

Zr-4 合金表面耐事故 Cr 涂层制备及组织性能

王彦峰¹, 耿娟娟¹, 王毅飞¹, 张长伟¹, 岳慧芳², 高士鑫², 李争显¹

(1. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

(2. 中国核动力研究设计院, 四川 成都 610213)

摘要: 采用等离子增强物理气相复合沉积技术, 在 Zr-4 合金表面制备了 Cr 复合涂层, 并在涂层沉积之前对涂层与基体的界面进行了 Cr 离子的轰击注入强化。结合锆合金包壳的实际使用工况, 设计试验方法, 评价表征了涂层体系的各项性能及其对锆合金基体的影响。高温蒸气加速腐蚀试验表明, 相比于无涂层 Zr-4 基体试样, Cr 涂层明显阻碍了氧向 Zr-4 基体内部的扩散, 并有效抑制了基体内部有害氢化物的生成。在模拟事故的高温 (>1000 °C) 热冲击条件下, 相比于无涂层基体表面较厚氧化物生成的现象, 涂层样品并未出现脱落, 基体也并未出现氧化腐蚀。拉伸及内压爆破测试表明, 样品表面 Cr 涂层表现出与基体较好的附着力, 未出现沿破裂界面的脱落, 也未影响 Zr-4 基体的拉伸及室温爆破性能。可以认为, Zr-4 合金表面 Cr 涂层是理想的耐事故涂层材料之一。

关键词: Cr 涂层; 锆合金包壳; 耐事故; 高温蒸气腐蚀

中图分类号: TG146.4⁺14

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)09-3353-08

锆合金材料具有非常低的热中子吸收截面, 同时兼具高的硬度和延展性, 在 300~400 °C 的高温高压水和蒸气中有良好的耐高温高压水蒸气腐蚀性能, 对核燃料有较好的相容性, 是水冷核反应堆堆芯部件, 如燃料包壳、压力管、支架和孔道管等的首选结构材料^[1-4]。然而, 2011 年日本福岛核事故表明, 在反应堆失水条件下, 锆合金会与高温水蒸气 (>1000 °C) 发生剧烈的锆水反应, 释放大量的氢气, 引起氢爆, 造成严重的核事故^[5-7]。如何提高锆合金材料在反应堆失水条件下的耐腐蚀性能, 开发耐事故型燃料体系, 便成了世界核工业界的研究热点。

表面涂层技术可以在不改变材料性能的前提下在基体表面获得具有特殊功能的涂层。对于核用锆合金材料, 涂层技术能够在保证现有的通用燃料体系结构不变的前提下, 大幅提升锆合金材料的耐事故性能。因此, 涂层材料技术也被列为了核用耐事故技术的短期规划^[8-10]。在锆合金表面制备一层致密的耐腐蚀涂层材料, 依靠其自身良好的抗氧化及耐腐蚀性能, 阻碍或延缓事故条件下高温水蒸气与锆合金基体的反应, 避免严重事故, 为后续的人工干预争取宝贵的时间。

研究表明, 含 Al、Cr 等能在高温下自发形成致密氧化膜元素的涂层材料非常适合用于锆合金的表

面防护。表面形成的致密氧化膜能够有效隔绝腐蚀介质向锆合金基体内部的扩散, 从而保护基体^[11]。FeCrAl 涂层在 1000 °C 高温蒸气中具有很好的抗腐蚀性^[12], 然而 Fe 易于和锆合金发生共晶反应生成脆性相导致锆合金基体性能降低^[13], 而 Al 元素易于和 Zr 反应生成低熔点化合物导致涂层失效^[14], MAX 相材料中的金属间化合物如铝化物、硅化物等也因在高温高湿条件下的不稳定性造成涂层材料的快速退化^[15,16]。Cr 涂层以其良好的高温稳定性是目前唯一有可能实现工业化推广应用的耐事故材料之一, 国内外相关学者针对 Cr 涂层的制备与性能测试, 采用物理气相沉积、冷喷涂^[17,18]等技术在锆合金表面制备了 Cr 涂层, 研究了涂层在 500~1200 °C 温度区间的氧化动力学机制^[19], 且涂层在相应的拉应力条件下具有较好的韧性和塑性^[20], 尤其是在高温蒸气腐蚀条件下 Cr 涂层表现出了优于 Zr-4 基体的耐腐蚀性能^[21-23], 是最为理想的锆合金表面耐事故涂层候选材料^[24]。

然而, 在满足耐事故要求的前提下, 更多的是需要 Cr 涂层与锆合金在正常工况条件下的“和谐”共存。因此, 需要明确 Cr 涂层对基体各种服役性能, 诸如涂层与基体结合性能、300~400 °C 高温蒸气腐蚀、阻氢性能, 甚至于对基体力学性能的影响关系, 以确保涂

收稿日期: 2021-01-14

基金项目: 陕西省自然科学基金 (2020JM-649)

作者简介: 王彦峰, 男, 1983 年生, 硕士, 高级工程师, 西北有色金属研究院腐蚀与防护研究所, 陕西 西安 710016, 电话: 029-86283410, E-mail: yfwang420@163.com

层不会对基体的服役性能产生负面影响。基于此, 本工作研究了物理气相沉积 Cr 涂层在服役工况条件下对锆合金基体各项性能的影响, 揭示 Cr 涂层在高温蒸气腐蚀条件下对基体的保护机制, 为后续 Cr 涂层工程应用积累技术数据。

1 实验

实验基材选用目前通用的 Zr-4 合金试样, 在经过必要的抛光、酸洗及超声波清洗后将试样置入等离子增强电弧离子镀设备(TSU-1000 型)中进行 Cr 涂层的制备。

Cr 涂层的制备过程及主要工艺如下: 将设备本体真空抽至 7×10^{-3} Pa 以下, 加热真空室温度至 (220 ± 20) °C, 在 Ar/Cr 等离子体气氛下进行 Cr 涂层的制备。涂层制备前, 采用 Ar 辉光等离子体以及 Cr 金属离子在负偏压大于 1000 V 下分别对 Zr-4 试片进行辉光离子清洗和金属 Cr 离子清洗。辉光离子清洗能够去除试样表面附着的静电、微小附着物等, 而 Cr 离子清洗能够进一步清洁试样表面, 同时引入轰击压应力, 并在表面置入 Cr 离子, 形成具有压应力状态的 Cr 注入层, 这对后续 Cr 涂层的沉积以及与基体高的界面强度有很大的益处。之后, 控制 Cr 电弧靶源放电电流等参数, 降低脉冲偏压至 150 V 左右, 在 Ar 等离子体气氛下进行 Cr 涂层的沉积。涂层制备过程中, 通过设备辅助的等离子源进一步释放辅助电子增强真空腔室内的等离子浓度, 一方面可以提高靶源的离化率, 降低原子团簇及“液滴”等; 另一方面高浓度的等离子体能更进一步提高涂层沉积效率, 降低沉积缺陷。涂层制备采用的磁过滤技术能够进一步消除涂层沉积过程中的液滴, 提高涂层的结构致密性。

Cr 涂层的断面形貌及膜层成分用 JSM-6700F 型扫描电镜及其附带的能谱仪进行观察和分析, 涂层的高温蒸气腐蚀则参照 ASTM G2/G2M 标准《锆合金高温蒸气腐蚀标准试验方法》在高压釜中进行涂层体系的高温蒸气腐蚀试验。试验温度选用 (420 ± 3) °C, 蒸气压力选择 (10.3 ± 0.7) MPa, 模拟包壳管的服役条件进行腐蚀试验。该条件相对于锆合金包壳管的正常服役条件来讲温度有所升高, 更能够反应在加速腐蚀条件下涂层的阻氢性能。腐蚀后采用金相法分析 Cr 涂层试样内部氢化物的分布情况, 并与 Zr-4 基体试样进行对比。同时对比研究了基体以及涂层试样在 (360 ± 6) °C、 (18.6 ± 1.4) MPa、1 mol/L LiOH 溶液的高压釜中 4 h 的析氢腐蚀性能。涂层的抗热腐蚀性能则采用以下方法: 在大气条件下分别将试样加热至 810、1010 和 1210 °C, 并保温 5 min, 然后快速置入 10 °C 冷水中,

模拟涂层的事冲击工况, 表征涂层的抗热腐蚀性能。

涂层试样的拉伸则采用拉伸试验机, 依据 GB/T 228 分别在室温以及 380 °C 下进行拉伸试验, 对比表征涂层制备前后基体力学性能的变化。同时按照 ASTM B811 核反应堆燃料包壳用锻制锆合金无缝管的标准规格进行涂层制备前后试样的室温爆破性能试验, 研究 Cr 涂层对基体室温爆破性能的影响。

2 结果与讨论

2.1 Cr 涂层表面及断面形貌

利用等离子增强电弧离子镀技术在 Zr-4 合金表面制备出了厚度约 15 μm 的致密 Cr 涂层, 如图 1 所示。图 1a 是 Cr 涂层沉积前, Zr-4 合金表面经过 Ar 离子辉光清洗和 Cr 离子清洗轰击后的表面背散射电子图像。从图中可以清晰地看到 Cr 原子团簇(颜色较深的斑点状形貌)镶嵌于 Zr-4 基体晶粒内部的分布形貌。经过 Cr 离子的轰击和清洗, 部分动能较大的 Cr 离子在与基体碰撞后, 直接镶嵌于晶粒表面, 形成类似于扩散的微观组织形态, 相当于进行了合金的表面元素重组, 获得了富 Cr 的微合金化层。为了进一步验证 Cr 元素的分布, 对经过 Cr 离子轰击清洗后的试样表面进行了 EDS 元素面扫描, 结果如图 1c 和图 1d 所示。图 1c 是基体 Zr 的 EDS 元素面扫描, 图 1d 是经过离子轰击后表面 Cr 的 EDS 元素面扫描。可以明显看出, Cr 元素均匀分布于基体 Zr 表面, 证明上述富 Cr 微合金化层的存在。

图 1b 和图 1e 是沉积态 Cr 涂层的表面及断面形貌。Cr 涂层表面致密, 不存在孔洞等结构疏松缺陷, 与基体结合紧密, 涂层厚度约在 15 μm 。放大 2000 倍后可以清晰地看到“菜花状”表面形貌。而且, 从断面结构上可以看出, 在涂层与基体的结合界面处, 有一层明显的结构致密层, 能谱分析(图 1f)也表明界面处呈现了 Zr 和 Cr 的成分梯度过渡。显然, 该致密层是由 Cr 离子的轰击、注入而形成的微合金化层。可以认为, Cr 离子的轰击/注入能够有效改善涂层与基体的界面状态, 形成具有压应力效应的“微合金化层”有助于增强涂层与基体的界面结合。

2.2 高温蒸气腐蚀及氢化物析出对比

致密、无缺陷的 Cr 涂层会显著改善基体的耐腐蚀性能, 并阻碍基体内部氢化物的生产。采用高压釜分别对 Zr-4 基体以及制备 Cr 涂层的 Zr-4 涂层试样进行高温蒸气腐蚀试验。在 (420 ± 3) °C/ $(10.3 \text{Pa} \pm 0.7)$ MPa 的高温高压蒸气环境下进行 50 d 的加速腐蚀试验。腐蚀后涂层表面、断面形貌及 EDS 元素线扫描如图 2 所示。相比于沉积态 Cr 涂层的表面形貌, 经过 50 d、420 °C

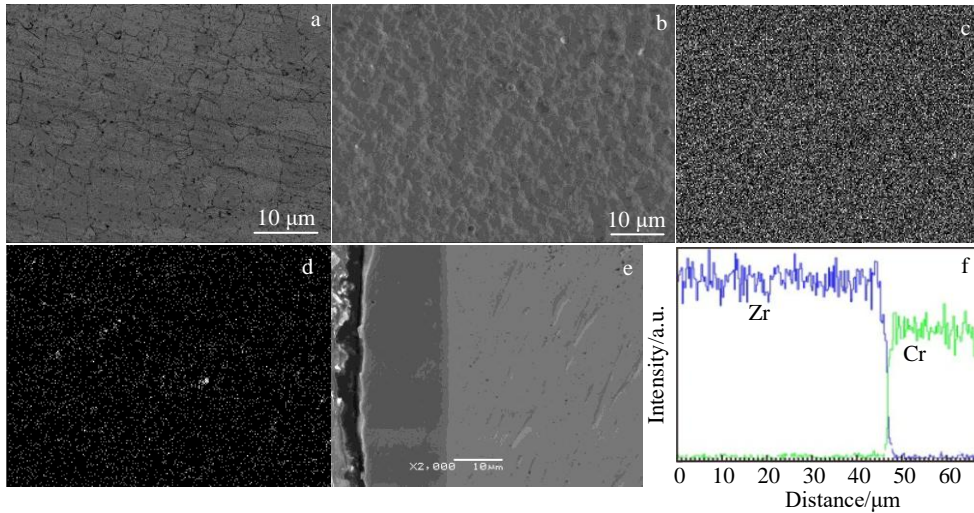


图1 Zr-4合金表面Cr涂层表面、断面形貌及成分分布

Fig.1 Morphologies of Cr coating with different composition distributions on Zr4 alloy: (a) surface morphology of Zr4 alloy sample after Cr ions bombardment and corresponding Fig.1a EDS Zr mapping (c) and Cr mapping (d); (b) surface morphology of Cr coating; (e) cross section morphology of Cr coating; (f) Zr and Cr element distribution across the Cr coating

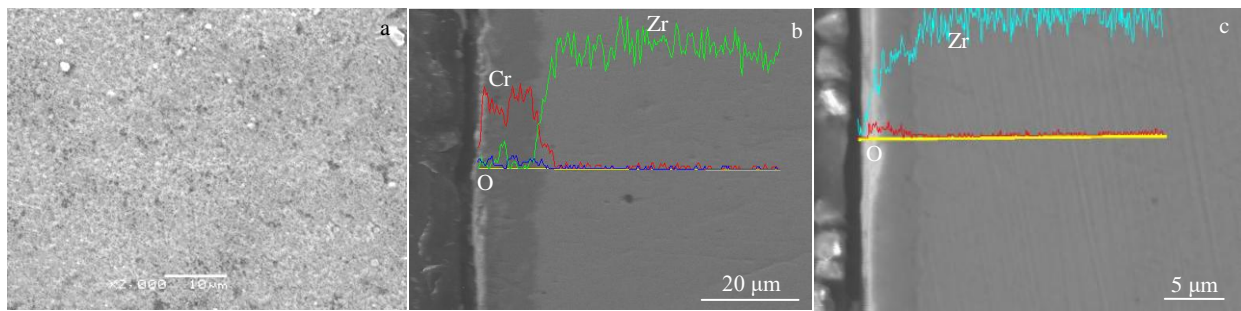


图2 在 $(420 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}/(10.3 \pm 0.7) \text{ MPa}$ 条件下加速腐蚀 50 d 后 Cr 涂层试样表面形貌、断面及无涂层 Zr-4 合金基体断面的 EDS 元素线扫描

Fig.2 Surface morphology (a); cross section morphology and EDS element line scanning of Cr coating (b) and uncoating (c) Zr-4 alloy after corrosion in steam at $(420 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}/(10.3 \pm 0.7) \text{ MPa}$ for 50 d

高温蒸气的加速腐蚀后，沉积态 Cr 涂层“菜花状”的表面形貌已经消失，涂层表面微区呈现出致密化趋势，表面组织更为细密，这表明涂层表面有致密化物质生成。图 2b 为 Cr 涂层经过 50 d 加速腐蚀后涂层断面 EDS 元素线扫描分布。从图中可以明显看出，O 元素在 Cr 涂层内部分布比较均匀。而以膜基界面为界，基体侧并未出现 O 元素的明显增加，表明 O 并未扩散至基体中。而相同条件下 Zr-4 合金表面则呈现明显的黑色氧化态，表面生成的氧化膜厚度约为 5 μm，如图 2c 所示。因此，可以认为，在腐蚀过程中，Cr 涂层与高温蒸气中的 O 元素反应生成了致密氧化物，引起了涂层表面微结构的变化，并很好地起到了阻碍 O 元素扩散的作用，从而避免了基体在高温蒸气介质中的进一步腐蚀。

图 3 分别是 Zr-4 合金基体以及制备了 Cr 涂层的 Zr-4 合金基体在高温蒸气加速腐蚀 50 d 后纵剖面内部氢化物取向分布形貌。可以明显看出，无涂层基体在经过腐蚀后，在视场范围内，其内部氢化物（图 3a 中的黑色线条状物质）数量非常多，相互交织非常严重。而涂层样品（图 3b）在相同腐蚀条件下，试样基体内部视场范围内的氢化物数量非常少，并无相互交织的现象。

进一步通过渗氢腐蚀试验表征 Cr 涂层对基体的保护作用，腐蚀时间为 4 h，基体内部氢化物分布如图 4 所示。可以看出，在相同的渗氢腐蚀条件下，经过 4 h 的渗氢加速腐蚀，无涂层基体内部同样出现了氢化物的析出，且氢化物相互交织成网状结构（图 4a），而涂层试样内部析出的氢化物数量非常少，相互之间也未出

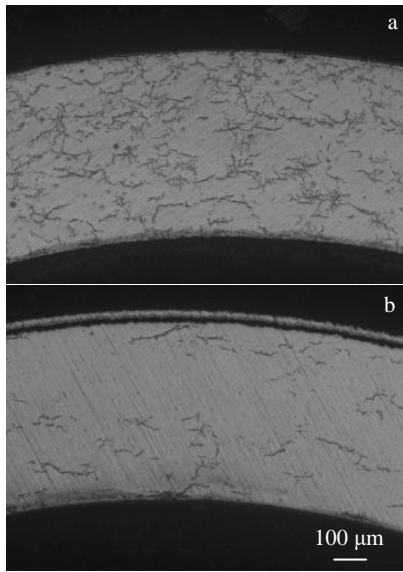


图3 在(420±3) °C/(10.3±0.7) MPa 加速腐蚀 50 d 后 Zr 合金基体及 Cr/Zr 涂层体系基体内部氢化物分布

Fig.3 Hydride distribution of Zr-4 alloy substrate (a) and Zr/Cr coating (b) after corrosion in steam at (420±3) °C/(10.3±0.7) MPa for 50 d

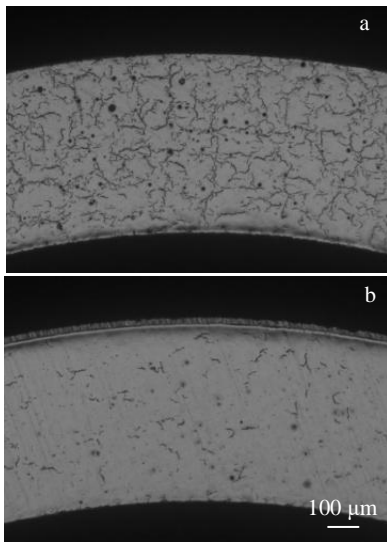


图4 在 360 °C、1 mol/L LiOH 溶液腐蚀 4 h 后 Zr-4 合金基体及 Cr/Zr 涂层体系内部氢化物分布

Fig.4 Hydride distribution of Zr-4 alloy substrate (a) and Zr/Cr coating (b) after corrosion in 1 mol/L LiOH at 360 °C solution for 4 h

现交织情况 (图 4b)。

内部氢化物的存在和取向对于锆合金基体的力学性能影响很大, 不利的氢化物取向析出会显著增加基体的氢脆几率。腐蚀试验结果表明, 在相同腐蚀条件下, 无

涂层基体内部氢化物大量析出, 且相互交织, 必将对锆合金的进一步服役寿命产生不利影响。而基体表面的 Cr 涂层阻碍了氢元素向 Zr-4 基体内部的渗透, 从而抑制了氢化物的析出, 且基体内部析出氢化物的数量和取向也得到了显著的优化, 这对延长锆合金包壳的服役寿命是非常有利的。

2.3 热冲击腐蚀性能

Zr-4 基体以及 Cr 涂层试样在 $\Delta T=800$ °C 热冲击条件下的断面形貌如图 5 所示。其中, 图 5a 是基体经过热冲击后的断面 EDS 元素线扫描, 图 5b 是涂层试样经过热冲击后的断面 EDS 元素线扫描。可以看出, 基体 Zr-4 合金在经过 800 °C 温差的热冲击后, 基体表面已经生成了明显的氧化膜, 厚度约为 2 μm 。反观涂层样品, 由于 Cr 涂层的保护, 膜基界面处出现了明显的 O 浓度梯度, 基体内部 O 元素含量未有明显变化。且经过热冲击后, 涂层并未出现沿界面或内部的开裂现象。

热冲击温差升高到 1000 °C 时, 基体表面氧化膜的厚度已经明显增厚, 且氧化层出现了明显的氧化分层现象。表层是富氧的 Zr 氧化物, 内部是低氧的 Zr 氧化物, 这与 Zr 的分段氧化是一致的。氧化物整体厚度增加到 20 μm 以上 (图 6a), 表明基体的氧化进一步加剧。而涂层试样的基体则并没有明显的氧化迹象, 涂层与基体的界面处依然结合完整, 未出现剥落开裂等现象, 界面

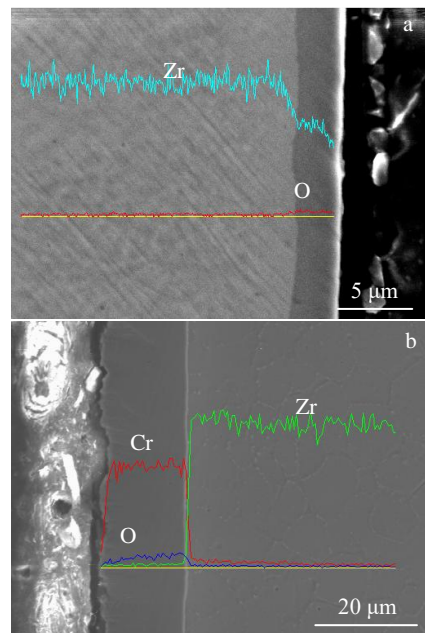


图5 $\Delta T=800$ °C 热冲击 Zr-4 合金基体和 Cr 涂层断面形貌及 EDS 元素线扫描

Fig.5 Cross section morphologies and EDS element line scanning of Zr-4 alloy substrate (a) and Cr coating (b) after thermal shock at $\Delta T=800$ °C

处 Cr、O 以及 Zr 仍旧存在明显的梯度差, O 向基体的扩散被进一步阻止, 如图 6b 所示。值得注意的是, 界面处出现了微小的 Zr/Cr 的互扩散, 表明界面处出现了“冶金”结合状态, 涂层与基体的结合强度进一步加强。

热冲击温差提高到 1200 °C 时, Cr 涂层及 Zr-4 合金基体的断面 EDS 元素线扫描如图 7 所示。可以看出, 基体表面氧化膜厚度快速增加至 70 μm 左右。表明在该温度下, Zr 的氧化速率呈指数增加。涂层样品也呈现出截然不同的氧化形貌。从图 7b 中可以看出, Cr 涂层厚度减薄, 且表面明显生成了一层 Cr 的氧化物, 厚度约在 3 μm。从 O 元素的分布来看, 表面 3 μm 厚度范围内 O 含量最高, 至 Cr 涂层内部 O 含量明显降低, 基体内部则不存在 O 含量明显增大现象。

对比上述试验, 不难看出, 在本次试验条件下, Cr 涂层承受了巨大温差带来的冲击效应, 界面结合非常好。而且, Cr 涂层明显抑制了 Zr-4 合金基体在高温条件下的氧化。尤其是在 $\Delta T \geq 1000$ °C 的超服役条件下, O 元素会首先与 Cr 反应, 并随着时间的延长在 O 浓度梯度和温度的扩散驱动力下向 Cr 涂层内部扩散, 在 Cr/Zr 界面处, 由于扩散驱动力的不足, O 向 Zr 基体的内部扩散会被抑制。

图 8 给出了随热冲击温度变化基体及涂层表面氧化膜的厚度变化曲线。从氧化动力学曲线上可以看出, 随着热冲击温度的升高, 无涂层基体表面氧化膜厚度增长

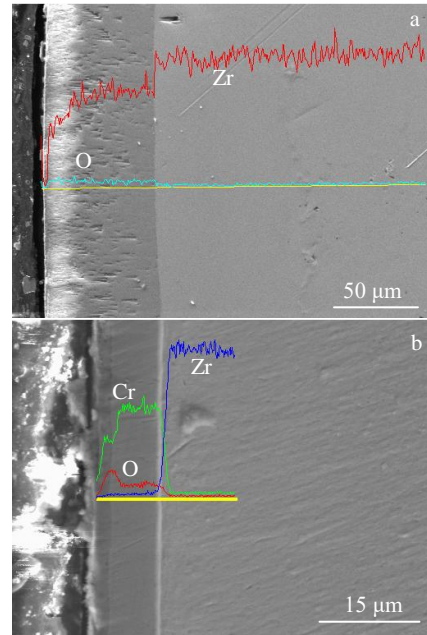


图 7 $\Delta T=1200$ °C 热冲击 Zr-4 合金基体及 Cr 涂层断面形貌及 EDS 元素线扫描

Fig.7 Cross section morphologies and EDS element line scanning of Zr-4 alloy (a) and Cr coating (b) after thermal shock at $\Delta T=1200$ °C

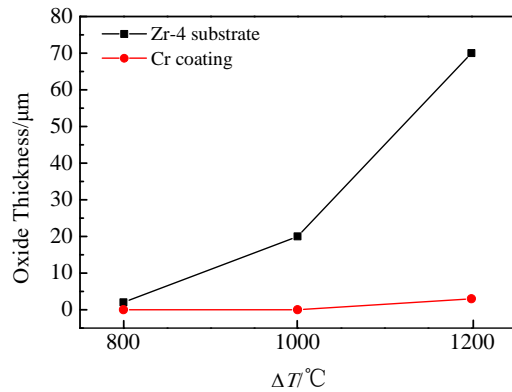


图 8 热冲击条件下的 Zr-4 合金基体与 Cr 涂层的氧化动力学曲线
Fig.8 Oxidation kinetics curves of Zr-4 alloy substrate and Cr coating under thermal shock

很快, 1000 °C 热冲击时的 Zr-4 合金基材表面氧化膜厚度是 800 °C 热冲击的 10 倍左右, 热冲击温度升高至 1200 °C 后, 氧化膜厚度增长了近 30~40 倍。而相应的涂层样品则完全不同, 在热冲击温度为 800 及 1000 °C 时, 表面几乎没有明显的氧化膜存在, 而热冲击温度升高至 1200 °C 时, 生成氧化膜仅 3 μm 左右, 远低于同等温度下 Zr-4 合金基材表面近 70 μm 的氧化膜厚度。可以推测, 随着保温时间的延长, Cr 涂层表面氧化物层的厚

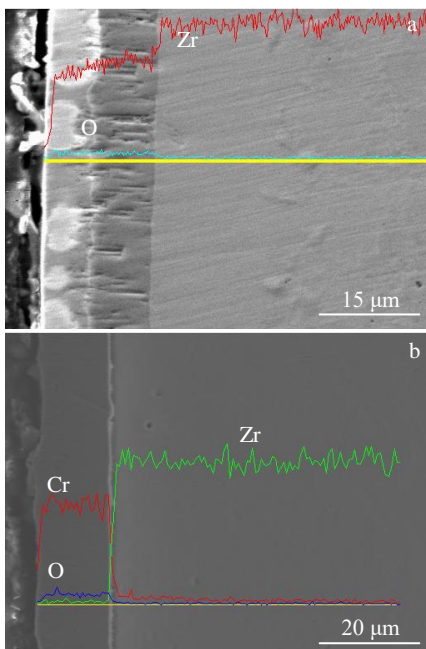


图 6 $\Delta T=1000$ °C 热冲击 Zr-4 合金基体及 Cr 涂层断面形貌及 EDS 元素线扫描

Fig.6 Cross section morphologies and EDS element line scanning of Zr-4 alloy (a) and Cr coating (b) after thermal shock at $\Delta T=1000$ °C

度会进一步增加, Cr 涂层厚度进一步减薄, 并不断起到阻碍 O 元素向 Zr-4 合金基体内部扩散的作用。这也正好符合耐事故技术的设计初衷, 在反应堆失水事故条件下, 涂层延缓了腐蚀介质与基体的接触过程, 滞后了锆水反应, 为后续人工干预创造了容错时间。

2.4 室温及高温拉伸性能

采用室温及 380 °C 高温拉伸试验评价方法分别对无涂层基体以及涂层样品进行力学性能评价。拉伸试验条件如下: 试样室温拉伸试验按 GB/T228.1、高温拉伸试验按 GB/T228.2 的规定进行。拉伸时最大拉伸速率为 (0.005±0.002)/min, 拉伸到达规定非比例延伸强度($R_{p0.2}$)后, 其拉伸速率升高到 0.05/min。

表 1 和表 2 分别是 Zr-4 合金基体和 Cr 涂层样品在室温和高温拉伸条件下的各项性能对比。在室温拉伸条件下, 涂层试样的各项性能指标略小于基体试样, 抗拉强度降低了约 2.5%, 非比例延伸强度降低了约 6.1%, 断后延伸率 ($A_{11.3}$) 降低了约 7.1%, 而在高温拉伸条件下, 涂层试样的各项数据指标则相对有所提升。可以认为, Zr-4 合金表面 Cr 涂层的存在并没有对基体的各项拉伸性能产生明显影响。

图 9 是分别经过室温及 380 °C 高温拉伸后的涂层试样断口形貌。从试样的拉伸断口表面形貌上看, 室温拉伸条件下, 表面涂层的断裂呈现的是沿拉伸方向的垂直断裂, 如图 9a 中的黑色条纹。而高温拉伸条件下, 表面涂层的开裂方向仍垂直于拉伸方向, 但呈现的是无规则的片状开裂(图 9b)。但 2 种试验条件下基体表面的涂层均未出现大面积剥落等失效状态, 表现出与基体良好的附着力。

3.5 室温爆破

按照 ASTM B811 附录 A1 进行室温爆破性能试验, 爆破方式为等升压速率爆破, 升压速率为 13.8 MPa/min。爆破后的各项性能数据对比如表 3 所示。从表中可以看出, 涂层样品的各项指标均相对于基体有所降低。其中, 爆破强度平均降低约 6%, 规定塑形爆破强度降低约 8%, 最大周向伸长率降低约 7%。

表 1 无涂层 Zr-4 合金基体试样以及 Cr 涂层试样室温拉伸性能
Table 1 Tensile properties of uncoated and Cr coated Zr-4 alloy substrate at room temperature

Sample	Tensile strength, R_m /MPa	Non-proportional elongation strength/MPa	Specific elongation, $A_{11.3}/\%$
Zr-4	552	386	30.5
Cr/Zr 1#	537	370	27.0
Cr/Zr 2#	538	358	27.0

表 2 无涂层 Zr-4 合金基体试样及 Cr 涂层试样 380 °C 拉伸性能
Table 2 Tensile properties of uncoated and Cr coated Zr-4 alloy substrate at 380 °C

Sample	Tensile strength, R_m /MPa	Non-proportional elongation strength/MPa	Specific elongation, $A_{11.3}/\%$
Zr-4	237	118	43.5
Cr/Zr 1#	243	124	45.5
Cr/Zr 2#	254	139	48.0

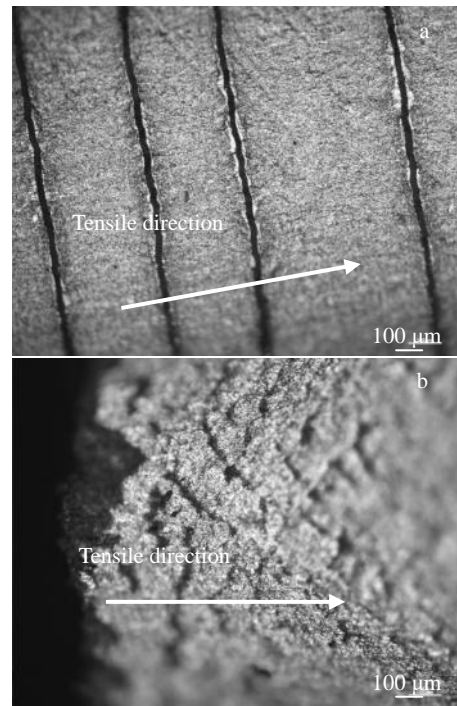


图 9 Cr 涂层试样室温及 380 °C 拉伸断口形貌

Fig.9 Tensile fracture morphologies of Cr coated samples at room temperature (a) and 380 °C (b)

表 3 无涂层 Zr-4 合金基体试样及 Cr 涂层试样室温爆破性能
Table 3 Bursting performance of uncoated and Cr coated Zr-4 alloy substrate at room temperature

Sample	Bursting strength/MPa	Specified shaped bursting strength/MPa	Total circumferential elongation/%
Zr-4	699.96	610.6	45.34
Cr/Zr 1#	656.34	572.5	42.22
Cr/Zr 2#	657.09	550.8	42.1

图 10 分别是 Zr-4 基体及涂层试样在试样爆破口附近断裂的宏观及放大 100 倍后的微观形貌。可以看出, 2 种试样的爆破破裂形貌完全不同。基体管子圆周和轴向方向均呈现了比较一致的破裂方式, 如图 10a 所示,

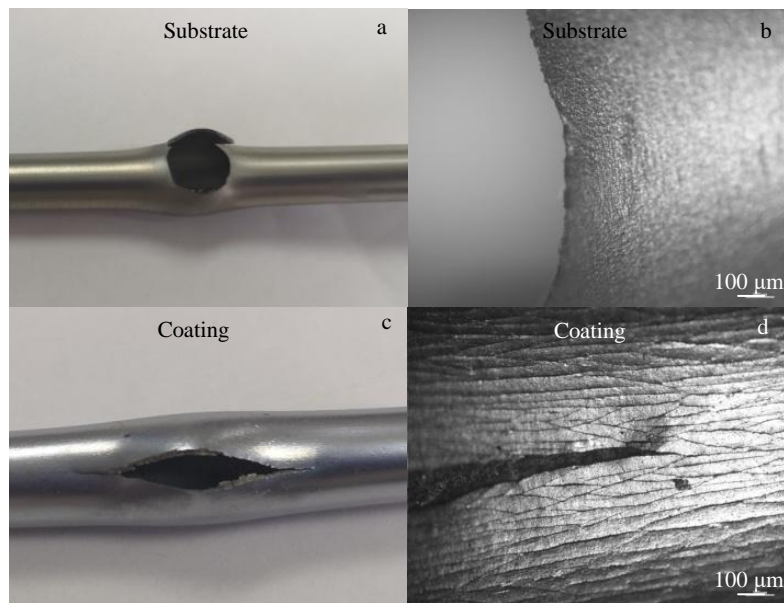


图 10 Zr-4 合金基体及 Cr 涂层试样室温爆破断口宏观及微观形貌

Fig.10 Macro (a, c) and micro (b, d) morphologies of Zr-4 alloy substrate (a, b) and Cr coated (c, d) samples after internal pressure blasting at room temperature

而涂层试样则在轴向方向破裂尺度较大, 圆周方向其伸长率与基体破裂尺寸大致一致, 如图 10b 所示。微观形貌上, 基体试样爆破后断口平整, 而涂层试样在爆破裂口附近, 呈现出一致的龟裂。分析认为, 基体在爆破应力作用下呈现均匀的塑性变形, 而涂层试样则由于其相对较低的塑性, 同等应力水平下其变形速率小于 Zr-4 合金基体, 从而在瞬时高爆破应力下由于涂层与基体形变步调不一致导致表面脆性龟裂纹的产生。

3 结 论

1) Cr 涂层明显抑制了基体在高温蒸气条件下的腐蚀, 阻碍了氯化物的析出。同时, 在高温热冲击腐蚀条件下, Cr 涂层成为 O 向基体扩散的阻挡层, 避免了 Zr-4 合金基体在 $\Delta T \geq 1000$ °C 条件下的快速氧化, 涂层的耐事故能力非常显著。

2) 在同等拉伸或爆破条件下, 由于 Cr 涂层与基体的变形速率不一致, 使得表面涂层呈现出脆性开裂, 但并未对 Zr-4 合金基体的抗拉强度、爆破强度等力学性能指标产生明显影响。

3) Cr 涂层能够显著提高 Zr-4 合金基体在正常条件下的服役性能, 并增强了非正常事故条件下的容错能力, 是理想的锆合金包壳耐事故材料之一。

参考文献 References

[1] Han X C, Wang Y, Peng S M *et al. Corrosion Science*[J], 2019,

149: 45

[2] Yang Z B, Cheng Z Q, Qiu J *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2018, 47(3): 794

[3] Bischoff J, Delafoy C, Vauglin C. *Nuclear Engineering and Technology*[J], 2018, 50(2): 223

[4] He W, Yuan G, Luan B *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2018, 47(1): 82

[5] Hirano M, Yonomoto T, Ishigaki M. *Journal of Nuclear Science and Technology*[J], 2012, 49(1): 1

[6] Sawarn T K, Banerjee S, Samanta A. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2015, 467: 820

[7] Bragg-Sitton S. *Nuclear News*[J], 2014, 53: 83

[8] Park D J, Kim H G, Jung Y I *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2016, 482: 75

[9] Terrani K A, Zinkle S J, Snead L L. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2014, 448: 420

[10] Younker I, Fratoni M. *Progress in Nuclear Energy*[J], 2016, 88: 10

[11] Terrani K A. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2018, 501: 13

[12] He L X, Liu C H, Lin J H *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2021, 551: 152 966

[13] Park D J, Kim H G, Park J Y *et al. Fusion Engineering and Design*[J], 2016, 111: 561

[14] Carr J, Vasudevamurthy G, Snead L *et al. Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2016, 25(6): 2347

- [15] Roberts D A. *Thesis for Master*[D]. Knoxville: University of Tennessee, 2016
- [16] Yeom H, Hauch B, Cao G *et al. Thin Solid Films*[J], 2016, 615: 202
- [17] Umretiya R V, Elward B, Lee D *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2020, 541: 152 420
- [18] Fazi A, Aboufadi H, Lyer A H S *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2021, 549: 152 892
- [19] Kashkarov E B, Sidelev D V, Syrtanov M S *et al. Corrosion Science*[J], 2020, 175: 108 883
- [20] Jiang J S, Zhan D K, Lv J N *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2021, 409: 126 812
- [21] Han X C, Chen C, Tan Y Q *et al. Corrosion Science*[J], 2020, 174: 108 826
- [22] Park J H, Kim H G, Park J Y *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2015, 280: 256
- [23] Zhong W C, Mouche P A, Heuser B J. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2018, 498: 137
- [24] Han X, Xue J, Peng S H *et al. Corrosion Science*[J], 2019, 156: 117

Microstructure and Properties of Accident Tolerant Cr Coating Synthesized on Zr-4 Alloy

Wang Yanfeng¹, Geng Juanjuan¹, Wang Yifei¹, Zhang Changwei¹, Yue Huifang², Gao Shixin², Li Zhengxian¹

(1. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

(2. Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610213, China)

Abstract: Cr coating was prepared on the surface of Zr-4 alloy by plasma enhanced physical vapor deposition technology, and the interface between coating and substrate was bombarded and strengthened by Cr ion before coating deposition. The properties of the coating system and its influence on the zirconium alloy matrix were evaluated. The high temperature steam accelerated corrosion test results show that compared with the uncoated Zr-4 alloy substrate sample, the diffusion of oxygen into the Zr-4 alloy substrate is obviously hindered and the formation of harmful hydrides in the substrate is effectively inhibited. The Cr coated sample does not fall off, and the substrate is not oxidized in the high temperature (>1000 °C) thermal shock test, but the uncoated substrate is totally oxidized. The tensile and internal pressure blasting tests results also show that the Cr coating exhibits good adhesion to the Zr-4 substrate, with little effects on mechanical properties of Zr-4 substrate. It can be considered that the Cr coating is one of the ideal accident-tolerant coating materials on Zr-4 cladding.

Key words: Cr coating; Zr alloy cladding; accident tolerance; high temperature steam corrosion

Corresponding author: Wang Yanfeng, Master, Senior Engineer, The Corrosion and Protection Center, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, Tel: 0086-29-86283410, E-mail: yfwang420@163.com