS-17	AISI 348	1200	30

表 27. Cr 涂层 Zr1%Nb 管材样品的高温氧化试验的试验列表

样品编号	材料	温度 (°C)	氧化时间 (分钟)
9Cr3101	Zr1% Nb + Cr 涂层	1200	30
9Cr3102	Zr1% Nb + Cr 涂层	1200	45
9Cr3103	Zr1% Nb + Cr 涂层	1200	60
9Cr3104	Zr1% Nb + Cr 涂层	1200	45
9Cr3105	Zr1% Nb + Cr 涂层	1200	30
9Cr3106	Zr1% Nb + Cr 涂层	1300	5
9Cr3107	Zr1% Nb + Cr 涂层	1100	60
9Cr3108	Zr1% Nb + Cr 涂层	1100	180
9Cr3109	Zr1% Nb + Cr 涂层	1200	75
9Cr3110	Zr1% Nb + Cr 涂层	1200	90
9Cr3111	Zr1% Nb + Cr 涂层	1300	9
9Cr3112	Zr1% Nb + Cr 涂层	1300	9
9Cr3113	Zr1% Nb + Cr 涂层	1100	480
9Cr3V01 空气气氛	Zr1% Nb + Cr 涂层	1200	60

4.1.2. VTT

蒸汽试验使用蒸汽炉在 1100—1300°C 的流动蒸汽中进行，如图 74 所示。蒸汽炉由氧化铝管（工作管）、试样管和试样支架组成，所用材料均为再结晶氧化铝（RCA）。炉子有一个可在中间试验部分产生均匀的热量的区域。所需的温度可使用碳化硅加热元件在 100 毫米长的区域内保持。蒸汽炉的最高温度为 1600 摄氏度。有关在 VTT 进行的高温试验结果的更多详情，请详见 VTT TECDOC 报告《候选 ATF 涂层材料在高温蒸汽模拟环境和轻水反应堆工况下的性能表现》（见附件）。



- | | |
|--------------------------|------------|
| 1. 淬火用水箱 | 6. 氧化铝支撑材料 |
| 2. HPLC 泵 | 7. 氧化铝管 |
| 3. 预加热器 | 8. 冷却池 |
| 4. 螺旋式过热器 | 9. 氩气供给管 |
| 5. 包含内部加热和温度控制的 ATF 涂层材料 | |

图 74. ATF 涂层样品用 VTT 蒸汽氧化试验炉的原理示意图。

4.1.3. KIT

高温蒸汽氧化试验使用水平箱式管式炉进行。图 75 给出了管式炉的原理示意图。试验在三个温度和时间条件下进行，分别是 1100°C-60 分钟，1200°C-30 分钟，1300°C-5 分钟。样品放置在位于炉中心的坩埚样品支架上，而不是如图 75 所示的棒状支架上。加热和冷却是在高纯 Ar 气氛中进行的，流速为 20 l/h，从环境温度到设定温度的加热速率为 10 K/min。通过将气体流量改变为 20 l/h Ar 和 20 g/h H₂O 的蒸汽注入炉中。氧化阶段的蒸汽浓度约为 55 的体积百分数 (vol%)。样品蒸汽中保持规定的时间进行氧化。图 76 显示了在氧化试验期间的温度变化曲线。

试验期间的气体成分和流速通过流动控制器及受控蒸发和混合系统确定。废气的成分由四极质谱仪 (Balzers GAM300) 进行现场分析。试验期间，气体成分的分析侧重于废气中氢释放率的演变，以用作氧化率的一种量度。由于需要 Ar 作为载气和质谱分析的参考气体，纯蒸汽气氛无法实现。

在高温试验试验前后，样品的质量用分析天平进行测量。样品还用 XDR (Seifert PAD II) 和 SEM (Philips XL30S) 进行表征。

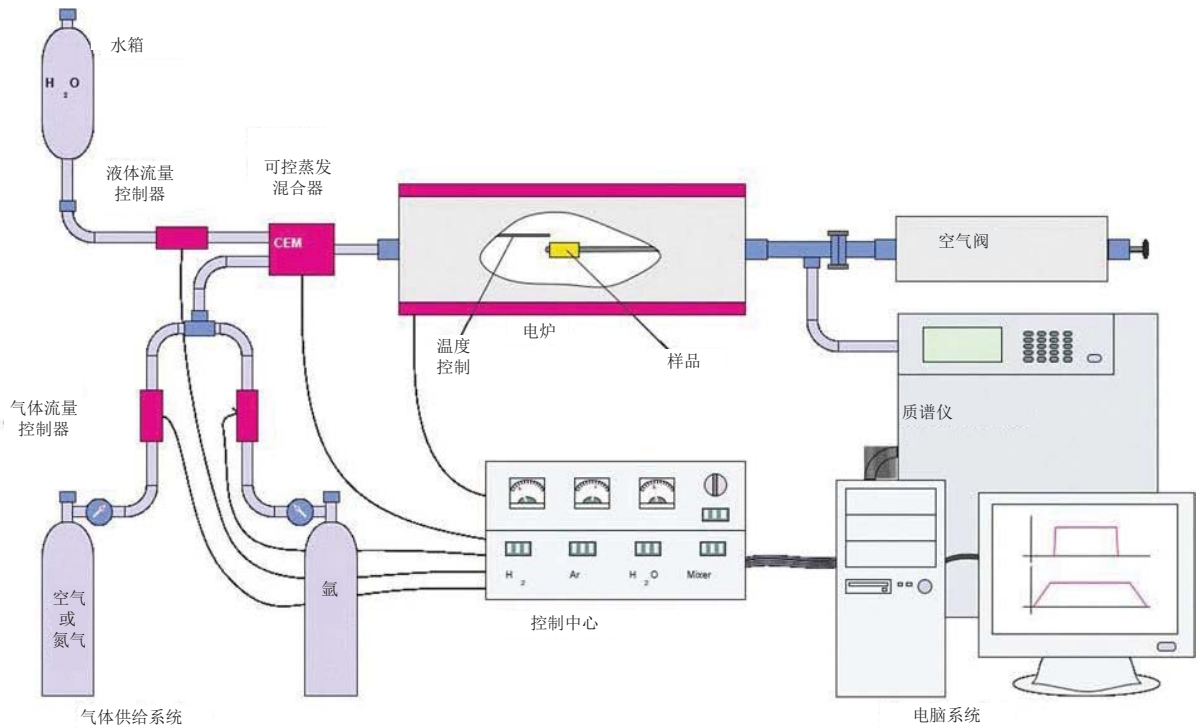


图 75. 箱式炉系统示意图。

更多关于 KIT 在 CRP ACTOF 框架内进行的高温试验结果的详细资料见单独的 KIT《技术文件》报告《KIT 的高温循环氧化试验》(见附件)。

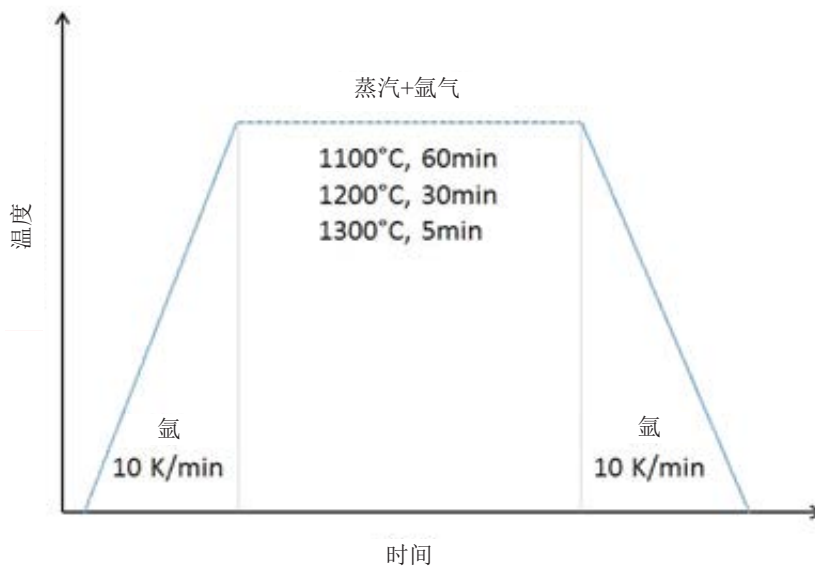


图 76. 试验温度的变化曲线示意图，包含三个不同的温度。

4.1.4. MTA EK

MTA EK 对 8 个 60 mm 长的 Zr1%Nb 管基体涂层样品在循环比对试验内进行了高温试验，如表 24 所示。分别对两种类型的试验样品进行了试验，分别是 Cr PVD 涂层的 Zr1Nb 样品和未涂层的 Zr1Nb 参考样品。所有的管状样品两侧都使用端塞进行封闭，因此只发生单侧氧化。

在本系列试验中，共检测了 8 个样品，其中 5 个带 Cr 涂层的样品在蒸汽中进行试验，2 个无涂层的样品在蒸汽中进行试验，1 个带 Cr 涂层的样品在空气中进行试验。试验列表如表 28 所示。

表 28. 样品氧化试验的试验列表

样品编号	样本	气氛	温度 (°C)	氧化时间 (秒)
IAEA-01	Cr PVD 涂层 Zr1Nb	空气	1200	3600
IAEA-02	Zr1Nb 参考样	蒸汽	1100	3600
IAEA-03	Cr PVD 涂层 Zr1Nb	蒸汽	1100	3600
IAEA-04	Cr PVD 涂层 Zr1Nb	蒸汽	1100	10 800
IAEA-05	Zr1Nb 参考样	蒸汽	1200	1800
IAEA-06	Cr PVD 涂层 Zr1Nb	蒸汽	1200	1800
IAEA-07	Cr PVD 涂层 Zr1Nb	蒸汽	1200	2700
IAEA-08	Cr PVD 涂层 Zr1Nb	蒸汽	1200	3600

样品在试验前在丙酮中进行脱脂，并测量每个样品的尺寸和重量。

锆试样的氧化试验采用 12 vol%体积分数的 Ar 混合气或纯空气气氛，试验温度条件为 1200°C 和 1100°C 的等温环境。使用带石英管的高温管式炉对样品进行氧化试验。实验装置（如图 77 所示）由一个蒸汽发生器，一个具有温度控制系统的三温区水平加热炉和一个冷凝系统组成。将装有冷水的容器（约 6 dm³）置于炉子的出口下方以淬火氧化样品。蒸汽流量约为 2 mg/cm²/s。空气流量约为 8 mg/cm²/s。在温度和蒸汽流量稳定之后，带着样品的石英舟被推进炉子的加热区。在氧化结束后，样品被淬火。在空气氧化的情况下，不使用蒸汽发生器，但气瓶中的空气用于电炉的气体供应。

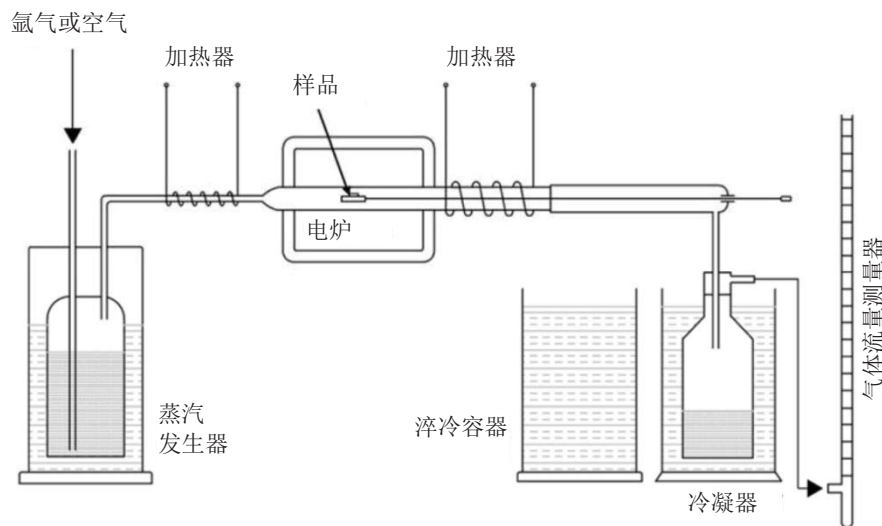


图 77. 锆样品氧化实验装置的原理示意图。

在 135°C 下用标准 INSTRON 1195 型拉伸试验机进行环向压缩试验（如图 78 所示）。为了在试验期间保持高温，拉伸试验机配备了一个专用电炉。每次开始测量先预加热一定时间（10 分钟），以建立均匀的温度分布。十字头施加载荷的速率为 2 mm/min，并在试验期间记录载荷-位移曲线。

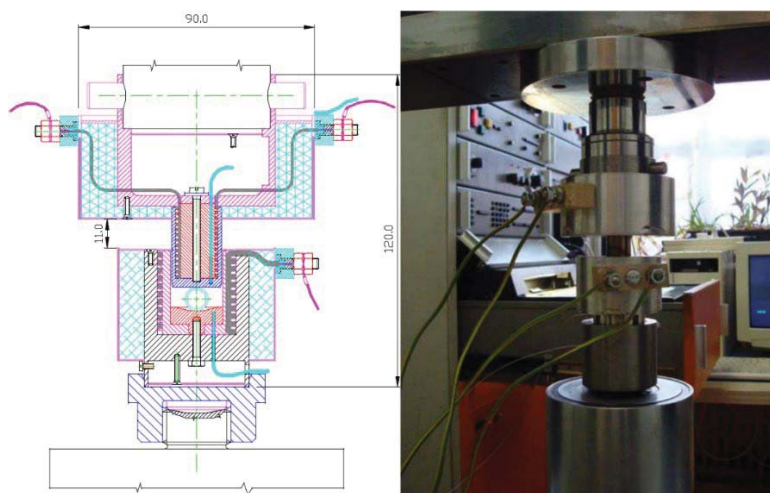


图 78. 带有加热炉的拉伸/压缩试验机的原理示意图和图像。

4.2. 结果：CTU/UJP

根据前一节所述，试验样品根据样品的几何形状和使用材料分为三组。处理后的试验样品的照片和显微结构见表 29（棒材）、表 30（管材）和表 31（Cr 涂层的 Zr1%Nb 管材样品）。

采用目检的方法对管状 Zry-2 试样淬火时脱落的暗灰色氧化层进行评价。显微结构分析显示下面具有均匀的氧化层和 α -Zr(O) 层。对于双面氧化的平板样品，样品被完全氧化：113 μm 厚的 ZrO_2 层之后是 α -Zr(O) 层。没有发现剩余的前期 β -Zr 相。对于带有端塞的单面氧化管材样品，发现了 150 μm 厚的均匀 ZrO_2 层和 162 μm 厚的 α -Zr(O) 层，并且对前期的 β -Zr 相形成了一定的侵蚀效果。

目检显示 MAX 相涂层在温度 1100 和 1200 $^{\circ}\text{C}$ 时存在局部剥落。从微观结构试验来看，如果涂层在试验后保留的话，则涂层能够保持其保护性。对于在 1300 $^{\circ}\text{C}$ 进行的高温试验，涂层被氧化并失去其保护性能。 ZrO_2 和 α -Zr(O) 层都在涂层下形成。

与未涂层的 Zr1%Nb 端塞样品上形成的黑色氧化物相比，Cr 涂层的 Zry-2 的试样表面出现了深绿色的氧化物层。在 1300 $^{\circ}\text{C}$ 下处理的 Zry-2-Cr3-51 试样表面呈波浪状，说明了 Cr-Zr 共晶的形成，断面的分析也证实了这一点。这可能是由于样品温度过高，可能在 1330 $^{\circ}\text{C}$ 以上由于未涂层的端塞氧化过程中的放热反应造成了过度加热。Zr1%Nb Cr 涂层样品（包括端塞）在表面上具有深绿色的氧化物层。Cr 涂层样品的分析显示紧凑的 Cr 层没有任何裂纹，表面上有波浪状的 Cr_2O_3 层。对于空气气氛中处理的样品 9Cr3V01，对表面进行了更详细的研究。发现表面有波浪状形成。它可以归因于当 Cr 氧化成 Cr_2O_3 时的体积膨胀。观察到 Cr_2O_3 氧化层的生长与弯曲情况。还观察到涂层与基体的相互作用。对于蒸汽环境下处理的样品，发现 Cr 涂层扩散到基体中，并吸收了溶解在 β -Zr 中的氧，没有发现明显的 α -Zr(O)。对于空气气氛中处理的样品，发现 Cr 涂层下存在厚度为 2 μm 的 ZrN 层，然后是 α -Zr(N, O) 层。

所有的 AISI 348 SS 样品都显示出大量的氧化物剥落。通过目检发现氧化后的端塞具有不同颜色和结构。端塞是使用 AISI 304L 合金制造的。横截面分析显示试样的壁厚减少。对于在 1400 $^{\circ}\text{C}$ 处理的 SS-TS-05 样品尤为明显。虽然外层氧化层 (Fe_3O_4) 没有粘附性，并出现脱层。但内层氧化层 (KIT 称为 FeCr_2O_4) 保持致密和均匀，部分保护了内层的钢层。

表 29. 高温蒸汽氧化处理后棒材试样的目检和金相试验结果列表


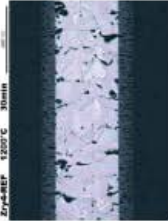

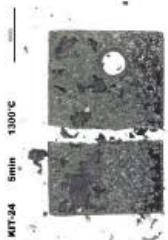
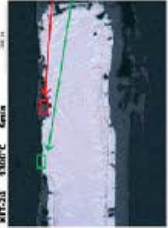
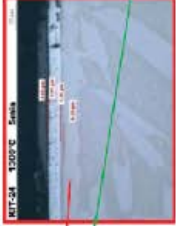









编号	温度 (°C)	时间 (分钟)	样品照片	横截面微观结构	横截面微观结构细节
无涂层 Zry-4 参考棒	1200	30			
KIT-24 MAX 相涂层 Zry-4	1300	5			
KIT-25 MAX 相涂层 Zry-4	1200	30			
KIT-26 MAX 相涂层 Zry-4	1100	60			
SI348 SS-PS-17z (未在冰水中 淬冷)	1200	30			

表 30. 高温蒸汽氧化处理后管材样品（无涂层、Cr-涂层、AISI 348）列表





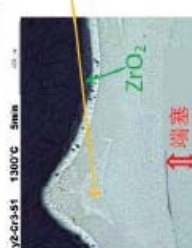



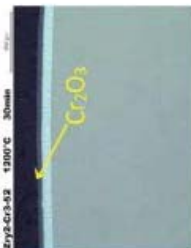


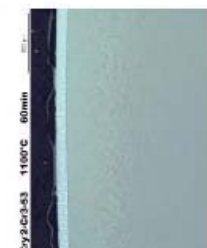
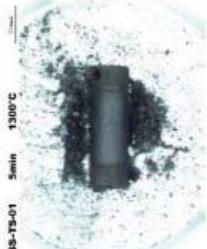

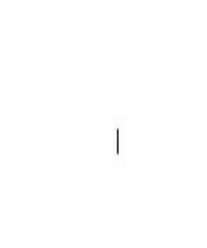
编号	温度 (°C)	时间 (分钟)	样品照片	横截面微观结构	横截面微观结构细节
无涂层 Zr2- 参试样-51	1200	30			
Cr PVD 涂层 Zr2- Cr3-51	1300* T-higher (无涂层端塞氧化造成的过热)	5			
Cr PVD 涂层 Zr2-Cr3-52 (未在水中淬冷)	1200	30			
Cr PVD 涂层 Zr2-Cr3-53	1100	60			
AISI 348 SS-TS-01	1300	5			

表 30. 高温蒸汽氧化处理后管材样品（无涂层、Cr-涂层、AISI 348）列表（续）


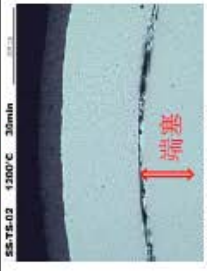


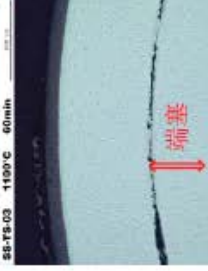


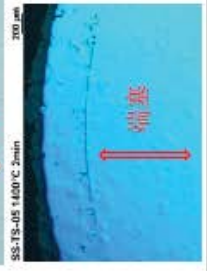
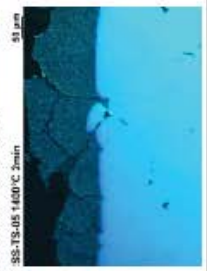
编号	温度 (°C)	时间 (分钟)	样品照片	横截面微观结构	横截面微观结构细节
AISI 348 SS-TS-02	1200	30			
					
					

表 31. 高温蒸汽氧化处理后的 Zr1%Nb 管材 Cr PVD 样品列表

编号	温度 (°C)	时间 (分钟)	10 倍	20 倍	50 倍
9Cr3102Z (未在水中淬冷)	1200	30			
			45		

表 31. 高温蒸汽氧化处理后的 Zr1%Nb 管材 Cr PVD 样品列表 (续)



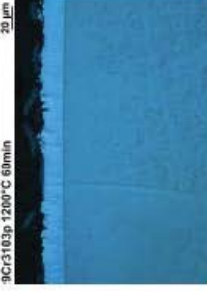
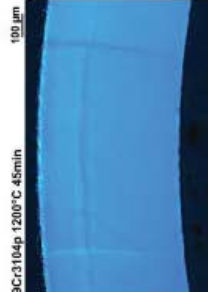

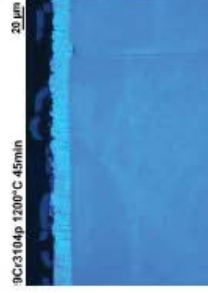


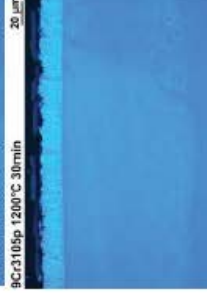






编号	温度 (°C)	时间 (分钟)	10 倍	20 倍	50 倍
9Cr3103	1200	60			
					
9Cr3105	1200	30			
					
9Cr3106	1300	5			

表 31. 高温蒸汽氧化处理后的 Zr1%Nb 管材 Cr PVD 样品列表 (续)
















编号	温度 (°C)	时间 (分钟)	10 倍	20 倍	50 倍
9Cr3108	1100	180			
					
					
AIR-9Cr3V01 (未在冰水中淬冷)	1200	60			
					

表 32. 板材样品高温试验结果汇总表

编号	温度 (°C)	时间 (min)	ECR-CP (%)	WG-CP (mg/dm ²)	WG-exp (mg/dm ²)	dL (%)	Ox (mic)	α-Zr(O) [mic]	HVM 0.1	H (ppm)
无涂层Zry2参考样	1200	30	43.4	2820	2281	2.33	113.6	balance	545	29
AISI 348 SS-PS-17z	1200	30	43.0	2791	214	-0.50	—	—	153	—
MAX相涂层Zry-4 KIT-24	1300	5	30.6	1984	2041	Q-fail	3.9	4.8	583	685
MAX相涂层Zry-4 KIT-25	1200	30	44.3	2874	2509	2.36	4.4	4.3	281	120
MAX相涂层Zry-4 KIT-26	1100	60	37.1	2411	464	-0.34	3.4	5.8	265	52

备注: z — 未在冰水中淬冷

表 33. 管材样品高温试验结果汇总表

编号	温度 (°C)	时间 (min)	ECR-CP (%)	WG-CP (mg/dm ²)	WG-exp (mg/dm ²)	dL (%)	Ox (mic)	Cr-coat (mic)	HVM 0.1	H (ppm)	O (%)	RCT1 (%)	RCT2 (%)	Load 1 (%)	Load 2 (%)
无涂层Zry2-参考样-51	1200	30	21.7	2805	2491	1.10	—	—	500	—	—	0.05	0.1	125	132
Cr PVD涂层 Zry2-Cr3-51	1300	5	16.2	2088	1260	0.69	46.1	59.4	340	87	—	0.44	5.95	196	336
Cr PVD涂层 Zry2-Cr3-52z	1200	30	21.7	2801	1336	0.60	8.4	17.5	197	38	0.1273	16.68	16.19	312	307
Cr PVD涂层 Zry2-Cr3-53	1100	60	18.6	2394	1056	0.46	4.1	18.3	256	356	0.1113	7.16	7.96	452	411
AISI 348 SS-TS-01	1300	5	15.7	2026	1687	0.71	168	485*	150	5.9	—	17.04	18.12	183	174
AISI 348 SS-TS-02	1200	30	21.9	2823	938	0.47	133	516*	145	8.3	—	17.06	18.24	166	190
AISI 348 SS-TS-03	1100	60	18.7	2419	1114	0.42	96	538*	162	9.2	—	11.49	10.6	213	183
AISI 348 SS-TS-05	1400	2	12.7	1644	3278	0.46	—	—	160	12.1	—	18.55	19.59	112	134

备注: * — 保持壁厚

Z — 未在冰水中淬冷

表 34. 高温试验后 Zr1%Nb Cr 涂层管材样品的试验参数

ID	温度 (°C)	时间 (min)	ECR-CP (%)	WG-CP (mg/dm ²)	WG-exp (mg/dm ²)	dL (%)	Ox (mic)	Cr-coat (mic)	HVM 0.1	H (ppm)	O (%)	RCT1 (%)	RCT2 (%)	Load 1 (N)	Load 2 (N)
9Cr3101	1200	30	21.9	2831	183	0.02	—	—	—	—	0.12	—	—	—	—
9Cr3102z	1200	45	26.7	3451	160	0.28	5.4	19.2	—	29	0.10	18.45	18.28	328	308
9Cr3103	1200	60	30.8	3974	231	0.32	8.4	14.1	203	40	0.15	8.91	10.58	414	406
9Cr3104	1200	45	27.0	3486	220	0.27	7.0	14.3	205	32	0.15	8.20	7.17	364	372
9Cr3105	1200	30	22.1	2857	125	0.12	5.4	20.0	196	18	0.095	15.40	12.70	373	377
9Cr3106	1300	5	15.0	1934	115	0.11	5.6	20.9	184	12	0.096	4.92	4.53	348	350
9Cr3107	1100	60	18.7	2407	70	0.07	4.3	22.2	191	19	0.085	17.08	16.65	428	426
9Cr3108	1100	180	32.2	4157	144	0.18	5.3	20.4	208	25	0.095	16.86	17.08	461	466
9Cr3109	1200	75	34.2	4417	419	0.70	—	—	395	66	0.49	7.21	1.41	584	466
9Cr3110	1200	90	37.2	4804	434	0.82	—	—	478	55	0.86	0.20	0.17	373	380
9Cr3111	1300	9	19.2	2478	412	0.46	—	—	—	47	0.097	7.48	5.28	371	369
9Cr3112	1300	9	18.6	2396	155	0.30	—	—	204	12	0.10	7.66	7.77	378	373
9Cr3113	1100	480	52.0	6710	375	1.00	—	—	391	57	0.54	0.58	1.07	478	461
9Cr3V01	1200	60	air	air	330	0.40	—	—	—	6.4	—	16.87	18.1	355	311

在高温试验之后，样本在 90°C 干燥，然后称重。通过温度测量，计算 WG-CP 和 ECR-CP。然后进行破坏性分析。进行横截面分析，测量氧化层、 α -Zr (O) 层、涂层和剩余壁厚。在样品壁中间位置 (2×10 点) 测量维氏显微硬度 20 次。分析一或两个 0.5 mm 长环状样品的氢含量。为测量前期 β -Zr 中的氧含量，制备没有氧化物或涂层的环状样品 (使用机加工方法去除试样表面)。在 135°C 下对两个 7 mm 环状样品进行环向压缩试验。表 29 (板材)、表 30 (管材) 和表 31 (Zr1% Nb 管材) 显示了所有的试验结果。

下图展示了表格中列出的相关结果，包括实验重量增加、氢含量、维氏硬度和氧含量与温度或 ECR 的函数变化关系。为了评估结果，还根据温度测量和 Cathcart-Pawel 关系式 (最初为 Zry-4 合金开发) 来计算增重值。

对于未涂层的管材参考样品，试验中重量增加比预测的低约 12%。属于可接受的偏差。对于板材样品，由于整个样品壁发生氧化，所以结果差异较大 (19%)。吸氢非常低，达到 30 ppm。此外，维氏硬度 (HV0.1 = 500—550) 试验结果很好的证明，在样品壁的中间部位存在 α -Zr (O) 相。

MAX 相涂层仅在 1100°C 时具有保护作用，而对于在 1200 和 1300°C 温度处理的样品，其结果与未涂层的参考样品非常相似。对于平板样品，涂层的失效会造成基体对氢的吸收，所以试验结果也会偏高：120 ppm (1200°C) 和 685 ppm (1300°C)。1100 和 1200°C 的维氏硬度结果显示 HV0.1 的值从 260 到 280，是确认存在延展性 β -Zr 的典型值。另一方面，在 1300°C 的温度下试验，HV0.1 值为 583。这个非常高的维氏硬度值和高的氢含量表明氢化物的形成和样品的严重脆性。

Cr 涂层 Zr1% Nb 试样的增重最小，氢含量很低 (达到 100%)。维氏硬度非常低，HV0.1 值大约为 200。对于明显超出计划时间的特殊情况：1100°C/480 min、1200°C/75 min、1200°C/90 min，维氏硬度较高。重量增加值并不能完全代表 Cr 涂层 Zry-2 样品的性能参数，因为使用了未涂层的端塞。无涂层端塞的 Cr 涂层 Zry-2 样品的氢含量试验值增加。与样品具有涂层的区域相比，未涂层的端塞在瞬态过程中产生更多的游离氢。结果表明，这些游离氢原子更容易被涂层吸收，这表明一个潜在的问题是在游离氢含量较高的区域 (例如核心的上部区域或靠近定位格架区域)，涂层铬的样品在蒸汽或氢气气氛中会增加对氢的吸收。这一现象还需要进一步研究，并用于解释涂层材料吸氢的机理。

AISI 348 合金的增重低于参考样品，这部分是因为氧化物的开裂所致。样品中的氢含量和维氏硬度最低。

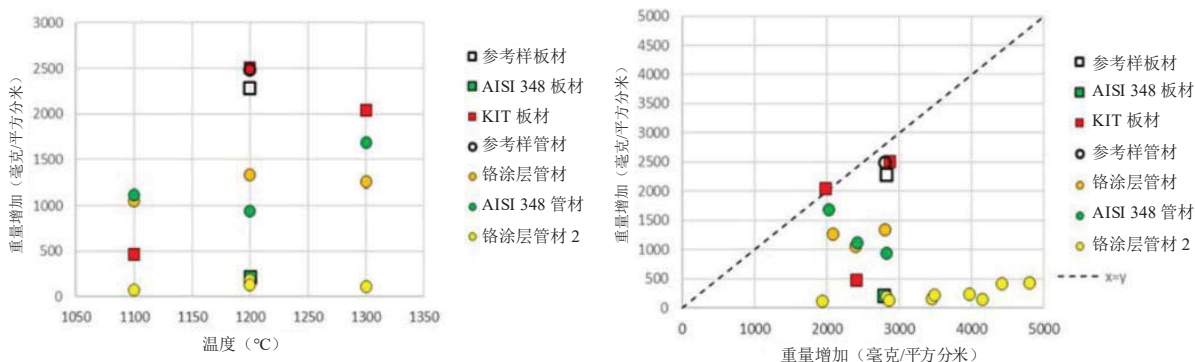


图 79. 试验测量的重量增加与温度的变化关系 (左) 和使用 Cathart-Pawel 关系式计算的重量增加 (右)。

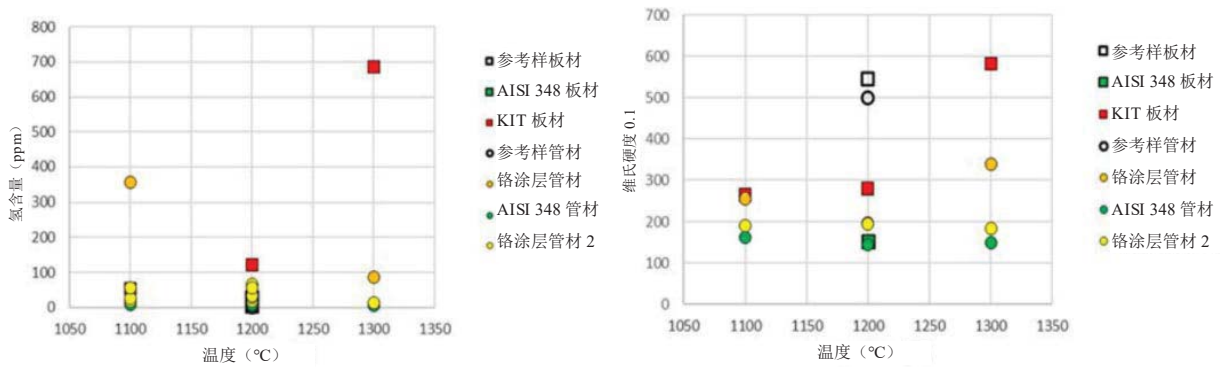


图 80. 不同处理时间试样的氢含量（左）和试样壁中间部位维氏硬度（右）与温度的关系。

从管材试样（无涂层、Cr 涂层和 AISI 348）上切下两段 7 mm 长的管段，并在 135°C 温度下进行环向压力试验。

Cr 涂层的 Zr1% Nb 样品具有延展性，对于在 1300°C 处理 5 分钟的样品，最低的剩余延展性约为 4%。当与 Cr 涂层 Zry-2 和 Cr 涂层 Zr1Nb 样品进行对比时，当使用 Zry-2 材料作为基体，经过 1100°C/60 分钟和 1300°C/5 分钟（高于 Cr-Zr 的熔点）处理后，样品的氢含量较高（356 ppm）。这也导致了延展性的降低。经过 1300°C 处理的试样是脆性的。所有的 AISI348 样品均显示出较低的重量增加（分别保留样品壁厚），相应延展性的残余也非常高。另一方面，所有样品的最大负荷相似且非常低：150—200N。

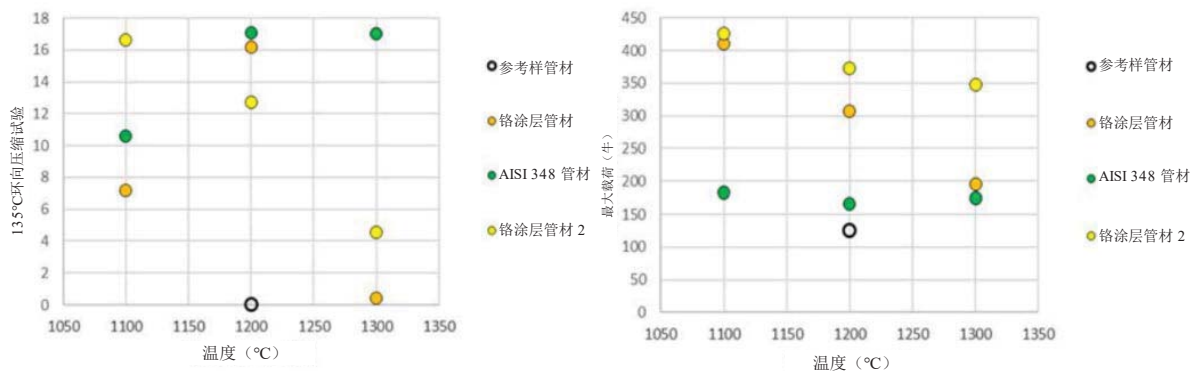


图 81. 管材样品淬火后在 135°C 的环向压缩试验结果，包括剩余延展性（左）和最大载荷（右）。

对 Cr 涂层的 Zr1% Nb 样品进行了更详细的研究，并确定了处理时间与残余延展性的关系。此外，还测量了实验等效包壳反应（Zr 合金的理论值）和计算值（利用 Cathcart-Pawel 关系式）、维氏硬度和氧含量。结果总结如下图所示。

图 82 显示了与处理时间相关的残余延展性的结果。当温度为 1100°C 时，“延展性-脆性-转变”（DBT）处于 180—480 分钟的处理范围内（未涂层样品的 ECR-CP17% 约为 50 分钟）。对于温度 1200°C，脆性样品的处理时间在 60 至 75 分钟之间（未涂层样品的 ECR-CP17% 约为 18 分钟）。从图 82（右）可以看出，用于基于 Zr 合金的标准方法不能用于涂层材料。这表明测量的重量增加不能直接与未涂层样品的重量增加进行比较。涂层式样的 DBT 存在比 ECR 17% 更低的 ECR 值，ECR 17% 被认为是无涂层试样的极限值，没有发生氢气的吸收。另一方面，从图 83 可以看出，DBT 与未涂层的 Zr1% Nb 合金的维氏硬度极限值（左）和氧含量（右）非常一致。图 84（左）显示了重量增加和氧含量的直接联系（除了 Cr-Zr 共晶形成的点）。因此，可以得出结论，重量增加的极限值与前期 β-Zr 中达到的氧浓度极限值相对应。

如果对氧化动力学有很好的理解，就可以预测涂层样品的重量增加，如图 84（右）所示。由于循环试验中进行的试验有限，尚无法建立可靠的模型来描述 1000 到 1300°C范围内的氧化动力学，这也是后续需要进行的工作。

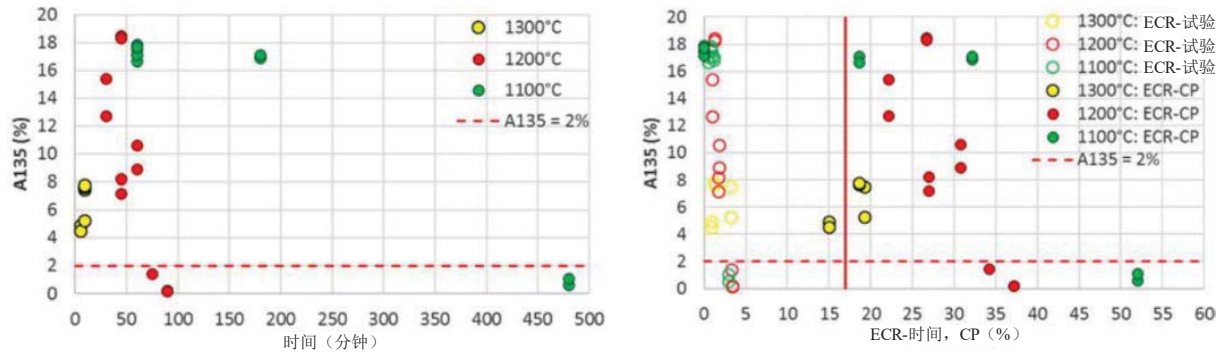


图 82. Cr 涂层 Zr1%Nb 样品的剩余延展性与时间（左）和 ECR（右）的关系。

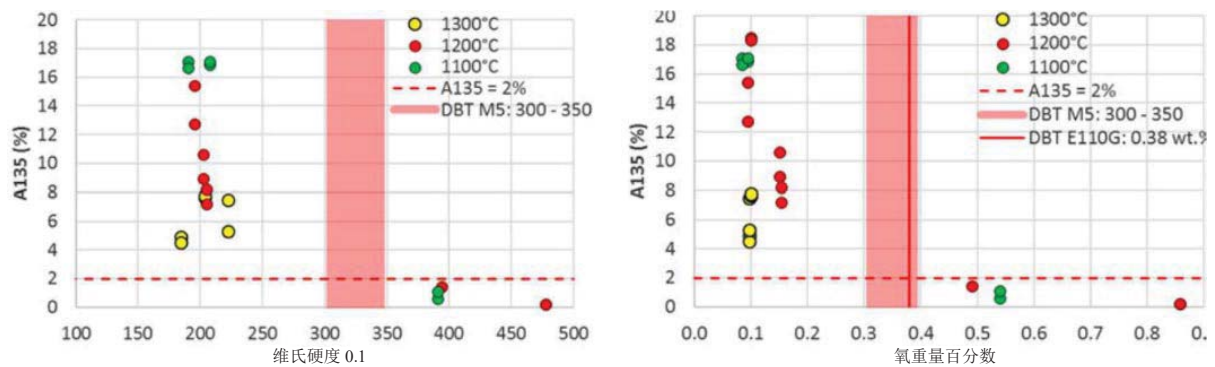


图 83. Cr 涂层 Zr1%Nb 样品的剩余延展性与前期 β -Zr 中的维氏硬度（左）和氧含量（右）的关系。

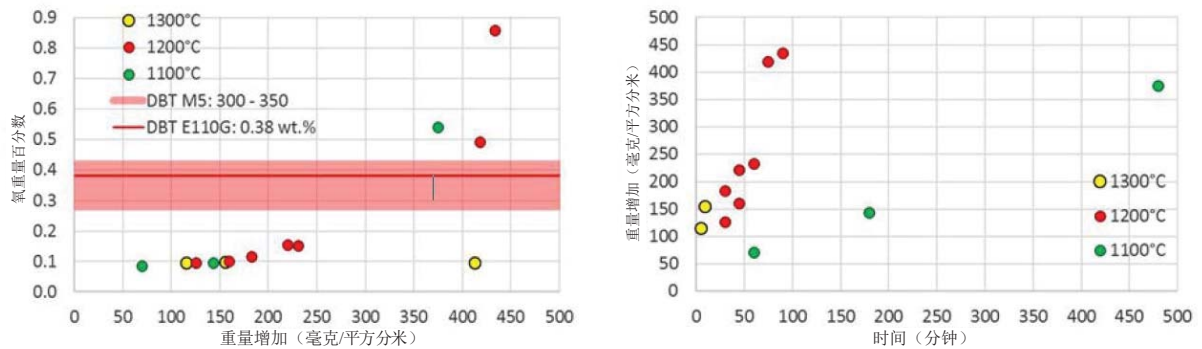


图 84. Cr 涂层 Zr1%Nb 样品的氧含量与重量增加（左）和重量增加与时间（右）的关系。

上述结果表明，基于实验 ECR 评价 Zr 包壳材料的标准方法不适用于涂层试样。另一方面，试验显示 DBT 发生的维氏硬度和氧含量的极限值与未涂层合金相同。可以为涂层包壳材料建立新的安全标准。

4.3. 结果：VTT

4.3.1. Cr 涂层 Zry-2

三个由 CTU 提供的 Cr 涂层 Zry-4 样品流动蒸汽接触环境下进行试验：样品 1 在 1100°C 下接触 60 分钟，样品 2 在 1200°C 下接触 30 分钟，样品 3 在 1300°C 下接触 5 分钟。重量变化如表 35 所示。尽管接触时间下降到 30 分钟，但在 1100 至 1200°C 之间仍然观察到重量的一定增加。在 1300°C 处理后观察到的重量增加与较低温度相比约高 6—20 倍。

表 35. 蒸汽环境接触后 Cr 涂层 Zry-2 CTU 样品的重量变化计算结果 (ΔW)

样品 1 Zry-2 1100°C/60 min	样品 2 Zry-2 1200°C/30 min	样品 3 Zry-2 1300°C/5 min
$\Delta w = 0.46\%$	$\Delta w = 1.37\%$	$\Delta w = 8.59\%$

图 85 显示了在 1100°C 蒸汽中接触 60 分钟的 Cr 涂层 Zry-4 试样的形态。涂层和氧化层的厚度总和约为 10 μm 。观察到的涂层是连续的，但是在涂层和氧化层之间发现了裂纹。

图 86 显示了 O、Zr、Sn、Cr 和 Fe 元素的 SEM-EDS 面扫描。SEM-EDS 试验的分析面积如图 87 所示。图 86 的 SEM-EDS 面扫描和图 87 的选定区域 2 (SA2) 显示在涂层和基体之间存在 Cr 和 Zr 的薄层，说明存在 Cr 元素相锆基体扩散的情况

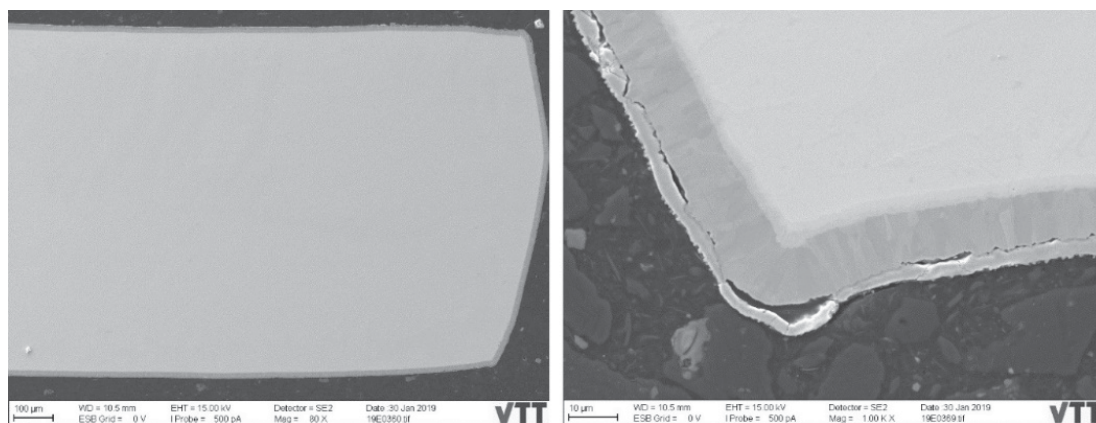


图 85. Cr 涂层 Zry-2 CTU 样品 (1100°C, 60 分钟) 的 SEM 图像。

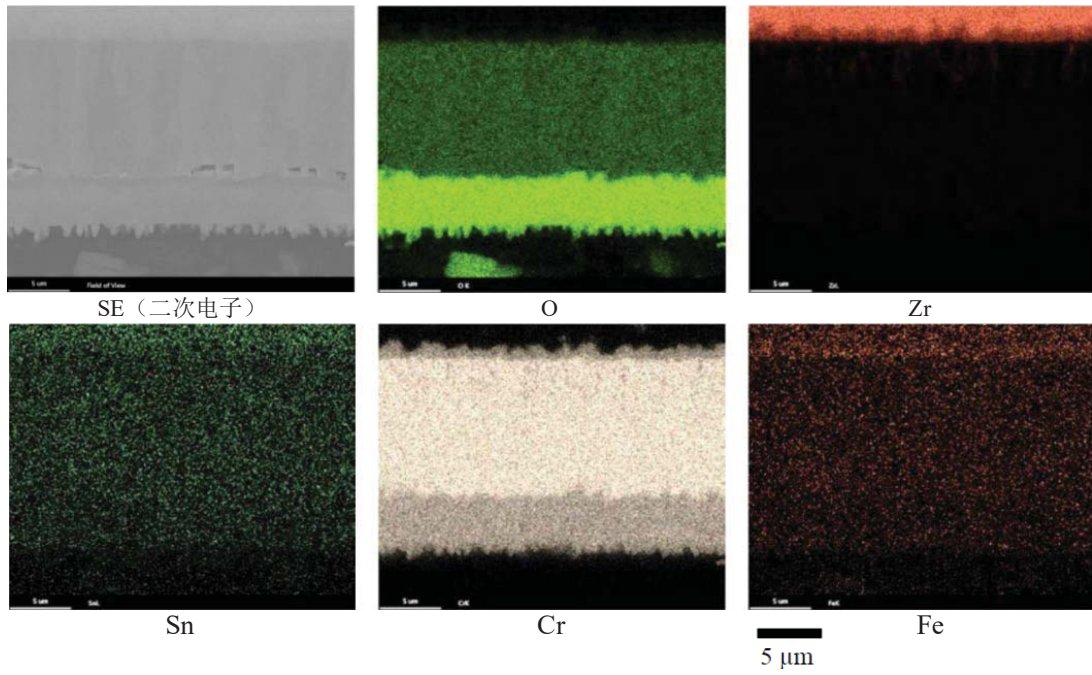
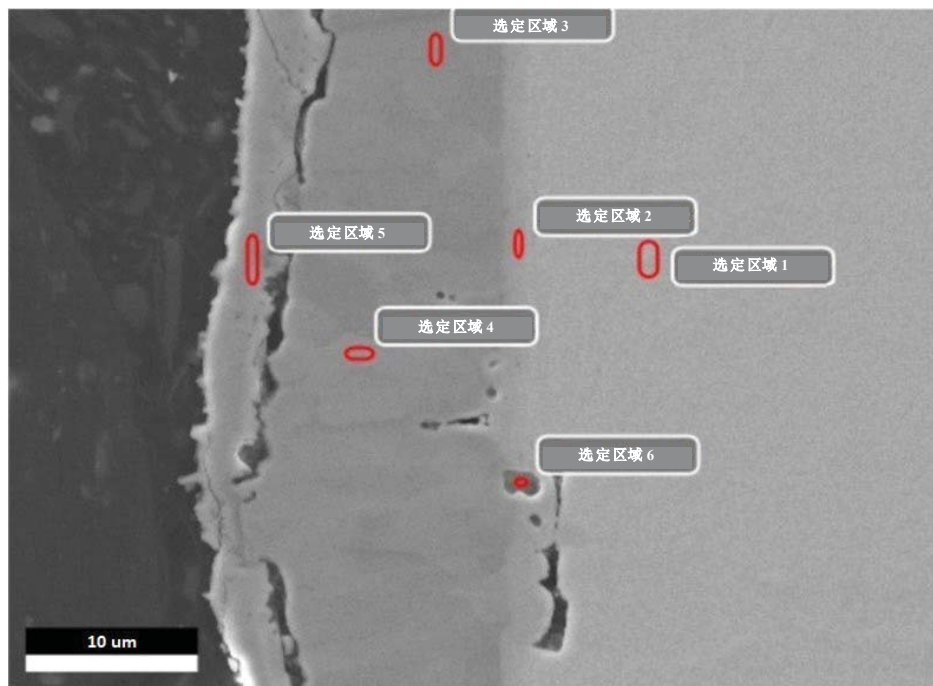


图 86. 经过 1100°C, 60min 处理条件下 Cr 涂层 Zry-2CTU 样品 O、Zr、Sn、Cr 和 Fe 元素的 SEM-EDS 面扫描成像。



	C K	O K	Si K	Zr L	Sn L	Cr K	Fe K	Ni K
选定区域 1	—	1.7	—	94.1	1.3	2.0	0.3	0.5
选定区域 2	—	2.3	—	38.6	0.3	56.7	1.8	0.4
选定区域 3	—	3.0	0.2	—	0.2	96.2	0.5	—
选定区域 4	—	3.1	0.1	—	0.1	96.2	0.4	—
选定区域 5	—	27.3	0.2	—	0.1	72.2	0.2	—
选定区域 6	26.0	3.5	1.0	15.8	0.2	52.8	0.8	—

图 87. Cr 涂层 Zry-2 CTU 样品 (1100°C, 60min) 的 SEM-EDS 化学成份 (wt%) 选区分析。K 和 L 特征 X 射线信号用于定量分析。

图 88 显示了在 1200°C 处理 30 分钟的 Cr 涂层 Zry-2 CTU 样品的整体和细节二次电子 (SE) 成像。涂层和氧化层的厚度总和约为 15 μm。观察得到的涂层是连续的。在 1100°C 接触条件下的试样中, 发现了贯穿氧化层以及涂层和氧化层之间的裂纹。

图 89 显示了 O、Zr、Sn、Cr 和 Fe 元素的 SEM-EDS 面扫描结果。SEM-EDS 选区分析如图 90 所示。图 89 的 SEM-EDS 面扫描显示涂层和基底之间存在一层由 Cr 和 Zr 组成的薄层。图 89 显示了选定区域 2 (SA2) 的化学元素组成, 显示了在较低的 1100°C 温度条件下也存在 Cr 元素向锆基底的元素扩散。

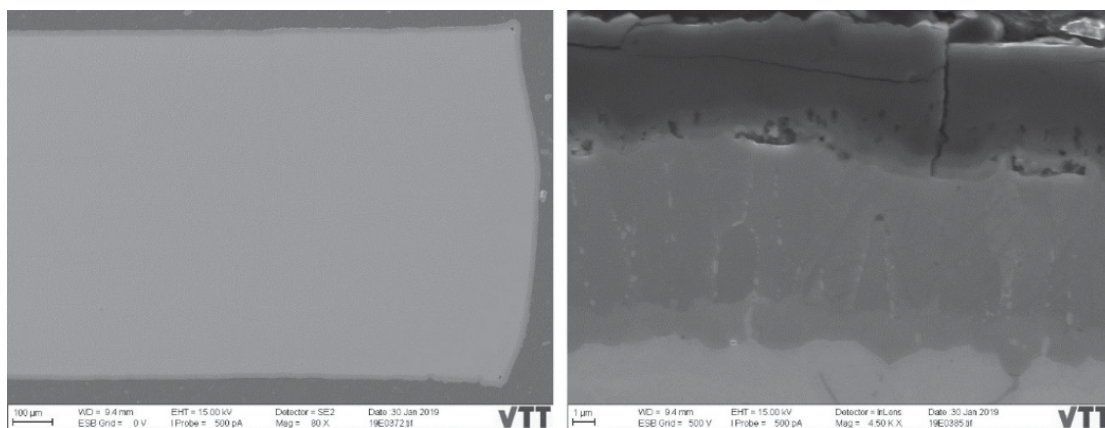


图 88. Cr 涂层 Zry-2 CTU 样品 (1200°C, 30 分钟) 的二次电子 (SE) 成像。

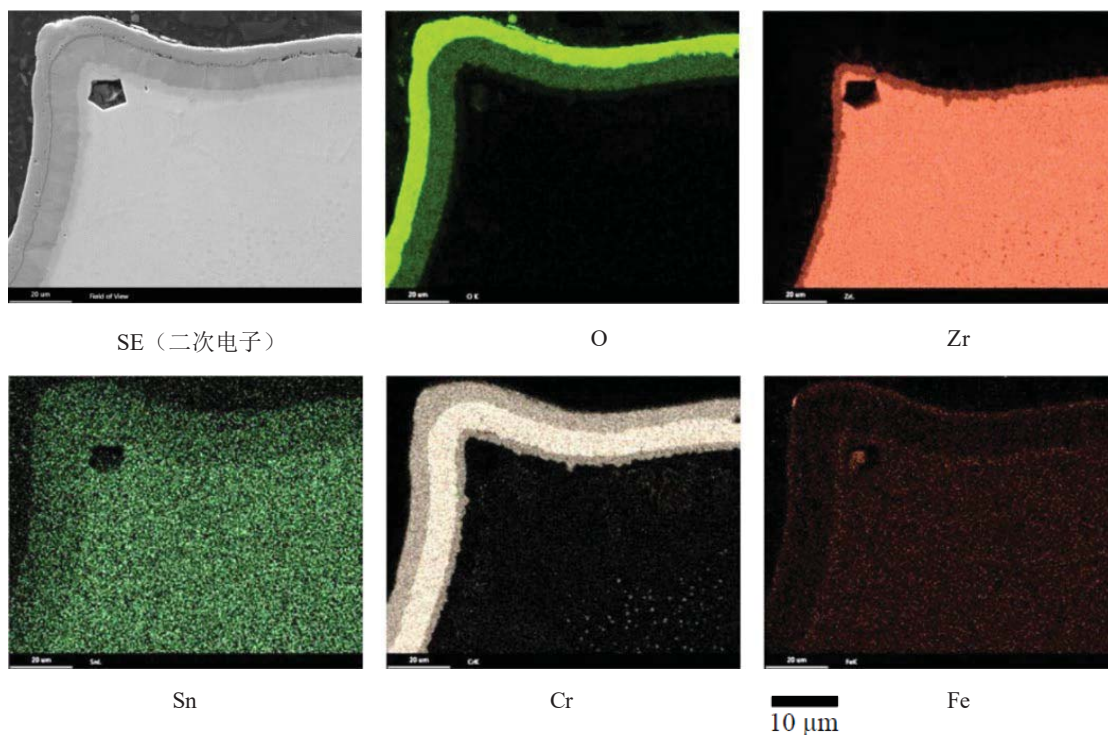
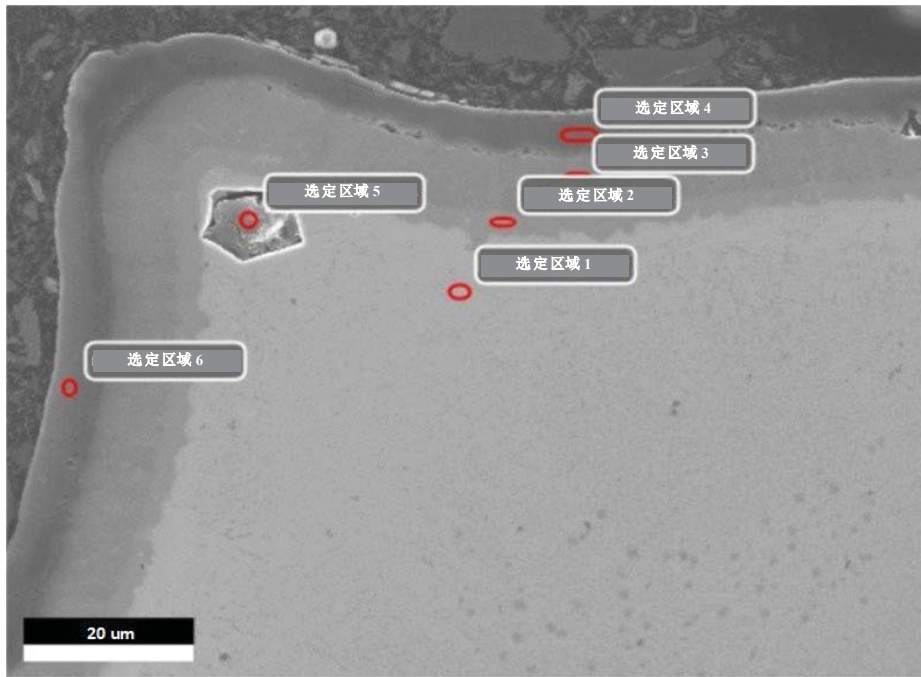


图 89. 经过 1200°C, 30 min 接触条件下 Cr 涂层 Zry-2 CTU 样品中 O、Zr、Sn、Cr 和 Fe 元素的 SEM-EDS 面扫描成像。



	C K	O K	Al K	Si K	Zr L	Sn L	Ca K	Cr K	Fe K
选定区域 1	—	2.1	—	—	93.7	1.4	—	2.1	0.8
选定区域 2	—	2.2	—	—	38.3	0.4	—	58.6	0.5
选定区域 3	—	3.3	—	—	0.3	0.2	—	96.2	—
选定区域 4	—	28.2	0.2	0.1	—	0.2	—	70.8	0.5
选定区域 5	60.7	16.3	0.5	1.6	2.2	—	2.9	2.4	13.4
选定区域 6	—	26.7	0.5	0.2	—	—	0.2	71.3	1.1

图 90. Cr 涂层 Zry-2 CTU 样品 (1200°C, 30min) 的 SEM-EDS 化学成份 (wt%) 选区分析。K 和 L 特征 X 射线信号用于定量分析。

图 91 显示了在 1300°C 接触 5 分钟的 Cr 涂层 Zry-2 CTU 样品的整体和细节的二次电子 (SE) 成像。涂层和氧化层的厚度在 40 至 400 μm 之间。涂层是连续的，但是根据在基体上观察到的若干裂纹推断，涂层和基体可能在样品制备的过程中发生部分松动。

图 92 显示了顶部氧化层的 O、Zr、Sn、Cr 和 Fe 元素的 SEM-EDS 面扫描图像，其中氧化层在顶部，如图 92 所示。在 Cr 元素的面扫描图中，基体中富 Cr 的线形区域是在样品制备过程中研磨和抛光产生的。SEM-EDS 的选区分析区域如图 93 所示。

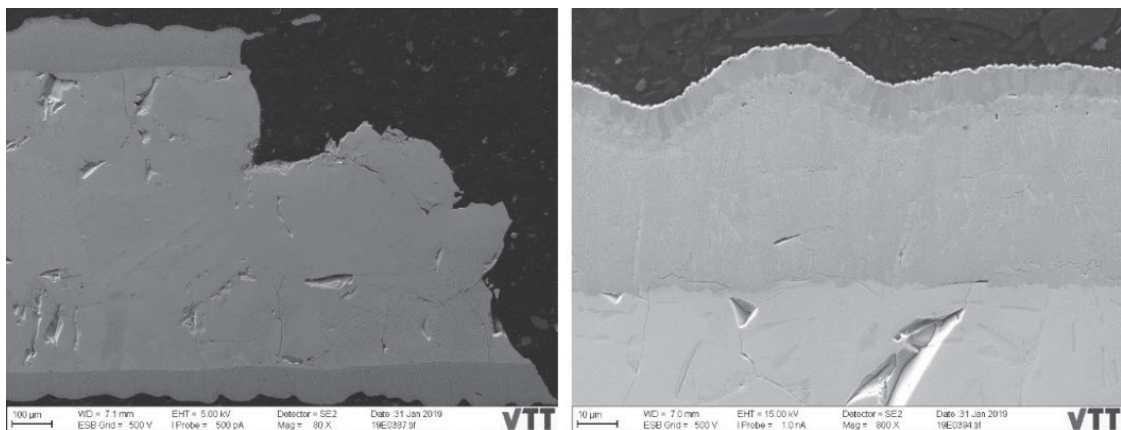


图 91. Cr 涂层 Zry-2 CTU 样品 (1300°C, 5 分钟) 的二次电子 (SE) 成像照片。

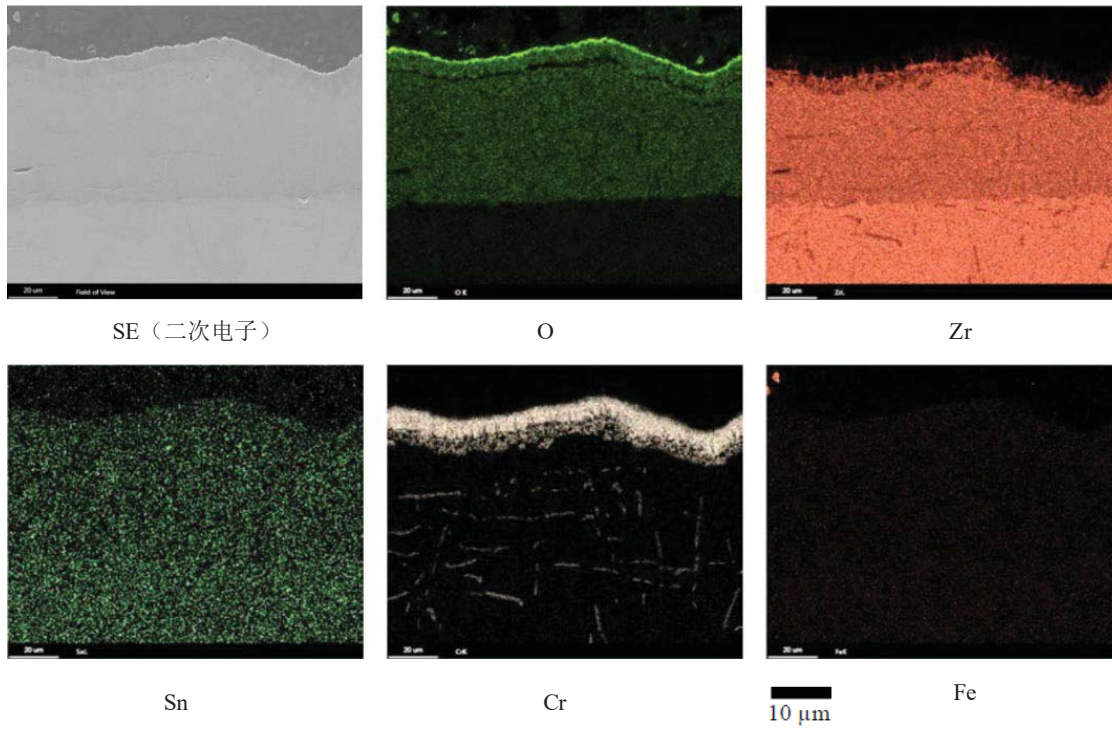
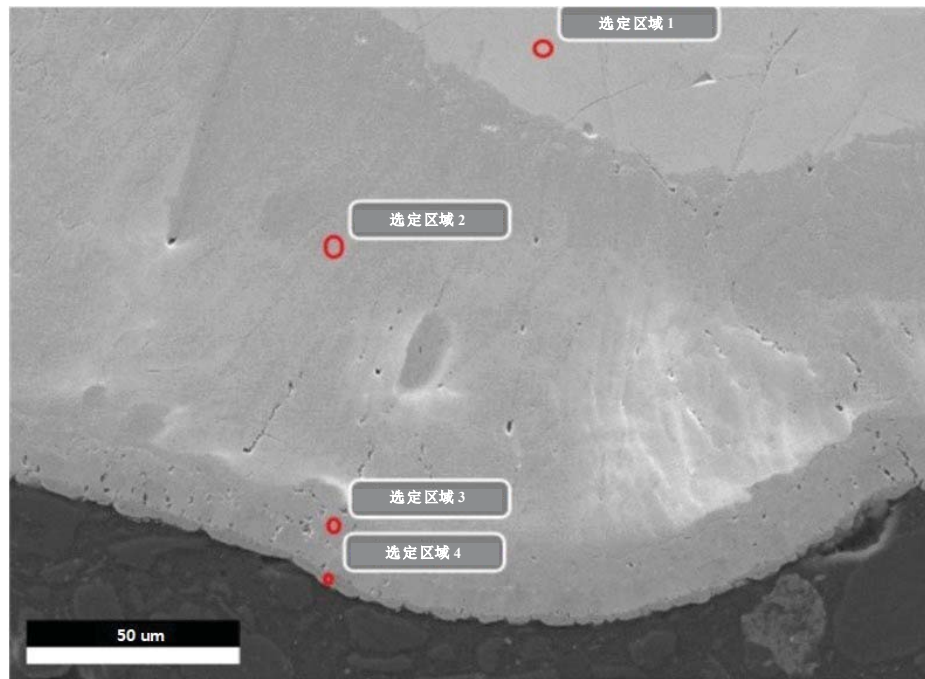


图 92. 经过 1300°C, 5 min 接触条件下 Cr 涂层 Zry-2CTU 样品中 O、Zr、Sn、Cr 和 Fe 元素的 SEM-EDS 面扫描成像。



	O K	Zr L	Sn L	Cr K	Fe K
选定区域 1	7.2	91.3	1.5	—	—
选定区域 2	24.5	72.7	1.2	0.8	0.8
选定区域 3	11.0	35.9	0.4	51.2	1.5
选定区域 4	25.9	—	0.1	73.5	0.5

图 93. Cr 涂层 Zry-2CTU 样品 (1300°C, 5 min) 的 SEM-EDS 化学成份 (wt%) 选区分析。K 和 L 特征 X 射线信号用于定量分析。

4.3.2. Cr/Cr₂AlC/Cr (MAX 相) PVD 涂层 Zry-4

MAX 相 (Cr₂AlC) 涂层 Zry-4/KIT 样品在不同温度蒸汽环境接触后的重量变化计算结果如表 36 所示。尽管处理时间分别从 60 分钟降低到 5 分钟, 但样品的重量增加依然随着试验温度的增加而增加。在 1300°C 处理条件下, 如果包括所有剥落的氧化物时, 样品重量增加高达 30%。

表 36. 蒸汽环境接触后 MAX 相涂层 Zry-4 样品的重量变化试验结果 (ΔW)

SPP4 1100°C/60 min	SPP5 1200°C/30 min	SPP6 1300°C/5 min
Δw 6.57%	Δw 15.19%	Δw 30.36%

如图 94 所示, 在处理后, SPP4 样品的两侧依然可以看到 MAX 相的涂层 (如图 94(a)红色箭头)。通过观察, 可以看到氧化物从样品边缘区域向中心的生长速度较快。然而, 在图 94(b)中几乎没有观察到完整涂层下方有氧化物形成。在图中的红色椭圆区域中观察到多处涂层裂纹并形成氧化物。在箭头指向的区域, 只有涂层的顶层被破坏, 没有发现氧化物形成 (图 94(b))。另外, 没有发现脆性的 α-Zr, 很可能是由于没有氧气渗透的原因。

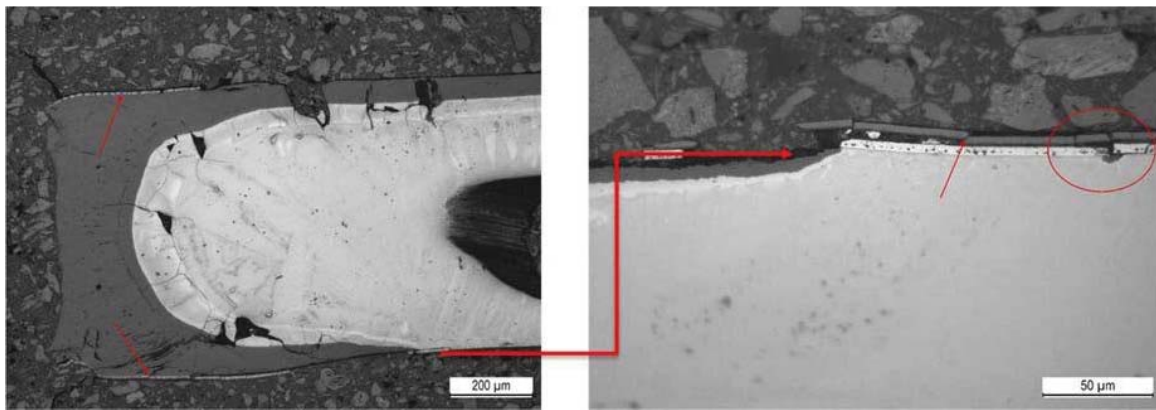


图 94. 在 1100°C 下蒸汽环境接触 60 分钟后的 SPP4 样品。

观察到 SPP4 样品下面的涂层状况是完整的。没有脆性 α-Zr 的存在, 即没有发生氧化。然而, 观察发现涂层已经从原来的涂层中很明显地分散出来。这很可能是由于 Al 已经从涂层中扩散出来的原因, 如图 95 中 SEM-EDS 分析所示。很显然, 样品处理期间样品的排列方式不是最佳的, 这也导致了不均匀的现象。目前正在考虑这个问题, 以便在样品两侧实现相同的试验环境。

图 95 显示了 SPP4 样品的 SEM-EDS 面扫描成像, 显示了感兴趣元素, 并显示了完整 MAX 相和尚未形成 ZrO₂ 的区域的灰度图像。如上所述, 值得注意的是, Al 元素已经从假设的均匀初始中间层 (即从 Cr₂AlC 的原始层) 严重扩散出来。由于这个原因, 为了理解 Al 元素在这个温度下的行为特点, 显然需要表征未处理的样品。

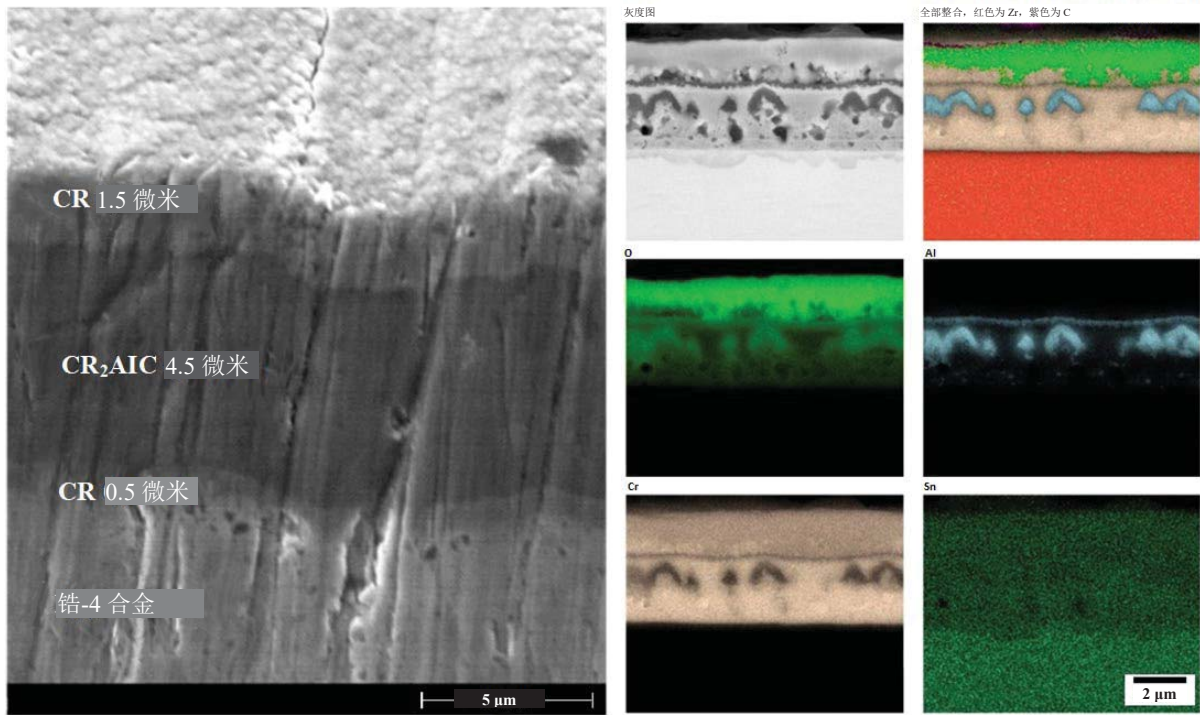


图 95. MAX 相涂层 Zry-4 的原始（未处理）涂层结构（左）和 1100°C 处理后（右）不同元素的 SEM-EDS 面扫描成像。

SPP 4 样品的表面形态如图 96 所示。在 1100°C 处理 60 分钟后，在样品表面发现一些沉淀物。使用 SEM-WDS 对图 96 中红色区域内的沉淀进行分析。SEM-WDS 分析表明样品表面的沉淀物可能是 Zr_5Sn_4 （55.5 at% Sn），公开文献已经证实这种相存在于模型材料中[83]。

对同一沉淀物进行 SEM-EDS 分析，结果表明只有 Sn、Zr 和少量 O 存在。如果假设沉淀物属于金属间化合物，那么相对可能的假设是金属间化合物是 Zr_5Sn_4 。

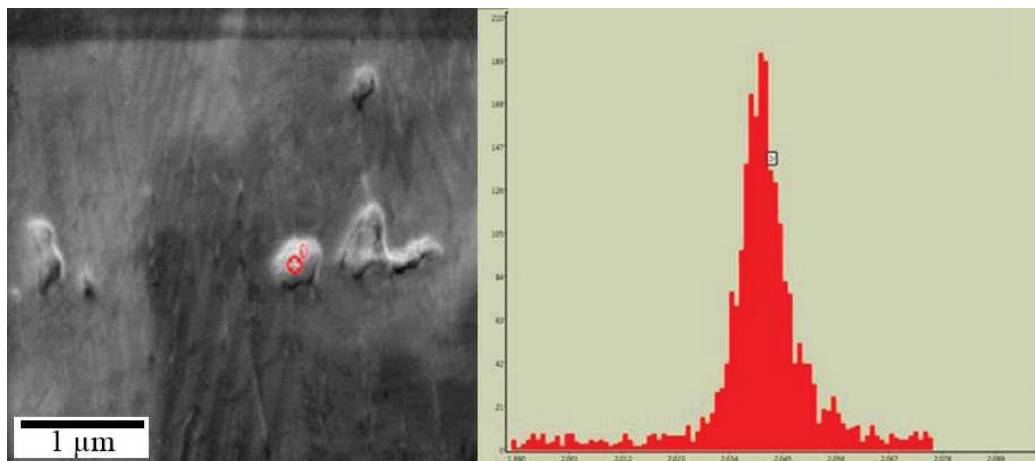


图 96. 在 SPP 4 样品表面上观察到的沉淀物位置（左）和沉淀物的 SEM-WDS 分析（右）。

样品 SPP 5 在 1200°C 处理 30 分钟后，外层形成的氧化层是 ZrO_2 ，并表现出明显的裂纹，这很可能是由于不同相热膨胀系数的差异造成的。对于氧化膜的均匀部分，厚度估计在 150 μm 左右。样品的横截面成像如图 97 所示。其中红色矩形指定的区域可能是 α -Zr，该区域下层是 β -Zr，位于 α -Zr 上层的是 ZrO_2 。图 98 显示了在氧化层和 SPP 5 样品中假定的 α -Zr 的 SEM-EDS

线扫描结果。此外，假定的 α -Zr 含有比初始 β -Zr 更多的氧（在绿色曲线中观察到曲线斜率变化）。 α/β -Zr 的确定基于参考文献[83、84]。

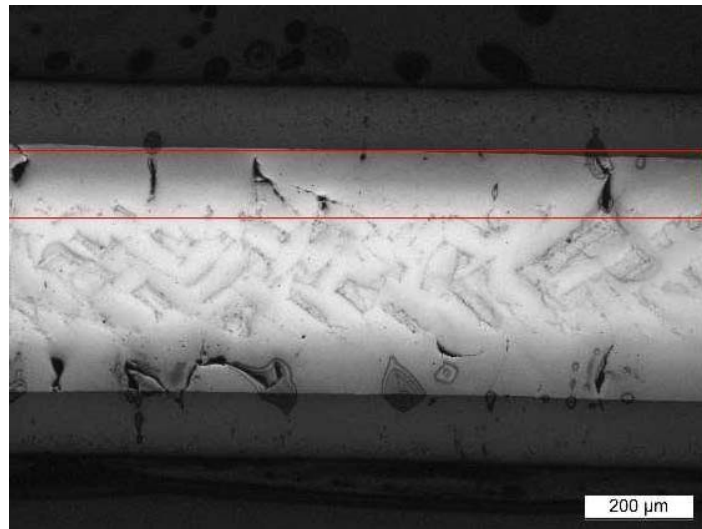


图 97. SPP5 样品在 1200°C 处理 30 min 后的外观试验结果，包括 ZrO_2 层（上层区域）、 α -Zr 层（红线矩形区域）和前期的 β -Zr 层（下层区域）。



图 98. SPP5 样品经过 1200°C 处理 30 分钟后其中的氧化物层和 α -Zr 层的 SEM-EDS 线扫描谱图。

SPP 6 样品 1300°C 处理的时间为 5 分钟。图 99 显示了 MAX 相涂层的 Zry-4 样品（棒材）经处理后的残留物。在图 99 所示的红色矩形区域内可以看到不同的层。由于样品非常的脆弱，所以无法使用 SEM 对样品的这个区域进行分析。图 99(a) 和图 99(b) 分别显示了样品的顶部和底部。横截面大致是沿着图 99 所示的红色水平线制备。99(a) 和图 99(b) 显示了几乎彻底氧化区域的 SEM 图像。

图 100(a)（SPP6 样品中部的整体截面）和图 100(b)（较高的放大倍数）显示了来自截面中间氧化较少区域的 SEM 图像。参考相关文献，在这些图像中的裂纹区域可能是 α -Zr。在 MAX 相涂层开裂的地方仅观察到有限的氧化（如图 101(a) 中用红线椭圆区域所示）。图 102 显示了来自图 101(b) 所示区域的一部分成分分析（SEM-EDS 面扫描）。该图显示了表面区域的元素分布与 1100°C 处理后的 SPP4 样品大致相似。

从图 102(a) 的中间区域放大可以看到的一个裂纹，如图 103 所示。在裂纹或水平状的白色氧化层中发现 Sn 含量的增加。图 104 所示的不同元素的 SEM-EDS 面扫描证实了 Sn 元素的存在。根据图 105 所示的 Zr-Sn 相图，试验温度高于 Zr-Sn 相图中的临界温度。文献中也报道了类似的显微结构[85、86]。

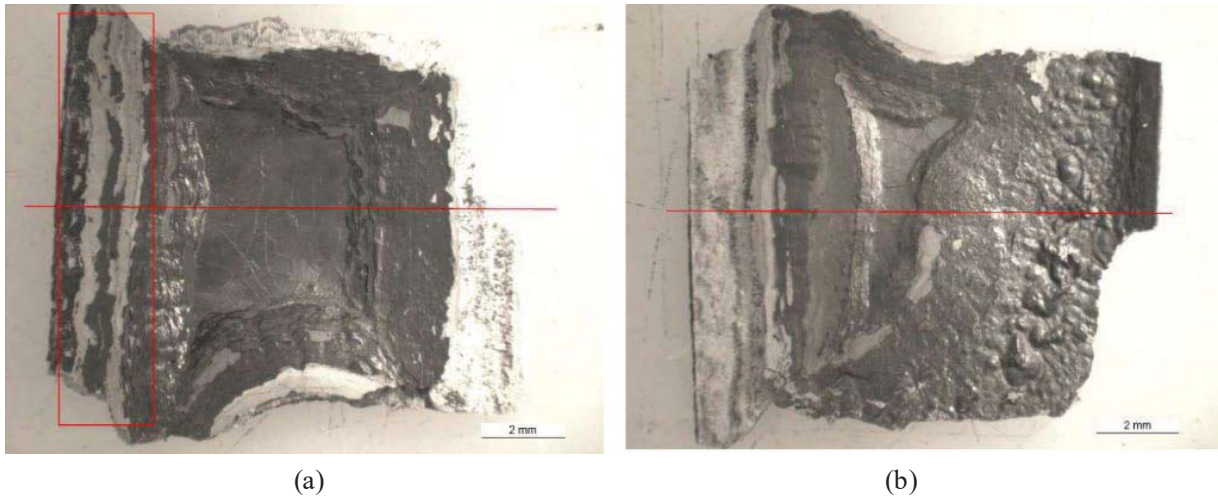


图 99. SPP6 样品在 1300°C 处理 5 分钟后的残余物。显示了样品的底部(a)和样品的顶部(b)。红色的水平线表示横截面的制备区域。

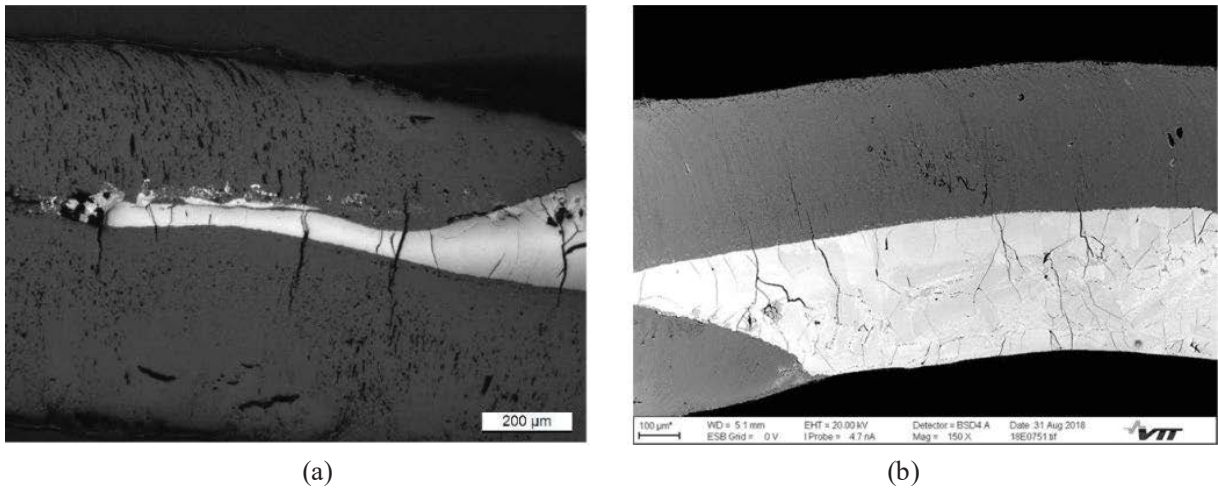


图 100. 在 1300°C 处理 5 分钟后的 SPP6 样品横截面: (a) 接近图 99 中的左侧区域和 (b) 接近图 99 右侧区域。SEM-EDS 分析显示 Sn 元素在裂纹内部。剩余的金属部分可能是脆性的 α -Zr。



图 101. 经过 1300°C 处理 5 分钟后的 SPP6 样品: (a) 来自 SPP6 样品中间区域的完整横截面, (b) 来自 (a) 图中上部区域的细节。

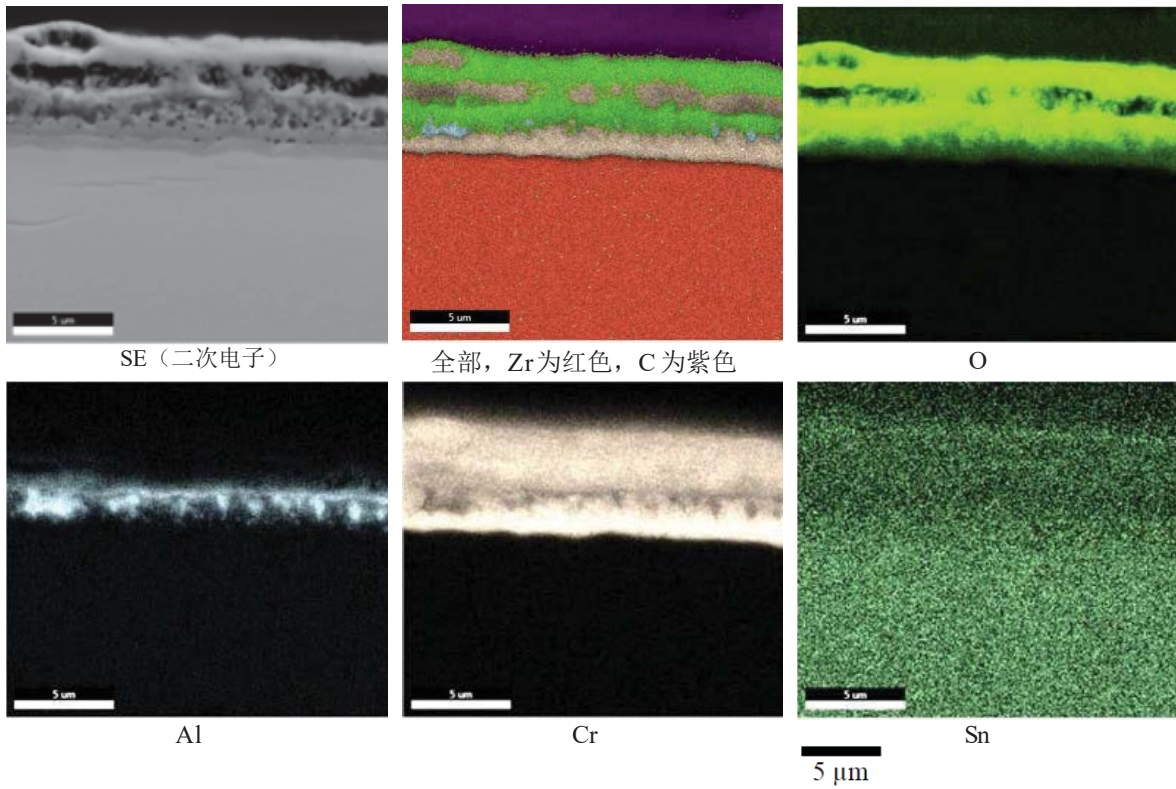


图 102. 在 1300°C处理 5 分钟后，MAX 相涂层 Zry-4 的 SPP 6 样品中不同元素的 SEM-EDS 面扫描图谱。该分析来自样品中心部位的表面区域，且没有发生明显的氧化。

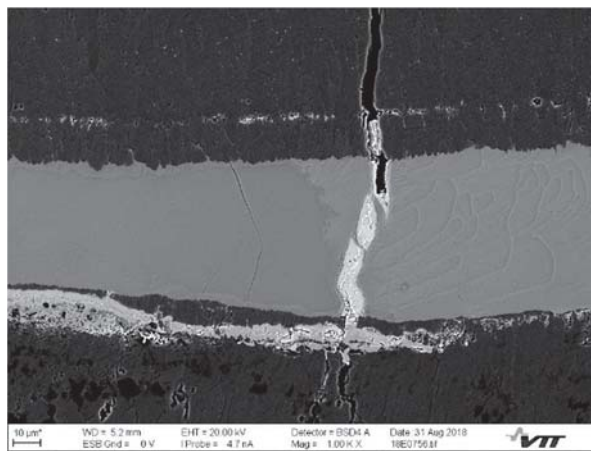


图 103. 经过 1300°C处理 5 分钟后的 SPP 6 样品横截面的 SEM 成像。中间是一条充满富锡材料的裂纹。左侧的细裂纹的很有可能是 α -Zr，顶部和底部是 ZrO_2 。

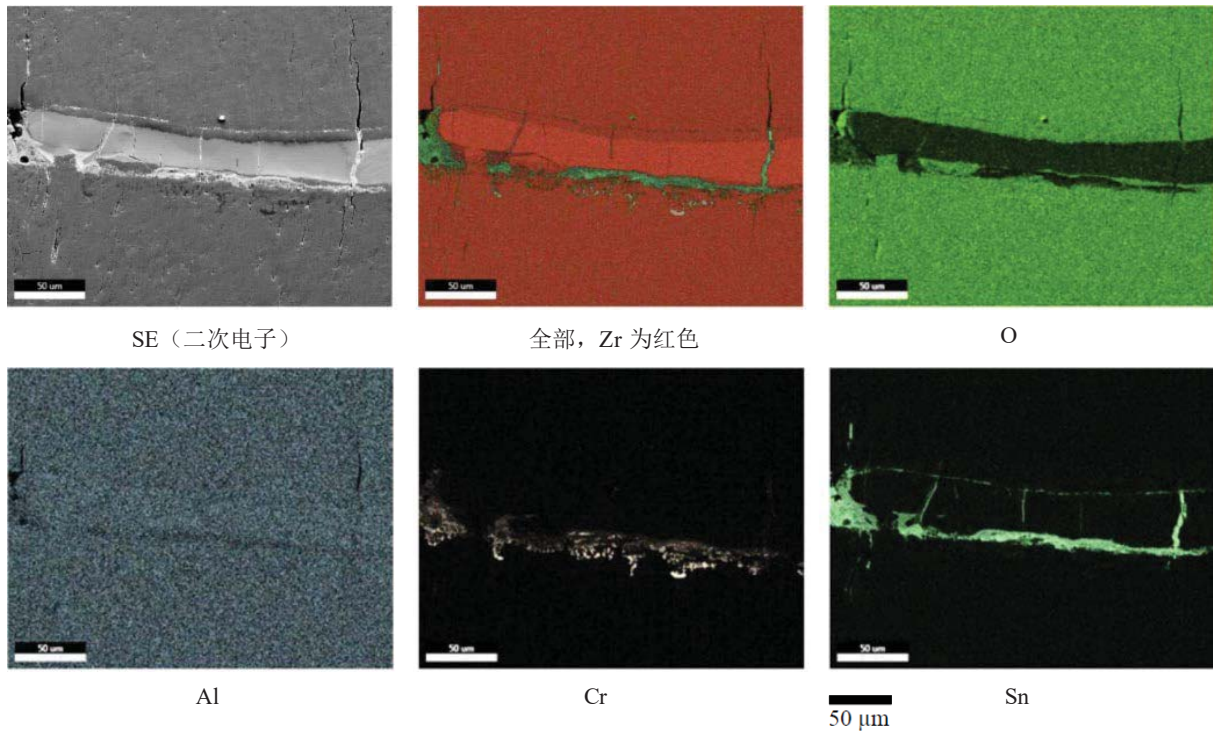


图 104. 经过 1300°C 处理 5 分钟后的 MAX 相涂层 Zry-4 的样品 (SPP 6)。这个分析来自图 103 所示的区域。显示了裂纹区域填充有 Sn 元素。

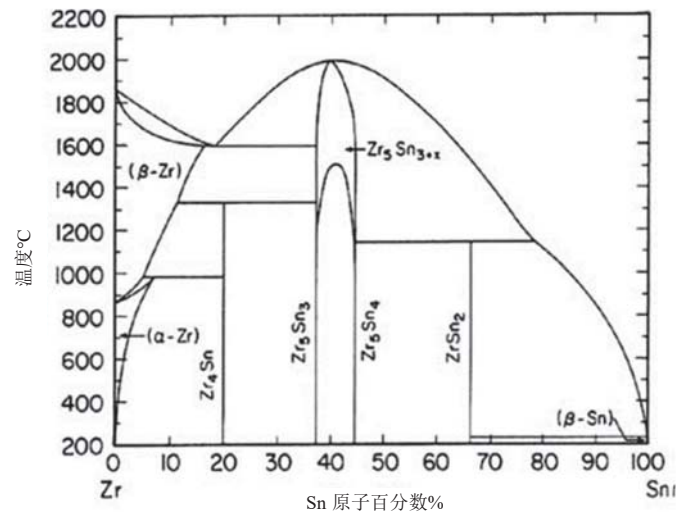


图 105. Zr-Sn 二元体系相图。

4.3.3. AISI 348 SS 不锈钢

3 个 AISI 348 样品分别在 1100°C/60 min (SPP1 样品)、1200°C/30 min (SPP2 样品) 和 1300°C/5 min 的蒸汽中处理。在试验之前，测量样品尺寸。试验前后对样品进行称重，以计算单位表面积的重量变化。体重变化如表 37 所示。即使处理时间明显减少，样品的重量依然随着温度的增加而增加。

表 37. 蒸汽环境接触后 AISI 348 样品的重量变化计算结果 (ΔW)

SPP 1 1100°C/1h	SPP 2 1200°C/30 min	SPP 3 1300°C/5 min
$\Delta w = 1.62\%$	$\Delta w = 4.74\%$	$\Delta w = 5.86\%$

二次电子 (SE) 和背散射电子 (BSE) 成像如图 106 所示。在二次电子 (SE) 成像中, 外层氧化层在左侧, 内层氧化层在中间。在背散射电子 (BSE) 成像中可以看到, 在样品制备过程中, 外层氧化层部分疏松。该层具有多孔和多裂纹的特点。整个氧化层的厚度从 200 μm 到 450 μm 不等。

图 107 显示了 O, Si, Cr, Mn, Fe 和 Ni 主要元素的 SEM-EDS 面扫描结果, 其中外层氧化层在左侧。SEM-EDS 选区(SA)分析如图 108 所示。通过 SEM-EDS 面扫描分析, 观察到一种典型的双层氧化层的结构, 包括富 Fe 的外层氧化层和富 Cr 的内层氧化层, 最有可能是 Fe-Cr 尖晶石, 其中还含有一定量的 Si、Mn 和 Ni 元素。除此之外, 在原始样品表面附近还发现了一些 Mn 元素, 如图 108 所示 (选定区域 2)。

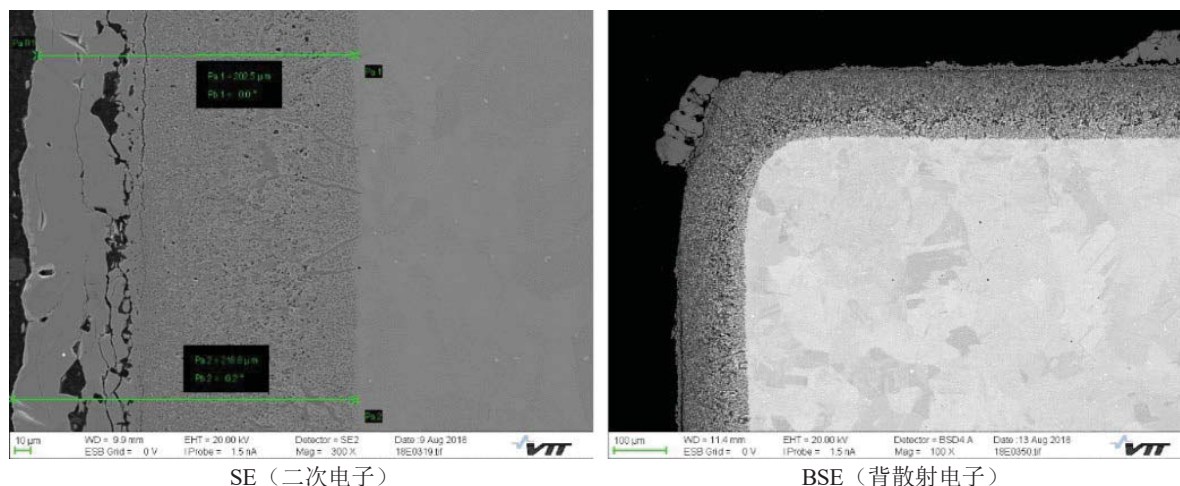


图 106. 经过 1100°C 处理 60 min 的 SPP1 样品的二次电子 (SE) 成像和背散射电子 (BSE) 成像。

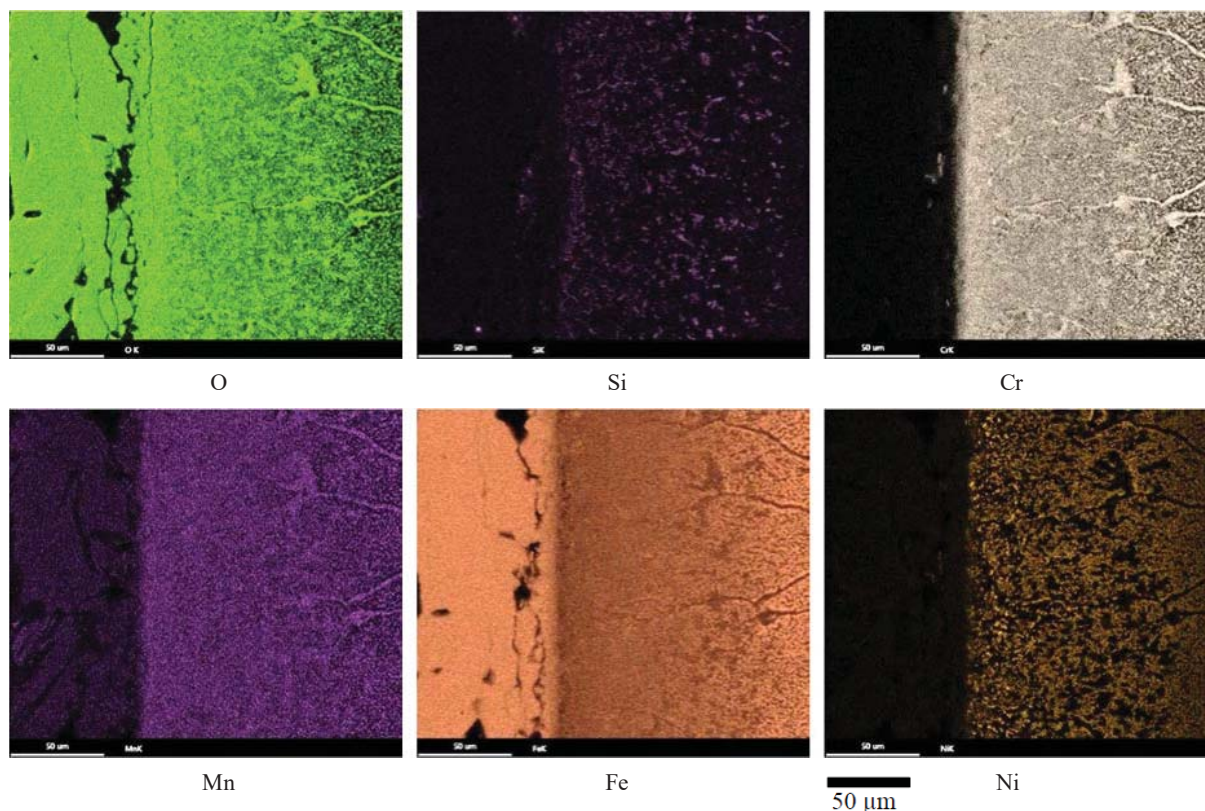
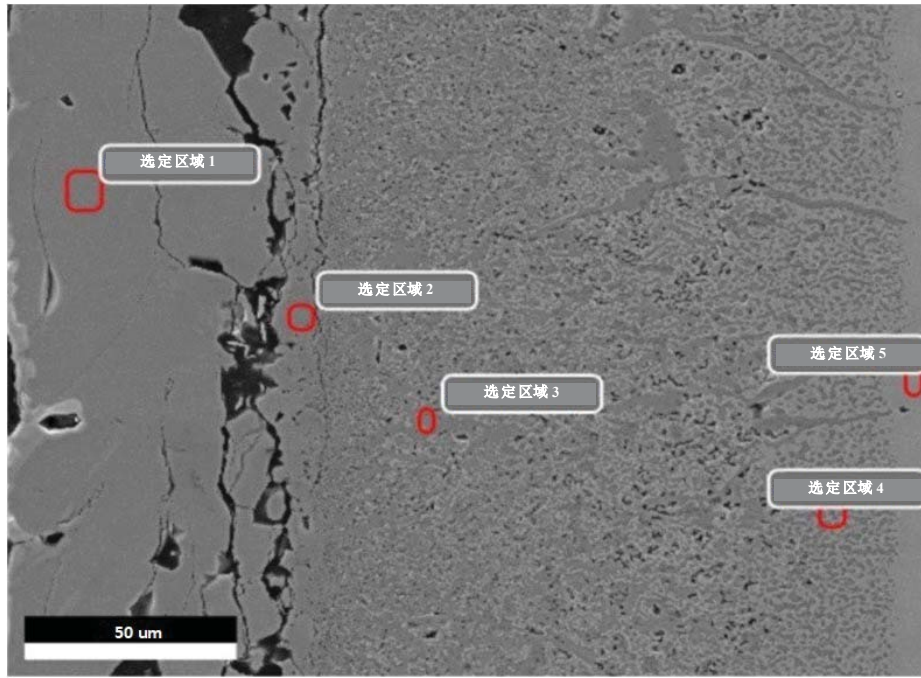


图 107. 经过 1100°C 处理 60 分钟后的 SPP1 样品的 O、Si、Cr、Mn、Fe 和 Ni 元素的 SEM-EDS 面扫描成像结果, 外层氧化层在左侧。

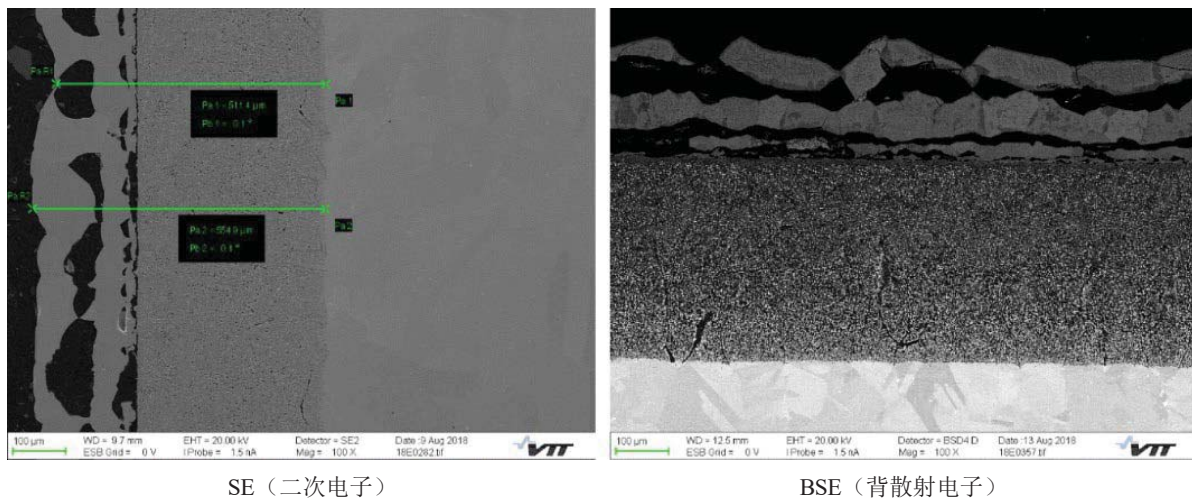


	O K	Si K	Nb K	Mo L	Cr K	Mn K	Fe K	Ni K
选定区域 1	26.4	0.1	0.1	0.1	0.2	1.6	71.0	0.5
选定区域 2	24.8	0.2	0.4	0.1	14.0	2.1	56.8	1.5
选定区域 3	23.3	1.6	0.9	0.1	28.0	1.2	40.7	4.1
选定区域 4	11.7	0.6	0.4	0.1	18.2	1.2	60.4	7.3
选定区域 5	0.8	0.5	0.3	0.1	19.0	1.6	69.1	8.7

图 108. SPP1 样品的 SEM-EDS 化学成份 (wt%) 选区 (SA) 分析。K 和 L 特征 X 射线用于定量分析。

图 109 显示了在 1200°C 处理 30 分钟后的 SPP2 样品的二次电子 (SE) 成像和背散射电子成像 (BSE)。在二次电子 (SE) 成像中, 外层氧化层在左侧, 内层氧化层紧邻着外侧氧化层, 基体位于右侧。在 BSE 图像中, 外层氧化层位于顶部。外层氧化层是多孔的。在样品制备过程中部分发生疏松, 在内层氧化层可以看到一些裂纹。整个氧化层的厚度从 500 μm 到 650 μm 不等。

图 110 显示了 O、Si、Cr、Mn、Fe 和 Ni 元素的 SEM-EDS 面扫描图谱, 其中外层氧化层位于底部。相应的 SEM-EDS 选区分析如图 111 所示。



SE (二次电子)

BSE (背散射电子)

图 109. 经过 1200°C 处理 30 分钟处理后的 SPP2 样品。

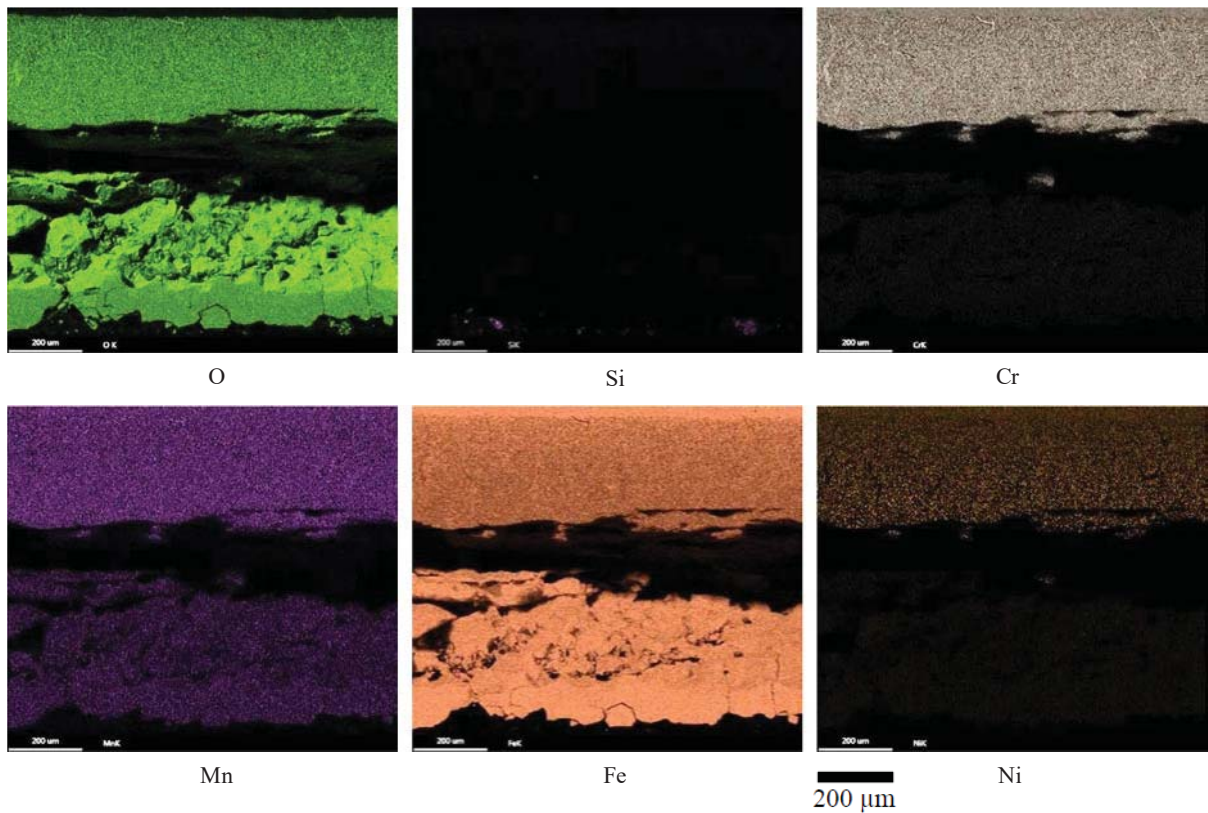
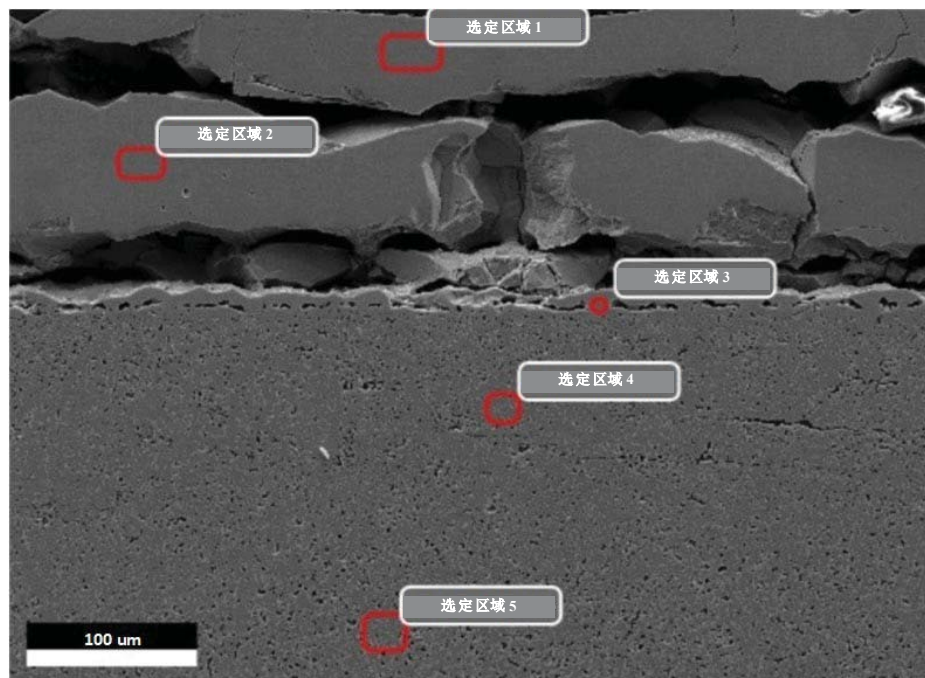


图 110. SPP2 样品的 O、Si、Cr、Mn、Fe 和 Ni 元素的 SEM-EDS 面扫描成像。外层氧化层位于图的底部，内层氧化层位于图的上部，而基体合金位于图顶部的窄区。



	O K	Si K	Nb K	Mo L	Cr K	Mn K	Fe K	Ni K
选定区域 1	23.2	—	—	—	0.2	2.2	73.9	0.6
选定区域 2	23.2	0.1	0.2	0.1	0.3	1.9	74.0	0.2
选定区域 3	23.9	0.7	0.9	0.1	7.0	2.0	64.5	0.7
选定区域 4	21.3	0.2	0.5	0.1	24.9	1.0	44.5	7.4
选定区域 5	18.9	0.5	0.6	0.1	26.9	0.9	44.7	7.3

图 111. SPP2 样品的 SEM-EDS 化学成份 (wt%) 选区分析 (SA)。使用 K 和 L 特征 X 射线用于定量分析。

图 112 显示了经过 1300°C 处理 5 分钟后的 SPP3 样品的二次电子成像 (SE) 和背散射电子 (BSE) 成像。在二次电子 (SE) 成像中, 外层氧化层位于顶部, 内层氧化层位于外层氧化层的下方, 基底位于底部。背散射电子 (BSE) 成像显示外层氧化层是多孔的, 而且在样品制备后发生部分剥落。内部氧化层有很大的裂纹。整个氧化层的厚度从 520 μm 到 1050 μm 不等。

图 113 显示了 O、Si、Cr、Mn、Fe 和 Ni 元素的 SEM-EDS 面扫描成像。其中外层氧化层在左侧。SEM-EDS 选区分析如图 114 所示。

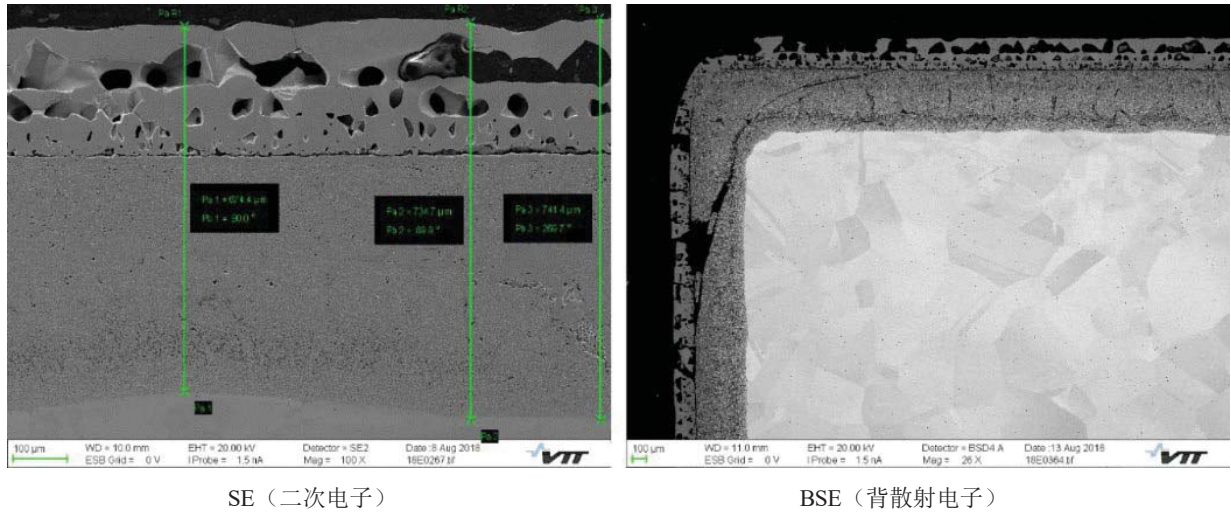


图 112. 经过 1300°C 处理 5 分钟后的 SPP3 样品照片。

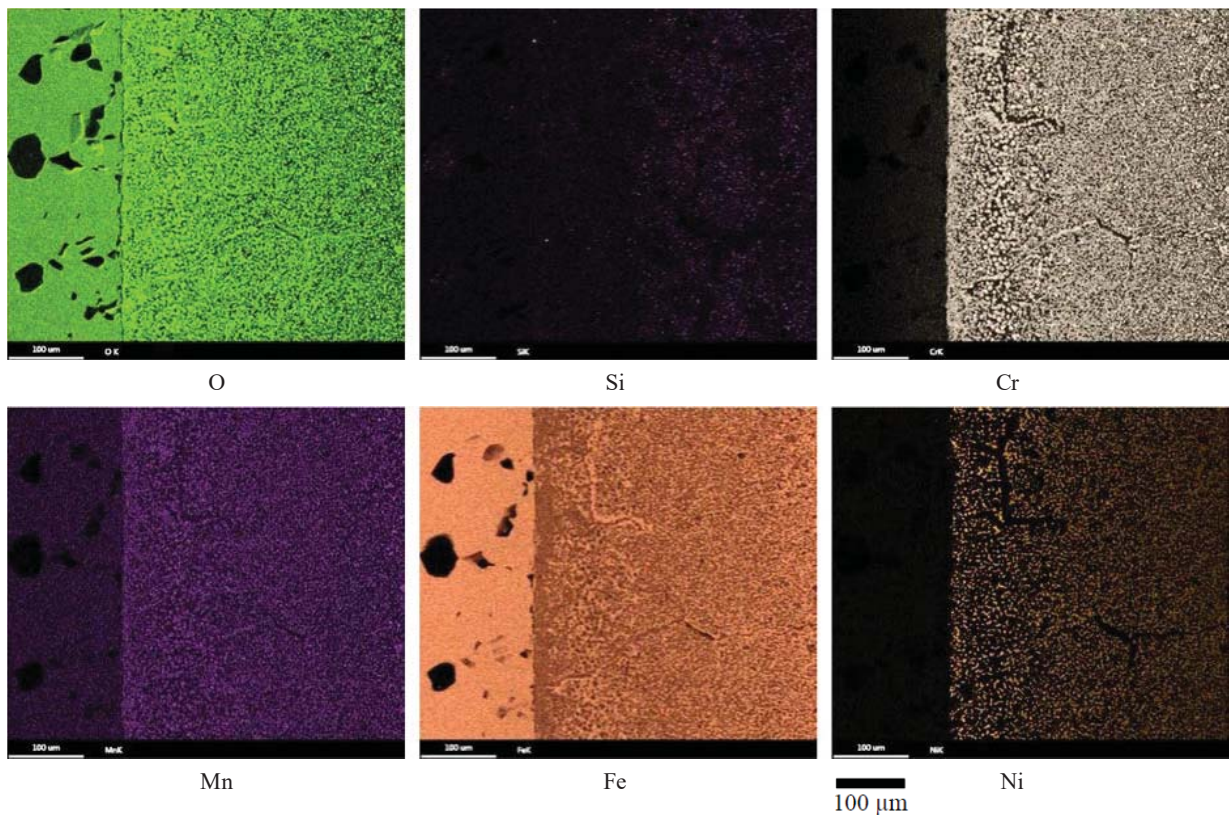
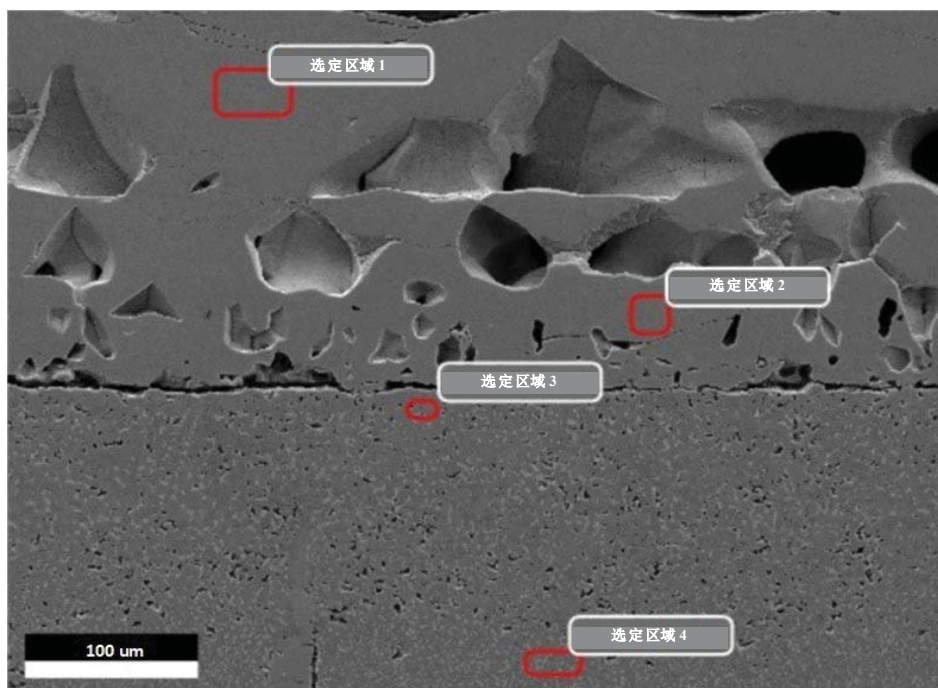


图 113. 经过 1300°C 处理 5 分钟后的 SPP3 样品 O、Si、Cr、Mn、Fe 和 Ni 元素分布的 SEM-EDS 面扫描成像, 外层氧化层在左侧, 内层氧化层在中间, 基底材料在图像的右侧。



	O K	Si K	Nb K	Mo L	Cr K	Mn K	Fe K	Ni K
选定区域 1	23.5	0.1	0.2	0.1	0.2	1.8	74.0	0.2
选定区域 2	23.7	0.2	0.3	0.1	2.2	1.6	71.7	0.2
选定区域 3	22.8	0.4	0.7	0.1	19.9	1.5	49.3	5.4
选定区域 4	16.3	0.3	0.5	0.1	21.1	0.9	45.0	15.8

图 114. SPP3 样品的 SEM-EDS 化学成份 (wt%) 选区分析。使用 K 和 L 的特征 X 射线信号进行定量分析。

样品中的一个共同特征是氧化物都具有双层结构。外层主要含有 Fe 和一些 Mn 元素，内层含有 F、Mn、Cr 和 Ni 元素。随着试验温度的升高，外层氧化层中的 Fe 元素含量略有增加。在 1100°C 时，Fe 元素含量为 71.0 wt%，在 1200 和 1300°C 时约为 74 wt%。当试验温度升高时，整个氧化层的厚度也随之增加。在 1100°C 时，SEM 成像显示截面测得的氧化层平均厚度在 200 到 450 μm 之间，在 1300°C 时在 520 到 1050 μm 之间。

在最高温度下，Cr 元素从内层扩散到外层，如图 113 中的 SEM-EDS 面扫描图谱所示。选定区域 1 (SA1, Cr 0.2 wt% 和 Fe 74.0 wt%) 和选定区域 2 (SA2, Cr 2.2 wt% 和 Fe 71.7 wt%) 中 Cr 和 Fe 的化学含量如图 114 所示。

4.4. 结果：KIT

KIT 在三种处理的条件下，用四种可用的候选 ATF 涂层材料进行了高温蒸汽氧化试验。更多关于 KIT 在 ACTOF CRP 框架内进行的高温试验结果的详细资料见单独的 KIT 报告《KIT 的高温循环比对氧化试验》(见附件)。

4.4.1. Cr PVD 涂层 Zry-2

图 115 给出了氧化试验后 Cr 涂层 Zry-2 样品的宏观外观试验。在所有温度条件下均观察到由氧化引起的颜色变化。在 1100°C 条件下存在 Cr 涂层的局部剥落现象，仅出现在样品夹持器

接触的一侧。与 1100°C 处理温度条件对比，1200°C 和 1300°C 氧化层的附着力有所提高，这可能是由于涂层与基体在较高温度的相互作用所致。



图 115. Cr 涂层 Zry-2 样品在氧化试验后的外观照片。

如图 116 所示，Cr 涂层 Zry-2 样品在氧化试验期间的样品质量增加和氢释放量较低。如果只考虑质量增加的过程而没有质量减少的过程，样品质量的增加量与释放氢气的质量比则为 8.04（氧原子的摩尔质量除以氢气分子的摩尔质量）。因此，氢气的质量需要乘以 8。在 1100°C 时，试验结束后测得的质量增加比氢气释放所预期的要小。样品质量损失是由前面提到的涂层的局部剥落所引起的。对于另外两个试验温度，氢质量和样品质量增加之间的差异很小，这可以归因于氢测量的不确定性。

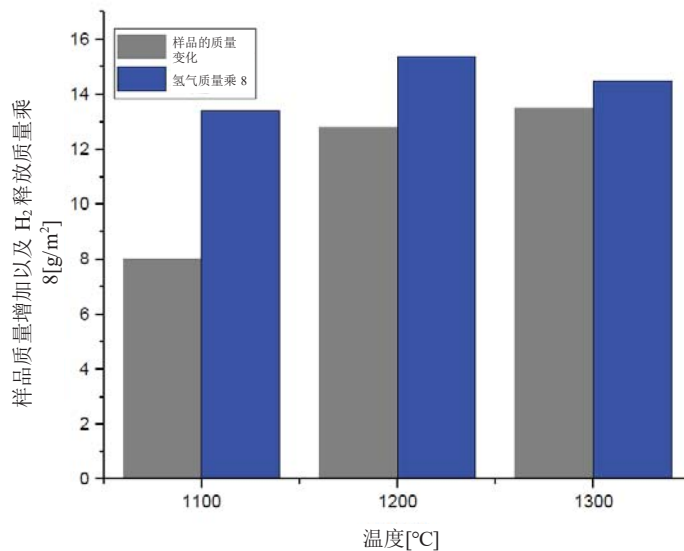


图 116. Cr 涂层 Zry-2 样品的样品质量增加和氢气释放质量（乘以 8）的比较。

在 1100°C 处理温度条件时，在涂层表面形成的氧化层致密且均匀，除了存在一些剥落和裂纹。另外，如图 117 所示，表面上存在一些针状颗粒。Cr 涂层的氧化导致在剩余的 22 μm Cr 层

上形成了 5.5 μm 厚的 Cr_2O_3 。实际的 Cr 涂层氧化前的厚度接近 25 μm 。除了剥落的区域之外，位于下面的 Zry-2 基体没有被氧化。

在 1200°C 温度条件下氧化后，表面出现大量的针状颗粒（晶须），并拥有一层光滑的表层。EDX 分析发现两者都是 Cr_2O_3 颗粒。这种针状颗粒的生长通常来源于铬离子通过晶界或晶格缺陷的快速向外扩散[9]。有必要指出的是，光滑的表层包含很细的孔。在这个温度条件下，氧化 30 分钟后的 Cr_2O_3 氧化层厚度约为 7.3 μm 。没有发现 Zry-2 基体的氧化，但是在界面处观察到扩散层。

在 1300°C 温度条件下处理 5 分钟，Cr 涂层的氧化速率要高得多， Cr_2O_3 层的厚度达到 8 μm 。较高的氧化温度会促进 Cr 从涂层向内扩散到基底中。

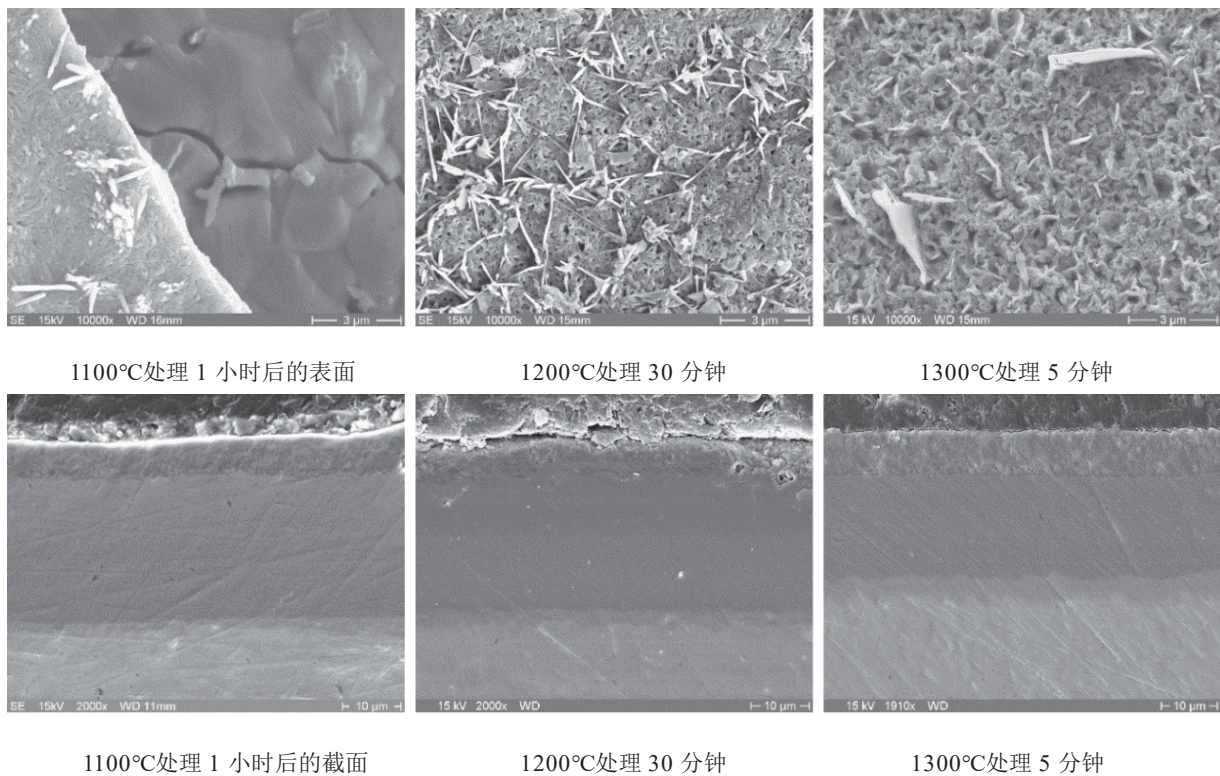


图 117. Cr 涂层 Zry-2 样品表面和横截面的扫描电子显微镜 (SEM) 成像。

4.4.2. MAX 相 PVD 涂层 Zry-4

图 118 显示了处理后的 MAX 相涂层 Zry-4 样品的宏观外观。观察到在样品的边缘处，涂层存在明显的脱层。试验发现在 1300°C 时具有最好的附着力。样品质量增加和氢释放量如图 119 所示。结果表明，分层的趋势越高，样品的质量增加和氢释放量越高。氢释放量的质量乘以 8 总是略高于样品的质量增加，这可归因于挥发性碳氧化物的形成，在氧化过程中样品质量略有下降。在所有条件下，质量增加和氢释放量都比 Cr 涂层 Zry-2 样品高 7—20 倍。

图 120 显示了氧化试验后表面和横截面典型微观形态的扫描电子显微镜 (SEM) 图像。剩余的氧化层具有致密的结构。未覆盖的边缘位置的氧化导致平行于基体/涂层界面的裂纹，以及涂层的脱层和剥落。在其他区域，涂层具有粘附性和保护性，氧化膜具有紧凑的结构。



1100°C处理 1 小时

1200°C处理 30 分钟

1300°C处理 5 分钟

图 118. Cr₂AlC MAX 相涂层 Zry-4 样品在氧化试验后的外观照片。

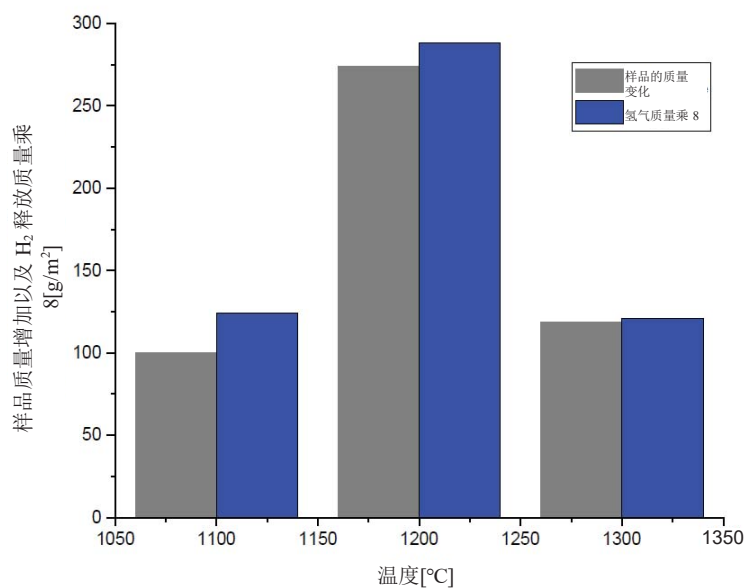


图 119. 铬涂层 Zry-2 样品的质量增加和氢释放量（乘以 8）的比较。

在涂层脱层的位置观察到基底的显著氧化。相反，如果涂层保持完整，则不会氧化基体。Cr₂AlC 的氧化会在表面 Cr₂O₃ 层下产生氧化铝层，这阻碍了涂层的快速消耗。

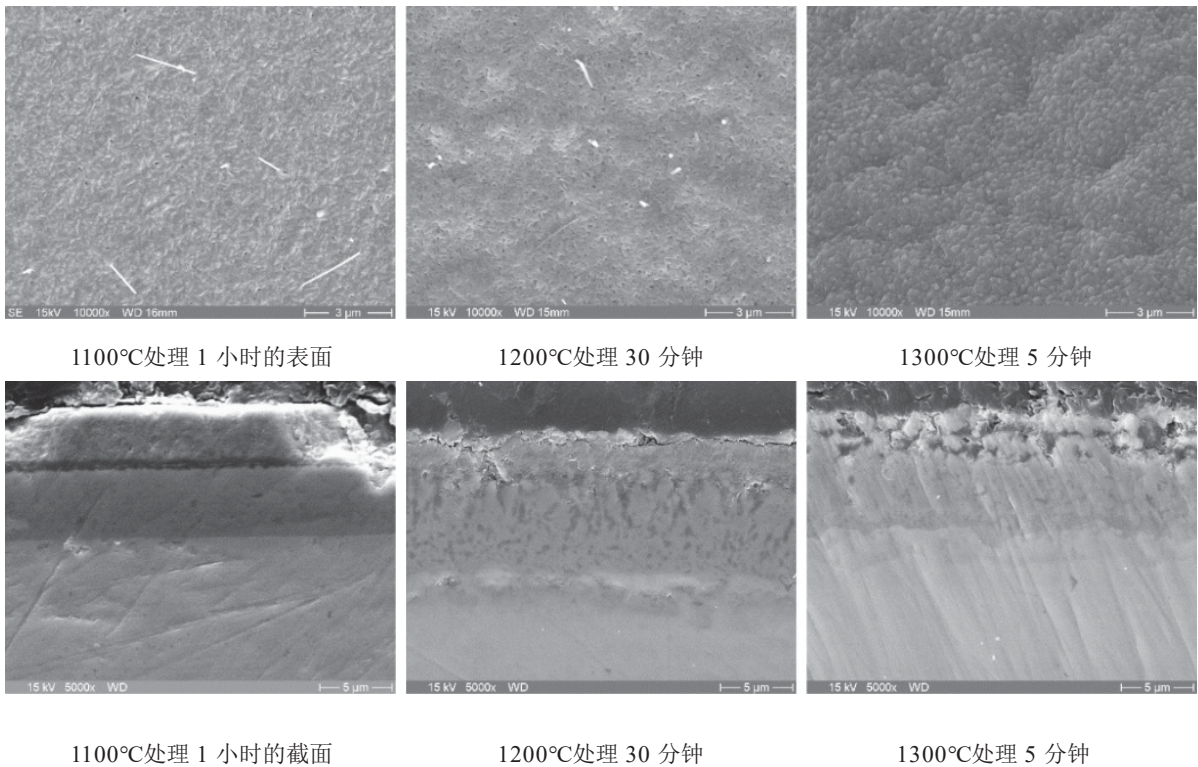


图 120. 镀铬 Zry-2 样品的表面和横截面的扫描电子显微镜 (SEM) 成像。

4.4.3. ZrSi-Cr PVD 涂层 Zry-2

ZrSi-Cr 涂层具有光泽的颜色，没有任何剥落。在 1100 和 1200°C 温度条件下处理后的样品观察到变色是因为表面与样品夹持器的接触。

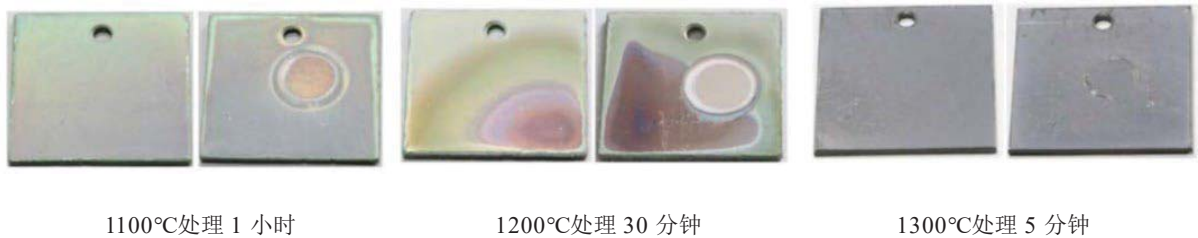


图 121. ZrSi-Cr 涂层 Zry-2 样品通过氧化试验后的外观照片。

图 122 显示了样品的质量变化，并观察到明显的质量损失。在所有温度条件下发现 ZrSi-Cr 涂层被完全氧化，但没有发生层裂。然而，氧化的涂层不能作为蒸汽的扩散阻挡层。在涂层下面生长了一层 73 μm 厚的 ZrO_2 。ZrSi-Cr 涂层的 Zry-2 样品表面形成的氧化层主要由单斜 ZrO_2 组成，可能含有 Cr_2O_3 和低结晶度（或非晶态）的 SiO_2 。然而，在 1100 和 1200°C 氧化后，表面被孤岛状的圆形颗粒覆盖。在 1300°C 时，氧化物颗粒不再是圆形，而是更偏棱角，并观察到空隙和孔隙。

如图 123 所示，在样品表面生长了几乎纯净的 ZrO_2 层。在 ZrO_2 和 Zr(O) 层的下方观察到富 Si 层。在氧化层中没有 Si 和 Cr 元素，可能是由于这两种元素的挥发和向内扩散。

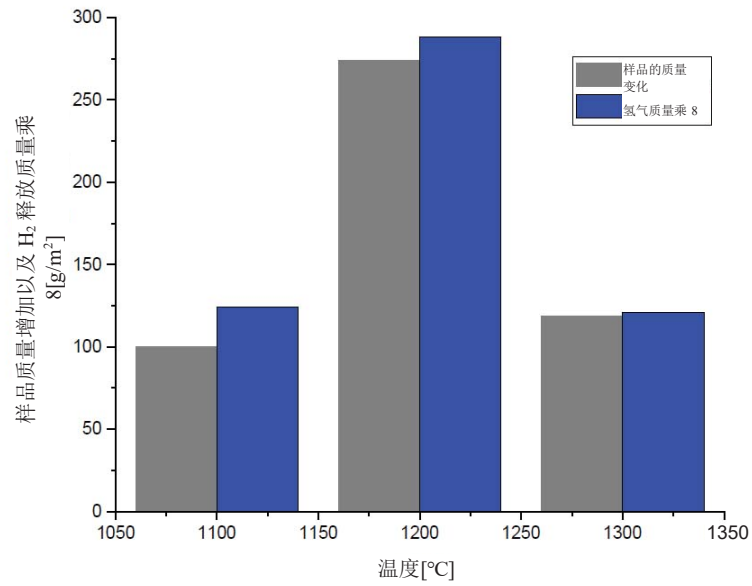


图 122. ZrSi-Cr 涂层 Zry-2 样品的质量增加和氢释放量（乘以 8）的比较。

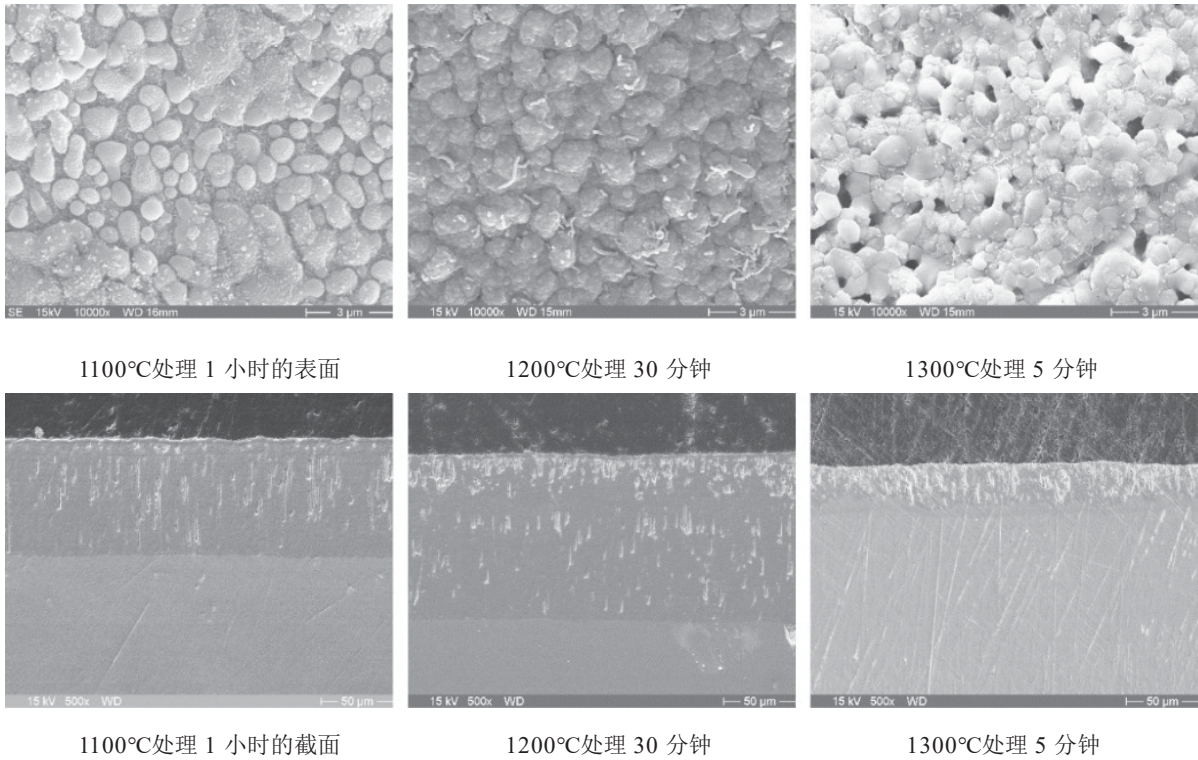


图 123. ZrSi-Cr 涂层 Zry-2 样品的表面和横截面的扫描电子显微镜 (SEM) 成像。

4.4.4. AISI 348 SS 不锈钢

AISI 348 样品在 1100°C 温度条件下处理后的表面形成了低黏附性的鳞片状氧化物, 如图 124 所示与基底出现剥落。分层氧化物层部分表明氧化物鳞片相当厚。在两个较高的温度条件下, 都没有检测到明显的氧化层剥落。

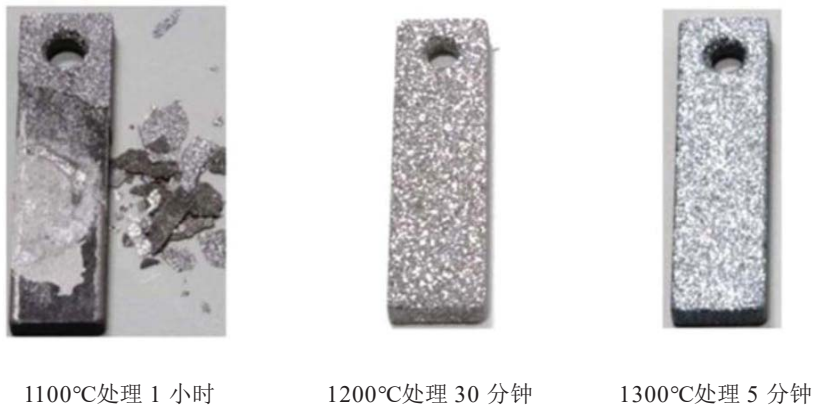


图 124. 氧化试验后 AISI 348 样品的外观照片。

如图 125 所示，AISI 348 钢的氧化导致形成了带有两个子层的氧化膜。外层是松散粘附的 Fe_3O_4 层，内层是相对致密的 FeCr_2O_4 层。

与所研究的其他材料系统相比，样品质量增加很大。样品质量增加和氢气释放量的比较表明氧化物发生了层裂。

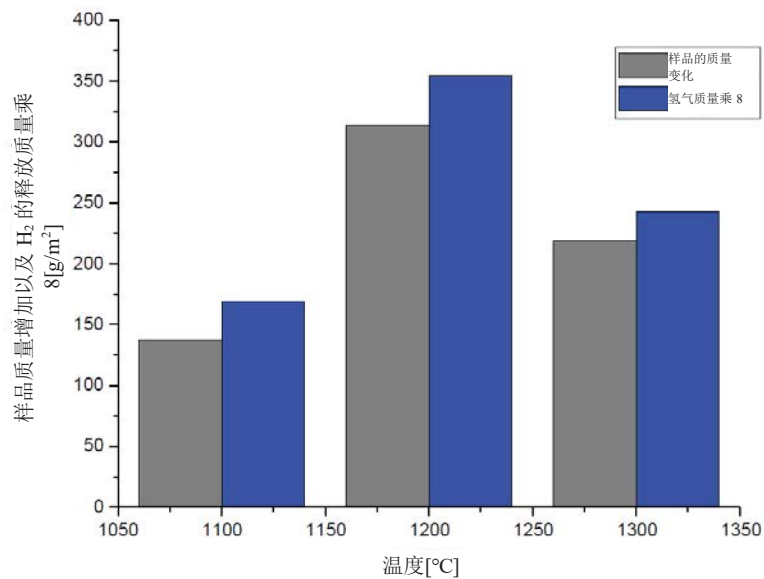


图 125. AISI 348 样品的质量增加和氢释放量（乘以 8）的比较。

在 1100 和 1300°C 温度条件下，奥氏体钢 AISI 348 的表面氧化物形成了卷曲的形态，其特征是有角的晶粒。在 1300°C 温度条件下，AISI 348 钢的氧化形成了双层厚的氧化层，如图 126 所示。然而，外层变成了 Fe_2O_3 ，而不是在较低温度下观察到的 Fe_3O_4 。

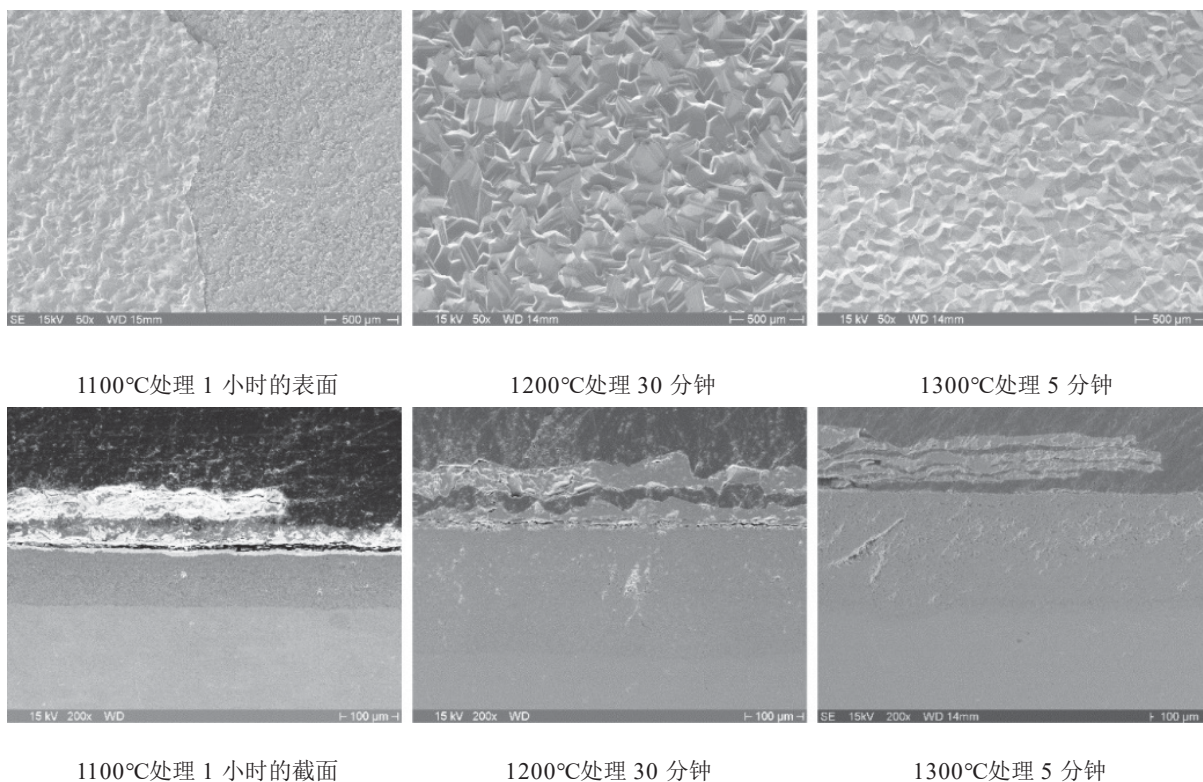


图 126. AISI 348 样品的表面和横截面的扫描电子显微镜 (SEM) 成像。

4.5. 结果：MTAEK

MTAEK 于 2018 年作为合作组织加入了 RRT 计划，并从 CTU/UJP 收到了如图 127 所示的 Cr PVD 涂层 Zr1%Nb 样品，用于在 1100 和 1200°C 下的氧化试验。除了高温氧化之外，还进行了环压缩试验。



图 127. Cr 涂层 (上) 和 Zr 参考试样 (下)。

4.5.1. 蒸汽氧化：Cr PVD 涂层 Zr1% Nb

蒸汽氧化实验已顺利完成，试验条件和结果见表 38。根据在试验期间测量的质量增加和表面积计算氧化铬的厚度。

$$L = \frac{\Delta m \cdot 2M_{Cr} \cdot 10000}{\rho_{Cr} \cdot A \cdot 1.5M_{O_2}} \quad (49)$$

其中：

L 氧化铬层厚度 (μm)；

Δm 样品的质量增加 (g)；

M_{Cr} Cr 的摩尔质量 (52.0 g/mol)；

ρ_{Cr} Cr 的密度 (7.15 g/cm^3)；

A 样品表面积 (cm^2)；

M_{O_2} 氧气的摩尔质量 (32.0 g/mol)。

表 38. 高温氧化试验结果和条件

样品	类型	气体	氧化温度 ($^{\circ}\text{C}$)	氧化时间 (s)	初始质量 (g)	质量增加 (g)	A (cm^2)	$\Delta m/A$ (g/m^2)	L (mm)	D (mm)	L (mm)
IAEA-01	Cr 涂层	空气	1200	3600	10.31819	0.07356	18.29	40.2	57.0	9.17	12.2
IAEA-02	Zr 参考样	蒸汽	1100	3600	11.02454	0.35719	18.64	191.6	58.9	9.12	—
IAEA-03	Cr 涂层	蒸汽	1100	3600	9.96257	0.01582	17.96	8.8	56.0	9.17	2.7
IAEA-04	Cr 涂层	蒸汽	1100	10800	10.26797	0.02497	18.25	13.7	57.0	9.15	4.1
IAEA-05	Zr 参考样	蒸汽	1200	1800	10.98722	0.43748	18.75	233.3	58.9	9.14	—
IAEA-06	Cr 涂层	蒸汽	1200	1800	10.34523	0.02312	18.29	12.6	57.0	9.17	3.8
IAEA-07	Cr 涂层	蒸汽	1200	2700	9.83425	0.02837	17.88	15.9	55.8	9.15	4.8
IAEA-08	Cr 涂层	蒸汽	1200	3600	10.37083	0.03443	18.33	18.8	57.1	9.18	5.7

经过氧化试验，Cr 涂层仍然存在。以样品 IAEA-01 为例，剩余的 Cr 涂层厚度约为 $19 \mu\text{m}$ ，厚度减少约 $5 \mu\text{m}$ 。

与在相似氧化条件下的 Zr 参考样相比，Cr 涂层样品的质量增加非常低。Zr 参考样品的质量增加为 $0.3-0.4 \text{ g}$ ，而 Cr 涂层样品的质量增加仅为 $0.01-0.04 \text{ g}$ 。

对氧化试验前后的样品进行了拍照。氧化前的试验样品（参考样品和 Cr 涂层样品）的照片如图 128 所示。



图 128. 氧化前的 Zr 参考样品 (左) 和 Cr 涂层样品 (右) 的照片。

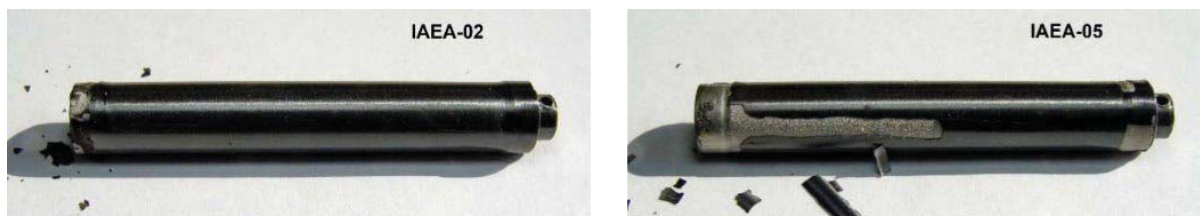


图 129. 1100°C (左) 和 1200°C (右) 氧化后的 Zr 参考样品照片。

图 129 显示了在 1100 和 1200°C 下蒸汽氧化后的参考样品。在水淬过程中，在焊缝附近观察到氧化物的剥落。图 130 显示了高温蒸汽氧化后的 Cr 涂层样品。在其表面生长有致密的深色氧化层。

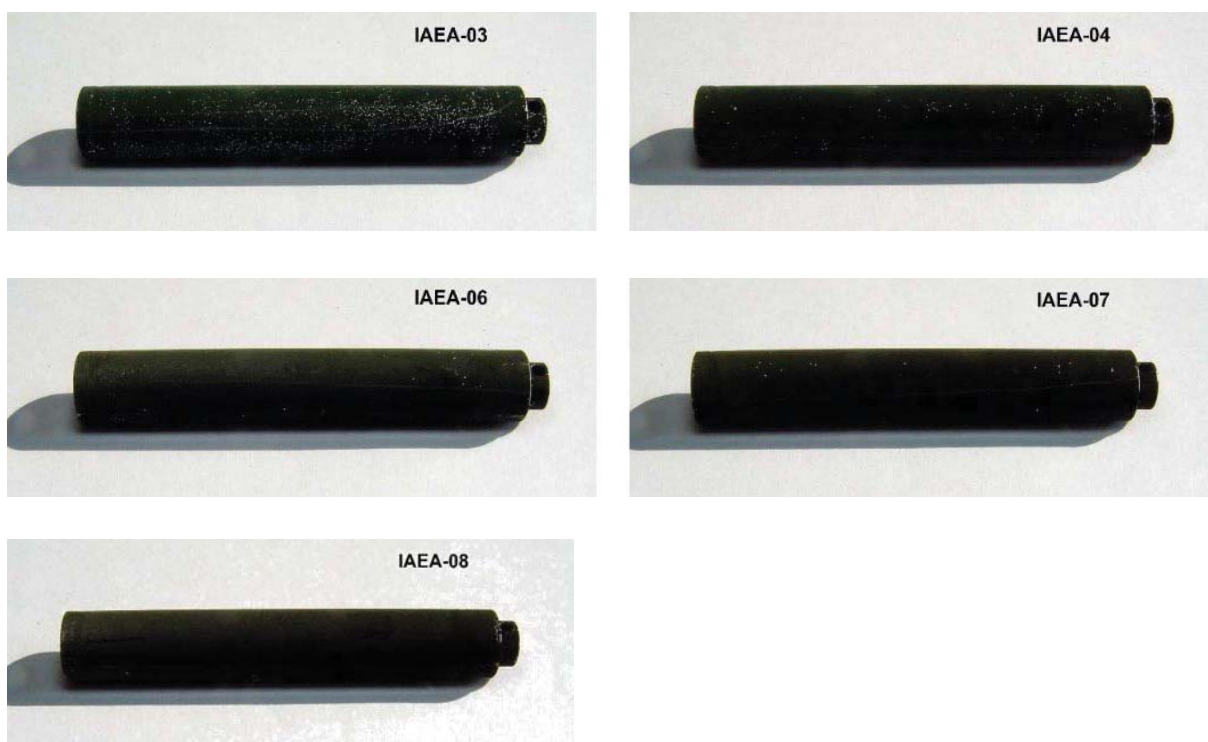


图 130. 蒸汽氧化后的 Cr 涂层样品。

4.5.2. Cr PVD 涂层 Zr1% Nb 的空气氧化试验

Cr 涂层样品在空气中处理后的质量增加 (IAEA-01: 0.07 g) 高于蒸汽中处理后的质量增加 (IAEA-08: 0.03 g)，如表 38 所示。

单位表面的质量增加是 $\Delta m/A=40 \text{ g/m}^2$ 。如图 131 所示，样品的表面变黑，但没有图 130 所示的在蒸汽中氧化处理后的样品黑。在图 132 中给出的类似条件下的锆样品。变现出大约 10 倍的质量增加 (491 g/cm^2)。

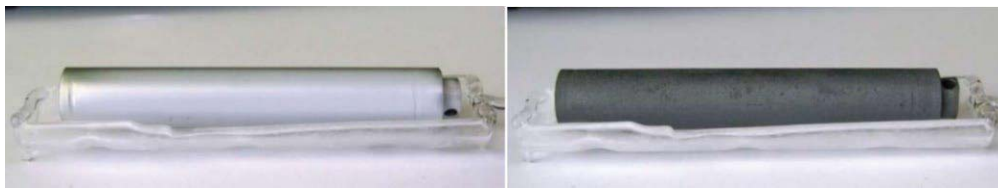


图 131. 在 1200°C 的空气中氧化之前 (左) 和氧化 3600 s 之后 (右) 的 Cr 涂层 IAEA-01 样品的照片。



图 132. Zr 样品在 1200°C 空气中氧化前 (左) 和氧化 2700 s 之后 (右)，归一化质量增加为 $\Delta m/A=491 \text{ g/m}^2$ 。

近距离观察 Cr 涂层包壳管表面发现，在空气中氧化后形成了不均匀的结构，如图 133 和图 134 所示。

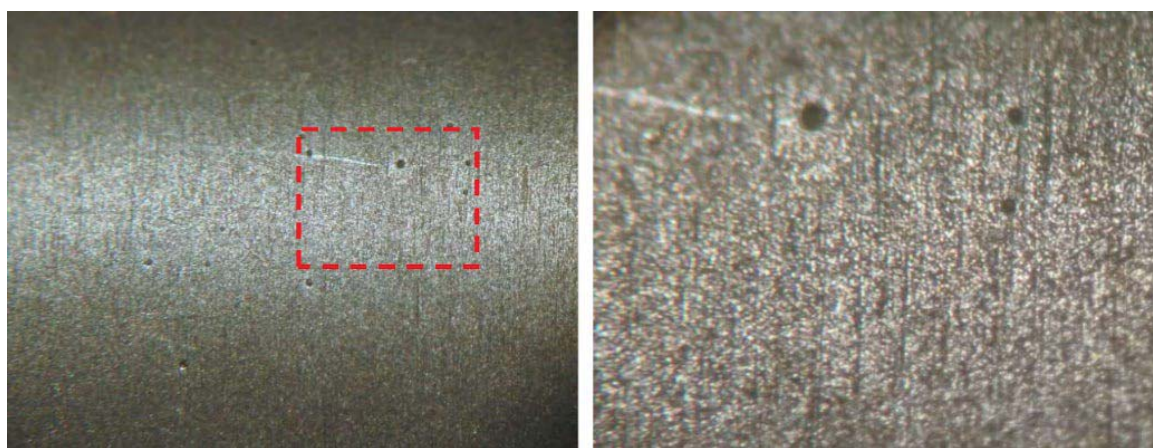


图 133. Cr 涂层样品在氧化处理前的表面照片。

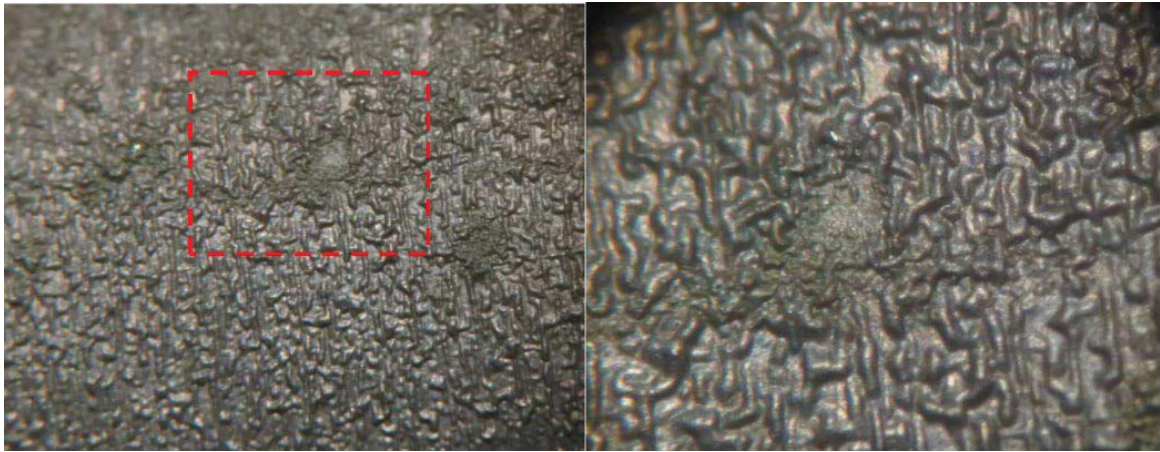


图 134. 在 1200°C 的空气中氧化 3600 s 后, Cr 涂层的 IAEA-01 样品的表面照片。

4.5.3. 环向压缩试验

环向压缩试验的结果显示参考 Zr1Nb 包壳管和 Cr 涂层包壳管之间存在的明显差异。

Cr 涂层的 IAEA-03 样品在 1100°C 下氧化 3600 s 后表现出具有延展性的特点。随着塑性变形位移增加, 延展性的高点可以持续很长。Zr 参考样品 IAEA-02 达到 450N 最大负荷之后, 越来越少的负荷足以引起进一步的变形, 但是如图 135 所示, 对于该样品没有观察到明显的破裂。

在 1200°C 温度条件下氧化 1800 s 导致 Zr IAEA-05 样品变脆, 最大力约为 300 N。在 1.5 mm 位移处的大破裂表明试样的脆性断裂。Cr 涂层的 IAEA-06 环可以承受 500 N 以上的载荷, 并保持延展性, 如图 136 所示。

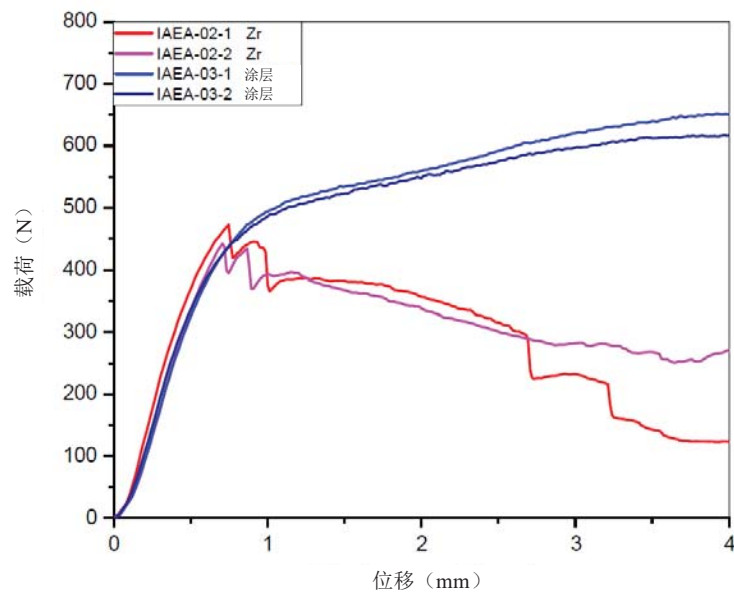


图 135. Zr 试样和涂层试样在 1100°C 氧化 3600 s 后的环向压缩试验的载荷-位移曲线。

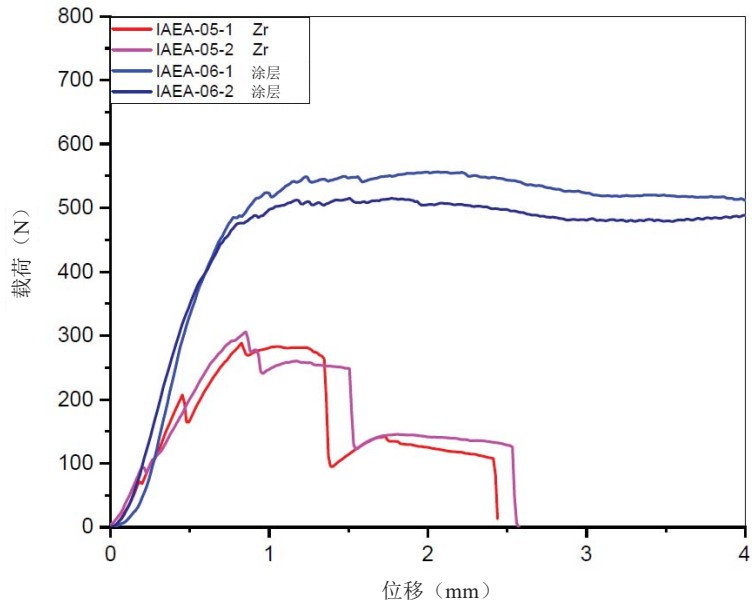


图 136. Zr 试样和涂层试样在 1200°C 氧化 1800s 后的环向压缩试验的载荷-位移曲线。

长时间的氧化处理不会导致 Cr 涂层样品的力学行为发生显著变化。IAEA-03 和 IAEA-04 试样在 1100°C 氧化后的荷载-位移曲线接近，尽管氧化时间差异很大（3600s 和 10800s）。Cr 涂层样品 IAEA-06、IAEA-07 和 IAEA-08 在 1200°C 条件下分别氧化 1800 s、2700 s 和 3600 s 的载荷-位移曲线在图 137 和图 138 中显示了相似的趋势。

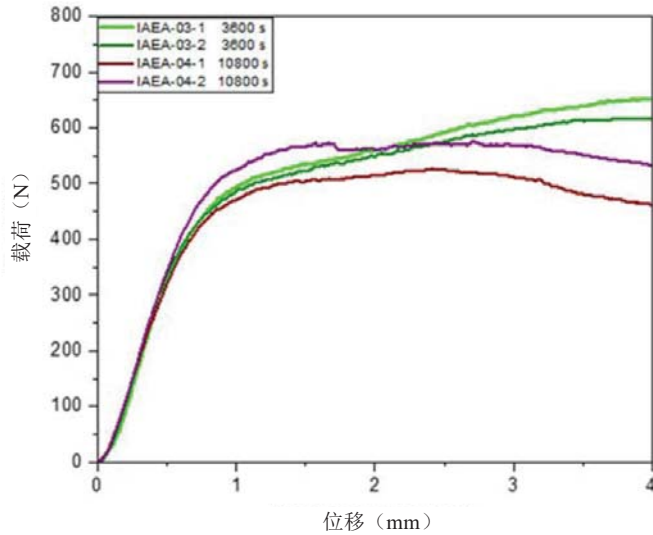


图 137. 在 1100°C 条件下氧化 3600s 和 10800s 后，涂层样品的环向压缩试验的载荷-位移曲线。

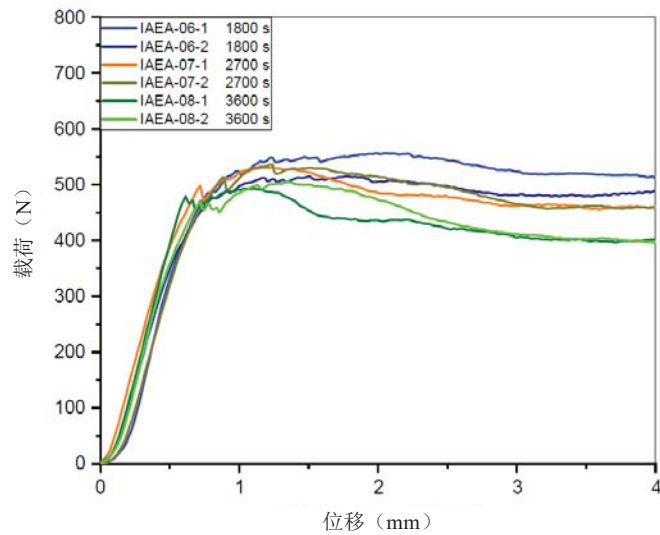


图 138. 在 1200°C 条件下氧化 1800 s, 2700 s 和 3600 s 后, 涂层样品的环向压缩试验的载荷-位移曲线。

在蒸汽和空气中氧化的样品的质量变化明显不同。然而, 样品的质量增加似乎对样品的承载能力有很大的影响。如图 139 所示, 这些样品的记录曲线是相互接近的。

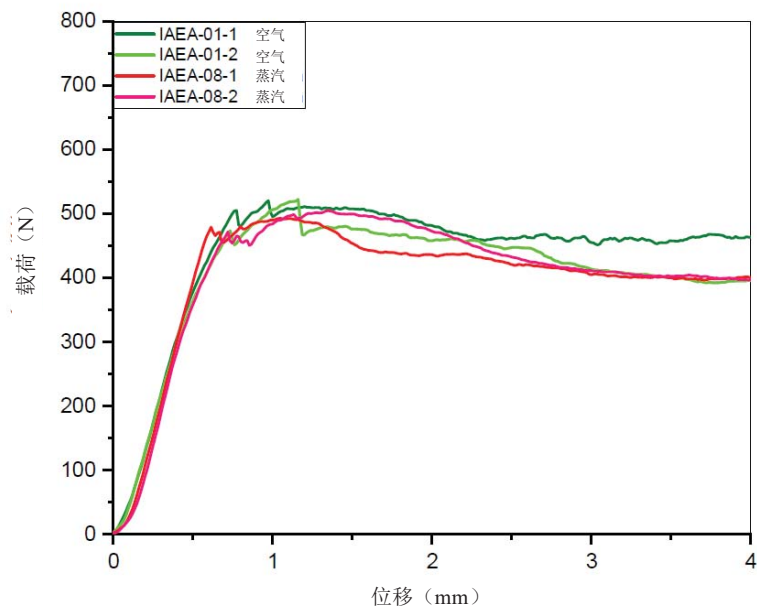


图 139. 在蒸汽和空气中 1200°C 条件下氧化 3600s 后, 涂层样品的环向压缩试验的载荷-位移曲线。

在进行机械试验之前, 对环状样品的几何参数进行了测量, 如表 39 所示。

表 39. 环状样品的几何参数

环状样品	直径 (mm)				长度 (mm)				厚度 (mm)			
	d ₁	d ₂	d ₃	d	l ₁	l ₂	l ₃	l	v ₁	v ₂	v ₃	v
IAEA-01-1	9.16	9.18	9.20	9.18	7.98	8.01	8.00	8.00	0.72	0.73	0.72	0.72
IAEA-01-2	9.23	9.18	9.30	9.24	7.82	7.75	7.83	7.80	0.74	0.70	0.73	0.72
IAEA-02-1	9.10	9.15	9.09	9.11	8.25	8.26	8.19	8.23	0.64	0.63	0.62	0.63
IAEA-02-2	9.15	9.21	9.14	9.17	8.20	8.14	8.18	8.17	0.62	0.64	0.62	0.63
IAEA-03-1	9.12	9.13	9.16	9.14	7.68	7.72	7.67	7.69	0.64	0.62	0.64	0.63
IAEA-03-2	9.15	9.16	9.19	9.17	8.00	8.10	7.92	8.01	0.72	0.73	0.65	0.70
IAEA-04-1	9.10	9.18	9.12	9.13	7.40	7.39	7.38	7.39	0.60	0.63	0.70	0.64
IAEA-04-2	9.17	9.14	9.19	9.17	8.13	8.15	8.17	8.15	0.66	0.70	0.64	0.67
IAEA-05-1	9.08	9.14	9.21	9.14	7.13	7.14	7.06	7.11	0.64	0.54	0.66	0.61
IAEA-05-2	9.07	9.12	9.26	9.15	7.30	7.32	7.28	7.30	0.63	0.64	0.64	0.64
IAEA-06-1	9.20	9.16	9.13	9.16	8.15	8.13	8.15	8.14	0.64	0.65	0.66	0.65
IAEA-06-2	9.18	9.15	9.17	9.17	7.90	7.90	7.90	7.90	0.64	0.67	0.64	0.65
IAEA-07-1	9.17	9.18	9.13	9.16	8.19	8.19	8.16	8.18	0.62	0.64	0.66	0.64
IAEA-07-2	9.15	9.21	9.18	9.18	8.21	8.23	8.20	8.21	0.64	0.62	0.68	0.65
IAEA-08-1	9.16	9.18	9.24	9.19	8.13	8.09	8.12	8.11	0.63	0.60	0.62	0.62
IAEA-08-2	9.12	9.15	9.19	9.15	7.79	7.79	7.78	7.79	0.60	0.63	0.64	0.62

表 40 列出了力最大值, 失效时的比能量和最大位移值。除了一个样品外, Cr 涂层环状样品的最大载荷达到 500N 和更高的值。未涂层的 Zr 样品的力最大值较低。失效时的比能量低于 50 mJ/mm[96], 仅表明 Zr 样品 IAEA-05 的脆性行为。

表 40. 环向压缩试验的特征数据

环状样品	力最大值 (N)	失效比能量 (mJ/mm)	温度 (°C)	最大位移 (mm)
IAEA-01-1	575.0	298.8	135	5.21
IAEA-01-2	522.6	225.7	135	4.31
IAEA-02-1	473.0	139.6	135	4.11
IAEA-02-2	442.9	171.7	135	4.67
IAEA-03-1	652.5	440.5	135	6.08
IAEA-03-2	959.8	476.1	135	6.60
IAEA-04-1	526.8	341.5	135	5.67
IAEA-04-2	575.4	317.4	135	5.00
IAEA-05-1	288.5	38.3	135	5.19
IAEA-05-2	306.1	42.8	135	1.51
IAEA-06-1	575.1	364.3	135	6.05
IAEA-06-2	636.2	357.8	135	6.01
IAEA-07-1	678.1	339.6	135	5.81
IAEA-07-2	535.8	325.7	135	5.93
IAEA-08-1	492.8	230.2	135	4.67
IAEA-08-2	504.9	240.6	135	4.56

4.5.4. 扫描电子显微镜试验

试验样品为 IAEA-08, 在 1200°C 的蒸汽中进行氧化。氧化时间为 3600 s。然后分别对原始状态和研磨、抛光后的状态进行检查。使用带有硅漂移探测器的 Oxford 能量色散 X 射线微分析

仪 (EDX) 研究了感兴趣元素的分布。这种类型的 EDX 可以使用适用于各种固体样品显微分析的强束流。施加 5 和 30 kV 的加速电压。大部分背散射电子成像 (BEI) 是在外氧化物层和附近的金属区域上拍摄的。5 kV 用于样品的不同区域的铬、氧和锆元素的线扫描。线扫描从样品涂层的边缘约 30 μm 的位置开始记录。

图 140 显示了原始样品的外部氧化层和附近金属区域的 BEI。右侧显示了抛光后的表面的 BEI。

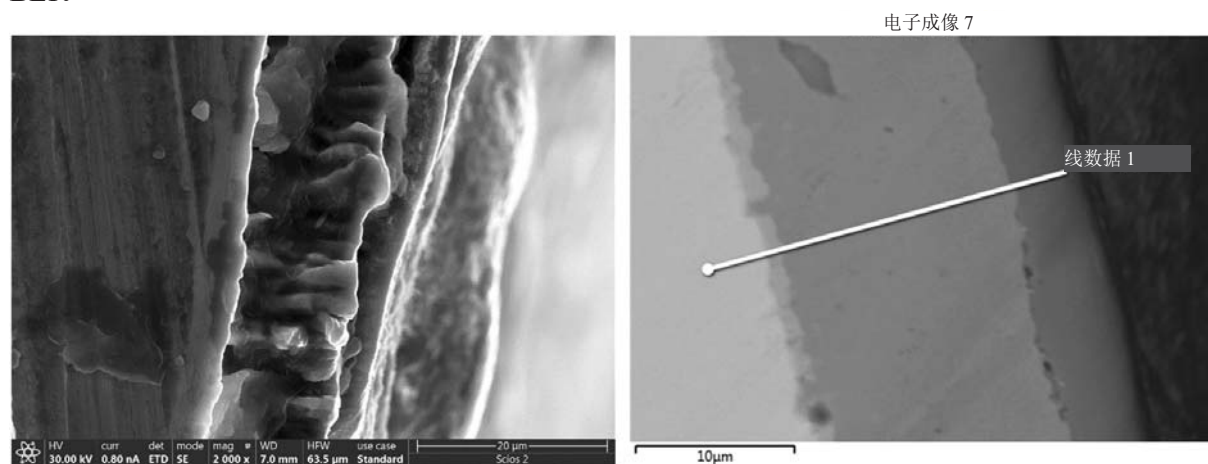


图 140. IAEA-08 涂层样品在 2000 倍 (左) 和 3500 倍 (右) 放大下的二次电子成像 (SEI) 和背散射电子成像 (BEI)。

在二次电子成像 (SEI) 的左侧部分可以看到 Zr1%Nb 环状样品的表面, 在样品制备过程中有切削过程的残余。在样品的边缘区域可以观察到两层:

- 铬层, 由柱状晶体组成, 厚度在 12 至 16 μm 之间;
- 厚度介于 2.1 至 5 μm 之间的相当光滑的氧化铬层, 这与根据质量增加测量所估计的数据非常一致 (如表 38 所示)。

在图 140 右侧所示的 BEI, 除了上述两层之外, 在锆和铬层之间还发现了第三层。该层的厚度约为 1 μm 。

图 141 显示了涂层样品的 BEI, 其中显示了 EDX 分析的区域位置。表 41 汇总了 EDX 的结果。区域 11 可能是含有 C、Na、S 和 Cl 等杂质的颗粒。

表 41. 样品 IAEA-08 的 EDX 结果

区域编号/质量百分数 (wt %)	C	O	Na	S	Cl	Cr	Zr
9	2.62	34.14	—	—	—	63.17	0.07
10	1.73	0.69	—	—	—	97.58	—
11	22.86	3.24	0.65	0.97	0.26	67.95	4.06
12	3.03	0.31	—	—	—	50.51	46.15
13	4.23	—	—	—	—	2.81	92.96

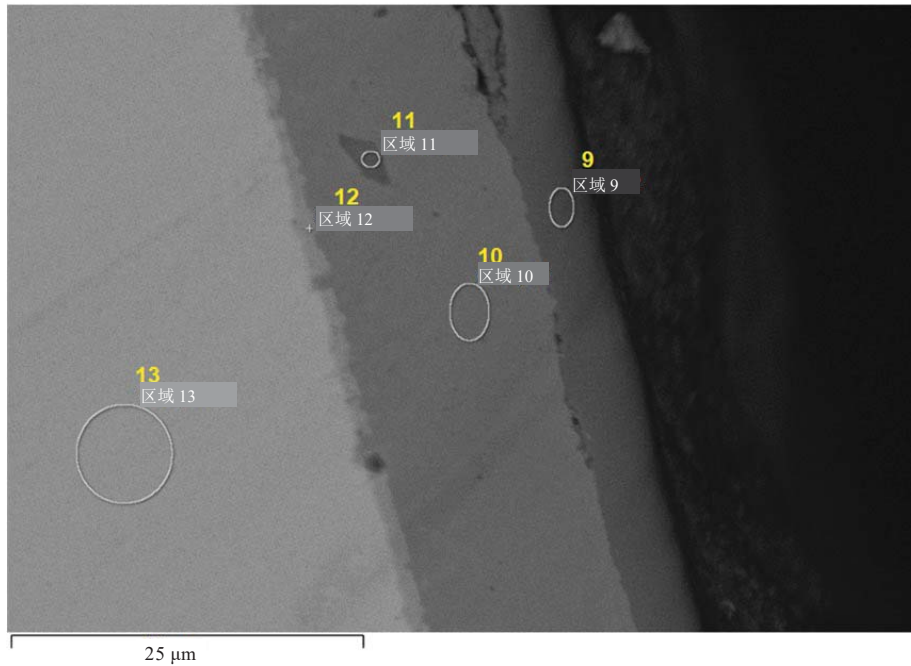


图 141. 背散射电子成像 (BEI) 和样品 IAEA-08 的 EDX 能谱分析的选择区域。

在铬和锆之间的中间层内，铬和锆的含量几乎相同。在金属锆的分析区域中探测到了少量的铬。作为杂质的碳也有少量的存在。在 11 号区域发现了大量的碳和少量的钠、硫和氯。

图 142 显示了另一个 BEI 和感兴趣元素的线扫描分布，并沿着样品上选定的一条线拍摄。

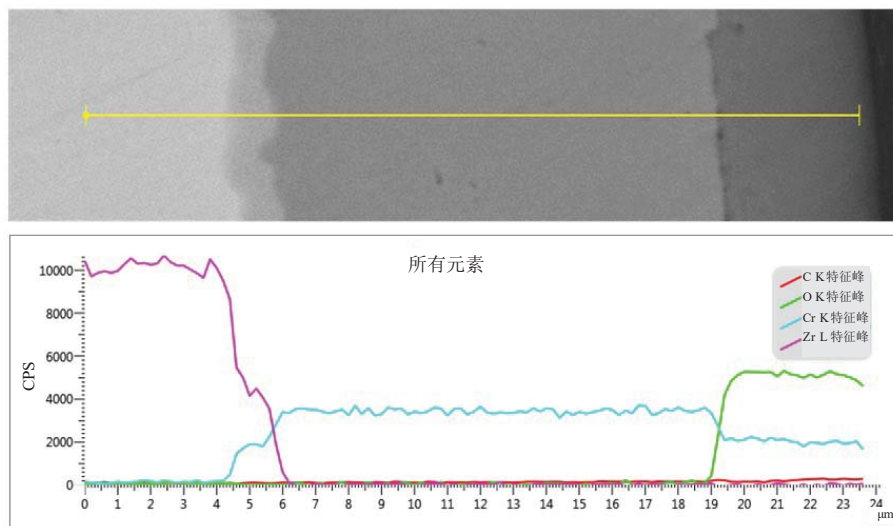


图 142. 样品 IAEA-08 中存在的一些重要元素的线扫描背散射电子成像 (BEI)。

可以看到，在锆和铬之间的非常薄的（约 $2\mu\text{m}$ ）中间层中，这两种重要元素的含量大约是纯锆金属和 Cr 涂层中的一半。表 41 显示了分析区域 12 的情况也基本相同。在铬和氧化铬层的交界处，氧的线扫描含量增加。在氧化铬层中检测到少量的碳。

4.5.5. 金相和显微硬度

利用光学显微镜对 Cr 涂层样品和 Zr 参考样品的结构和硬度进行了测量。氧化条件是相同的。选择了两个样品进行金相分析和维氏硬度试验：

- IAEA-05 (Zr 参考样品, 1200°C蒸汽中氧化 1800 s), 如图 143 所示;
- IAEA-06 (Cr 涂层样品, 1200°C蒸汽中氧化 1800 s), 如图 144 所示。

使用 OLYMPUS GX53F 型倒置光学显微镜进行金相检查。使用维氏硬度试验方法进行显微硬度测量。使用金字塔型金刚石压头, 相对面之间的角度为 136° , 负载为 20 g。根据 ASTM E384-17 标准并使用 Reichert Me-F2 型光学显微镜评估样品表面上留下的压痕。

在这些试验中使用了原始样品的端塞部分。样品被嵌入到环氧树脂中, 横截面经过研磨和抛光处理。

Zr 样品 IAEA-05 显示出了典型的基于 Zr1%Nb 海绵锆基包壳的氧化物结构[97]。图 143 显示在表面形成了 110 μm 厚的致密氧化物。氧化物下的富氧 α 层不均匀, 并且表征显示存在大量侵入 β 相。 α 相的平均厚度约为 200 μm 。涂层内部表现出前期的 β 相结构, 但 α 相的侵入较长, 在某些位置可达到管内表面。长的 α 相侵入 (在 1200°C 的氧化温度条件下较为典型) 可以通过包壳管壁造成断裂。

在氧化过程中, Cr 涂层的 Zr 样品 IAEA-06 的外表面只形成了几微米厚的氧化铬。原始 Cr 涂层的主要部分 (15–20 μm) 仍然保留。Cr 涂层下的 Zr 涂层仅发生轻微变化。在距离表面约 100 μm 的位置观察到明亮层, 并且 Zr 金属的剩余部分具有较暗的颜色。

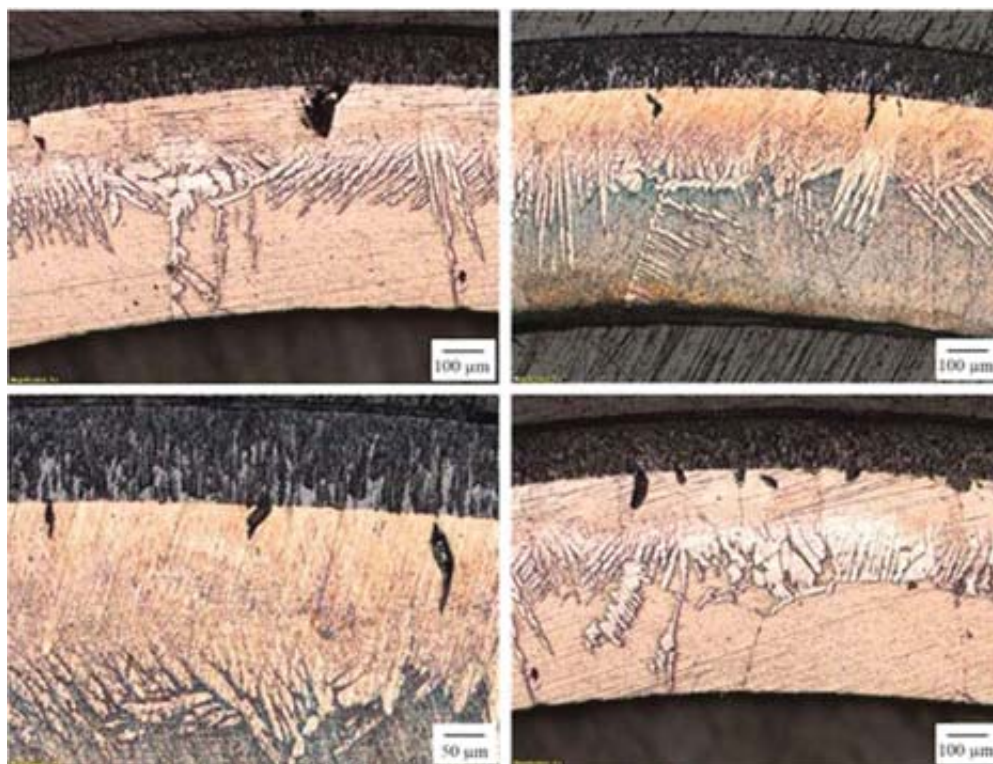


图 143. 样品 IAEA-05 (Zr1Nb) 的金相图像。



图 144. 样品 IAEA-06 (CrPVD 涂层 Zr1Nb) 的金相图像。

维氏硬度测量是在样品金属部分的几个径向位置进行测量的。图 145 和图 146 所示的水平轴上的零点分别在 Zr 样品 IAEA-05 的氧化物-金属界面和 Cr 涂层 IAEA-06 的 Cr-Zr 界面。

测量表明，局部硬度从样品 IAEA-05 的外侧向内表面发生了显著的变化，如图 145 所示。包壳管中的 α 层具有非常高的硬度值（在 400 和 900 之间），沿径向方向呈下降趋势。在 β 层中，硬度低于 300。

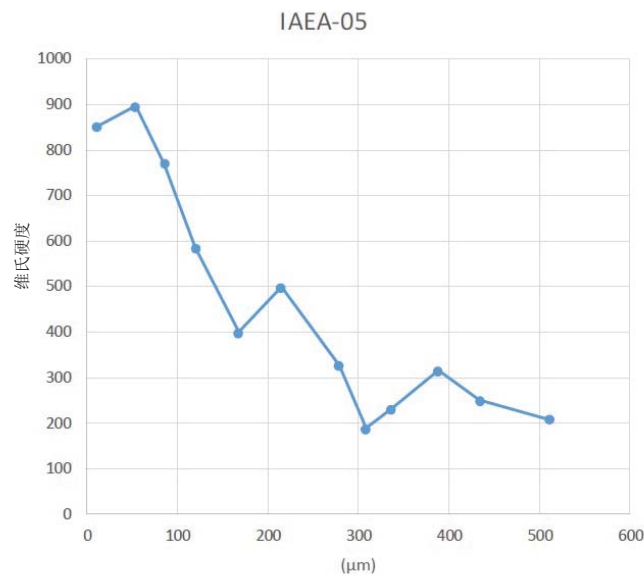


图 145. 样品 IAEA-05 金属部分的维氏硬度。

对于 IAEA-06 样品，外层 100 μm 处的硬度在 350—400 之间。如图 146 所示，包壳管的其余部分的硬度在 170 至 240 之间。这解释了样品的高残余的延展性，在包壳附近的硬度略有增加，可能是由于相互扩散。

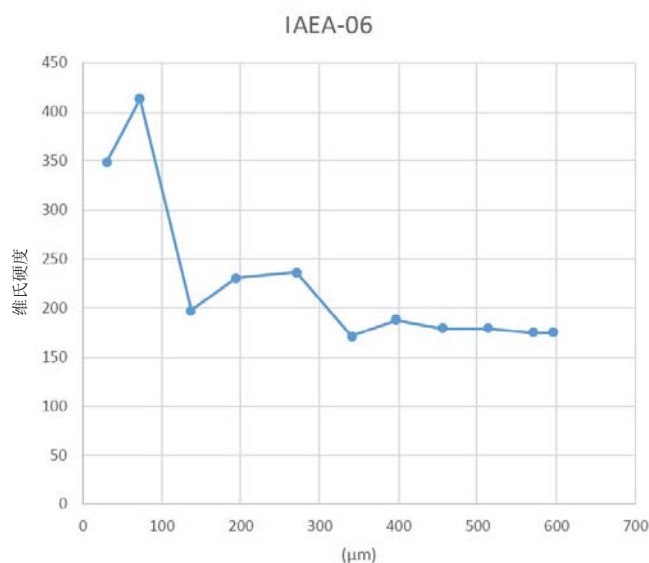


图 146. 样品 IAEA-06 金属部分的维氏硬度。

4.6. 讨论

四个不同的实验室在预定条件下对四种 ATF 包壳候选样品进行了高温氧化试验。

综上所述，AISI 348 块体材料的氧化高度依赖于蒸汽。在 1100°C 时，厚度在 200 μm 到 450 μm 之间；在 1300°C 时，厚度在 520 μm 到 1050 μm 之间。随着温度的升高，内层的 Fe 含量在增加，Cr 含量在减少，在外层氧化物层中 Fe 的含量也略微增加。无论温度如何，外层中 Cr 的含量都很少（整体上是典型的双层氧化层结构）。与内层相比，在外层中观察到 Mn 含量明显更高。总体而言，一个典型的燃料包壳的厚度约 0.5 mm。在这个温度范围内，由 AISI 348 制成的管壁将很快被破坏。因此，AISI 348 基体材料可能不能提供预期的足够的抗事故能力。

CTU 的 Cr 涂层 Zry-4 样品的涂层厚度和氧化层厚度也取决于蒸汽温度。1100°C 时厚度约为 10 μm ，1200°C 时厚度约为 15 μm ，1300°C 时厚度为 40 到 400 μm 。在 1100°C 和 1200°C 处理后样品的涂层是连续的。然而，在涂层和氧化层之间发现了裂纹。在 1200°C 温度条件下处理的样品的氧化层也有裂纹。在 1300°C 温度条件下处理的试样的涂层也是连续的，但是在后续试验样品制备过程中，涂层和基体出现部分松动。涂层和氧化层的厚度在 40—400 μm 之间，即在 1300°C 时，氧化迅速扩展。在 1100°C 和 1200°C 处理的样品中，在锆基体和氧化层之间的薄 Cr/Zr 富区和外氧化层上观察到了 Fe 的富集。

一般来说，对于 MAX 相 PVD 涂层的 Zry-4 蒸汽样品观察到非常高的氧化速率。似乎涂层是有保护性的，但氧化从外围区域迅速发展。

MTA EK 和 CTU 用 PVD 镀铬 Zr1Nb 包壳管进行了一系列的实验。这个过程包括在蒸汽和空气中氧化，氧化时间在半小时到三小时之间。通过环向压缩试验研究氧化后材料力学性能的变化。利用光学和扫描电子显微镜和维氏硬度测量来表征包壳管样品中的结构变化。

Cr 涂层的 Zr 管与未涂层的 Zr 样品的比较证明涂层的样品可以耐受高温蒸汽条件而不会出现严重的劣化。在 Cr 涂层上只形成小的氧化物鳞片，并且包壳管样品保持延性。

扫描电镜和电子能谱试验表明，在 1200°C 的水蒸气中处理一小时，Zr 涂层表面的铬涂层仅发生轻微氧化。在界面处发现了一个非常薄 ($\leq 10\mu\text{m}$) 的中间层，其中含有锆和铬。发现铬层的厚度为 12 到 15 μm ，氧化铬层约为 5 到 6 μm 。因此，在蒸汽氧化试验后，只有铬涂层的外部被氧化。

AISI 348 SS 显示出比图 147 所示的未涂层 Zr 合金参考样更高的产氢量。

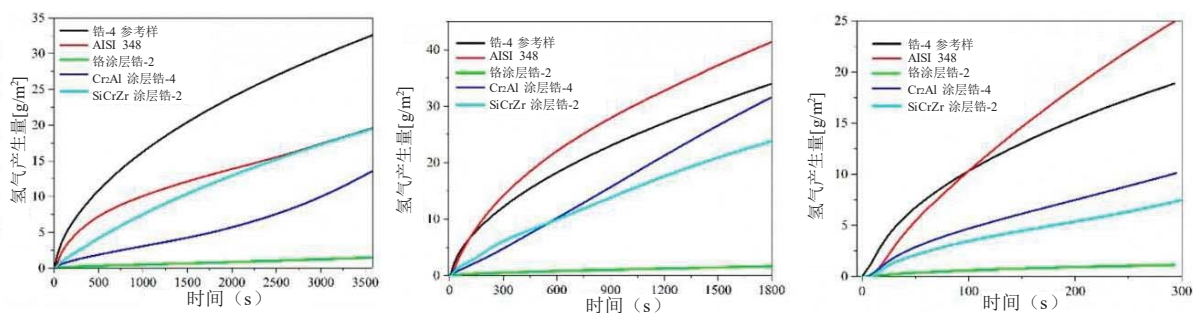


图 147. 1100°C 处理 60 分钟、1200°C 处理 30 分钟和 1300°C 处理 5 分钟的蒸汽氧化试验的累计产氢量。

Cr 涂层显示出优异的抗氧化性，并且它能够完全保护锆基底免受高达 1300°C 的氧化。当温度到达 1320 到 1330°C 的共晶点温度时，会发生氧化加速和涂层的快速劣化。研究还表明，目前的一些标准（例如 DBT）并不直接适用于涂层材料，氢气的吸收百分数仍然存在问题。总的来说，对于均匀腐蚀和高温蒸汽氧化，它表现出最好的抗氧化性能。ZrSi-Cr 和 MAX 相涂层 Zr 合金在事故工况下表现出有限的好处。涂层的好处是显而易见的，特别是在较低的氧化温度（1100°C）条件下，但在较高的温度条件下的表现与无涂层的参考样品相当。可能需要进一步的优化。

5. FeCrAl 包壳的建模基准

5.1. 简介

在 2017 年 6 月 CRP 的 ACTOF 的第二次研究协调会议 (RCM) 期间[98], 提出了一个建模基准作为参与者的合作活动。特别商定, 有关组织将根据各自的燃料性能程序, 对以 FeCrAl 不锈钢为包壳材料的一系列燃料棒问题进行燃料性能计算。这项工作的目的是对 FeCrAl 包壳性能进行初步的、有意义的调查, 并比较不同燃料性能标准的结果。这项工作最终将对 FeCrAl 包壳的性能、目前核燃料性能程序在模拟 FeCrAl 方面的能力以及未来研究的重要领域有重要的指示意义。

为了在不同燃料性能程序之间建立模型基准, 最好首先商定一种特定的合金, 并在程序中应用一套一致的材料模型和属性, 以便进行有意义的比较。应用于核燃料包壳材料应用的 FeCrAl 合金目前正在开发和试验中。材料性能数据仍然有限, 大部分来自堆外试验。因此, 选择一种具有足够完整的模型和可用性能相当好的试验合金是十分重要的。具体而言, 为了这项工作, 最近在橡树岭国家实验室 (ORNL) [99-103]开发的实验室优化合金 C35M 已被考虑。这种合金 (或类似合金) 是 2022 年商用反应堆先导试验棒或组件的主要竞争者, 因为已经在 Halden 反应堆[103]中进行了辐照试验, 目前正在爱达荷国家实验室 (INL) [104]的先进型试验反应堆 (ATR) 中进行。根据在 ORNL 和 Halden 反应堆进行的实验数据, ORNL 和 INL 的研究人员建立了 C35M 热机械性能和行为的经验模型[99、100、102、103、105]。这些模型包括温度函数的热物理性质、热蠕变和辐照蠕变、体积肿胀和氧化的模型。此外, 还开发了为核电站冷却剂丧失事故条件制定了 FeCrAl 爆破失效准则[105]。

对于这项工作的结果, 已经构建了一套足够完整的用 FeCrAl-C35M 进行燃料性能计算的材料模型和属性, 并且 INL 于 2017 年 10 月向与会者提供了详细信息, 以便在程序中实施, 同时还提供了基准情况的详细标准规格[106]。本报告第 2.1 部分描述了基准情况中使用的 FeCrAl 材料模型和属性。基准案例包括 FeCrAl 包壳的理想化问题, 既包括运行工况的反应堆条件, 也包括冷却剂丧失事故条件。

建模基准的概念与以往的国际基准测试 (例如原子能机构的 CRPs FUMEX 和 FUMAC) 类似, 但是以 ATF 候选材料作为模拟的对象。选择的案例是更加实际的, 以便能够对 FeCrAl 的性能进行有意义的评估, 但又是简单, 因为这对于用新材料进行初步模拟是必要的, 并且为了促进不同参与者的分析的一致性。这是 ATF 首次进行燃料建模基准测试, 并有可能为该领域的未来协调研究活动铺平道路。

共有五个组织参加了 ACTOF 的 FeCrAl 建模基准, 即 INL (BISON 程序)、NINE (TRANSURANUS 程序)、JAEA (FEMAX 相 I-7)、圣保罗大学 (FRAPCON) 和 CNEA (BACO)。注意, 在 TRANSURANUS 和 FRAPCON 的情况下, 本基准测试的算例是由外部用户而不是程序的官方开发人员执行的。此外, 在目前的基准测试中使用的这些程序的版本由用户组织修改, 与官方的版本不同。因此, 这些程序的结果仅被视为用户工作的代表, 不一定得到 TRANSURANUS 和 FRAPCON 官方开发组织的承认。

在这一部分中，我们介绍了 ACTOF 中的 FeCrAl 模型基准。这一部分的结构如下。在第 5.2 部分中，对基准案例的规范进行了总结。在第 5.3 部分中，我们提供了应用于基准测试的燃料性能程序的描述。在第 5.4 部分和 5.5 部分中，我们分别介绍和讨论了运行工况和冷却剂丧失工况的基准计算结果。从工作中得出的结论在第 5.6 部分中。

5.2. 基准计算规范

INL 向其他 ACTOF 参与组织提供了基准案例的详细标准规范[106]。建议的情况相对简单，包括在理想的运行工况下辐照的压水堆短燃料棒，以及在核电站冷却剂丧失事故（LOCA）工况下的包壳案例。规格报告如下。

5.2.1. 正常操作情况

假设的轻水堆运行工况的基准算例是一个简单的，理想化的试验案例，即在稳态条件下辐照典型压水堆规格的短棒（10 个燃料芯块）。本案例旨在分析正常操作条件下辐照过程中 FeCrAl 包壳的行为，并与 Zry-4 包壳的相似问题进行比较。在这两种情况下都考虑 UO₂ 燃料。

假定的几何形状包括 118.6 mm 高的一叠 UO₂ 燃料芯块、FeCrAl（或 Zry-4）包壳、初始 80 μm 的燃料芯块和包壳间隙。为了能够比较两种系统（UO₂/Zry-4 和 UO₂/FeCrAl），初始的燃料小棒（包壳外径）和燃料到包壳间隙是相同的。包壳厚度取决于所使用的包壳材料。对于 FeCrAl 的情况，包壳更薄，以适应增加的中子吸收截面所带来的中子惩罚。这样就可以使用稍大的燃料芯块来获得相同的燃料棒中的间隙。Zry-4 和 FeCrAl 的包壳厚度均来自[101]。FeCrAl 包壳厚度根据[107]的中子分析得出。表 42 总结了两种小棒的规格。

线性热流量历史包括 3 小时内从 0 到 25 千瓦/米的线性提升，保持恒定功率约 4 年（准确的说，35037 小时，从启动算起 4 年），最后 3 小时内的功率关闭（如图 148）。因此，功率变化（启动和停堆）被认为是以约 0.14 千瓦/米/分钟的功率斜率进行的。假设具有一个平坦的曲线。FeCrAl 和 Zry-4 使用了相同的功率历史。实际上，FeCrAl 包壳燃料棒相对于 Zr 包壳燃料棒的功率是不同的，这是由于需要克服中子惩罚，所以必需增加燃料装载量和浓缩量。尽管如此，使用简化的功率历史进行比较可以提供 FeCrAl 包壳燃料棒变化的有价值结果。需要注意的是，与压水堆燃料棒的典型平均工作功率相比，25 千瓦/米的功率水平相对较高，4 年的辐照时间相对较长。这些选择是为了用来分析包壳行为，包括由燃料热膨胀和气体膨胀驱动的长期燃料芯块与包壳材料的相互作用（PCMI）的影响。在这种情况下选择的功率和时间对应于 Zry-4 样品在辐照结束时达到约 67 GWd/tU 的燃料棒平均燃耗（较小的芯块直径），FeCrAl 样品在辐照结束时达到约 61 GWd/tU 的燃料棒平均燃耗。

表 42. 正常操作条件的基准情况规范

	UO ₂ /Zry-4 燃料棒	UO ₂ /FeCrAl 燃料棒
燃料芯块束长度 (mm)	118.6	118.6
芯块外径 (mm)	8.19	8.57
芯块内径 (mm)	0	0
倒角, 碟形	无	无
径向间隙宽度 (μm)	80	80
包壳内径 (mm)	8.35	8.73

表 42. 正常操作条件的基准情况规范 (续)

	UO ₂ /Zry-4 燃料棒	UO ₂ /FeCrAl 燃料棒
包壳厚度 (mm)	0.575	0.385
包壳外径 (mm)	9.5	9.5
上方腔室高度 (mm)	26	26
下方腔室高度 (mm)	1	1
总空余体积 (cm ³)	1.725	1.874
初始充气压力 (MPa)	2	2
初始填充气体	He	He
初始燃料密度 (%TD)	95	95
初始燃料浓缩度 (%)	5	5
初始燃料晶粒半径 (μm)	5	5
冷却剂入口质量流量 (kg/m ² s)	3800	3800
冷却剂入口温度 (k)	580	580
冷却剂压力 (MPa)	15.5	15.5

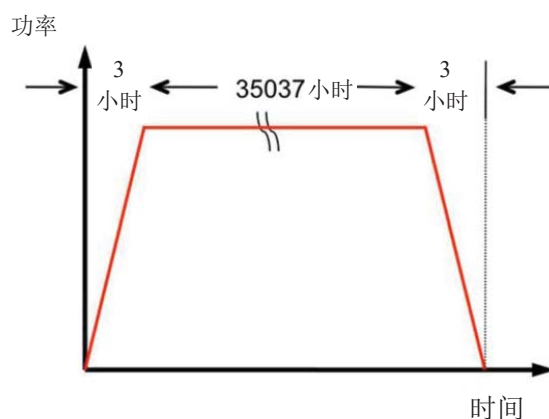


图 148. 正常运行基准条件下的功率变化历史示意图，稳态线性功率水平为 25 千瓦/米。

5.2.2. 冷却剂损失情况

对于 LOCA 条件下的 FeCrAl 包壳性能计算，考虑了 AEKI [108] 中 PUZRY 单独效果实验的规范。这些是在明确规定条件下对 Zry-4 管进行仅有包壳鼓胀和爆破的试验。在这些实验中，在电阻炉为研究管样品提供 700 到 1200°C 温度范围内的等温环境。试管的内部压力线性增加，直到样品爆破。试样长 50 毫米。试样被放置在充满惰性氦气的石英管中，并在电炉中加热。石英管中的气体压力保持在 0.1 MPa。经过大约 1000 秒的加热后，样品以恒定的加压速率用氦气加压。试验了 7×10^{-4} 和 2.6×10^{-2} MPa/s 之间的加压速率。

实际的 PUZRY 实验是在内/外径分别为 9.3/10.75 mm (即 725 μm 厚) 的 Zry-4 管上进行的。对于 ACTOF 计算，我们考虑了 FeCrAl 材料，然而，我们使用了 PUZRY 试验的实验条件和几何形状。例外情况是，包壳的厚度在进行真实模拟时是偏低的。特别是，FeCrAl 采用的包壳厚度为 385 μm (与运行工况相同，见第 5.2.1 节)。表 43 总结了 LOCA 计算的包壳管规格。基准

模拟考虑了 PUZRY 系列的六个试验。选择基于 CRPFUMAC 的选定案例[109]。表 44 总结了所选试验的温度和压力条件。

选择 PUZRY 试验案例的原因是，考虑到独立效应，只进行包壳试验，并有明确的实验条件（温度，压力历史），避免了与燃料棒整体变化有关的复杂性（燃料和包壳的热分析和机械分析，燃料包壳相互作用）。隔离包壳被认为是试验程序的能力和演示一种新材料的第一个模型基准的理想方法。完整燃料棒的基准可以在未来考虑。

因为 PUZRY 实验是在惰性气体（Ar）气氛中进行的，所以不允许研究氧化的影响。这可以适用于首个模型基准，因为据我们所知，FeCrAl-C35M 的高温氧化模型尚不可用。从未来的角度来看，可以进行氧化环境下冷却剂丧失工况的模拟。

表 43. LOCA 工况下基准计算的燃料棒规格

管材试样合金材料	FeCrAl
内径（mm）	4.65
厚度（ μm ）	385
样品长度（mm）	50
端塞长度（mm）	5
大气层	Ar
外压（MPa）	0.1

表 44. 基准计算所选的 6 个试验条件

棒编号	温度（ $^{\circ}\text{C}$ ）	升压速率（MPa/s）
8	1000	0.00763
10	1100	0.00710
12	1200	0.00723
18	900	0.01151
26	700	0.01193
30	800	0.02630

5.3. 燃料性能程序的描述

5.3.1. BISON

美国能源部（DOE）一直在核能先进模型和模拟（NEAMS）和轻水堆先进模拟联盟（CASL）项目中开发模拟核燃料行为的研发能力。其中一个结果是 BISON 程序[110]，这是一个多维的，基于有限元的燃料性能程序，由爱达荷国家实验室（INL）开发。

BISON 是使用 INL 面向对象的多物理场仿真环境，即 MOOSE[111]建立的。MOOSE 是一个大规模并行的、基于有限元的框架，用来解决耦合的非线性偏微分方程系统，使用 Jacobian-Free Newton Krylov (JFNK) 方法。BISON 允许使用一维、二维或三维几何表示法来分析包括局部多维效应在内的全局燃料元件行为。BISON 使用大规模并行计算的能力允许在二维分析整体燃料棒的详细辐照历史，也允许分析大型三维问题。BISON 已被应用于各种燃料形式，包括 LWR 燃料棒、TRISO 颗粒燃料、快速氧化物燃料和金属燃料的棒和板的几何形状。该程序适用于稳态和瞬态工况，并被用于分析运行和设计基础事故工况下的燃料行为。

BISON 管理方程由能量、种类和动量守恒的完全耦合偏微分方程组成。BISON 的非线性运动学遵循[112]中描述的方法。BISON 中包括二氧化铀燃料的材料模型，以描述与温度和燃耗相关的热特性、固体和气体裂变产物的膨胀、致密化、裂纹、芯块碎片重定位、热和辐照蠕变[110、113]。裂变气体的肿胀和释放是使用[114]中描述的模型计算的。对于锆合金包壳，有热物理性能、瞬态塑性、热和辐照蠕变、辐照生长、氧化以及包壳相变、鼓胀和 LOCA 期间的爆破等模型。间隙传热是以传统的方式进行建模的，整个间隙的总热导率被计算为气体热导率的总和，由于固体固体接触而增加的热导率，以及由于辐射传热而产生的热导率。材料之间的机械接触是通过使用节点/表面约束实现的[110、113]。

在 BISON 中还提供了其他各种材料模型。其中包括 MOX、 U_3Si_2 、U-Pu-Zr 和 U-10Mo 的燃料模型，以及 HT9、316 和 FeCrAl 的包壳模型。BISON 模型在参考文献[110]中有更详细的描述。

对于 BISON 来说，存在一套广泛的程序验证问题，从基本的有限元固体力学和传热试验，到核燃料模型的具体问题。除了程序验证外，还进行了解决方案验证（如解决方案的数值精度）[113]。

BISON 的验证工作最初集中在 LWR 燃料的正常运行条件和功率提升上[115、116]。近年来，对设计基准事故工况 (DBA) 的分析也进行了大量的工作，包括 LOCA[117、118]和 RIA[119、120]。对于 TRISO 颗粒燃料，已经考虑了几个基准案例，将 BISON 的结果与其他燃料性能程序的结果进行比较[116、121]。

BISON 代码对 FeCrAl 包壳分析的扩展内容在[105]中描述。

5.3.2. TRANSURANUS

TRANSURANUS 是一个用 FORTRAN95 编写的计算机程序，用于对核反应堆中的燃料棒进行热力和机械分析，由欧洲委员会联合研究中心拥有。TRANSURANUS 已经被研究中心、核安全机构、大学和工业合作单位使用（见参考文献[122—134]）。

TRANSURANUS 通常被称为燃料性能程序，这意味着它可以解决径向传热、径向位移以及燃料及其周围包壳的应力分布、裂变产物的释放及其随时间变化的行为等方面的问题。一般来说，燃料性能预测的方程式体现了以下现象：

- 热性能：热传导、辐射和对流；
- 机械性能：蠕变（辐照和高温）、致密化、热膨胀、芯块开裂和重定位、固体和气体肿胀；
- 锕系元素行为：主要的 Th、U、Np、Pu、Am 和 Cm 核素的损耗和积累，对径向功率曲线的影响；
- 燃料结构变化：Pu 和 Am 的重新分布，晶粒的生长（正常和柱状），中心空洞的形成；
- 裂变产物的行为：在燃料基体中产生，扩散到晶界，在晶界饱和后释放到燃料棒自由空间中，热释放，反冲，形成高燃耗结构（HBS，耗尽并包含孔隙）。

燃料与包壳间的热传导是通过热传导、辐射和对流的组合来模拟的（URGAP 模型[135]）。主要的假设和机械性能的方程式在参考文献[123]中提供。

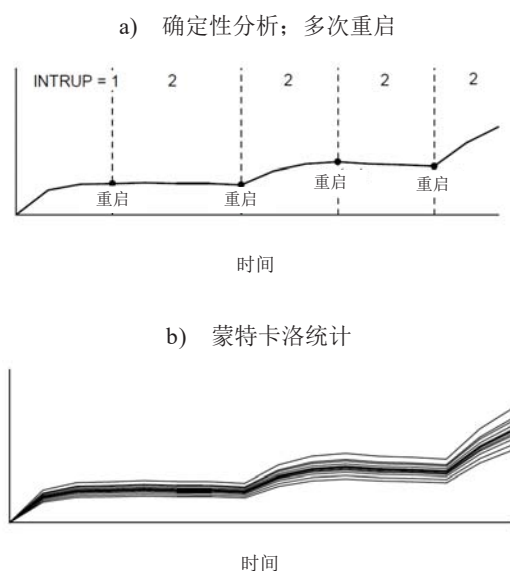
铀系浓度的主要评估和方程可以在参考文献[133, 134]。在 TUBRNP 模型中，径向功率剖面的计算分为：(a) 通过热扩散理论对 neutron 通量进行近似计算，以及 (b) 用简化的燃料方程计算相关铀系同位素的局部浓度。最近的扩展包括核素 ^{232}Th 、 $^{233-236}\text{U}$ 、 ^{237}Np 、 $^{238-242}\text{Pu}$ 、 ^{241}Am 、 ^{243}Am 、 $^{242-245}\text{Cm}$ 。更多的细节在参考文献[136]中给出。

TRANSURANUS 程序由一个定义明确的机械和数学框架组成，其中可以很容易地加入其他物理模型。该程序具有全面的材料数据文件，包括氧化物、混合氧化物、碳化物和氮化物燃料类型、铝合金和不锈钢包壳以及几种不同的冷却剂（水、钠、钾、铅、铋）。TRANSURANUS 可以作为一个单一的程序系统，用于模拟正常运行条件下的长期辐照以及瞬态试验。“重启”模式可以模拟重新制造（再循环）的燃料棒，例如，填充气体已经完全改变。

该程序可以采用两种不同的方法：作为一个确定性的或统计性的程序。重启可用于执行采用蒙特卡洛方法的统计分析。这对于分析长期辐照后的瞬态可能有帮助。图 149 给出了这些可能性的概述。

除了燃料棒设计的灵活性，TRANSURANUS 程序可以处理各种不同的情况，正如在实验中所证明的那样，在正常、非正常和事故条件下，尽管一些专门用于 RIA 的模型（例如气室温度）仍在开发之中。此外，该代码还被用于 BWRs、PWRs 和 WWERs。要处理的问题的时间尺度可能从几毫秒到几年不等。因此，复杂的辐照实验可以被模拟，包括重新制造的组装的燃料棒和不断变化的操作条件。

在本建模基准中，TRANSURANUS 计算由 NINE 进行。特别是，使用 TRANSURANUS 程序的版本是 v1m1j15，并在其中加入了 FeCrAl 模型。TRANSURANUS 对 FeCrAl 包壳分析的扩展内容在 NINE 对 ACTOF 的独立工作中有所描述（见附件）。



c) 重启和蒙特卡罗统计的组合

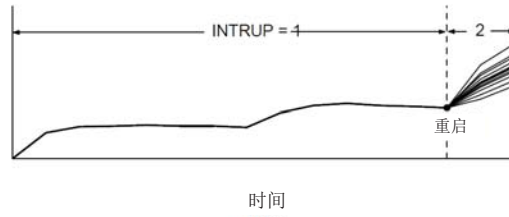


图 149. 重启的确定性和概率数值的示意图。

5.3.3. FEMAXI

FEMAXI 的最初版本是在 20 世纪 70 年代开发的，基于对燃料棒局部变形的有限元分析 [137]。从那时起，已经做了许多改进，如蠕变模型的实现和高燃耗燃料行为的模型开发。FEMAXI-7 的特点简要介绍如下。详细情况见参考文献[138、139]。

该代码在单通道模型的基础上分析了单个燃料棒和相邻冷却剂通道的行为。FEMAXI 是基于 AXIs 对称系统的有限元方法。如图 150 所述，一个燃料棒被分为若干个轴向段。每个段被分为环形元素，用于一维热传导/转移和力学计算。功率历史作为时间或燃耗度的函数被做为输入。

计算流程如下。首先，根据前一个时间步骤的结果，进行发热、传导、转移（到冷却剂）的计算，以评估温度曲线。其次，根据评估的温度曲线，计算裂变产物（FP）气体的扩散和释放，并评估棒的内部压力。然后，根据评估的温度和压力，进行一维机械分析，这些计算在进入下一个时间步骤之前进行迭代以获得收敛（该程序也有一个选项，对 R-Z 二维几何中的特定燃料段进行局部 PCMI 分析）。表 45 总结了与模拟 UO₂ 芯块行为有关的模型和相关关系，并在此次运行中使用。

在本次运行中，包壳性能的建模遵循以下基准规范：热导率、比热容、杨氏模量、热膨胀系数、泊松比、热蠕变、辐照蠕变、应力-应变曲线（塑性），并为程序运行做了一些小的修改。例如，FeCrAl 合金 C35M 的体积膨胀已经通过将体积膨胀转换为线性膨胀来实现。

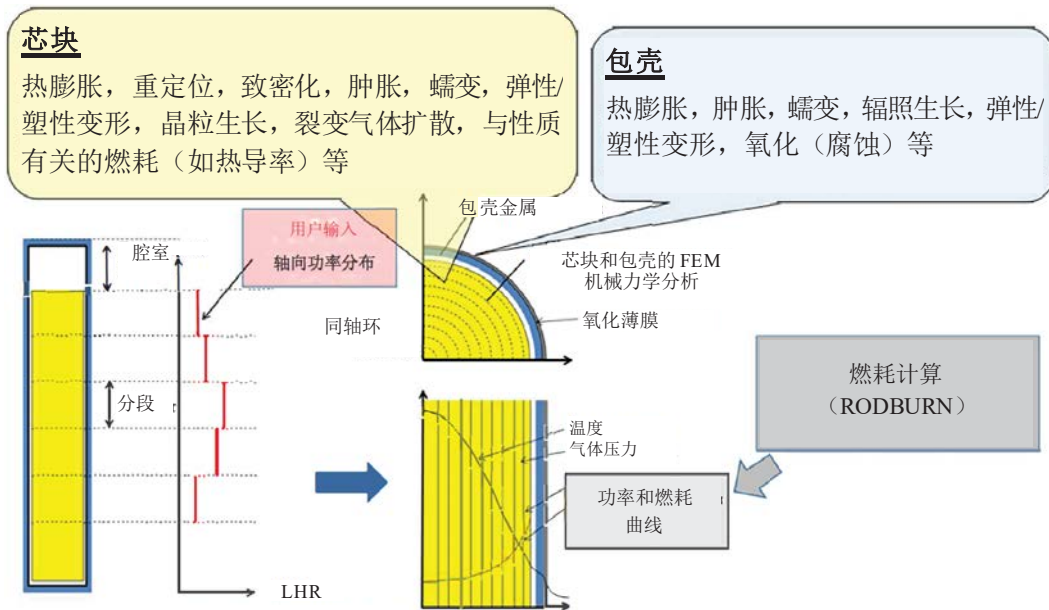


图 150. FEMAX 相 I-7 分析网格和建模现象的概述。

表 45. 用于基准运行的 UO₂ 芯块的模型和相关关系

	模型	参考资料
热导率	Halden	[140]
热膨胀系数	Halden	[140]
密度	MATPRO-09	[141]
杨氏模量	MATPRO-11	[142]
泊松比	MATPRO-09	[141]
发射率	MATPRO-11	[142]
蠕变	MATPRO-11	[142]
蠕变截止温度	1273k	暂定
肿胀	FEMAX 相 I	[138]
致密化	FEMAX 相 I-III	[138]
最大密度	1%	暂定
致密化完成 90%	5 GWd/tUO ₂	暂定
在启动时的重定位	假设 55%的空隙是被重新定位的芯块 碎片占据	暂定
可塑性	Tachibana	[143]
比热容	MATPRO-11	[142]
晶粒生长	Itoh	[144]

5.3.4. FRAPCON-USP

太平洋西北国家实验室 (PNNL) 开发的 FRAPCON[145] 是一个分析工具, 用于计算当功率和边界条件的变化足够缓慢, 从而适用于“稳态”时 LWR 燃料棒的行为。这包括诸如长时间的恒定功率和缓慢的功率提升等情况, 这些都是正常动力反应堆运行的典型情况。该程序计算所有重要的燃料棒变量随时间的变化, 包括燃料和包壳温度、包壳环向应变、包壳氧化、水化、燃料辐照膨胀、燃料致密化、裂变气体释放和棒内气体压力。此外, 该程序旨在通过 FRAPTRAN 生成瞬态燃料棒分析的初始条件, FRAPTRAN 是配套的瞬态燃料棒分析程序。

FRAPCON 使用来自 MATPRO 的燃料、包壳和气体材料特性, 这些特性最近已经更新, 包括与燃耗有关的特性和先进的锆合金包壳的特性。其他未包括在更新的 MATPRO 文件中的材料属性是裂变气体释放、包壳腐蚀和包壳吸氢。模型的描述见[145]。FRAPCON-3 中的材料特性包含在模块子程序中, 这些子程序定义了从室温到高于熔化温度的温度以及 0 到 62 千兆瓦天/吨铀 (GWd/MTU) 的燃料棒平均燃耗水平的材料特性。每个子程序只定义了一个材料属性。例如, FRAPCON-3 包含定义燃料热导率的子程序, 它是燃料温度、燃料密度和燃耗的函数; 燃料热膨胀是燃料温度的函数; 包壳应力应变关系是包壳温度、应变率、冷作业、氢化物含量和快中子通量的函数。

5.3.5. BACO

BaCo 是一个模拟圆柱形燃料棒在运行和贮存条件下的热机械和裂变气体行为的程序。对 UO₂ 芯块的模拟包括弹性变形、热膨胀、蠕变、肿胀、致密化、重组、裂缝和裂变气体释放[146、147]。对于锆合金包壳, 该程序对弹性变形、热膨胀、各向异性的塑性变形、蠕变和辐照下的生长进行建模。

实验验证是基于 IAEA CRPs 的各种案例，如 D-COM、FUMEXI、II、III 和 FUMAC，来自 NEA-IAEA 国际燃料性能实验（IFPE）数据库，来自 OECD Halden 反应堆项目数据库，以及来自盲测：BARC PHWR 燃料程序比较[148]和 OECD/NEA 关于 PCMI 的基准[149]。

BaCo 最初专注于 PHWR 燃料，如 CANDU[150]和 Atucha[151]燃料，其能力也扩展到 PWR、BWR、WWER、MOX、实验性先进原型和非正常燃料。该程序的演变在历史上以 CNEA 领导的核计划为导向，即整体式 PWR CAREM 的燃料[152]、PHWR MOX 燃料[153]和先进的 PHWR 燃料（如 CARA 燃料）[154]。

UO₂ 芯块的 BaCo 模型包括弹性变形、热膨胀、蠕变、肿胀、致密化、结构调整、重定位、裂纹和裂变气体释放。对于锆合金包壳，该程序建立了弹性变形、热膨胀、各向异性的塑性变形、蠕变和辐照下的生长模型。该程序的模块化结构很容易使不同的材料特性得到实现。它可以用于任何几何尺寸的圆柱形燃料棒，包括二氧化铀芯块（实心或空心，有或没有凹槽）和 Zry 包壳。BaCo 程序的一个特点是在任何辐照阶段都可以对燃料进行完整的处理，无论颗粒和包壳之间是否有机接触。

燃料棒的功率历史和包壳或冷却剂的外部温度必须交给程序。燃料棒的性能是用有限的时间步骤（有限差分方案）进行数值模拟的。程序根据物理标准自动选择时间步骤。计算了芯块和包壳内的温度曲线、芯块和包壳的主要应力、芯块的径向和轴向裂纹模式、芯块和包壳的主要应变和热几何形状、芯块的孔隙率、晶粒尺寸和结构调整、裂变气体释放到棒内的自由空间、燃料和二氧化铀晶界中的气体分布、内部气体压力和内部气体的当前组成以及碟形的变化。沿燃料棒轴的分布输出包含这些的变量。机械和热处理的细节以及芯块、包壳和构成方程可在参考文献[146]中找到，该程序的扩展描述包括在参考文献[147]中。

BaCo 假定燃料棒在圆柱坐标中具有方位双维对称性[146]。虽然没有明确考虑角度坐标，但通过角度平均法模拟了角度相关现象以及径向裂纹[155]。另外，BaCo 中还包括了轴向的芯块开裂和重定位。在数值模拟中使用了轴向对称性和修正的平面应变（恒定的轴向应变）的假设。燃料棒被分离成轴向部分，以模拟其轴向功率曲线的相关性。

BaCo 程序包包含 BaCo3D 工具[156]、统计分析[157]、全核计算[151]、图形数据后处理[147]和储存条件的模拟[158]。

5.4. 正常运行条件下的基准结果

在第 5.2.1 部分中描述了运行工况模拟所考虑的案例。总共有五个组织为这些基准案例提供了结果：

- INL（美国），BISON 程序；
- JAEA 与早稻田大学（日本），FEMAX 相 I-7 程序；
- NINE（意大利），TRANSURANUS 程序；
- 圣保罗大学（巴西），FRAPCON-USP 程序；
- CNEA（阿根廷），BACO 程序。

与会者被要求提供以下有价值的结果：

- 包壳内表面和外表面的环向应变；
- 包壳内外表面的环向应力；
- 燃料包壳的径向间隙宽度；
- 氧化层厚度；
- 燃料中心温度；
- 棒内压；
- 裂变气体的释放。

请注意，包壳的环向应变和应力、间隙宽度、氧化层厚度和燃料中心温度是与燃料束中间平面相对应的轴向的局部数值。

计算结果的比较如下：计算结果的选择考虑第 5.4.1 部分中的 Zry-4 包壳，以及第 5.4.2 部分中的包壳的扩展比较结果。

5.4.1. Zircaloy-4 包壳的参考计算结果

以 FeCrAl 和 Zry-4 作为包壳材料的两种情况下，都进行了运行工况下的燃料棒模拟。除了包壳材料和厚度之外，这两种情况是相似的（见第 5.2.1 部分）。基准结果的介绍对 Zry-4 情况在程序与程序之间进行比较。这是因为考虑到传统的二氧化铀/锆合金系统的建模 (i) 通常在燃料性能程序中更加统一，并作为与后面介绍的 FeCrAl 性能模拟结果进行横向比较的参考，以及 (ii) 提供对指定边界条件一致性的验证。

图 151 显示了五个燃料性能程序在包壳外表面的环形应变演变方面的计算结果的比较。（请注意，FRAPCON 的结果是以整个包壳厚度的平均应变来表示的）。代码预测了在初始启动期间由于热膨胀而产生的向外应变，在 PCMI 开始之前的外冷剂压力下的包壳向内蠕变应变，以及在间隙关闭后（即在 PCMI 下）由燃料膨胀驱动的向外蠕变。在最后的停堆期间，间隙重新打开，导致燃料包壳接触压力消失，从而导致包壳在外冷剂压力下向内应变。来自不同程序的结果的预测差异主要是由于应用于 Zry-4 包壳蠕变的不同模型和对 UO₂ 燃料变形的贡献，如肿胀。然而，这些结果似乎在数量上是一致的。包壳内表面的环向应变的结果是相似的，为了简洁起见，这里没有显示。

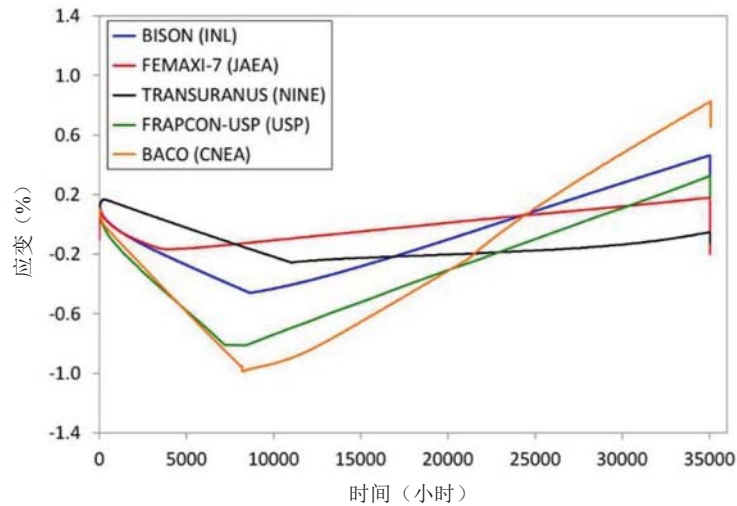


图 151. Zry-4 包壳燃料棒正常工作时外表面环向应变的程序计算结果比较。

图 152 说明了在燃料束轴向中间平面计算的燃料包壳间隙径向宽度的演变。程序之间的差异与不同的向内蠕变动力学（图 151）和对燃料和包壳变形的其他贡献模型有关。特别是，间隙宽度的最初下降与燃料的热膨胀和重定位有关，而寿命早期间隙宽度的增加是由于燃料的致密化。预测的间隙闭合时间与图 151 中包壳应变曲线的斜率变化相对应，因为包壳在 PCMI 条件下由于燃料膨胀而开始向外变形。

图 153 显示了在包壳外表面的环向应力演变方面的结果比较。（FRAPCON 的结果是以整个包壳厚度的平均应力来表示的。）这些程序都预测了在 PCMI 出现之前的压缩（负）应力，因为包壳由于外部冷却剂的压力而处于压缩状态。正如程序所预测的那样，在 PCMI 下的燃料包壳接触压力导致了包壳内压应力的降低。最终，由于 PCMI 期间膨胀的燃料所施加的压力，应力可能会变成拉伸（正）。

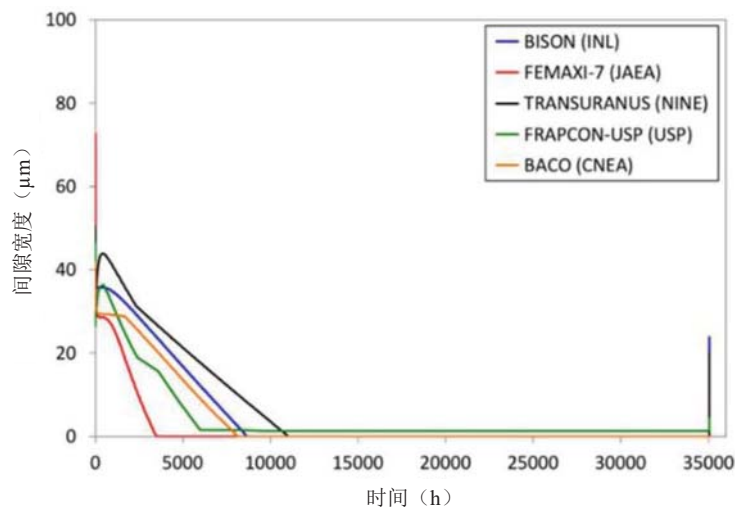


图 152. Zry-4 包壳燃料棒在运行工况的间隙径向宽度（与燃料束中间平面相对应的轴向位置）的程序计算比较。

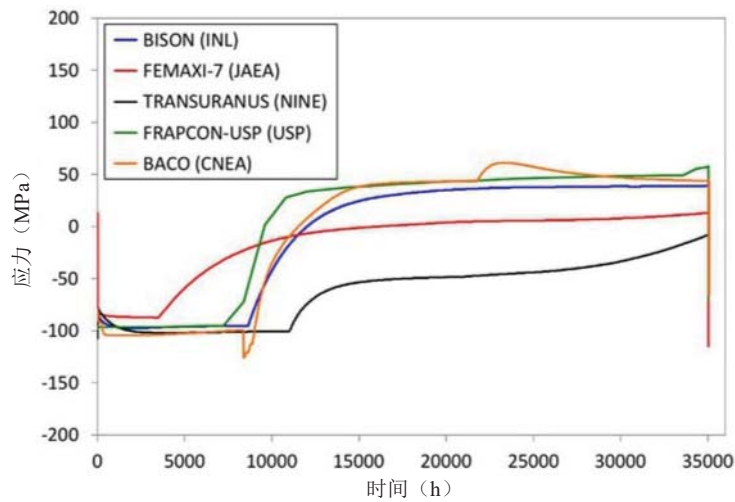


图 153. Zry-4 包壳燃料棒在运行工况的包壳外表面（与燃料束中间平面对应的轴向位置）环向应力的程序计算结果比较。

然而，在不同的程序中，PCMI 下的预测应力差别很大。请注意，在 PCMI 期间计算出的包壳应力取决于对燃料变形的各种贡献所使用的模型。因此，它们在很大程度上取决于用于表示燃料裂纹和蠕变影响的近似值，以及与这些建模方面相关的很大不确定性[159]。

图 154 显示了程序对燃料束中间平面对应的轴向位置的包壳外表面的氧化层厚度的预测。不同程序的预测是相当一致的。从质量上看，所有的程序都预测了氧化层增长的初始立方时间相关性（过渡期前氧化）和随后的近似线性增长（过渡期后氧化）。这种两阶段的行为是典型的锆合金氧化，例如[160]。在寿期末（EOL）时，计算出的氧化层厚度的最大范围是 15 到 20 μm 。

图 155 显示了 Zry-4 包壳情况下计算的燃料中心线温度的比较。最初，计算温度的分散性高达约 100 K，预计这主要是由于用于燃料热导率和燃料重定位的不同模型。后者会影响寿期初的间隙宽度（BOL），从而影响间隙的传导性和燃料温度。除了 BACO 之外，计算出的温度似乎相当一致，差异在不不确定度之内。寿期末的较大差异可能是由于在模拟与高燃耗行为相关的复杂性方面的差异，如热导率下降和与高燃耗结构（HBS）形成相关的影响。

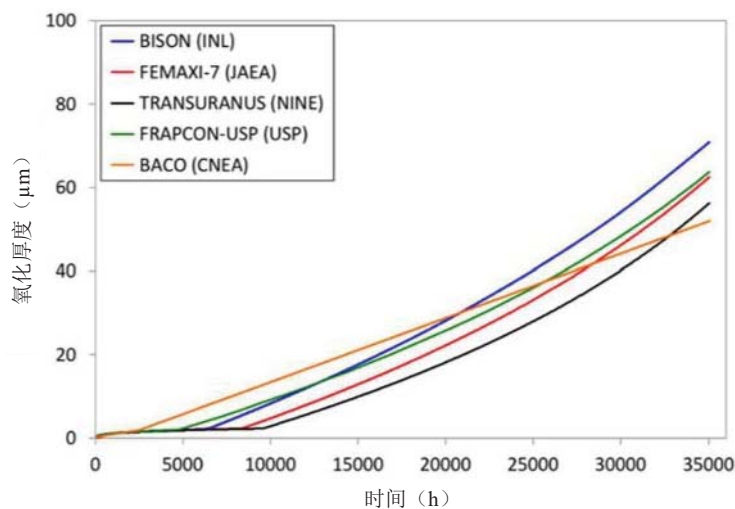


图 154. Zry-4 包壳燃料棒在运行工况的氧化层厚度（与燃料束中间平面对应的轴向位置）的程序计算比较。

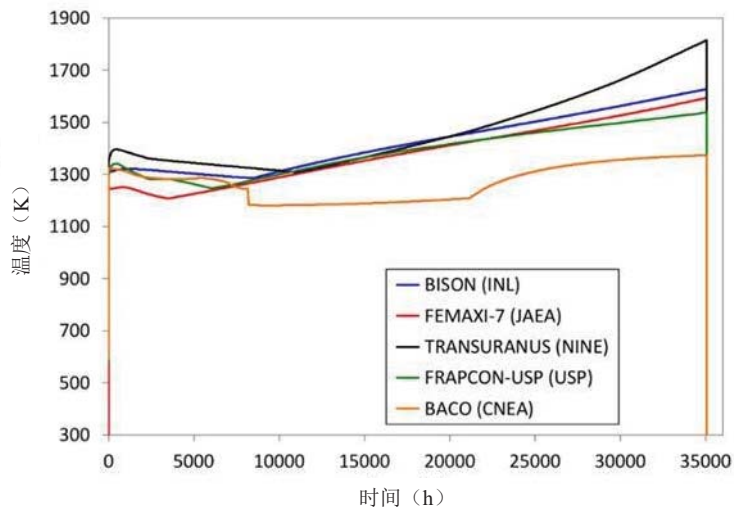


图 155. Zry-4 包壳燃料棒在运行工况的燃料中心温度（与燃料束中间平面相对应的轴向位置）的程序计算比较。

程序对整体燃料棒裂变气体释放的结果显示在图 156 中。所有程序都再现了 FGR 的潜伏期特点[160]，尽管预测的大量（热）释放开始的时间明显不同。在这方面，我们注意到 FEMAX 相 I-7 的计算结果与 Vitanza 的 FGR 阈值一致。不同程序的计算结果之间的差异往往会随着辐照时间的增加而增加。这部分与预测发生热 FGR 的差异有关，同时也与潜伏期后不同的 FGR 率计算值有关。这些都归因于程序中使用的不同模型和参数。另外，由于 FGR 是一个与温度有关的现象，FGR 计算的差异部分是由于不同程序计算的燃料温度的差异造成的。最后，对 HBS 的 FGR 的考虑会在这里考虑燃料棒达到的燃耗所发挥作用的问题。TRANSURANUS 程序包括来自 HBS 的 FGR 的具体功能，这在本工作中得到了应用。最后，BISON 和 FEMAX 相 I 程序预测，在最后停堆期间，FGR 会迅速增加（“爆发性释放”）。这与实验观察是一致的，例如[162]。在 BISON 中，[163、164]中描述的爆发性释放模型已被应用于本计算。在 TRANSURANUS[164]中也有类似的功能，尽管在这项工作中没有应用。

燃料棒内部压力的计算结果如图 157 所示。所有程序都预测了燃料棒内压随辐照时间的增加而增加。程序之间的差异部分地与预测的 FGR 数量不同有关。除此以外，各程序中用于计算腔室温度的不同方法预计将在观察到的差异中发挥重要作用。后一个方面是预测燃料棒内部压力的一个已知问题，包括在假定的 LOCA 事故期间[109]。

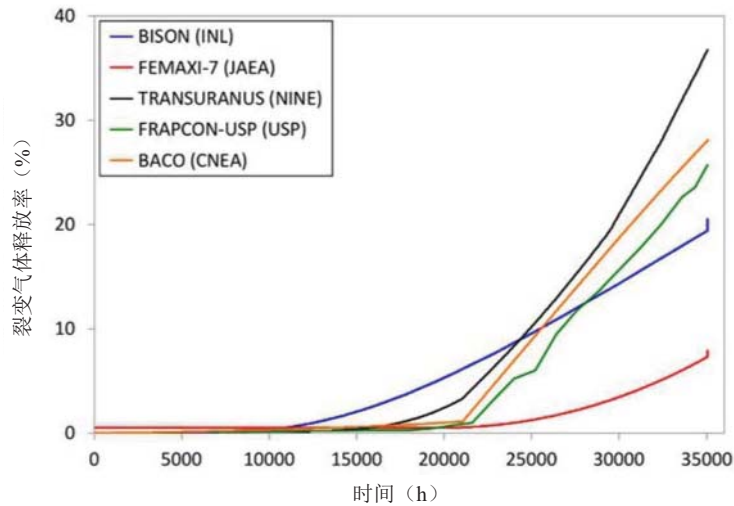


图 156. 运行工况期间 Zry-4 包壳燃料棒整体裂变气体释放的程序计算比较。

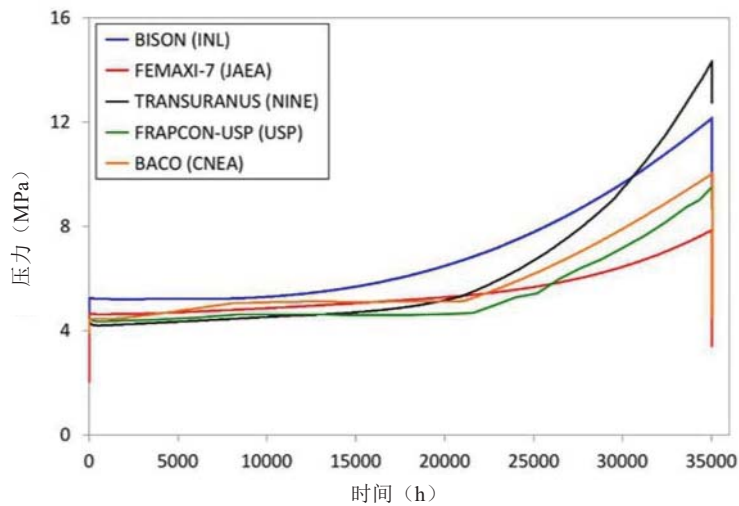


图 157. 在运行工况期间，Zry-4 包壳燃料棒内压的程序计算比较。

5.4.2. FeCrAl 包壳的计算结果比较

在本分部分中，介绍了在运行工况情况下，对带有 FeCrAl 包壳的燃料性能程序进行分析的基准比较。由 INL 提供的、在第 2.1 部分和[106]中描述的 FeCrAl 合金 C35M 的材料模型和属性被应用于各程序中。唯一的例外是 BACO 代码，其中应用了商用 FeCrAl 合金（Kanthal）的模型。

图 158 显示了五个燃料性能程序在对应于燃料束中间平面的轴向位置的包壳外表面的环向应变变化方面的计算结果的比较。（请注意，FRAPCON 的结果是以整个包壳厚度的平均应变来表示的）。所有的计算结果都显示了预期的定性变化：(i) 在初始启动后，由于热膨胀而出现正的应变；(ii) 在 PCMI 开始之前，随着包壳在外部冷却剂压力下的向内蠕变，曲线出现负的斜率；(iii) 在芯块包壳接触后（在这个轴向位置）出现正的斜率；以及 (iv) 在最后停堆期间，由于间隙重新打开导致芯块包壳接触压力消除，出现向内应变。与 Zry-4 相比，FeCrAl 的热膨胀系数略高，导致第一次升温后的环向应变更高。在 PCMI 开始之前，由于 FeCrAl 包壳的蠕变率较低，其蠕变应变率比 Zry-4 低（见第 2.1 部分）。

在 PCMI 出现后，包壳应变的时间演变是由包壳蠕变与燃料变形模型（如肿胀和蠕变模型）共同决定的。在 PCMI 期间，观察到的包壳应变率的差异归因于不同程序中用于这些现象的模型之间的差异。还要注意的，程序中计算出的燃料应力在很大程度上取决于用来表示燃料开裂效应的近似值，而这一建模方面存在着很大的不确定性。反过来，这也导致了计算出的与应力有关的燃料应变贡献的不确定性，如蠕变和气体肿胀。

包壳内表面的环向应变的结果是类似的，为了简洁起见，这里没有显示。

图 159 显示了在燃料束轴向中间平面计算出的燃料包壳间隙的径向宽度的演变。间隙宽度的最初减少与燃料的热膨胀和重定位有关，而寿期初间隙宽度的增加则是由于燃料的致密化。不同程序的间隙大小演变的差异是由于包壳应变动力学的不同（图 158），以及决定计算燃料变形的二氧化铀模型的不同。与 Zry-4 相比，所有的程序都预测 FeCrAl 包壳的间隙闭合时间会推迟。这主要是由于 FeCrAl 的蠕变率较低，这一点被程序所再现。

图 160 显示了在相同的轴向位置，包壳外表面的环向应力与环向应变的变化。（FRAPCON 的结果是以整个包壳厚度的平均应力来表示的。）最初，包壳处于压缩状态，直到 PCMI 建立之后。在 PCMI 下的燃料包壳接触压力导致了包壳内压应力的减少。和以前一样，接触发生的时间点是曲线的斜率发生明显变化的时候。由于 FeCrAl 包壳的厚度和蠕变率较低，其经历的压应力比锆合金高（图 153）。在最后关闭期间重新打开燃料包壳间隙，导致包壳应力在外冷剂压力下转为压缩应力。

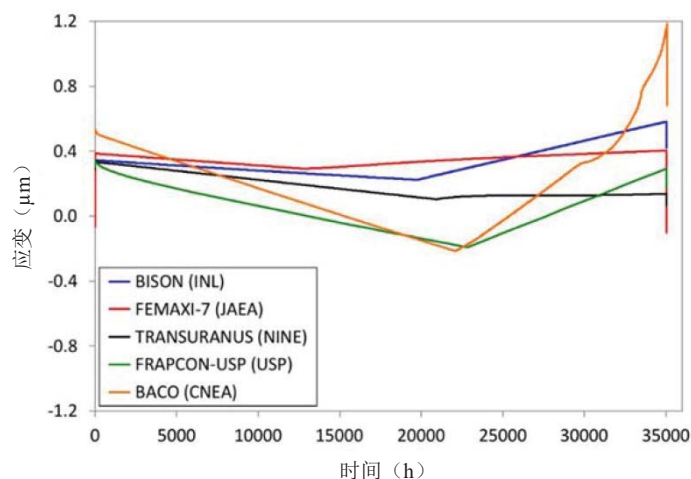


图 158. FeCrAl 包壳燃料棒在运行工况下外表面环向应变的程序计算结果比较。

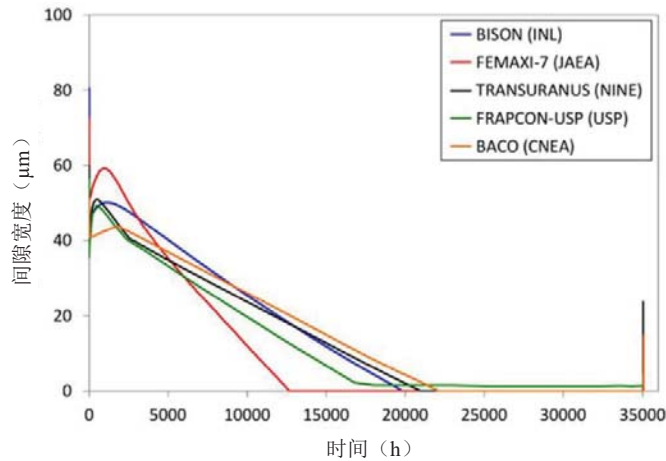


图 159. FeCrAl 包壳燃料棒在运行工况下间隙径向宽度（轴向位置对应于燃料组中间平面）的程序计算结果比较。

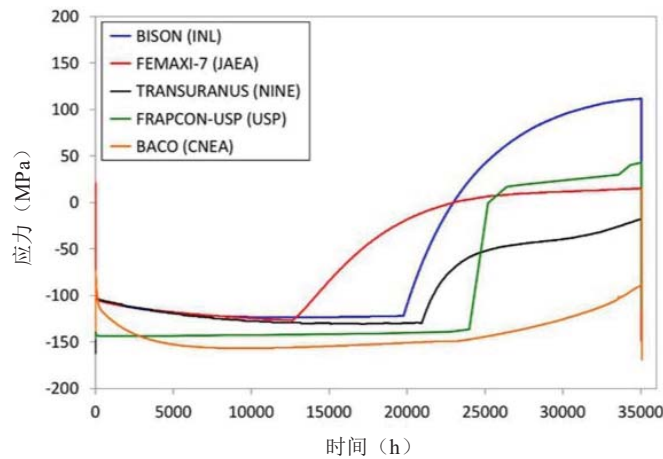


图 160. FeCrAl 包壳燃料棒在运行工况下包壳外表面（与燃料组中间平面相对应的轴向位置）环向应力的程序计算结果比较。

在出现 PCMI 之前，BISON、FEMAX 相 I-7 和 TRANSURANUS 在间隙打开条件下对包壳环向应力的预测彼此之间非常一致。这样的一致被认为是令人高兴的，这也是考虑到在燃料棒分析中所涉及的重要的建模不确定性，以及在以前涉及更复杂的燃料棒问题的基准工作中（例如 CRP FUMEX-III）所观察到的较大的结果散乱。

在 PCMI 下预测的应力在不同的程序之间有更大的差异。请注意，计算出的燃料中的应变，以及由此产生的包壳应力和 PCMI 期间的应变，在很大程度上取决于用于表示燃料开裂和蠕变影响的近似值，并且这些建模方面存在着很大的不确定性[159]。

图 161 说明了包壳外表面的氧化层厚度的生长动力学。四个程序都有氧化结果。BISON、TRANSURANUS 和 BACO 的氧化物生长预测是相互一致的。这是使用相同的氧化模型的结果（第 2.1.4 部分），也表明根据提供的冷却剂条件（第 5.2.1 部分），对包壳外表面的热边界条件进行了一致的计算。在 FEMAX 相 I 中，在这些计算中没有对氧化动力学进行详细建模，并考虑了 0.1 毫米的恒定氧化厚度。在所有的程序计算中，预测的 FeCrAl 包壳中的氧化层厚度比 Zry-4 中的要低很多。明显减少的氧化会导致较低的氢气产量。虽然先进的锆基合金，如 M5 和 ZIRLO 与 Zry-4 相比，经历的氧化动力学降低，但这里看到的观察趋势预计是相同的。

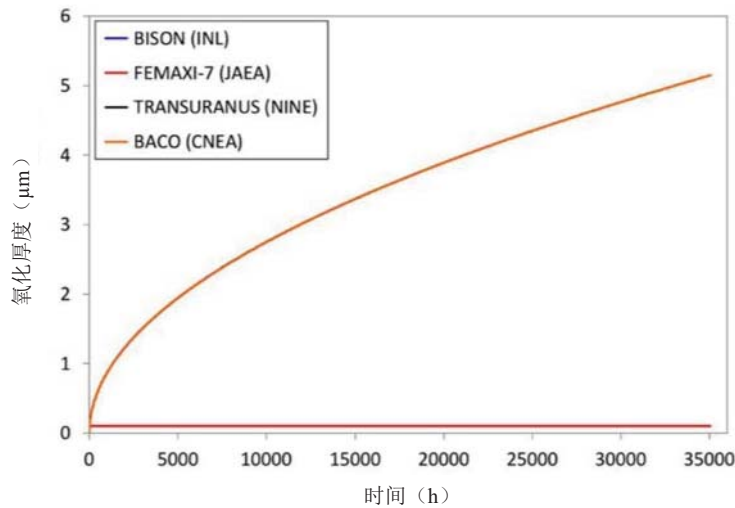


图 161. FeCrAl 包壳燃料棒在运行工况下氧化层厚度（与燃料组中间平面相对应的轴向位置）的程序计算结果比较。

图 162 显示了燃料线中心温度与时间的变化关系。与 Zry-4 的情况一样（图 155），最初计算温度的离散性高达约 100 K，这预计是由于用于燃料热导率和燃料重定位的不同模型。除了 BACO 之外，计算的温度似乎相当一致，差异在不确定度之内。正如对 Zry-4 案例所提到的那样，寿期末的较高差异可能是由于对与高燃耗行为相关的复杂性建模的不同，如热导率减少和与高燃耗结构（HBS）的形成相关的影响。

当把目前带有 FeCrAl 包壳的燃料温度计算结果与 Zry-4 情况下的计算结果相比较时（图 155），我们注意到程序倾向于预测在早期辐照时间内 FeCrAl 包壳燃料棒的温度较高，这与包壳材料的向内蠕变减少和热膨胀系数较大相一致，导致间隙较大，相应地，间隙热传导率较低。温度曲线的斜率急剧变化表明 PCMI 的开始。接触后，FeCrAl 和 Zry-4 情况下的温度差异是由裂变气体释放量（在燃料和包壳粗糙度存在的情况下，裂变气体释放量仍然会影响接触过程中的热传导）和包壳热导率的差异引起的。

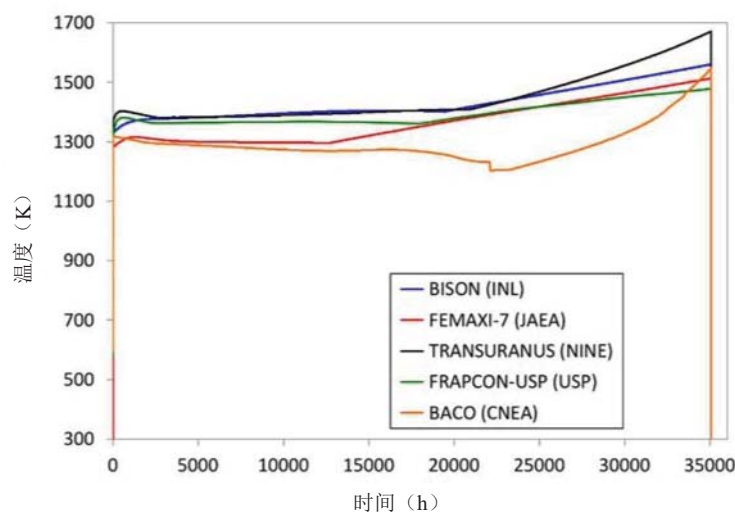


图 162. FeCrAl 包壳燃料棒在运行工况下的燃料中心温度（与燃料组中间平面相对应的轴向位置）的程序计算结果比较。

图 163 显示了对整体裂变气体释放的程序计算的比较。与 Zry-4 情况的差异预计主要是由于计算的燃料温度不同造成的。从质量上看，对 Zry-4 情况的考虑也是如此，即所有程序都预测了 FGR 的潜伏期特点，尽管潜伏期时间不同。

在高燃耗下观察到的差异越来越大，这被解释为与计算的燃料温度的分布以及 FGR 模型和参数的差异有关。另外，对 HBS 的 FGR 的考虑预计会在这里考虑燃料棒达到的燃耗上发挥作用。TRANSURANUS 代码包括来自 HBS 的 FGR 的具体功能，这在本工作中得到了应用。

BISON 和 FEMAXI 预测在最后结束期间 FGR 会迅速增加（爆发性），这与实验观察结果一致，例如[162]。BISON 中的裂变气体模型包括一个特定的爆破释放功能[163、164]。TRANSURANUS[164]中也有类似的功能，尽管在本工作中没有应用。

图 164 显示了五种程序所预测的燃料棒内部压力的演变。正如预期的那样，随着辐照的进行，裂变气体被释放到间隙和腔室中，每个小棒内部的压力都会增加。在最初功率上升的过程中，内部压力从 2 MPa 急剧上升，这是由于温度从环境温度上升造成的。与 Zry-4 包壳的情况一样，所有的程序都预测燃料棒内部压力随着辐照时间的增加而增加。差异与预测的 FGR 的差异和用于计算腔室温度的不同方法有关。特别是在准确预测燃料棒内部压力方面，包括在假定的 LOCA 事故中，腔室温度的计算已被确定为一个公开的问题[109]。

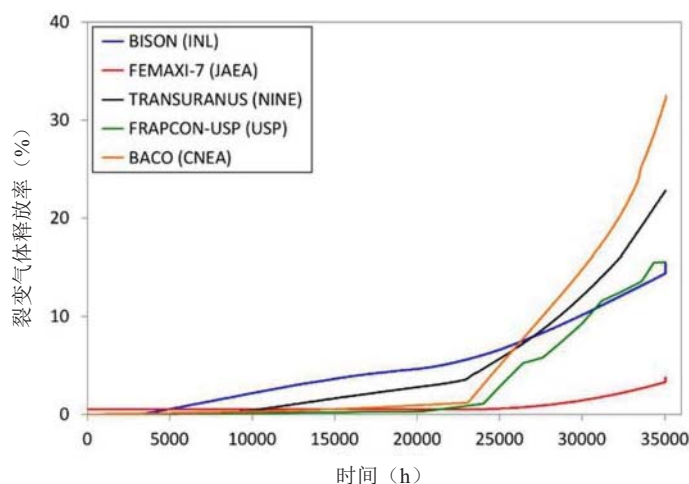


图 163. 运行工况下的 FeCrAl 燃料棒包壳的整体裂变气体释放的程序计算结果比较。

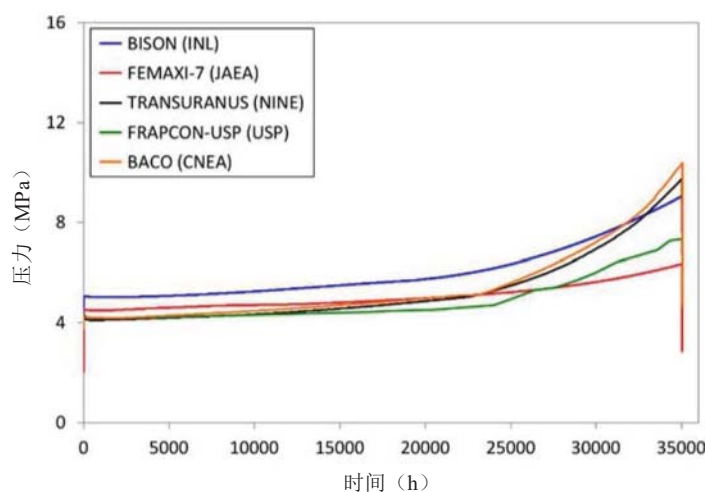


图 164. 运行工况下的 FeCrAl 燃料棒包壳的棒内压力程序计算结果比较。

5.5. 失去冷却剂条件的基准结果

模拟所考虑的 LOCA 情况在第 5.2.2 部分中有所描述。总共有三个组织为冷却剂丧失工况下的基准案例提供了结果：

- INL (USA), BISON 程序；
- JAEA 与早稻田大学 (日本), FEMAXI-7 程序；
- NINE (意大利), TRANSURANUS 程序。

就这些 LOCA 工况而言，程序与程序之间的比较所考虑的有价值的结果是：

- 包壳爆破失效的时间；
- 爆破时包壳内部压力；
- 爆破时的环向应变（包壳外表面和轴向峰值位置）；
- 环向应变（在包壳外表面和峰值轴向位置）与时间的变化关系。

5.5.1. FeCrAl 随时间变化的环向应变预测

图 165 和 166 显示了 LOCA 工况下 n. 8 (1000°C) 和 n. 12 (1200°C) 包壳外表面最大环向应变的计算结果与时间的变化关系（见第 5.2.2 部分）。

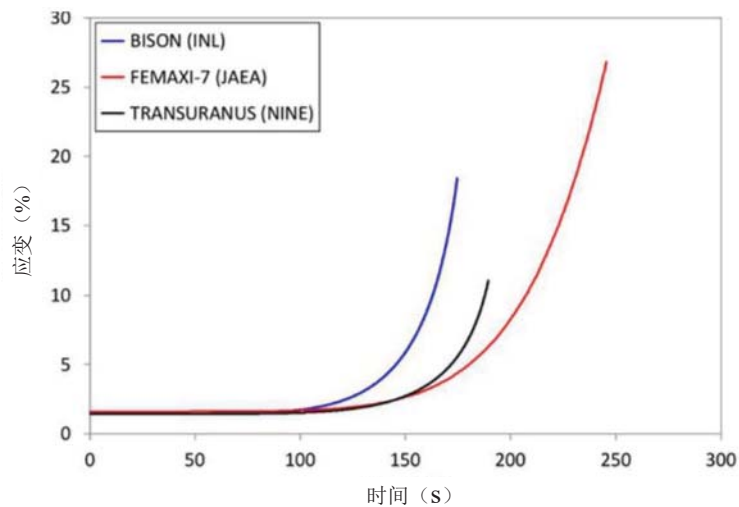


图 165. 对于 LOCA 基准工况 n. 8，包壳外表面环向应变和峰值轴向位置随时间变化的程序计算结果比较。

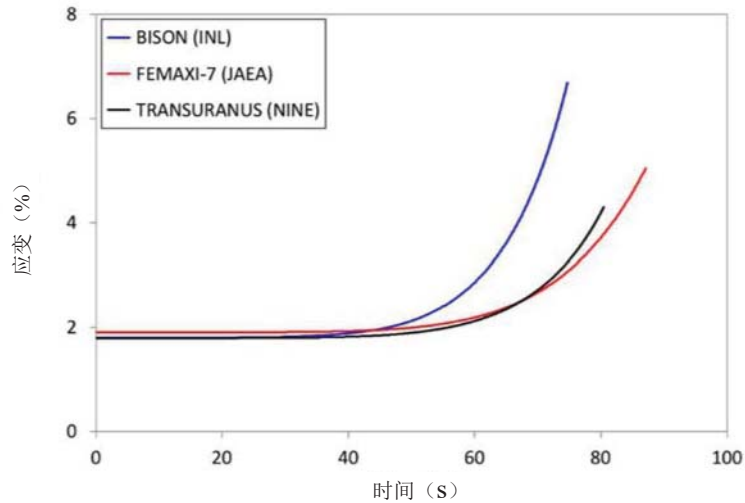


图 166. 对于 LOCA 基准情况 n.12，包壳外表面环向应变和峰值轴向位置随时间变化的程序计算结果的比较。

最初的非零应变是由于热膨胀造成的。所有程序都预测在（压力）瞬态期间应变率会增加，直到达到爆破的时间。观察到的应变率的差异可能是由于程序中对机械行为的不同处理（例如，处理几何非线性的方式，或是否采用大应变公式）。TRANSURANUS 和 FEMAXI 的预测似乎相当一致，至少对于低于 3–5% 的应变而言。这些情况代表了整个模拟过程中观察到的行为。

5.5.2. FeCrAl 的爆破预测以及与 Zircaloy-4 的比较

图 167 以柱状图的形式显示了所有六个 LOCA 基准工况的参与者的爆破失效时间的结果。同样条件下的 Zry-4 的实验数据（PUZRY 实验，见第 5.2.2 部分和[108]）也包括在内。案例的顺序按试验温度递减。案例 26 的 TRANSURANUS 计算结果不可用。图 168 显示了爆破时包壳内部压力的相应预测。

不同程序的预测之间存在一些差异。这些可以归因于应变计算的差异（第 5.5.1 部分），因此，计算的应力，根据第 2.1.5 部分中描述的标准，决定了爆破时包壳内压的相应预测。然而，目前的模拟结果与 Zry-4 的实验数据相比，表明 FeCrAl 具有与 Zry-4 相似的抗爆破性能。请注意，实验是在 Zry-4 包壳厚度为 725 μm 的情况下进行的，这几乎是用于 FeCrAl 包壳计算的厚度的两倍（385 μm ，基于中子学考虑，见第 5.2.1 部分）。

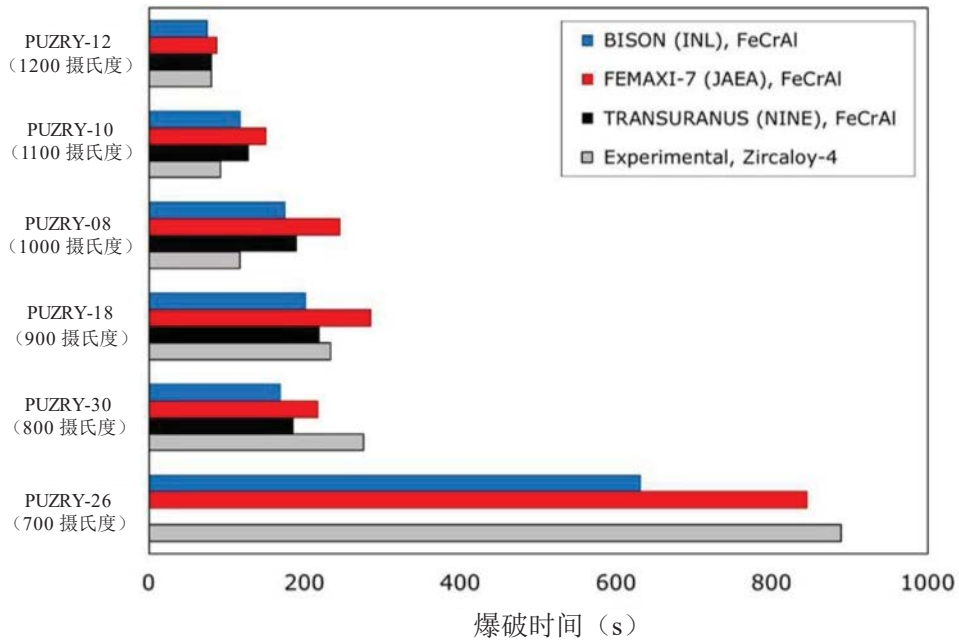


图 167. LOCA 基准工况下的包壳爆破失效时间。在相同条件下对 FeCrAl 和 Zry-4 的实验数据进行程序与程序的比较。

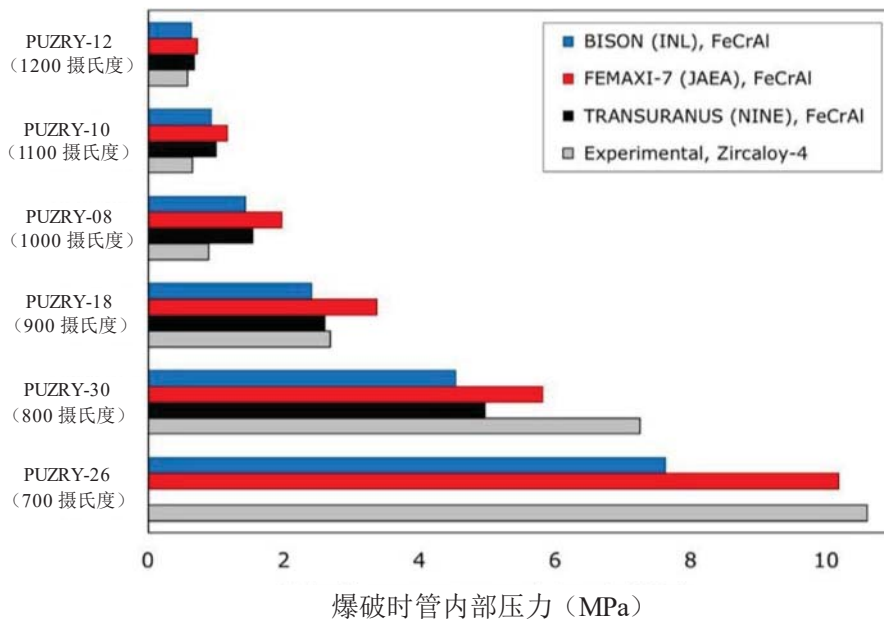


图 168. 对于 LOCA 基准工况下爆破时包壳内部压力。在相同条件下对 FeCrAl 和 Zry-4 的实验数据进行程序与程序的比较。

此外，本文所采用的爆破失效准则实际上是根据第一代 FeCrAl 合金[101]的实验数据制定的，并且预计第二代合金如 C35M[99]的抵抗能力会更高。

除此之外，预计 FeCrAl 的特点是氧化动力学大大降低，因此在 LOCA 情况下，由于包壳变薄而导致的承载能力下降以及氢气和热量的产生也会降低。但是，在本计算中没有对氧化的影响进行研究。

图 169 显示了参与者在爆破失效时包壳外表面轴向峰值位置（爆破位置）的环向应变方面的结果。虽然观察到 FeCrAl 预测之间的差异，但与实验观察到的 Zry-4 的应变相比，所有程序预测的 FeCrAl 包壳的最大应变明显较低。这一结果与[101]中的结论一致，即在 LOCA 工况下，FeCrAl 的鼓胀效应非常有限，这与锆基合金不同。

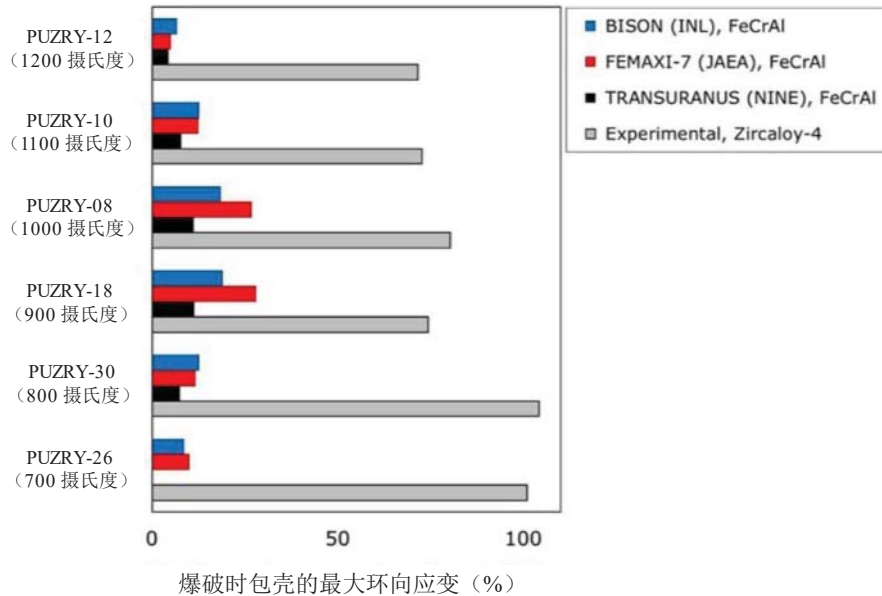


图 169. 对于 LOCA 基准工况，在爆破时包壳的最大环向应变。在相同条件下对 FeCrAl 和 Zry-4 的实验数据进行程序与程序的比较。

5.6. 结论和建议

在 CRP ACTOF 中组织的建模基准主要是针对 FeCrAl 包壳的行为和性能进行分析。FeCrAl 包壳是一个 ATF 概念，目前是 IAEA 各成员国关注和积极研究的对象。共有五个组织参加了 FeCrAl 的 ACTOF 建模基准：INL（美国，BISON 燃料性能程序）、NINE（意大利，TRANSURANUS 程序）、JAEA 与早稻田大学（日本，FEMAX 相 I-7 程序）、圣保罗大学（巴西，FRAPCON-USP 程序）和 CNEA（阿根廷，BACO 程序）。以 ORNL 开发的实验室优化的 FeCrAl 合金 C35M 为重点，INL 向参与者提供了材料特性和模型，以便在选定的程序中实施。INL 还提供了要分析的基准工况的规格。ACTOF 建模基准对轻水反应堆运行工况和冷却剂丧失事故（LOCA）工况下带有 FeCrAl 包壳的燃料棒计算进行了广泛的比较。

对于运行工况下的计算，考虑了在稳态功率下辐照的带有 UO₂ 燃料和 FeCrAl 包壳的燃料棒。此外，还对标准合金（Zry-4）包壳进行了类似情况的参考计算。在 LOCA 的计算中，考虑了受到内部压力瞬变影响的 FeCrAl 包壳。具体来说，计算中使用的压力历史和温度是基于 PUZRY 对燃料棒段膨胀和爆破的单独试验的实验条件。在这些实验试验中，包壳管的内部压力被线性地和等温地增加，直到发生爆破失效。六个 LOCA 工况，对应于六个不同的试验温度，被选作计算基准。

对 FeCrAl 在运行工况下的计算在不同的程序中得出了相当一致的预测，特别是在间隙打开条件下（即在 PCMI 出现之前）的模拟包壳行为。特别是，在 PCMI 之前，BISON、FEMAXI-7 和 TRANSURANUS 对环向应力的计算结果非常一致。

BISON、FEMAXI-7 和 TRANSURANUS 在包壳应变和应力方面的比较结果似乎令人高兴。对这一结论进行评估时，要考虑到燃料棒分析中涉及的重大建模不确定性，以及在以前涉及更复杂的燃料棒问题的基准工作中观察到的较大的结果离散（如 CRPFUMEX-III），众所周知，不同燃料性能程序的预测结果可能有很大差异。事实上，从未来的工作来看，不同程序在这个相对简单的稳态情况下的结果的一致性似乎是一个合适的起点，可以在此基础上进行进一步的基准计算，可能涉及更复杂的情况。

各个程序之间对 PCMI 开始的预测时间有很大的不同。这种情况可以归因于程序中对燃料变形贡献的不同模型，从而导致在间隙闭合动力学方面的不同预测。尽管观察到不同程序的预测结果存在差异，但总的来说，计算结果再现了 (i) 与 Zry-4 相比，FeCrAl 的蠕变率较低，导致间隙闭合的延迟，以及 (ii) FeCrAl 包壳在开放间隙条件下的压应力较高，这是由于包壳壁的厚度较低，与 Zry-4 相比蠕变率降低。然而，在所有的计算中，FeCrAl 包壳中的预测应力与 Zry-4 的计算值相当，并且远远低于整个辐照过程中材料的屈服应力和极限抗拉强度。FeCrAl 包壳中的计算应变与 Zry-4 相当或更低。

不同程序计算出的燃料中心温度的差异高达约 100 K，在高能耗下更高。在早期辐照期间，与实验观察到的 Zry-4 情况相比，FeCrAl 包壳的燃料中心温度往往更高，这是因为包壳材料的蠕变下降和热膨胀系数较大，相应的间隙宽度较大，相关的间隙热导率较低。

氧化行为的结果表明，与 Zry-4（根据所有的程序计算大概几十微米）相比，FeCrAl 包壳的氧化层厚度要低得多（最多 5 μm ）。这是预料之中的，并且构成了 FeCrAl 在核燃料包壳应用中的主要优势。

裂变气体释放和燃料棒内压的计算显示出不同程序之间的明显差异。对于 FGR，预计这与所应用的不同模型和参数以及计算燃料温度的差异有关。对于腔室压力计算，除了 FGR 的影响外，根据 CRPFUMAC 的结论，预计程序中用于计算腔室温度的方法也会产生重大影响。

只用 BISON、TRANSURANUS 和 FEMAXI-7 程序对 LOCA 工况进行了计算。虽然在预测蠕变率和包壳爆破的时间上有很大的差异，但在瞬态过程中，包壳应变行为的结果在质量上是一致的。然而，总的来说，计算结果表明，尽管考虑到中子学的因素，FeCrAl 包壳的厚度较低，但其抗爆破性能与 Zry-4 相似。这一结论是基于用三种使用的燃料性能程序（BISON、TRANSURANUS、FEMAXI-7）计算出的爆破时间和压力与实验观察到的 Zry-4 在相同条件下的行为相比较。此外，虽然在本计算中使用了基于早期 FeCrAl 合金数据的爆破失效标准，但对于更先进的合金，如 C35M，预计会有更高的耐受力。最后，用所有程序计算出的 FeCrAl 包壳在爆破时的最大环向应变大大低于 Zry-4 包壳的实验观测应变。这与 FeCrAl 的蠕变率比锆合金低是一致的，也与现有的实验观察结果一致，这些观察结果表明，在 LOCA 瞬态条件下，FeCrAl 包壳在爆破之前不会出现明显的鼓胀现象。

总之，作为在 CRPACTOF 中完成的建模基准的工作结果，来自国际原子能机构成员国的研究机构和工业界广泛使用的各种燃料性能程序已经 (i) 扩展到 FeCrAl 包壳的分析，(ii) 分别应用于涵盖正常轻水反应堆运行工况和冷却剂丧失事故工况的整体燃料棒和包壳分离效应问题

的模拟，以及 (iii) 对这些计算进行系统地相互比较。所获得的结果为 FeCrAl 包壳与传统包壳合金相比的性能提供了宝贵的信息。此外，从这项工作中，我们发现了一些未来研究的重要领域。特别是，基于 FeCrAl 的建模基准，得出了以下关于未来 FeCrAl 包壳应用研究的主要建议：

- 未来的基准研究应旨在研究更广泛的条件下的 FeCrAl 包壳行为，如实际情况下 LWR 条件的辐照和 LOCA 工况，包括瞬态温度、氧化和整体燃料棒行为；
- 鉴于现有高温蠕变数据的数量和范围有限，以及观察到的爆破失效预测对计算出的蠕变率的敏感性，建议对超出正常工作温度的 FeCrAl 蠕变行为进行进一步的实验调查，以改善事故工况下的建模；
- 对高温下 FeCrAl 在蒸汽中的氧化行为进行实验研究，将有助于将目前的氧化模型扩展到事故工况下；
- 未来对腐蚀模型的改进，除了氧化层的生长，还应该包括金属的溶解；
- 为了在计算中包括 FeCrAl 的辐照脆化，需要数据。

作为对未来燃料性能程序开发的一个更普遍的建议，最好是研究在 PCMI 期间包壳外部约束下的燃料变形行为。特别是，这将包括对燃料变形（蠕变、肿胀）的应力相关性贡献，以及影响计算燃料应力的燃料裂纹的表述。这一建议是由于在计算间隙闭合后的包壳机械行为时观察到显著差异。

6. ATHLET-CD 和 SOCRAT 代码对 QUENCH-19 棒束的基准测试

6.1. 简介

FeCrAl 合金通常用于工业设施，属于需要耐高温氧化的合金类别。例如，Kanthal 公司开发了一系列 FeCrAl 合金如 APM (73%Fe、21.2%Cr、5.8%Al) 和 APMT (70%Fe、21%Cr、5%Al、3%Mo) 等。2011 年 3 月发生的福岛核事故，使得在核电上应用 FeCrAl 合金的兴趣大增。这起事故促使人们进行了大量的研究，以致力于确定能够抗严重事故工况（或超设计基准事故，BDDBA）的轻水反应堆燃料系统。其目的是提供更大的安全余量，即通过减少锆基合金包壳快速氧化产生的氢气和热量的速度来推迟严重堆芯劣化的发生，并增加事故后的应对时间。

用于轻水反应堆燃料包壳以作为锆基合金的替代品，提升抗事故能力的铁基 FeCrAl 合金锻件的开发已经开始。最系统的工作集中在开发被认为是核级的 FeCrAl 合金，该类合金是一类优化过的材料，能够在核电站运行工况和事故工况下都不会发生失效。特别是 Cr 含量不应高于 13%，以减小辐照条件下的包壳硬化。许多关于 FeCrAl 合金的研究都与橡树岭国家实验室 (ORNL) 开发的成分有关，共包含两代不同的合金。第一代合金较为简单，只含有 Fe、Cr、Al 和 Y 等元素，而第二代合金是在第一代合金的基础上衍生出来的，包括少量的合金添加物以及增加某些特定性能的元素。首先，ORNL 详细研究了 Kanthal 材料的氧化行为，由于 Cr 含量太高，这些材料不能直接用于反应堆[165—167]。于此相反，ORNL 开发的 B136Y 合金 (13%Cr、6.2%Al、0.03%Y、Fe 余量) 可适用于核应用[168—171]。在不同的实验室进行了一系列单因素试验来研究该材料的各类特性，然而，这些试验是在简化后的条件下进行的[169、170]，而不是真正的反应堆原型环境。

只有棒束试验可为该材料提供更真实的绝热条件，棒束试验的优点在于：燃料棒之间的辐射热交换、包壳肿胀期间冷却剂通道的变化、燃料棒失效后材料的相互作用、格架的影响。棒束试验的数据为程序的验证提供了重要的依据、考虑到这些因素，我们决定在卡尔斯鲁厄理工学院 (KIT) 的 QUENCH 设施中进行 B136Y 包壳的棒束试验。2018 年 8 月 29 日，在 KIT 进行了 QUENCH-19 的棒束试验，试验中使用 B136Y 包壳和 4 个 Kanthal AF 格架以及 7 个 KANTHAL APM 燃料棒和 KANTHAL APM 管座[172]。试验的目的是在相似的电功率和气流环境下比较 B136 和 ZIRLO 包壳间的性能差异。在前 2 个阶段（预氧化和瞬态），电功率的参考试验为 QUENCH-15 (ZIRLO)。第三阶段采用恒定的电力供应，以延长温度上升期，这种人为的方法导致了温度增长率的非典型下降，但采用该方法使得观察“慢放”模式下的氢气释放的变化成为了可能。试验在包壳温度峰值约为 1460°C 时，通过类似于 QUENCH-15 的水淹没终止。试验结果在附件的相应章节中进行了描述。这里可以提到的是，与 QUENCH-15 试验相比，氢的总释放量明显降低 (9 g 对 41 g)。然而，FeCrAl 包壳管的完整性存在问题：在包壳最热的位置，长达 20 mm 的圆柱形管子部分剥落。剥落的原因正在调查中，但很可能是由于熔化的热电偶引发的裂纹引起的。与 Zr 合金相比，FeCrAl 的热膨胀系数有所增加。

QUENCH-19 棒束试验的结果被用于试验后基准的确定。两个组织提供了关于 FeCrAl 材料棒束试验建模的首次实践结果（附件中给出了相应模拟的详细说明）：

- GRS（德国），ATHLET-CD 程序[173]；
- IBRAE（俄罗斯联邦），SOCRAT 程序[174]。

在这两个代码中，棒束由三个同心圆环描述，如图 170 和表 46 所示：一个包含四个中心杆的内环（ROD1），一个包含八个杆的第二环（ROD2）和一个包含十二个杆的第三环（ROD3）。

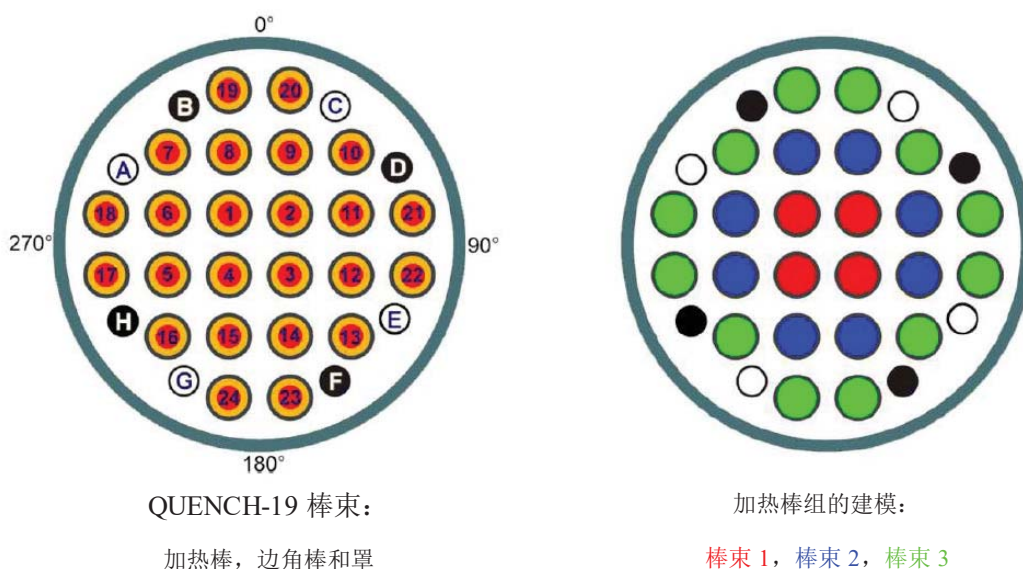


图 170. QUENCH-19 棒束组成。

表 46. QUENCH-19 加热燃料棒组的模型

棒组编号	组成	棒号
ROD1	4 中心棒	1, 2, 3, 4
ROD2	8 棒（中间环）	5, 6, 8, 9, 11, 12, 14, 15
ROD3	12 棒（外环）	7, 10, 13, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24

用于计算的边界条件在实验说明中给出（见附件），参考时间（0s）是为实验的开始而确定的。棒束的参考标高（0 mm）对应于棒状模拟中钨丝加热器的底部。

6.2. QUENCH-19 棒束在不同高度下的温度

图 171—176 给出了在 250 和 1350 mm 之间的棒束高度的计算温度分布与实验数据的比较。

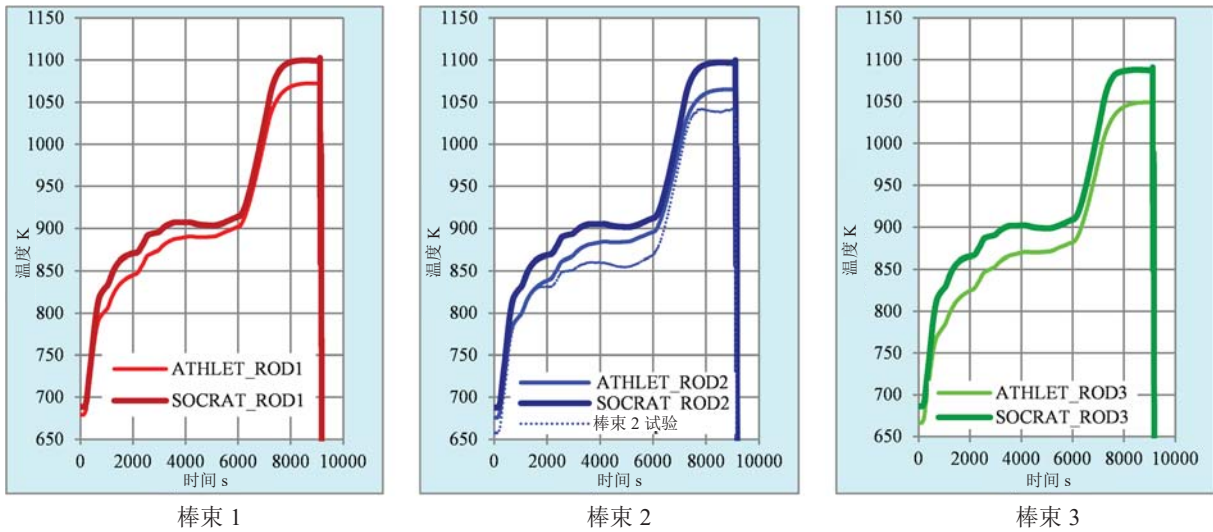


图 171. ATHLET-CD 和 SOCRAT 对棒束高度为 250mm 处温度变化模拟结果。

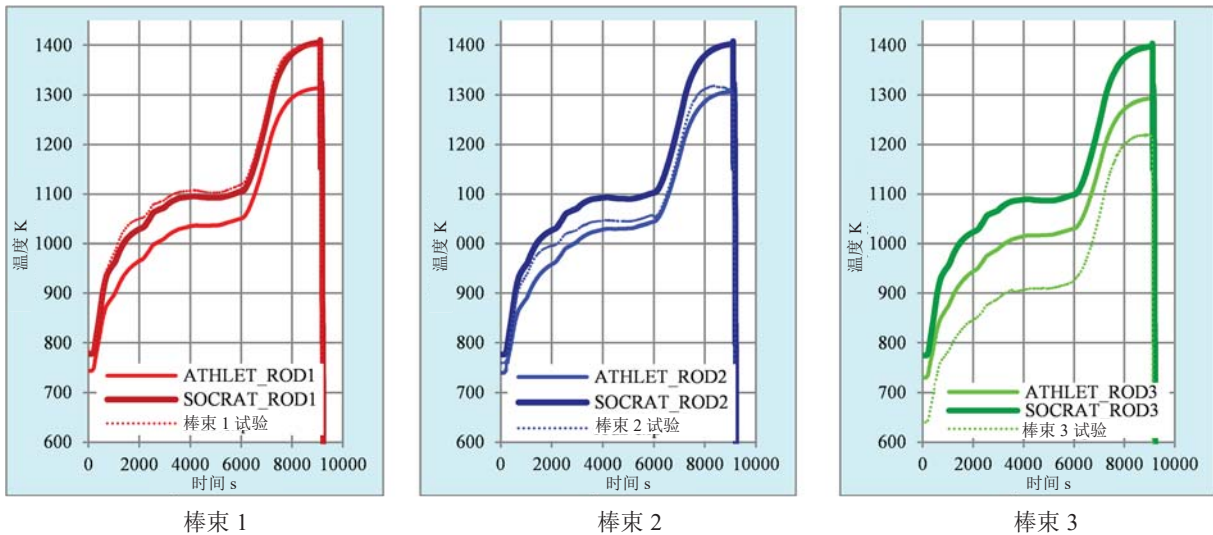


图 172. ATHLET-CD 和 SOCRAT 对棒束高度为 550mm 处温度变化模拟结果。

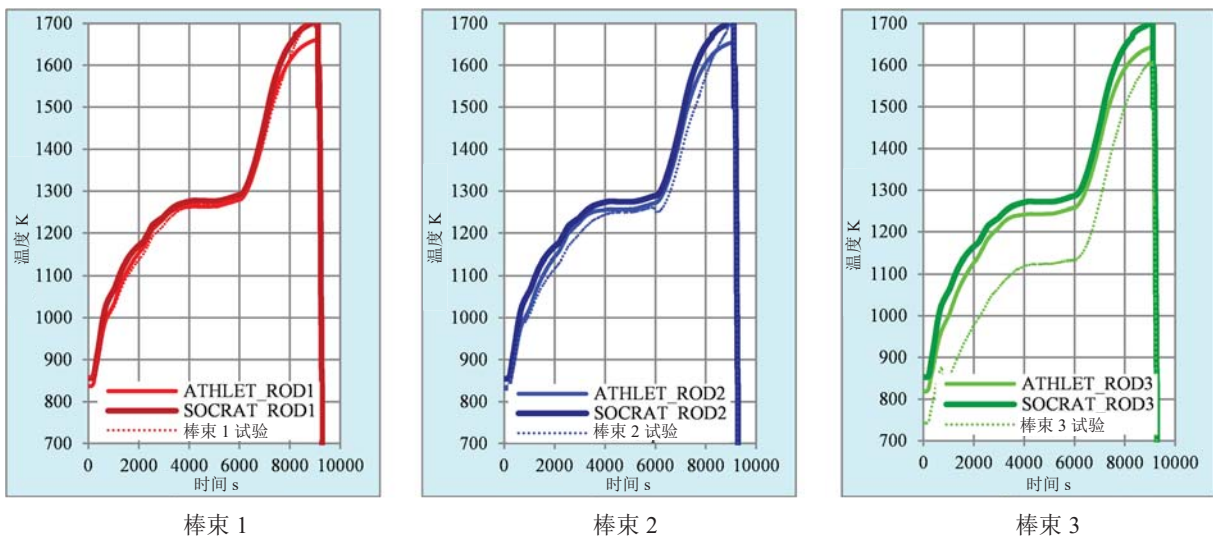


图 173. ATHLET-CD 和 SOCRAT 对棒束高度为 850mm 处温度变化模拟结果。

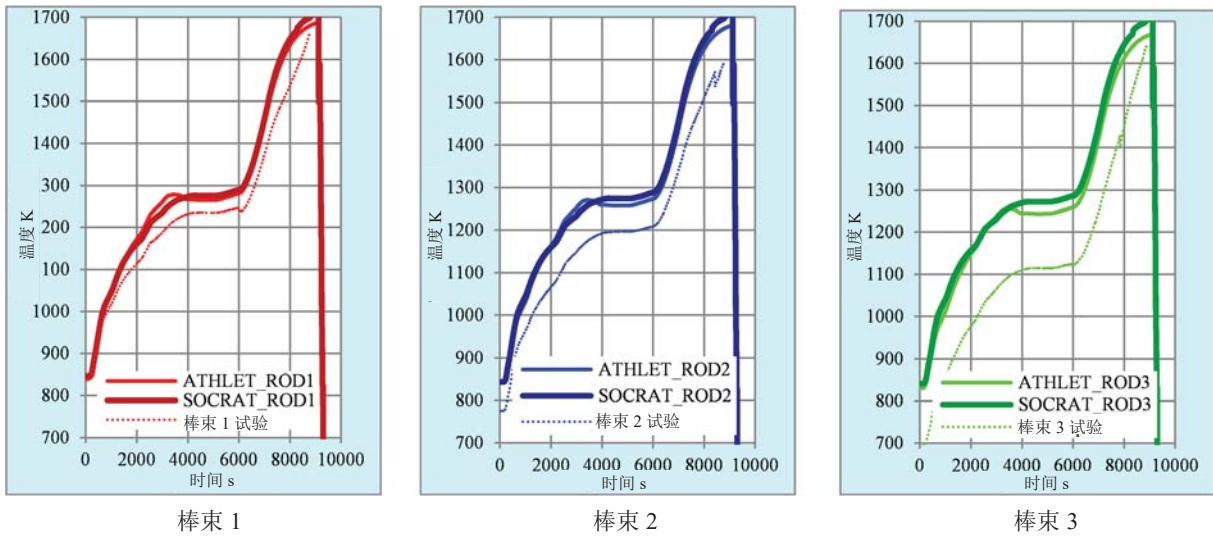


图 174. ATHLET-CD 和 SOCRAT 对棒束高度为 950 mm 处温度变化模拟结果。

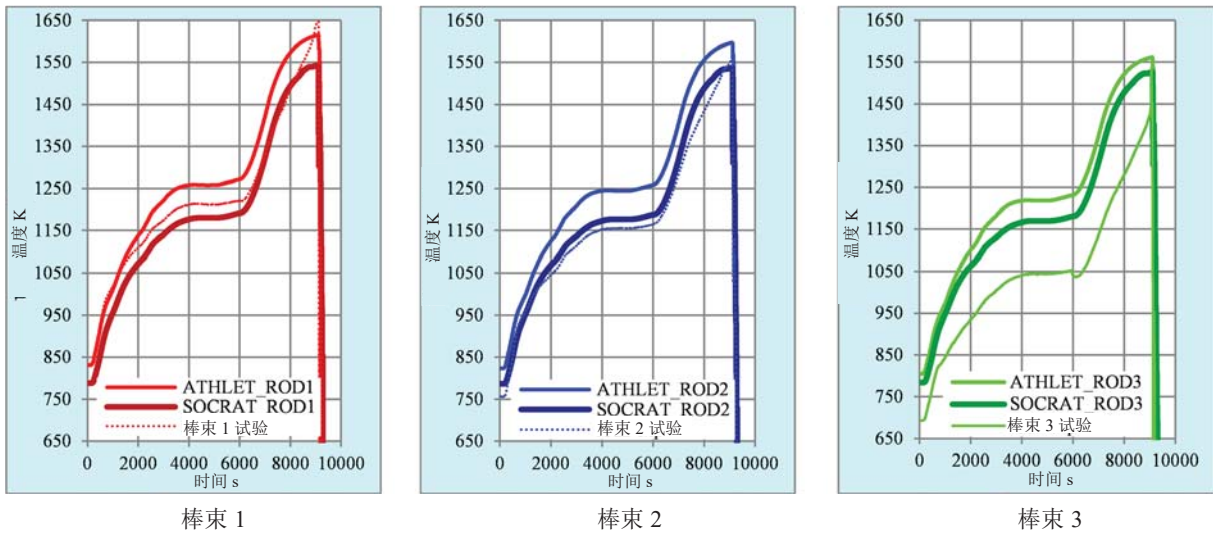


图 175. ATHLET-CD 和 SOCRAT 对棒束高度为 1050 mm 处温度变化模拟结果。

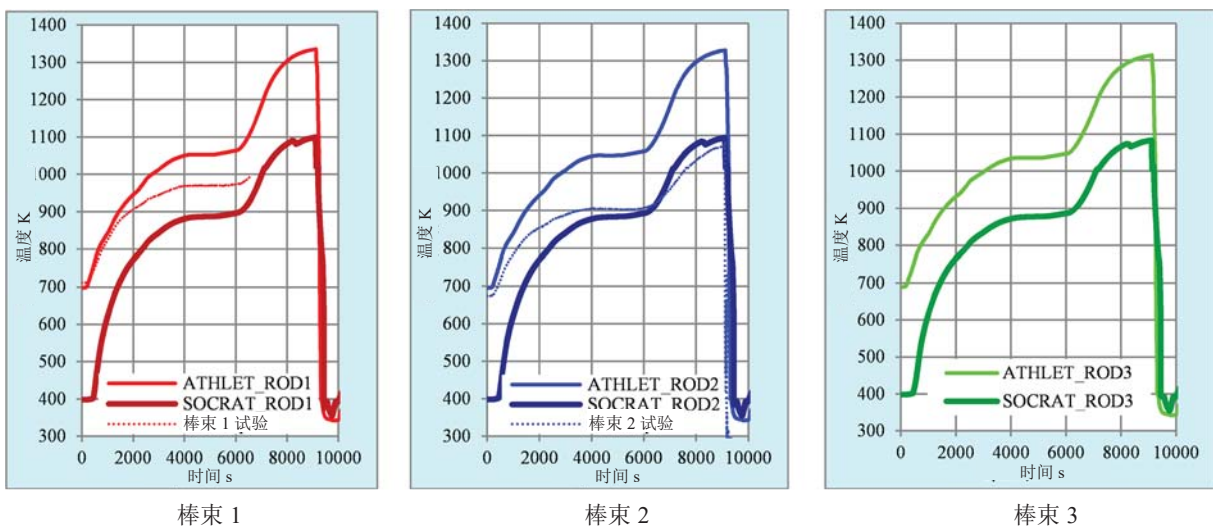


图 176. ATHLET-CD 和 SOCRAT 对棒束高度为 1350 mm 处温度变化模拟结果。

在高度不超过 1050 mm 的条件下, 即在被隔热材料包围的棒束轴向部分内, 中心棒 (ROD1) 和中间棒 (ROD2) 的棒束温度被程序适当的模拟。对于高度为 1350 mm 的非隔热棒束的位置, ATHLET-CD 高估了 ROD1 和 ROD2 的包壳温度, SOCRAT 则部分低估了该温度。外环棒束 ROD3 的包壳温度则被两个程序高估了。值得一提的是, 在该实验中棒束内部和外部温度之间存在明显的径向梯度, 测量数据中的差异高达 200 K (与 QUENCH-15 相比明显更大, 原因尚不完全清楚), 而模拟的结果则产生了一个平坦的曲线, 其差异小于 50 K。

与测量结果一致, 模拟中未观察到温度偏差的现象。试验和模拟中棒束温度均没有达到 FeCrAl 包壳的熔点 (约 1783 K)。

6.3. QUENCH-19 的氢气释放

氢释放的计算是基于 KIT 为 ATHLET-CD 和 IBRAE 模型推导出的 KANTHAL APMT 材料的氧化关系式, 该模型是由 ORNL 在 1323 至 1473 K[165]和 1473 至 1750 K[166]之间进行的实验得出的。在这两组数据的基础上[167], ORNL 对 1323 到 1750 K 温度区的 APMT 氧化的共同动力学用以下 Arrhenius 系数来描述质量的增加情况[168]:

$$K_1 = A_1 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (50)$$

其中活化能 $E_a=344$ kJ/mol, 前指数常数 $A_1=7.84$ g²/cm⁴s。R 为气体常数。

遗憾的是, 目前没有关于 KANTHAL APMT (用于 QUENCH-19 的管座和燃料棒) 的高温氧化数据。

关于 B136Y3 合金 (用于包壳), 目前只有少量实验数据。第一组数据是在 ORNL[169]的瞬态工况下取得的。在这些试验建模过程中, 采用的活化能为 344 kJ, 与 APMT 相同。与 APMT 相比, 该建模过程只有前指数常数随系数 3—10 变化。在准等温条件下的第二组试验是在麻省理工学院进行的。对于 B136Y3 的试验的温度及氧化动力学参数, 如下式所示[170]:

$$K_2 = \begin{cases} 9.62 \times 10^{-12} [\text{g}^2/\text{cm}^4\text{s}], & T \leq 1473 \text{ K} \\ A_2 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) & , 1473 < T < 1648 \text{ K} \end{cases} \quad (51)$$

其中活化能 $E_a=344$ kJ/mol, 前指数常数 $A_2=15.18$ g²/cm⁴s。

然而, 采用 APMT 材料 (仅含有 5.0%的 Al 和 21%的 Cr, 而 B136Y 含有 6.2%的 Al 和 13%的 Cr) 相同的活化能对实验数据进行近似, 明显低估了实验样品在 $T>1550$ K 时的氧化程度。对于 B136Y, 麻省理工学院试验数据与相当高的确定性系数 ($R^2=0.94$) 的拟合给出了以下氧化关系式:

$$K_3 = A_3 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad , 1473 < T < 1648 \text{ K} \quad (52)$$

其中活化能 $E_a=594.354$ kJ/mol, 前指数常数 $A_3=3 \times 10^9$ g²/cm⁴s。R 为气体常数。

根据实验数据，当 $T > 1648 \text{ K}$ 时，发生了明显的氧化加速。这可能是由于 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的蒸发 [171]或在金属基体中的溶解所造成的。保护性的 Al_2O_3 消失了，这个温度取决于实验条件，因为以上所有试验结果都表明蒸汽的速率会影响氧化行为。

在第一版的基准计算中，使用了 APMT 的氧化相关性。在 ATHLET-CD 中，所有试验温度区域都使用了倍增系数 300。在 SOCRAT 模拟中，这个关联使用到 1723 K，此后，一个特殊的中间关系式被应用到 1723 K 以实现平滑过渡到熔体氧化。根据参考文献 [169]，熔体的氧化是通过 1773 K 以上的钢氧化的相关关系系数来模拟的。

氢的总生成率和生成氢总质量的实验与模拟的比较分别如图 177 和 178 所示，试验结果表明，模拟中的氧化作用被显著低估了。

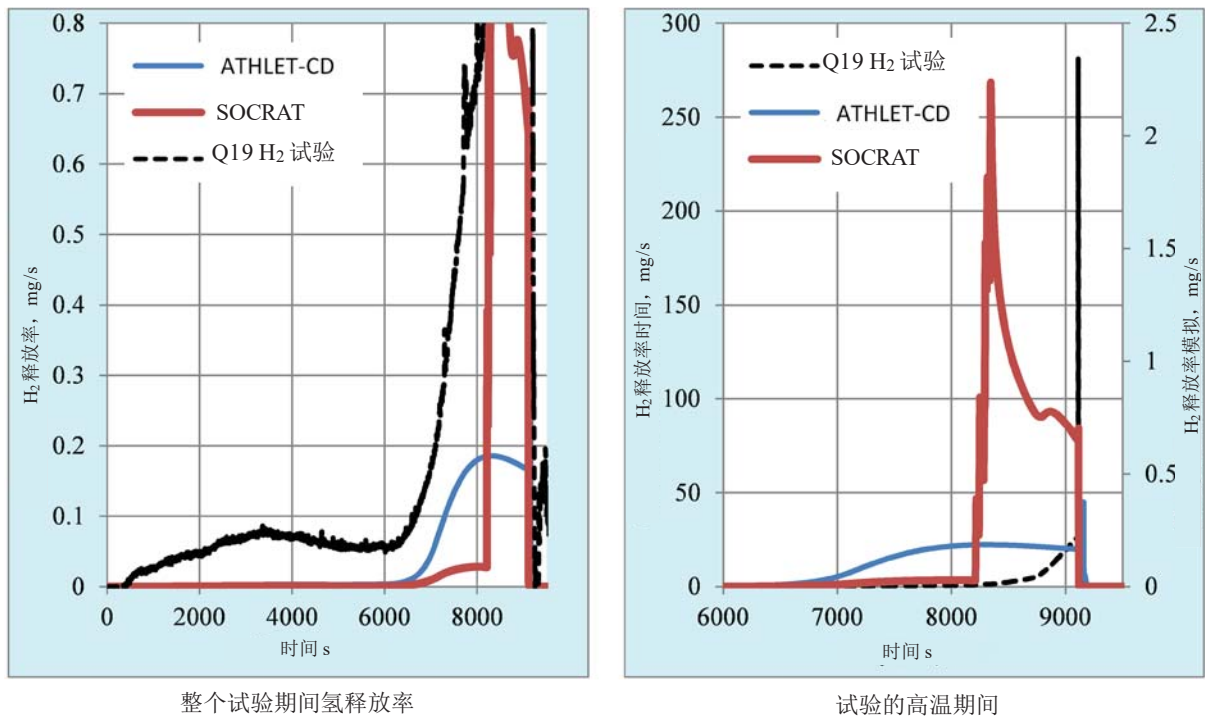


图 177. QUENCH-19 中氢释放率的模拟（与 APMT 相关）和实验数据。

直到计算出最大包壳温度在再淹没约 800 s 达到约 1670 K 水平时（再淹没开始时间：9116 s），试验中的产氢量都相当低。对应的测量值则要低 100 K 左右，因为表面 TC 测量的是包壳表面温度和蒸汽温度的中间值。观察到氢的释放速率逐渐增加，这可能是由于不锈钢热电偶包壳熔化和部分包壳被这种熔体溶解造成的，而这些现象在模型中没有考虑。

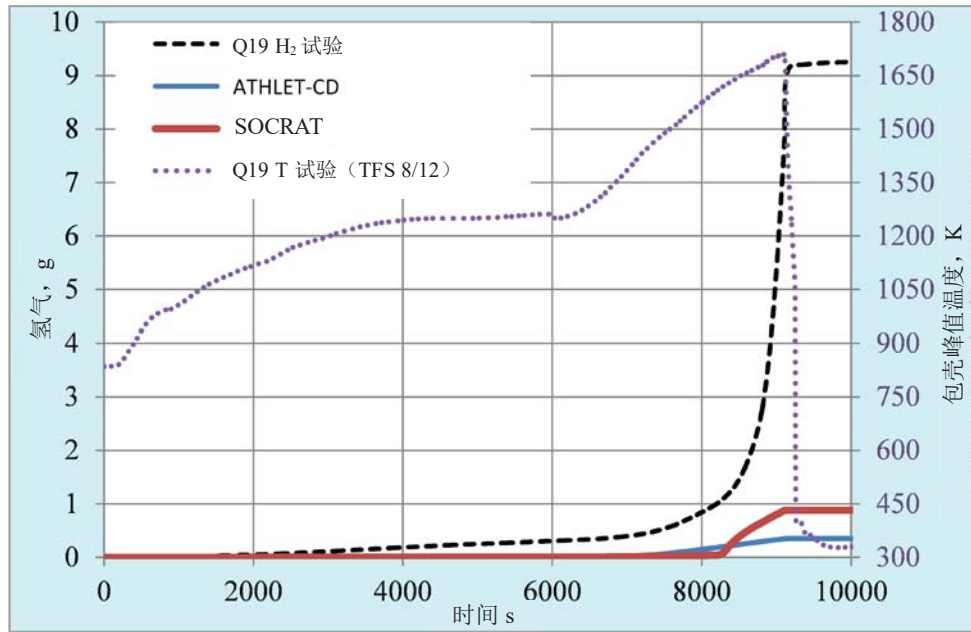


图 178. QUENCH-19 中氢释放总量的模拟（与 APMT 相关）与实验数据的比较。

在基于 MIT 的 B136Y 合金数据的第二版模拟中，GRS 应用了公式 (51) 和公式 (52)，其中依赖关系 (52) 被使用到 QUENCH-19 棒束试验期间达到的最高包壳温度 ($T_{\text{pct}}=1733\text{K}$)。结果，模拟的氢生成量要比测量低得多（模拟的为 0.07 g，测量的是 9 g）。

在第二版模拟中，IBRAE 在 $T \leq 1623\text{K}$ 时使用了如 (52) 所示的依赖关系。

在 1723 K 以上（比 FeCrAl 熔点低 50 K），以下修正的相关性（早期不锈钢氧化得出的[169]）被用于 SOCRAT 的应用：

$$K_4 = A_4 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad , \quad T > 1723\text{K} \quad (53)$$

其中活化能 $E_a=352513\text{J/mol}$ ，前指数常数 $A_3=4.57 \times 10^7\text{g}^2/\text{cm}^4\text{s}$ 。R 为气体常数。

在 $1623\text{K} \leq T \leq 1723\text{K}$ 的温度范围内，MIT 的实验数据被 IBRAE 用来推导公式 (52) 和 (53) 之间的 Arrhenius 形式 (53) 的过渡关联。

图 179 给出了相应的 SOCRAT 计算的氢释放量的结果。可以看出，即使在较低温度下，计算出的氢释放量也被低估了。关于总释放量，不确定性分析表明，结果对热棒束区的温度非常敏感：该区域温度只增加 20 K，氢的总释放量就增加到 12 g。

为了对计算出的氢产生量进行详细评估，有必要使用棒束试验后检查的最终结果。此外，需要更新 ORNL 包壳材料 B136Y3 的氧化动力学，这也是 QUENCH-19 棒束选择包壳材料需要考虑的重要因素之一。

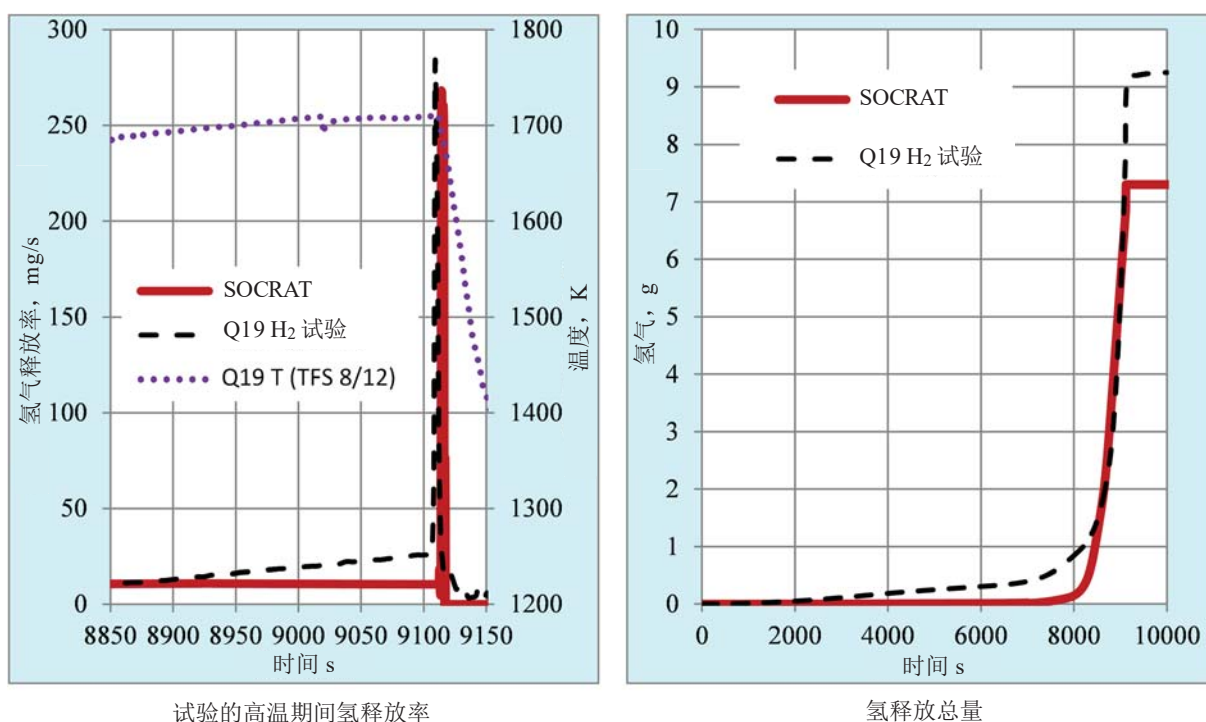


图 179. QUENCH-19 中氢释放总量的模拟（与 MIT 相关）和实验数据。

6.4. 结论

FeCrAl 包壳管进行的第一次棒束试验表明，在严重事故工况下，该包壳管相比于 Zr 合金包壳管的氢气释放量明显减少。然而，热棒束区域许多管子都被破坏，诸多小管发生断裂。造成这一现象的原因可能是由于熔化的热电偶在轴向应力下引起的裂纹，及 FeCrAl 合金相比 Zr 合金有更高的热膨胀系数。可以定性的得出结论，与参考试验 QUENCH-15 棒束相比，FeCrAl 在 QUENCH-19 中表现出更长的服役时间。由于在再淹没之前瞬态时间会被人为延长，所以对反应堆条件的定量评估应当谨慎进行。

试验后的建模是用两个系统程序 ATHLET-CD 和 SOCRAT 进行的，两个程序都很好地描述了棒束的热工水力行为。内部燃料棒模拟的结果与试验的结果保持高度一致性。另一方面，程序对外部的燃料棒包壳温度也没有明显的高估。然而，与早期用 Zr 合金进行的棒束试验相比，这次试验中径向温度梯度明显较高，关于这一现象的成因目前还没有定论。

第二个建模的现象是 FeCrAl 棒束材料在蒸汽中的氧化行为。目前的 FeCrAl 氧化动力学模型导致了在整个试验过程中对氢气释放率的严重低估，特别是在再淹没开始前的高温下。在建模模拟中使用在接近 FeCrAl 熔点的温度下获得的少数 SET 实验数据，显示了令人满意的总氢释放结果。当下仍需要在高温下进行更多的单一效应试验，以获得不同 FeCrAl 合金的氧化动力学。此外，用 FeCrAl 材料进行进一步的棒束试验将有助于严重事故程序的基准、校核和验证。

结论与展望

原子能机构的“提高抗事故能力的水冷反应堆燃料的选择分析和实验研究”的整体协调研究活动已成功实施。对于高压釜内涂层包壳的循环比对试验，发现 Cr 涂层能有效防止锆基底在 150 天的长期腐蚀中被氧化。未来需要对其他涂层进行优化，如 MAX 相、ZrSi-Cr 和 AISI 348 SS。在捷克技术大学/UJP Praha (CTU)、芬兰技术研究中心 (VTT) 和波兰国家科学技术研究所 (INCT) 三个不同实验室中获取的高压釜腐蚀试验数据总体上是一致的。对于高温蒸汽氧化试验，Cr 涂层也显示出对锆基底的最佳保护。在 1200°C 时，没有发现锆基底的氧化。在更高的温度下，如 1300 和 1350°C 时，锆基底被氧化，氧化的程度取决于温度和时间。

使用来自五个不同组织的五种不同燃料性能程序，对带有普通 UO₂ 燃料的 FeCrAl 包壳进行了基准建模。在运行工况下进行的计算表明，这些代码在预测包壳机械行为方面具有良好的 consistency，特别是在建立 PCMI 之前的间隙打开条件下。BISON、FEMAXI-7 和 TRANSURAMUS 程序在模拟 PCMI 期间的包壳应变和应力方面表现出良好的一致性。对燃料芯块行为的计算，如中心温度、裂变气体释放和肿胀，这些程序则表现出不一致的预测。使用 BISON、TRANSURANUS 和 FEMAXI-7 程序进行的 LOCA 计算表明，在瞬态过程中包壳的应变行为在质量上是一致的。所有的计算结果都表明，FeCrAl 包壳管可能比 Zry-4 更能抵抗肿胀和爆破。

在 KIT 对 FeCrAl 包壳进行了第一次严重事故 QUENCH 棒束试验，并使用两个系统程序 ATHLET-CD 和 SOCRAT 进行试验后建模。这两个程序都很好的反应了内部 FeCrAl 棒束的热工水力特性，但高估了外部燃料棒的包壳温度。使用目前的 FeCrAl 氧化动力学，与试验结果相比，这些模型对氢气产生的预测明显不足。需要对不同的 FeCrAl 合金的高温氧化行为进行更多的单因素实验。

本协调研究项目已经为参与的成员提供了重要的研究数据。对于未来的 CRP，建议该小组将重点放在一两个性能最好的涂层上进行进一步的研究，特别是，应当研究涂层内氢气吸收和氢气透过涂层进入基底的传输机制。基准建模可以扩展到涂层包壳和 SiC，重点是进行不确定性分析。QUENCH-19 试验的建模应继续进行，且引入更多的严重事故程序进行参与模拟，如 MAAP 和 MELCOR。仍然需要 FeCrAl 的高温氧化数据，未来的 QUENCH 试验可以扩展到涂层包壳和 SiC 包壳。

参 考 文 献

- [1] TERRANI, K.A., ZINKLE, S.J., SNEAD, L.L., Advanced oxidation-resistant iron-based alloys for LWR fuel cladding, *Journal of Nuclear Materials* **448** (2014) 420.
- [2] PINT, B.A., TERRANI, K.A., YAMAMOTO, Y., SNEAD, L.L., Material selection for accident tolerant fuel cladding, *Metall. Mater. Trans. E* **2** (2015) 190.
- [3] TERRANI, K.A., PINT, B.A., UNOCIC, K.A., YANG, Y., SILVA C.M., MEYER, H.M., III, REBAK, R.B., Uniform corrosion of FeCrAl alloys in LWR coolant environments, *Journal of Nuclear Materials* **479** (2016) 36.
- [4] STACHOWSKI, R.E., REBAK, R.B., GASSMANN, W.P., WILLIAMS, J., "Progress of GE development of accident tolerant fuel FeCrAl cladding", *Proceedings of TopFuel*, Boise, ID, USA, 2016.
- [5] McMURRAY, J.W., HU, R., USHAKOV, S.V., SHIN, D., PINT, B.A., TERRANI, K.A., NAVROTSKY, A., Solid-liquid phase equilibria of Fe-Cr-Al alloys and spinels, *Journal of Nuclear Materials* **492** (2017) 128.
- [6] GEORGE, N.M., TERRANI, K.A., POWERS, J., WORRALL, A., MALDONADO, I., Neutronic analysis of candidate accident-tolerant cladding concepts in pressurized water reactors, *Annals of Nuclear Energy* **75** (2015) 703.
- [7] HU, X., TERRANI, K.A., WIRTH, B.D., SNEAD, L.L., Hydrogen permeation in FeCrAl alloys for LWR cladding application, *Journal of Nuclear Materials* **461** (2015) 282–291.
- [8] FIELD, K.G., HOWARD, R., YAMAMOTO, Y., Experimental plan and irradiation target design for FeCrAl embrittlement screening tests conducted using the high flux isotope reactor, *Technical Report ORNL/TM-2015/311*, Oak Ridge National Laboratory (2015).
- [9] YAMAMOTO, Y., PINT, B.A., TERRANI, K.A., FIELD, K.G., YANG, Y., SNEAD, L.L., Development and property evaluation of nuclear grade wrought FeCrAl fuel cladding for light water reactors, *Journal of Nuclear Materials* **467** (2015) 703.
- [10] THOMPSON, Z.T., TERRANI, K.A., YAMAMOTO, Y., Elastic Modulus Measurement of ORNL ATF FeCrAl Alloys, *Technical Report ORNL/TM-2015/632*, Oak Ridge National Laboratory (2015).
- [11] TERRANI, K.A., KARLSEN, T.M., YAMAMOTO, Y., Input correlations for irradiation creep of FeCrAl and SiC based on in-pile Halden test results, *Technical Report ORNL/TM-2016/191*, Oak Ridge National Laboratory, (May 2016).
- [12] MASSEY, C.P., TERRANI, K.A., DRYEPONDT, S.N., PINT, B.A., Cladding burst behavior of Fe-based alloys under LOCA, *Journal of Nuclear Materials* **470** (2016) 128.
- [13] FIELD, K.G., BARRETT, K., SUN, Z., YAMAMOTO, Y., Submission of FeCrAl feedstock for support of AFC ATR-2 irradiations, *Technical Report ORNL/TM-2016/426*, (2016)

- [14] GAMBLE, K.A., BARANI, T., PIZZOCRI, D., HALES, J.D., TERRANI, K.A., PASTORE, G., An investigation of FeCrAl cladding behavior under normal operating and loss of coolant conditions, *Journal of Nuclear Materials* **491** (2017) 55.
- [15] PASTORE, G., GAMBLE, K.A., HALES, J.D., Modeling Benchmark for FeCrAl Cladding in the IAEA CRP ACTOF: FeCrAl-C35M Material Models and Benchmark Cases Specifications, Technical Report INL/EXT-17-43695, Idaho National Laboratory (2017).
- [16] Kanthal APMT (Tube) Datasheet (2012), <http://kanthal.com/en/products/material-datasheets/tube/kanthal-apmt/>.
- [17] NIFFENEGGER, M., REICHLIN, K., The proper use of thermal expansion coefficients in finite element calculations, *Nuclear Engineering and Design* **243** (2012) 356.
- [18] YANO, Y., TANNO, T., SEKIO, Y., OKA, H., OHTSUKA, S., UWABA, T., KAITO, T., Tensile properties and hardness of two types of 11Cr-ferritic/martensitic steel after aging up to 45,000 h, *Nuclear Materials and Energy* **9** (2016) 324-330.
- [19] SAUNDERS, S.R.J., EVANS, H.E., LI, M., GOHIL, D.D., OSGERBY, S., Oxidation growth stresses in an alumina-forming ferritic steel measured by creep deflection, *Oxidation of Metals* **48** (1997)189.
- [20] FIELD, K.G., HU, X., LITRELL, K.C., YAMAMOTO, Y., SNEAD, L.L., Radiation tolerance of neutron-irradiated model Fe-Cr-Al alloys, *Journal of Nuclear Materials* **465** (2015) 746.
- [21] ERBACHER, F.J., NEITZEL, H.J., ROSINGER, H., SCHMIDT, H., WIEHR, K., "Burst criterion of Zircaloy fuel claddings in a loss-of-coolant accident", in: *Zirconium in the Nuclear Industry, Fifth Conference, ASTM STP 754* (Franklin, D.G., Ed.), American Society for Testing and Materials (1982) 271–283.
- [22] WHITE, J.T., NELSON, A.T., DUNWOODY, J.T., BYLER, D.D., SAFARIK, D.J., McCLELLAN, K.J., Thermophysical properties of U₃Si₂ to 1773K, *Journal of Nuclear Materials* **464** (2015) 275.
- [23] HARP, J.M., HE, L., HOGAN, R.E., WAGNER, A.R., "Corrosion and interdiffusion studies of U₃Si₂", in *Proceedings of TopFuel, Boise, ID, USA, 2016*.
- [24] WOOD, E.S., WHITE, J.T., BYLER, D.D., NELSON, A.T., "The synthesis and air oxidation behavior of U-Si-Al and U-Si-B compositions", in *Proceedings of TopFuel, Boise, ID, USA, 2016*.
- [25] WHITE, J.T., WOOD, E.S., DUNWOODY, J.T., NELSON, A.T., "State of knowledge and challenges of U-Si compounds for use in light water reactor accident tolerant fuel designs", in: *Proceedings of TopFuel, Boise, ID, USA, 2016*.
- [26] GODDARD, D.T., MATHERS, D.P., EAVES, D.G., XU, P., LAHODA, E.J., HARP, J.M., "Manufacturability of U₃Si₂ and its high temperature oxidation behavior", in: *Proceedings of TopFuel, Boise, ID, USA, 2016*.
- [27] FINLAY, M.R., HOFMAN, G.L., SNELGROVE, J.L., Irradiation behaviour of uranium silicide compounds, *Journal of Nuclear Materials* **325** (2004) 118.

- [28] SHIMIZU, H., The properties and irradiation behavior of U_3Si_2 , Technical Report NAA-SR-10621, Atomics International (1965).
- [29] BARANI, T., PASTORE, G., PIZZOCRI, D., ANDERSSON, D.A., MATTHEWS, C., ALFONSI, A., GAMBLE, K., VAN UFFELEN, P., LUZZI, L., HALES, J.D., Multiscale modeling of fission gas behavior in U_3Si_2 under LWR conditions, *Journal of Nuclear Materials* (2019) (submitted).
- [30] HARP, J.M., CAPPIA, F., CAPRIOTTI, L., Postirradiation Examination of the ATF-1 Experiments – 2018 Status, Technical Report INL/EXT-18-51497, NTRD-FUEL-2018-000054 (2018).
- [31] Update to the U_3Si_2 Property Handbook, Technical Report NTRD-M3NT-18LA020201033 LA-UR-18-28719, Los Alamos National Laboratory (2018).
- [32] KNACKE, O., KUBASCHEWSKI, O., HESSELMANN, K., "Thermochemical properties of inorganic substances", Berlin Heidelberg: Springer (1991) 1-2541 pp.
- [33] WHITE, J.T., NELSON, A.T., DUNWOODY, J.T., SAFARIK, D.J., McCLELLAN, K.J., Corrigendum to Thermophysical Properties of U_3Si_2 to 1777 K, *Journal of Nuclear Materials* **484** (2017) 386.
- [34] MOHAMAD, A., OHISHI, Y., MUTA, H., KUROSAKI, K., YAMANAKA, S., Thermal and mechanical properties of polycrystalline U_3Si_2 synthesized by spark plasma sintering, *Journal of Nuclear Science and Technology* **55** (2018) 1141.
- [35] ANTONIO, D., SHRESTHA, K., HARP, J., ADKINS, C., ZHANG, Y., CARMACK, J., GOFRYK, K., Thermal and transport properties of U_3Si_2 , *Journal of Nuclear Material* **508** (2018) 154.
- [36] TAYLOR, K.M., McMURTRY, C.H., Synthesis and Fabrication of Refractory Uranium Compounds, Summary Report ORO-400 United States of America (1961).
- [37] CARVAJAL-NUNEZ, U., SALEH, T., WHITE, J., BAIOROV, B., NELSON, A., Determination of elastic properties of polycrystalline U_3Si_2 using resonant ultrasound spectroscopy, *Journal of Nuclear Materials* **498** (2018) 438.
- [38] GAMBLE, K.A., HALES, J.D., PASTORE, G., Nuclear Energy Advanced Modeling and Simulation (NEAMS) Accident Tolerant Fuels High Impact Problem: U_3Si_2 Modeling Capabilities, Technical Report INL/EXT-17-43117, Idaho National laboratory, USA (2017).
- [39] HOFMAN, G.L., RYU, W. S., Detailed Analysis of Uranium Silicide Dispersion Fuel Swelling, Technical Report CONF-8909141–10, Argonne National Laboratory (1989).
- [40] MIAO, Y., GAMBLE, K.A., ANDERSSON, D., YE, B., MEI, Z., HOFMAN, G., YACOUT, A.M., Gaseous swelling of U_3Si_2 during steady-state LWR operation: Arate theory investigation, *Nuclear Engineering and Design* **322** (2017) 336.
- [41] DECK, C.P., JACOBSEN, G.M., SHEEDER, J., GUTIERREZ, O., ZHANG, J., STONE, J., KHALIFA, H.E., BACK, C.A., Characterization of SiC-SiC composites for accident tolerant fuel cladding, *Journal of Nuclear Materials* **466** (2015) 667-681.

- [42] ZINKLE, S.J., TERRANI, K.A., GEHIN, J.C., OTT, L.J., SNEAD, L.L., Accident tolerant fuels for LWRs: A perspective, *Journal of Nuclear Materials* **448** (2014) 374–379.
- [43] KURATA, M., Research and Development Methodology for Practical Use of Accident Tolerant Fuel in Light Water Reactors, *Nuclear Engineering and Technology* **48** (2016) 26-32.
- [44] KIM, H.-G., YANG, J.-H., KIM, W.-J., KOO, Y.-H., Development Status of Accident-tolerant Fuel for Light Water Reactors in Korea, *Nuclear Engineering and Technology* **48** (2016) 1-15.
- [45] OTT, L.J., ROBB, K.R., WANG, D., Preliminary assessment of accident-tolerant fuels on LWR performance during normal operation and under DB and BDB accident conditions, *Journal of Nuclear Materials* **448** (2014) 520–533.
- [46] PINT, B.A., TERRANI, K.A., YAMAMOTO, Y., SNEAD, L.L., Material Selection for Accident Tolerant Fuel Cladding, *Metallurgical and Materials Transactions E* **2E** (2015).
- [47] DUAN, Z., YANG, H., SATOH, Y., MURAKAMI, K., KANO, S., ZHAO, Z., SHEN, J., ABE, H., Current status of materials development of nuclear fuel cladding tubes for light water reactors, *Nucl. Eng. Des.* **316** (2017) 131–150.
- [48] ASTM “Test Methods for Determining the Inclusion Content of Steel.”
- [49] ASTM “Practice for Microetching Metals and Alloys.”
- [50] ASTM “Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels.”
- [51] ASTM “Test Methods for Determining Average Grain Size.”
- [52] KREJCI, J., SEVECEK, M., CVRCEK, L., Development of Chromium and Chromium Nitride Coated Cladding for VVER Reactors, *WRFPM* (2017).
- [53] TANG, C., et al., Deposition, characterization and high temperature steam oxidation behavior of single-phase Ti₂AlC-coated Zircaloy-4, *Corros. Sci.*, **135** (May 2018) 87–98,
- [54] KREJČÍ, J. et al., “Experimental behavior of Chromium-based coatings”, *Top Fuel 2018 - React. Fuel Perform.*, Paper A0233, Prague, Czech Republic (30.09.2018 - 4.10.2018).
- [55] KREJČÍ, J., ŠEVEČEK, M., CVRCEK, L., KABÁTOVÁ, J., MANOCH, F., “Chromium and Chromium Nitride Coated Cladding for Nuclear Reactor Fuel”, in *Proceedings of the 20th International Corrosion Congress, EUROCORR 2017*, Prague, Czech Republic (2017).
- [56] TANG, C., et al., Synthesis and characterization of Ti₂AlC coatings by magnetron sputtering from three elemental targets and ex-situ annealing, *Surf. Coat. Technol* **309** (Jan. 2017) 445–455.
- [57] TANG, C., et al., Deposition, characterization and high temperature steam oxidation behavior of single-phase Ti₂AlC-coated Zircaloy-4, *Corros. Sci.* **135** (May 2018) 87–98.
- [58] EPRI NP-7077. *PWR Primary Water Chemistry Guidelines: Revision 2*. Palo Alto, CA: Electric Power Research Institute (1990).
- [59] ALLEN, T., BUSBY, J., MEYER, M., PETTI, D., Materials challenges for nuclear systems. *Materials Today* **13** 12 (2010) 14-23.
- [60] ALLEN, T.R., KONINGS, R.J.M., MOTTA, A.T., Corrosion of zirconium alloys (KONINGS, R.J.M., Ed.), Amsterdam Elsevier, *Comprehensive nuclear materials* **5**, (2012) 49-68.
- [61] BARSOUM, M.W., “MAX phases: Properties of machinable ternary carbides and nitrides.” Weinheim, Germany, Wiley-VCH Verlag GmbH & KGaA (2013).

- [62] CHAIA, N., MATHIEU, S., ROUILLARD, F., VILASI, M., The ability of silicide coating to delay the catastrophic oxidation of vanadium under severe conditions. *J. Nucl. Mater.* **457** (2015) 124-129.
- [63] EPRI. PWR primary water chemistry guidelines. Revision 2. Palo Alto, CA, Electric Power Research Institute. Report EPRI NP-7077 (1990).
- [64] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Accident tolerant fuel concepts for light water reactors (Proc. of a Technical Meeting held at Oak Ridge National Laboratories, USA, 13-16 October 2014.), IAEA-TECDOC-1797, IAEA, Vienna (2016).
- [65] KRZEŚNIAK, A., SARTOWSKA, B., STAROSTA, W., WALIŚ, L., SMOLIK, J., MIŁKOWSKA, M., Silicon concentration changes in Zry-2 coated with Zr-Si and ZrSi₂-Cr during the autoclave oxidation tests (Proceedings of the 24th International Quench Workshop, Karlsruhe Institute of Technology KIT, Germany, 13-15.11.2018), (STEINBRUCK, M., Ed), Germany (2018).
- [66] LEE, Y.H., McKRELL, T., KAZIMI, M.S., Safety of light water reactor fuel with silicon carbide cladding. Massachusetts Institute of Technology. Advanced Nuclear Power Programme. MIT-ANP-TR-150 (2014).
- [67] MARIANI, R.D., MEDVEDEV, P., PORTER, D.L., HAYES, S.L., COLE, J.I., BAI, X.M., "Novel accident-tolerant fuel meat and cladding." In LWR Fuel Performance Meeting Top Fuel 2013 Charlotte, North Carolina, United States of America, 15-19 September 2013. Idaho Falls, Idaho, Idaho National Laboratory (2013) 763-770.
- [68] MASSALSKI, T.B., OKAMOTO, H., SUBRAMANIAN, P.R., KACPRZAK, L., Eds, "Binary alloy phase diagrams" 2nd edn, ASM International, Vol. 1 (1990). 3383-3385.
- [69] SARTOWSKA, B., STAROSTA, W., WALIŚ, L., MIŁKOWSKA, M., BARLAK, M., KOŁODZIEJCZAK, P., SMOLIK, J., RYDZEWSKI, M., TOMASSI, P., "Accident Tolerant Materials – Ideas and Research Directions", 23rd International QUENCH Workshop, 17-19 October 2017, Karlsruhe Institute of Technology, Karlsruhe, Germany (2017) 668-688.
- [70] SARTOWSKA, B., STAROSTA, W., WALIŚ, L., KRZEŚNIAK, A., SMOLIK, J., MIZERACKI, J., "Zirconium alloy coatings with Si based compounds - inct experiments", Proceedings of the 24th International Quench Workshop, Karlsruhe Institute of Technology KIT, Germany, 13-15.11.2018.
- [71] STAROSTA, W., BARLAK, M., BUCZKOWSKI, M., KOSIŃSKA, A., SARTOWSKA, B., WALIŚ, L., JANIĄK, T., Analiza mechanizmów tworzenia się oraz właściwości warstw tlenkowych powstających w wyniku rozkładu wody na powierzchni koszulek cyrkonowych oraz zbadanie wpływu modyfikacji struktury warstwy wierzchniej koszulek na procesy generacji wodoru. In: Analiza procesów generacji wodoru w reaktorze jądrowym w trakcie normalnej eksploatacji i w sytuacjach awaryjnych z propozycjami działań na rzecz podniesienia poziomu bezpieczeństwa jądrowego Warszawa, Instytut Chemii i Techniki Jądrowej (2015) 55-72.
- [72] STAROSTA, W., SEMINA, V.K., SMOLIK, J., WALIŚ, L., RYDZEWSKI, M., SARTOWSKA, B., Studies on magnetron-sputtered zirconium-silicide coatings deposited on zirconium alloy for the enhancement of their high temperature oxidation resistance, *Nukleonika* **63** 3 (2018) 73-79.

- [73] TANG, C., STUEBER, M., SEIFERT, H.J., STEINBRÜCK, M., Protective coatings on zirconium-based alloys as accident-tolerant fuel (ATF) claddings, *Corros. Rev.* **35** 3 (2017) 141-165.
- [74] TERRANI, K.A., ZINKLE, S.J., SNEAD, L.L., Advanced oxidation-resistant iron-based alloys for LWR fuel cladding, *J. Nucl. Mater.* **448** (2014) 420-435.
- [75] US DEPARTMENT OF ENERGY, Development of self-healing zirconium-silicide coatings for improved performance zirconium-alloy fuel cladding. Final report. Nuclear Energy University Programme grant No. DE-NE 0008300, (2018).
- [76] YEOM, H., LOCKHART, C., MARIANI, R., XU, P., CORRADINI, M., SRIDHARAN, K., Evaluation of steam corrosion and water quenching behavior of zirconium-silicide coated LWR fuel claddings, *J. Nucl. Mater.* **499** (2018) 256-267.
- [77] YUEH, K., TERRANI, K.A., Silicon carbide composite for light water reactor fuel assembly applications, *J. Nucl. Mater.* **448** (2014) 380-388.
- [78] ZINKLE, S.J., TERRANI, K.A., GEHIN, J.C., OTT, L.J., SNEAD, L.L., Accident tolerant fuels: a perspective, *J. Nucl. Mater.* **448** (2014) 374-379.
- [79] PAWEL, R.E., CATHCART, J.V., MCKEE, R.A., The Kinetics of Oxidation of Zircaloy-4 in Steam at High Temperatures, *J. Electrochem. Soc.* **126** 7 (Jan. 1979) 1105–1111.
- [80] ŠEVEČEK, M., et al., Development of Cr cold spray-coated fuel cladding with enhanced accident tolerance, *Nucl. Eng. Technol.* **50** 2 (Mar. 2018) 229–236.
- [81] TANG, C., STEINBRÜCK, M., GROßE, M., Interlaboratory test in ACTOF project — High temperature steam oxidation test in KIT, Institute for Applied Materials (IAM), Karlsruhe Institute of Technology (KIT), D-76021 Karlsruhe, Germany.
- [82] PENTTILÄ, S., AUTIO, J.-M., LYDMAN, J., TAPPER, U., Performance of candidate ATF cladding materials in simulated high temperature steam and normal LWR conditions - Results of IAEA Coordinated Research Project “Analysis of Options and Experimental Examination of Fuels for Water Cooled Reactors with Increased Accident Tolerance” ACTOF.
- [83] KWON, Y., CORBET, J., The zirconium-tin system, with particular attention to the Zr_5Sn_3 - Zr_5Sn_4 Region and Zr_4Sn , *Chemistry of Materials* **2** 1 (January 1990) 27-33.
- [84] BAYKOV, V., et al., Structural stability of intermetallic phases in the Zr–Sn system, *Scripta Materialia* **55** (2006) 485–488.
- [85] McPHERSON, D.J., HANSEN, M., The System Zirconium-Tin, *Transactions ASM* **45** (1953) 915-933.
- [86] GRAN, G., ANDERSSON, S., The Crystal Structures of Zr_5Sn_3 and Zr_3Sn , *Acta Chemica Scandinavica* **14** (1960) 956.
- [87] LUO, H.L., VIELHABER, E., CORENZWIT, E., Occurrence of A-15 Phases, *Zeitschrift für Physik* **230** (1970) 443-448.
- [88] NAIK, V., BANERJEE, S., Precipitation in Dilute Zr–Sn Alloys, *Trans. Indian Institute of Metals* **31** (1978) 318.
- [89] KWON, Y.-U., CORBETT, J.D., Influence of Oxygen on the Stability of Zr_4Sn , *Chemistry of Materials* **4** (1992) 187.

- [90] ARIAS, D., ROBERTY, L., The solubility of tin in α and β zirconium below 1000°C, *Journal of Nuclear Materials* **118** (1983) 143.
- [91] CARMACK, J., GOLDNER, F., BRAGG-SITTON, S. M., SNEAD, L. L., Top Fuel 2013, North Carolina, Charlotte (15.09.2013-19.09.2013) 734.
- [92] PINT, B. A., TERRANI, K. A., BRADY, M. P., CHENG, T., KEISER, J. R., *J. of Nuclear Materials* **440** (2013) 420.
- [93] TERRANI, K. A., ZINKEL, S. J., SNEAD, L. L., Advanced oxidation-resistant iron-based alloys for LWR fuel cladding, *J of Nuclear Materials* **448** 1-3 (2013) 420-435.
- [94] KIM, H. G., KIM, II-H., JUNG, Y-II., PARK, D. J., PARK, Y. Y., KOO, Y. H., Adhesion property and high temperature oxidation behavior of Cr-coated Zircaloy-4 cladding tube prepared by 3D laser coating, *J. of Nuclear Materials* **465** (October 2015) 531-539.
- [95] WANG, Y., ZHOU, W., WEN, Q., RUAN, X., LUO, F.A, BAI, G., QING, Y., ZHU, D., ZHANG, Y., LIU, T., LI, R., Behavior of plasma sprayed Cr coatings and FeCrAl coatings on Zr fuel cladding under loss-of-coolant accident conditions, *Surface & Coatings Technology* **344** (2018) 141-148.
- [96] HÓZER, Z., GYŐRI, C.S., MATUS, L., HORVÁTH, M., Ductile-to-brittle transition of oxidised Zircaloy-4 and E110 claddings, *Journal of Nuclear Materials* **373** (2008) 415–423.
- [97] KIRÁLY, M., KULACSY, K., HÓZER, Z., PEREZ-FERÓ, E., NOVOTNY, T., High temperature steam oxidation kinetics of the E110G cladding alloy, *Journal of Nuclear Materials*, **475** (2016) 27-36.
- [98] XU, P., Meeting Report of the 2nd Research Coordination Meeting related to the IAEA Coordinated Research Project T12030 on Analysis of Options and Experimental Examination of Fuels for Water cooled Reactors with Increased Accident Tolerance (ACTOF), Technical Report, IAEA, (2017).
- [99] YAMAMOTO, Y., PINT, B.A., TERRANI, K.A., FIELD, K.G., YANG, Y., SNEAD, L.L., Development and property evaluation of nuclear grade wrought FeCrAl fuel cladding for light water reactors, *Journal of Nuclear Materials* **467** (2015) 703.
- [100] THOMPSON, Z.T., TERRANI, K.A., YAMAMOTO, Y., Elastic Modulus Measurement of ORNL ATF FeCrAl Alloys, Technical Report ORNL/TM-2015/632, Oak Ridge National Laboratory (2015).
- [101] MASSEY, C.P., TERRANI, K.A., DRYEPONDT, S.N., PINT, B.A., Cladding burst behavior of Fe-based alloys under LOCA, *Journal of Nuclear Materials* **470** (2016) 128.
- [102] TERRANI, K.A., PINT, B.A., UNOCIC, K.A., YANG, Y., SILVA, C.M., MEYER, H.M., III, REBAK, R.B., Uniform corrosion of FeCrAl alloys in LWR coolant environments, *Journal of Nuclear Materials* **479** (2016) 36.
- [103] TERRANI, K.A., KARLSEN, T.M., YAMAMOTO, Y., Input correlations for irradiation creep of FeCrAl and SiC based on in-pile Halden test results, Technical Report ORNL/TM-2016/191, Oak Ridge National Laboratory (May 2016).

- [104] FIELD, K.G., HOWARD, R., YAMAMOTO, Y., Experimental plan and irradiation target design for FeCrAl embrittlement screening tests conducted using the high flux isotope reactor, Technical Report ORNL/TM-2015/311, Oak Ridge National Laboratory (2015).
- [105] GAMBLE, K.A., BARANI, T., PIZZOCRI, D., HALES, J.D., TERRANI, K.A., PASTORE, G., An investigation of FeCrAl cladding behavior under normal operating and loss of coolant conditions, *Journal of Nuclear Materials* **491** (2017) 55.
- [106] PASTORE, G., GAMBLE, K.A., HALES, J.D., Modeling Benchmark for FeCrAl Cladding in the IAEA CRP ACTOF: FeCrAl-C35M Material Models and Benchmark Cases Specifications, Technical Report INL/EXT-17-43695, Idaho National Laboratory, (2017).
- [107] GEORGE, N.M., TERRANI, K.A., POWERS, J., WORRALL, A., MALDONADO, I., Neutronic analysis of candidate accident-tolerant cladding concepts in pressurized water reactors, *Annals of Nuclear Energy* **75** (2015) 703.
- [108] PEREZ-FERÓ, E., HÓZER, Z., NOVOTNY, T., KRACZ, G., HORVÁTH, M., NAGY, I., VIMI, A., PINTÉR-CSORDÁS, A., GYŐRI C.S., MATUS, L., VASÁROS, L., WINDBERG, P., MARÓTI, L., Technical Report EK-FRL-2012-255-01/02, Center for Energy Research, Hungarian Academy of Sciences, Budapest, Hungary (2013).
- [109] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Fuel Modelling in Accident Conditions (FUMAC), Final Report of a Coordinated Research Project – CRP T12028 (2014–2018), Technical Report IAEA-TECDOC-1889, IAEA, Vienna (2019).
- [110] WILLIAMSON, R.L., HALES, J.D., NOVASCONE, S. R., TONKS, M.R., GASTON, D.R., PERMANN C.J., ANDRS, D., MARTINEAU, R.C., Multidimensional multiphysics simulation of nuclear fuel behavior, *Journal of Nuclear Materials* **423** (2012) 149.
- [111] GASTON, D., NEWMAN, C., HANSEN, G., LEBRUN-GRANDIÉ, D., MOOSE: A parallel computational framework for coupled systems of nonlinear equations, *Nuclear Engineering and Design* **239** (2009) 1768.
- [112] RASHID, M.M., Incremental kinematics for finite element applications, *International Journal of Numerical Methods and Engineering* **36** (1993) 3937.
- [113] HALES, J.D., WILLIAMSON, R.L., NOVASCONE, S.R., PASTORE, G., SPENCER, B.W., STAFFORD, D.S., GAMBLE, K.A., PEREZ, D.M., GARDNER, R.J., LIU, W., GALLOWAY, J., MATTHEWS, C., UNAL, C., CARLSON, N., BISON theory manual: The equations behind nuclear fuel analysis, Technical Report INL/EXT-13-29930 Rev. 3, Idaho National Laboratory (2016).
- [114] PASTORE, G., SWILER, L.P., HALES, J.D., NOVASCONE, S.R., PEREZ, D.M., SPENCER, B.W., LUZZI, L., VAN UFFELEN, P., WILLIAMSON, R.L., Uncertainty and sensitivity analysis of fission gas behavior in engineering-scale fuel modeling, *Journal of Nuclear Materials* **465** (2015) 398.
- [115] WILLIAMSON, R.L., GAMBLE, K.A., PEREZ, D.M., NOVASCONE, S.R., PASTORE, G., GARDNER, R.J., HALES, J.D., LIU, W., MAI, A., Validating the BISON fuel performance code to integral LWR experiments, *Nuclear Engineering and Design* **301** (2016) 232.

- [116] Assessment of BISON: A Nuclear Fuel Performance Analysis Code. BISON Release 1.3, Technical Report INL/MIS-13-30314 Rev. 3, Idaho National Laboratory (2016).
- [117] PASTORE, G., NOVASCONE, S.R., WILLIAMSON, R.L., HALES, J.D., SPENCER, B.W., STAFFORD, D.S., "Modelling of fuel behaviour during loss-of-coolant accidents using the BISON code", in Proc. of the LWR Fuel Performance Meeting, Zurich, Switzerland, September 13–17, 2015.
- [118] PASTORE, G., WILLIAMSON, R.L., NOVASCONE, S.R., SPENCER, B.W., HALES, J.D., "Modelling of LOCA tests with the BISON fuel performance code", in Enlarged Halden Programme Group Meeting, Fornebu, Norway, May 8–13, 2016.
- [119] WILLIAMSON, R.L., FOLSOM, C.P., PASTORE, G., VEEARAGHAVAN, S., Reactivity insertion accident (RIA) capability status in the BISON fuel performance code, Technical Report CASL-X-2016-1104-000, Consortium for Advanced Simulation of LWRs (2016).
- [120] PASTORE, G., FOLSOM, C.P., WILLIAMSON, R.L., HALES, J.D., LUZZI, L., PIZZOCRI, D., BARANI, T., "Modelling fission gas behaviour with the BISON fuel performance code", in Enlarged Halden Programme Group Meeting, Lillehammer, Norway, September 24–29, 2017.
- [121] HALES, J.D., WILLIAMSON, R.L., NOVASCONE, S.R., PEREZ, D.M., SPENCER, B.W., PASTORE, G., Multidimensional Multiphysics Simulation of TRISO Particle Fuel, *Journal of Nuclear Materials* **443** (2013) 531.
- [122] LASSMANN, K., URANUS - A computer programme for the thermal and mechanical analysis of the fuel rods in a nuclear reactor, *Nuclear Engineering and Design* **45** (1978) 325.
- [123] LASSMANN, K., TRANSURANUS - A fuel rod analysis code ready for use, *Journal of Nuclear Materials* **188** (1992) 295.
- [124] LASSMANN, K., RONCHI, C., SMALL, G.J., The development of fuel performance models at the European Institute for Transuranium Elements, *Journal of Nuclear Materials* **166** (1989) 112.
- [125] LASSMANN, K., O'CARROL, C., VAN DE LAAR, J., WALKER, C. T., The radial distribution of plutonium in high burnup UO_2 fuels, *Journal of Nuclear Materials* **208** (1994) 223.
- [126] LASSMANN, K., WALKER, C.T., VAN DE LAAR, J., LINDSTRÖM, F., Modelling the high burnup UO_2 structure in LWR fuel, *Journal of Nuclear Materials* **226** (1995) 1.
- [127] LASSMANN, K., VAN DE LAAR, J., "The Transient TRANSURANUS version", Proceedings of IAEA/RER/4/019, Licensing Fuel and Fuel Modelling Codes for WWER Reactors, Seminar "Implementation of the WWER version of the TRANSURANUS code and its application to safety criteria", Sofia, Bulgaria, 7-11 December 1998.
- [128] VAN UFFELEN, P., GYORI, C., SCHUBERT, A., VAN DE LAAR, J., HOZER, Z., SPYKMAN, G., Extending the application range of a fuel performance code from normal operating to design basis accident conditions, *Journal of Nuclear Materials* **383** (2008) 137.
- [129] GYORI, C., HÓZER, Z., LASSMANN, K., SCHUBERT, A., VAN DE LAAR, J., HATALA, B., CVAN, M., Extension of Transuranus code applicability with Niobium containing cladding models (EXTRA), Final Report, EVOL-EXTRA-D5 / FIKS-CT2001-00173 (2004).

- [130] SPYKMAN, G., MÄRTENS, D., BOUR, D., KOCK, P., LASSMANN, K., SCHUBERT, A., VAN DE LAAR, J., "Implementation of a Cladding Failure Model for a Loss of Coolant Accident (LOCA)-Analysis in Transuranus", Proceedings of Enlarged Halden Programme Group Meeting on High Burn-up Fuel Performance, Safety and Reliability, Sandefjord, Norway, 9-14 May 2004.
- [131] DI MARCELLO, V., SCHUBERT, A., VAN DE LAAR, J., VAN UFFELEN, P., The TRANSURANUS mechanical model for large strain analysis, *Nuclear Engineering and Design* **276** (2014) 19.
- [132] PASTORE, G., LUZZI, L., DI MARCELLO, V., VAN UFFELEN, P., Physics-based modelling of fission gas swelling and release in UO₂ applied to integral fuel rod analysis, *Nuclear Engineering and Design* **256** (2013) 75.
- [133] DI MARCELLO, V., RONDINELLA, V., SCHUBERT, A., VAN DE LAAR, J., VAN UFFELEN, P., Modelling actinide redistribution in mixed oxide fuel for sodium fast reactors, *Progress in Nuclear Energy* **72** (2014) 83.
- [134] DI MARCELLO, V., SCHUBERT, A., VAN DE LAAR, J., VAN UFFELEN, P., Extension of the TRANSURANUS plutonium redistribution model for fast reactor performance analysis, *Nuclear Engineering and Design* **248** (2012) 149.
- [135] LASSMANN, K., HOHLEFELD, F., The revised URGAP model to describe the gap conductance between fuel and cladding, *Nuclear Engineering and Design* **103** (1987) 215.
- [136] SCHUBERT, A., VAN UFFELEN, P., VAN DE LAAR, J., WALKER, C.T., HAECK, W., Extension of the TRANSURANUS burn-up model, *Journal of Nuclear Materials* **376** (2008) 1.
- [137] ICHIKAWA, M., "On the theory of FEMAXI, an axisymmetric finite element programme for analysis of local deformations of operating fuel rods", HIR-93, 1978.
- [138] SUZUKI, M., SAITOU, H., UDAGAWA, Y., NAGASE, F., "Light Water Reactor Fuel Analysis Code FEMAXI-7; Model and Structure", JAEA-Data/Code 2013-005, July 2013.
- [139] SUZUKI, M., SAITOU, H., UDAGAWA, Y., NAGASE, F., "Input/Output Manual of Light Water Reactor Fuel Analysis Code FEMAXI-7 and Its Related Codes", JAEA-Data/Code, 2013-009 (October 2013).
- [140] TVERBERG, T., WIESENACK, W., "Thermal Performance of High Burnup Fuel – In-pile Temperature Data and Analysis–", in Proc. 2000 Int. Topical Mtg. on LWR Fuel, Park City, USA (2000).
- [141] "MATPRO-09, A Handbook of Materials Properties for Use in the Analysis of Light Water Reactor Fuel Rod Behavior", USNRC TREE NUREG-1005 (1976).
- [142] HAGRMAN, D.L., REYMANN, G.A., "MATPRO-Version11, A Handbook of Materials properties for use in the analysis of light water reactor fuel rod behavior", NUREG/CR-0497, TREE-1280, Rev.3 (1979).
- [143] TACHIBANA, T., FURUYA, H., KOIZUMI, M., Dependence on Strain Rate and Temperature Shown by Yield Stress of Uranium Dioxide, *J. Nucl. Sci. Technol.* **13** (1976) 497.
- [144] ITOH, K., IWASAKI, R., IWANO, Y., Finite Element Model for Analysis of Fission Gas Release from UO₂ Fuel, *J. Nucl. Sci. Technol.* **22** (1985) 129.

- [145] GEELHOOD, K., LUSCHER, W., RAYNAUD, P., PORTER, I., FRAPCON-4.0: A Computer Code for the Calculation of Steady-state, Thermal- Mechanical Behaviour of Oxide Fuel Rods for High Burnup, Technical Report PNNL-19418, Vol. 1, Rev.2, Pacific Northwest National Laboratory, USA (2015).
- [146] MARINO, A.C., SAVINO, E.J., HARRIAGUE, S., BaCo (BArra COmbustible) Code Version 2.20: a thermo-mechanical description of a nuclear fuel rod, *Journal of Nuclear Materials* **229** (1996) 155.
- [147] MARINO, A.C., Starting Point, Keys and Milestones of a Computer Code for the Simulation of the Behaviour of a Nuclear Fuel Rod, *Science and Technology of Nuclear Installations* (2011).
- [148] SAH, D.N., VISWANATHAN, U.K., VISWANATHAN, C.S., UNNIKRISHNAN, K., RATH, B.N., Blind Prediction exercise on modelling of PHWR fuel at extended burnup, *Journal of Nuclear Materials* **383** (2008) 144.
- [149] ROSSITER, G., MASSARA, S., AMAYA, M., BOLDT F., COZZO, C., DENIS, A., DOSTAL, M., HE, X., HERRANZ, L., KOZLOWSKI, T., KRUPKIN, A., MARCHAND, O., MARELLE, V., MARINO, A., ORTEGO, P., POWERS J., PRUDIL, A., ROZZIA, D., SCHUBERT, A., VESHCHUNOV, M., WIESENACK, W., WILLIAMSON, R., ZHANG, J., OECD/NEA benchmark on pellet-clad mechanical interaction modelling with fuel performance codes, OECD/NEA Workshop on Pellet cladding Interaction (PCI) in Water cooled Reactors, Lucca, Italy (2016).
- [150] MARINO, A.C., "Computer simulation of the behaviour and performance of a CANDU fuel rod", in *Proceedings of the 5th International Conference on CANDU Fuel*, Toronto, Canada, September 1997.
- [151] MARINO, A.C., FLORIDO, P.C, High power ramping in commercial PHWR fuel at extended burnup, *Nuclear Engineering and Design* **236** 13 (2006) 1371.
- [152] BOADO MAGAN, H., et al., CAREM Projects Status, *Science and Technology of Nuclear Installations* (2011).
- [153] MARINO, A.C., ADELFIANG, P., PÉREZ E.E., Irradiation of Argentine MOX fuels. Post-irradiation results and experimental analysis with the BaCo code, *Journal of Nuclear Materials* **229** (1996) 169.
- [154] BRASNAROF, D.O., et al, A New Fuel Design for Two Different HW Type Reactors, *Science and Technology of Nuclear Installations* (2011).
- [155] MARINO, A.C., "Crack and dishing evolution models and PCI-SCC considerations for fuel pellets in a quasi-bidimensional environment", in *Proceedings of the Les Journées de Cadarache 2004, International Seminar on Pellet-Clad Interaction in Water Reactor Fuels*, Aix en Provence, France (2004).
- [156] DEMARCO, G.L., MARINO, A.C., 3D Finite Elements Modelling for Design and Performance Analysis of UO₂ Pellets, *Science and Technology of Nuclear Installations* (2011).

- [157] MARINO, A.C., et al., "Sensitivity analysis applied to nuclear fuel performance related to fabrication parameters and experiments", in Proceedings of the 14th International Conference on Structural Mechanics in Reactor Technology, Lyon, France, August 1997.
- [158] MARINO, A.C., "An overview of the dry storage of nuclear fuels with the BaCo code", Proceedings of the 8th International Conference on WWER Fuel Performance, Modelling and Experimental Support, Helena Resort near Burgas, Bulgaria, September 26-October 4, 2009.
- [159] BARANI, T., PIZZOCRI, D., PASTORE, G., LUZZI, L., HALES, J.D., Isotropic softening model for fuel cracking in BISON, Nuclear Engineering and Design **342** (2019) 257.
- [160] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Waterside Corrosion of Zirconium Alloys in Nuclear Power Plants, IAEA-TECDOC-996, IAEA, Vienna (1998)
- [161] VITANZA, C., GRAZIANI, U., FORDESTROMMEN, N.T., VILPPONEN, K.O., "Fission Gas Release from in-pile Measurements", in Proceedings of Enlarged Halden Programme Group Meeting, Vol. HPR-221.10, OECD Halden Reactor Project, Loen, Norway, 1978.
- [162] WALKER, C.T., KNAPPIK, P., MOGENSEN, M., Concerning the development of grain face bubbles and fission gas release in UO₂ fuel, Journal of Nuclear Materials **160** (1988) 10.
- [163] PASTORE, G., PIZZOCRI, D., HALES, J. D., NOVASCONE, S.R., PEREZ, D.M., SPENCER, B.W., WILLIAMSON, R.L., VAN UFFELEN, P., LUZZI, L., "Modelling of Transient Fission Gas Behaviour in Oxide Fuel and Application to the BISON Code", in Proceedings of Enlarged Halden Programme Group Meeting, OECD Halden Reactor Project, Rorøs, Norway, 7-12 September 2014.
- [164] BARANI, T., BRUSCHI, E., PIZZOCRI, D., PASTORE, G., VAN UFFELEN, P., WILLIAMSON, R.L., Analysis of transient fission gas behaviour in oxide fuel using BISON and TRANSURANUS, Journal of Nuclear Materials **486** (2017) 96.
- [165] PINT, B.A., TERRANI, K.A., BRADY, M.P., CHENG, T., KEISER, J.R., High temperature oxidation of fuel cladding candidate materials in steam-hydrogen environments, Journal of Nuclear Materials **440** (2013) 420-427.
- [166] UNOCIC, K.A., YAMAMOTO, Y., PINT, B.A., Effect of Al and Cr Content on Air and Steam Oxidation of FeCrAl Alloys and Commercial APMT Alloy, Oxidation of Metals **87** (2017) 431-441.
- [167] PINT, B.A., TERRANI, K.A., YAMAMOTO, Y., SNEAD, L.L., Material Selection for Accident Tolerant Fuel Cladding, Metallurgical and Materials Transactions E **2** (2015) 190-196.
- [168] FIELD, K.G., SNEAD, M.A., YAMAMOTO, Y., TERRANI, K.A., Handbook on the Material Properties of FeCrAl Alloys for Nuclear Power Production Applications, Report ORNL/SPR-2018/905.
- [169] ROBB, K.R., HOWELL, M., OTT, L.J., Parametric and Experimentally Informed BWR Severe Accident Analysis Using FeCrAl, Report ORNL/SPR-2017/373.
- [170] GURGEN, A., SHIRVAN, K., Estimation of coping time in pressurized water reactors for near term accident tolerant fuel claddings, Nuclear Engineering and Design **337** (2018) 38-50.
- [171] PINT, B.A., Performance of FeCrAl for accident-tolerant fuel cladding in high temperature steam, Corrosion Reviews **35** 3 (2017) 167-175.

- [172] STUCKERT, J., GROßE, M., LAIER, J., MOCH, J., PETERS, U., STEGMAIER, U., STEINBRÜCK, M., TERRANI, K., "First results of the bundle test QUENCH-19 with FeCrAl claddings", Proceedings of 24th International Quench Workshop, 13.11.2018 – 15.11.2018, Karlsruhe (2018).
- [173] AUSTREGESILO, H., et al., ATHLET-CD 3.2 User's Manual, GRS Report, GRS-P-4 Vol. 1 (Dec. 2018) .
- [174] BOLSHOV, L.A., DOLGANOV, K.S., KISELEV, A.E., STRIZHOV, V.F., Results of SOCRAT code development, validation and applications for NPP safety assessment under severe accidents, Nuclear Engineering and Design **341** (2019) 326-345.
- [175] IVEKOVIĆ, A., et al., Current status and prospects of SiC/SiC for fusion structural applications, Journal of the European Ceramic Society **33** 10 (2013) 1577-1589.
- [176] MERRILL, B.J., BRAGG-SITTON, S.M., HUMRICKHOUSE, P.W., Modification of MELCOR for severe accident analysis of candidate accident tolerant cladding materials. Nuclear Engineering and Design **315** (2017) 170-178.
- [177] CARPENTER D.M., et al., Assessment of innovative fuel designs for high performance light water reactor, Massachusetts Institute of Technology (2006).
- [178] TERRANI, K.A., Silicon Carbide Oxidation in Steam up to 2 MP, Journal of the American Ceramic Society, **97** 8 (2014) 2331-2352.
- [179] SNEAD, L.L., et al. Handbook of SiC properties for fuel performance modeling. Journal of Nuclear Materials **371**(2007) 329-377.
- [180] OZAWA, K., et al., Mechanical properties of advanced SiC/SiC composites of neutron irradiation, Journal of Nuclear Materials **367-370** (2007)713-718.
- [181] KATOH, Y., et al., Continuous SiC fiber, CVI SiC matrix composites for nuclear application: properties and irradiation effects, Journal of Nuclear Materials **448** 1-3(2004) 448-476.
- [182] KREJČÍ, J., et al., Development and testing of multicomponent fuel cladding with enhanced accidental performance, Nuclear Engineering and Technology (2019).

附 件

本出版物的补充文件的英文版本可以在该出版物的网页（www.iaea.org/publications）上获取，这些文件包括：

A STARTING POINT OF THE ASSESSMENT OF ACCIDENT TOLERANT FUELS.....	1
<i>A. C. Marino, L. Furlano, G.L. Demarco, A. Baruj, H. Mosca, S. Jaroszewicz, E.L. Losada, G. Bozzolo, A. Yawny, E. Dari</i>	
PERFORMANCE OF ACCIDENT TOLERANT FUEL USING IRON-BASED ALLOY AS CLADDING.....	24
<i>C. Giovedi, T. Carluccio, M. R. Martins, A. Abe, A. T. Silva, R. O. R. Mumiz</i>	
ANALYSIS AND ASSESSMENT OF SILICON CARBIDE CLADDING PERFORMANCE UNDER ACCIDENT CONDITION IN PWR.....	42
<i>T. Liu, M.T. Chen, Y.R. Xie, L. Li</i>	
PERFORMANCE MODELING OF FCM PELLET AND SiC CLADDING	54
<i>P. Chen, S.C. Liu, Y. Zhou, S.X. Gao, W.J. Li, L. He, H.Y. Lu, S. Xing</i>	
PRELIMINARY MODELING AND SIMULATION OF FUEL ROD WITH SiC _F /SiC CLADDING FOR LWRS.....	72
<i>X.Y. Shang, A.M. Zhang, S.Y. Zhang</i>	
DEVELOPMENT AND TESTING OF COATED FUEL CLADDING FOR WWER REACTORS WITH ENHANCED ACCIDENT TOLERANCE.....	87
<i>M. Ševeček, J. Krejčí, A. Chalupová, L. Cvrček, J. Kabátová, F. Manoch, J. Kočí, K. Shirvan, R.G. Ballinger, T. Novotny, E. P. Feró, Z. Hózer</i>	
PERFORMANCE OF CANDIDATE ATF CLADDING MATERIALS IN SIMULATED HIGH TEMPERATURE STEAM AND NORMAL LWR CONDITIONS	104
<i>S. Penttilä, J-M. Autio, J. Lydman, U. Tapper</i>	
POST TEST SIMULATION OF QUENCH TEST 19 WITH ATHLET-CD.....	151
<i>C. Bals, T. Hollands</i>	
FIRST RESULTS OF THE BUNDLE TEST QUENCH-19 WITH FeCrAl CLADDINGS.....	160
<i>J. Stuckert, M. Große</i>	

ROUND ROBIN HIGH TEMPERATURE OXIDATION TESTS AT KIT.....	170
<i>C. Tang, M. Steinbrueck, M. Grosse</i>	
FABRICATION OF Cr ₂ AlC COATINGS AT ZIRCALOY-4 AT KIT.....	188
<i>C. Tang, M. Steinbrueck, M. Grosse, S. Ulrich, M. Stueber</i>	
SIMULATION OF FeCrAl CLADDED FUEL ROD.....	190
<i>M. Cherubini</i>	
FEMAXI-7 ANALYSIS FOR MODELING BENCHMARK FOR FeCrAl.....	199
<i>A. Yamaji, N. Susuki, Y. Kaji</i>	
DEVELOPMENT AND IMPLEMENTATION IN THE FRAPCON CODE OF ACCIDENT TOLERANT FUEL MODELS FOR COATED ZIRCALOY CLADDING AND METALLIC MICROCELL UO ₂ PELLETT.....	210
<i>C. Shin, H.C. Kim, Y.S. Yang, Y.H. Koo</i>	
SILICIDE/SILICATE COATINGS ON ZIRCONIUM ALLOYS FOR IMPROVING THE HIGH TEMPERATURE CORROSION RESISTANCE.....	223
<i>B. Sartowska, W. Starosta, L. Waliś, M. Miłkowska, A. Krześniak, E. Pańczyk, P. Kalbarczyk, K. Kulisa, M. Barlak, J. Smolik, M. Rydzewski, V.K. Semina, P. Tomassi, P. Kołodziejczak, J. Mizeracki, A. Presz, J. Maurin</i>	
RESULTS OF SA MODELING AT A LWR WITH FeCrAl CLADDINGS.....	245
<i>K. Dolganov, A. Kiselev, T. Yudina</i>	
NEW ATF CONCEPTS AND MATERIALS: EVALUATION AND INVESTIGATIONS.....	255
<i>A.M. Savchenko, L.A. Karpyuk, V.V. Novikov, V.K. Orlov</i>	
MODELING FeCrAl CLADDING AND U ₃ Si ₂ FUEL USING THE BISON CODE.....	271
<i>G. Pastore, K.A. Gamble, J.D. Hales</i>	
DEVELOPMENT OF ACCIDENT TOLERANT FUEL (ATF) FOR LWRS.....	282
<i>P. Xu</i>	

缩 略 语

ATF	抗事故燃料
ATR	先进型试验反应堆
BEI	背散射电子成像
BWR	沸水反应堆
CANDU	加拿大重水-铀加压重水反应堆
CASL	轻水堆先进模拟联盟
CEM	受控蒸发和混合
CIAE	中国原子能科学研究院
CNEA	国家原子能委员会（阿根廷）
CNPRI	中广核研究院有限公司
CRP	协调研究项目
CTE	热膨胀系数
CTU	捷克技术大学
DOE	美国能源部
EDS	能量色散 X 射线谱
EDX	能量色散 X 射线微分析仪
HT	高温
IGF	惰性气体熔融
INCT	核化学和技术研究所（波兰）
INL	爱达荷国家实验室（美国）
ITS	可持续技术研究所（拉多姆，波兰）
JAEA	日本原子能机构（日本）
JFNK	Jacobian-Free Newton Krylov（方法）
KIT	卡尔斯鲁厄理工学院（德国）
LOCA	冷却剂丧失事故
LWR	轻水反应堆
MOOSE	面向对象的多物理仿真环境
MOX	混合氧化物（燃料）

MTA EK	匈牙利科学院能源研究中心
NEAMS	核能先进模型和模拟
NINE	核能与工业工程（意大利）
NWC	正常水化学
ORNL	橡树岭国家实验室
PHWR	加压重水反应堆
PNNL	太平洋西北国家实验室
PVD	物理气相沉积
PWR	压水反应堆
RCA	再结晶氧化铝
SA	选区
SE	二次电子
SEI	二次电子成像
SEM	扫描电子显微镜
TDO	总溶解氧
TWG-FPT	燃料性能和技术工作组
UBM	非平衡磁控溅射
USP	圣保罗大学（巴西）
UTS	极限抗拉强度
WVER	水冷、水慢化动力反应堆
XRD	X 射线衍射
YS	屈服应力

主要科研人员

Chen, P.	中国核动力研究设计院, 中国
Cherubini, M.	核能与工业工程, 意大利
Giovedi, C.	圣保罗大学, 巴西
Grosse, M.	卡尔斯鲁厄理工大学, 德国
Kaji, Y.	日本原子能机构, 日本
Kiselev, A.	俄罗斯科学院核安全研究所, 俄罗斯联邦
Koo, Y.H.	韩国原子能研究所, 大韩民国
Liu, T.	中广核研究院有限公司, 中国
Marino, A.	国家能源委员会, 阿根廷
Pastore, G.	爱达荷国家实验室, 美国
Sartowska, B.	核化学与技术研究所, 波兰
Savchenko, A.	股份公司 “A.A. Bochvar 无机材料高技术研究所”, 俄罗斯联邦
Ševeček, M.	捷克技术大学, 捷克共和国
Sinha, S.	Bhabha 原子研究中心, 印度
Toivonen, A.	芬兰 VTT 技术研究中心, 芬兰
Xu, P. (Chairman)	西屋电气公司, 美国
Zhang, A.	中国原子能科学研究院, 中国

参与起草和审查的人员

Cherubini, M.	核与工业工程有限公司，意大利
Pastore, G.	爱达荷国家实验室，美利坚合众国
Penttilä, S.	VTT 技术研究中心，芬兰
Ševeček, M.	捷克技术大学，捷克共和国
Stuckert, J.	卡尔斯鲁厄理工学院，德国
Veshchunov, M.	国际原子能机构
Xu, P.	西屋电气公司，美利坚合众国
Zozulia, I.	国际原子能机构

第一次研究协调会议

奥地利维也纳：2015年11月2日至4日

第二次研究协调会议

奥地利维也纳：2017年6月20日至22日

第三次研究协调会议

奥地利维也纳：2018年11月26日至29日

顾问会议

奥地利维也纳：2019年2月28日至3月1日

当地订购

国际原子能机构的定价出版物可从下列来源或当地主要书商处购买。
未定价出版物应直接向国际原子能机构发订单。联系方式见本列表末尾。

北美

Bernan / Rowman & Littlefield

15250 NBN Way, Blue Ridge Summit, PA 17214, USA
电话: +1 800 462 6420 • 传真: +1 800 338 4550
电子信箱: orders@rowman.com • 网址: www.rowman.com/bernan

世界其他地区

请联系您当地的首选供应商或我们的主要经销商:

Eurospan Group

Gray's Inn House
127 Clerkenwell Road
London EC1R 5DB
United Kingdom

交易订单和查询:

电话: +44 (0) 176 760 4972 • 传真: +44 (0) 176 760 1640
电子信箱: eurospan@turpin-distribution.com

单个订单:

www.eurospanbookstore.com/iaea

欲了解更多信息:

电话: +44 (0) 207 240 0856 • 传真: +44 (0) 207 379 0609
电子信箱: info@eurospangroup.com • 网址: www.eurospangroup.com

定价和未定价出版物的订单均可直接发送至:

Marketing and Sales Unit
International Atomic Energy Agency
Vienna International Centre, PO Box 100, 1400 Vienna, Austria
电话: +43 1 2600 22529 或 22530 • 传真: +43 1 26007 22529
电子信箱: sales.publications@iaea.org • 网址: <https://www.iaea.org/zh/chu-ban-wu>

国际原子能机构
维也纳