

Cr 涂层锆合金耐事故燃料包壳材料高温蒸汽氧化行为研究进展

王 瑶^{1,2}, 李金山^{1,2}, 陈 波^{1,3}, 陈明菊^{1,2}, 陈 彪^{1,2}, 王 毅^{1,2}, 公维佳^{1,3}

(1. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072)

(2. 西北工业大学 材料学院, 陕西 西安 710072)

(3. 西北工业大学 太仓长三角研究院清洁能源研究中心, 江苏 太仓 215400)

摘 要: 耐事故核燃料包壳能显著增强轻水核反应堆在失水事故下抵御堆芯熔化的能力, 是核燃料技术变革和核电安全技术提升的重要方向。在现役锆合金包壳表面涂覆 Cr 涂层, 形成具备良好结合力、优异耐高温高压水腐蚀性能和抗高温氧化性能的新型包壳材料, 是最有望在短期内获得实际工程应用的耐事故核燃料解决方案。本文综述了 Cr 涂层锆合金在高温蒸汽环境中氧化行为研究进展, 重点关注 Cr 涂层的氧化动力学、Cr 涂层微观组织对抗氧化性能的影响, 以及长时间氧化后 Cr 涂层的失效机理和 Cr-Zr 互扩散行为。此外, 总结了增强 Cr 涂层抗氧化性能和抑制 Cr-Zr 互扩散的策略, 并展望了未来的发展方向, 以期对 Cr 涂层核燃料包壳的优化设计和工程应用提供参考。

关键词: 耐事故核燃料; 锆合金包壳; Cr 涂层; 微观组织; 高温蒸汽氧化

中图分类号: TL36

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)11-3271-10

锆合金由于优异的耐高温高压水腐蚀性能、低中子吸收截面和良好的机械性能, 自 20 世纪 50 年代以来广泛应用于轻水反应堆的核燃料包壳材料^[1-2]。然而, 2011 年发生在日本福岛核电站的严重失水事故 (loss of coolant accident, LOCA) 中, 锆合金包壳管与高温蒸汽发生剧烈放热的化学反应, 产生大量氢气, 从而导致堆芯爆炸, 引发大规模放射性物质泄漏和严重的环境污染^[3-4]。这一灾难暴露了现有锆合金包壳在应对严重事故 (如 LOCA) 方面存在重大的安全隐患。因此, 开发满足事故工况需求的耐事故燃料 (accident-tolerant fuel, ATF) 包壳具有重要的工程价值^[5-7]。

ATF 包壳的主要目标是降低事故工况下包壳与蒸汽的反应速度, 维持燃料棒结构完整性, 同时在正常运行工况下提高或保持燃料包壳的耐腐蚀、抗冲击和抗断裂等性能^[8]。基于上述理念, 世界各国采取了 2 种主要的技术路线: 一种是开发替代锆合金的新型包壳材料, 例如高性能不锈钢 FeCrAl 合金^[9-10]、SiC/SiC 复合材料^[11-12]等; 另一种是在现役锆合金表面涂覆防护涂层^[13-14]。由于替代型包壳材料与锆合金存在较大的物理性质差异, 其应用需要重新设计和验证堆芯结

构, 面临巨大的技术挑战和安全风险。与替代型包壳材料相比, 锆基包壳涂层具备制备工艺相对成熟、简单, 可行性高; 不会显著改变堆芯的物理状态和水化学运行环境; 不影响锆合金包壳原有的力学性能; 显著提高 LOCA 下的抗蒸汽氧化性能等优势^[15-17], 因此在短期内有望实现工程应用。

锆合金的表面涂层应具有稳定的物理和化学性质, 同时能够作为氧的有效传输壁垒, 减少氧进入锆基体内部。目前已开发出多种用于锆合金表面涂层的材料, 包括陶瓷材料如碳化物^[18]、氮化物^[19-20]和 MAX 相^[21-22], 以及金属材料如 FeCrAl^[23-25], CrAl^[26-27]和 Cr^[15,28-29]等。在众多表面涂层材料中, 金属 Cr 表现出优异的耐高温高压水腐蚀性能、与锆合金基体良好的粘附性以及优异的抗氧化性能, 因此被认为是极具应用前景的 ATF 候选材料之一^[17,30-31]。Bischoff 等^[16]研究发现, 相较于未涂层锆合金, Cr 涂层锆合金高温高压水腐蚀后的增重显著降低。Ribis 等^[32]通过原子级表征, 证实 Cr 涂层和锆基体之间的界面存在 C14 型和 C15 型 2 种结构的 Zr(Fe,Cr)₂ 金属间化合物, 不同晶格结构在数微米范围内连续, 保证了涂层与基体之间的良好结合力。高温蒸

收稿日期: 2023-11-13

基金项目: 国家自然科学基金 (U2067217, 12005170, U2230124); 烟台先进材料与绿色制造山东省实验室应用技术开放课题 (AMGM2023A14); 西北工业大学凝固技术国家重点实验室自主研究课题 (2023-TS-05)

作者简介: 王 瑶, 男, 1996 年生, 博士生, 西北工业大学材料学院, 陕西 西安 710072, E-mail: wangyao2020@mail.nwpu.edu.cn

汽氧化是评价 ATF 包壳性能的关键因素之一。大量研究证实, Cr 涂层能够在高温蒸汽环境下形成致密的保护性 Cr₂O₃ 层, 作为有效的氧扩散屏障, 从而表现出优异的抗氧化性能^[33-36]。

Cr 涂层锆合金在高温蒸汽环境中会发生涂层的氧化以及涂层与基体的互扩散, 从而呈现出复杂的氧化行为。本文详细阐述了氧化动力学及相关过程, 归纳了微观组织对 Cr 涂层抗氧化性能的影响, 探讨了长时间氧化后 Cr 涂层的失效机理, 并总结了增强 Cr 涂层抗氧化性能和抑制 Cr-Zr 互扩散的策略, 最后对 Cr 涂层锆合金的未来发展方向进行了展望。

1 Cr 涂层氧化行为

Cr 涂层在高温蒸汽环境中的氧化速率以及氧化膜的稳定性决定对锆合金的防护效果。本节从氧化动力学的角度出发, 介绍 Cr 涂层在高温蒸汽环境中的氧化进程, 总结微观结构以及模拟正常工况服役后对 Cr 涂层抗氧化性的影响, 分析长时间氧化后 Cr 涂层的失效机理, 以期对 Cr 涂层核燃料包壳的优化设计提供参考。

1.1 氧化动力学

氧化动力学是研究 Cr 涂层锆合金氧化过程的重要参数, 目前主要通过研究氧化增重和氧化层厚度随时间的关系来探究其动力学过程。Cr 涂层锆合金在高温蒸汽氧化过程中经历了 3 个阶段^[34,37]: (1) 初期的抛物线氧化阶段; (2) 氧化转变阶段; (3) 加速氧化阶段。Wang 等^[38]利用磁控溅射在 Zr-1Nb 合金包壳管表面沉积了 11 μm 的 Cr 涂层。随后在 1200 °C 的蒸汽环境中进行了等温氧化, 持续时间从 300 s 到 14 400 s 不等。研究人员根据不同氧化时间后得到的 Cr₂O₃ 层厚度, 利用下述公式进行了拟合:

$$\delta^2 = k_p t \quad (1)$$

式中: δ 为 Cr₂O₃ 层厚度, μm; k_p 为动力学常数, μm²/s; t 为时间, s。

在 1800 s 内, 氧化膜的厚度与氧化时间呈现抛物线规律。根据图 1a 的计算结果, 抛物线速率常数为 0.038 μm²/s, 表明在氧化初期阶段, Cr 涂层具有保护性。当氧化时间超过 2400 s 后, Cr₂O₃ 层的厚度逐渐减小, 动力学过程发生转变, Cr 涂层逐渐失去保护性。Kashkarov 等^[39]在 E110 合金表面沉积了厚度为 4.5~9 μm 的 Cr 涂层。1200 °C 蒸汽氧化后, 获得了原位增重曲线, 如图 1b 所示。对增重曲线用以下方程进行了拟合, 并计算出相应的速率常数:

$$\Delta m = kt^n \quad (2)$$

式中: Δm 为氧化增重, mg/cm²; k 为速率常数,

mg/(cm²·min^{1/2}); t 为时间, min; n 为速率指数, 0.5。

氧化初期阶段, 4.5、6 和 9 μm 厚度的 Cr 涂层增重曲线都表现为抛物线规律, 对应的抛物线速率常数分别为 2.70、2.09 和 1.12 mg/(cm²·min^{1/2})。在此阶段, 涂层的氧化受到 Cr 阳离子和 O 阴离子的扩散控制, 氧化膜随时间延长逐渐增厚, 从而阻碍了氧向锆基体扩散。对于 4.5 和 6 μm 厚度的 Cr 涂层, 研究人员观察到增重曲线随时间延长而发生转变, 并且在转变完成后呈现出加速氧化趋势。

在氧化动力学过程中, 还需要考虑高温蒸汽环境中 Cr₂O₃ 的挥发问题。在高温下, Cr₂O₃ 会与 O₂ 等发生反应, 生成 CrO₃、CrO₂(OH)₂ 或 CrO₂OH 挥发性气体。Wei 等^[28]观察到高温蒸汽氧化后形成的 Cr₂O₃ 层中存在大量孔洞, 认为这是由于 Cr₂O₃ 在 900 °C 以上的挥发引起的。Yeom 等^[35]对 1230 和 1310 °C 蒸汽氧化后氧化膜厚度和时间的关系进行了拟合, 发现氧化动力学过程并不完全符合抛物线规律, 推测 Cr₂O₃ 的挥发影响了动力学过程。Brachet 等^[34]对比了初始 Cr 涂层和经过等效计算后 Cr 层的厚度, 发现两者大致相等, 证实 Cr₂O₃ 的挥发可以忽略不计。

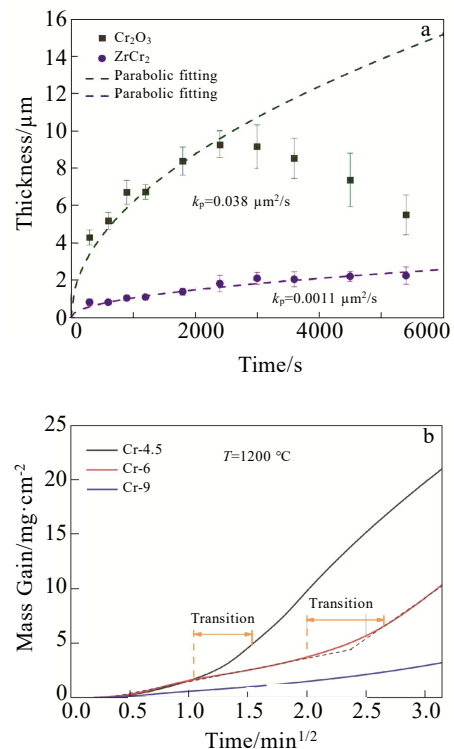


图 1 Cr 涂层锆合金在 1200 °C 蒸汽环境中的氧化动力学
Fig.1 Oxidation kinetics of Cr-coated zirconium alloys in 1200 °C steam: (a) evolution of Cr₂O₃ layer thickness and (b) mass gain^[38-39]

1.2 微观组织对 Cr 涂层抗氧化性的影响

Cr 涂层的抗氧化性能与其微观组织密切相关。Cr 涂层的初始微观组织会影响高温蒸汽氧化过程中的组织演变,进而影响氧穿透 Cr 涂层向锆基体的扩散路径,最终决定 Cr 涂层对锆基体的防护效果。目前,关于微观组织对抗氧化性能的研究主要集中在晶粒尺寸,晶粒形貌和组织。

1.2.1 晶粒尺寸

Cr 涂层的晶粒尺寸会影响其抗氧化性能,晶粒尺寸越大,抗氧化性能越好。Cr 涂层的晶界可以作为氧扩散的快速通道,在文献中已经报道了 Cr 涂层晶界处形成 ZrO_2 的现象^[34,40]。Brachet 等^[34]对 Cr 涂层锆合金在 700 和 800 °C 的惰性气体环境中退火 2 h,然后在 1200 °C 的蒸汽环境中氧化 1500 s。结果显示,预退火后 Cr 涂层样品的增重显著低于未处理的样品,形成的 ZrO_2 层更薄,如图 2 所示。这是由于退火后 Cr 晶粒尺寸增大,晶界体积分数减少,从而降低了进入锆基体的氧含量,延迟了高温蒸汽氧化进程。Zhang 等^[41]利用高功率脉冲磁控溅射 (high-power pulsed magnetron sputtering, HIPIMS) 和直流磁控溅射 (direct current magnetron sputtering, DCMS) 在 Zr-4 合金表面沉积了厚度大致相等的 <100> 织构 Cr 涂层。结果显示, HIPIMS 沉积的 Cr 涂层具有更大的晶粒尺寸, 1200 和 1300 °C 蒸汽氧化后的增重更低。

1.2.2 晶粒形貌

Cr 涂层的晶粒形貌对高温蒸汽氧化行为也起着重要作用。Chen 等^[42]发现 Cr 涂层的表面形貌随磁控溅射偏压改变发生显著变化,在 -150 V 偏压下制备的 Cr 涂层表面观察到颗粒状形貌。氧化后结果显示, -50 V 偏压沉积的 Cr 涂层表面生成的氧化膜没有裂纹和剥落,电子显微表征证实表面生成了致密的 Cr_2O_3 。Kashkarov 等^[39]通过磁控溅射在 E110 合金表面沉积了 3 种厚度的 Cr 涂层,其中 4.5 μm 的 Cr 涂层呈致密结构,而 6 和 9 μm 的 Cr 涂层则呈柱状结构。高温蒸汽氧化结果显示,4.5 μm 的致密 Cr 涂层在氧化初期的增重较低,表现出更好的抗氧化性能。随着氧化时间的延长,由于涂层与基体相互扩散,导致涂层厚度降低,4.5 μm 的致密 Cr 涂层只能在较短的氧化时间内对基体提供保护。

1.2.3 织构

Cr 涂层的抗高温蒸汽氧化性能依赖于其原始取向特征,与 <110> 和 <111> 织构 Cr 涂层相比,具有 <100> 织构特征的 Cr 涂层表现出更优的抗氧化性能。Wang 等^[43]通过调节磁控溅射 Ar 气流量在 Zr-4 合金表面制备了 <100> 织构 Cr 涂层,高温蒸汽氧化测试证实 Cr

涂层表现出优异的抗氧化性能,能够在 12 h 之内保护锆基体不被氧化,比早期研究报道的结果高出近 3 倍。Wang 等^[44]发现高温蒸汽后 <100> 织构 Cr 涂层相比于 <110> 和 <111> 织构 Cr 涂层表现出显著的晶粒长大现象 (如图 3 所示),晶界体积分数的降低有效抑制了氧扩散、穿透保护性 Cr 涂层。此外,氧化后 <110> 和 <111> 织构 Cr 涂层中形成沿氧化方向排列的纳米孔洞,这些纳米孔洞可作为氧扩散的短路通道,加速氧化过程。

1.3 模拟正常工况服役后 Cr 涂层氧化行为

当前研究主要关注沉积态 Cr 涂层锆合金的高温蒸汽氧化行为,然而,作为核燃料包壳材料,在实际应用过程中长期处于高温高压水和辐照环境中。在模拟正常工况服役后, Cr 涂层微观结构的演变对氧化行为的影响是一个值得关注的问题。

1.3.1 高温高压水腐蚀对氧化行为的影响

高温高压水腐蚀有利于维持 Cr 涂层在高温蒸汽氧化过程中形成的 Cr_2O_3 层的结构完整性,提高 Cr 涂层的抗氧化性^[45]。Wei 等^[28]研究了 Cr 涂层 Zr-4 合金的高温高压水腐蚀行为,发现腐蚀后 Cr 涂层表面形成了厚度为 50~100 nm 的 Cr_2O_3 层。Liu 等^[45]发现高温蒸汽氧化后,沉积态 Cr 涂层形成的氧化层中存在气泡和裂纹,而经过 325 °C, 16.5 MPa 水腐蚀后 Cr 涂层表面氧化层表现出结构完整性。预腐蚀后, Cr 涂层表面形成了薄的 Cr_2O_3 膜,抑制了 Cr 向外扩散和氧向内扩散,从而减缓了 Cr 涂层的氧化动力学过程。此外,腐蚀后表面形成的微槽能够缓解体积膨胀,抑制气泡和裂纹的形成,保持了 Cr_2O_3 层的结构完整性。

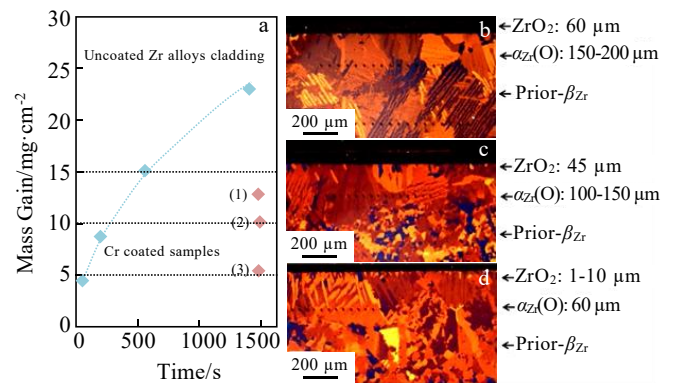


图 2 沉积态和退火态 Cr 涂层锆合金高温蒸汽氧化后的增重与横截面形貌

Fig.2 Mass gain and cross-sectional morphologies of as-deposited and annealed Cr-coated zirconium alloys after high-temperature steam oxidation: (a) mass gain; (b) as-deposited Cr-coating; (c) the alloy annealed at 700 °C for 2 h; and (d) the alloy annealed at 800 °C for 2 h^[34]

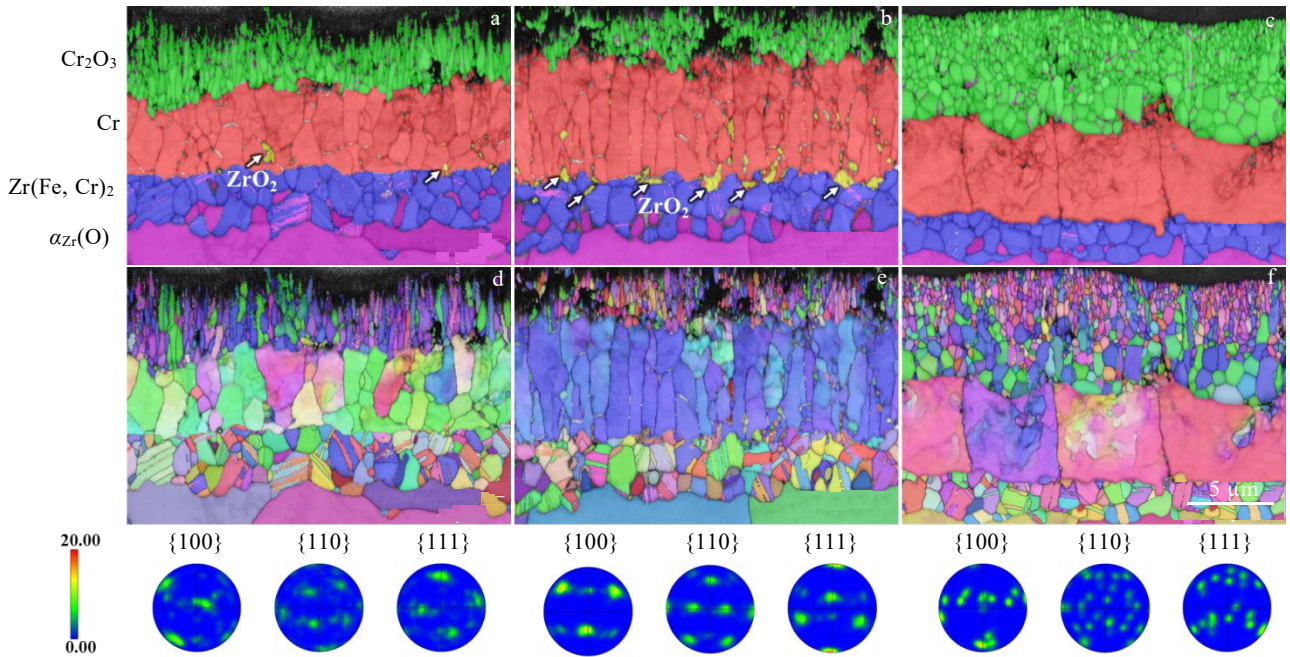


图 3 不同结构 Cr 涂层锆合金蒸汽氧化 60 min 后的横截面相图和取向图

Fig.3 Cross-sectional phase maps and orientation images of the Cr coatings with different textures on zirconium alloys after steam oxidation for 60 min: (a-b) <110>; (c-d) <111>; and (e-f) <100>[44]

1.3.2 辐照加速氧化

辐照后引起的 Cr 涂层内部缺陷可作为氧扩散的短路路径，加速氧化进程。Wang 等[46]对 Cr 涂层进行了 Xe²⁰⁺离子辐照，探讨了辐照对 Cr 涂层氧化行为的影响。研究发现，在 800 °C 氧化后，辐照产生的均匀 Xe 气泡转变为沿氧化方向排列的孔洞。这些孔洞作为氧向涂层扩散的短路通道，导致 Cr₂O₃ 晶粒优先形成于 Cr 柱状晶粒内部，如图 4 所示。1200 °C 蒸汽氧化后，在 Cr 柱状晶粒内部形成的 Cr₂O₃ 晶粒在氧化过程中被向外扩散的 Zr 原子捕获 O 原子，形成 Zr(O)。当 Zr(O)转变为 ZrO₂ 相时，产生体积膨胀，在 Cr₂O₃ 与金属 Cr 界面处形成气泡，导致氧化膜凸起、断裂甚至剥落。Wang 等[47]发现 Au 离子辐照后 Cr 涂层表面形成的氧化层比未辐照涂层上的氧化层更厚，认为辐照诱导的孔洞加速了 Cr 涂层的氧化，同时孔洞的尺寸也会影响氧化层的厚度。

1.4 Cr 涂层失效机理分析

高温蒸汽氧化后 Cr 涂层锆合金会形成层状结构，包括最外层的 Cr₂O₃ 层、残余金属 Cr 涂层以及 Cr-Zr 互扩散层[35,48-50]。在氧化初期，最外层形成致密具有保护性的 Cr₂O₃ 层，作为氧扩散的有效传输屏障。同时，高温下发生涂层锆基体之间的相互扩散，形成金属间化合物层[28,51]。大量研究证实，在一定时间内，Cr 涂层可以有效保护锆基体[17,28,52-53]，但长时间氧化

后 Cr 涂层的失效机理值得密切关注。迄今为止，已经提出了几种机制或模型来解释 Cr 涂层的失效行为。

Cr 涂层表面形成的致密 Cr₂O₃ 层能够显著降低氧的扩散速率，是保护锆基体的第一道屏障。Han 等[54]发现随氧化温度升高，Cr₂O₃ 层厚度先增加然后逐渐降低，提出了 Cr₂O₃ 层被 Zr 还原重新形成 Cr 层的失效机制。氧化初期，Cr 涂层完全被氧化为 Cr₂O₃ 层；然后 Cr₂O₃ 层与锆基体接触，Zr 将 2 个电子转移到 Cr₂O₃ 层，并将 Cr 离子还原为中性 Cr，O²⁻穿过 Cr₂O₃ 层扩散到基体，与 Zr²⁺反应形成 ZrO₂ 层；随着氧化进行，Cr-Zr 相互扩散形成 Zr_xCr_y 金属间化合物层，电子持续的从锆基体传输到 Cr₂O₃ 层，导致 Cr 层以及 ZrO₂ 层厚度持续增长；最终形成最外层 Cr₂O₃ 层、新生成的金属 Cr 层、金属间化合物层、ZrO₂ 层和基体 Zr 层的稳态结构。研究人员在 1200 °C 蒸汽环境下对 Cr 涂层锆合金进行了等温氧化，发现 Cr₂O₃ 层仍存在先增厚然后变薄的现象，验证了上述机理的准确性[55]。

最近的研究发现，在 Cr₂O₃ 层厚度开始减小时，仍保留一定厚度的金属 Cr 层。研究人员提出了 Zr 元素沿 Cr 晶界向外扩散，与 Cr₂O₃ 发生氧化还原反应，降低保护性氧化层厚度的失效机制[37,38,56]。在 Liu 等[37]的研究中，观察到向外扩散的 Zr 元素到达 Cr/Cr₂O₃ 界面后，Cr₂O₃ 层厚度开始降低，认为 Zr 与 Cr₂O₃ 之间的氧化还原反应降低了 Cr₂O₃ 层厚度。Wang 等[56]

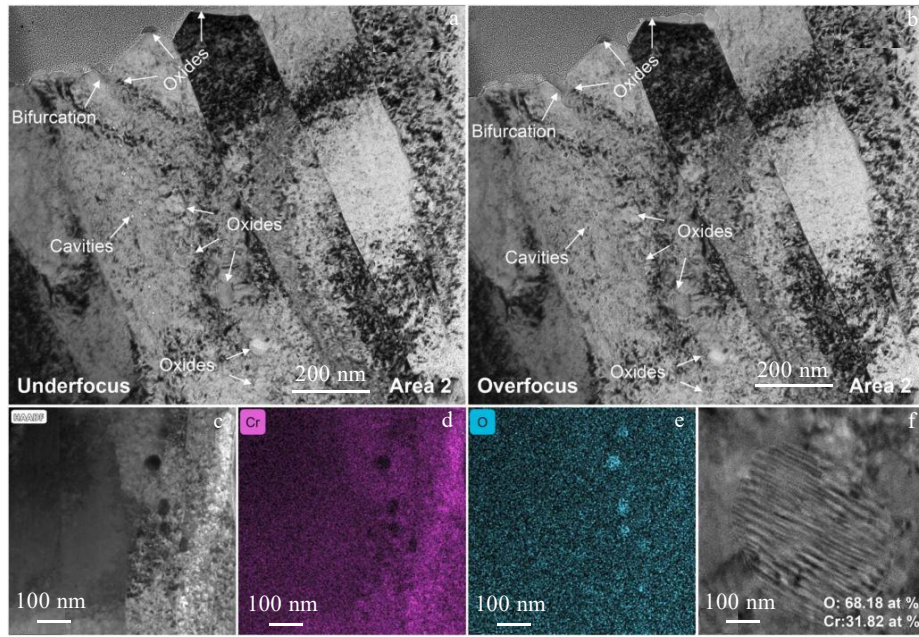


图 4 1×10^{14} ions/cm² Xe²⁰⁺辐照 Cr 涂层 800 °C 氧化后横截面形貌与元素分布

Fig.4 Cross-sectional morphologies and chemical composition distributions of the 1×10^{14} ions/cm² Xe²⁰⁺ irradiated Cr coating after oxidation test at 800 °C: (a–b) TEM bright field images; (c–e) EDS mapping showing the distribution of Cr and O; (f) HRTEM image of oxide^[46]

发现 Cr₂O₃ 层从厚变薄转变往往伴随着 Cr/Cr₂O₃ 界面的起伏,而界面处的凸起总是与残余 Cr 涂层的晶界相连。电子显微表征发现 Cr₂O₃ 层中存在纳米级 Cr 晶粒以及 Zr 元素的偏析,证实了 Zr 和 Cr₂O₃ 的氧化还原反应。

Brachet 等^[34]针对氧化动力学转变,提出了氧沿 ZrO₂ 网络短路扩散的 Cr 涂层失效机制。氧化初期,Cr 涂层被氧化生成单相致密的 Cr₂O₃ 层,阻碍氧扩散到基体,因此氧化动力学表现为抛物线阶段。随着氧化时间延长,在残余金属 Cr 层中发生向内的氧扩散和向外的铬晶间扩散,最终在 Cr 晶界形成 ZrO₂ 颗粒,这在电子背散射衍射和透射电子显微镜结果中得到证实,如图 5 所示。ZrO₂ 相互联结呈连续网状分布,为氧阴离子向基体扩散提供了短路扩散通道,导致动力学过程发生转变。更长时间氧化后,外部 Cr₂O₃ 层出现大量裂纹和局部分层,Cr 涂层失去保护性,动力学过程表现为加速氧化阶段。

1.5 提升 Cr 涂层抗氧化性能的策略

增加 Cr 涂层钎合金包壳管在事故工况下脆化和失效之前的处理时间,是核电安全运行的关键。因此,提升 Cr 涂层抗氧化性能可以从以下 2 个方面加以考虑:

(1) 优化制备工艺。制备工艺决定 Cr 涂层的微观组织,研究发现电弧离子镀电流会影响 Cr 涂层的平均

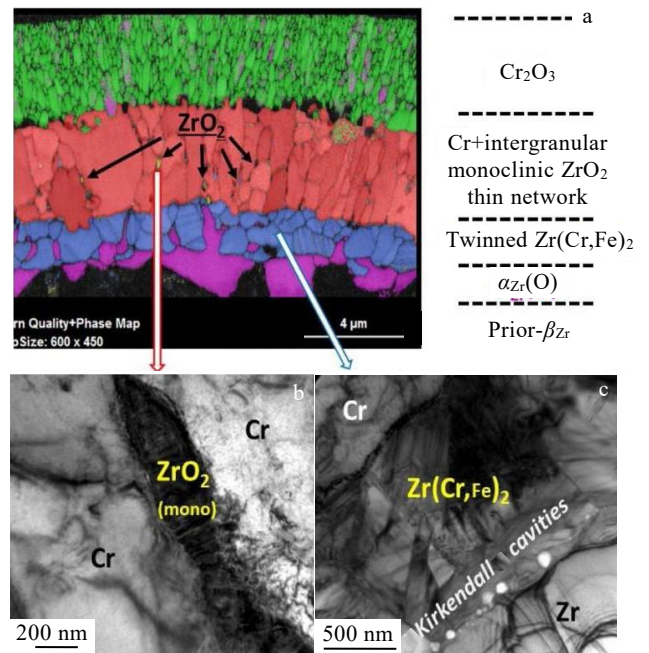


图 5 氧化转变阶段典型的微观组织
Fig.5 Typical microstructure of oxidation transition stage: (a) EBSD phase map; (b) TEM bright field image of an intergranular ZrO₂ particle; (c) TEM bright field image of an intermetallic layer^[34]

晶粒尺寸^[57]。对于磁控溅射工艺，通常获得具有沿生长方向排列的特定晶粒取向的织构。研究表明，Cr 涂层织构与沉积温度、偏压和 Ar 气流量等工艺参数密切相关^[43-44,58]，未来可以考虑进一步探索 Cr 涂层制备工艺与组织的关联性，以获得具有优异耐高温蒸汽氧化性能的 Cr 涂层微观组织结构。

(2) 涂层预处理。Cr 涂层晶界可以作为氧向内扩散的路径，加速氧化进程。真空热处理是比较常见的降低晶界体积分数的手段，可以考虑在锆基体相变温度以下进行真空热处理，促使 Cr 晶粒长大，从而抑制高温蒸汽氧化过程中氧的向内扩散和 Zr 的向外扩散。值得注意的是，应合理设定热处理的温度和时间，避免 Cr-Zr 发生相互扩散形成脆性金属间化合物层，影响涂层与基体的结合力。

2 Cr-Zr 互扩散行为

Cr 涂层与锆基体在高温下会发生相互扩散，Cr/Zr 界面的微观结构和稳定性会显著影响涂层的防护效果。本节介绍中间层的微观结构及生长动力学，总结扩散相关的现象，最后归纳抑制 Cr-Zr 互扩散的策略。

2.1 中间层的微观结构

Cr 和 Zr 可以形成金属间 $ZrCr_2$ Laves 相，这在沉积态 Cr 涂层锆合金 Cr/Zr 界面已有报道。Ribis 等^[32]研究发现 Cr/Zr 界面存在 C14 型和 C15 型 2 种结构的金属间化合物相，界面处中间层的宽度为 15 nm 左右。Fazi 等^[59]利用原子探针技术 (atom probe tomography, APT) 研究了冷喷涂工艺制备的 Cr 涂层和锆基体界面微观结构，发现界面处存在成分为 60 at%~70at% Zr, 30at%~40at% Cr, 8at%~10at% O 和 0.80at% C 的混合结合区，厚度为 10~20 nm。

在高温的驱动下，Cr 涂层与锆基体界面发生 Cr 向内扩散、Zr 向外扩散，形成金属间化合物层。Brachet 等^[34]研究报道，高温蒸汽氧化后 Cr/Zr 界面形成 C15 型 Laves 相，该层由不同取向的小晶粒组成，如图 6a 所示。基体中的 Fe 元素在界面处富集，取代部分 Cr 原子的晶格占位，而不会改变晶体结构，因此形成 $Zr(Fe, Cr)_2$ 相。Li 等^[60]发现退火后 Cr/Zr 界面形成 $Zr(Fe, Cr)_2$ 金属间化合物层，晶粒内部存在堆垛层错，如图 6b、6c 所示。Jiang 等^[61]利用 TEM 表征了退火后 Cr/Zr 界面微观结构，发现 $ZrCr_2$ 晶粒内部存在大量位错和孪晶，认为这种结构是由于退火时残余应力和外部应力的作用而产生。

2.2 中间层生长动力学

作为 Cr-Zr 相互扩散的结果，中间层的生长主要受扩散动力学调节。Ma 等^[33]研究发现，高温蒸汽氧

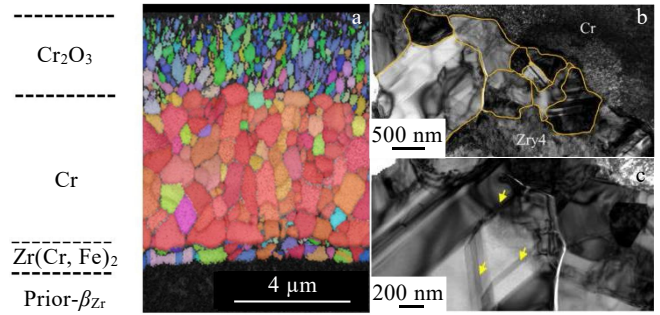


图 6 金属间化合物层的微观结构

Fig.6 Microstructure of intermetallic compound layer: (a) EBSD orientation image; (b-c) TEM bright field images of $Zr(Fe, Cr)_2$ layer^[34,60]

化后形成的中间层厚度随时间变化表现出抛物线规律。Fazi 等^[62]对氧化不同时间后 $Zr(Fe, Cr)_2$ 层的厚度进行了统计，结果显示，金属间化合物层在初始阶段生长较快，然而在 20~40 min 之间，厚度增长并不明显。Li 等^[60]研究了 973~1323 K 温度范围内 Cr-Zr 系统的扩散动力学，利用下式对不同温度获得的 $Zr(Fe, Cr)_2$ 层的厚度和时间的关系进行拟合：

$$n \lg \delta = \lg K + \lg \tau \quad (3)$$

式中， δ 为 $Zr(Fe, Cr)_2$ 层厚度，m； K 为反应常数； τ 为时间，s； n 为反应指数。

结果显示， $\lg \tau$ 与 $\lg \delta$ 线性拟合后的斜率都近似等于 2，表明 $Zr(Fe, Cr)_2$ 层的生长模型符合抛物线定律。Yang 等^[63]对比了锆表面磁控溅射和冷喷涂 Cr 涂层的扩散行为，发现 Cr-Zr 中间层的生长略微偏离抛物线规律，认为柯肯道尔孔洞的存在影响了原子的实际净扩散通量。

2.3 扩散相关的现象

氧化后金属间化合物层和锆基体界面常常观察到孔洞。图 7 展示了界面处孔洞的形貌特征，这些孔洞表现出不连续分布，尺寸为 5~10 nm^[34,40,64]。目前关于孔洞形成机制广泛认可的解释是柯肯道尔效应。由于 Cr 在 Zr 中的活化能高于 Zr 在 Cr 中的活化能，Cr 在 β_{Zr} 中的溶解度也远高于 Zr 在 Cr 中的溶解度，导致 Cr 原子在 β_{Zr} 基体内的向内扩散明显大于 Zr 原子在 Cr 层的向外扩散。然后，在 Cr/Zr 界面会发生不对称的原子扩散，诱导空位从锆基体到界面的反向扩散，最终空位聚集引发孔洞的形核和长大^[34,63]。然而，柯肯道尔孔洞往往位于扩散系数较大的一侧^[65-66]，上述理论并不能合理解释孔洞位于 $ZrCr_2$ /Cr 界面这一现象。Liu 等^[40]提出由于形成厚的 $ZrCr_2$ 层，显著降低了 Cr 的向内扩散，Zr、Fe 和 Sn 元素的向外扩散占据主导，从而在 $ZrCr_2$ /锆合金界面处形成柯肯道尔孔洞。

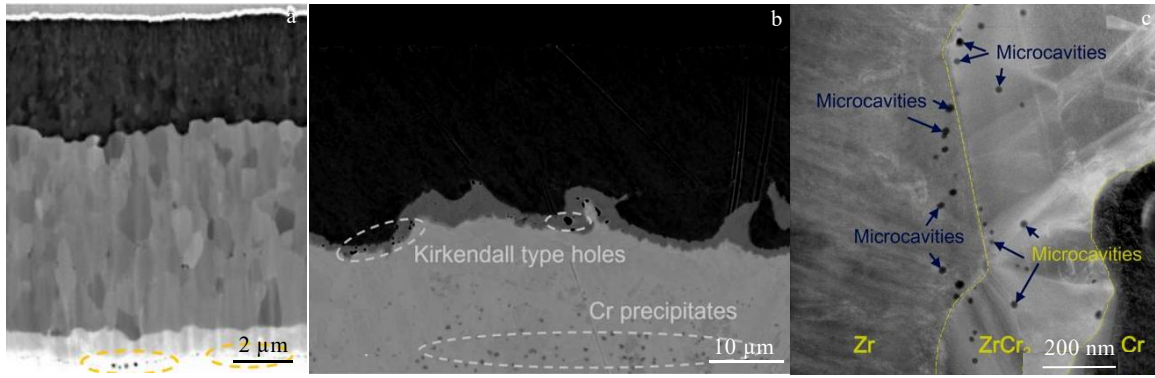


图 7 Cr-Zr 中间层与锆基体界面处孔洞形貌

Fig.7 Cavities morphology at the interface between Cr-Zr intermediate layer and zirconium matrix: (a–b) SEM images of the cavities; (c) TEM image of the microcavities close to the $ZrCr_2/Zr$ interface^[34,40,64]

氧化后的锆合金基体中存在含 Cr 元素沉淀,这是由于 Cr 元素向基体扩散而产生。Wang 等^[24]利用能谱仪对沉淀相进行了表征,确定该沉淀为 $ZrCr_2$ 相。研究发现, $ZrCr_2$ 沉淀几乎不分布在靠近金属间化合物层的锆基体附近,而是位于远离该层的锆基体内部^[63,67]。这是由于扩散到基体的氧促进 $\beta\text{-}Zr_2(O)$ 相转变^[17,68],而 Cr 在 β_{Zr} 中的溶解度高于在 α_{Zr} 中的溶解度^[69],因此在冷却过程中 $ZrCr_2$ 沉淀物主要在 β_{Zr} 相中析出。

2.4 复合涂层抑制 Cr-Zr 扩散

Cr 涂层和锆基体之间的相互扩散是决定 Cr 涂层保护效果的关键因素。在涂层与基体之间增加扩散屏障是一个可行的策略,近年来研究人员提出了多种改进型 Cr 涂层锆合金系统,以增强 Cr 涂层的保护能力。

ZrO_2 具备较低的电导率,不与金属 Cr 反应,作为扩散阻挡层被引入到 Cr/Zr 界面。研究表明, ZrO_2/Cr 涂层锆合金的氧化增重和氢含量较 Cr 涂层锆合金的显著降低^[70-71]。Xu 等^[72]观察到氧化 1200 s 后 ZrO_2 层完全溶解到锆基体中,形成了约 $2\ \mu\text{m}$ 的 $ZrCr_2$ 层。未

来研究需进一步关注 ZrO_2 作为扩散阻碍层的有效性。

CrN 作为一种陶瓷材料,同时具备优异的抗氧化性,被认为是阻碍 Cr-Zr 相互扩散有前景的材料之一^[73-74]。Li 等^[75]发现氧化后 Cr/CrN 涂层较 Cr 涂层表现出更低的增重。Yang 等^[64]对锆表面 Cr/CrN/Cr 涂层高温退火后,未观察到 $ZrCr_2$ 及含 Cr 元素沉淀的形成。电子显微结果证实残余 Cr 涂层和锆基体界面处形成 Zr_2N 层,作为 Cr-Zr 相互扩散的屏障。然而, CrN 的硬度和热膨胀系数与锆合金相比存在巨大差异,在高温氧化或机械变形下易引发开裂和剥落^[76],涂层与基体的界面结合是未来需要关注的问题。

Mo 在 β_{Zr} 中的溶解度低,与 Zr 的相互扩散非常有限^[77-78],作为锆合金的扩散屏障被广泛研究。研究表明,高温蒸汽氧化后,与 Cr 涂层相比, Cr/Mo 涂层残余 Cr 涂层厚度更大,Mo 中间层可以显著抑制 Cr 向锆基体的扩散^[79]。Ma 等^[80]研究发现,Mo 中间层阻碍了脆性 $ZrCr_2$ 的形成,Zr 和 Cr 都扩散到 Mo 中间层中,最终形成具有 C15 型结构的 $Zr(Cr_{1-x}Mo_x)_2$ Laves 相,如图 8 所示。

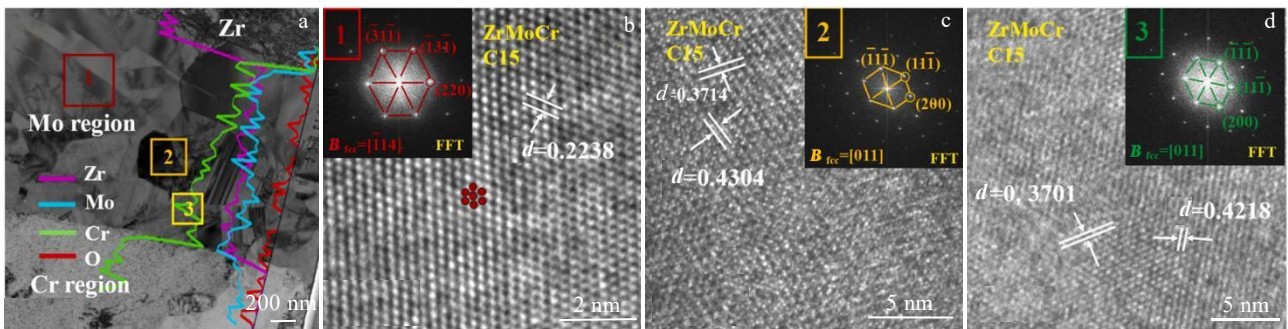


图 8 Cr/Mo 涂层锆合金蒸汽氧化后横截面微观结构

Fig.8 Cross-sectional microstructure of Cr/Mo coated zirconium alloy after steam oxidation: (a) TEM bright field image; (b–d) HRTEM images and FFT patterns of the corresponding area in Fig.8a^[80]

3 总结与展望

Cr 涂层锆合金在模拟正常工况和事故工况下均表现出优异的性能优势, 被认为是最具有应用前景的一种 ATF 包壳。近年来, 学者们对 Cr 涂层锆合金的高温蒸汽氧化行为进行了广泛和深入的研究。本文主要综述了 Cr 涂层锆合金的高温蒸汽氧化动力学、Cr 涂层失效机理和 Cr-Zr 互扩散行为等相关研究进展, 可知 Cr 涂层的氧化动力学受扩散控制, 遵循抛物线规律; 向外扩散的 Zr 与 Cr_2O_3 的氧化还原反应是保护性失效的主要原因, Cr 涂层的微观组织以及模拟正常工况下的腐蚀和辐照会显著影响其抗高温蒸汽氧化性; Cr-Zr 互扩散形成中间层以及 Cr 向锆基体扩散形成沉淀会加剧 Cr 涂层的消耗, 降低抗氧化性。当前研究集中在调控 Cr 涂层微观组织以及引入 Cr-Zr 中间层来提高 Cr 涂层的抗氧化性。对于未来耐高温蒸汽氧化 Cr 涂层锆合金的优化设计和工程应用, 仍存在以下问题需重点关注:

1) Cr 涂层制备工艺与组织的关联性需要进一步探索, 未来可以通过等离子体特征诊断和实验工艺探索相结合, 构建 Cr 涂层的生长模型, 建立涂层工艺参数与微观结构的内在关联。

2) 在正常工况服役过程中, 氢会在水的辐照分解以及腐蚀等过程中产生。氢对于 Cr 涂层锆合金高温蒸汽氧化行为的影响尚不清楚, 未来应考虑探索氢对 Cr 涂层锆合金高温蒸汽氧化行为的影响机制。

3) 未来应进一步研究引入中间层后的界面结合和辐照效应, 指导设计出满足正常工况服役前提下, 同时具备优异耐高温蒸汽氧化性能的改进型 Cr 涂层锆合金体系。

参考文献 References

- [1] Zinkle S J, Was G S. *Acta Materialia*[J], 2013, 61(3): 735
- [2] Was G S, Petti D, Ukai S *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2019, 527: 151837
- [3] Koo Y H, Yang Y S, Song K W. *Progress in Nuclear Energy*[J], 2014, 74: 61
- [4] Hirose K. *Journal of Environmental Radioactivity*[J], 2016, 157: 113
- [5] Duan Z G, Yang H L, Satoh Y *et al. Nuclear Engineering and Design*[J], 2017, 316: 131
- [6] Terrani K A. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2018, 501: 13
- [7] Tang C C, Stueber M, Seifert H J *et al. Corrosion Reviews*[J], 2017, 35(3): 141
- [8] Ott L J, Robb K R, Wang D. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2014, 448(1): 520
- [9] Kim H, Jang H, Subramanian G O *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2018, 507: 1
- [10] Yamamoto Y, Pint B A, Terrani K A *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2015, 467: 703
- [11] Li M, Zhou X B, Yang H *et al. Scripta Materialia*[J], 2018, 143: 149
- [12] Cozzo C, Rahman S. *Progress in Nuclear Energy*[J], 2018, 106: 278
- [13] Bai Guanghai(柏广海), Chen Zhilin(陈志林), Zhang Yanwei(张晏玮) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(7): 2035
- [14] Kim H G, Kim I H, Jung Y I *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2018, 510: 93
- [15] Brachet J C, Idarraga-Trujillo I, Flem M L *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2019, 517: 268
- [16] Bischoff J, Delafoy C, Vauglin C *et al. Nuclear Engineering and Technology*[J], 2018, 50(2): 223
- [17] Hu X G, Dong C, Wang Q *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2019, 519: 145
- [18] Park J Y, Kim I H, Jung Y I *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2013, 443(1): 603
- [19] Liu J K, Hao Z, Cui Z X *et al. Corrosion Science*[J], 2021, 185: 109416
- [20] Liu J, Cui Z, Ma D *et al. Corrosion Science*[J], 2020, 175: 108896
- [21] Tang C C, Steinbrueck M, Stueber M *et al. Corrosion Science*[J], 2018, 135: 87
- [22] Maier B R, Garcia-Diaz B L, Hauch B *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2015, 466: 712
- [23] Zhong W C, Mouche P A, Han X C *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2016, 470: 327
- [24] Wang Y D, Zhou W C, Wen Q L *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2018, 344: 141
- [25] Han X C, Wang Y, Peng S M *et al. Corrosion Science*[J], 2019, 149: 45
- [26] Zeng S, Li P C, Tian J H *et al. Corrosion Science*[J], 2022, 198: 110115
- [27] Li X F, Meng C Y, Xu X T *et al. Corrosion Science*[J], 2021, 192: 109856
- [28] Wei T G, Zhang R Q, Yang H Y *et al. Corrosion Science*[J], 2019, 158: 108077
- [29] Peng Zhenxun(彭振驯), Wang Zhanwei(王占伟), Yan Jun(严俊) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(9): 3419

- [30] Maier B, Yeom H, Johnson G *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2019, 519: 247
- [31] Yang J Q, Steinbrück M, Tang C C *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 895: 162450
- [32] Ribis J, Wu A, Brachet J C *et al.* *Journal of Materials Science*[J], 2018, 53(14): 9879
- [33] Ma H B, Yan J, Zhao Y H *et al.* *npj Materials Degradation*[J], 2021, 5(1): 7
- [34] Brachet J C, Rouesne E, Ribis J *et al.* *Corrosion Science*[J], 2020, 167: 108537
- [35] Yeom H, Maier B, Johnson G *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2019, 526: 151737
- [36] Liu J K, Tang C C, Steinbrück M *et al.* *Corrosion Science*[J], 2021, 192: 109805
- [37] Liu J K, Steinbrück M, Große M *et al.* *Corrosion Science*[J], 2022, 202: 110310
- [38] Wang D, Zhong R H, Zhang Y P *et al.* *Corrosion Science*[J], 2022, 206: 110544
- [39] Kashkarov E B, Sidelev D V, Syrtanov M S *et al.* *Corrosion Science*[J], 2020, 175: 108883
- [40] Liu J K, Cui Z X, Hao Z *et al.* *Corrosion Science*[J], 2021, 190: 109682
- [41] Zhang T F, Liao H Y, Huang W J *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2023, 459: 129358
- [42] Chen Q S, Liu C H, Zhang R Q *et al.* *Corrosion Science*[J], 2020, 165: 108378
- [43] Wang W Z, Zhang G J, Wang C X *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2022, 563: 153660
- [44] Wang Y, Wang L H, Shang L L *et al.* *Corrosion Science*[J], 2022, 205: 110449
- [45] Liu H Y, Feng Y J, Yao Y R *et al.* *Corrosion Science*[J], 2021, 189: 109608
- [46] Wang R D, Li P, Li B S *et al.* *Corrosion Science*[J], 2022, 201: 110301
- [47] Wang J, Gong W J, Chen H *et al.* *Nuclear Engineering and Design*[J], 2023, 406: 112252
- [48] Huang J H, Zou S L, Xiao W W *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2022, 562: 153616
- [49] Kashkarov E B, Sidelev D V, Pushilina N S *et al.* *Corrosion Science*[J], 2022, 203: 110359
- [50] Liao H Y, Huang W J, Ruan H B *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2023, 583: 154530
- [51] Li Q, Wang Y, Du P N *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2022, 560: 153496
- [52] Park JH, Kim HG, Park JY *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2015, 280: 256
- [53] Liao Yehong(廖业宏), Peng Zhenxun(彭振驯), Yan Jun(严俊) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(1): 291
- [54] Han X C, Xue J X, Peng S M *et al.* *Corrosion Science*[J], 2019, 156: 117
- [55] Han X C, Chen C, Tan Y Q *et al.* *Corrosion Science*[J], 2020, 174: 108826
- [56] Wang Y, Chen B, Wang X Z *et al.* *Corrosion Science*[J], 2023, 217: 111099
- [57] Huang J H, Zou S L, Xiao W W *et al.* *Materials Characterization*[J], 2021, 178: 111211
- [58] Meng Y, Zeng S, Teng Z *et al.* *Thin Solid Films*[J], 2021, 730: 10
- [59] Fazi A, Aboufadi H, Iyer A H S *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2021, 549: 152892
- [60] Li B, Yang H L, Holmes R *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2023, 584: 154595
- [61] Jiang J S, Du M Y, Pan Z Y *et al.* *Materials & Design*[J], 2021, 212: 110168
- [62] Fazi A, Sattari M, Stiller K *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2023, 576: 154268
- [63] Yang J Q, Stegmaier U, Tang C C *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2021, 547: 152806
- [64] Yang J Q, Shang L L, Sun J Y *et al.* *Corrosion Science*[J], 2023, 214: 111015
- [65] Fan H J, Knez M, Scholz R *et al.* *Nano letters*[J], 2007, 7(4): 993
- [66] Guo H C, Rao M, Zhang J *et al.* *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2023, 315: 117933
- [67] Li Q, Song P, Zhang R Q *et al.* *Corrosion Science*[J], 2022, 203: 110378
- [68] Toffolon-Masclat C, Desgranges C, Corvalan-Moya C *et al.* *Solid State Phenomena*[J], 2011, 172: 652
- [69] Dupin N, Ansara I, Servant C *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 1999, 275(3): 287
- [70] Wang X P, Guan H H, Liao Y Z *et al.* *Corrosion Science*[J], 2021, 187: 109494
- [71] Wang X P, Liao Y Z, Xu C *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 883: 160798
- [72] Xu C, Wang X P, Zhou Q *et al.* *Materials Characterization*[J], 2023, 197: 112701
- [73] Sidelev D V, Ruchkin S E, Syrtanov M S *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2022, 433: 128131
- [74] Xiang Y, Liu C H, Li Z *et al.* *Surface and Coatings*

- Technology*[J], 2022, 429: 127947
- [75] Li Z F, Li Y, Liu S N *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2023, 574: 154162
- [76] Zhang M, Li M K, Kim K H *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2009, 255(22): 9200
- [77] Sweeney W E, Batt A P. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1964, 13(1): 87
- [78] Zinkevich M, Mattern N. *Journal of Phase Equilibria*[J], 2002, 23(2): 156
- [79] Syrtanov M S, Kashkarov E B, Abdulmenova A V *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2022, 439: 128459
- [80] Ma J J, Tan J, Zhou Y *et al.* *Corrosion Science*[J], 2023, 218: 111192

Research Progress on High-Temperature Steam Oxidation Behavior of Cr-Coated Zirconium Alloy as Accident-Tolerant Fuel Cladding

Wang Yao^{1,2}, Li Jinshan^{1,2}, Chen Bo^{1,3}, Chen Mingju^{1,2}, Chen Biao^{1,2}, Wang Yi^{1,2}, Gong Weijia^{1,3}

(1. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(2. School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(3. Clean Energy Research Center, Yangtze River Delta Research Institute of NPU, Taicang 215400, China)

Abstract: Accident-tolerant fuel (ATF) can significantly enhance the capability of light-water nuclear reactors to withstand core melting under loss of coolant accident (LOCA), which is a revolutionary development of nuclear fuel technology and nuclear power safety. Cr-coating deposited on the current Zr-based nuclear fuel cladding demonstrates good adhesion, excellent corrosion resistance in high-temperature and high-pressure water, and high-temperature oxidation resistance. Therefore, Cr-coated zirconium alloys emerge as the most promising ATF solution for practical engineering application in nearest future. The present paper reviewed the research progress on oxidation behavior of Cr-coated zirconium alloy in high-temperature steam environment. The oxidation kinetics of the Cr coating, the effect of microstructure on the anti-oxidation performance of the Cr coating, the failure mechanism of the Cr coating after long-term oxidation and the Cr-Zr interdiffusion behavior were discussed. Additionally, strategies for enhancing the anti-oxidation performance of the Cr coating and suppressing Cr-Zr interdiffusion were summarized, and future development directions were prospected, aiming to provide references for the optimization design and engineering application of Cr-coated Zr-based nuclear fuel cladding.

Key words: accident-tolerant fuel; zirconium alloy cladding; Cr-coating; microstructure; high-temperature steam oxidation

Corresponding author: Gong Weijia, Ph. D., Associate Professor, Clean Energy Research Center, Yangtze River Delta Research Institute of NPU, Taicang 215400, P. R. China, E-mail: weijia.gong@nwpu.edu.cn