碳化物陶瓷材料在核反应堆领域应用现状

程心雨, 刘荣正*, 刘马林, 邵友林, 刘兵*

清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084

* 联系人, E-mail: liurongzheng@tsinghua.edu.cn; bingliu@tsinghua.edu.cn

2020-10-15 收稿, 2020-12-07 修回, 2021-01-04 接受, 2021-01-13 网络版发表

摘要 核能系统兼具高温、高压、高辐射、高腐蚀等特性, 严苛的服役环境对核用材料提出了极高的要求, 相关材料的研发是其走向应用的重大挑战. 相较于传统核用材料, 碳化物陶瓷材料具有更好的高温辐照性能和更优异的综合热物理性能, 其制备和应用成为新的研究热点. 本文综述了碳化物陶瓷材料在新一代核能系统中的应用现状, 重点阐述了核用碳化物陶瓷材料的应用领域、基本性能、制备方法和辐照性能, 并展望了碳化物陶瓷材料在新一代核能系统中的应用前景和发展方向.

关键词 碳化物陶瓷, 新一代核能系统, 制备方法, 辐照性能

近年来, 化石燃料引发的环境污染及碳排放等问题促使核能得到了更快的发展. 日本福岛事故后, 对核能系统安全性的要求日益提升, 在第三代核能系统的基础上发展出了新一代核能系统, 包括超高温气冷堆(very high-temperature gas-cooled reactor, VHTR)、钠冷快堆(sodium-cooled fast reactor, SFR)、超临界水堆(super critical water-cooled reactor, SCWR)、铅冷快堆(lead-cooled fast reactor, LFR)、气冷快堆(gas-cooled fast reactor, GFR)、熔盐反应堆(molten salt reactor, MSR)等典型裂变反应堆系统. 此外, 为了实现更高的核燃料循环利用效率, 还开发出行波堆、加速器驱动的次临界反应堆等新的反应堆概念. 同时聚变堆的研发也在稳步推进, 以满足人类对能源利用的终极目标^[1].

新一代核能系统为了实现更高的安全性、更好的经济性、更少的核废物排放以及可持续发展等目标, 对所用材料提出了极高要求. 如超高温气冷堆和气冷快堆要求材料能在更高温度下工作, 超临界水堆则需要材料工作在更高压环境中, 液态金属冷却堆要求材料更耐腐蚀^[2]. 聚变堆中直接面对等离子体的第一壁

材料工作环境更加恶劣, 不仅要经受机械应力、电磁应力和热应力的联合作用, 还要经受高通量高能中子的辐照和逃逸离子的轰击; 此外, 还有大量嬗变氢、氦和其他产物. 这些因素都将导致材料的失效速度加快^[3]. 新一代核能系统用材料要具备更好的力学性能、热物理性能、强的抗辐照性能、耐蚀和抗热震性等, 因此亟须优化现有材料体系并深入开发新型高性能材料.

在众多可选材料中, 碳化物陶瓷材料是目前重点关注的对象. 一些碳化物陶瓷材料具有强的共价键、高的热导率和良好的高温力学性能, 其结构稳定, 辐照尺寸稳定性好, 在高温高压下抗水汽腐蚀性能良好^[4], 如ZrC和SiC等被认为是在核能领域具有发展前景的材料. 目前部分关键核用碳化物陶瓷材料已经取得重要进展并走向应用. 例如在核燃料方面, 碳化铀(UC)正在逐步取代传统的二氧化铀(UO₂)^[5]. 在结构材料方面, 以碳化硅(SiC)为主要包覆层的包覆燃料颗粒已用于高温气冷堆^[6]; 碳化硼作为中子吸收材料也被广泛用于压水堆、快中子增殖堆^[7]、高温气冷堆等多种堆型^[8], 并计划用于沸水堆和重水堆^[9]; 碳化锆(ZrC)作为耐高温性

引用格式: 程心雨, 刘荣正, 刘马林, 等. 碳化物陶瓷材料在核反应堆领域应用现状. 科学通报, 2021, 66: 3154–3170

Cheng X Y, Liu R Z, Liu M L, et al. Applications of carbide ceramics in nuclear reactors (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 3154–3170, doi: 10.1360/TB-2020-1316

能更好的材料, 计划用于气冷快堆和超高温气冷堆; MAX相材料在压水堆和铅冷快堆的包壳材料方面也有广阔的应用前景^[10]。

本文聚焦于核用碳化物陶瓷材料, 系统介绍了UC、SiC、ZrC、B₄C以及MAX相碳化物等典型碳化物陶瓷材料在核能领域的应用现状、基本性能、制备方法和辐照性能, 并展望了碳化物陶瓷材料在新一代核能系统中的应用前景和发展方向。

1 核用陶瓷材料

核用材料的服役环境非常苛刻, 需要承受高温、高压、高腐蚀性以及高放射性的粒子束轰击, 这对材料的选择提出了更高的要求。高性能陶瓷材料在核燃料、结构材料和中子吸收材料等众多方面具有重要应用。

1.1 核燃料

核燃料是核能系统中最重要部件之一。核燃料通过核反应产生能量, 是核能系统的热源, 也是温度最高、所受辐照剂量最大的部件。陶瓷核燃料包括由铀(U)、钚(Pu)、钍(Th)等可裂变核素和氧(O)、碳(C)、氮(N)、硅(Si)等非金属元素形成的化合物。目前最广泛使用的是UO₂陶瓷燃料, 它具有熔点高(2850°C)、辐照稳定性好、与冷却剂及包壳材料的相容性好等优点, 但同时具有低铀密度、低热导率、易脆化等缺点^[4]。为了提高核燃料的铀密度和热导率, 发展出了各种新型燃料, 如UC燃料、氮化铀(UN)燃料^[11,12]等。

1.2 结构材料

核用结构材料主要包括包壳材料、反应堆压力容器和堆内构件等。除压力容器外, 陶瓷材料在包壳材料和堆内构件方面的应用越来越广泛。陶瓷材料最大的优点是具有良好的抗腐蚀性能和抗辐照性能, 此外其反应性更低、结构稳定性更好、中子吸收截面更小、抗热震性能好, 是结构材料的重要选择。例如, SiC材料可作为包壳应用于超高温环境中。在核电阀门的铁基材料中添加碳化钒(VC)陶瓷颗粒, 可以增强熔覆层综合性能^[13]。在循环水泵表面涂刷耐磨陶瓷涂层, 可以提升叶轮的耐磨性^[14]。三元层状可加工陶瓷材料(MAX相材料)也被认为是高温液态金属冷却快堆耐腐蚀包壳的候选材料^[10], 同时也是新型碳化硅基材料间优异的连接材料^[15]。

1.3 中子吸收材料

控制棒组件是反应堆内用来调节和控制反应性变化的组件。其基本原理是通过吸收中子来控制链式反应, 因此中子吸收材料必须具有大的中子吸收截面, 一般选择硼、镉、铪、铪和钆等元素, 很多时候会将它们制成陶瓷形态作为吸收材料。例如碳化硼(B₄C)陶瓷可以用在压水堆和快中子增殖堆等多种堆型中作为控制棒, 还可以制成吸收小球, 作为高温气冷堆的第二停堆系统。氧化物陶瓷Gd₂O₃作为可燃毒物与UO₂粉末均匀混合、烧结制备芯块^[16], 用来调节燃料初期的剩余反应性, 展平功率密度, 提升燃料组件的整体燃耗^[17]。硼化锆(ZrB₂)陶瓷薄层可以涂覆于燃料芯块表面, 作为整体燃料可燃毒物吸收体(ZrB₂-IFBA), 具有残余毒性小、反应性控制精确等优点^[18]。

以上核用陶瓷材料在反应堆中应用的选取原则与其他工程的材料选取原则类似。首先要满足材料科学中结构-性能关系, 但由于核用材料的特殊性, 针对不同的应用方向, 还要满足特定的需求。核用材料的选取思路及性能要求如图1所示。

2 核用碳化物材料性能概述

碳化物陶瓷在核能系统中应用广泛, 具有比氧化物陶瓷更高的熔点和硬度, 高温性能也更优异。如多数氧化物陶瓷在1000°C以上时蠕变速率会升高, 机械性能会显著降低, 而碳化物陶瓷在1400°C时仍能保持较高的抗弯强度, 更能适应核能系统的高温环境。此外, 碳化物陶瓷具有很好的耐磨性、抗腐蚀性、耐辐照性和低的热膨胀系数。这些特点为核用碳化物陶瓷材料的发展提供了更多可能^[19]。

在微观结构方面, 碳化物陶瓷原子间主要以共价键和离子键结合, 键能较大。按碳化物的键型划分, 碳化物可分为间隙型碳化物、共价型碳化物和离子型碳化物, 其中前两者在核能系统中应用较为广泛。间隙型碳化物主要是由过渡金属元素与碳形成的二元化合物, 例如碳化锆(ZrC), 碳化钨(WC)等。其结构特征为碳原子填充在金属晶格的间隙中, 一般具有很高的熔点和硬度, 可以用作耐高温、高硬度的特殊结构材料。共价型碳化物的典型代表为SiC和B₄C, C原子与Si、B原子以共价键结合, 具有高硬度、高熔点和稳定的化学性质。但同样由于其强的共价键特性, 碳化物陶瓷的烧结比较困难, 一般都要在极高温并在一定的压力条件

图1 (网络版彩色)核用材料选取原则及性能要求

Figure 1 (Color online) Selection principles and performance requirements of nuclear materials

下烧结才能得到致密产品^[20]。

在力学性能方面,碳化物陶瓷材料普遍具有高的硬度、弹性模量和抗压强度,热膨胀系数也较小^[21]。但由于碳化物材料固有脆性,对其进行增韧也是碳化物陶瓷材料走向应用的必经之路。目前主要的增韧方法有第二相颗粒增韧、纤维/晶须增韧和自增韧等^[22]。

在抗氧化性能方面,不同碳化物材料的抗氧化性能差别很大。虽然大多数碳化物材料在非常高的温度下都会发生氧化,但有些材料如SiC被氧化后会形成一层致密二氧化硅保护膜,表现出优异的抗氧化性能^[23]。

在中子吸收性能方面,不同碳化物材料的中子吸收截面差异很大,可用于不同场景。如用于堆芯中子吸收材料,则要求其中子吸收截面大,在事故工况下更快地终止链式反应,例如B₄C。但若用于核燃料或结构材料,则要求中子吸收截面尽可能低。

在辐照性能方面,大多数碳化物材料表现出良好

的抗辐照性能。如不锈钢包壳的辐照肿胀可达12%,而连续SiC纤维增强SiC陶瓷基复合材料(continuous SiC fiber-reinforced SiC-matrix composite, SiC_f/SiC)的辐照肿胀只有约0.1%~0.2%^[24,25]。部分碳化物在辐照后还会发生物理化学性能上的变化,比如SiC在辐照后热导率有所下降,在1800°C高温辐照下热导率会降至未辐照时的34%^[26]。

每种核用碳化物陶瓷材料都有其独特的物理和化学特性。表1总结了核能用主要碳化物材料的性能,并比较了其在核用背景下的优势和不足,为核能系统的选材提供参考。

3 核能用主要碳化物材料

3.1 碳化铀

目前,UC陶瓷燃料是先进反应堆、空间动力堆和

表1 核能用主要碳化物的性能汇总

Table 1 Summary of properties of main carbides innuclear applications

碳化物 种类	晶体 结构	密度 (g/cm ³)	熔点 (°C)	比热容 (kJ/(kg K))	热导率 (W/(m K))	热膨胀 系数(×10 ⁶ /°C)	硬度 (GPa)	弹性模量 (GPa)	强度 (MPa)	中子吸收 截面(barn)	优势	不足
碳化硅	立方	3.21	2700 (升华)	0.67	33.5~502.4	4~5(室温至 2000°C)	20~42	350~700	破损强度 840	0.163	熔点高,中子截 面低,与水蒸气 反应活性低	韧性差,辐 照肿胀明显
碳化锆	立方	6.73	3450	0.37	20.58	5~7	20~34	348~400	抗压强度 834	0.183	高温性能和抗 辐照性能好	制备工艺尚 未成熟,极 高温下氧化
碳化硼	菱形	2.51	2450	约1.5	24 (200°C)	4.5 (20~800°C)	约24	360~460	抗弯强度 403	3837	与包壳相容性 好,化学惰性	制备困难
碳化钛	立方	4.91	3067	0.71~0.78	5.64~30.93	7.4	29~34	0.24~0.40	抗拉强度 118.6	5.803	耐腐蚀、硬度 高、热稳定性 好,抗辐照性能 好,而且中子吸 收截面较小	价格昂贵, 研究不足
碳化钽	立方	14.3	3880	0.19	22	6.29	20	0.35~0.45	900	21.00		
碳化铌	立方	7.78	3613	0.35	14	6.65	>23.5	0.58	— ^{a)}	1.153		

a) 碳化铌大多作为增强相使用,未找到其强度相关数据

核动力火箭的重要候选燃料,还可以用作生产放射性离子束流的理想靶材料^[27,28]。与 UO_2 相比,UC燃料具有更高的热导率,在1237 K时的热导率为21.7 W/(m K),约为 UO_2 的8倍,能够有效展平堆芯的功率密度和温度梯度,且铀密度更大,可以有效增加可裂变核素的装载量,降低换料频率。其晶体结构为氯化钠(NaCl)型面心立方结构,铀原子位于顶点和体心构成点阵单元,碳原子填充在八面体间隙中。原位X射线光电子能谱技术(XPS)分析发现UC的氧化后会生成 UO_2 ,氧化膜的增长近似为抛物线型,且UC的氧化速率大于金属铀^[10]。通过第一性原理计算UC中各裂变产物异质扩散的活化能,发现氦(He)、氪(Kr)、氙(Xe)等稀有气体元素的活化能较低,说明在相同条件下,稀有气体元素更容易扩散和聚集形成裂变气泡,是UC燃料肿胀的来源^[29]。

由于UC与锆合金包壳的相容性较差,且遇水不稳定,因此难以用于传统水堆燃料元件中^[30],但在高温非水介质中具有很好的应用前景。例如,目前发展中的一种新型的全陶瓷微囊燃料(fully ceramic microencapsulated, FCM),采用高性能陶瓷作为包壳,以UC与铀硅化合物燃料(U_3Si_2)为核芯的包覆燃料颗粒组成燃料元件^[31],可用于高温气冷堆或熔盐堆中。

3.2 碳化硅

SiC材料的共价键极强,在高温下仍能保持较高的键合强度,化学稳定性和热稳定性好,高温变形小,热膨胀系数低,非常适合用于高温环境中。SiC在核能系统中应用非常广泛,主要有四方面的应用(图2)^[32]。

一是作为包覆燃料颗粒的包覆层^[33,34]。包覆燃料颗粒目前主要用于高温气冷堆,其燃料元件为球形或棱柱形,每个燃料元件由近万个包覆燃料颗粒弥散在石墨基体组成,每个燃料颗粒由球形燃料核芯、疏松热解炭层、内致密热解炭层、SiC层和外致密热解炭层组成。其中SiC层是最主要的阻挡裂变产物层,包容了核反应产生的大部分气体和固体裂变产物,也是主要的结构承压层,是保障高温气冷堆固有安全性的重要屏障。

二是发展 SiC_f/SiC 复合包壳,代替锆合金包壳使用^[35-37]。目前锆合金包壳在使用中不断暴露出高温腐蚀加剧、辐照变形和吸氢脆化等问题,而且在高温下锆合金包壳极易发生强烈的锆水反应,产生大量氢气,一定条件下可能发生爆炸。与锆合金包壳相比,SiC具有反应性更低、结构稳定性更好、中子吸收截面更

小、抗热震性能好等优点,且SiC暴露在1000°C以上高温蒸汽中仍表现出良好的抗氧化性能。目前美国麻省理工学院和爱达荷国家实验室等机构正在考虑用SiC包壳代替锆合金包壳,发展出一种新型水堆燃料元件(TriplexSiC包壳燃料)。该包壳由致密SiC陶瓷内管、 SiC_f/SiC 纤维复合层和化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)SiC环境保护层组成^[43]。该包壳目前已开展了初步的辐照损伤研究、稳态工况下的性能研究和事故工况下的完整性评估^[44]。我国目前研究 SiC_f/SiC 复合包壳的单位主要有西北工业大学、中国科学院宁波材料技术与工程研究所和中国科学院上海硅酸盐研究所等。李鸣等人^[45]用化学气相渗透(chemical vapor infiltration, CVI)与无模具纳米浸渍与瞬态共晶法(nano infiltration and transient eutectic, NITE)相结合制备出了致密度较好的 SiC_f/SiC 复合材料短管。然而,核用 SiC_f/SiC 难以做到一体化成型,作为包壳材料,其端塞与包壳管的核级连接密封技术比纯SiC陶瓷的连接技术要求更高,连接材料的机械性能、连接机理和连接强度都需要深入研究^[46]。目前来看,可行的连接方法主要有金属钎焊、扩散-反应连接、MAX相连接、纳米渗透和瞬态共晶、微晶-陶瓷钎焊等^[47]。Zhou等人^[48]利用电场辅助烧结技术,通过原位反应生成和分解 $\text{Y}_3\text{Si}_2\text{C}_2$,基本实现了SiC的无缝连接。Liu等人^[49]发现 $\text{Al}_4\text{C}_3/\text{SiC}/\text{Al}_4\text{SiC}_4$ 多相粉末通过界面反应形成的SiC/ Al_4SiC_4 连接层与SiC基体具有良好的热匹配性,也是 SiC_f/SiC 连接的潜在候选材料。Wang等人^[47]发现 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 玻璃也具有高温稳定密封的潜质。

三是在气冷快堆中用作基体材料^[38-40]。气冷快堆是第四代反应堆的候选堆型之一,具有比高温气冷堆更高的功率密度。气冷快堆中使用的燃料与高温气冷堆燃料元件类似,但由于石墨会慢化中子,而SiC陶瓷具有良好的机械性能和高温性能,对中子的慢化能力弱,可以替代石墨材料,作为气冷快堆的基体。

四是在熔盐堆中作为结构材料使用^[41,42]。熔盐堆采用熔融盐(一般为氟的液态化合物)作为燃料和冷却剂,SiC可被用作堆芯结构材料。熔盐堆具有高的负反应性系数和较高的出口温度,但熔融盐在流经石墨时存在渗透效应,一旦渗透就会导致局部热点,进而可能造成石墨破损。He等人^[41]使用CVD法在石墨基板上制备了SiC涂层,发现含SiC涂层的石墨对熔融盐的耐渗透性更好,可以考虑将其用于熔盐堆结构材料中^[42,50]。

对于核用SiC材料,其抗氧化性能至关重要,在

图2 (网络版彩色)用于先进反应堆的新型SiC基核燃料元件。(a) 以SiC为主要包覆层的包覆燃料颗粒及新型的SiC基全陶瓷燃料元件^[33,34]。(b) 用于先进压水反应堆的SiC基多层燃料包壳^[35-37]。(c) 用于先进气冷快堆的SiC基新型核燃料及SiC套管^[38-40]。(d) 用于熔盐堆的SiC包壳和SiC基体^[41,42]

Figure 2 (Color online) New SiC-based fuel elements for advanced reactors. (a) SiC acting as the main barrier layer in coated fuel particles and SiC-based fully ceramic microencapsulated^[33,34]. (b) SiC-based multilayer fuel cladding for advanced PWR^[35-37]. (c) New SiC-based nuclear fuel and fuel pin or fuel plate for advanced GFR^[38-40]. (d) SiC cladding and SiC matrix for MSR^[41,42]

800~1140℃时, SiO₂膜会因相变而发生体积变化, 从而使其结构变得疏松, 氧化保护作用降低, 而且SiC在足够高的温度或较低的氧分压下无法形成SiO₂保护膜,

导致SiC材料的使用性能降低, 缩短其使用寿命^[23]。目前对SiC抗氧化性能提升的研究也在积极开展, 一种方案是在SiC中掺杂氧化物, 即形成硅酸盐结合的SiC材

料,使得黏合相和晶界相均为硅酸盐,起抗氧化保护作用^[23]。另一种方案是在SiC表面再涂覆抗氧化涂层,抑制氧的扩散渗入或与氧生成保护性的玻璃相封填层,阻隔SiC材料与氧的接触,进而达到抗氧化的目的^[51]。

3.3 碳化锆

碳化锆(ZrC)是一种难熔金属化合物,属于典型的NaCl型面心立方结构,具有极高的键能(83.6257 kJ/mol)。与SiC相比,ZrC具有更高的熔点,更小的热中子吸收截面,且比SiC的高温力学性能和抗辐照性能更好^[52]。目前针对ZrC的研究也越来越多,一个重要的研究方向为将其作为新型包覆燃料颗粒的裂变产物阻挡层。

Minato等人^[53]发现包覆ZrC涂层的TRISO颗粒具有更高的强度和更好的裂变产物包容能力,同样条件下主要裂变产物的扩散速率比SiC低1~2个数量级。Snead等人^[54]发现在高温条件下,ZrC陶瓷的硬度、弹性模量和断裂韧性等机械性能在中子辐照下非常稳定,不同温度和不同辐照剂量下性能不发生明显变化。刘超等人^[55]采用CVD法制备了性能优于SiC涂层的ZrC涂层,计划用于高温气冷堆的燃料元件中。Vasudeva-murthy等人^[56]发展了以ZrC为惰性基体的燃料形式,被热解炭缓冲层和ZrC裂变产物阻挡层包覆的碳化物燃料弥散在ZrC基体中(图3(a)),作为气冷快堆的潜在燃料。Porter等人^[57]使用流化床反应器在典型的TRISO涂层内部的热解炭密封层和缓冲层中间涂覆ZrC薄层(约10 μm),用作吸氧剂,以降低CO和氧分压,避免颗粒内的核芯迁移(阿米巴效应),提升了核燃料颗粒的完整性和安全性。Wongsawaeng^[58]研究了ZrC在深燃耗反应堆中的应用,此堆型可对轻水堆中的乏燃料再利用,ZrC充当吸氧剂,同时替代SiC作为主要的承载层和裂变产物阻挡层(图3(b))。

目前ZrC制备工艺尚未成熟,制备过程中的锆碳比难以控制,需要进一步发展生产工艺。此外ZrC陶瓷的氧化问题也是制约其直接应用的瓶颈,需要对其进行抗氧化防护。

3.4 碳化硼

B₄C属于菱方晶系,可看作一个立方原胞点阵在空间对角线方向拉伸后的立体结构,每一个顶角上排列着硼的正二十面体^[59]。B₄C是核能系统中重要的中子吸收材料、控制棒材料和屏蔽材料^[60],其密度低、熔

图3 (网络版彩色)以ZrC陶瓷为基体和(或)包覆层的燃料元件形式和燃料颗粒示意图。(a)用于气冷快堆的ZrC基惰性基体及裂变产物阻挡层^[56]。(b)以ZrC为吸氧剂、承载层和裂变产物阻挡层的新型燃料颗粒^[58]。

Figure 3 (Color online) Diagram of fuel elements and particles with ZrC matrix and/or ZrC coating. (a) ZrC based inert matrix and fission product barrier for GFR^[56]. (b) New TRISO particles with ZrC as oxygen absorber for VHTR^[58].

点和硬度高,化学性质稳定^[61]。B₄C中主要的中子吸收核素为¹⁰B,¹⁰B的热中子吸收截面大,它与中子发生的核反应如下:

由于¹⁰B在快堆的能谱范围内对中子的吸收截面较小,因此B₄C在快堆中用于控制棒和安全棒时通常需要经浓缩后使用。

在不同反应堆中,B₄C具有不同的使用形式。在沸水堆中,粉末状B₄C被封装在不锈钢包壳中,作为热中子屏蔽材料^[62]。在重水堆中也采用B₄C粉末作为中子吸收材料,将B₄C粉末装入不锈钢管中构成控制棒组件^[9]。高温气冷堆中使用碳与B₄C结合成的圆柱体作为控制棒。快中子增殖堆则是将B₄C烧结芯块装入不锈钢包壳制成控制棒,作为反应堆芯控制棒材料^[9]。此外,B₄C还可以制成B₄C吸收小球^[63],作为高温气冷堆的第二停堆系统,也可以在乏燃料处理过程中作为隔离块,避免发生意外临界等^[64]。

3.5 MAX相三元碳化物

MAX相材料是一种新型的三元陶瓷材料,其中M

为过渡族金属元素, A为主族元素, X为碳或氮(图4(a))^[65]. MAX相材料是一种层状材料, 相邻的闭合M原子层被A原子层周期性地隔开, X原子填充在M原子的八面体空间中, 其典型的透射电子显微镜(TEM)形貌和晶胞结构如图4(b), (c)所示^[66]. 以典型MAX相材料 Ti_3AlC_2 为例, 它具有优异的高温抗氧化性能, 并且在耐腐蚀和抗辐照方面都表现良好^[66]. 此外, 它比铝合金材料的硬度大得多(图4(d)), 由于其独特的层状结构, MAX相材料具有低摩擦系数和良好的自润滑性, 可以在没有润滑剂的情况下通过高速切削工具加工成各种形状^[67], 有望成为新一代核能系统中燃料的包壳材料^[68].

MAX相材料与其他碳化物陶瓷材料的最大区别是具有高温自愈合能力(图4(e), (f)). 在高温环境中, MAX三元层状陶瓷表面存在的裂纹和刻痕会被材料的氧化物填充, 可降低材料裂纹对其性能的危害^[69].

由于多数结构钢在液态金属冷却剂中具有固有的腐蚀性, 因此铅冷快堆和钠冷快堆中合金作为包壳材料受到限制. 而MAX相材料与熔融铅和熔融钠等冷却剂具有很好的化学相容性^[70], 因此目前已有学者建议将MAX相材料用作液态金属冷却快堆的耐腐蚀包壳候选材料. Utili等人^[71]对 Ti_3SiC_2 进行了耐腐蚀性能的

检验, 结果表明其在高温和液态流动铅中都具有较好的耐腐蚀性能. Rivai和Takahashi^[72]研究发现 Ti_3SiC_2 在700°C的铅铋共晶中具有很高的耐腐蚀性. Barnes等人^[73]测试了 Ti_2AlC 和 Ti_3SiC_2 在650和800°C的循环熔融铅中的腐蚀性能, 也观察到了良好的化学稳定性. 这意味着 Ti_2AlC 和 Ti_3SiC_2 可以作为高温液态金属冷却快堆的潜在材料使用.

目前, 绝大多数MAX相陶瓷的脆脆转变温度(brittle-to-ductile transition temperature, BDTT)都低于1050°C. 在此温度之上, 其弹性模量随着温度升高会急剧下降, 只有Nb-Al-C体系的陶瓷具有较高的BDTT, 但性能较好的 Nb_4AlC_3 的抗氧化性能较差, 因此也难以用作包壳材料^[74]. 提升 Ti_3AlC_2 和 Ti_3SiC_2 的高温力学性能以及改善 Nb_4AlC_3 的抗氧化性能成为新包壳材料的发展方向, 现有的改善力学性能的方法包括第二相颗粒强化、固溶强化以及高取向织构强化等. 提升MAX相抗氧化性能的方法包括固溶微量元素、添加第二相和固体粉末包埋渗等^[74].

3.6 其他潜在超高温碳化物材料

除上述介绍的SiC、ZrC、 B_4C 和MAX相三元碳化物之外, 还有许多其他潜在的超高温碳化物材料, 尤其

图4 (网络版彩色)MAX相陶瓷材料的结构与综合性能^[65-69]. (a) M、A、X所代表的元素分布图. (b) 典型TEM照片及原子排布. (c) 不同组成的晶胞结构. (d) Ti_3AlC_2 材料与铝合金的硬度对比. (e) 裂纹的愈合机制. (f) 典型的自愈合形貌

Figure 4 (Color online) Structure and comprehensive properties of MAX phase ceramics^[65-69]. (a) The distribution of M, A and X element. (b) Typical TEM images showing the atomic positions. (c) Crystal structure of MAX phase. (d) Comparison of hardness between Ti_3AlC_2 and zirconium alloy. (e) Crack healing mechanism and healing morphology. (f) Typical self-healing morphology

是过渡金属碳化物,是目前已知化合物中熔点最高的材料体系.这一类碳化物包括碳化钛(TiC)、碳化钽(TaC)和碳化铌(NbC)等.它们大多耐腐蚀、具有较高的硬度、热稳定性好、抗辐照性能好,而且中子吸收截面较小,可以作为燃料包壳或包壳外涂层材料使用,或者作为核用材料的第二相颗粒增强相使用.

目前,针对这些材料的研究也正在开展. Agarwal等人^[75]通过高分辨TEM表征手段,研究了TiC中关键的辐照损伤微观结构降解过程.发现在实验的辐照条件下, TiC没有发生非晶化,而在点缺陷肿胀状态下观察到宏观肿胀,在620~1115°C出现长距离空位迁移的现象.有望替代或补充用于GFR的BISO和TRISO核燃料的结构和裂变产物屏障涂层,也可以作为SFR的潜在包壳材料,还是未来聚变反应堆中面向等离子体部件的候选材料. 苗渤^[76]发现添加一定量的TaC可以有效抑制钨晶粒的长大.这种材料也可以作为聚变反应堆面向等离子体候选材料. NbC易与TiC、WC、ZrC等相熔合形成固溶体,而且可以有效细化晶粒,通常在铁基复合材料中作为增强相使用. 王智慧等人^[77]通过等离子熔覆原位合成方法,在铁基合金材料中添加了亚微米尺度的NbC,发现其综合性能得到改善,有望成为更加耐磨的核用结构材料.此外, NbC还可以作为燃料颗粒的包覆层使用,避免高温条件下燃料中心发生熔化问题^[78].

4 主要制备方法

4.1 气相沉积工艺

气相沉积工艺主要用于制备陶瓷涂层,包括物理气相沉积(physical vapor deposition, PVD)和CVD.

PVD的原理是通过热源使涂层材料蒸发、升华或溅射,在基体上沉积并附着,适用于制备复杂成分的涂层.随着PVD技术的发展,不断出现诸如反应磁控溅射(RMS)、等离子体分散束外延(PA-MBE)、真空等离子体喷涂(vacuum plasma spray processes)^[79~81]等多种先进技术.如鲍伟超^[82]采用磁控溅射方法在Zr-4合金基底上制备了SiC和ZrC涂层,有望在不改变现有反应堆设计的基础上提高包壳材料性能.李美栓等人^[83]研制出一种利用PVD技术在室温下制备三元层状MAX相陶瓷涂层的方法,能制备包括Ti₃AlC₂、Ti₃SiC₂、Ti₃(Si,Al)C₂等MAX相材料,可作为核燃料包壳材料.

CVD的原理是将气态的前驱体反应物,在一定条件下沉积在基体上并通过化学反应形成固态涂层的方法,涂层的化学成分比例可控.将化学气相沉积和流化床技术相结合发展出了流化床-化学气相沉积法(fluidized bed chemical vapor deposition, FB-CVD),它可以在空间和时间上的高度均匀沉积,被用于球形陶瓷燃料核芯的SiC层的包覆(图5)^[84].

本课题组^[85~89]在FB-CVD制备包覆燃料颗粒方面积累了丰富的经验.将化学气相沉积的微观尺度、材料形核生长的介观尺度和颗粒流化的宏观尺度相关联,建立了多尺度的研究框架.目前已成功实现单炉840万包覆颗粒的制备,并且实现了包覆颗粒制备技术从实验室向工程化的跨越.所制备以SiC为包覆层的包覆颗粒在辐照试验中表现优异,即将作为核燃料用于全球首台模块化高温气冷堆示范电站.

CVI是在CVD的基础上发展起来的,也是一种利用气态物质发生化学反应进行沉积的过程,被广泛用于制备陶瓷基复合材料^[90].与CVD沉积在固体表面不同的是, CVI中气态物质需要进入陶瓷预制体内部,在纤维或基体表面发生沉积反应,可以认为CVI是深度的CVD过程^[91].

目前CVI在核用陶瓷材料中的应用多为制备SiC_f/SiC复合材料.美国橡树岭实验室及麻省理工学院已经开展了SiC_f/SiC复合材料的辐照考验工作,对中子辐照后的SiC_f/SiC复合材料的尺寸稳定性以及机械性能和热性能进行了表征.结果表明, SiC_f/SiC复合材料的辐照肿胀比单晶 α -SiC和 β -SiC略小,但辐照后强度、模量和热导率均有所降低^[92,93]. CVI技术由于要依赖反应物和产物的扩散,生产效率较低,一般要求预制体开孔率较高且对开口直径有一定要求,因而CVI的成品残余孔隙率较高,影响材料的机械性能和抗氧化性能的提升^[91].

4.2 粉体制备工艺

核能用碳化物粉体制备工艺主要包括碳热还原法和氢化反应法.碳热还原法指在一定温度下,以无机碳作为还原剂进行氧化还原反应的制备方法,该方法通常需要在较高温度下进行.在核用碳化物陶瓷的制备中,碳热还原法通常被用于制备UC燃料.如陈铭^[94]以八氧化三铀粉末为原料,先与炭黑制成凝胶微球,然后经过洗涤和干燥,在高温烧结过程中凝胶微球发生碳热还原反应,最终得到UC燃料微球.此外,碳热还原法

图5 (网络版彩色)流化床-化学气相沉积法的反应设备系统及制备的包覆燃料颗粒结构^[84]. (a) FB-CVD设备. (b) FB-CVD包覆颗粒产物典型形貌及制备工艺

Figure 5 (Color online) Reaction equipment system of FB-CVD and the structure of TRISO particles^[84]. (a) Fabrication system of FB-CVD. (b) Typical morphology of TRISO particles and its preparation process

还可与溶胶凝胶法相结合,如孙玺^[95]以硝酸铀酰溶液(ADUN)和分散有炭黑的六次甲基四胺/尿素溶液为初始料液,用内凝胶结合碳热还原工艺得到了球形胶液液滴,最后经洗涤干燥制备了 $\text{UO}_2\text{-UC(UCO)}$ 复合陶瓷微球.

氢化反应法包含氢化和碳化两个过程.它的工艺流程短,反应温度低,能够制备出粒度很小的碳化物粉末,可用于生产UC粉末.在UC的制备过程中,首先将高纯度的金属铀块放入硝酸中去除氧化膜,然后用无水乙醇去除残留酸液,得到的铀块放入电阻炉内,充入氢气进行氢化,然后升温脱氢,多次氢化-脱氢循环后即可使金属铀粉的粒度减小^[96].在得到金属铀粉后,再催化碳氢化合物分解使铀粉碳化,即可获得纯的UC粉末.

4.3 陶瓷制备工艺

一般陶瓷的制备工艺过程包括粉体制备、混料、

成型、干燥、烧结、后处理等一系列过程,这些工艺也同样适用于制备核用碳化物陶瓷.如杨国良^[97]通过干压法先得到 B_4C 预制体,再通过冷等静压技术进一步提高预制体的相对密度,最终得到 B_4C 素胚.Yeo等人^[98]在 $1400\sim 1600^\circ\text{C}$ 的温度范围内通过热压烧结和放电等离子烧结两种方式制成了 $\text{UO}_2\text{-10%}$ (体积百分比)SiC复合燃料芯块.

Kohyama等人^[99]开发了一种新的制备 SiC_f/SiC 复合材料的工艺,称为NITE.将SiC纤维预制体浸入SiC纳米粉与少量氧化物烧结助剂配制成的浆料中,随后在高温下进行热压烧结.NITE工艺最突出的优点之一为制品形状灵活,该工艺制备出的 SiC_f/SiC 复合材料具有优异的高致密度(相对密度大于95%)、高结晶度、高热导率以及优异的抗辐照性能,而且具有出色的热机械性能,是制备优异核燃料包壳的重要方法^[100].

5 碳化物陶瓷材料辐照性能

核用陶瓷材料在反应堆中存在无法避免的辐照退化问题, 为了评估材料在辐照条件下的性能变化, 需要对材料辐照行为开展研究. 目前, 各种辐照装置所能产生的粒子种类及能量范围如图6(a)所示.

在研究材料辐照性能时, 需要根据研究目的选取不同的辐照装置. 一般超高压电子显微镜能够产生能量在0.5~2 MeV的电子束, 重离子加速器能够产生能量范围5~100 MeV的镍(Ni)、铁(Fe)等重离子, 高能回旋加速器能够产生能量高达600 MeV的质子束. 在辐照过程中, 入射粒子与材料中的原子核和核外电子相互

作用, 通过多次碰撞将能量传递给靶原子, 产生新的运动粒子. 原入射粒子速度迅速减慢, 最终停留在材料内部, 导致掺杂和辐照损伤, 如氦离子在高温碳化物材料中发生热迁移, 聚集会形成He泡等^[101].

5.1 离子、电子、质子辐照

由于带电粒子辐照的损伤速率很高, 而且辐照后样品没有放射性, 调节各种辐照参数也很方便, 因此用带电粒子开展了很多关于材料辐照损伤的研究, 用来模拟材料的中子辐照效应. 如Jiang等人^[102]利用1.0或2.0 MeV的 Au^+ 离子在室温或200 K下对单晶6H-SiC进

图6 (网络版彩色)不同辐照装置产生辐照粒子的能量范围及SiC在辐照下的典型缺陷及性能变化. (a) 不同辐照装置产生辐照粒子的能量范围. (b) SiC经 Au^+ 辐照后出现非晶化^[102]. (c) SiC经 Au^+ 辐照后的无序层^[102]. (d) 热压后NITE-SiC经中子辐照后出现的辐照肿胀^[103-110]. (e) 热压后NITE-SiC经中子辐照后出现的强度变化^[103-110]. (f) 热压后NITE-SiC经中子辐照后出现的热导率变化^[103-110]. (g) 中子辐照后SiC/IPyC界面处SiC的腐蚀^[111]. 图(d)~(f)中, K系列样品原料尺寸小于100 nm, 纯度高于99%; I系列样品原料尺寸小于40 nm, 纯度为99%, 并添加不同助剂. Figure 6 (Color online) Energy range of particle beams for irradiation produced by different irradiation devices and property changes of SiC under irradiation. (a) Energy range of particle beams for irradiation produced by different irradiation devices. (b) Amorphized layer of SiC irradiated by Au^+ ^[102]. (c) Disordered layer of SiC irradiated by Au^+ ^[102]. (d) Irradiation swelling of hot-pressed NITE-SiC after neutron irradiation^[103-110]. (e) Strength change of hot-pressed NITE-SiC after neutron irradiation^[103-110]. (f) Thermal conductivity change of hot-pressed NITE-SiC after neutron irradiation^[103-110]. (g) Corrosion at SiC/IPyC interface after neutron irradiation^[111]. In (d)~(f), the I specimens use nanopowder less than 40 nm with 99% purity by adding different additives, and the K specimen uses nanopowder less than 100 nm with purity higher than 99%.

行辐照,发现SiC出现了非晶化和损伤层(图6(b), (c)). 鲍伟超^[82]采用氦离子作为辐照源,分别在低剂量、中剂量和高剂量下对ZrC涂层进行辐照.结果表明,在中低剂量辐照后,涂层中ZrC的结晶度变得更好,而高剂量辐照会导致涂层中ZrC的结晶性变差,但辐照前后的微观形态没有发生明显变化,涂层保持了原始的致密性,没有出现非晶化,而且辐照后涂层硬度和弹性模量明显提高.

5.2 中子辐照

中子是反应堆中最常见的粒子,能量范围从热中子的0.25 eV延伸至快中子的14 MeV.为了研究材料在中子辐照下的性能变化,各国也建立了一些辐照装置.如美国与日本联合搭建了聚变中子源RTNS-II中子源,用加速器产生氦束撞击氦靶,发生氦氦反应进而产生14 MeV中子,可以研究聚变中子辐照效应,高通量同位素反应堆(HFIR)则是可以研究裂变中子辐照效应^[112].

虽然中子源的运行费用昂贵,由于中子辐照与堆内辐照更为接近,可更真实反映材料的辐照效应.如Terrani等人^[103]发现NITE-SiC中子辐照后会发生一定程度的辐照肿胀、强度增加和热导率下降(图6(d)~(f)).Snead等人^[54]用快中子在 $(1\sim10)\times10^{25}\text{ N/m}^2$ ($E>0.1\text{ MeV}$)的剂量下,于635~1480°C的温度内对碳锆比为0.93的ZrC进行了辐照,辐照前后晶格参数未发生明显改变,硬度、弹性模量和压痕断裂韧性的机械性能仅观察到少量变化.核用B₄C通常使用¹⁰B作为中子吸收材料,由于¹⁰B能够俘获热中子发生¹⁰B(n, α)⁷Li的核反应,原子和中子的弹性碰撞会导致材料产生大量的空位、间隙原子、氦泡等缺陷.鲜亚疆^[113]对铝基B₄C复合材料进行了为期30 d的加速辐照实验,发现所有试样均发生了一定程度的辐照肿胀和力学性能变化,但所有辐照后的样品依然都满足储存、运输和性能等工作要求.

5.3 实际堆内服役情况

核用材料入堆前需要进行实际的堆内辐照考验,以评价其服役性能.目前碳化物陶瓷材料实际堆内服役考验最为充分的为TRISO包覆燃料颗粒的SiC包覆层.以SiC为主要包覆层的包覆颗粒在堆内辐照条件下可能会出现以下几种失效机制^[111]: (1) 压力壳式破损.在反应堆运行时不断释放出裂变气体及裂变产物,使得TRISO燃料颗粒内部压力不断增大,当应力超过包覆层的结构强度时,颗粒就会发生压力壳式破损,这

也是SiC包覆层失效的主要机制. (2) 裂变产物侵蚀: 随着燃耗加深,裂变产物逐渐增多,可以穿过燃料核芯到达SiC层的内表面,并且可能会与SiC发生反应(图6(g)). (3) SiC层热分解.反应堆在正常运行工况下一般不会达到SiC发生热分解的温度,但当温度超过2100°C时, SiC层会发生热分解进而失去阻挡裂变产物的能力.

在辐照和高温条件下,不同种类的碳化物陶瓷材料会出现不同的微观结构演变规律和性能变化特征.目前碳化物陶瓷材料在不同堆型中均有应用潜力.根据新一代核能系统中不同堆型的运行温度和位移损伤剂量,总结出各堆型潜在应用的碳化物陶瓷材料,如图7所示.

6 结论和展望

目前,碳化物陶瓷在核能系统中的应用已经越来越广泛.比如作为包壳材料的SiC、作为中子吸收材料的B₄C已经投入应用,而UC燃料以及作为包壳候选材料的ZrC和MAX相材料都在发展中.部分材料已经完成了堆内辐照考验,即将应用于商业化反应堆.

未来核用碳化物陶瓷材料研究将会集中在以下几方面.

(1) 性能提升.部分碳化物材料的抗氧化性较弱,可以尝试通过高温预氧化、元素掺杂、抗氧化涂层等方式,以延长材料在事故工况下的有效工作时间.在力学性能方面,可以通过添加第二相的方式提升碳化物陶瓷材料的强度,同时需要探索新的增韧机制.

(2) 制备工艺.制备工艺的发展集中在粉末合成和烧结两方面.制备出颗粒更小、分布更均匀、球形度

图7 (网络版彩色)不同堆型的运行温度、位移损伤剂量及潜在应用的碳化物材料^[47]

Figure 7 (Color online) Overview of operating temperature, displacement damage dose and potential carbides for various reactors^[47]

更好的碳化物粉末是碳化物材料走向应用的关键一步。对于碳化物陶瓷材料, 克服材料的强共价键性, 降低烧结温度, 探索场辅助烧结或闪烧等新型烧结方法, 以及对陶瓷微结构的调控也将是未来发展的方向。

(3) 相容性问题. 碳化物与合金的包容性比较复杂, 如何与传统的核用材料体系匹配需要大量的验证工作, 也可以此为契机发展全陶瓷燃料元件。

(4) 加工工艺. 碳化物陶瓷材料往往硬度高、韧性差, 使得加工困难, 且容易在加工时引入缺陷, 难以制备大尺寸、形状复杂的部件, 碳化物间的连接技术也

是未来的重要研究方向。

(5) 辐照数据的获取与建立. 目前对碳化物陶瓷材料的辐照考验不足, 严重缺乏实验数据。此外, 由于辐照损伤在不同的辐照机制和温度条件下存在较大差异, 堆外的实验数据不能作为判断材料是否符合设计要求的标准, 目前堆内辐照数据较少。

(6) 科学研究到工程化生产. 尽管针对碳化物材料已经进行了大量的实验室研究, 但从基础科研向工程生产转化中还会出现众多系统性问题, 这也是碳化物材料走向反应堆应用需要跨越的一大挑战。

参考文献

- Li X F, Lei M F. Generation and development of the fourth-generation nuclear power system (in Chinese). *China Nucl Ind*, 2018, (2): 29–32 [李雪峰, 雷梅芳. 第四代核能系统的产生与发展. *中国核工业*, 2018, (2): 29–32]
- Huang J, Jiang S, Wan Y, et al. Opportunities and challenges for nuclear materials (in Chinese). *Adv Mater Ind*, 2009, (7): 57–60 [黄健, 姜山, 万勇, 等. 核能材料面临的机遇和挑战. *新材料产业*, 2009, (7): 57–60]
- Yu J N. Irradiation Effect of Materials (in Chinese). Beijing: Chem Ind Press, 2007. 2 [郁金南. 材料辐照效应. 北京: 化学工业出版社, 2007. 2]
- Yu D, Yin J, Zhang B H, et al. Recent research progresses on ultrahigh temperature carbide ceramic materials (in Chinese). *Aeronatural Manuf Technol*, 2019, 62: 53–64 [于多, 殷杰, 张步豪, 等. 碳化物超高温陶瓷材料研究进展. *航空制造技术*, 2019, 62: 53–64]
- Guo H X. Study on preparation of uranium monocarbide and uranium tetraboride ceramic powders and their basic properties (in Chinese). Doctor Dissertation. Beijing: Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, 2019 [郭航旭. 碳化铀和硼化铀陶瓷粉末的制备及性质研究. 博士学位论文. 北京: 中国科学院近代物理研究所, 2019]
- Vasudevamurthy G, Katoh Y, Aihara J, et al. Microstructure and mechanical properties of heat-treated and neutron irradiated TRISO-ZrC coatings. *J Nucl Mater*, 2015, 464: 245–255
- Su X P, Du A B, Han X H, et al. Study on thermophysical properties of B₄C pellets used as control material in fast reactor (in Chinese). *Shandong Ceram*, 2015, 38: 3–5 [苏喜平, 杜爱兵, 韩晓辉, 等. 快堆控制棒组件用高富集度碳化硼芯块的热物理性能研究. *山东陶瓷*, 2015, 38: 3–5]
- Cao Z W. Application and development of boron carbide material in nuclear reactor (in Chinese). *Liaoning Chem Ind*, 2006, (7): 399–400 [曹仲文. 碳化硼材料在核反应堆中的应用与发展. *辽宁化工*, 2006, (7): 399–400]
- Wang R Z. The research progress of boron carbide in the nuclear reactors (in Chinese). *Progress Report on China Nuclear Science & Technology* (Vol. 2). Beijing: China Atomic Energy Press, 2011. 100–103 [王日中. 核反应堆用碳化硼材料研究进展. *中国核科学技术进展报告(第二卷)*. 北京: 中国原子能出版社, 2011. 100–103]
- Galvin T, Hyatt N C, Rainforth W M, et al. Slipcasting of MAX phase tubes for nuclear fuel cladding applications. *Nucl Mater Energy*, 2020, 22: 100725
- Fu X G, Zhong Y Q, Wang X L, et al. Investigation of surface oxidation of uranium monocarbide by *in situ* XPS Technique (in Chinese). *Acta Chim Sin*, 2005, (7): 648–652 [伏晓国, 钟永强, 汪小琳, 等. 原位XPS技术研究碳化铀的表面氧化. *化学学报*, 2005, (7): 648–652]
- Terrani K A, Jolly B C, Harp J M. Uranium nitride tristructural-isotropic fuel particle. *J Nucl Mater*, 2020, 531: 152034
- Chen F. Research on microstructure and performances of laser cladding compound coating by Fe-based alloy and VC powder (in Chinese). Master Dissertation. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2014 [陈飞. 激光熔覆Fe-VC复合涂层组织与性能研究. 硕士学位论文. 杭州: 浙江工业大学, 2014]
- Hu M L, Xu K, Liu H Q, et al. The reason analysis and solution of failure on circulating seawater pump for nuclear power plant (in Chinese). *Surface Technol*, 2016, 45: 214–219 [胡明磊, 徐科, 刘洪群, 等. 某核电厂循环水泵叶轮失效原因分析及防护措施. *表面技术*, 2016, 45: 214–219]
- Zhou X, Han Y H, Shen X, et al. Fast joining SiC ceramics with Ti₃SiC₂ tape film by electric field-assisted sintering technology. *J Nucl Mater*, 2015, 466: 322–327
- Wang H. Effects of TiO₂ on the sintering densification of UO₂-Gd₂O₃ burnable poison fuel. *Progress Report on China Nuclear Science & Technology* (Vol.4). Beijing: China Atomic Energy Press, 2015. 51–61
- Zhang X X, Ye G A, Duan D Z, et al. Study on influencing factors of UO₂-Gd₂O₃ pellet density (in Chinese). *J Suzhou Univ Sci Technol* (Eng

- Technol Ed), 2005, (3): 67–70 [张希祥, 叶国安, 段德智, 等. $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ 芯块密度的影响因素研究. 苏州科技学院学报(工程技术版), 2005, (3): 67–70]
- 18 Huang H W, Wang X M, Yang J, et al. Research progress in burnable poison process (in Chinese). *Dev Appl Mater*, 2010, 25: 87–91 [黄华伟, 王晓敏, 杨静, 等. 可燃毒物现状. 材料开发与应用, 2010, 25: 87–91]
- 19 Zhang L, Zhang P Z. Advanced ceramics and application (in Chinese). *Ceram Sci Art*, 2008, (3): 4–6 [张丽, 张培志. 先进陶瓷及应用. 陶瓷科学与艺术, 2008, (3): 4–6]
- 20 Liu X, Li J K, Zhao Y Q, et al. Research recent situation and developing direction about carbide ceramics (in Chinese). *China Ceram*, 2005, (3): 33–35 [刘欣, 李家科, 赵越清, 等. 碳化物陶瓷的研究现状及发展趋势. 中国陶瓷, 2005, (3): 33–35]
- 21 Wei X D. The structural function and prospect of ceramics material (in Chinese). *Mech Eng*, 2006, (4): 122–124 [魏先斗. 陶瓷材料的结构功能及其发展前景. 机械工程师, 2006, (4): 122–124]
- 22 Wu X S. Microstructure and mechanical properties of joints for C_f/SiC composites by reaction bonding process (in Chinese). Doctor Dissertation. Shanghai: Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, 2019 [吴西士. C_f/SiC 复合材料陶瓷连接层的设计、制备与连接性能研究. 博士学位论文. 上海: 中国科学院上海硅酸盐研究所, 2019]
- 23 Wu Q D, Tong Y F. Study on the oxidation mechanism and the resistance to oxidation of SiC materials (in Chinese). *Ceram Sci Art*, 2002, (1): 7–13 [武七德, 童元丰. 碳化硅材料的氧化及抗氧化研究. 陶瓷科学与艺术, 2002, (1): 7–13]
- 24 Yu F H, Zheng W H, Wang C B, et al. The effect of alloy addition Si and Ti on radiation swelling (in Chinese). In: *Proceedings of the Third China Conference on Functional Materials and Their Applications*. Chongqing: China Instrument and Control Society, 1998 [俞方华, 郑万辉, 王承宝, 等. 合金添加剂Si和Ti对316合金辐照肿胀作用的研究. 见: 第三届中国功能材料及其应用学术会议论文集. 重庆: 中国仪器仪表学会, 1998]
- 25 Jones R H, Giancarli L, Hasegawa A, et al. Promise and challenges of SiC_f/SiC composites for fusion energy applications. *J Nucl Mater*, 2002, 307–311: 1057–1072
- 26 Snead L L, Katoh Y, Connery S. Swelling of SiC at intermediate and high irradiation temperatures. *J Nucl Mater*, 2007, 367–370: 677–684
- 27 Zhang R, Liang Y, Liu X, et al. Thermal-hydraulic analysis of pellet bed reactor for space nuclear electric propulsion. *Ann Nucl Energy*, 2020, 143: 107482
- 28 Kronenberg A, Spejewski E H, Mervin B, et al. Yields of fission products from various uranium and thorium targets. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect B-Beam Interact Mater Atoms*, 2008, 266: 4267–4270
- 29 Bévillon E, Ducher R, Barrachin M, et al. Investigation of the diffusion of atomic fission products in UC by density functional calculations. *J Nucl Mater*, 2013, 434: 240–247
- 30 Qian Y Q, Sun X B, Liu W T. Development of nuclear fuel for space power reactor (in Chinese). *Atom Energ Sci Technol*, 2019, 53: 45–49 [钱跃庆, 孙晓博, 刘文涛. 空间核反应堆电源用核燃料研制进展. 原子能科学技术, 2019, 53: 45–49]
- 31 Wang S Q, Li Q, Chen C, et al. Research progress of FCM fuel (in Chinese). *Sci Technol Innov Herald*, 2019, 16: 104–108 [王诗倩, 李庆, 陈长, 等. FCM燃料研究进展. 科技创新导报, 2019, 16: 104–108]
- 32 Liu R Z, Liu M L, Shao Y L, et al. Application of silicon carbide in nuclear fuel elements (in Chinese). *Mater Rev*, 2015, 29: 1–5 [刘荣正, 刘马林, 邵友林, 等. 碳化硅材料在核燃料元件中的应用. 材料导报, 2015, 29: 1–5]
- 33 Lee W E, Gilbert M, Murphy S T, et al. Opportunities for advanced ceramics and composites in the nuclear sector. *J Am Ceram Soc*, 2013, 96: 2005–2030
- 34 Chun J H, Lim S W, Chung B D, et al. Safety evaluation of accident-tolerant FCM fueled core with SiC -coated zircalloy cladding for design-basis accidents and beyond DBAs. *Nucl Eng Des*, 2015, 289: 287–295
- 35 Kim W J, Kim D, Park J Y. Fabrication and material issues for the application of SiC composites to lwr fuel cladding. *Nucl Eng Technol*, 2013, 45: 565–572
- 36 Duan Z, Yang H, Satoh Y, et al. Current status of materials development of nuclear fuel cladding tubes for light water reactors. *Nucl Eng Des*, 2017, 316: 131–150
- 37 Carpenter D M. An assessment of silicon carbide as a cladding material for light water reactors. Doctor Dissertation. Boston: Massachusetts Institute of Technology, 2011
- 38 Fielding R, Meyer M, Jue J F, et al. Gas-cooled fast reactor fuel fabrication. *J Nucl Mater*, 2007, 371: 243–249
- 39 Weaver K D, Totemeier T C, Clark D E, et al. Gen IV Nuclear Energy Systems Gas-Cooled Fast Reactor (GFR) FY-04 Annual Report. Idaho National Engineering and Environmental Laboratory, Bechtel BWXT Idaho, LLC, 2004
- 40 Yvon P, Carré F. Structural materials challenges for advanced reactor systems. *J Nucl Mater*, 2009, 385: 217–222
- 41 He X, Song J, Tan J, et al. SiC coating: An alternative for the protection of nuclear graphite from liquid fluoride salt. *J Nucl Mater*, 2014, 448: 1–3
- 42 Forsberg C W, Terrani K A, Snead L L, et al. Fluoride-salt-cooled high-temperature reactor (FHR) with silicon-carbide-matrix coated-particle fuel. In: *Transactions of the American Nuclear Society Winter Meeting*, San Diego, CA, 2012. 907–910

- 43 Stempien J. Behavior of triplex silicon carbide fuel cladding designs tested under simulated PWR conditions. Master Dissertation. Boston: Massachusetts Institute of Technology, 2011
- 44 Jeong J H. Application of triplex SiC cladding to Korean PWRs. Master Dissertation. Yuseong: Korea Academy of Science and Technology, 2014
- 45 Li M, Zhang R Q, He Z P, et al. Technology of fabricating accident tolerant SiC_f/SiC composite clad using CVI+ moldless NITE method (in Chinese). Nucl Power Eng, 2020, 41: 169–173 [李鸣, 张瑞谦, 何宗倍, 等. 耐事故SiC_f/SiC复合材料包壳管CVI+无模具NITE制备技术研究. 核动力工程, 2020, 41: 169–173]
- 46 Deck C P, Jacobsen G M, Sheeder J, et al. Characterization of SiC-SiC composites for accident tolerant fuel cladding. J Nucl Mater, 2015, 466: 667–681
- 47 Wang L, Fan S, Sun H, et al. Pressure-less joining of SiC_f/SiC composites by Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ glass: Microstructure and properties. Ceram Int, 2020, 46: 27046–27056
- 48 Zhou X, Liu J, Zou S, et al. Almost seamless joining of SiC using an *in-situ* reaction transition phase of Y₃Si₂C₂. J Eur Ceram Soc, 2019, 40: 259–266
- 49 Liu J, Zhou X, Tatarko P, et al. High-strength SiC joints with a novel *in-situ* formed SiC/Al₄SiC₄ joining filler. J Eur Ceram Soc, 2020, 40: 5172–5179
- 50 Sabharwal P, Bragg-Sitton S M, Stoots C. Challenges in the development of high temperature reactors. Energy Convers Manage, 2013, 74: 574–581
- 51 Zhang W R, Sun F, Tian T Y, et al. Study progress in the oxidation resistance coatings of silicon-carbide-based materials (in Chinese). Bull Chin Ceram Soc, 2007, (4): 778–783 [张伟儒, 孙峰, 田庭燕, 等. 碳化硅基材料抗氧化涂层的研究进展. 硅酸盐通报, 2007, (4): 778–783]
- 52 Ogawa T, Ikawa K. Crushing strengths of SiC-TRISO and ZrC-TRISO coated fuel particles. J Nucl Mater, 1981, 98: 18–26
- 53 Minato K, Ogawa T, Sawa K, et al. Irradiation experiment on ZrC-coated fuel particles for high-temperature gas-cooled reactors. Nucl Technol, 2000, 130: 272–281
- 54 Snead L L, Katoh Y, Kondo S. Effects of fast neutron irradiation on zirconium carbide. J Nucl Mater, 2010, 399: 200–207
- 55 Liu C, Liu B, Shao Y L, et al. The research progress of ZrC coating layer of fuel particles for HTGR at home and abroad (in Chinese). Rare Met Mater Eng, 2007, (S3): 674–678 [刘超, 刘兵, 邵友林, 等. 高温气冷堆包覆燃料颗粒ZrC涂层的研究进展. 稀有金属材料与工程, 2007, (S3): 674–678]
- 56 Vasudevamurthy G, Knight T W, Adams T M, et al. Production and characterization of ZrC-UC inert matrix composite fuel for gas fast reactors. Nucl Technol, 2011, 173: 200–209
- 57 Porter I E, Knight T W, Dulude M C, et al. Design and fabrication of an advanced TRISO fuel with ZrC coating. Nucl Eng Des, 2013, 259: 180–186
- 58 Wongsawaeng D. Performance modeling of deep burn TRISO fuel using ZrC as a load-bearing layer and an oxygen getter. J Nucl Mater, 2010, 396: 149–158
- 59 Li S B, Wen G W, Ge Y, et al. The crystal structure of boron carbide (in Chinese). J Harbin Univ Civil Eng Architect, 1998, (4): 61–66 [李世波, 温广武, 葛勇, 等. 碳化硼化合物的晶体结构. 哈尔滨建筑大学学报, 1998, (4): 61–66]
- 60 Shaaban I. Design of boron carbide-shielded irradiation site of the outer irradiation site of the Syrian MNSR using MCNP. Ann Nucl Energy, 2013, 51: 227–234
- 61 Feng L. Structure and properties of boron carbide and application prospect of boron carbide ceramics (in Chinese). In: Proceedings of the 15th National Conference on Amorphous Refractories, 2019. 215–218 [冯磊. 碳化硼的结构、性能与碳化硼陶瓷的应用前景. 见: 第十五届全国不定形耐火材料学术会议论文集, 2019. 215–218]
- 62 Steinbrueck M, Barrachin M. Control rod behavior during beyond design-basis accidents in LWRs. Compr Nucl Mater, 2020, 2: 466–498
- 63 Zhou H Z, Huang Z Y, Diao X Z. Design and verification test of the small absorber ball system of the HTR-10. Nucl Eng Des, 2002, 218: 155–162
- 64 Dong L M. Research progress of boron carbide materials for nuclear reactor (in Chinese). In: Proceedings of the Annual Meeting of the Special Committee on Ultrafine Particles of the Chinese Particle Society in 2013 and the 8th Symposium on Ultrafine Particles Across the Taiwan Strait, 2013. 20–21 [董利民. 核反应堆用碳化硼材料研究进展. 见: 中国颗粒学会超微颗粒专委会2013年年会暨第八届海峡两岸超微颗粒学术研讨会论文集, 2013. 20–21]
- 65 Li M, Huang Q. Recent progress and prospects of ternary layered carbides/nitrides MAX phases and their derived two-dimensional nanolaminates MXenes (in Chinese). J Inorg Mater, 2020, 35: 1–7 [李勉, 黄庆. 三元层状碳氮化合物(MAX相)及其衍生二维纳米材料(MXene)研究趋势与展望. 无机材料学报, 2020, 35: 1–7]
- 66 Li J H, Zhang C, Wang X H. Progress in machinable and electrically conductive laminated ternary ceramics (MAX phases) (in Chinese). Adv Ceram, 2017, (1): 3–20 [李建华, 张超, 王晓辉. 三元层状可加工导电MAX相陶瓷研究进展. 现代技术陶瓷, 2017, (1): 3–20]
- 67 Lambrinou K, Lapauw T, Tunca B, et al. MAX phase materials for nuclear applications. In: Kriven W M, Wang J, Zhou Y, et al., eds.

- Developments in Strategic Ceramic Materials II: Ceramic Engineering and Science Proceedings, 2017, 37: 223–233
- 68 Qiu B, Wang J, Deng Y, et al. A review on thermohydraulic and mechanical-physical properties of SiC, FeCrAl and Ti_3SiC_2 for ATF cladding. *Nucl Eng Technol*, 2020, 52: 1–13
- 69 Chen H F, Zhang C, Yang G, et al. YSZ- Ti_3SiC_2 thermal barrier coating and its self-healing mechanism under high temperatures (in Chinese). *Aeronaut Manuf Technol*, 2019, 62: 90–96 [陈宏飞, 张弛, 杨光, 等. YSZ- Ti_3SiC_2 热障涂层及其高温自愈合机制. *航空制造技术*, 2019, 62: 90–96]
- 70 Hoffman E N, Vinson D W, Sindelar R L, et al. MAX phase carbides and nitrides: Properties for future nuclear power plant in-core applications and neutron transmutation analysis. *Nucl Eng Des*, 2012, 244: 17–24
- 71 Utili M, Agostini M, Coccoluto G, et al. Ti_3SiC_2 as a candidate material for lead cooled fast reactor. *Nucl Eng Des*, 2011, 241: 1295–1300
- 72 Rivai A K, Takahashi M. Compatibility of surface-coated steels, refractory metals and ceramics to high temperature lead-bismuth eutectic. *Prog Nucl Energy*, 2008, 50: 560–566
- 73 Barnes L A, Dietz Rago N L, Leibowitz L. Corrosion of ternary carbides by molten lead. *J Nucl Mater*, 2008, 373: 424–428
- 74 Zheng L Y, Zhou Y C, Feng Z H. Preparation, structural features, properties and prospective of MAX phases (in Chinese). *Aerosp Mater Technol*, 2013, 43: 1–23 [郑丽雅, 周延春, 冯志海. MAX相陶瓷的制备、结构、性能及发展趋势. *宇航材料工艺*, 2013, 43: 1–23]
- 75 Agarwal S, Koyanagi T, Bhattacharya A, et al. Neutron irradiation-induced microstructure damage in ultra-high temperature ceramic TiC. *Acta Mater*, 2020, 186: 1–10
- 76 Miao S. Fabrication and properties of tantalum carbide dispersion strengthened tungsten based materials (in Chinese). Doctor Dissertation. Hefei: University of Science and Technology of China, 2018 [苗澍. 碳化钽颗粒弥散强化钨基材料的制备及性能研究. 博士学位论文. 合肥: 中国科学技术大学, 2018]
- 77 Wang Z H, Zhao X F, He D Y, et al. Control of carbide size in plasma cladding ultrafine niobium carbide particle reinforced iron matrix composites (in Chinese). *Trans China Weld Inst*, 2014, 35: 29–32 [王智慧, 赵雪飞, 贺定勇, 等. 等离子熔覆超细碳化钽颗粒增强铁基复合材料中碳化物尺寸的控制. *焊接学报*, 2014, 35: 29–32]
- 78 You E S, Shi L, Zheng Y H, et al. Application of pellet bed reactor in space nuclear power system (in Chinese). *Atom Energy Sci Technol*, 2015, 49: 75–80 [游尔胜, 石磊, 郑艳华, 等. 球床堆在空间核动力系统中的应用. *原子能科学技术*, 2015, 49: 75–80]
- 79 Jiang C. The research on preparation process, microstructures and properties of AlN thin films deposited by reactive magnetron sputtering at low temperature (in Chinese). Master Dissertation. Changsha: Hunan University, 2013 [姜川. 反应磁控溅射低温沉积AlN薄膜工艺、结构与性能研究. 硕士学位论文. 长沙: 湖南大学, 2013]
- 80 Ramizy A, Abud S H, Hussein A S, et al. Novel InGaN mesoporous grown by PA-MBE. *Mater Sci Semicond Process*, 2015, 29: 102–105
- 81 Kim H S, Kang B R, Choi S M. Microstructure and mechanical properties of vacuum plasma sprayed HfC, TiC, and HfC/TiC ultra-high-temperature ceramic coatings. *Materials*, 2019, 13: 124
- 82 Bao W C. Irradiation effect of zirconium based ceramics and modification of cladding with ceramics coatings (in Chinese). Doctor Dissertation. Shanghai: Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, 2018 [鲍伟超. 锆基陶瓷辐照效应及包壳陶瓷涂层改性研究. 博士学位论文. 上海: 中国科学院上海硅酸盐研究所, 2018]
- 83 Li M S, Li Y M, Qian Y H, et al. A high-efficiency method for preparing ternary layered MAX phase ceramic coatings at low temperature (in Chinese). PRC Patent, CN104894516A, 2015-05-28 [李美栓, 李月明, 钱余海, 等. 一种低温高效制备三元层状MAX相陶瓷涂层的方法. 中华人民共和国专利, CN104894516A, 2015-05-28]
- 84 Liu M L. Research activities on FB-CVD technology application in advanced nuclear fuel fabrication (in Chinese). *Chem Ind Eng Prog*, 2019, 38: 1646–1653 [刘马林. 流化床-化学气相沉积技术在先进核燃料制备中的应用进展. *化工进展*, 2019, 38: 1646–1653]
- 85 Liu R Z, Liu M L, Liu B, et al. Study of SiC layer with fine grains in HTGR coated fuel particles. *Atom Energy Sci Technol*, 2015, 49: 126–131
- 86 Liu R Z, Liu M L, Wang Z L. Preparation of fine grained SiC layer by fluidized bed chemical vapor deposition with pulsed propylene. *J Am Ceram Soc*, 2016, 99: 1870–1873
- 87 Liu R, Liu M, Chang J. Experimental phase diagram of SiC in CH_3SiCl_3 -Ar- H_2 system produced by fluidized bed chemical vapor deposition and its nuclear applications. *J Mater Res*, 2016, 31: 2695–2705
- 88 Liu R, Liu M, Chang J, et al. An improved design of TRISO particle with porous SiC inner layer by fluidized bed-chemical vapor deposition. *J Nucl Mater*, 2015, 467: 917–926
- 89 Liu R Z, Liu M L, Shao Y L, et al. Application and research progress of fluidized bed-chemical vapor deposition technology. *Chem Ind Eng Prog*, 2016, 35: 1263–1272
- 90 Cheng L F, Zhang L T, Mei H, et al. Manufacturing of CMCs by chemical vapor infiltration process (in Chinese). *J Shanghai Univ (Nat Sci Ed)*, 2014, 20: 15–32 [成来飞, 张立同, 梅辉, 等. 化学气相渗透工艺制备陶瓷基复合材料. *上海大学学报(自然科学版)*, 2014, 20: 15–32]
- 91 Yan L S, Zou W. Fabrication of SiC matrix composite by CVI (in Chinese). *J Solid Rocket Technol*, 1998, 21: 56–61 [闫联生, 邹武. 化学气相渗透法制备碳化硅陶瓷复合材料. *固体火箭技术*, 1998, 21: 56–61]

- 92 Hollenberg G W, Henager Jr C H, Youngblood G E, et al. The effect of irradiation on the stability and properties of monolithic silicon carbide and SiC_p/SiC composites up to 25 dpa. *J Nucl Mater*, 1995, 219: 70–86
- 93 Riccardi B, Giancarli L, Hasegawa A, et al. Issues and advances in SiC_p/SiC composites development for fusion reactors. *J Nucl Mater*, 2004, 329–333: 56–65
- 94 Chen M. Preparation of uranium carbide nuclear fuel particles from uranium oxide powder (in Chinese). Master Dissertation. Hefei: University of Science and Technology of China, 2018 [陈铭. 以氧化铀粉末为原料的碳化铀核燃料微球的制备. 硕士学位论文. 合肥: 中国科学技术大学, 2018]
- 95 Sun X, Ma J T, Deng C S, et al. Effects of carbon black and sintering temperature on UCO microspheres prepared with internal gelation combined with carbothermic reduction process (in Chinese). *J Ceram*, 2020, 41: 65–70 [孙玺, 马景陶, 邓长生, 等. 炭黑和烧结温度对内凝胶结合碳热还原工艺制备UCO复合微球的影响. 陶瓷学报, 2020, 41: 65–70]
- 96 Yin B Y, Qu Z H. Property of uranium nitride ceramic pellet by hot press sintering (in Chinese). *Atom Energy Sci Technol*, 2014, 48: 1850–1856 [尹邦跃, 屈哲昊. 热压烧结UN陶瓷芯块的性能. 原子能科学技术, 2014, 48: 1850–1856]
- 97 Yang G L. The preparation of B₄C matrix composites by the method of reaction sintering (in Chinese). Master Dissertation. Shanghai: Shanghai University of Engineering Science, 2015 [杨国良. 反应烧结制备B₄C基复合材料. 硕士学位论文. 上海: 上海工程技术大学, 2015]
- 98 Yeo S, McKenna E, Baney R, et al. Enhanced thermal conductivity of uranium dioxide-silicon carbide composite fuel pellets prepared by spark plasma sintering (SPS). *J Nucl Mater*, 2013, 433: 66–73
- 99 Kohyama A, Park J S, Jung H C. Advanced SiC fibers and SiC/SiC composites toward industrialization. *J Nucl Mater*, 2011, 417: 340–343
- 100 Yuan Q, Song Y C. Research and development of continuous SiC fibers and SiC_p/SiC composites (in Chinese). *J Inorg Mater*, 2016, 31: 1157–1165 [袁庆, 宋永才. 连续SiC纤维和SiC_p/SiC复合材料的研究进展. 无机材料学报, 2016, 31: 1157–1165]
- 101 Yang Q, Liu D P, Fan H Y, et al. Experimental research of wolfram carbide irradiated by helium ions (in Chinese). *J Dalian Natl Univ*, 2014, 16: 289–292 [杨杞, 刘东平, 范红玉, 等. He离子辐照碳化钨样品的实验研究. 大连民族学院学报, 2014, 16: 289–292]
- 102 Jiang W, Zhang Y, Engelhard M H, et al. Behavior of Si and C atoms in ion amorphized SiC. *J Appl Phys*, 2007, 101: 023524
- 103 Terrani K A, Ang C, Snead L L, et al. Irradiation stability and thermo-mechanical properties of NITE-SiC irradiated to 10 dpa. *J Nucl Mater*, 2018, 499: 242–247
- 104 Snead L L, Nozawa T, Katoh Y, et al. Handbook of SiC properties for fuel performance modeling. *J Nucl Mater*, 2007, 371: 329–377
- 105 Katoh Y, Ozawa K, Shih C, et al. Continuous SiC fiber, CVI SiC matrix composites for nuclear applications: Properties and irradiation effects. *J Nucl Mater*, 2014, 448: 448–476
- 106 Kondo S, Katoh Y, Snead L L. Concentric ring on ring test for unirradiated and irradiated miniature SiC specimens. *J Nucl Mater*, 2011, 417: 406–410
- 107 Ozawa K, Katoh Y, Snead L L, et al. Fusion Materials Semiannual Progress Report. Oak Ridge: Oak Ridge National Laboratory, 2009. DOE-ER-0313/46.
- 108 Koyanagi T, Kondo S, Hinoki T. The influence of sintering additives on the irradiation resistance of NITE SiC. *J Nucl Mater*, 2011, 417: 435–439
- 109 Snead L L, Terrani K A, Katoh Y, et al. Stability of SiC-matrix microencapsulated fuel constituents at relevant LWR conditions. *J Nucl Mater*, 2014, 448: 389–398
- 110 Snead L L, Zinkle S J, White D P. Thermal conductivity degradation of ceramic materials due to low temperature, low dose neutron irradiation. *J Nucl Mater*, 2005, 340: 187–202
- 111 Zhang Y D. Research on TRISO particle's structure and failure behavior (in Chinese). Doctor Dissertation. Shanghai: Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, 2016 [张永栋. TRISO包覆燃料颗粒结构和失效行为研究. 博士学位论文. 上海: 中国科学院上海应用物理研究所, 2016]
- 112 Yu J N. Irradiation Effect of Materials (in Chinese). Beijing: Chemical Industry Press, 2007. 512–513 [郁金南. 材料辐照效应. 北京: 化学工业出版社, 2007. 512–513]
- 113 Xian Y J. HIP preparation, interface structure and irradiation stability of Al/B₄C composite (in Chinese). Doctor Dissertation. Mianyang: China Academy of Engineering Physics, 2017 [鲜亚疆. 铝基碳化硼复合材料的HIP制备和界面结构及辐照稳定性研究. 博士学位论文. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2017]

Summary for “碳化物陶瓷材料在核反应堆领域应用现状”

Applications of carbide ceramics in nuclear reactors

Xinyu Cheng, Rongzheng Liu^{*}, Malin Liu, Youlin Shao & Bing Liu^{*}

Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China

^{*} Corresponding authors, E-mail: liurongzheng@tsinghua.edu.cn; bingliu@tsinghua.edu.cn

After the Fukushima nuclear accident in Japan, the safety requirements of nuclear energy systems are constantly increasing. A series of new nuclear energy systems are under development, such as very high-temperature gas-cooled reactor (VHTR), lead-cooled fast reactor (LFR), gas-cooled fast reactor (GFR) and so on. In order to achieve the goals of higher safety, these nuclear systems have put forward higher requirements for nuclear materials. For example, materials working in VHTR and GFR are supposed to withstand higher temperatures, and LFR requires materials to be more corrosion-resistant. Nuclear materials have to meet these requirements under normal operating conditions, as well as in incidental and accidental conditions. Therefore, it is necessary to optimize the existing material system and develop new high-performance materials to meet the future development needs of advanced nuclear power systems.

Compared with traditional nuclear materials, carbide ceramics have better mechanical properties under elevated temperatures, stronger irradiation resistance and better comprehensive thermophysical properties. Up to now, great breakthroughs have been made in the research of carbide ceramic materials and some key materials are going to be used in the new-generation nuclear systems. For example, uranium carbide (UC) is gradually replacing traditional uranium dioxide (UO_2), and silicon carbide (SiC) is acting as the main fission product barrier layer of coated fuel particles in HTGR. Other new carbide materials such as zirconium carbide (ZrC) and MAX phase carbide materials are also becoming a new research hotspot in the field of nuclear materials.

Compared with other ceramic materials, the fabrication especially its densification of carbide is generally more difficult. In addition, high purity and good neutron properties are also the basic requirements of carbide ceramic materials for nuclear energy. The vapor deposition process and powder metallurgy process have been used to fabricate carbide ceramics for different components in nuclear reactors. Some new preparation methods have been developed to fabricate fuels and structural materials. For example, gelation process is applied to prepare UCO microsphere fuel, and nano infiltration and transient eutectic (NITE) process is used in the preparation of SiC_f/SiC composites, which is potential for nuclear claddings.

The irradiation-induced degradation of nuclear ceramic materials in the reactor is unavoidable. In order to evaluate the performance changes of materials under irradiation conditions, different irradiation methods such as electron irradiation, ion irradiation, proton irradiation and neutron irradiation are used. Due to its unique microstructure and properties, carbide ceramics exhibit different properties from other nuclear materials under irradiation. The performance changes of main nuclear carbide materials after irradiation are summarized, including microstructure evolution, macroscopic irradiation-induced swelling, changes in mechanical and thermal properties, etc.

In general, based on the current research progress, the article reviews the application of carbide ceramics in new nuclear power systems and elaborates their service scenarios. Basic properties, preparation methods and irradiation properties of carbide ceramic materials are introduced in detail. The future development directions and the processing techniques are proposed. In the future, carbide ceramic materials should be further developed, and carbide ceramic materials will find diverse applications in the new generation nuclear systems.

carbide ceramics, new-generation nuclear system, preparation methods, irradiation-induced performances

doi: [10.1360/TB-2020-1316](https://doi.org/10.1360/TB-2020-1316)