

ZrCl₄蒸汽沉积法制备高温气冷堆 包覆燃料颗粒 ZrC 涂层

陈磊, 刘超, 刘兵, 赵宏生*, 唐春和

(清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084)

摘要:采用 ZrCl₄ 蒸汽、H₂ 和 C₃H₆ 作为化学反应体系, 以 Ar 为载气, 在流化床沉积炉中制备高温气冷堆包覆燃料颗粒 ZrC 涂层。对所制备涂层进行了分析表征, 结果显示: ZrC 涂层剖面均匀光滑, 无明显孔洞; 与内致密热解炭层的界面清晰, 厚度约为 35 μm; 涂层主要成分为 Zr 和 C, Zr/C 摩尔比接近化学计量比 1:1, 其主要相组成为面心立方的 ZrC; 晶粒生长无明显的择优取向。

关键词: ZrCl₄ 蒸汽; 化学气相沉积; 包覆燃料颗粒; ZrC 涂层

中图分类号: TL34

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2009)11-1017-04

Preparation of ZrC Layer of Coated Fuel Particle for High-Temperature Gas-Cooled Reactor by Chemical Vapor Deposition With ZrCl₄ Vapor

CHEN Lei, LIU Chao, LIU Bing, ZHAO Hong-sheng*, TANG Chun-he

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

Abstract: The ZrC layer of coated fuel particle was successfully prepared in the fluidized bed coating furnace by chemical vapor deposition, using a gas mixture of C₃H₆, ZrCl₄ vapor, H₂ and Ar. It is indicated that the deposited ZrC layer has smooth and compact surface without obvious holes, clear interfaces with inner dense pyrocarbon layer, thickness of 35 μm. Composition and crystal structure analyses indicate that the main elements of ZrC layer are Zr and C, and the Zr/C molar ratio is close to 1:1. Stoichiometric fcc-ZrC was obtained. And non-preferred orientation of grains was observed.

Key words: ZrCl₄ vapor; chemical vapor deposition; coated fuel particle; ZrC layer

目前, 高温气冷堆普遍采用 TRISO 型包覆燃料颗粒, 由 UO₂ 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构成。其中, SiC 涂层是 TRISO 包覆燃料颗粒阻挡裂变产物和承受载荷的关键包覆层。SiC 熔点

高, 硬度和强度亦高, 但 SiC 涂层在 1 700 °C 以上会发生从 β-SiC 向 α-SiC 的相转变以及热分解, 机械性能会很快下降^[1]。采用 ZrC 涂层替代传统的 SiC 涂层制备新型的包覆燃料颗粒是一新兴研究方向。ZrC 涂层密度高, 热传导性

收稿日期: 2008-09-11; 修回日期: 2008-11-07

作者简介: 陈磊(1983—), 男, 湖北随州人, 硕士研究生, 核燃料循环与材料专业

* 通信作者: 赵宏生, 电话/传真: 010-89796090; E-mail: hshzhao@tsinghua.edu.cn

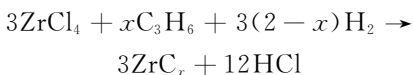
能和耐辐照性能良好,高温强度和硬度高。ZrC 涂层的中子吸收截面低,阻挡放射性裂变产物释放的能力强,在 1 600 °C 下,裂变气体 ^{137}Cs 在 ZrC 涂层中的扩散系数较在 SiC 涂层中的低 2 个数量级^[2-3]。用 ZrC 涂层制备的包覆燃料颗粒性能优良,可在更高温度条件下应用。ZrC 的制备方法有激光熔覆法、机械活化法、渗碳还原法、自蔓延高温合成法和化学气相沉积(CVD)法等。由于 ZrC 涂层性能受包覆燃料颗粒组织结构、球形度和流化态等因素影响,CVD 法是较理想的一种制备方法。因此,包覆燃料颗粒 ZrC 涂层均采用 CVD 法制备。目前,CVD 法已发展为多种制备方法,比较成熟的有海绵锆溴化法、碘化法、氯化法、ZrCl₄ 粉末法等^[4]。其中,锆源流量和包覆温度的精确控制是上述方法的技术难点。ZrCl₄ 蒸汽法将 ZrCl₄ 以蒸汽形式直接送入包覆炉,流量控制相对容易可靠,更有利于制备出高性能的 ZrC 涂层;另外,ZrCl₄ 蒸汽法原理简单,对设备要求不高,可操作性强。

本工作拟采用基于化学气相沉积原理的 ZrCl₄ 蒸汽法在流化床沉积炉中制备包覆燃料颗粒的 ZrC 涂层,并分析涂层的表面形貌、晶相和成分。

1 实验

1.1 工艺过程

本制备方法采用的化学反应体系为 ZrCl₄、C₃H₆、H₂ 和 Ar,其中,Ar 是稀释剂和载气,化学反应式如下:



流化床为直径 55 mm 的锥形石墨床,用低压大电流的碳管炉加热,电功率为 20 kW,用光电高温计、自动温控系统测量和调控沉积炉温度。反应气体 C₃H₆ 和 H₂ 的流量由气体流量控制系统进行调节。ZrCl₄ 蒸汽由专门研制的锆源输送装置从沉积炉底部送入流化床反应炉(图 1)。饱和蒸汽压实验证明:通过控制蒸发器加热温度和载气流量,该装置可精确实现 ZrCl₄ 蒸汽的定量载带。

实验样品是在球形 ZrO₂ 颗粒上已先后沉积 1 层疏松热解炭和 1 层内致密热解炭的陶瓷

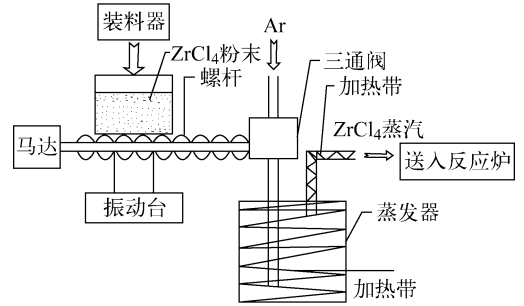


图 1 ZrCl₄ 蒸汽输送装置

Fig. 1 Scheme of ZrCl₄ vapor transportation equipment

颗粒,直径约为 760 μm。样品从沉积炉顶部的加料器中放入流化床反应器,在 1 550 °C 下沉积 1 h,然后随炉冷却。最终制得的样品质量约 35 g。

1.2 分析与表征方法

采用日本 DMAX-3B 型 X 光衍射分析仪对包覆前后的燃料颗粒表面进行相成分和晶体结构分析。工作条件为:Cu K_α,电压 35 kV,电流 25 mA,衍射角(2θ)为 20°~90°。用德国 MPV-II 金相显微镜和日本 S-3000N 型扫描电子显微镜观察涂层的微观形貌和结构,并用特征 X 射线能谱(EDX)分析涂层的化学组成。

2 结果及讨论

2.1 涂层相组成及晶体结构

包覆前后的燃料颗粒表面 X 光衍射曲线示于图 2。由图 2a 可知,包覆前,颗粒表面只有炭,这是核芯表面包覆的 1 层致密热解炭。由图 2b 可知,包覆后,颗粒表层的主要相组成为 ZrC,这说明,基体表面已沉积 1 层 ZrC 涂层。2θ 角在 20°~30° 之间出现了一离散碳峰,这主要是受基体热解炭的影响;另外,在图中未观察到自由碳的衍射峰,这主要归因于所含自由碳未很好结晶。ZrC 衍射峰尖锐,强度大,说明结晶度高。用 Scherrer 方程 $t_{hkl} = k\lambda/\beta\cos\theta$ 对 ZrC 晶粒尺寸进行定量计算^[5-6],其中, t_{hkl} 为测试表面的晶粒尺寸, k 为常数,约为 0.931; β 为衍射峰的半高宽, θ 为 Bragg 角度。结果表明,ZrC 晶粒尺寸约为 21.4 nm。ZrC 的晶粒生长取向可用(1 1 1)晶面的织构系数大致表示,其计算公式为 $I = I_{\text{ZrC}(111)} / (I_{\text{ZrC}(111)} + I_{\text{ZrC}(200)})$ 。通过计算可知,ZrC 涂层的

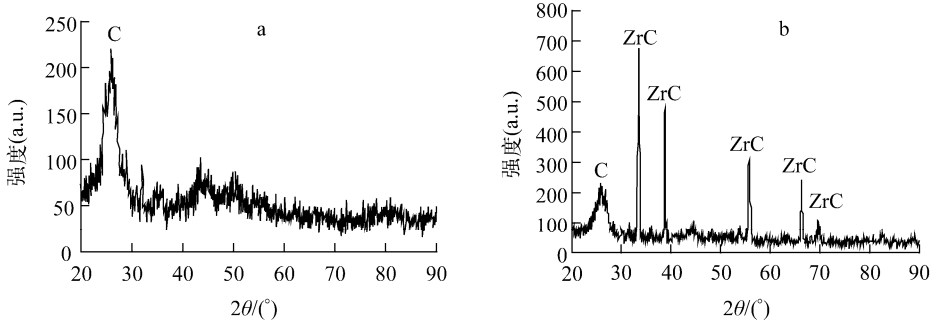


图2 基体(a)和ZrC涂层的XRD谱

Fig. 2 XRD spectra of matrix (a) and ZrC layer (b)

(1 1 1)晶面的织构系数为0.58,这与无序生长的ZrC晶粒的(1 1 1)晶面理论织构系数是相同的。这表明,ZrC晶粒在1 550 °C包覆生长过程中不存在明显的择优取向。

2.2 涂层剖面微观形貌

采用金相显微镜对包覆燃料颗粒横断面(图3a)进行观察可看到,ZrC涂层厚度均匀、表面光滑。经金相法测量,厚度约为35 μm,涂层表面呈银灰色金属光泽。进一步采用扫描电

镜观察了包覆燃料颗粒的断面形貌(图3c、d)。与基体颗粒剖面的扫描电镜形貌(图3b)对比可见,基体表面已明显沉积了1层ZrC涂层,涂层表面光滑、无迭层、有金属光泽,与内致密热解炭层的界面清晰。同时,在涂层扫描电镜形貌(图3c、d)中,未观察到因包覆炉轴向温度分布不均而造成的涂层带状结构和“树环”结构^[7]。在图3中,IPyC表示内致密热解炭,Buffer表示疏松热解炭。

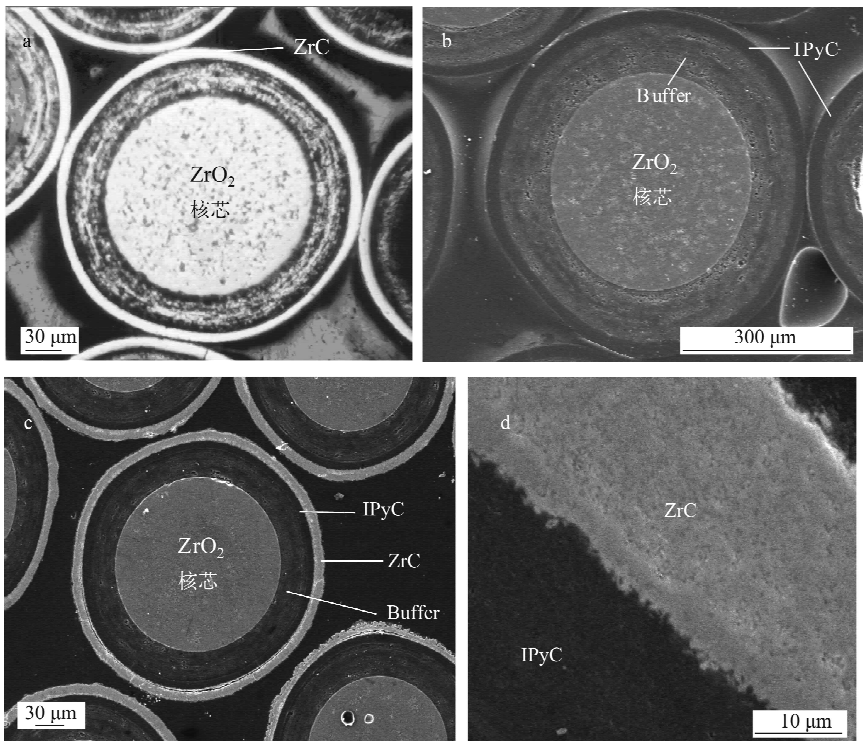


图3 ZrC涂层的剖面微观形貌

Fig. 3 Cross-sectional view of ZrC layer

a——金相显微形貌;b——基体扫描电镜形貌;c、d——涂层扫描电镜形貌

2.3 涂层化学成分

用特征 X 射线能谱仪对燃料颗粒包覆前后的表面分别进行化学成分分析,结果示于图 4。由图 4a 可知,基体表面仅含有 C 元素,这进一步说明了基体表面是由 1 层致密热解炭构成的。而由图 4b 可知,包覆后的颗粒表面涂层的主要元素为 Zr 和 C,根据特征 X 射线能谱半定量分析,Zr、C 摩尔比接近 1 : 1,即生成了近化学计量比的纯 ZrC。

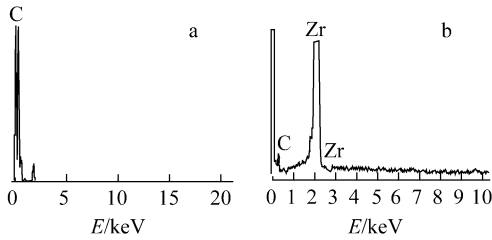


图 4 基体(a)和 ZrC 涂层(b)的 X 射线能谱

Fig. 4 EDX spectra of matrix (a) and ZrC layer (b)

3 结论

通过特别设计制造的 $ZrCl_4$ 蒸汽输送装置,实现了用 $ZrCl_4$ 蒸汽法在流化床包覆炉中制备高温气冷堆包覆燃料颗粒 ZrC 涂层。制得的涂层均匀光滑,与内致密热解炭层的界面清晰,涂层主要成分为 Zr 和 C,Zr/C 摩尔比接近化学计量比 1 : 1;其主要相组成为面心立方的 ZrC,涂层(1 1 1)晶面的织构系数为 0.58,晶粒生长无明显的择优取向。

参考文献:

- [1] OODIN D T. Accident condition performance of fuels for high-temperature gas-cooled reactors [J]. J Am Ceram Soc, 1982, 65: 238-242.
- [2] MINATO K, OGAWA T. Fission product release from ZrC-coated fuel particles during postirradiation heating at 1 600 °C [J]. J Nucl Mater, 1995, 224: 85-92.
- [3] OGAWA T, IKAWA K. Crushing strength of SiC-TRISO and ZrC coated fuel particles [J]. J Nucl Mater, 1981, 98: 18-26.
- [4] 刘超,刘兵,唐春和,等. $ZrCl_4$ 蒸汽法沉积 ZrC 涂层的铀源输送装置 [J]. 清华大学学报, 2008, 38 (3): 452-455.
LIU Chao, LIU Bing, TANG Chunhe, et al. A transportation equipment of zirconium source for $ZrCl_4$ vapor method depositing ZrC coatings [J]. Journal of Tsinghua University, 2008, 38 (3): 452-455 (in Chinese).
- [5] DRITS V A, EBERL D D, SRODON J. XRD measurement of mean illite crystallite thickness: Reappraisal of the Kübler index and Scherrer equation [J]. Clays and Clay Minerals, 1997, 45: 461-475.
- [6] LIU Chao, LIU Bing, TANG Chunhe, et al. Preparation and characterization of zirconium carbide coating on coated fuel particles [J]. J Am Ceram Soc, 2007, 11: 3 690-3 693.
- [7] JUN A, SHOHEI U, ATSUSHI Y, et al. TEM/STEM observation of ZrC-coating layer for advanced high-temperature gas-cooled reactor fuel [J]. J Am Ceram Soc, 2007, 12: 3 968-3 972.