

Zr 合金表面电沉积 Ni/Cr 涂层的高温氧化行为研究

朱利安, 袁伟超, 王淑祥, 王震, 叶益聪, 白书欣

(国防科技大学 空天科学学院, 湖南 长沙 410073)

摘要: 在核反应堆堆芯核燃料包壳中, 用锆 (Zr) 合金表面包覆 Cr 涂层被认为是短期内最有可能投入商业应用的技术。熔盐电沉积技术有望解决包壳 Zr 合金表面高质量 Cr 涂层的高效低成本制备难题。本研究采用水溶液电沉积和熔盐电沉积方法依次在 Zr 合金基体表面制备 Ni 过渡层和 Cr 涂层, 对制备得到的 Zr/Ni/Cr 试样进行组织结构表征、结合力和纳米硬度测试及高温氧化行为研究。结果表明, Zr 合金表面的 Ni/Cr 涂层均匀致密, 与基体间的结合力约为 151 N。Zr/Ni/Cr 从内到外各层的硬度和弹性模量均逐渐升高, 呈准梯度过渡。其中 Cr 涂层的表面粗糙度约为 2 μm , 硬度和弹性模量分别为 2.86 GPa 和 172.86 GPa。Zr/Ni/Cr 试样在 1000 和 1200 $^{\circ}\text{C}$ 高温蒸汽氧化过程中分别表现出近抛物线和近线性规律, 表明 Ni/Cr 涂层能够在 1000 $^{\circ}\text{C}$ 下对 Zr 合金基体起到良好的保护效果。Zr 合金表面 Ni/Cr 涂层的高温氧化失效机制与 Ni 过渡层的快速扩散、Cr 层的氧化和扩散消耗以及 Zr 沿 Cr 晶界快速扩散导致的 Cr 层性能弱化密切相关。

关键词: 耐事故燃料包壳; Cr 涂层; Zr 合金; 电沉积; 氧化

中图分类号: TG174.441; TL341

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)10-2805-18

锆 (Zr) 及其合金具有热中子吸收截面小、抗辐照、同核燃料 UO_2 相容性良好等优异性能, 被选作核反应堆堆芯核燃料包壳材料, 是发展核动力系统不可替代的关键材料。然而, 当核反应堆发生失水事故时, Zr 合金与高温蒸汽之间发生自催化放热氧化反应的固有缺陷将被放大, 包壳使用性能大打折扣, 更严重的将引发“氢爆”现象, 造成核泄漏^[1]。因此, 福岛核事故后, 耐事故燃料 (accident tolerant fuel, ATF) 包壳的概念被提出并引起业界的广泛关注^[2], ATF 包壳致力于抑制包壳与高温蒸汽间的反应, 减少热量和氢气的产生; 同时兼顾包壳高温机械强度, 使得事故发生时包壳有足够的强度来抵抗几何变形。相关研究显示, 采用优化冶金成分和制造工艺的方法对于 Zr 合金高温性能的提升较为有限^[3-5], 而采用表面涂层保护的方式既可以实现 Zr 合金高温性能的最大化提升, 又无需改变现有反应堆的整体设计, 被认为是短期内最有可能投入商业应用的一项技术。

金属铬 (Cr) 凭借其优异的抗氧化腐蚀能力及与 Zr 合金基体良好的热匹配性, 从众多候选涂层材料中脱颖而出, 成为 Zr 合金表面保护涂层的研究热点^[6]。目前 Zr 合金表面 Cr 涂层的制备方法主要包括激光熔覆 (laser cladding, LC)、喷涂 (spraying, SP)、物理气相沉积 (physical vapor deposition, PVD) 和电沉积 (electrodeposition, ED) 等。Kim 等^[7]采用激光束扫描

(laser beam scanning, LBS) 技术在 Zr-4 合金片上试制了 Cr 涂层, 证实了该技术的可行性, 随后制备出 100 mm 长、无氧化变形的 Cr/Zr 包壳管。李锐等^[8]通过预置粉末脉冲激光熔覆 (pulse laser cladding, PLC) 技术在 E110 Zr 合金包壳管表面制备了厚约 200 μm 的 Cr 涂层, 由于所用激光功率较低, 有效减少了工艺过程中对基材的热影响。经 1200 $^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ 高温蒸汽氧化考核后, 涂层试样的增重量仅为无涂层试样的 50%。然而, 该方法制备的 Cr 涂层表面较为粗糙, 厚度分布不均, 此外, 受激光处理的影响, 基体内易于形成类似马氏体的快冷结构, 致使基体严重变形区域的涂层易出现裂纹。Wang 等^[9]运用等离子喷涂 (plasma spraying, PSP) 技术在 Zr-4 合金包壳管外壁沉积了厚约 70 μm 的 Cr 涂层, 但涂层表面粗糙度高, 内部存在较多孔洞和轻微氧化。Zhong 等^[10]采用磁控溅射 (magnetron sputtering, MS) 技术在 200 $^{\circ}\text{C}$ 下于 Zr-2 合金基板表面制备了 1 μm 厚的 Cr 涂层, 经 700 $^{\circ}\text{C}/20\text{h}$ 蒸汽氧化后, 涂层仍未失效, 初步证明了 MS 技术的可行性。黄鹤等^[11]采用 MS 技术在 Zr 合金表面制备了 5 μm 厚的高纯 Cr 涂层, 800 $^{\circ}\text{C}/7\text{h}$ 的空气氧化测试结果表明, 涂层的存在能够降低基体的高温氧化速率, 但氧化结束后, 涂层表面出现了裂纹。Chen 等^[12]运用射频磁控溅射 (radio frequency magnetron sputtering, RFMS) 技术在 Zr-4 合金表面沉积 Cr 涂层,

收稿日期: 2024-01-19

基金项目: 湖南省青年人才支持计划 (2020RC3034)

作者简介: 朱利安, 男, 1984 年生, 博士, 副教授, 国防科技大学空天科学学院, 湖南 长沙 410073, 电话: 0731-87007210, E-mail: mr_zla@163.com

得益于磁场均匀性和功率密度的提高,涂层沉积速度明显加快(约 $5 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$),厚度达到 $27 \mu\text{m}$ 。Park 等^[13]采用电弧离子镀(arc ion plating, AIP)技术在 Zr-4 合金管表面制备 Cr 涂层,获得的涂层连续致密,但表面存在液滴痕迹。高温氧化测试结果显示, Cr/Zr-4 合金试样的增重量较无涂层试样减少 1/2,涂层的存在抑制了脆性氧化相 ZrO_2 和 $\alpha\text{-Zr(O)}$ 的形成。Wei 等^[14]采用 AIP 方法以 $2.5 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ 的沉积速度得到了 $20 \mu\text{m}$ 厚的 Cr 涂层,经 360°C 、 18.6 MPa 冷却剂腐蚀 3000 h 后, Cr/Zr-4 合金试样增重仅为无涂层试样的 1/7,抗腐蚀性明显增强。Hu 等^[15]研发了大弧源沉积装置,实现了涂层的快速制备($>3 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$),但涂层表面仍可见液滴(约 $1 \mu\text{m}$)形貌。张文等^[16]利用多弧离子镀(multi arc ion plating, MAIP)技术制备了 $12 \mu\text{m}$ 厚的 Cr 涂层。由于阴极弧蒸发过程剧烈,涂层表面形成大量的微孔洞和颗粒。AIP 及其改进技术虽然沉积速率易调控,但高速沉积时会出现大液滴的不均匀沉积和基片过热等现象,导致涂层质量变差。Ali 等^[17]采用电沉积技术在 $[\text{2AlCl}_3/\text{氯代 N-丁基吡啶}]\text{-CrCl}_2$ 离子液体中制备得到了 $8 \mu\text{m}$ 厚、Cr 含量(0at%~94at%)可变的 Al-Cr 涂层。Surviliené 等^[18]研究了 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐- $\text{CrCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 离子液体中 Cr 涂层的电沉积工艺,循环伏安曲线和计时电流曲线显示,体系中 Cr(III)以 Cr(II)为中间产物进行两步电还原^[19],经 30 min 恒电位沉积得到约 $2 \mu\text{m}$ 厚的黑 Cr 涂层,涂层由亚微米颗粒堆积而成,表面质量不佳,存在小瘤和裂纹,主要成分为 Cr、 Cr(OH)_3 和 Cr_2O_3 ^[20]。Ueda 等^[21]利用 $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl-CrCl}_2$ 混合熔盐,在 TiAl 合金表面恒电位电沉积得到致密连续平整的 Al-Cr 涂层,并且实现了涂层中的 Cr 含量(15at%~41at%)的连续调控,经 900°C 高温氧化考核后,涂层表面形成了 Al_2O_3 和 Cr_2Al 双阻挡层,抗氧化能力得到明显提升。Inman 等^[22]研究了 LiCl-KCl-CrCl_2 体系中电沉积 Cr 涂层的电结晶机理,在此基础上采用双脉冲恒电位技术,在避免枝晶生成的前提下,成功在不锈钢表面制备出了致密连续的高质量 Cr 涂层^[23]。Vargas 等^[24]进一步优化工艺,建立了电沉积参数与沉积产物结构间的关系,据此提出旋转阴极+成核脉冲+周期性逆向脉冲相结合的电沉积方式,有效改善了 Cr 涂层电沉积过程中的浓差极化现象^[25]。顾学范等^[26]通过在 LiCl-KCl 熔盐中原位氯化金属 Cr 粉的方式引入 Cr 离子,并在此熔盐体系中制备获得了致密且结合良好的 Cr 镀层。

综上所述,在上述 Cr 涂层的制备工艺中,熔盐电沉积技术具有阴极电流效率高、电沉积速度快、基体形状适应性强等优点,同时,相关设备和操作较为简单,适合工业化大规模的生产,有望解决包壳 Zr 合金表面高质

量 Cr 涂层的高效低成本制备难题。考虑到 Zr 合金易在熔盐中遭受腐蚀,项目组前期选择 Ni 作为 Zr 合金表面的过渡层材料,研究并验证了 Ni 基体在 LiCl-KCl-CrCl_2 熔盐体系中电镀 Cr 涂层的可行性^[27]。在此基础上,本研究在第 3 代国产核燃料包壳用 N18 Zr 合金表面依次电镀制备 Ni 涂层和 Cr 涂层,研究 Zr 合金表面 Ni/Cr 涂层的高温抗氧化性,为 ATF 包壳 Zr 合金材料的工程化提供理论和技术支撑。

1 实验

1.1 基体预处理及 Ni 过渡层的水溶液电沉积

选用尺寸为 $30 \text{ mm}\times 10 \text{ mm}\times 1.25 \text{ mm}$ 的国产 N18 Zr 合金片为基体,电沉积 Ni 涂层的制备主要包括以下步骤:(1)基体预处理。使用 1000#砂纸对 N18 Zr 合金基材进行打磨抛光,去除表面氧化膜;然后在 60°C 的碱溶液(由 $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{Na}_3\text{PO}_4$ 、 $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SiO}_3$ 和 $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液混合而成)中超声脱脂 5 min,去除表面油脂;随后在 25°C 的酸性溶液(由 5% HF 和 40% HNO_3 溶液混合而成)中超声酸洗 3 min,进一步去除表面氧化膜,暴露新鲜表面,同时完成化学抛光整平;最后在 25°C 的酸性活化液(由 $30 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{HF}$ 和 $1 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液混合而成)中超声活化 1 min。每步操作后,均采用去离子水对基片进行超声清洗。(2)电沉积。将处理好的基体作为阴极,置于电镀液(由 $150 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $30 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_3\text{BO}_3$ 、 $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{NaCl}$ 和 $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$ 溶液混合而成)中, Ni 片作阳极,采用表 1 所示的电沉积参数,接通电源进行电沉积。(3)样品清洗。电沉积结束后,将基体取出,用去离子水超声清洗后烘干。

1.2 Cr 涂层的熔盐电沉积

电沉积 Cr 涂层的熔盐采用 LiCl-KCl-CrCl_2 体系,其中 LiCl 与 KCl 的摩尔比为 58.5:41.5,通过控制 CrCl_2 活性盐的添加量使熔盐中 Cr 离子的浓度保持在 4% (质量分数)左右,实验中所用的化学试剂均为分析纯。

电沉积 Cr 涂层的实验装置及具体过程见文献^[27]。本研究用电沉积工艺参数见表 2。

1.3 Ni/Cr 涂层的性能测试

采用涂层附着力自动划痕仪(兰州中科凯华公司

表 1 电沉积 Ni 涂层工艺参数

Current density/ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	Temperature/ $^\circ\text{C}$	Deposition time/s	Anode	Cathode	Atmosphere
10	25	1800	Ni	N18 Zr alloy	Air

表 2 阶梯式电流模式电沉积 Cr 涂层的工艺参数

Table 2 Process parameters for stepped current mode electrodeposition of Cr coating

Sequence	Current density/ mA·cm ⁻²	Deposition time/s	Molten salt temperature/°C
1	50	300	450
2	20	1800	450

WS-2005 型)测定 Zr 合金表面 Ni 和 Ni/Cr 涂层与 Zr 合金基体的结合力,划头为金刚石,锥角 120°,尖端半径 0.2 mm,测量方式为动载荷加声发射。所谓动载荷是指测试过程中,加载载荷从 0 N 线性增大至设定值,因此可通过测量涂层首次破损位置,计算涂层的结合力,见式(1);声发射通过测量划头划过涂层时的声信号变化(涂层破损时声信号会发生突变)判断涂层破损时对应的载荷,由此得到涂层的结合力。划痕法测定涂层结合力时选取的参数见表 3。

$$F_b = \frac{l_0}{l_1} \cdot F_1 \quad (1)$$

式中, F_b 为涂层与基体之间的结合力(N), F_1 为设定的最大加载载荷(N), l_0 为涂层首次破损处距划痕起始位置的距离(mm), l_1 为划痕的总长度(mm)。

采用纳米压痕仪(英国 Micro Materials 公司 Nano Test Vantage 型)开展涂层纳米压痕测试。采用金刚石正三棱锥形玻氏压头,使用梯形载荷曲线,最大载荷设定为 50 mN。通过载荷-压深(P - λ)曲线,由式(2)和(3)可计算获得涂层纳米硬度(H)和当量弹性模量(E_r):

$$H = \frac{F_{\max}}{A} \quad (2)$$

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2E_r \sqrt{A}}{\sqrt{\pi}} \quad (3)$$

其中, F_{\max} 为最大压入载荷, A 为压痕投影面积, S 为载荷-压深曲线卸载开始时的上端斜率。通过式(4)进一步计算得到材料的弹性模量(E):

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (4)$$

其中, ν 为被测材料的泊松比,根据文献报道^[28-29],

表 3 划痕法测定涂层结合力参数

Table 3 Parameters for the determination of bonding force of coatings by scratch method

Maximum load/N	Loading rate/N·min ⁻¹	Total length of scratches under dynamic load/mm
30	30	3
50	50	4
80	80	5
100	100	5
200	100	5

$\nu_{Zr}=0.37$, $\nu_{Ni}=0.29$, $\nu_{Cr}=0.21$, E_i 和 ν_i 分别为金刚石压头材料的弹性模量和泊松比, $E_i=1141$ GPa, $\nu_i=0.07$ 。

采用高温氧化装置开展涂层的高温抗氧化性测试,测试试样从电沉积涂层试样下端切割获得,尺寸约为 10 mm×10 mm×1.25 mm,测试时将试样吊装于重量传感器上,置于氧化室中,以 40 °C·min⁻¹ 的加热速度,从 40 °C 上升到指定温度(1000 和 1200 °C)并保温 60 min,而后随炉冷却至室温。在整个加热过程中,高温蒸汽被控制器控制输送至氧化室。

1.4 Ni/Cr 涂层的组织结构和成分分析

采用三维光学表面轮廓仪(德国 Bruker 公司 Countor GT-K 型)测量涂层的表面粗糙度。在涂层试样表面随机选择 3 个位置进行粗糙度测量,测试结束后取三者的平均值作为涂层的表面粗糙度。

采用光学显微镜(OM,美国科士达公司 Hirox KH-7700 型)观察样品截面金相形貌,观察前使用腐蚀液(由 42 mL HNO₃、8 mL HF 和 50 mL H₂O 混合而成)对 Zr 合金进行侵蚀处理。采用扫描电子显微镜(SEM,捷克 TESCAN 公司 MIRA4 LMH 型)观察样品表面和截面微观形貌。

采用扫描电镜附带的能谱仪(EDS,英国 Oxford Instruments 公司 Ultim Max 40 型)分析样品表面和截面微区成分。

采用 X 射线衍射仪(XRD,德国 Bruker D8 Advance 型)对涂层进行物相分析。采用 Cu K α 射线($\lambda=0.154$ nm),扫描角度 $2\theta=10^\circ\sim 90^\circ$,扫描速度 5°/min。

采用 CompuTherm 公司的 Pandat2021 软件及经过严格热力学评估的 Cr-Ni-Zr-O 热力学数据库计算 Cr-Ni-Zr-O 体系的热力学相图,用于分析 Zr/Ni/Cr 试样在高温氧化过程中的组织转变和高温氧化失效机理。

2 结果与讨论

2.1 水溶液电沉积 Ni 过渡层的组织结构及结合力

图 1 为 Zr 合金基体上水溶液电沉积 Ni 涂层的表面宏微观形貌、XRD 图谱及 EDS 能谱,Zr 合金基体上的 ED Ni 涂层光滑、均匀、连续,呈均匀的银白色金属光泽,微观形貌显示,涂层由平均尺寸不超过 1 μ m 的细小颗粒堆积而成,XRD 和 EDS 成分分析均表明,Zr 合金表面电沉积得到的沉积物为结晶度高的单相高纯 Ni 涂层。

用于评价涂层与基体结合力的划痕法被广泛应用于涂层结合力的定量测试^[30]。需要指出的是,虽然采用动载荷加声发射联用的测量方式,但由于 Ni 涂层偏

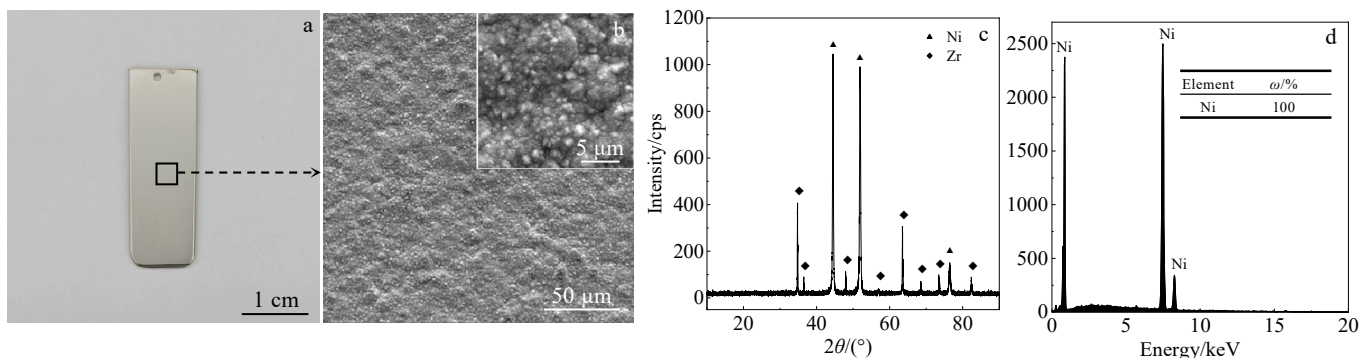


图 1 水溶液电沉积 Ni 涂层的宏微观表面形貌、XRD 图谱及 EDS 能谱

Fig.1 Macroscopic (a) and microscopic (b) surface morphologies, XRD pattern (c), and EDS spectrum (d) of aqueous solution electrodeposited Ni coating

软,所以测试过程中始终未观察到声发射信号突变(见图 3c、3f、3i),因此涂层结合力的测定主要借助显微观察涂层首次破损位置,根据加载速率换算得出。

图 2 为不同测试参数下 Zr 合金表面 ED Ni 涂层的划痕形貌、破损位置测量结果及声发射信号。当加载载荷为 30、50 和 200 N 时,扫描电镜二次电子图(SE)中划痕轨道的微观形貌基本一致,随着载荷的增加,划痕深度增加,划痕两侧的犁出物增多,对照背散射图(BSE)可清晰分辨出涂层的首次破损位置,进而计算得到对应的临界载荷,3 种载荷条件下计算得到的涂层结合力依次为 22、30 和 20 N,因此可以认为 Zr 合金表面 ED Ni 涂层的结合力约为 24 N。

根据划痕内部的形貌变化,可将涂层的破裂过程分为 3 个阶段:第 1 阶段,涂层表面初次显现划痕,此时划痕内部圆润光滑;第 2 阶段,当载荷达到涂层

内聚力临界值时,划痕内部涂层开裂,产生规则的垂直于划痕方向的条状裂纹,随着载荷进一步增大,划痕内裂纹密度增大,且呈现出无序排布;第 3 阶段,裂纹逐渐扩展,并伴随局部区域内的小片涂层脱落,此时的临界载荷即为涂层与基体之间的结合力,进一步增大载荷,涂层将出现大面积脱落。

2.2 Ni/Cr 涂层的组织结构及粗糙度

图 3 为 Zr 合金表面 Ni/Cr 涂层的表面宏微观形貌及能谱图。可以看出,先后采用水溶液和熔盐电沉积技术可在 Zr 合金基体表面制备得到连续、均匀、覆盖完整的银白色 Ni/Cr 涂层(下文将此试样简称为 Zr/Ni/Cr)。由微观形貌图可看出,Cr 涂层由岩石状颗粒紧密堆积而成,未观察到孔洞、裂纹以及显微漏镀等缺陷。白框区域 EDS 结果显示,电沉积得到的 Cr 涂层纯度高达 100.00%,未发现杂质元素。

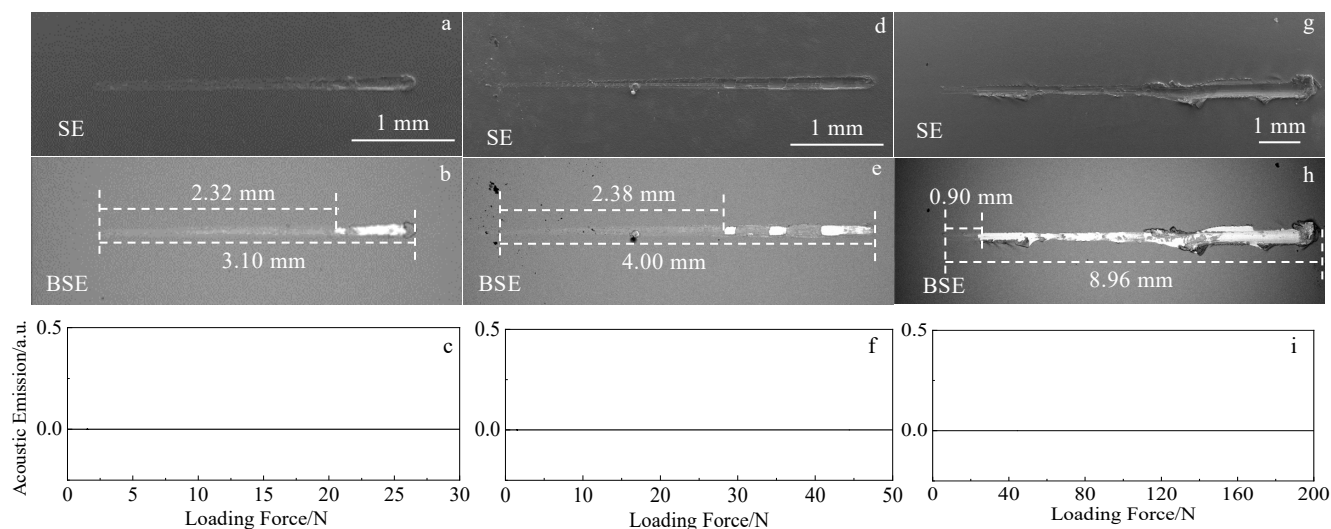


图 2 不同测试参数下 Zr 合金表面 ED Ni 涂层的划痕形貌、破损位置测量结果及声发射信号

Fig.2 Scratch morphologies (a, d, g), breakage locations (b, e, h) and acoustic emission signals (c, f, i) of ED Ni coating on Zr alloy surface with different testing parameters: (a-c) 30 N, (d-f) 50 N, and (g-i) 200 N

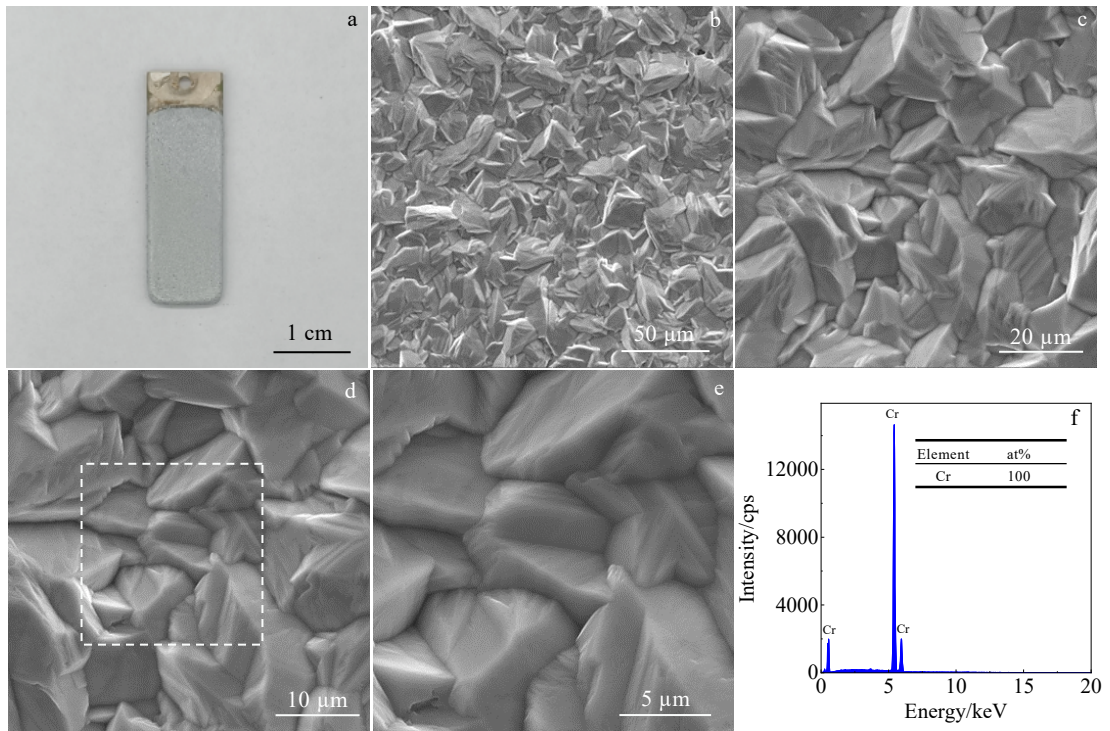


图 3 Zr 合金表面 Ni/Cr 涂层的宏观形貌及 EDS 能谱

Fig.3 Macroscopic (a) and microscopic (b–e) morphologies and EDS spectrum (f) of Ni/Cr coating on Zr alloy surface

图 4 为 Zr/Ni/Cr 试样的截面微观形貌图。从 BSE 图中可以看出，试样呈现出典型的层状结构，从外到内依次为 Cr 涂层、Ni 过渡层和 Zr 基体，其中 Cr 层和

Ni 层的厚度分别约为 13.7 和 5.6 μm。Ni 过渡层与 Zr 合金基体和 Cr 涂层间均结合紧密，界面清晰。从 SE 图中观察发现，Cr 和 Ni 层均非常致密，内部无孔洞和

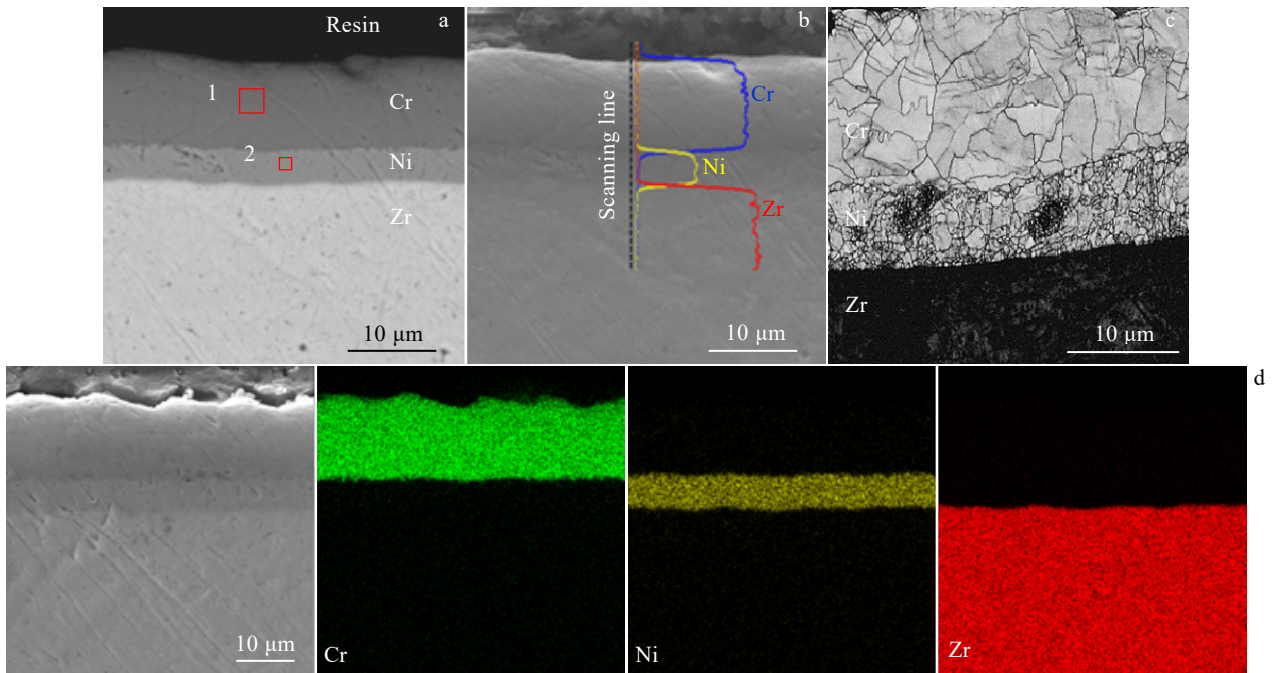


图 4 Zr/Ni/Cr 试样的截面微观形貌和 EDS 扫描结果

Fig.4 Cross-sectional micromorphologies (a–c) and EDS mappings (d) of Zr/Ni/Cr specimen: (a) BSE diagram, (b) SE diagram and EDS line scanning result, and (c) SE diagram after vibration polishing

裂纹，各层界面处亦无夹杂、分层和裂纹。对图 4a 中 1#和 2#微区的 EDS 分析表明，Cr 和 Ni 层均具有较高的纯度，其中 Cr 层中 Cr 元素含量达 99.55at%，其余为 Ni，而 Ni 层中 Ni 元素含量为 98.27at%，其余为 Cr，暗示在 Cr 涂层的沉积过程中 Cr 涂层和 Ni 过渡层间已经发生少量的互扩散。经震动抛光后，Cr 涂层整体呈柱状晶结构，但晶界取向复杂，部分晶粒间存在犬牙交错的界面结构，相关研究表明，Cr 涂层的晶界作为 O 元素快速扩散的通道，其晶界取向对其抗氧化性有显著影响^[31]，熔盐电沉积法制备的 Cr 涂层晶粒构型介于柱状晶和等轴晶之间，其复杂曲折的晶界形态对于延长 O 元素的扩散通路，降低 O 在 Cr 涂层中的扩散速度具有有益作用。EDS 线扫描结果显示，Zr/Ni 和 Ni/Cr 间均存在一定的成分过渡，过渡层厚度分别约为 3 和 2 μm，EDS 面扫描结果进一步证实了上述结论，Ni 过渡层与 Cr 层和 Zr 合金基体间的扩散发生在 Cr 涂层的电沉积过程中，因为 450 °C 的沉积温度已经超过 Ni 熔点的 40%，显著加强了 Ni 元素向两侧的扩散。

图 5 为 Zr/Ni/Cr 试样表面的 XRD 图谱。图谱中仅出现了单相 bcc 结构的 Cr 衍射峰，表明电沉积获得的 Cr 涂层较厚，导致 X 射线无法穿透 Cr 涂层检测到下方的 Ni 层和 Zr 合金基体。

表面粗糙度是评价 Cr 涂层质量的另一重要指标，通常较低的表面粗糙度可以减少燃料元件在装配过程中的摩擦阻力，此外，较高的表面粗糙度会缩短高温下 Cr₂O₃ 层的寿命，对涂层的抗氧化性能不利。图 6 为 Zr/Ni/Cr 试样表面的二维高差图和三维重构形貌图。可以看出，在宏观和微观尺度上，涂层表面粗糙度分布均匀。3 处取样点的表面粗糙度值 (R_a) 依次为

2.6、2.0 和 1.6 μm，Cr 涂层的平均粗糙度约为 2.0 μm。横向对比文献中的报道值，本研究制备的熔盐电沉积 Cr 涂层的表面粗糙度高于磁控溅射 Cr 涂层 (17.6 nm)^[12]，而低于激光熔覆 Cr 涂层和热喷涂 Cr 涂层^[8-9]。

2.3 Ni/Cr 涂层的硬度及结合力

图 7 为 Zr/Ni/Cr 试样截面的纳米压痕显微照片以及硬度和弹性模量的测试结果。可以看出，同一涂层区域中压痕形状和大小基本一致，表明测得数据具有较低的分散性。测量结果显示，Cr 涂层 (I 区) 的纳米硬度最高，为 2.86±0.18 GPa，其次是 Ni 过渡层 (II 区)，为 2.58±0.14 GPa，最后是 Zr 基体 (III 区)，为 2.37±0.10 GPa。由于 Cr 涂层的纳米硬度高于 Zr 合金基体，因此涂层的存在可以降低反应堆运行过程中碎屑和栅杆对包壳的微动磨损以及冷却剂的冲刷磨损，有助于延长燃料棒的寿命，提高燃料的安全性。上述 3 个区域在弹性模量上亦呈现出类似的规律，从内到外逐渐升高，Cr 涂层、Ni 过渡层和 Zr 基体的弹性模量依次为 172.86±5.12、

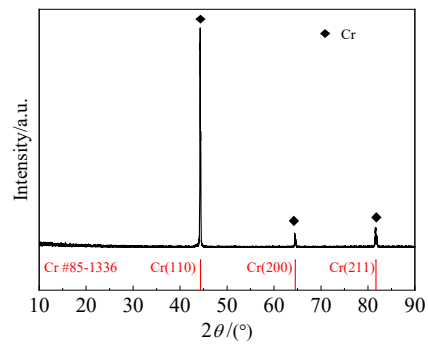


图 5 Zr/Ni/Cr 试样表面涂层的 XRD 图谱
Fig.5 XRD pattern of coating on the surface of Zr/Ni/Cr specimen

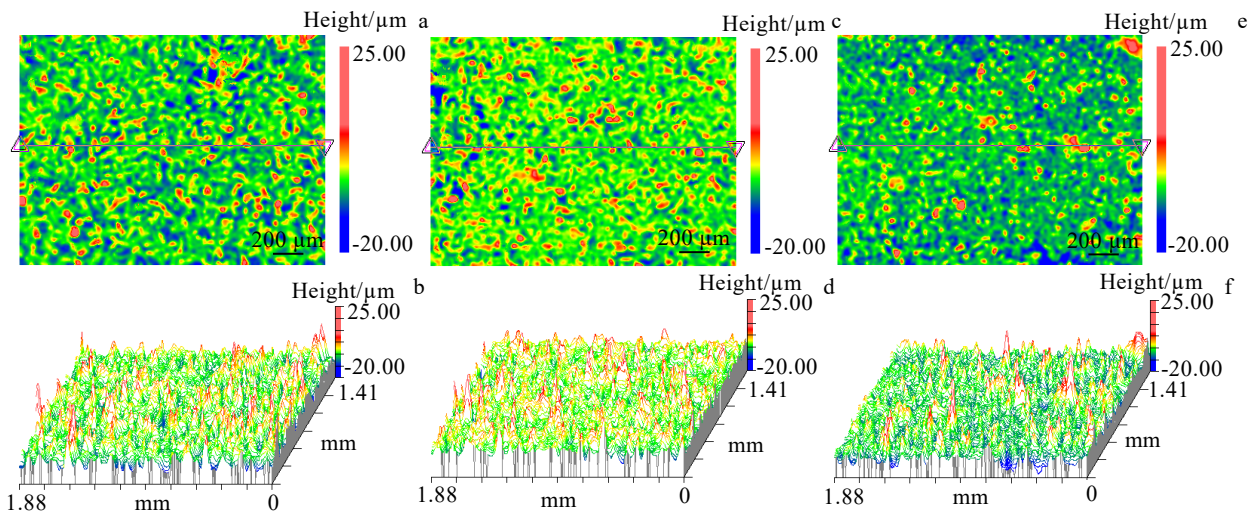


图 6 Zr/Ni/Cr 试样表面高差图和模拟形貌图

Fig.6 Surface elevation maps (a, c, e) and simulated topographies (b, d, f) of Zr/Ni/Cr specimen: (a–b) sampling point 1#, (c–d) sampling point 2#, and (e–f) sampling point 3#

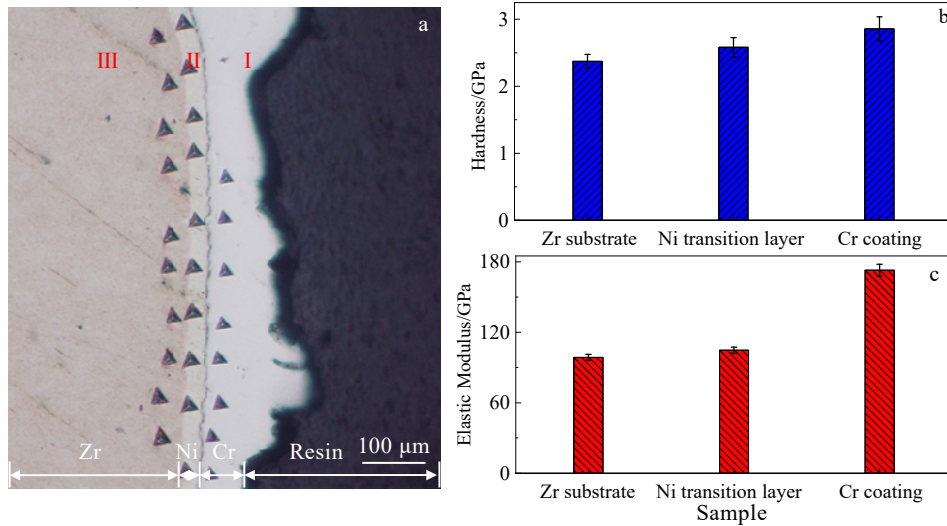


图 7 Zr/Ni/Cr 试样截面纳米压痕图、硬度和弹性模量

Fig.7 Nanoindentation test results of the cross-section of Zr/Ni/Cr specimen: (a) indentation diagram, (b) hardness of each region, and (c) elastic modulus of each region

104.73±2.65 和 98.70±2.50 GPa, 可见, Ni 过渡层的硬度和弹性模量均处于 Cr 和 Zr 基体之间, 其存在有利于涂层和基体间力学性能上的梯度过渡, 提升 Cr 涂层与 Zr 合金基体的热物理兼容性。

图 8 为不同测试参数下 Zr 合金表面 Ni/Cr 涂层结合力的划痕法测试结果。当加载载荷为 50、80 和 100 N 时, 从 SE 图中可以观察到划痕轨道内部均较为光滑, 对应的 BSE 图中, 划痕内部颜色均匀一致, 声发射信号也无突变情况, 这些结果皆表明当前测试条件下, 未发生涂层破裂和基体裸露。

图 9 为加载载荷为 200 N 时 Zr 合金表面 Ni/Cr 涂层结合力的表面划痕法测试结果。从 SE 图中观察发现, 划痕前段较为光滑, 划痕中后段内部出现涂层破裂的痕迹。结合 BSE 图可以看到, 划痕中后段出现零星白色点迹, 表明此时涂层已破损, 出现裸露。对 1#区域进行放大观察和 EDS 面扫描, 结果显示, 划痕内部出现 Cr 涂层的零星破损, 边缘处出现条状破损, 但破损处仅检测到 Ni 元素, 由此可推断, 该破损发生在 Cr 涂层与 Ni 过渡层的界面处, Ni 过渡层并未发生剥落, 经计算此时的临界载荷约为 129 N。

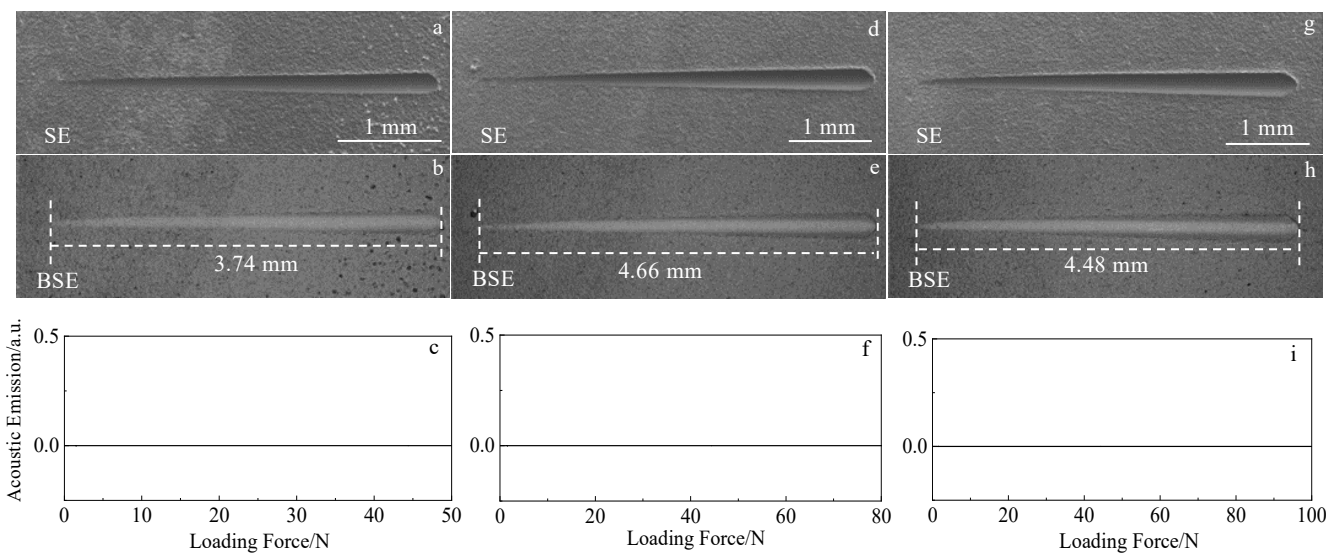


图 8 不同测试参数下 Zr 合金表面 Ni/Cr 涂层的划痕形貌、破损位置测量结果及声发射信号

Fig.8 Scratch morphologies (a, d, g) of breakage locations (b, e, h) and acoustic emission signals (c, f, j) of Ni/Cr coating on Zr alloy surface with different testing parameters: (a–c) 50 N, (d–f) 80 N, and (g–i) 100 N

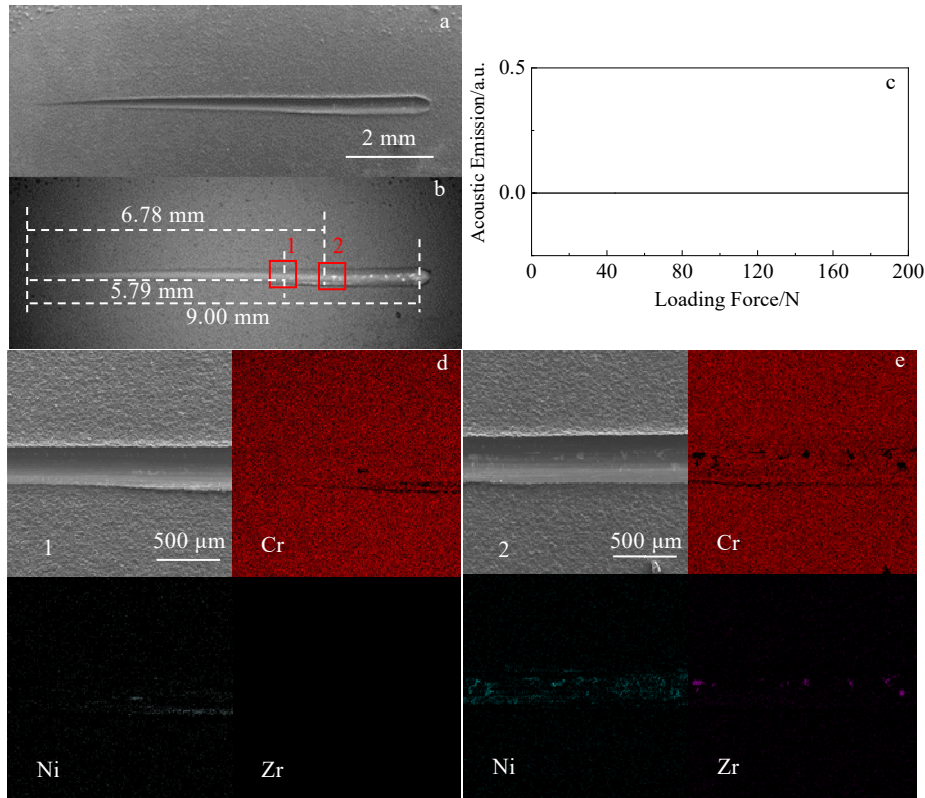


图 9 加载载荷为 200 N 时 Zr/Ni/Cr 试样的划痕测试结果图和 1#、2#区域面扫描结果

Fig.9 Scratch test results (a–c) and EDS mappings (d–e) of Zr/Ni/Cr specimen with a load of 200 N: (a) SE diagram, (b) BSE diagram, (c) acoustic emission curve, (d) EDS mappings of region 1#, and (e) EDS mappings of region 2#

对破损更加明显的 2#区域进行进一步分析,结果显示,划痕内部存在 Cr 涂层大面积斑状破损,其中部分区域出现 Ni 涂层的点状破损,这些区域检测到零星 Zr 元素存在,表明此时基体已发生小范围裸露,计算此时的临界载荷约为 151 N。综上可知,Cr 涂层与 Ni 过渡层之间的结合力约为 129 N,而 Ni/Cr 层与 Zr 基体之间的结合力约为 151 N,该值显著高于 ED Ni 涂层与 Zr 基体间的结合力。Ni/Cr 涂层与 Zr 合金基体间结合力提高的原因是高温熔盐电沉积过程中,Ni 与 Cr 涂层及 Zr 合金基体界面处发生互扩散,使各层间的结合进一步加强。横向对比已有文献报道,本工作制备的 Cr 涂层与 Zr 合金基体之间的结合力远高于张文等^[16]采用 MAIP 制得的 Zr/Cr 试样 (18 N),而与 Chen 等^[12]采用 MS 技术制得 Zr/Cr 试样的结合力 (>100 N) 相当。

2.4 Ni/Cr 涂层的高温氧化行为及失效机制

2.4.1 高温氧化行为

图 10 为 Zr/Ni/Cr 试样在 1000 和 1200 °C 常压高温蒸汽氧化考核过程中的质量变化曲线,为了比较涂层的抗氧化效果,在图中给出了相同条件下 N18 Zr 合金在相近或相同温度下的氧化增重曲线。经 1000 °C/1 h

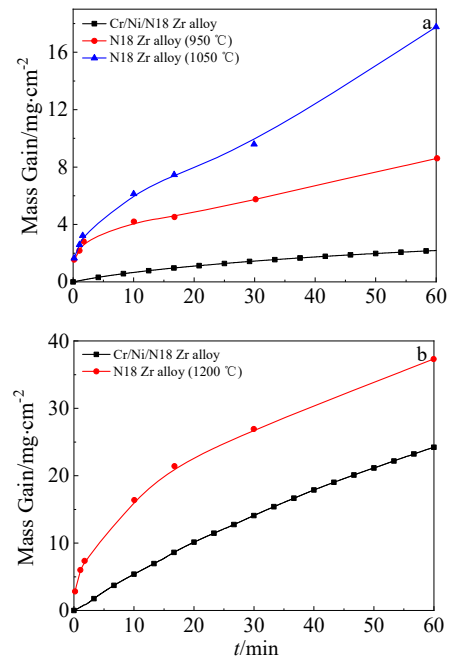


图 10 1000 和 1200 °C 下 Zr/Ni/Cr 试样高温氧化的增重曲线
Fig.10 Mass gain curves of Zr/Ni/Cr specimens oxidized at high temperatures: (a) 1000 °C and (b) 1200 °C

氧化考核后, Zr/Ni/Cr 涂层试样的增重量为 Zr 合金 950 °C/1 h 氧化后增重量^[32]的 1/4 和 1050 °C/1 h 氧化后的增重量^[32]的 1/8。而经 1200 °C/1 h 氧化考核后, Zr/Ni/Cr 涂层试样的增重量为相同考核条件下 Zr 合金试样的 2/3。由此可知, Zr/Ni/Cr 试样在 1000 和 1200 °C 氧化考核中的抗氧化性均明显优于 Zr 合金试样, 但 Ni/Cr 涂层对 Zr 合金抗氧化性能的提升随着氧化温度的升高逐渐减弱。

为进一步研究 Zr/Ni/Cr 试样在高温蒸汽中的氧化动力学, 引入氧化速率常数 K_n ^[32]:

$$W^n = K_n t \quad (5)$$

其中, W 为试样单位面积的氧化增重量 ($\text{mg}\cdot\text{dm}^{-2}$), n 为氧化速率指数, t 为氧化时间 (h)。为得到 K_n 和 n , 对增重曲线进行式 (6) 所示的拟合 (见图 11)。

$$y = Ax^B \quad (6)$$

其中, $y=W$, $A=K_n^{1/n}$, $x=t$, $B=1/n$ 。拟合结果如表 4 所示, Zr/Ni/Cr 试样在 1000 °C 下 $n=1.52$, 因此其氧化动力学行为接近抛物线型规律, 而 1200 °C 下 $n=1.22$, 其氧化动力学行为更接近线性规律。上述结果显示, 随着氧化温度的升高, 氧化动力学规律逐渐由抛物线型向线性型转变, 表明涂层的抗氧化性能逐渐减弱。

图 12 为 Zr/Ni/Cr 试样高温蒸汽氧化前后的宏观形貌图。氧化前试样表面涂层平整连续, 呈现出均匀的银白色, 氧化后涂层转变为均匀的深绿色, 该现象在 Cr 涂层的氧化考核后较为常见, 是 Cr 氧化生成 Cr_2O_3 所致。从宏观形貌看, 涂层依旧连续完整, 未观察到宏观裂纹, 与基体结合紧密, 未出现剥落。但是, 经 1200 °C/1 h 考核后试样表面涂层平整度明显变差, 部分区域存在褶皱 (箭头处), 试样上下端面为切割面, 由于无涂层包覆, 故存在氧化层的轻微剥落 (圆圈处)。

图 13 为 Zr/Ni/Cr 试样经高温蒸汽氧化后的 XRD

图谱。物相检测结果显示, 1000 °C/1 h 氧化后, 试样表面检测出 Cr 相 (06-0694) 和 Cr_2O_3 相 (38-1479), 同时 Cr 相峰强最高的衍射峰强度明显高于 Cr_2O_3 相, 表明当前考核条件下仅部分 Cr 层被氧化, 仍有大量残

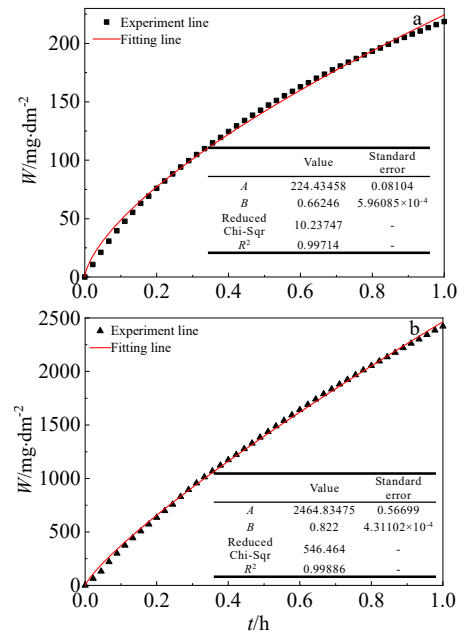


图 11 1000 和 1200 °C 下 Zr/Ni/Cr 试样高温蒸汽氧化增重曲线的拟合图

Fig.11 Fitting diagrams of mass gain curves of Zr/Ni/Cr specimens by steam oxidation at high temperature: (a) 1000 °C and (b) 1200 °C

表 4 Zr/Ni/Cr 试样在不同温度下的氧化动力学曲线拟合结果
Table 4 Fitting results of oxidation kinetic curves for Zr/Ni/Cr specimens at different temperatures

Temperature/°C	$y=Ax^B$		
	A	B	n
1000	224.43	0.66	1.52
1200	2464.83	0.82	1.22

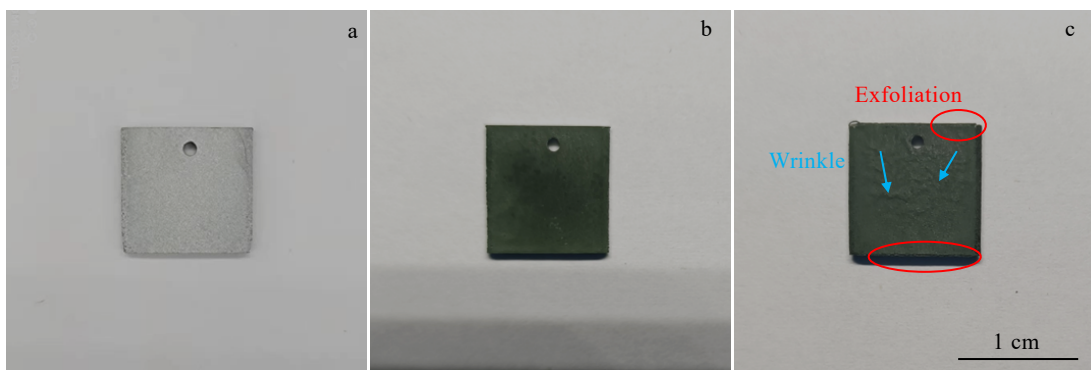


图 12 Zr/Ni/Cr 试样高温氧化前后的实物图

Fig.12 Photos of Zr/Ni/Cr specimen before and after oxidation at high temperatures: (a) before examination, (b) 1000 °C/1 h, and (c) 1200 °C/1 h

余 Cr 相剩余。而经 1200 °C/1 h 氧化后，试样表面检测到 Cr 相、Cr₂O₃ 相和 ZrO₂ 相 (86-1449)，ZrO₂ 相的存在表明此时基体已经出现明显氧化。

图 14 为 Zr/Ni/Cr 试样经高温蒸汽氧化后的表面微观形貌与 EDS 分析结果。经 1000 °C/1 h 氧化后，试样表面呈现出棒状大颗粒 (约 100 μm) 松散堆积形态。放大观察发现颗粒表面存在针状和绒毛状 2 种不同形态的组织。对表面不同区域的 EDS 分析结果显示，试样表面 (1#区域) 仅检测到 Cr 和 O 2 种元素 (见表 5)，原子比约为 2:3，绒毛状 (2#区域) 和针状组织 (3#区域) 同样由 Cr 和 O 组成，但针状组织的含氧量更高，2 个区域的形貌差异可能是 Cr 涂层氧化后形成的 Cr₂O₃ 的形态不同所致。而经 1200 °C/1 h 氧化后，试

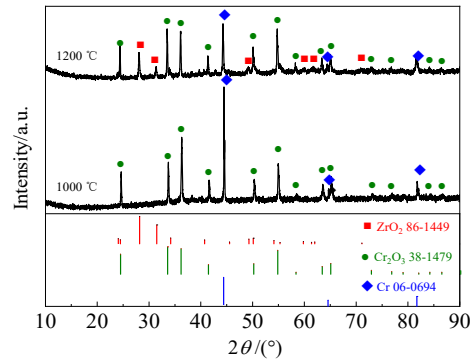


图 13 Zr/Ni/Cr 试样高温蒸汽氧化后的 XRD 图谱
Fig.13 XRD patterns of Zr/Ni/Cr specimens after high temperature steam oxidation

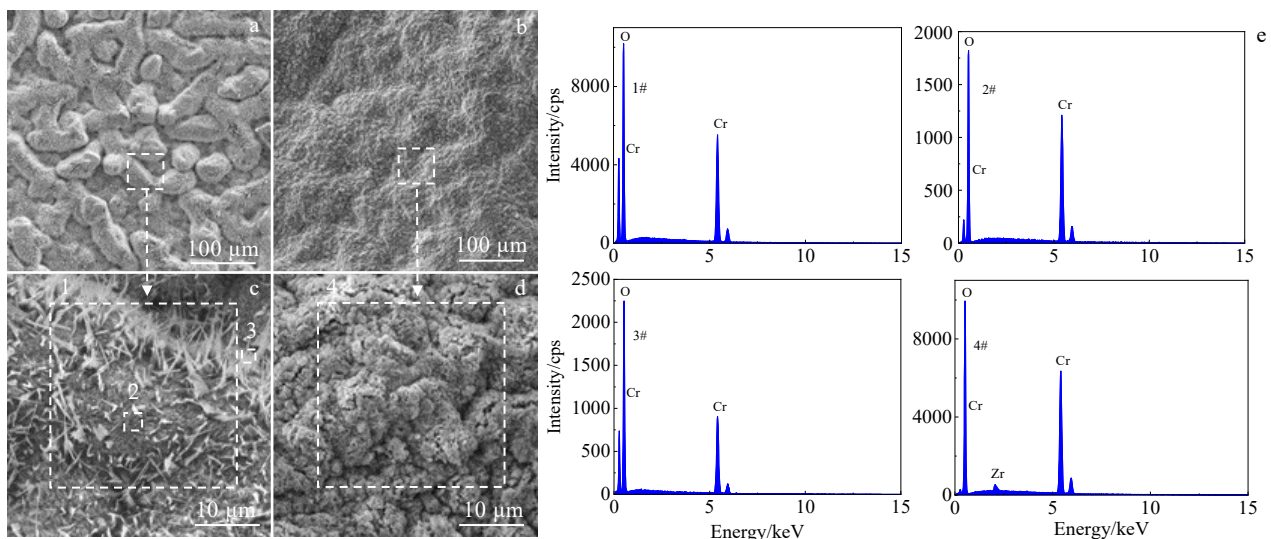


图 14 Zr/Ni/Cr 试样高温蒸汽氧化后的表面微观形貌与 EDS 分析结果

Fig.14 Surface micromorphologies (a-d) and EDS analysis results (e) of Zr/Ni/Cr specimen after high temperature steam oxidation: (a, c) 1000 °C/1 h; (b, d) 1200 °C/1 h

样表面形貌与前者不同，呈现出块状颗粒堆积形态，仔细观察发现，颗粒表面存在少量微裂纹。EDS 结果显示，试样表面 (4#区域) 检测到 Cr、O 和少量 Zr 元素，Zr 的出现表明基体元素已扩散至涂层表面。

图 15 为 Zr/Ni/Cr 试样经 1000 °C/1 h 高温蒸汽氧化后的截面微观形貌图。从 BSE 图中观察发现，试样由外到内共存在 4 个不同成分区。EDS 结果显示 (见表 6)，最外层 (1#) 成分为 Cr 和 O，次外层 (2#) 成分为 Cr 及少量的 O 和 Ni，第 3 层 (3#) 成分为 Cr、Zr 及少量的 O 和 Ni，据此可知各区域的主相依次为 Cr₂O₃ 层 (约 3.5 μm)、残余 Cr 层 (约 8.3 μm)、Cr-Zr 合金层以及 Zr 合金基体。原本处于 Cr 涂层和 Zr 合金基体间的 Ni 过渡层消失，考虑到 Ni 的熔点在涂层体系中最低，因此在高温氧化时，Ni 倾向于向两侧扩散消失。

表 5 图 14 中 Zr/Ni/Cr 试样高温氧化后表面 EDS 微区成分
Table 5 EDS microzone compositions of the surface of Zr/Ni/Cr specimen after high temperature oxidation in Fig.14 (at%)

Element	1#	2#	3#	4#
Cr	37.34	47.61	32.73	48.89
O	62.66	52.39	67.27	50.40
Zr	-	-	-	0.71

涂层截面的 SE 图显示，外层 Cr₂O₃ 致密连续，同时各层之间结合紧密，未在界面处观察到孔洞和裂纹。EDS 线扫描和面扫描结果显示，得益于致密 Cr₂O₃ 层的形成，有效阻挡了 O 向内扩散，避免了 Zr 合金基体的氧化 (相同条件下无涂层区域中 ZrO₂ 层厚度高达 48.9 μm)。此外，结合表 6 中 3# 区域的能谱分析结果及

图 15c 的能谱线扫描结果可知, Cr-Zr 合金层由元素成分恒定的 $ZrCr_2$ 金属间化合物层和元素成分连续变化的 Cr-Zr 互扩散层构成, 此外, 在 Cr-Zr 互扩散层中, 还留有少量尚未完全扩散均匀的 Ni 元素。从能谱面扫描图中还可看出, 在靠近 Cr-Zr 合金层的 Zr 合金基体中, 存在离散分布的块状 Cr-Zr 合金, 从能谱元素面分布的衬度来看, 该块状物可能为 Cr-Zr 合金层中的 $ZrCr_2$ 金属间化合物。仔细观察 Ni 元素的分布图可看出, Ni 元素主要分布于 Zr 合金基体中, 且 Ni 元素在 Zr 合金基体中的分散并不均匀, 主要分布于 Zr 合金的晶界处, 这主要是由 Ni 元素沿 Zr 合金晶界短路扩散所造成。

图 16 为 Zr/Ni/Cr 试样经 1200 °C/1 h 高温氧化后涂层未失效区域的截面微观形貌及能谱线扫描图。从 BSE 图中同样可观察到 4 个不同成分的微区, EDS 线扫描结果显示, 该区域涂层具有类似于 1000 °C/1 h 氧化试样中的 Zr/Cr-Zr/Cr/Cr₂O₃ 结构, 同时 O 元素主要集中于 Cr₂O₃ 层, Cr 层中的氧含量从外到内逐渐降低, 到 Cr-Zr 合金层时几乎为零, 表明未破坏区域的 Cr 涂层仍能起到阻挡 O 元素向内扩散的作用, 对下方

Zr 合金基体具有良好的抗氧化保护效果。Ni 元素在整个截面组织中分布均匀, 表明在更高氧化温度下, Ni 的扩散更加充分, 其分布也更加均匀。

图 17 为 1200 °C/1 h 氧化试样中涂层失效部位的微观形貌与成分图。从 BSE 图中可以看出, 试样由外到内共存在 5 个不同成分的区域。EDS 点扫描结果显示 (见表 7), 最外层 (1#) 成分为 Cr 和 O, 次外层 (2#) 的主要成分为 Cr 及少量的 Zr、O, 第 3 层 (3#) 成分为 Zr、Cr 和 O, 第 4 层 (4#) 成分主要为 Zr、O。基于上述能谱点扫描结果, 结合 BSE 图, 不难推断各区域的主要相组成依次为 Cr₂O₃ 层、残余 Cr 层 (ZrO₂ 分布于其晶界中) (约 5.5 μm), ZrO₂+Cr 的混杂层、ZrO₂ 层 (约 140.9 μm) 以及 Zr 基体。与涂层未失效区域相比, 该区域的 Cr₂O₃ 层变得不连续, 残余的 Cr₂O₃ 层也变得疏松破裂, 其下方残余 Cr 层内部形成沿晶界分布的 ZrO₂ 相, 其下方的 Cr-Zr 合金层被氧化成网状 ZrO₂ 包裹 Cr 颗粒的内氧化组织, 这些迹象表明 Cr 涂层此时已无法为 Zr 合金基体提供有效的保护, Zr 合金表层出现明显的氧化。

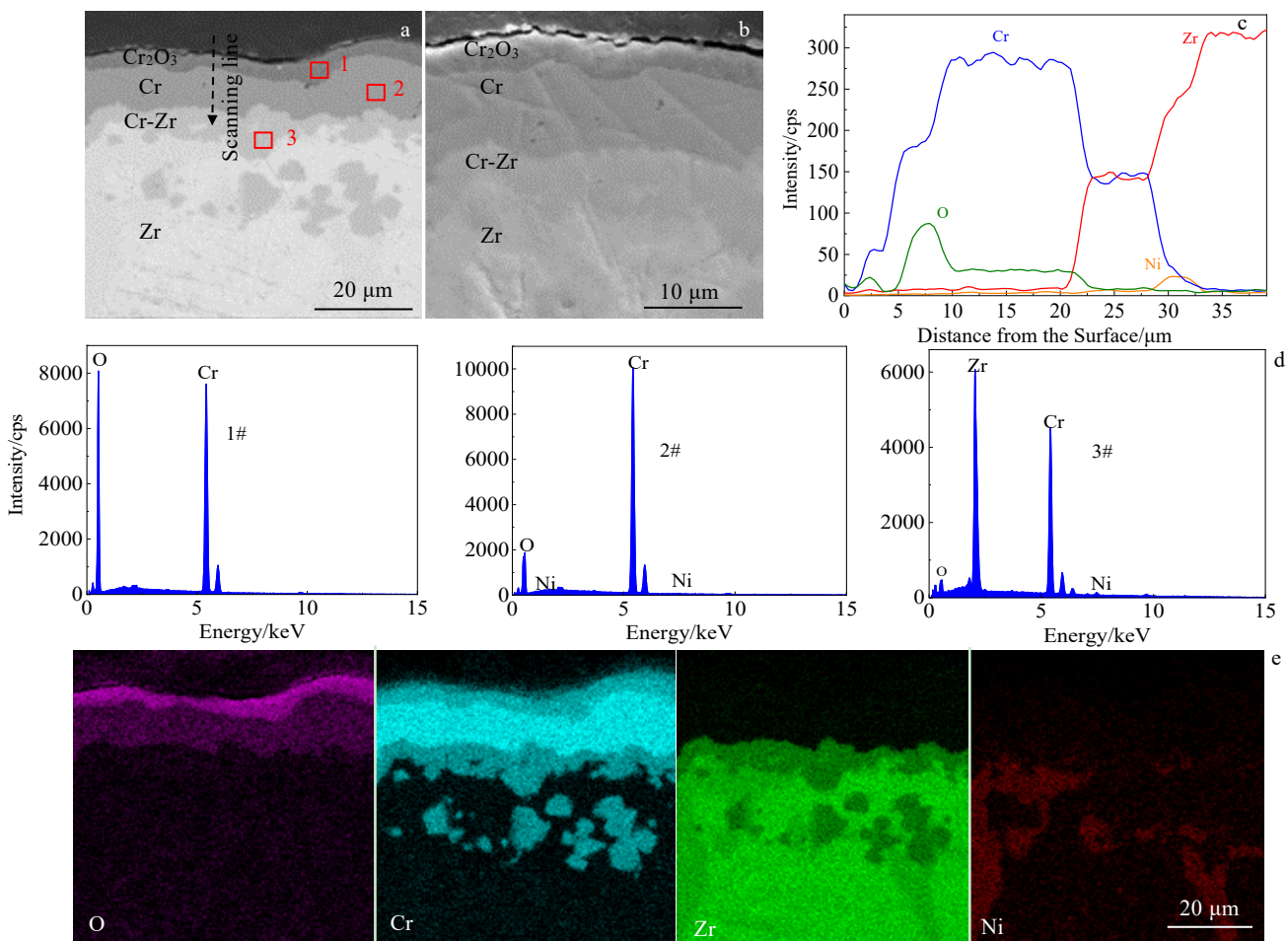


图 15 Zr/Ni/Cr 试样经 1000 °C/1 h 氧化后的截面微观形貌与 EDS 扫描结果

Fig.15 Cross-sectional micromorphologies (a–b) and EDS composition analyses (c–e) of Zr/Ni/Cr specimen after oxidation at 1000 °C/1 h: (a) BSE diagram, (b) SE diagram, (c) EDS line scanning results, (d) EDS point scanning results, and (e) EDS surface scanning results

表 6 图 15 中 Zr/Ni/Cr 试样 1000 °C/1 h 高温氧化后截面 EDS 微区成分

Table 6 EDS microzone compositions of cross sections of Zr/Ni/Cr specimen after high temperature oxidation at 1000 °C/1 h in Fig.15 (at%)

Element	1#	2#	3#
Zr	-	-	34.24
Cr	44.02	98.13	59.90
O	55.98	1.57	4.28
Ni	-	0.30	1.58

1200 °C/1 h 氧化试样部分区域 Cr₂O₃ 层出现破碎, 表明其此时已严重脆化, 其原因可能是高温下 Cr₂O₃ 进一步氧化, 生成 CrO₃ 和 CrO₂(OH)₂ 等气态物质^[33-35]。除 Cr₂O₃/Cr 界面外, 其余界面处依旧结合紧密, 未出现大尺寸孔洞和裂纹。EDS 面扫描结果同样显示, O 元素已扩散进入 Zr 合金基体内部, Cr 涂层的存在仅能起到减缓基体氧化的作用 (相同条件下无涂层区域中 ZrO₂ 厚度约高达 166.1 μm)。综合来看, Ni/Cr 涂层具备在 1200 °C 高温蒸汽氧化环境中使用的潜力, 但需要进一步对制备工艺进行优化。

2.4.2 失效机制

通过对比高温蒸汽氧化前后试样的截面微观形貌, 明显可以看出, 考核前试样中的 Ni 过渡层 (见图 4) 消失, 取而代之的是 Cr-Zr 互扩散层, 即高温下 Ni 过渡层出现明显的扩散现象。对比 Cr、Ni 和 Zr 三者的熔点, 可以发现 Ni 的熔点 (1453 °C) 明显低于 Cr (1907 °C) 和 Zr (1852 °C), 因此, 达到其熔点 74%~85% 的考核温度下, Ni 具有很强的向 Cr 层和 Zr 合金基体中扩散的倾向。结合 Ni-Cr 和 Ni-Zr 相图 (见图 18) 可知, Ni 和 Cr 之间能够进行较程度的互溶, 而 Ni 和 Zr 之间则可以形成多种金属间化合物, 并存

在低共晶点 ($T=961\text{ °C}$ 、 $x_{Zr}=0.745$ 、 $x_{Ni}=0.255$), 因此, Ni 更倾向于向 Zr 合金基体中发生扩散。结合图 15e 中 Ni 元素的分布情况, 可以肯定 Ni 过渡层的主要扩散方向为 Zr 合金基体, 且沿 Zr 合金晶界向内快速扩散, 这也和 Sidelev 等^[36]的研究结果相一致。

图 19 为 Zr/Ni/Cr 试样经 1000 °C 高温蒸汽氧化后的截面微观形貌图。从图 19a 可看出, 试样表面的 Cr 涂层已开始变得不连续, 试样的 BSE 和 OM 图中再次观察到 Zr 基体中沿晶界分布的条状印迹, EDS 点扫描结果显示 (见表 8), 条状印迹区域 (1#) 中 Ni 元素含量远高于 2# 区域, 当不考虑成分中的 O 元素时, 1# 区域中 Ni 和 Zr 元素的含量接近其最低共晶温度所对应的二元共晶点成分。由此可知, 在 1000 °C 下, Ni 过渡层将沿 Zr 基体表面及晶界快速扩散, 当 Ni/Zr 界面及 Zr 合金基体晶界处浓度接近其二元共晶点成分时, Cr-Zr 合金层靠近 Zr 合金基体处 (原 Zr 合金基体表面) 与晶界处有可能发生部分熔融, 液相的形成使 Ni 元素以对流和液相扩散的方式加速传质, 加速了 Ni 向 Cr 涂层和 Zr 合金基体的扩散和成分均匀化^[36]。图 19a 中 1# 和 2# 区域中 O 含量均超过 20at%, 由 Zr-O 相图可知, 此处 Zr 合金基体中已经固溶了大量的 O 元素, 成为了含 O 的 Zr 基固溶体 (下文简称为 $\alpha\text{-Zr(O)}$), 其产生和表面 Cr 涂层的局部破损有关。

Ni 的扩散导致 Zr 基体与 Cr 涂层直接接触, 形成以 ZrCr₂ 为主相的 Cr-Zr 合金层。在靠近 Cr-Zr 合金层的 Zr 合金基体中观察到许多大小和形状各异的块状 Cr-Zr 合金微区 (见图 15a 和图 19c), 根据微区成分 (表 8 中 4#) 可知, 该块状物的主相为 ZrCr₂。借助热力学相图软件 Pandat 计算得到 Cr-Zr-Ni 三元合金的液相投影图见图 20a, 图中绘出了 1000 和 1200 °C 下体系中的液相单相区, 观察发现, 2 个考核温度下, 体系中均存在液相区, 且温度升高, 液相区明显增大,

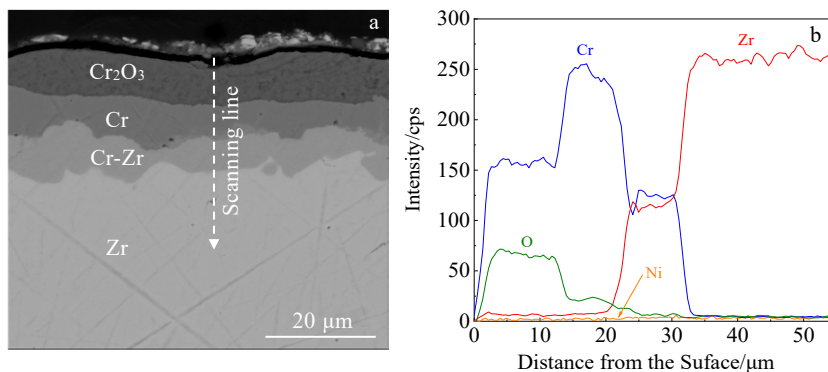


图 16 Zr/Ni/Cr 试样经 1200 °C/1 h 氧化后未失效区域的截面微观形貌及 EDS 能谱线扫描结果

Fig.16 Cross-sectional micromorphology (a) and EDS line scanning results (b) of Zr/Ni/Cr specimen in the unfailed region after oxidation at 1200 °C/1 h

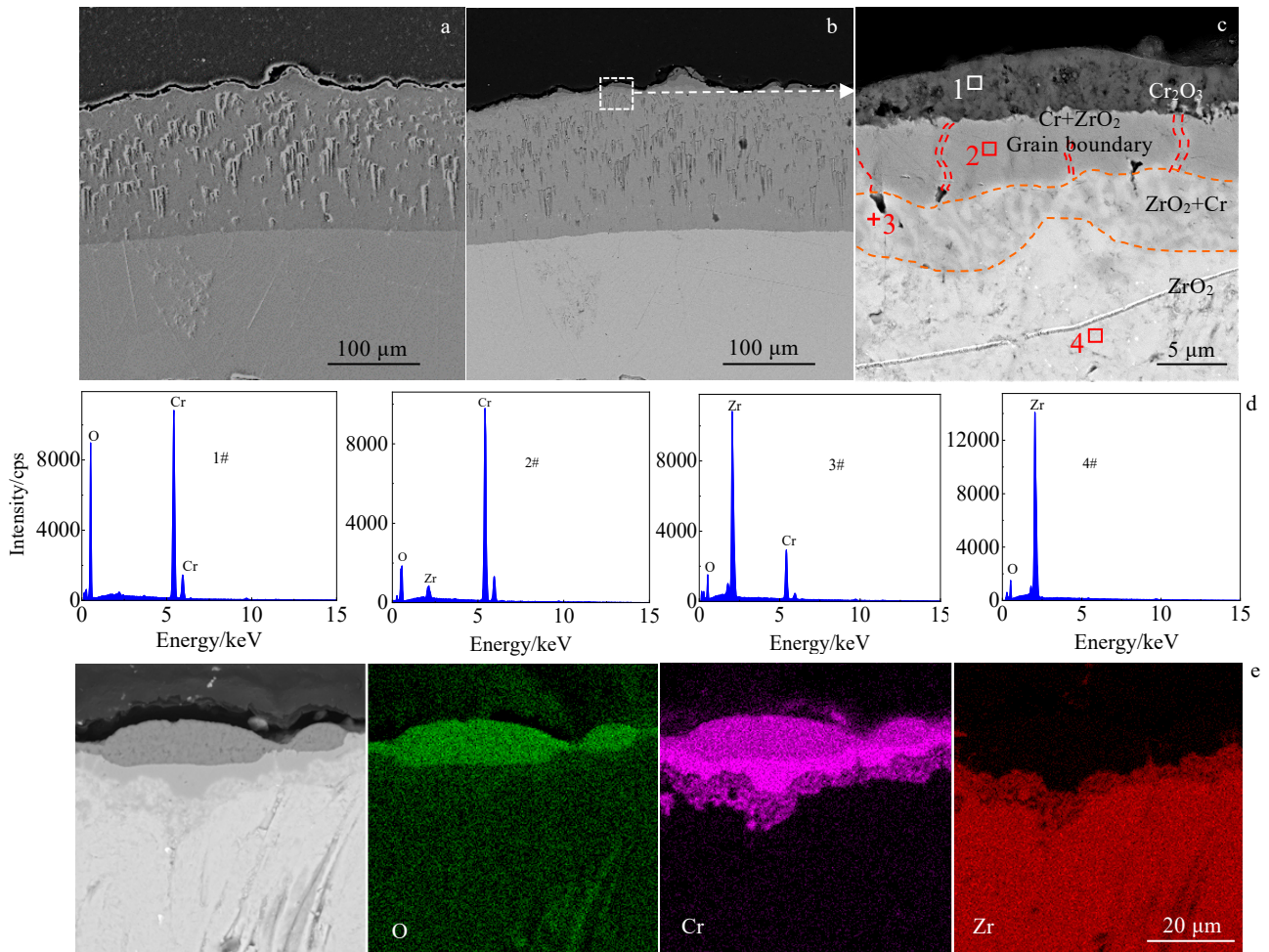


图 17 Zr/Ni/Cr 试样经 1200 °C/1 h 氧化后失效区域的截面微观形貌及 EDS 扫描结果

Fig.17 Cross-sectional micromorphologies (a-c) and EDS composition analyses (d-e) of Zr/Ni/Cr specimen in the failure region after oxidation at 1200 °C/1 h: (a) SE diagram, (b) BSE diagram, (c) enlarged BSE diagram, (d) EDS point scanning results, and (e) EDS surface scanning results

表 7 图 17 中 Zr/Ni/Cr 试样 1200 °C/1 h 氧化后截面 EDS 微区成分
Table 7 EDS microzone compositions of cross sections of Zr/Ni/Cr specimen after oxidation at 1200 °C/1 h in Fig.17 (at%)

Element	1#	2#	3#	4#
Zr	-	1.73	29.10	36.03
Cr	46.69	93.82	19.04	0.37
O	53.31	4.41	51.86	63.60
Ni	-	0.03	-	-

Cr-Zr-Ni 三元合金中存在比二元体系更低的共晶点 ($T=823\text{ °C}$ 、 $x_{Zr}=0.686$ 、 $x_{Ni}=0.234$ 、 $x_{Cr}=0.080$)，因此，Ni 过渡层的存在将进一步增加 Cr-Zr 体系在高温服役时出现液相的风险。因此，在 1000 °C 下，在 Cr-Zr 合金层与 Zr 合金基体界面处残留的 Ni (图 15c) 可能

导致该微区成分进入 Cr-Zr-Ni 体系的液相区，液体的出现和流动导致该处 $ZrCr_2$ 层的破碎，随着三元液相微区 Ni 元素的快速扩散和均匀化，液相微区逐渐凝固，从而形成孤岛状的 $ZrCr_2$ 相微区。

图 21 为 Zr/Ni/Cr 试样经 1200 °C 高温蒸汽氧化后的截面微观形貌图。试样的 BSE 图中亦在 Zr 合金基体中观察到平行于 Zr 合金基体表面的类似于图 19 中 1#微区的印迹区域，EDS 成分分析 (表 8 中 5#) 也表明该区域的成分与图 19 中 1#微区的成分一致，说明该印迹区域 (5#) 是 Ni 元素沿 Zr 基体晶界扩散形成的富 Ni 区，因此该区域的 Ni 含量远高于周围区域。仔细观察发现，在富 Ni 区中存在由富 Cr 相 (7#) 和富 Zr 相 (8#) 交替分布的花纹状组织 (图 21b)。由三元液相投影图可知，1200 °C 下存在更多的低共晶点。印迹区域同时存在 Cr、Ni 和 Zr 元素，具备形成

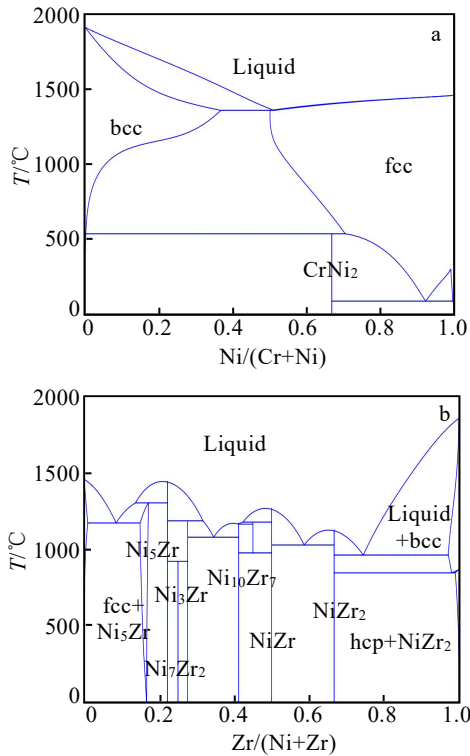


图 18 Ni-Cr 和 Ni-Zr 相图

Fig.18 Phase diagrams of Ni-Cr (a) and Ni-Zr (b)

液相的条件。因此在 1200 °C 下, Ni、Cr 元素将沿 Zr 合金基体晶界向内扩散, 并在 α -Zr(O) 晶粒下方形成液相微区。随着 Ni 元素的扩散和均匀化, 液相逐渐凝固, 在凝固过程中靠近 Cr-Zr 合金富 Zr 侧共晶点处的合金将沿着图 20b 中箭头方向依次发生共晶和共析反应, 形成交替分布的富 Cr 相 (7#, $ZrCr_2$) 和富 Zr 相 (8#, α -Zr) 共晶组织。对 7# 和 8# 相的能谱分析显示, 该共晶组织的两相中 Ni 含量均较低, 对照 Ni-Cr 和 Ni-Zr 相图 (图 18) 可知, 共晶组织中两相中的 Ni 含量均低于其在 Cr 和 Zr 中的溶解度, 因此在讨论该组织的形成时, 只采用 Cr-Zr 二元相图, 而忽略 Ni 的影响, 对该组织形成原因的讨论影响较小。此外, OM 图中观察到印迹区域处于 α -Zr(O) 和 α -Zr (高温下为 β -Zr) 之间, 其与 α -Zr(O) 层间界面清晰笔直, 而与 α -Zr 间界面模糊且曲折, α -Zr(O) 相中不含 Ni 元素 (9#), 而 α -Zr 相中含有少量 Ni 元素 (6#), 暗示 α -Zr(O) 似乎对于 Ni 元素存在一定的排斥, Ni 元素仅有继续向 α -Zr 中扩散的趋势。

由于高温下 Ni 过渡层的快速扩散和均匀化, 因此 Zr/Ni/Cr 试样的原有界面结构由 Zr/Ni/Cr 转变为 Zr/Cr, 因此 Zr/Ni/Cr 试样中涂层的失效机制与 Zr/Cr 试样存在着许多共同之处, 其在 1200 °C 下的高温蒸汽氧化环境中的失效机制大致为:

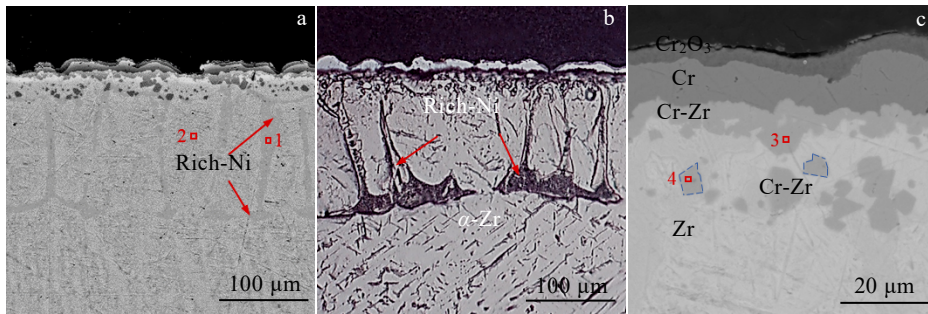


图 19 Zr/Ni/Cr 试样经 1000 °C 高温蒸汽氧化后的截面微观形貌

Fig.19 Cross-sectional micromorphologies of Zr/Ni/Cr specimen after steam oxidation at 1000 °C: (a) BSE diagram, (b) OM diagram after etching, and (c) BSE enlarged diagram

如图 22 所示, 氧化前, 涂层为纯 Cr, 过渡层为纯 Ni, 基体为 α -Zr 相, 各层界面处还存在 Cr-Ni 和 Ni-Zr 互扩散层 (图 22a)。

氧化初期, 随着温度升高, 基体发生 α -Zr 到 β -Zr 的相转变; Cr 涂层表面形成致密的 Cr_2O_3 层, 有效阻挡了 O 向内扩散; 与此同时, Ni 元素主要沿 β -Zr 的晶界向基体内部快速扩散, 同时残余 Cr 层底部生成弯曲界面的 Cr-Zr 合金层 (包括 $ZrCr_2$ 层和 Cr-Zr 互扩散层) (图 22b)。

氧化中期, 高温下 Cr_2O_3 进一步氧化, 生成 CrO_3 和 $CrO_2(OH)$ 等气态物质^[37], Cr_2O_3 层的致密性降低, 结构脆化, 阻氧性减弱, 加之涂层表面粗糙度

较高, 最终在生长应力的作用下破裂剥落, 暴露出新鲜 Cr 层, 如此循环, 导致 Cr 层不断消耗。同时 Cr-Zr 互扩散层中的 Cr 元素向 Zr 合金内部扩散, 进一步消耗 Cr 层。此外, Zr 合金中的 Zr 元素沿 Cr 涂层晶界向外扩散, 当扩散至 Cr 涂层表面的 Zr 达到一定浓度时, Cr 晶界的抗氧化性出现明显弱化 (图 22c)。

氧化后期, Cr_2O_3 层被严重破坏, 残余 Cr 层中出现分布于晶界的 ZrO_2 网络, 其作为 O 在 Cr 层内部的快速扩散通道, 使大量 O 进入 Cr-Zr/Cr 界面, 由于 Cr-Zr 扩散层中存在较多结构缺陷, 几乎不具备阻氧性, 因此扩散层和基体快速氧化生成 ZrO_2 , 至此涂层失效 (图 22d)。

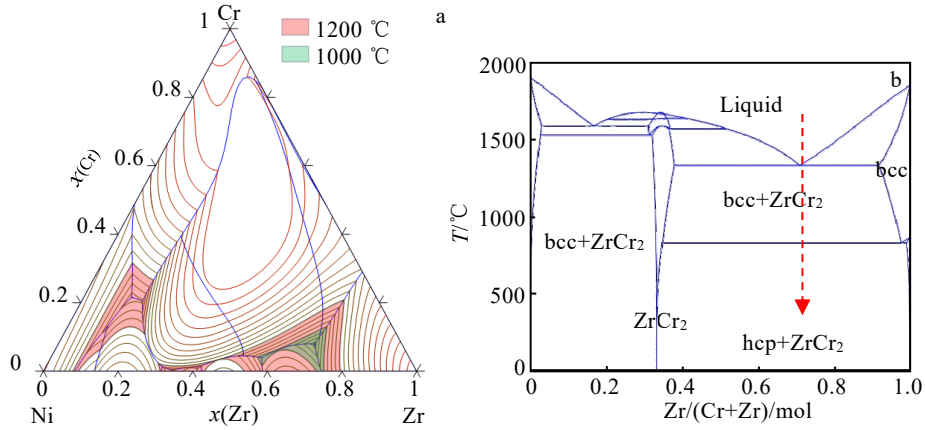


图 20 Pandat 计算得到的 Ni-Cr-Zr 三元液相投影图和 Cr-Zr 二元相图

Fig.20 Pandat-calculated Ni-Cr-Zr ternary liquid phase projection (a) and Cr-Zr binary phase diagram (b)

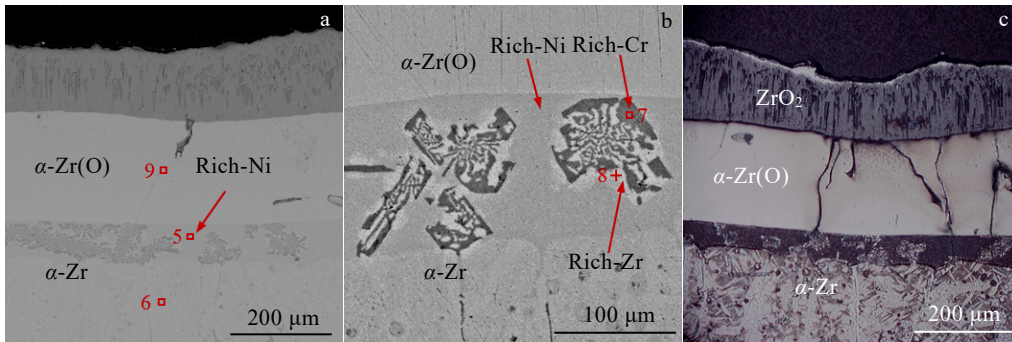


图 21 Zr/Ni/Cr 试样经 1200 °C 高温蒸汽氧化后的截面微观形貌

Fig.21 Cross-sectional micromorphologies of Zr/Ni/Cr specimen after steam oxidation at 1200 °C: (a) BSE diagram, (b) BSE enlarged diagram, and (c) OM diagram after etching

表 8 图 19 和图 21 中 Zr/Ni/Cr 试样高温氧化后截面 EDS 微区成分

Table 8 EDS microzone compositions of cross sections of Zr/Ni/Cr specimen after high temperature oxidation in Fig.19 and Fig.21 (at%)

Area	Zr	Cr	O	Ni
1	59.40	1.70	24.67	14.23
2	75.66	2.34	21.75	0.25
3	34.24	59.90	4.28	1.58
4	32.83	60.20	5.37	1.60
5	63.07	2.63	18.65	15.65
6	74.80	1.02	23.44	0.74
7	34.82	59.19	3.91	2.08
8	79.70	1.50	18.80	0
9	73.12	0.34	26.54	0

可以看出,随着高温氧化的进行,Ni 过渡层发生快速扩散和均匀化;在外部氧化和内部元素扩散

的共同作用下,Zr 合金表面的 Ni/Cr 涂层由外到内依次形成 Cr₂O₃ 层、残余 Cr 层和 Cr-Zr 扩散层;残余 Cr 层通过 Cr₂O₃ 层的生成、Cr-Zr 扩散层的生长以及 Cr 元素的向内扩散等方式被快速消耗。Cr₂O₃ 层的破碎、Zr 元素沿 Cr 晶界扩散导致的 Cr 层内部氧快速扩散通道的形成和 Cr-Zr 扩散层的弱阻氧性,使氧不断从外界扩散至基体表面,最终引发基体的快速氧化和涂层失效。

Ni 过渡层在高温下迅速沿 Zr 晶界向内扩散,使 Cr 与 Zr 层相接触并形成扩散层,扩散形成的 Ni-Cr-Zr 三元合金存在熔点低于 1000 °C 的共晶成分,因此在 1000 和 1200 °C 的考核条件下,在部分区域出现短暂熔化现象,导致不连续块状 ZrCr₂ 相、甚至是 Cr-Zr 共晶组织的形成。

当 O 扩散到 Zr 基体表面时,溶于 Zr 中形成脆性 α-Zr(O) 层,在此过程中产生约 4.28% 的体积膨胀,导致 α-Zr(O) 和 β-Zr 的界面处萌生裂纹。

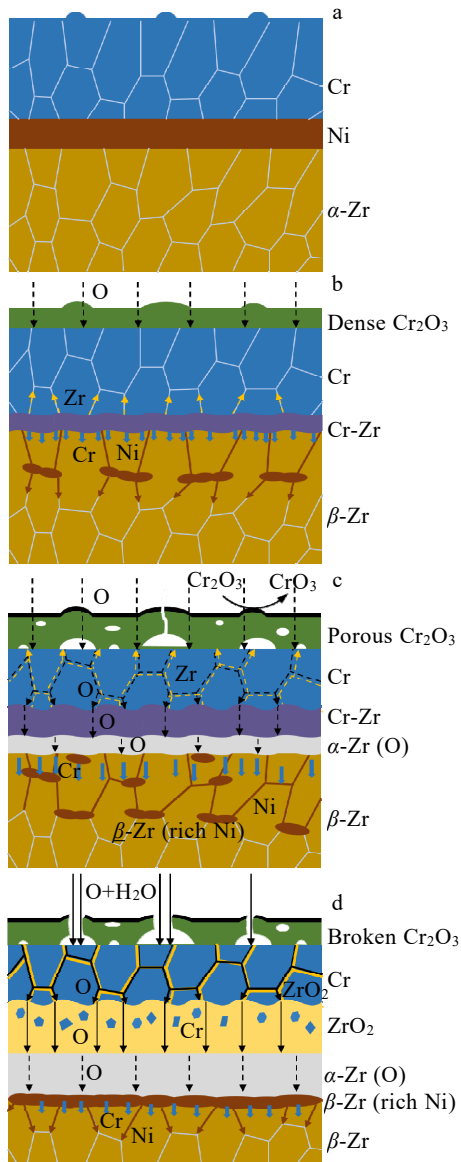


图 22 Zr/Ni/Cr 试样失效过程示意图

Fig.22 Schematic diagrams of the failure process of Zr/Ni/Cr specimen: (a) before oxidation; (b) pre-oxidation; (c) mid-oxidation; (d) post-oxidation

残余 Cr 层中出现准连续的分布于晶界的 ZrO_2 网络, 其作为氧在 Cr 层内部的快速扩散通道, 使大量氧进入 Cr/Zr 界面, 使扩散层氧化为 Cr 和 ZrO_2 ^[38]。

3 结 论

1) Zr 合金表面的 Ni/Cr 涂层连续、均匀、覆盖完整, 呈银白色金属光泽。Cr 涂层具有单相 bcc 结构, 柱状晶组织, 内部无孔洞和裂纹, 表面粗糙度约为 $2.0 \mu\text{m}$ 。Ni 过渡层致密均匀, 与 Cr 涂层和 Zr 基体间结合良好, 存在厚度分别为约 2 和 $3 \mu\text{m}$ 的过渡层。Cr 涂层与 Ni

过渡层间的结合力约为 129 N, 而 Ni/Cr 涂层与 Zr 基体之间的结合力约为 151 N。沿试样截面的纳米压痕测试结果显示, Zr/Ni/Cr 试样从内到外各层的硬度和弹性模量均逐渐升高, 分别为: Zr 基体(硬度 $2.37 \pm 0.10 \text{ GPa}$; 弹性模量 $98.70 \pm 2.50 \text{ GPa}$)、Ni 过渡层(硬度 $2.58 \pm 0.14 \text{ GPa}$; 弹性模量 $104.73 \pm 2.65 \text{ GPa}$)、Cr 涂层(硬度 $2.86 \pm 0.18 \text{ GPa}$; 弹性模量 $172.86 \pm 5.12 \text{ GPa}$)。这种呈准梯度过渡的力学性能有助于提升 Zr 合金表面 Ni/Cr 涂层的热物理兼容性。

2) Zr/Ni/Cr 试样在 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 高温蒸汽氧化过程中表现出近抛物线规律, 氧化 1 h 后, 其增重量介于 Zr 合金试样的 1/8 和 1/4 间。氧化后的试样由外到内依次为 Cr_2O_3 层(约 $3.5 \mu\text{m}$)、残余 Cr 层(约 $8.3 \mu\text{m}$)、Cr-Zr 互扩散层和 Zr 基体, 各层间结合紧密, 未在界面处观察到孔洞和裂纹。致密 Cr_2O_3 层的存在有效阻挡了 O 的向内扩散, 避免了 Zr 基体的氧化。

3) Zr/Ni/Cr 试样在 $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 高温蒸汽氧化过程中表现出近线性规律, 氧化 1 h 后, 其增重量约为 Zr 合金试样的 2/3。氧化后涂层失效区域由外到内依次为 Cr_2O_3 层、残余 $Cr+ZrO_2$ (晶界)(约 $5.5 \mu\text{m}$)、 ZrO_2+Cr 混杂层、 ZrO_2 层(约 $140.9 \mu\text{m}$)和 Zr 基体, 其中 Cr_2O_3 层疏松破碎, 除 Cr_2O_3/Cr 界面外, 其余界面处依旧结合紧密, 未出现大尺寸孔洞和裂纹。在此考核条件下, O 元素已扩散进入基体内部, 涂层仅能起到减缓基体氧化的作用。

4) Zr 合金表面 Ni/Cr 涂层的失效机制与 Ni 过渡层的快速扩散、Cr 层的氧化和扩散消耗以及 Zr 沿 Cr 晶界快速扩散导致的 Cr 层性能弱化有关。高温氧化过程中, Ni 过渡层主要沿 Zr 晶界快速向内扩散, 导致 Cr-Zr 合金层发生因局部熔融导致的破碎; 与此同时, Cr 涂层在氧化和元素扩散的作用下出现分层, 由外到内依次形成 Cr_2O_3 层、残余 Cr 层和 Cr-Zr 扩散层; 残余 Cr 层以 Cr_2O_3 层的生成、Cr-Zr 扩散层的生长以及 Cr 元素的向内扩散等方式被消耗。 Cr_2O_3 层的破碎、Zr 元素沿 Cr 晶界扩散导致的 Cr 层内部 O 快速扩散通道的形成和 Cr-Zr 层的弱阻氧性, 使得 O 不断从外界扩散至基体表面, 最终引发基体的快速氧化和涂层失效。

参考文献 References

[1] Wang Yanfeng(王彦峰), Geng Juanjuan(耿娟娟), Wang Yifei(王毅飞) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(9): 3353

[2] 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
- [3] Baek J H, Jeong Y H. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2008, 372(2-3): 152
- [4] 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
- [5] Duan Z G, Yang H L, Satoh Y *et al. Nuclear Engineering and Design*[J], 2017, 316(17): 131
- [6] Brachet J C, Lorrette C, Michau A *et al. Contribution of Materials Investigations and Operating Experience to LWRs' Safety, Performance and Reliability*[C]. Avignon: Fontevraud, 2014: 18
- [7] Kim H G, Kim H I, Jung Y I *et al. LWR Fuel Performance Meeting*[C]. Charlotte: The American Nuclear Society, 2013: 842
- [8] Li Rui(李锐), Liu Tong(刘彤). *Nuclear Power Engineering*(核动力工程)[J], 2019, 40(1): 74
- [9] Wang Y D, Zhou W C, Wen Q L *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2018, 344: 141
- [10] Zhong W C, Mouche P A, Heuser B J. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2018, 498: 137
- [11] Huang He(黄鹤), Qun Changjun(邱长军), Chen Yong(陈勇) *et al. China Surface Engineering*(中国表面工程)[J], 2018, 31(2): 51
- [12] Chen Q S, Liu C H, Zhang R Q *et al. Corrosion Science*[J], 2020, 165: 108375
- [13] Park J H, Kim H G, Park J Y *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2015, 280: 256
- [14] Wei T G, Zhang R Q, Yang H Y *et al. Corrosion Science*[J], 2019, 158: 108077
- [15] Hu X G, Dong C, Wang Q *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2019, 519: 145
- [16] 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
- [17] Ali M R, Nikulina A, Tsuru T. *Electrochimica Acta*[J], 1997, 42(15): 2347
- [18] Survilienė S, Eugénio S, Vilar R. *Journal of Applied Electrochemistry*[J], 2011, 41(4): 107
- [19] Eugénio S, Rangel C M, Vilar R *et al. Electrochimica Acta*[J], 2011, 56(28): 10347
- [20] Eugénio S, Rangel C M, Vilar R *et al. Thin Solid Films*[J], 2011, 519(6): 1845
- [21] Ueda M, Susukida D, Konda S *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2004, 176(2): 202
- [22] Inman D, Vargas T, Duan S *et al. ECS Proceedings Volumes*[J], 1984, 2: 545
- [23] Hill M P, Inman D, Vargas T. *UK Patent*, GB2134545B[P]. 1984
- [24] Vargas T, Inman D. *Journal of Applied Electrochemistry*[J], 1987, 17: 270
- [25] Vargas T, Varma R, Brown A. *ECS Proceedings Volumes*[J], 1987, 7: 1018
- [26] Gu Xuefan(顾学范), Duan Shuzhen(段淑珍), Inman D. *Shanghai Metals*(上海金属)[J], 1987(5): 15
- [27] Wang Shuxiang(王淑祥), Bai Shuxin(白书欣), Zhu Li'an(朱利安) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2022, 32(11): 3419
- [28] Ševeček M, Gurgun A, Seshadri A *et al. Nuclear Engineering and Technology*[J], 2018, 50(2): 229
- [29] Zhu Li'an(朱利安). *Preparation and Properties of High-Temperature Ir/Re Coating*(耐高温铱/铼涂层制备技术与性能研究)[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2014
- [30] Tang Wu(唐武), Deng Longjiang(邓龙江), Xu Kewei(徐可为). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(8): 1412
- [31] Kashkarov E B, Sidelev D V, Pushilina N S *et al. Corrosion Science*[J], 2022, 203: 110359
- [32] Liu Yanzhang(刘彦章), Qiu Jun(邱军), Liu Xin(刘欣) *et al. Nuclear Power Engineering*(核动力工程)[J], 2010, 31(2): 85
- [33] Young D J. *High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals*[M]. Oxford: Elsevier, 2008
- [34] Arifin S K, Hamid M, Berahim A N *et al. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*[J], 2018, 290(1): 012085
- [35] Royer L, Ledoux X, Mathieu S *et al. Oxidation of Metals*[J], 2010, 74(1): 79
- [36] Sidelev D V, Kashkarov E B, Syrtanov M S *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2019, 369: 69
- [37] Yeom H, Maier B, Johnson G *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2019, 526: 151737
- [38] Brachet J C, Rouesne E, Ribis J *et al. Corrosion Science*[J], 2020, 167: 108537

Study on High-Temperature Oxidation Behavior of Electrodeposited Ni/Cr Coating on Zr Alloy Surface

Zhu Li'an, Yuan Weichao, Wang Shuxiang, Wang Zhen, Ye Yicong, Bai Shuxin

(College of Aerospace Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: Cr coatings on zirconium (Zr) alloy surface for nuclear fuel cladding in nuclear reactor cores is considered to be the most likely technique for commercial application in a short term. The molten salt electrodeposition technique is expected to solve the problem of efficient and low cost preparation of high quality Cr coatings on the surface of Zr alloy claddings. This research adopted aqueous solution electrodeposition and molten salt electrodeposition methods to prepare Ni transition layer and Cr coating on the surface of Zr alloy substrate sequentially, and carried out the characterization of the microstructure, the bonding force and nano-hardness test as well as the study of the high-temperature oxidation behavior of the Zr/Ni/Cr specimens obtained from the preparation. The results show that the Ni/Cr coating on the surface of Zr alloy is uniform and dense, and the bonding force between the coating and the substrate is about 151 N. The hardness and elastic modulus of Zr/Ni/Cr increase gradually from the inner layer to the outer one with a quasi-gradient transition. The surface roughness of the Cr coating is about 2 μm , and the hardness and elastic modulus are 2.86 GPa and 172.86 GPa, respectively. The Zr/Ni/Cr specimen shows nearly parabolic and nearly linear patterns during steam oxidation at high temperatures of 1000 and 1200 $^{\circ}\text{C}$, respectively, indicating that the Ni/Cr coating is able to provide good protection to the Zr alloy matrix at 1000 $^{\circ}\text{C}$. The high-temperature oxidation failure mechanism of Ni/Cr coating on Zr alloy surface is closely related to the rapid diffusion of the Ni transition layer, the oxidation and diffusion depletion of the Cr layer, and the weakening of the Cr layer due to the rapid diffusion of Zr along the Cr grain boundaries.

Key words: accident tolerant fuel cladding technology; Cr coating; Zr alloy; electrodeposition; oxidation

Corresponding author: Zhu Li'an, Ph. D., Associate Professor, College of Aerospace Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, P. R. China, Tel: 0086-731-87007210, E-mail: mr_zla@163.com