

# 锆表面磁过滤阴极真空弧离子镀 Cr 涂层高温蒸汽氧化行为研究

王兴平<sup>1,2</sup>, 魏克俭<sup>1,2</sup>, 廖斌<sup>1,2</sup>, 关浩浩<sup>1,2</sup>, 陈琳<sup>2</sup>, 杜建成<sup>1,2</sup>,  
徐驰<sup>1,2</sup>, 薛文斌<sup>1,2</sup>

(1. 北京师范大学核科学与技术学院 射线束技术教育部重点实验室, 北京 100875)

(2. 北京市辐射中心, 北京 100875)

**摘要:** 采用磁过滤阴极真空弧离子镀(FCVAD)技术在纯锆表面制备了厚度约为 4 μm 的 Cr 金属层, 对比研究了它们在不同温度水蒸汽环境中的氧化行为, 并利用 XRD、XPS、SEM 及 EDS 分析了 Cr 涂层及氧化膜的物相组成、微观结构及成分分布。结果表明, 在 900、1000 和 1100 °C 水蒸汽环境中, 镀 Cr 涂层大幅度降低了锆的氧化速率, 其单位面积氧化增重仅为同一温度下锆基体的 1/4、1/6 和 4/9。氧化初期, Cr 涂层表面生成一层均匀致密的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜, 当 Cr 层被消耗完后, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Zr 界面上部分 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 被 Zr 还原成金属 Cr, 锆基体氧化生成 ZrO<sub>2</sub>。镀 Cr 涂层样品的氧化激活能达 293.17 kJ/mol。

**关键词:** 纯锆; 磁过滤阴极真空弧离子镀; Cr 涂层; 高温蒸汽氧化; 氧化动力学

**中图分类号:** TG174.442

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2021)05-1665-08

在反应堆冷却系统失水事故(LOCA)中, 燃料棒锆合金包壳材料易与高温水蒸汽反应引起包壳严重氧化, 释放大量的氢气, 并因锆合金吸氢致使包壳脆化, 最终包壳材料失效导致裂变产物泄露, 严重威胁核电站安全运行<sup>[1-5]</sup>。因此, 降低锆材料的高温蒸汽氧化速率、减少氢气释放量、延缓材料脆化速率是核电行业亟待解决的问题。自 2011 年日本福岛核事故之后, 研究人员就正常服役、临界状态和 LOCA 工况提出了研发事故容错燃料包壳(ATFC)计划, 以增强其事故容错能力<sup>[6-8]</sup>。ATFC 研发方向包括研发新型包壳材料, 主要为陶瓷基复合材料(SiC 复合材料<sup>[9]</sup>)和难熔的金属包壳材料(FeCrAl<sup>[10]</sup>、Mo 合金<sup>[11]</sup>)以及锆合金表面涂层技术。表面涂层方法不仅研发周期短、成本低, 而且在不改变现有核反应堆燃料元件设计基础上, 可充分发挥锆合金包壳优点, 制备出耐磨、耐蚀、抗蒸汽氧化的涂层, 因此受到广泛关注<sup>[12-14]</sup>。

锆包壳表面可涂覆 Cr<sup>[14-16]</sup>、FeCrAl<sup>[10,17,18]</sup>、TiN/TiAlN<sup>[19-21]</sup>、SiC<sup>[22]</sup>、ZrSi<sub>2</sub><sup>[23]</sup>等涂层, 均能一定程度上降低锆在高温蒸汽中的氧化速率。但在 1000 °C 以上水蒸汽环境中, FeCrAl 涂层<sup>[17,24]</sup>与锆基体之间生成脆性金属间化合物和低熔点的 Fe-Zr 共晶相, 导

致 FeCrAl 涂层失效。在正常服役条件下, TiAlN 涂层与水反应生成的勃姆石相致使涂层剥裂<sup>[21]</sup>。SiC 涂层<sup>[22,25]</sup>因氧化产物 SiO<sub>2</sub> 易溶解致使涂层失效, 同样 ZrSi<sub>2</sub><sup>[23]</sup>在高温水溶液中生成 ZrO<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> 挥发导致涂层损坏。研究发现, 高温下 Cr 涂层可氧化生成致密连续和热稳定性良好的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜, 增强了锆包壳的抗氧化性能<sup>[14-16,26]</sup>, 表明含 Cr 涂层是有潜力的锆包壳涂层体系。黄鹤等<sup>[27]</sup>采用磁控溅射方法在锆表面制备了 Cr 涂层, 发现锆包壳抗蒸汽氧化能力得到明显提高。但是磁控溅射等方法制备的金属涂层结合力不足, 在高温高压水化学环境中长期使用时可能发生剥落。

磁过滤阴极真空弧离子镀(FCVAD)是基于阴极弧技术发展而来的镀膜方法, 通过阴极电弧放电使靶材原子电离成等离子体, 并通过磁过滤弯管滤除大颗粒及中性离子, 最终在硅片、304 不锈钢等基体材料表面沉积出均匀、致密、耐磨、耐蚀的涂层<sup>[28]</sup>。该技术具备沉积温度低、沉积能量可调、沉积速度快等优点, 而且所制备的涂层膜/基结合良好<sup>[29-31]</sup>。

本实验采用 FCVAD 技术在纯锆表面沉积 Cr 金属层, 对比研究锆基体及镀 Cr 涂层在 900~1100 °C 高温

收稿日期: 2020-05-30

基金项目: 核材料创新基金(ICNM-2020-YZ-04); 北京市自然科学基金(2172029); 国家自然科学基金(51671032)

作者简介: 王兴平, 男, 1992 年生, 博士生, 北京师范大学核科学与技术学院, 北京 100875, 电话: 010-62207222, E-mail: 201831220004@mail.bnu.edu.cn

水蒸汽环境中的氧化行为,并分析氧化膜的物相组成、微观结构及成分,探讨镀 Cr 涂层的抗蒸汽氧化机制。

### 1 实验

实验选用核级纯锆薄板为基体材料,对尺寸为 10 mm×10 mm×0.7 mm 的片状试样依次采用 1000#、3000#、5000#的水砂纸进行打磨处理,并用去离子水冲洗,乙醇超声处理 5 min 后,凉风吹干待用。采用自行研制的磁过滤阴极真空弧系统(FCVAD)沉积 Cr 涂层,阴极靶材选用纯度为 99.5%的 Cr 靶。先把样品室抽真空至  $4.0 \times 10^{-3}$  Pa,然后依次采用 800、600、400 V 的负脉冲偏压用 Cr 离子分别溅射 1 min,轰击清洗样品表面。沉积 Cr 过程中,弧电流为 90 A,磁管电流/电压为 2.2 A/24.0 V,负脉冲偏压、占空比、沉积时间分别为 50 V、80%、2 h,待沉积结束后,翻转样品,对其背面采用相同方法沉积 Cr 涂层。

采用法国塞塔拉姆仪器公司生产的 SETSYS Evolution TGA 热重分析仪进行高温蒸汽氧化测试。在 900、1000 和 1100 °C 温度下,分别对锆基体及镀 Cr 试样进行等温蒸汽氧化测试。测试过程中,先在 Ar 气的保护下以 50 °C/min 的升温速率加热至设定温度,然后将湿度为 50%的水蒸汽通入样品室进行高温蒸汽氧化试验,保温时间为 3600 s。

通过 X' Pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪(XRD)测试样品氧化前后物相组成,利用 X 射线光电子谱(XPS, VG ESCALABMK II)分析镀 Cr 涂层氧化后表面化学状态。采用配有能谱仪(EDS)的 S-4800 型扫描电子显微镜(SEM)对蒸汽氧化前后试样进行表面、截面形貌观察以及成分分析。利用热力学分析软件(HSC Chemistry)计算不同温度下相关反应的吉布斯自由能。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 镀 Cr 涂层的微观形貌及成分分析

图 1 为锆表面离子镀 Cr 层表面、截面形貌及 XRD 谱图。图 1a 显示,一层均匀连续的 Cr 膜沉积在锆基体表面,但可以观察到少许“水滴状”细小颗粒。这是因为阴极 Cr 靶表面形成的熔融金属液滴经过磁过滤弯管后,大颗粒液滴被过滤,一些尺寸较小的液滴绕过弯管飞溅并沉积在锆基材表面。从图 1b 可知,锆表面沉积了一层膜/基界面结合良好、致密的 Cr 层,厚度约为 4 μm。图 1c 显示,在 44.392°、64.581°和 81.721°分别出现了 Cr 的衍射峰,同时 Zr 基体衍射峰也被检测到。采用织构系数(TC 值)来判断涂层生长择优取向<sup>[32]</sup>,计算公式见方程(1),相应的  $TC_{(hkl)}$  值统计如表 1 所示。

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

式中,  $I_{(hkl)}$  为镀 Cr 涂层试样(hkl)晶面的实际衍射强度,  $I_{0(hkl)}$  为标准 Cr 试样(hkl)晶面的衍射强度,  $n$  为 Cr 衍射峰个数,  $n$  取值为 3。若对应晶面的  $TC_{(hkl)}$  值大于  $1/n$ , 则判定该晶面为择优取向晶面。且  $TC_{(hkl)}$  值越大, 对应晶面的择优取向程度越高。从表 1 可知, 该涂层在 (110)晶面方向上择优生长。

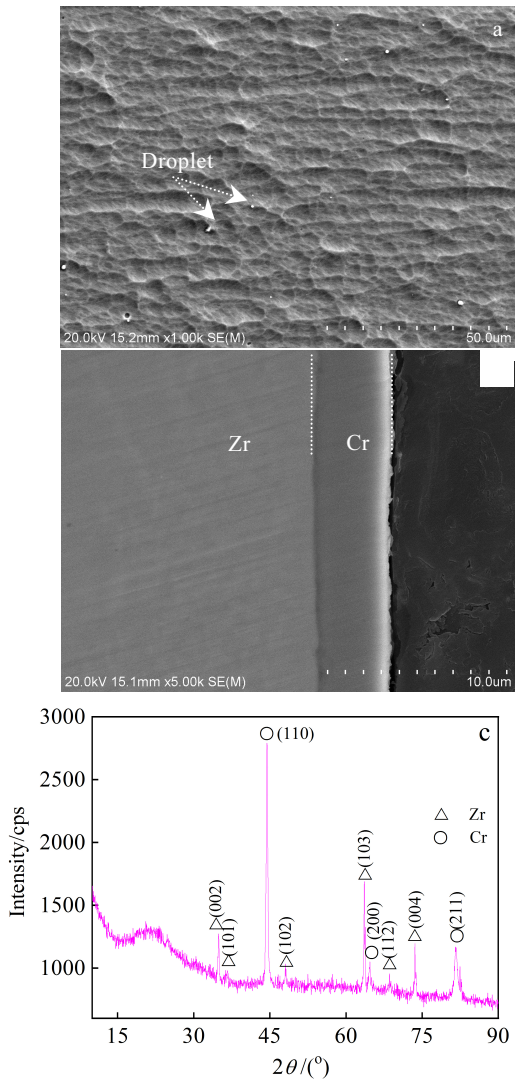


图 1 锆表面镀 Cr 层的形貌及相组成分析

Fig.1 Morphologies and phase composition of Cr-coated Zr: (a) surface morphology, (b) cross-sectional morphology, and (c) XRD pattern

表 1 Cr 涂层的  $TC_{(hkl)}$  数值统计

Table 1 Numerical statistics of $TC_{(hkl)}$ of Cr coating (%)		
$TC_{(110)}$	$TC_{(200)}$	$TC_{(211)}$
45.52	25.04	29.44

2.2 Cr 涂层的高温蒸汽氧化特性

通常认为锆合金高温蒸汽氧化增重满足抛物线规律<sup>[4,33]</sup>, 然而其氧化规律同温度和时间有关, 故分段对氧化动力学曲线进行拟合, 氧化增重-时间关系见方程(2)。

$$(\Delta W)^n = K_n t \quad (2)$$

式中,  $\Delta W$  为单位面积氧化增重( $\text{mg}/\text{cm}^2$ );  $n$  为氧化速率指数;  $K_n$  为氧化速率常数( $(\text{mg}/\text{cm}^2)^n \cdot \text{s}^{-1}$ );  $t$  为氧化时间(s), 样品抗氧化性能同  $n$  和  $K_n$  密切相关<sup>[17,34,35]</sup>。

图 2 为锆基体及镀 Cr 涂层在不同温度水蒸汽中的氧化动力学曲线, 拟合结果如表 2 所示, 在氧化第 1 阶段的镀 Cr 涂层  $K_n$  比相同温度下锆基体小 1 个数量级。结合图 2a 和表 2 可发现, 900 °C 蒸汽氧化 3600 s 后, 锆基体和镀 Cr 涂层氧化动力学曲线都遵循抛物线规律。然而镀 Cr 涂层对应的  $K_n$  值远低于锆基体, 3600 s 后的单位面积增重仅为 0.73  $\text{mg}/\text{cm}^2$ , 而锆基体单位面积增重为 2.99  $\text{mg}/\text{cm}^2$ , 前者仅为后者的 1/4, 这表明 900 °C 的水蒸汽环境中, 涂层对锆基体具有优良的保护作用, 能够大幅度减缓锆基体的氧化。

随着蒸汽温度升高至 1000 °C, 镀 Cr 涂层试样的增重缓慢增加, 锆基体的单位面积增重呈急剧上升趋势, 这说明蒸汽温度是影响氧化速率的重要因素。氧化 3600 s 后, Cr 涂层单位面积增重仅为 2.04  $\text{mg}/\text{cm}^2$ , 远低于锆基体的氧化增重(12.43  $\text{mg}/\text{cm}^2$ ), 前者仅为后者的 1/6。同时, 锆基体在氧化 1200 s 后动力学增重曲线出现转折, 增重速率明显增加, 转折后动力学曲线遵循线性规律。从 Zr-O 相图<sup>[36]</sup>可知, 在 1000 °C 左右时,  $\text{ZrO}_2$  发生单斜相向四方相转变。Nagase 报道<sup>[37]</sup>, 锆氧化动力学规律从立方规律(或抛物线)转为线性规律同氧化膜中  $\text{ZrO}_2$  相转变有关。但是在整个氧化时间内, Cr 涂层样品增重曲线较平坦, 呈抛物线规律, 对应的  $K_n$  值远低于锆基体, 表明 Cr 涂层明显延缓了氧向锆基体内扩散。

图 2c 显示, 锆基体在 1100 °C 蒸汽中氧化动力学曲线遵循抛物线规律, 随着氧化时间的延长, 增重速率有所降低, 这是由于超厚的氧化层延缓了锆基体的氧化。然而, Cr 涂层试样在 1100 °C 蒸汽中氧化约 1500 s 后, 增重速率略增加。因为 Cr 涂层初期为抛物线氧化规律, 1500 s 之后 Cr 消耗完毕, Cr 涂层下面的锆基体逐渐开始氧化。3600 s 后, Cr 涂层和锆基体试样最终氧化增重分别为 9.20、20.45  $\text{mg}/\text{cm}^2$ , 前者仅为后者的 4/9, 表明 Cr 涂层在 1100 °C 蒸汽中依然具有优良的抗氧化性。

2.3 氧化层组织结构和相组成分析

图 3 为锆基体及镀 Cr 涂层不同温度蒸汽氧化后的

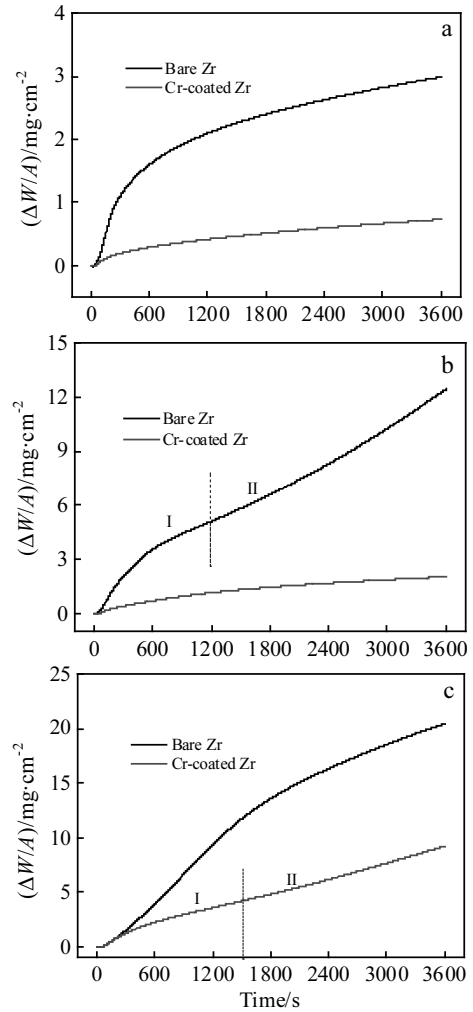


图 2 锆基体及镀 Cr 涂层不同温度蒸汽中的氧化动力学曲线  
Fig.2 Oxidation kinetics curves of bare and Cr-coated Zr in steam with different temperatures: (a) 900 °C, (b) 1000 °C, and (c) 1100 °C

表 2 锆基体及镀 Cr 涂层在不同温度蒸汽中氧化动力学参数  
Table 2 Oxidation kinetics parameters of bare and Cr-coated Zr at different temperatures in steam environment

T/°C	$(\Delta W)^n = K_n t$							
	Bare Zr				Cr-coated Zr			
	I		II		I		II	
	$K_n$	$n$	$K_n$	$n$	$K_n$	$n$	$K_n$	$n$
900	$2.36 \times 10^{-3}$	2	-	-	$1.52 \times 10^{-4}$	2	-	-
1000	$2.39 \times 10^{-2}$	2	$3.26 \times 10^{-3}$	1	$1.23 \times 10^{-3}$	2	-	-
1100	$1.16 \times 10^{-1}$	2	-	-	$1.23 \times 10^{-2}$	2	$2.31 \times 10^{-3}$	1

XRD 图谱。从图 3a 可知, 在 900~1100 °C 蒸汽环境中, 锆基体试样主要被氧化成单斜氧化锆(M-ZrO<sub>2</sub>)相, 还含有少量四方氧化(T-ZrO<sub>2</sub>)相。随着氧化温度的提高, 锆基体氧化层增厚, M-ZrO<sub>2</sub> 相衍射峰随之增强。在

1000 和 1100 °C 温度下, T-ZrO<sub>2</sub> 相衍射峰强度高于 900 °C, 表明更多的 ZrO<sub>2</sub> 从单斜结构转变成四方结构, 这可能导致锆基体在 1000 °C 蒸汽氧化 1200 s 后氧化速率发生转折(见图 2b)。

图 3b 显示, 镀 Cr 样品在 900 和 1000 °C 蒸汽中氧化后, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr 和 Zr 基体衍射峰被检测到, 表明部分 Cr 涂层与水蒸气反应生成 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。从 900 到 1000 °C, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 衍射峰强度明显增强, 单质 Cr 峰减弱, 表明更多的 Cr 被氧化成 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。另外, 在 1100 °C 温度下, Cr 涂层的氧化产物依然为 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 单质 Cr 峰相对强度明显高于 1000 °C。图 3b 中微弱的 ZrO<sub>2</sub> 峰也被检测到, 这表明氧已扩散至 Zr 基体, 开始生成 ZrO<sub>2</sub> 氧化层。

图 4 为镀 Cr 涂层在 1000 °C 蒸汽氧化后氧化膜表面的 XPS 图谱。从图 4a 可知, Cr 2p 峰自旋轨道耦合, 使双重态 2p<sub>3/2</sub> 和 2p<sub>1/2</sub> 劈裂, 裂距为 9.57 eV, 结合能 576.93 和 586.50 eV 处的峰分别属于 Cr 2p<sub>3/2</sub> 和 Cr 2p<sub>1/2</sub>。同时, Cr 2p<sub>3/2</sub> 峰对应的卫星峰在 Cr 2p<sub>1/2</sub> 峰附近观察到。图 4b 显示, 结合能 182.50 和 184.90 eV 处的峰分别为 Zr 3d<sub>5/2</sub> 和 Zr 3d<sub>3/2</sub>, 裂距为 2.4 eV, 但它们的强度非常低。图 4c 中的 O 1s 谱可分为 2 个峰, 分别归属于金属氧化物和来自污染物的 C=O 基团中的氧。根据 XPS 谱峰强度, 镀 Cr 涂层样品经 1000 °C 蒸汽氧化 3600 s 后, 表面氧化物以 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为主, 但含有微量的 ZrO<sub>2</sub>。这表明在高温蒸汽环境中, 基体中少量 Zr 原子向外扩散达到 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜表面。

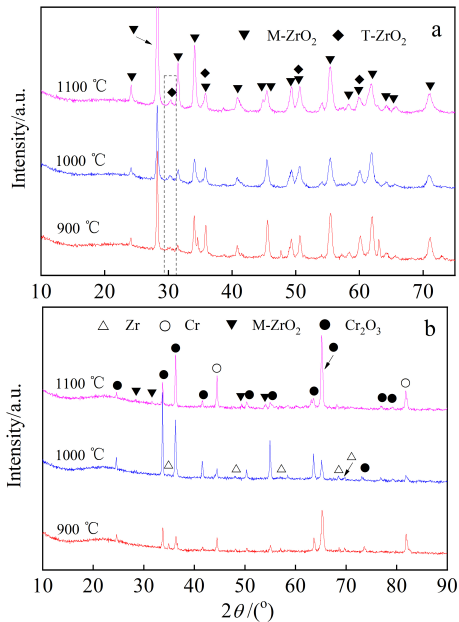


图 3 锆基体及镀 Cr 涂层不同温度蒸汽氧化后的 XRD 图谱  
Fig.3 XRD patterns of bare and Cr-coated Zr in steam environment with different temperatures: (a) bare Zr and (b) Cr-coated Zr

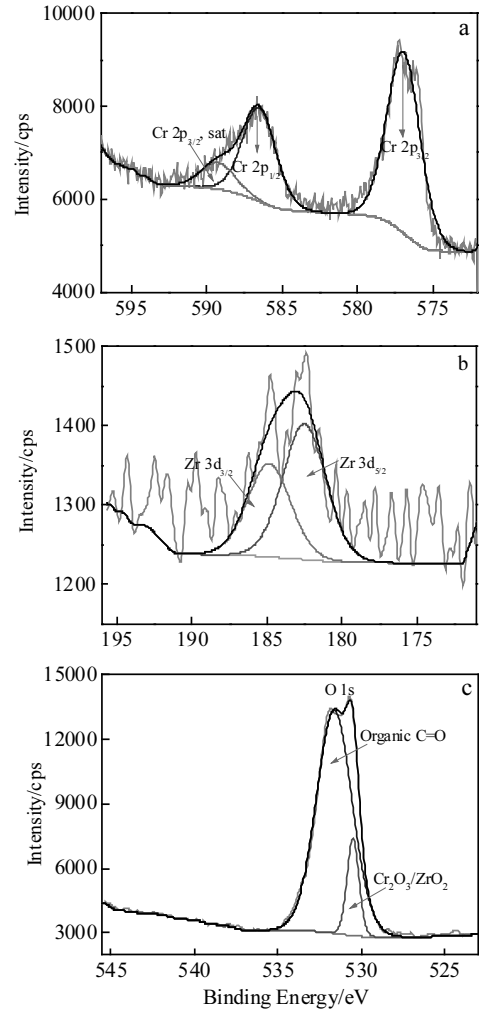


图 4 镀 Cr 涂层在 1000 °C 高温蒸汽中氧化后的 XPS 谱  
Fig.4 High resolution spectra of Cr-coated Zr in 1000 °C steam environment: (a) Cr 2p, (b) Zr 3d, and (c) O 1s

图 5 为锆基体不同温度蒸汽氧化后的截面形貌。在 900、1000 和 1100 °C 蒸汽中分别氧化 3600 s 后, 锆基体氧化严重, ZrO<sub>2</sub> 氧化膜厚度依次为 13.5、58 和 100 μm。在 ZrO<sub>2</sub> 和锆基体中, 氧的扩散系数与温度呈正相关<sup>[38]</sup>, 而且氧原子还通过 ZrO<sub>2</sub> 晶格缺陷或晶界快速扩散致使锆基体加速氧化<sup>[39,40]</sup>。在 900 °C 温度下, 致密均匀的 ZrO<sub>2</sub> 层覆盖在锆基体表面。图 5b 显示, 1000 °C 对应的 ZrO<sub>2</sub> 氧化膜截面形貌与 900 °C 条件下相似, 然而 ZrO<sub>2</sub> 膜/基体界面附近的膜层中散落着一些较大孔洞。这些缺陷为氧原子提供了快速扩散通道, 使锆基体加速氧化。图中还观察到, 膜/基界面曲折, 局部氧化膜“过生长”。在 1100 °C 温度下, ZrO<sub>2</sub> 层厚度进一步增加, 大量的剥裂区域出现在 Zr/ZrO<sub>2</sub> 界面附近的锆基体(见图 5c), 这是由于 α-Zr(O)和 ZrO<sub>2</sub> 均属于脆性相<sup>[41]</sup>, 在截面样品制备过程中易剥落。

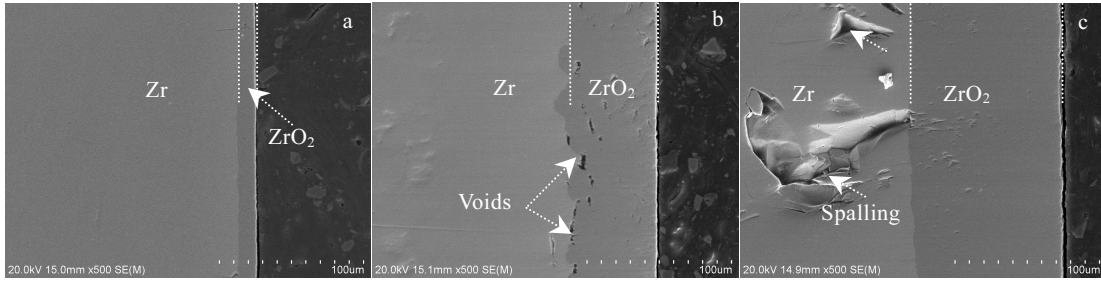


图 5 锆基体在不同温度蒸汽中氧化 3600 s 后的截面形貌

Fig.5 Cross-sectional morphologies of bare Zr after steam oxidation for 3600 s at different temperatures: (a) 900 °C, (b) 1000 °C, (c) 1100 °C

图 6 为 Cr 涂层样品不同温度蒸汽氧化后的截面形貌及成分分布。图 6a 和 6b 显示, 经 900 °C 蒸汽氧化 3600 s 后, 从表面到基体依次为 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层、残余 Cr 层。其中, 表面氧化层厚度仅为 2 μm, 氧元素集中在表面 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层, 次表面 Cr 层中氧元素含量急剧下降。这是由于高温蒸汽环境中, Cr 涂层表面生成了致密、热稳定性优良的连续 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 保护膜, 阻挡了氧向锆基体方向扩散。此外, 在锆基体中未观察到氧元素的存在, 这表明 Cr 层有效地保护了锆基体免受氧化。从图 6c 和 6d 可知, 经 1000 °C 蒸汽氧化后, 镀 Cr 锆样品的氧化膜截面形貌与 900 °C 条件下相似。Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层进一步生长, 厚度约 3.5 μm, 但仍然残留 2 μm 的 Cr 层未被氧化。这表明 1000 °C 时 Cr 层仍未失效, 可有效阻挡氧的扩散。

从图 6e 和 6f 可知, 1100 °C 蒸汽氧化后表层 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜厚约 2.5 μm。Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜下面的次层富含 Cr 和一定量的 O。结合 XRD 可知, 次层为 Zr 与 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 反应还原出来的 Cr 膜(约 3 μm)。此外, Cr 涂层下面的锆基体也氧化生成厚度约 6 μm 的 ZrO<sub>2</sub> 内层膜, 但是远低于没有 Cr 涂层的锆样品氧化膜厚度(见图 5c)。综上可知, 在 900~1100 °C 高温蒸汽环境中, Cr 涂层大幅度阻止了氧扩散, 降低了锆基体的氧化速率。

### 2.4 氧扩散激活能计算及氧化机理分析

前面结果显示, 锆基体及镀 Cr 涂层在 900~1100 °C 水蒸汽条件下不完全遵循抛物线规律, 氧化速率常数 (K<sub>n</sub>) 越小, 氧化速率指数 (n) 越大, 单位时间内材料的抗氧化性越好<sup>[42,43]</sup>。在 900~1100 °C 的蒸汽环境中, 镀 Cr 涂层样品的 K<sub>n</sub> 值明显低于锆基体, 约为锆基体

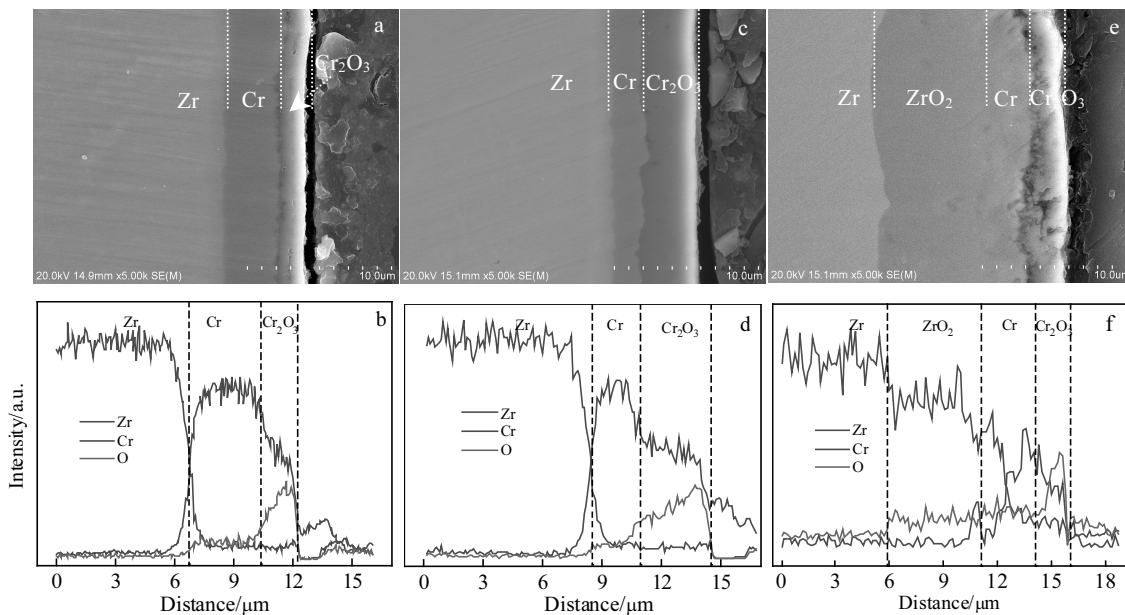


图 6 镀 Cr 涂层在不同温度蒸汽中氧化 3600 s 后的截面形貌及成分分布

Fig.6 Cross-sectional morphologies (a, c, e) and element distributions (b, d, f) of Cr-coated Zr after steam oxidation for 3600 s at different temperatures: (a, b) 900 °C, (c, d) 1000 °C, and (e, f) 1100 °C



的 1/9~1/19, 这表明 Cr 涂层的抗高温蒸汽氧化性远优于锆基体。

为计算锆基体及镀 Cr 涂层试样氧化激活能(Q), 使用氧化动力学曲线转折前遵循抛物线规律阶段的数据。根据式(3)Arrhenius 方程绘制并拟合  $\ln K_p-1/T$  关系如图 7 所示。

$$K_p = A \exp(-Q / RT) \quad (3)$$

式中, A 为常数,  $\text{mg}^2/(\text{cm}^4 \cdot \text{s})$ ; Q 为氧化激活能, J/mol; R 为标准气体常数, 8.314 J/(mol·K); T 为温度, K。

经计算镀 Cr 涂层及锆基体氧化激活能分别为 293.17 和 258.12 kJ/mol, 前者高于后者, 表明锆表面沉积 Cr 涂层后可有效降低锆在高温蒸汽中氧化速率, 镀 Cr 涂层的锆材料具备良好的抗蒸汽氧化性能。

镀 Cr 涂层初始厚度约 4  $\mu\text{m}$ 。图 6 显示, 经 900  $^{\circ}\text{C}$  蒸汽氧化 3600 s 后, 外层 Cr 被氧化成  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 。因  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  膜的 Pilling-Bedworth 值为 2.07, 致使单质 Cr 氧化后单位体积增大,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和剩余 Cr 膜层总厚度稍微增加, 约为 5.2  $\mu\text{m}$ 。在 1000  $^{\circ}\text{C}$  氧化后, 膜层总厚度依然增加, 约为 5.5  $\mu\text{m}$ 。然而在 1100  $^{\circ}\text{C}$  蒸汽环境中, 表面  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  层厚度仅为 2.5  $\mu\text{m}$ , 次表层富含 Cr 和一定量的 O, 厚约 3  $\mu\text{m}$ , 而且部分锆基体被氧化生成约 6  $\mu\text{m}$  的  $\text{ZrO}_2$  膜。

图 8 显示, 锆水反应(R3)的吉布斯自由能变化最低, Zr 比 Cr 更容易氧化。表 3 显示, 同一温度下, 氧在  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  中的扩散系数远低于  $\text{ZrO}_2$ 、 $\alpha\text{-Zr}$  和  $\beta\text{-Zr}$  中氧的扩散系数, 因此不同温度下锆基体氧化膜都较厚(见图 5)。对于 Cr 涂层样品, 在氧化初始阶段, 因反应的吉布斯自由能变化为负值(见图 8 的 R1), 外层单质 Cr 率先与水蒸汽反应, 生成  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  层, 该氧化层可以大幅度降低氧向基体内部扩散速度。在 1100  $^{\circ}\text{C}$  温度下, 当 Cr 层被消耗完后,  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Zr}$  界面上部分  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  被 Zr 还原成金属 Cr, 基体氧化生成  $\text{ZrO}_2$ (见图 8 的

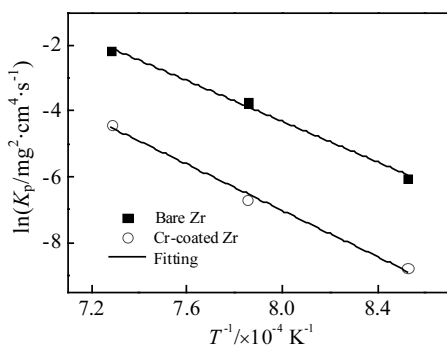


图 7 氧化速率常数随温度的变化

Fig.7 Variation of oxidation rate constant with the temperature

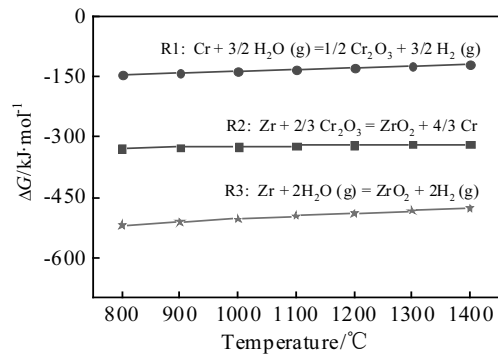


图 8 不同温度下相关反应的吉布斯自由能

Fig.8 Standard Gibbs free energy of relevant reactions at different temperatures

表 3 不同温度下氧在  $\text{ZrO}_2$ 、 $\alpha\text{-Zr}$ 、 $\beta\text{-Zr}$  及  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  中的扩散系数

Table 3 Diffusion coefficients of oxygen in  $\text{ZrO}_2$ ,  $\alpha\text{-Zr}$ ,  $\beta\text{-Zr}$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  at different temperatures ( $D/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )<sup>[38,44]</sup>

T/ $^{\circ}\text{C}$	$\text{ZrO}_2$	$\alpha\text{-Zr}$	$\beta\text{-Zr}$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$
900	$4.79 \times 10^{-8}$	$1.23 \times 10^{-9}$	$1.46 \times 10^{-7}$	$3.49 \times 10^{-18}$
1000	$1.54 \times 10^{-7}$	$6.87 \times 10^{-9}$	$3.79 \times 10^{-7}$	$1.02 \times 10^{-16}$
1100	$4.18 \times 10^{-7}$	$2.98 \times 10^{-8}$	$8.53 \times 10^{-7}$	$1.82 \times 10^{-15}$

R2)。因此, 镀 Cr 涂层试样经 1100  $^{\circ}\text{C}$  蒸汽氧化后,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  层下面为置换反应形成的 Cr 涂层, 部分锆基体也被氧化, 同时 Cr 峰也被检测到, 这形成了图 3 和图 6 的结果。

### 3 结论

- 1) 采用磁过滤阴极真空弧离子镀技术能在锆表面沉积均匀致密及膜/基结合良好的 Cr 涂层。
- 2) 在 900、1000、1100  $^{\circ}\text{C}$  水蒸汽环境中, 4  $\mu\text{m}$  镀 Cr 涂层均能大幅度降低锆基体的氧化速率, 其单位面积氧化增重分别为锆基体的 1/4、1/6 和 4/9。
- 3) 在高温蒸汽环境下, 镀 Cr 涂层逐渐氧化生成了一层致密均匀的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 可有效阻挡氧扩散至基体内。当 Cr 层被消耗完后,  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Zr}$  界面附近部分  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  被还原成 Cr, 基体氧化成  $\text{ZrO}_2$ 。而且镀 Cr 涂层样品的氧化激活能高达 293.17 kJ/mol。

### 参考文献 References

[1] Zinkle S J, Was G S. *Acta Materialia*[J], 2013, 61(3): 735  
 [2] Zinkle S J, Terrani K A, Gehin J C *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2014, 448(1): 374  
 [3] Urbanic V F, Heidrick T R. *Journal of Nuclear Materials*[J],

- 1978, 75(2): 251
- [4] Qiu Jun(邱 军), Zhao Wenjin(赵文金), Guilbert T *et al. Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2011, 47(9): 1216
- [5] Motta A T, Couet A, Comstock R J. *Annual Review of Materials Research*[J], 2015, 45(1): 311
- [6] Terrani K A. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2018, 501: 13
- [7] Pint B A, Terrani K A, Brady M P *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2013, 440(1): 420
- [8] Yang Hongyan(杨红艳), Zhang Ruiqian(张瑞谦), Peng Xiaoming(彭小明) *et al. Surface Technology(表面技术)*[J], 2017, 46(1): 69
- [9] Yueh K, Terrani K A. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2014, 448(1): 380
- [10] Park D J, Kim H G, Park J Y *et al. Corrosion Science*[J], 2015, 94: 459
- [11] Nelson A T, Sooby E S, Kim Y J *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2014, 448(1): 441
- [12] Li Rui(李 锐), Liu Tong(刘 彤). *Nuclear Power Engineering(核动力工程)*[J], 2019, 40(1): 79
- [13] Liu Junkai(刘俊凯), Zhang Xinhui(张新虎), Yun Di(恽 迪). *Materials Reports(材料导报)*[J], 2018, 32(11): 1757
- [14] Kim H G, Kim I H, Jung Y I *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2015, 465: 531
- [15] Park J H, Kim H G, Park J Y *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2015, 280: 256
- [16] Wang Y, Zhou W, Wen Q *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2018, 344: 141
- [17] Wang Y, Tang H, Han X *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2018, 349: 807
- [18] Zhong W, Mouche P A, Han X *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2016, 470: 327
- [19] Xue J X, Liu H T, Tang Y *et al. Ceramics International*[J], 2013, 39(7): 8531
- [20] Khatkhatay F, Jiao L, Jian J *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2014, 451(1): 346
- [21] Alat E, Motta A T, Comstock R J *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2016, 478: 236
- [22] Terrani K A, Pint B A, Parish C M *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J], 2014, 97(8): 2331
- [23] Yeom H, Lockhart C, Mariani R *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2018, 499: 256
- [24] Park D J, Kim H G, Park J Y *et al. Fusion Engineering and Design*[J], 2016, 109-111: 561
- [25] Park J Y, Kim I H, Jung Y I *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2013, 443(1): 603
- [26] Zhang Wen(张 文), Qiu Changjun(邱长军), Zeng Xiaolan(曾小安) *et al. Rare Metals and Cemented Carbides(稀有金属与硬质合金)*[J], 2017, 45(6): 71
- [27] Huang He(黄 鹤), Qiu Changjun(邱长军), Fan Xiangfang(樊湘芳) *et al. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology(真空科学与技术学报)* [J], 2017(11): 57
- [28] Hou Qingyan(侯庆艳), Shen Yongqing(沈永青), Fu Kaihu(伏开虎) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2017, 46(12): 3606
- [29] Zhang X, Wu Z, Wu X *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2007, 201(9-11): 5219
- [30] Hee A C, Cao H, Zhao Y *et al. Bioelectrochemistry*[J], 2018, 122: 32
- [31] Liao B, Ouyang X, Zhang X *et al. Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2018, 27(1): 72
- [32] Lei Ting(雷 婷), Yuan Xinqiang(袁心强), Wang Chengbo(王成博) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2016, 45(5): 1257
- [33] Baek J H, Park K B, Jeong Y H. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2004, 335(3): 443
- [34] Yeom H, Maier B, Johnson G *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2019, 526: 151 737
- [35] Pérez F J, Pedraza F, Hierro M P *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2002, 153(1): 49
- [36] Urbanic V F. *ASTM Proc 3<sup>rd</sup> Int Conf Zirconium in the Nuclear Industry*[C]. West Conshohocken: ASTM, 1977: 168
- [37] Nagase F, Otomo T, Uetsuka H. *Journal of Nuclear Science and Technology*[J], 2003, 40(4): 213
- [38] Uetsuka H, Furuta T, Kawasaki S. *Journal of Nuclear Science & Technology*[J], 1982, 19(2): 158
- [39] Sawarn T K, Banerjee S, Samanta A *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2015, 467: 820
- [40] Park Y J, Kim J W, Ali G *et al. Corrosion Science*[J], 2018, 140: 217
- [41] Kim H L, Breslin J, Kim H G *et al. Knowledge Management Research & Practice*[J], 2010, 8(3): 193
- [42] Bai Guanghai(柏广海), Wang Rongshan(王荣山), Weng Likui(翁立奎) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2015, 44(10): 2445
- [43] Dang Wei(党 薇), Li Jinshan(李金山), Zhang Tiebang(张铁邦) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2015, 44(2): 261
- [44] Burton B, Reynolds G L. *Journal of Materials Science*[J], 1978, 13(1): 219

## High Temperature Steam Oxidation Behavior of Cr-coated Zr Fabricated by Filtered Cathodic Vacuum Arc Ion Deposition

Wang Xingping<sup>1,2</sup>, Wei Kejian<sup>1,2</sup>, Liao Bin<sup>1,2</sup>, Guan Haohao<sup>1,2</sup>, Chen Lin<sup>2</sup>, Du Jiancheng<sup>1,2</sup>, Xu Chi<sup>1,2</sup>, Xue Wenbin<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Beam Technology of Ministry of Education, College of Nuclear Science and Technology,

Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

(2. Beijing Radiation Center, Beijing 100875, China)

**Abstract:** A Cr coating of about 4  $\mu\text{m}$  thick was prepared on pure zirconium by filtered cathodic vacuum arc ion deposition technology (FCVAD), and the high-temperature oxidation properties of bare and Cr-coated Zr were measured using a thermogravimetric analyzer (TGA) in steam environment at different temperatures. The phase composition, microstructure and composition distributions before and after the steam oxidation tests were characterized by X-ray diffraction analyzer (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). It was found that the mass gain per unit area of Cr-coated Zr is only 1/4, 1/6 and 4/9 of that of bare Zr after 3600 s exposure in 900, 1000 and 1100  $^{\circ}\text{C}$  steam environment, respectively. In the initial stage of steam oxidation, a compact and uniform  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  layer is formed on the surface of Cr layer, significantly reducing oxygen or steam diffusion inwards. After Cr coating is completely oxidized into  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , Zr substrate is gradually oxidized, but the  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  at  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Zr}$  interface is reduced to form Cr. In addition, the oxidation activation energy of the Cr-coated Zr is up to 293.17 kJ/mol.

**Key words:** pure zirconium; filtered cathodic vacuum arc ion deposition; Cr coating; high-temperature steam oxidation; oxidation kinetics

---

Corresponding author: Xue Wenbin, Ph. D., Professor, College of Nuclear Science and Technology, Beijing Normal University, Beijing 100875, P. R. China; Tel: 0086-10-62207222, E-mail: xuewb@bnu.edu.cn