

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20211009003

锆合金表面 Cr 涂层的循环热冲击行为*

余施佳¹ 赵庆敏¹ 杜沛南² 庾靖义¹ 张瑞谦² 蔡振兵¹

(1. 西南交通大学摩擦学研究所 成都 610031;
2. 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 610213)

摘要: 为了研究锆合金表面 Cr 涂层的循环热冲击行为, 使用自研的热冲击设备模拟循环热冲击环境, 针对多弧离子镀技术制备的 Cr 涂层进行不同循环次数的热冲击试验。通过 X 射线衍射仪 (XRD) 和显微硬度计分别分析热冲击前后的物相变化和硬度变化, 采用扫描电镜 (SEM) 和能谱仪 (EDS) 探究 Cr 涂层的表面破坏行为。循环热冲击过程中, Cr 涂层生成的氧化层有“自愈”效果, 可以有效阻挡 O 进入锆合金基体, 同时诱发 Cr-Zr 中间层的非均匀扩散。大量 Cr 元素的内部扩散会促使 α -Zr(O) 的生成。热冲击生成的裂纹大量分布于外部氧化层、非均匀扩散的中间层以及 α -Zr(O) 层。经过 $N=24$ 次循环热冲击后, 残余的 Cr 涂层仍然可以有效保护锆合金基体, 避免 Zr 与大量 O 反应。通过将锆合金表面 Cr 涂层的循环热冲击行为分为三个阶段, 进一步揭示了循环热冲击作用下锆合金 Cr 涂层的组织结构和抗热冲击性能的演变规律。

关键词: Cr 涂层; 锆合金; 热冲击; 高温氧化; 耐事故包壳材料

中图分类号: TG156; TB114

Cyclic Thermal Shock Behavior of Cr Coating on Zirconium Alloy

YU Shijia¹ ZHAO Qingmin¹ DU Peinan² TUO Jingyi¹ ZHANG Ruiqian² CAI Zhenbing¹

(1. Tribology Research Institute, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China;
2. Key Laboratory of Reactor Fuel and Materials, Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610213, China)

Abstract: In order to study the cyclic thermal shock behavior of the Cr coating on the surface of zirconium alloy, the self-developed thermal shock equipment is used to simulate the cyclic thermal shock environment, and the thermal shock test of the Cr coating prepared by the multi-arc ion plating technology is carried out with different cycles. The phase change and hardness change before and after thermal shock are analyzed by X-ray diffractometer (XRD) and microhardness tester, and the surface damage behavior of Cr coating is explored by scanning electron microscope (SEM) and energy spectrometer (EDS). During the cyclic thermal shock process, the oxide layer generated by the Cr coating has a “self-healing” effect, which can effectively block O from entering the zirconium alloy matrix and induce non-uniform diffusion of the Cr-Zr intermediate layer. The internal diffusion of a large amount of Cr element will promote the generation of α -Zr(O). A large number of cracks generated by thermal shock are distributed in the outer oxide layer, the non-uniformly diffused intermediate layer and the α -Zr(O) layer. After $N=24$ cycles of thermal shock, the residual Cr coating can still effectively protect the zirconium alloy matrix and prevent Zr from reacting with a large amount of O. By dividing the cyclic thermal shock behavior of the Cr coating on the surface of the zirconium alloy into three stages, this paper further reveals the evolution of the microstructure and thermal shock resistance of the Cr coating on the zirconium alloy under the action of the cyclic thermal shock.

Keywords: Cr coating; zirconium alloy; thermal shock; high temperature oxidation; ATF

* 国家自然科学基金 (U1867201, U2067221) 和四川省科技计划 (2022JDJQ0019) 资助项目。

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (U1867201, U2067221) and Sichuan Science and Technology Planning Project (2022JDJQ0019).

20211009 收到初稿, 20211129 收到修改稿

0 前言

在 2011 年日本福岛核事故中, 由于堆芯冷却剂的流动中断, 发生失水事故 (Loss of coolant accident, LOCA), 燃料件的温度迅速升高。镍合金包壳管与高温水蒸汽剧烈反应产生大量的氢气引发氢爆, 导致了大量放射性物质外泄, 最终造成了严重的核安全事故。为了弥补镍合金材料在失水事故状态下的不足, 对耐事故材料 (Accident tolerant fuel, ATF) 的研究成为了进一步提升核电站安全性和可靠性的重要举措。

由于 Zr 具有低的中子吸收截面, 镍合金的替代材料的开发极为困难, 因此在镍合金包壳管表面制备涂层, 成为最有可能提高其高温抗氧化性的途径之一^[1]。该涂层材料应具备良好的耐磨性、耐腐蚀性以及抗高温氧化性, SiC、TiN 等陶瓷材料以及 FeCrAl、Cr 等金属材料受到广泛研究^[2]。研究表明, SiC、TiN 等陶瓷材料的可加工性差, 且长期暴露在高温环境中易发生脆性断裂和热冲击断裂^[3]。FeCrAl 合金虽然拥有良好的高温抗氧化性能, 但不同元素扩散速率的差异性, 导致外部生成的起保护作用的铝氧化层易破损^[4-5]。而纯金属 Cr 的熔点高、抗氧化性能好、热膨胀系数与镍相近的同时, 避免了多元素的扩散问题, 在 LOCA 环境中能更有效地提高包壳管的耐事故能力, 拥有较强的发展前景^[6]。

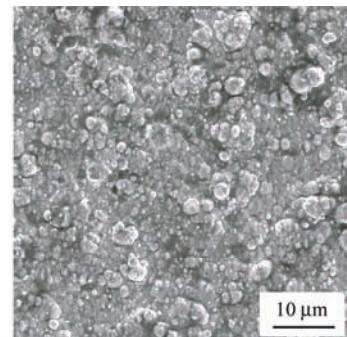
目前在镍合金表面制备 Cr 涂层的工艺主要分为熔覆与喷涂技术、物理气相沉积技术两大类^[1]。熔覆与喷涂技术的沉积率高, 但较难实现涂层厚度、均匀性的精确控制^[7], 同时激光熔覆的快速加热与急速冷却会在熔覆层中残留极大的热应力^[8]。传统的物理气相沉积技术中, 磁控溅射技术因沉积速率可控、工艺重复性好等优势, 在镍合金包壳涂层制备中得到了较大的应用与研究, 但由于磁控溅射技术的溅射能量低, 靶材的离化率较差, 制备的 Cr 涂层表面会存在大量孔洞, 涂层结构的稳定性以及隔绝氧的能力较差^[9]。多弧离子镀技术作为在溅射镀膜基础上发展起来的一种新的镀膜方式, 通过电弧放电在阴极靶材上直接蒸发金属, 制备的涂层具有强度高、耐性好、附着力高等优点^[11]。PARK 等采用电弧离子镀在镍合金上沉积了致密均匀的 Cr 涂层, 试验表明 Cr 涂层有效地保护镍合金免受高温蒸汽氧化, 成功起到了防腐层的作用^[10]。国内针对镍合金基体 Cr 涂层进行了大量高温氧化行为的研究, 但对于高温氧化与热冲击相结合的研究较少。

1 试验准备

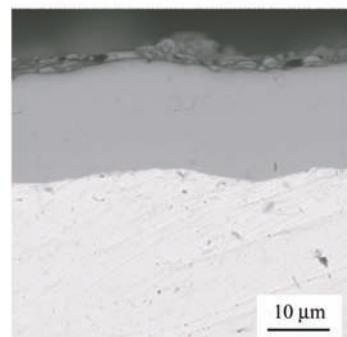
1.1 试验材料

试样由中国核动力研究设计院提供。试样采用多弧离子镀技术在 10 mm×10 mm×1 mm 的 Zr-4 合金表面制备了约 20 μm 厚的纯 Cr 金属涂层。镀膜选用纯度为 99.99% 的 Cr, 基体温度为 300 °C, 弧电流为 120 A, 负偏压为 160 V, 工作气压为 0.8 Pa, 制备 8.5 h。采用多弧离子镀技术在 Zr-4 基体上,

图 1a 所示电弧离子镀制备的 Cr 涂层表面显示, 高能粒子轰击阴极靶材, 熔融的金属液滴飞溅并在基材上沉积、凝固后呈现为大量大颗粒^[11]。从图 1b 的截面形貌可以看出, 涂层致密且高度均匀, 制备的 Cr 涂层厚度约为 20 μm。电弧离子镀制备的 Cr 涂层与镍合金基体的结合性能良好^[12], 有助于试样更好地抵抗热冲击。



(a) Surface morphology



(b) Cross-sectional morphology

图 1 原始试样表面和截面形貌

Fig. 1 Surface and cross-sectional morphologies of original sample.

1.2 试验方法

本试验采用的自研热冲击试验装置如图 2a 所示, 设备主要分为四个区域: 升降功能区、快速冷却区、温度隔绝区、加热区。试验通过升降功能区将试样放入恒温 1 100 °C 的加热区中, 氧化 10 min 后将试样上升至快速冷却区中, 通过在

快速冷却区通入-30 °C的冷空气，实现试样快速冷却。同时依靠温度隔绝区，隔绝来自加热区的高温。

图 2b 为试样的载荷示意图，试验以 1 100 °C 氧化 10 min 后快速冷却至室温为一个循环，分别进行

循环次数 $N=1、2、3、6、9、12、15、18、21、24$ 次。试验探究 Cr 涂层的形貌和组织结构随循环热冲击次数的演变关系，深入分析氧化膜物相结构的转变过程，揭示锆合金表面 Cr 涂层循环热冲击行为机理。

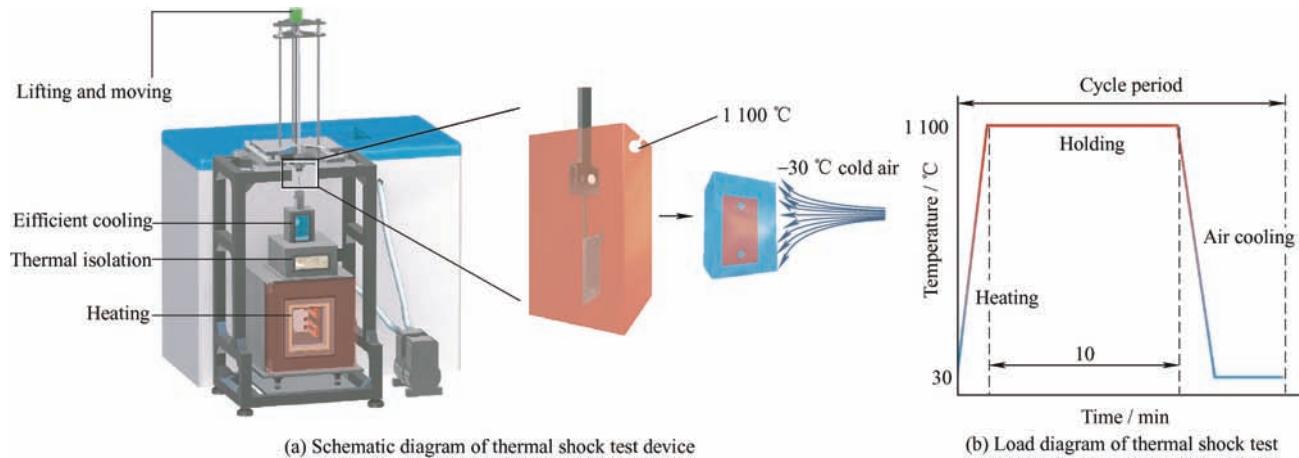


图 2 热冲击试验装置及载荷示意图

Fig. 2 Schematic diagram of thermal shock test device and load diagram

1.3 表征与分析

采用扫描电子显微镜 (SEM, JSM 7800F) 观察涂层表面和截面形貌特征，并结合能谱仪 (EDS, TESCAN MIRA 3 XH) 对氧化后试样截面的元素分布进行表征。采用 KELITI000ZB 型显微硬度计对比涂层的表面硬度变化，加载载荷 9.8 N，保压 15 s。利用 X 射线衍射仪 (XRD, DX-2700B) 对涂层的物相组成进行分析，扫描角度为 30°~90°，扫描速度为 8 (°)/min。采用 JJ324BC 型电子天平测量试样的氧化增重情况，精度为 0.1 mg。

2 结果与讨论

2.1 表面形貌及物相分析

图 3 显示了不同次数循环热冲击后样品的增重情况。随着热冲击循环次数的上升，由于涂层的保护性能降低，整体的氧化动力学加快^[13]，试样持续增重，且增重幅度平稳上升，热冲击过程中无涂层大量剥落。

图 4a 所示原始试样表面在光镜中呈现为灰黑色，经过 $N=3$ 次循环热冲击后涂层表面显示为绿色。由图 4b 热冲击前后维氏硬度对比，显示表面维氏硬度出现急剧上升，由初始的 255.43 HV 上升为 433.10 HV。经图 4c 中 XRD 数据表

明，原始试样表面仅有 Cr 相存在。经过 $N=3$ 次循环热冲击后，表面检测出 Cr 相及大量 Cr₂O₃ 相同时存在。由此可知，表面硬度的上升是由 Cr 涂层高温氧化生成 Cr₂O₃ 造成的，其化学反应式为：

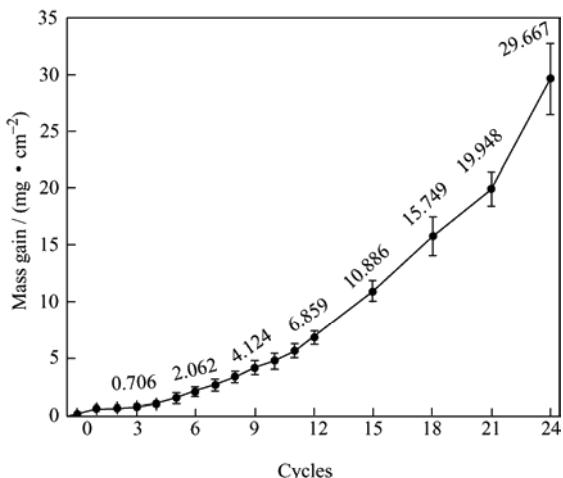
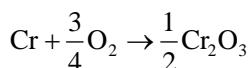


图 3 不同次数循环热冲击后样品的增重情况

Fig. 3 Mass gain of samples after different cycles of thermal shock

随着循环热冲击次数的上升，在 $N=24$ 的 XRD 数据中仍未检测出 Zr 相的存在，表明生成的 Cr₂O₃ 可以有效地充当 O 的扩散阻挡层^[14]。

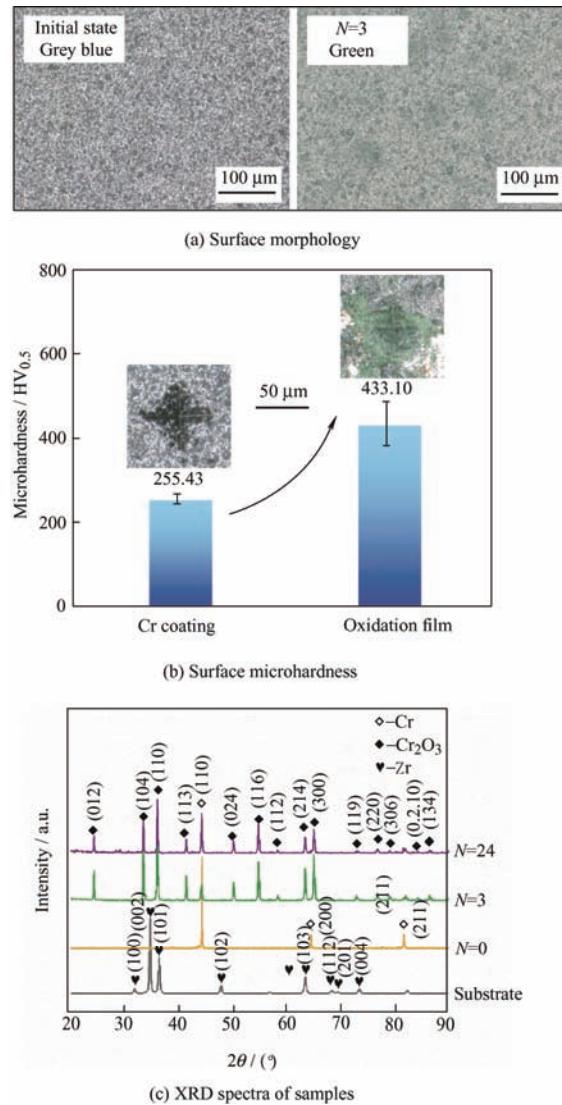


图 4 热冲击前后涂层的表面形貌、显微硬度及 XRD 变化情况

Fig. 4 Changes of surface morphology, microhardness and XRD of the coating before and after thermal shock.

如图 5a 循环次数 $N=3$ 的表面形貌所示, 表面均匀地出现大量小尺寸氧化层鼓包, 且几乎所有鼓包带有独立的裂纹。鼓包区域易产生局部应力集中^[15], 而裂纹会在应力集中的部位形成和扩展^[16]。同时, 高温有氧环境中物相组成的变化对于裂纹的产生起到促进作用, 例如高温下生成的氧化物 Cr_2O_3 属于脆性相, 试样通过在氧化层产生裂纹释放热应力^[17-18]。

图 5b 循环热冲击次数 $N=12$ 时, 氧化层表面鼓包的密度显著上升, 热冲击后产生的裂纹变细。表 1 的 EDS 点化学成分分析显示, 随着热冲击次数的上升, 氧化层表面的氧含量逐渐增大, Cr 与 O 的原子数百分比逐渐趋于 1 : 3, 这可能是由于 Cr_2O_3 在 900 °C 温度以上会继续与 O 反应生成 CrO_3 ^[19], 化学反应式为:

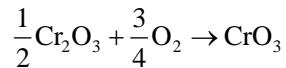


图 5c 循环热冲击次数 $N=24$ 的表面形貌出现了显著差异, 试样表面呈现为大隆起状态, 且放大表面形貌显示有大量粗晶状氧化物产生。粗晶状氧化物的形成是少量 Cr 元素沿氧化层细裂纹析出后的氧化结晶, 粗晶状氧化物的形成作为 Cr 的一种消耗方式^[20-21]。表 1 显示 $N=24$ 时, 粗晶状氧化物上的氧含量略低于表面氧化层, 表明粗晶状氧化物的氧化时长较短。

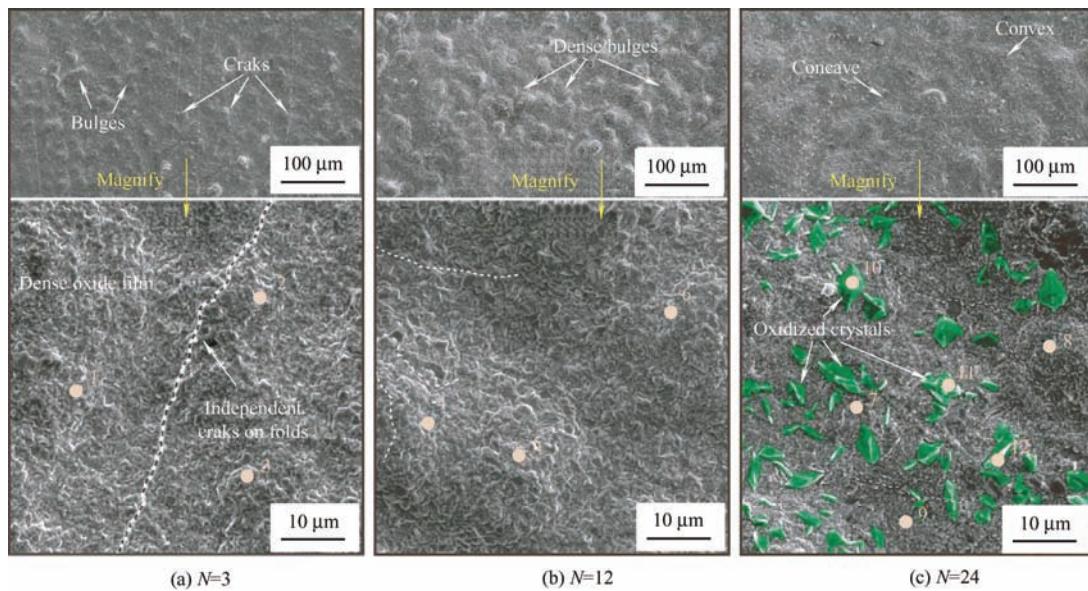


图 5 不同循环次数热冲击试验后的表面形貌

Fig. 5 Surface morphology after thermal shock test with different cycles.

表1 图5的EDS化学成分分析(at. %)

Table 1 Chemical composition analysis of EDS in Fig. 5 (at. %).

Element	Position (N=3)			Position (N=12)			Position (N=24)			Position (N=24)		
	Oxide surface			Oxide surface			Oxide surface			Oxide crystals		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Cr	39.20	39.77	38.95	36.70	36.65	35.58	29.67	24.18	25.88	31.48	34.01	30.43
O	60.80	60.23	61.05	63.30	63.35	64.42	70.33	75.82	74.12	68.52	65.99	69.57

2.2 截面形貌及成分分析

在1100 °C高温的作用下, Cr涂层表面氧化的同时, 在Cr涂层与锆合金的交界处会出现Cr、Zr元素的相互扩散^[22]。如图6的截面形貌显示, 经不同循环次数热冲击试验后, 试样截面形成了与^[23]中相似的四层结构: 外部氧化层、Cr层、Cr-Zr中间层、Zr基体。Cr涂层具有致密的微观结构与足够的厚度, 可以保护锆合金避免被氧化。

图6a、6b的截面形貌显示, 氧化层厚度分布均匀且存在大量孔洞, 呈现为疏松多孔的形貌特征, 这是由于O²⁻负离子向内与Cr³⁺正离子向外部的传输速率不一致^[13]。图6c循环次数N=24的截面形貌显示, 随着热冲击循环次数的上升, 外部氧化层的

孔洞依然存在, 但其厚度不再均匀。后文会对造成该现象的原因进行进一步说明。

图6的截面线扫数据显示, Cr层中有少量均匀分布的氧。该现象证明O很快扩散至Cr中达到饱和, 且Cr涂层深度没有造成明显的氧分布不均匀^[24]。同时, 在Zr基体中O的含量降到接近零, 再次表明Cr涂层能有效地充当O的扩散阻挡层。

图6中Cr-Zr中间层的元素分布显示, 随着热冲击次数的增加, Cr、Zr元素的相互扩散会导致Cr-Zr中间层增厚, 且Cr、Zr元素的分布不再均匀, Cr($6.5 \times 10^{-6} / \text{K}$)、Zr($5.77 \times 10^{-6} \sim 7.62 \times 10^{-6} / \text{K}$)的热膨胀失配会导致大量裂纹在中间层处萌生^[18, 21]。

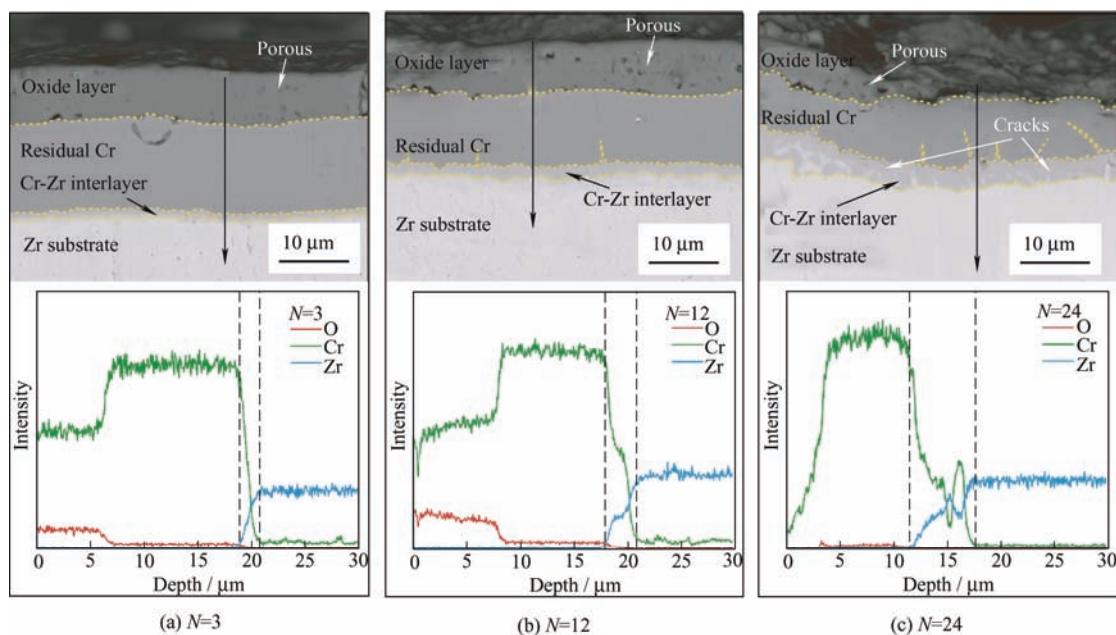


图6 不同循环次数热冲击试验后的截面形貌及元素分析

Fig. 6 Cross section morphology and elemental analysis after thermal shock test with different cycles.

从截面扫描电镜图像量化外部氧化层、残余Cr涂层与Cr-Zr中间层的厚度演变(图7)。外部氧化层随着O的进入不断增厚, 当厚度达到一定值时, 氧化层厚度不再上升, 而是随着循环热冲击次数的

上升, 其厚度分布不再均匀。由于Cr在Cr-Zr中间层中的扩散系数比在Zr基体中小5个数量级^[1], 随着热冲击次数的上升, Cr-Zr中间层不断增厚的同时, 大量Cr向内扩散并溶解在Zr基体中, 因此有

助于 Cr 涂层的整体变薄^[23,25]。

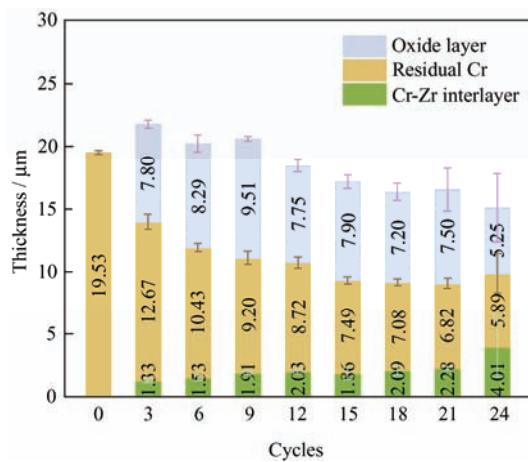


图 7 不同次数循环热冲击后 Cr 涂层厚度的演变情况

Fig. 7 Evolution of Cr coating thickness after different cycles of thermal shock.

图 8a 循环次数 $N=3$ 的截面形貌显示, 在外

部氧化层和残余 Cr 层之间有大量空洞生成。结合图 8b 所示的空洞处氧化层下方的 Cr 元素分布均匀, 未受空洞生成的影响, 判断氧化层与 Cr 涂层界面的空洞缺陷产生于快速冷却过程。因此, 空洞形成的主要原因是外部氧化层与残余 Cr 层热膨胀系数差异过大, Cr_2O_3 的膨胀系数为 $9.6 \times 10^{-6} / \text{K}$, Cr 为 $6.5 \times 10^{-6} / \text{K}$ ^[24]。胡小刚等^[26]的分析表明, 氧化层与 Cr 涂层间的小空洞往往会聚集形成较大的空洞。

截面空洞的生成形成了图 5a、5b 所示的氧化层表面鼓包形貌。由上述分析可知, 氧化层鼓包处会生成独立裂纹释放热应力, 由于氧化层疏松多孔的特性, 生成的裂纹会贯穿氧化层, 但 Cr 涂层能有效阻止裂纹的延展, 如图 8a 截面形貌所示。因为图 5a 显示的表面形貌非常完整, 所以图 8a 显示的外部氧化层破裂剥落不是由热冲击造成的, 而是发生在截面样品制备磨、抛过程中。

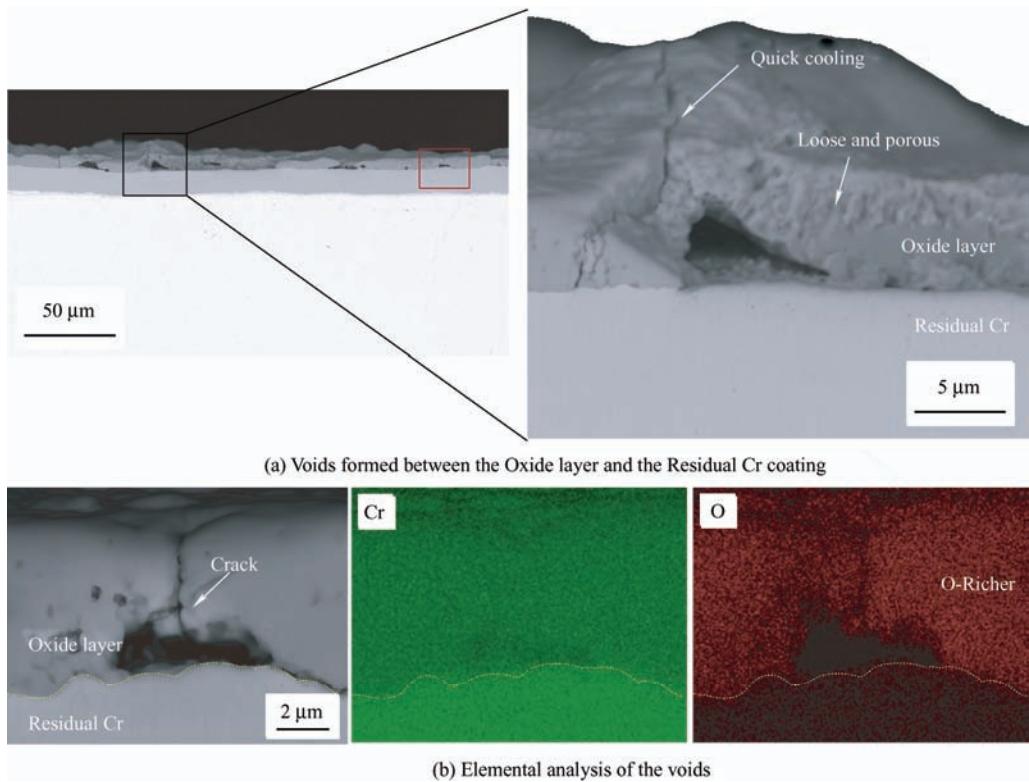


图 8 循环热冲击次数 $N=3$ 后截面形貌及元素分析

Fig. 8 Section morphology and element analysis after cyclic thermal shock times $N=3$.

BRACHET 等^[27]的研究表明, 由于氧化层裂纹“自愈”, Cr 涂层上预先存在的裂纹对样品整体氧化的影响非常有限。如图 9a 所示, 裂纹的存在为 O 向内部转移提供了条件, 同时高温会促进 Cr 元素沿裂纹向外扩散与 O 反应生成新的 Cr_2O_3 。新的 Cr_2O_3 的生成能有效地阻止 O 继续向内部扩散, 达到“自

愈”的效果。

Cr、Zr 两多晶材料之间具有晶体连续性, 因此 Cr-Zr 中间层的结合性能良好^[9]。随着 Cr 元素的向外扩散, Zr 元素在应力作用下同时沿 Cr 晶界向外延伸, 如表 2 点扫数据所示。由于 Zr 元素的延伸大部分在 Cr-Zr 中间层边界处, 因此形成下粗上细的

“鱼刺”形貌^[13]。

随着循环热冲击次数上升,氧化层经历反复“开裂→自愈”过程,形成如图10a所示的厚度不均匀

的氧化层(2.18~7.33 μm)、残余Cr层(4.56~7.65 μm)和Cr-Zr中间层,该截面形貌在图5c氧化层表面形貌中呈现为大隆起状态。

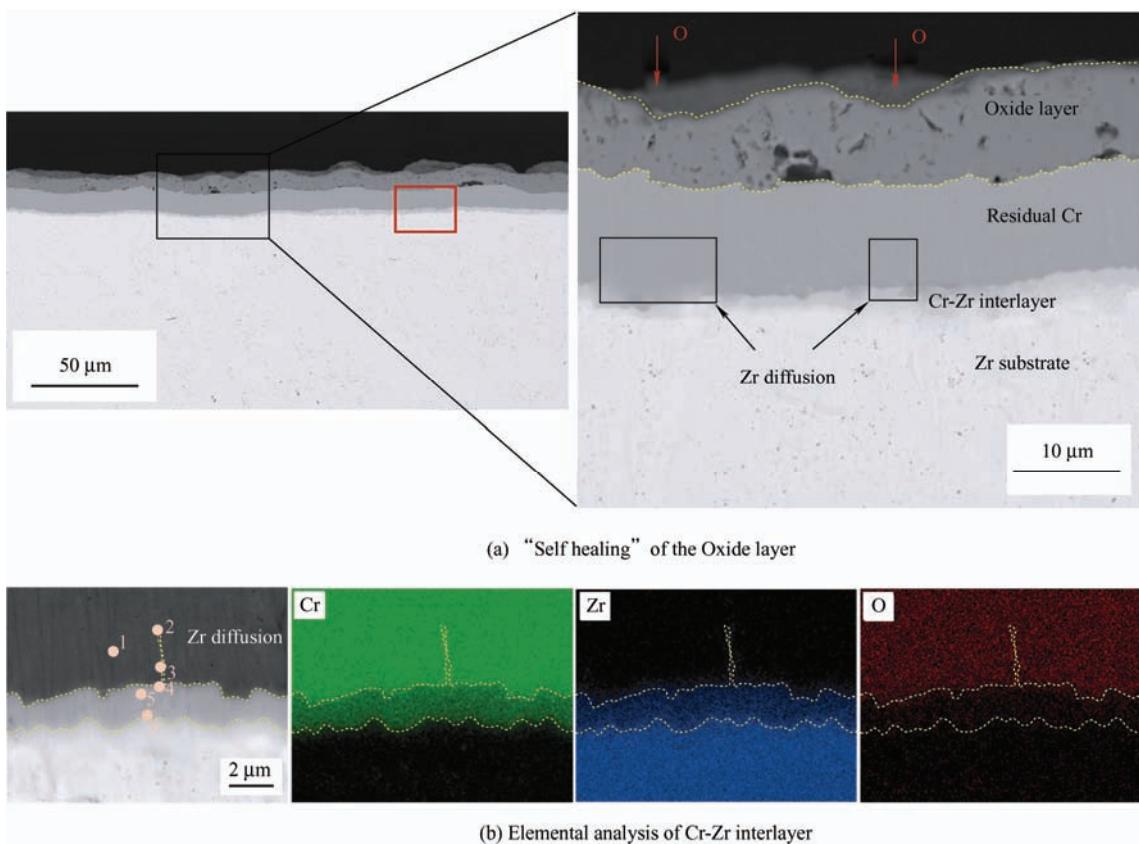


图9 循环热冲击次数 $N=12$ 后截面形貌及元素分析

Fig. 9 Section morphology and element analysis after cyclic thermal shock times $N=12$.

表2 图9的EDS化学成分分析(at. %)

Table 2 Chemical composition analysis of EDS in Fig. 9 (at. %).

Element	Position					
	1	2	3	4	5	6
Cr	99.90	96.40	95.50	83.42	64.44	55.15
Zr	0.00	3.10	3.80	16.08	35.24	44.33
O	0.10	0.60	0.70	0.50	0.52	0.62

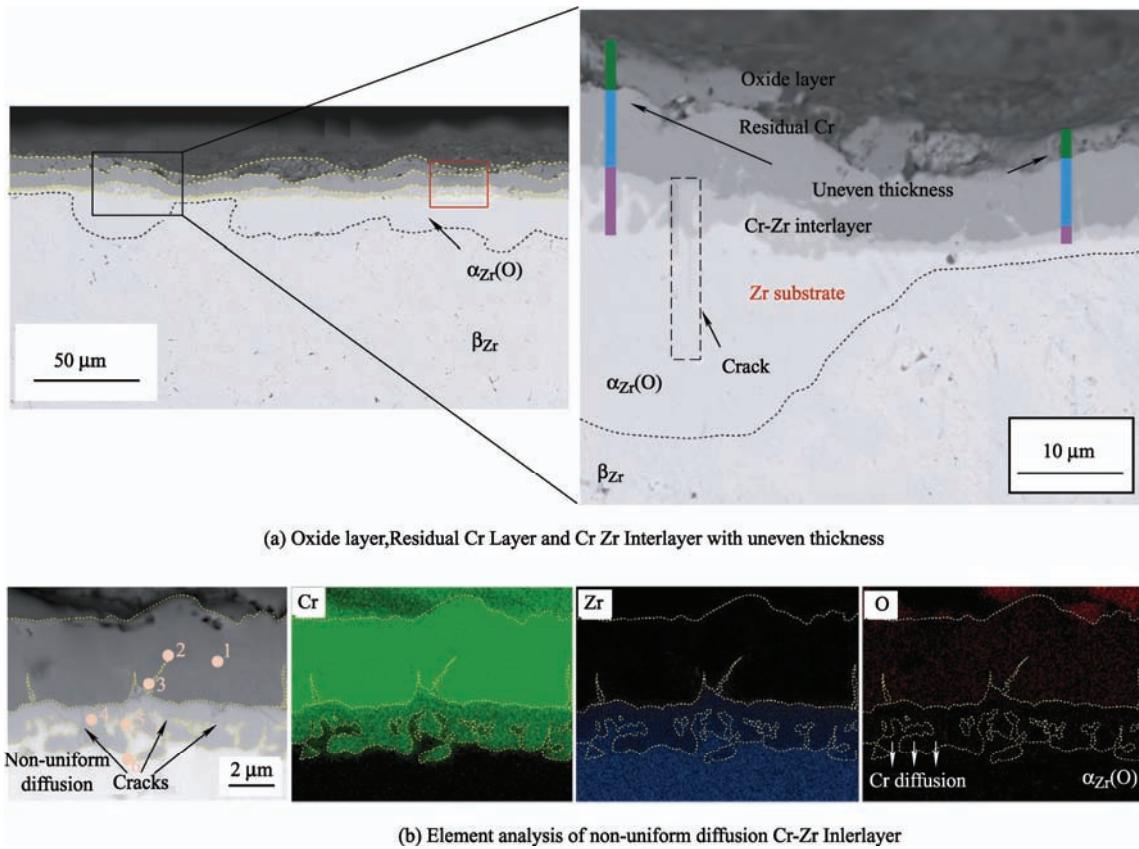
已知1000 °C以上,β-Zr是唯一稳定的相^[28]。但由于Zr比Cr有更高的氧亲和力,溶解入锆合金基体的Cr元素携带的O促使部分β-Zr向α-Zr进行转变,并反应生成稳定的α-Zr(O)相^[24]。因为α-Zr(O)是脆性的,而β-Zr将保持其延展性,在热冲击的作用下会生成如图10a所示的裂纹^[19]。表3点扫数据中氧含量的变化佐证了上述推测。

表3 图10的EDS化学成分分析(at. %)

Table 3 Chemical composition analysis of EDS in Fig. 10 (at. %)

Element	Position					
	1	2	3	4	5	6
Cr	99.90	88.00	84.70	73.51	49.44	20.43
Zr	0.00	11.80	14.50	26.39	49.85	77.65
O	0.10	0.20	0.80	0.10	0.81	1.92

如图10b所示,Cr-Zr中间层的非均匀扩散会影响Cr涂层在高温下的整体机械稳定性^[20],在Cr-Zr中间层上可以观察到大量裂纹产生。由于电弧离子镀的Cr涂层具有足够高的结合性能^[12],内部的裂纹并未导致涂层的剥落,残余Cr元素依然分布于Zr基体上起到了氧扩散阻挡层的作用。在截面没有明显的氧化锆层生成,证实电弧沉积设备制备厚度约为20 μm的Cr涂层可以为燃料包壳锆合金提供足够的事故容限^[24]。

图 10 循环热冲击次数 $N=24$ 后截面形貌及元素分析Fig. 10 Section morphology and element analysis after cyclic thermal shock times $N=24$.

2.3 循环热冲击分析

通过上述研究和分析, 镍合金基体表面 Cr 涂层

的循环热冲击行为机理如图 11 所示。可以将 Cr 涂层循环热冲击行为机理分为三个阶段。

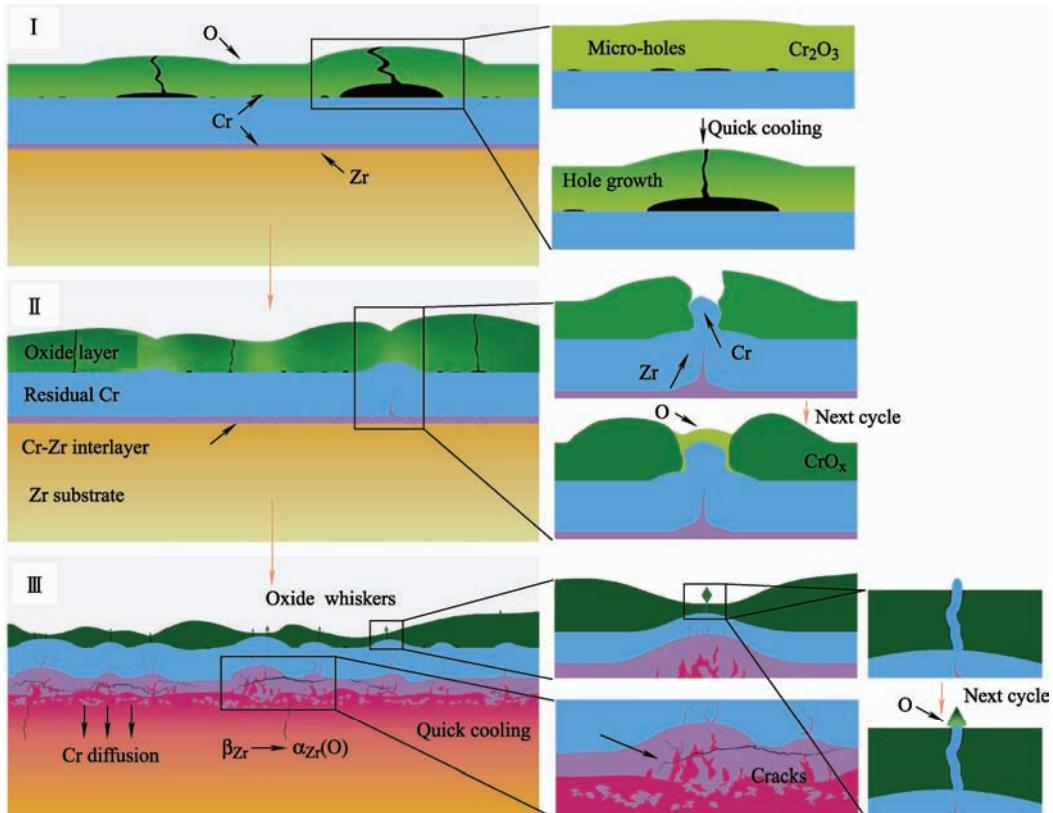


图 11 镍合金基体 Cr 涂层循环热冲击行为过程示意图

Fig. 11 Schematic diagram of cyclic thermal shock behavior of Cr coating on zirconium alloy substrate.

(1) Cr 涂层表面氧化阶段。如图 6a 所示, Cr 涂层表面与 O 反应生成 Cr_2O_3 , 涂层内部与 Zr 相互扩散形成 Cr-Zr 中间层。由于氧化层与 Cr 涂层的膨胀系数不同, 氧化层与 Cr 涂层间产生如图 8a 显示的大量空洞。在热冲击作用下, 空洞处生成独立裂纹释放热应力。

(2) 热冲击裂纹“自愈”阶段。图 7 数据显示, 外部氧化层生长到一定厚度后不再增厚, 但表 1 的 EDS 数据表明试样表面氧化物的氧含量持续增加。部分 Cr 元素沿粗裂纹向外扩散与 O 反应生成新的氧化层, 愈合氧化层因热冲击生成的裂纹, 达到“自愈”的效果。局部 Cr 元素的向外扩散会带动 Zr 元素沿 Cr 晶粒间隙向外转移, 在 Cr-Zr 中间层上形成图 6b 的“鱼刺”形貌;

(3) Cr、Zr 不均匀扩散阶段。如图 6c 截面形貌显示, 外部氧化层、残余 Cr 层、Cr-Zr 中间层的厚度不均匀。在此阶段, 涂层的表面呈现出如图 5c 所示的大隆起形貌, 表面氧化物 Cr_2O_3 在 1 100 ℃ 高温下继续被氧化成 CrO_3 ^[19]。热冲击形成的裂纹变细小, 少量 Cr 元素沿细裂纹析出并与 O 反应生成粗晶状氧化物。由于 Cr、Zr 不均匀扩散, 热冲击下 Cr-Zr 中间层会形成图 6c 所示的大量裂纹。如图 6c 的线扫数据显示, 部分 Cr 元素携少量 O 溶解入锆基体中。 β -Zr 转变为 α -Zr 的过程中, 会与这部分 O 反应生成稳定的 α -Zr(O) 相^[24], 脆性的 α -Zr(O) 在热冲击作用下易生成裂纹, 如图 10b 所示。

3 结论

研究了锆合金 Cr 涂层的循环热冲击行为, 开展了不同循环次数的热冲击试验, 得出结论如下:

(1) Cr 涂层循环热冲击行为机理可分三个阶段: Cr 涂层表面氧化阶段、热冲击裂纹“自愈”阶段和 Cr、Zr 不均匀扩散阶段。

(2) 在高温作用下, Cr 元素会沿氧化层裂纹向外扩散, 并与 O 反应生成新的氧化层, 达到裂纹的“自愈”效果。同时, Zr 元素会沿 Cr 晶粒间隙向外扩散, 诱发 Cr-Zr 中间层的非均匀扩散。

(3) Cr 的内部扩散会促使 α -Zr(O) 的生成, 降低 Cr 涂层的抗热冲击性能。热冲击生成的裂纹大量分布于外部氧化层、非均匀扩散的中间层以及 α -Zr(O) 层。

本文的研究重点是将高温氧化与热冲击相结合, 探究锆合金表面 Cr 涂层在模拟循环热冲击环境下组织结构、抗热冲击性能的演变规律, 为 ATF 包

壳涂层结构完整性和稳定性研究提供了数据支撑。但是包壳管在核事故条件下的运行工况为 1 100~1 300 ℃ 的高温蒸汽环境, 故在高温蒸汽环境中 ATF 包壳涂层的表面破坏行为值得进一步研究。

参考文献

- [1] 曾波, 范洪远, 常鸿, 等. 锆合金包壳表面涂层的制备进展[J]. 表面技术, 2019, 48(11): 116-123.
ZENG Bo, FAN Hongyuan, CHENG Hong, et al. Progress in preparation of zirconium alloy cladding surface coatings[J]. Surface Technology, 2019, 48(11): 116-123. (in Chinese)
- [2] TANG D, CHEN H, XIAO W, et al. Substrate bias effects on mechanical properties and high temperature oxidation performance of sputtered TiN-coated Zr-4[J]. Journal of Nuclear Materials, 2019, 524: 330-339
- [3] SIDELEV D V, KASHKAROV E B, SYRTANOV M S, et al. Nickel-chromium (Ni-Cr) coatings deposited by magnetron sputtering for accident tolerant nuclear fuel claddings[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 369: 69-78.
- [4] TANG C, STUEBER M, SEIFERT H J, et al. Protective coatings on zirconium-based alloys as accident-tolerant fuel (ATF) claddings[J]. Corrosion Reviews, 2017, 35(3): 141-165.
- [5] ZHONG W, MOUCHE P A, HAN X, et al. Performance of iron-chromium-aluminum alloy surface coatings on Zircaloy 2 under high-temperature steam and normal BWR operating conditions[J]. Journal of Nuclear Materials, 2016, 470: 327-338.
- [6] BRACHET J C, IDARRAGA-TRUJILLO I, FLEM M L, et al. Early studies on Cr-coated zircaloy-4 as enhanced accident tolerant nuclear fuel claddings for light water reactors[J]. Journal of Nuclear Materials, 2019, 517: 268-285.
- [7] SEVECEK M, GURGEN A, SESHA DRI A, et al. Development of Cr cold spray-coated fuel cladding with enhanced accident tolerance[J]. Nuclear Engineering and Technology, 2018, 50(2): 229-236.
- [8] KIM H G, KIM I H, JUNG Y I, et al. Oxidation behavior and mechanical property of Cr-coated zirconium cladding prepared by 3D laser coating[C]// Proceedings of the 2014 Water Reactor Fuel Performance Meeting, September 14-17, 2014, Sendai, Japan, Paper No. 100054.
- [9] 黄鹤, 邱长军, 陈勇, 等. 锆合金表面磁控溅射与多弧

- 离子镀 Cr 涂层的高温抗氧化性能[J]. 中国表面工程, 2018, 31(2): 51-58.
- HUANG He, QIU Changjun, CHEN Yong, et al. High temperature oxidation resistance of magnetron sputtering and multi-arc ion plating Cr films on zirconium alloy[J]. China Surface Engineering, 2018, 31(2): 51-58. (in Chinese)
- [10] 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.
- [11] 黄凯, 李刘合. 基体、过渡层偏压和涂层厚度对氧化铬涂层结晶取向的影响[J]. 中国表面工程, 2020, 33(1): 73-83.
- HUANG Kai, LI Liuhe. Effects of substrate, interlayer bias and coating thickness on crystal orientation of chromium oxide coatings[J]. China Surface Engineering, 2020, 33(1): 73-83. (in Chinese)
- [12] 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.
- [13] BRACHET J C, ROUESNE E, RIBIS J, et al. High temperature steam oxidation of chromium-coated zirconium-based alloys: Kinetics and process[J]. Corrosion Science, 2020: 108537.
- [14] CHEN Q S, LIU C H, ZHANG R Q, et al. Microstructure and high-temperature steam oxidation properties of thick Cr coatings prepared by magnetron sputtering for accident tolerant fuel claddings: The role of bias in the deposition process-ScienceDirect[J]. Corrosion Science, 2020, 165: 108378.
- [15] YANG F, FANG D N, LIU B, et al. A theoretical model and phase field simulation on the evolution of interface roughness in the oxidation process[J]. Modelling & Simulation in Materials Science & Engineering, 2012, 20(1): 386-386.
- [16] CHEN J, PAN Q L, YU X H, et al. Effect of annealing treatment on microstructure and fatigue crack growth behavior of Al-Zn-Mg-Sc-Zr alloy[J]. Journal of Central South University, 2018, 25(5): 961-975.
- [17] 宋肖肖, 李柯, 赵婕宇, 等. 磁控溅射 Cr / CrN 和 Cr / CrN / CrAlN 涂层的抗高温氧化性能[J]. 中国表面工程, 2020, 33(1): 63-72.
- SONG Xiaoxiao, LI Ke, ZHAO Jieyu, et al. High temperature oxidation resistance of magnetron sputtered Cr / Cr N and Cr / Cr N / CrAl N coatings[J]. China Surface Engineering, 2020, 33(1): 63-72. (in Chinese)
- [18] 李旭强, 汤鹏君, 姜欣, 等. 20%NiCr-80%Cr₃C₂ 涂层抗热冲击和抗氧化性能研究[J]. 表面技术, 2020, 49(3): 180-188.
- LI Xuqiang, TANG Pengjun, JIANG Xin, et al. Research on thermal shock resistance and oxidation resistance of 20% NiCr-80% Cr₃C₂ coating[J]. Surface technology, 2020, 49(3): 180-188. (in Chinese)
- [19] WEI T, ZHANG R, YANG H, et al. Microstructure, corrosion resistance and oxidation behavior of Cr-coatings on Zircaloy-4 prepared by vacuum arc plasma deposition[J]. Corrosion Science, 2019, 158(Sep.): 108077.1-108077.12.
- [20] HWASUNG, YEOM, BENJAMIN, et al. High temperature oxidation and microstructural evolution of cold spray chromium coatings on Zircaloy-4 in steam environments-ScienceDirect[J]. Journal of Nuclear Materials, 526: 151737-151737.
- [21] HUANG Y, SHEN Y, ZENG Y, et al. EBSD analysis of microstructure changes in YSZ coatings during thermal cycling[J]. Ceramics International, 2020, 47(4): 5559-5569.
- [22] 邓鹏, 荔琴, 刘英坤, 等. NiCrAlY 涂层与镍基单晶高温合金基体的互扩散行为[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2020, 51(11): 3187-3198.
- DENG Peng, LI Qin, LIU Yingkun, et al. Interdiffusion behavior between NiCrAlY coating and Ni-based single-crystal superalloy[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2020, 51(11): 3187-3198. (in Chinese)
- [23] KASHKAROV E B, SIDELEV D V, ROMBAEVA M, et al. Chromium coatings deposited by cooled and hot target magnetron sputtering for accident tolerant nuclear fuel claddings[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 389: 125618.
- [24] HU X G, DONG C, WANG Q, et al. High-temperature oxidation of thick Cr coating prepared by arc deposition for accident tolerant fuel claddings[J]. Journal of Nuclear Materials, 2019, 519: 145-156.
- [25] YANG J, STEGMAIER U, TANG C, et al. High temperature Cr-Zr interaction of two types of Cr-coated Zr alloys in inert gas environment[J]. Journal of Nuclear Materials, 2021: 152806.
- [26] 胡小刚, 董闯, 陈宝清, 等. 电弧离子镀耐事故包壳材料厚 Cr 涂层及高温抗氧化性能[J]. 表面技术, 2019, 48(2): 207-219.

- HU Xiaogang, DONG Chuang, CHEN Baoqing, et al. Preparation and high temperature oxidation resistance of thick Cr coated on Zr-4 alloy by cathodic arc deposition for accident tolerant fuel claddings[J]. Surface Technology, 2019, 48(2): 207-219. (in Chinese)
- [27] 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]// TopFuel 2015, 13-19 Sept 2015, Zurich, Switzerland.
- [28] SAWARN T K, BANERJEE S, SAMANTA A, et al. Study of oxide and α -Zr(O) growth kinetics from high temperature steam oxidation of zircaloy-4 cladding[J]. Journal of Nuclear Materials, 2015, 467: 820-831.
- [29] 刘慧君, 胡春, 刘喆人, 等. Zr 和 Cr 掺杂 TiAlN 涂层结构、力学和高温性能研究[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2020, 51(11): 3178-3186.
- LIU Huijun, HU Chun, LIU Zhere, et al. Research on structure, mechanical and high-temperature properties of Zr and Cr doped TiAlN coatings[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2020, 51(11): 3178-3186. (in Chinese)

作者简介: 余施佳, 女, 1996 年出生, 硕士研究生。主要研究方向为表面工程和材料服役行为。

E-mail: 719039119@qq.com

蔡振兵(通信作者), 男, 1981 年出生, 博士, 研究员, 博士研究生导师。主要研究方向为摩擦学、表面工程和材料服役行为。

E-mail: caizb@sjtu.edu.cn