

腐蚀与防护

磁控溅射铬涂层锆合金包壳
高温水蒸气氧化行为王栋¹, 钟汝浩², 张亚培^{1*}, 郭超², 徐浩德²,
余剑¹, 蓝毅聪¹, 苏光辉¹, 秋穗正¹, 田文喜¹

(1. 西安交通大学 核科学与技术学院, 西安 710049;

2. 中广核研究院有限公司, 广东 深圳 518000)

摘要: **目的** 研究磁控溅射 Cr 涂层 Zr-1Nb 合金包壳在 1 100~1 300 °C 水蒸气环境中的氧化行为, 为制定核反应堆事故预防和管理提供依据。**方法** 采用卧式管式炉开展高温氧化试验, 通过分析天平测量试样增重, 通过扫描电子显微镜观察形貌, 通过 X 射线能谱仪分析元素分布。**结果** 氧化前 Cr 涂层结构致密, 没有明显缺陷。氧化后包壳表面形成微观的鼓包、褶皱或裂纹。Cr 涂层在 1 100 °C 和 1 200 °C 氧化 3 600 s 后形成了 Cr₂O₃-Cr-ZrCr₂ 的三层结构。1 200 °C 下, Zr 沿 Cr 晶界扩散到达 Cr₂O₃/Cr 界面后将 Cr₂O₃ 还原, 引起局部 Cr₂O₃ 厚度减小, Cr 晶界中的 ZrO₂ 则构成了 O 扩散的短途通道。1 300 °C 氧化 1 800 s 和 3 600 s 后, Cr 涂层性能退化, 生成外侧 ZrO₂ 层。在 Zr 基体氧含量饱和的过程中, ZrO₂ 生长的抛物线常数 k_p 增大。由于包壳内表面氧化使得 β -Zr 基体达到氧饱和, 因此外侧 k_p 迅速进入二次增大阶段, 导致外侧 ZrO₂ 生长速度明显大于内侧。**结论** Cr 涂层可以有效提高 Zr 包壳的抗氧化性能, 但经历一定时长高温氧化后将出现性能退化。

关键词: Zr 合金; Cr 涂层; 事故容错燃料包壳; 核反应堆事故; 高温水蒸气; 氧化动力学

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)11-0258-11

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.11.020

High-temperature Steam Oxidation Behavior of Magnetron-sputtered
Cr-coated Zr Alloy CladdingWANG Dong¹, ZHONG Ru-hao², ZHANG Ya-pei^{1*}, GUO Chao², XU Hao-de²,
YU Jian¹, LAN Yi-cong¹, SU Guang-hui¹, QIU Sui-zheng¹, TIAN Wen-xi¹

(1. School of Nuclear Science and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. China Nuclear Power Technology Research Institute, Guangdong Shenzhen 518000, China)

ABSTRACT: To improve the high-temperature oxidation resistance of Zr alloy cladding under nuclear accident conditions, Cr coating is proposed to be deposited on the cladding surface, which is one of the concepts of accident tolerant fuel (ATF) cladding. In this work, the oxidation behavior of magnetron-sputtered Cr-coated Zr-1Nb alloy cladding in 1 100-1 300 °C

收稿日期: 2022-10-11; 修订日期: 2023-02-13

Received: 2022-10-11; Revised: 2023-02-13

基金项目: 国家重点研发计划 (2019YFB1900700)

Fund: Supported by the National Key R&D Program of China (2019YFB1900700)

引文格式: 王栋, 钟汝浩, 张亚培, 等. 磁控溅射铬涂层锆合金包壳高温水蒸气氧化行为[J]. 表面技术, 2023, 52(11): 258-268.

WANG Dong, ZHONG Ru-hao, ZHANG Ya-pei, et al. High-temperature Steam Oxidation Behavior of Magnetron-sputtered Cr-coated Zr Alloy Cladding[J]. Surface Technology, 2023, 52(11): 258-268.

*通信作者 (Corresponding author)

steam environment was studied. The cladding samples were 9.5 mm in outer diameter, 0.57 mm in thickness and 2 cm in length. Cr coating was deposited on the outer surface of the cladding tube. A horizontal tube furnace was used to carry out the tests. The test conditions included 1 100 °C/3 600 s, 1 200 °C/3 600 s, 1 300 °C/1 800 s and 1 300 °C/3 600 s. The samples experienced double-sided oxidation during the tests. Mass of the samples was measured by an analytical balance before and after the tests. Surface and cross-section morphologies of the samples were characterized by scanning electron microscopes (SEM). The element distribution was analyzed by energy dispersive spectroscopy (EDS). The as-deposited Cr coating was dense without obvious defects. After oxidation, stress existed in the Cr_2O_3 layer, which resulted in plastic deformation to form microscopic blisters or folds. If the stress could not be released in time by plastic deformation, micro-cracks appeared on the sample surfaces. Cr_2O_3 could further react with steam (containing small amount of dissolved O_2) to generate volatile products, resulting in the formation of porous surface structure. After oxidation for 3 600 s at 1 100 °C and 1 200 °C, the layered phases of Cr coating from outside to inside were Cr_2O_3 , Cr and ZrCr_2 , which had a protective effect on the Zr substrate. ZrCr_2 was formed by inter-diffusion between the metallic Cr and the Zr substrate. Zr diffused along the grain boundaries in metallic Cr. At 1 200 °C/3 600 s, Zr reached the Cr_2O_3 /Cr interface, and then Cr_2O_3 was reduced, leading to its local thinning. The diffusion resistance of O in Cr_2O_3 was reduced in the thinned region, thus resulting in an increased O flux from the Cr_2O_3 /steam interface to the Cr_2O_3 /Cr interface. The Zr combined with O to form ZrO_2 precipitates in the grain boundaries of metallic Cr. ZrO_2 precipitates acted as short-circuit paths for O to pass through the metallic Cr. Therefore, the amount of O absorbed by Zr substrate increased. After oxidation at 1 300 °C for 1 800 s, the degradation of Cr coating occurred and a thick ZrO_2 layer grown under the coating. Due to the reduction reaction, the Cr_2O_3 layer was very thin. Zr was oxidized preferentially to Cr due to its larger oxygen affinity, hence a metallic Cr layer (containing ZrO_2 precipitates) was retained. After oxidation for 3 600 s, with the thickening of ZrO_2 layer, the metallic Cr was also completely oxidized. During the oxygen saturation of β -Zr and α -Zr(O), the parabolic rate constant for ZrO_2 growth (k_p) increased. Therefore, the experimental measurement of the thickness of inner ZrO_2 layer deviated largely from the calculation by Cathcart-Pawel correlation in the case of 1 300 °C/3 600 s. Due to the inner-sided oxidation of cladding samples, β -Zr substrate reached oxygen saturation rapidly, thus k_p of the outer ZrO_2 layer soon entered the secondary increase stage. Therefore, the outer ZrO_2 layer had a higher growth rate than the inner one. According to the simulation results, the thickness of the inner and outer ZrO_2 layers was reduced compared with the case without coating, indicating an improvement of oxidation resistance by Cr coating. The test conditions in this work are similar to state near the burst regions of cladding tubes during nuclear accidents, thus the results could have a reference value for accident management.

KEY WORDS: Zr alloy; Cr coating; accident tolerant fuel cladding; nuclear reactor accident; high-temperature steam; oxidation kinetics

核反应堆燃料元件包壳是包容放射性裂变产物的第二道屏障, 是保障反应堆安全的关键部件。Zr 合金在抗辐照性能、耐腐蚀性能及中子经济性上具有良好的综合性能, 从 20 世纪 60 年代起被广泛用于加工轻水堆燃料包壳。然而, 2011 年日本福岛事故^[1]中, 堆芯温度升高引起 Zr 合金包壳与水蒸气剧烈反应, 释放大量的氢气和热量, 导致堆芯加速熔化和氢气爆炸, 对社会和环境造成了极大的负面影响。因此, 国内外开始研究事故容错燃料 (Accident Tolerant Fuel, ATF) 包壳^[2-7], 旨在降低包壳氧化程度, 延缓事故进展。

在众多 ATF 包壳设计中, 涂层包壳保留了 Zr 合金作为基体材料, 在表面涂覆抗高温氧化、耐高温水汽腐蚀、具有辐照稳定性的薄层, 可以最大程度减少反应堆物理、热工、安全等设计的变化, 研制周期较短, 有望在短期内投入商业运行。目前金属 Cr 在上述三方面的性能均得到了验证^[3], 且具有较高的熔点

(1 850 °C) 和导热系数 (94 W/(m·K))^[8], 是较为合适的涂层材料。

目前 Cr 涂层 Zr 合金包壳高温抗氧化性能的研究普遍针对反应堆设计基准事故开展, 试验条件通常设置为 1 200 °C 氧化 0.5~1 h, Cr 涂层在该条件下表现出优良的抗氧化性能。Wang 等^[9]采用等离子喷涂在包壳外表面制备了约 70 μm 厚的 Cr 涂层, 在 1 200 °C 水蒸气中氧化 1 h 后, 其增重约为无涂层试样的 1/2。Hu 等^[10]采用电弧离子镀制备了约 20 μm 厚的 Cr 涂层, 分别在 1 000、1 100、1 200 °C 空气中氧化 1 h, 经过 1 200 °C/1 h 氧化后, 剩余金属 Cr 层厚度为 6.8 μm , 且与 Zr-4 基体的附着性良好。Park 等^[11]采用电弧离子镀制备了约 10 μm 厚的 Cr 涂层, 在 1 200 °C 水蒸气中氧化 2 000 s 后, Cr 涂层保持稳定, 未出现剥落现象。Ševeček 等^[12]采用冷喷涂制备了 3~20 μm 厚的 Cr 涂层, 在 1 200 °C/90 min 水蒸气氧化后形成 2~5 μm 厚的氧化层, 有效抑制了 Zr 基体的

氧化。然而, 经历长时间(1 200 ℃, 1 h 以上)氧化后, Cr 涂层将面临性能退化的问题。Brachet 等^[13]观察到 1 200 ℃/1 400 s 水蒸气氧化后的金属 Cr 晶界中夹杂着 ZrO₂ 晶粒, 提出了 ZrO₂ 作为 O 扩散的短途通道, 从而显著提升其扩散速度, 进而导致 Cr 涂层丧失保护性、Zr 基体开始氧化的机制。Han 等^[14-15]根据 1 200 ℃/0.5 h 水蒸气氧化后 Cr₂O₃ 厚度减小的现象, 提出了 Zr 基体还原 Cr₂O₃ 导致涂层性能退化的机制。

目前关于高温氧化时 Cr 涂层性能退化的研究报道较少, 仍须开展广泛的试验研究, 为核反应堆事故预防和管理提供参考。Cr 涂层性能退化后, Zr 基体的氧化动力学特性也是堆芯安全分析中的关键因素, 然而相关报道中较少提及。本文采用覆盖有磁控溅射 Cr 涂层的 Zr-1Nb 合金包壳管, 分别开展 1 100、1 200、1 300 ℃ 下的水蒸气氧化试验, 探究 Cr 涂层的氧化及性能退化机制, 以及 Zr 基体的氧化动力学特性。磁控溅射是一种物理气相沉积方法, 制备的涂层具有结构致密、表面光滑、力学性能优良、结合力高等优点, 已成为制备 Zr 合金表面涂层最具发展前景的工艺之一。通过本文的研究, 以期核反应堆 ATF 包壳的研发提供支持和依据。

1 试验

本文的包壳基体材料为 Zr-1Nb 合金, 外径为 9.5 mm, 厚度为 0.57 mm。Cr 涂层附着于 Zr 包壳外表面, 采用磁控溅射技术制备: 将 Zr 包壳管依次用丙酮和乙醇进行 10 min 的超声波清洗, 干燥后装入磁控溅射室; 将腔室抽至本底真空度为 3×10^{-5} Torr, 随后加热至 200 ℃; 溅射过程所用气体为氩气, 基体负偏压为 70 V, 基体旋转速度为 70 r/min。

从 Cr 涂层包壳长管上截取用于试验的样品, 试样长度为 2 cm, 内表面及端面无涂层覆盖。试验前, 将试样先后用去离子水和无水乙醇分别清洗 10 min, 随后用热空气干燥。

在卧式管式炉中开展 Cr 涂层 Zr 合金包壳的高温

氧化试验。包壳所处的气体环境为水蒸气, 其内表面未采取防护措施, 因此发生内、外表面的同时氧化。当包壳氧化达到预设的时间后, 向管式炉中通入氩气, 并关闭水蒸气, 迅速将包壳转移至与管式炉相连的冷却腔中。待包壳在氩气环境中冷却后, 将其取出。试验温度为 1 100、1 200、1 300 ℃, 试验工况如表 1 所示。

表 1 试验工况
Tab.1 Test conditions

Specimen	Temperature/℃	Oxidation time/s
#1	1 100	3 600
#2	1 200	3 600
#3	1 300	1 800
#4	1 300	3 600

采用分析天平 METTLER ME55 测量氧化前后试样的质量, 计算试样单位表面积的质量增长。采用扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) TESCAN MAIA3LMH 和 ZEISS Sigma300 观察试样的表面和截面形貌特征。采用 X 射线能谱仪 (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS) 分析试样中的元素分布。

2 结果及分析

2.1 宏观形貌

表 2 为氧化后试样的宏观形貌。试样#1 (1 100 ℃/3 600 s) 未出现宏观上的结构损伤, 而试样#2 (1 200 ℃/3 600 s)、#3 (1 300 ℃/1 800 s)、#4 (1 300 ℃/3 600 s) 在停止氧化后取出样品过程中由于冷却发生开裂, 形成了不同程度的贯穿型裂纹, 且试样#3 和#4 的裂纹开口具有一定大小。该现象说明随着温度升高, 相同氧化时间下的包壳基体脆化更为严重, 主要原因是包壳内表面无涂层覆盖且参与氧化, 从而在内侧形成了 ZrO₂ 层, 并使 β-Zr 基体转化为 α-Zr(O)。

表 2 氧化后试样的宏观形貌
Tab.2 Macroscopic morphology of samples after oxidation

Specimen	#1	#2	#3	#4
Macro appearance				

2.2 微观形貌

图 1 为氧化前 Cr 涂层 Zr 包壳试样的表面和截面微观形貌。Cr 涂层结构致密, 与 Zr 基体间的界面清晰平整, 界面处和涂层内部没有孔洞、裂纹等缺陷。

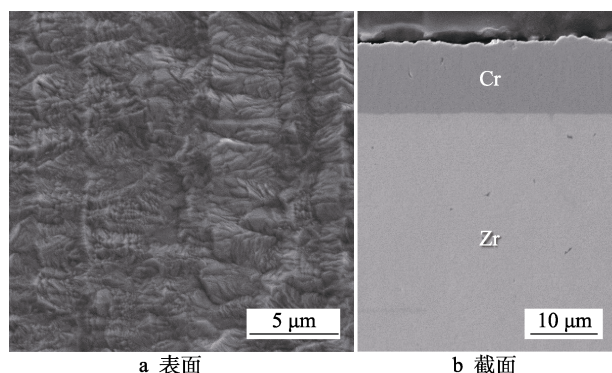
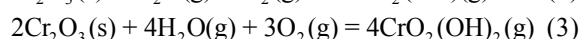
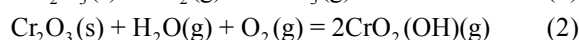


图 1 氧化前 Cr 涂层 Zr 合金包壳试样的 SEM 图像
Fig.1 SEM images of Cr-coated Zr alloy cladding sample before oxidation: a) surface; b) cross section

图 2 为氧化后试样的表面形貌。如图 2a~c 所示, 试样#1 和#2 表面出现椭球形和长条形的鼓包, 随着温度升高, 鼓包尺寸明显增大。氧化温度为 1 300 °C 时, 鼓包尺寸进一步增大, 在包壳表面形成了褶皱区, 如表 2 中的试样#3、#4 所示。图 2e、图 2g 分别为试样#3、#4 褶皱区以外的表面, 因此没有出现鼓包。鼓包/褶皱形成过程: 金属 Cr 转变为 Cr_2O_3 的过程中产生了体积膨胀, 即存在生长应力, 且试样降温过程

中由于 Cr 和 Cr_2O_3 膨胀性能的差异引入了热应力, 二者叠加使 Cr_2O_3 局部与金属 Cr 分离, 并发生塑性变形而弯曲。若应力较高而无法通过塑性变形及时释放, 则 Cr_2O_3 发生开裂, 如图 2c 所示。与试样#1、#2 的表面 (图 2a、图 2c) 相比, 1 300 °C 下氧化后得到的表面 (图 2e、图 2g) 较为粗糙。

相比氧化前的试样表面 (图 1a), 氧化后其微观形貌出现较大变化, 如图 2b、2d、2f、2h 所示。Cr 可通过 Cr_2O_3 的晶界和晶格扩散至 Cr_2O_3 /蒸汽界面形成新的氧化物, 因此氧化后的试样表面由细小的晶粒组成。 Cr_2O_3 在氧化性环境中可进一步发生化学反应生成挥发性产物^[16-18], 即:



以上反应可在 Cr_2O_3 表面形成大量小尺寸的孔洞^[19-20], 如图 2b、图 2d 所示。微孔具有吸收可见光的作用, 因此试样#1、#2 表面呈暗色。与试样#1、#2 不同, 试样#3、#4 表面未观察到小尺寸的孔洞, 且晶粒尺寸明显增大, 如图 2f、图 2h 所示, 因此试样#3、#4 表面呈绿色 (即 Cr_2O_3 的颜色)。

图 3a、图 3b 为氧化后试样#1 的截面形貌及能谱扫描结果, 点扫描结果列于表 3 中。试样#1 的截面呈三层结构, 由外至内分别为 Cr_2O_3 、Cr、 ZrCr_2 。由图 3c 所示的 Cr-Zr 二元相图^[13]可知, ZrCr_2 由金属 Cr 与 Zr 基体间相互扩散形成, 为拓扑密排 Laves 相^[13,19], 可富集少量的 Fe, 如 P3 处含有约 3.96% (原

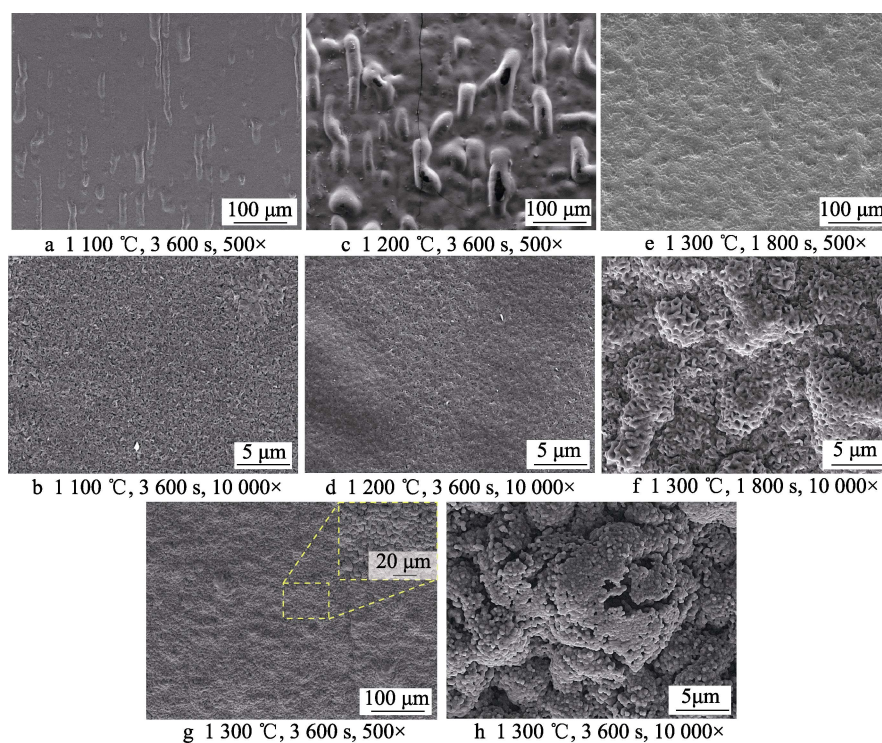


图 2 氧化后试样表面的 SEM 图像
Fig.2 Surface SEM images of samples after oxidation

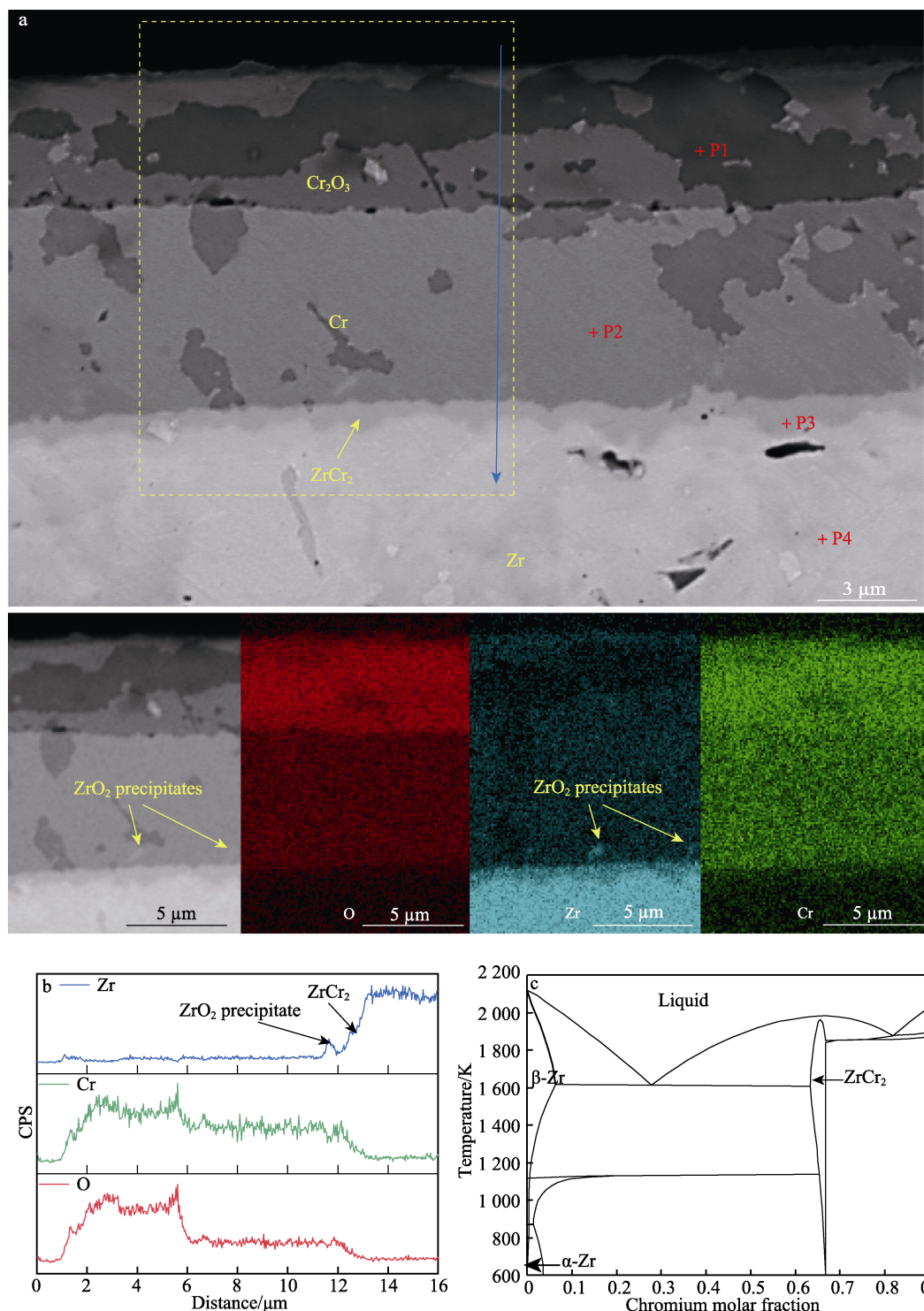


图3 氧化后试样#1的(a)截面形貌和EDS面扫描结果,(b)线扫描结果,以及(c)Cr-Zr二元相图^[13]

Fig.3 Cross-section morphology and EDS mapping (a) and line scanning of sample #1 after oxidation (b) and Cr-Zr binary phase diagram (c)^[13]

子数分数)的Fe。过程中,Cr扩散并溶解于Zr基体中,而Zr则沿晶界进入金属Cr,前者也造成氧化过程中Cr涂层的损耗。Zr可与金属Cr中的溶解氧或与沿Cr₂O₃和Cr晶界向内扩散的O结合,从而在金属Cr中生成ZrO₂^[13,21-22]。

图4a~c为试样#2的截面形貌及能谱面扫描结

果。试样#2的截面也呈三层结构,然而Cr₂O₃/Cr界面出现较大起伏,原因在于:金属Cr部分区域内的Zr扩散到达Cr₂O₃/Cr界面,Zr与Cr₂O₃发生反应(4)^[14],引起该处的Cr₂O₃厚度减小。如图4a所示,在各个Cr₂O₃/Cr界面凸起处的下方均能观察到ZrO₂。1200℃下,消耗单位物质的量O₂的ZrO₂和Cr₂O₃

的标准 Gibbs 生成能分别为-821 kJ/mol 和 -505 kJ/mol^[21,23], 因此反应(4)可以降低系统的自由

表 3 EDS 点扫描结果
Tab.3 EDS point scanning results

Position	Element content/at. %			
	O	Cr	Fe	Zr
P1	59.66	40.04	0.00	0.30
P2	0.00	96.30	0.00	3.70
P3	5.67	50.41	3.96	39.95
P4	13.09	0.00	0.00	86.91
P5	24.59	0.00	0.00	75.41
P6	0.00	53.18	7.29	39.53
P7	23.77	0.00	0.00	76.23
P8	19.81	0.00	0.00	80.19
P9	57.99	39.33	0.00	2.68
P10	0.00	95.68	0.00	4.32
P11	0.00	95.34	0.00	4.66
P12	60.86	2.36	0.00	36.78
P13	62.06	0.00	0.00	37.94
P14	59.40	37.62	0.00	2.99
P15	55.13	39.70	0.00	5.16

能。O 通过 Cr₂O₃ 层的晶界从外部环境到达 Cr₂O₃/Cr 界面, 在 Cr₂O₃ 厚度减小的位置其扩散行程减小, 导致局部 O 通量增大。同时, 反应 (4) 发生后, 金属 Cr 晶界中的 ZrO₂ 连接了 Cr₂O₃ 层和 Zr 基体, 成为了 O 向 Zr 基体扩散的短途通道, 导致被 Zr 基体吸收的 O 增多。由点扫描结果 (表 3) 和 Zr-O 二元相图^[24-26] (图 4d) 可知, 靠近涂层的 Zr 基体已经转化为 α-Zr(O), P5、P7、P8 处分别含有约 24.59%、23.77%、19.81% (原子数分数) 的 O。由于 Cr 在 Zr 基体中的扩散和溶解, 试样冷却过程中 Zr 基体内形成了富含 Cr 的偏析物, 且 Fe 也易富集于偏析物中, 如 P6 处含有约 7.29% (原子数分数) 的 Fe。

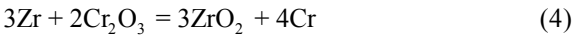


图 5 为试样#3 的截面形貌及能谱面扫描结果。试样#3 的截面与试样#1、#2 有明显不同, 体现在: (1) 发生了反应 (5)^[13], ZrCr₂ 层消失。该反应的 Gibbs 自由能为-1 495.783 kJ/mol^[19], 因此可正向进行, 将 ZrCr₂ 层转化为 Cr 和 ZrO₂ 的混合层。(2) 反应 (4) 的作用更为显著, Cr₂O₃ 层非常薄, 在制样的过程中发生分离和破碎; 而金属 Cr 层较厚, 且其中含有较多的 ZrO₂。(3) 反应 (4) 使 Cr 涂层性能退化, 外侧 Zr 基体发生氧化, 生成较厚的 ZrO₂ 层。ZrO₂

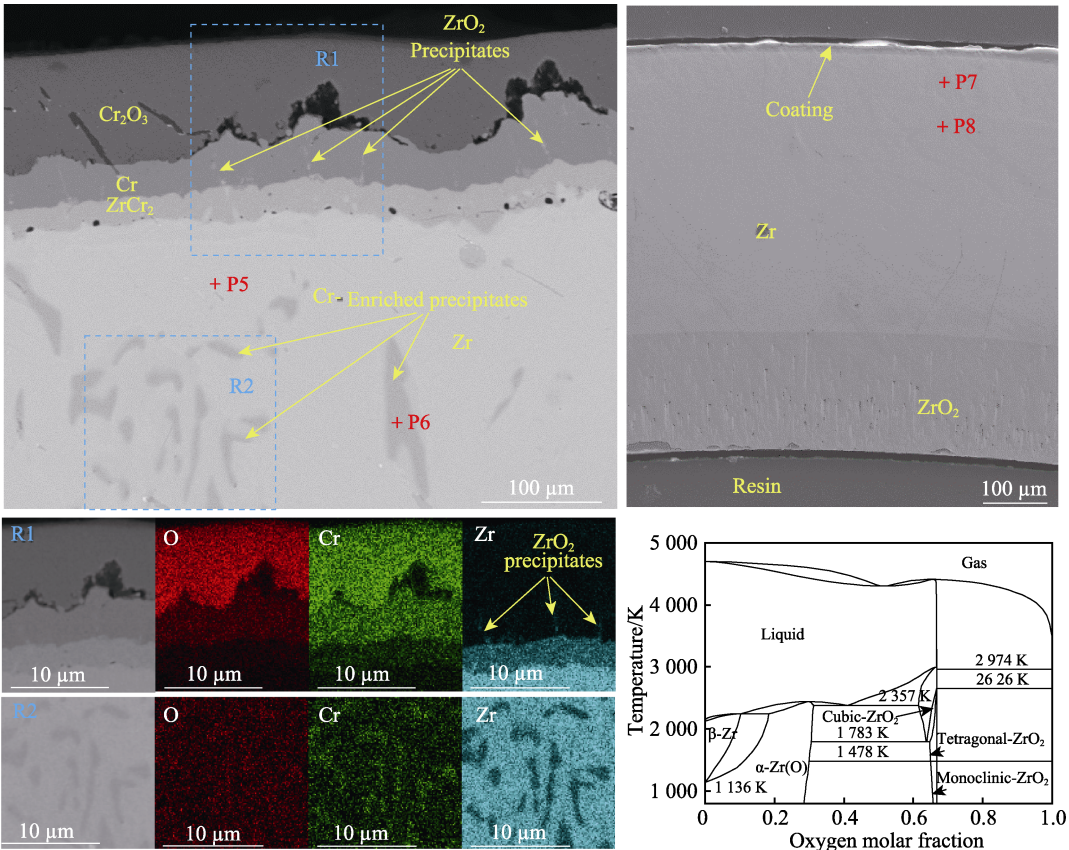
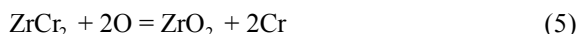


图 4 氧化后试样#2 的 (a) 涂层截面形貌, (b) 整体截面形貌, (c) R1 和 R2 区域的 EDS 面扫描结果, 以及 (d) Zr-O 二元相图^[24-26]

Fig.4 Cross-section morphology of coating (a), total cross-section morphology (b) and EDS mapping of regions R1 and R2 of sample #2 after oxidation (c) and Zr-O binary phase diagram (d)^[24-26]

层阻碍了 Cr-Zr 互扩散, 使反应 (4) 终止。此时, 包壳外侧由外至内分别为 Cr_2O_3 、Cr (含 ZrO_2)、Cr 和 ZrO_2 的混合物、 ZrO_2 、Zr。



试样#3 中, Zr 基体优先于金属 Cr 发生氧化, 因此在 ZrO_2 层生长过程中, 涂层中仍存在一定厚度的金属 Cr。随着 ZrO_2 层厚度增大, O 在其中扩散的行程增大, 则金属 Cr 的氧化速率增大。当 1 300 °C 下氧化时间增大至 3 600 s 时 (试样#4), 金属 Cr 已被完全氧化, 如图 6 所示。此时, 包壳外侧由外至内分别为 Cr_2O_3 、 ZrO_2 、Zr。

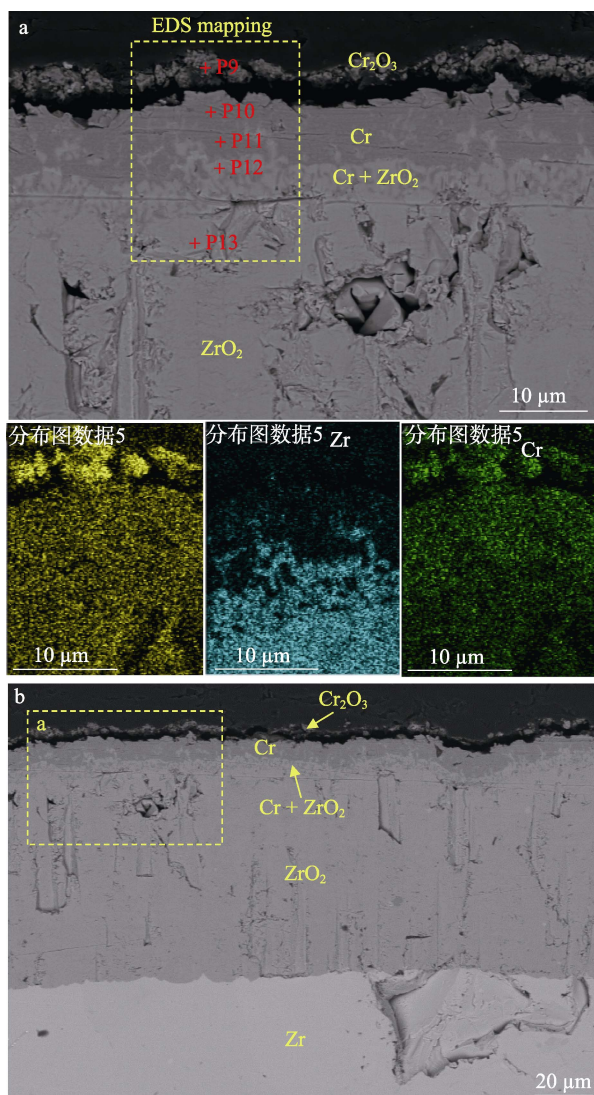


图 5 氧化后试样#3 的截面形貌及 EDS 面扫描结果
Fig.5 Cross-section morphology and EDS mapping of sample #3 after oxidation

2.3 氧化动力学特性

表 4 为试样#1~#4 氧化前后单位表面积的质量增长, 以及与 Zr 合金氧化动力学模型 (Cathcart-Pawel 关系式^[27]) 计算值的对比。单位表面积质量增长

ΔW_{Exp} 的计算公式为:

$$\Delta W_{\text{Exp}} = \frac{m_2 - m_1}{S} \quad (6)$$

式中: m_1 、 m_2 分别为氧化前、后样品的质量, mg; S 为样品的总表面积, 即内、外表面与前、后面面积之和, cm^2 。表示质量增长的 Cathcart-Pawel 关系式表达如下:

$$\Delta W_{\text{C-P}}^2 = k_p \cdot t \quad (7)$$

$$k_p = 0.362 \times 10^6 \exp\left(-\frac{167201}{RT}\right) \quad (8)$$

式中: k_p 为抛物线动力学常数, $(\text{mg}/\text{cm}^2)^2/\text{s}$; t 为时间, s; R 为理想气体常数, 其值为 $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为温度, K。可以发现, 试样#1、#2 的增重约为模型计算值的 1/2, 说明这两个工况中外表面的涂层具有保护作用, 能够有效阻碍 O 向 Zr 基体的扩散, 试样的增重主要由内表面的氧化引起。试样#3、#4 的增重与模型计算值的比值则显著大于 1/2, 这与 Cr 涂层性能退化引起的外侧 Zr 基体发生氧化相对应。

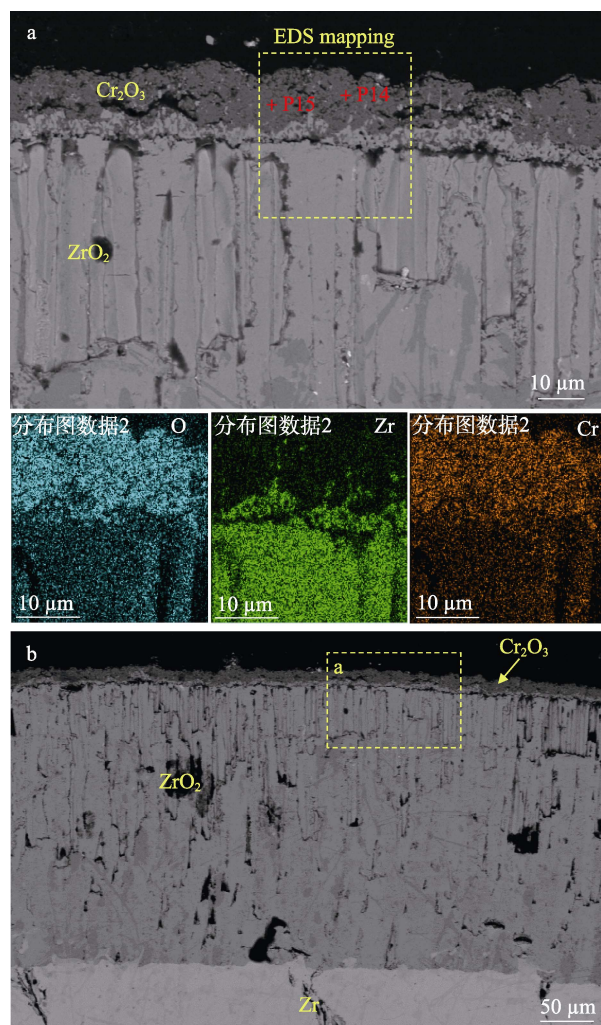


图 6 氧化后试样#4 的截面形貌及 EDS 面扫描结果
Fig.6 Cross-section morphology and EDS mapping of sample #4 after oxidation

表 4 氧化后试样的质量增长
Tab.4 Weight gain of sample after oxidation

Specimen	Weight gain per unit surface area/(mg·cm ⁻²)		Ratio (ΔW _{Exp} /ΔW _{C-P})
	Experimental data (ΔW _{Exp})	Cathcart-Pawel correlation (ΔW _{C-P})	
#1 1 100 °C/3 600 s	10.56	23.84	0.44
#2 1 200 °C/3 600 s	20.57	39.19	0.52
#3 1 300 °C/1 800 s	30.22	42.77	0.71
#4 1 300 °C/3 600 s	53.08	60.49	0.88

氧化时间从 1 800 s 增大至 3 600 s 的过程中, 外侧氧化增重的占比增加, 因此 $\Delta W_{\text{Exp}}/\Delta W_{\text{C-P}}$ 的值增大, 但比值小于 1, 说明 Cr 涂层虽然发生性能退化, 但是 Cr 涂层 Zr 包壳的抗氧化性能仍优越于无涂层 Zr 包壳。

采用 Cr_2O_3 层的厚度表征 Cr 涂层的氧化动力学。图 7a 为试样#1、#2 的 Cr_2O_3 层厚度与法国原子能署试验数据^[13]的拟合关系式的对比结果。拟合关系式为抛物线形式, 表达为:

$$\delta^2 = k'_p \cdot t \tag{9}$$

$$k'_p = 3.420 \times 10^8 \exp\left(-\frac{283\,066}{RT}\right) \tag{10}$$

式中: δ 为 Cr_2O_3 层厚度, μm 。试样#1 的 Cr_2O_3 层厚度测量值与关系式计算值较为一致。由于 Zr 与 Cr_2O_3 发生了氧化还原反应, 试样#2 的 Cr_2O_3 层出现了厚度减小的现象, 测量值低于关系式计算值。而从试样#3 到#4 则经历了 Cr_2O_3 层厚度减小后又增大的过程, 因此无法与关系式计算值进行对比。对比结果说明, 由于反应 (4) 的作用, 无法采用单一的抛物线规律描述 Zr 合金表面 Cr 涂层的氧化动力学特性。

图 7b 为试样#1~#4 的 ZrO_2 层厚度与 Cathcart-Pawel 关系式计算结果的对比, 图中包含试样#1~#4 的内侧 ZrO_2 层厚度和试样#3、#4 的外侧 ZrO_2 层厚度。表示 ZrO_2 层生长的 Cathcart-Pawel 关系式表达如下:

$$\delta_o^2 = 0.022\,52 \times 10^8 \exp\left(-\frac{150\,246}{RT}\right) \cdot t \tag{11}$$

式中: δ_o 为 ZrO_2 层的厚度, μm 。试样#1、#2、#3 的内侧 ZrO_2 层厚度与式 (11) 的计算结果符合较好, 而试样#4 的内侧 ZrO_2 层厚度则显著高于计算值。试样#3、#4 的外侧 ZrO_2 层生长速率较快, 经历 3 600 s 氧化后其厚度已接近式 (11) 的计算值。

为说明 Cr 涂层 Zr 包壳内、外侧 ZrO_2 层生长的动力学特性, 采用基于扩散方程和相界面迁移模型的 SICO 程序^[28]计算试样的氧化过程。试验后试件#1、#2 的 Cr 涂层仍有效, 因此二者仅考虑内表面氧化, 忽略外表面上沿涂层晶界向内扩散的 O。对于试件#3、#4, 采用不同的外表面氧化起始时间 (0、1 000、2 000 s), 近似考虑 Cr 涂层性能退化现象。

图 8 为 SICO 程序计算的 1 100 °C 和 1 200 °C 下包壳内侧 ZrO_2 的生长过程及抛物线速率常数 k_p 的变化。过程中, k_p 经历了先减小、后增大、再趋稳的过程, 该过程中 k_p 的值与图 7b 中 Cathcart-Pawel 关系式计算值较为一致。氧化初期, ZrO_2 层增厚, 其内部 O 含量梯度减小, 导致 k_p 减小; 随后, $\alpha\text{-Zr(O)}$ 层增厚, 其内部 O 含量梯度减小, 造成从外部环境扩散通过 ZrO_2 的 O 中与 Zr 发生化学反应的比例增加, 而溶解于 Zr 基体的比例减少, 因此 k_p 开始增大; 当 $\beta\text{-Zr}$ 的 O 含量达到饱和后, k_p 的值趋于稳定。图 9 为 SICO 程序计算的 1 300 °C 下包壳内、外侧 ZrO_2 的生长过程及 k_p 的变化。1 300 °C 下, k_p 在第一次达到稳定后不久再次增大并最终达到稳定, 该过程中 k_p 的值变

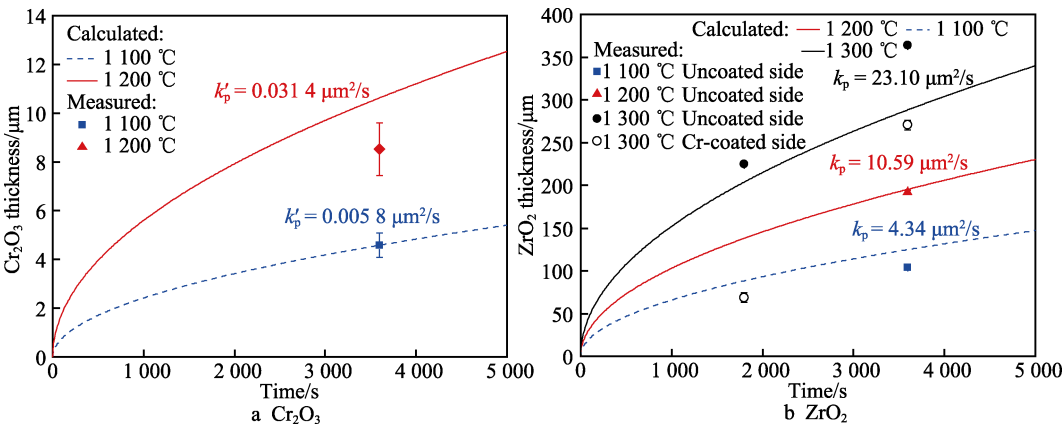
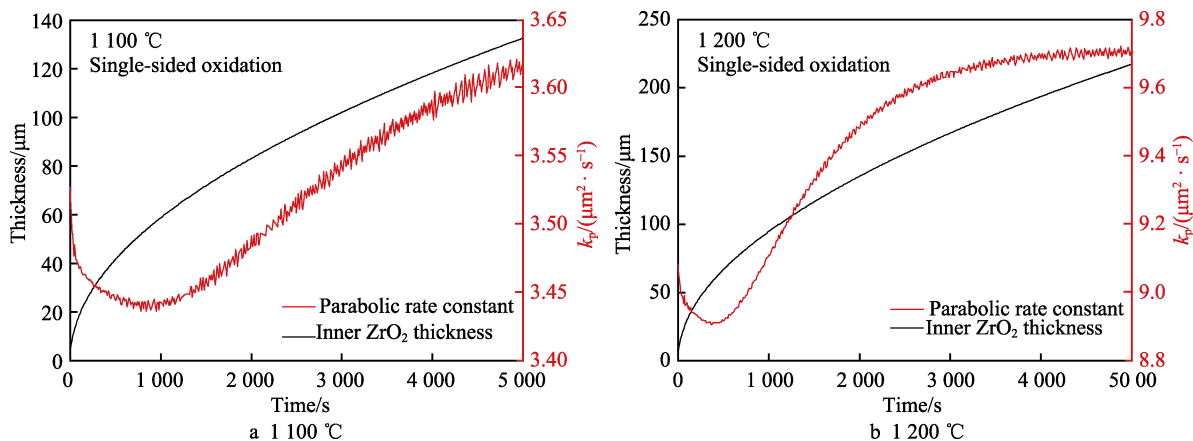
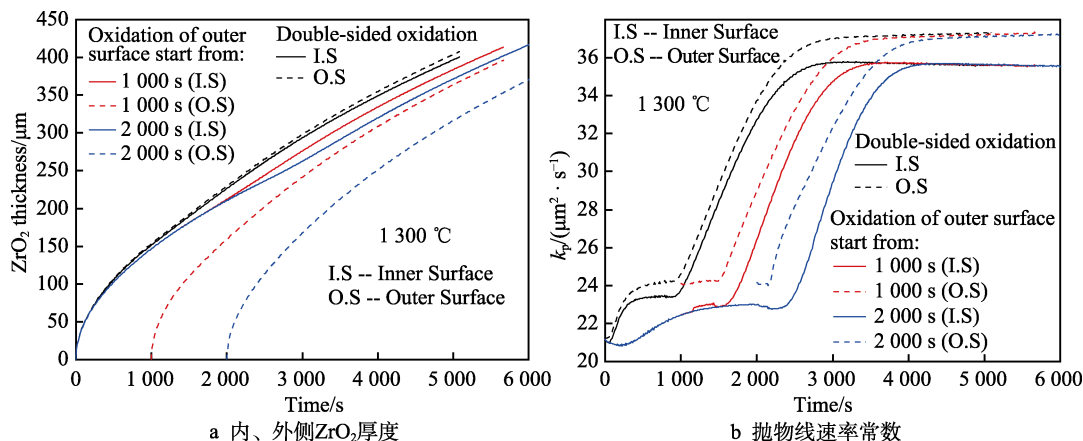


图 7 Cr_2O_3 和 ZrO_2 厚度测量值及与关系式计算结果的对比
Fig.7 Experimental measurements of Cr_2O_3 and ZrO_2 thickness and comparison with calculation results of correlations

图8 1100 °C和1200 °C下包壳内侧 ZrO₂厚度及抛物线速率常数变化Fig.8 Inner ZrO₂ thickness and parabolic rate constant versus time at 1100 °C and 1200 °C图9 1300 °C下包壳内、外侧 ZrO₂厚度及抛物线速率常数的变化Fig.9 Inner and outer ZrO₂ thickness (a) and parabolic rate constant (b) versus time at 1300 °C

化显著,从约 $24 \mu\text{m}^2/\text{s}$ 增大至约 $36 \mu\text{m}^2/\text{s}$ 。对于外表面氧化起始时间为 0、1 000、2 000 s 的情况,内侧 k_p 显著增大的起始时间分别约为 920、1 570、2 350 s,结束时间分别约为 2 830、3 500、4 100 s,因此试样 #4 的内侧 ZrO₂ 层厚度与 Cathcart-Pawel 关系式计算值存在较大偏差。 k_p 的第二次增大与 $\beta\text{-Zr}$ 消失后 $\alpha\text{-Zr(O)}$ 中 O 含量逐渐饱和有关。 $\alpha\text{-Zr(O)}$ 中 O 含量饱和后, k_p 的值再次趋于稳定。

图 9 中,由于包壳外表面积较大,进入外表面的 O 通量更高,因此外侧 ZrO₂ 层的 k_p 大于内侧,进而外侧 ZrO₂ 层的厚度略大于内侧。对于 Cr 涂层 Zr 包壳,其外表面开始氧化时, $\beta\text{-Zr}$ 已达到饱和,外侧 ZrO₂ 层的初始 k_p 高于内侧,且当 $\beta\text{-Zr}$ 较薄时, k_p 迅速进入二次增大阶段,因此外侧 ZrO₂ 层的生长速度明显大于内侧,如图 9a 所示。随着外表面氧化起始时刻的推迟,外侧 ZrO₂ 层的生长速率增大,原因在于外侧 k_p 在二次增大阶段前的停留时间缩短。另外,模拟结果表明,相同时刻下 Cr 涂层 Zr 包壳外侧 ZrO₂ 层厚度小于无涂层 Zr 包壳,体现了 Cr 涂层对于 Zr 合金包壳抗氧化性能的提升作用。

值得注意的是,本文中包壳双面氧化的试验工况与反应堆事故中燃料元件爆破^[29-30]后破口附近包壳的氧化情形相似,因此上述分析与讨论对于真实的事事故场景具有一定的参考价值。

3 结论

1) 由于生长应力和热应力的作用,氧化后的包壳表面形成微观的鼓包、褶皱或裂纹; Cr₂O₃ 与 H₂O、O₂ 反应生成挥发性产物,在包壳表面形成大量微孔。

2) Cr 涂层在 1100 °C 和 1200 °C 下氧化 3 600 s 后形成 Cr₂O₃-Cr-ZrCr₂ 的三层结构,对 Zr 基体具有保护作用;沿晶界进入金属 Cr 的 Zr 与 Cr₂O₃ 发生氧化还原反应,使 Cr₂O₃/Cr 界面出现较大起伏,并在金属 Cr 中形成 O 的短途通道,导致局部 O 通量增大。

3) 1300 °C 下氧化 1 800 s 和 3 600 s 后, Cr 涂层性能退化,导致外侧 Zr 基体发生氧化; Cr 涂层虽然发生性能退化,但 Cr 涂层 Zr 包壳的氧化增重仍低于无涂层 Zr 包壳。

4) 模拟结果表明,在 $\beta\text{-Zr}$ 和 $\alpha\text{-Zr(O)}$ 氧含量饱

和的过程中, ZrO_2 层生长的抛物线速率常数 k_p 增大; 由于包壳内表面氧化使得 $\beta\text{-Zr}$ 基体达到氧饱和, 因此外侧 k_p 迅速进入二次增大阶段, 导致外侧 ZrO_2 生长速度明显大于内侧。但相同双面氧化条件下, Cr 涂层 Zr 包壳外侧 ZrO_2 层厚度小于无涂层 Zr 包壳, 说明 Cr 涂层能有效提高 Zr 合金包壳的抗氧化性能。

参考文献:

- [1] ZHANG Y P, NIU S P, ZHANG L T, et al. A Review on Analysis of LWR Severe Accident[J]. *Journal of Nuclear Engineering and Radiation Science*, 2015, 1(4): 458.
- [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(1-3): 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] 杨红发, 巫英伟, 尹莎莎, 等. 事故容错燃料安全性能初步分析[J]. *原子能科学技术*, 2020, 54(8): 1441-1447.
YANG Hong-fa, WU Ying-wei, YIN Sha-sha, et al. Preliminary Analysis of Safety Performance for Accident-Tolerant Fuel[J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2020, 54(8): 1441-1447.
- [5] 武小莉, 汪洋, 张亚培, 等. 事故容错燃料在大破口事故下的安全分析[J]. *原子能科学技术*, 2016, 50(6): 1065-1071.
WU Xiao-li, WANG Yang, ZHANG Ya-pei, et al. Safety Analysis of Accident-Tolerant Fuel during LBLOCA[J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2016, 50(6): 1065-1071.
- [6] 杨健乔, 恽迪, 刘俊凯. 铬涂层锆合金耐事故燃料包壳材料事故工况行为研究进展[J]. *材料导报*, 2022, 36(1): 102-113.
YANG Jian-qiao, YUN Di, LIU Jun-kai. Review on Chromium Coated Zirconium Alloy Accident Tolerant Fuel Cladding[J]. *Materials Reports*, 2022, 36(1): 102-113.
- [7] 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]. *Surface Technology*, 2022, 51(7): 87-97.
- [8] TANG Chong-chong, STUEBER M, SEIFERT H J, et al. Protective Coatings on Zirconium-Based Alloys as Accident-Tolerant Fuel (ATF) Claddings[J]. *Corrosion Reviews*, 2017, 35(3): 141-165.
- [9] WANG Yi-ding, ZHOU Wan-cheng, WEN Qin-long, et al. Behavior of Plasma Sprayed Cr Coatings and FeCrAl Coatings on Zr Fuel Cladding under Loss-of-Coolant Accident Conditions[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2018, 344: 141-148.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] HAN Xiao-chun, XUE Jia-xiang, PENG Shu-ming, et al. An Interesting Oxidation Phenomenon of Cr Coatings on Zry-4 Substrates in High Temperature Steam Environment[J]. *Corrosion Science*, 2019, 156: 117-124.
- [15] HAN Xiao-chun, CHEN Chen, TAN Yong-qiang, et al. A Systematic Study of the Oxidation Behavior of Cr Coatings on Zry4 Substrates in High Temperature Steam Environment[J]. *Corrosion Science*, 2020, 174: 108826.
- [16] WANG Dong, ZHONG Ru-hao, ZHANG Ya-pei, et al. Isothermal Experiments on Steam Oxidation of Magnetron-Sputtered Chromium-Coated Zirconium Alloy Cladding at 1 200 °C[J]. *Corrosion Science*, 2022, 206: 110544.
- [17] YANG Jian-qiao, STEINBRÜCK M, TANG Chong-chong, et al. Review on Chromium Coated Zirconium Alloy Accident Tolerant Fuel Cladding[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 895: 162450.
- [18] 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.
- [19] 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 °C[J]. *NPJ Materials Degradation*, 2021, 5: 7.
- [20] 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.
- [21] LIU Jun-kai, STEINBRÜCK M, GROBE M, et al. Systematic Investigations on the Coating Degradation Mechanism during the Steam Oxidation of Cr-Coated Zry-4 at 1 200 °C[J]. *Corrosion Science*, 2022, 202: 110310.
- [22] LIU Jun-kai, CUI Zhe-xin, HAO Zhe, et al. Steam Oxidation of Cr-Coated Sn-Containing Zircaloy Solid Rod at 1 000 °C[J]. *Corrosion Science*, 2021, 190: 109682.

- [23] LIU Jun-kai, HAO Zhe, CUI Zhe-xin, et al. Investigation of the Oxidation Mechanisms of Superlattice Cr-CrN/TiSiN-Cr Multilayer Coatings on Zircaloy Substrates under High-Temperature Steam Atmospheres[J]. Corrosion Science, 2021, 192: 109782.
- [24] WANG Chong, ZINKEVICH M, ALDINGER F. On the Thermodynamic Modeling of the Zr-O System[J]. Calphad, 2004, 28(3): 281-292.
- [25] MA X, TOFFOLON-MASCLET C, GUILBERT T, et al. Oxidation Kinetics and Oxygen Diffusion in Low-Tin Zircaloy-4 up to 1 523 K[J]. Journal of Nuclear Materials, 2008, 377(2): 359-369.
- [26] WANG Dong, ZHANG Ya-pei, CHEN Rong-hua, et al. Numerical Simulation of Zircaloy-Water Reaction Based on the Moving Particle Semi-Implicit Method and Combined Analysis with the MIDAC Code for the Nuclear-Reactor Core Melting Process[J]. Progress in Nuclear Energy, 2020, 118: 103083.
- [27] CATHCART J V, PAWEL R E, MCKEE R, et al. Zirconium Metal-Water Oxidation Kinetics. IV. Reaction Rate Studies. [BWR: PWR[R]. Oak Ridge National Lab, 1977.
- [28] WANG Dong, ZHANG Ya-pei, WU Shi-hao, et al. Development of Oxidation Model for Zirconium Alloy Cladding and Application in the Analysis of Cladding Behavior under Loss of Coolant Accident[J]. Journal of Nuclear Materials, 2022, 561: 153564.
- [29] PARK D J, KIM H G, JUNG Y I, et al. Behavior of an Improved Zr Fuel Cladding with Oxidation Resistant Coating under Loss-of-Coolant Accident Conditions[J]. Journal of Nuclear Materials, 2016, 482: 75-82.
- [30] 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.

责任编辑：万长清

(上接第 257 页)

- [19] 于思淼. 轴向柱塞泵用滑靴流体静动压支撑的特性分析及结构优选[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
YU Si-miao. Characteristic Analysis and Structure Optimization of Hydrostatic Pressure Support of Sliding Shoes for Axial Piston Pump[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013.
- [20] 孙莹辉. 高速高压轴向柱塞泵滑靴副油膜特性参数测试系统研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2016.
SUN Ying-hui. Research on Oil Film Characteristic Parameter Testing System for Slipper Pair of High Speed and High Pressure Axial Piston Pump[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2016.
- [21] XU Bing, SUN Ying-hui, ZHANG Jun-hui, et al. A New Design Method for the Transition Region of the Valve Plate for an Axial Piston Pump[J]. Journal of Zhejiang University-SCIENCE A, 2015, 16(3): 229-240.
- [22] 汤何胜, 阎耀保, 李晶. 轴向柱塞泵滑靴副温度场数值模拟[C]// 第五届全国机械工程博士论坛论文集. 徐州: 中国工程机械学会 2013.
TANG He-sheng, YAN Yao-bao, LI-Jing. Numerical Simulation of Temperature Field of Slipper Pair in Axial Piston Pump[C]// Proceedings of the 5th National Doctoral Forum on Mechanical Engineering. Xuzhou: China Construction Machinery Society, 2013.
- [23] 陈大年, 俞宇颖, 尹志华, 等. 与冲蚀有关的粘着与犁沟摩擦系数[J]. 力学学报, 2003, 35(1): 33-38.
CHEN Da-nian, YU Yu-ying, YIN Zhi-hua, et al. Friction Coefficient Caused by Adhesion and Ploughing Relevant to Impact Wear[J]. Acta Mechanica Sinica, 2003, 35(1): 33-38.
- [24] 岑启宏, 孙琨, 方亮, 等. 二体磨料磨损犁沟及脊的三维有限元动态模拟[J]. 摩擦学学报, 2004, 24(3): 249-253.
CEN Qi-hong, SUN Kun, FANG Liang, et al. 3D Dynamic Simulation of Groove and Ridge in Two-Body Abrasive Wear by Finite Element Method[J]. Tribology, 2004, 24(3): 249-253.
- [25] HUANG Chen, CHU Chao-mei, GU Jian-hua, et al. Simulation of Transient Temperature Field Characteristics of Wet Dual-Clutch Friction Pair[J]. Mach D Manu, 2019(11): 150-153.

责任编辑：刘世忠