

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20181212001

锆合金表面 CrAl 涂层的高温氧化与拉伸行为

位东辉¹, 吴亚文², 贺秀杰¹, 马显锋^{1,3}, 王 辉³, 施惠基⁴

(1. 中山大学 中法核工程与技术学院, 珠海 519082; 2. 华电电力研究院有限公司, 杭州 310030; 3. 中国核动力研究设计院 反应堆燃料及材料重点实验室, 成都 610041; 4. 清华大学 航天航空学院, 北京 100084)

摘要: 为研究 CrAl 涂层的高温氧化和拉伸行为, 提高锆合金的抗高温氧化性能, 采用多弧离子镀技术在锆合金表面制备 CrAl 涂层。利用高温热处理炉在 360~1160 °C 和 860~1160 °C 下分别对原始锆合金和带 CrAl 涂层锆合金进行氧化测试, 研究二者的氧化增重行为。采用扫描电镜 (SEM) 和 X 射线衍射 (XRD) 对氧化前后样品的微观形貌、成分与相结构进行系统表征分析。通过原位拉伸测试对原始锆合金和带 CrAl 涂层试样的力学性能进行研究。结果表明: CrAl 涂层氧化时通过形成致密的 Al₂O₃ 和 Cr₂O₃ 氧化层, 显著降低了氧化增重, 在 1060 °C 高温下基体未被明显氧化。原位拉伸时 CrAl 涂层直到 4% 应变时才出现少量微裂纹, 显示出较好的塑性变形能力, 样品断裂前未见涂层剥落。多弧离子镀制备的 CrAl 涂层表现出优异的抗氧化性能, 涂层与锆合金具有较好的力学相容性, 该涂层具有发展成为事故容错燃料 (ATF) 包壳涂层的潜力。

关键词: 多弧离子镀; 事故容错燃料涂层; CrAl; 抗高温氧化; 拉伸行为

中图分类号: TG174.444

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2019)02-0044-10

High-temperature Oxidation and Tensile Behaviors of CrAl Coating on Zirconium Alloy

WEI Donghui¹, WU Yawen², HE Xiujie¹, MA Xianfeng^{1,3}, WANG Hui³, SHI Huiji⁴

(1. Sino-French Institute of Nuclear Engineering and Technology, Sun Yat-sen University, Zhuhai 519082, China; 2. Huadian Electric Power Research Institute Co., Ltd., Hangzhou 310030, China; 3. Science and Technology on Reactor Fuel and Materials Laboratory, Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610041, China; 4. School of Aerospace, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: To understand the oxidation and tensile behavior of CrAl coating, and improve the high temperature oxidation resistance of zircaloy, CrAl coating was deposited on zirconium alloys by multi-arc ion plating. Oxidation tests were conducted at different temperature from 360 °C to 1160 °C, and from 860 °C to 1160 °C for zirconium alloys and CrAl-coated Zircaloy in a high temperature heat treatment furnace, respectively. SEM and XRD were used to analyze the microstructure morphology, composition, and phase distribution before and after oxidation tests. In situ tensile tests were conducted to analyze the mechanical properties of zircaloy and CrAl coating. The results show the CrAl coating decreases the oxidation weight gain due to the dense Al₂O₃ and Cr₂O₃ oxide protecting, the substrate is not oxidized till a temperature up to 1060 °C. The CrAl coating shows microcracks till 4% tensile strain without peeling off before rupture. The CrAl coating exhibits excellent oxidation resistance and good mechanical properties, indicating that the CrAl coating is a potentially good candidate for accident tolerant fuel (ATF) cladding coating.

Keywords: multi-arc ion plating; ATF coatings; CrAl; high-temperature oxidation resistance; tensile behavior

收稿日期: 2018-12-12; 修回日期: 2019-04-03

通信作者: 马显锋 (1984—), 男 (汉), 副教授, 博士; 研究方向: 先进核材料与力学研究; **E-mail:** maxf6@mail.sysu.edu.cn

基金项目: 广东省教育厅青年创新人才项目 (2016KQNCX005); 广东省重大科技专项 (2017B020235001); 反应堆燃料及材料重点实验室基金

Fund: Supported by Foundation for Youth Innovation Talents in Education Department of Guangdong (2016KQNCX005), Guangdong Provincial Key S&T Special Project (2017B020235001) and the Fund of Science and Technology on Reactor Fuel and Materials Laboratory

引用格式: 位东辉, 吴亚文, 贺秀杰, 等. 锆合金表面 CrAl 涂层的高温氧化与拉伸行为[J]. 中国表面工程, 2019, 32(2): 44-53.

WEI D H, WU Y W, HE X J, et al. High-temperature oxidation and tensile behaviors of CrAl coating on zirconium alloy[J]. China Surface Engineering, 2019, 32(2): 44-53.

0 引言

锆合金具有中子吸收截面小、耐腐蚀和力学性能优异等特点,被广泛用于压水堆的燃料包壳材料^[1-2]。在核反应堆 LOCA(Loss of coolant accident)失水事故工况下,锆合金包壳管温度急剧上升并与水蒸气反应,会产生大量氢气和热量,引起严重事故^[3]。减缓失水事故工况下锆包壳与水蒸气的反应,提高核燃料元件在事故工况下的安全性,已成为提升包壳管耐事故能力的重要需求^[4]。因此,世界核能领域提出了事故容错燃料(Accident tolerant fuel, ATF)的概念,受到核工程界和学术界的高度关注,围绕耐事故包壳材料和耐事故燃料芯块的研究蓬勃开展^[5]。耐事故包壳材料的研究主要有两个方面:一是具有抗氧化和耐腐蚀性的包壳材料,如 SiC 复合材料、Mo 合金、FeCrAl 合金等;二是对包壳锆合金进行表面改性,提升其抗高温氧化性能。其中,在锆合金表面制备耐高温氧化耐腐蚀涂层,不需改变现有反应堆和核燃料相关设计,又能直接改善事故工况下的耐事故性能,被认为是有望在近年内获得商业应用的一种技术^[6]。

目前,国际上关于锆合金包壳表面涂层的研究还处于初期研究阶段,主要以提高锆合金包壳耐失水事故能力为主,抗高温氧化性能是其最重要的指标之一。国内外研究的涂层包括:金属涂层(Cr^[1,7]、FeCrAl^[8])、陶瓷涂层(MAX 相^[9-10]、碳化物^[11-12]、氮化物^[13])和复合涂层^[14]等。金属涂层如 FeCrAl 和 Cr 在高温下氧化会生成致密的 Cr₂O₃ 和 Al₂O₃,阻碍氧扩散至基体,从而提升锆合金基体的抗氧化能力^[1,7]。Max 相中含有 Al 和 Cr 元素,在高温下氧化会生成致密的 Cr₂O₃ 和 Al₂O₃ 氧化膜,因而也具有有良好的抗氧化性^[9-10]。SiC 涂层的研究显示^[12],在 750 °C 和 1200 °C 水蒸气中,涂层样品氧化增重是锆合金基体的 1/5,显示出良好的抗氧化性能,但 SiC 涂层的高质量制备是目前需攻克的技术难点之一。在 Cr 涂层方面,美国、法国和韩国都围绕氧化性能开展了研究^[15-17],指出 Cr 涂层可显著提升锆合金的抗氧化性能。Chen 等^[18]初步研究了纯 Ti 表面的 CrAl 涂层,指出该涂层能减缓氧向基体 Ti 的扩散。关于 CrAl 涂层能否作为锆包壳的耐事故涂层近期受到关注,但现有的少量试验尚不足以得出结论^[19-20]。

另一方面,压水堆一回路的压力环境以及升降功率和流致振动等引起的应力会影响包壳锆管的受力变形,因此带 ATF 涂层锆合金的力学性能评估也是重要指标之一。

研究采用多弧离子镀技术在锆合金表面制备 CrAl 涂层,并对原始锆合金和 CrAl 涂层样品进行高温氧化性能测试。通过对 CrAl 涂层样品氧化前后截面微观观测和氧化增重分析,研究了 CrAl 涂层对锆合金高温氧化行为的影响规律及机理;通过对锆合金和 CrAl 涂层样品原位拉伸测试,研究了 CrAl 涂层和锆合金的塑性变形和断裂行为。为进一步优化锆合金表面的 CrAl 涂层提供了试验参考依据。

1 试验过程

1.1 涂层的制备

采用多弧离子镀技术,工作气体选为纯度为 99.99% 的氩气,靶材采用 CrAl 合金靶(Cr/Al 原子百分比为 1:1),基体材料为经过热冷轧处理的锆合金薄板,其化学成分如表 1 所示,主要元素包括 Zr、Hf、C、Fe 和 Cr 等。将锆合金薄板切成 25 mm×15 mm×2.5 mm 和 4 mm×4 mm×0.8 mm 的薄片试样和原位拉伸试样,分别用作氧化测试、同步热分析和拉伸测试,拉伸试样尺寸如图 1 所示。用砂纸对样品进行逐级打磨(360、600、800、1000、1200 和 1500 号),并进行抛光,经无水乙醇超声清洗 10 min,吹干后装炉。炉腔真空

表 1 锆合金化学成分

Table 1 Chemical composition of Zircaloy alloy (w%)									
Element	Hf	Fe	Cr	O	Al	N	C	H	Zr
Content	1.6	0.09	0.012		<0.01	0.20	0.01		Bal.

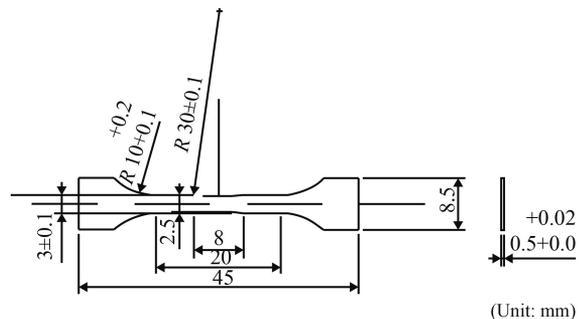


图 1 拉伸试样示意图

Fig. 1 Schematic diagram of tensile test sample

室抽至 8.0×10^{-3} Pa 以下, 设置工件支架偏压为 -500 V, 通入 Ar 气, 然后利用 Ar 气和 CrAl 靶分别对锆合金表面清洁 60 s 和 120 s。在沉积 CrAl 工作层之前, 将偏压调到 -200 V, 电流为 100 A, 沉积 CrAl 过渡层, 沉积时间为 15 min。制备涂层时, 锆合金基体温度为 200 °C, 偏压为 -80 V, 电流为 100 A, 气体压力为 1.5 Pa, CrAl 靶沉积时间为 120 min。

1.2 表征方法

氧化试验采用恒温氧化法在马弗炉中进行, 试验介质为空气, 氧化时间为 1 h。炉温稳定在测试温度后, 将样品放入炉中保温, 保温结束后将样品取出空冷。为保证试样表面与空气充分接触, 将试样倾斜放在坩埚内。原始锆合金试样的氧化测试温度为 $360 \sim 1160$ °C, 中间每隔 100 °C 作为氧化测试温度; 重点关注 CrAl 涂层样品在较高温度下的氧化性能, 因此其测试温度选为 860 、 960 、 1060 和 1160 °C。

CrAl 涂层样品氧化前后的截面形貌采用 Quanta-400F 型扫描电子显微镜来观察, 电镜配备能谱 EDS 分析可得涂层氧化前后的元素成分分布。涂层的相组成采用 D/Max-III A 型 X 射线衍射仪 (XRD) 进行测试标定。同步热分析采用 STA449F3 型热分析仪进行测试。测试在空气中进行, 分为两步: 先以 20 °C/min 的升温速率升到预定温度, 然后保持恒温 30 min。

原始锆合金和带 CrAl 涂层试样的拉伸试验在特殊设计的原位微尺度力学测试系统上进行。该设备具有 5 kN 最大载荷, 配备放大倍数 $200 \sim 2500$ 的显微镜, 可开展拉伸、疲劳和蠕变测试。

拉伸测试中, 位移控制速率为 0.3 mm/min, 在拉伸过程中采用高倍光学显微镜观测, 可实现对试样表面晶粒尺度变形、损伤和裂纹演化等特征进行记录和分析。

2 结果与讨论

2.1 CrAl 涂层初始形貌和成分

图 2(a) 为 CrAl 涂层的初始表面形貌, 可见电弧离子镀常见的金属熔滴沉积形成的颗粒物。图 2(b) 为 CrAl 涂层的初始截面形貌, 从图中可见涂层厚度约为 $6 \mu\text{m}$, 涂层与基体结合紧密, 未见界面裂纹。对 CrAl 涂层截面沿图 2(b) 的 A-B 段进行 EDS 线扫描, 结果如图 3(a) 所示, 成分显示涂层厚度与图 2(b) 的观察一致。在涂层-基体界面处, 由于元素的相互扩散, 出现了 Zr、Cr 和 Al 共存的过渡区, 这有利于涂层与基体界面结合。CrAl 涂层中 Cr 和 Al 原子百分比约为 $1.63 : 1$, 已有研究表明多弧离子镀膜沉积参数会直接影响涂层元素成分^[21-23], Cr 和 Al 的离化率不同以及二者的反溅射作用差异会影响涂层原子个数比。图 3(b) 为 CrAl 涂层的 XRD 图谱, 表明物相主要包括 AlCr_2 、 Al_8Cr_5 和 Zr, 不存在 Cr、Al、 Cr_2O_3 和 Al_2O_3 相。图 3(c)(d) 为 CrAl 初始涂层表面元素 XPS 谱, Cr 2p 峰对应的结合能分别为 574.0 和 576.7 eV (图 3(c)), Al 2p 峰对应的结合能分别为 72.3 和 74.4 eV (图 3(d))。关于 AlCr_2 相和 Al_8Cr_5 相中 Al 和 Cr 所对应结合能较少见诸报道, 结合图 2(d) XRD 结果推断, 结合能为 574.0 和 576.7 eV, 72.3 和 574.4 eV 可能分别对应 AlCr_2 和 Al_8Cr_5 相。以往研究表明 CrAl 涂层中

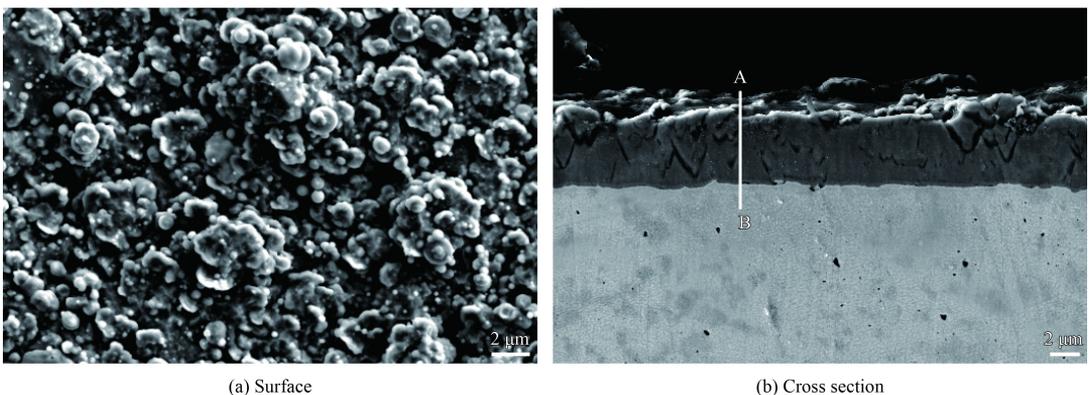


图 2 CrAl 涂层形貌

Fig.2 Morphologies of CrAl coating

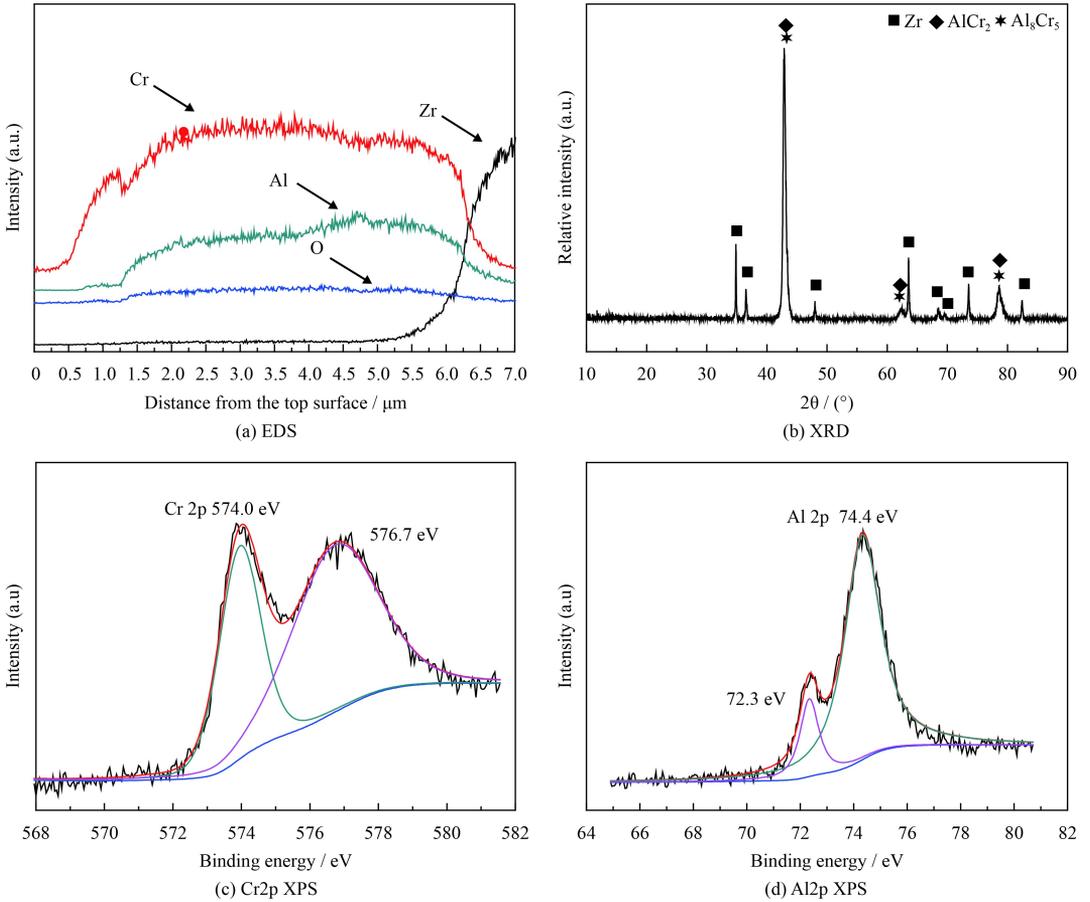


图 3 CrAl 涂层相成分分析
Fig.3 Composition analysis of CrAl coating

Cr 和 Al 原子百分比会影响形成的物相, Cr/Al 原子百分比为 67/33 和 42/58 时, 涂层表面主要物相分别为 $AlCr_2$ 和 Al_8Cr_5 ^[20], Cr/Al 原子百分比为 1.63 : 1 时, 涂层主要可能为 $AlCr_2$ 和 Al_8Cr_5 混合相, 美国 UIUC 的 Mouche 和 Zhong 团队关于 CrAl 涂层的研究也得到同样的结果^[20]。

2.2 CrAl 涂层氧化后的表征分析

图 4 为原始锆合金和带 CrAl 涂层锆合金试样在不同温度下的氧化增重曲线, 从图可见曲线大致分为两阶段: 初始阶段和快速氧化阶段。初始阶段样品氧化速率较小, 单位面积增重缓慢。当氧化温度高于某一值时, 进入快速氧化阶段, 增重随着温度上升而线性增加。为了便于比较, 此处将本课题组采用多弧离子镀制备的 CrAlN 涂层试样和 CrTiAlN 涂层试样^[24]的氧化增重结果也一并列入图 4 中。由图可见, 原始锆合金、CrAlN 涂层试样和 CrTiAlN 涂层试样的氧化增重转折点约为 860 °C, CrAl 涂层试样的氧化增重转折点约

为 1060 °C, 且相同温度下 CrAl 涂层试样氧化增重明显低于 CrAlN 和 TiCrAlN 涂层试样。3 种涂层样品的增重都远低于原始锆合金, 这表明涂层试样具有更优异的抗高温氧化性能。

在温度一定的情况下, 氧化增重和氧化时间

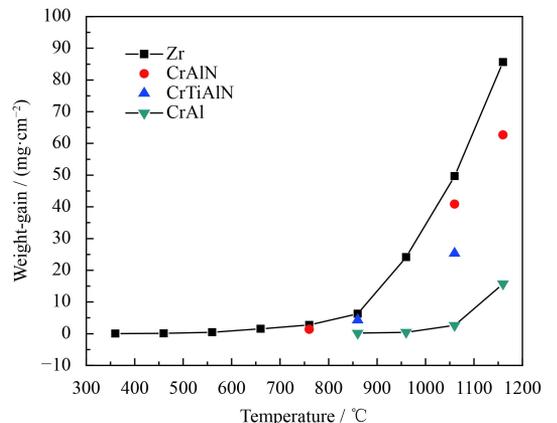


图 4 锆合金和涂层样品在不同温度下氧化 1 h 的增重曲线^[24]
Fig.4 Weight gains of zirconium alloy and coated samples after oxidation test under different temperatures for 1 h

的关系可用式(1)表示,通常假定此方程符合抛物线规律,其中 t 为氧化时间, k 为氧化速率常数, w 为氧化增重。

$$w^2 = kt \quad (1)$$

Arrhenius 方程描述了氧化速率常数与温度的关系,如式(2)所示,其线性形式如式(3)所示,其中 R 为气体常数, E_a 为氧化活化能, T 为热力学温度。

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

$$\ln(k) = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (3)$$

由公式(1)和(3)得到氧化增重与温度的关系,公式如下:

$$\ln(w) = -\frac{E_a}{2RT} + \frac{\ln(At)}{2} \quad (4)$$

根据公式(4)拟合出 $\ln w-1/T$ 线性关系曲线,如图5所示,可得锆合金氧化增重曲线斜率为 -0.8678×10^4 ,进而求得锆合金氧化活化能 E_a 为 144.3 kJ/mol 。同理可得,CrAl涂层的氧化活化能为 430.8 kJ/mol 。图中也画出了CrAlN涂层和CrTiAlN涂层的线性回归线(对应 E_a 约 $222 \sim 243 \text{ kJ/mol}$,介于锆合金和CrAl涂层之间)作为对比参考,式(4)是否适用于CrAlN和CrTiAlN涂层有待进一步研究。在温度一定的情况下,4种涂层的氧化速率按照:CrAl < CrAlN < CrTiAlN < Zr。这表明CrAlN涂层、CrTiAlN涂层和CrAl涂层能有效提

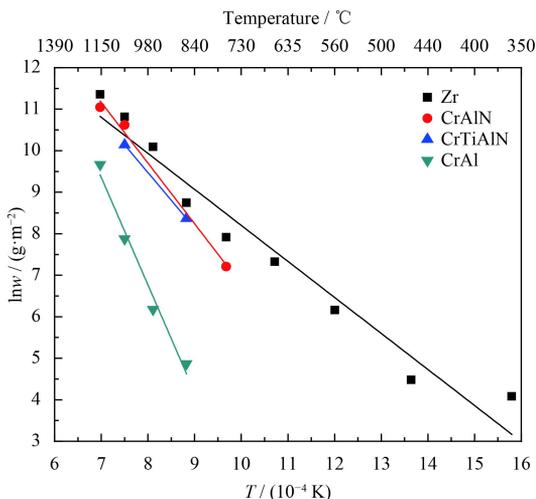


图5 氧化增重和温度关系拟合曲线

Fig.5 Fitting curves of the relationship between oxidation weight gain and temperature

高锆合金的抗氧化性能,且CrAl涂层的耐氧化性优于CrAlN涂层和CrTiAlN涂层。

图6为CrAl涂层样品经不同温度氧化1h后的XRD图谱。在 $860 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,XRD中的强峰为 AlCr_2 ,与原始涂层相比峰值变高,这是因为高温氧化使原始涂层中的 Al_8Cr_5 相转化为 AlCr_2 相^[20];弱峰为 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 和Zr;衍射结果表明试样表面的氧化物由 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 构成。在 $1060 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,XRD显示强峰为 AlCr_2 相,与 $860 \text{ }^\circ\text{C}$ 氧化后的涂层相比, AlCr_2 峰值降低,这是因为部分 AlCr_2 氧化生成 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 ,峰位稍微偏移;氧化物为 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 ,同时产生了 Al_2Zr 。从不同温度下的氧化生成物可见:涂层试样抗高温氧化性能优于原始锆合金是由于涂层表面氧化生成了 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 ,阻止了O向基体扩散;在XRD检测精度内,文中XRD结果未检测到锆氧化物,这表明在 $1060 \text{ }^\circ\text{C}$ 高温下锆合金基体未发生明显氧化,CrAl涂层起到了高温保护作用。

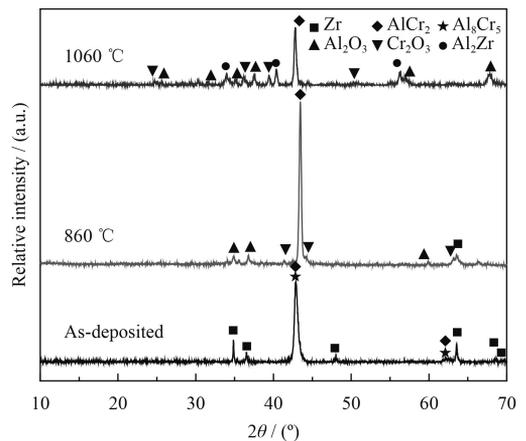


图6 带CrAl涂层试样在不同温度下恒温氧化1h后的XRD图谱

Fig.6 XRD patterns of CrAl-coated zirconium alloy after oxidation at different temperature for 1 h

图7(a)(b)分别为CrAl涂层试样经 $860 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1060 \text{ }^\circ\text{C}$ 氧化1h后的表面形貌。由图可知,经氧化之后,涂层表面可见氧化层,颗粒棱角变平滑,试样表面未见显著宏观裂纹。图7(c)(d)分别为CrAl涂层试样经 $860 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1060 \text{ }^\circ\text{C}$ 氧化1h后的截面形貌, $1060 \text{ }^\circ\text{C}$ 样品氧化后的疏松多孔性显著增加。图7(e)(f)分别为图7(c)(d)涂层试样截面的线扫描图谱。在 $860 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,氧元素含量增加仅发生在涂层表面处,并未扩散至涂层内部;而Al元素分布在涂层/基体界面附近(如

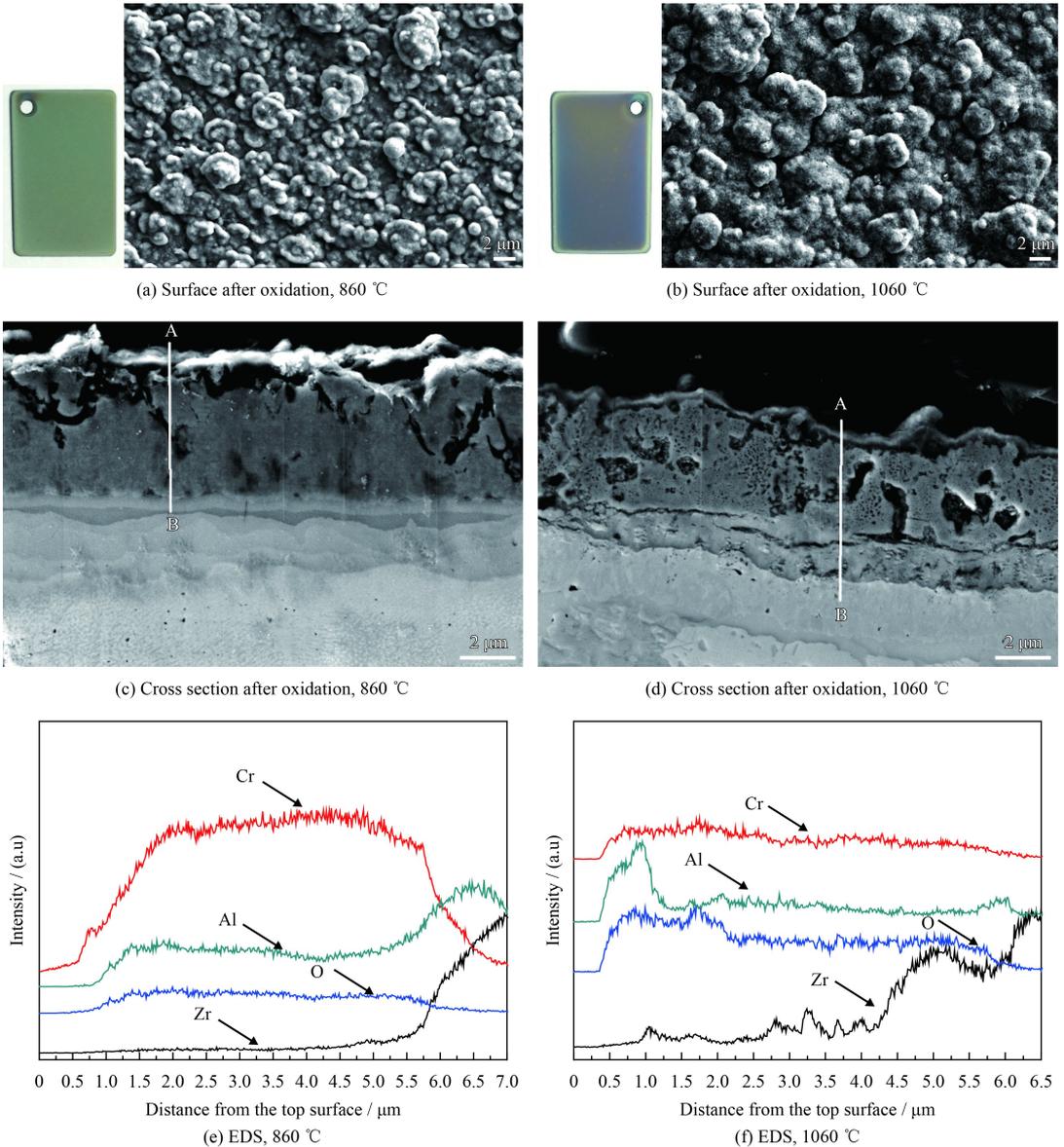


图 7 带 CrAl 涂层试样在不同温度下氧化 1 h 后的 SEM 形貌和 EDS 线扫图谱

Fig.7 SEM images and EDS line patterns of CrAl-coated zircaloy after oxidation for 1 h at different temperatures

图 7(e) 处出现峰值, 表明高温下 Al 元素向基体内部扩散, XRD 结果显示未检测到有新相的形成。在 1060 °C 下氧化 1 h 后, 截面形貌 (图 7(d)) 显示涂层表面出现氧化层, 这与图 7(f) 中元素分布曲线显示 O、Al 和 Cr 元素含量在涂层表层处增加一致; 涂层表面 Al 元素含量出现峰值, 这与 1060 °C 时 Al 元素向表面扩散显著并氧化形成大量 Al_2O_3 有关。此外, XRD 显示涂层内部 Zr 元素含量增加, 这是因为 1060 °C 时 Zr 与 CrAl 涂层的相互扩散, Zr 元素向涂层内部扩散^[20], 并在深度约 5 μm 处出现峰值, XRD (图 6) 显示有新相 Al_2Zr 形成。Al、Cr、Zr 元素的扩散层较薄,

Kim 等^[7] 采用 TEM 分析了 Cr 涂层-Zr4 基体扩散后界面附近元素分布, 扩散层可起到增加涂层结合力的作用。与之对应, 图 6 物相分析表明涂层表面生成了 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 , 其中, Al 元素在高温下向涂层表面扩散使得 Al_2O_3 发生在涂层外表面, Cr_2O_3 处于第二层, 与图 7(f) 所示一致。Cr 元素有助于形成初始氧化层, 也可稳定已形成的 Al_2O_3 。文献中关于 FeCrAl 涂层^[8] 和 Cr 涂层^[7] 的高温氧化行为研究也得到了与文中相似的结论。

2.3 同步热分析

图 8 为升温过程中铝合金和 CrAl 涂层样品的

热重分析 (TGA) 和差热分析 (DSC) 曲线。由图 8 可知, 在温度低于 700 °C 时, 原始锆合金氧化增重缓慢, 并伴有少量的热量释放。由于锆合金由 α 相向 β 相转变温度为 862 °C^[25], 因此, 在 860 °C 时开始吸热, 在 902 °C 时出现了吸热峰。随着温度的进一步升高, 氧化增重速率变大, 热量释放也随之增加。在 1102 °C 时, 锆合金的 DSC 差热曲线出现转折, 热量释放迅速增加。这可能是由于锆合金在中温氧化时生成的部分四方和立方相亚稳态锆氧化物, 在高温时向稳定的单斜相转变并放热, 导致放热显著增加。与原始锆合金相比, CrAl 涂层样品的 TGA 曲线在 30~1000 °C 区间内几乎保持不变, 曲线上升则是在 1100 °C 后; 由于涂层的轻微氧化放热, CrAl 涂层的 DSC 曲线呈现缓慢下降趋势, 但中间出现了两个微弱的吸热峰; 涂层在 902 °C 下的吸热峰可能是锆基体相变导致, 在 1123 °C 出现的吸热峰与涂层相成分分解吸热有关^[17], 同时涂层的氧化放热使得吸热峰很微弱。

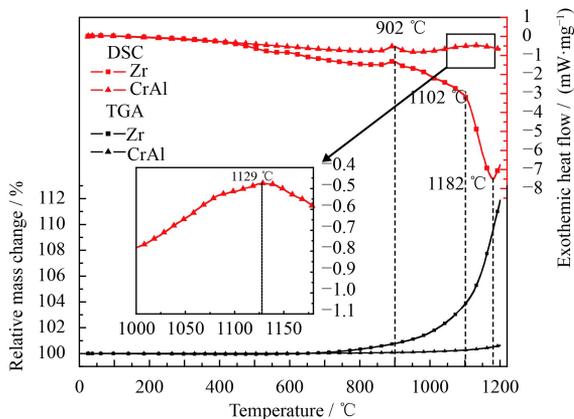


图 8 锆合金和 CrAl 涂层样品 DSC 及 TGA 曲线

Fig.8 DSC and TGA curves of zirconium alloy and CrAl-coated zirconium alloy samples

图 9 为同步热分析测试得到的原始锆合金和 CrAl 涂层样品在 1200 °C 时的氧化动力学曲线。由图 9 的同步热分析结果可知, 随着时间延长样品氧化增重逐渐增大, 1200 s 以后锆合金的氧化增重曲线趋于平缓, 这表明氧化已经进入锆合金样品内部而逐渐趋近饱和。CrAl 涂层试样氧化增重近似呈线性规律, 表明 CrAl 涂层以相对稳定的低速率发生缓慢氧化。这一结果直观地表明 CrAl 涂层样品在 1200 °C 高温下比原始锆合金具有更优异的抗氧化性能。

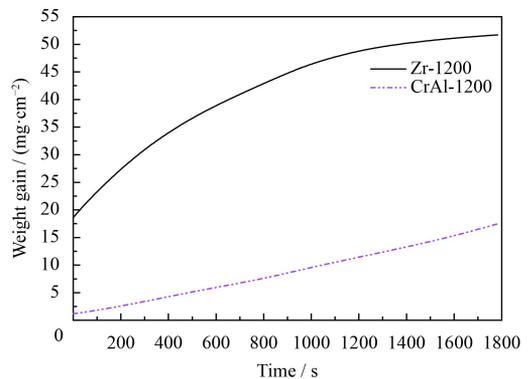


图 9 锆合金和 CrAl 涂层样品的氧化增重随时间变化曲线

Fig.9 Weight gain of zirconium alloy and CrAl-coated zirconium alloy versus time

2.4 原位拉伸测试

为了便于观察分析锆合金的晶粒尺度塑性变形特征, 本处对辊压锆合金进行了退火处理, 得到的等轴晶结构。锆合金和 CrAl 涂层拉伸试样的应力应变曲线显示其拉伸强度和伸长率非常接近, 二者的平均值分别为 376 MPa 和 12.1%。锆合金的初始等轴晶结构如图 10(a) 所示, 晶粒尺寸约为 40 μm 。图 10 中的样品拉伸轴向为水平方向。在拉伸过程中, 锆合金的主要塑性变形机制

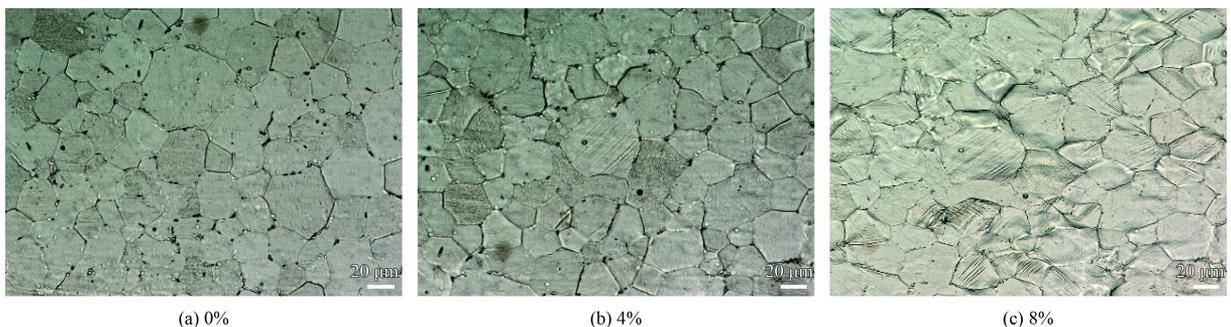


图 10 锆合金拉伸至 0%、4% 和 8% 应变时的形貌

Fig.10 Morphologies of zirconium alloy after tensile tests at strain of 0%, 4% and 8%

表现为晶粒内部的滑移与晶粒间的变形协调。在拉伸应变为 4% 时 (图 10(b)), 少数的晶粒内部产生了与水平方向成一定夹角的滑移线, 这是由于这些晶粒取向较软, 使得基面滑移和柱面滑移易于开动; 当拉伸应变达到 8% 时, 钎合金的大部分晶粒内部都可见滑移线 (图 10(c)), 样品表面不平更显著, 可见宏观剪切带, 显示发生了大范围的塑性变形, 且塑性变形具有非均匀的特点。

图 11 为带 CrAl 涂层钎合金样品的原位拉伸测试结果。在拉伸过程中, 当应变低于 4% 时

CrAl 涂层表面未见裂纹, 显示出涂层具有较好的塑性变形能力。当应变达到 4% 时 (图 11(b)), 涂层边缘开始出现与拉伸方向垂直的微裂纹。随着应变增大, 涂层表面裂纹数量增加、密度变大。当应变达到 8% 时, 涂层表面出现与拉力方向成约 45° 角的裂纹如图 11(c) 所示, 这可能是由于基体发生了显著剪切变形 (图 10(c)) 而影响表面涂层完整性。整个实验过程中, 样品断裂前均未见涂层剥落, 显示出 CrAl 涂层与钎合金基体间结合良好。

图 12 为拉伸断裂后 (延伸率达到 11.5%) 的

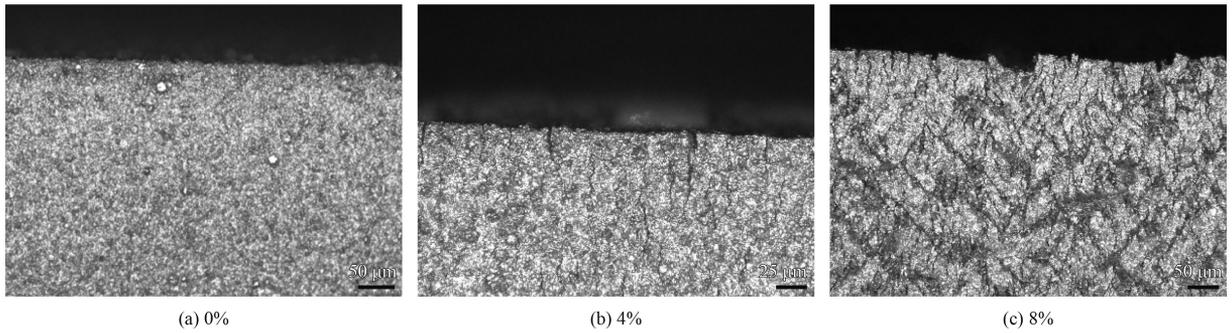


图 11 带 CrAl 涂层钎合金在 0%、4% 和 8% 应变时的形貌

Fig. 11 Morphologies of CrAl-coated zirconium alloy after tensile tests at strain of 0%, 4% and 8%

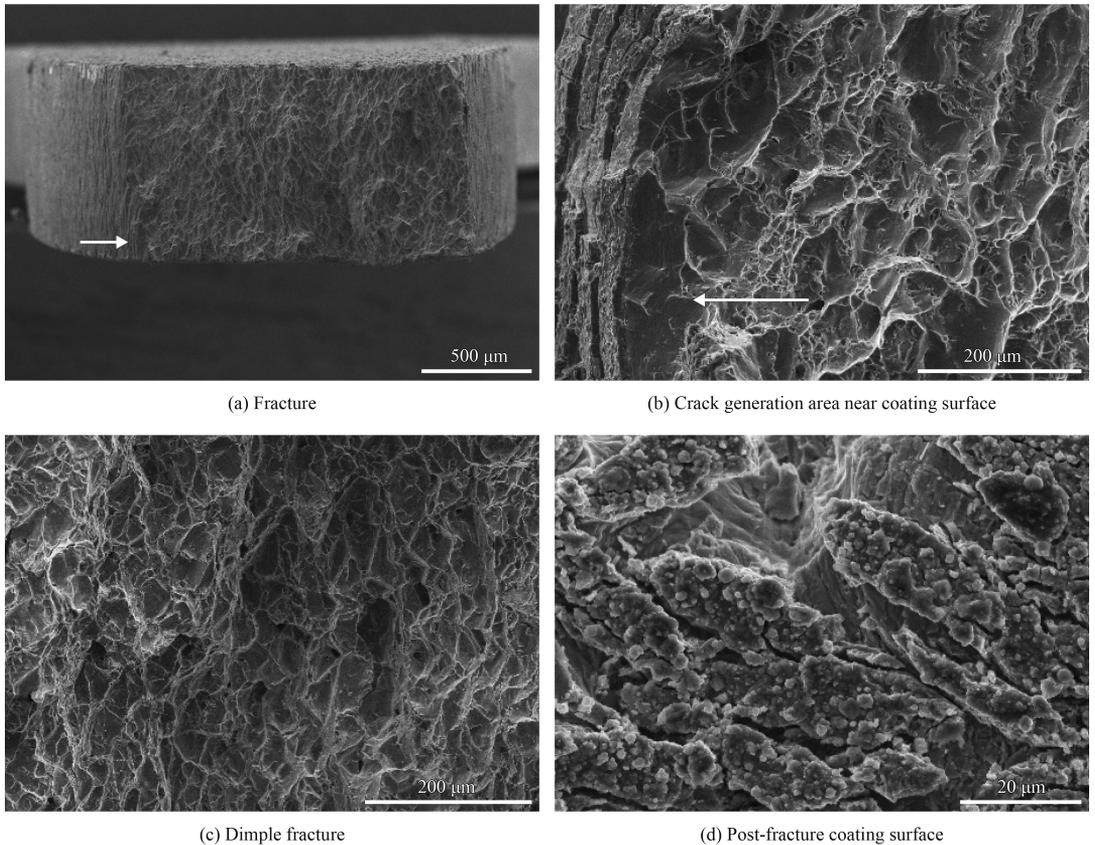


图 12 带 CrAl 涂层钎合金试样的拉伸断裂微观特征

Fig. 12 Fracture features of CrAl-coated zirconium alloy after tensile tests

CrAl 涂层样品的 SEM 形貌。图 12(a) 为拉伸断口的全貌, 箭头所指为裂纹萌生区域。图 12(b) 为图 12(a) 中裂纹萌生区域的高倍图片, 由图可见, 裂纹萌生及初始扩展区域比较平滑, 由钎合金的晶体滑移变形和晶体学断裂主导。裂纹扩展区域起伏逐渐加剧, 并可见韧窝形貌。图 12(c) 为试样断口中心区域, 可见大量韧窝组织和孔洞, 显示出钎合金良好的塑性变形能力和韧性断裂模式。图 12(d) 可见涂层发生周期性条状开裂, 涂层未见明显剥落, 主开裂方向与拉伸轴垂直, 涂层间隙可见基体钎合金的显著塑性滑移变形。这是由于 CrAl 涂层的塑性变形能力不及基体钎合金, 因而在拉伸变形超出涂层的临界应变后, 涂层开裂而基体继续伸长, 从而使得开裂后涂层的间隙增大。拉伸过程中, 基体钎合金的塑性滑移变形会受到 CrAl 涂层的阻碍作用, 涂层的变形开裂在一定程度上延缓了基体裂纹的产生, 从而有助于提高合金的力学性能。

3 结 论

(1) CrAl 涂层在高温氧化条件下与空气反应生成致密 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 氧化膜, 氧化速率和氧化增重都远小于原始钎合金, 显示出优异的抗氧化性能, 比 CrTiAlN 涂层和 CrAlN 涂层的抗氧化性能更好。

(2) TGA 曲线显示出钎合金在 700 °C 以下氧化缓慢, 在 900 °C 以上氧化增重迅速, 在 1200 °C 下氧化半小时后增重趋于平缓饱和; CrAl 涂层在 1100 °C 以下氧化缓慢, 高于该温度时氧化加快, 在 1200 °C 下氧化半小时的氧化增重速率很小, 维持在 $0.01 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

(3) 带 CrAl 涂层样品在 4% 拉伸应变前未见微裂纹, 显示出涂层较好的塑性变形能力; 高应变下涂层出现多裂纹, 试样断裂前尚未见涂层剥落, 显示出涂层与基体界面结合良好。

(4) 鉴于 CrAl 涂层样品具有优异的抗氧化性能和塑性变形能力, 与钎合金基体具有较好的力学相容性, 建议 CrAl 涂层可作为一种候选的核燃料包壳事故容错涂层开展进一步研究。

参考文献

- [1] PARK J H, KIM H G, PARK J Y, et al. High temperature steam-oxidation behavior of arc ion plated Cr coatings for accident tolerant fuel claddings[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2015, 280: 256-259.
- [2] 柏广海, 陈志林, 张晏玮, 等. 核燃料包壳钎合金表面涂层研究进展[J]. *稀有金属材料与工程*, 2017(7): 2035-2040. BAI G H, CHEN Z L, ZHANG Y W, et al. Research progress of coating on zirconium alloy for nuclear fuel cladding[J]. *Rare Metal Materilas & Engineering*, 2017(7): 2035-2040 (in Chinese).
- [3] 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.
- [4] PINT B A, TERRANI K A, YAMAMOTO Y, et al. Material Selection for Accident Tolerant Fuel Cladding[J]. *Metallurgical & Materials Transactions E*, 2015, 2(3): 1-7.
- [5] OTT L J, ROBB K R, WANG D. Preliminary assessment of accident-tolerant fuels on LWR performance during normal operation and under DB and BDB accident conditions[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2014, 448(1-3): 520-533.
- [6] CHENG T, KEISER J R, BRADY M P, et al. Oxidation of fuel cladding candidate materials in steam environments at high temperature and pressure[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2012, 427(1-3): 396-400.
- [7] KIM H G, KIM I H, JUNG Y I, et al. Adhesion property and high-temperature oxidation behavior of Cr-coated Zircaloy-4 cladding tube prepared by 3D laser coating[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2015, 465: 531-539.
- [8] TERRANI K A, PARISH C M, SHIN D, et al. Protection of zirconium by alumina- and chromia-forming iron alloys under high-temperature steam exposure[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2013, 438(1-3): 64-71.
- [9] MAIER B R, GARCIA-DIAZ B L, HAUCH B, et al. Cold spray deposition of Ti_2AlC coatings for improved nuclear fuel cladding[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2015, 466: 712-717.
- [10] TALLMAN D J, YANG J, PAN L, et al. Reactivity of Zircaloy-4 with Ti_3SiC_2 and Ti_2AlC in the 1100-1300 °C temperature range[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2015, 460: 122-129.
- [11] CHUN J H, LIM S W, CHUNG B D, et al. Safety evaluation of accident-tolerant FCM fueled core with SiC-coated zircaloy cladding for design-basis-accidents and beyond DBAs[J]. *Nuclear Engineering & Design*, 2015, 289: 287-295.
- [12] USUI T, SAWADA A, AMAYA M, et al. SiC coating as hydrogen permeation reduction and oxidation resistance for nuclear fuel cladding[J]. *Journal of Nuclear Science & Technology*, 2015, 52(10): 1318-1322.
- [13] ALAT E, MOTTA A T, COMSTOCK R J, et al. Multilayer (TiN , TiAlN) ceramic coatings for nuclear fuel cladding[J].

- Journal of Nuclear Materials*, 2016, 478: 236-244.
- [14] JIN D, YANG F, ZOU Z, et al. A study of the zirconium alloy protection by $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ coating for nuclear reactor application[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2016, 287: 55-60.
- [15] BRACHET J C, SAUX M L, FLEM M L, et al. On-going studies at cea on chromium coated zirconium based nuclear fuel claddings for enhanced accident tolerant LWRs fuel[C]. *Proceedings of the Topfuel*, 2015.
- [16] IDARRAGA-TRUJILLO I, FLEM 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 Lwr Fuel Performance meeting /Topfuel*, 2013.
- [17] KIM H G, YANG J H, KIM W J, et al. Development status of accident-tolerant fuel for light water reactors in Korea[J]. *Nuclear Engineering & Technology*, 2016, 48(1): 1-15.
- [18] CHEN C, ZHANG J, DUAN C, et al. Investigation of Cr-Al composite coatings fabricated on pure Ti substrate via mechanical alloying method: Effects of Cr-Al ratio and milling time on coating, and oxidation behavior of coating[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2016, 660(5): 208-219.
- [19] KIM J M, HA T H, KIM I H, et al. Microstructure and oxidation behavior of CrAl laser-coated zircaloy-4 alloy[J]. *Metals-Open Access Metallurgy Journal*, 2017, 7(2): 59.
- [20] ZHONG W, MOUCHE P A, HEUSER B J. Response of Cr and Cr-Al coatings on zircaloy-2 to high temperature steam[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2018, 498: 137-148.
- [21] 毛延发, 唐为国, 兰新哲, 等. 脉冲偏压对 (Ti, Al)N/TiN/ (Ti, Al)N 多层复合涂层成分和硬度的影响[J]. *中国材料进展*, 2008, 27(6): 12-16.
- MAO Y F, TANG W G, LAN X Z, et al. Effect of pulse-bias on components and micro-hardness of (Ti, Al)N/TiN/ (Ti, Al)N multi-layer composite coating[J]. *Materials China*, 2008, 27(6): 12-16 (in Chinese).
- [22] 王萌萌, 黄美东, 潘玉鹏, 等. 脉冲偏压对多弧离子镀 TiAlN 薄膜的成分和结构的影响研究[J]. *真空*, 2015, 52(1): 34-38.
- WANG M M, HUANG M D, PAN Y P, et al. Effects of pulsed bias on composition and structure of TiAlN films by arc ion plating[J]. *Vacuum*, 2015, 52(1): 34-38 (in Chinese).
- [23] 张桂如, 丁龙先, 张弛, 等. 多弧离子镀制备 TiN/TiAlN 多层薄膜表面形貌与成分研究[J]. *真空*, 2014, 51(6): 32-35.
- ZHANG G R, DING L X, ZHANG C, et al. Study on surface morphology and composition of TiN/TiAlN multi-layer film deposited by multi-arc ion plating method[J]. *Vacuum*, 2014, 51(6): 32-35 (in Chinese).
- [24] 吴亚文, 贺秀杰, 张继龙, 等. 铝合金表面 CrAl 基耐高温涂层及氧化行为研究[J]. *表面技术*, 2018, 47(9): 34-41.
- WU Y W, HE X J, ZHANG J L, et al. CrAl-based coatings on zirconium alloy and high-temperature oxidation behaviors[J]. *Surface Technology*, 2018, 47(9): 34-41 (in Chinese).
- [25] KIM H G, KIM I H, PARK J Y, et al. Application of coating technology on zirconium-based alloy to decrease high-temperature oxidation[C]. *Proceedings of the Zirconium in the Nuclear Industry: International Symposium*, 2013.