

# Cr 涂层 Zr-4 合金包壳的高温空气氧化/扩散行为

李志平<sup>1</sup>, 宋鹏<sup>2</sup>, 张瑞谦<sup>1</sup>, 李青<sup>2</sup>

(1. 中国核动力研究设计院 反应堆燃料及材料重点实验室, 成都 610213;

2. 昆明理工大学 材料科学与工程学院, 昆明 650093)

**摘要:** **目的** 在 Zr 合金包壳表面制备 Cr 涂层, 以提高 Zr 合金包壳在事故环境下的抗高温氧化性能。**方法** 采用多弧离子镀技术在 Zr-4 合金包壳上制备约 17  $\mu\text{m}$  的 Cr 涂层, 通过 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、能量色散光谱 (EDS) 和电子探针 (EPMA) 等方法, 分析试样氧化前后的相组成、微观形貌和扩散行为, 并评估试样在 1 100、1 200、1 300  $^{\circ}\text{C}$  空气环境中氧化后的高温氧化性能。**结果** 沉积态 Cr 涂层显微结构致密均匀, (110)面有很强的织构。Cr 涂层在高温空气中氧化 60 min 后, 保持了涂层结构完整性。氧化后的 Cr 涂层 Zr 合金系统均为多层结构, 包括外部  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  层、中间 Cr 涂层、内部 Cr-Zr 扩散层和 Zr 合金基体。在涂层/基体界面上形成了具有 Laves 相的金属间  $\text{ZrCr}_2$  扩散层,  $\text{ZrCr}_2$  层下方的区域出现了大量分散的沉淀相。在 Cr-Zr 中间层和 Zr 合金界面处的不对称原子扩散导致 Kirkendall 空位生成, 空位的聚集和合并导致空穴的形核和生长。**结论** Cr 涂层表面形成了致密的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  层, 提高了 Zr-4 合金的抗高温氧化性能。通过研究高温空气中 Cr 涂层 Zr-4 合金包壳材料的高温空气氧化/扩散行为, 可为耐事故涂层的开发、制备和应用提供一定的理论指导和技术支持。

**关键词:** 多弧离子镀; Cr 涂层; Zr-4 合金; 抗氧化性; 扩散

**中图分类号:** TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)09-0241-06

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.09.020

## High-temperature Air Oxidation/Diffusion Behavior of Cr-coated Zr-4 Alloy Cladding

LI Zhi-ping<sup>1</sup>, SONG Peng<sup>2</sup>, ZHANG Rui-qian<sup>1</sup>, LI Qing<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Reactor Fuel and Materials, Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610213, China;

2. Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

**ABSTRACT:** After the Fukushima nuclear power plant accident in 2011, accident tolerant fuel (ATF) materials become the focus of international research to cope with loss of the coolant accidents (LOCA) and more severe accidents in the nuclear industry. Zr alloys are widely used as fuel cladding structural materials because of their low thermal neutron cross section coefficient, good oxidation resistance, good mechanical properties and high corrosion resistance. Protective coatings are an effective way to increase the emergency response time in an accident. Cr coatings are one of the most promising ATF coatings because of their excellent oxidation resistance, high-temperature stability, and good deformation compatibility with Zr alloys in

收稿日期: 2022-08-04; 修订日期: 2023-01-17

Received: 2022-08-04; Revised: 2023-01-17

基金项目: 云南省稀贵金属材料基因工程 (202002AB080001)

Fund: Fundamental Research Funds for the Rare and Precious Metal Materials Genome Engineering Project of Yunnan Province (202002AB080001)

引文格式: 李志平, 宋鹏, 张瑞谦, 等. Cr 涂层 Zr-4 合金包壳的高温空气氧化/扩散行为[J]. 表面技术, 2023, 52(9): 241-246.

LI Zhi-ping, SONG Peng, ZHANG Rui-qian, et al. High-temperature Air Oxidation/Diffusion Behavior of Cr-coated Zr-4 Alloy Cladding[J]. Surface Technology, 2023, 52(9): 241-246.

high-temperature environment.

Cr coating was prepared on the surface of Zr alloy cladding by multi-arc ion plating technology to improve the high-temperature oxidation resistance of Zr alloy fuel cladding under accident environment. The high-temperature oxidation performance of the samples was evaluated at 1 100, 1 200 and 1 300 °C in an air environment. The microstructure of as-deposited Cr coatings was dense and homogeneous, with a strong texture on the (110) planes. No microcracks or voids were found on the coating surface and cross section, and the Cr coating had a uniform thickness of about 17 μm.

The Cr coatings maintained the structural integrity after oxidation in air at 1 100, 1 200 and 1 300 °C for 60 min. The oxidation products of all Cr coatings were identified as Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The relative strength of Cr (110) peak decreased with the increase of oxidation temperature. However, the relative strength of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (110) peak increased. The oxidized Cr-coated Zr alloy system was multi-layer: external Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer, intermediate Cr coating, internal Cr-Zr diffusion layer, and Zr alloy substrate. No microvoids, cracks or spalling were found on the surface of the dense Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer, but mound oxide layer was formed on the specimen surface. Considering that the PBR of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was 2.07, the strong volume expansion during high-temperature exposure led to an increase in compressive stress of the coating. Then, a large difference in the thermal expansion coefficients of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $9.6 \times 10^{-6}/\text{K}$ ) and Cr ( $6.5 \times 10^{-6}/\text{K}$ ) led to the formation of cracks or voids at the interface between the Cr coating and the Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer during cooling. Due to the inhomogeneous diffusion rate, the Cr/ZrCr<sub>2</sub>/Zr-4 interface became significantly rough. An intermetallic ZrCr<sub>2</sub> diffusion layer with Laves phase was formed at the coating/substrate interface, and a large number of dispersed precipitates appeared in the region below the ZrCr<sub>2</sub> layer. The solid-state reaction between Cr and Zr diffusion at high temperature led to the formation of the ZrCr<sub>2</sub> diffusion layer. The asymmetric atomic diffusion at the interface between the Cr-Zr interlayer and the Zr alloy led to the formation of Kirkendall vacancies, and the aggregation and coalescence of vacancies led to the nucleation and growth of voids.

A dense Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer on the surface of the Cr coating improves the high-temperature oxidation resistance of the Zr-4 alloy. The study on the oxidation/diffusion behavior of Cr coated Zr-4 alloy cladding materials in high-temperature air can provide theoretical guidance and technical support for the development, preparation and application of accident tolerant coatings.

**KEY WORDS:** multi-arc ion plating; Cr coating; Zr-4 alloy; oxidation resistance; diffusion

在 2011 年福岛核电站事故后,耐事故燃料(ATF)材料成为国际研究的焦点,以应对核工业中的失水事故(LOCA)和更严重的事故<sup>[1]</sup>。Zr 合金因其低热中子截面系数、良好的抗氧化性、良好的力学性能和耐腐蚀性而被广泛用作燃料包壳结构材料<sup>[2-3]</sup>。然而,在 LOCA 条件下,腐蚀反应的加速和大量氢气的产生导致 Zr 合金包壳的力学性能降低。此外,在临界沸腾热通量条件下的劣化可能导致核反应堆中的爆炸<sup>[3]</sup>。这个问题激发了全球对 ATF 包壳的研究,保护涂层被认为是增加事故紧急救援时间的有效方法<sup>[4-5]</sup>。

保护涂层的制备可以在不降低 Zr 合金包壳物理化学性能的情况下,提高其抗氧化性和耐腐蚀性<sup>[6]</sup>。目前,国内外已经开发了各种类型的 ATF 涂层,包括金属涂层(Cr 和 FeCrAl)<sup>[7-9]</sup>、陶瓷涂层(CrN 和 MAX 相)<sup>[10-11]</sup>以及多层复合涂层(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> 和 ZrO<sub>2</sub>/FeCrAl)<sup>[12-13]</sup>。其中,因为 Cr 涂层在高温环境中具有优异的抗氧化性和稳定性,以及与 Zr 合金基体良好的变形相容性等优势,所以 Cr 涂层被认为是极有希望的 ATF 涂层之一<sup>[14-16]</sup>。在高温事故条件下,Cr 涂层表面形成的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层可以阻碍 O 向内扩散,减缓涂层与基体的进一步氧化,从而提高涂层样品的抗氧化性<sup>[17]</sup>。然而,少量的 O 仍可以进入 Zr 合金,导致靠近 Cr/Zr 界面的基体从 β-Zr 到 α-Zr(O)相变,

脆性 α-Zr(O)相可降低 Zr 合金的断裂韧性<sup>[18]</sup>。此外,高温下 Cr 涂层和 Zr 合金之间会发生显著的原子相互扩散,导致在涂层/基体界面形成脆性的扩散层<sup>[19]</sup>。在这种情况下,Cr 涂层 Zr 合金系统转变成了多层结构<sup>[20]</sup>。

Cr 涂层的常用制备方法是化学气相沉积法(CVD)、冷喷涂(CS)、等离子喷涂(APS)和物理气相沉积法(PVD)<sup>[21-22]</sup>。为了避免 Zr 合金在 550 °C 以上被氧化,CVD 制备 Cr 涂层的生长速度在低温下受到很大限制。用 CS 方法进行涂层沉积需要大于 5 个大气压的室压,并有超过 100 dB 的噪音,从而导致安全系数低和成本高。用 APS 方法沉积时,喷涂过程中金属粉末容易被氧化,以及瞬间温度下降造成的热应力必然降低涂层质量。然而,在 450 °C 下,采用多弧离子镀技术可以在 Zr 合金表面沉积出均匀致密、生长速率合适的 Cr 涂层。因此,综合考虑安全性、成本和可操作性,选择多弧离子镀技术在 Zr 合金表面沉积 Cr 涂层。

采用多弧离子镀技术在 Zr-4 合金基体上沉积了厚度约为 17 μm 的 Cr 涂层。高温空气氧化试验在 1 100、1 200、1 300 °C 的高温下进行,对氧化后的 Cr 涂层样品进行了微观结构表征。本文研究了不同温度下 Cr 涂层的氧化行为和组织演变,以及 Cr 涂层

和基体的相互扩散行为。

## 1 试验

### 1.1 原料

在本研究中, 选择 Zr-4 合金 (Zr-1.5Sn-0.2Fe-0.1Cr) 作为基体材料。Zr-4 合金基体被加工成 12 mm×10 mm×1.5 mm 的试验样品。在每个样品上钻 1 个直径为 1.2 mm 的孔, 可用于悬挂。试验的 Zr-4 合金由中国核动力研究设计院提供。

### 1.2 方法

用 240#、400#、800#、1200# 砂纸研磨基体, 样品在超声波清洗机中依次用乙醇和去离子水清洗。使用多弧离子镀技术在 Zr-4 合金表面沉积 Cr 涂层。沉积设备包括 2 个高纯 Cr 靶, 靶材和基体间距保持在 50 mm。将每个 Zr-4 合金试样以 35 r/min 的速度放置在可旋转的样品台上, 以获得具有均匀厚度的 Cr 涂层。沉积工艺参数: 弧电流为 120 A, 负偏压为 120 V, 工作气压为 1.2 Pa, 沉积温度为 350 °C。最后, Cr 涂层总厚度约为 17 μm。

将制备好的 Cr 涂层试样在管式加热炉中进行空气氧化试验。样品用铂丝悬挂在石英管中, 当温度达到设定温度时, 石英样品管就被迅速移到炉子的中

心。试样在 1 100、1 200、1 300 °C 的高温空气中分别氧化 60 min, 对每种氧化温度的 3 个样品进行高温氧化测试。最后, 在实验室空气环境中冷却至室温。用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、能量色散光谱 (EDS) 和电子探针 (EPMA) 来分析氧化前后 Cr 涂层试样的微观结构和相组成。

## 2 结果与分析

### 2.1 沉积态 Cr 涂层

沉积态 Cr 涂层的微观结构如图 1 所示。图 1a 和 1b 分别显示了沉积态 Cr 涂层的表面和截面微观结构。结果显示, Cr 涂层表面和截面上未发现微裂纹或孔洞, 涂层显微结构均匀致密。Cr 涂层的表面形貌是粗糙的, 表面大颗粒是多弧离子镀制备过程中阴极弧斑温度较高, 形成微熔池并使金属 Cr 强烈气化, 金属蒸汽冲向空间时带出液滴飞溅。这些液滴最终在 Cr 涂层表面呈现为微米尺度的圆形凸起, 影响 Cr 涂层的表面粗糙度, 而大颗粒周围的平坦区域是由电弧电流和等离子体蒸发的细小原子或原子团的沉积。图 1c 显示了沉积态 Cr 涂层的 XRD 图, (110) 衍射峰相对强度非常高, 这表明 (110) 面有很强的织构。先前的文献<sup>[23]</sup>表明, Cr 涂层织构的差异与沉积参数密切相关。

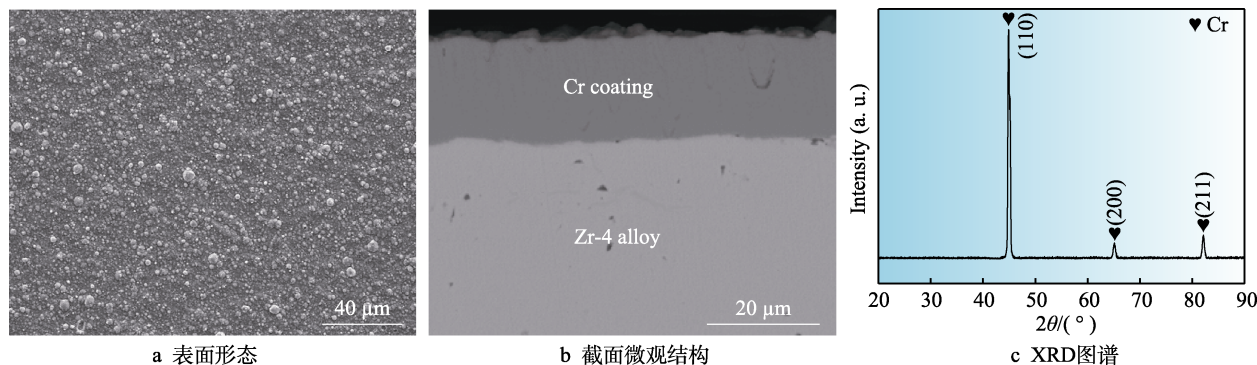


图 1 Zr-4 合金上 Cr 涂层的 SEM 表面形态、截面微观结构和 XRD 图谱

Fig.1 SEM surface morphology (a), SEM cross-sectional microstructure (b) and XRD spectra (b) of Cr coatings on Zr-4 alloy

### 2.2 氧化后 Cr 涂层显微特征

不同温度的空气氧化后 Cr 涂层的 XRD 图如图 2 所示。所有 Cr 涂层的氧化产物都被鉴定为  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 。此外, 在不同的氧化温度后, 仍然可以检测到 Cr 衍射峰, 因为氧化层很薄, X 射线很容易穿透  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  氧化层。随着氧化温度的升高, Cr(110) 峰的相对强度降低。然而,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ (110) 峰的相对强度增加。

在 1 100、1 200、1 300 °C 空气中氧化 60 min 后, Cr 涂层的表面形貌如图 3 所示。氧化后致密的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  层表面没有发现微空隙或剥落。随着氧化温度的升高, 在 1 300 °C 氧化 60 min 的涂层,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  层表面发现微裂纹。另外, 在高温空气中氧化, 氧化层表面形貌呈丘状。从 1 200 °C 氧化试样表面的高倍 SEM 形

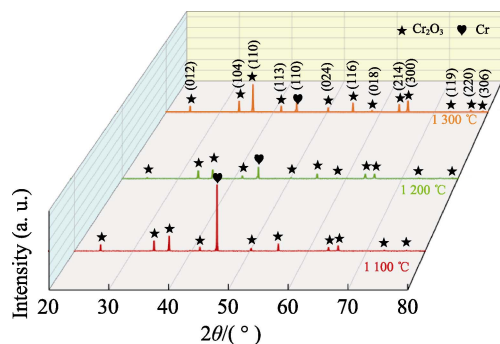


图 2 Cr 涂层 Zr-4 合金在 1 100、1 200 和 1 300 °C 空气中氧化 60 min 后的表面 XRD 图  
Fig.2 Surface XRD patterns of Cr-coated Zr-4 alloy after oxidation in air at 1 100, 1 200 and 1 300 °C for 60 min



貌 (见图 3d) 可以清晰地观察到  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  块状晶粒, 晶粒尺寸大小不统一。

在 1 100、1 200、1 300  $^{\circ}\text{C}$  空气中氧化 60 min 后 Cr 涂层的截面微观结构如图 4 所示。可以看出, Cr 涂层氧化后保持了结构的完整性。氧化后的 Cr 涂层 Zr 合金系统均为多层结构: 外部  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  层、中间 Cr 涂层、内部 Cr-Zr 扩散层和 Zr 合金基体。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ /Cr 界面处是粗糙的。此外, 可以清晰地观察到不同氧化温度后  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  层、Cr 涂层和 Cr-Zr 扩散层的厚度变化。

不同氧化温度下, 样品中多层结构的厚度变化如图 5 所示。随着氧化温度的升高,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  层厚度增加, Cr 涂层厚度降低。最初的沉积态 Cr 涂层厚度为 17.0  $\mu\text{m}$ , 1 100  $^{\circ}\text{C}$  氧化 60 min 后, Cr 涂层厚度为

12.9  $\mu\text{m}$ , 但  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  层厚度为 4.9  $\mu\text{m}$ 。由于  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  具有较大的 Pilling-Bedworth Rate (PBR), 在 Cr 的氧化过程中会导致体积膨胀和厚度增加, 因此实际的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  层生长厚度应该大于 Cr 涂层的减小厚度<sup>[20]</sup>。

在高温空气中氧化后, 涂层和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  层界面处出现裂隙或孔洞。Cr 涂层 Zr-4 合金在 1 200  $^{\circ}\text{C}$  空气中氧化 60 min 后, 涂层和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  层界面处裂隙或孔洞的微观结构如图 6 所示, 先前的研究在 1 200  $^{\circ}\text{C}$  下氧化后有相似的结果<sup>[24]</sup>。考虑到  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的 PBR 是 2.07, 氧化过程中强烈的体积膨胀可导致涂层在高温暴露过程中的压应力增加。然后,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $9.6 \times 10^{-6}/\text{K}$ ) 和 Cr ( $6.5 \times 10^{-6}/\text{K}$ ) 的热膨胀系数差异巨大, 在冷却过程中导致涂层和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  层界面处裂隙或孔洞的形成。

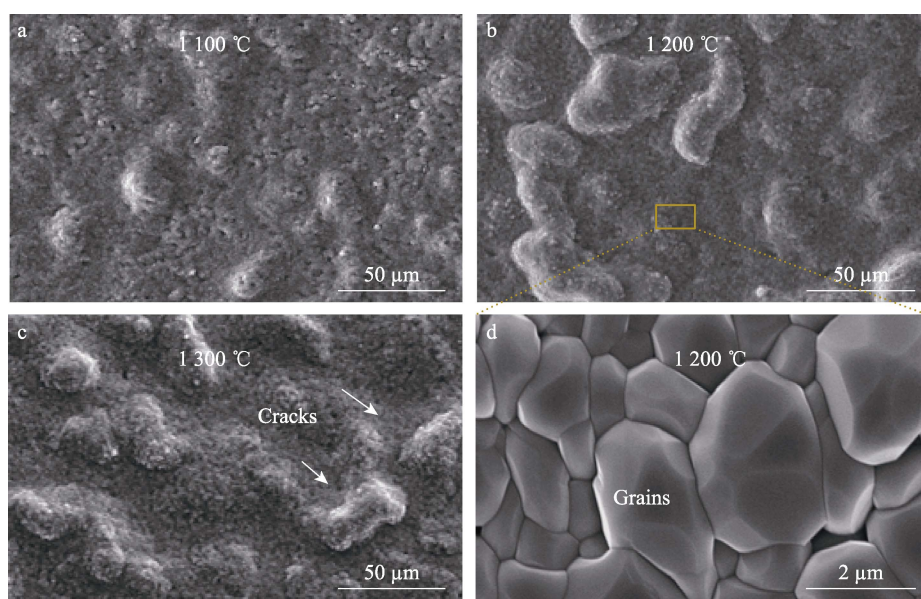


图 3 Cr 涂层 Zr-4 合金在 1 100、1 200 和 1 300  $^{\circ}\text{C}$  空气中氧化后的 SEM 表面形貌

Fig.3 SEM surface morphology of Cr-coated Zr-4 alloy after oxidation in air at 1 100, 1 200 and 1 300  $^{\circ}\text{C}$

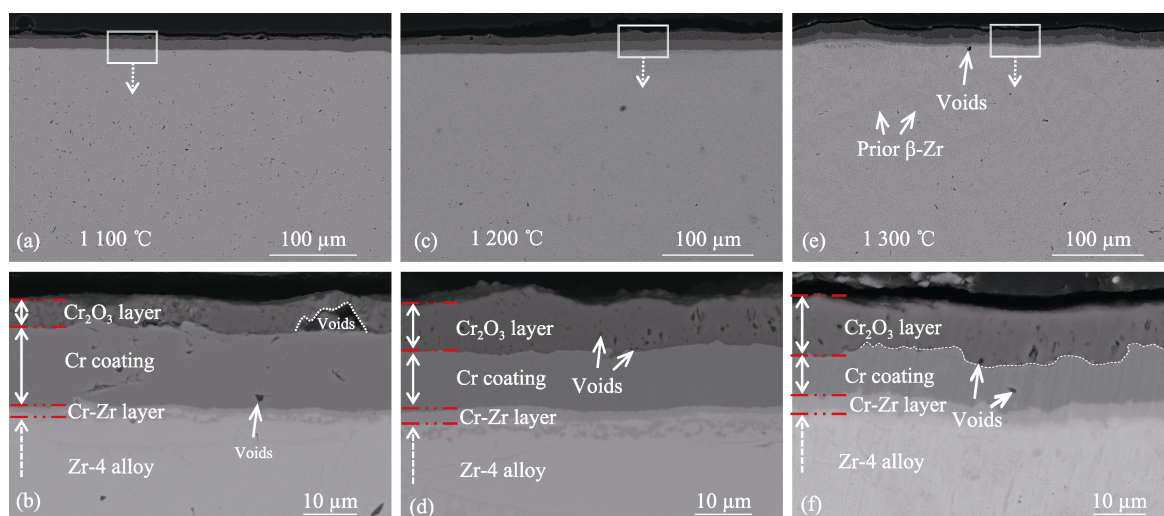


图 4 Cr 涂层 Zr-4 合金在 1 100、1 200 和 1 300  $^{\circ}\text{C}$  空气中氧化后的 SEM 截面微观结构

Fig.4 SEM cross-sectional microstructure of Cr-coated Zr-4 alloy after oxidation in air at 1 100, 1 200 and 1 300  $^{\circ}\text{C}$

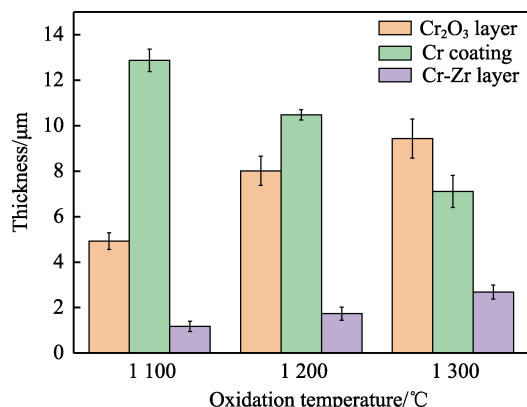


图 5 在 1 100、1 200 和 1 300 °C 空气中氧化后的 Zr-4 合金上形成的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层、Cr 涂层和 Cr-Zr 层的厚度

Fig.5 Thickness of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer, Cr coating and Cr-Zr layer formed on Cr-coated Zr-4 alloy after oxidation in air at 1 100, 1 200 and 1 300 °C

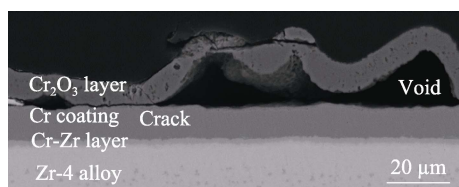


图 6 Cr 涂层 Zr-4 合金在 1 200 °C 空气中氧化 60 min 后涂层和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层界面处裂隙或孔洞的 SEM 微观结构

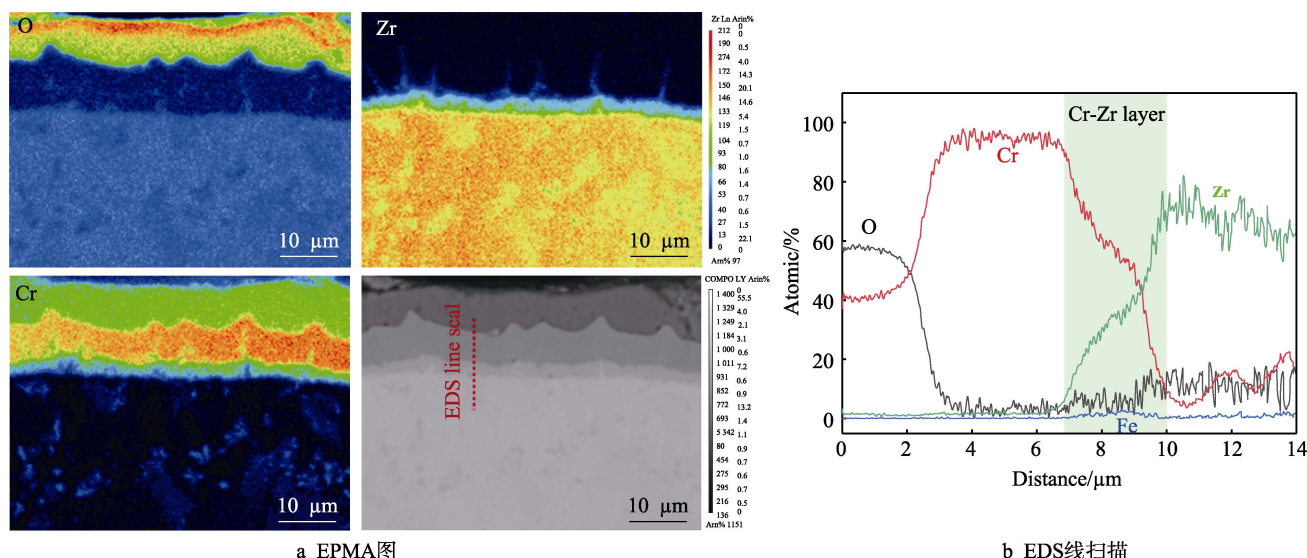
Fig.6 SEM microstructure of cracks or voids at the interface between Cr coating and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer of Cr-coated Zr-4 alloy after oxidation in air at 1 200 °C for 60 min

## 2.3 Cr-Zr 扩散行为

Cr 涂层 Zr-4 合金在 1 300 °C 空气中氧化 60 min

后的 EPMA 和 EDS 线扫描如图 7 所示。高温空气氧化后, Cr 涂层表面形成了致密的氧化层。此外, 在涂层/基体界面上形成薄的扩散层。高温下, Cr 和 Zr 相互扩散, 发生固相反应, 致使 Cr-Zr 扩散层的形成<sup>[19]</sup>。除了被氧化外, Cr 涂层还可通过形成 Cr-Zr 扩散层和向内扩散到 Zr 合金中而被大量消耗。根据 Brachet 等<sup>[25]</sup>报道的透射电子显微镜结果, 扩散层被确定为具有 Laves 相的金属间 ZrCr<sub>2</sub> 层。如 EPMA 结果所示, ZrCr<sub>2</sub> 层下方的区域出现了大量分散的沉淀相。这些微米尺寸的富 Cr 沉淀相被认为是 ZrCr<sub>2</sub> 或/和 Zr(Fe,Cr)<sub>2</sub> 相, 它是由于冷却期间基体中的 Cr 析出形成的。此外, 富 Cr 沉淀相的不均匀分布归因于 O 稳定的  $\alpha$ -Zr(O) 相在 ZrCr<sub>2</sub> 层下面区域的存在。在高温下, O 可能穿透 Zr-4 基体, 这促进了  $\beta$  到  $\alpha$  的相变。由于  $\alpha$ -Zr(O) 比  $\beta$ -Zr 相具有更低的 Cr 溶解度, 富 Cr 沉淀相主要在  $\beta$ -Zr 相中析出<sup>[26]</sup>。

随着氧化温度的升高, Cr 和 Zr 扩散发生固相反应, 形成 ZrCr<sub>2</sub> 相, 使扩散层变厚。然而, 由于界面处局部不均匀的扩散速率, ZrCr<sub>2</sub> 层具有不均匀的厚度。从图 4 中可以看出, Cr/Zr 界面变得更粗糙, ZrCr<sub>2</sub> 层变得更厚。另外, 由于不均匀的扩散速率, Cr/ZrCr<sub>2</sub>/Zr-4 界面变得显著粗糙。少量的 Zr 也可能已经扩散到 Cr 涂层中, Zr 通常沿 Cr 涂层的晶界扩散。此外, 一些微孔出现在 Cr/Zr 界面附近, 这是由于 Kirkendall 效应形成的, 其中 Cr 和 Zr 扩散速率的差异导致界面处空位的反向扩散<sup>[25]</sup>。Cr 原子在 Zr 中的扩散活化能为 134~160 kJ/mol, 而 Zr 原子在 Cr 中的扩散活化能约为 366 kJ/mol。考虑到 Zr 原子在 Cr 涂层中的溶解度远远低于  $\beta$ -Zr 相中的 Cr 原子的溶解度, 这种差异导致 Zr 合金中 Cr 原子的向内扩散通量大于 Cr 涂层中 Zr 原子的向外扩散通量。因此, 在 Cr-Zr 中间



a EPMA图

b EDS线扫描

图 7 Cr 涂层 Zr-4 合金在 1 300 °C 空气中氧化 60 min 后的 EPMA 图和 EDS 线扫描

Fig.7 EPMA mapping (a) and EDS line scan (b) of Cr-coated Zr-4 alloy after oxidation in steam at 1 300 °C for 60 min

层和 Zr 合金界面处的不对称原子扩散导致 Kirkendall 空位生成。最后, Kirkendall 空位的聚集和合并导致空穴的形核和生长。

在超设计准则事故中, 1 332 °C 时的 Cr-Zr 共晶反应会导致 Cr 涂层的快速失效。为了避免 Cr 涂层和 Zr 基体的直接接触破坏 Cr 涂层, 需要在 Cr 涂层和 Zr 基体之间添加扩散阻挡层。作为扩散阻挡层的元素, 在 Zr 基体中的溶解度应该低于 Cr 的溶解度, 并且新元素和 Zr 之间的共晶温度应该尽可能高。因此, 应该做进一步的研究找出可以用作扩散阻挡层的材料。

### 3 结论

系统研究了 Cr 涂层 Zr-4 合金包壳材料在高达 1 100、1 200、1 300 °C 空气环境中氧化 60 min 后的物相组成、显微组织与氧化性能, 得到如下结论。

1) 在高温空气氧化后, Cr 涂层 Zr 合金系统均为多层结构: 外部  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  层、中间 Cr 涂层、内部 Cr-Zr 扩散层和 Zr 合金基体。

2) Cr 涂层表面形成了致密的保护性  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  层, 但涂层和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  层界面处出现裂隙或孔洞。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  层阻碍 O 向内扩散, 提高了 Zr-4 合金的抗高温氧化性能。

3) 高温下 Cr 和 Zr 相互扩散发生固相反应, 形成了具有 Laves 相的金属间  $\text{ZrCr}_2$  扩散层。由于界面处局部不均匀的扩散速率, Cr/Zr $\text{Cr}_2$ /Zr-4 界面变得显著粗糙。

### 参考文献:

- [1] ZINKLE S J, WAS G S. Materials Challenges in Nuclear Energy[J]. Acta Materialia, 2013, 61(3): 735-758.
- [2] ZINKLE S J, TERRANI K A, GEHIN J C, et al. Accident Tolerant Fuels for LWRs: A Perspective[J]. Journal of Nuclear Materials, 2014, 448(1/2/3): 374-379.
- [3] TERRANI K A. Accident Tolerant Fuel Cladding Development: Promise, Status, and Challenges[J]. Journal of Nuclear Materials, 2018, 501: 13-30.
- [4] KASHKAROV E B, SIDELEV D V, SYRTANOV M S, et al. Oxidation Kinetics of Cr-Coated Zirconium Alloy: Effect of Coating Thickness and Microstructure[J]. Corrosion Science, 2020, 175: 108883.
- [5] HALLSTADIUS L, JOHNSON S, LAHODA E. Cladding for High Performance Fuel[J]. Progress in Nuclear Energy, 2012, 57: 71-76.
- [6] 杨红艳, 张瑞谦, 彭小明, 等. 锆合金包壳表面涂层研究进展[J]. 表面技术, 2017, 46(1): 69-77.  
YANG Hong-yan, ZHANG Rui-qian, PENG Xiao-ming, et al. Research Progress Regarding Surface Coating of Zirconium Alloy Cladding[J]. Surface Technology, 2017, 46(1): 69-77.
- [7] 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.
- [8] BRACHET J C, IDARRAGA-TRUJILLO I, LE FLEM M, 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.
- [9] TERRANI K A, PARISH C M, SHIN D, et al. Protection of Zirconium by Alumina- and Chromia-Forming Iron Alloys under High-Temperature Steam Exposure[J]. Journal of Nuclear Materials, 2013, 438(1/2/3): 64-71.
- [10] 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.
- [11] TALLMAN D J, YANG Jian, PAN Li-mei, et al. Reactivity of Zircaloy-4 with  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  and  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  in the 1100-1300 °C Temperature Range[J]. Journal of Nuclear Materials, 2015, 460: 122-129.
- [12] MALINOVSKI V, MARIN A, NEGREA D, et al. Characterization of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  Composite Coatings Deposited on Zr-2.5Nb Alloy by Plasma Electrolytic Oxidation[J]. Applied Surface Science, 2018, 451: 169-179.
- [13] WANG Yu, TANG Hui, HAN Xiao-chun, et al. Oxidation Resistance Improvement of Zr-4 Alloy in 1000 °C Steam Environment Using  $\text{ZrO}_2/\text{FeCrAl}$  Bilayer Coating[J]. Surface and Coatings Technology, 2018, 349: 807-815.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] LI Qing, SONG Peng, ZHANG Rui-qian, et al. Oxidation Behavior and Cr-Zr Diffusion of Cr Coatings Prepared by Atmospheric Plasma Spraying on Zircaloy-4 Cladding in Steam at 1300 °C[J]. Corrosion Science, 2022, 203: 110378.
- [17] HAN Xiao-chun, CHEN Chen, TAN Yong-qiang, et al. A Systematic Study of the Oxidation Behavior of Cr Coatings on Zr4 Substrates in High Temperature Steam Environment[J]. Corrosion Science, 2020, 174: 108826.
- [18] WEI Tian-guo, ZHANG Rui-qian, YANG Hong-yan, et al. Microstructure, Corrosion Resistance and Oxidation Behavior of Cr-Coatings on Zircaloy-4 Prepared by Vacuum Arc Plasma Deposition[J]. Corrosion Science, 2019, 158: 108077.
- [19] YANG Jian-qiao, STEGMAIER U, TANG Chong-chong, et al. High Temperature Cr-Zr Interaction of Two Types of Cr-Coated Zr Alloys in Inert Gas Environment[J]. Journal of Nuclear Materials, 2021, 547: 152806.

(下转第 264 页)