

Cr 涂层锆合金包壳高温蒸汽氧化动力学及微观机理

廖业宏^{1,2}, 彭振驯^{1,2}, 严俊^{1,2}, 王占伟^{1,2}, 李思功^{1,2}, 任啟森^{1,2}

(1. 中广核研究院有限公司 核燃料与材料研究所, 广东 深圳 518000)

(2. 核电站高安全性事故容错燃料技术工程实验室, 广东 深圳 518000)

摘要: Cr 涂层锆合金包壳具备抗高温蒸汽氧化性能优异、耐腐蚀和耐磨蚀性能良好、工程应用难度较小等特点, 成为最具前景的近期型事故容错燃料候选材料之一。本工作以 Zr-1Nb 合金管为基体材料, 采用磁控溅射工艺制备均匀致密 Cr 涂层, 涂层厚度范围 12~15 μm 。通过同步综合热分析仪开展双面高温蒸汽氧化试验, 氧化温度为 1000、1100 和 1200 $^{\circ}\text{C}$, 氧化时间为 300~5000 s, 系统研究反应堆事故工况下 Cr 涂层锆合金包壳高温蒸汽氧化行为。采用扫描电子显微镜、能谱仪和 X 射线衍射仪表征高温氧化产物膜微观形貌特征、氧化层厚度、元素分布以及物相组成等, 建立 Cr 涂层氧化动力学模型, 探讨高温氧化机理。研究表明, 高温蒸汽环境中, Cr 涂层锆合金包壳外壁形成致密 Cr_2O_3 层, 有效阻止 O 元素扩散至 Zr 合金基体, 从而提升复合包壳的耐高温性能。其次, Cr 涂层高温蒸汽氧化动力学曲线遵循抛物线规律, 氧化速率常数比锆合金低大约 2 个数量级, 显著提升锆合金包壳抗高温蒸汽氧化性能。

关键词: 磁控溅射; Cr 涂层锆合金包壳; 高温蒸汽氧化; 氧化速率常数; 氧化机理

中图分类号: TG174.444; TG146.4⁺14

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)01-0291-09

锆合金具备中子吸收截面小、耐高温水腐蚀性性能优异、力学性能良好等特有的综合性能, 被广泛用作反应堆核燃料包壳材料^[1-2]。然而, 2011 年福岛严重事故中锆合金包壳与水蒸汽发生剧烈氧化反应, 释放大量热量, 产生大量氢气, 引发爆炸, 暴露其安全性能有待提升。2012 年, 美国能源部提出事故容错燃料 (accident tolerant fuel, ATF) 概念, 旨在提升核燃料元件抵御严重事故的能力。

Cr 涂层锆合金包壳抗高温蒸汽氧化性能优异、耐腐蚀和耐磨蚀性能优良、技术成熟度较高, 成为各大核电企业近期主推 ATF 产品之一^[3-7]。当前, 美国西屋公司采用冷喷涂工艺制备 Cr 涂层锆合金包壳, 涂层厚度 20~25 μm , 高温蒸汽氧化行为研究集中于 1100~1200 $^{\circ}\text{C}$ ^[8-9]。法国珐马通公司采用磁控溅射工艺制备 Cr 涂层锆合金包壳, 涂层厚度 15 μm 左右, 高温蒸汽氧化行为研究集中于 1200 $^{\circ}\text{C}$ ^[3-4,10]。上述研究均表明, 反应堆失水事故工况下 Cr 涂层锆合金包壳抗高温蒸汽氧化性能显著优于锆合金包壳, 但未系统地研究涂层锆合金包壳氧化动力学行为及相关微观机理。

本工作以 Cr 涂层锆合金包壳为研究对象, 通过同步综合热分析仪开展一系列高温蒸汽氧化试验, 采用

扫描电子显微镜、能谱仪、X 射线衍射仪等分析氧化产物微观形貌、成分与物相、氧化层厚度等, 建立 Cr 涂层氧化动力学模型, 探索高温氧化机理。

1 实验

采用 UDP850 型闭合场非平衡磁控溅射离子镀设备制备 Cr 涂层。基体为 Zr-1Nb 合金包壳, 其外径和长度分别为 9.50 和 400.00 mm。镀膜前, 采用 600# 砂纸打磨 Zr-1Nb 合金包壳外壁, 并依次通过吸尘器除尘和丙酮、无水乙醇、去离子水超声清洗, 干燥待用。然后, 将 Zr-1Nb 合金包壳装夹于真空室进行辉光清洗 (30 min), 随后采用 Ar 进行反溅射清洗 (5 min)。所用 Ar 纯度为 99.99%, 真空度达 10^{-5} Pa。溅射过程中, 工作气压 0.6 Pa, 溅射偏压 -100 Pa, 溅射电源功率 200 W, Ar 流量为 30 mL/min。最终沉积 Cr 涂层厚度范围为 12~15 μm 。

针对所制备 Cr 涂层锆合金包壳, 采用低速切割机截取数段 10 mm 长涂层包壳样品, 样品两端经不同粒度砂纸打磨后, 依次利用丙酮、无水乙醇、去离子水超声清洗, 然后烘干, 开展双面高温蒸汽氧化试验。

通过同步综合热分析仪 (SETARAM, Setsys Evo) 开展高温蒸汽氧化试验, 氧化温度为 1000~1200 $^{\circ}\text{C}$,

收稿日期: 2022-04-27

作者简介: 廖业宏, 男, 1974 年生, 博士, 高级工程师, 中广核研究院有限公司核燃料与材料研究所, 广东 深圳 518000, 电话: 0755-88617646, E-mail: liaoyehong@cgnpc.com.cn

氧化时间为 300~5000 s，蒸汽流量为 200 mL/min。具体试验工况如表 1 所示。

采用划痕仪 (CSM Revtest) 测试涂层与基体结合情况，金刚石压头移动速率为 0.03 mm/s，加载载荷范围为 1~100 N，划痕长度为 5 mm。采用扫描电子显微镜 (SEM, ZEISS Gemini 500) 等表征原始样品微观形貌、划痕形貌及高温蒸汽氧化样品微观表面、横截面形貌及氧化层厚度等。采用能谱仪 (EDS, INCA) 和 X 射线衍射仪 (XRD, Empyrean) 分析氧化产物化学成分和物相组成等。

2 结果与讨论

2.1 原始 Cr 涂层锆合金包壳微观表征

图 1a 和 1b 分别为原始 Cr 涂层锆合金包壳微观表

表 1 高温蒸汽氧化试验参数

Temperature/°C	Time/s					
1000	1000	2000	3000	4000	5000	-
1100	300	500	1000	1500	2500	3000
1200	500	1000	1500	2000	2500	3000

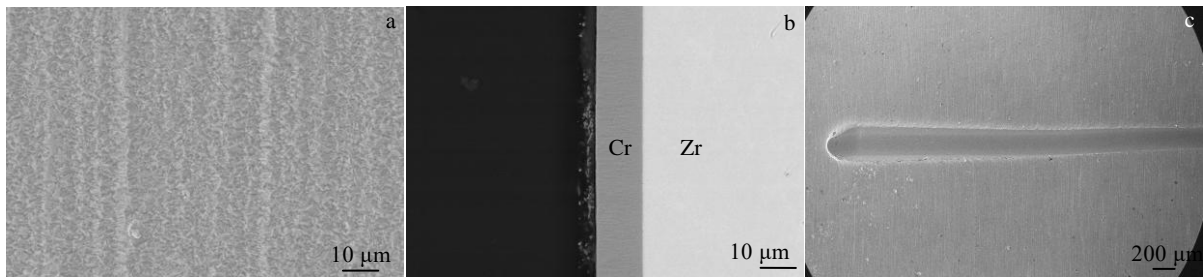


图 1 原始 Cr 涂层锆合金包壳 SEM 形貌

Fig.1 SEM morphologies of as-received Cr-coated Zr alloy claddings: (a) surface, (b) cross section, and (c) scratch

中样品旋转位置、工艺参数 (偏压、温度等) 也将影响涂层晶体择优取向程度^[13]。研究表明 Cr 涂层存在 (110) 织构时，其抗氧化性能较为优异^[14]。氧化后，XRD 图谱主要显示六方结构 Cr₂O₃ 衍射峰，表明包壳外表面氧化产物主要为 Cr₂O₃。氧化条件为 1000 °C/3000 s 时，Cr₂O₃ (300) 晶面存在择优取向；氧化条件为 1200 °C/3000 s 时，择优取向晶面转变为 (104) 晶面。其次，可以注意到，原始样品和氧化样品 XRD 图谱均未显示 Zr 合金基体衍射峰，主要由于涂层厚度相对较厚 (12~15 μm) 而 X 射线穿透深度较浅，无法探测到基体信息。

图 3 为氧化后 Cr 涂层锆合金包壳典型微观表面形貌，表 2 为表面 EDS 点分析结果。可知，1000 °C/3000 s、

面和横截面形貌，可以看出，Cr 涂层均匀致密，表面无气孔、裂纹等疏松结构缺陷，且涂层与 Zr 合金基体界面结合良好，无界面孔洞、裂纹、裂缝等缺陷，Cr 涂层厚度范围为 12~15 μm。Li 等人^[11]采用大气等离子喷涂工艺于 Zr-4 合金包壳表面制备 Cr 涂层，其为典型层状结构，但相对疏松，存在一定量表面裂纹和层间裂纹。Fazi 等人^[12]采用冷喷涂工艺制备 Cr 涂层，其内部存在少量气孔、裂纹等缺陷，且涂层-基体界面结合区域较为粗糙。本研究采用磁控溅射方法，迭代优化工艺流程和参数，成功制备出所述均匀致密的高质量 Cr 涂层。图 1c 为涂层样品划痕试验后微观表面形貌，Cr 涂层无开裂、剥落等现象，进一步表明涂层与基体结合性能良好。

2.2 高温蒸汽氧化 Cr 涂层锆合金包壳微观表征

图 2 为原始样品和高温蒸汽氧化样品表面 XRD 图谱。由图可知，原始样品衍射峰位置主要为 44.39°、64.58°和 81.72°，分别对应体心立方晶体结构 (body centered cubic, bcc) Cr 金属 (110)、(200) 和 (211) 晶面，其中 (110) 晶面存在较强择优取向。通常，磁控溅射镀膜过程中 Cr 涂层结构生长总是遵循能量最低原则，(110) 晶面为原子密排面，其密度最大、不饱和键最少，表面能最低。其次，依据文献，镀膜过程

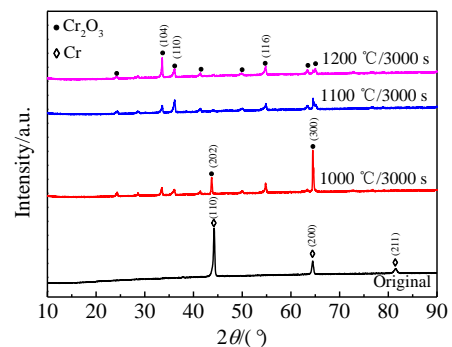


图 2 Cr 涂层锆合金包壳 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of the Cr-coated Zr alloy cladding

1100 °C/3000 s 和 1200 °C/3000 s 氧化样品表面形貌趋于一致, 氧化产物膜组成元素主要为 Cr 和 O, 原子含量配比对应 Cr₂O₃, 与 XRD 分析结果一致。

图 4 为氧化温度 1000 °C, 氧化时间分别为 1000、3000 和 5000 s 时 Cr 涂层锆合金包壳横截面形貌, 表 3 为 1000 °C/3000 s 氧化样品横截面 EDS 点分析结果。由图可知, 包壳外表面 Cr 涂层被轻微氧化, 生成一薄层 Cr₂O₃ 膜。表 4 为氧化温度 1000 °C, 氧化时间 1000~5000 s 时 Cr 涂层氧化层平均厚度, 可知, 氧化时间由 1000 s 延长至 5000 s 时, Cr₂O₃ 层平均厚度由 1.46 μm 增加至

2.95 μm。

图 5 为氧化温度为 1100 °C, 氧化时间分别为 300、1000 和 3000 s 时 Cr 涂层锆合金包壳横截面形貌, 1100 °C/3000 s 氧化样品横截面 EDS 点分析结果见表 3。由图可知, 1100 °C 氧化样品微观组织特征与 1000 °C 氧化样品相似, 包壳涂层一侧形成均匀致密 Cr₂O₃ 层。表 5 为氧化温度 1100 °C, 氧化时间 300~3000 s 时涂层包壳 Cr₂O₃ 层平均厚度, 由表可知, 氧化时间增长至 3000 s 时, Cr₂O₃ 层厚度达 6.68 μm。

图 6 为氧化温度为 1200 °C, 氧化时间分别为 500、

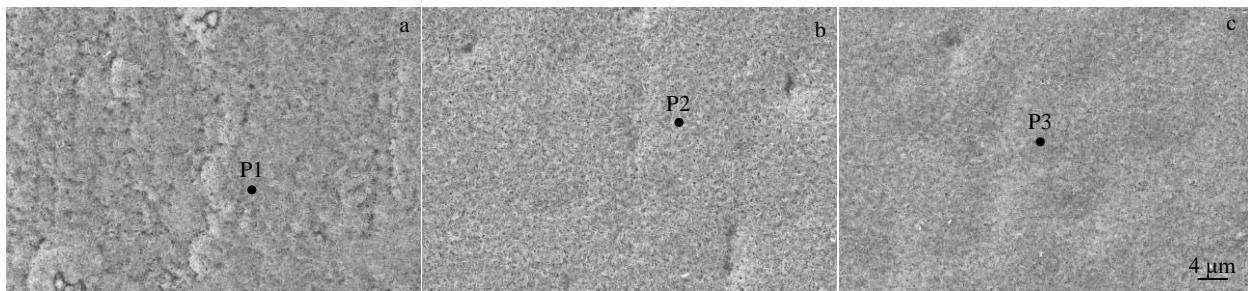


图 3 氧化后 Cr 涂层锆合金包壳表面 SEM 形貌

Fig.3 Surface SEM morphologies of the Cr-coated Zr alloy claddings after oxidation: (a) 1000 °C/3000 s, (b) 1100 °C/3000 s, and (c) 1200 °C/3000 s

表 2 氧化后 Cr 涂层锆合金包壳表面 EDS 分析结果

Table 2 EDS point analysis results of Cr-coated Zr alloy claddings surface after steam oxidation marked by P1-P3 in Fig.3 (at%)

Position	P1	P2	P3
O	53.14	59.36	59.59
Cr	46.86	40.64	40.41

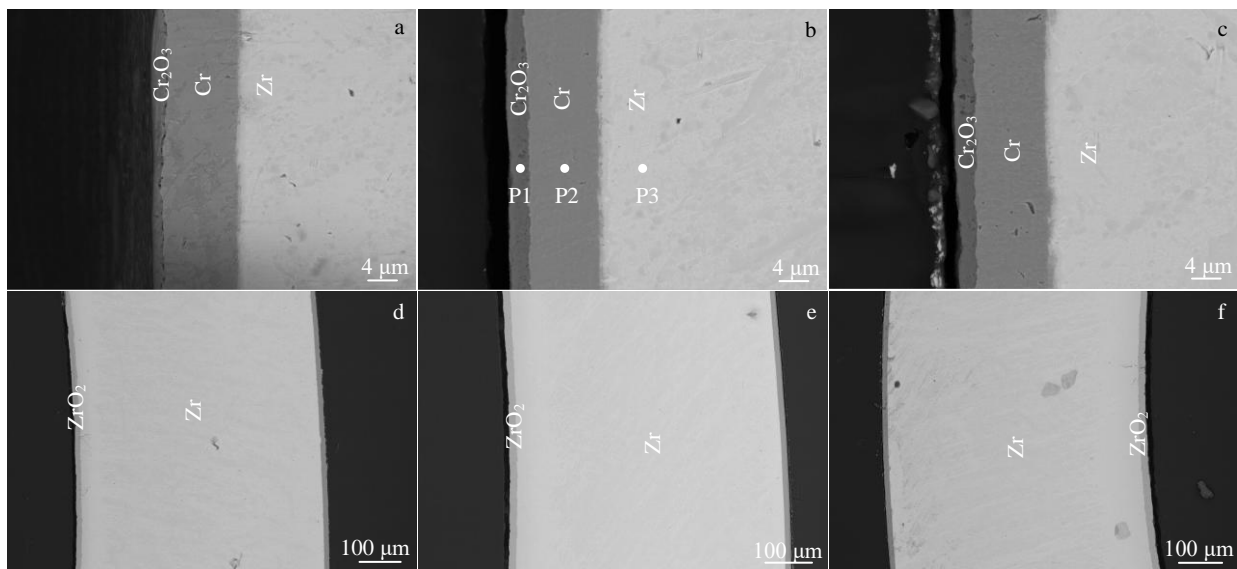


图 4 1000 °C 氧化后 Cr 涂层锆合金包壳横截面 SEM 形貌

Fig.4 Cross-sectional SEM morphologies of the Cr-coated Zr alloy claddings after oxidation at 1000 °C for different time: (a, d) 1000 s, (b, e) 3000 s, and (c, f) 5000 s

表 3 氧化后 Cr 涂层锆合金包壳横截面 EDS 点分析结果

Table 3 Cross-sectional EDS point analysis results of Cr-coated Zr alloy claddings after steam oxidation marked by P1-P10 in Fig.4-Fig.6 (at%)

Position	Cr	O	Zr	Others
P1	42.10	57.90	-	-
P2	97.50	1.31	1.19	-
P3	1.79	9.35	87.56	1.30
P4	42.81	57.19	-	-
P5	97.30	1.06	1.64	-
P6	1.86	9.20	86.41	2.53
P7	43.17	56.83	-	-
P8	96.66	1.75	1.59	-
P9	51.37	2.47	34.89	11.27
P10	0.08	23.96	74.61	1.35

表 4 1000 °C 氧化后 Cr 涂层锆合金包壳 Cr₂O₃ 层平均厚度

Table 4 Chromia thickness of Cr-coated Zr alloy claddings after oxidation at 1000 °C for different time

Oxidation time/s	1000	2000	3000	4000	5000
Average thickness/ μm	1.46	1.67	2.72	2.73	2.95
Standard deviation/ μm	0.34	0.25	0.29	0.40	0.33

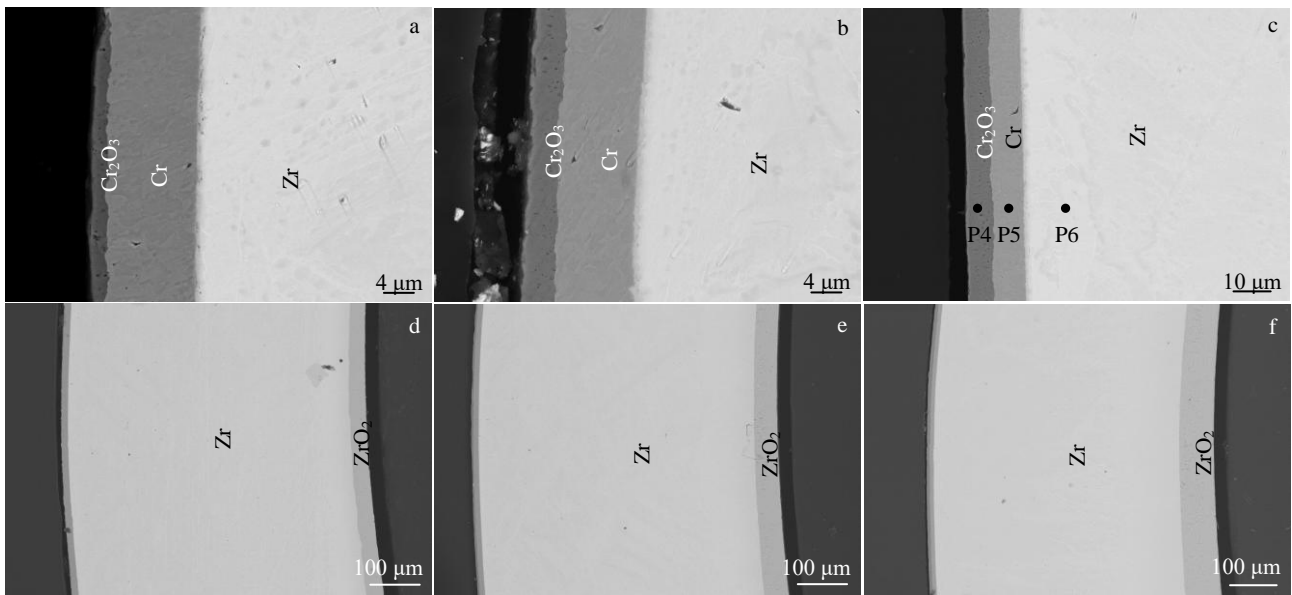


图 5 1100 °C 氧化后 Cr 涂层锆合金包壳横截面 SEM 形貌

Fig.5 Cross-sectional SEM morphologies of the Cr-coated Zr alloy claddings after oxidation at 1100 °C for different time: (a, d) 300 s, (b, e) 1000 s, and (c, f) 3000 s

表 5 1100 °C 氧化后 Cr 涂层锆合金包壳 Cr₂O₃ 层平均厚度

Table 5 Chromia thickness of Cr-coated Zr alloy claddings after oxidation at 1100 °C for different time

Oxidation time/s	300	500	1000	1500	2500	3000
Average thickness/ μm	2.50	3.25	4.59	5.08	6.11	6.68
Standard deviation/ μm	0.30	0.34	0.39	0.56	0.45	0.34

2000 和 3000 s 时 Cr 涂层锆合金包壳横截面形貌, 1200 °C/3000 s 氧化样品横截面 EDS 点分析结果见表 3。由图可知, 氧化温度升高, 元素高温互扩散导致 Cr 涂层与 Zr 合金基体界面区域形成较明显 Cr-Zr 互扩散层。此时, 复合包壳为典型 5 层结构, 沿壁厚方向由外至内依次为 Cr₂O₃ 层、残余 Cr 层、Cr-Zr 互扩散层、Zr 合金基体以及内壁 ZrO₂ 层。表 6 为氧化温度 1200 °C, 氧化时间 500~3000 s 时涂层包壳 Cr₂O₃ 层平均厚度, 可知, 氧化时间增加至 3000 s 时, Cr₂O₃ 层厚度达 10.88 μm。

Liu 等人^[15]通过真空阴极电弧离子镀于 Zr-4 合金表面制备 Cr 涂层 (~5.7 μm), 表面存在较多颗粒缺陷, 1000 °C/3600 s 氧化后表面氧化物厚度不均匀, 且 O/M (oxide/metal) 界面存在空洞、裂纹等缺陷, 同时 Cr-Zr 互扩散层下方形成连续、非均匀 α-Zr(O) 层。Maier 等人^[9]通过冷喷涂工艺于 ZIRLO™ 合金包壳表面制备 Cr 涂层 (~24 μm), 其厚度均匀性相对较差, 1200 °C/1200 s 氧化后 O/M 界面结合区域同样存在大量裂纹。O/M 界面裂纹易导致表面氧化物剥落, 降低其有效保护性能。本研究针对当前普遍存在的问题, 首先基于 Cr 金属和 Zr

合金基本性能、核燃料包壳准则、反应堆参数等合理设计涂层厚度, 然后采用迭代优化的磁控溅射工艺于 Zr-1Nb 合金包壳表面制备 Cr 涂层。氧化温度为 1000~1200 °C、氧化时间为 300~5000 s 不等时, 包壳外表面生成的 Cr₂O₃ 层相对均匀致密, O/M 界面未形成连续空洞或裂纹等缺陷, 涂层一侧 Zr 合金基体均未被氧化, 表明 Cr 涂层及其氧化产物膜显著抑制 O 元素由包壳外壁扩散至 Zr 合金基体, 其较为优异的抗氧化性能与涂层原始微观组织相对应。

图 7 为 1000、1100 和 1200 °C 条件氧化 3000 s 时 Cr 涂层锆合金包壳横截面 EDS 线扫描。由图可知, 包壳 Zr 合金基体内部均存在一定程度 Cr 峰, 且随氧化温度升高, Cr 峰强度增强、数量增多。通常, 温度越高, 原子热激活能越大, 越易发生迁移, 扩散系数越大。因此, 3 种氧化温度条件下, Cr 原子在 1200 °C 时由外至内扩散到 Zr 合金基体最为显著, 其与 Zr 原子、Fe 原子形成金属间化合物而析出 (Zr 合金基体含少量 Fe 元素)。其次, 可以注意到, 1200 °C/3000 s 氧化样品存在连续 Cr-Zr 层, 即上述提到的互扩散层, 而 1000 °C/3000 s

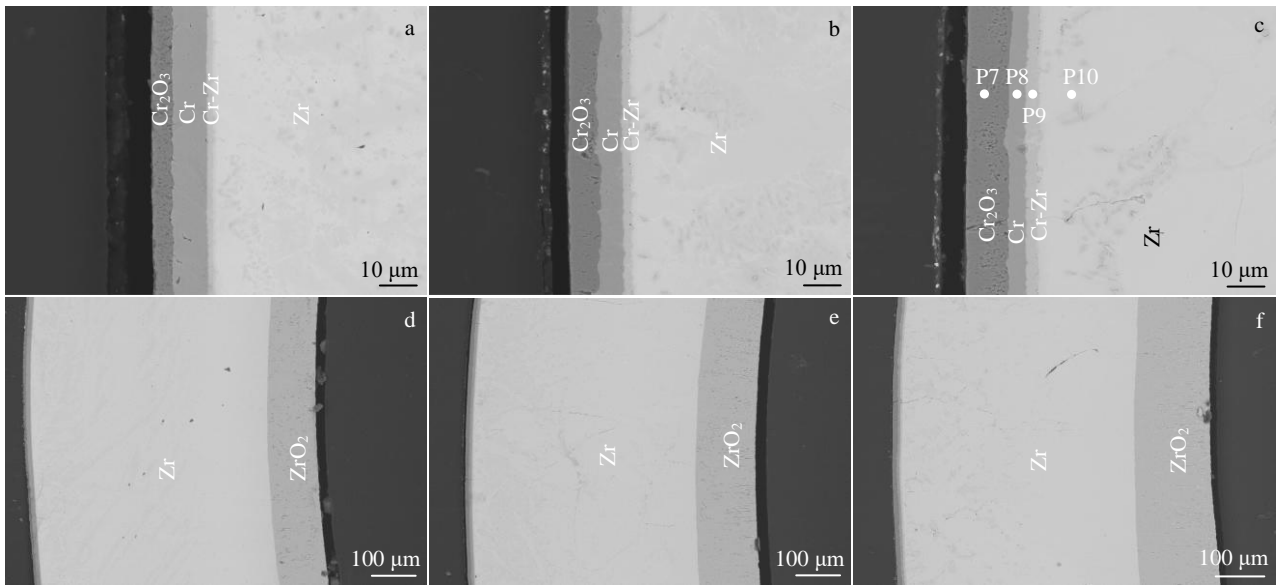


图 6 1200 °C 氧化后 Cr 涂层锆合金包壳横截面 SEM 形貌

Fig.6 Cross-sectional SEM images of the Cr-coated Zr alloy claddings after oxidation at 1200 °C for different time: (a, d) 500 s, (b, e) 2000 s, and (c, f) 3000 s

表 6 1200 °C 氧化后 Cr 涂层锆合金包壳 Cr₂O₃ 层平均厚度
Table 6 Chromia thickness of Cr-coated Zr alloy claddings after oxidation at 1200 °C for different time

Oxidation time/s	500	1000	1500	2000	2500	3000
Average thickness/μm	5.51	7.53	7.15	8.98	10.41	10.88
Standard deviation/μm	0.39	0.67	0.41	0.65	0.47	1.22

和 1100 °C/3000 s 氧化样品扩散层不明显。依据 Cr-Zr 相图和文献^[12,16-18], 连续 Cr-Zr 层主要为富少量 Fe 的 Zr(Fe, Cr)₂ Laves 相, 通常为具有面心立方 (face centered cubic, fcc) 或密排六方 (hexagonal close packed, hcp) 晶体结构的金属间化合物, 其硬度相对较高, 脆性相对较大。然而, 本研究中 1200 °C 氧化条件下 Cr-Zr 互扩散层厚度范围 1~3 μm, 其对包壳整体塑-脆性行为影响较

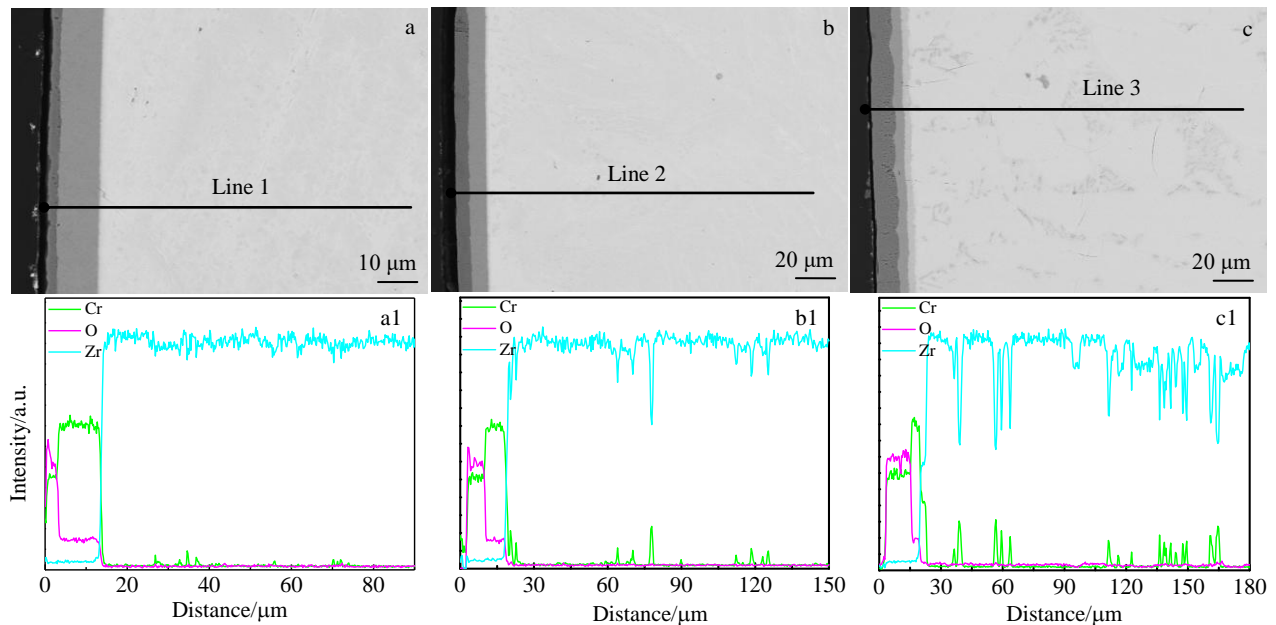


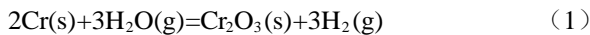
图 7 不同温度氧化后 Cr 涂层锆合金包壳横截面 SEM 像和 EDS 线扫描

Fig.7 Cross-sectional SEM images (a-c) and EDS line scanning (a1-c1) of Cr-coated Zr alloy claddings after steam oxidation: (a) 1000 °C/3000 s, (b) 1100 °C/3000 s, and (c) 1200 °C/3000 s

小, 相反地, Cr-Zr 适量互扩散可增强涂层与基体界面结合性能。

2.3 Cr 涂层高温蒸汽氧化机理与模型

高温水蒸汽环境中, Cr 金属与水蒸汽反应方程式为式 (1), 即



因此, 本研究可基于扩散原理假定试验过程中 Cr 涂层氧化方程符合抛物线规律^[4,19-21], 即可用式 (2) 或式 (3) 表示:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{1}{h} \cdot \frac{\delta_h^2}{2} \quad (2)$$

$$\frac{h^2}{2} = \frac{\delta_h^2}{2} t \quad (3)$$

其中, h 为氧化层厚度或氧化增重, t 为氧化时间, $\frac{\delta_h^2}{2}$ 为氧化速率常数。本研究为 Cr 涂层锆合金包壳双面(外壁材料为 Cr, 内壁材料为 Zr) 高温蒸汽氧化试验, 内外壁氧化增重速率不同, 无法依据单位面积氧化增重精准评估材料氧化程度, 因此, 采用氧化层厚度数据建立氧化动力学模型。基于表 3~表 5 中试验数据, 通过方程式(3) 建立 Cr_2O_3 层厚度与氧化时间关系式, 并采用线性函数拟合, 结果如图 8 所示。由图可知, 不同温度条件下, Cr 涂层氧化动力学曲线遵循抛物线规律, 拟合结果相对较好。然而, Kashkarov 等人^[21]采用磁控溅射工艺制备 Cr 涂层, 当氧化温度为 1200 °C、氧化时间为 120 s 左

右时致密型 Cr 涂层(厚度 4.5 μm) 发生氧化动力学转变, Cr 涂层逐渐失去保护作用, 氧化时间达 600 s 时, 涂层一侧 ZrO_2 层厚度达 70~110 μm。

Arrhenius 方程可用于表述氧化速率常数与氧化温度关系, 如方程式 (4) 所示, 其线性式如方程式 (5) 所示:

$$\frac{\delta_h^2}{2} = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (4)$$

$$\ln \frac{\delta_h^2}{2} + \frac{Q}{RT} = \ln A \quad (5)$$

其中, A 为指前因子, Q 为氧化激活能, R 为理想气体常数, T 为氧化温度 (K)。依据 Arrhenius 方程式 (5),

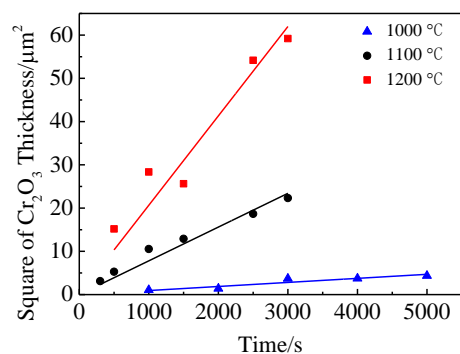


图 8 不同温度条件下氧化层厚度与氧化时间拟合曲线

Fig.8 Fitting curves of oxide thickness as a function of oxidation time at different temperatures

拟合可得 Cr 涂层氧化速率常数方程为:

$$\frac{\delta_h^2}{2} = 0.099 \exp\left(\frac{-242769}{RT}\right) \quad (6)$$

Kashkarov 等人^[21]研究结果表明致密型 Cr 涂层 (202 kJ/mol) 相对于疏松或贯穿柱状晶型 Cr 涂层 (177~183 kJ/mol) 具备较高的氧化激活能, 其抗氧化性能更为优异。然而, 本研究中 Cr 涂层氧化激活能高达 242.769 kJ/mol, 其值与法国原子能和替代能源委员会 (CEA) 制备 Cr 涂层一致 (240 kJ/mol)。同时, 将本研究所得结果与 CEA 数据以及无涂层锆合金包壳试验数据进行对比^[3,22], 抛物线速率常数 Arrhenius 图如图 9 所示。由图可知, Cr 涂层高温蒸汽氧化速率常数比锆合金低 2 个数量级, 表明 Cr 涂层可显著提升锆合金包壳抗高温蒸汽氧化性能。涂层氧化动力学与其厚度和微观组织密切相关, 本研究以工程应用为目标, 合理设计涂层厚度、精准调控涂层微结构, 成功制备出抗高温氧化性能优异的 Cr 涂层锆合金包壳。

将方程式 (6) 代入方程 (3), 可得本研究 Cr 涂层氧化层厚度计算公式, 即:

$$h = \sqrt{0.198 \exp\left(\frac{-242769}{RT}\right) t} \quad (7)$$

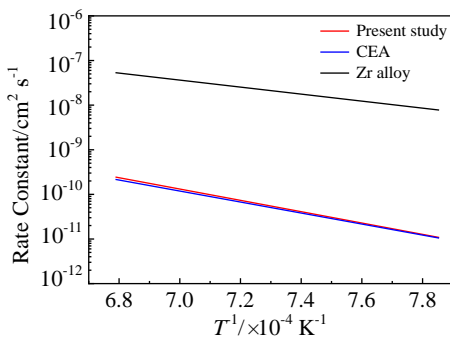


图 9 抛物线速率常数 Arrhenius 图

Fig.9 Arrhenius plots of parabolic rate constant

当氧化条件为 1200 °C/2000 s 时, 由方程式 (7) 计算可得, Cr₂O₃ 层厚度为 9.88 μm, 试验实测值为 8.98 μm, 两者相差 9.50%, 处于可接受范围。因此, 本研究中锆合金包壳表面 Cr 涂层的高温蒸汽氧化动力学模型建立符合预期, 即氧化过程符合抛物线规律。

为进一步评估 Cr 涂层氧化动力学行为转变后涂层性能衰退规律与机理, 本研究补充扩展了 1100 °C/30 000 s 高温蒸汽氧化试验。研究发现, 当氧化时间延长至 30 000 s 时, 复合包壳外壁 Cr₂O₃ 层疏松多孔但未剥落, 厚度及其均匀化程度显著降低 (1.5~7.5 μm), 导致其保护性能逐渐衰退, Zr 合金基体部分区域被氧化 (1.0~5.0 μm), 横截面形貌如图 10 所示。由图可知, 即使涂层保护性降低, 但涂层一侧 ZrO₂ 层厚度仍远小于内壁无涂层一侧 ZrO₂ 层厚度, 表明 Cr 涂层仍可有效降低 Zr 合金基体氧化速率。图 11 为电子背散射衍射 (EBSD) 表征结果, 可知, Cr 层和 Zr(Cr,Fe)₂ 部分区域均分布着晶界 ZrO₂, 且 Cr₂O₃ 与基体 ZrO₂ 层间存在贯穿型晶界 ZrO₂。其次, 可以注意到, 高温蒸汽氧化过程中 Cr 原子易于沿晶界扩散至 Zr 合金基体, 并与 Zr、Fe 形成晶界 Zr(Fe, Cr)₂ Laves 相。

综上所述可知, Cr 涂层高温蒸汽氧化行为及其相关失效机理可分为 2 阶段, 即 Cr 涂层氧化动力学行为遵循抛物线规律阶段和发生转变后阶段。其中, 第 1 阶段主要涉及涂层内部 Cr 原子向包壳外表面扩散, 水蒸汽中 O 原子向内部迁移, 于包壳表面处发生氧化反应形成致密 Cr₂O₃ 层, 有效阻止大量 O 原子扩散至 Zr 合金基体内部。与此同时, Cr 涂层与 Zr 合金基体界面结合区域, Cr 涂层向内扩散至基体, Zr 原子向外扩散至 Cr 涂层, 形成 Cr-Zr 互扩散层, 即 Zr(Fe, Cr)₂ Laves 相, 当氧化温度更高时扩散层更为明显 (如 1200 °C), 同时 Cr 原子也将沿 Zr 合金基体晶界扩散至其内部, 形成晶界 Zr(Fe, Cr)₂ Laves 相。当氧化时间进一步延长时, 少量 O 原子将沿

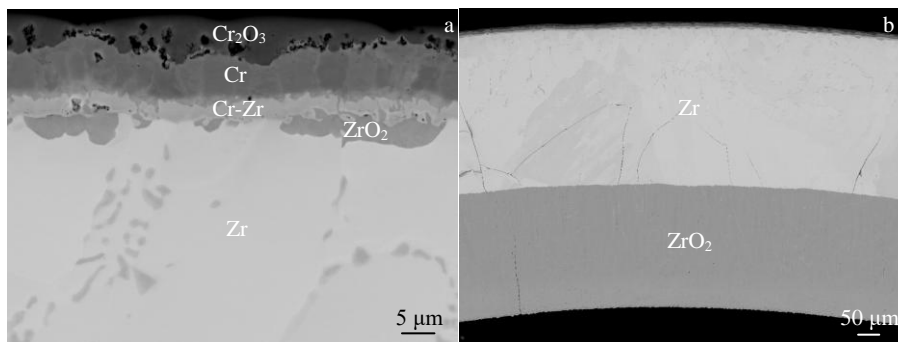


图 10 1100 °C/30 000 s 氧化后 Cr 涂层锆合金包壳横截面 SEM 形貌

Fig.10 Cross-sectional SEM morphologies of the Cr-coated Zr alloy claddings after oxidation at 1100 °C for 30 000 s: (a) outside of cladding and (b) whole cladding

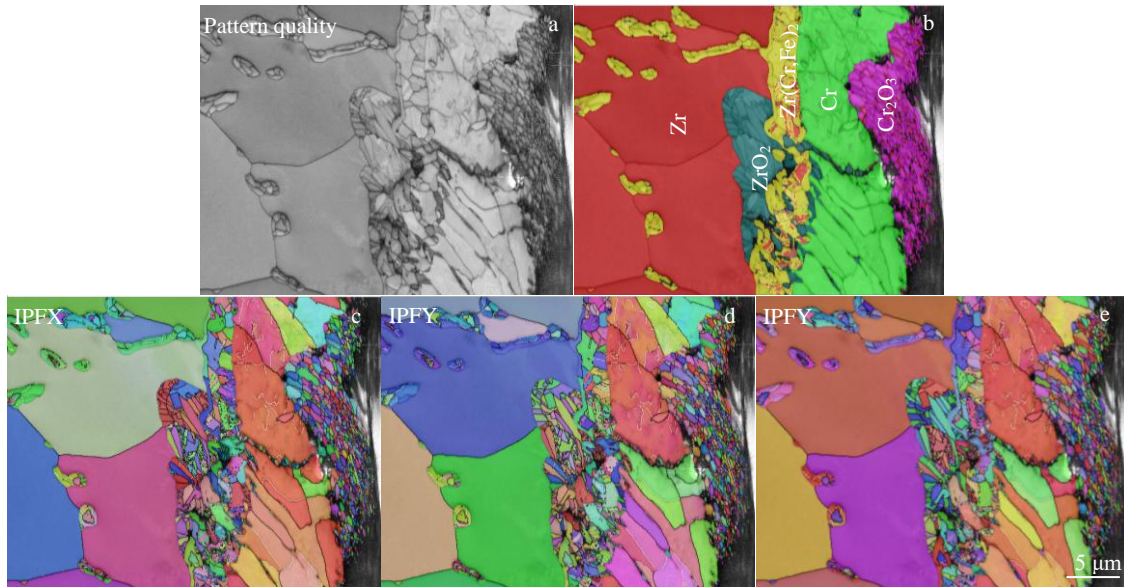
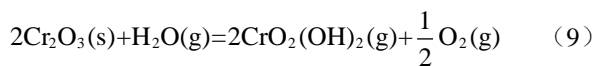
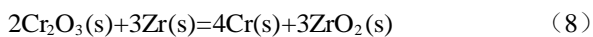


图 11 1100 °C/30 000 s 氧化后 Cr 涂层锆合金包壳横截面 EBSD 分析

Fig.11 EBSD analysis on Cr-coated Zr alloy claddings after oxidation at 1100 °C for 30 000 s: (a) pattern quality map, (b) phase map, and (c-e) IPF maps

Cr 涂层晶界向内扩散，与由基体扩散至 Cr 涂层晶界中的 Zr 原子结合形成微量晶界 ZrO_2 ，即可解释该阶段剩余 Cr 涂层 EDS 点分析中 O 元素含量，与文献报道一致^[4]，同时也可由图 11 所证实。晶界 ZrO_2 易形成“短路扩散”通道，该阶段内少量 O 原子沿通道扩散至 Zr 合金基体内部，形成氧稳定 Zr 合金层，即 $\alpha-Zr(O)$ 层。然而，针对第 2 阶段，即 Cr 涂层氧化动力学行为转变后阶段。一方面， Cr_2O_3 层厚度生长至临界厚度时将可能与由 Zr 合金基体或 $Zr(Fe, Cr)_2$ Laves 相层中向外扩散的 Zr 发生氧化还原反应（如方程式(8)），生成还原产物 Cr 和氧化产物 ZrO_2 ，导致 Cr_2O_3 层厚度降低、Cr 层厚度增加。另一方面，当前氧化条件下， Cr_2O_3 层存在与水蒸气进一步发生反应的可能性（如方程式(9)），生成挥发性产物，导致 Cr_2O_3 层疏松多孔且厚度减薄。



本研究重点聚焦于反应堆事故工况下复合包壳 Cr 涂层氧化动力学行为遵循抛物线规律阶段，基于上述所建立的氧化动力学模型精准预测事故工况下 Cr 涂层有效服役时长，以此为事故应急处理时间提供关键参考。针对 Cr 涂层氧化动力学行为转变后阶段涂层相关氧化失效机制，本团队正在同步开展系统性高温蒸汽氧化试验及多尺度微观表征，进一步验证上述提出的由 Cr_2O_3 和 Zr 氧化还原反应主导的涂层保护性能衰退规律和机理，为复合包壳涂层优化设计提供理论依据和指导性建议。

3 结 论

1) 本研究采用磁控溅射工艺在 Zr-1Nb 合金包壳外表面制备 Cr 涂层，涂层均匀致密，表面无气孔、裂纹等缺陷，且与 Zr 合金基体结合良好，Cr 涂层厚度范围 12~15 μm 。

2) 氧化温度为 1000、1100 和 1200 °C，氧化时间为 300~5000 s 不等时，Cr 涂层与水蒸汽反应生成致密 Cr_2O_3 层，有效抑制涂层一侧 O 原子扩散至 Zr 合金基体内部将其氧化为 ZrO_2 层。同时，Cr 涂层高温蒸汽氧化动力学曲线遵循抛物线规律，氧化速率常数比锆合金低大约 2 个数量级，表明 Cr 涂层可显著提升锆合金包壳抗高温蒸汽氧化性能。

3) 当氧化温度为 1100 °C 时，延长氧化时间至 30 000 s，复合包壳外壁 Cr_2O_3 与 Zr 发生氧化还原反应，导致涂层氧化动力学行为发生转变、保护性能衰退，Zr 合金基体部分区域被氧化，但其氧化层厚度仍远小于包壳内壁无涂层 ZrO_2 层厚度。

参考文献 References

[1] Saini S, Gayathri N, Sharma S K *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2020, 528: 151 894
 [2] Ensor B, Motta A T, Lucente A *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2022, 558: 153 358
 [3] Brachet Jean-Christophe, Rouesne Elodie, Ribis Joël *et al. Corrosion Science*[J], 2020, 167: 108 537

- [4] Brachet Jean-Christophe, Idarraga-Trujillo Isable, Le Flem Marion *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2019, 517: 268
- [5] Park Jung-Hwan, Kim Hyun-Gil, Park Jeong-Yong *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2015, 280: 256
- [6] Liu Jiahuan(刘家欢), Li Zhengxian(李争显), Wang Yanfeng(王彦峰) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(8): 3003
- [7] Bai Guanghai(柏广海), Chen Zhilin(陈志林), Zhang Yanwei(张晏伟) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(7): 2035
- [8] Yeom Hwasung, Maier Benjamin, Johnson Greg *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2019, 526: 151 737
- [9] Maier Benjamin, Yeom Hwasung, Johnson Greg *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2019, 519: 247
- [10] Bischoff Jeremy, Delafoy Christine, Vauglin Christine *et al. Nuclear Engineering and Technology*[J], 2018, 50(2): 223
- [11] Li Qing, Wang Yu, Du Peinan *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2022, 560: 153 496
- [12] Fazi Andrea, Stiller Krystyna, Andr n Hans-Olof *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2022, 560: 153 505
- [13] Lou Hanyi(楼翰一), Wang Fuhui(王福会), Ji Lirun(嵇立润) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 1989, 25(1): 6
- [14] Meng Yan, Zeng Song, Teng Zhen *et al. Thin Solid Films*[J], 2021, 730: 138 699
- [15] Liu Junkai, Cui Zhixin, Hao Zhe *et al. Corrosion Science*[J], 2021, 190: 109 682
- [16] Fazi A, Aboufadi H, Iyer A H S *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2021, 549: 152 892
- [17] Wu A, Ribis J, Brachet J C *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2018, 504: 289
- [18] Ribis J, Wu A, Brachet J C *et al. Journal of Materials Science*[J], 2018, 53(14): 9879
- [19] Lillerud K P, Kofstad P. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1980, 127(11): 2410
- [20] Han Xiaochun, Chen Chen, Tan Yongqiang *et al. Corrosion Science*[J], 2020, 174: 108 826
- [21] Kashkarov E B, Sidelev D V, Syrtanov M S *et al. Corrosion Science*[J], 2020, 175: 108 883
- [22] Cathcart J V, Pawel R E, McKee R A *et al. Zirconium Metal-Water Oxidation Kinetics. IV. Reaction Rate Studies*, TRN 77-017423[R]. Knoxville: Oak Ridge National Lab, 1977: 1

High-Temperature Steam Oxidation Kinetics and Mechanisms of Cr-Coated Zr Alloy Claddings

Liao Yehong^{1,2}, Peng Zhenxun^{1,2}, Yan Jun^{1,2}, Wang Zhanwei^{1,2}, Li Sigong^{1,2}, Ren Qisen^{1,2}

(1. Institute of Nuclear Fuel and Materials, China Nuclear Power Research Institute, Shenzhen 518000, China)

(2. High-Safety Accident Tolerant Fuel Engineering Laboratory of Shenzhen, Shenzhen 518000, China)

Abstract: The Cr-coated Zr alloy materials appear to be one promising short-term accident tolerant fuel cladding concept, due to their outstanding high-temperature oxidation resistance and improved resistance to fretting wear. In addition, there are few barriers or challenges to be applied to nuclear reactors for coated Zr alloy claddings. In this work, uniform and dense Cr coatings with thickness of 12-15 μm were deposited by magnetron-sputtering process on the outer surface of Zr-1Nb alloy tubes. Two-sided isothermal oxidation tests were performed in flowing steam by synchronous thermogravimetric analyzer, at temperatures ranging from 1000 $^{\circ}\text{C}$ to 1200 $^{\circ}\text{C}$ and for oxidation time ranging from 300 s to 5000 s, with the object of systematically studying the high-temperature steam oxidation behavior of Cr-coated Zr alloy cladding during reactor accidents. Scanning electron microscopy equipped with energy dispersive X-ray spectroscopy and X-ray diffraction were utilized to characterize the microstructure, oxide layer thickness, element distributions and phase of oxide scale to study the oxidation kinetics and mechanisms of Cr coating. Based on these analyses, dense chromia scale is developed on the outer surface of cladding during steam oxidation, preventing the oxygen atoms from diffusing into the substrate, to improve the high-temperature resistance of the composited claddings. In addition, the oxidation kinetics of the Cr coating is nearly parabolic and the rate constants is at least two orders of magnitude lower than the Zr alloy, enhancing high-temperature steam oxidation resistance of Zr alloy claddings.

Key words: magnetron-sputtering; Cr-coated Zr alloy claddings; high-temperature steam oxidation; oxidation rate constants; oxidation mechanism

Corresponding author: Liao Yehong, Ph. D., Senior Engineer, Institute of Nuclear Fuel and Materials, China Nuclear Power Research Institute, Shenzhen 518000, P. R. China, Tel: 0086-755-88617646, E-mail: liaoyehong@cgnpc.com.cn