

# 压水堆燃料棒 $\text{UO}_2$ 燃料芯块与锆合金包壳 化学相互作用层研究

王华才 杨大伟 程焕林 汤琪 王玮 钱进  
(中国原子能科学院研究院 北京 102413)

**摘要** 反应堆运行期间, 锆合金包壳与燃料接触后不断氧化, 与燃料结合形成牢固的化学相互作用层, 影响燃料间隙热导、包壳力学性能和燃料包壳机械相互作用。本文以压水堆核电站燃耗  $45 \text{ GWd}\cdot\text{tU}^{-1}$  完整燃料棒为研究对象, 利用金相显微镜 (Metallographic Microscope)、扫描电子显微镜及能谱分析 (Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive Spectroscopy, SEM-EDS) 和热室内拉曼光谱 (Raman Spectroscopy) 方法对其化学相互作用层形貌及结构进行分析, 国内首次获得堆内辐照后包壳和芯块化学相互作用层相关分析数据。结果表明: 运行至  $45 \text{ GWd}\cdot\text{tU}^{-1}$  燃耗后, 燃料芯块与包壳间隙形成  $14\sim 19 \mu\text{m}$  的化学相互作用层, 不同位置机械接触的时间顺序差异, 导致作用层的不连续形成与长大。SEM-EDS 结果表明, 相互作用层呈“蠕虫”状形貌, 且由 U、Zr、O 三元素构成形成混合相  $(\text{U}, \text{Zr})\text{O}_x$  化合物, 并且发现化学相互作用层由化学黏附和机械作用共同作用的结果。拉曼光谱显示, 化学相互作用层主要由四方相氧化锆 ( $t\text{-ZrO}_2$ ) 和单斜相 ( $m\text{-ZrO}_2$ ) 相组成。

**关键词** 压水堆核电站, 完整燃料棒, 化学相互作用层, 化学黏附,  $(\text{U}, \text{Zr})\text{O}_x$  化合物

**中图分类号** TL99

**DOI:** 10.11889/j.0253-3219.2023.hjs.46.090602

## Chemical interaction layer between uranium oxide fuel pellet and zirconium alloy cladding in pressurized water reactor

WANG Huacai YANG Dawei CHENG Huanlin TANG Qi WANG Wei QIAN Jin  
(China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

**Abstract** [Background] During reactor operation, zirconium (Zr) alloy cladding is continuously oxidized as it gets in contact with fuel, and combines with the fuel to form a firm chemical interaction layer. This affects the thermal conductivity of the fuel gap, the mechanical properties of the cladding, and the mechanical interaction of the fuel cladding. [Purpose] This work aims to obtain relevant analytical data on the chemical interaction layer between the irradiation Zr-alloy cladding and uranium oxide ( $\text{UO}_2$ ) pellets in a pressurized water reactor (PWR). [Methods] First of all, the D13 intact fuel rod with a burnup of  $45 \text{ GWd}\cdot\text{tU}^{-1}$  for PWRs in a nuclear power plant was chosen as  $\text{UO}_2$  pellets with a pellet enrichment of 4.45 wt%, and M5 Zr-alloy was used as the cladding materials. Then, a series of operations (cutting, pellet separation, inlaying, secondary cutting, inlaying, and polishing of cladding tubes) was conducted in the hot cell. The polished sample was transferred to the lead chamber and the  $\text{UO}_2$  fuel pellet was removed using  $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  of nitric acid solution. The cladding tube was separated from the chemical interaction layer, and a low-speed cutter was used to cut the cladding tube to a width of 2~3 mm in the glove box. Finally, the

中核集团青年英才项目(No.FY202307000520)资助

第一作者: 王华才, 男, 1986 年出生, 2017 年于中国原子能科学院获博士学位, 研究领域为反应堆材料辐照后检验研究, E-mail: wanghc1986@163.com

收稿日期: 2023-02-10, 修回日期: 2023-04-04

Supported by CNNC Young Talents Program (No.FY202307000520)

First author: WANG Huacai, male, born in 1986, graduated from China Institute of Atomic Energy with a doctoral degree in 2017, focusing on the study on post-irradiation inspection of reactor materials, E-mail: wanghc1986@163.com

Received date: 2023-02-10, revised date: 2023-04-04

morphology and structure of the chemical interaction layer were analyzed using metallographic microscopy, scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), and hot cell Raman spectroscopy.

**[Results]** The analysis results show that the gap between the fuel pellet and cladding is approximately 14~19  $\mu\text{m}$  after the fuel running to a burnup of 45  $\text{GWd}\cdot\text{tU}^{-1}$ . In the chemical interaction layer, the time sequence of mechanical contact at different locations is different, resulting in discontinuity of the interaction layer. The SEM-EDS results show that the chemical interaction layer is in the shape of "worms" composed of U, Zr, and O to form a mixed phase  $(\text{U,Zr})\text{O}_x$  compound. **[Conclusions]** The results of this study indicate that the chemical interaction layer is mainly composed of tetragonal zirconia ( $t\text{-ZrO}_2$ ) and monoclinic zirconia ( $m\text{-ZrO}_2$ ).

**Key words** Pressurized water reactor nuclear power plant, Intact fuel rod, Chemical interaction layer, Chemical adhesion,  $(\text{U,Zr})\text{O}_x$  compound

燃料棒为反应堆的核心组成部分,长期在高温、高压和强辐射场环境中运行,其可靠性和耐久性是核电站安全稳定运行的关键因素之一<sup>[1-4]</sup>。随着燃料芯块的不断裂变,逐渐产生裂变气体及固态裂变产物,进而燃料膨胀,以及辐射和主冷却剂引起的外部压力的共同作用导致包壳层发生蠕变,这两种现象(燃料膨胀和蠕变)导致燃料包壳间隙逐渐减小,最终在燃料和包壳之间建立了接触,进而在芯块与包壳之间就形成了相互作用层<sup>[5-6]</sup>。一旦形成相互作用层就会缩短燃料棒的服役时间。了解这些变化对于设计燃料和包壳以获得出色的服役性能以及制定废物处理和处置方案至关重要<sup>[7-10]</sup>。

国外核电起步较早,众多学者就化学相互作用层的微观结构特征进行了大量研究<sup>[11-14]</sup>。Park等<sup>[15]</sup>利用X射线衍射仪(X-ray Diffraction, XRD)研究了化学相互作用层的成分,结果显示,完整燃料棒燃耗值为41  $\text{GWd}\cdot\text{tU}^{-1}$ 时,无论锆合金包壳材料是Zr-4或ZIRLO合金,燃料与锆合金包壳之间都不形成化学相互作用层。较高燃耗(58  $\text{GWd}\cdot\text{tU}^{-1}$ )时,在 $\text{UO}_2$ 与Zr-4包壳之间观察到化学相互作用层的存在。然而, Tanaka<sup>[16]</sup>和 Kim<sup>[17]</sup>等先后在燃耗值为40  $\text{GWd}\cdot\text{tU}^{-1}$ 的完整燃料棒和燃耗值为25  $\text{GWd}\cdot\text{tU}^{-1}$ 、35  $\text{GWd}\cdot\text{tU}^{-1}$ 的破损燃料棒中发现了化学相互作用层的存在。表明即使在较低燃耗下,仍然有可能存在化学相互作用层。Tanaka<sup>[16]</sup>通过扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscopy, SEM)研究发现:在40  $\text{GWd}\cdot\text{tU}^{-1}$ 燃耗值时的化学相互作用层按元素组成分为了两个不同的作用层:靠近锆合金包壳作用层主要由Zr和O元素组成,靠近燃料间隙作用层主要由U、Pu、裂变产物和O组成。此外, Kim<sup>[17]</sup>通过光学显微镜、SEM对完整和破损燃料棒化学相互作用层的组成做了进一步研究,结果表明:在燃耗值为53  $\text{GWd}\cdot\text{tU}^{-1}$ 时,完整燃料棒的整个化学相互作用层均为U、Zr和O的混合物,化学组成为 $(\text{U,Zr})\text{O}_{2-x}$ 。Ciszak等<sup>[18]</sup>利用Raman光谱、电子探针

(Electron Probe Micro-Analyzer, EPMA)对燃耗值为58.5  $\text{GWd}\cdot\text{tU}^{-1}$ 燃料棒的化学相互作用层进行了深入的研究,并测得相互作用层的厚度。结果表明:化学相互作用层厚度为10~15  $\mu\text{m}$ ,分为 $\text{UO}_2$ 作用层和 $\text{ZrO}_2$ 作用层。对 $\text{ZrO}_2$ 作用层,按相结构分为三个不同区域:靠近燃料的四方相区域、中间的单斜相区域以及锆合金包壳与氧化锆层界面附近的缺陷四方相区域。

对于化学作用层的微观特征尚存诸多争论,燃料棒本身特征(不同燃耗值、完整和破损状态)的差异会对其化学相互作用层微观结构特征造成较大影响<sup>[19-20]</sup>。同时,反应堆燃料棒服役环境的复杂性也影响着锆合金包壳与燃料化学相互作用层的微观结构演变<sup>[21-22]</sup>。

基于苛刻的实验条件限制,实验需在热室屏蔽环境内开展,因此,国内尚无对辐照后化学相互作用层微观结构的相关报道,本论文以压水堆核电站完整燃料棒(45  $\text{GWd}\cdot\text{tU}^{-1}$ )为研究对象,去除燃料芯块后,利用热室内金相显微镜、拉曼光谱和扫描电子显微镜与能谱分析(Energy Dispersive Spectroscopy, EDS)对化学相互作用层进行成分分析及形貌观察和元素分析,并对化学相互作用层与芯块的结合进行初步讨论。

## 1 实验部分

本实验选用国内某商用压水堆核电站运行后的完整燃料棒D13为研究对象,D13为燃料棒在组件中位置编号,平均燃耗为45  $\text{GWd}\cdot\text{tU}^{-1}$ 。芯块富集度为4.45 wt%的 $\text{UO}_2$ ,锆合金包壳材料为M5合金,其中M5包壳的化学成分(质量分数, wt%)为Zr-1.0Nb-0.12O。

在中国原子能科学研究院(Mixed-Oxide, MOX)热室内进行一系列样品制备过程。包括包壳管的切割、分离芯块、镶嵌、二次切割、镶嵌和磨抛等一系列操作。将磨抛后的样品转运至铅室,利用遥

控金相显微镜(Leica DMI8)金相检查。利用Renishaw光谱仪、激光器联用进行RAMAN测量。其中,激光波长为532 nm,光谱分辨率 $1\text{ cm}^{-1}$ ,输出功率100%( $\times 100\text{ mW}$ ),1 800线高分辨光栅,扫描强度光谱采集范围为 $50\sim 1\,800\text{ cm}^{-1}$ ,线扫描的步长 $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ ,单个光谱采集曝光时间3 s,次数为90次。采用Renishaw Wire和LabSpec5软件进行数据处理。

采用 $4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸溶液去除 $\text{UO}_2$ 燃料芯块,留下带有化学相互作用层的包壳管,在手套箱内利用低速切割机将包壳管切割至 $2\sim 3\text{ mm}$ 宽度,利用北京中科科仪股份有限公司(KYKY-EM6900)扫描电镜进行包壳管内侧的形貌观察和元素分析。

## 2 结果和讨论

### 2.1 金相检查

图1为D13燃料棒(燃耗 $45\text{ GWd}\cdot\text{tU}^{-1}$ )燃料段的横截面样品金相检查宏观形貌图。图1(a)~(h)分别为 $0^\circ$ 、 $45^\circ$ 、 $90^\circ$ 、 $135^\circ$ 、 $180^\circ$ 、 $225^\circ$ 、 $270^\circ$ 和 $315^\circ$ (以锆合金在观察视野上方为 $0^\circ$ 逆时针方向观察)的金相形貌图。同时,为了更加清晰地表征化学相互作用层,我们也在高倍镜下进行了观察,如图2所示。

具体化学相互作用层和包壳以及燃料芯块已标在图1、2中。清晰地观察到, $\text{UO}_2$ 燃料芯块和包壳基体, $\text{UO}_2$ 燃料芯块与包壳间隙大部分区域闭合,并且能观察到明显的化学相互作用层,部分芯块有脱落现象出现(图1(b)、(h)中包壳与芯块间隙黑色区域)。化学相互作用层周向方向呈现均匀分布的趋势,锆合金/化学相互作用层界面结合较为紧密,界面呈锯齿和波浪状;化学相互作用层/燃料界面较为平直,界面附近出现零散分布或连续黑色区域,可能的原因是燃料棒出堆冷却期间芯块包壳间隙的重新打开,表明在这些区域没有形成牢固的燃料包壳结合。为了进一步验证化学相互作用层的厚度及变化趋势,沿周向方向选取8个位置进行测量。结果显示,无论选取哪个位置进行观察,在观察范围内均可观测到化学相互作用层、芯块及包壳,且化学相互作用层厚度变化并不大,厚度为 $14\sim 19\text{ }\mu\text{m}$ 。

### 2.2 SEM-EDS结果分析与讨论

为了进一步分析化学相互作用层的形貌及元素分布,利用SEM-EDS对去除芯块后的D13样品包壳内侧进行低倍观察,如图3所示,(a)、(b)和(c)分别

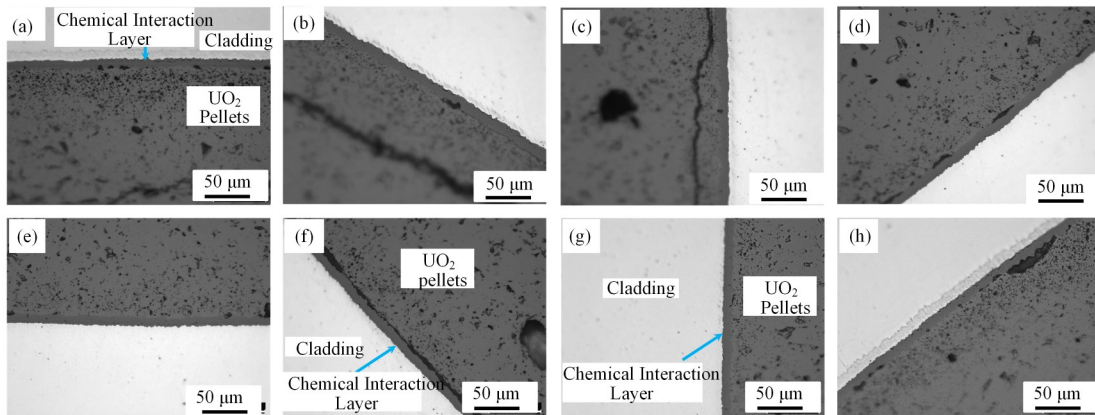


图1 D13样品化学相互作用层金相检查形貌图 (a)  $0^\circ$ , (b)  $45^\circ$ , (c)  $90^\circ$ , (d)  $135^\circ$ , (e)  $180^\circ$ , (f)  $225^\circ$ , (g)  $270^\circ$ , (h)  $315^\circ$

Fig.1 Metallographic micrographs of the chemical interaction layer of the D13 sample (a)  $0^\circ$ , (b)  $45^\circ$ , (c)  $90^\circ$ , (d)  $135^\circ$ , (e)  $180^\circ$ , (f)  $225^\circ$ , (g)  $270^\circ$ , (h)  $315^\circ$

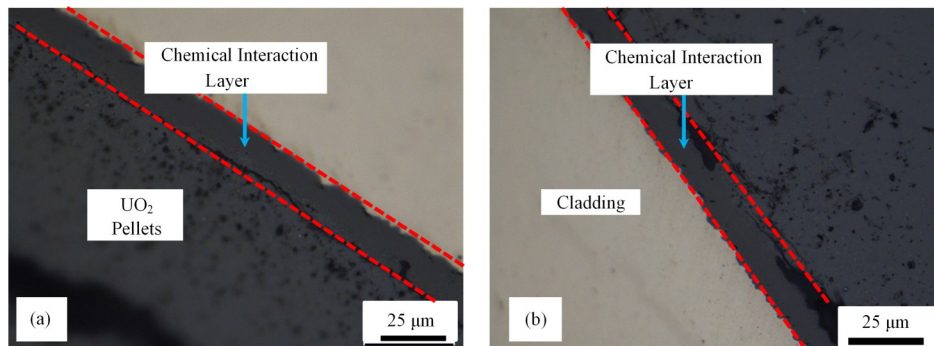


图2 化学相互作用层高倍金相显微镜图片

Fig.2 High-magnification metallographic microscopy image of the chemical interaction layer

表示选取不同位置的SEM图。可见,内侧的化学相互作用层形貌具有明显差异,主要表现出两种不同形态:一种呈现不连续、表面较为平整的特征;另一种则表现出腐蚀形貌,表面疏松、不规则。为进一步了解形貌差异,对化学相互作用层进行局部放大和元素分析,如图4所示。其中,图4(a1)~(b2)为图3中两种不同形貌的界面附近区域,图4(c1)为表面平整区域的放大形貌。很明显观察到,区域a1、a2、b1和b2均表现为一侧较为平滑,另一侧呈现出“蠕虫”状特征,这种“蠕虫”状的界面结合特征,从宏观上则表现为波浪状、凹凸不平的界面形态。“蠕虫”状区域宽度范围在40~50  $\mu\text{m}$ ,这有可能与化学相互作用层的化学组成有关。对于这种“蠕虫”状特征的形貌在Ciszak等<sup>[18]</sup>的工作中也发现了此形貌,并且此种形貌主要与元素组成有关。而c1和c2为表面疏松区域的放大结果,由图可以进一步发现,该区域具有明显的多孔隙和片状特征。

为研究“蠕虫”状形貌以及平整形貌的原因与元素的分布有关系,对靠近燃料芯块一侧化学相互作用层不同区域进行SEM-EDS分析,结果如图5所示。图5(a)为某个区域的特征SEM图,在选取区域

1进行EDS分析,结果如图5(b)所示。可见,该区域主要由U、Zr、O等元素组成。选取区域2进行EDS分析,结果如图5(c)所示。结果分析表明,该区域主要由Zr、O等元素组成,未观察到U元素。

SEM-EDS结果表明,靠近燃料芯块的化学相互作用层内侧表面具有两种不同形貌,是因为其元素和化学组成不同造成的,元素及化合物不同导致其形貌不同。其中,表面平整的区域主要为锆氧化物( $\text{ZrO}_x$ ) (图5(a)区域2);表面疏松、多层结构形貌的“蠕虫”区域主要为U、Zr、O的混合相( $(\text{U}, \text{Zr})\text{O}_x$ ) (图5(a)区域1),由此可见,燃料芯块( $\text{UO}_2$ )与锆包壳(主要为 $\text{ZrO}_2$ )的结合,并不是简单的机械接触,特别是在 $\text{ZrO}_2$ 和 $(\text{U}, \text{Zr})\text{O}_x$ 的界面结合处的“蠕虫”状特征,由此可推断氧化锆与燃料芯块的结合,是机械作用和化学相互作用相结合的产物。

图6为靠近燃料芯块的化学相互作用层内侧表面的SEM图及元素面分布扫描图。对于选定的区域面扫结果表明,主要存在Zr、U和O元素,并且发现Zr元素出现在整个选定区域,而U元素主要存在于“蠕虫”状区域,间接表明造成蠕虫状形貌的原因是Zr、U和O三元元素结合形成 $(\text{U}, \text{Zr})\text{O}_x$ 化合物。

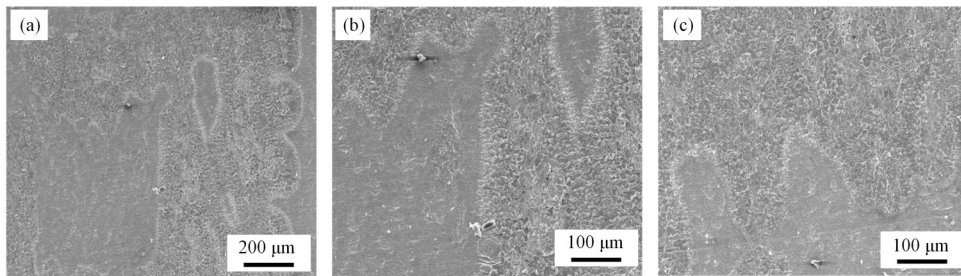


图3 靠近燃料芯块的化学相互作用层内侧SEM图 (a~c) 分别表示选取不同位置的SEM图  
Fig.3 SEM micrographs of the inner side of the chemical interaction layer near the fuel pellet, where (a~c) represent the SEM images at different locations

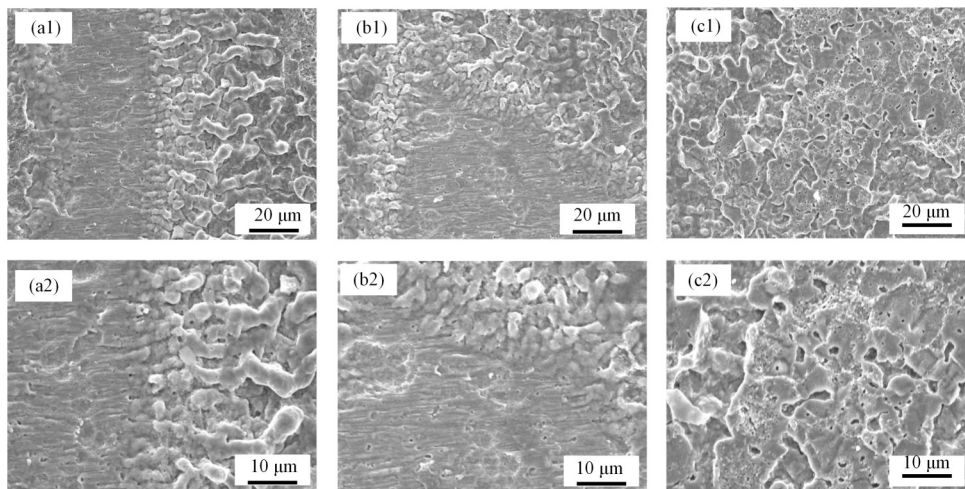


图4 靠近燃料芯块的化学相互作用层内侧高倍SEM图  
Fig.4 SEM micrographs with magnification of the inner side of the chemical interaction layer near the fuel pellet

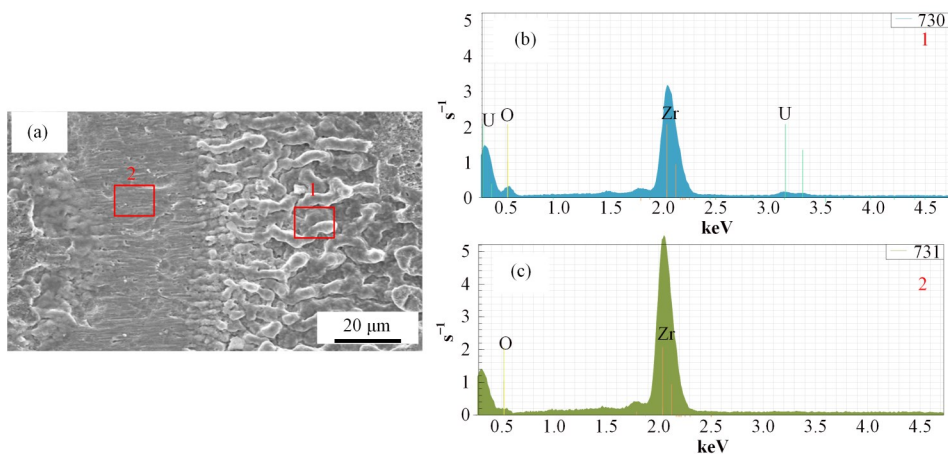


图5 靠近燃料芯块的化学相互作用层内侧表面不同区域SEM-EDS图  
(a) 某个区域的SEM图, (b) 区域1的EDS分析图, (c) 区域2的EDS分析图

Fig.5 SEM-EDS micrograph of different areas on the inner side of the chemical interaction layer near the fuel pellet  
(a) SEM images of specific areas, (b) EDS spectrum of area 1, (c) EDS spectrum of area 2

基于金相结果及SEM可得出结论:随着燃耗的加深,燃料芯块和包壳发生辐照肿胀,燃料芯块向外发生膨胀,包壳向内外方向同时发生膨胀,导致燃料芯块与包壳间隙不断减小,直至二者发生机械接触。但是由于间隙的大小差异,在优先发生接触的点位,燃料芯块的氧元素扩散至包壳,锆合金逐渐发生氧化形成锆氧化物;这种锆氧化物与  $\text{UO}_2$  发生化学相互作用形成了  $(\text{U}, \text{Zr})\text{O}_x$  混合相,位于  $\text{UO}_2$  和  $\text{ZrO}_2$  的中间层,在元素间相互扩散、化学和辐照、挤压等耦合作用下,  $\text{UO}_2$  和  $\text{ZrO}_2$  界面处形成了“蠕虫”状的化

学相互作用层,使得  $\text{UO}_2$  与  $\text{ZrO}_2$  发生紧密连接。并且, Ciszak 等<sup>[18]</sup>通过光学显微镜、扫描电镜和透射电镜对压水堆燃料和包壳进行了一系列研究,发现在反应堆内  $\text{ZrO}_2/\text{UO}_2$  结合可以认为是一种具有两个组成部分的黏附现象,并且  $t\text{-ZrO}_2/\text{UO}_2$  之间以共价键相结合,随着反应堆的持续运行,机械性质逐渐增强。因此,基于SEM-EDS分析,我们也可以认为化学相互作用层是  $\text{ZrO}_2/\text{UO}_2$  黏附现象和机械相互作用相结合的产物。

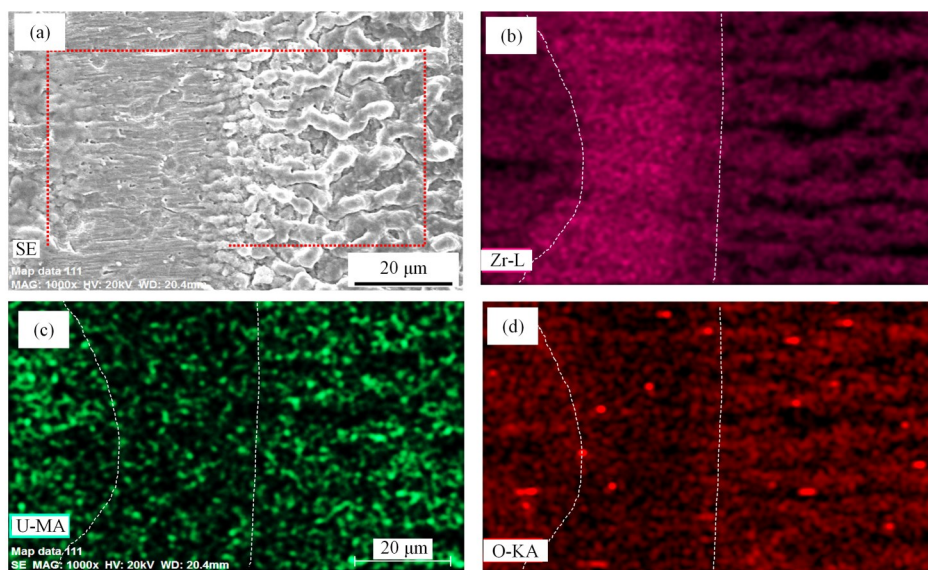


图6 靠近燃料芯块的化学相互作用层内侧表面不同区域SEM-EDS Mapping图  
(a) SEM图, (b) Zr分布图, (c) U分布图, (d) O分布图

Fig.6 SEM-EDS mapping micrograph of different areas on the inner side of the chemical interaction layer near the fuel pellet  
(a) SEM micrograph, (b) Zr distribution map, (c) U distribution map, (d) O distribution map

### 2.3 拉曼光谱结果分析与讨论

为进一步研究化学相互作用层中氧化锆的晶相

结构,采用拉曼光谱进行测量。图7为D13完整棒化学相互作用层径向横截面的光学图像和拉曼光谱

二维投影图。不同结构 $ZrO_2$ 具有的标准拉曼特征峰包括单斜相氧化锆( $m-ZrO_2$ ) $178\text{ cm}^{-1}$ 、 $190\text{ cm}^{-1}$ 、 $221\text{ cm}^{-1}$ 、 $306\text{ cm}^{-1}$ 、 $333\text{ cm}^{-1}$ 、 $347\text{ cm}^{-1}$ 、 $383\text{ cm}^{-1}$ 、 $476\text{ cm}^{-1}$ 、 $502\text{ cm}^{-1}$ 、 $538\text{ cm}^{-1}$ 、 $558\text{ cm}^{-1}$ 、 $617\text{ cm}^{-1}$ 、 $639\text{ cm}^{-1}$ ；四方相氧化锆( $t-ZrO_2$ ) $146\text{ cm}^{-1}$ 、 $267\text{ cm}^{-1}$ 、 $317\text{ cm}^{-1}$ 、 $462\text{ cm}^{-1}$ 、 $647\text{ cm}^{-1}$ ；立方相氧化锆( $c-ZrO_2$ ) $153\text{ cm}^{-1}$ 、 $613\text{ cm}^{-1}$ 。 $UO_2$ 具有的拉曼谱峰则包括了 $445\text{ cm}^{-1}$ 、 $575\text{ cm}^{-1}$ 、 $812\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\ 150\text{ cm}^{-1}$ 。

图7(a)表示燃料棒的部分径向横截面的光学图

像,图中(1)到(2)表示以拉曼扫描方向,图7(b)表示获得的拉曼光谱二维投影图。在这里,为了保留在恶劣条件下获得的光谱中的所有可用信息,本文提供了原始和未处理的数据。将获得的拉曼光谱投影图分为两个区域,分别为区域1和区域2。区域1为Zr包壳信号,表现为暗色,而区域2则表示为化学相互作用层的信号。为了更好地读取数据,将其投影图绘制为Origin图,如图8所示。

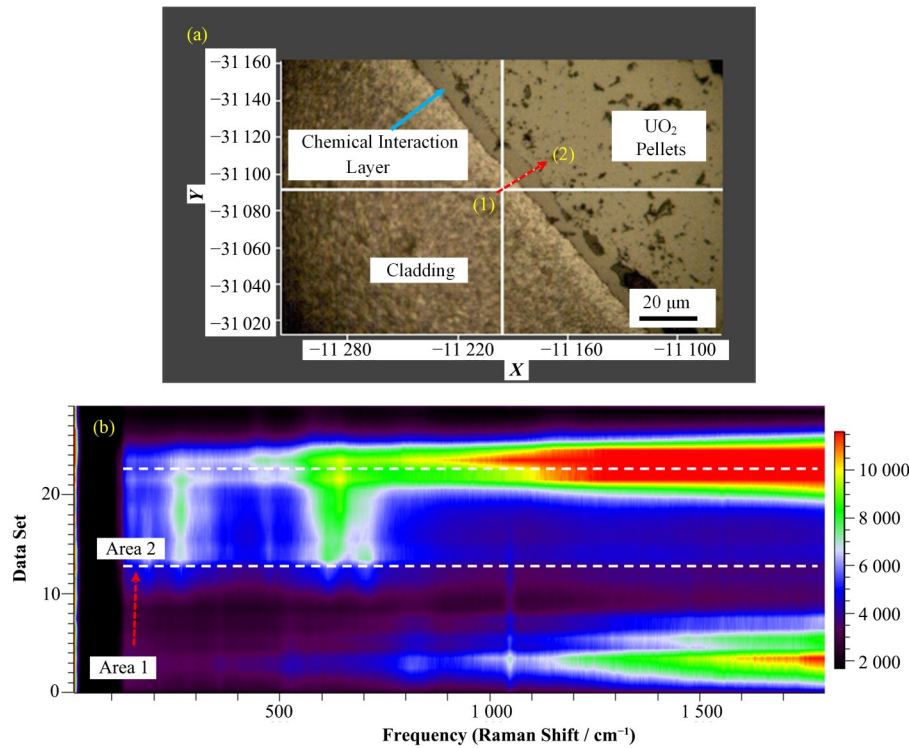


图7 化学相互作用层光学显微图像(a):扫描方向(1)→(2),拉曼光谱二维投影图(b)(彩色见网络版)

Fig.7 Optical micrograph of the chemical interaction layer (a): scanning direction (1) →(2), 2-D projections of the Raman spectra (b) (color online)

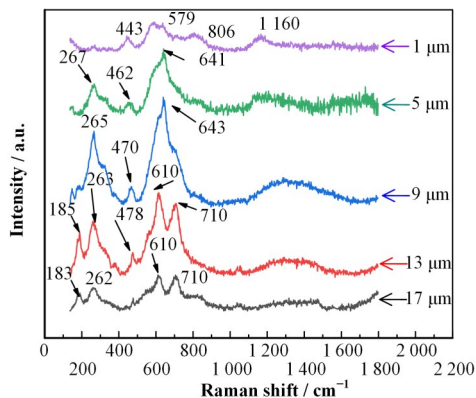


图8 D13完整燃料棒横截面样品Raman光谱图

Fig.8 Raman spectra of the D13 intact fuel rod samples at the cross section

结果显示,除了观察到了其他的特征信号,在包壳基体 $1\ \mu\text{m}$ 附近,信号并不明显,在 $185\text{ cm}^{-1}$ 、 $267\text{ cm}^{-1}$ 、 $610\text{ cm}^{-1}$ 和 $710\text{ cm}^{-1}$ 均观察到特征峰,但这些峰强并不明显。随着测量方向的移动,且移动到 $5\ \mu\text{m}$ 时发现峰强均明显增强,表明晶体化程度更强,当扫描到 $9\ \mu\text{m}$ 时,除了 $5\ \mu\text{m}$ 处出现的特征峰外,在 $643\text{ cm}^{-1}$ 处观察到一个明显的特征峰。而随着扫描方向的移动到 $17\ \mu\text{m}$ 时,发现特征峰与之前的特征峰完全不同。在 $443\text{ cm}^{-1}$ 、 $579\text{ cm}^{-1}$ 、 $806\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\ 154\text{ cm}^{-1}$ 处观察到几个明显的特征峰,这对应于 $UO_2$ 的特征谱线,并且也发现沿着测量方向获得不同的谱线均会显示 $UO_2$ 的特征峰,这也间接表明了化学相互作用层存在着U和O元素。经过与参考谱峰对比,在 $1\sim 17\ \mu\text{m}$ 扫描范围内,可以推断,

$267\text{ cm}^{-1}$ 和 $643\text{ cm}^{-1}$ 附近的 $t\text{-ZrO}_2$ 特征峰,并一直存在于整个化学相互作用层。由于 $185\text{ cm}^{-1}$ 、 $610\text{ cm}^{-1}$ 谱峰分别与 $t\text{-ZrO}_2$ 的 $185\text{ cm}^{-1}$ 和 $m\text{-ZrO}_2$ 的 $610\text{ cm}^{-1}$ 特征谱峰接近,在整个化学相互作用层存在四方相氧化锆( $t\text{-ZrO}_2$ )、单斜相( $m\text{-ZrO}_2$ )和 $\text{UO}_2$ 晶相。因此,结果表明化学相互作用层存在Zr、U和O元素,经过机械相互作用和化学相互作用形成 $(\text{U},\text{Zr})\text{O}_x$ 混合相。

### 3 结语

本文在热室内针对压水堆燃料棒高燃耗后的完整棒,采用金相显微镜、热室内拉曼光谱和扫描电子显微镜与能谱分析对其微观结构进行观察。通过分析燃料与包壳间的化学相互作用层的成分和形貌得到主要结论如下:

1)金相显微镜观察到锆合金表面、化学相互作用层和燃料芯块,化学相互作用层的厚度为 $14\sim 19\ \mu\text{m}$ 。

2)基于SEM-EDS结果,化学相互作用层主要由Zr、U和O三元素组成,结合形成 $(\text{U},\text{Zr})\text{O}_x$ 化合物。由于包壳与芯块的化学黏附,随着反应堆的进行,由化学黏附逐渐转向机械相互作用呈“蠕虫”状形貌。

3)通过拉曼光谱获得了化学相互作用层的特征峰,在整个化学相互作用层存在四方相氧化锆( $t\text{-ZrO}_2$ )、单斜相( $m\text{-ZrO}_2$ )和 $\text{UO}_2$ 晶相,间接表明化学相互作用层是Zr、U和O三元素形成 $(\text{U},\text{Zr})\text{O}_x$ 化合物的结果。

**作者贡献声明** 王华才负责基金支持;杨大伟负责文章撰写及修改;程焕林、王玮负责文章修改;汤琪、钱进负责文章支持。

### 参考文献

- Jin H J, Kim T K. Neutron irradiation performance of Zircaloy-4 under research reactor operating conditions[J]. *Annals of Nuclear Energy*, 2015, **75**: 309 - 315. DOI: [10.1016/j.anucene.2014.08.042](https://doi.org/10.1016/j.anucene.2014.08.042).
- Ahn DH, Lim S, Lee G G, *et al.* Study on the mechanical properties and microstructure of Zr-2.5wt% Nb pressure tube material[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2019, **523**: 458 - 471. DOI: [10.1016/j.jnucmat.2019.06.013](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.06.013).
- Piro M H A, Sunderland D, Livingstone S, *et al.* Pellet-clad interaction behavior in zirconium alloy fuel cladding [M]. *Comprehensive Nuclear Materials*. Amsterdam: Elsevier, 2020: 248 - 306. DOI: [10.1016/b978-0-12-803581-8.09799-x](https://doi.org/10.1016/b978-0-12-803581-8.09799-x).

- 徐阳, 陈平, 郭晓明. 压水堆核电燃料设计特征及发展方向[J]. *科技创新导报*, 2019, **16**(6): 62 - 64+67. DOI: [10.16660/j.cnki.1674-098X.2019.06.062](https://doi.org/10.16660/j.cnki.1674-098X.2019.06.062).  
XU Yang, CHEN Ping, GUO Xiaoming. Design characteristics and development direction of nuclear fuel for pressurized water reactor[J]. *Science and Technology Innovation Herald*, 2019, **16**(6): 62 - 64+67. DOI: [10.16660/j.cnki.1674-098X.2019.06.062](https://doi.org/10.16660/j.cnki.1674-098X.2019.06.062).
- Ciszak C, Mermoux M, Miro S, *et al.* Micro-Raman analysis of the fuel-cladding interface in a high burnup PWR fuel rod[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2017, **495**: 392 - 404. DOI: [10.1016/j.jnucmat.2017.08.038](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.08.038).
- Ciszak C, Desgranges L, Garcia P, *et al.* On the origins and the evolution of the fuel-cladding bonding phenomenon in PWR fuel rods[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2019, **520**: 110 - 120. DOI: [10.1016/j.jnucmat.2019.04.015](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.04.015).
- Michel B, Nonon C, Sercombe J, *et al.* Simulation of pellet-cladding interaction with the pleiades fuel performance software environment[J]. *Nuclear Technology*, 2013, **182**(2): 124 - 137. DOI: [10.13182/nt13-a16424](https://doi.org/10.13182/nt13-a16424).
- Riley P, Assel A. A review of microstructural features in fast reactor mixed oxide fuels[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2018, **510**: 644 - 660. DOI: [10.1016/j.jnucmat.2018.05.076](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.05.076).
- Choudhuri G, Mishra P, Basu S, *et al.* Effect of ion and neutron irradiation on oxide of PHWR fuel tube material [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2019, **514**: 12 - 27. DOI: [10.1016/j.jnucmat.2018.11.018](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.11.018).
- 王华才, 程焕林, 宋武林, 等. 压水堆完整和破损燃料棒燃料包壳化学相互作用层拉曼特征分析[J]. *原子能科学技术*, 2023, **57**(3): 619 - 629. DOI: [10.7538/yzk.2022.youxian0843](https://doi.org/10.7538/yzk.2022.youxian0843).  
WANG Huacai, CHENG Huanlin, SONG Wulin, *et al.* Raman characteristics analysis of the fuel-cladding chemical interaction layer for intact and leak PWR fuel rods[J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2023, **57**(3): 619 - 629. DOI: [10.7538/yzk.2022.youxian0843](https://doi.org/10.7538/yzk.2022.youxian0843).
- Guerain M, Duriez C, Grosseau-Poussard J L, *et al.* Review of stress fields in Zirconium alloys corrosion scales[J]. *Corrosion Science*, 2015, **95**: 11 - 21. DOI: [10.1016/j.corsci.2015.03.004](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.03.004).
- Platt P, Polatidis E, Frankel P, *et al.* A study into stress relaxation in oxides formed on zirconium alloys[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2015, **456**: 415 - 425. DOI: [10.1016/j.jnucmat.2015.03.004](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.03.004).

- 10.1016/j.jnucmat.2014.09.072.
- 13 Kurpaska L, Favergeon J, Grosseau-Poussard J L, *et al.* *In-situ* stress analysis of the Zr/ZrO<sub>2</sub> system as studied by Raman spectroscopy and deflection test in monofacial oxidation techniques[J]. Applied Surface Science, 2016, **385**: 106 – 112. DOI: [10.1016/j.apsusc.2016.05.074](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.05.074).
- 14 Kurpaska L, Favergeon J, Lahoche L, *et al.* Zirconia layer formed by high temperature oxidation of pure zirconium: stress generated at the zirconium/zirconia interface[J]. Oxidation of Metals, 2013, **79**(3): 261 – 277. DOI: [10.1007/s11085-012-9348-9](https://doi.org/10.1007/s11085-012-9348-9).
- 15 Park Y S, Kim J G, Kwon H M, *et al.* Microstructural changes of fuel claddings for pressurized water reactors fuel after irradiation[J]. Asian Journal of Chemistry, 2013, **25**(12): 7009 – 7012. DOI: [10.14233/ajchem.2013.05](https://doi.org/10.14233/ajchem.2013.05).
- 16 Tanaka K, Maeda K, Sasaki S, *et al.* Fuel-cladding chemical interaction in MOX fuel rods irradiated to high burnup in an advanced thermal reactor[J]. Journal of Nuclear Materials, 2006, **357**(1 – 3): 58 – 68. DOI: [10.1016/j.jnucmat.2006.05.052](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2006.05.052).
- 17 Kim K T. UO<sub>2</sub>/Zry-4 chemical interaction layers for intact and leak PWR fuel rods[J]. Journal of Nuclear Materials, 2010, **404**(2): 128 – 137. DOI: [10.1016/j.jnucmat.2010.07.013](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.07.013).
- 18 Ciszak C, Mermoux M, Miro S, *et al.* Micro-Raman analysis of the fuel-cladding interface in a high burnup PWR fuel rod[J]. Journal of Nuclear Materials, 2017, **495**: 392 – 404. DOI: [10.1016/j.jnucmat.2017.08.038](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.08.038).
- 19 Garner A, Gholinia A, Frankel P, *et al.* The microstructure and microtexture of zirconium oxide films studied by transmission electron backscatter diffraction and automated crystal orientation mapping with transmission electron microscopy[J]. Acta Materialia, 2014, **80**: 159 – 171. DOI: [10.1016/j.actamat.2014.07.062](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.07.062).
- 20 Bouvier P, Godlewski J, Lucazeau G. A Raman study of the nanocrystallite size effect on the pressure-temperature phase diagram of zirconia grown by zirconium-based alloys oxidation[J]. Journal of Nuclear Materials, 2002, **300**(2 – 3): 118 – 126. DOI: [10.1016/S0022-3115\(01\)00756-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(01)00756-5).
- 21 Nogita K, Une K. Formation of pellet-cladding bonding layer in high burnup BWR fuels[J]. Journal of Nuclear Science and Technology, 1997, **34**(7): 679 – 686. DOI: [10.1080/18811248.1997.9733726](https://doi.org/10.1080/18811248.1997.9733726).
- 22 Lach T G, Edwards D J, Buck E C, *et al.* Fission recoil-induced microstructural evolution of the fuel-cladding interface [FCI] in high burnup BWR fuel[J]. Journal of Nuclear Materials, 2019, **521**: 120 – 125. DOI: [10.1016/j.jnucmat.2019.04.044](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.04.044).