

SiC 复合材料包壳表面防腐涂层的研究进展

Research Progress on Anti-corrosion Coatings on the Surface of SiC Composite Material Cladding

卢永恒^{1,3} 刘伟^{1,3} 何亚斌^{2,3}

Yongheng Lu^{1,3} Wei Liu^{1,3} Yabin He^{2,3}

1. 中核反应堆辐照特种元件制备工艺重点实验室 中国·内蒙古 包头 014035
2. 中核新型材料研究与应用开发重点实验室 中国·内蒙古 包头 014035
3. 中核北方核燃料元件有限公司 中国·内蒙古 包头 014035

1. Key Laboratory of Preparation Technology for Radiation Special Components of China Nuclear Power Reactor, Baotou, Inner Mongolia, 014035, China
2. Key Laboratory of Research and Application Development of New Materials at CNNC, Baotou, Inner Mongolia, 014035, China
3. CNNC North Nuclear Fuel Element Co., Ltd., Baotou, Inner Mongolia, 014035, China

摘要: SiC 复合材料有可能成为第 4 代商用核反应堆的包壳材料。然而,在服役环境 300°C、15MPa 高温高压水环境中, SiC 和热水反应形成 SiO₂, 从而影响其耐水腐蚀性能, 需在 SiC 复合材料表面制备一层防腐涂层。论文对 SiC 材料水腐蚀过程进行了介绍, 探讨了 SiC 复合材料包壳表面涂层结构和材质, 调研了目前中国和其他国家 SiC 复合材料包壳表面涂层一些试验进展, 对未来 SiC 复合材料包壳表面涂层的发展提出了建议。

Abstract: SiC composite materials may become the cladding material for the fourth generation commercial nuclear reactors. However, in the service environment of 300 C , 15MPa high temperature and pressure water, SiC reacts with hot water to form SiO₂, which affects its water corrosion resistance, therefore a layer of anti-corrosion coating needs to be prepared on the surface of SiC composite materials. This paper introduces the water corrosion process of SiC materials, explores the surface coating structure and material of SiC composite material cladding, investigates some experimental progress of SiC composite material cladding surface coating in China and other countries, and puts forward suggestions for the future development of SiC composite material cladding surface coating.

关键词: SiC 复合材料; 水腐蚀; 防腐涂层

Keywords: SiC composite materials; water corrosion; anti-corrosion coating

DOI: 10.12346/etr.v6i3.9220

1 引言

SiC 材料具有耐高温、强度高、更低的中子吸收截面、结构稳定、在严苛的辐照条件下活性低等方面的特点^[1-3]。采用 SiC 纤维制备的 SiC 复合材料在核领域具有广泛的应用前景, 有可能成为第 4 代核反应堆的包壳材料^[4]。

与传统锆包壳材料相比, SiC 材料在高温下具有更高的强度, 同时与水不发生剧烈反应产生氢气, 但在服役环境 300°C 高压水环境中, SiC 和热水反应形成 SiO₂, 而 SiO₂ 在水热环境中不稳定, 易与 H₂O 反应生成 Si(OH)₄ 而溶解。提

高 SiC 耐蚀性主要有两种途径: 一是优化改进传统制备工艺, 提高 SiC 的致密度、结晶度和纯度等; 二是在 SiC 表面制备防腐涂层。论文对 SiC 材料水腐蚀过程进行了介绍, 探讨了 SiC 复合材料包壳表面涂层结构和材质, 调研了目前其他国家 SiC 复合材料包壳表面涂层一些试验进展, 对未来 SiC 复合材料包壳表面涂层的发展提出了建议。

2 SiC 材料在水中的腐蚀机理

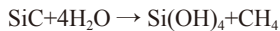
其他国家多组研究人员进行了水温在 290°C 至 320°C 范

【作者简介】卢永恒(1978-), 男, 中国辽宁葫芦岛人, 硕士, 正高级工程师, 从事核材料研究。

围内, pH 值在 3 至 10 之间的多项试验。研究结果表明, 在典型压水堆稳定工况下, SiC 包壳的腐蚀速率约为 $7\mu\text{m}/\text{月}$ 。

压水堆中的冷却剂是水, 水会发生辐照分解, 出现氢和氧的积累。氢气不会导致 SiC 材料腐蚀, 但压水堆中 SiC 会与水和氧气发生反应, 反应方程如下。

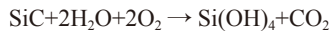
SiC 与 H_2O 反应:



SiC 在氧分压低或一定温度范围内与 O_2 反应:



SiC 与 H_2O 和 O_2 反应:



由于 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 是弱碱, 电离会呈酸性, 因而碱性环境会加速腐蚀。同时 Li 离子的存在也会加速 SiC 材料的腐蚀。

综上所述, 在压水堆使用碳化硅复合材料的包壳管, 其相应的一回路水化学要求也会产生相应变化, 不同于锆合金要求的使用 LiOH 来维持偏碱性环境 (pH 值维持在 7~7.1), SiC 这种陶瓷材料在中性或偏酸性的环境中耐腐蚀能力更强, 另外, 如果能够合理控制冷却剂中的氧含量, 可以使包壳材料几乎不发生腐蚀。一回路冷却剂是通过加入氢气来俘获水的辐照分解产生的氧, 从而达到控制氧含量的目的, 但锆包壳与氢的反应导致对氢气的在水中的溶解量有了严格的限制, 由于碳化硅材料没有与氢气反应发生腐蚀的性质, 因此, 只要合理控制氧气浓度, 可以保障碳化硅复合材料的抗腐蚀性能^[1]。

3 防腐涂层结构及材质

设计中考虑在碳化硅包壳表面增加抗腐蚀涂层, 保证包壳管外部具有一定厚度的防腐致密层, 可几乎避免碳化硅复合包壳与水反应腐蚀的问题。因此, 可以预测碳化硅复合材料包壳的腐蚀深度要求, 与锆包壳相比会有较大的降低。

SiC 复合材料包壳内层采用 SiC 纤维增韧方式加强的复合材料以保证整体的机械性能, 外层为一层厚度较低的涂层材料, 使其与冷却剂隔离开来, 担任抗腐蚀层, 加强抗腐蚀性能。

在材质选择方面, 涂层材料需要对氧和水的渗透率和反应率要低, 隔绝 SiC 与水的接触; 同时高温热稳定性要好, 与 SiC 的热膨胀系数接近, 减少因温度变化而产生裂纹; 还要考虑材料的附着力、中子截面等多种因素。目前选择较多的为两类涂层候选材料: 一类为同质材料即 SiC 致密防腐涂层; 二类为异质材料, 可行的涂层候选材料包括 TiN、CrN 和 Cr 等。SiC 在 300°C 下, 热膨胀系数为 $4.7 \times 10^{-6} \times 1/\text{K}$, TiN 在 300°C 下, 热膨胀系数为 $8.9 \times 10^{-6} \times 1/\text{K}$, CrN 在 300°C 下, 热膨胀系数为 $6.5 \times 10^{-6} \times 1/\text{K}$, Cr 的热膨胀系数为 $4.9 \times 10^{-6} \times 1/\text{K}$, 在三种材料中 Cr 热膨胀系数与 SiC 最为接近, 可以较大程度地减少涂层应力^[2]。

4 其他国家 SiC 复合材料表面涂层的一些进展

美国橡树岭国家实验室通过在 SiC 表面沉积环境障碍涂层 (Cr、CrN、TiN、ZrN、NiCr 和 Ni) 来提高其耐热水腐蚀性, 并在 288°C , 2wppm 溶解氧 (DO) 模拟沸水堆常规水化学 (BWR-NWC) 的水环境中进行了 400 h 入堆试验。与 SiC 样品相比, 除 ZrN 和 NiCr 涂层大量损失样品表现出明显的缺陷外, 其余涂层样品均表现出良好的耐腐蚀性能, 如镀 Cr 涂层样品腐蚀 400h 后失重率仅有 $0.026\text{mg}/\text{cm}^2$ 。实验初步证明涂层在 Light Water Reactor (LWR) 中作为缓蚀涂层的潜力。美国麻省理工学院 Wagih 等论证了在 SiC 复合材料上沉积 Cr 涂层的可行性, 并指出包壳管涂层技术的发展潜力。日本日立公司为提高 SiC 在沸水堆环境中的耐腐蚀性, 研发以 Cr 为过渡层的金属 Ti 涂层, 并证明该涂层在未辐照热水环境中具有良好的耐腐蚀性能。美国橡树岭国家实验室 Doyle 等在高电阻率 CVD SiC 上采用物理气相沉积法制备了 TiN、Cr、CrN 和多层 Cr/CrN 四种商用涂层, 在 300°C 下进行 $4.8 \times 10^{24}\text{n}/\text{m}^2$ ($> 0.1\text{MeV}$) 中子辐照并在模拟压水堆环境中连续腐蚀 127d, 实验结果却表明涂层易发生开裂和脱落现象, 这是由于 SiC 膨胀使涂层与 SiC 基体之间产生应力, 最终导致涂层产生裂纹。这种裂纹会造成涂层暴露在水中时防护性能快速失效。随后该团队将这四种未辐照涂层样品在高温 ($288^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$)、高纯度液态水含溶解氧 $[(1-2) \times 10^{-6}]$ 环境中腐蚀长达 2600h, 结果发现在含氧条件下, 所有涂层均失去保护作用, 其中一个重要原因是氧气通过完全氧化涂层或从涂层表面缺陷等地方进入到涂层与基体界面, 进而氧化 SiC 基体, 随后从涂层裂纹或其他缺陷处进入界面的水可以迅速溶解 SiO_2 , 导致膜基开裂分层, 这种现象在 Cr 涂层中尤为明显。

中国在 SiC 复合材料表面涂层制备方面也开展了大量的工作, 主要包括 CVD 工艺制备致密 SiC 层及磁控溅射工艺制备 Cr、CrN 等, SiC 复合材料表面制备的 Cr 涂层 SEM 照片如图 1 所示。

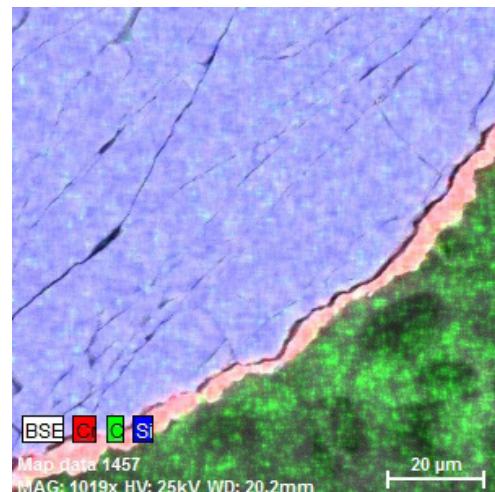


图 1 SiC 复合包壳表面 Cr 涂层 SEM 照片

通过长时间耐水腐蚀测试，致密 SiC 层会增加 SiC 复合材料耐水腐蚀性能，但不能完全避免腐蚀过程的发生，SiC 复合材料典型水腐蚀形貌照片如图 2 所示，形成了明显腐蚀纹。

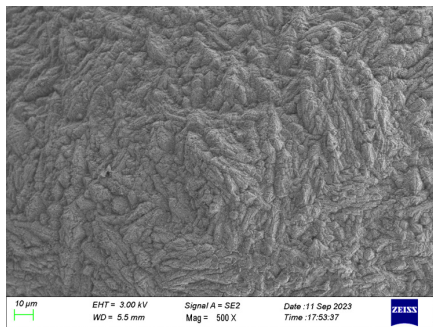


图 2 SiC 复合包壳水腐蚀后典型照片

而 Cr、CrN 涂层在水腐蚀初期会明显增加 SiC 复合材料耐水腐蚀性能，但随着水腐蚀时间的延长，涂层局部会出现脱落现象^[3]。腐蚀后典型 Cr 涂层脱落照片如图 3 所示。

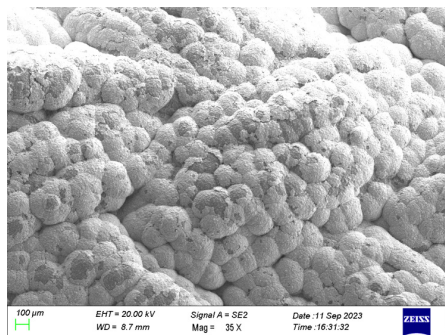


图 3 腐蚀后典型 Cr 涂层脱落照片

5 总结与展望

SiC 复合材料由于其独有的性能优势，有可能成为第 4 代商用核反应堆的包壳材料，其优势体现在事故情况下，在常规工控高压水环境中，其存在与水反应溶解耐腐蚀性能低的问题，在 SiC 复合材料表面制备耐水腐蚀涂层是极其重要的关键技术，总体来说，核用 SiC 包壳材料的表面防腐涂层工作处于起步状态，还有许多关键技术有待突破。

目前制备的致密 SiC 层不能完全避免腐蚀过程的发生，而 Cr、CrN 等涂层还存在长时间腐蚀后脱落的现象，关于涂层对包壳热导率的影响还缺乏相关研究，对涂层在辐照环境下的考验试验更不充分。因此，SiC 复合材料耐水腐蚀涂层的制备还需投入更多的研究，随着加工技术的不断提高，可以考虑对 SiC 复合材料包壳进行表面加工形成光滑的表面，在此基础上开展耐水腐蚀涂层的制备^[4]。

参考文献

- [1] MADAR R. Silicon carbide in contention[J].Nature, 2004, 430(7003):974-975.
- [2] SNEAD L L, NOZAWA T, FERRARIS M, et al. Silicon carbide composites as fusion power reactor structural materials[J]. Nucl · Mater, 2011,417(1/2/3):330-339.
- [3] 丁冬海,周万城,张标,等.连续SiC纤维增韧SiC基体复合材料研究进展[J].硅酸盐通报,2011(2):35-39.
- [4] Y Katoh, L L Snead, T Nozawa, et al. Thermophysical and mechanical properties of near-stoichiometric fiber CVI SiC/SiC composites after neutron irradiation at elevated temperatures[J].Journal of Nuclear Materials,2010,403(1-3):48-61.