

大晶粒 UO_2 芯块及包壳涂层对燃料棒设计准则的影响分析

尤 葵 龚 辛 李 聪

(上海核工程研究设计院有限公司 上海 200233)

摘要 大晶粒 UO_2 芯块及锆合金包壳涂层是耐事故燃料(Accident Tolerant Fuel, ATF)中最接近实用化的燃料芯块和包壳材料方案,有望在未来几年实现商用。然而,现有商业压水堆的燃料棒设计准则都是针对使用传统 UO_2 芯块和锆合金包壳的材料特性及应用经验而制定,如果组成材料特性发生变更则有必要在相应研究的基础上重新考察设计准则的可用性。本文根据现有大晶粒 UO_2 芯块、锆合金包壳涂层的材料特性研究数据,分析了基于这两种材料方案的 ATF 燃料棒对燃料棒设计准则的影响。结果表明:这种 ATF 燃料棒的设计准则大部分可沿用现役水堆的燃料棒设计准则,燃料棒在氧化、氢化等方面都有一定的性能提升,并提高了相应设计裕量。但新增的包壳涂层将引入由涂层加工损伤及涂层破损失效等引起的导致燃料棒失效的潜在机制,包括冷喷涂等涂层制备工艺可能因损伤锆包壳基体而引起包壳疲劳性能下降、包壳涂层破损后的局部氧化等。针对这些新现象,有必要开展进一步的研究工作,据此完善相应的设计准则。

关键词 耐事故燃料, 设计准则, 燃料棒, 锆包壳涂层

中图分类号 TL352

DOI: 10.11889/j.0253-3219.2021.hjs.44.110603

The impact of large-grained UO_2 pellet and coated zirconium cladding on design criteria for PWR fuel rod

YOU Yan GONG Xin LI Cong

(Shanghai Nuclear Engineering Research & Design Institute Co., Ltd, Shanghai 200233, China)

Abstract [Background] Large-grained UO_2 pellet and coated zirconium cladding are the most practical fuel pellet and cladding material scheme for accident tolerant fuel (ATF) solutions, which are expected to be commercially available in the next few years. However, the existing fuel rod design criteria for commercial pressurized water reactor (PWRs) are based on the material characteristics and application experience of traditional UO_2 pellets and zirconium alloy cladding. If the properties of the constituent material of fuel rod change, it is necessary to re-examine the usability of the design criteria based on the corresponding research results. [Purpose] The study aims to clarify the potential problems of large-grained UO_2 pellet and coated zirconium cladding through the fuel rod design standards, and to provide a reference for the follow-up materials testing. [Methods] Based on these two material schemes for ATF on the design criteria, latest research on the material properties of large-grained UO_2 pellet and coated zirconium cladding were investigated, and the influence of new ATF fuel rod based on these two schemes on fuel rod design criteria was analyzed. [Results] The results show that most of the design standards can still be used, and the new ATF fuel rods have certain performance improvements in oxidation and hydrogenation, hence the

国家重点研发计划(No.2019YFB1901000)、上海市浦江人才计划(No.19pj1431600)资助

第一作者: 尤葵, 男, 1988年出生, 2018年于东京工业大学获博士学位, 研究领域为核燃料材料、材料辐照损伤、计算材料学

收稿日期: 2021-08-09, 修回日期: 2021-10-28

Supported by China National Key R&D Program (No.2019YFB1901000), Shanghai Pujiang Program (No.19pj1431600)

First author: YOU Yan, male, born in 1988, graduated from Tokyo Institute of Technology with a doctoral degree in 2018, focusing on nuclear fuel technology, irradiation effects and computational materials science

Received date: 2021-08-09, revised date: 2021-10-28

corresponding design margin is increased. However, the newly added cladding coating may introduce new fuel rod failure mechanisms, including cold spraying and some other coating processes that may damage the zirconium substrate and cause a significant decrease in the fatigue performance, local oxidation after coating damage, etc. Due to the influence of the cladding coating, the equivalent cladding reacted coefficient (ECR) originally used to evaluate the embrittlement level of zirconium alloy cladding is no longer applicable. **[Conclusion]** Therefore, in view of these new phenomena, it is necessary to carry out further research work and improve the corresponding design criteria accordingly.

Key words ATF, Design criteria, Fuel rod, Coated zirconium cladding

在2011年福岛第一核电站事故之后,为了解决 UO_2 芯块-Zr合金包壳燃料体系在严重事故下的安全性问题,国际核工业界提出了耐事故燃料(Accident Tolerant Fuel, ATF)的概念,并投入大量资源开始了研发设计^[1-3]。ATF一般是以替换现有的及即将建造的商业轻水反应堆中的传统 UO_2 芯块-Zr合金包壳燃料组件、提升反应堆的安全性为目的进行研发的。在众多ATF概念设计中,既有对原有 UO_2 芯块和锆合金包壳材料进行改进的方案,也有彻底抛弃 UO_2 燃料和Zr合金材料而使用新材料设计ATF燃料组件的方案^[4-9]。经近10年的研发,目前国内外ATF的研发已经呈现逐渐聚焦到:1)大晶粒 UO_2 燃料芯块;2)锆包壳表面涂层;3)FeCrAl包壳;4) SiC_f/SiC 复合陶瓷包壳这几类技术方案的趋势。其中,前两者是被普遍认为最有望在短期内得到商业应用的技术方案。而后两者从根本上替换了原有的锆合金包壳,在抗高温氧化和抑制产氢方面有巨大的提升,但由于材料特性与原有材料差异巨大,要使其实用化仍有不少关键问题需要克服。

大晶粒 UO_2 燃料芯块是通过添加具有促进 UO_2 晶粒生产的添加剂(Cr_2O_3 、 Al_2O_3 等)、调节芯块烧结条件等方法,将 UO_2 烧结芯块的晶粒尺寸由数微米增大至数十微米的一种改良型 UO_2 芯块^[10-12]。由于晶粒尺寸的增大,在辐照过程中 UO_2 晶粒内部产生的裂变产物更难到达晶界并释放至芯块外部,从而减少裂变气体的释放率^[13]。而且,这类大晶粒 UO_2 芯块在使用温度下的力学性质更“软”,可降低在反应堆功率瞬态下芯块-包壳机械相互作用(Pellet-Cladding Mechanical Interaction, PCMI)导致包壳破裂的几率。

为提高燃料包壳的抗水蒸气氧化性能,在原有锆合金包壳表面增加一个抗氧化涂层也是短期内最简单可行的技术方案^[14-16]。目前被最广泛研究和认可的锆合金涂层为Cr金属涂层。根据公开的研究结果,几微米至几十微米的Cr涂层即可对锆包壳起到显著的保护作用。

针对现有的使用 UO_2 芯块和锆合金包壳的燃料

组件,国内外已有较成熟的设计准则和标准,如我国能源行业标准“NB/T 20057.3-2012压水堆核电厂反应堆系统设计堆芯第3部分:燃料组件”、美国核管会(Nuclear Regulation Commission, NRC)标准审查大纲(Standard Review Plan, SRP)§4.2等。然而,随着大晶粒 UO_2 燃料芯块与锆包壳表面涂层已逐渐临近商业化使用,这两种材料对现行反应堆设计准则的影响却还没能形成定论。本文主要根据现有针对上述两种ATF的近期研究成果,参考美国安全审查大纲中所述设计准则,分析评价其应用对现有燃料设计准则可能带来的影响,为ATF的研发和后续实验设计提供参考。

1 轻水堆燃料棒设计准则

制定核燃料设计准则的主要目的就是确保设计的燃料系统可在包括事故工况的各种运行工况下都有符合核电厂设计标准的表现,在包括事故等任何时候都保持堆芯可冷却性、不对外界造成超过标准的危害。

NRC SRP 4.2中所述的设计准则的概要汇总于表1。这些准则从由锆合金包壳和 UO_2 燃料芯块等构成的燃料系统关键的损伤和失效机制出发,根据不同现象对材料的性能进行了较保守的限制。根据设定目标,可大体分成燃料系统损伤、燃料棒失效以及维持可冷却几何。而自然地,如果燃料系统的构成材料发生了较大改变,则需要重新审视这些设计准则,并根据可能引入的新损伤和失效机制开展引入新设计准则的研究。我国能源行业标准“NB/T 20057.3-2012压水堆核电厂反应堆系统设计堆芯第3部分:燃料组件”中同样对燃料棒及燃料组件的设计准则进行了规定。NB/T 20057.3-2012与NRC SRP 4.2的主要区别在于NB/T 20057.3-2012是从规范燃料组件设计方法的目的出发,对燃料棒的各项设计准则和参数要求进行了规定,在燃料棒的尺度之上对燃料组件的整体结构设计也提出了相应要求。而NRC SRP 4.2则以审查的角度,从各种造成燃料系统损伤现象出发来开展对燃料棒层面的设计

准则的描述,从内容上对燃料棒设计准则进行了更详细的描述。在具体燃料棒设计准则要求上,两者区别不大。本文主要以NRC SRP 4.2中所规定的燃料棒设计准则开展讨论。

表1 轻水堆 UO_2 -锆合金燃料棒设计准则
Table 1 LWR UO_2 -zirconium alloy fuel rod design criteria

序号 No.	准则名称 Criteria	内容概要 Contents
1	应力、应变及载荷限制 Stress, strain, or loading limits	应提供定位格架、导向管、套管、燃料棒、控制棒、通道盒和燃料系统其他结构部件的应力、应变或载荷限值 Stress, strain, or loading limits for spacer grids, guide tubes, thimbles, fuel rods, control rods, channel boxes, and other fuel system structural members should be provided
2	疲劳 Fatigue	结构部件上应变疲劳累积循环数,应明显小于设计疲劳寿命。一般限值取两倍实际应力幅下达到破坏时的循环数或实际应力幅下达到破坏时循环数除以20 The cumulative number of strain fatigue cycles on the structural members should be significantly less than the design fatigue lifetime, which is based on appropriate data and includes a safety factor of 2 on stress amplitude or a safety factor of 20 on the number of cycles
3	磨蚀 Fretting	燃料系统各个结构部件上接触点的磨损(微致振动磨蚀)应限制 Fretting wear at contact points on the structural members should be limited
4	氧化、氢化及水垢 Oxidation, hydriding and crud	氧化、氢化和腐蚀产物(水垢)的累积应限制,限值的制定应通过力学测试来证明所有部件都具有满足要求的强度和韧性 Oxidation, hydriding, and the buildup of corrosion products (crud) should be limited. These limits should be established based on mechanical testing to demonstrate that each component maintains acceptable strength and ductility
5	燃料棒弯曲 Bow	棒弯曲或燃料棒、燃料组件、控制棒和导向管的辐照生长之类的尺寸变化,在设计分析中要考虑 Dimensional changes, such as rod bowing or irradiation growth of fuel rods, fuel assemblies, control rods, and guide tubes, should be limited
6	燃料棒内压 Gas pressure	燃料棒和可燃毒物棒内压应低于正常运行时的名义系统压力或满足如下准则(不限于):(1)正常运行时芯块-包壳间隙不重新打开;(2)包壳的氢化物不重新取向成径向;(3)偏离泡核沸腾不扩展 Fuel and burnable poison rod internal gas pressures should remain below the nominal system pressure during normal operation or other limits must be justified based on, but not limited to, the following minimum criteria. (1) No cladding liftoff during normal operation. (2) No reorientation of the hydrides in the radial direction in the cladding. (3) A description of any additional failures resulting from departure of nucleate boiling (DNB) caused by fuel rod overpressure during transients and postulated accident.
7	水力载荷 Hydraulic loads	水力载荷不应超过燃料组件的压紧力 These worst-case hydraulic loads for normal operation should not exceed the holddown capability of the fuel assembly
8	控制棒 Control rod	保持控制棒的反应性和可插入性 Control rod reactivity and insertability must be maintained
9	包壳内部氢化 Internal hydriding	内部和外部来源的氢均会导致锆合金部件失效。为了阻止来自内部氢化引起的失效(即一次氢化),在制造过程中保持很低的水蒸气和其它含氢杂质的含量。对锆合金包壳本身和燃料芯块的氢含量都要进行限制 Both internal and external sources of hydriding can cause a zirconium alloy component to fail. To prevent failure from internal hydriding (i.e., primary hydriding), the level of moisture and other hydrogenous impurities within the fuel is kept very low during fabrication
10	包壳坍塌 Cladding Collapse	如果在燃料芯块柱内因密实化产生了轴向间隙,包壳有可能向间隙内坍塌(即压扁)。因为伴随这一过程产生大的局部应变,所以坍塌(压扁)的包壳假设为失效 If axial gaps in the fuel pellet column result from densification, the cladding has the potential to collapse into a gap (i.e., flattening). Because of the large local strains that accompany this process, collapsed (flattened) cladding is assumed to fail
11	包壳过热 Overheating of cladding	一般认为如果满足热工裕量准则就假定不发生失效,对于压水堆是通过偏离泡核沸腾比(Departure From Nuclear Boiling Ratio, DNBR),对于沸水堆则是通过临界功率比(Critical Power Ratio, CPR)进行限制 Traditional practice assumes that failures will not occur if the thermal margin criteria (DNBR for PWRs and CPR for BWRs) are satisfied

续表

序号 No.	准则名称 Criteria	内容概要 Contents
12	芯块过热 Overheating of pellets	一般保守认为燃料芯块最高温度不得超过其熔点 Traditional practice has also assumed that failure will occur if centerline melting takes place
13	燃料比焓 Excessive fuel enthalpy	在反应性引入事故(Reactivity Insertion Accident, RIA)下即使燃料峰值温度在熔点以下,由于燃料比焓快速升高也会引发芯块-包壳相互作用而使燃料失效 The sudden increase in fuel enthalpy from a reactivity initiated accident (RIA) below fuel melting can result in fuel failure due to pellet/cladding mechanical interaction (PCMI)
14	芯块-包壳相互作用 PCI	包括芯块-包壳相互作用(Pellet-Cladding Interaction, PCI)和芯块-包壳机械相互作用(Pellet-Cladding Mechanical Interaction, PCMI),主要区别是前者有碘等裂变产物参与应力腐蚀开裂。准则一般要求铅包壳均匀应变不得超过1%,燃料温度不得超过熔点 PCI is generally caused by stress-corrosion cracking due to fission product (iodine) embrittlement of the cladding, while PCMI is primarily a stress-driven failure. Two related criteria should be applied, but they are not sufficient to preclude PCI or PCMI failures. The first criterion limits uniform strain of the cladding to no more than 1%. The second criterion states that fuel melting should be avoided
15	包壳爆破 Bursting	为评价堆芯应急冷却系统(Emergency Core Cooling Systems, ECCS)性能而需要对包壳由于温度分布和内外压差引起的鼓胀和破裂程度进行分析 The ECCS evaluation model should include a calculation of the swelling and rupture of the cladding resulting from the temperature distribution in the cladding and from pressure differences between the inside and outside of the cladding
16	机械断裂 Mechanical fracturing	涉及燃料棒中由外力引起的破损,如果外力小于在适当温度下的辐照后屈服应力的90%,则可认为包壳保持完整 Cladding integrity may be assumed if the applied stress is less than 90% of the irradiated yield stress at the appropriate temperature
17	包壳脆化 Cladding embrittlement	确保包壳在淬火后仍有足够的韧性以确保实现可冷却的堆芯几何。目前要求包壳最高温度(Peak Cladding Temperature, PCT)保持在1 200 °C以下,包壳最高氧化率小于17%等效包壳反应系数(Equivalent Cladding Reacted, ECR) These criteria ensure a coolable core geometry by preserving adequate postquench ductility in the fuel rod cladding. The current criteria require that (1) the peak cladding temperature remains below 1 200 °C and (2) the peak cladding oxidation remains below 17% ECR
18	燃料剧烈爆炸 Violent expulsion of fuel	在RIA事故下燃料能量快速聚集导致剧烈爆炸,破坏燃料包壳和棒束集合芯块,并形成压力脉冲。需防止因此损伤压力容器和堆芯冷却几何 In severe RIAs, the large and rapid deposition of energy in the fuel can result in melting, fragmentation, and dispersal of fuel. The mechanical action associated with fuel dispersal can be sufficient to destroy the cladding and the rod-bundle geometry of the fuel and produce pressure pulses in the primary system
19	包壳熔化 Generalized cladding melting	包壳整体融化失去几何。由于包壳催化准则更严格,因此目前不做额外准则规定 Generalized (i.e., nonlocal) melting of the cladding could result in the loss of rod-bundle fuel geometry. Criteria for cladding embrittlement above are more stringent than melting criteria. Therefore, additional specific criteria are not used
20	燃料棒鼓胀 Fuel rod ballooning	燃料棒鼓胀会堵塞冷却剂流道,与包壳爆破同样与ECCS性能息息相关。要求不能低估 Fuel rod ballooning can result in flow blockage. The degree of swelling should not be underestimated
21	结构变形 Structural deformation	要求地震、冷却剂管道破裂等在燃料组件上产生的外力所形成的变形不致妨碍控制棒插入堆芯 Earthquakes and postulated pipe breaks in the reactor coolant system would result in external forces on the fuel assembly. The fuel system coolability should be maintained and that damage should not be so severe as to prevent control rod insertion when required during these low probability accidents

2 大晶粒 UO_2 燃料芯块对准则的影响分析

大晶粒 UO_2 燃料芯块与标准 UO_2 燃料芯块的区别仅在于其在微观结构上拥有更大的晶粒尺寸,在化学成分上增加了少量 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 等添加剂。因此,表1中除序号12~15、18及20之外的大部分现有

燃料设计准则应不受大晶粒 UO_2 燃料芯块的影响。

参考 NRC 对 Framatome 公司用于沸水堆(Boiling Water Reactor, BWR)的大晶粒 UO_2 芯块产品性能评价软件的审查报告^[17], Cr_2O_3 的添加主要影响了芯块的热导率和熔点,也增强了芯块的变形能力,而增大的晶粒尺寸影响芯块辐照肿胀、裂变气体

释放特性,其他大部分性能大晶粒 UO_2 芯块产品的性能与现有标准 UO_2 芯块相似。Framatome 通过实验结果证明,大晶粒 UO_2 芯块热导率和熔点的变化对其芯块熔化的热裕量的影响是微乎其微的。因此,对芯块过热准则也没有明显影响。添加 Cr_2O_3 的大晶粒 UO_2 芯块具有更高的蠕变速率和塑性变形能力,这个特性可以降低燃料因 PCMI 而损坏的几率。

根据 Dugay 等^[18]的实验测量结果,得到 Cr_2O_3 掺杂的 UO_2 芯块热蠕变模型方程及参数分别见式(1)和表 2。在 1 773 K 和 45 MPa 应力的条件下, UO_2 芯块的热蠕变速率与 Cr_2O_3 含量的关系见图 1,可见添加 Cr_2O_3 的 UO_2 芯块的高温蠕变速率由明显提高。

$$\dot{\epsilon} = A\sigma^n \exp(-Q/RT) \quad (1)$$

表 2 Cr_2O_3 掺杂 UO_2 芯块的热蠕变模型参数(@1 773 K)
Table 2 Creep model parameters of Cr_2O_3 doped UO_2 (@1 773 K)

Cr_2O_3 含量 Cr_2O_3 Concentration / wt. %	平均晶粒尺寸 Average grain size / μm	应力范围 Stress range / MPa	$A^{(1)} / (\text{MPa})^{-n} \cdot \text{s}^{-1}$	n	$Q / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
0	7	20~45	1.176×10^2	2.1	410
0.025	15	30~65	9.129×10^{-3}	6.3	487
0.06	27	30~65	5.919×10^{-3}	6.1	466
0.1	45	20~65	3.625×10^2	4.9	551
0.2	70	30~65	1.236×10^2	5.2	550

注:1) 由 Massih^[19]根据 Dugay 等^[18]在 45 MPa 下的结果计算得到

Note: 1) was calculated by Massih^[19] according to the results of Dugay *et al.*^[18] at 45 MPa

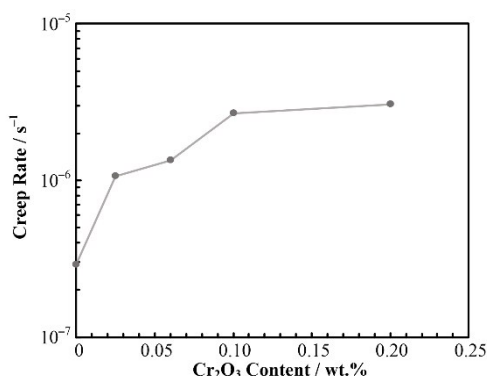


图 1 UO_2 芯块的热蠕变速率与 Cr_2O_3 含量的关系
(45 MPa, 1 773 K)

Fig.1 Thermal creep rate of UO_2 versus Cr_2O_3 concentration
(45 MPa, 1 773 K)

在裂变气体行为方面,由于有更多的裂变气体被储存在晶粒内的气泡中,因此添加 Cr_2O_3 的大晶粒 UO_2 芯块的气体肿胀(gaseous swelling)相比标准 UO_2 芯块略大^[17]。然而,由于添加 Cr_2O_3 的大晶粒 UO_2 芯块本身的高温蠕变速率更快,应变能力更好,且高燃耗下芯块边缘部分会产生更多径向裂纹使 PCMI 对包壳的应力分布均匀化,稍大的气态肿胀在 PCMI 上应不会产生不利影响。现有 UO_2 芯块裂变气体释放的模型(如 FRAPCON-4.0 软件所用的 Modified Forsberg-Massih 模型^[20]等)就指出晶粒的尺寸与芯块的裂变气体释放率呈负相关。Arborelius 等^[21]报告了添加 Cr_2O_3 的大晶粒 UO_2 芯块在瑞典商业 BWR 反应堆 Barseback 2 进行稳态辐照及在 Studsvik 公司 R2 实验堆开展的升功率实验结果,结果显示,添加 Cr_2O_3 的大晶粒 UO_2 芯块的裂变

气体释放率比标准 UO_2 芯块低 30%~40%。Che 等^[22]使用核燃料有限元模拟软件 BISON 对 Cr_2O_3 掺杂 UO_2 芯块进行了建模分析,并给出了 Halden 堆的实际实验测量结果用于比较,结果显示在升功率试验(Ramp Test)过程中大晶粒 UO_2 芯块的裂变气体释放率明显低于标准 UO_2 芯块。更低的裂变气体释放率可降低燃料棒的内压,对缓解 RIA 工况下包壳鼓胀及破裂失效是有好处的,装载大晶粒 UO_2 芯块的燃料棒在功率瞬态下保持完整性的能力更强。

综上所述,大晶粒 UO_2 芯块对燃料比焓、芯块-包壳相互作用、包壳爆破、以及燃料棒鼓胀等准则是有利的,在没有完善的实验数据前沿用标准 UO_2 芯块的相关模型和分析方法可认为是较保守的。此外,“燃料剧烈爆炸”是在较极端的 RIA 工况下,燃料棒发生破损后,燃料碎片以熔融状态或近熔融状态被喷射散布到水中,高温的燃料颗粒与水接触后热能被转化成机械能,形成冲击波的过程。其主要受燃料芯块的熔点、碎裂行为以及燃料棒内压等因素的影响。其中添加剂对 UO_2 芯块熔点的微小影响不足以对该过程造成影响,而大晶粒 UO_2 芯块晶界气泡数量相比标准 UO_2 芯块更少,这可能会对芯块的碎裂情况有正面的影响,大晶粒 UO_2 芯块较低的裂变气体释放也会使内压相对较低,因此大晶粒 UO_2 芯块对“燃料剧烈爆炸”准则可能也是有好处的。维持原有燃料剧烈爆炸准则的要求不变是保守的。

此外,NRC 的审查报告还提及了大晶粒 UO_2 芯块可能存在 Cr_2O_3 被还原成金属 Cr 析出,而氧迁移至芯块与包壳的结合层,从内侧氧化包壳从而降低包壳塑性的现象^[17]。但是因为相关安全法规 10

CFR 50.46c 尚未正式实施而在该报告中未予审查评价。

3 包壳涂层对准则的影响分析

涂层对锆合金包壳带来的影响主要体现在包壳表面性质的变化,主要有:1)抗氧化性能的增强,及其发展机理的变化;2)氧化膜和水垢沉积的特性变化,并影响包壳的传热变化;3)锆包壳冷却剂侧的吸氢特性的改变,影响了锆包壳的脆化过程;4)涂层本身的机械特性所带来的包壳整体强度、耐磨性能的变化;5)涂层加工及使用过程中破损失效等引入的新加工工艺和新现象等所带来的额外后果。

以Cr金属涂层为例,Cr金属具有优异的抗氧化性能,无论在高温水蒸气中还是正常工况下的高温水冷却剂条件下,都能对Zr合金包壳提供良好的保护,氧化增重测试结果大幅降低,氧化膜厚度较薄,锆合金基体的吸氢量也相应大幅降低^[16,23-24]。而氧化和吸氢是锆合金包壳脆化的重要因素,减少氧化和吸氢量可增强燃料棒包壳的塑性。在新的10 CFR 50.46c法规中对现有的包壳脆化准则进行了修订,将包壳PCT和ECR限值与氢含量进行了关联。因为锆合金包壳在正常运行中会吸收一部分腐蚀氧化反应产生的氢,而氢会增加失水事故(Lost-of-Coolant Accident, LOCA)工况下氧在 β 相锆中的固溶度和扩散速度,促进脆化。因此,氢含量较高的包壳在现有17% ECR的限值内仍可能脆化。图2为RG1.224导则中给出的新的锆合金包壳脆化分析推荐限值,可见高燃耗下有涂层的包壳中氢含量如果可降低1个数量级,其PCT限值则可提高约83 °C, ECR限值可提高数倍。然而,上述结论只适用于无涂层的锆合金包壳。Krejčí等^[25]的研究发现,经过高温氧化后带Cr涂层的锆合金样品在较低水平的ECR和含氢量下就会发生脆化。这意味着对于带Cr涂层的锆合金包壳ECR和含氢量已经变成导致其脆化的次要因素,现有的准则已不再适用。但是也需要注意的是,带Cr涂层的锆合金包壳要达到脆化水平的ECR和含氢量需要在更高温度或更长时间的氧化,在相比无涂层锆合金包壳更低的ECR和含氢量下发生脆化并不意味着带Cr涂层的锆合金包壳更容易脆化。Brachet等^[26]在对此进行分析后也认为对于涂层锆包壳,应针对每种方案的实际性能分别制定准则指标,且需要将鼓胀、爆破等LOCA事故瞬态现象对涂层保护效率的影响纳入考虑中。

有研究显示,在Cr涂层表面水垢(Chalk River Unidentified Deposits, CRUD)的沉积特性与锆合金包壳表面相比似乎并无不同^[27]。在寿期末水垢和氧

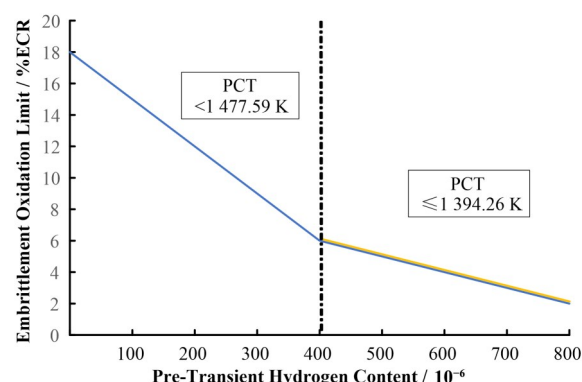


图2 RG1.224导则推荐的包壳淬火脆化分析限值
Fig.2 Post-quench ductility analytical limit given in RG1.224

化膜对锆合金包壳传热性能的影响可能也将得到一定缓解,使包壳和燃料平均温度有几K到几十K的降低。同时,Cr涂层也会改变锆合金包壳外表面的辐射传热特性,这在一定程度上会影响包壳辐射传热相对重要的LOCA等事故分析结果。

Cr金属本身的屈服强度和硬度高于锆合金,然而由于涂层本身较薄,经过Cr涂层加工的锆合金包壳管的强度不至于发生明显变化,但是更高的表面硬度对包壳的磨蚀特性有较大提升,Areva NP公司的磨损实验显示,Cr涂层使磨损体积降低了近98%^[15]。但需要注意的是,在反应堆内这种磨损通常发生在格架压紧弹簧发生松动的高燃耗阶段,这时锆合金包壳表面已有一定厚度的氧化层,这会提升锆合金包壳的耐磨性。而带Cr金属涂层的锆合金,在Cr金属表面产生的氧化膜很薄,难以从中获益。因此,该实验可能未能真实反映传统燃料组件和采用涂层包壳的燃料组件在中高燃耗下的磨蚀特性差异。对此,对燃料棒和格架进行一定程度的预氧化后再开展磨损性能对比也是有必要的。

Cr涂层的涂覆工艺有冷喷涂、物理气相沉积(Physical Vapor Deposition, PVD)等。目前已知冷喷涂工艺在加工过程中会对锆包壳表面造成损伤,这些损伤点处容易形成应力集中,成为裂纹的起始点。Ševeček等^[28]的实验显示,用冷喷涂工艺涂覆Cr涂层后的锆包壳样品在疲劳实验中相比未涂覆样品更早形成开裂。而PVD工艺对锆包壳基体的损伤较小,目前还没有会造成疲劳性能下降的报告,Ma等^[29]的实验反而显示,用多弧电子镀膜法(一种PVD法)涂覆Cr涂层后Zr-4样品的疲劳寿命有所提升。

在反应堆中引入涂层技术后,涂层本身失效所带来的影响也需要重点关注。美国太平洋西北国家实验室(Pacific Northwest National Laboratory, PNNL)的一份研究报告^[30]对Cr涂层锆合金包壳在堆内的性能降级和失效机理做了较全面的分析。在

该报告中就提出了几种 Cr 涂层锆合金包壳的几种新的潜在损伤机制,包括涂层损伤开裂、涂层脱层、Cr-Zr 相互扩散及 Cr 涂层辐照效应的不确定性等。其中前两者造成的风险是有可能抹除涂层本身带来的好处的,需要重点进行研究和完善。就 Cr 涂层来说,涂层开裂可能发生在包壳本身发生较大应变或者较小应变的累积过程中。这个开裂本身会形成一个应力集中点,使包壳局部更容易受到腐蚀。同时锆氧化发生的体积膨胀,将在周围基体锆和涂层之间形成应力场,容易引起周围涂层剥落,进而促进锆基体的氧化。涂层脱层指的是涂层与基体局部分离形成空泡。涂层脱层导致的直接后果就是包壳传热不均,形成局部温度差,从而使包壳氧化、氢含量出现局部集中的现象,最终导致包壳更容易发生破损。这会对燃料棒在反应堆事故工况还是正常运行工况下的性能都有严重影响,需要进一步的研究进行评估。此外,还值得注意的是,在增加 Cr 涂层后可能对包壳的电化学腐蚀特性产生影响。锆合金包壳在反应堆中(更常见于沸水堆)靠近其他镍基合金堆芯组件的部分会发生一种被称为“阴影腐蚀”的由电化学腐蚀与堆内辐照环境造成的综合腐蚀加速机制^[31]。而 Cr 涂层与涂层开裂或者破损处暴露的锆合金基体之间可能形成电流回路,此时锆因较活泼而成为原电池反应的阳极,因而 Cr 涂层局部破损形成了产生类似“阴影腐蚀”的局部锆腐蚀促进机制的条件,从而对燃料棒完整性造成威胁。

综合考虑应用包壳涂层所引起的燃料棒性能变化,可认为该技术对表 1 中 No.1、No.5~13、No.16、No.18~19、No.21 等准则无明显影响。而 No.2~4 的疲劳、磨蚀、以及氧化、氢化及水垢等准则则受到涂层的直接影响。视 Cr 涂层的涂覆工艺,对包壳的疲劳寿命可能有不利影响,而磨蚀、氧化、氢化等方面性能则可能因涂层的耐磨和抗氧化性有一定提升。而 No.14~15、No.17、No.20 等准则可能会间接受益于涂层降低的包壳氧化和吸氢。锆合金包壳氧化和含氢量的降低使其脆化程度降低,提高了锆合金包壳的整体力学性能,因此对芯块-包壳相互作用、包壳鼓胀、脆化、爆破等方面都是明显有利的。但是由于增加涂层后锆包壳的 ECR 和含氢量不能再作为包壳脆化的判断依据,No.17 包壳脆化准则亟需在新型涂层包壳的特性重新制定。

4 结语

大晶粒 UO_2 芯块、锆合金包壳涂层是对原有轻水堆燃料棒的芯块以及包壳材料进行的改进,燃料棒的设计特征没有发生根本性变化。因此,大晶粒

UO_2 芯块、锆合金包壳涂层对设计准则的影响更多体现在了具体安全限值或安全裕量的提升,现有燃料棒的设计准则大部分依然适用。但是,增加涂层后包壳的 ECR 和含氢量不再能作为包壳脆化的判断依据,虽然涂层本身对包壳在 LOCA 等事故工况的高温氧化后淬火的条件下保持韧性仍是有益的,但是包壳脆化的判定依据和相关模型需要重新制定。涂层在提升燃料棒包壳在抗氧化、氢化等性能的同时,也给燃料棒带来了新的潜在破损机制,包括:涂层的破损所引起燃料棒的局部腐蚀氧化,部分涂层加工工艺可能显著降低包壳的疲劳寿命等。这些问题有必要开展相应的研究工作,以完善相应的燃料棒设计准则。

参考文献

- 1 Carmack J, Goldner F, Bragg-Sitton S M, *et al.* Overview of the US DOE accident tolerant fuel development program[R]. Idaho National Laboratory (INL), 2013.
- 2 Youinou G, Sen R S. Enhanced accident tolerant fuels for LWRs - a preliminary systems analysis[R]. Office of Scientific and Technical Information (OSTI), 2013. DOI: 10.2172/1111499.
- 3 Lahoda E J, Boylan F A. Development of LWR fuels with enhanced accident tolerance task 1 - technical concept description[R]. Cranberry Woods, PA: Westinghouse Electric Company LLC, 2013.
- 4 Zinkle S J, Terrani K A, Gehin J C, *et al.* Accident tolerant fuels for LWRs: a perspective[J]. Journal of Nuclear Materials, 2014, **448**(1 - 3): 374 - 379. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2013.12.005.
- 5 International Atomic Energy Agency. Accident tolerant fuel concepts for light water reactors[C]. Vienna, 2016.
- 6 United States Department of Energy. Development of light water reactor fuels with enhanced accident tolerance [R]. Report to Congress, 2015.
- 7 Pint B A, Terrani K A, Yamamoto Y, *et al.* Material selection for accident tolerant fuel cladding[J]. Metallurgical and Materials Transactions E, 2015, **2**(3): 190 - 196. DOI: 10.1007/s40553-015-0056-7.
- 8 Rebak R B. Alloy selection for accident tolerant fuel cladding in commercial light water reactors[J]. Metallurgical and Materials Transactions E, 2015, **2**(4): 197 - 207. DOI: 10.1007/s40553-015-0057-6.
- 9 Chen S L, He X J, Yuan C X. Recent studies on potential accident-tolerant fuel-cladding systems in light water reactors[J]. Nuclear Science and Techniques, 2020, **31**(3): 32. DOI: 10.1007/s41365-020-0741-9.
- 10 Arborelius J, Backman K, Hallstadius L, *et al.* Advanced doped UO_2 pellets in LWR applications[J]. Journal of

- Nuclear Science and Technology, 2006, **43**(9): 967 – 976. DOI: 10.1080/18811248.2006.9711184.
- 11 Cooper M W D, Stanek C R, Andersson D A. The role of dopant charge state on defect chemistry and grain growth of doped UO_2 [J]. *Acta Materialia*, 2018, **150**: 403 – 413. DOI: 10.1016/j.actamat.2018.02.020.
- 12 Zhong Y, Gao R, Li B Q, *et al.* Preparation and characterization of large grain UO_2 for accident tolerant fuel[J]. *Frontiers in Materials*, 2021, **8**: 651074. DOI: 10.3389/fmats.2021.651074.
- 13 Cooper M W, Pastore G, Che Y F, *et al.* Fission gas diffusion and release for Cr_2O_3 -doped UO_2 : from the atomic to the engineering scale[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2021, **545**: 152590. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2020.152590.
- 14 Brachet J C, Saux M L, Lezaud-Chaillieux V, *et al.* Behavior under LOCA conditions of enhanced accident tolerant chromium coated zircaloy-4 claddings[M]. *Topfuel 2016*, Boise, 2016.
- 15 Bischoff J, Delafoy C, Vauglin C, *et al.* AREVA NP's enhanced accident-tolerant fuel developments: focus on Cr-coated M5 cladding[J]. *Nuclear Engineering and Technology*, 2018, **50**(2): 223 – 228. DOI: 10.1016/j.net.2017.12.004.
- 16 Ševeček M, Gurgen A, Seshadri A, *et al.* Development of Cr cold spray-coated fuel cladding with enhanced accident tolerance[J]. *Nuclear Engineering and Technology*, 2018, **50**(2): 229 – 236. DOI: 10.1016/j.net.2017.12.011.
- 17 Whitman J, Clifford P. Final safety evaluation by the office of nuclear reactor regulation topical report ANP-10340P, Revision 0, "Incorporation of Chromia-Doped Fuel Properties in AREVA Approved Methods" Project No. 99902041[R]. U.S. Nuclear Regulatory Commission, 2018.
- 18 Dugay C, Mocellin A, Dehaudt P, *et al.* High temperature mechanical tests performed on doped fuels[R]. International Atomic Energy Agency (IAEA), 1998.
- 19 Massih A R. Effects of additives on uranium dioxide fuel behavior[R]. Swedish Radiation Safety Authority, 2014.
- 20 Geelhood G J, Luscher W G, Raynaud P A, *et al.* FRAPCON-4.0: a computer code for the calculation of steady-state, thermal-mechanical behavior of oxide fuel rods for high burnup[R]. Pacific Northwest National Laboratory (PNNL), 2015.
- 21 Arborelius J, Backman K, Hallstadius L, *et al.* Advanced doped UO_2 pellets in LWR applications[J]. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 2006, **43**(9): 967 – 976. DOI: 10.1080/18811248.2006.9711184.
- 22 Che Y F, Pastore G, Hales J, *et al.* Modeling of Cr_2O_3 -doped UO_2 as a near-term accident tolerant fuel for LWRs using the BISON code[J]. *Nuclear Engineering and Design*, 2018, **337**: 271 – 278. DOI: 10.1016/j.nucengdes.2018.07.015.
- 23 Brachet J C, Dumerval M, Lezaud-Chaillieux V, *et al.* Behavior of chromium coated M5 TM claddings under LOCA conditions[C]. 2017 Water Reactor Fuel Performance Meeting, Jeju Island, Korea, 2017.
- 24 Idarraga-Trujillo I, Flemm M L, Brachet J C, *et al.* Assessment at CEA of coated nuclear fuel cladding for LWRs with increasing margins in LOCA and beyond LOCA conditions[C]//*Proceedings of the TopFuel 2013*. Charlotte, North Carolina, American Nuclear Society, USA, September 15-19, 2013.
- 25 Krejčí J, Ševeček M, Kabátová J, *et al.* Experimental behavior of chromium-based coatings; proceedings of the TOPFUEL[C]. European Nuclear Society, Prague, Czech Republic, 2018.
- 26 Brachet J C, Le Saux M, Bischoff J, *et al.* Evaluation of equivalent cladding reacted parameters of Cr-coated claddings oxidized in steam at 1 200 °C in relation with oxygen diffusion/partitioning and post-quench ductility [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2020, **533**: 152106. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2020.152106.
- 27 Kazimi M, Shirvan K. Development of accident tolerant fuel options for near term applications[R]. Office of Scientific and Technical Information (OSTI), 2019. DOI: 10.2172/1512924.
- 28 Ševeček M, Krejčí J, Shahin M H, *et al.* Fatigue behavior of cold spray-coated accident tolerant cladding[C]//*Proceedings of the TopFuel 2018*. Prague, Czech Republic, 2018.
- 29 Ma X F, Zhai H L, Meng F Q, *et al.* Benefit or harm of accident tolerant coatings on the low-cycle fatigue properties of Zr-4 cladding alloy: *in situ* studies at 400 °C [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2021, **545**: 152651. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2020.152651.
- 30 Geelhood K, Luscher W. Degradation and failure phenomena of accident tolerant fuel concepts: chromium coated zirconium alloy cladding[R]. Pacific Northwest National Laboratory, 2019.
- 31 Châtelain A R. Enhanced corrosion of zirconium-based alloys in proximity to other metals: the "shadow effect" [D]. Cambridge, MA, USA: Massachusetts Institute of Technology, 2000.