

超音速火焰喷涂制备 Cr 涂层及其高温氧化性能

申晓凤^{1a}, 黄娇^{1a}, 李志康^{1a}, 王全伟^{1a}, 樊立峰^{1b}, 马文^{1a}, 张鹏省²

(1. 内蒙古工业大学 a. 材料科学与工程学院 内蒙古自治区薄膜与涂层重点实验室 b. 稀土金属材料工程研究中心, 呼和浩特 010051; 2. 西北有色金属研究院, 西安 710016)

摘要: **目的** 探索一种高效制备核电用包壳材料锆合金表面涂层的方法, 以应对反应堆失水事故, 提高核电安全性。**方法** 采用超音速火焰喷涂技术在 Zr-4 合金表面制备 Cr 涂层, 高温氧化试验在 1 200 °C 空气中进行, 氧化时间 30 min。通过 X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电镜 (SEM) 研究 Cr 涂层氧化前后的结构和显微组织。采用划痕法测试涂层与基体结合力。采用金相显微镜 (OM) 观察划痕形貌。**结果** 采用 HVOF 技术可以在锆合金基体上制备的涂层主要为体心立方结构的金属 Cr 同时含有约 21.9% 密排六方结构 (HCP) 的 Cr_2O_3 。抛光可以减少 Cr_2O_3 至约 10.1%。涂层由层状结构、未熔颗粒和少量孔隙组成。 Cr_2O_3 主要分布在层状结构中, 未熔颗粒形成的不规则块状结构基本不含氧, 主要为金属 Cr。涂层与基体的结合力为 77~94 N。喷涂工艺参数为煤油流量 23 L/h、氧气流量 880 L/h、喷涂距离 330 mm 的涂层样品结合力最高, 为 94 N。在 1 200 °C 空气中氧化 30 min 后, 涂层靠近基体界面处形成 11~14 μm 厚的连续致密层, 而靠近界面处的基体衬度变暗, 能谱信息显示含有 Cr, 因此判断该区域为 Zr-Cr 过渡层, 厚度约为 5 μm , 说明存在基体与涂层的互扩散层, 且 Zr 向涂层的扩散速率明显大于 Cr 向基体的扩散速度。有 Cr 涂层的 Zr 基体没有发生氧化, 涂层内部也基本没有氧化, 而没有涂层覆盖的基体氧化层厚度在 120 μm 以上。**结论** 采用 HVOF 可以在锆合金表面制备出结构致密、与基体结合紧密且抗高温氧化性能优良的金属 Cr 涂层。

关键词: 核电; 超音速火焰喷涂; Cr 涂层; 高温氧化性能

中图分类号: TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)02-0412-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.02.040



扫码查看文章讲解

Preparation of Cr Coating by HVOF and Its Oxidation Performance

*SHEN Xiao-feng^{1a}, HUANG Jiao^{1a}, LI Zhi-kang^{1a}, WANG Quan-wei^{1a},
FAN Li-feng^{1b}, MA Wen^{1a}, ZHANG Peng-xing²*

(1. a. Inner Mongolia Key Laboratory of Thin Film and Coatings, School of Materials Science and Engineering,
b. Engineering Research Center of Rare Earth Metals, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China;

收稿日期: 2021-12-31; 修订日期: 2022-04-25

Received: 2021-12-31; Revised: 2022-04-25

基金项目: 内蒙古自治区自然科学基金 (RZ2000002056); 内蒙古工业大学校级自然科学基金 (RZ1900002412)

Fund: Natural Science Foundation of Inner Mongolia Autonomous Region (RZ2000002056); Natural Science Foundation of Inner Mongolia University of Technology (RZ1900002412)

作者简介: 申晓凤 (1997—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为核电用锆合金表面涂层。

Biography: SHEN Xiao-feng (1997-), Female, Postgraduate, Research focus: coatings on zirconium alloys used in nuclear.

通讯作者: 黄娇 (1988—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为金属材料腐蚀与防护。

Corresponding author: HUANG Jiao (1988-), Female, Doctor, Associate professor, Research focus: corrosion and protection of materials.

引文格式: 申晓凤, 黄娇, 李志康, 等. 超音速火焰喷涂制备 Cr 涂层及其高温氧化性能[J]. 表面技术, 2023, 52(2): 412-421.

SHEN Xiao-feng, HUANG Jiao, LI Zhi-kang, et al. Preparation of Cr Coating by HVOF and Its Oxidation Performance[J]. Surface Technology, 2023, 52(2): 412-421.

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

ABSTRACT: The purpose of this study is to explore an efficient method of preparing zirconium alloy surface coating for nuclear power cladding material, in order to improve the high temperature oxidation performance of zirconium claddings resisting severe accidents. Due to the advantages of dense coating, high bonding strength and low oxidation, High-velocity oxy-fuel (HVOF) thermal spraying was used to prepare Cr coating on Zr-4 alloy. Microstructure was observed by X-ray diffractometer (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy dispersion spectroscope. The adhesion between Cr coating and substrate was measured by scratch tests, The macro-scratch morphology was observed by optical microscopy (OM). Results show that Cr coating prepared by HVOF is composed of Cr with body centered cubic (bcc) structure and approximately 21.9% Cr₂O₃ with hexagonal close-packed (HCP) structure. Polishing can reduce the Cr₂O₃ content to about 10.1%. The morphology of Cr coating consists of un-melted white particle and lamellar structure in majority and pores in minority. Cr₂O₃ is mainly distributed in the layered structure, and the irregular massive structure formed by un-melted particles containing little oxygen is mainly Cr metal. Adhesion between Cr coating and substrate is of 77 N in minimum and 94 N in maximum. The maximum adhesion is 94 N under the spraying process with parameters of kerosene flow rate of 23 L/h, oxygen flow rate of 880 L/h, and coating spraying distance of 330 mm. The oxidation test in air at 1 200 °C for 30 min shows that a mutual diffusion layer about 14 μm to 16 μm is formed. The mutual diffusion layer consists of a compact Cr-Zr layer approximately 11 μm to 14 μm containing Zr in coatings next to the interface of matrix and approximately 5 μm dark Zr-Cr layer the matrix next to the interface of the coating. This indicates a faster diffusion of Zr from the matrix to the Cr coating than that of Cr from the coating to the matrix. Cr coatings prepared by HVOF oxidized little after the exposure of air at 1 200 °C for 30 min. Zr matrix covered by Cr coatings covered by Cr coating is not oxidized while oxide films of Zr matrix uncovered with Cr coating is above 120 μm in thickness, which illustrates that Cr coating prepared by HVOF has an excellent protective property to Zr matrix.

KEY WORDS: nuclear; HVOF; Cr coating; high temperature oxidation

锆合金由于热中子吸收截面低, 在 300~400 °C 高温高压水中具有优良的耐蚀性能以及抗辐照损伤性能, 同时具有良好的力学性能而被广泛用作水冷动力堆燃料包壳材料。但锆合金包壳在失水事故工况下与高温水蒸气 (约 1 000 °C) 会发生剧烈氧化反应并产生大量氢气和热量, 容易导致反应堆堆芯熔化和氢气爆炸等安全事故。特别是 2011 年福岛核电站事故后, 锆合金在事故工况下的服役性能引起广泛的关注, 事故容错燃料 (ATF) 成为新的研发热点。锆合金表面涂层对现有核燃料体系改变小, 不改变现有管材的加工工艺和焊接技术, 具有研发周期短、经济性好的优点而成为 ATF 包壳材料研发重点之一。

由于在大于 1 200 °C 蒸汽条件下, Al、Cr 和 Si 具有比锆合金更优良的耐腐蚀性能, 所以当前锆合金表面涂层制备的主流思想是涂层成分中至少含有上述 3 种元素中的一种, 如 Cr^[1-3]、FeCrAl^[4-5]、TiAlN^[6-7]、TiAlC^[8]、TiN^[9-10]、CrN^[11-13]、SiC^[14-15]等。其中关于 Cr 涂层的研究最多, Cr 的热膨胀系数为 $6.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (0~100 °C), 与锆的热膨胀系数 $5.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (0~100 °C) 接近, 在包壳升温或腐蚀过程中不易脱落。全球首次完成燃料循环的首个标准长度增强型事故容错燃料 (EATF) 概念核燃料组件使用的包壳涂层成分也为 Cr^[16]。由此可见, 锆合金表面 Cr 涂层是理想的 ATF 包壳候选材料。锆合金表面 Cr 涂层的制备方法主要

有物理气相沉积、冷喷涂和激光熔覆三大类。物理气相沉积可以制备出纳米尺寸的有择优生长的 Cr 涂层。黄鹤等^[17]用磁控溅射和多弧离子镀制备的 Cr 涂层平均晶粒尺寸分别为 25.79 nm 和 29.00 nm, 在 800 °C 高温环境下 Cr 涂层 7 h 内氧化增重分别为 5.616 mg/cm² 和 6.434 mg/cm², 对锆合金基体有很好的保护作用。王浩然等^[18]采用多弧离子镀技术制备的锆合金表面纯 Cr 涂层, 沉积温度为 420 °C 时, 平均晶粒尺寸为 0.986 nm, 此时涂层的结合力为 29 N。但物理气相沉积真空度一般在 $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ Pa}$ 之间^[18-22], 靶材纯度在 99.5% 以上^[2,23-24], 存在沉积效率低的问题, 沉积速率不足 1 μm/h^[25-27], 对长度接近 4 m 的包壳管来说, 生产成本较高。冷喷涂以预加热的压缩气体如氮气或氩气作为载气, 以高速固相粒子撞击到基体表面, 产生较大的塑性变形沉积到基体表面上形成涂层, 沉积涂层依赖于颗粒动能, 沉积温度低 (目前一般采用的气体的温度最高为 900 °C)^[28-30], 能有效防止涂层在沉积过程中发生氧化。采用冷喷涂工艺制备的 Cr 涂层^[31], 在蒸汽环境下表现出优良的耐腐蚀性能, 但由于涂层处于加工硬化状态, 涂层塑性较差。同时, 为了增加涂层与基体的结合力^[32], 载气通常采用氮气或其混合气体, 制造成本较高。激光熔覆技术, 由于加热/冷却速率快, 熔覆速度为 0.5~2.0 m/min, 熔覆层厚度通常大于 0.5 mm, 熔覆层与基体之间可以形成强冶金

结合。李锐等^[1]采用激光熔覆技术制备的 Zr-1Nb 合金表面 Cr 涂层,在 1 200 ℃高温蒸汽中氧化 3 600 s, Cr 在锆合金中的扩散距离为 0.18 μm,表明涂层及基体之间具有强冶金结合, Cr 涂层可以保护 Zr 基体不受外部腐蚀环境的影响。Kim 等^[33]采用激光熔覆技术制备的 Zr-4 合金管表面 Cr 涂层,在 1 200 ℃高温蒸汽中氧化 2 000 s,涂层与基体界面处没有形成 α-Zr 阻止了氧通过 Cr 涂层的扩散。但是激光熔覆技术由于快速加热和冷却的特性,涂层内部也易受到应力的影响,薄的基体容易发生变形^[34-36],超音速火焰喷涂(HVOF)广泛应用于 WC/Co 系列纳米结构涂层,是制备高温耐磨涂层较为理想的技术。柏洪武等^[37]采用 HVOF 技术制备的 Q345 碳钢板表面 WC-12Co 涂层、WC-10Co4Cr 涂层、WC-10Ni 涂层和 WC-20Cr₃C₂-7Ni 涂层(350 μm),WC-12Co 涂层孔隙率为(0.41±0.09)%、WC-10Co4Cr 涂层孔隙率为(0.45±0.11)%、WC-10Ni 涂层孔隙率为(0.57±0.12)%、WC-20Cr₃C₂-7Ni 涂层孔隙率为(0.71±0.16)%。由于喷射粒子速度高且火焰温度低,其制备的涂层最高密度理论上可以达到 99.9%,涂层结合强度高达 70 MPa^[38],硬度高,孔隙率通常低于 2%^[39]且氧化程度低^[40],该技术已经广泛应用于易于受到机械载荷、在高温恶劣环境下零部件的表面制备 Ni 基高温耐蚀合金涂层^[41-42]、Cr₃C₂ 基硬质合金涂层^[43]、Fe 基非晶合金涂层^[39]等金属涂层的制备。例如, Tarbiat Modares 大学的 Zakeri 等^[42]采用 HVOF 技术制备的低碳钢基体表面 NiCoCrAlY 涂层(约 200 μm 厚),其孔隙率和氧化物含量分别为 0.92%和 2.21%。捷克科学院的 Daniel 等^[43]采用 HVOF 技术制备的圆柱形高速钢表面 Cr₃C₂-NiCr 基涂层(约 400 μm 厚)表面致密。伏利等^[44]采用 HVOF 技术制备的 45 钢表面 CoNiCrAlY 涂层(280 μm 厚),涂层平均孔隙率为 0.48%。近年来,该技术也被用于制备核电用锆合金包壳表面涂层制备研究中。上海交通大学的 Jin 等^[45]采用 HVOF 技术制备的 Zr-2.5Nb 合金表面 Cr₃C₂-NiCr 涂层,涂层表面呈灰色,涂层内部均匀致密,涂层与基体界面处结合良好,在 700~1 000 ℃高温蒸汽中氧化 1 h 后,涂层仍然与基体结合良好。上海工程学院的 Yang 等^[46]采用 HVOF 技术制备的 Zr-4 合金表面 Cr₃C₂-NiCr 涂层(约 110 μm 厚),在 1 200 ℃高温蒸汽中氧化 1 h,涂层表面有一层致密的氧化铬,而基体没有氧化。说明采用 HVOF 制备锆合金表面金属 Cr 涂层是可行的。因此本研究拟采用 HVOF 喷涂技术制备锆合金表面 Cr 涂层,研究不同 HVOF 喷涂工艺制备的 Cr 涂层在高温空气中氧化后的性能。

1 试验

基体采用由西部新锆核材料科技有限公司提供

的 Zr-4 (Zr-1.5Sn-0.2Fe-0.1Cr, 名义成分)合金板材(25 mm×10 mm×3.76 mm)。喷涂用 Cr 粉由北京联合涂层技术有限公司提供,纯度为 99.5%,粒径大小为 15~45 μm。采用 JP-5000 型超音速多功能喷涂设备在 Zr-4 合金板材的一个面上沉积 Cr 涂层,喷涂前用粒径大小为 187.5 μm 的 Al₂O₃ 颗粒对基体表面进行喷砂,即基体表面粗化处理。喷枪移动速度为 500 mm/s,喷枪纵向步长为 5 mm,载气(N₂)流量为 400 L/min,基体预热温度为 250 ℃,喷涂温度为 210 ℃,送粉速率为 58.32 g/min,喷涂遍数为 8 遍。本试验采用 4 种不同喷涂工艺参数的 Cr 涂层,按喷涂工艺对其进行编号 H-A-B-C,其中 H 代表超音速火焰喷涂工艺,A 代表煤油流量(m³/h),B 代表氧气流量(L/min),C 代表喷涂距离(mm),具体样品制备工艺参数如表 1 所示。采用上海意丰电炉有限公司的 KSY-15-16 箱式电阻炉在 1 200 ℃下对试样进行氧化试验,氧化 30 min 后快速放入约 25 ℃自来水中冷却。采用 QUANTA FEG 650 场发射环境扫描电镜(SEM)及其配备的能谱仪(EDS)观察并分析涂层氧化前后的横截面形貌及微区成分。

表 1 超音速火焰喷涂 Cr 涂层的制备工艺参数
Tab.1 Preparation parameters of Cr coatings by HVOF

Samples	Kerosene flow rate/(L·h ⁻¹)	Oxygen flow rate/(L·h ⁻¹)	Spraying distance/mm
H-25-800-330	25	800	330
H-20-800-330	20	800	330
H-23-880-330	23	880	330
H-20-800-300	20	800	300

氧化试验前后涂层的物相结构采用日本理学 D/MAX-2500/PC 型 X 射线衍射仪(Cu Kα)分析,电压为 48 kV,电流为 30 mA,步长为 0.02°,扫描速度为 3 (°)/min, 2θ 为 40°~90°。通过采用 K 值法对涂层物相成分含量进行计算,K 值法适用于两相系统,若知道第一相对第二相的 K 值,又测定了两相的强度比 I₁/I₂ (I₁、I₂ 为积分各物相最强峰的面积),即可求出各相的质量百分比^[47]。已知 $RIR_{Cr(110)} = 4.41$ (JCPDF card NO.06-0694), $RIR_{Cr_2O_3(116)} = 1.8$ (JCPDF card NO.38-1479),则:

$$K = \frac{RIR_{Cr(110)}}{RIR_{Cr_2O_3(116)}} \quad (1)$$

$$\text{又有} \begin{cases} w_1 + w_2 = 1 \\ \frac{I_1}{I_2} = K \times \frac{w_1}{w_2} \end{cases} \quad (2)$$

解之即得:

$$w_1 = \frac{1}{1 + K \times \frac{I_2}{I_1}}; w_2 = \frac{1}{1 + \frac{I_1}{KI_2}} \quad (3)$$

式中: w_1 是 Cr 的质量百分比; w_2 是 Cr_2O_3 的质量百分比; I_1 是积分 Cr 相最强峰的面积; I_2 是积分 Cr_2O_3 相最强峰的面积。

涂层与基体间结合力利用划痕法测试, 设备采用兰州中科凯华科技开发有限公司 WS-2005 型涂层附着力自动划痕仪测试, 测试开始前仪器需先预热 15 min, 设置加载力 120 N, 加载速度 100 N/min, 划痕长度 5 mm。采用声发射检测技术判断涂层是否脱落, 即将涂层划破或剥落时产生的微弱声信号时的载荷判定为涂层的临界载荷或涂层与基体的结合力。采用北京普瑞赛斯仪器有限公司的 Axio Observer 光学显微镜 (OM) 观察涂层划痕的形貌。膜基结合力测试用样品表面用砂纸进行粗磨并抛光, 磨抛后的涂层厚度用英国牛津 Oxford-233 E 型测厚仪测得厚度约 30 μm 。

2 结果与讨论

2.1 结构组织分析

图 1 为采用 HVOF 制备的 Cr 涂层样品 H-23-880-330 抛光前后的 X 射线衍射谱峰与制备用 Cr 粉的对比。其他 3 个工艺参数制备的涂层 XRD 结果与样品 (H-23-880-330) 的类似, 因此图中只给出了 H-23-880-330 样品涂层抛光前后的衍射谱峰。可以看出, 制备涂层用的粉末为体心立方 (BCC) 结构的金属 Cr 单质, 采用 HVOF 喷涂工艺制备的涂层主要由 BCC 结构的 Cr 单质构成, 同时还出现了微弱的密排六方 (HCP) 结构的 Cr_2O_3 的谱峰, 说明该工艺可以制备出金属 Cr 涂层, 但存在少量 Cr 涂层氧化的现象。将

涂层抛光后, 涂层的金属光泽更加明显 (图 1), Cr_2O_3 的谱峰明显变弱, Cr_2O_3 含量由抛光前的约 21.9% 减少到抛光后的约 10.1%。因此可以说明涂层发生氧化一方面是由于熔融态的 Cr 粒子在运动过程中与氧气反应发生氧化, 生成 Cr_2O_3 后沉积到基体表面; 另一方面是由于熔融态 Cr 粒子沉积在基体上之后, 由于粒子温度过高, 后续粒子没有及时补充, 造成 Cr 与氧气接触时间过长所致。因此在涂层制备结束时应采取一定措施对涂层进行保护以减少氧化。

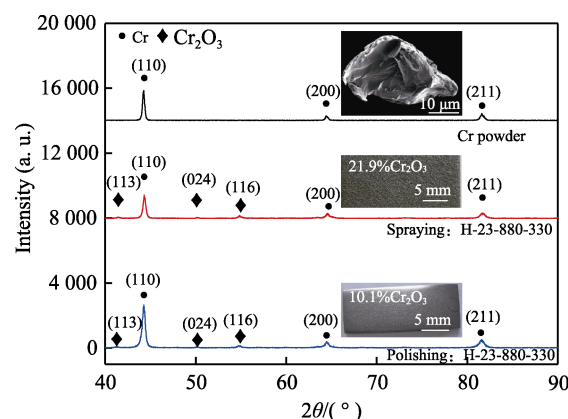


图 1 Cr 粉与不同工艺 Cr 涂层氧化前宏观形貌及 X 射线衍射谱峰

Fig.1 Morphology and XRD peaks of Cr powder and Cr coatings before oxidation

图 2 是不同工艺参数制备的 Cr 涂层氧化前的横截面背散射电子 (BSE) 像及对应位置局部放大图像。可以看出, 涂层主要由熔融的扁平粒子和半熔融变形

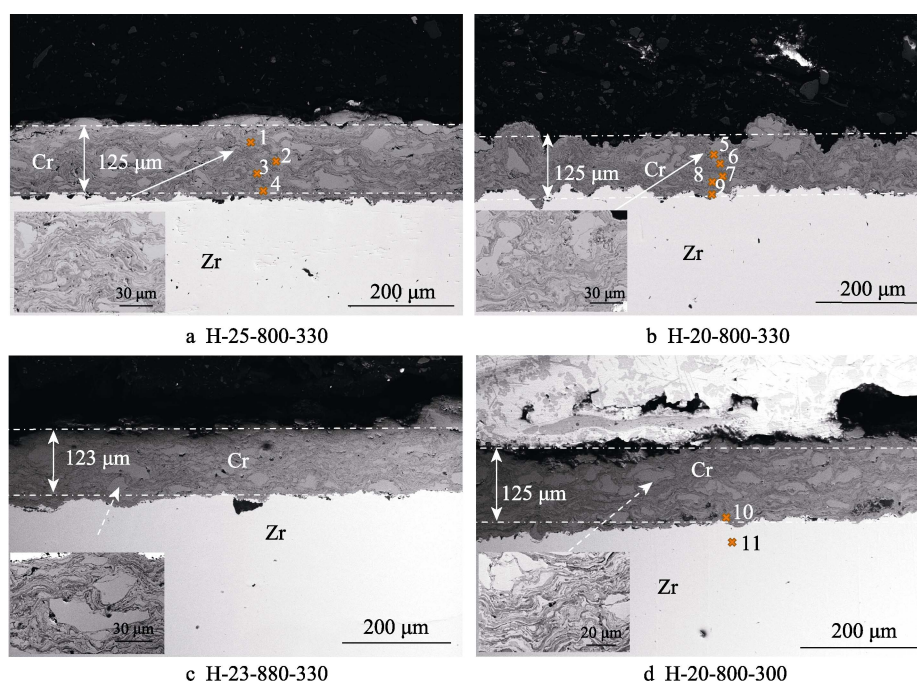


图 2 不同工艺参数制备的 Cr 涂层氧化前的横截面形貌 BSE 图像

Fig.2 Cross sectional morphology BSE image of Cr coatings by various HVOF parameters before oxidation

颗粒组成。根据不同衬度的形貌可知,涂层主要包含白色颗粒、灰色层片组织、孔隙。其中白色颗粒是由未熔融的颗粒堆积而成,形状为不规则;灰色层片组织是由于沉积的粒子被后续粒子撞击,较大的塑性变形使得粒子呈扁平状结构,结合图 2 中对应位置能谱信息(表 2)可以看出,灰色层片组织的氧质量分数为 15%~33%,这说明熔化态的 Cr 粒子在富氧环境下

表 2 对应图 2 中位置 1~11 的能谱信息
Tab.2 EDS information of points from 1 to 11 in Cr coatings corresponding to fig.2

Morphology (Morph.)	Position (Post.)	Element/wt. %		
		O	Cr	Zr
White Particle	2	4.5	91.6	—
	4	—	95.6	—
	6	—	92.3	—
Lamellar Structure	1	24.7	70.7	—
	3	28.4	66.6	—
	5	20.5	74.9	—
	7	19.4	77.8	—
	8	33.1	61.5	—
	9	15.7	78.1	—
Substrate	10	33.1	58.4	—
	11	2.7	0.6	77.3

发生了部分氧化,白色颗粒相比于灰色层片组织更加致密且氧质量分数更低,为 4.5%。H-25-800-330、H-20-800-330、H-23-880-330、H-20-800-300 样品涂层厚度分别约为 125、125、123、125 μm ,相同喷涂次数和送粉速率下,本试验所用工艺参数对涂层厚度的影响不大,且所有涂层样品内部都没有明显裂纹,H-20-800-330 样品的孔隙最少,最为致密,但表面粗糙度最大。

2.2 性能分析

图 3 是不同工艺参数制备的 Cr 涂层氧化前的划痕形貌和声信号(AE)图。通常涂层表面有微裂纹出现时对应的载荷为 L_{c1} ,当涂层出现小范围剥落时对应的载荷为 L_{c2} ,基体露出表面时对应的载荷为 L_{c3} ,一般用 L_{c2} 表示涂层与基体的结合力。可以看出,4 种工艺参数制备的样品膜基结合力按从大到小的顺序排列依次为 H-23-880-330(94.1 N) > H-25-800-330(89.8 N) > H-20-800-330(80.5 N) > H-20-800-300(77.1 N),即喷涂工艺为煤油流量 23 L/h、氧气流量 880 L/h、喷涂距离 330 mm 的涂层样品膜基结合力最优。同时可以看出,相同煤油流量 20 L/h 时,喷涂距离为 330 mm 时制备的涂层膜基结合力优于喷涂距离 300 mm 时的;相同喷涂距离(330 mm)时,煤油流量为 23 L/h 时的要优于 25、20 L/h 时的。

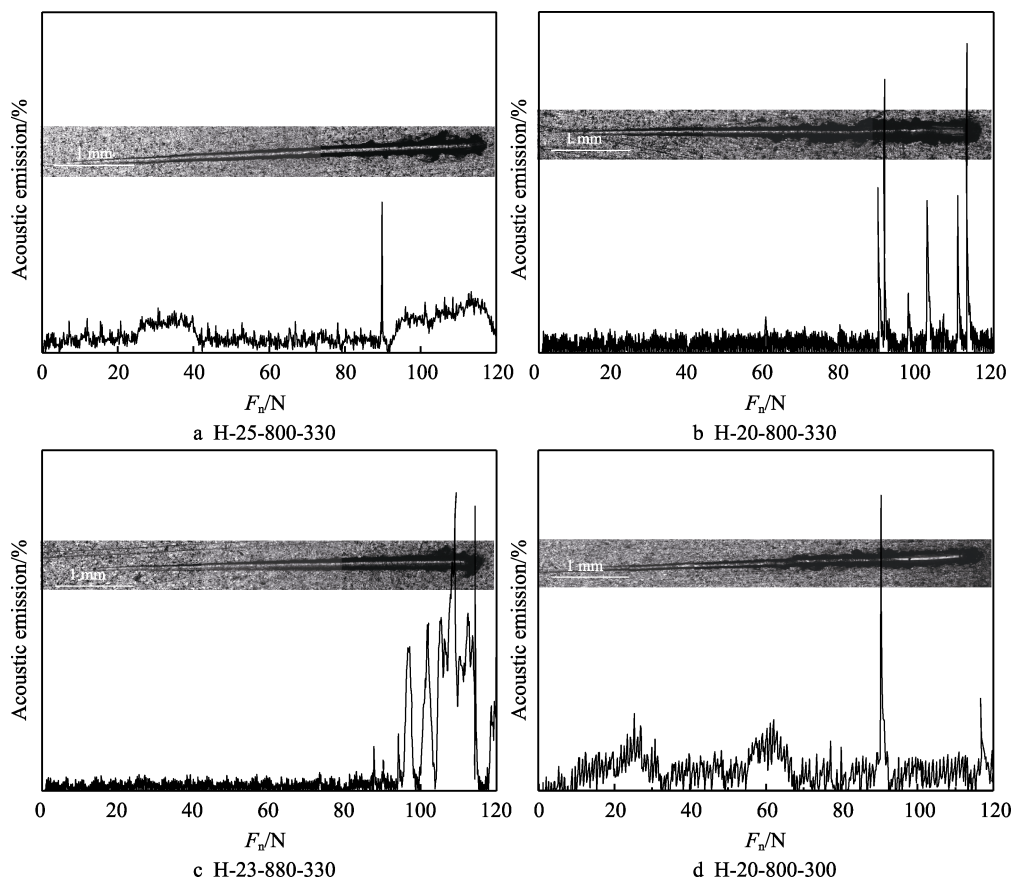


图 3 不同工艺参数制备的 Cr 涂层氧化前的膜基结合力
Fig.3 Adhesion properties between Cr coating and the substrate





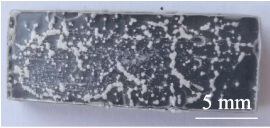
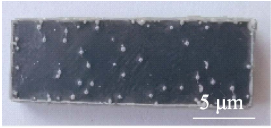
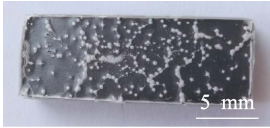
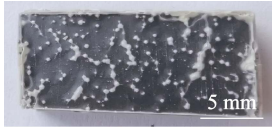
表 3 是不同工艺参数制备的 Cr 涂层和 Zr 基体在 1 200 ℃空气中氧化 30 min 后的表面宏观形貌。可以看出,采用 HVOF 制备的 Cr 涂层在空气中氧化 30 min 后涂层覆盖完整,表面光滑且没有出现裂纹和涂层脱落,涂层表面呈现绿色;而相同条件下基体氧化后表面有很多白色斑点,且边缘处氧化膜也开始变为白色,说明没有涂层保护的基体氧化层较厚。

图 4 是不同工艺参数制备的 Cr 涂层在 1 200 ℃空气中氧化 30 min 后的横截面形貌 BSE 图像和部分区域能谱信息。与氧化前相比,靠近界面处的涂层变得更加致密,其衬度与白色未熔颗粒衬度一致且沿着界面连续完整分布。能谱信息显示,该致密层中含有 Zr (表 4),因此判断该区域为 Cr-Zr 过渡层,厚度为 11~14 μm,这是由于基体中的 Zr 向涂层扩散引起的。而靠近界面处的基体衬度变暗,能谱信息显示含有 Cr,因此判断该区域为 Zr-Cr 过渡层,厚度约为 5 μm,这是由于涂层中的 Cr 向基体扩散引起的。这也说明基体中 Zr 向涂层扩散的速率比 Cr 从涂层向基体扩散

的速度快,这与涂层中孔隙较多加速扩散有关。从涂层整体形貌看, H-25-800-330、H-20-800-330、H-23-880-330、H-20-800-300 样品氧化后,涂层厚度分别约为 120、125、120、120 μm。涂层依然由灰色层片组织和白色颗粒组成,但是灰色层片组织变得更加细小。对比氧化前后能谱结果(表 2 和表 4),灰色层片组织的氧质量分数(15%~31%)和氧化前基本一致,白色颗粒氧含量变化不大,说明涂层内部基本没有发生氧化。试验工艺参数条件下制备的涂层在 1 200 ℃空气中氧化 30 min 后氧化程度没有明显差别。图 5 是没有涂层保护的锆基体在相同条件下氧化后的横截面形貌 BSE 图像,可以看出,锆合金基体氧化后生成约 134 μm 厚的氧化膜,说明采用 HVOF 工艺制备的涂层对金属基体有明显的保护作用。

本试验制备的涂层厚度为 120~125 μm,试验条件下工艺参数的改变对涂层厚度、显微结构、金属涂层氧化程度以及在 1 200 ℃高温空气中抗氧化性能没有明显影响,但对涂层粗糙度和结合力的影响较大。

表 3 不同工艺参数制备的 Cr 涂层和 Zr 基体在 1 200 ℃空气中氧化 30 min 后的表面宏观形貌
Tab.3 Surface morphology of Cr coatings and Zr substrates after oxidation at 1 200 ℃ for 30 min

Position	H-25-800-330	H-23-880-330	H-20-800-330	H-20-800-300
Cr coatings				
Zr substrate				

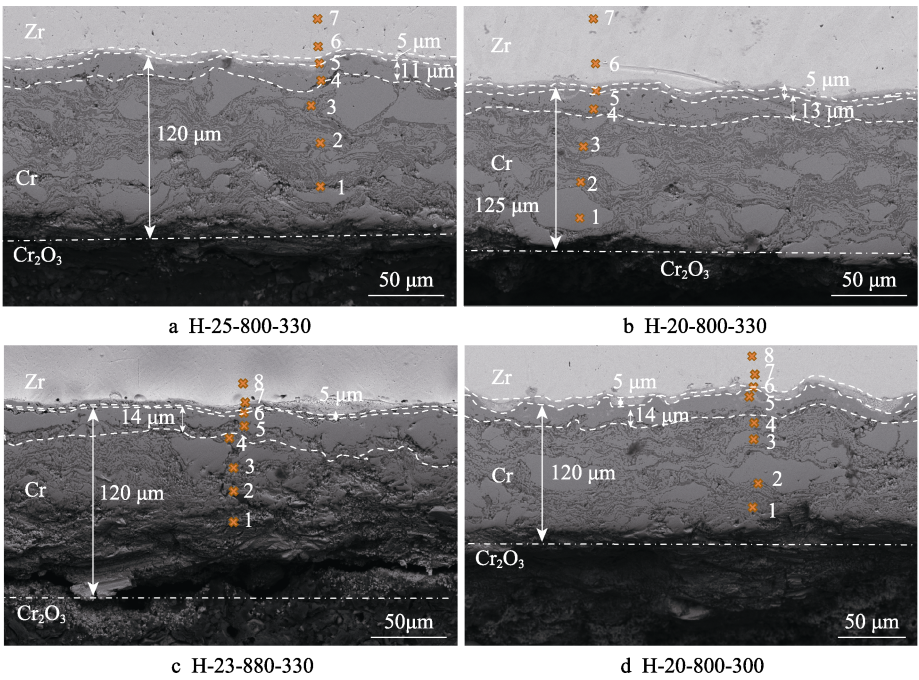


图 4 不同工艺参数制备的 Cr 涂层在 1 200 ℃空气中氧化 30 min 后的横截面形貌 BSE 图像
Fig.4 Cross sectional morphology of Cr coatings after oxidation at 1 200 ℃ for 30 min

表 4 对应图 4 中位置 1~8 的能谱信息
Tab.4 EDS information of points from 1 to 8 in Cr coatings corresponding to fig.4

No.	Morph.	Post.	Element /wt. %			No.	Morph.	Post.	Element /wt. %		
			O	Cr	Zr				O	Cr	Zr
a	White particle	1	6.60	93.40	—	b	White particle	1	0.86	99.14	—
	Lamellar structure	2	30.58	66.67	2.75		White particle	3	4.85	95.15	—
		3	29.94	68.54	1.52			4	2.03	97.97	—
	Interface layer	4	5.39	70.65	23.95		Lamellar structure	2	23.54	76.46	—
		5	1.59	48.07	50.34			5	2.34	47.52	50.14
	Substrate	6	5.85	2.20	91.95		Substrate	6	5.74	—	94.26
		7	3.95	2.11	93.94			7	—	—	100
c	White particle	1	6.04	93.96	—	d	White particle	1	2.65	97.35	—
		2	4.28	94.22	1.50			3	7.78	92.22	—
		3	1.09	96.26	2.65		Lamellar structure	2	19.14	80.86	—
	Interface layer	4	20.82	76.72	2.46			4	20.27	79.73	—
		5	15.28	53.03	31.69		Interface layer	5	16.81	31.47	51.72
		6	4.08	7.65	88.27			6	1.38	44.85	53.77
	Substrate	7	3.93	6.64	89.43		Substrate	7	4.70	—	95.30
		8	3.85	5.84	90.31			8	4.77	1.86	93.37

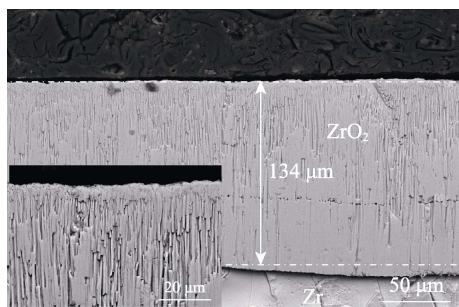


图 5 锆基体在 1 200 °C 空气中氧化 30 min 后的横截面形貌 BSE 图像

Fig.5 Cross sectional morphology of zirconium matrix after oxidation in air at 1 200 °C for 30 min

涂层厚度增加可以增加涂层对基体的保护时间,但锆合金表面涂层由于中子经济性要求,涂层不能太厚。需要进一步改变送粉率、喷涂遍数等降低涂层厚度。相同煤油流量为 20 L/h 时,喷涂距离为 330 mm 时制备的涂层膜基结合力优于喷涂距离为 300 mm 时的;相同喷涂距离(330 mm)时,煤油流量为 23 L/h 时的要优于 25、20 L/h 时的,划痕法测试涂层样品的膜基结合力大于 77 N。严艳琴等^[48]、Zhang 等^[49]、Dong 等^[50]、杨振等^[22]采用 PVD 技术制备的锆合金表面 Cr 基涂层、Cr₂AlC 涂层、CrAlSi 涂层(约 4.3 μm 厚)、Cr/TiAlN 复合涂层(约 13.9 μm 厚)采用划痕法测试膜基结合力分别为 29、11.3、34、26.5 N。可以看出,采用 HVOF 制备的涂层在膜层与基体结合牢固方面具有优势。采用 HVOF 制备的 Cr 涂层表面存在约 10.1%的氧化,该氧化主要集中在涂层表面,对涂层表面抛光后,涂层氧化程度降低。涂层中氧化物的形成是由于喷涂后液滴凝固过程中和凝固后的高温以

及原料中含有氧化物的粉末的作用。涂层的氧化会降低包壳管的导热效率,在制备过程中应尽量降低氧化程度。通过降低粉末中氧含量和控制工艺参数可以降低金属涂层的氧化程度。Kim 等^[51]采用 JP-5000 型 HVOF 设备制备的 BMG 合金表面 Zr65Al7.5Ni10Cu17.5(原子数分数)非晶涂层(150~200 μm 厚),喷涂工艺为:燃料流量 7.6~13.2 L/h,氧气流量 708 L/min,喷涂距离 200~500 mm。喷涂距离最短(200 mm)的涂层氧化率最高,达到 50%以上。喷涂距离为 300 mm 时,由于火焰温度的降低,氧含量最低。范俊等^[52]采用自行研制的 CH-2000 型 HVOF 设备制备的 304 不锈钢表面 WC-Co-Ni 涂层(约 200 μm 厚),喷涂工艺为:丙烷燃气流量 30、36 L/min,氧气流量 200、280 L/min,喷涂距离 150~210 mm,氧/燃比 5.6、6.7、7.7。氧/燃比接近丙烷完全燃烧的化学计量比时,焰流中 WC 相发生氧化分解的概率较大,提高氧/燃比可以降低 WC 相氧化分解。伏利等^[44]采用 SHV-50 型 HVOF 设备制备的 40Cr 不锈钢表面 CoNiCrAlY 涂层(约 280 μm 厚),喷涂工艺为煤油流量 24 m³/h、氧气流量 850 L/min、喷涂距离 370 mm 的涂层样品(H-24-850-370)没有发生氧化、分解的现象。

试验制备的 Cr 涂层在 1 200 °C 空气中氧化 30 min 水冷后涂层依然完整,没有翘曲起皱甚至脱落的现象。氧化后涂层横截面形貌显示涂层依然由白色颗粒(未熔变形 Cr 颗粒)、灰色层状组织(熔化富氧 Cr)组成,但是灰色层状组织变得更加细小,这与氧的溶解和扩散有关,同时也说明从抗氧化性上讲,白色颗粒组织占比高对涂层有利。在 1 200 °C 空气中氧化 30 min 后,涂层厚度没有明显变化,并且灰色

层状组织的氧质量分数 (15%~31%) 和氧化前氧含量基本一致, 白色颗粒氧含量也无明显变化, 说明涂层内部基本没有发生氧化。相对于没有涂层保护的锆合金基体 (氧化膜厚度约 134 μm), 可以看出, 采用 HVOF 工艺制备的涂层对金属基体有明显的保护作用。这是由于 Cr 涂层与高温空气反应后, Cr 与 O 优先生成了致密的 Cr_2O_3 层, 紧密地包覆在 Cr 涂层表面, 阻止 O 元素通过涂层内部进入基体, 从而使涂层对基体具有保护作用^[3]。

在 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 高温空气氧化中, 涂层与基体存在互扩散现象, Cr-Zr 总扩散层厚度为 16~19 μm 。Maier 等^[53]和 Yeom 等^[54]采用冷喷涂技术在锆合金表面制备了 Cr 涂层, 并在 1 300 $^{\circ}\text{C}$ 左右的空气和水蒸气 (涂层厚度 50~60 μm) 中氧化不同时间后, 在基体与涂层界面处分别产生了 4 μm 和 5 μm 厚的 Zr-Cr 扩散层^[55], Zr-4 合金表面 Cr 涂层在 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 水蒸气环境中氧化 300 s 后, 在锆基体与 Cr 涂层界面处产生了约 1 μm 厚富含 Fe 元素的 ZrCr_2 层, 铬涂层通过氧化与通过铬锆中间层生长造成的消耗速度基本一致^[56-57]。扩散层结构为 C14 (密排六方, hcp) 的金属间化合物, 属于典型的孪晶金属间化合物 Laves 相亚结构。由于氧在 Zr/Cr 界面的高向内扩散通量, 高温下持续氧化, 扩散层会消失, 重新在界面处形成氧化锆和 Cr^[57]。界面处涂层与基体的相互扩散会加剧铬涂层的消耗, 降低了铬涂层的可用保护时间。

3 结论

1) 采用 HVOF 可以在锆合金基体上制备出致密金属 Cr 涂层, 涂层主要由白色颗粒、灰色层状组织、孔隙组成。涂层以 BCC 结构的金属单质 Cr 为主要相, 但存在约 10.1% 的氧化。

2) 采用 HVOF 制备的 Cr 涂层与基体之间的结合力为 77~94 N。喷涂工艺为煤油流量 23 L/h、氧气流量 880 L/h、喷涂距离 330 mm 的涂层 (H-23-880-330) 膜基结合力最优, 为 94 N。

3) 试验工艺下制备的 Cr 涂层在 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 空气中氧化 30 min 后, 对基体有明显的保护作用, 但存在 Cr-Zr 互扩散层, 厚度为 16~19 μm 。

参考文献:

- [1] 李锐, 刘彤. 脉冲激光熔覆制备 ATF 包壳 Cr 涂层的工艺与性能研究[J]. 核动力工程, 2019, 40(1): 74-77.
LI Rui, LIU Tong. Study on Process and Properties of Pulse Laser Prepared Cr Coating for Accident Tolerant Fuel Claddings[J]. Nuclear Power Engineering, 2019, 40(1): 74-77.
- [2] JIANG Ji-shen, ZHAI Hai-lin, GONG Peng-feng, et al. In-Situ Study on the Tensile Behavior of Cr-Coated Zircaloy for Accident Tolerant Fuel Claddings[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 394: 125747.
- [3] MA Hai-bin, YAN Jun, ZHAO Ya-huan, et al. Oxidation Behavior of Cr-Coated Zirconium Alloy Cladding in High-Temperature Steam above 1 200 $^{\circ}\text{C}$ [J]. NPJ Materials Degradation, 2021, 5: 7.
- [4] HAN Xiao-chun, WANG Yu, PENG Shu-ming, et al. Oxidation Behavior of FeCrAl Coated Zry-4 under High Temperature Steam Environment[J]. Corrosion Science, 2019, 149: 45-53.
- [5] WU Xu, KOZLOWSKI T, HALES J D. Neutronics and Fuel Performance Evaluation of Accident Tolerant FeCrAl Cladding under Normal Operation Conditions[J]. Annals of Nuclear Energy, 2015, 85: 763-775.
- [6] ALAT E, MOTTA A T, COMSTOCK R J, et al. Multilayer (TiN, TiAlN) Ceramic Coatings for Nuclear Fuel Cladding[J]. Journal of Nuclear Materials, 2016, 478: 236-244.
- [7] DAUB K, VAN NIEUWENHOVE R, NORDIN H. Investigation of the Impact of Coatings on Corrosion and Hydrogen Uptake of Zircaloy-4[J]. Journal of Nuclear Materials, 2015, 467: 260-270.
- [8] ROBERTS D A. Magnetron Sputtering and Corrosion of Ti-Al-C and Cr-Al-C Coatings for Zr-Alloy Nuclear Fuel Cladding[D]. Knoxville: University of Tennessee, 2016.
- [9] HERNÁNDEZ L C, PONCE L, FUNDORA A, et al. Nanohardness and Residual Stress in TiN Coatings[J]. Materials, 2011, 4(5): 929-940.
- [10] KIM I, KHATKHATAY F, JIAO Liang, et al. TiN-Based Coatings on Fuel Cladding Tubes for Advanced Nuclear Reactors[J]. Journal of Nuclear Materials, 2012, 429(1-3): 143-148.
- [11] MENG Chui-yi, YANG Liu, WU Ya-wen, et al. Study of the Oxidation Behavior of CrN Coating on Zr Alloy in Air[J]. Journal of Nuclear Materials, 2019, 515: 354-369.
- [12] LIN Jian-liang, SPROUL W D, MOORE J J. Tribological Behavior of Thick CrN Coatings Deposited by Modulated Pulsed Power Magnetron Sputtering[J]. Surface and Coatings Technology, 2012, 206(8-9): 2474-2483.
- [13] LIN Jian-liang, SPROUL W D, MOORE J J, et al. High Rate Deposition of Thick CrN and Cr_2N Coatings Using Modulated Pulse Power (MPP) Magnetron Sputtering[J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 205(10): 3226-3234.
- [14] KASHKAROV E B, SYRTANOV M S, MURASHKINA T L, et al. Hydrogen Sorption Kinetics of SiC-Coated Zr-1Nb Alloy[J]. Coatings, 2019, 9(1): 31.
- [15] CHUN Ji-han, LIM S W, CHUNG B D, et al. Safety Evaluation of Accident-Tolerant FCM Fueled Core with SiC-Coated Zircalloy Cladding for Design-Basis-Accidents and beyond DBAs[J]. Nuclear Engineering and Design, 2015, 289: 287-295.
- [16] 北极星核电网. 法马通事故容错燃料完成首次燃料循环[EB/OL]. <https://news.bjx.com.cn/html/20210209/1135792.shtml>.
Famatone accident fault-tolerant fuel completes first fuel cycle [EB/OL]. <https://news.bjx.com.cn/html/20210209/>

- 1135792.shtml.
- [17] 黄鹤, 邱长军, 陈勇, 等. 锆合金表面磁控溅射与多弧离子镀 Cr 涂层的高温抗氧化性能[J]. 中国表面工程, 2018, 31(2): 51-58.
HUANG He, QIU Chang-jun, CHEN Yong, et al. High Temperature Oxidation Resistance of Magnetron Sputtering and Multi-Arc Ion Plating Cr Films on Zirconium Alloy[J]. China Surface Engineering, 2018, 31(2): 51-58.
- [18] 王浩然, 邱长军, 曾小安, 等. 温度对纯 Cr 涂层表面形貌和抗腐蚀性能的影响[J]. 表面技术, 2017, 46(6): 192-196.
WANG Hao-ran, QIU Chang-jun, ZENG Xiao-an, et al. Effect of Temperature on Morphology and Corrosion Resistance of Pure Cr Coating[J]. Surface Technology, 2017, 46(6): 192-196.
- [19] 胡小刚, 董闯, 陈宝清, 等. 电弧离子镀制备耐事故包壳材料厚 Cr 涂层及高温抗氧化性能[J]. 表面技术, 2019, 48(2): 207-219.
HU Xiao-gang, DONG Chuang, CHEN Bao-qing, et al. Preparation and High Temperature Oxidation Resistance of Thick Cr Coated on Zr-4 Alloy by Cathodic Arc Deposition for Accident Tolerant Fuel Claddings[J]. Surface Technology, 2019, 48(2): 207-219.
- [20] HU Xiao-gang, DONG Chuang, WANG Qing, et al. High-Temperature Oxidation of Thick Cr Coating Prepared by Arc Deposition for Accident Tolerant Fuel Claddings[J]. Journal of Nuclear Materials, 2019, 519: 145-156.
- [21] KUPRIN A S, BELOUS V A, VOYEVODIN V N, et al. Vacuum-Arc Chromium-Based Coatings for Protection of Zirconium Alloys from the High-Temperature Oxidation in Air[J]. Journal of Nuclear Materials, 2015, 465: 400-406.
- [22] 杨振, 樊湘芳, 邱长军, 等. 锆合金表面涂层耐高温高压动水腐蚀性能的研究[J]. 表面技术, 2019, 48(9): 204-210.
YANG Zhen, FAN Xiang-fang, QIU Chang-jun, et al. High Temperature and High Pressure Hydrodynamic Corrosion of Zirconium Alloy Surface Coating[J]. Surface Technology, 2019, 48(9): 204-210.
- [23] PARK J H, KIM H G, PARK J Y, et al. High Temperature Steam-Oxidation Behavior of Arc Ion Plated Cr Coatings for Accident Tolerant Fuel Claddings[J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 280: 256-259.
- [24] UMRETIYA R V, VARGAS S, GALEANO D, et al. Effect of Surface Characteristics and Environmental Aging on Wetting of Cr-Coated Zircaloy-4 Accident Tolerant Fuel Cladding Material[J]. Journal of Nuclear Materials, 2020, 535: 152163.
- [25] 王晓婧, 刘艳红, 冯硕, 等. 锆合金表面磁控溅射制备 SiC/Cr 复合涂层的研究[J]. 真空科学与技术学报, 2018, 38(4): 332-338.
WANG Xiao-jing, LIU Yan-hong, FENG Shuo, et al. Synthesis and Property Characterization of Magnetron Sputtered SiC/Cr Coatings on Zr-Based Alloy[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2018, 38(4): 332-338.
- [26] BAO Wei-chao, XUE Jia-xiang, LIU Ji-xuan, et al. Coating SiC on Zircaloy-4 by Magnetron Sputtering at Room Temperature[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 730: 81-87.
- [27] ZHANG W, TANG R, YANG Z B, et al. Preparation, Structure, and Properties of an AlCrMoNbZr High-Entropy Alloy Coating for Accident-Tolerant Fuel Cladding[J]. Surface and Coatings Technology, 2018, 347: 13-19.
- [28] 李长久. 中国冷喷涂研究进展[J]. 中国表面工程, 2009, 22(4): 5-14.
LI Chang-jiu. The State-of-Art of Research and Development on Cold Spraying in China[J]. China Surface Engineering, 2009, 22(4): 5-14.
- [29] ŠEVEČEK M, GURGEN A, SESHADRI A, et al. Development of Cr Cold Spray-Coated Fuel Cladding with Enhanced Accident Tolerance[J]. Nuclear Engineering and Technology, 2018, 50(2): 229-236.
- [30] 曹棋, 黄从运, 黄国胜, 等. 冷喷涂和等离子喷涂 Fe 基非晶涂层特征对比研究[J]. 电镀与精饰, 2020, 42(5): 1-12.
CAO Qi, HUANG Cong-yun, HUANG Guo-sheng, et al. Comparative Study on the Characteristics of Fe-Based Amorphous Coatings for Cold Spraying and Plasma Spraying[J]. Plating & Finishing, 2020, 42(5): 1-12.
- [31] YEOM H, SRIDHARAN K. Cold Spray Technology in Nuclear Energy Applications: A Review of Recent Advances[J]. Annals of Nuclear Energy, 2021, 150: 107835.
- [32] KASHKAROV E B, SIDELEV D V, ROMBAEVA M, et al. Chromium Coatings Deposited by Cooled and Hot Target Magnetron Sputtering for Accident Tolerant Nuclear Fuel Claddings[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 389: 125618.
- [33] KIM H G, KIM I H, JUNG Y I, et al. Adhesion Property and High-Temperature Oxidation Behavior of Cr-Coated Zircaloy-4 Cladding Tube Prepared by 3D Laser Coating[J]. Journal of Nuclear Materials, 2015, 465: 531-539.
- [34] 马建光, 朱卫华, 朱红梅, 等. Zr-4 合金表面激光熔覆不同类型 TiN 粉末的组织与性能[J]. 金属热处理, 2017, 42(1): 115-119.
MA Jian-guang, ZHU Wei-hua, ZHU Hong-mei, et al. Microstructure and Properties of Laser Cladding with Different TiN Powder on Zr-4 Alloy Surface[J]. Heat Treatment of Metals, 2017, 42(1): 115-119.
- [35] 黄旭, 张家诚, 练国富, 等. 超高速激光熔覆研究现状及应用[J]. 机床与液压, 2021, 49(6): 151-155, 162.
HUANG Xu, ZHANG Jia-cheng, LIAN Guo-fu, et al. Research Status and Application of Extreme High Speed Cladding[J]. Machine Tool & Hydraulics, 2021, 49(6): 151-155, 162.
- [36] 朱福栋, 朱必云. 激光熔覆制备复合材料的研究现状及进展[J]. 中国新技术新产品, 2016(7): 8.
ZHU Fu-dong, ZHU Bi-yun. Research Status and Progress of Composite Materials Prepared by Laser Cladding[J]. New Technology & New Products of China, 2016(7): 8.
- [37] 柏洪武, 邱晓来, 刘长生, 等. 超音速火焰喷涂 4 种典型 WC 基金属陶瓷涂层的组织和性能[J]. 机械工程材料, 2020, 44(9): 72-76, 81.
BAI Hong-wu, QIU Xiao-lai, LIU Chang-sheng, et al.

- Microstructure and Property of Four Typical WC-Based Cermet Coatings by High Velocity Oxygen Fuel Flame Spraying[J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 2020, 44(9): 72-76, 81.
- [38] OTSUBO F, ERA H, KISHITAKE K. Formation of Amorphous Fe-Cr-Mo-8P-2C Coatings by the High Velocity Oxy-Fuel Process[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2000, 9(4): 494-498.
- [39] 黄飞, 康嘉杰, 岳文, 等. 超音速火焰喷涂制备铁基非晶合金涂层的研究现状[J]. *材料导报*, 2018, 32(21): 3789-3795.
HUANG Fei, KANG Jia-jie, YUE Wen, et al. A State-of-the-Art Review of Fe-Based Amorphous Alloy Coatings Prepared by High-Velocity Oxygen Fuel Spray Process[J]. *Materials Review*, 2018, 32(21): 3789-3795.
- [40] ZHANG Hai-jun, GONG Yong-feng, CHEN Xiu-yong, et al. A Comparative Study of Cavitation Erosion Resistance of Several HVOF-Sprayed Coatings in Deionized Water and Artificial Seawater[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2019, 28(5): 1060-1071.
- [41] 赵卫民, 王勇. 滞留气体对镍基 HVOF 喷涂层腐蚀行为的影响[J]. *焊接学报*, 2007, 28(2): 99-102, 107, 118.
ZHAO Wei-min, WANG Yong. Effects of Gas Trapped in Nickel Alloy Coating on Corrosion Behavior of Coating Deposited by HVOF[J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2007, 28(2): 99-102, 107, 118.
- [42] ZAKERI A, BAHMANI E, AGHDAM A S R. Impact of MCrAlY Feedstock Powder Modification by High-Energy Ball Milling on the Microstructure and High-Temperature Oxidation Performance of HVOF-Sprayed Coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 395: 125935.
- [43] DANIEL J, GROSSMAN J, HOUDKOVA Š, et al. Impact Wear of the Protective Cr₃C₂-Based HVOF-Sprayed Coatings[J]. *Materials (Basel, Switzerland)*, 2020, 13(9): 2132.
- [44] 伏利, 陈小明, 赵坚, 等. 超音速火焰喷涂制备 CoNiCrAlY 涂层性能研究[J]. *热加工工艺*, 2014, 34(S1): 176-185.
FU Li, CHEN Xiao-ming, ZHAO Jian, et al. Study on the Properties of CoNiCrAlY Coatings Prepared by Supersonic Flame Spraying [J]. *Hot Working Technology*, 2014, 34(S1): 176-185.
- [45] JIN Dong-liang, YANG Fan, ZOU Zhong-hua, et al. A Study of the Zirconium Alloy Protection by Cr₃C₂-NiCr Coating for Nuclear Reactor Application[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2016, 287: 55-60.
- [46] YANG Zhao, NIU Ya-ran, XUE Jia-xiang, et al. Steam Oxidation Resistance of Plasma Sprayed Chromium-Containing Coatings at 1200 °C[J]. *Materials and Corrosion*, 2019, 70(1): 37-47.
- [47] 杜希文, 原续波. 材料分析方法[M]. 第 2 版. 天津: 天津大学出版社, 2014.
DU Xi-wen, YUAN Xu-bo. *Materials Characterization Methodology*[M]. 2nd ed. Tianjin: Tianjin University Press, 2014.
- [48] 严艳芹, 邱长军, 黄鹤, 等. 热处理温度对 Cr/Al 涂层组织结构及性能的影响[J]. *表面技术*, 2017, 46(12): 78-83.
YAN Yan-qin, QIU Chang-jun, HUANG He, et al. Effects of Heat Treatment Temperature on Microstructure and Properties of Cr/Al Coatings[J]. *Surface Technology*, 2017, 46(12): 78-83.
- [49] ZHANG Jie, TIAN Zhi-lin, ZHANG Hai-bin, et al. On the Chemical Compatibility between Zr-4 Substrate and Well-Bonded Cr₂AlC Coating[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, 35(1): 1-5.
- [50] DONG Yue, GE Fang-fang, MENG Fan-ping, et al. Improved Oxidation Resistance of Zirconium at High-Temperature Steam by Magnetron Sputtered Cr-Al-Si Ternary Coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2018, 350: 841-847.
- [51] KIM H J, LIM K M, SEONG B G, et al. Amorphous Phase Formation of Zr-Based Alloy Coating by HVOF Spraying Process[J]. *Journal of Materials Science*, 2001, 36(1): 49-54.
- [52] 范俊, 杨超, 刘志强, 等. 超音速火焰喷涂 WC-Co-Ni 涂层电学腐蚀行为研究[J]. *化学研究与应用*, 2020, 32(9): 1547-1551.
FAN Jun, YANG Chao, LIU Zhi-qiang, et al. Electrochemical Corrosion Behavior of HVOF Sprayed WC-Co-Ni Coatings[J]. *Chemical Research and Application*, 2020, 32(9): 1547-1551.
- [53] MAIER B, YEOM H, JOHNSON G, et al. Development of Cold Spray Chromium Coatings for Improved Accident Tolerant Zirconium-Alloy Cladding[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2019, 519: 247-254.
- [54] YEOM H, MAIER B, JOHNSON G, et al. High Temperature Oxidation and Microstructural Evolution of Cold Spray Chromium Coatings on Zircaloy-4 in Steam Environments[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2019, 526: 151737.
- [55] 杨红艳, 陈寰, 张瑞谦, 等. 核电耐事故锆包壳表面涂层研究进展[J]. *表面技术*, 2022, 51(7): 87-97.
YANG Hong-yan, CHEN Huan, ZHANG Rui-qian, et al. Research Progress of the Surface Coating for Zirconium Alloy Cladding of Accident Tolerant Fuel in Nuclear Power Plant[J/OL]. *Surface Technology*, 2022, 51(7): 87-97.
- [56] BRACHET J C, IDARRAGA-TRUJILLO I, FLEM M L, et al. Early Studies on Cr-Coated Zircaloy-4 as Enhanced Accident Tolerant Nuclear Fuel Claddings for Light Water Reactors[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2019, 517: 268-285.
- [57] BRACHET J C, ROUESNE E, RIBIS J, et al. High Temperature Steam Oxidation of Chromium-Coated Zirconium-Based Alloys: Kinetics and Process[J]. *Corrosion Science*, 2020, 167: 108537.

责任编辑: 万长清