

1000 和 1100 °C 下多弧离子镀 Cr 涂层 Zr-4 合金的高温蒸气氧化行为

刘世宏^{1,2}, 肖魏魏^{1,2}, 罗彪^{1,2}, 黄景昊^{1,2}, 邹树梁^{1,2}, 刘义龙^{1,2}, 任峥豪^{1,2}

(1. 南华大学 机械工程学院, 湖南 衡阳 421001)

(2. 南华大学 核设施应急安全技术及装备湖南省重点实验室, 湖南 衡阳 421001)

摘要: Cr 涂层锆合金包壳是提高轻水反应堆燃料组件抗高温氧化性能的重要方法。本工作旨在研究 Cr 涂层 Zr-4 合金在水蒸气环境中的高温氧化行为, 采用多弧离子镀工艺制备 Cr 涂层 Zr-4 合金样品, 在 1000 和 1100 °C 水蒸气环境中开展高温氧化实验, 采用高精度天平获得样品氧化增重, 采用扫描电子显微镜 (SEM)、能量色散谱仪 (EDS) 和 X 射线衍射仪 (XRD) 测试分析样品的表面与截面微观形貌、元素分布、物相及 Cr-Zr 扩散层厚度。结果显示, 多弧离子镀制备的 Cr 涂层 Zr-4 合金样品表面存在大量尺寸不等的大颗粒, Cr 涂层沿着(110)晶面择优生长。高温蒸气单位面积氧化增重与时间近似遵循抛物线规律, 1100 °C 的蒸气氧化速率明显高于 1000 °C, 相同温度下 Cr 涂层 Zr-4 合金的氧化速率低于无涂层 Zr-4 合金。高温蒸气氧化后, 样品表面生成晶须状氧化物, 且氧化物间存在大量微孔。在 1100 °C 高温蒸气氧化 3 和 4 h 后, 样品表面被氧化生成蠕虫状的团状物。样品截面呈层状结构, 由外向内分别为 Cr₂O₃ 层, Cr 涂层, Cr-Zr 扩散层, α -Zr(O)层 (ZrO₂层)。但表面 Cr₂O₃ 层的厚度并不是随着氧化时间的增加而同步增加的, 而 Cr-Zr 扩散层的厚度随氧化温度和氧化时间的增加而增大, 且与氧化时间基本呈线性关系。因此, 采用多弧离子镀制备的 Cr 涂层 Zr-4 合金在 1000 和 1100 °C 下表现出良好的抗高温蒸气氧化性能。

关键词: Cr 涂层 Zr-4 合金; 高温蒸气氧化; 氧化速率; Cr-Zr 扩散; 多弧离子镀

中图分类号: TL352.2²; TG174.444

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)07-1962-08

锆合金具有较低的中子吸收截面, 良好的耐腐蚀、抗辐照性能和机械强度, 广泛应用于制造轻水反应堆的燃料组件包壳, 被誉为“原子时代第一金属”。当前用于制造核燃料组件包壳的锆合金有美国的 Zr-4 和 Zr-2、法国的 M5、俄罗斯的 ZRLIO 以及我国的 N36 等。在反应堆正常运行时, 锆合金包壳能有效保护内部的 UO₂ 芯块。然而, 2011 年日本福岛核事故, 由于一回路冷却剂彻底丧失, 链式反应持续产生的热量使得锆合金包壳与水蒸气剧烈反应, 产生大量氢气聚集在安全壳内, 最终导致氢气爆炸, 破坏安全壳, 使得放射性物质大量外泄。此次事故暴露出锆合金包壳抗高温水蒸气氧化性能的不足。为此, 各国提出研发耐事故燃料 (accident tolerant fuel, ATF), 以提高燃料组件的安全性能。

为了弥补锆合金包壳抗高温氧化性能不足的缺陷, ATF 的一条技术途径致力于开发全新的包壳-芯块燃料体系, 包括 FeCrAl 包壳^[1]、SiC 包壳^[2]和 UN 芯

块^[3]等; 另一条技术途径是在现有锆合金包壳表面制备抗氧化涂层, 包括 Cr 涂层^[4-9]、氮化物涂层^[10-11]、MAX 相涂层^[12-13]、合金涂层^[14-15]以及复合涂层^[16-17]等。在锆合金包壳表面制备抗高温氧化涂层是基于现有成熟的锆合金包壳-UO₂ 芯块燃料体系, 已被多个国家作为近期可商业运行的 ATF 技术途径。

在已经报道的多种涂层中, Cr 涂层以其良好的抗高温氧化性能、与锆合金相近的热膨胀系数以及较好的结合强度, 得到广泛深入的研究。抗高温氧化性能是涂层锆合金包壳最为重要的性能之一, 直接关系到涂层能否在事故工况下有效保护锆合金包壳。因此, 不同工况下的高温氧化行为及机理研究一直是 Cr 涂层锆合金包壳的研究热点^[18-22]。研究者们对 1200 °C 工况下的氧化行为进行了深入的研究。其中 Brachet 等人^[9]发现氧化后残余 Cr 层内部存在大量的 ZrO₂ 网络, 这些 ZrO₂ 网络为氧提供了短路扩散路径, 并导致 Cr 涂层失去保护性。Han 等人^[20]提出了 Cr₂O₃ 膜与 Zr 元

收稿日期: 2023-07-30

基金项目: 湖南省自然科学基金 (2022JJ40348); 衡阳市科技计划项目 (202150063435)

作者简介: 刘世宏, 男, 1999 年生, 硕士生, 南华大学机械工程学院, 湖南 衡阳 421001, E-mail: 20212006210307@stu.usc.edu.cn

素之间的氧化还原反应导致的涂层失效,进一步的研究发现 Zr 原子总是沿着 Cr 涂层的晶界向外扩散,从而使 Cr_2O_3 晶粒还原为 Cr 晶粒导致涂层失效^[23-24]。有研究者对无涂层锆合金包壳在 1000 和 1100 °C 高温水蒸气环境下的氧化增重和各分层的生长动力学做过详细研究^[25-26],但对 1000 和 1100 °C 工况下 Cr 涂层抗高温水蒸气氧化性能并没有多少关注。

本研究采用多弧离子镀技术制备 Cr 涂层 Zr-4 合金样品,利用 NBD-LT1600~60IT 立式氧化炉开展 Cr 涂层 Zr-4 合金在 1000 和 1100 °C 下的高温蒸气氧化实验,研究其物相组成、氧化增重、表面与截面形貌、截面元素成分以及 Cr-Zr 扩散层随氧化温度和氧化时间的演变机制。

1 实验

采用 TSU-650 型多功能镀膜机在多弧离子镀模式下制备 Cr 涂层 Zr-4 合金样品。溅射靶材采用纯度为 99.95% 的 Cr 靶材,靶材尺寸为 $\Phi 78 \text{ mm} \times 7 \text{ mm}$ 。基体采用 $15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm} \times 2.2 \text{ mm}$ 的 Zr-4 合金板材。Cr 涂层制备之前,使用不同目数的 SiC 砂纸打磨 Zr-4 合金板材样品,抛光后,依次采用丙酮和无水乙醇对样品超声清洗 15 min,再将样品干燥备用。

预处理好的 Zr-4 合金板材样品安装在 TSU-650 型多功能镀膜机真空腔内的自制样品架上,该样品架可以一次挂载多个 Zr-4 合金板材样品,且能自转和公转,实现 Zr-4 合金板材样品所有面全部沉积 Cr 涂层。课题组^[27-28]之前的工作研究了不同电弧电流、沉积温度、基体偏压和沉积时间对 Cr 涂层微观结构演变的影响,本研究直接选用如下的工艺参数:电弧电流为 80 A,基体加热温度为 350 °C,基体偏压为 -100 V,沉积时间 7 h, Cr 靶材距离 Zr-4 合金基体为 75 mm,镀膜机真空腔的总气压为 1 Pa。在涂层沉积之前,所有 Zr-4 合金基体的表面都经过 1000 V 电压下的 Cr 离子轰击 3 min,清理 Zr-4 合金基体表面的污染物和氧化物。涂层沉积完毕后,样品置于镀膜机内真空腔中随炉冷却,样品冷却过程,真空腔内依然保持 Ar 气氛,避免涂层被氧化。

高温蒸气氧化性能测试在 NBD-LT1600~60IT 立式氧化炉中进行。Cr 涂层 Zr-4 合金样品的高温蒸气氧化过程如图 1 所示。Cr 涂层 Zr-4 合金样品在 1000 和 1100 °C 下分别进行高温蒸气氧化,氧化时间从 1 h 到 4 h 不等。升温过程如下:室温至 500 °C,升温速率为 5 °C/min; 500~800 °C,升温速率为 10 °C/min; 800 °C 以上,升温速率为 5 °C/min。待氧化炉内温度达到目标温度后,再将样品置入氧化炉恒温区内进行保温。

在整个高温蒸气氧化过程中,蒸气的流量为 $1.27 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ 。为了获得准确的氧化增重数据,所有被测样品均置于杯状刚玉坩埚中。采用高精度电子天平获得高温蒸气氧化实验前后试样和坩埚的质量。然后,根据质量变化和该样品表面积计算试样单位面积的氧化增重。

使用 FEI Q45 型扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 观察 Cr 涂层 Zr-4 合金样品在高温蒸气氧化前、后的表面与截面微观形貌。通过能量色散谱仪 (energy dispersive spectrometer, EDS) 获得 Cr 涂层 Zr-4 合金样品在高温蒸气氧化前、后元素在表面与截面上的分布。使用具有过滤的 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射的掠射角 X 射线衍射仪 (X-ray diffractometer, XRD) 对 Cr 涂层 Zr-4 合金样品在高温蒸气氧化前、后物相组成进行表征,扫描范围 $20^\circ \sim 90^\circ$,扫描速率和步长分别为 $2^\circ/\text{min}$ 和 0.01° 。

2 结果与讨论

2.1 Cr 涂层 Zr-4 合金微观结构与物相

图 2 为多弧离子镀工艺制备的 Cr 涂层 Zr-4 合金的表面和截面微观形貌以及相应的 EDS 测试分析结果。从图 2a 中可以看出, Cr 涂层表面存在大量大小不等的大颗粒。图 2b 的放大图显示多弧离子镀工艺制备的 Cr 涂层颗粒呈现不规则的多面体结构,且相邻颗粒间结合紧密,没有微孔和微裂纹等缺

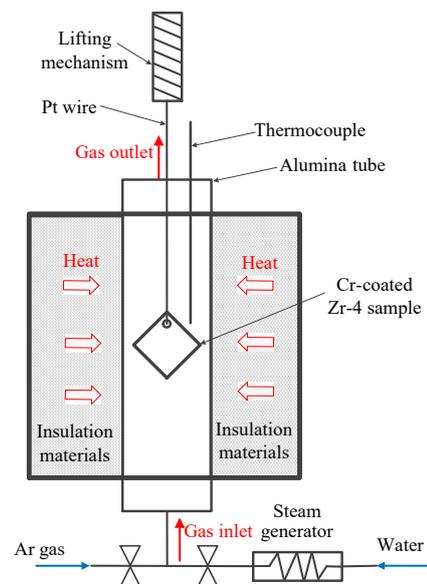


图 1 高温蒸气氧化实验示意图

Fig.1 Schematic diagram of high temperature steam oxidation test

陷。图 2c 所示的截面 SEM 照片显示 Cr 涂层与 Zr-4 合金基体结合紧密，两者的界面处存在明显的界面。

图 3 示出了 Cr 涂层 Zr-4 合金样品的 XRD 图谱。该 XRD 图谱共识别了 Cr 的 3 个衍射峰，与标准 PDF 卡片 (#06-0694) 比对，这 3 个衍射峰分别对应 Cr (110)、(200)和(211)，且 Cr (110)衍射峰的强度最大。Cr 涂层的择优取向通过织构系数 TC_{hkl} 进行分析，其计算公式如下：

$$TC_{hkl} = \frac{I_{(hkl)} / I_{0(hkl)}}{\sum_{i=1}^n I_{i(hkl)} / I_{i0(hkl)}} \times 100\% \quad (1)$$

式中， $I_{(hkl)}$ 是晶面(hkl)的实际衍射强度， $I_{0(hkl)}$ 是晶面(hkl)对应的标准卡的衍射强度， n 为衍射峰的数目。根据该公式可计算得到这 3 个衍射峰对应的 TC_{hkl} 分别为 76.39, 16.04 和 7.57。因此，通过多弧离子镀工艺制备的 Cr 涂层沿着(110)晶面择优生长。

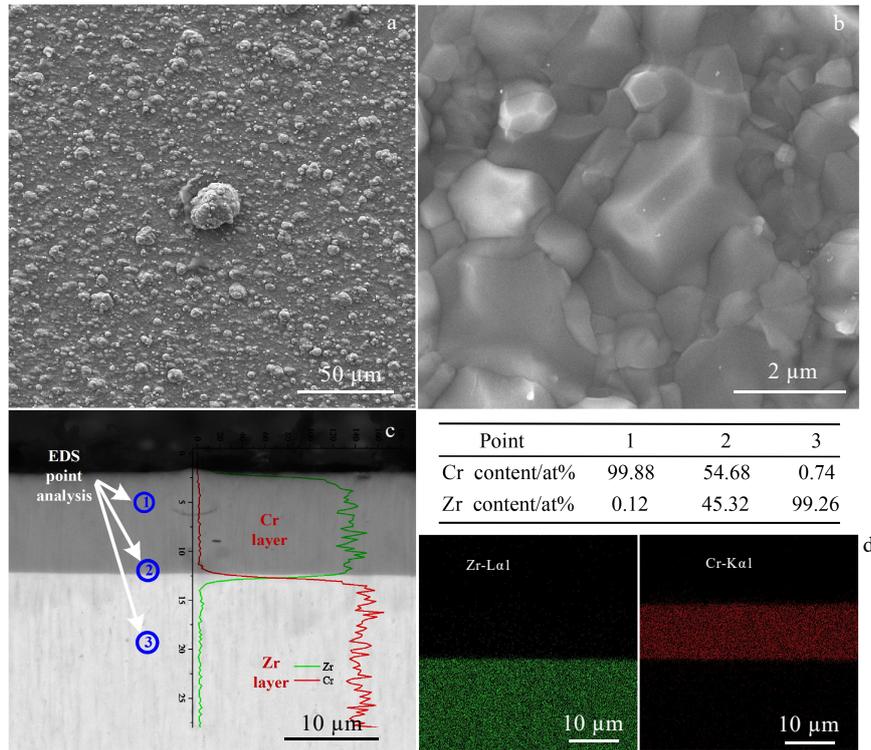


图 2 Cr 涂层 Zr-4 合金的表面和截面微观形貌与截面 EDS 测试结果

Fig.2 Surface morphology (a), enlarged view of surface (b), section morphology (c), and section EDS mapping (d) of Cr-coated Zr-4 alloy

2.2 Cr 涂层 Zr-4 合金高温蒸气氧化性能

2.2.1 氧化增重

图 4 为 Cr 涂层 Zr-4 合金样品和无涂层的 Zr-4 合金样品在 1000 和 1100 °C 高温蒸气单位面积的氧化增重数据。可以发现，样品氧化增重随着氧化时间的增加而逐步增大，随着氧化温度的提高逐步增大。相同氧化条件下，Cr 涂层 Zr-4 合金的氧化增重相比无涂层的 Zr-4 合金小，说明 Cr 涂层在高温水蒸气环境下为内部的锆合金提供了有效的抗氧化保护作用。在氧化动力学研究中，常采用抛物线规律对氧化增重数据进行拟合：

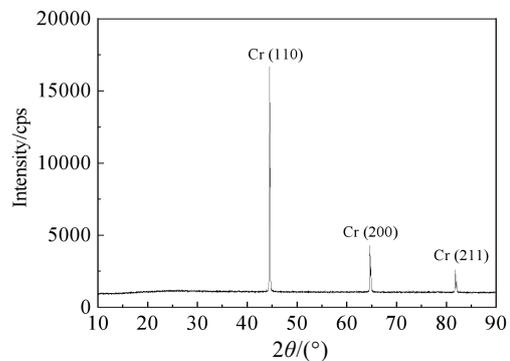


图 3 Cr 涂层 Zr-4 合金样品的 XRD 图谱

Fig.3 XRD pattern of Cr-coated Zr-4 alloy sample

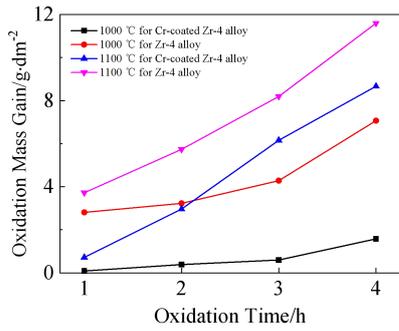


图 4 Cr 涂层 Zr-4 合金与无涂层 Zr-4 合金高温蒸气氧化的氧化增重

Fig.4 Oxidation mass gain curves of Cr-coated Zr-4 alloy and Zr-4 alloy without coating after high temperature steam oxidation

$$(\Delta W/A)^2 = k_p t \quad (2)$$

式中, $\Delta W/A$ 是单位面积的氧化增重, g/dm^2 ; k_p 是氧化速率常数, $g^2/(dm^4 \cdot h)$; t 是氧化时间, h。按照式 (2) 分别对 Cr 涂层 Zr-4 合金和无涂层 Zr-4 合金在 1000 和 1100 °C 高温蒸气氧化的氧化增重进行拟合, 得到相应的氧化速率常数 k_p , 如表 1 所示, Cr 涂层 Zr-4 合金 1000 和 1100 °C 的 k_p 分别为 0.48246 和 3.29114 $g^2/(dm^4 \cdot h)$ 。从图 4 的曲线和表 1 中拟合的氧化速率常数可知, Cr 涂层 Zr-4 合金的氧化速率要低于无涂层 Zr-4 合金, 且 1100 °C 水蒸气氧化速率明显高于 1000 °C。

表 1 拟合得到的氧化速率常数 k_p

Table 1 Fitted oxidation rate constants k_p ($g^2/(dm^4 \cdot h)$)

Temperature/°C	Cr-coated Zr-4 alloy	Zr-4 alloy
1000	0.48246	2.89269
1100	3.29114	4.92161

2.2.2 表面形貌

图 5 为高温蒸气氧化后的 Cr 涂层 Zr-4 合金表面形貌。图 5a1~5a4 显示, 在 1000 °C 高温蒸气氧化 1~4 h 后, 样品表面依旧保持平整, 表面存在的大量大颗粒被氧化(图 2a 所示涂层表面原本存在的大颗粒由于突出在表面, 所以首先被氧化), 样品表面出现晶须状的氧化物, 生成的氧化物颗粒间有明显的微小孔洞。图 5b1 显示, 在 1100 °C 高温蒸气氧化 1 h 后, 样品表面存在大量晶须状的氧化物。而氧化 2 h 后, 晶须状氧化物大量减少, 样品表面出现明显的起伏, 见图 5b2 所示。图 5b3 和 5b4 中的局部放大图显示在 1100 °C 高温蒸气氧化 3 和 4 h 后, 样品表面被氧化生成蠕虫状的团状物, 且相邻蠕虫状团状物之间存在明显的孔隙, 且样品表面出现明显的起伏。样品表面的 EDS 测试分析结果显示, 高温蒸气氧化后, 样品表面 Cr 原子与 O 原子比值接近 2:3。

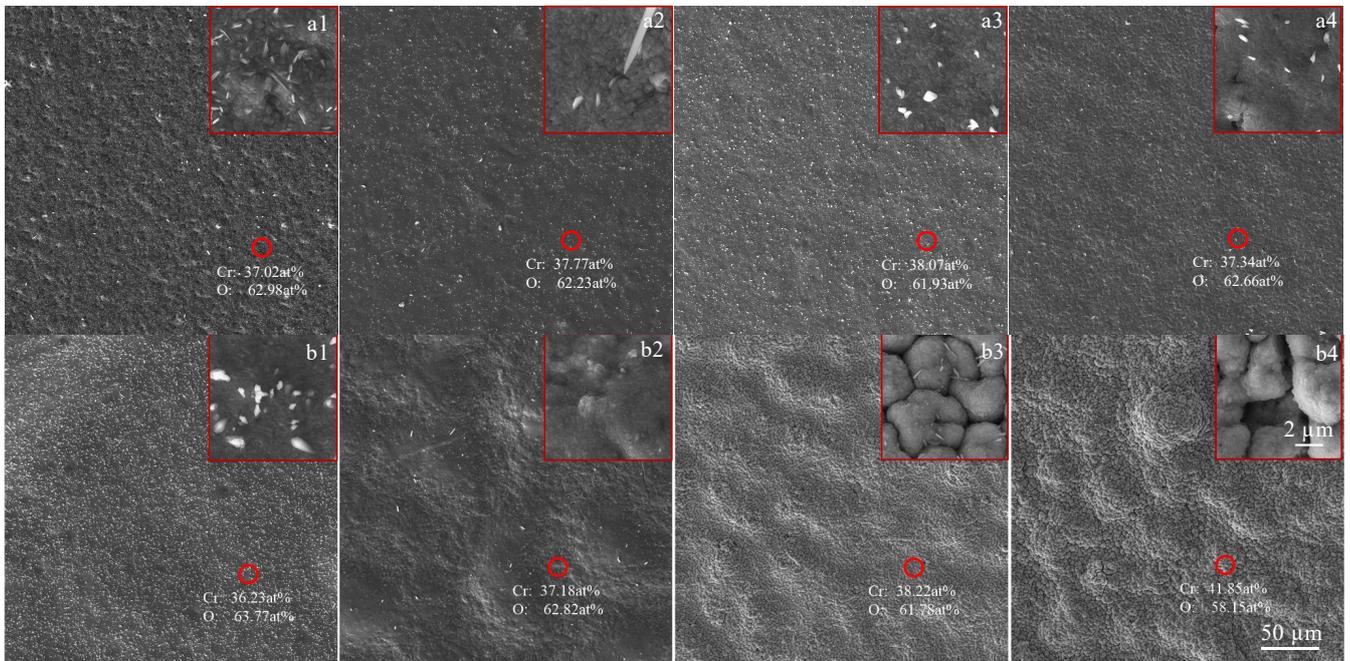


图 5 1000 和 1100 °C 高温蒸气氧化不同时间后的表面微观形貌

Fig.5 Surface morphologies after high temperature steam oxidation at 1000 and 1100 °C for different time: (a1) 1000 °C-1 h; (a2) 1000 °C-2 h; (a3) 1000 °C-3 h; (a4) 1000 °C-4 h; (b1) 1100 °C-1 h; (b2) 1100 °C-2 h; (b3) 1100 °C-3 h; (b4) 1100 °C-4 h

2.2.3 截面形貌及成分分析

图 6 为 1000 °C 高温蒸气氧化后的 Cr 涂层 Zr-4 合金的横截面微观形貌和相应的 EDS 成分分析结果。由图 6a 显示的截面微观形貌和成分分析结果可知, Cr 涂层 Zr-4 合金经 1000 °C 保温 1 h 后, 只有样品最表面的薄层被氧化。根据截面 EDS 成分分析结果可知, 该样品截面除了未被氧化的 Cr 涂层和 Zr-4 合金基体之外, 在 Cr 涂层和 Zr-4 合金基体的界面处形成了一定厚度的 Cr-Zr 扩散层。EDS 线扫结果显示在该层 Cr 原子含量逐步减少, 而 Zr 原子含量逐步增加。而 EDS 点扫半定量分析结果也表明该层的 Cr、Zr 原子比约为 2:3。由 Cr-Zr 相图^[29]可知, 在 600 °C 以上的环境中, Cr 原子和 Zr 原子之间会相互扩散并形成 Cr₂Zr 的金属间化合物。而经 1000 °C 保温 2~4 h 后, 样品截面可明显区分为 4 层, 根据样品截面 EDS 成分分析结果, 这 4 层由外到内分别是 Cr₂O₃ 层、未氧化的 Cr 涂层、Cr-Zr 扩散层以及 α-Zr(O) 层 (根据 Zr-O 相图和该层的 O 含量可知, 高温氧化后, 已转变为 α-Zr(O)), 如图 6b~6d 所示。由图也可以发现随着氧化时间的增长, 样品表面 Cr₂O₃ 层以及 Cr-Zr 扩散层的厚度逐步增加, 而未氧化的 Cr 涂层厚度逐步减少。图 6d 显示经 1000 °C 保温 4 h 后, 在 Cr₂O₃ 层和未氧化的 Cr 涂层界面处存在大量尺寸不一的微孔。这些微孔形成的原因是在氧化膜

生长过程中, 由 Cr³⁺ 离子空位源源不断向内扩散并在能量较低的氧化膜及 Cr 涂层界面处沉积形成的^[30]。

图 7 为 1100 °C 高温蒸气氧化后的 Cr 涂层 Zr-4 合金的横截面微观形貌和相应的 EDS 成分分析结果。图 7a 显示经 1100 °C 高温蒸气氧化 1 h 后, 样品截面可以区分为明显的 4 层结构, 从外到内分别为 Cr₂O₃ 层、残留的 Cr 涂层、Cr-Zr 扩散层以及 α-Zr(O) 层。而图 7b~7d 显示经 1100 °C 高温蒸气氧化 2~4 h 后, 样品截面同样可分为 4 层结构, 只是 Cr-Zr 扩散层的界线不像图 7a 所示的那样规整。如图中蓝色箭头所示, 在残留的 Cr 涂层中发现了因 Cr-Zr 扩散而形成的 Cr₂Zr 金属间化合物。尤其是在高温蒸气氧化 3、4 h 后, 在残留的 Cr 涂层中出现了大面积的 Cr-Zr 扩散结构, 且基体中的 O 含量分别达到了 56.71at% 和 69.48at%, 根据 Zr-O 相图判断, 紧挨着 Cr-Zr 扩散层的基体已经被氧化为 ZrO₂, 这种现象与文献[31]中所述一致。从 EDS 面扫结果可以看出, Cr 原子有向内扩散的趋势, 而 Zr 原子有向外扩散的趋势, 如图 7b~7d 中的黄色箭头所示, 这也是在残留 Cr 涂层内部出现 Cr-Zr 扩散结构的原因。对比 1100 °C 高温蒸气氧化 1~4 h 后样品的截面 SEM 图, 可以发现, 表面 Cr₂O₃ 层的厚度并不是随着氧化时间的增加而单调增加的。氧化 1 h 形成的表面氧化层厚度最大, 而氧化 2~4 h 在表面生成的氧化

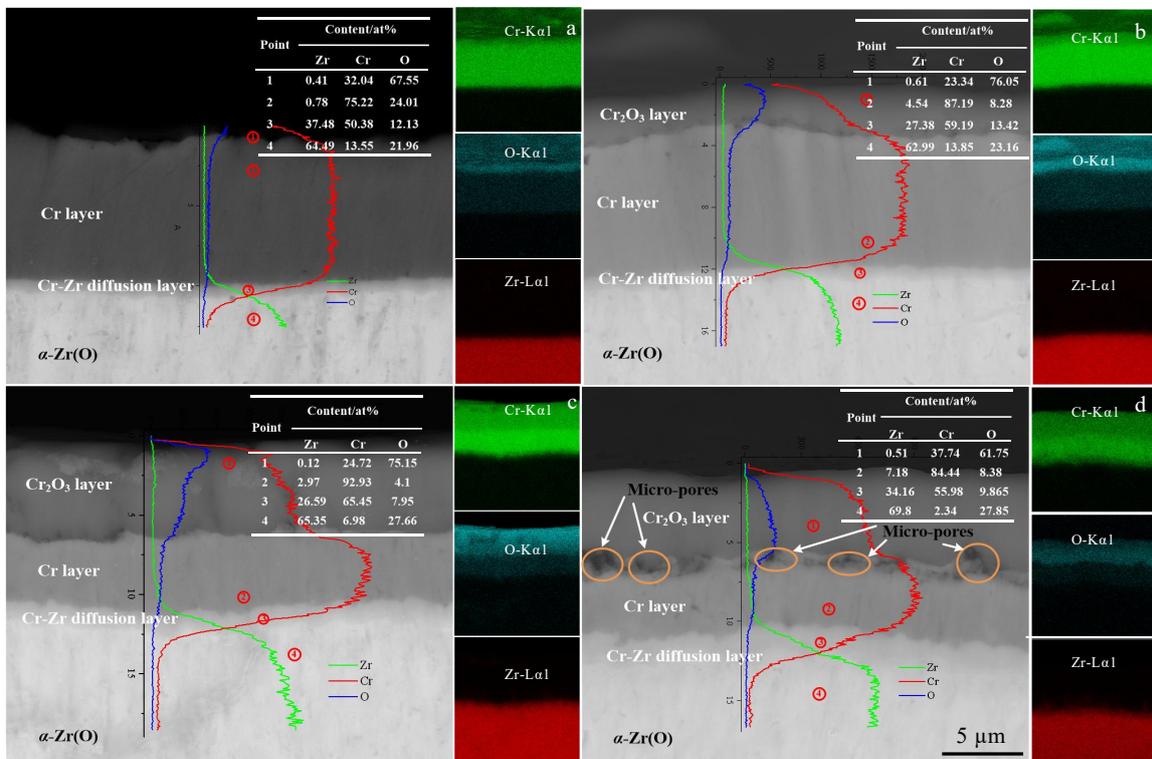
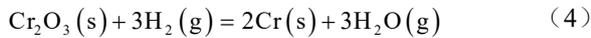
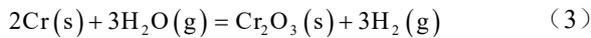


图 6 1000 °C 高温蒸气氧化不同时间后的截面形貌及 EDS 结果

Fig.6 Cross-sectional morphologies and EDS mappings after high temperature steam oxidation at 1000 °C: (a) 1 h, (b) 2 h, (c) 3 h, and (d) 4 h

层厚度反而变小。这主要是由于在开始氧化阶段生成的 Cr₂O₃ 层发生了还原反应, Cr₂O₃ 还原成 Cr, O 原子扩散至样品内部, 与 Zr 原子结合, 形成富氧锆, 即 α-Zr(O), 而随着氧化时间的增加, O 原子含量达到一定值时, 将形成 ZrO₂, 如图 7c 和 7d 所示, 这种现象在文献[20]中已经详细讨论过。而图 7 中 4 号点的 EDS 半定量分析结果也显示氧化 2~4 h 后的含氧量高于氧化 1 h 后的含氧量。此外, 根据 Fujii 理论^[32], Cr 在高温水蒸气气氛中, 会发生如式 (3) 和式 (4) 的化学反应。样品表层的 Cr 涂层与水蒸气发生氧化反应生成 Cr₂O₃ 和 H₂, 一部分 H₂ 会逸出, 而一部分 H₂ 与生成的 Cr₂O₃ 发生还原反应生成 Cr 和气态的水。这也是表面 Cr₂O₃ 层的厚度并不是随着氧化时间的增加而单调增加的一个原因。



2.2.4 物相分析

图 8 为高温蒸气氧化后的 Cr 涂层 Zr-4 合金样品的 XRD 图谱。图 8a 显示经 1000 °C 氧化 1~4 h 后, 4 个 XRD 图谱均识别了 Cr 的 3 个衍射峰和多个

Cr₂O₃ 的衍射峰, 可以发现随着氧化时间的增加, 3 个 Cr 的衍射峰强度逐渐减少, 而 Cr₂O₃ 的衍射峰强度逐渐增大, 尤其是 Cr₂O₃ (110) 和 (300) 2 个衍射峰增大的幅度最为明显。图 8b 显示经 1100 °C 氧化 1~4 h 后, 4 个 XRD 图谱也均识别了 Cr 的 3 个衍射峰和多个 Cr₂O₃ 的衍射峰。1100 °C 氧化 1 h 后的 XRD 图谱显示 Cr₂O₃ (110) 衍射峰的强度最大, 而 Cr 的 3 个衍射峰强度很小。而氧化 2 h 后, 还是 Cr₂O₃ (110) 衍射峰的强度最大, 但 Cr 的 3 个衍射峰强度相比氧化 1 h 后的衍射峰强度增大。而氧化 3 h 后, Cr (110) 衍射峰的强度最大, 其余 2 个 Cr 的衍射峰强度相比也增大。而氧化 4 h 后, 虽然是 Cr₂O₃ (110) 衍射峰的衍射强度最大, 但 Cr 的 3 个衍射峰强度相比氧化 1 h 后的衍射峰强度增大了不少。结合图 7 中 1100 °C 高温蒸气氧化后样品截面 SEM 图片, 随着氧化时间的增加, 表面 Cr₂O₃ 层发生还原反应, 残留的 Cr 涂层厚度没有减少, 反而增加, 反映在 XRD 图谱中 Cr 的衍射峰衍射强度并不随氧化时间的增加而减小, 这说明 XRD 分析结果与图 7 中样品截面 SEM 测试结果相吻合。

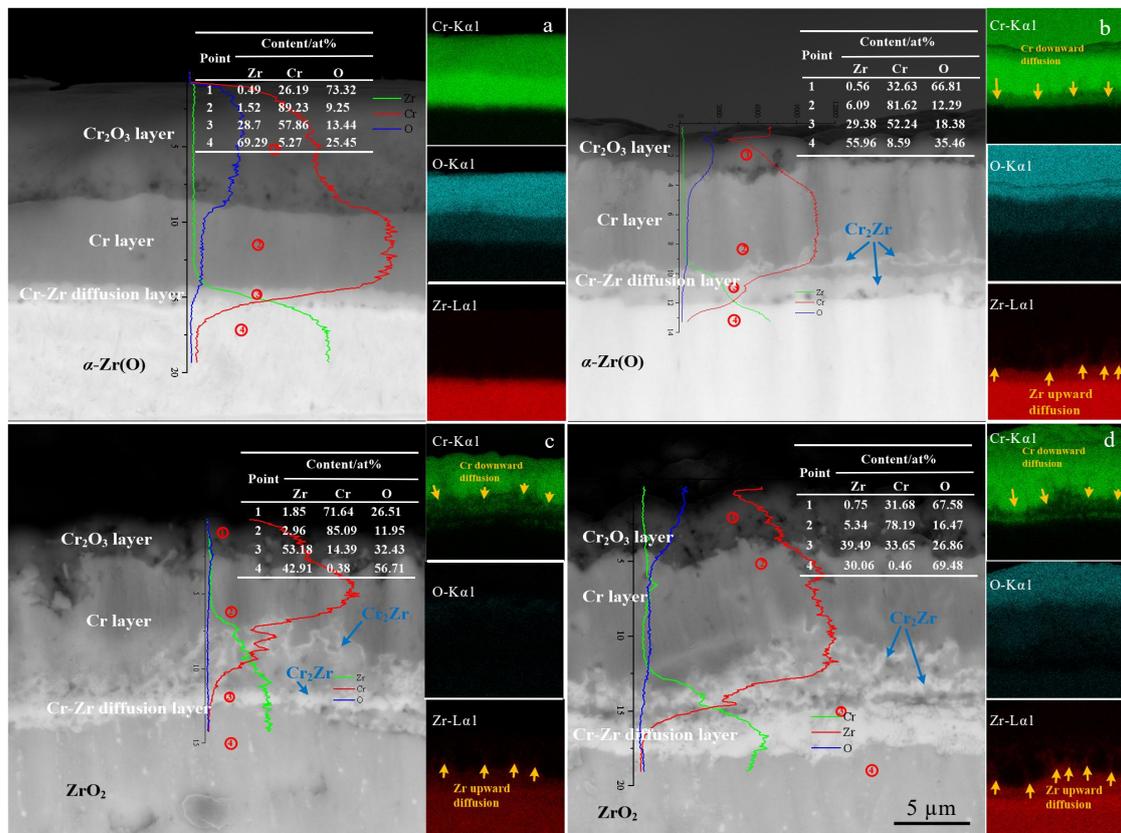


图 7 1100 °C 高温蒸气氧化不同时间后的截面形貌及 EDS 结果

Fig.7 Cross-sectional morphologies and EDS mappings after high temperature steam oxidation at 1100 °C: (a) 1 h, (b) 2 h, (c) 3 h, and (d) 4 h

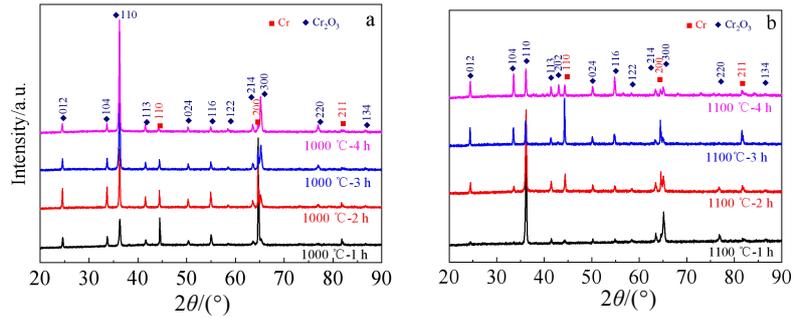


图 8 Cr 涂层 Zr-4 合金高温蒸气氧化后的 XRD 图谱

Fig.8 XRD patterns of Cr-coated Zr-4 alloy after high temperature steam oxidation: (a) 1000 °C and (b) 1100 °C

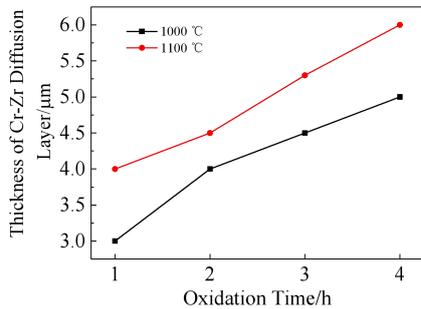


图 9 高温蒸气氧化后的 Cr-Zr 扩散层厚度

Fig.9 Thickness of Cr-Zr diffusion layer after high temperature steam oxidation

2.2.5 Cr-Zr 扩散层

在高温氧化过程中，由于 Zr 原子向外扩散和 Cr 原子的向内扩散在 Cr 涂层和 Zr-4 合金基体界面处会形成一个 Cr-Zr 扩散层，这种现象在许多文献中被提到^[18-20]。图 9 为 Cr 涂层 Zr-4 合金在 1000 和 1100 °C 高温蒸气氧化后的 Cr-Zr 扩散层厚度随氧化时间的变化趋势。由图可以看出，Cr-Zr 扩散层厚度随着氧化时间的增加而不断增大，且 1100 °C 形成的 Cr-Zr 扩散层厚度均比 1000 °C 的要大。在这 2 种氧化温度下，Cr-Zr 扩散层的厚度与氧化时间基本呈线性关系。因此，采用多弧离子镀制备的 Cr 涂层 Zr-4 合金在 1000 和 1100 °C 下表现出良好的抗高温蒸气氧化性能。

3 结 论

1) 多弧离子镀制备的 Cr 涂层 Zr-4 合金样品表面存在大量尺寸不等的大颗粒，Cr 涂层沿着(110)晶面择优生长。

2) Cr 涂层 Zr-4 合金与无涂层 Zr-4 合金在 1000 和 1100 °C 水蒸气中的氧化增重与时间近似遵循抛物线规律，拟合得到 Cr 涂层 Zr-4 合金 1000 和 1100 °C 的氧化速率常数 k_p 分别为 0.48246 和 3.29114 $g^2/(dm^4 \cdot h)$ ，相同温度

下 Cr 涂层 Zr-4 合金的氧化速率低于无涂层 Zr-4 合金。

3) 高温蒸气氧化后，样品表面首先生成晶须状氧化物，且氧化物间存在大量微孔。在 1100 °C 高温蒸气氧化 3 和 4 h 后，样品表面被氧化生成蠕虫状的团状物。样品截面呈层状结构，由外向内分别为 Cr_2O_3 层，Cr 涂层，Cr-Zr 扩散层， $\alpha-Zr(O)$ 层 (ZrO_2 层)，但表面 Cr_2O_3 层的厚度并不是随着氧化时间的增加而单调增加的。

4) 高温蒸气氧化后，在 Cr 涂层与 Zr-4 合金基体间生成 Cr-Zr 扩散层，Cr-Zr 扩散层厚度随氧化温度和氧化时间的增加而增大，且与氧化时间基本呈线性关系。因此，采用多弧离子镀制备的 Cr 涂层 Zr-4 合金在 1000 和 1100 °C 下表现出良好的抗高温蒸气氧化性能。

参考文献 References

[1] Pint B A. *Corrosion Science*[J], 2017, 35(3): 167
 [2] Kishimoto H, Park J S, Nakazato N *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2021, 557: 153253
 [3] Yang K, Kardoulaki E, Zhao D *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2021, 557: 153272
 [4] Yeom Hwasung, Maier Benjamin, Johnson Greg *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2019, 526: 151737
 [5] Jiang Jishen, Zhai Hailin, Gong Pengfeng *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2020, 394: 125747
 [6] Ma Xianfeng, Zhang Wenjie, Chen Zejia *et al. Frontiers in Energy Research*[J], 2021, 9: 655176
 [7] Xu Ze, Wei Junlong, Liu Yulan *et al. Annals of Nuclear Energy*[J], 2021, 163: 108560
 [8] Sidelev D V, Kashkarov E B, Grudinin V A *et al. Corrosion Science*[J], 2022, 195: 110018
 [9] Duan Zhengang(段振刚), Chen Ping(陈平), Zhou Yi(周毅) *et al. Nuclear Techniques(核技术)*[J], 2022, 45(3): 1
 [10] Dong Yue, Zhu Han, Ge Fangfang *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2019, 374: 393
 [11] Xiao Weiwei, Chen Huiqin, Liu Xiaoshuang *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2019, 526: 151777

- [12] Li Wentao, Wang Zhenyu, Shuai Jintao *et al.* *Ceramics International*[J], 2019, 45(11): 13912
- [13] Stanislav Mráz, Miléna Tyra, Moritz to Baben *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2020, 40(4): 1119
- [14] Han Xiaochun, Wang Yu, Peng Shuming *et al.* *Corrosion Science*[J], 2019, 149: 45
- [15] Wei Donghui(位东辉), Wu Yawen(吴亚文), He Xiujie(贺秀杰) *et al.* *China Surface Engineering(中国表面工程)*[J], 2019, 32(2): 44
- [16] Yeom H, Maier B, Johnson G *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2018, 507: 306
- [17] Li Zhuo, Liu Chunhai, Chen Qingsong *et al.* *Corrosion Science*[J], 2021, 191: 109755
- [18] Wei Tianguo, Zhang Ruiqian, Yang Hongyan *et al.* *Corrosion Science*[J], 2019, 158: 108077
- [19] Brachet Jean Christophe, Rouesne Elodie, Ribis Joël *et al.* *Corrosion Science*[J], 2020, 167: 108537
- [20] Han Xiaochun, Chen Chen, Tan Yongqiang *et al.* *Corrosion Science*[J], 2020, 174:108826
- [21] Kashkarov E B, Sidelev D V, Syrtanov M S *et al.* *Corrosion Science*[J], 2020, 175: 108883
- [22] Liao Yehong(廖业宏), Peng Zhenxun(彭振驯), Yan Jun(严俊) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2023, 52(1): 291
- [23] Wang Dong, Zhong Ruhao, Zhang Yapei *et al.* *Corrosion Science*[J], 2022, 206: 110544
- [24] Wang Yao, Chen Bo, Wang Xianzong *et al.* *Corrosion Science* [J], 2023, 217: 111099
- [25] Zhang Feng(张 锋), Zhang Chengyu(张程煜), Zhao Wanqian(赵琬倩) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2021, 50(10): 3677
- [26] Zhang Yao(张 瑶), Ying Wenqing(应雯清), Cheng Zanlin(程赞琳) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2022, 52(11): 4173
- [27] Huang Jinghao, Zou Shuliang, Xiao Weiwei *et al.* *Materials Characterization*[J], 2021, 178: 111211
- [28] Huang Jinghao(黄景昊). *Research on the Security Features of Accident Tolerant Chromium Coated Zirconium Alloy Cladding(耐事故铬涂层锆合金包壳安全特性研究)*[D]. Hengyang: University of South China, 2021
- [29] Okamoto H. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*[J], 2016, 37(5): 621
- [30] Gesmundo F, Hou P Y. *Oxidation of Metals*[J], 2003, 59(1-2): 63
- [31] Han Xiaochun, Xue Jiayang, Peng Shuming *et al.* *Corrosion Science*[J], 2019, 156: 117
- [32] Fujii C T, Meussner R A. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1964, 111(11): 1215

High Temperature Steam Oxidation Behavior of Cr-coated Zr-4 Alloy Prepared by Multi-arc Ion Plating at 1000 and 1100 °C

Liu Shihong^{1,2}, Xiao Weiwei^{1,2}, Luo Biao^{1,2}, Huang Jinghao^{1,2}, Zou Shuliang^{1,2}, Liu Yilong^{1,2}, Ren Zhenghao^{1,2}

(1. College of Mechanical Engineering, University of South China, Hengyang 421001, China)

(2. Hunan Provincial Key Laboratory of Emergency Safety Technology and Equipment for Nuclear Facilities, University of South China, Hengyang 421001, China)

Abstract: Cr-coated zirconium alloy cladding is an important method to improve the high temperature oxidation resistance of light water reactor fuel assembly. The high temperature oxidation behavior of Cr-coated Zr-4 alloys was studied in steam environment. The Cr-coated Zr-4 alloy samples were prepared by multi-arc ion plating process. High temperature oxidation experiments were carried out in 1000 and 1100 °C steam environment. The oxidation mass gain of the samples was obtained by a high precision balance, and the surface and cross-section micro-morphologies, element distribution, as well as phase and thickness of the Cr-Zr diffusion layer were analyzed by scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and X-ray diffractometer (XRD). The results show that there are a large number of droplets of different sizes on the surface of the Cr-coated Zr-4 alloy samples prepared by multi-arc ion plating, and the Cr coating grows preferentially along the (110) crystal plane. The oxidation mass gain per unit area and time approximately follows a parabolic law. The oxidation rate at 1100 °C is significantly higher than that at 1000 °C. At the same temperature, the oxidation rate of the Cr-coated Zr-4 alloy is lower than that of the uncoated Zr-4 alloy. After high temperature steam oxidation, whisker-like oxides are formed on the surface of the samples, and there are a large number of micro-pores between the oxides. After high temperature steam oxidation at 1100 °C for 3 and 4 h, the surface of the samples is oxidized to form worm-like agglomerates. The cross section of the samples has a layered structure, consisting of Cr₂O₃ layer, Cr coating, Cr-Zr diffusion layer, and α -Zr(O) layer (ZrO₂ layer). However, the thickness of the surface Cr₂O₃ layer does not increase synchronously with the increase in the oxidation time, while the thickness of the Cr-Zr diffusion layer increases with the increase in the oxidation temperature and oxidation time, which has a linear relationship with the oxidation time. Therefore, the Cr-coated Zr-4 alloy prepared by multi-arc ion plating shows good resistance to high temperature steam oxidation at 1000 and 1100 °C.

Key words: Cr-coated Zr-4 alloy; high temperature steam oxidation; oxidation rate; Cr-Zr diffusion; multi-arc ion plating

Corresponding author: Huang Jinghao, Ph. D., Lecturer, College of Mechanical Engineering, University of South China, Hengyang 421001, P. R. China, E-mail: huangjh2019@126.com