

ZrCr 梯度界面层对 Zr/Al₂O₃ 涂层体系抗热震性能影响及机理研究

杨红志, 刘波

(四川大学 原子核科学技术研究所 教育部辐射物理及技术重点实验室, 四川 成都 610064)

摘要: 采用中频磁控溅射和超音速等离子喷涂依次在锆合金(Zr-4)基体表面制备了 Zr(84.61at%)Cr/Zr(17.39at%)-Cr/Al₂O₃(ZrCr 梯度界面层)和 Al₂O₃(无 ZrCr 梯度界面层)涂层。利用 XRD、SEM 和 HRTEM 等重点分析了 ZrCr 梯度界面层对 Zr-4/Al₂O₃ 涂层界面微观结构、结合强度和抗热震性能的影响。结果表明: 通过增设 ZrCr 梯度界面层, 能显著提升 Zr-4/ZrCr/Al₂O₃ 体系结合强度至 50.3±2.52 MPa, 较 Zr-4/Al₂O₃ 体系结合强度值提升约 46%; 循环热震条件下, Zr-4/ZrCr/Al₂O₃ 体系膜基界面完整, 与 ZrCr 梯度界面层能显著提升界面结合强度, 喷涂及热震实验过程中 ZrCr 梯度界面层 Cr 原子优先形成较致密的 Cr₂O₃ 能进一步有效抑制氧扩散至 Zr-4 有关; Zr-4/Al₂O₃ 膜基界面则出现明显开裂甚至剥离行为, 其主因是 Zr-4/Al₂O₃ 两者界面热应力集中而导致 Zr-4/Al₂O₃ 界面开裂; HRTEM 和 EDS 线扫描结果证实了在 Zr-4/Al₂O₃ 界面开裂处形成的疏松 ZrO₂ 氧化物是后续热震循环中进一步加剧涂层大面积剥落失效的根本原因。

关键词: ZrCr 梯度界面层; 超音速等离子喷涂; 微结构; 结合强度; 抗热震性能

中图分类号: TG154.5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)05-1773-07

堆芯燃料组件安全可靠是核电业界关注的重点问题。锆合金(Zr)因其良好机加工性能、优异力学性能、中子吸收截面小、与铀燃料相容性好等被广泛应用于压水反应堆燃料包壳部件^[1-3]。然而,在突发失水事故状况下,Zr合金包壳与水蒸汽反应将引发“氢爆”^[4]。福岛核事故就严重暴露了现有UO₂-Zr合金燃料组件抵抗失水事故方面的不足。为此,开发和研制耐事故包壳材料是亟待解决的难题。目前主流的研究思路主要有以下2种^[5]:(1)开发新型耐事故包壳材料,如碳化硅(SiC)或铁基合金等整体替代Zr合金^[6,7];(2)Zr包壳表面改性,如采用阳极氧化、离子注入或等离子喷涂等方法在Zr合金包壳表面构建耐事故涂层,争取更为充裕的事故响应和处置时间^[8-12]。然而,直接整体替换Zr合金的工程应用数据缺乏,诸多规格标准和反应堆热工设计如UO₂丰度,换料周期等需重新计算,走向实际化道路还极为漫长^[5]。因此,直接在Zr合金包壳表面通过表面改性构建耐事故涂层不仅最大程度保留Zr合金在性能和经济上的优势,同时还能显著提升耐失水事故能力而备受关注。

近年来,Zr合金表面耐事故涂层的研究报道层出不穷,如制备的MAX相(Ti₂AlC、Cr₂AlC)陶瓷涂层^[13,14]、

碳化物涂层(SiC)^[6,15]和金属或合金涂层(Cr、FeCrAl)等候选涂层^[7,11]。SiC、FeCrAl、ZrSiO₄等候选包壳材料尽管均具优异抗氧化、耐腐蚀、低中子吸收截面和显著降低“氢爆”事故的能力等优势,但同时也存在诸多缺陷:如SiC材料价格昂贵,机械加工难度大且在反应堆运行中辐照后热导率降低等^[13];然而,随着研究的深入发现,耐事故涂层服役效能不仅仅取决于涂层本身,涂层/Zr合金界面往往也是体系性能衰减甚至失效的根源,如Zr/Ti₂AlC MAX相陶瓷涂层中的Al原子高温退火过程与Zr基体形成的Zr₂Al和Zr₂Al₃等金属间化合物对Zr合金基体/涂层界面稳定性产生影响^[14,16];Zr/SiC涂层间互扩散并生成Zr₃Si、Zr₅Si₃C等化合物^[17];Zr/FeCrAl合金涂层界面处形成FeZr₂、ZrFe₂、Zr(Fe,Cr)₂^[18]等相。D. J. Park等在FeCrAl与Zr基体之间通过引入Mo金属过渡层试图阻止Zr/FeCrAl互相扩散,但Mo原子极易被氧化生成MoO₃^[19],其具有更高中子吸收截面而易辐照脆化^[9,20]。因此,开发和设计耐失水事故涂层应从涂层和涂层/Zr合金界面2个综合性能角度出发。

本研究在Zr合金基体表面制备了ZrCr/Al₂O₃和Al₂O₃2种涂层体系。利用GIXRD、SEM和HRTEM表征2类涂层/基体的微观结构,拉伸试验法测试涂层/基

收稿日期: 2021-11-25

基金项目: 国家自然科学基金(11605116)

作者简介: 杨红志,男,1993年生,四川大学原子核科学技术研究所,四川成都610064,电话:028-85412374,E-mail:1085059174@qq.com

体的结合强度, 热震试验测试涂层/基体抗热震性能。综合分析 ZrCr 梯度界面层对 Zr-4/Al₂O₃ 涂层界面微观结构、结合强度和抗热震性能的影响。采用超音速等离子喷涂制备 Al₂O₃ 涂层以及用磁控溅射制备 ZrCr 梯度界面层设计主要基于以下几点理由: (1) α -Al₂O₃ 因具有耐辐照、耐腐蚀以及耐高温稳定等优异性能, 且超音速喷涂常温常压下能实施低成本制备高 α 相 Al₂O₃ 涂层的制备, 且获得的 Al₂O₃ 涂层致密度和结合强度高优点; (2) 因 Al₂O₃ 涂层的热膨胀系数 (约 $7.85 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) 与 Zr-4 合金 (约 $4.78 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) 差异较大^[15], 易导致热应力集中而导致 Al₂O₃ 涂层剥落和开裂失效; 而 ZrCr 热膨胀系数 (约 $5.64 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) 介于 Al₂O₃ 和 Zr-4 合金之间^[16], 通过 ZrCr 梯度界面涂层设计能降低 Al₂O₃/Zr-4 膜基界面应力集中; 氧化物吉布斯自由能大小为: Cr₂O₃ < ZrO₂^[17], 高 Cr 含量的 Zr (17.39at%) Cr 合金层表面能形成致密 Cr₂O₃ 钝化层, 且晶格与 Al₂O₃ 晶格相近^[18], 可进一步促进后续等离子体喷涂岛状堆垒液滴与基体间的浸润, 同时进一步提升膜基结合强度和喷涂 Al₂O₃ 涂层的致密度。

1 实验

基体材料选用 Zr-4 合金片和 Zr-4 管, 其名义成分为 Zr-1.2Sn-0.2Fe-0.1Cr (质量分数, %), 尺寸分别为 10 mm×10 mm×4 mm 和 Φ 10 mm×30 mm。为了进行对比研究, 试样分为 2 类: ① 基体表面先用中频磁控溅射沉积 ZrCr 梯度界面层, 再用超音速等离子喷涂沉积 Al₂O₃ 涂层; ② 基体表面直接用超音速等离子喷涂沉积 Al₂O₃ 涂层(无 ZrCr 梯度界面层作为对比)。涂层沉积工艺如下: 机械磨抛后的锆合金基体依次放入丙酮、乙醇中进行超声波清洗 15 min; 最后采用 700 μm (24 目) 的刚玉进行喷砂处理, 喷砂压力为 0.4 MPa。首先, 采用中频磁控溅射技术^[19]在锆基体表面沉积 ZrCr 梯度界面层, 依次用 Zr 和 Cr 原子比分别为 5:1 和 1:5 的 ZrCr 靶(纯度>99.99%), 控制其厚度为 25~30 μm 。实验用气体为 99.99% 的高纯 Ar 气。涂层沉积过程中功率为 750 W, 偏压为 -50 V, 压强为 0.38 Pa 以及沉积时间为 90 min (每个 ZrCr 靶各 45 min)。其次, 使用喷雾造粒法将平均粒径约 25 nm 的 α -Al₂O₃ 粉末 (纯度>99.99%) 原料制备成粒径为 20~40 μm 的喷涂粉料。采用超音速等离子喷涂在有梯度界面层与无界面层基体表面分别制备了厚度 180~200 μm 的 Al₂O₃ 涂层 (以下简称 A、B 样品)。喷涂过程中功率为 640 W, Ar/H₂ 流量比为 5:1, 送粉距离及流量为 100 mm 和 40 g/min。将备选的样品放入高温 (1200 和 1500 $^\circ\text{C}$) 马沸炉中恒温 20 min, 然后取出迅速淬入

室水中取出, 自然晾干后观察涂层表面是否出现裂纹或剥落, 重复循环上述操作直至出现裂纹或剥落, 当涂层剥离脱落面积达 10% 时, 则判定涂层失效。

采用 X 射线衍射 (XRD, Rigaku Dmax 2000, Cu 靶 K α 射线, 入射射线波长为 0.154 18 nm, 扫描速度 4 $^\circ/\text{min}$, 步长 0.02 $^\circ$) 对涂层的相结构进行分析。采用扫描电子显微镜 (SEM, JEOL JSM 7500F) 和光学显微镜 (OM) 观察涂层的形貌结构; 采用 Image J 软件结合灰度法对 Al₂O₃ 涂层孔隙率定量分析, A、B 样品各取 5 张试样微观图片进行计算, 取平均值。采用粘结拉伸试验法在 WE-100 型液压万能试验机上测试 A、B 样品的结合强度, 分别测试 5 个同样工艺条件下样品的结合强度, 取其平均值。采用透射电子显微镜 (TEM, JEM 2100 LaB6) 分析 B 样品涂层中界面处样品的相结构, 采用聚焦离子束 (FIB MI4050) 技术对 TEM 样品薄区进行切割制备成尺寸为 5 μm ×5 μm TEM 观测样品, 通过 EDS 线扫描确定界面处元素的分布及选区电子衍射 (SAED) 进行相分析。

2 结果与分析

2.1 涂层相组成

图 1 为 A、B 样品 XRD 图谱。XRD 图谱显示两样品中 Al₂O₃ 涂层相组成一致, 不仅出现 α -Al₂O₃ 主衍射峰, 还出现了 γ -Al₂O₃ 主衍射峰, 表明超音速等离子喷涂 Al₂O₃ 涂层呈现 α/γ 两相复合结构。有研究表明喷涂过程中未熔化的粉料随熔滴直接沉积在涂层中易导致 α -Al₂O₃ 相结构的形成; 较 α -Al₂O₃ 而言, 液态 γ -Al₂O₃ 在液固界面处界面能更低, 更易于成核生长, 因而在喷涂过程涂层中易发生 α 相向 γ 相的转变; 此外, 熔滴固化过程具有足够的冷却速率 (约 10^6 K/s), α 相急冷后部分向 γ 相转变^[21]。

2.2 涂层截面形貌分析

图 2 为 A、B 样品的截面形貌 SEM 照片。图 2a 为 A 样品截面形貌, 从上至下依次分为 Al₂O₃ 涂层 (厚度约

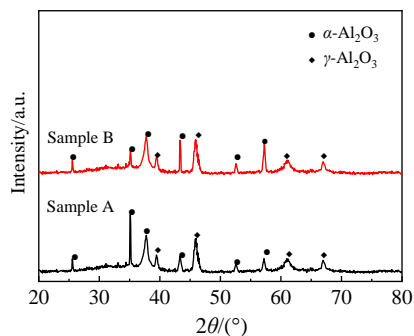


图1 A、B样品涂层的XRD图谱

Fig.1 XRD patterns of coatings for sample A and B

为190 μm)、ZrCr梯度界面层(厚度约为 30 μm)、Zr-4合金基体3层;其中Al₂O₃涂层、ZrCr梯度界面层厚度与实验预期一致,层与层间界面完整。此外,图2a显示界面层元素Zr和Cr含量随深度分布(线扫描方向如图中白色箭头自下而上),其中,梯度界面层为Zr(84.61at%)Cr/Zr(17.39at%)Cr。图2b为B样品截面形貌,从上至下依次分为Al₂O₃涂层(厚度约为210 μm)和Zr-4合金基体2层;在图2a、2b中均观察到Al₂O₃涂层中存在完全熔化区(深灰色区域)和未完全熔化区(白色区域)。在完全熔化区,在超音速等离子喷涂过程中由于液-固转变结晶过程,高动能熔滴沿基体表面能均匀铺展,涂层密集地堆叠成薄层状结构,促使Al₂O₃涂层形成均匀致密的结构。此外,观察到A、B样品的Al₂O₃涂层内部均出现了孔隙、空洞和微裂纹,这是喷涂涂层的固有缺陷。上述缺陷的形成主要是由于涂层在喷涂沉积过程中,熔融Al₂O₃粉末颗粒间未能完全搭接以及高熔点的Al₂O₃涂层颗粒熔化不充分,变形铺展填充能力和韧性较金属熔滴差,在热应力作用下易产生微裂纹。

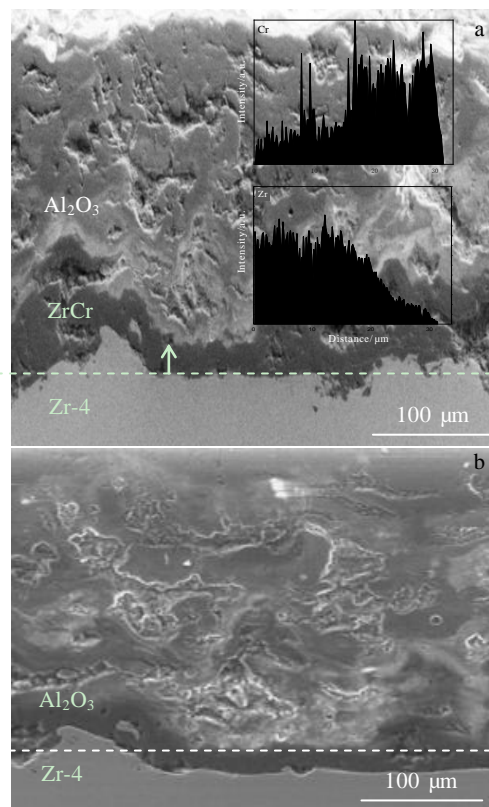


图2 A、B样品截面形貌及界面层元素分布

Fig.2 Cross section morphology of sample A and element distribution results of interface layer in sample A (a) and cross section morphology of sample B (b)

2.3 涂层孔隙率与结合强度

图3为A、B样品中Al₂O₃涂层的孔隙率以及A、B样品膜基结合强度对比图。采用Image J软件分析得出A、B样品中Al₂O₃孔隙率分别约为3.25%、3.68%。由图3可知,A样品中Al₂O₃涂层孔隙率略低于B样品。首先,B样品是在钎合金基底上直接喷涂Al₂O₃,由于钎合金基体与Al₂O₃陶瓷涂层界面之间湿润性差,当Al₂O₃涂层熔滴撞击钎合金基体时,熔滴无法在基体上较好地均匀铺展且熔滴冷却凝固过程中会沿熔滴中心发生收缩留下边缘凸起形成孔隙。该凸起将继续影响后续熔滴的铺展,使后续熔滴无法完全填补涂层中的孔隙。再者,Al₂O₃陶瓷涂层由于其自身熔点高,熔化不充分,变形铺展填充能力比金属熔滴差,后续熔滴继续喷涂时不易将已凝固的涂层颗粒之间的孔隙填满,导致孔隙率进一步升高。而A样品是在ZrCr梯度界面层上喷涂Al₂O₃,喷涂过程中高温条件下,界面层上部分Zr(17.39at%)Cr合金层表面将会形成致密Cr₂O₃钝化层。由于形成的Cr₂O₃与Al₂O₃晶格常数相近^[22],具有良好的界面湿润作用,Al₂O₃在过渡层上更易均匀铺展,后续熔滴在此基础上继续沉积并有效地填补已沉积涂层间的孔隙,从而有利于降低Al₂O₃中的孔隙率。

拉伸试验法测试出A、B样品体系的结合强度分别为50.3±2.52、34.5±1.73 MPa。由图3可知,与B样品相比,A样品体系结合强度高出约46%。涂层结合强度主要与喷涂粒子之间、喷涂粒子与基体之间的结合状况以及基体-涂层体系中的残余应力状况有关。对于B样品,由上述样品孔隙率分析可知,Al₂O₃涂层与钎合金界面间会产生许多孔隙,会降低涂层与基体之间的结合强度。此外,由于熔融Al₂O₃陶瓷颗粒与钎合金直接接触,其中Al₂O₃的热膨胀系数(约7.85×10⁻⁶ °C⁻¹)与Zr-4合金(约4.78×10⁻⁶ °C⁻¹)差异较大会产生应力,出现微裂纹萌生^[11]。并且,界面处的孔隙在应力作用下也会成为新的微裂纹源并扩展使涂层与基体之间发生开裂或剥离,降低B样品体系结合强度。对于A样品,由于在Al₂O₃涂层与钎合金之间引入了ZrCr梯度界面层,Al₂O₃涂层与表面附有Cr₂O₃致密氧化层的Zr(17.39at%)Cr合金层相连,而钎合金则与Zr(84.61at%)Cr合金层相连,两界面处的热匹配失配得到缓解,提高了A样品体系结合强度。以上结果表明,ZrCr作为梯度界面层能有效改善钎合金基体与Al₂O₃陶瓷涂层之间结合状态,从而降低膜系中Al₂O₃涂层的孔隙率和提高涂层/基体体系的结合强度。

2.4 涂层抗热震性能及涂层界面微结构分析

图4a、4b分别为A、B样品在不同温度热震试

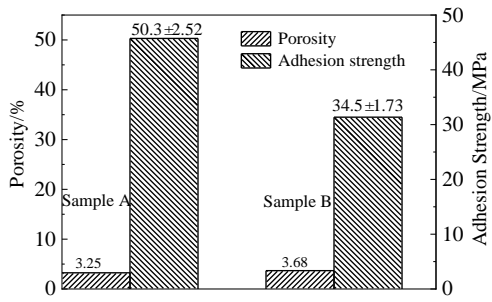


图 3 A、B 样品结合强度及样品中 Al₂O₃ 涂层孔隙率

Fig.3 Adhesion strength of sample A and B and porosity of Al₂O₃ coating in samples

验循环前后的光学照片。如图 4a、4b 所示，热震试验前 2 类涂层表面结构均匀致密。然而，观察到 A、B 样品分别在 1200 °C/4 次循环、1200 °C/2 次循环热震试验后脱落面积均超过 10%，判定涂层失效。A 样品经历 1200 °C/4 次循环热震试验后 Al₂O₃ 涂层从两端以层状剥离方式脱落。在热冲击作用下，由于两端边缘位置处应力较集中，裂纹极易形成和扩展，且相同热震温差下，热震循环次数越多，材料中的裂纹扩展动力越大，从而导致涂层在边缘最薄弱位置处脱落失效。然而值得关注的是，即使表面 Al₂O₃ 涂层部分脱落后，裸露 ZrCr 梯度界面层并未发生从 Zr-4 合金基

体明显剥离、脱落的现象。此外，热震过程中水蒸汽进入界面与 Cr 发生反应生成 Cr₂O₃ 致密膜能有效阻止氧的侵入和扩散从而保护 Zr-4 合金基体不被氧化^[9]，进而提高基体的抗热震性能。B 样品在经历 1200 °C/2 次循环试验后表面有多处裂纹形成和扩展，且裂纹末端出现大面积脱落，Zr-4 合金基体裸露，因此导致涂层脱落失效。进一步实验结果表明，当热震试验在 1500 °C/1 次循环后，A 样品部分 Al₂O₃ 涂层剥落，裸露的 ZrCr 梯度界面层仍保护 Zr-4 合金基体完整，而 B 样品由于 Al₂O₃ 涂层与 Zr-4 合金发生严重开裂并剥落，且裂口附近裸露 Zr-4 合金表面生成一层疏松物进一步降低 B 样品抗热震性能。以上分析结果表明在 Al₂O₃ 涂层与 Zr-4 基体间引入 ZrCr 梯度界面层能有效地提高涂层/基体体系的抗热震性能。

为进一步分析 ZrCr 梯度界面层对 Zr-4/Al₂O₃ 体系抗热震性能的影响，选取 A 和 B 2 样品在 1200 °C/2 次循环热震后截面形貌图（图 5 和图 6）。图 5a 显示 A 样品 1200 °C/2 次循环热震后膜基界面和涂层形貌较完整，且未见微裂纹，表明 A 样品的抗热震性能优良。根据 A 样品抗热震测试结果，其热震响应行为可用图 5b 和 5c 所示示意图进行分析。A 样品中，由于 ZrCr 梯度界面层的引入，在 Al₂O₃ 喷涂时 ZrCr 梯度界面层表面形成一层致密 Cr₂O₃ 会降低涂层的孔隙率并提高结合强度。此外，在热震初期，梯度界面层中 Zr(17.39at%)Cr 合金层 Cr 原子易与 Al₂O₃ 涂层中富氧区域扩散氧原子及外界氧原子结合生成 Cr₂O₃，阻挡了

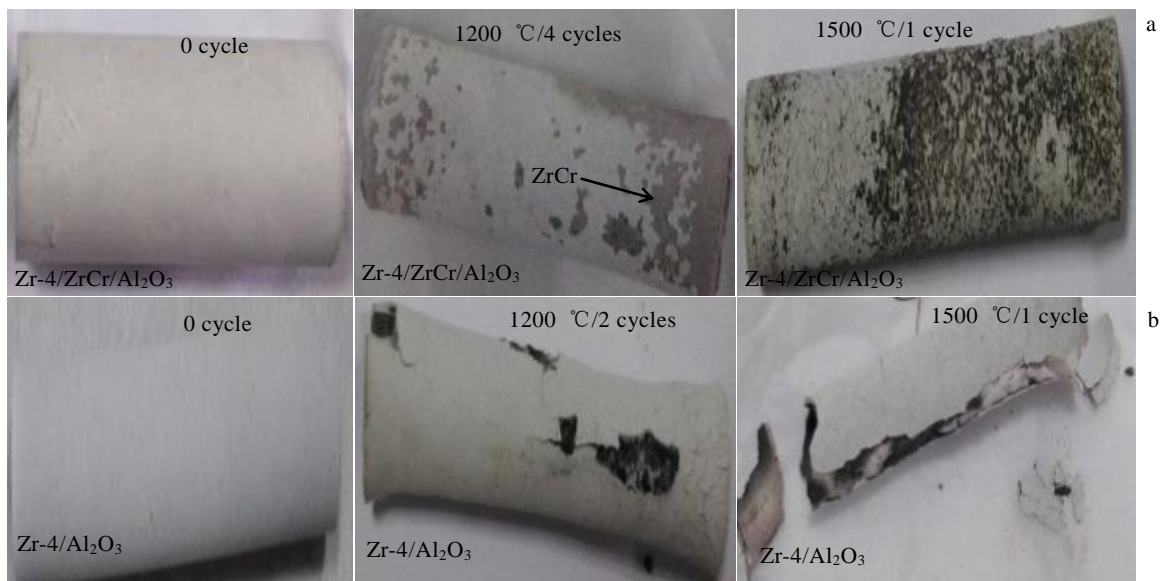


图 4 A、B 样品不同温度热震循环前后光学照片

Fig.4 Optical photographs of sample A (a) and sample B (b) before and after thermal shock cycle at different temperatures

氧原子进一步向 Zr-4 合金基体扩散。随着后续热震的进行, 外界的氧原子继续氧化梯度界面层中 Cr 原子, 保护 Zr-4 基体不被氧化^[11]。因此, 引入 ZrCr 梯度界面层的 A 样品其优良抗热震性能可归因于以下 3 个方面: 第一, Al₂O₃ 涂层及 ZrCr 梯度界面层致密且其界面孔隙较少, 结合强度高, 外界氧不容易渗透至涂层及界面; 第二, 热震过程中, 少量进入界面的氧首先氧化梯度界面层中的 Cr 形成致密 Cr₂O₃, 从而进一步阻碍外界氧扩散至界面和 Zr-4 基体; 第三, Al₂O₃ 涂层与 ZrCr 梯度界面层中 Zr(17.39at%)Cr 合金层(表面有薄层 Cr₂O₃)间的热膨胀系数差异较小, 因而在热震冷却过程中涂层与梯度界面层间体积变化和应力差异小, 形成孔隙和微裂纹概率降低。此外, A 样品体系结合强度较高, 能够抵抗由于热震过程中应力带来的剪切效应。

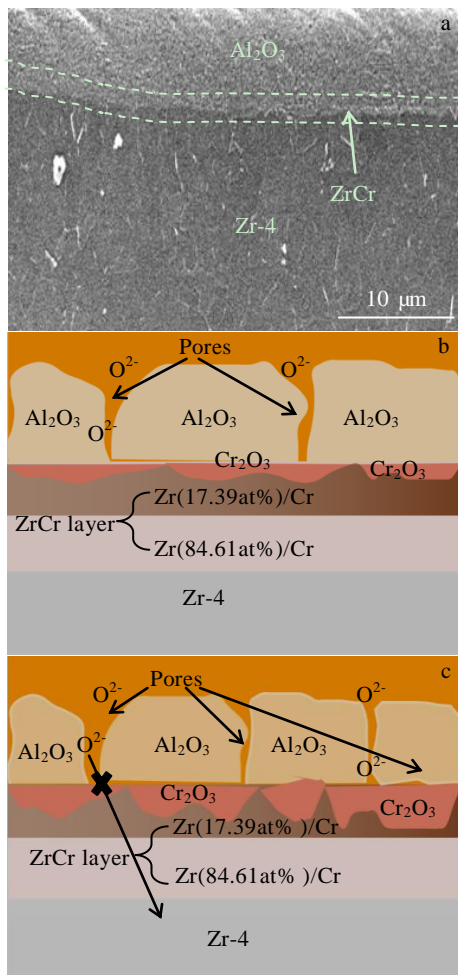


图 5 A 样品热震循环 SEM 照片及热震过程界面反应/氧化示意图

Fig.5 SEM image (a) and diagrams of interface reaction/oxidation of sample A before (b) and during (c) thermal shock cycle

图 6a 为 B 样品 1200 °C/2 次循环热震后的形貌, 观察到膜基界面开裂, 且 Zr-4 合金表面有一层约 25 μm 厚疏松物。为了确定界面处的疏松物结构, 在界面处(图 6a 白色框内沿白色箭头方向)进行 EDS 线扫描, 其扫描结果如图 6b。由图 6b 可知该界面处主要包含 O 和 Zr 2 种元素, 且 Zr 含量在界面处变化不明显, 而 O 元素自下向上随距离的增加先增加后无明显变化。根据界面处 O/Zr 含量比(原子比)变化, 可将该扫描界面大致分为 I、II 和 III 3 个区域(如图), 其中区域 I 的 Zr/O 原子比大于 1; 区域 II 的 Zr/O 原子比介于 1~1/2 之间; 区域 III 的 Zr/O 原子比约等于 1/2。有文献表明 Zr 合金在被完全氧化生成 ZrO₂ 之前, 当 Zr/O 原子比介于 2.5~3 之间时, 会有亚稳态 Zr₃O 亚氧化物形成^[15]; 当 Zr/O 原子比介于 1~1.4 之间时, 会生成亚稳态的 ZrO 亚氧化物^[23]。因此, 本研究中区域 I 可能主要包括 Zr₃O 和 ZrO 亚氧化物; 区域 II 可能是 Zr₃O、ZrO 和 ZrO₂ 混合氧化物; 区域 III 可能是稳定的 ZrO₂^[13], 这与越靠近基体外侧其氧含量越高有关。为了进一步确定疏松物结构, 取该部分界面处薄层样品并通过聚焦离子束(FIB)技术制备 TEM 样品(5 μm×5 μm)进行观测。图 6c 为样品高分辨透射电镜(HRTEM)照片, 图 6d 为相应选区电子衍射(SAED)花样, 根据衍射环图样可知疏松结构物主要包含稳定的 ZrO₂, 未检测到亚氧化物的可能原因是透射样品制备或观测过程中被氧化。随着氧在 Zr-4 合金及其氧化物内扩散, 最终, 稳态的 ZrO₂ 成为其主要氧化物形态, Zr 发生如下反应^[8]:



有文献表明 Zr-4 合金在高温蒸汽(1200 °C)环境下易被氧化生成 ZrO₂^[9], 同时伴随着 H₂ 的释放。与此同时, 当氧化初期氧含量不足之时, Zr 被氧化生成亚氧化物形态, 其发生的反应如下:



B 样品的抗热震行为可用图 6e 和 6f 所示界面反应/氧化示意图进行分析。B 样品在超音速喷涂过程中, Zr-4 合金基体在极短的时间范围内表面会被氧化生成一层薄薄的氧化物 ZrO₂。此外, Al₂O₃ 涂层富氧区域部分 O 原子易扩散至 Zr-4 基体与 Zr 原子结合生成 ZrO (Zr₃O) 等亚氧化物, 降低 B 样品的结合强度。在 1200 °C 热震初期过程中, 由于 Zr-4 合金基体与 Al₂O₃ 涂层之间因为热膨胀系数差异较大, 热震时瞬间 1200 °C 温度差引起膜基界面间局部热应力集中导致涂层与基体在界面处出现微裂纹, 并且膜基界面存在大量的孔隙。在热震过程中, 这些缺陷会成为氧扩散进入膜基界面的通道。因此, Zr-4 合金中的 Zr 原子以

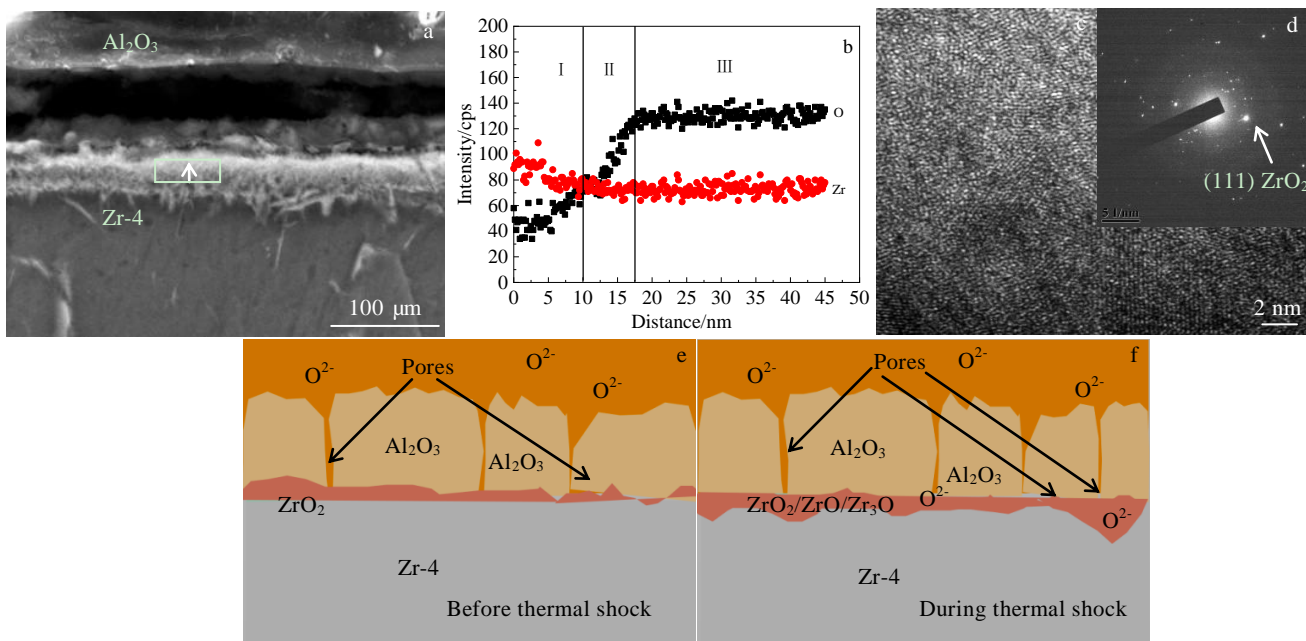


图 6 B 样品热震循环界面 SEM 照片、界面元素分布结果、HRTEM、SAED 花样及热震过程界面反应/氧化示意图

Fig.6 SEM image (a), element distribution results of interface (b), HRTEM image (c), SAED pattern (d) of coating interface and diagram of sample B before (e) and during (f) thermal shock cycle

及之前形成的部分亚氧化物进一步被氧化生成疏松的 ZrO₂使界面处粗糙化。界面处的 ZrO₂不能阻挡外界氧向 Zr-4 合金基体扩散，随着热震时间的延长，形成的疏松 ZrO₂厚度增加，其进一步降低膜基结合强度。当后续热震进行时产生应力集中，已存在的微裂纹孔隙抵抗裂纹扩展能力差，大裂纹进一步形成使 Zr-4/Al₂O₃界面开裂剥离。因此，在无 ZrCr 梯度界面层的 B 样品，Zr-4 合金中被氧化的 Zr 原子有以下几种形态：ZrO (Zr₃O 等亚氧化物) 和稳定的 ZrO₂^[23]。其中，稳定疏松的 ZrO₂的形成是 B 样品抗热震性能降低的根本原因。

3 结 论

1) Zr(84.61at%)Cr/Zr(17.39at%)Cr/Al₂O₃ 体系中 Al₂O₃ 涂层孔隙率略低于 Zr-4/Al₂O₃ 体系中 Al₂O₃ 涂层孔隙率。结合强度为 50.3±2.52 MPa，比 Zr-4/Al₂O₃ 体系结合强度高出约 46%，表明在 Zr-4/Al₂O₃ 界面间引入 ZrCr 梯度界面层能有效降低涂层孔隙率和提高涂层结合强度。

2) 有 ZrCr 梯度界面层的 Zr-4/Zr(84.61at%)Cr/Zr-(17.39at%)Cr/Al₂O₃ 体系具有良好的抗热震性能，界面层附近形成致密的 Cr₂O₃ 能有效阻挡外界氧原子向 Zr-4 基体扩散，从而保护 Zr-4 基体不被氧化。然而，

Zr-4/Al₂O₃ 体系由于膜基间热膨胀系数差异较大以及结合强度低，使其热震过程中界面处形成以结构疏松的 ZrO₂ 为主的氧化物不能阻挡外界氧原子向基体扩散，因此严重降低体系的抗热震性能。

参考文献 References

- [1] Lei P, Ran G, Liu C *et al. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*[J], 2017, 406: 648
- [2] Singh G, Tiwari A, Agarwal V *et al. Transactions of the Indian Institute of Metals*[J], 2020, 73(4): 955
- [3] Wan P, Zou H, Wang K *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 826: 154 047
- [4] Park D J, Jung Y I, Park J H *et al. Nuclear Engineering and Technology*[J], 2020, 52(10): 2299
- [5] Chen S L, He X J, Yuan C X. *Nuclear Science and Techniques*[J], 2020, 31: 94
- [6] Doyle P J, Koyanagi T, Ang C *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2020, 536: 152 203
- [7] Raiman S S, Field K G, Rebak R B *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2020, 536: 152 221
- [8] Daub K, Van Nieuwenhove R, Nordin H. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2015, 467: 260

- [9] Park D J, Kim H G, Jung Y I *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2016, 482: 75
- [10] Hu X, Dong C, Wang Q *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2019, 519: 145
- [11] Xiao W, Chen H, Liu X *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2019, 524: 247
- [12] Chun J H, Lim S W, Chung B D *et al.* *Nucl Eng Des*[J], 2015, 289: 287
- [13] Tallman D J, Hoffman E N, Caspi E N *et al.* *Acta Materialia*[J], 2015, 85: 132
- [14] Tallman D J, Yang J, Pan L *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2015, 460: 122
- [15] Yueh K, Terrani K A. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2014, 448(1-3): 380
- [16] Yue T M, Xie H, Lin X *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509(8): 3705
- [17] Usui T, Sawada A, Amaya M *et al.* *Nuclear Science and Techniques*[J], 2015, 52(10): 1318
- [18] Jin D, Guo Y, Gao Z *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 753: 532
- [19] Park D J, Kim H G, Jung Y I *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2018, 504: 261
- [20] Sayyed M I, Abdalsalam A H, Taki M M *et al.* *Radiat Phys Chem*[J], 2020, 172: 108 852
- [21] Lin X, Zeng Y, Lee S W *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2013, 559(1): 725
- [22] Zou J X, Dong Y, Liu B *et al.* *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*[J], 2017, 406(part b): 628
- [23] Zhang J S, Liao J J, Wei T G *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2021, 50(5): 1590

Effect of ZrCr Gradient Interfacial Layer on Thermal Shock Resistance of Zr/Al₂O₃ Coating System and Its Mechanism

Yang Hongzhi, Liu Bo

(Key Laboratory of Radiation Physics and Technology of Ministry of Education, Institute of Nuclear Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: Two coatings (Zr(84.61at%)Cr/Zr(17.39at%)Cr/Al₂O₃ and Al₂O₃ without ZrCr gradient interfacial layer) were fabricated on zirconium alloy (Zr-4) substrate by intermediate frequency magnetron sputtering and supersonic plasma spraying. The influence of ZrCr gradient interfacial layer on the interface microstructure, adhesive strength and thermal shock resistance of the two coatings was studied by XRD, SEM and HRTEM. The results show that the adhesive strength of Zr-4/ZrCr/Al₂O₃ system can be significantly increased to 50.3±2.52 MPa, by adding ZrCr gradient interfacial layer about 46% higher than that of Zr-4/Al₂O₃ system. In the process of thermal shock test, it is found that the interface of Zr-4/ZrCr/Al₂O₃ system remains intact because of its higher adhesive strength and formation of dense Cr₂O₃ in ZrCr gradient transition layer protecting Zr-4 substrate from oxidation. The interface of Zr-4/Al₂O₃ system, however, exhibits obvious cracking or even peeling behavior, and the main reason is thermal stress concentration in the interface of Zr-4/Al₂O₃ system. HRTEM and line scanning results confirmed that in the process of subsequent thermal shock test, the formation of loose ZrO₂ at the Zr-4/Al₂O₃ interface cracking position is the root cause for aggravating the large-scale peeling to failure of the coating.

Key words: ZrCr gradient interfacial layer; supersonic atmospheric plasma spraying; microstructure; adhesion strength; thermal shock resistance

Corresponding author: Liu Bo, Ph. D., Professor, Key Laboratory of Radiation Physics and Technology of Ministry of Education, Institute of Nuclear Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610064, P. R. China, Tel: 0086-28-85412374, E-mail: liubo2009@scu.edu.cn