

分类号: TG174.4

学校代码: 10363

密 级: 公开

学 号: 2220220123



安徽工程大学

Anhui Polytechnic University

硕士学位论文

题 目 耐事故 Cr 涂层制备及高温氧化行为研究

论 文 作 者 石红利

校 内 导 师 桂凯旋、陈静

校 外 导 师 金海涛

专业学位类别 材料与化工

研究方向(领域) 涂层制备与表征

论文提交日期: 2025 年 5 月 15 日

分类号: TG174.44

学校代码: 10363

密 级: 公开

学 号: 2220220123

耐事故 Cr 涂层制备及高温氧化行为研究

Preparation of accident-resistant Cr coatings and study of high-temperature oxidation behavior

学生姓名: _____ 石红利

校内导师: _____ 桂凯旋、陈静

校外导师: _____ 金海涛

专 业: _____ 材料与化工

研究方向: _____ 涂层制备与表征

论文答辩日期: 2025 年 5 月 10 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：石红利

日期：2025 年 5 月 15 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 _____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：石红利

日期：2025 年 5 月 15 日

指导教师签名：程凯旋

日期：2025 年 5 月 15 日

耐事故 Cr 涂层制备及高温氧化行为研究

摘 要

锆合金因其具有较低中子吸收截面与抗辐照等特性，被广泛应用于水冷反应堆核燃料包壳材料。然而，当事故发生时，冷却系统故障致堆芯温度骤升，锆合金与高温水蒸汽反应会释放大量氢气并产生热量，因此对包壳材料进行改进十分必要。在锆合金表面制备涂层，是重要研究方向之一，其中 Cr 涂层因良好的抗高温氧化性备受关注。由于包壳材料运行环境复杂多变，对其抗高温氧化性的稳定性要求严苛。

本文以 Zr-4 合金为基体，采用磁控溅射和多弧离子镀技术，通过调控 Cr 涂层厚度制备三种厚度涂层；通过在 400~800 °C 氧化增重实验，采用 XRD、XPS、SEM、EPMA 和 TEM 等测试手段，揭示了 Cr 涂层在高温条件下表面与界面的组织演变，获得了氧化动力学曲线并阐明了氧化机理；通过在 800 °C 和 1200 °C 伪原位实验揭示了 Cr 涂层在氧化初期氧化膜的形成与演变。主要内容如下：

通过对磁控溅射工艺技术探索及优化，确定了制备 Cr 涂层的工艺参数，制备了两种 C-1 (7.5 μm) 和 C-2 (10.5 μm) 不同厚度的 Cr 涂层。采用多弧离子镀制备了厚 Cr 涂层 (33 μm)。XRD 结果显示，磁控溅射和多弧离子镀制备的 Cr 涂层分别在 (110)、(200) 方向优先生长，通过划痕实验对 Cr 涂层进行结合力测试，证明了 Cr 涂层与基体结合紧密。此外，对 Cr 涂层进行维氏硬度测试，磁控溅射 (C-2) 和多弧离子镀制备 Cr 涂层硬度分别为 690 HV、186.8 HV。

对 C-1 (C-2) Cr 涂层以及 Zr-4 合金基体，进行了 400~800 °C 氧化 120 h 的增重实验。结果表明，氧化初期氧化膜在 C-1 (C-2) Cr 涂层表面形成，随着氧化时间延长氧化膜逐渐致密，此外，在表面还观察到裂纹存在。界面表征结果说明，O 原子能够通过涂层，导致基体被氧化。对比 Zr-4 合金氧化增重实验结果，Cr 涂层氧化动力学曲线遵循抛物线规律。400 °C 时，C-1 (C-2) Cr 涂层氧化动力学常数约是 Zr-4 合金 4/5、3/4。600 °C 时，C-1 Cr 涂层氧化动力学常数约是 Zr-4 合金的 63/9，C-2 Cr 涂层氧化动力学常数约是 Zr-4 合金的 1/4。800 °C，

C-1 (C-2) Cr 涂层表面涂层发生脱落, 氧化速率与 Zr-4 合金相同。

对厚 Cr 涂层和对照组 FeCrAl 合金, 进行了 400~800 °C 氧化 120 h 的增重实验。结果表明, 在氧化初期氧化膜在厚 Cr 涂层表面形成, 随着氧化时间延长氧化膜逐渐致密, 基体受到保护未被氧化。此外, TEM 表征发现在 600 °C 和 800 °C 氧化后 Cr/Zr 界面处存在 $\text{Zr}(\text{Cr}, \text{Fe})_2$ 扩散层。两组样品的氧化动力学曲线遵守抛物线规律。400 °C 时, 厚 Cr 涂层氧化动力学常数约是 FeCrAl 合金的 2/3; 600 °C 时约是 5/1; 800 °C 时约是 2/1。

通过伪原位氧化实验研究 (C-2) Cr 涂层和厚 Cr 涂层在 800 °C 和 1200 °C 条件下氧化行为。结果表明, 氧化初期氧化膜在表面已经形成, 随后氧化膜逐渐致密。800 °C 氧化 10 min, C-2 Cr 涂层表面出现裂纹; 厚 Cr 涂层, 在氧化 900 min, 涂层下方出现不连续 Cr-Zr 扩散。1200 °C 氧化 60 s, C-2 Cr 涂层出现了裂纹和鼓包, 最终在氧化 1800 s 后涂层完全失去对基体保护作用; 厚 Cr 涂层, 在氧化 3600 s 后表面出现明显的裂纹和鼓包。氧化后形成由 Cr_2O_3 氧化层、残余 Cr、Cr-Zr 扩散层组成的三层结构。且基体内并未发现 O 原子, 说明涂层依旧对基体有良好的保护性。

关键词: Cr 涂层, 磁控溅射, 多弧离子镀, 高温氧化行为, 氧化动力学

PREPARATION OF ACCIDENT-RESISTANT CR COATINGS AND STUDY OF HIGH-TEMPERATURE OXIDATION BEHAVIOR

ABSTRACT

Zirconium alloys are widely used as nuclear fuel cladding materials for water-cooled reactors due to their low neutron absorption cross-section and radiation resistance. However, when an accident occurs, the failure of the cooling system leads to a sudden increase in the core temperature. The reaction between the zirconium alloy and high-temperature water vapor will release a large amount of hydrogen and generate heat. Therefore, it is very necessary to improve the cladding material. Preparing a coating on the surface of the zirconium alloy is one of the important research directions, among which the Cr coating has attracted much attention due to its good high-temperature oxidation resistance. Since the operating environment of the cladding material is complex and changeable, the requirements for the stability of its high-temperature oxidation resistance are very strict.

In this paper, Zr-4 alloy was used as the substrate, and magnetron sputtering and multi-arc ion plating technologies were adopted. By controlling the thickness of the Cr coating, three types of Cr coatings with different thicknesses were prepared. Through the oxidation weight gain experiment at 400-800 °C, and by using testing methods such as XRD, XPS, SEM, EPMA and TEM, the microstructure evolution of the surface and interface of the Cr coating under high temperature conditions was revealed, the oxidation kinetic curve was obtained, and the oxidation mechanism was elucidated. Through the pseudo-in-situ experiment at 800 °C and 1200 °C, the formation and evolution of the oxide film of the Cr coating in the initial oxidation stage were revealed. The main contents

are as follows:

Through the exploration and optimization of the magnetron sputtering technology process, the process parameters for preparing the Cr coating were determined, and two Cr coatings with different thicknesses, C-1 (7.5 μm) and C-2 (10.5 μm), were prepared. A thick Cr coating (33 μm) was prepared by multi-arc ion plating. The XRD results showed that the Cr coatings prepared by magnetron sputtering and multi-arc ion plating preferentially grew in the (110) and (200) directions. The bonding force of the Cr coating was tested by the scratch test, which proved that the Cr coating was closely bonded to the substrate. In addition, the Vickers hardness test was carried out on the Cr coating. The hardness of the Cr coatings prepared by magnetron sputtering (C-2) and multi-arc ion plating was 690 HV and 186.8 HV respectively.

The weight gain experiment of oxidizing C-1 (C-2) Cr coating and Zr-4 alloy substrate at 400-800 °C for 120 h was carried out. The results showed that in the initial oxidation stage, the oxide film was formed on the surface of C-1 (C-2) Cr coating, and the oxide film gradually became dense with the extension of the oxidation time. In addition, cracks were observed on the surface. The interface characterization results indicated that O atoms could penetrate through the coating, leading to the oxidation of the substrate. Comparing with the oxidation weight gain experiment results of Zr-4 alloy, the oxidation kinetic curve of the Cr coating followed the parabolic law. At 400 °C, the oxidation kinetic constants of C-1 (C-2) Cr coating were approximately 4/5 and 3/4 of that of Zr-4 alloy respectively. At 600 °C, the oxidation kinetic constant of C-1 Cr coating was approximately 63/9 of that of Zr-4 alloy, and the oxidation kinetic constant of C-2 Cr coating was approximately 1/4 of that of Zr-4 alloy. At 800 °C, the surface coating of C-1 (C-2) Cr coating peeled off, and the oxidation rate was the same as that of Zr-4 alloy.

The weight gain experiment of oxidizing the thick Cr coating and the control group of FeCrAl alloy at 400-800 °C for 120 h was carried out. The results showed that in the initial oxidation stage, the oxide film was formed on the surface of the thick Cr coating, and the oxide film gradually became

dense with the extension of the oxidation time, and the substrate was protected from oxidation. In addition, TEM characterization found that there was a $\text{Zr}(\text{Cr}, \text{Fe})_2$ diffusion layer at the Cr/Zr interface after oxidation at 600 °C and 800 °C. The oxidation kinetic curves of the two groups of samples followed the parabolic law. At 400 °C, the oxidation kinetic constant of the thick Cr coating was approximately 2/3 of that of the FeCrAl alloy; at 600 °C, it was approximately 5/1; at 800 °C, it was approximately 2/1.

The oxidation behavior of (C-2) Cr coating and thick Cr coating at 800 °C and 1200 °C was studied through the pseudo-in-situ oxidation experiment. The results showed that in the initial oxidation stage, the oxide film was formed on the surface, and then the oxide film gradually became dense. After oxidation at 800 °C for 10 min, cracks appeared on the surface of C-2 Cr coating; for the thick Cr coating, discontinuous Cr-Zr diffusion occurred below the coating after oxidation for 900 min. After oxidation at 1200 °C for 60 s, cracks and bulges appeared on C-2 Cr coating, and finally, the coating completely lost its protective effect on the substrate after oxidation for 1800 s; for the thick Cr coating, obvious cracks and bulges appeared on the surface after oxidation for 3600 s. After oxidation, a three-layer structure composed of the Cr_2O_3 oxide layer, residual Cr, and Cr-Zr diffusion layer was formed. And no O atoms were found in the substrate, indicating that the coating still had a good protective effect on the substrate.

Hongli Shi (Materials and Chemical Engineering)

Supervised by Kaixuan Gui

KEY WORDS: Cr coating, magnetron sputtering, multi-arc ion plating, high-temperature oxidation behavior, oxidation kinetics

目 录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	III
第 1 章 绪 论.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 钎合金涂层的研究现状.....	1
1.2.1 金属涂层.....	2
1.2.2 其他涂层.....	3
1.3 涂层的制备技术.....	5
1.3.1 磁控溅射技术.....	5
1.3.2 多弧离子镀技术.....	6
1.3.3 其他制备技术.....	7
1.4 主要的研究内容.....	8
第 2 章 实验材料与方法.....	10
2.1 实验材料.....	10
2.2 涂层的制备技术.....	10
2.2.1 磁控溅射.....	10
2.2.2 多弧离子镀.....	11
2.3 涂层的性能测试.....	12
2.3.1 涂层结合力测试.....	12
2.3.2 硬度测试.....	12
2.3.3 氧化增重实验.....	12
2.4 涂层及界面的表征.....	14
2.4.1 扫描电子显微镜（SEM）.....	14
2.4.2 X 射线光电子能谱仪（XPS）.....	14
2.4.3 X 射线衍射仪（XRD）.....	14
2.4.4 电子探针显微镜（EPMA）.....	14
2.4.5 透射电子显微镜（TEM）.....	15
第 3 章 磁控溅射制备不同厚度 Cr 涂层及高温氧化行为研究.....	16
3.1 引言.....	16
3.2 涂层表面与界面分析.....	16
3.3 结合力与硬度分析.....	17
3.4 C-1 Cr 涂层的高温氧化行为研究.....	19

3.4.1 不同温度下的氧化行为研究.....	19
3.4.2 氧化动力学分析.....	31
3.5 C-2 Cr 涂层的高温氧化行为研究.....	32
3.5.1 不同温度下氧的化行为研究.....	32
3.5.2 氧化动力学与氧化机理分析.....	48
3.6 本章小结.....	51
第 4 章 多弧离子镀制备厚 Cr 涂层及高温氧化行为研究.....	53
4.1 引言.....	53
4.2 涂层表面与界面分析.....	53
4.3 结合力与硬度分析.....	54
4.3 不同温度下氧化行为研究.....	55
4.4 氧化动力学与氧化机理分析.....	75
4.5 本章小结.....	77
第 5 章 不同厚度 Cr 涂层的伪原位氧化行为研究.....	79
5.1 引言.....	79
5.2 800 °C 时 Cr 涂层的氧化行为研究	79
5.2.1 C-2 Cr 涂层的氧化行为研究.....	79
5.2.2 厚 Cr 涂层的氧化行为研究.....	83
5.3 1200 °C 时 Cr 涂层的氧化行为研究	87
5.3.1 Cr 涂层 1200 °C 氧化后的宏观观察	87
5.3.2 C-2 Cr 涂层的氧化行为研究.....	88
5.3.3 厚 Cr 涂层的氧化行为研究.....	92
5.4 本章小结.....	97
总结与展望.....	99
参考文献.....	101
攻读硕士学位期间发表的学术论文目录.....	109
致 谢.....	110

第 1 章 绪 论

1.1 研究背景

2011 年日本福岛核电站因强烈地震与特大海啸引发严重核泄漏事件后，全球核工业面临两项重大挑战：一是需要制定更严格的核安全标准，二是必须加速研发具备更高安全性能的先进核材料。锆合金由于其较低的中子吸收系数以及在辐照条件下较好的韧性等作为反应堆的包壳材料来使用。但是，却在日本的福岛核电站事故中因为冷却系统发生故障，导致堆芯的温度迅速上升，从而使得锆合金在高温下快速发生氧化反应产生大量的氢气和热量，最终发生安全事故^[1, 2]。事故发生后研究者提出了事故容限燃料（Accident Tolerant Fuel）的概念，旨在降低氧化速率以及延迟包壳的膨胀和爆裂，为事故反应提供足够的时间^[3]。

目前，对于 ATF 的研究有两个主要的方向：一是寻找新的材料代替锆合金；二是在锆合金表面制备涂层^[4]。对于第一种寻找新的材料代替锆合金，目前主要研究的有：先进钢、难熔金属（主要是钼合金）以及碳化硅。先进钢以 FeCrAl 合金为代表，同时含有 Cr 和 Al 两种，该材料具有大大提高的事故耐受性，包括在宽温度范围内具有良好的力学性能，以及在正常和瞬态操作条件下的抗氧化性和抗辐照性，但 Fe 元素中子吸收截面为 10 barn，致使其经济性价较差^[5-10]。Mo 合金熔点达到 2000 °C，在高温下具有良好的抗蠕变/溶胀性，但是其抗氧化性差^[11]。SiC 因其有较高的硬度、非正常条件下的氢生成减少、化学活性低和较低的中子吸收截面，但是较高的硬度容易发生脆性故障^[12-15]。然而要实现这一目标，需要很长的周期及成本。相比于第一种，第二种在锆合金表面制备涂层是在短期内可以实现的并且是在不改变锆基体的前提下进行表面涂层，同时成本也较小。

1.2 锆合金涂层的研究现状

在设计锆合金表面涂层时，需要明确其服役工况。涂层材料需满足两大核心性能要求：首先，在面临事故状态时，涂层表现出卓越的高温抗氧化性。它能迅速形成一层致密的氧化保护膜，有效阻止锆合金包壳的氧化过程，进而为事故处理争取足够的时间。其次，在设备正常运行时，涂层需同时抵御中子辐射和高温高压水环境的双重压力。因此，涂层材料必须具备出色的抗辐照稳定性、较低的中子吸收率，以及出色的抗高温高压水腐蚀性能。此外，还需兼顾材料的熔点、力学性能匹配性及热膨胀系数兼容性等关键参数。

锆合金表面涂层,国内外已经有许多研究其中主要包括:金属涂层、陶瓷涂层、以及复合涂层^[16]。

1.2.1 金属涂层

金属涂层在高温环境下表面会生成一层致密的氧化膜,可以对锆合金包壳材料进行一定保护。同时金属涂层与锆基结合良好,一定程度保证涂层的完整性。目前,在国内外锆合金包壳材料的金属涂层研究主要有纯金属 Cr 涂层^[17]、合金有 FeCrAl 涂层^[18]、CrAl 涂层^[19]以及高熵合金涂层^[20]。

(1) Cr 涂层 Cr 涂层由于其优异的抗氧化性被用作 Zr 合金包壳的涂层,因其在高温情况下表面会被氧化生成一层致密的 Cr_2O_3 氧化膜,保护基体不被氧化。Cr 涂层是目前在高温抗氧化性、耐腐蚀性等性能研究较为成熟的一种候选材料。例如, Wang 等人^[21]在 Zr-1Nb 合金上制备了 Cr 涂层,研究其在 1000~1300 °C 蒸汽环境下的氧化实验,结果表明在 1000~1100 °C 时 Cr 涂层抗氧化性能长达 6 h,而 1200~1300 °C 时长时间氧化涂层界面处发生了元素相互扩散, Cr 涂层的抗氧化性发生了退化。Wang 等人^[22]在 Zr-Sn-Nb 合金上沉积了 <100> 织构的 Cr 涂层,研究其在 1200 °C 下抗氧化性,结果表明,在长时间的氧化条件下 Cr/Zr 界面相互扩散,导致 Zr 原子扩散到氧化层与其发生氧化还原反应消耗了保护性氧化层,使 Cr 涂层的抗氧化性发生退化。Meng 等人^[23]通过调整磁控溅射技术参数来制备不同晶粒取向的 Cr 涂层,研究其在 800 °C 水蒸汽条件下氧化行为,结果表明 (110) 晶粒取向经过 800 °C 氧化 1h 后过渡态的氧化层较厚,随着 Ar 压力升高涂层的致密性下降,导致涂层的抗氧化性发生退化。此外,还有众多研究者对 Cr 涂层的爆裂行为、开裂行为、结合力等性能进行了研究^[24-26]。结果表明 Cr 涂层有这良好的界面断裂强度和韧性以及结合力,分为 150 Mpa、200 J/m²、100 N。除了 Cr 涂层外还有研究学者研究 CrAl 涂层。如 Wang 等人^[27]在 Zr-1Nb 合金制备了约 13 μm 的 CrAl 涂层,研究其在 1000~1300 °C 蒸汽环境下的氧化行为,结果表明, CrAl 涂层在 1000~1200 °C 可以很好保护基体不被氧化,但在 1300 °C 时涂层的抗氧化性明显减弱,发现在涂层/基体界面处有脆性的金属间化合物生成。由于 Al 元素添加生成的 Al_2O_3 对 O 原子的阻碍作用,进一步抑制 O 向基体扩散。事实证明在 Cr 涂层中添加少量的 Al 有利于提高涂层的抗氧化性。Zhong 等人^[28]在 Zr-2 合金上分别制备了 Cr 涂层与不同成分比的 CrAl 涂层研究在 700 °C 蒸汽环境下的氧化行为,结果表明 Al 含量大于 43 at% 时, CrAl 涂层表面生成一层 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 当 Al 含量小于 33 at% 时,涂层表面生成 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 。高 Al 含量会导致金属氧化层增厚,低 Al 含量可以长时间保护基体不被氧化。

(2) FeCrAl 涂层 FeCrAl 合金能作为 ATF 包壳材料的涂层最主要的原因就是其具有抗高温蒸汽氧化性, 在高温下会生成稳定致密的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 Cr_2O_3 氧化膜能够有效阻止氧元素扩散到基体内, 保护基体不被氧化, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在蒸汽环境下非常稳定在低于 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 不会挥发^[29,30]。如 Wang 等人^[31]在 Zr-4 合金上制备了约 $150\text{ }\mu\text{m}$ 的 FeCrAl 涂层在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 水蒸汽条件下氧化 1 h , 虽然形成保护性氧化膜 Al_2O_3 , 但是 Fe/Zr 之间发生了元素扩散, 严重的消耗了涂层厚度, 从而降低了 FeCrAl 涂层的抗高温氧化性。He 等人^[32]采用射频磁控溅射技术制备低含 Al 量的 FeCrAl 涂层, 研究低 Al 含量及偏压对于涂层结构和性能的影响, 结果显示涂层表面连续, 没有明显的裂纹和孔隙, 随后对涂层对进行高温试验发现偏压为 150 V 的 FeCrAl 涂层在高温 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 下有优异的抗氧化性能和耐腐蚀性能。同时还发现当温度达到 $928\text{ }^\circ\text{C}$ 之后出现严重的元素扩散现象, 这可能是导致涂层失效的主要原因。Zhong 等人^[33]在 Zr-2 合金上制备不同成分的 FeCrAl 涂层, 研究其在高温氧化性和耐腐蚀性, 结果表明 Al 含量较高的 FeCrAl 涂层 Al_2O_3 氧化层生长更迅速, 抗氧化性会提高很多, 但相反耐腐蚀性会相应降低。Dabney 等人^[34]采用冷喷涂技术在 Zr 合金基底上沉积了两种具有不同 Cr 和 Al 含量的 FeCrAl 涂层, 研究不同的元素比对于涂层抗高温氧性能的影响。结果表明在高达 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下涂层可以保护基体不被氧化, Cr 含量高的比 Cr 含量低的展现出优异的抗氧化性。

(3) 高熵合金涂层 高熵合金是一种由五种及五种以上的主元素按照一定比例配制, 通过熔炼、粉末冶金等方法制备而成的, 相较于传统金属高熵合金具有高的强度和硬度, 良好的耐腐蚀性、耐高温氧化性、抗辐照性等, 也是一种良好的 ATF 候选材料^[35]。Zhang 等人^[36]在 N36 锆合金上制备了 AlCrMoNbZr 涂层, 研究其在 $360\text{ }^\circ\text{C}$ 、 17 Mpa 下的耐腐蚀性, 结果表明 AlCrMoNbZr 涂层在长达 30 天的腐蚀实验下表现出较为优异的耐腐蚀性。Li 等人^[20, 37]在 Zr 合金上制备了 FeCrAlMoSiY 涂层, 研究其在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 水蒸汽氧化实验和 $345\text{ }^\circ\text{C}$ 、 16.5 Mpa 高压灭菌器腐蚀实验, 结果表明在氧化过程中 Si 原子优先迁移到涂层-衬底界面, 形成连续的富 Zr_2Si 扩散势垒, 抑制涂层向内扩散和衬底元素向外扩散。因此, 促进了保护性 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜的形成, 有效地防止了底层和基材的氧化; 腐蚀结果表明, 经过高压锅腐蚀后, 形成连续的 FeCr_2O_4 膜, 膜厚随腐蚀时间的延长而增加。

1.2.2 其他涂层

除了研究较多金属涂层, 陶瓷涂层因其较高的硬度以及良好的抗辐照性, 被较早的用作 ATF 包壳材料研究, 因其含有 Si、Cr、Al 等元素在高温氧化后表面

会形成一层致密的氧化膜保护基体不被氧化。目前,全世界范围内对陶瓷涂层研究最多的包括碳基涂层以 SiC 为主;氮基涂层以 CrN 为主。

(1) SiC 涂层 其中 SiC 涂层是研究较早的用于 ATF 的涂层材料,其在高温情况下仍然有较高的硬度和较好抗辐照性能以及较低的中子吸收截面等优点。如 Park 等人^[38]在 Zr-4 合金上制备 SiC 涂层同时采用离子束混合(IBM)增强 SiC 涂层的结合力,结果表明, SiC 涂层能够增强 Zr-4 合金的抗氧化能力。Tan 等人^[39]在锆合金包壳管上沉积两种不同厚度(3 μm 、5 μm)的 SiC 涂层,研究其在 1200 $^{\circ}\text{C}$ 水蒸汽环境下氧化行为,结果表明,发现 3 μm 厚的 SiC 涂层存在起皮现象,5 μm 厚的 SiC 涂层出现大面积剥落现象。

(2) CrN 涂层 硬质氮化物涂层因其硬度高、耐磨性大、熔点高、化学稳定性高、抗氧化性优异、成本低等优点,被广泛用于保护切削工具、成型工具、发动机零件和其他机械部件^[40, 41]。CrN 涂层由于其优异的力学性能和抗氧化性被用作 ATF 候选材料。如 Meng 等人^[42]在锆合金上制备平均厚度为 13 μm 的 CrN 涂层,研究其在高温空气中的氧化行为,结果表明,即使在 1160 $^{\circ}\text{C}$ 下, CrN 涂层也不会出现任何开裂或脱落的迹象,氧化总重远低于锆合金。Liu 等人^[40]在 Zr-4 合金制备约 11.4 μm 厚的 CrN 涂层,研究其在 1100~1200 $^{\circ}\text{C}$ 的蒸汽环境下的氧化行为,结果表明, CrN 涂层在高温蒸汽下表现出优异的抗氧化性能,与锆合金相比,氧化重量增加显著降低。最初形成的柱状氧化物晶粒进一步生长为等轴氧化物晶粒。氧化层内部分布了多个孔隙,提高了涂层的抗氧化性,但对其结构完整性产生了负面影响。

除了陶瓷涂层,还有研究表明在锆合金包壳表面制备复合涂层可以带来许多优势,例如可以减少单个涂层制备时产生的应力,阻挡基体与涂层之间的元素扩散,提高整个涂层的抗高温氧化性、耐腐蚀性。Ma 等人^[43]在锆合金表面制备了 Cr/Mo 复合涂层,防止 Cr/Zr 发生相互扩散,研究其在 1160 $^{\circ}\text{C}$ 条件下的抗高温氧化性,结果表明, Mo 过渡层能够有效阻止元素相互扩散,提高 Cr 涂层的抗氧化性。Wang 等人^[44]采用等离子电解氧化(PEO)和过滤阴极真空弧沉积(FCVAD)双重表面处理方法,在 Zr-1Nb 合金表面成功制备了抗水蒸气氧化的 ZrO_2/Cr 双层涂层。研究其在 900~1100 $^{\circ}\text{C}$ 条件下的抗氧化性。结果表明,在 900~1100 $^{\circ}\text{C}$ 温度范围内, Cr 涂层与 Zr-1Nb 合金之间的 PEO 过渡层抑制了 O 和 Zr 的扩散,提高了合金的抗水蒸气氧化性能。Li 等人^[45]在 Zr-4 合金表面制备 $(\text{Cr}/\text{CrN})_n$ 多层涂层,研究其高温耐腐蚀以及抗水蒸气氧化性。结果表明,多层涂层沉积设计可以很好的缓解单层涂层时产生的应力,并且有优异的耐高温腐蚀性,在 1200 $^{\circ}\text{C}$ 高温氧化过程中,自生成的致密均匀的氧化层可提高 $(\text{Cr}/\text{CrN})_{24}$ 多层膜的耐久性。

Zeng 等人^[46]采用磁控溅射技术在 Zr-4 合金上面制备 Cr/Si 复合涂层, 研究其在 1200 °C 高温条件下的抗氧化性。结果表明, 在氧化 1-4 h 的长时间氧化, 原位生成的 Zr_2Si 扩散势垒抑制了 Cr 和 Zr 的相互扩散。而 Cr_2O_3/SiO_2 双层膜的形成有效地提高了单层 Cr_2O_3 的抗氧化性。

综上所述陶瓷涂层与金属涂层都有自己的优点与不足。陶瓷材料, 硬度大, 耐磨性好以及有较好的抗氧化性, 但是硬度大加工困难, 容易发生脆性断裂, 同时与 Zr 合金基体匹配性较差, 结合力不高。金属材料首先与基体同为金属匹配性较好, 结合力较高, 同时含有 Cr、Al 等元素在氧化过程中容易形成保护性氧化膜对基体起到保护作用。但是耐磨性方面要比陶瓷涂层要差一点, 同时有些元素可能在高温条件下会与基体发生相互扩散, 形成共晶, 影响到涂层的抗氧化性。

Cr 涂层作为金属涂层材料主要研究之一, 因其优异的抗高温氧化性被众多研究者广泛研究。研究更优异的 Cr 涂层以及更先进的制备技术, 使 Cr 涂层有可能应用到商业阶段, 所以研究 Cr 基涂层的高温抗氧化机制可以为 Cr 基事故容错型涂层的应用提供理论基础和技术储备, 具有理论和现实意义^[47]。

1.3 涂层的制备技术

许多研究显示, 涂层的制备工艺以及工艺参数在很大程度上影响会涂层的使用性能, 最终在涂层的抗氧化、耐腐蚀、抗蠕变、抗热冲击等性能上表现, 同时还需要考虑到工业化、经济性等方面的影响^[48]。从目前的报道来看制备涂层的技术, 研究较多的制备方法主要可以分为两大类: 一是熔覆与喷涂; 二是物理气相沉积; 其中, 熔覆与喷涂在制备涂层时常用的有激光熔覆、等离子喷涂、冷喷涂等, 物理气相沉积经常使用的有磁控溅射镀膜、电弧离子镀膜等^[49]。当前, 珐马通、中广核研究院、中国核动力研究设计院等机构采用物理气相沉积工艺制备 Cr 涂层, 西屋公司采用冷喷涂技术制备 Cr 涂层, 而韩国原子能机构则以激光熔覆、等离子喷涂工艺为主^[50]。

1.3.1 磁控溅射技术

磁控溅射工艺基于气体辉光放电原理, 通过电场加速正离子撞击靶材表面, 引发靶材原子的溅射效应。其独特之处在于采用磁场与电场的正交配置, 这种复合场结构可延长电子在等离子体区的运动路径, 显著提高气体电离效率和靶材离子化程度, 从而实现更高的沉积速率。此外, 磁场对电子的束缚作用可降低到达基体的电子能量, 减少膜层因电子轰击产生的缺陷, 有助于制备高质量薄膜^[51]。

Meng 等人^[23, 52]采用磁控溅射技术制备 Cr 涂层, 通过调节制备参数研究不同择

优取向 Cr 涂层对抗氧化性的影响。结果表明,通过调节沉积温度、偏压、Ar 气压力等,在 400 °C、-70 V、0.2~0.5 pa 条件下沉积的涂层具有晶粒细小、结晶度高、取向无序的特点,其致密结构有利于涂层的氧化行为。Zhang 等人^[53]采用高功率磁控溅射和直流磁控溅射在 Zr-4 合金上制备了具有<001>纤维织构的 Cr 涂层,研究其在 1200~1300 °C下水蒸气氧化行为,结果表明直流磁控溅射制备 Cr 涂层为尺寸较小的柱状晶粒,而高功率磁控溅射制备的 Cr 涂层的晶粒尺寸较大。晶粒尺寸大,所含有的晶界相对较少,O 原子进入基体的通道就少,因此高功率磁控溅射制备的 Cr 涂层比直流磁控溅射制备的 Cr 涂层抗氧化性好。Yang 等人^[54]采用磁控溅射技术制备不同沉积温度下的 FeCrAl 涂层,结果显示涂层表面连续致密没有明显的缺陷,随后对涂层的力学性能进行测试发现沉积温度为 400 °C 时有良好的力学性能,以及在 800 °C的氧化试验也显示沉积温度为 400 °C的抗氧化性较好。

磁控溅射技术制备的涂层致密、表面质量好,但是沉积速率慢,想要实现工业化生产还需要进一步研究。

1.3.2 多弧离子镀技术

多弧离子镀是在传统电弧离子镀基础上进行优化升级的工艺手段,主要通过增加电弧蒸发源数量来提升镀膜效果。这项技术基于冷阴极弧光放电的基本原理,在真空环境下点火后,阴极靶材表面会随机产生大小形态各异的发光区域。这些光斑以不规则的轨迹快速移动,当部分光斑消失的同时,新的光斑会在其他位置生成,如此循环往复使电弧得以持续燃烧。金属蒸汽从阴极斑点处高速喷发,随后经历电离过程转化为高能正离子。这些带电粒子在真空环境中运动,与周围其他离子发生相互作用。最终,它们会附着在基体表面,逐步累积形成均匀的镀层。Hu 等人^[55]采用大型电弧源沉积系统在 Zr-4 合金上制备约 20 μm 厚的 Cr 涂层,研究厚的 Cr 涂层在 1000~1200 °C下的抗高温氧化性,结果表明,氧化后涂层出现了典型的三层结构:表层氧化物 Cr₂O₃、残余 Cr 和 Cr-Zr 互扩散层,在 1200 °C 氧化 1h 较厚的 Cr 涂层依旧可以保护基体不被氧化。Yang 等人^[56]采用电弧离子镀技术制备 Cr 涂层,探讨了不同的低温时效处理时间对铬涂层水蒸气氧化性能的影响。结果表明,中期时效处理提高了 Cr 涂层的抗氧化性,而长期时效处理导致靠近基体晶界处的 Cr₂O₃ 优先与 Zr 发生氧化还原反应,最终导致涂层抗氧化性发生了退化。西安理工大学的 Wang 等人^[57]也采用多弧离子真空镀膜设备通过改变 Cr 靶电流,制备不同成分的 FeCrAl 涂层,结果显示随着 Cr 靶电流的增加,涂层表面最大熔滴尺寸显著减小,同时小颗粒熔滴增多;涂层硬度值有所下

降，但与基体结合性能均良好。

多弧离子镀技术制备的膜层同样致密、结合力好，但是由于技术本身的原因涂层的表面不可避免的会有小液滴产生。

1.3.3 其他制备技术

熔覆与喷涂技术也是在涂层制备方面有很多的应用。他们分别采用不同处理方式（熔融、直接超高速沉积在基体表面）获得不同表面质量、厚度的涂层。

(1) 激光熔覆 激光熔覆技术以高能密度的激光束为热源，将涂层材料连同基体表面一起加热熔化凝固，从而得到具有冶金结合的涂层^[58]。Kim 等人^[59]使用 3D 激光镀膜技术在 Zr-4 合金上制备了平均厚度为 80 μm 的 Cr 涂层研究涂层的结合力和高温氧化性能，结果表明，尽管涂层出现裂纹但是没有涂层脱落现象，1200 $^{\circ}\text{C}$ 下氧化 2000 s 发现 Cr 表面氧化层厚度比基体要低 25 倍。Kim 等人^[60]使用 3D 激光镀膜在 Zr-4 合金上镀了一层约 75 μm 的 FeCrAl 涂层，制备了一种氧化物弥散强化（ODS）结构，并对其进行腐蚀试验发现表面形成了 1 μm 的氧化膜，结果显示这种 ODS 结构可以提高抗氧化性和高温强度。

激光熔覆技术，虽然制备涂层的速度快，厚度较大，中子的经济性不能得到保证，同时涂层会残留气孔等缺陷，导致涂层的致密性不高。

(2) 等离子喷涂技术 等离子喷涂是以高能量的等离子体为热源，将喷涂材料加热至熔融或半熔状态后，用高压气流将其喷射到零件表面形成涂层^[49]。Li 等人^[61]采用大气等离子喷涂制备了约 90 μm 的厚 Cr 涂层，研究其在 1300 $^{\circ}\text{C}$ 水蒸气氧化性，结果表明 Cr 涂层对基体可以起到很好的保护，随着氧化时间延长在靠近基体界面处有 $\text{Zr}(\text{Cr}, \text{Fe})_2$ Laves 相生成，导致 Cr 涂层的抗氧化性发生退化。Kim 等人^[62]先采用等离子热喷涂技术在 TZM 合金表面制备 FeCrAl 涂层，随后采用激光表面熔化处理进一步增强涂层对基体的保护，结果显示在涂层表面形成了一些 Mo 的氧化物，之后又进行氧化试验测试，随着氧化时间延长，发现涂层与基体之间发生严重的元素互扩散现象最终发生涂层脱落导致失去保护性，虽然这种方式不能阻止涂层被破坏，但是可以明显延缓合金氧化时间。

等离子喷涂所形成的涂层，其厚度普遍超过十微米。然而，由于工艺特性，涂层中不可避免地会有孔隙存在。并且由于应力过高，可能会导致裂纹产生。

(3) 冷喷涂 冷喷涂是预热后的高压气体携带粉末粒子，经由喷嘴以超音速状态喷射，与基材表面在固态条件下进行高速碰撞。这一过程中，粉末颗粒与基材界面发生剧烈的塑性变形，从而实现与基材表面的紧密结合^[63]。Yeom 等人^[64]采用冷喷涂技术制备了 Cr/Nb 复合涂层，通过改变 Cr 粉的种类和对冷喷涂 Nb

层进行后处理,改善了双层涂层的性能。在 1200 °C 下复合涂层能够很好的保护基体不被氧化,但是在 1425 °C 下由于扩散和液相的形成,涂层抗氧化性发生了退化。Park 等人^[65]采用冷喷涂技术在锆合金表面制备了 FeCrAl/Mo 复合涂层,结果显示涂层很好的和基体结合没有发现明显的缺陷,但是涂层表面粗糙度较大,为了改善这种情况进行冷轧来降低粗糙度,最终得到平均厚度为 150 μm 的涂层。在 1200 °C 条件下与未涂层的锆合金相比提高了涂层的抗氧化性。

冷喷涂是没有直接融化粉末,直接以超音速喷射粉末在此过程中没有发生相变,沉积速度快,气孔率低,工艺温度低,减少氧化,但是其涂层厚度难以控制而且还有噪声、粉尘等。

1.4 主要的研究内容

目前,国内外的研究者对于锆合金包壳涂层在事故工况下进行了诸多研究。但是锆合金包壳大部分时间还是在正常工况下服役运行的,要求包壳材料在抗高温氧化性方面有良好的稳定性。因此对于锆合金包壳涂层在服役工况下的氧化行为研究是十分有必要的。本文采用磁控溅射技术和多弧离子镀技术制备了不同厚度的 Cr 涂层,研究其在不同温度下(400~800 °C)的氧化行为。通过伪原位实验研究了(800 °C、1200 °C) Cr 涂层在氧化初期氧化膜的形成与演变。本文的技术路线如图 1-1 所示。文章主要研究内容如下:

(1) 不同工艺制备不同厚度 Cr 涂层及性能测试与组织表征:前期通过对磁控溅射制备工艺的探索及优化制备了不同厚度的 Cr 涂层。采用多弧离子镀制备厚 Cr 涂层。通过 SEM/EDS、XRD、XPS 对表面与界面形貌表征。通过划痕实验对涂层的结合力进行测试。最后,对 Cr 涂层进行维氏硬度测试。

(2) 对磁控溅射制备不同厚度 Cr 涂层的高温氧化行为研究:对磁控溅射制备不同厚度的 Cr 涂层在 400~800 °C 下分别氧化 120 h、75 h、12 h 的行为进行研究。同时,将 Zr-4 合金作为对照组与 C-2 Cr 涂层对比,也进行相同温度实验。通过 SEM/EDS、XRD 和 EPMA 等表征手段探究表面与界面的组织演变,通过氧化增重实验得到氧化动力学曲线,进一步揭示了不同厚度 Cr 涂层在高温条件下氧化行为。

(3) 对多弧离子镀制备厚 Cr 涂层的高温氧化行为研究:对多弧离子镀制备的 Cr 涂层在 400~800 °C 下分别氧化 120 h、120 h、45 h 的行为进行研究。同时,将 FeCrAl 合金作为对照组在相同的温度条件下对比研究。采用 SEM/EDS、XRD、XPS、EPMA 和 TEM 等表征手段探究表面与界面的组织演变,通过氧化增重实验得到氧化动力学曲线。进一步揭示了包壳涂层材料与包壳材料在高温条件下的

氧化行为。

(4) **Cr 涂层的伪原位氧化行为研究**: 通过伪原位的方法研究不同厚度 Cr 涂层在 800 °C、1200 °C 氧化初期氧化膜的形成与演变。采用 SEM/EDS、XRD 和 XPS 等方法, 探究氧化膜的形成过程, 进一步揭示了 Cr 涂层高温条件下氧化过程中的行为表现, 为耐事故涂层研究提供参考。

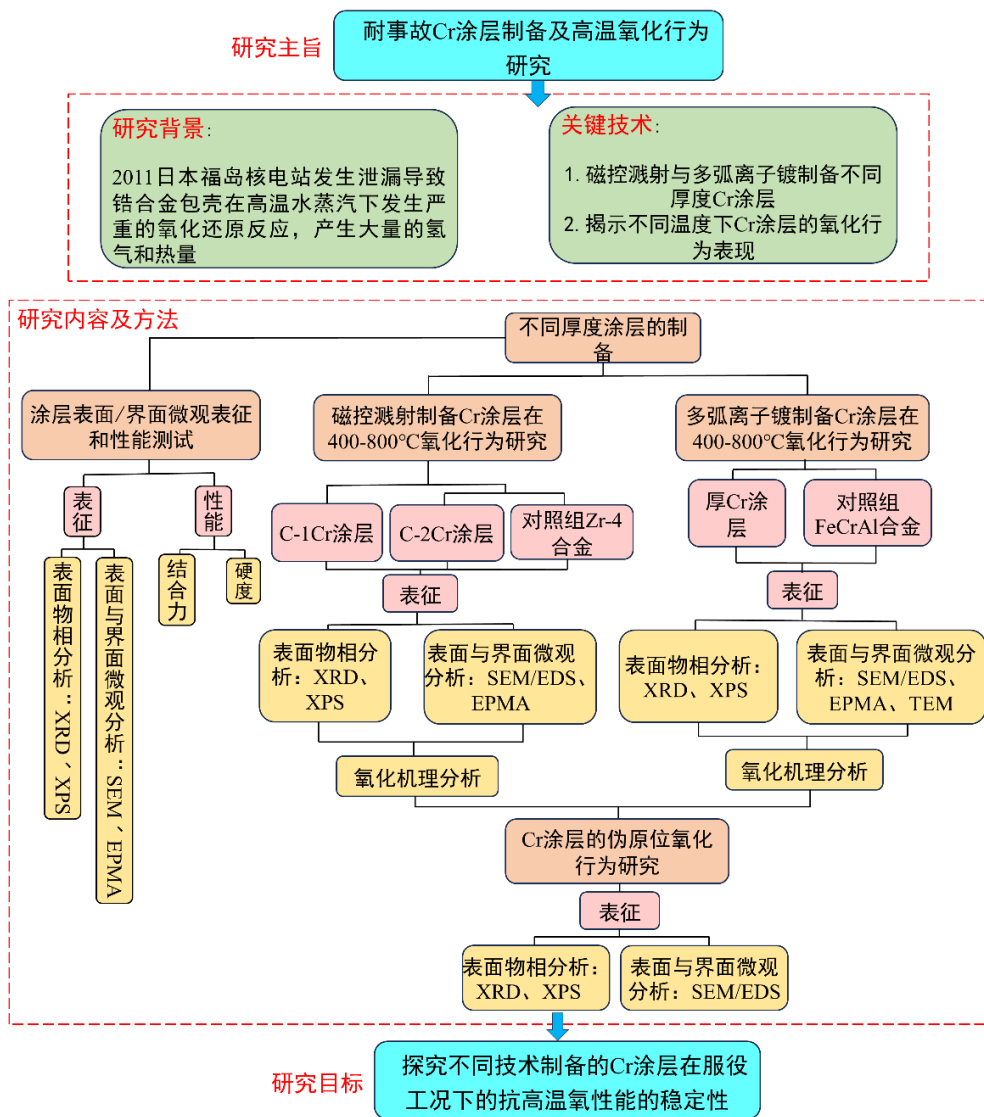


图 1-1 技术路线图

第 2 章 实验材料与方法

2.1 实验材料

本研究所使用的基体材料为 Zr-4 合金板材，其名义成分见表 2-1。对照组实验材料 FeCrAl 合金，其元素组成如表 2-2 所示。首先将 Zr-4 合金和 FeCrAl 合金板材使用电火花线切割机加工成 $10\times 8\times 1$ mm 的片状样，之后将加工好的片状样依次使用 400 #、800 #、1200 #、1500 #、2000 # 的 SiC 砂纸打磨平整，之后使用二氧化硅悬浮液，将其上下两面抛光至镜面。处理完的基体使用无水乙醇进行超声清洗 5 min，取出后冷风吹干。Cr 涂层制备使用的为纯度为 99.95 % 的 Cr 靶。

表 2-1 Zr-4 合金元素成分 (wt. %)

元素	Zr	Fe	Cr	Sn
含量	Bal.	0.2	0.1	1.5

表 2-2 FeCrAl 合金元素成分 (wt. %)

元素	Fe	Al	Cr
含量	Bal.	4.5	13

2.2 涂层的制备技术

2.2.1 磁控溅射

本实验所使用的涂层制备设备为鹏城半导体技术有限公司生产的多功能磁控溅射仪，如图 2-1 所示。其中设备共有两个溅射靶头，一个是直流靶一个是射频靶，针对不同的材料，选用不同靶，本实验使用的直流靶。样品加热温度最高可达到 500 °C，溅射功率可到达 500 W。

镀膜具体步骤：首先对镀膜腔室进行清理，减少杂质原子等影响。随后安装 Cr 靶材，将处理好的 Zr-4 合金放置在距离靶材 24 mm 的旋转台上中心处，关闭舱门抽真空，同时对基体进行加热。待真空度达到 10^{-4} Pa 后，通入一定流量的 Ar (99.999%)，调节真空室的压力保持在 0.5 Pa 左右，设置溅射功率，当达到预定功率时对靶材进行 10 min 的预溅射操作，目的是去除靶材上的杂质，预溅射

结束后，此时，打开样品台旋转开关，保持 3 r/min，以保证涂层沉积厚度均匀，打开基片挡板可以对基体进行溅射。前期进行了工艺探索，通过调整溅射功率、基体温度以及沉积时间。分析发现涂层厚度与溅射功率和沉积时间密切相关，考虑到设备使用条件，最终选择基体温度 200 °C和溅射功率 200 W，具体的制备工艺参数如表 2-3 所示。

表 2-3 磁控溅射的工艺参数

样品	工作气压/Pa	溅射功率/W	基体温度/°C	沉积时间/min
C-1	0.5	200	200	240
C-2	0.5	200	200	360



图 2-1 多功能磁控溅射仪

2.2.2 多弧离子镀

本实验采用的是大型多功能复合镀膜机 MA1210-2450 型，使用的是电弧沉积部分。设备主要包括真空腔室、操控系统、偏压与电弧源、冷却系统、气动系统等组件。

多弧离子镀镀膜具体步骤：首先将处理好的 Zr-4 合金样品用夹子固定样品

两侧,放置在距离靶材 240 mm 的旋转架上。放置样品结束后,进行抽真空操作,待真空度达到 10^{-4} Pa,对基体进行升温,待温度达到 300 °C,开启电子枪,在 850 V 偏压下 10 分钟的辉光放电清洁,正式沉积是在 0.2 Pa Ar 的气氛下工作,同时对基体施加 80 V 的偏压,电弧电流保持在 200 A。

2.3 涂层的性能测试

2.3.1 涂层结合力测试

涂层的结合力测试是考察涂层性能的重要指标之一,优异的膜基结合力对涂层的使用寿命起到至关重要的作用。目前,使用较多的定量分析的为自动划痕法。自动划痕法的原理:使用顶角为 120°、顶端半径 R 介于 $200\ \mu\text{m}\pm 5\ \mu\text{m}$ 区间内的金刚石压头,在压头上自动施加持续递增的垂直载荷,以此来确定能够完全划透薄膜,并获薄膜从其基体上连续剥离所需要的最小载荷,在整个划痕过程所产生的轨迹信号里,至少会出现三个具有典型性的信号特征:第一阶段,膜层开始产生细微裂纹,此时相应的曲线会出现轻微的载荷波动情况,将这一阶段对应的载荷标记为 $Lc1$;第二阶段,膜层开始出现微小的片状剥落现象,此时曲线波动幅度明显增大,同时曲线的斜率也有所上升,把这一阶段对应的载荷记作 $Lc2$;第三阶段,膜层出现大面积的剥落,此时曲线波动剧烈,且载荷急剧增加,将该阶段对应的载荷记为 $Lc3$;人们通常把出现微小片状剥落的 $Lc2$ 阶段,认定为膜层的膜基结合力^[66]。

本工作中采用的是 MFT-4000 型号的自动划痕实验机,对两种技术制备的 Cr 涂层进行划痕测试,设置参数终止载荷 100 N,划痕长度 5 mm,加载速度 100 N/min。测试结束后采用光学 3D 表面轮廓仪 (SuperViem W1) 和 SEM 对涂层划痕形貌进行表征。

2.3.2 硬度测试

涂层的硬度也是影响涂层性能的一个重要指标。本文采用数显显微维氏硬度计 (TMVS-1) 对涂层的硬度进行测试。在测试之前对实验使用的参数进行反复测试确定载荷为 50 g,保持 10 s。之后将镀膜之后的 Cr 涂层,放置在样品台中央,找到样品中心位置之后依次移动位置,在样品表面不同位置打 7 个点,最后取平均值以保证数据的准确性。

2.3.3 氧化增重实验

(1) 400~800 °C氧化行为研究

为了模拟核燃料包壳在不同工况下的温度环境,本实验采用堆外的高温反应设备来模拟氧化实验。让 C-1 (C-2) Cr 涂层和厚 Cr 涂层在不同的设定温度下进行氧化实验。选择在 400 °C、600 °C、800 °C 的条件下氧化不同时间,为了避免样品相互影响,本实验准备了四个 30×20×10 mm 的坩埚,将样品放入其中。在氧化过程中,每隔一段时间取出样品观察表面氧化情况,并使用精密电子天平进行称重。

具体步骤:将 C-1 (C-2) Cr 涂层分别 400~800 °C 氧化 120 h。在 600 °C 氧化 75 h、800 °C 氧化 12 h 氧化后,涂层表面出现宏观裂纹,可能会导致抗氧化性下降,选择此时停止氧化实验。同时,将 Zr-4 合金作为对照组与 C-2 Cr 涂层对比,400~800 °C 氧化 120 h。在 600 °C 氧化 45 h、800 °C 氧化 8 h 氧化后,涂层表面出现宏观裂纹,选择此时停止氧化实验。

将厚 Cr 涂层分别在 400~800 °C 氧化 120 h,当在 800 °C 氧化 45 h 氧化后,发现侧边(镀膜时为了固定样品,导致涂层未覆盖到)开裂,选择在此时停止实验,同时,将 FeCrAl 合金作为对比组也进行相同温度实验,400~600 °C 氧化 120 h,为了测试 FeCrAl 合金氧化极限,在 800 °C 氧化 240 h。

(2) 伪原位氧化行为研究

为了探究不同技术制备的涂层,在高温条件下氧化初期的氧化行为。采用高温马弗炉 1400X,来研究 Cr 涂层在 800 °C、1200 °C 高温下的氧化行为。实验步骤:首先在氧化实验前观察样品宏观与微观形貌选择合适位置标记。将准备好的磁控溅射样品放入坩埚内,随炉升温,采用 10 °C/min 升温速率,将炉温升至 800 °C,氧化 10 min,随炉冷却取出样品,对样品标记的位置进行宏观与微观表征。之后重复前面操作随炉升温,依次氧化 20 min、30 min,每次氧化完都需要对其标记位置进行宏观与微观表征。同样,对多弧离子镀样品进行同样的操作,只需更改每次的氧化时间,依次为 30 min、60 min、30 min、30 min、150 min、600 min 每次氧化结束后,都需要对其标记位置进行宏观与微观表征。最后,需要对最终氧化的样品进行界面表征。

具体步骤:1200 °C 实验过程,将准备好的样品放入坩埚内,随炉升温,考虑到炉子的承受极限,采用 6 °C/min 升温速率,待温度到达 1200 °C 时,氧化 60 s、600 s、1800 s、3600 s,采用不同的降温速率,随炉冷却至室温后取出样品。表征同 800 °C 一样。

2.4 涂层及界面的表征

2.4.1 扫描电子显微镜 (SEM)

本实验采用的是场发射扫描电子显微镜 (SEM, HITACHI SU8600) 对样品表面和界面形貌进行表征。同时使用扫描电镜配备的 EDS 能谱仪对样品表面与界面的元素成分分析。表面样品直接观察, 不需要任何后处理, 将氧化前后的 C-1 (C-2) C-1 (C-2) 涂层和厚 Cr 涂层用导电胶粘在样品台上, 首先在低倍下找到所需要的位置, 从低倍到高倍依次拍摄, 至少拍两组。为了更好的观察涂层的界面, 将所需要观察的样品利用冷镶树脂对样品进行镶嵌, 固化后用砂纸依次对样品进行打磨, 之后使用二氧化硅悬浮液对样品进行抛光, 在金相显微镜下观察没有划痕, 最后超声清洗吹干, 样品拍摄, 低倍下找到涂层为止从涂层到基体依次拍摄。

2.4.2 X 射线光电子能谱仪 (XPS)

本实验采用 X 射线光电子能谱仪 (Nexsa G2) 对厚 Cr 涂层在 800 °C 氧化前后表面元素价态进行分析, 进一步确定氧化前后 Cr 涂层在表面生成物。还对 C-1(C-2)Cr 涂层和厚 Cr 涂层 1200 °C 氧化后表面元素价态进行分析。制样与测试: 不需要其他处理将氧化前后样品, 用双面胶带粘在样品台, 标记号样品, 将样品放入机器, 在操作软件中输入需要测试元素的轨道, 开始测试。结束后导出数据, 回收样品。之后采用 Advantage 软件对数据进行分析标定。

2.4.3 X 射线衍射仪 (XRD)

本实验采用日本理学 Smartlab SE 型 X 衍射仪对氧化前后的 C-1 (C-2) Cr 涂层和厚 Cr 涂层表面相成分进行检测, 衍射角度 (2θ) 范围为 20~90°, 扫描速度 5 °/min。之后采用 MDI Jade6.0 软件和 Origin 2018 软件对实验结果进行标定与分析。制样与测试: 将氧化前后的样品用橡皮泥粘在样品台上 (一定要确保被测试面清洁), 测试表面需要与样品台保持同一水平, 否则会导致数据偏差, 放样结束后, 在软件上输入所需参数, 开始测试。结束后导出数据, 回收样品。

2.4.4 电子探针显微镜 (EPMA)

本实验采用 JXA-Ihp200F 型号的电子探针显微镜对氧化前后的 C-1 (C-2) Cr 涂层和厚 Cr 涂层界面的微观形貌, 同时使用电子探针显微镜的波谱仪 (WDS) 分析了元素在界面上的分布情况。样品处理方式比扫描电镜更加严格, 样品在金相显微镜下观察没有划痕后还需要继续抛光 0.5~1 h 确保样品表面干净, 平整。

样品拍摄与扫描电镜操作相同，选择好涂层界面位置从低倍到高倍依次拍摄。

2.4.5 透射电子显微镜 (TEM)

本实验采用透射电子显微镜(FEI Tecnai F20)对厚 Cr 涂层在 600 °C和 800 °C 氧化后的界面样品局部微观组织进行表征，使用聚焦离子束 (FIB: Thermofisher Scios 2) 制备薄试样。制样与测试，在样品 Cr/Zr 界面处取尺寸为 5×4 μm 薄片；找到所需位置，拍一组面扫图，之后针对不同位置拍摄 HRTEM 图，保存数据。TEM 数据采用 GMS3 软件进行处理，通过 GMS3 软件将所拍摄的 HRTEM 转换成 FFT，之后在进行相关的分析。

第3章 磁控溅射制备不同厚度 Cr 涂层及高温氧化行为研究

3.1 引言

Cr 涂层因其优异的抗氧化性被广泛用于锆合金涂层研究。国内外研究学者对 Cr 涂层在事故条件下的氧化行为已经做了较为全面的研究，但是包壳材料在服役过程，大部分时间都是在正常的服役条件下，要求其长时间运行而不发生故障，这对包壳材料长期服役性能是一个重要的考验。

本章使用磁控溅射技术制备不同厚度的 Cr 涂层，探究 Cr 涂层在工况下的氧化行为。选择在 400 °C、600 °C、800 °C 空气环境下氧化不同时间，通过 XRD、SEM/EDS 和 EPMA 等测试手段，对氧化后的涂层微观表面与界面的结构演变进行表征。通过氧化增重实验获得氧化动力学曲线。此外，将 Zr-4 合金作为对比组也进行了相同条件的氧化实验。进一步揭示了磁控溅射制备的 Cr 涂层高温条件下的氧化行为。

3.2 涂层表面与界面分析

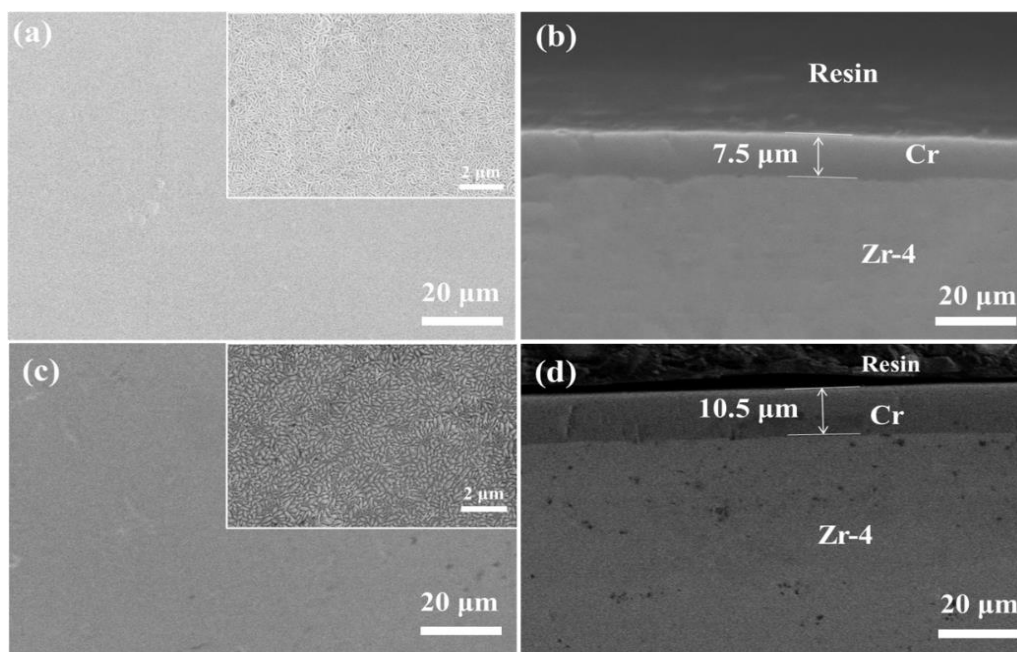


图 3-1 磁控溅射制备的 Cr 涂层表面与界面微观形貌：(a)(b) 为 C-1 Cr 涂层表面与界面，
(c)(d) 为 C-2 Cr 涂层表面与界面

图 3-1 是磁控溅射制备不同厚度 Cr 涂层的表面与界面的微观形貌。图 3-1(a)(c)分别是磁控溅射技术制备不同厚度的 Cr 涂层表面形貌，可以看到涂层表

面致密、没有明显缺陷。在高倍下磁控溅射样品表面呈现针状和蠕虫状，这是因为沉积时间的不同和较高的溅射功率，两个样品表面呈现出不同的生长趋势。图 3-1(b)(d)是两种不同厚度的界面图，可以看到 Cr 涂层与基体结合紧密，没有发现明显的缺陷，厚度分别为 $7.5\ \mu\text{m}$ （记作 C-1）、 $10.5\ \mu\text{m}$ （记作 C-2）。

从图 3-2 涂层的 XRD 结果分析得出，磁控溅射制备的 Cr 涂层在（110）面表现出择优取向。这是因为表面能的最小化，Cr 涂层显示出强烈的择优取向，生长速率沿着不同的晶面展现不同的各向异性。

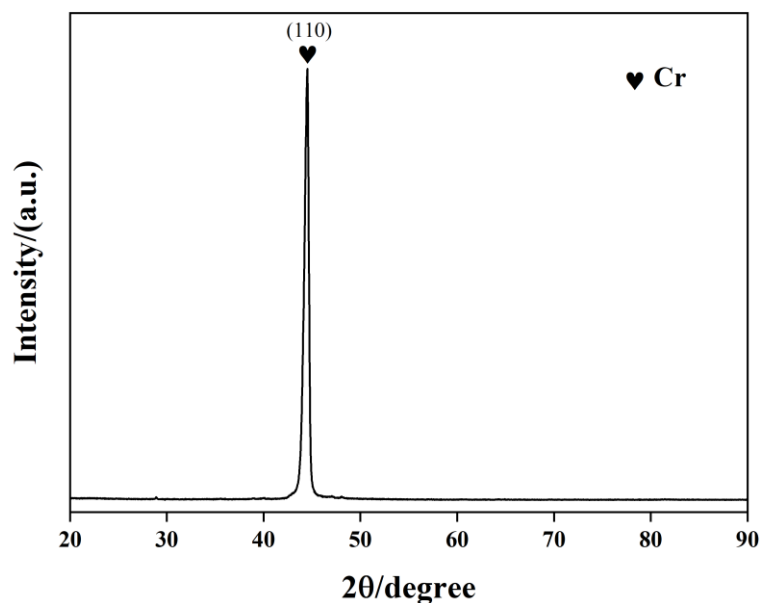


图 3-2 为 Cr 涂层表面 XRD 图谱

3.3 结合力与硬度分析

如图 3-3 是磁控溅射制备 C-2 Cr 涂层的结合力测试结果。图 3-3(a)是低倍数下的微观形貌，可以看到划痕长度约 5 mm。靠近划痕尾部的局部放大图，如图 3-3(b)所示，从图中可以看到划痕边上出现一条裂纹，并未发现涂层脱落。图 3-3(c)是摩擦力声信号图，图中并未发现任何噪声信号，在起始阶段摩擦力与摩擦力系数变化较为平稳。在 87 N 左右时出现突变，此时压头进入膜基界面，但是并没有发现涂层脱落现象。为了进一步观察划痕形貌，将划痕进行了三维形貌的扫描，结果如图 3-3(d)，可以看到整个划痕较为平坦并没有脱落现象发生，说明 Cr 涂层在 100 N 的载荷下表现出较好的结合强度。

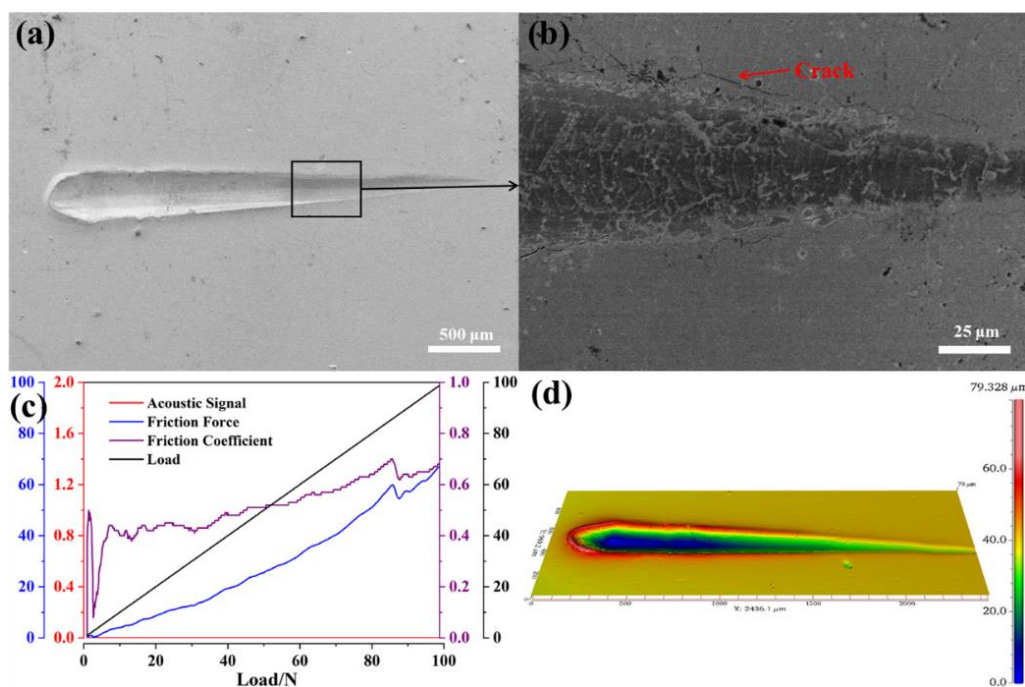


图 3-3 磁控溅射制备 Cr 涂层的结合力测试结果: (a) (b) 划痕表面微观, (c) 摩擦力声信号, (d) 划痕三维形貌

为了进一步分析涂层结合力测试中出现的裂纹, 本工作对 Cr 涂层、Zr-4 合金进行了维氏硬度测试。如图 3-4 是所测得的维氏硬度结果。磁控溅射制备的 Cr 涂层的硬度为 690 HV, Zr-4 合金的硬度为 209 HV, 约是 Zr-4 合金硬度的 3.5 倍。Cr 涂层硬度较高, 这就有可能造成在划痕实验过程中在边缘处产生裂纹如图 3-3(b), 说明了基体与涂层的硬度不匹配, 导致在实验过程中产生了裂纹。

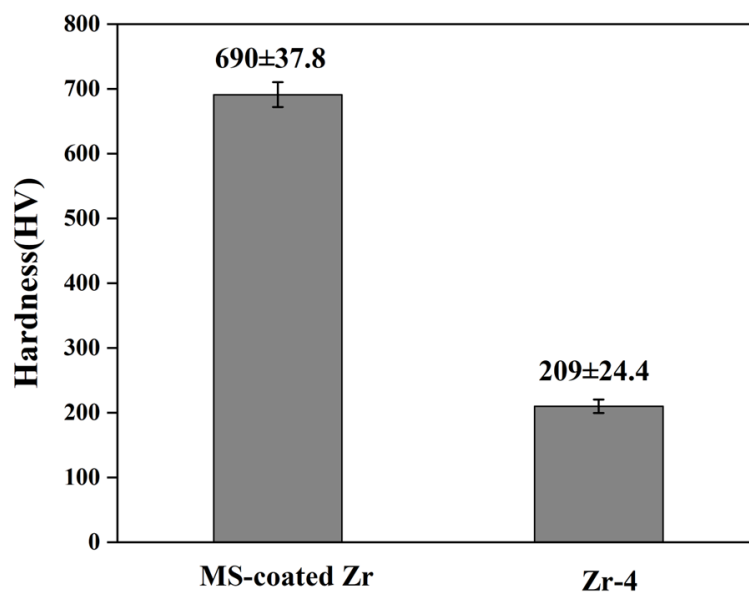


图 3-4 维氏硬度测试结果

3.4 C-1 Cr 涂层的高温氧化行为研究

3.4.1 不同温度下的氧化行为研究

图 3-5 为 C-1 Cr 涂层在 400~800 °C 氧化过程中的宏观形貌。图 3-5(a) 显示了在 400 °C 氧化的宏观变化图，可以看到 C-1 Cr 涂层在氧化 20 h 后表面变黄，随着氧化时间延长，黄色变深，并未看到涂层脱落现象。这主要是因为温度较低氧化缓慢。

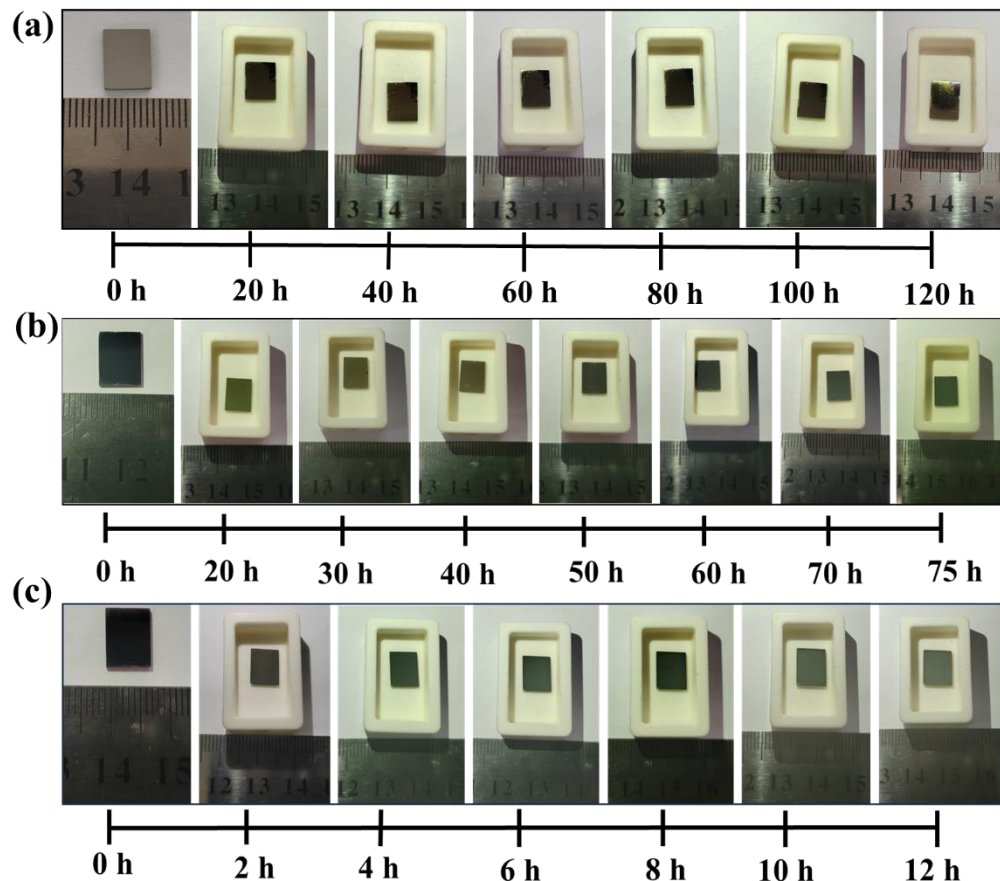


图 3-5 C-1 Cr 涂层在氧化过程中的宏观表面：(a) 400 °C，(b) 600 °C，(c) 800 °C

图 3-5(b) 显示了在 600 °C 氧化的宏观变化图，可以看到 C-1 Cr 涂层氧化 20 h 后表面变黄，随着氧化时间延长，在氧化 50 h 后由黄色转变为深绿色，直到氧化结束，并未看到涂层脱落现象。图 3-5(c) 为 C-1 Cr 涂层在 800 °C 氧化过程中的宏观变化图，可以看到 C-1 Cr 涂层在氧化 4 h 后表面变为浅绿色，随着氧化时间延长，表面绿色变深，氧化 8 h 后样品四周出现开裂，氧化 12 h 后四周完全开裂，选择在此时停止氧化实验。涂层开裂可能是涂层本身硬度较大，会有较多的残余应力存在。Arias 等^[67]应用 Klaus^[68]的等效厚度模型，计算 PVD 沉积的 Cr 和 CrN 的实际残余应力分布，结果表明 Cr 涂层在基体界面处的拉应力较大，这归

因于晶粒尺寸的增加。此外，在冷却过程中速度过快，产生了热应力。两种应力共同作用，以裂纹的形式释放，随着氧化时间延长，裂纹变多，严重时涂层会发生脱落。

C-1 Cr 涂层在 400~800 °C，氧化不同时间后的表面形貌，如图 3-6 所示。图 3-6(a)是 400 °C氧化 120 h 后的微观表面，可以看到 C-1 Cr 涂层表面有大量的裂纹，由于 Cr 涂层与基体热膨胀系数不匹配（Cr 热膨胀系数: $6.5 \times 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$ ，Zr-4 热膨胀系数: $5.7 \times 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$ ）^[55]，残余应力较大。

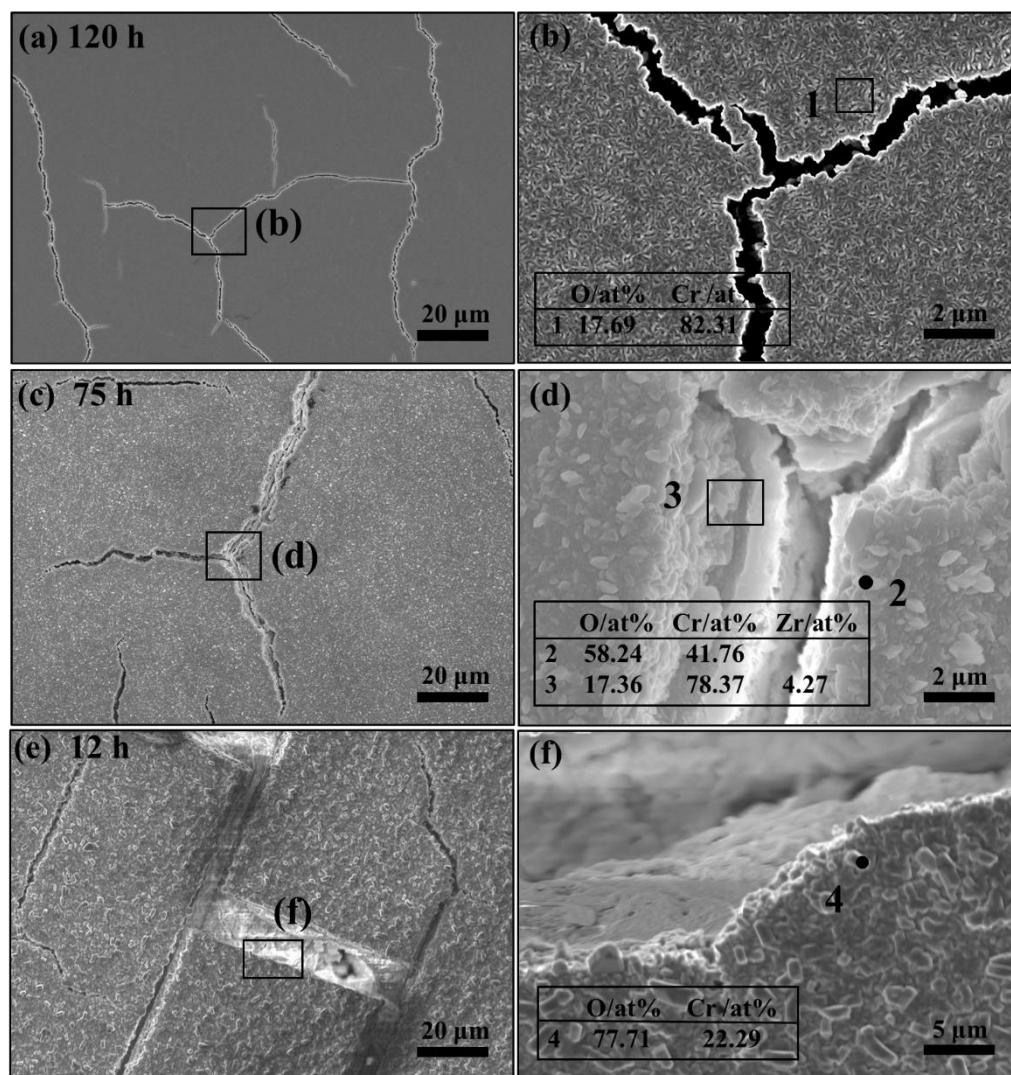


图 3-6 C-1 Cr 涂层在不同温度氧化后的表面微观形貌: (a)(d) 400 °C, (b)(e) 600 °C, (c)(f) 800 °C

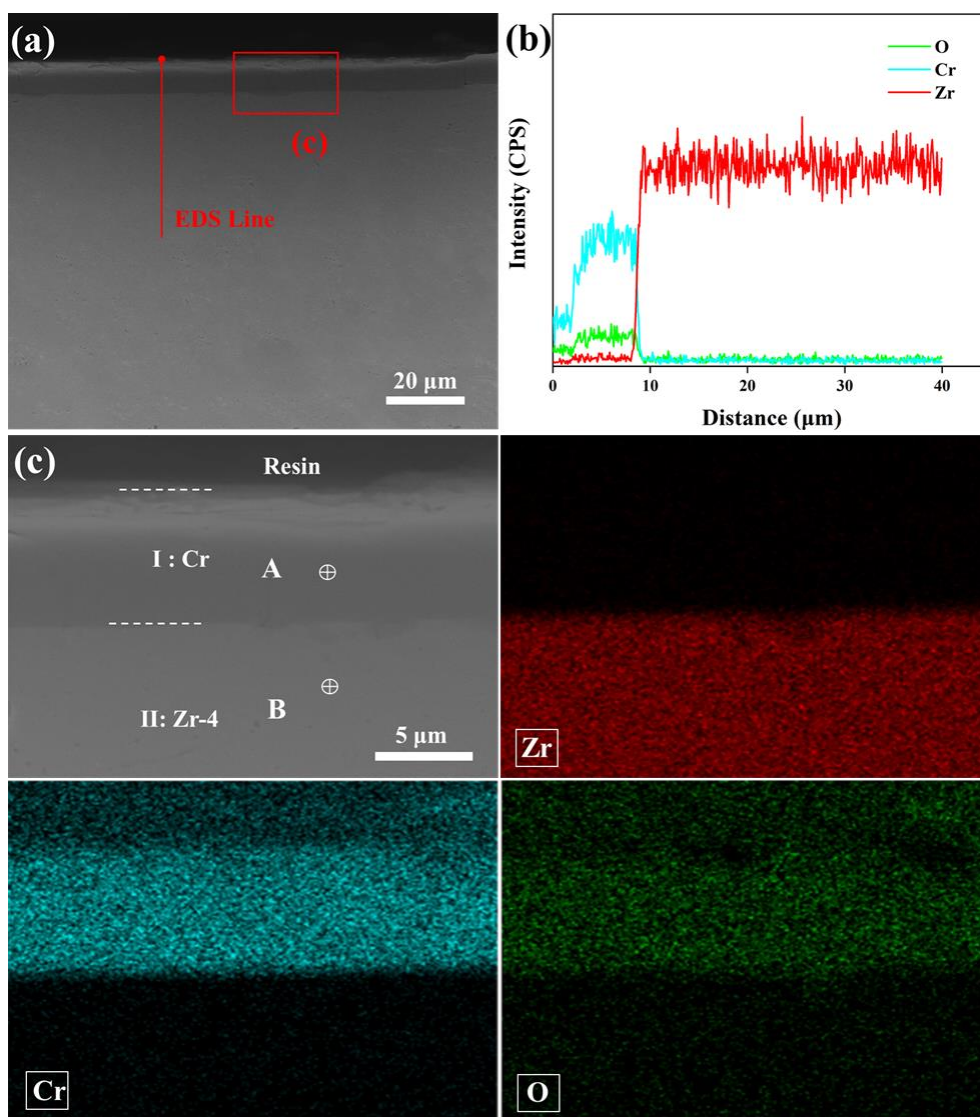
此外，取样冷却称重的过程中，会产生热应力，当热应力超过一定值后，也会产生裂纹。高倍下可以看到裂纹的宽度尺寸约为 0.5 μm，且样品表面仍然呈现针状。区域 1 的 EDS 分析结果表明，表面的元素是 Cr 元素和少量 O 元素并没

有检测到基体元素。

图 3-6(c)是 C-1 Cr 涂层在 600 °C 氧化 75 h 后的表面 SEM 图, 可以看到 Cr 涂层表面被明显氧化。同时, 也观察到裂纹出现, 高倍下可以看到裂纹的尺寸超过 2.5 μm 。表面上分布着许多米粒状的氧化物颗粒, 通过对图 3-6(d)中点 2 和区域 3 进行 EDS 分析, 米粒状的氧化物颗粒 (点 2) 为 Cr 原子与 O 原子, 其原子比接近于 2:3, 被鉴定为 Cr_2O_3 氧化物。区域 3 检测到少量的 O 元素和少量 Zr 元素这是因为裂纹尺寸较大导致基体直接暴露在空气中, 涂层内部 O 元素含量变低说明涂层没有完全被氧化。

图 3-6(e)是 C-1 Cr 涂层在 800 °C 氧化 12 h 后的表面 SEM 图, 可以看到 C-1 Cr 涂层表面有很明显的横向裂纹和纵向裂纹存在, 出现这种现象的原因可能是因为涂层较薄, 在高温下长时间氧化, 涂层本身存在较大的应力, 最终通过裂纹释放。表面的不规则氧化物形貌更加明显, 高倍下发现不规则形状的颗粒发生了长大, 米粒状的颗粒转变为不规则的小颗粒, 如图 3-6(f)。根据点 4 的 EDS 分析, 确定其是 CrO_3 颗粒。此外, 在图 3-6(e)可以看到表面裂纹宽度尺寸较大, 导致基体直接暴露在空气中被氧化。

C-1 Cr 涂在 400 °C 条件下氧化增重 120 h 后的界面图和 EDS 结果, 如图 3-7 所示。从界面图中可以看到, C-1 Cr 涂层与基体结合紧密, 没有裂纹等缺陷, 如图 3-7(a)。对图 3-7(a)中涂层界面进行 EDS 线扫, 结果如图 3-7(b)所示, 可以看到在涂层内部有少量 O 元素存在, 基体内并未检测到 O 元素的存在。通过局部放大图 3-7(c)可以看到涂层界面平整、光滑。本实验制备的 Cr 涂层具有强烈 $\langle 110 \rangle$ 择优取向的晶粒结构。据报道 $\langle 110 \rangle$ 存在高密度和纳米孔隙率的晶界^[69]。在氧化开始时, O 原子优先从晶界处开始向内扩散。通过点 A 和 B 的 EDS 分析, 结果如表 3-1 所示。由于温度较低, O 原子的扩散系数较小, 仅仅扩散在涂层内。EDS 面扫结果与点扫结果一致。通过 EDS 线扫与面扫, 可以看到 O 原子的扩散深度约 10 μm 。由于温度较低 O 原子扩散较慢, 扩散到基体中的 O 原子较少, 基体未被氧化。由此说明, 在 400 °C 条件下 C-1 Cr 涂层能够很好保护基体不被氧化。



3-7 C-1 Cr 涂层 400 °C 氧化 120 h 后的界面图和 EDS 面扫图：(a) 界面图，(b) 图(a)中红线 EDS 线扫描，(c) 图(a)中局部放大图和 EDS 面扫图

C-1 Cr 涂层在 600 °C 条件下氧化增重 75 h 后的界面 SEM 图以及 EDS 结果如图 3-8 所示。从图 3-8(a) 界面图中，可以看到有明显的裂纹，C-1 Cr 涂层在氧化后已经不完整。图 3-8(a) 中 EDS 线扫描结果，如图 3-8(b) 所示。随着温度的升高 O 原子的扩散系数变大，扩散速度加快。图 3-8(c) 高倍下可以看到界面被氧化成三层结构，通过点 C、D 和 E 的 EDS 分析，结果如表 3-1 所示。由表层到基体依次为：Cr 涂层、 α -Zr(O) 层、基体层。EDS 面扫结果可以看到 O 原子已经通过裂纹扩散到基体，扩散的平均深度约 5 μm ，这与 EDS 线扫结果一致。

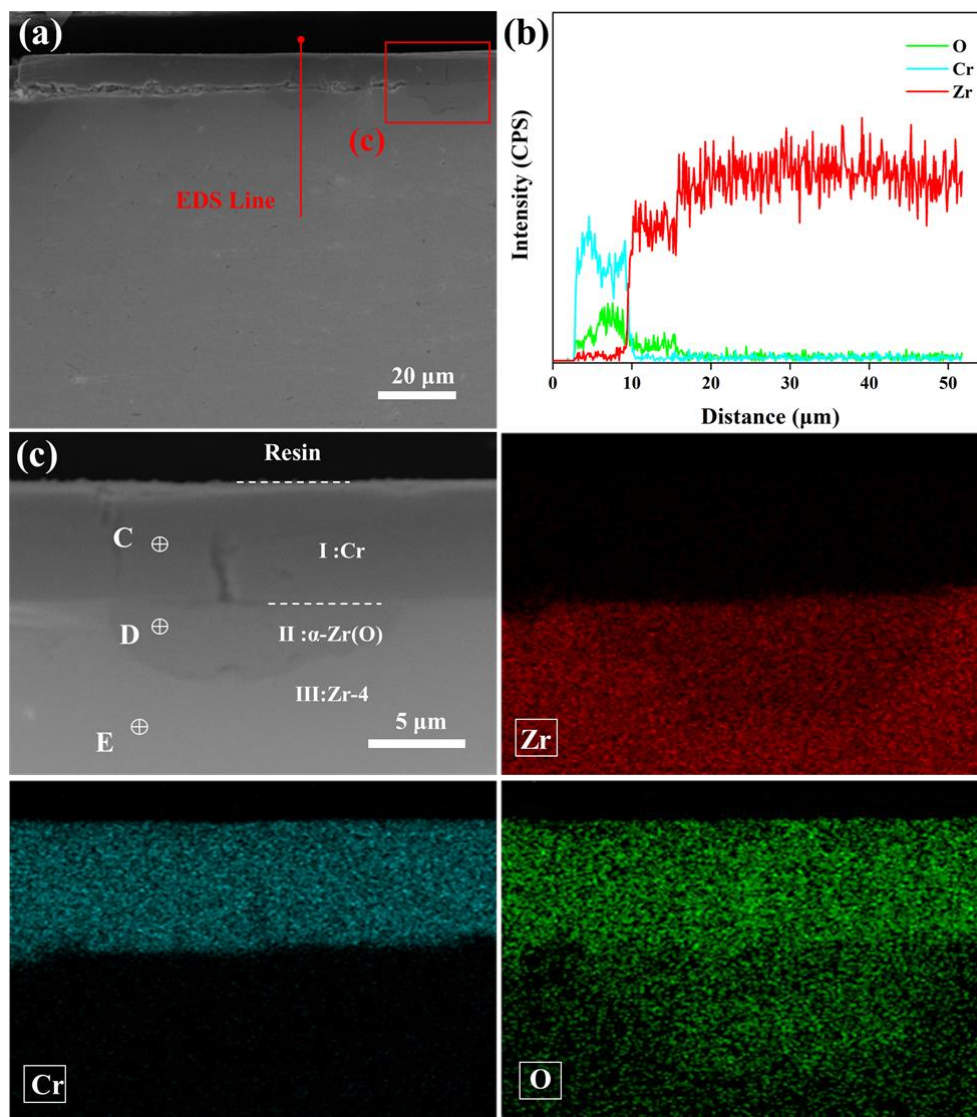


图 3-8 C-1 Cr 涂层 600 °C 氧化 75 h 后的界面图和 EDS 面扫图：(a) 界面图，(b) 图(a)中红线 EDS 线扫描，(c) 图(a)中局部放大图和 EDS 面扫图

C-1 Cr 涂层在 800 °C 条件下氧化增重 12 h 的界面和 EDS 结果，如图 3-9 所示。O 原子的扩散系数随着温度的升高而变大，扩散速率变快。从图 3-9(a) 可以看到涂层已经不完整，并且在涂层到基体深处观察到一条很长的裂纹。对涂层/基体进行了 EDS 线扫分析，如图 3-9(b)，结果表明 O 原子在 800 °C 氧化 12 h 后，进入到基体，形成了约 250 μm 的氧化过渡层，这是因为在 800 °C 长时间氧化后，涂层表面有较多大尺寸裂纹如图 3-6(e) (氧化过程中的变化)，导致基体直接暴露在空气中，O 原子能够直接与基体接触，导致基体严重氧化。从图 3-9(c) 可以看到整个界面被氧化成 3 层结构，通过点 A、B 和 C 的 EDS 分析，结果如表 3-1 所示，由外到内依次是 Cr_2O_3 层、Cr 涂层、 ZrO_2 层。虽然有 Cr_2O_3 层生成，但厚度较薄，约 2.5 μm 不足以抵挡 O 原子的扩散。同时，在涂层上、涂层/基体界面

处和基体上都发现裂纹存在。界面处的横向裂纹可能是 Cr 涂层与基体的热膨胀系数不匹配产生的应力，导致形成了裂纹，基体中的裂纹与氧化脆化有关。

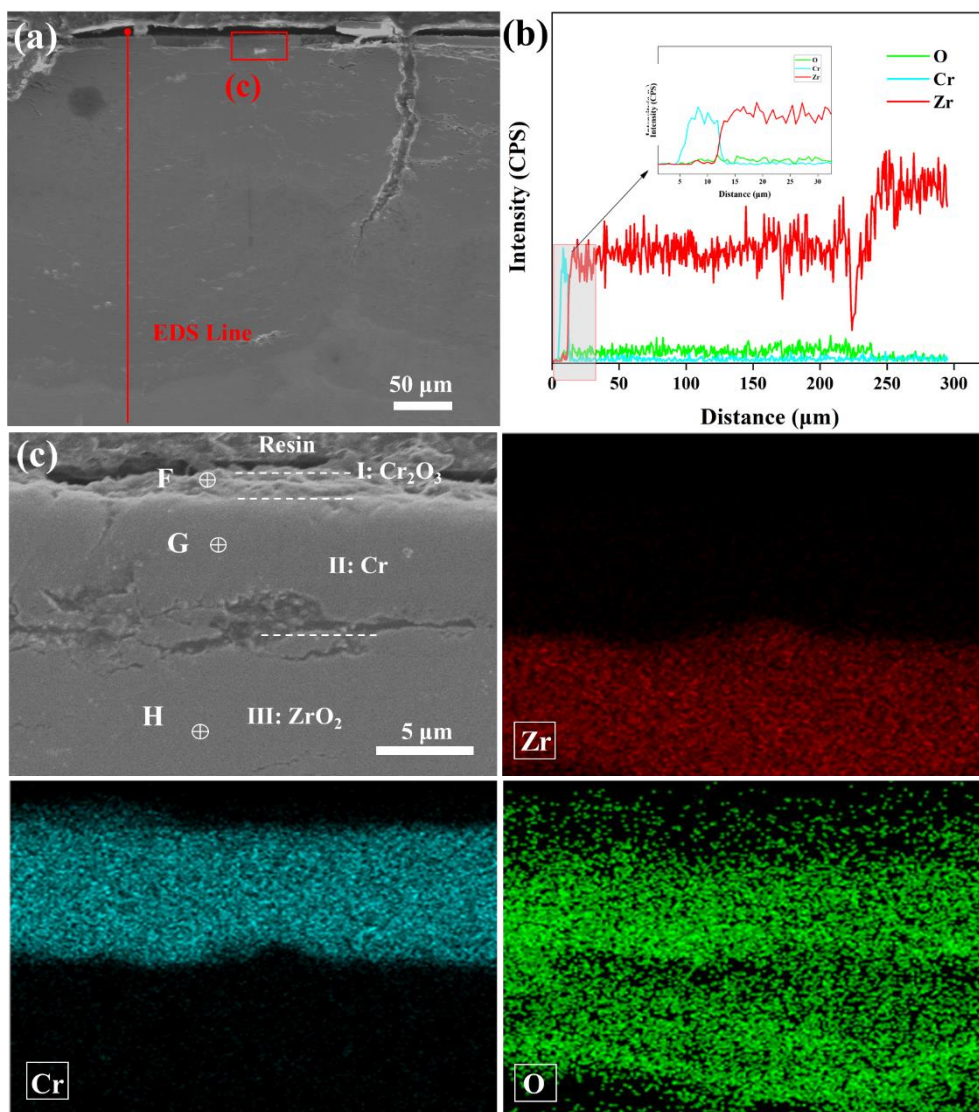


图 3-9 C-1 Cr 涂层 800 °C 氧化 12 h 后的界面图和 EDS 面扫图：(a) 界面图，(b) 图(a)中红线 EDS 线扫描，(c) 图(a)中局部放大图和 EDS 面扫图

综上所述，C-1 Cr 涂层在 400 °C 条件下能够很好保护基体不被氧化，600~800 °C 条件下，虽然有表面有氧化物形成，但是由于涂层较薄，表面产生裂纹，导致涂层抗氧化性发生了退化。

表 3-1 C-1 Cr 涂层在不同温度氧化增重后界面不同位置点扫结果

at. %	A	B	C	D	E	F	G	H
Zr	—	97.06	—	69.23	94.44	—	—	41.86
O	5.51	2.94	9.33	30.77	5.56	61.53	55.16	58.14
Cr	91.49	—	90.67	—	—	38.47	44.84	—

图 3-10 为 C-1 Cr 涂层氧化前后的 XRD 图谱。可以看到随着温度的升高 C-1 Cr 涂层在氧化后衍射峰强度逐渐减弱，同时 Cr_2O_3 衍射峰数量增多。此外，在 800 °C 时有 ZrO_2 和 CrO_3 衍射峰出现，这可能是因为温度较高表面出现较多裂纹如图 3-6(e)，导致基体直接暴露在空气中被氧化。 CrO_3 衍射峰出现说明，随着氧化时间的延长，表面的 Cr_2O_3 与 O 原子继续结合生成 CrO_3 氧化物，这与图 3-6(f) 结果一致。

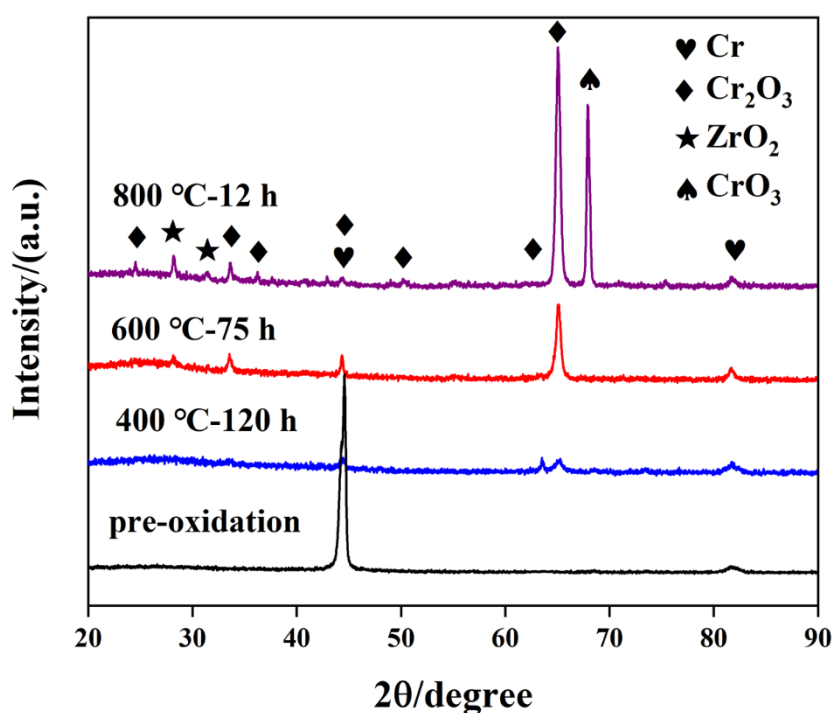


图 3-10 C-1 Cr 涂层在不同温度氧化前后的表面 XRD 图谱

采用 EPMA 对氧化前后涂层的界面分析，进一步确认界面处的元素分布以及氧化情况。图 3-11 中白线是 C-1 Cr 涂层在不同温度氧化后 EPMA 的线扫位置。图 3-11(a)是 400 °C 氧化 120 h 后界面显微结构图，可以看到 O 原子在基体内含量较高，这里面的 O 可能是基体本身存在的。当温度升高在 600 °C 时涂层内的 O 元素含量升高，并且由于涂层中存在裂纹，在涂层下方的基体已经被氧

化, 此时的 O、Zr 元素的含量降低。800 °C 时由于温度升高, 空气中 O 元素扩散速率加快, 导致涂层下方基体被完全氧化。同时, 在靠近涂层表面处 Zr 元素含量突增, 这是因为在制备样品的时候有少许 Zr 粘连到涂层/基体中间的树脂上。

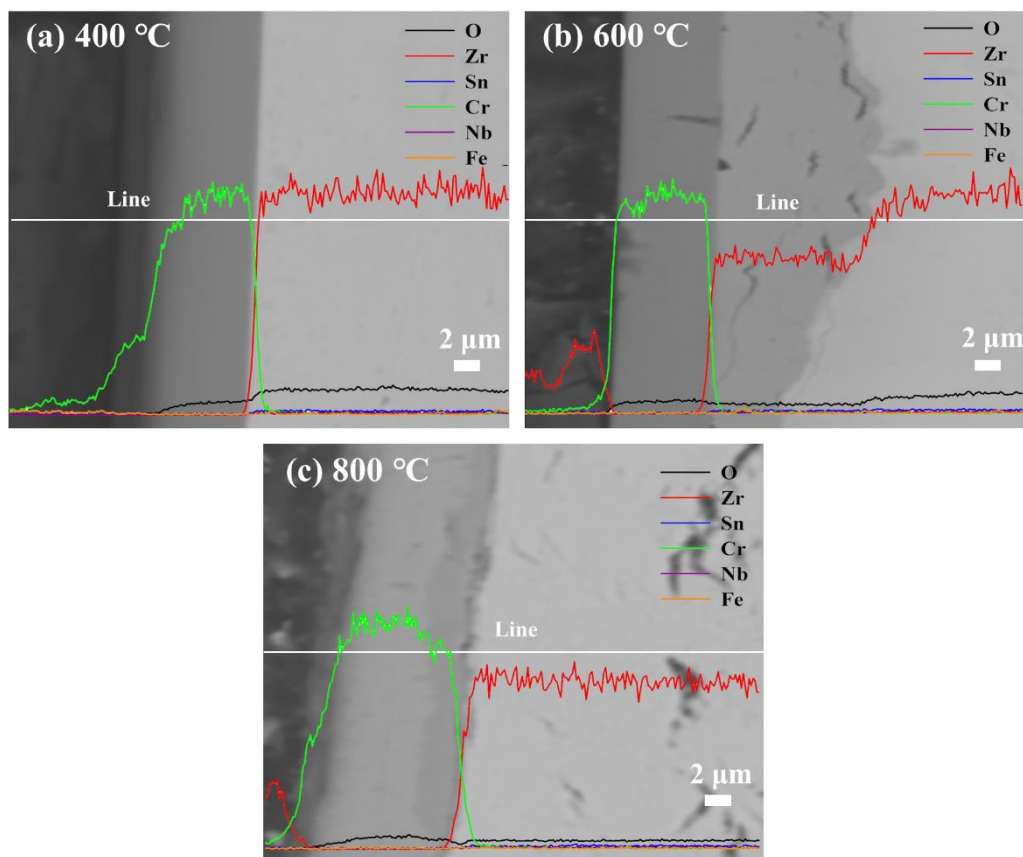


图 3-11 C-1 Cr 涂层氧化后的 EPMA 线扫描图: (a) 400 °C, (b) 600 °C, (c) 800 °C

图 3-12 是 C-1 Cr 涂层界面氧化前的 EPMA, 可以看到 Cr 涂层与基体有清晰的边界, 基体中的元素分布均匀, 没有明显偏析现象发生。此外, 在基体中存在较丰富的 O 元素, 经过对 Cr 涂层的制备过程进行分析, 发现磁控溅射制备 Cr 涂层是在高真空的环境下, 不会存在 O 元素的干扰, 所以基体中的 O 元素可能是本身存在的。特别要说明的是, 在涂层上方的树脂内观察到一些 Cr 涂层和基体元素存在, 这是由于制备样品时, 界面样品经过长时间的磨抛, 一些涂层和基体颗粒被粘连到较软的树脂上。此外, 涂层中 Cr 元素出现不均匀现象, 对比扫描电镜的 EDS 结果, 分析可能是在测试的时候仪器本身影响 (如电子束范围、参数以及仪器校准) 引起的。

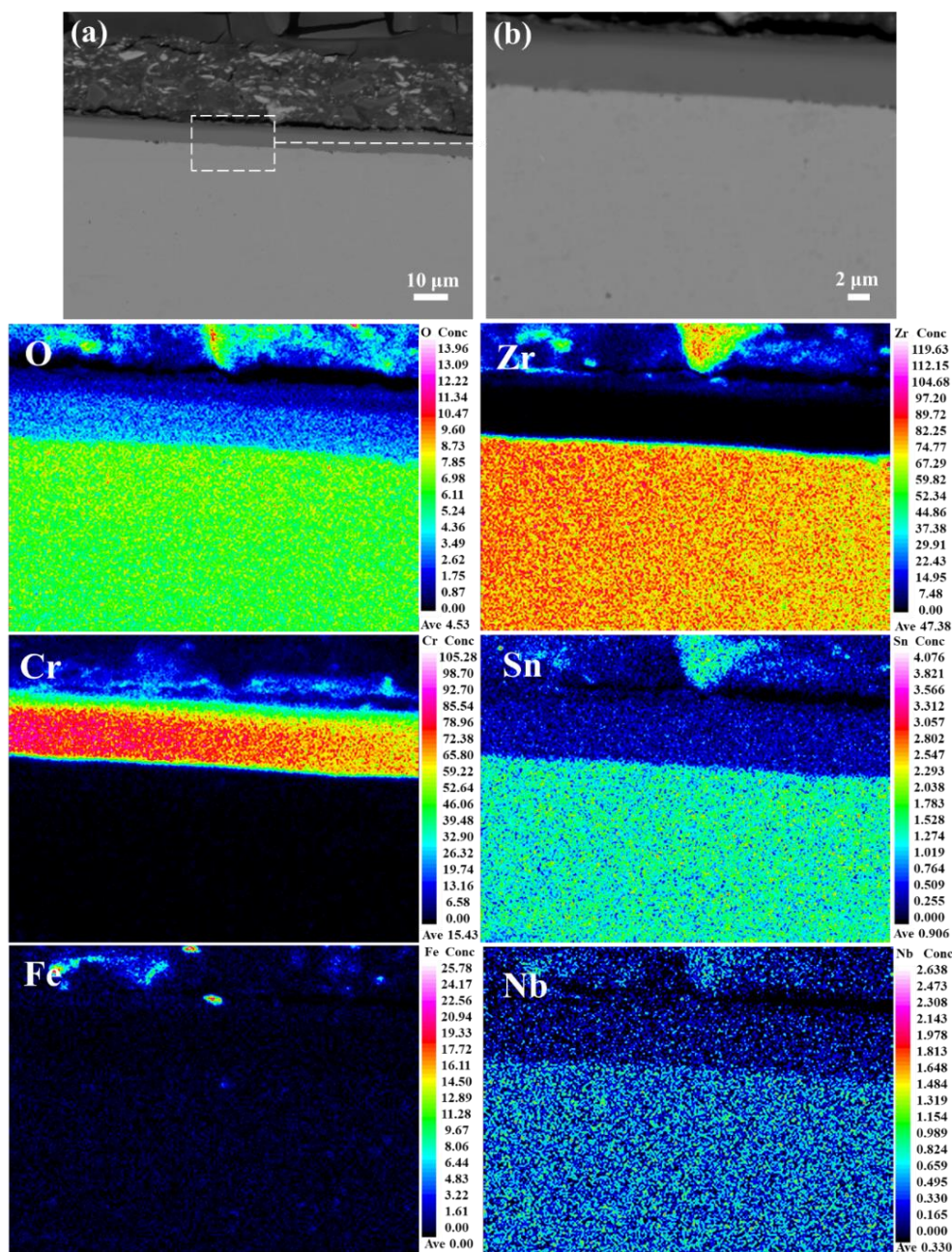


图 3-12 C-1 Cr 涂层氧化前的 EPMA 图: (a) 界面图, (b) 图(a)中的局部放大图及面扫图

如图 3-13(a)可以看到涂层经过 400°C 氧化 120 h 后, 涂层中有裂纹存在, 这些裂纹存在正如前面所说, 样品快速冷却后产生的热应力聚集产生的裂纹。基体中的 Sn、Nb 等元素分布均匀, 没有明显偏析现象。这里要说明为什么 EDS 测得 O 含量与 EPMA 有很大差别, 这可能是因为 EPMA 是利用波谱仪 (WDS), 而扫描电镜是利用能谱仪 (EDS), EPMA 具有高精度和高分辨率, 特别是对轻元素 (如 B、C、N、O、F) 都有较高的灵敏度。而扫描电镜中 EDS 的特点是能快速分析样品中的元素种类和含量, 但是对轻元素检测的灵敏度相比 EPMA 要稍差一些。所以两种测试方法获得结果会有偏差。

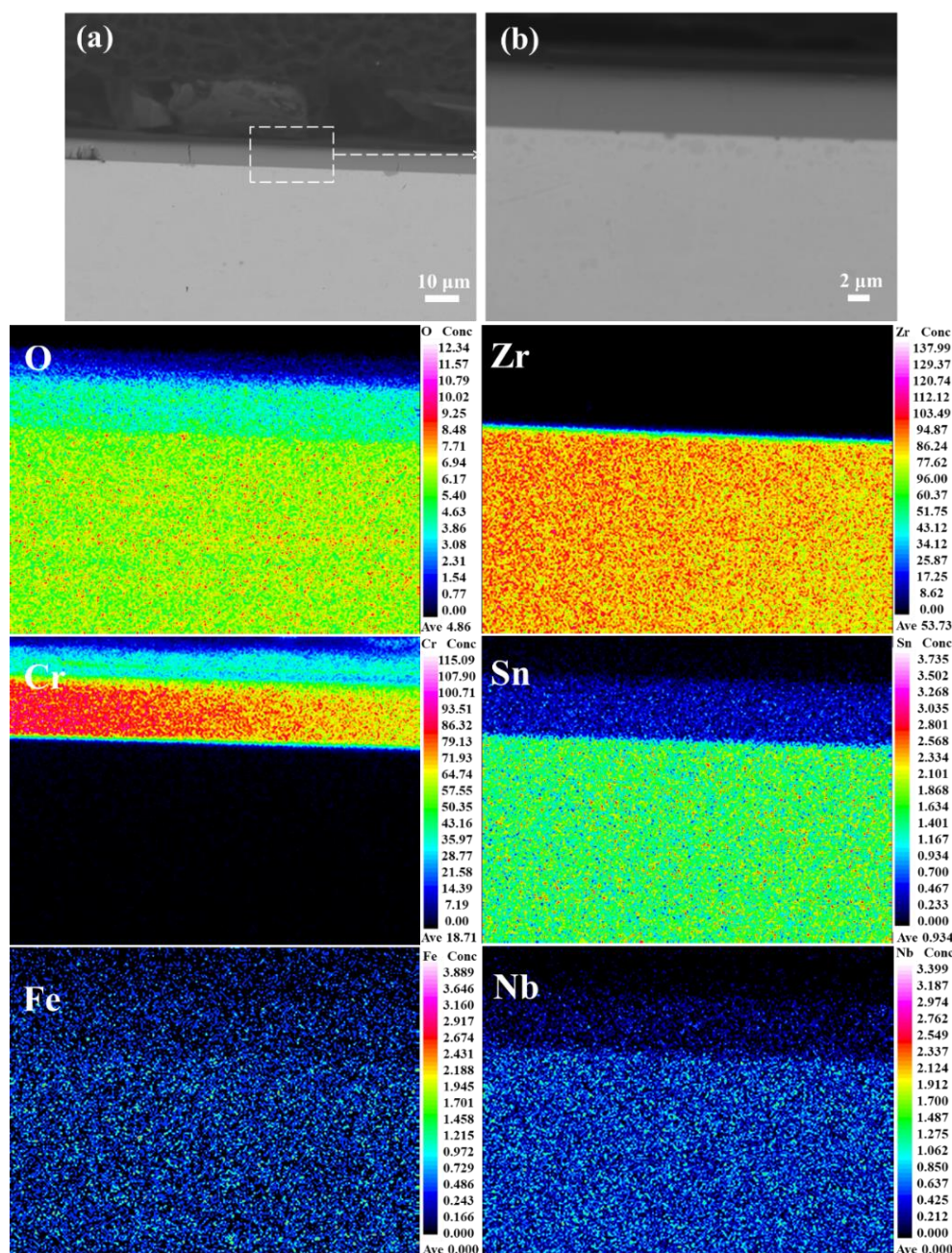


图 3-13 C-1 Cr 涂层在 400 °C 氧化 120 h 后的 EPMA 图: (a) 界面图, (b) 图(a)中的局部放大图及面扫图

如图 3-14(a)可以看到 Cr 涂层在 600 °C 条件下经过长达 75 h 的氧化, 可以看到在涂层裂纹的下方, 有一部分基体被氧化, 对涂层和氧化后的基体做了 (点 1 和 2) 分析, 结果如表 3-2 所示, 涂层内 O 元素未被检测到, 但氧化后的基体 (点 2) 可以看到 O 元素含量升高。由面扫图可以看到在裂纹中存在较高的 O 含量, 其他位置 O 含量并不高。基体中的 Fe、Sn、Nb 元素分布均匀, 没有明显偏析现象。

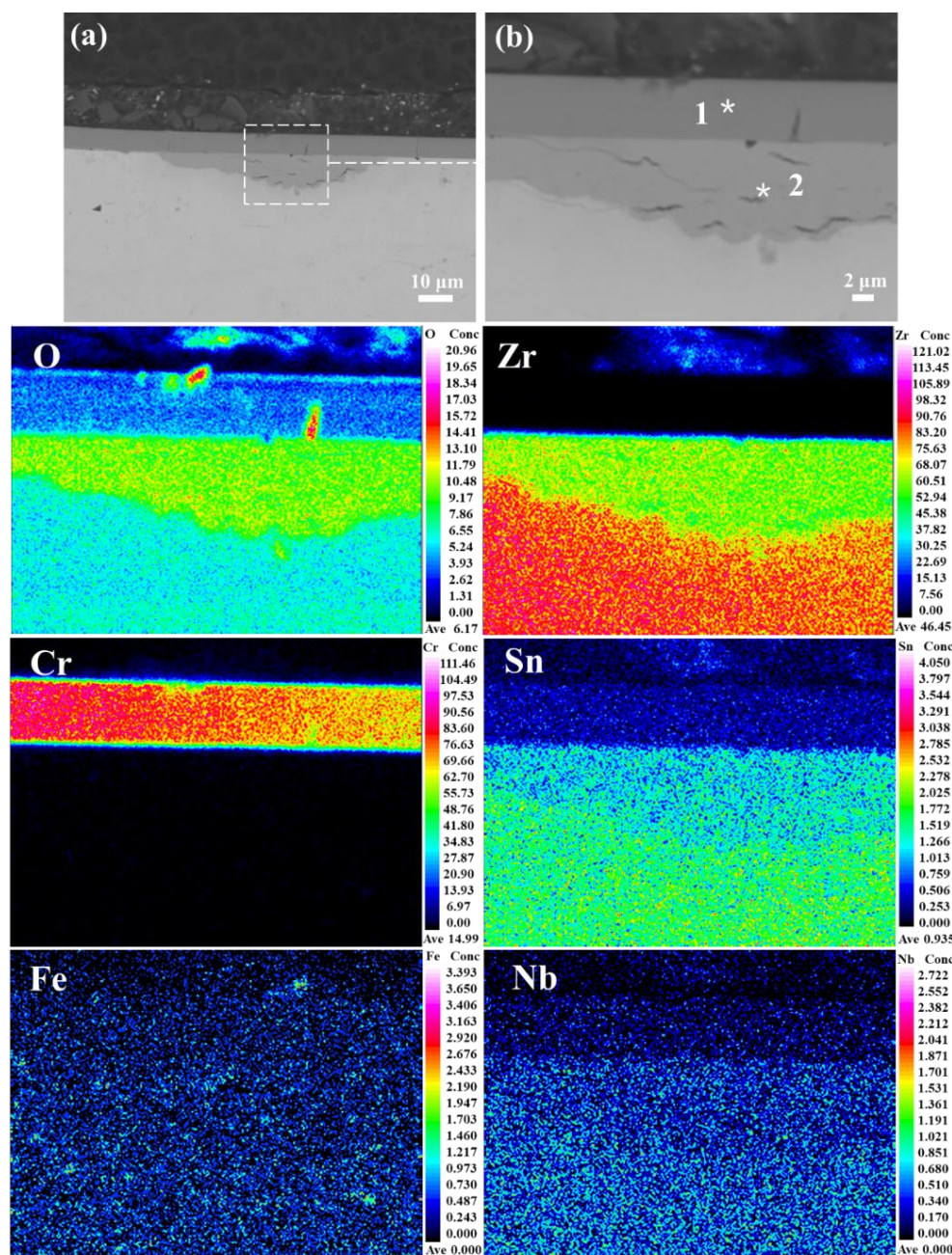


图 3-14 C-1 Cr 涂层在 600 °C 氧化 75 h 后的 EPMA 图: (a) 界面图, (b) 图(a)中的局部放大图及面扫图

如图 3-15(a) 可以看到 Cr 涂层在 800 °C 条件下经过长达 12 h 的氧化, 涂层下方基体已经被氧化, 呈现波浪形的外观, 对涂层和氧化后的基体做了 (点 3 和 4) 分析, 结果如表 3-2 所示, 与 600 °C 时一样, 在涂层 (点 4) 中并未检测到 O 原子存在, 在靠近基体的涂层处 (点 3) 可以看到 O 元素与 Zr 元素的原子比接近 1:1, 此处的 O 含量迅速升高。同时, 由面扫图可以看到在涂层表面存在一层氧化层。但是氧化层较薄, 同时涂层表面有裂纹的存在, O 原子能够顺利进入基体。此外, 基体中的 Sn 发生偏析现象, 这可能与基体的严重氧化有关。

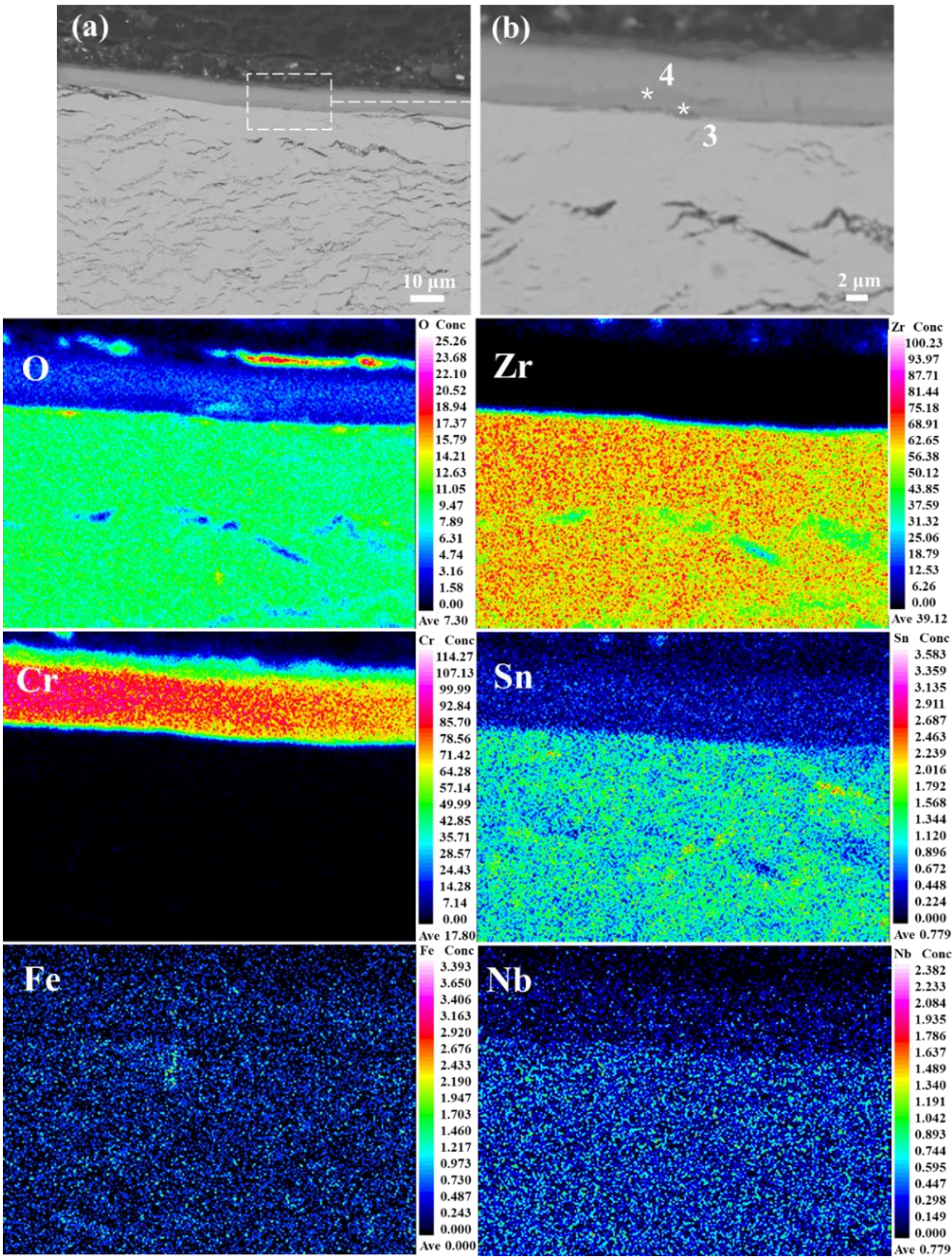


图 3-15 C-1 Cr 涂层在 800 °C 氧化 12 h 后的 EPMA 图: (a) 界面图, (b) 图(a)中的局部放大图及面扫图

表 3-2 EPMA 图对应点扫结果

at. %	1	2	3	4
O	0	57.20	50.33	0
Cr	99.93	0.16	3.35	99.54
Zr	0.03	41.97	45.84	0.35
Fe	0.04	0.16	0.11	0.08
Sn	0	0.43	0.23	0.01
Nb	0	0.08	0.14	0.02

3.4.2 氧化动力学分析

许多实验研究表明, Zr 合金的氧化动力学遵循抛物线规律^[70], 通过公式(3-1)可以描述:

$$W^2 = k_p t \quad (3-1)$$

式(3-1)中 k_p 是氧化动力学常数, t 是氧化时间。氧化实验中的重量增加 W 可通过方程式(3-2)计算:

$$W = \frac{\Delta m(\text{mg})}{S(\text{cm}^2)} \quad (3-2)$$

式(3-2)中 Δm 是氧化前后重量变化, S 是样品的表面积之和。为了更好的描述 Cr 涂层的氧化行为, 将得到的氧化增重数据进行拟合, 得出在 400 °C、600 °C、800 °C 的氧化动力学拟合曲线, 如图 3-16 所示。

如图 3-16(a)是 400 °C 氧化动力学拟合曲线, 可以看到 C-1 Cr 涂层的氧化动力学曲线基本遵守抛物线规律, C-1 Cr 涂层氧化动力学常数 k_p 值为 $8.13 \times 10^{-9} (\text{mg}/\text{cm}^2)^2/\text{s}$ 。图 3-16(b)是 600 °C 氧化动力学拟合曲线, 600 °C 时, C-1 Cr 涂层的氧化动力学曲线同样遵守抛物线规律, C-1 Cr 涂层氧化动力学常数 k_p 值为 $6.3 \times 10^{-6} (\text{mg}/\text{cm}^2)^2/\text{s}$, 由于表面裂纹增多氧化速率加快。图 3-16(c)是 800 °C 氧化动力学拟合曲线, 可以得到 C-1 Cr 涂层的氧化动力学曲线在氧化过程中有些偏离抛物线规律, 这是因为在 800 °C, 样品表面开裂严重, 样品表面存在纵横交错的大尺寸裂纹, 在此情况下氧化动力学曲线就有可能偏离抛物线规律。由于涂层表面都发生了严重开裂现象, Cr 涂层对基体失去了保护作用。

综上所述, Cr 涂层在较低温度 (400 °C) 下还能保持较好的抗氧化性, 随着温度升高 (600 °C、800 °C) Cr 涂层的抗氧化性发生退化, 其原因是虽然在氧化过

程中涂层表面形成了氧化膜，但是在反复取样称重过程中产生的热应力聚集，在样品表面出现裂纹，导致 O 原子能够直接进入基体，加速了基体的氧化。

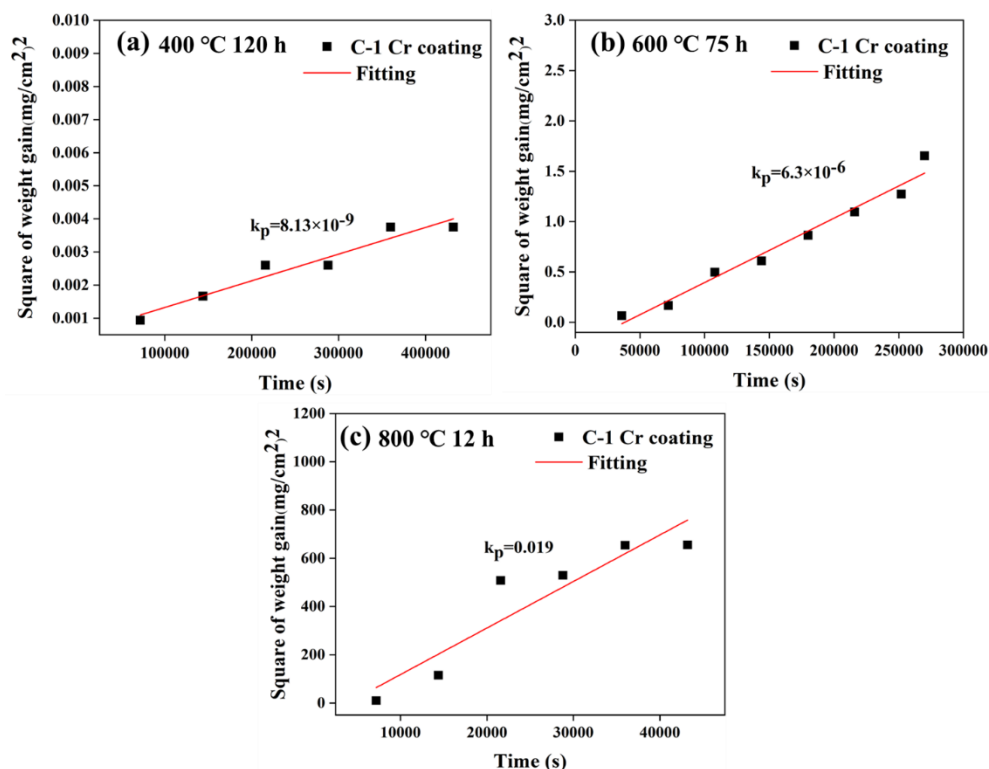


图 3-16 C-1 Cr 涂层的氧化动力学拟合曲线: (a) 400 °C, (b) 600 °C, (c) 800 °C

3.5 C-2 Cr 涂层的高温氧化行为研究

3.5.1 不同温度下氧的化行为研究

为了进一步研究磁控溅射制备 Cr 涂层的氧化行为，本文将镀膜时间增加，制备出更厚的 Cr 涂层来研究其在高温条件下的氧化行为，同时为了对比我们将 Zr-4 合金在相同的条件下进行氧化实验。

图 3-17 是试样在 400 °C 氧化过程中的宏观图。C-2 Cr 涂层和 Zr-4 合金氧化了 120 h。如图 3-17(a)所示，C-2 Cr 涂层氧化 20 h 后表面略微发黄，随着氧化时间延长黄色加深，直到氧化 120 h 结束，在氧化过程中未发现涂层脱落。Zr-4 合金在氧化 20 h 后，表面变黑，如图 3-17(b)，120 h 氧化结束后，表面依旧为黑色。

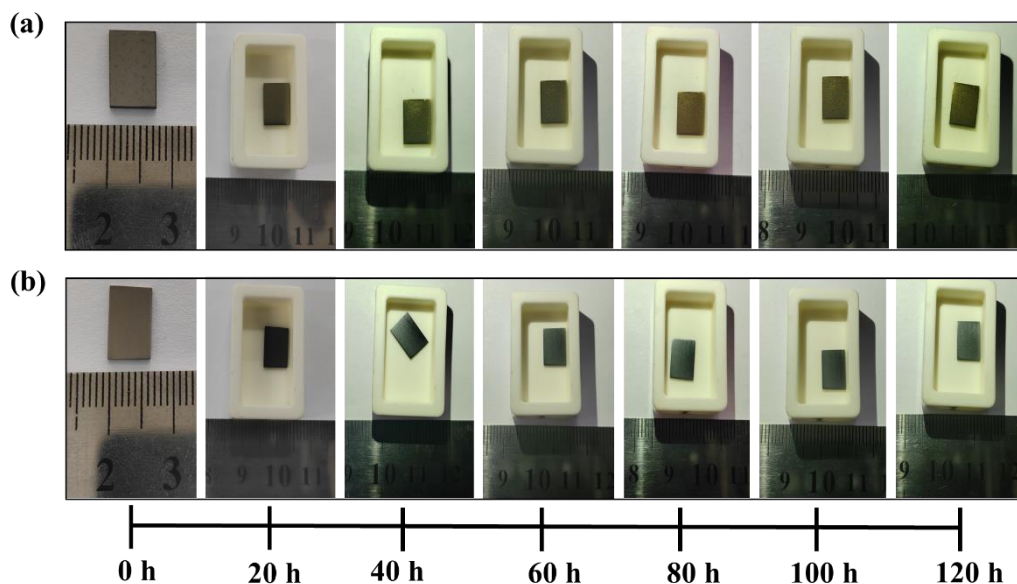


图 3-17 试样在 400 °C 氧化过程中的宏观表面：(a) C-2 Cr 涂层，(b) Zr-4 合金

图 3-18 是试样在 600 °C 氧化过程中的宏观图，C-2 Cr 涂层氧化 75 h，Zr-4 合金氧化 45 h。如图 3-18(a)所示，C-2 Cr 涂层样品氧化 20 h 后表面颜色发生变化，随着氧化时间延长至 50 h 后，表面颜色转变为黄色，氧化 75 h 后，表面转变为黄棕色，在氧化期间未发现涂层脱落现象，但是表面裂纹变的明显，选择在此时停止氧化实验。图 3-18(b)是 Zr-4 合金氧化过程的宏观图，可以看到经 10 h 氧化后，样品表面呈现黑色，随着氧化时间延长至 30 h 后，表面黑色慢慢消失，逐渐转变成淡黄色，氧化 45 h 后表面的黑色仅有少量存在，为了更好的表征表面的变化，选择在 45 h 的时候停止氧化实验。

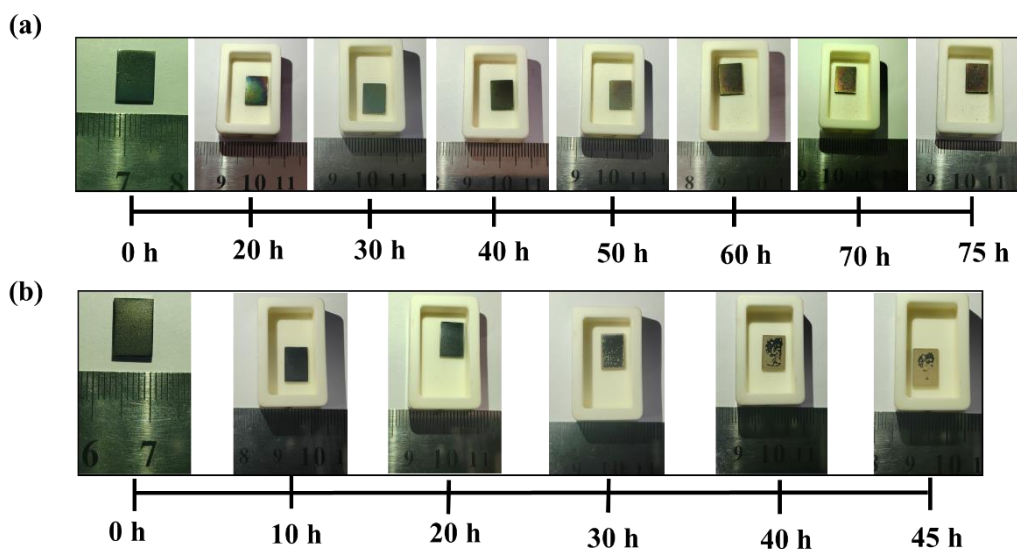


图 3-18 试样在 600 °C 氧化过程中的宏观表面：(a) C-2 Cr 涂层，(b) Zr-4 合金

图 3-19 是试样在 800 °C 氧化过程中的宏观图，C-2 Cr 涂层氧化 12 h，Zr-4 合金氧化 8 h，如图 3-19(a)所示，可以看到 C-2 Cr 涂层样品在氧化 2 h 后表面颜色发生变化，氧化 6 h 表面变为深绿色，氧化 8 h 表面已经有明显的裂纹并且涂层四周开始开裂，涂层表面有轻微脱落发生，在 12 h 后样品四周完全开裂，选择了在此时停止氧化实验。图 3-19(b)是 Zr-4 合金氧化过程中宏观图，可以看到氧化 2 h 表面开始变黑，氧化 6 h 样品四周发生开裂，氧化 8 h 后 Zr-4 合金四周完全开裂并且表面出现淡黄色斑点，此时 Zr-4 合金表面发生破坏，选择在 8 h 停止氧化实验。

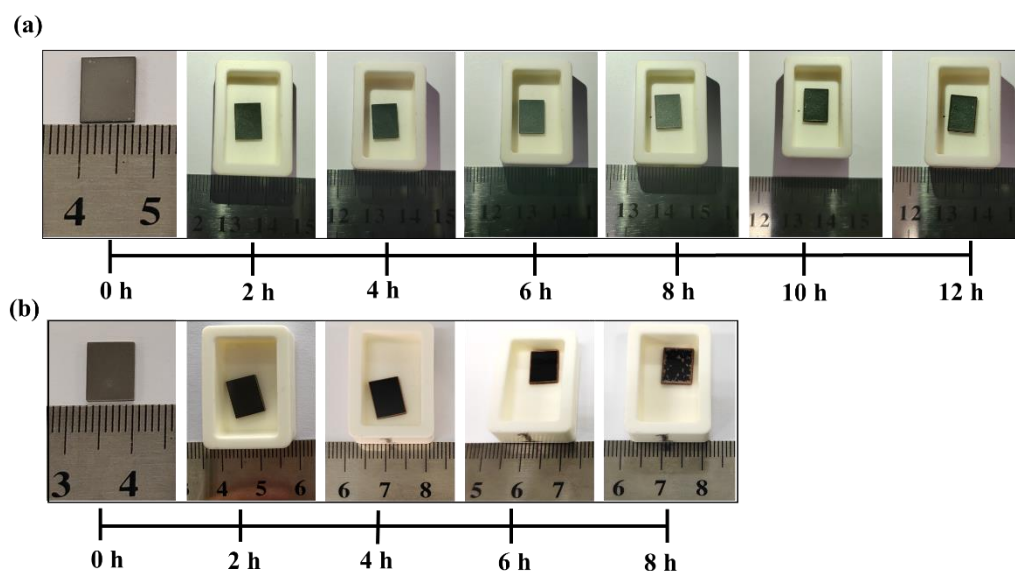


图 3-19 试样在 800 °C 氧化过程中的宏观表面：(a) C-2 Cr 涂层，(b) Zr-4 合金

试样经 400 °C 氧化 120 h 后 C-2 Cr 涂层表面 SEM 图，如图 3-20 所示。从图 3-20(a)中，看到 C-2 Cr 涂层表面有大量的裂纹，与 C-1 Cr 涂层一样，Cr 涂层与基体热膨胀系数不匹配，以及在冷却过程中产生的热应力最后以裂纹的形式释放。高倍下可以看到裂纹的宽度尺寸约为 0.5 μm ，且样品表面仍然呈现蠕虫状。区域 1 的 EDS 分析结果表明，表面的元素是 Cr 元素和少量 O 元素并没有检测到基体元素。Zr-4 合金经 400 °C 氧化 120 h 后的表面 SEM 图，如图 3-20(c)所示。由于长时间的氧化，表面出现大量的凸起。图 3-19(d)高倍下可以看到，除了凸起外，表面还有还分布着一些白色颗粒。通过区域 1 和 2 的 EDS 分析结果表明，涂层表面主要由 Zr 原子和 O 原子组成且原子比接近于 1:2，确定为 ZrO_2 ，白色颗粒是富 O 颗粒。

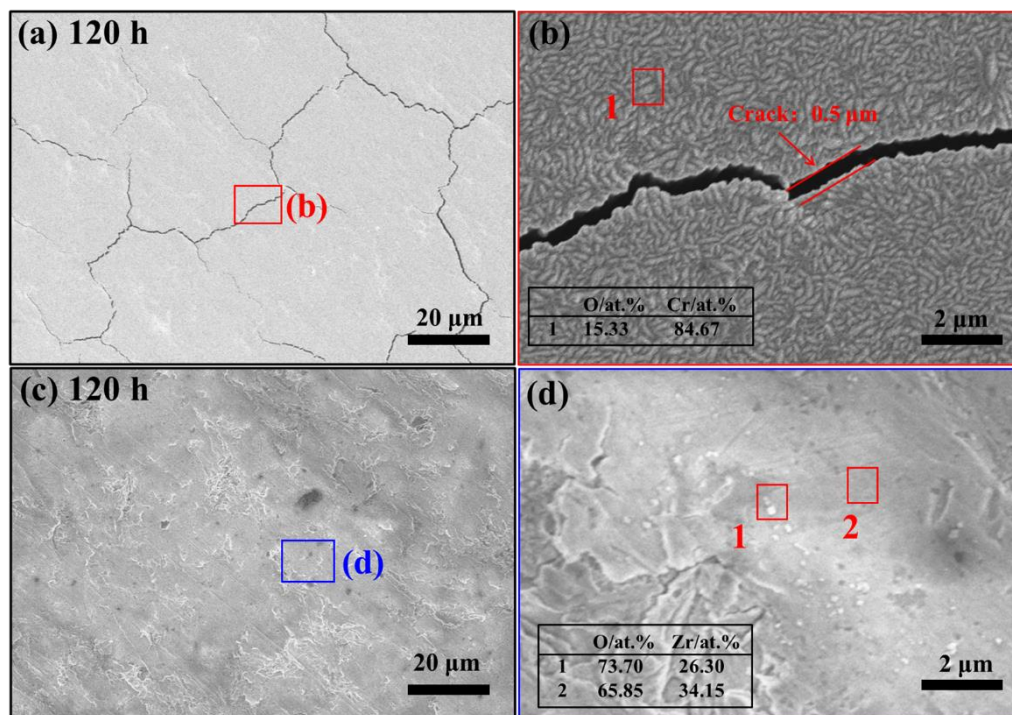


图 3-20 试样在 400 °C 氧化后样品表面微观形貌: (a)(b) C-2 Cr 涂层氧化 120 h, (c)(d) Zr-4 合金氧化 120 h

试样经 600 °C 氧化 75 h 后的 C-2 Cr 涂层表面 SEM 图, 如图 3-21 所示。可以看到 Cr 涂层表面有裂纹形成, 图 3-21(b) 高倍下可以看到裂纹的尺寸约 0.8 μm。同时, 表面上分布着许多麦粒状和不规则的颗粒, 与 C-1 Cr 相比, C-2 Cr 涂层在 600 °C 表面氧化物形态是有所不同的。通过对图 3-21(b) 中点 1 和 2 进行 EDS 分析, Cr 与 O 的原子比接近于 2:3, 被鉴定为 Cr_2O_3 氧化物。此外, 在裂纹中也有 Cr_2O_3 氧化物生成, 如图 3-21(b)。Zr-4 合金氧化 45 h 后表面 SEM 图, 如图 3-21(c) 所示。长时间的氧化试样表面变的凹凸不平, 高倍下, 可以看到许多的片状氧化物和一些白色絮状颗粒如区域 1 和 2, 经过 EDS 分析得知白色絮状颗粒依旧是富 O 颗粒, 片状氧化物是 ZrO_2 , 如图 3-21(d)。

试样经 800 °C 氧化增重实验后的表面 SEM 图, 如图 3-22 所示。可以看到 C-2 Cr 涂层表面有裂纹存在, 表面的氧化物形貌更加明显, 如图 3-22(a)。高倍下看到裂纹宽约为 2 μm。同时, 发现不规则形状的颗粒发生了长大, 麦粒状的颗粒转变为不规则的小颗粒, 如图 3-22(b)。根据点 1 和点 2 的 EDS 分析, 确定其是 CrO_3 颗粒和 Cr_2O_3 颗粒。较长时间的氧化导致已经形成的 Cr_2O_3 与 O 原子继续结合生成 CrO_3 。此外, 在图 3-22(b) 中的区域 3 发现有少量 Zr 原子。分析原因, 表面裂纹宽度尺寸较大, 可能会导致基体直接暴露在空气中。Zr-4 合金在 800 °C 氧化 8 h 后的表面 SEM 图, 如图 3-22(c) 所示。从图中可以看到, 长时间的氧化

表面有明显的裂纹出现。图 3-22(d)高倍下可以看到表面分布着白色氧化物颗粒。通过对区域 1 和 2 进行 EDS 分析发现，除了白色颗粒 O 含量较高，表面其他位置的含 O 量也较高，长时间的氧化表面的 O 含量迅速升高。

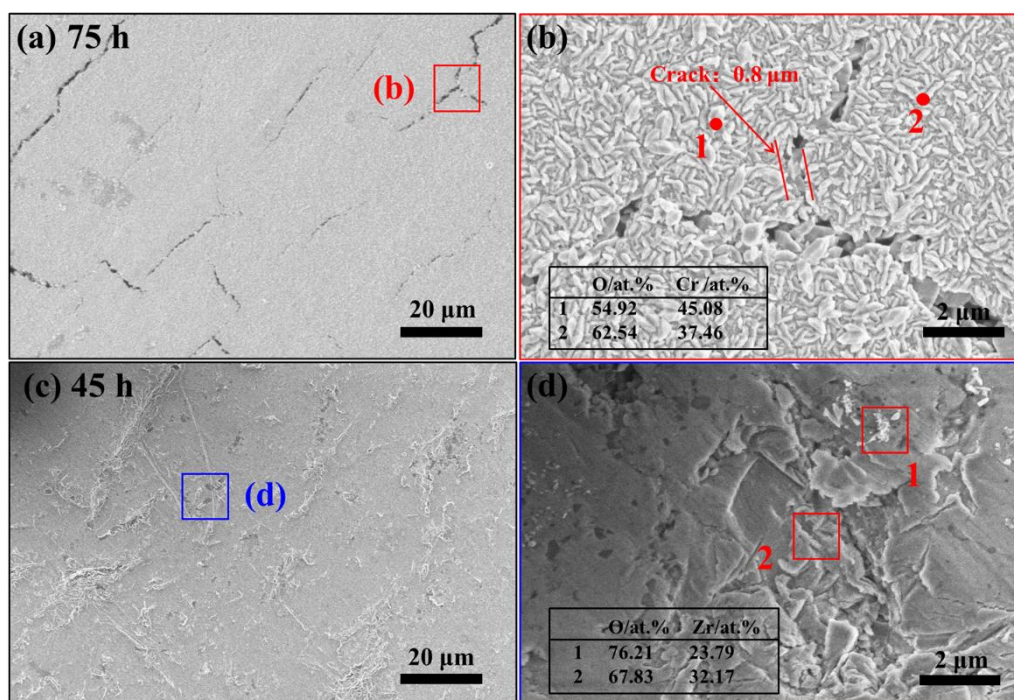


图 3-21 试样在 600 °C 氧化后样品表面微观形貌：(a)(b) C-2 Cr 涂层氧化 75 h，(c)(d) Zr-4 合金氧化 45 h

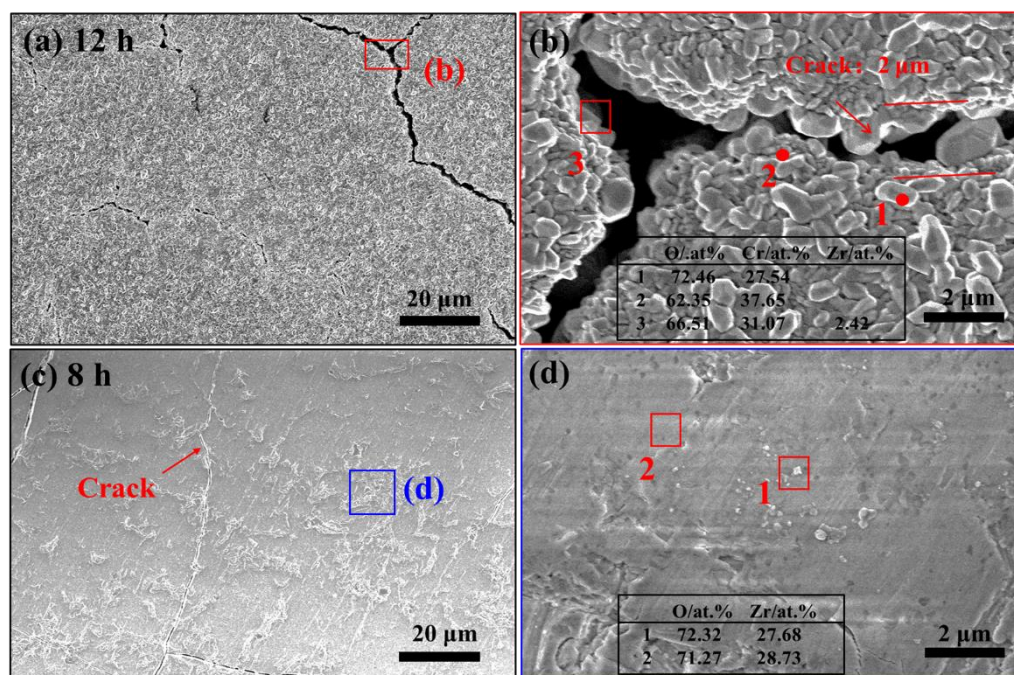


图 3-22 试样在 800 °C 氧化后样品表面微观形貌：(a)(b) C-2 Cr 涂层氧化 12 h，(c)(d) Zr-4 合金氧化 8 h

C-2 Cr 涂层在 400 °C 条件下氧化增重 120 h 后的界面图和 EDS 结果, 如图 3-23 所示。从界面图中可以看到, C-2 Cr 涂层与基体结合紧密, 没有裂纹等缺陷, 如图 3-23 (a)。通过局部放大图 3-22(c) 可以看到涂层界面平整、光滑。与 C-1 Cr 涂层一样在氧化开始时, O 原子优先从晶界处开始向内扩散, 通过点 A 和 B 的 EDS 分析, 结果如表 3-3 所示, 由于温度较低, O 原子的扩散系数较小, 也仅仅扩散在涂层内。EDS 面扫结果与点扫结果一致。同时, 可以看到 O 原子的扩散深度约 10 μm 。由于温度较低 O 原子扩散较慢, 扩散到基体中的 O 原子较少, 基体未被氧化。

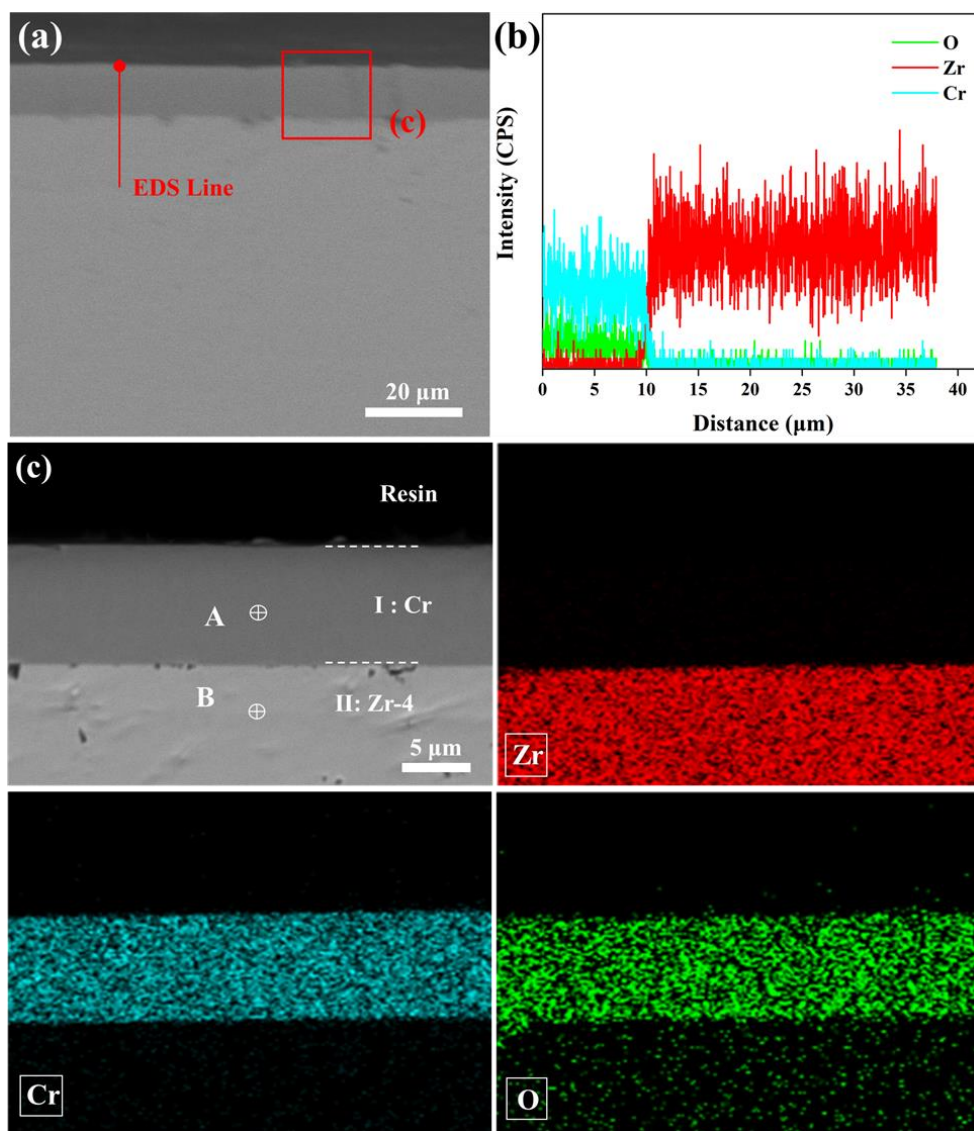


图 3-23 C-2 Cr 涂层 400 °C 氧化 120 h 后的界面图和 EDS 面扫图: (a) 界面图, (b) 图(a)中红线 EDS 线扫描, (c) 图(a)中局部放大图和 EDS 面扫图

C-2 Cr 涂层在 600 °C 条件下氧化增重 75 h 后的界面 SEM 图以及 EDS 结果如图 3-24 所示。从图 3-24(a) 界面图中, 可以看到有明显的裂纹。图 3-23(a) 中 EDS

线扫描结果，如图 3-24(b)所示。随着温度的升高 O 原子的扩散系数变大，扩散速度变快。图 3-24(c)高倍下可以看到整个界面被氧化三层结构，通过点 A、B 和 C 的 EDS 分析，结果如表 3-3 所示，由表层到基体依次为：Cr 涂层、 α -Zr(O)层、基体层。此外，在图 3-21(b)中发现的 Cr_2O_3 氧化层，在界面中并没有被发现，可能是氧化层的厚度较薄。EDS 面扫结果可以看到 O 原子已经扩散到基体，扩散的平均深度约 $8\text{ }\mu\text{m}$ ，这与 EDS 线扫结果一致。

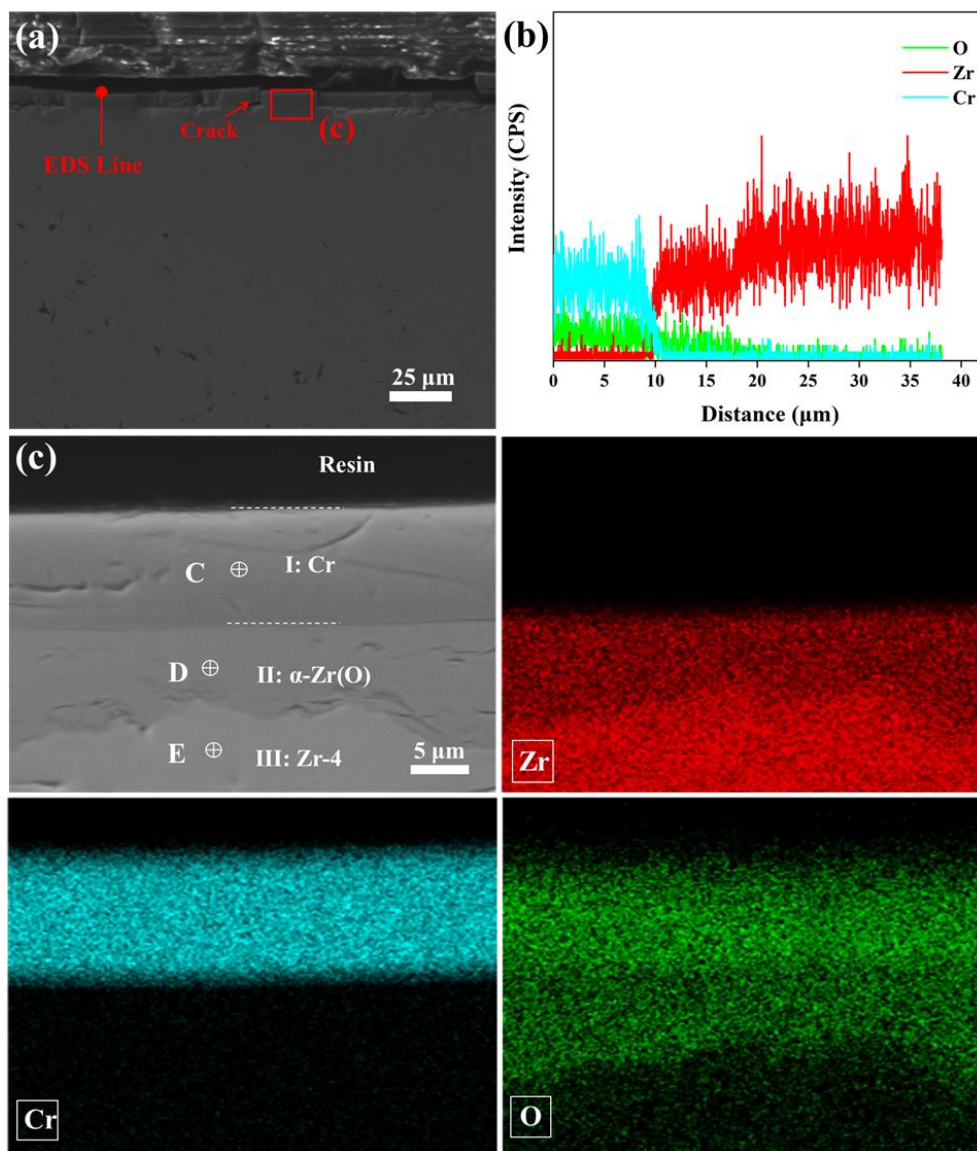


图 3-24 C-2 Cr 涂层 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 氧化 75 h 后的界面图和 EDS 面扫图：(a) 界面图，(b) 图(a)中红线 EDS 线扫描，(c) 图(a)中局部放大图和 EDS 面扫图

$600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下 O 原子活性升高，扩散系数变大，扩散速率加快，在 C-2 Cr 涂层氧化后扩散深度达到 $18\text{ }\mu\text{m}$ 左右。同时，由于表面的裂纹存在，O 原子能够直接进入基体，但随着裂纹中氧化物的增多，O 原子进入涂层的速率减慢，基体

未被完全氧化。

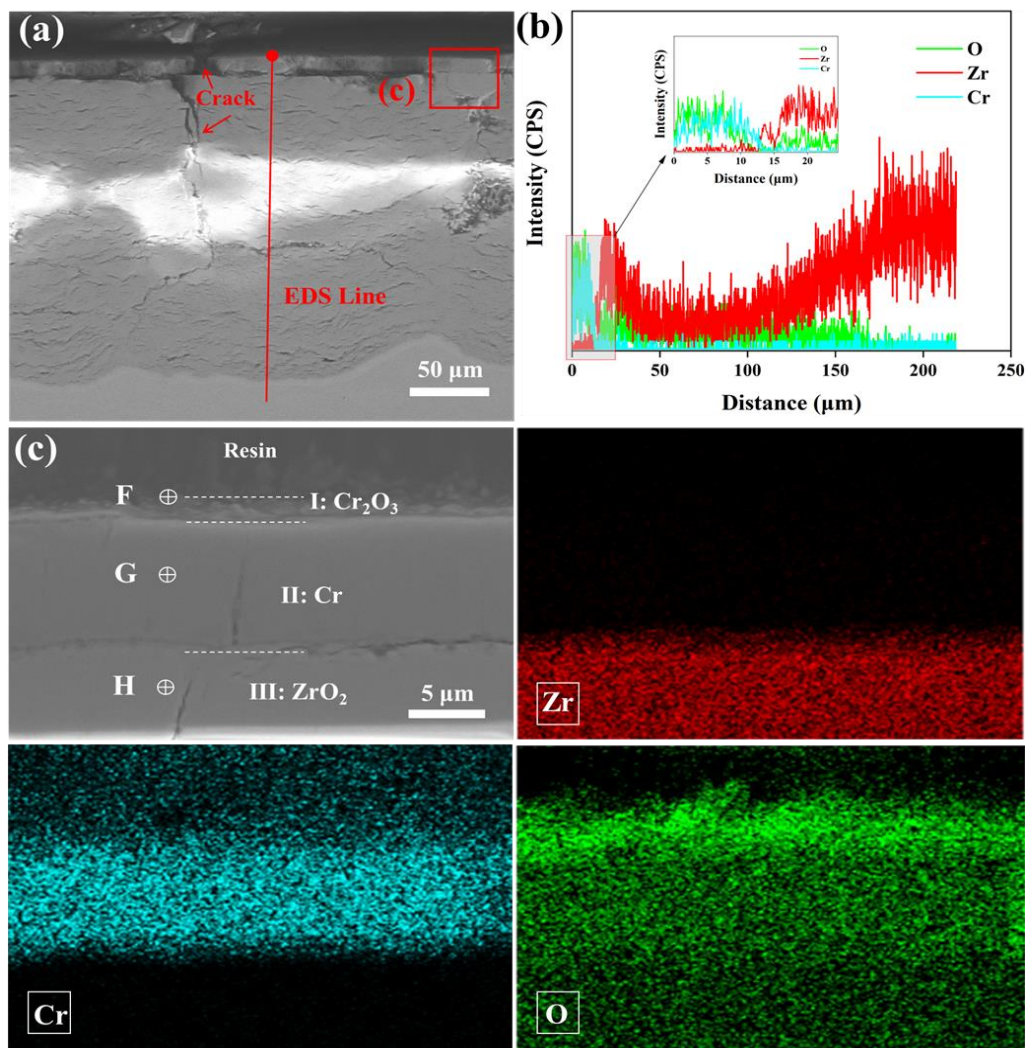


图 3-25 C-2 Cr 涂层 800 °C氧化 12 h 后的界面图和 EDS 面扫图：(a) 界面图，(b) 图(a)中红线 EDS 线扫描，(c) 图(a)中局部放大图和 EDS 面扫图

C-2 Cr 涂层在 800 °C条件下氧化增重 12 h 的界面和 EDS 结果，如图 3-25 所示。随着温度的升高，O 原子的扩散系数继续变大，扩散速率继续变快。从图 3-25(a)可以看到涂层与基体完全分离，观察到较多裂纹。对涂层/基体进行了 EDS 线扫分析，如图 3-25(b)，结果表明 O 原子在 800 °C氧化 12 h 后，进入到基体，形成了约 150 μm 的氧化过渡层，这是因为在 800 °C长时间氧化后，涂层发生脱落如图 3-19(a)（氧化过程中的变化），导致基体直接暴露在空气中，O 原子能够直接与基体接触，导致基体严重氧化。从图 3-25(c)可以看到整个界面被氧化成 3 层结构，通过点 A、B 和 C 的 EDS 分析，结果如表 3-3 所示，由外到内依次是 Cr₂O₃ 层、Cr 涂层、ZrO₂ 层。虽然有 Cr₂O₃ 层生成，但厚度较薄，约 3 μm 不足

以抵挡 O 原子的扩散。同时，在涂层上、涂层/基体界面处和基体上都发现裂纹存在。这些裂纹的产生原因与 C-1Cr 涂层氧化后裂纹产生的原因相同。

表 3-3 C-2 Cr 涂层在不同温度氧化增重后界面不同位置点扫结果

at. %	A	B	C	D	E	F	G	H
Zr	—	98.26	—	84.27	91.41	—	—	41.64
O	62.35	1.84	18.15	15.73	8.59	60.93	50.38	58.36
Cr	37.65	—	80.99	—	—	39.07	49.62	—

图 3-26 是 Zr-4 合金在不同温度下氧化不同时间的界面及 EDS 图。如图 3-26(a) Zr-4 合金在 400 °C 氧化 120 h 界面及 EDS 图，可以看到 Zr-4 合金被氧化成双层结构，通过点 C 和 D 的 EDS 分析，结果如表 3-4 所示，从外到内依次是 ZrO_2 层、 $\alpha\text{-Zr(O)}$ 层。

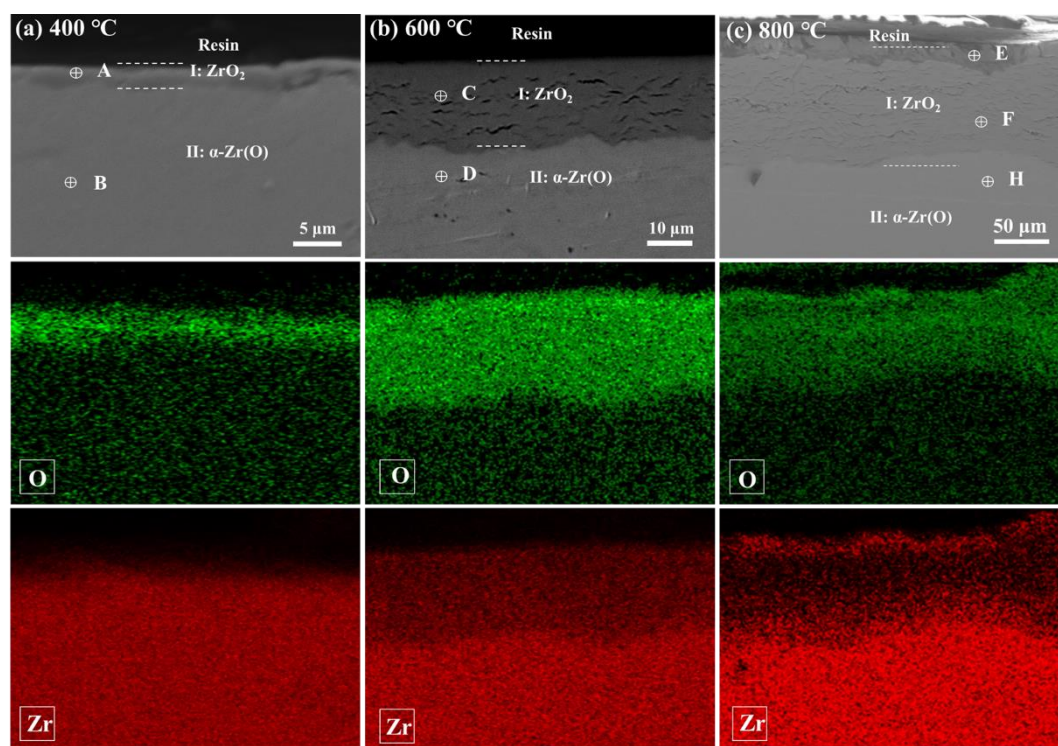


图 3-26 Zr-4 合金氧化后的界面和 EDS 面扫图：(a) 400 °C 氧化 120 h，(b) 600 °C 氧化 45 h，(c) 800 °C 氧化 8 h

此外，EDS 面扫结果显示，外层的 ZrO_2 层厚约 2.5 μm 。EDS 面扫结果和点扫结果相同。图 3-26(b) Zr-4 合金 600 °C 氧化 45 h 的后界面图和 EDS 图。从界面图可以看到 Zr-4 合金形成了同样的双层结构，通过点 D 和 E 的 EDS 分析，结

果如表 3-4 所示,界面的外层是约 15 μm 的 ZrO_2 氧化层,内层是 $\alpha\text{-Zr(O)}$ 层。EDS 面分析也可以清楚的看到 O 原子的扩散情况与 EDS 点分析结果一致。此外,需要指出的是,氧化层上的黑色条纹是处理样品时留下的。图 3-26(c)是 Zr-4 合金氧化 8 h 后的界面和 EDS 图。从图中看到经过 800 $^{\circ}\text{C}$ 氧化后,界面有三层结构,通过点 D、E 和 F 的 EDS 分析其 O 原子的扩散情况,结果如表 3-4 所示,最外层和中间层的 O 含量都在 65 % 以上是 ZrO_2 层,且被氧化的平均厚度约 100 μm ,内层的氧含量也在 20 % 以上是 $\alpha\text{-Zr(O)}$ 层,说明 Zr-4 合金已经被氧化的非常严重。EDS 面分析结果与上述点分析结果一致。

综上所述,与 C-1 Cr 涂层一样 C-2 Cr 涂层在 400 $^{\circ}\text{C}$ 条件下能够很好保护基体不被氧化,600~800 $^{\circ}\text{C}$ 条件下,虽然有表面有氧化物形成,但是由于涂层表面同样有产生裂纹,导致涂层抗氧化性发生了退化。

表 3-4 Zr-4 合金在不同温度氧化增重后界面不同位置点扫结果

at. %	A	B	C	D	E	F	H
Zr	68.42	94.31	34.07	87.66	20.79	33.79	81.12
O	32.58	5.69	65.93	12.34	79.21	66.21	18.88

为进一步确定在不同温度氧化增重不同时间后,涂层表面形成的产物,因此,对氧化后的试样进行了 XRD 表征,图 3-27 是试样在不同温度氧化后 XRD 图谱。如图 3-27(b), C-2 Cr 涂层在(110)取向的衍射峰强度太强导致其他衍射峰完全看不到,因此,采用局部放大图。从图中可以得到 C-2 Cr 涂层在 400 $^{\circ}\text{C}$ 氧化 120 h 出现一个微弱的 Cr_2O_3 衍射峰。表明此时 Cr_2O_3 氧化物已经在表面开始形成。随着温度升高,在 600 $^{\circ}\text{C}$ 氧化 75 h 后, Cr_2O_3 衍射峰数量增多, Cr 涂层的衍射峰的衍射强度开始变弱,这与图 3-20(b)结果相符。随着温度持续升高,在 800 $^{\circ}\text{C}$ 氧化 12 h Cr_2O_3 衍射峰数量继续增加,此外,与 C-1Cr 涂层一样在 800 $^{\circ}\text{C}$ 氧化时同样发现了 CrO_3 和 ZrO_2 的衍射峰, CrO_3 衍射峰出现,说明长时间氧化将已经氧化 Cr_2O_3 继续与 O 原子结合形成 CrO_3 。 ZrO_2 的衍射峰出现基体确实已经被氧化这与图 3-22(b)结果一致。如图 3-27(c),基体氧化后 XRD 图谱,可以得出随着温度的升高, ZrO_2 的衍射峰越来越多, Zr-4 合金的衍射峰逐渐减少且强度逐渐变弱,由此说明 Zr-4 合金随着温度的升高氧化程度也在不断增加。

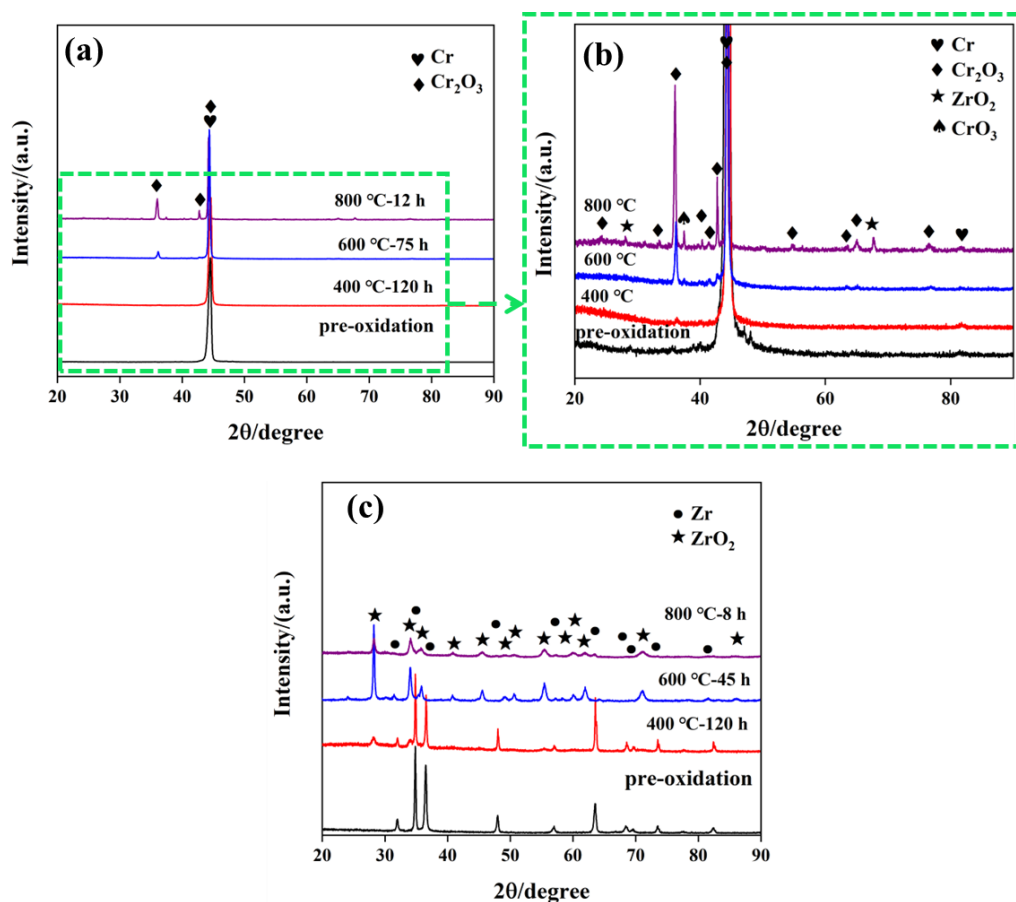


图 3-27 试样氧化前后表面 XRD 图谱: (a) C-2 Cr 涂层, (b) 局部放大图, (c) Zr-4 合金

为了进一步研究 Cr 涂层在工况下的氧化行为,对氧化前后涂层/基体界面进行了 EPMA 表征,如图 3-28 所示。

图 3-28 中白线是 C-2Cr 涂层在不同温度氧化后 EPMA 线扫位置。图 3-28(a) 是 400 °C 氧化 120 h 后显微组织图,可以看到与 C-1 Cr 涂层一样 O 含量在基体内含量较高。与 C-1 Cr 涂层不一样的是 C-2 Cr 涂层中检测到了很高的 Nb 的含量。当温度升高在 600 °C 时涂层已经被严重破坏了,涂层内的 O 元素含量升高,在靠近涂层/基体界面处 Zr 元素含量有突增,这是因为在制备样品的时候有少许 Zr 元素粘连到涂层/基体中间的树脂上了。涂层的下方一部分基体也已经被氧化。800 °C 时由于温度升高, O 元素扩散速率持续加快,在涂层表面、涂层/基体界面处存在氧化层,涂层表面是因为长时间氧化形成 Cr₂O₃ 氧化层,内部形成原因是基体中的 O 元素在高温下快速扩散进入到 Cr 涂层。

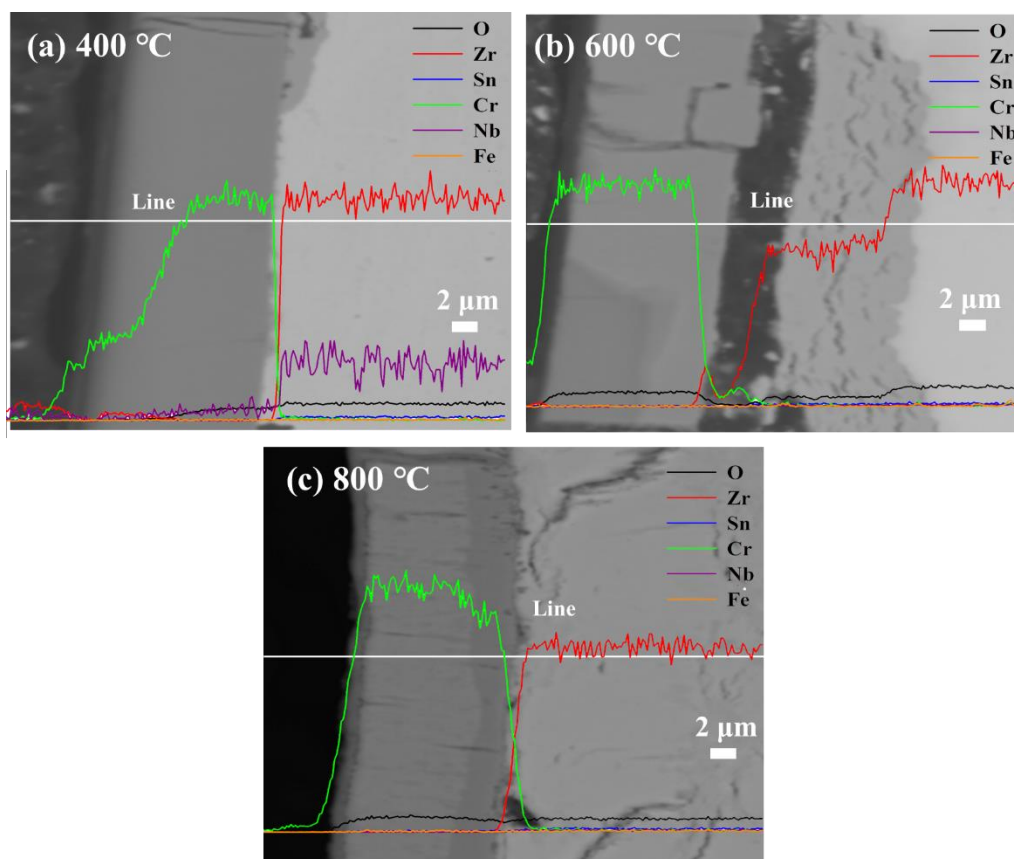


图 3-28 C-2 Cr 涂层氧化后的 EPMA 线扫图: (a) 400 °C, (b) 600 °C, (c) 800 °C

图 3-29 是 C-2 Cr 涂层界面氧化前的 EPMA，如图 3-29(a)(b) 可以看到 Cr 涂层与基体有清晰的边界，Sn、Nb 等元素在基体内分布均匀，没有明显偏析现象发生。与 C-1Cr 涂层一样基体中存在较丰富分 O 元素。此外，值得注意的是可以看到涂层中 Cr 元素与 O 元素与 C-1 涂层一样出现轻微分布不均匀的情况。(除了拍摄样品时机器参数影响，还有可能是在制备样品时，采用树脂对样品进行镶嵌，后续磨抛样品时为了获得更好界面样品，导致制备样品有轻微不平整。在拍摄样品时由于 EPMA 分辨率较高导致出现 O 元素在表层到内层出现分布不均的情况)。

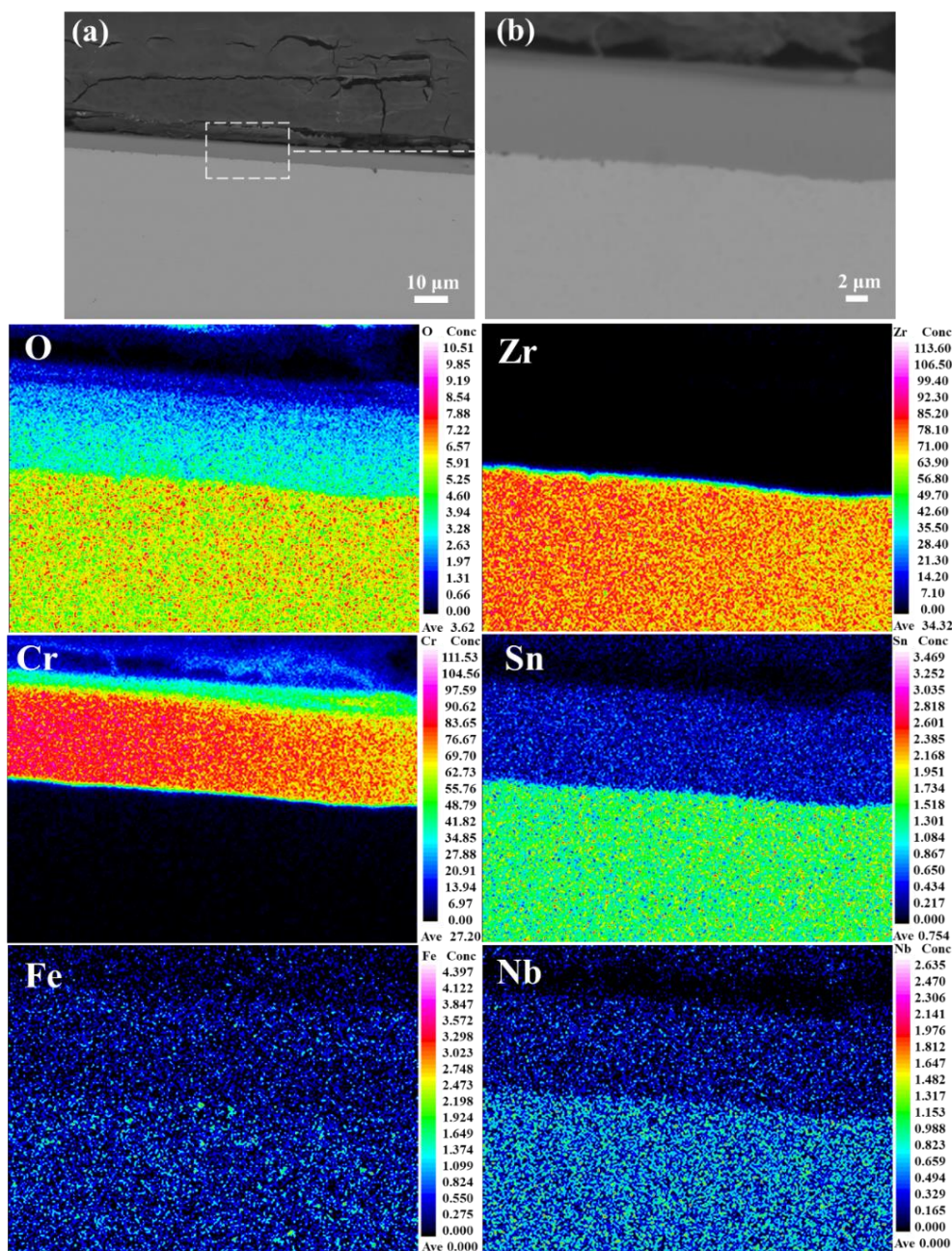


图 3-29 C-2 Cr 涂层氧化前的 EPMA 图: (a) 界面图, (b) 图(a)中的局部放大图及面扫图

如图 3-30(a)可以看到 C-2 Cr 涂层在 400 $^{\circ}\text{C}$ 条件下氧化 120 h 后,涂层有中裂纹存在,在后续的氧化过程中 O 原子能够通过这些裂纹进入到基体,在靠近涂层/基体界面处可以看到 O 原子富集。对涂层和基体进行(点 1 和 2)分析结果如表 3-5 所示,在涂层内(点 2)并未检测到 O 原子的存在,基体处(点 1)检测到了 O 原子的存在,这与面扫图结果相一致。这也表明少部分 O 原子穿过 Cr 涂层进入基体,但由于其在 Cr 中的溶解度较低,因此在 Cr 涂层的含量低,这与图 3-16 线扫结果相同。基体中的 Sn 等元素分布均匀,没有明显偏析现象。

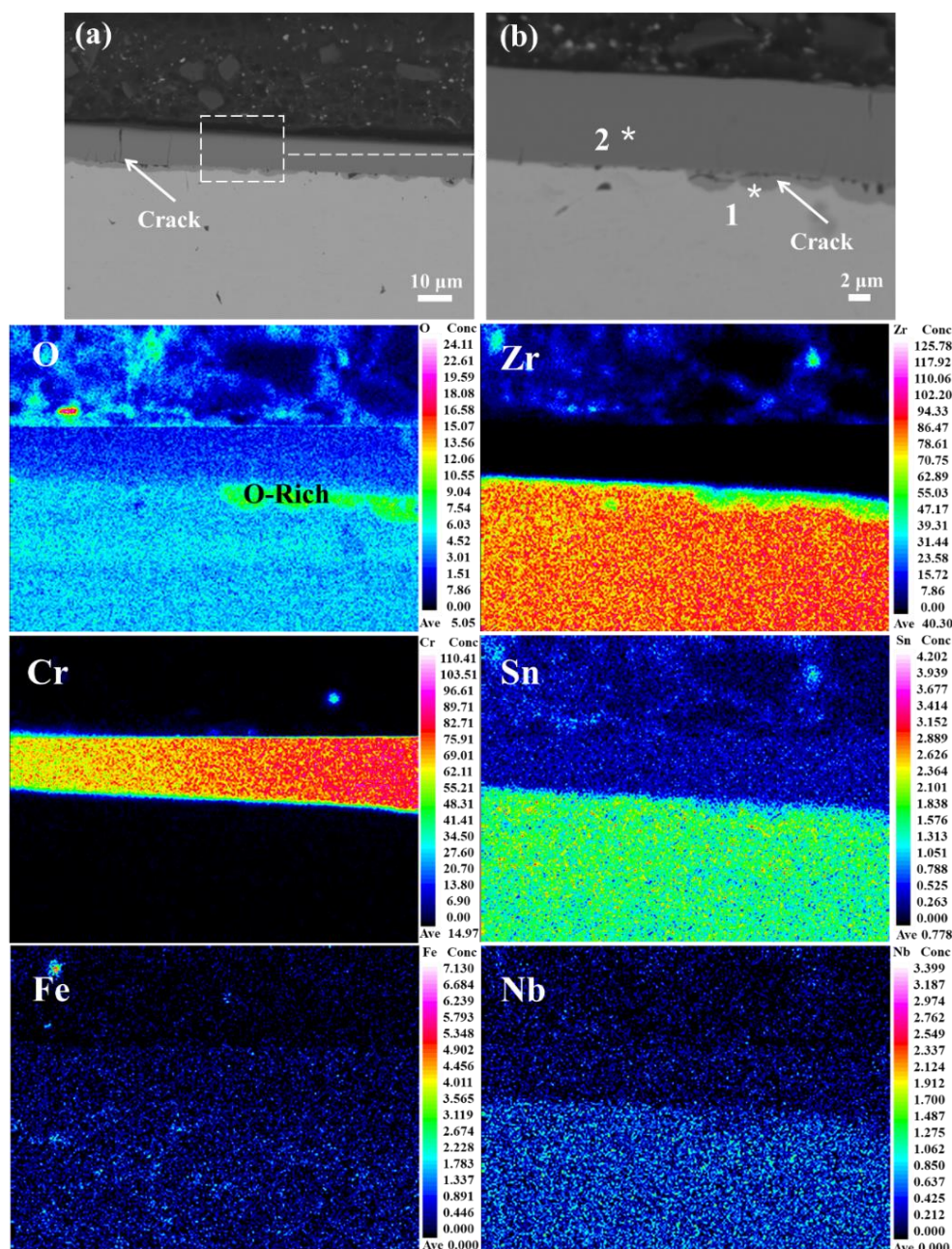


图 3-30 C-2Cr 涂层在 400 °C 氧化 120 h 后的 EPMA 图: (a) 界面图, (b) 图(a)中的局部放大图及面扫图

如图 3-31(a) 可以看到 C-2 Cr 涂层在 600 °C 条件下经过长达 75 h 的氧化, 涂层与基体已经完全分离, 涂层与基体中间的黑色物质是冷镶的树脂, 在涂层下方可以看到很明显的氧化层。对涂层和氧化后的基体做了 (点 3 和 4) 分析, 结果如表 3-5 所示。与 400 °C 一样在涂层中并未检测到 O 原子存在, 氧化后的基体 (点 4) 可以看到 O 元素与 Zr 元素的原子比接近 1:2 确认了基体被氧化。由面扫图可以看到在涂层表面存在一层很薄的氧化层。同时, 可以看到已经被氧化的基体处 O 元素富集, 在 Cr 涂层/基体界面处发现少量的 Fe 元素富集。基体中的

其他元素分布均匀，没有明显偏析现象。此外，图中的阴影部分是处理样品时留下的。

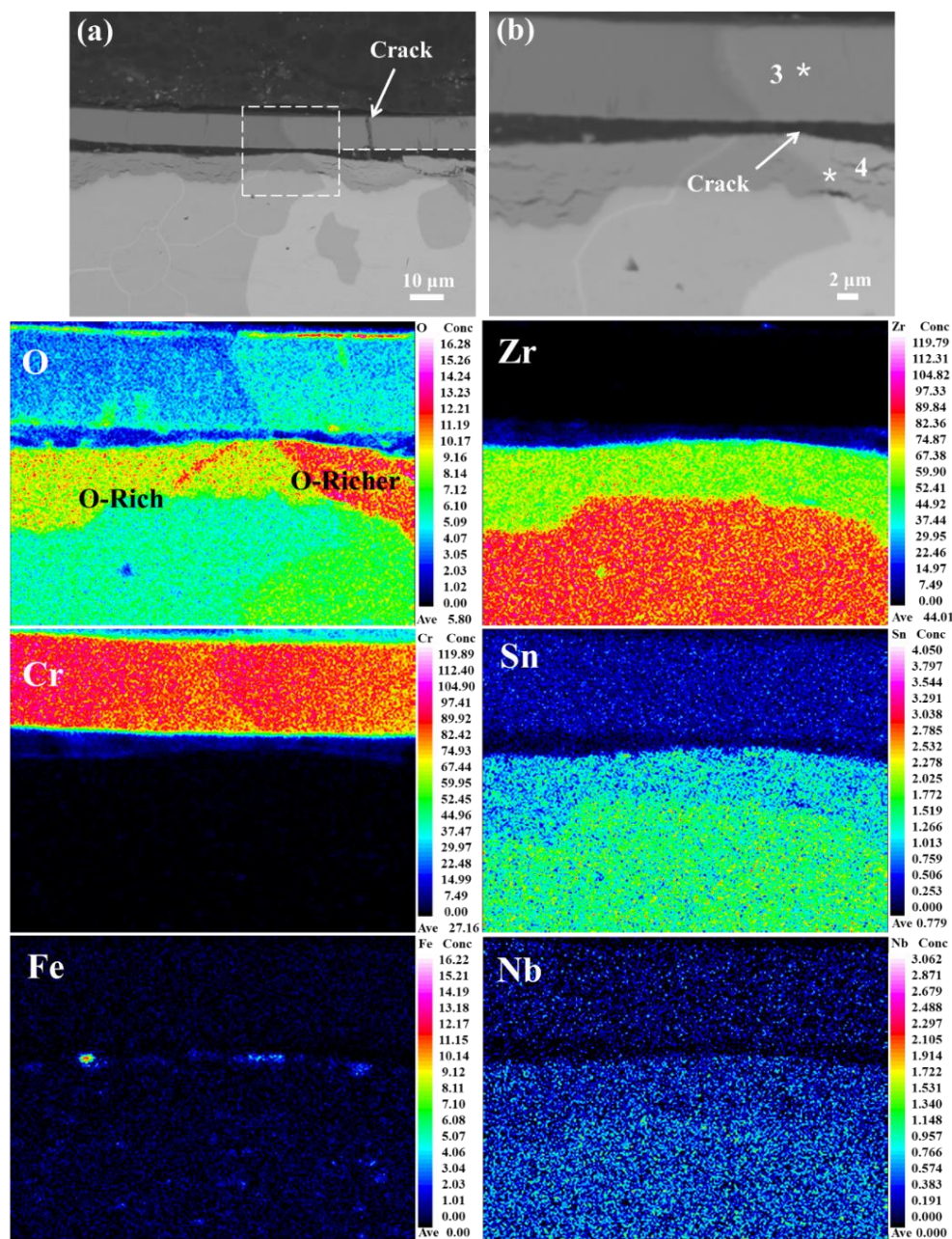


图 3-31 C-2 Cr 涂层在 600 °C 氧化 75 h 后的 EPMA 图: (a) 界面图, (b) 图(a)中的局部放大图及面扫图

如图 3-32(a)可以看到 C-2 Cr 涂层在 800 °C 条件下经过 12 h 的氧化，可以看到涂层上面有许多裂纹存在，在涂层下方可以看到基体已经被氧化的非常严重，对点 5 和 6 进行分析结果如表 3-5 所示，涂层内部依旧没有被检测到 O 元素的存在，在靠近基体一侧的涂层检测到了少量 O 元素的存在，这是因为 O 原子通过涂层上面的裂纹进入到涂层/基体界面处，使其被氧化。由面扫图可以看到在涂

层表面存在一层很明显的氧化层，但是由于涂层中裂纹的存在，O 原子可以通过裂纹进入基体，这是基体被氧化的主要原因，导致氧化物层的保护效果降低。

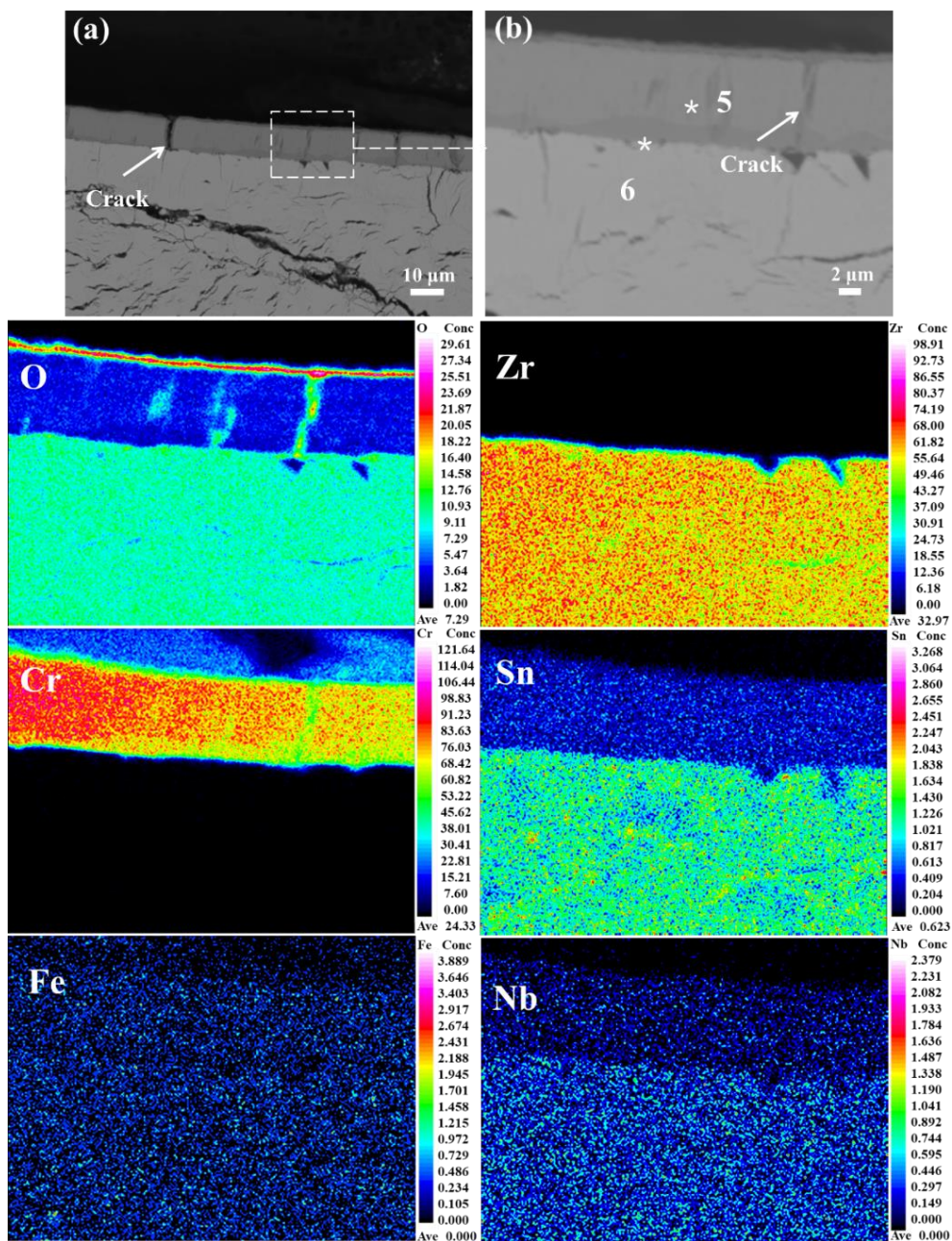


图 3-32 C-2 Cr 涂层在 800 °C 氧化 12 h 后的 EPMA 图: (a) 界面图, (b) 图(a)中的局部放大图及面扫图

表 3-5 EPMA 图对应点扫结果

at. %	1	2	3	4	5	6
O	9.21	0	0	33.96	0	1.63
Cr	0.39	99.87	99.92	0.04	99.77	58.29
Zr	89.24	0.02	0	65.2	0	39.9
Fe	0	0.11	0.07	0.03	0.21	0.04
Sn	0.83	0	0	0.61	0	0.09
Nb	0.33	0	0.01	0.16	0.02	0.05

3.5.2 氧化动力学与氧化机理分析

(1) 氧化动力学分析 图 3-33 是 C-2 Cr 涂层和 Zr-4 合金在不同温度下的氧化动力学拟合曲线。如图 3-33(a)(b)是 400 °C 的氧化动力学拟合曲线，可以得出 C-2 Cr 涂层和 Zr-4 合金的氧化动力学曲线基本遵循抛物线规律，C-2 Cr 涂层的 k_p 的值为 $7.67 \times 10^{-9}(\text{mg}/\text{cm}^2)^2/\text{s}$ ，Zr-4 合金的 k_p 的值为 $1.04 \times 10^{-8}(\text{mg}/\text{cm}^2)^2/\text{s}$ ，Cr 涂层的氧化动力学常数 k_p 与 Zr-4 合金相差一个数量级，约是 Zr-4 合金的 3/4。主要因为 400 °C 温度较低，氧原子扩散速率小，在 Cr 涂层表面还未形成明显的 Cr_2O_3 氧化膜，氧原子扩散到涂层中，但 Zr-4 基体未被氧化。600 °C 的氧化动力学拟合曲线如图 3-33(c)(d)所示，C-2 Cr 涂层氧化 75 h，Zr-4 合金氧化 45 h，但在相同的氧化时间里，看到 C-2 Cr 涂层和 Zr-4 合金的氧化动力学曲线遵循抛物线规律。C-2 Cr 涂层的 k_p 的值为 $2.39 \times 10^{-7}(\text{mg}/\text{cm}^2)^2/\text{s}$ ，Zr-4 合金的 k_p 的值为 $8.65 \times 10^{-7}(\text{mg}/\text{cm}^2)^2/\text{s}$ ，Cr 涂层的氧化动力学常数 k_p 值约是 Zr-4 合金的 1/4。这是因为在 600 °C，O 原子的扩散速率增大，向内扩散的 O 原子数量增多，在 Cr 涂层表面形成了 Cr_2O_3 氧化膜，可以保护 Zr-4 基体不被快速氧化。800 °C 的氧化动力学拟合曲线如图 3-33(e)(f)所示，结果表明 C-2 Cr 涂层的氧化动力学曲线基本遵守抛物线规律。Cr 涂层的氧化动力学常数 k_p 为 $9.75 \times 10^{-4}(\text{mg}/\text{cm}^2)^2/\text{s}$ 。Zr-4 合金经 800 °C 氧化 2 h 初期阶段，增重速率最大，随着氧化时间延长，4 h 后增重速率减小，这是因为在 800 °C 氧化初期，Zr-4 合金表面迅速被氧化形成 ZrO_2 薄膜，氧化增重速率最大，随着氧化时间延长，保护性的 ZrO_2 薄膜阻挡了 O 的侵入，氧化速率变小^[71]。在氧化 8 h 后 Zr-4 合金四周已经完全开裂，而 C-2 Cr 涂层在 8 h 后四周只有轻微开裂，在氧化 12 h 后 C-2 Cr 涂层四周完全开裂。此外，在 Zr-4 合金在整个氧化过程中已经不遵循抛物线规律。Ma 等^[72]研究了温度

在 700~850 °C 和 1100~1250 °C 时, 低含量锡 Zr-4 合金的氧化动力学, 计算了 O 的扩散系数, 得到了 O 700~1250 °C 的扩散系数为 $D_a=4.604\exp(-214.44 \text{ kJ/RT}) \text{ cm}^2/\text{s}$, O 的扩散系数随着温度的升高而增大。

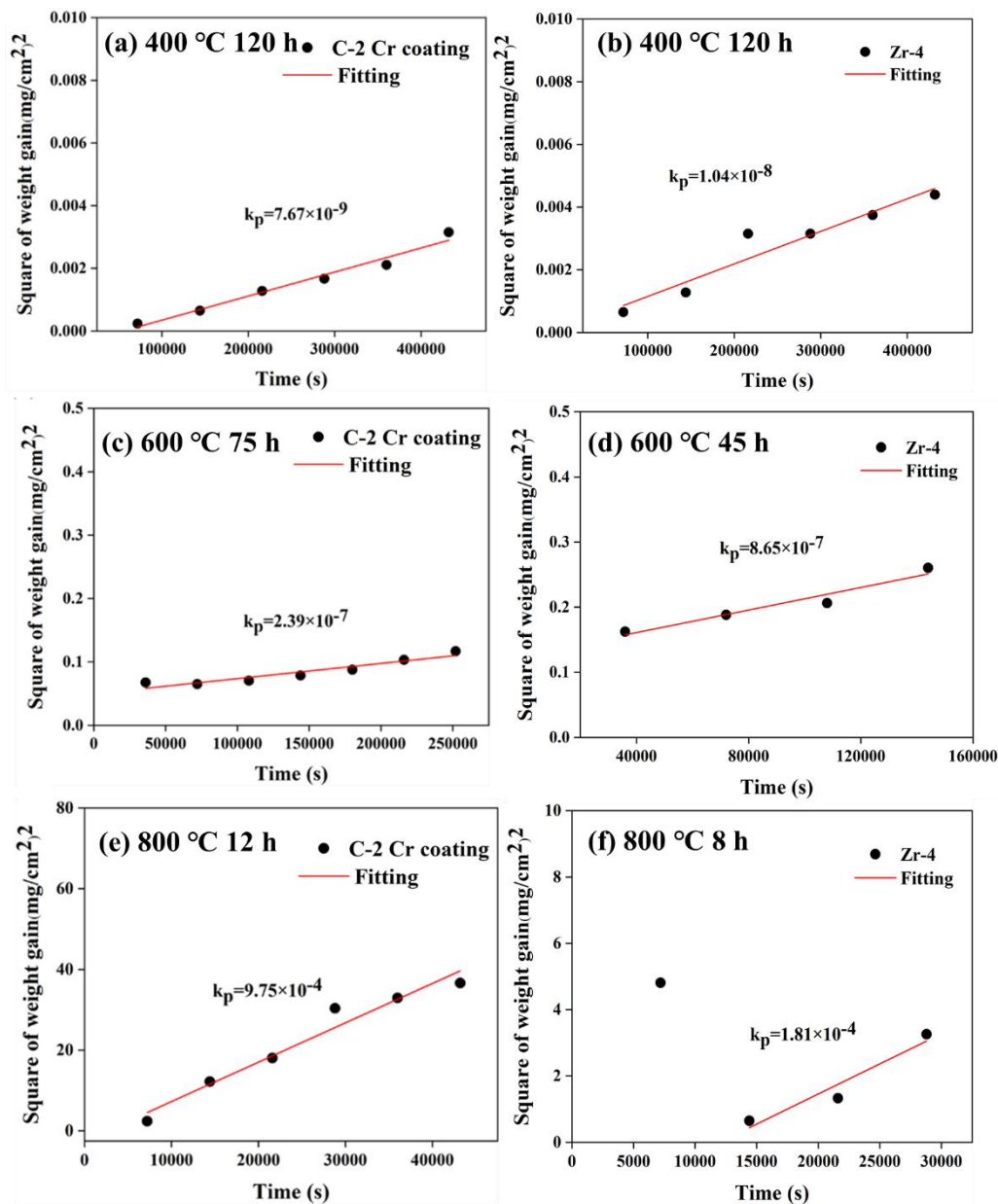


图 3-33 试样在不同温度的氧化动力学拟合曲线: (a)(c)(e) C-2 Cr 涂层, (b)(d)(f) Zr-4 合金

因此, 在 400 °C、600 °C 和 800 °C 下, Cr 涂层的氧化动力学曲线遵循抛物线规律, 随着温度的升高, 氧化动力学常数 k_p 值不断增大。在 400 °C、600 °C, Cr 涂层的氧化速率均比 Zr-4 合金低。在 800 °C 时, Cr 涂层氧化 12 h 过程中, 遵守抛物线规律, 而 Zr-4 合金在氧化 8 h 过程中, 氧化动力学曲线不再遵守抛物线规律。

(2)氧化机理分析 由于采用磁控溅射技术制备的 C-2 Cr 涂层具有强烈<110>择优取向的晶粒结构，<110>取向存在高密度和纳米孔隙率的晶界，在氧化开始时，O 原子优先通过高密度的晶界向内扩散。

400 °C氧化过程的示意图如图 3-34(a)。可以看到在氧化初期 O 原子向内扩散，由于温度较低，O 原子活性较低，扩散系数较小，扩散速率较慢。但是随着氧化时间延长，大量 O 原子扩散至整个涂层的厚度。此外，因为表面有一些裂纹，有极少量 O 原子通过表面裂纹进入基体如图 3-20(a)，但 O 扩散速率小，基体未被氧化。因此，表明 C-2 Cr 涂层能够保护基体不被氧化。

温度升高，O 原子扩散系数增大，扩散速率加快，图 3-34(b) 是 600 °C氧化过程的示意图。氧化过程中，O 原子与涂层表面的 Cr 原子结合生成了较薄的 Cr_2O_3 氧化层，此外，在裂纹中也发现 Cr_2O_3 氧化物。由于形成 Cr_2O_3 氧化物层，阻挡了 O 原子向内扩散，基体没有被快速氧化。由此说明在氧化过程中 C-2 Cr 涂层对基体起到一定的保护作用。

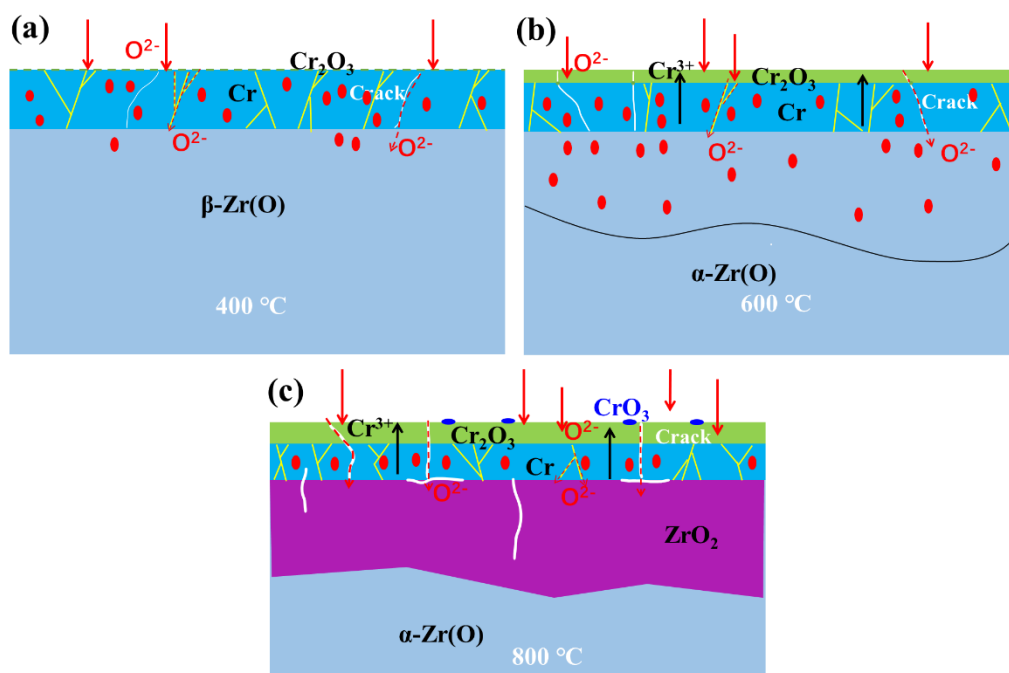


图 3-34 C-2 Cr 涂层不同温度氧化过程示意图

在 800 °C氧化过程中，O 原子扩散速率变快， Cr_2O_3 氧化层进一步变厚，经过 12h 氧化增重，表面一些 Cr_2O_3 氧化颗粒会继续与向内扩散的 O 原子结合生成 CrO_3 ，其氧化过程如图 3-34(c)所示。在长时间的氧化过程中，发现涂层发生脱落，导致基体与空气直接接触，结果导致基体直接被氧化。此外，在氧化初始阶段涂层未脱落，此时主要是 C-2 Cr 涂层被氧化，随着氧化时间延长，涂层出现裂

纹，发生脱落，此阶段主要是 C-2 Cr 涂层与基体同时被氧化，C-2 Cr 涂层逐渐失去耐高温氧化的作用。

结果表明，C-2 Cr 涂层的失效是基体氧化的主要原因。400 °C、600 °C 表面形成 Cr_2O_3 氧化物较少，O 原子可以很容易穿过 C-2 Cr 涂层进入基体，由于温度较低，O 原子扩散速度慢，进入基体的 O 含量很少，基体没有被氧化。800 °C，虽然表面形成了 Cr_2O_3 氧化层，但是长时间氧化导致涂层发生了脱落，基体直接被氧化。

3.6 本章小结

本章通过磁控溅射技术制备了不同厚度 Cr 涂层(C-1、C-2)，通过划痕试验、维氏硬度对涂层的结合力进行分析，研究 Cr 涂层在工况下不同温度（400 °C、600 °C、800 °C）的氧化行为，分析并揭示了涂层在不同氧化时间里（12 h、75 h、120 h）的微观结构演变，通过氧化动力学讨论了涂层的氧化机理。主要结论如下：

（1）控溅射制备的 Cr 涂层致密没有明显缺陷，在（110）方向优先生长。涂层硬度值为 690 HV，涂层的结合力在 100 N 条件下未发生脱落现象。Cr 涂层在不同温度氧化后，表面产生较多的裂纹，Cr 涂层与基体的热膨胀系数不匹配，产生较大的残余应力。同时，反复取样过程中也会产生热应力，导致出现裂纹。

（2）C-1 Cr 涂层氧化行为：400 °C 氧化 120 h 可以很好保护基体不被氧化，氧化动力学常数 k_p 值为 $8.13 \times 10^{-9} (\text{mg}/\text{cm}^2)^2/\text{s}$ 。在 600 °C 氧化 75 h 表面出现了表面出现较大尺寸的裂纹，导致 O 原子能够直接进入基体，氧化动力学常数 k_p 值为 $6.3 \times 10^{-6} (\text{mg}/\text{cm}^2)^2/\text{s}$ 。在 800 °C，Cr 涂层表面裂纹由于涂层应力的存在，表面出现纵横交错的裂纹涂层完全失去保护作用。在 400 °C、600 °C 氧化动力学曲线始终遵守抛物线规律，800 °C 氧化动力学曲线始逐渐偏离抛物线规律。

（3）C-2 Cr 涂层氧化行为：400 °C 条件下氧化 120 h，C-2 Cr 涂层的 k_p 的值为 $7.67 \times 10^{-9} (\text{mg}/\text{cm}^2)^2/\text{s}$ ，Zr-4 合金的 k_p 的值为 $1.04 \times 10^{-8} (\text{mg}/\text{cm}^2)^2/\text{s}$ ，C-2 Cr 涂层的氧化动力学常数 k_p 与 Zr-4 合金相差一个数量级，约是 Zr-4 合金的 3/4，C-1 氧化动力学常数 k_p 约是 Zr-4 合金的 4/5，可以很好保护基体不被氧化。600 °C 条件下氧化 75 h，C-2 Cr 涂层的 k_p 的值为 $2.39 \times 10^{-7} (\text{mg}/\text{cm}^2)^2/\text{s}$ ，Zr-4 合金的 k_p 的值为 $8.65 \times 10^{-7} (\text{mg}/\text{cm}^2)^2/\text{s}$ ，C-2 Cr 涂层的氧化动力学常数 k_p 约是 Zr-4 合金的 1/4，C-1 Cr 涂层的氧化动力学常数 k_p 与 Zr-4 合金相差一个数量级，约是 Zr-4 合金的 63/9。800 °C 条件下氧化 12 h，涂层发生脱落，基体被快速氧化，涂层失去保护作用。通过对比发现 C-1Cr 涂层对基体的保护性在 600 °C 时已经完全失

效。由此发现涂层的厚度对于基体的保护也是非常重要的因素之一。

第 4 章 多弧离子镀制备厚 Cr 涂层及高温氧化行为研究

4.1 引言

上一章研究磁控溅射制备不同厚度的 Cr 涂层。在此基础上,研究了其在服役工况下的氧化行为,发现较厚的 Cr 涂层在提升涂层的抗氧化性方面有很大的帮助。由于磁控溅射技术本身存在缺陷,涂层的沉积效率太慢,想要制备出超厚涂层,短时间内,磁控溅射设备是做不到的。所以为了制备出超厚涂层,本文选用了涂层制备效率更快的多弧离子镀技术。

本章采用多弧离子镀制备超厚 Cr 涂层并研究其在工况下的氧化行为,将 Cr 涂层放置 400~800 °C 空气环境中进行不同时间的氧化,通过氧化增重实验获得氧化动力学曲线。通过 XRD、XPS、SEM/EDS、EPMA 和 TEM 等测试手段来,详细分析 Cr 涂层在工况下的氧化行为。进一步揭示了不同厚度的 Cr 涂层在工况下的氧化行为。此外,为了对比超厚涂层与耐事故包壳材料氧化行为,将 FeCrAl 合金作为对照组在相同的环境下进行氧化实验。为耐事故材料的研究提供一定的理论支撑。

4.2 涂层表面与界面分析

图 4-1 是多弧离子镀制备的厚 Cr 涂层的表面与界面微观形貌以及表面 XRD 图谱。图 4-1(a)是涂层的表面形貌,可以看到表面致密没有任何明显缺陷,特别要注意的是,在样品表面可以看到很明显的 Cr 晶界出现,可能是经过长时间沉积 Cr 晶粒发生了长大,导致晶粒尺寸已经达到微米级别了。此外,在表面有许多白色的颗粒存在,这是由于 Cr 靶材上的液滴在等离子体放电过程中,电弧斑的蒸发,会在涂层表面出现了许多大的宏观颗粒,许多电弧离子镀技术沉积过程出现类似的液滴^[73-77]。图 4-1(b)高倍下可以看到白色颗粒嵌入在涂层,并未发现其他缺陷。图 4-1(c)是 Cr 涂层的界面形貌,可以看到 Cr 涂层与基体结合紧密且涂层没有任何缺陷,涂层厚度约 33 μm 。图 4-1(d)是 Cr 涂层表面 XRD 图谱, Cr 涂层在 (200) 面表现出择优取向,有研究指出 (200) 晶面具有较高的表面能^[78]。

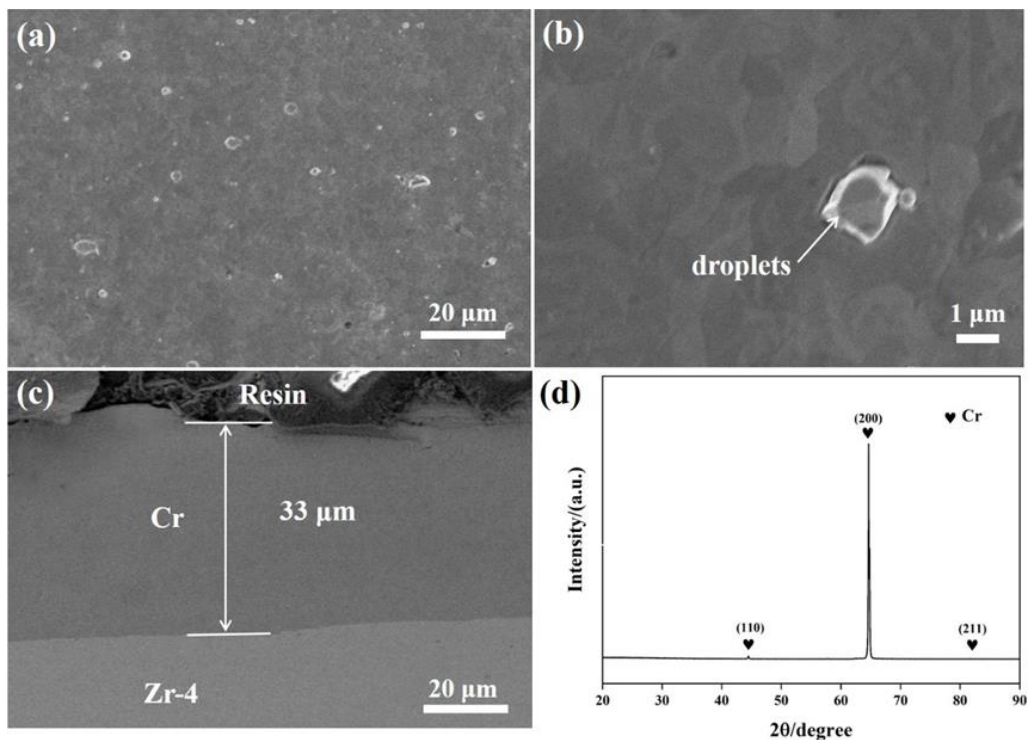


图 4-1 厚 Cr 涂层表面和界面形貌以及表面 XRD 图谱：(a)(b) 厚 Cr 涂层表面形貌，(c) 厚 Cr 涂层界面形貌，(d) 厚 Cr 涂层表面 XRD 图谱

4.3 结合力与硬度分析

如图 4-2 是多弧离子镀制备厚 Cr 涂层的结合力测试结果。如图 4-2(a)在摩擦力声信号图，在 0~100 N 处都没有检测到声信号，说明涂层的结合能力良好。

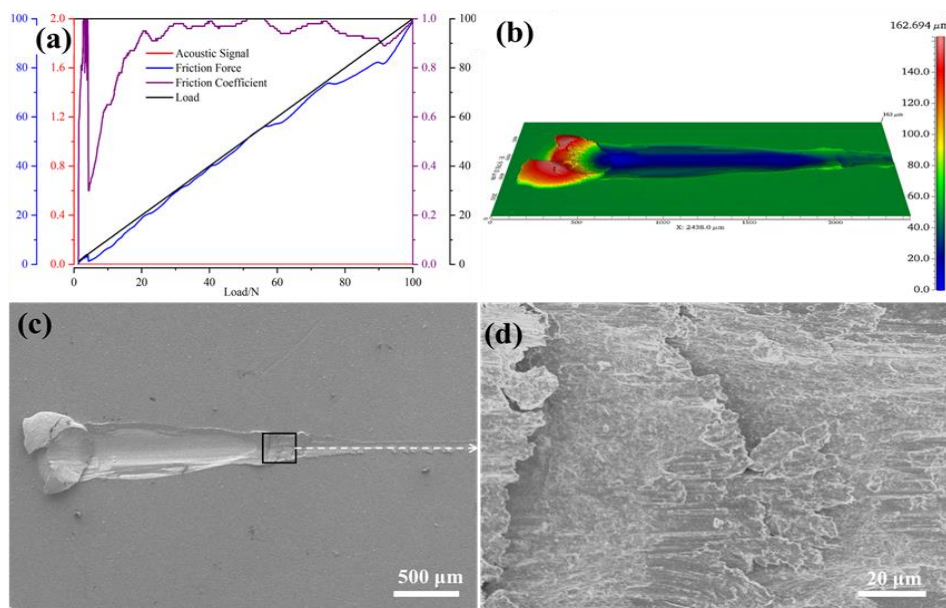


图 4-2 厚 Cr 涂层结合力测试结果：(a) 摩擦力声信号曲线，(b) 划痕三维形貌图，(c)(d) 划痕形貌

为了进一步观察划痕形貌,将划痕进行了三维形貌的扫描,结果如图4-2(b),可以看到整个划痕较为平坦并没有裂纹或者脱落现象发生。图4-2(c)(d)是划痕微观形貌,可以看到压头引起的犁耕效应明显,在涂层表面产生明显的沟槽。沟槽中的涂层被挤出并堆积在沟槽边缘和沟槽结束处,表明涂层具有所需的塑性变形能力。从划痕轨道上没有观察到剥落现象,说明涂层的结合力良好。

如图4-3是对厚Cr涂层、FeCrAl合金所测得的维氏硬度结果。通过对比发现厚Cr涂层的硬度为186.8 HV, FeCrAl合金的硬度为236.5 HV。相比之下FeCrAl合金的硬度较高,而厚Cr涂层与Zr-4合金基体的硬度相差不大。

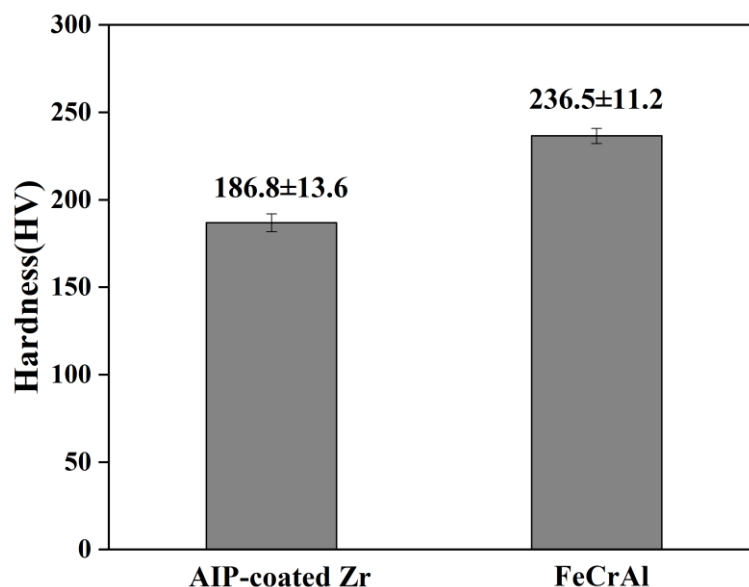


图4-3 维氏硬度测试结果

4.3 不同温度下氧化行为研究

图4-4显示了厚Cr涂层在不同温度条件的氧化增重实验的宏观变化图。图4-4(a)显示了在400℃氧化的宏观变化图,氧化前80h表面没有明显的颜色变化,100h后表面有轻微变黄,除此之外未发现其他变化,这主要是因为温度较低,发生氧化的过程较慢。图4-4(b)显示了在600℃氧化的宏观变化图,氧化20h后表面呈现绿色,随着氧化时间的延长表面绿色变深,直到氧化结束,未观察到涂层脱落现象。图4-4(c)显示了在800℃氧化的宏观变化图,氧化10h后,涂层表面呈深绿色,氧化20h可以看到涂层两侧出现开裂,这是因为在电弧离子镀沉积时,为了固定样品,两侧固定样品处的基体未被涂层覆盖,所以在长时间氧化下会出现开裂。随着氧化时间的延长在40h时开裂情况较为严重,此时,停止氧化增重实验。

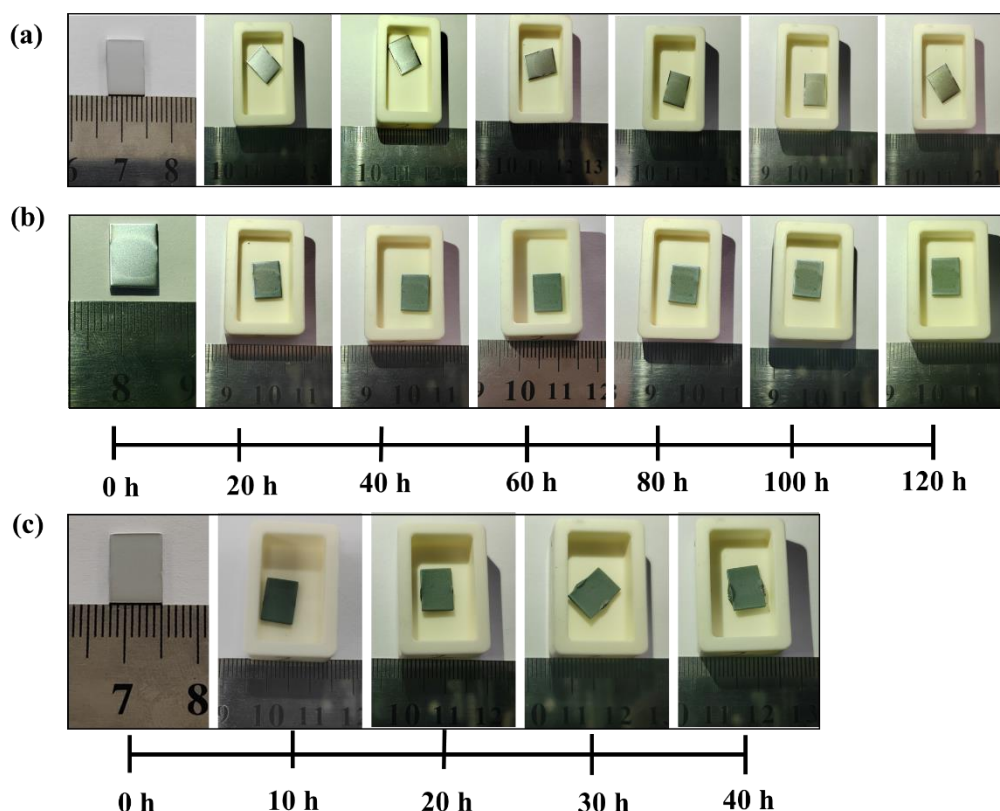


图 4-4 厚 Cr 涂层氧化过程中的宏观表面: (a) 400 °C, (b) 600 °C, (c) 800 °C

图 4-5 是 FeCrAl 合金在不同温度下氧化过程的宏观图。图 4-5(a)可以看到 FeCrAl 合金在 400 °C 氧化 20 h 后表面变红棕色，随着氧化时间的延长，颜色变深，没有观察到其他现象。图 4-5(b)可以看到 FeCrAl 合金在 600 °C 氧化 20 h 后表面变黄色，直至氧化实验结束依旧是黄色，没有观察到其他现象。图 4-5(c)可以看到 FeCrAl 合金在 800 °C 氧化 240 h 后表面有轻微变黄色并伴有氧化斑点，随着氧化时间延长黄色变深且氧化斑点增多，没有观察到其他现象。

400 °C、600 °C 时，两组样品都呈现出优异的抗氧化性，800 °C 时，厚 Cr 涂层由于镀膜时为了固定样品侧边没有被 Cr 涂层覆盖，在 800 °C 条件下氧化 40 h 导致侧边发生开裂，但是其他位置都被绿色的氧化物完全覆盖，FeCrAl 合金在氧化 240 h 后表面出现明显的氧化物。两组样品在 400~800 °C 都保持良好的抗氧化性。

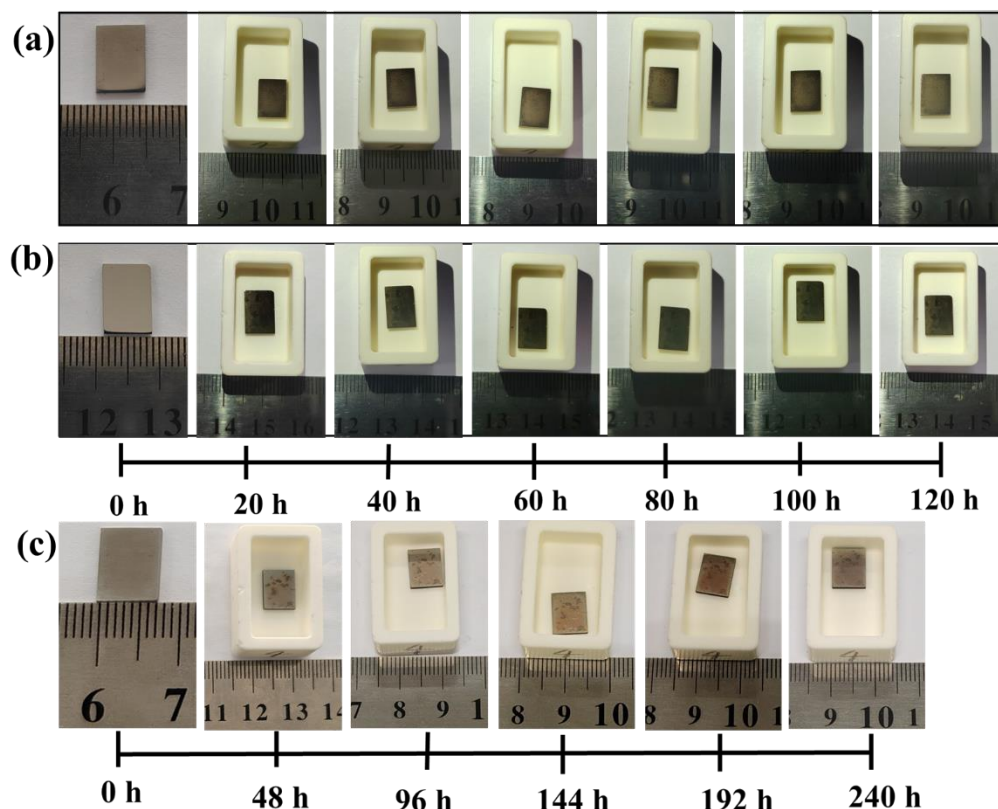


图 4-5 FeCrAl 合金氧化过程中的宏观表面: (a) 400 °C, (b) 600 °C, (b) 800 °C

厚 Cr 涂层在 400 °C、600 °C 和 800 °C 氧化不同时间后的表面形貌，如图 4-6 所示。图 4-6(a) 是 400 °C 氧化 120 h 后的微观表面，可以看到由于温度较低，表面没有明显变化，高倍下可以看到表面被轻微氧化呈现斑点状，如图 4-6(d) 所示，对区域 1 进行 EDS 分析，结果显示表面主要为 Cr 原子和少量的 O 原子。图 4-6(b) 是 Cr 涂层在 600 °C 氧化 120 h 后微观表面，由于长时间的氧化表面出现了许多凸起，高倍下可以看到凸起是团絮状的氧化物，对区域 2 和点 3 进行 EDS 分析如图 4-6(e)，两个位置主要由 Cr 原子与 O 原子组成，且原子比接近 2:3，确定其为 Cr_2O_3 氧化物。图 4-6(c) 是 Cr 涂层在 800 °C 氧化 40 h 后表面形貌，可以看到由于长时间的氧化，表面团絮状的氧化物转变为不规则多面体结构的氧化物颗粒，高倍下可以看到不规则多面体结构的氧化物颗粒排列紧密如图 4-6(f)，对其（点 4）进行 EDS 分析，结果显示为 Cr_2O_3 氧化物颗粒。

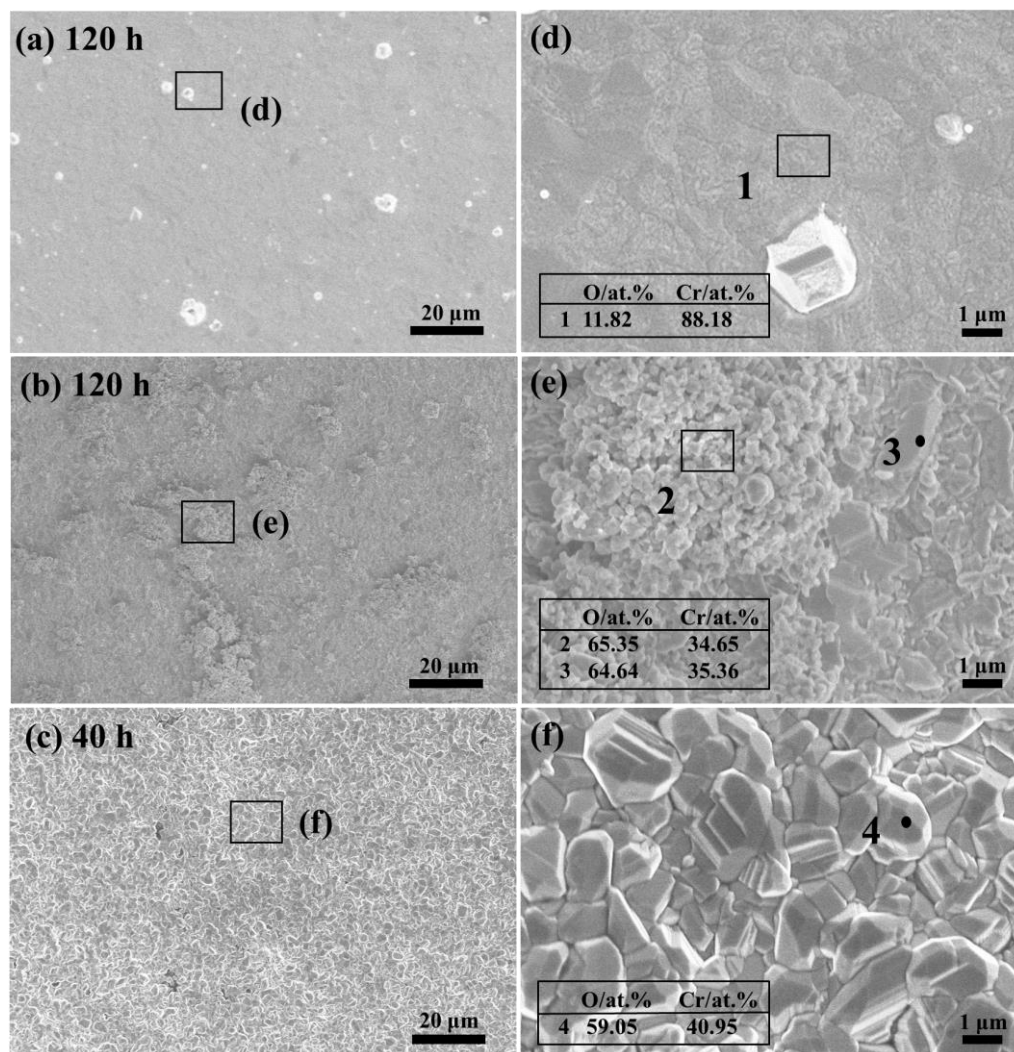


图 4-6 厚 Cr 涂层在不同温度氧化后的表面微观形貌: (a)(d) 400 °C, (b)(e) 600 °C, (c)(f) 800 °C

图 4-7 是 FeCrAl 合金经在不同温度氧化不同时间后的表面 SEM 图。如图 4-7(a)是 400 °C氧化 120 h 后的微观表面, 由于长时间的氧化, 表面出现了不同程度的氧化, 图 4-7(b)高倍下可以看到, 除了凸起外, 表面还有还分布着一些白色针状氧化物。通过区域 1 的 EDS 分析结果表明, 涂层表面主要由 Fe 原子、Cr 原子、Al 原子、和少量的 O 原子组成, 由于温度较低表面的氧化物膜并没有形成。据报道 FeCrAl 合金的氧化行为发生在 900~1300 °C, 此时合金表面能够快速形成致密的 Al_2O_3 保护膜^[79,80]。如图 4-7(c)是 FeCrAl 合金经 600 °C氧化 120 h 后的微观表面, 由于长时间的氧化, 表面出现了许多片状氧化物, 与 400 °C不同的是 600 °C的表面并没有被氧化的凹凸不平, 通过区域 2 和区域 3 的 EDS 分析结果表明, 样品表面主要由 Fe 原子、Cr 原子、Al 原子、和 O 原子组成。由于温度升高表面发生了不同程度的氧化, 一些氧化物分布在表面 (区域 2), 但是氧化物膜

也没有形成。如图 4-7(e)是 FeCrAl 合金经 800 °C 氧化 240 h 后的表面，由于长时间的氧化，表面出现了许多球状氧化物，图 4-7(f)高倍下可以看到除了球状氧化物，合金表面也被氧化的不完整了。通过点 4 和区域 5 的 EDS 分析结果表明，球状氧化物主要由 Al 元素、O 元素和少量的 Fe 元素、Cr 元素组成。且 Al 和 O 的原子比接近 2:3 鉴定为 Al_2O_3 氧化物颗粒。区域 5 主要有 Fe 元素和 O 元素和少量的 Al 元素、Cr 元素组成，且 Fe 和 O 的原子比接近于 2:3 鉴定为 Fe_2O_3 氧化物。

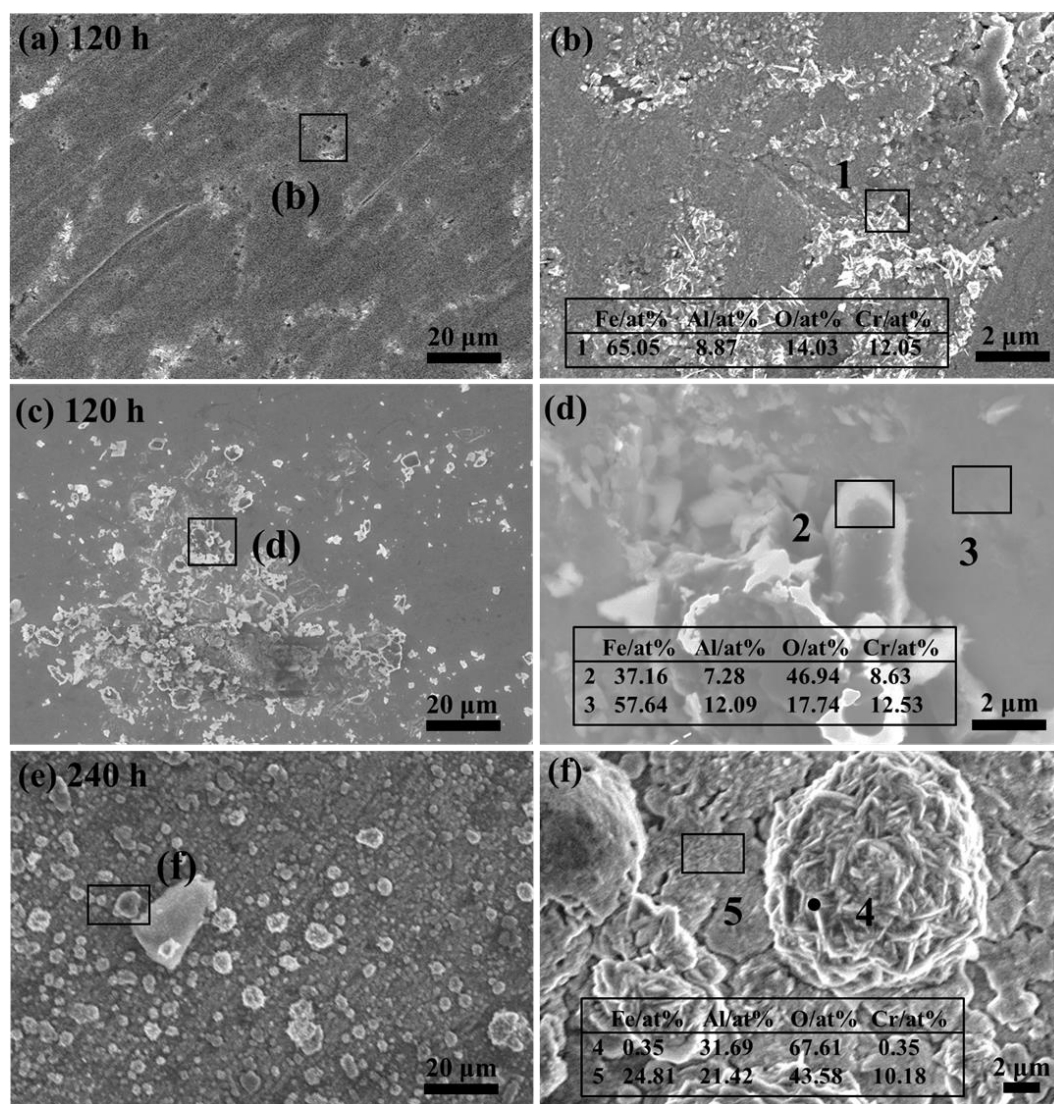


图 4-7 FeCrAl 合金在不同温度氧化后的表面微观形貌：(a)(d) 400 °C，(b)(e) 600 °C，(c)(f) 800 °C

从微观形貌结果分析得出，两组样品在 400~800 °C 氧化后都表现出优异的抗氧化性，厚 Cr 涂层在氧化开始后，氧化物在表面形成，氧化温度升高和氧化时间的延长氧化物逐渐覆盖样品表面。FeCrAl 合金 400~600 °C，其稳定性较高，

表面没有明显的氧化物形，在 800 °C 氧化 240 h 表面才有明显的氧化物形成。

为了确定氧化前后表面元素的价态，对氧化前后的厚 Cr 涂层进行了 XPS 的价态分析，如图 4-8 和 4-9 所示。

氧化前，厚 Cr 涂层的 XPS 分析图谱如图 4-8 所示。图 4-8(a) 是 Cr 涂层的全谱图，同时又对 Cr2p 和 O1s 做了更细致的精细谱图，如图 4-8(b)(c) 可以看到 Cr2p 精细谱图中除了金属 Cr 峰，还在 574.6eV、575.7eV、576.2eV、576.6eV、576.7eV 和 577.3eV 处存在 Cr³⁺ 的 Cr₂O₃、Cr(OH)₃ 这些化合物可能天然氧化物（样品暴露于空气时不可避免的会发生反应^[81, 82]）。O1s 在 530.1eV/531.8eV 处归属于晶格氧（即金属氧化物）与 OH⁻。

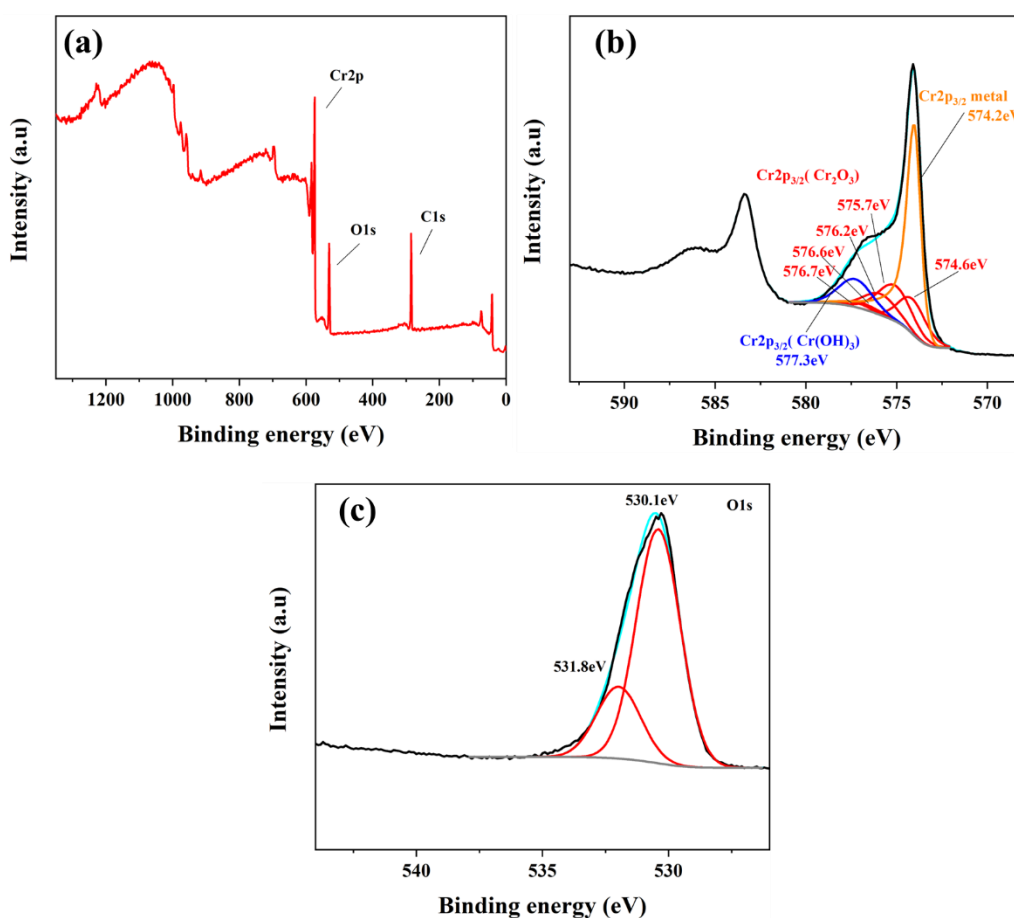


图 4-8 厚 Cr 涂层氧化前的 XPS 图谱：(a) XPS 全谱图，(b) Cr2p 的 XPS 精细谱图，(c) O1s 的 XPS 精细谱图

图 4-9 是厚 Cr 涂层在不同温度中氧化不同时间的 XPS 图谱，图 4-9(a)(b)(c) 是厚 Cr 涂层在 400 °C 条件下氧化 120 h 的 XPS 图谱，图 4-10(a) 是厚 Cr 涂层全谱图，同时又对 Cr2p 和 O1s 做了更细致的精细谱图，如图 4-9(b)(c) 所示。从图 4-9(b) 中，Cr2p 的峰出现在 575.2/576.2eV 和 576.9.3/577.9/578.4eV 其归属于 Cr³⁺ 的 Cr₂O₃，除此之外还有一个 Cr2p 价态小于三价特征峰，这可能是由于厚 Cr 涂

层表面未被完全氧化所致，同时在靠近 587eV 和 597eV 出现了震激峰（震激峰是指当样品受到 X 射线照射时，内壳层电子被激发形成空位，导致原子中心电位发生突然变化，进而引起价带层电子的跃迁。如果价带电子跃迁到更高能级的束缚态，则会产生震激峰）。从 O1s 的精细图谱中可以得到，在 530.1eV 处归属于晶格氧。在 531.8eV 处的氧，（可能是上面所提到的 OH⁻或者空位氧），在 400 °C 在 Cr2p 精细谱图中并没有观察到氢氧化物的生成，这里就把其归属于空位氧。

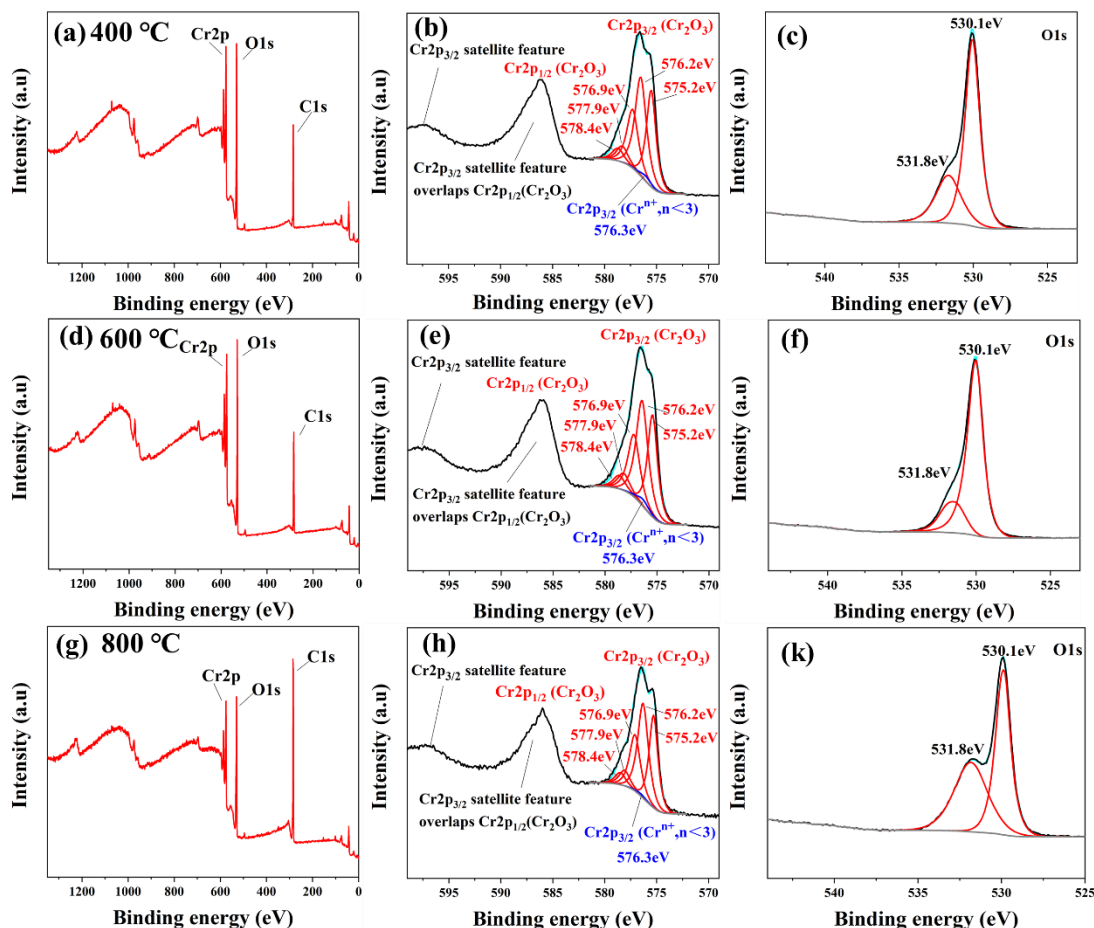


图 4-9 厚 Cr 涂层氧化后的 XPS 图谱：(a)(b)(c) 分别为 400 °C 的 XPS 全谱图，Cr2p 的 XPS 精细谱图，O1s 的 XPS 精细谱图；(d)(e)(f) 分别为 600 °C 的 XPS 全谱图，Cr2p 的 XPS 精细谱图，O1s 的 XPS 精细谱图；(g)(h)(k) 分别为 800 °C 的 XPS 全谱图，Cr2p 的 XPS 精细谱图，O1s 的 XPS 精细谱图

图 4-9(d)(e)(f)是厚 Cr 涂层在 600 °C条件下氧化 120 h XPS 图谱，图 4-9(d)是厚 Cr 涂层的全谱图，对 Cr2p 和 O1s 分别做了精细谱图，与 400 °C氧化产物对比发现，Cr2p 价态小于三价的特征峰强度变弱，Cr2p 的峰出现在 575.2/576.2eV 和 576.9.3/577.9/578.4eV 其归属于 Cr³⁺的 Cr₂O₃，这表明表面的氧化物开始增多。O1s 在 530.1eV/531.8eV 处归属于晶格氧与空位氧。厚 Cr 涂层在 800 °C条件下氧

化 40 h XPS 全谱图如图 4-9(g), 同时又对 Cr2p 和 O1s 做了更细致的精细谱图, 与上述一样 Cr2p 的峰出现在 575.2/576.2eV 和 576.9.3/577.9/578.4eV 其归属于 Cr^{3+} 的 Cr_2O_3 。此外 Cr2p 价态小于三价的特征峰强度几乎看不到, 这也意味着表面的氧化物基本已经覆盖在样品表面。O1s 在 530.1eV/531.8eV 处归属于晶格氧与空位氧。结果表明, 厚 Cr 涂层在氧化后表面生成了稳定的 Cr^{3+} 氧化物, 没有发现其他价态的化合物或氧化物出现。

图 4-10 是样品在不同温度下氧化前后的表面 XRD 图谱。如图 4-10(a)为厚 Cr 涂层氧化前后的 XRD 图谱, 为了更好的显示较弱的峰, 图 4-10(a)中部分放大了 Cr_2O_3 的一些典型峰。在氧化前样品中只看到 Cr 峰, 随着氧化温度升高在 400 °C 氧化 120 h 后表面没有明显的氧化物衍射峰生成, 随着温度的继续升高, 表面 Cr_2O_3 氧化物衍射峰数量增多, 这与图 4-6 结果一致。此外, 并没有发现其它衍射峰出现。图 4-10(b)为 FeCrAl 合金氧化前后 XRD 图谱, 可以看到在 400~600 °C 时 FeCrAl 合金表面没有明显的氧化物形成。800 °C 时由于氧化的时间较长, 表面有 Fe_2O_3 氧化物衍射峰生成, 这与图 4-7(f)结果一致。

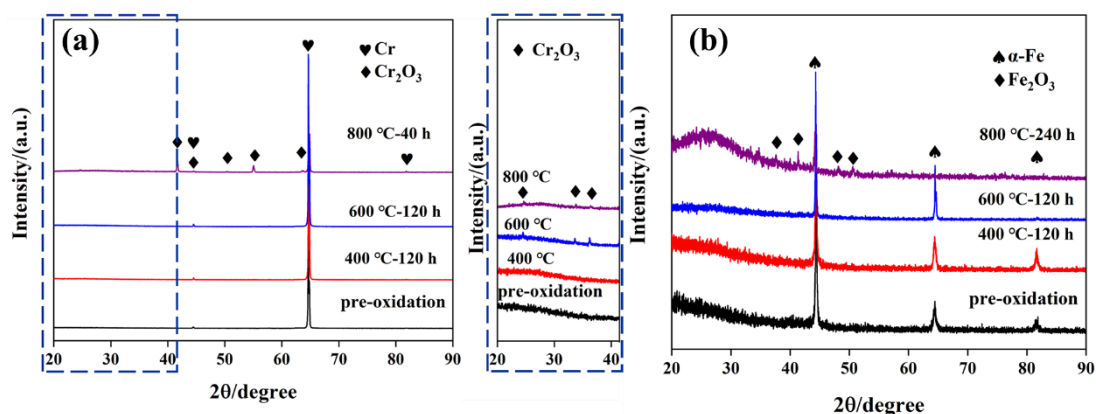


图 4-10 试样氧化前后表面 XRD 图谱: (a) 厚 Cr 涂层, (b) FeCrAl 合金

图 4-11(a)为厚 Cr 涂层经过 400 °C 氧化 120 h 后的界面显微组织图。长时间氧化后 Cr 涂层界面整齐, 与基体结合紧密, 并未观察到缺陷。对涂层中的点 A 和基体中点 B 进行了 EDS 分析, 结果如表 4-1 所示。点 A 中的氧含量为 5.53 at.%, 点 B 中的氧含量为 0.74 at.%, 结果表明 O 原子的扩散速率较慢, 只在涂层内检测到 O 原子的存在, 基体内氧含量极低, 可忽略。这主要是因为 400 °C, 氧化温度较低, O 的扩散速率低。图 4-11(b)为 Cr 涂层经过 600 °C 氧化 120 h 后的界面显微组织图。氧化后涂层/基体界面基体结合紧密, 没有明显缺陷。对涂层中的点 C 和基体中的点 D 进行了 EDS 测试, 结果如表 4-1 所示。结果表明, Cr 涂层内检测到少量的 O 原子, 基体中 O 原子含量极少。对界面进行 EDS 面扫,

结果表明涂层中主要是 Cr, 和极少含量的 O 原子, 基体中几乎看不到 O 元素的分布。这主要因为涂层表面形成了致密的 Cr_2O_3 , 阻挡了氧的向内扩散如图 4-6(b) 所示。图 4-11(c) 为 Cr 涂层在 800 °C 氧化 40 h 后的界面显微组织图。结果表明, 涂层表面已经被氧化, 呈凹凸不平状, 但涂层/基体的界面结合依旧紧密。对涂层中的点 E 和基体中的点 F 进行了 EDS 分析, 结果如表 4-1 所示。结果表明, 涂层内的 O 含量升高, 基体中的氧含量为 5.62 at.%, 基体中氧原子含量升高。这可能是在氧化过程中两侧开裂如图 4-4(c), 导致在后续的氧化过程中 O 原子通过裂纹直接进入基体内, 导致基体内 O 含量升高。对界面进行 EDS 面扫, 结果如图 4-11(c) 所示, 基体中的氧元素含量升高。在此阶段里 Cr_2O_3 膜层变的更加致密如图 4-6(c) 所示, 进一步阻挡 O 原子向内扩散。说明在 800 °C 下氧化了 40 h 厚 Cr 涂层依旧能够很好保护基体不被氧化。

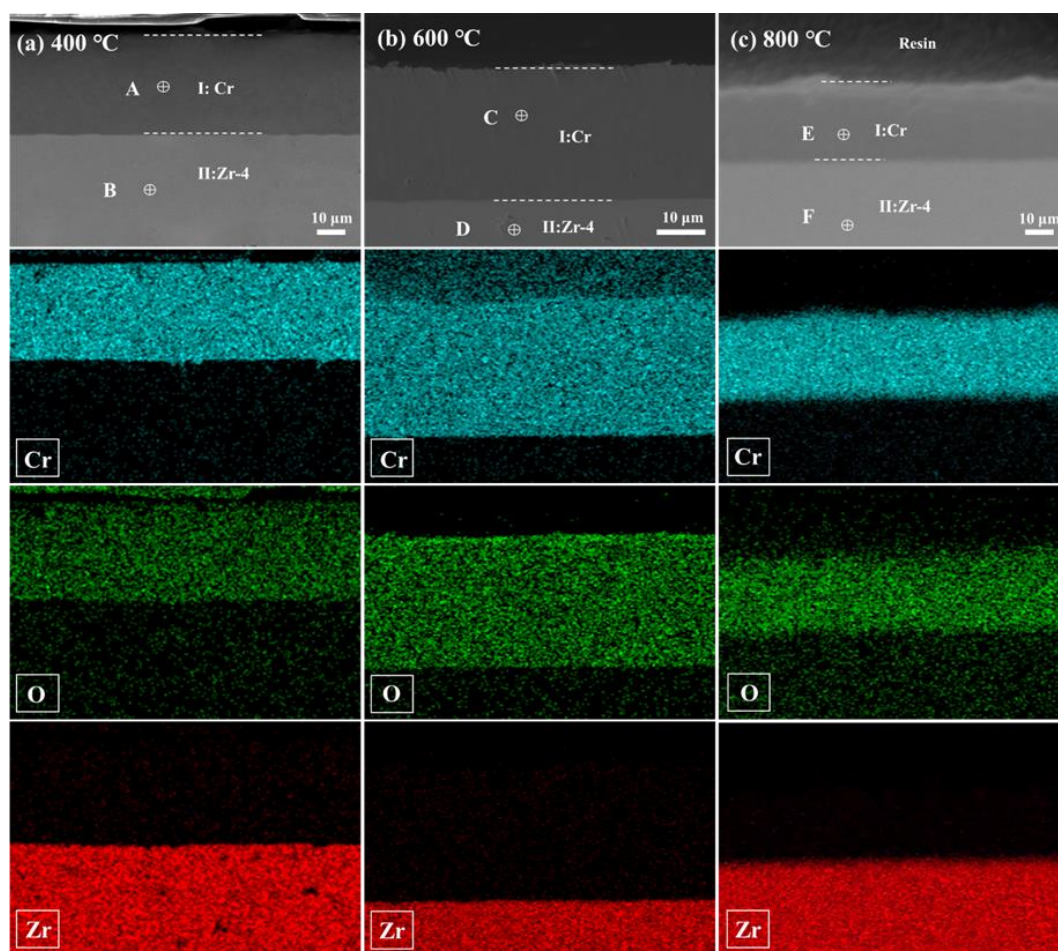


图 4-11 厚 Cr 涂层氧化后的界面图和 EDS 面扫图: (a) 400 °C 氧化 120 h, (b) 600 °C 氧化 120 h, (c) 800 °C 氧化 40 h

图 4-12 为 FeCrAl 合金在不同温度下氧化不同时间的界面 SEM 图。图 4-12(a) 是 FeCrAl 合金经过 400 °C 氧化 120 h 的界面图, 可以看到由于温度较低, 在合

金表面并没有明显的氧化层生成,通过点 D 的 EDS 分析结果如表 4-2 所示,在合金的表层有较高的 O 含量,但是并没有生成明显的 Fe_2O_3 层。图 4-12 (b)是 FeCrAl 合金经过 600°C 氧化 120 h 的界面图,可以看到随着温度的升高,在合金表面观察到一些氧化物颗粒存在,通过点 E 和 F 的 EDS 分析,结果如表 4-2 所示,这些氧化物颗粒近似为 Fe_2O_3 氧化物,而在内部没有检测到 O 元素存在。图 4-12(c)是 FeCrAl 合金经过 800°C 氧化 240 h 的界面图,可以看到随着温度的升高,在合金表面观察到很明显的氧化物层,通点 G 和 H 的 EDS 分析,结果如表 4-2 所示,氧化物层为 Fe_2O_3 ,而在内部没有检测到 O 元素存在。长时间的氧化 FeCrAl 合金表面已经被氧化深度约 $20\text{ }\mu\text{m}$ 。

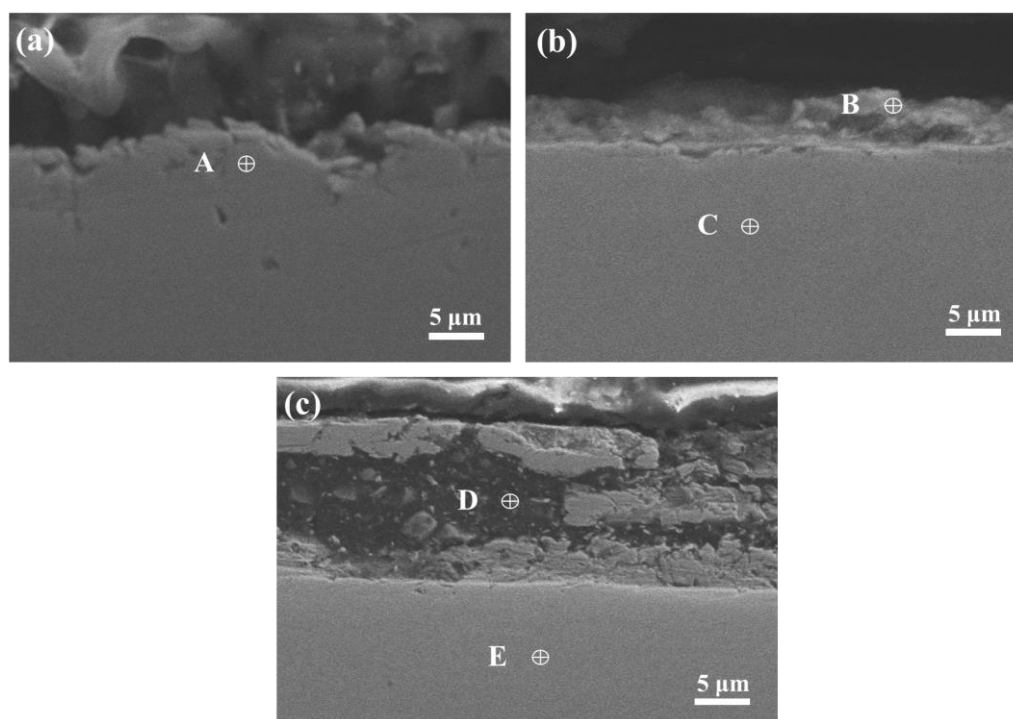


图 4-12 FeCrAl 合金在不同温度氧化后的界面图: (a) 400°C 氧化 120 h, (b) 600°C 氧化 120 h, (c) 800°C 氧化 240 h

对比两组样品界面分析结果,在 $400\sim 800^\circ\text{C}$ 条件下氧化后,厚 Cr 涂层虽然在 800°C 条件下侧边发生开裂,但仍可以保护基体不被氧化,FeCrAl 合金在不同温度条件下长时间的氧化下,样品已经保持优异的抗氧化性。

表 4-1 厚 Cr 涂层在不同温度氧化增重后界面不同位置点扫结果

at. %	A	B	C	D	E	F
Zr	—	99.26	—	99.12	—	94.38
O	5.53	0.74	9.58	0.88	21.12	5.62
Cr	94.47	—	90.42	—	78.88	—

表 4-2 FeCrAl 合金在不同温度氧化增重后界面不同位置点扫结果

at. %	A	B	C	D	E
O	31.55	66.95	—	49.40	—
Cr	8.9	4.32	14.49	9.65	14.01
Al	10.06	2.09	10.03	8.42	9.20
Fe	49.48	26.64	75.48	32.54	76.79

为了进一步研究厚 Cr 涂层在工况下的氧化行为，对氧化前后涂层/基体界面进行了 EPMA 表征，如图 4-13 所示。

图 4-13 中白色线表示是厚 Cr 涂层在不同温度氧化后的 EPMA 线扫位置。图 4-13(a)是厚 Cr 涂层经过 400 °C 氧化 120 h 后的界面显微组织图，可以看到 400 °C 时 O 含量在整个涂层分为两部分在靠近表面约 10 μm 距离几乎没有检测到 O 元素含量，在靠近基体另一侧 O 元素被检测到，这可能是因为本身基体中 O 元素含量较高，当温度升高后 O 原子开始向 Cr 涂层扩散，扩散距离约为涂层厚度一半。600 °C、800 °C 时由于温度升高空气 O 元素扩散速率加快，扩散距离至整个涂层厚度。此外，在界面处看到 Fe 元素含量突然升高，宽度大约有 2 μm 。

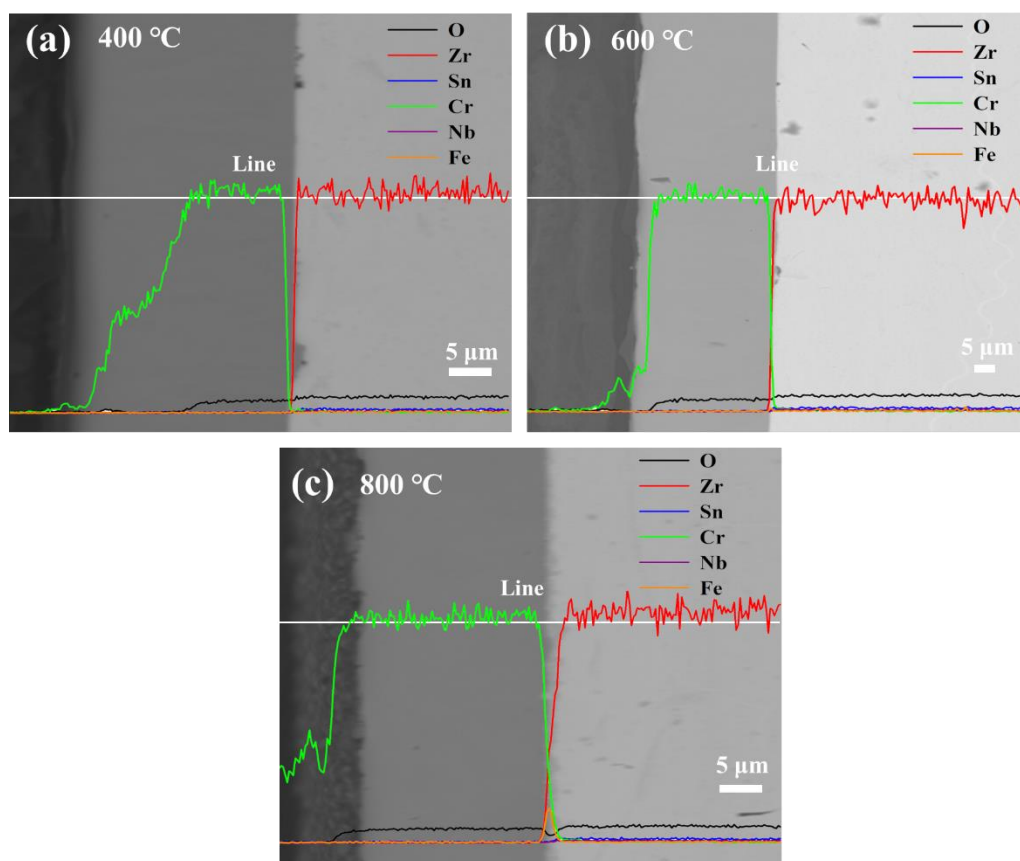


图 4-13 厚 Cr 涂层氧化后的 EPMA 线扫图: (a) 400 °C, (b) 600 °C, (c) 800 °C

图 4-14 为厚 Cr 涂层氧化前 EPMA 界面和对应元素面扫图。如图 4-14(a)(b) 可以看到 Cr 涂层界面与基体结合紧密, Cr 涂层与基体之间有明显的界面, 界面处没有观察到明显缺陷。通过分析元素的面扫结果, 可以看到基体内的 O 含量较高, 对制备 Cr 涂层过程进行分析, Cr 涂层是在高真空的环境下进行的期间不会有 O 元素存在, 所以基体中丰富的 O 元素与磁控溅射制备的 Cr 涂层一样可能是来自 Zr-4 合金本身。Sn、Nb 等元素在基体内分布均匀没有明显偏析现象发生。此外, 可以看到涂层中 Cr 元素同样出现分布不均匀的情况, 具体原因见第三章。

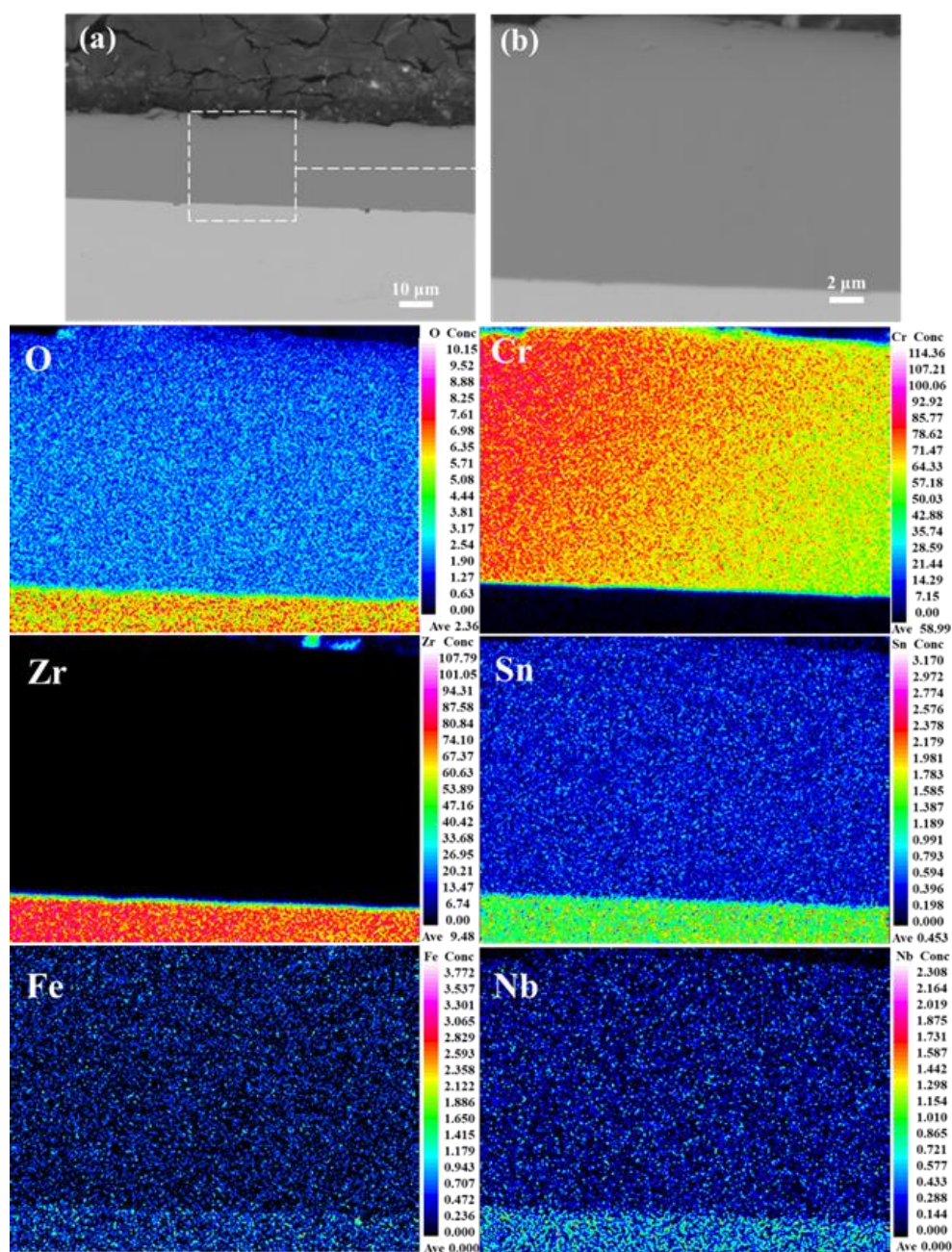


图 4-14 厚 Cr 涂层氧化前的 EPMA 图: (a) 界面图, (b) 图(a)中的局部放大图和元素面扫图

图 4-15 为厚 Cr 涂层经过 400 °C 氧化后的 EPMA 表征结果和元素面扫结果图。可以看到经过 120 h 的长时间氧化, 界面处涂层与基体结合紧密, 基体中的 O 元素含量比未氧化时略低。涂层/基体界面分明没有任何明显的扩散或者偏析发生。与 SEM 不同的是在 EPMA 测试结果中 O 元素含量要比 SEM 测试结果要高, (其原因第三章已经解释过) 其中的部分 O 元素可能是来自基体本身, 虽然有很高的 O 含量, 但是 ZrO_2 在此 O 含量下并不能形核, 基体未被氧化。

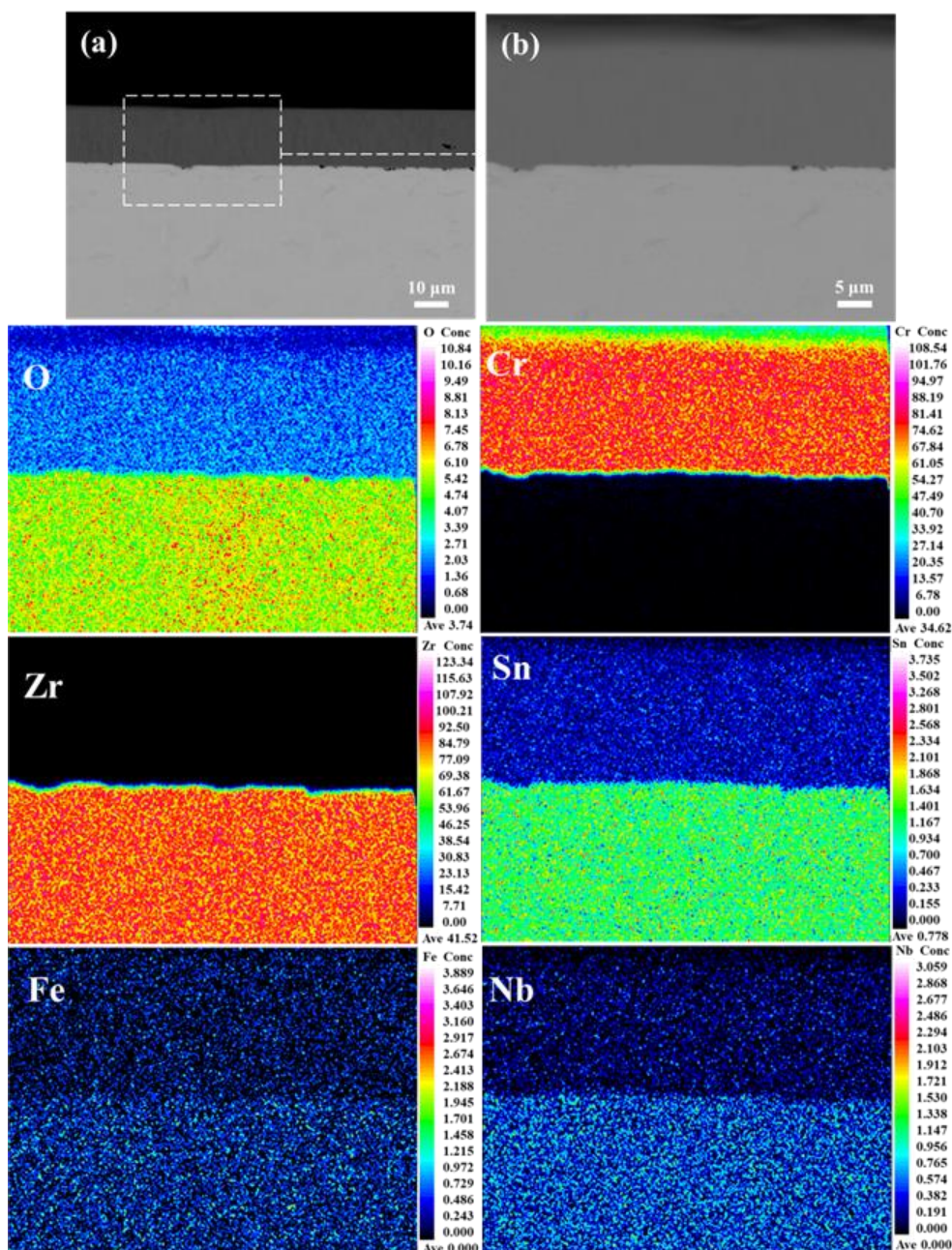


图 4-15 厚 Cr 涂层在 400 °C 氧化 120 h 后的 EPMA 图: (a) 界面图, (b) 局部放大图和元素面扫图

图 4-16 为厚 Cr 涂层经过 600 °C 氧化后 EPMA 界面和对应的元素面扫图。结果表明经过 120 h 的氧化, 涂层与基体结合紧密, 基体中的 O 元素含量相比于 400 °C 稍有降低, 这因为在 600 °C 时样品表面已经有 Cr_2O_3 氧化物生成如图 4-6(b) 所示, 可以阻止一部分 O 原子向内扩散。由于生成的氧化物很少在 SEM 和 EPMA 的界面图中都没有被检测到。此外, 可以看到 Fe 元素在涂层/基体界面处出现了轻微的富集。

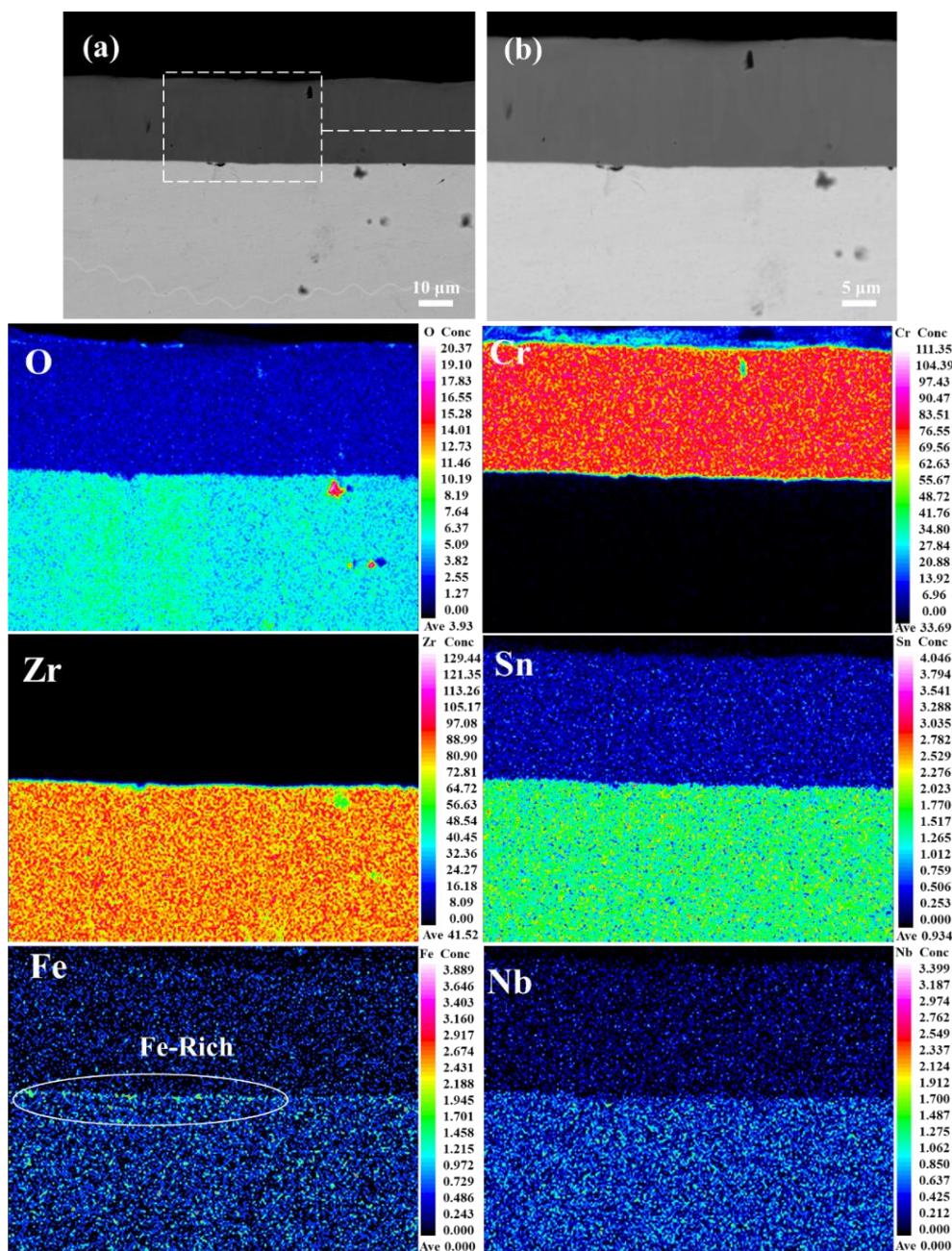


图 4-16 厚 Cr 涂层在 600 °C 氧化 120 h 后的 EPMA 图: (a) 界面图, (b) 局部放大图和元素面扫图

图 4-17 和图 4-18 为厚 Cr 涂层经过 800 °C 氧化后 EPMA 界面图和对应的元素面扫图。可以看到经过 40 h 的长时间氧化, Cr 涂层与基体结合依旧紧密。图 4-17 中可以看到基体中的 O 含量比 600 °C 稍高一些, 这可能是因为温度升高 O 原子扩散速度加快, 有些位置表面没有形成氧化物层, O 原子能够通过 Cr 涂层扩散进入基体。

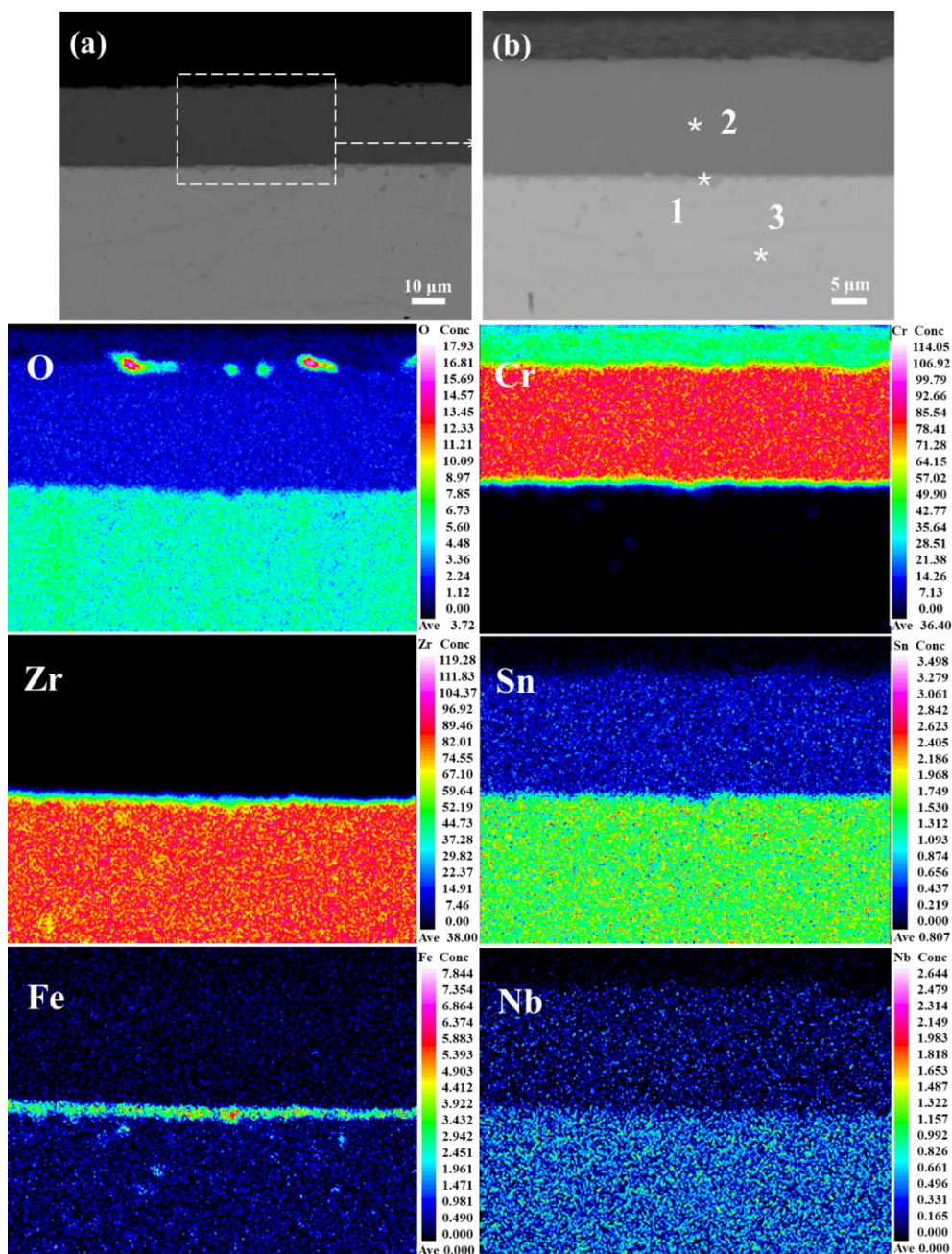


图 4-17 厚 Cr 涂层在 800 °C 氧化 40 h 后的 EPMA 图: (a) 界面图, (b) 局部放大图和元素面扫图

图 4-18 涂层界面图中看到表层有明显的 Cr_2O_3 氧化物层生成, 基体中的 O 元素含量较低。说明 Cr_2O_3 氧化物层对于阻挡 O 元素向内有很明显的效果。此外, 由于 Cr-Zr 在高温下会发生扩散, 在界面处会发生固态反应, 形成金属间化合物 ZrCr_2 ^[83], 在涂层/基体界面处有 0.5 μm 左右的 Zr-Cr 扩散层。Cr 原子的扩散系数高于 Zr, Cr 原子在 Zr 中的溶解度较高。因此, Cr 会优先向内扩散并溶解在基体中^[84]。Wang 等人^[85]测得在 900~1200 °C 氧化后 Cr-Zr 层厚度分别约为 0.8、1.2、1.5 和 2.0 μm。

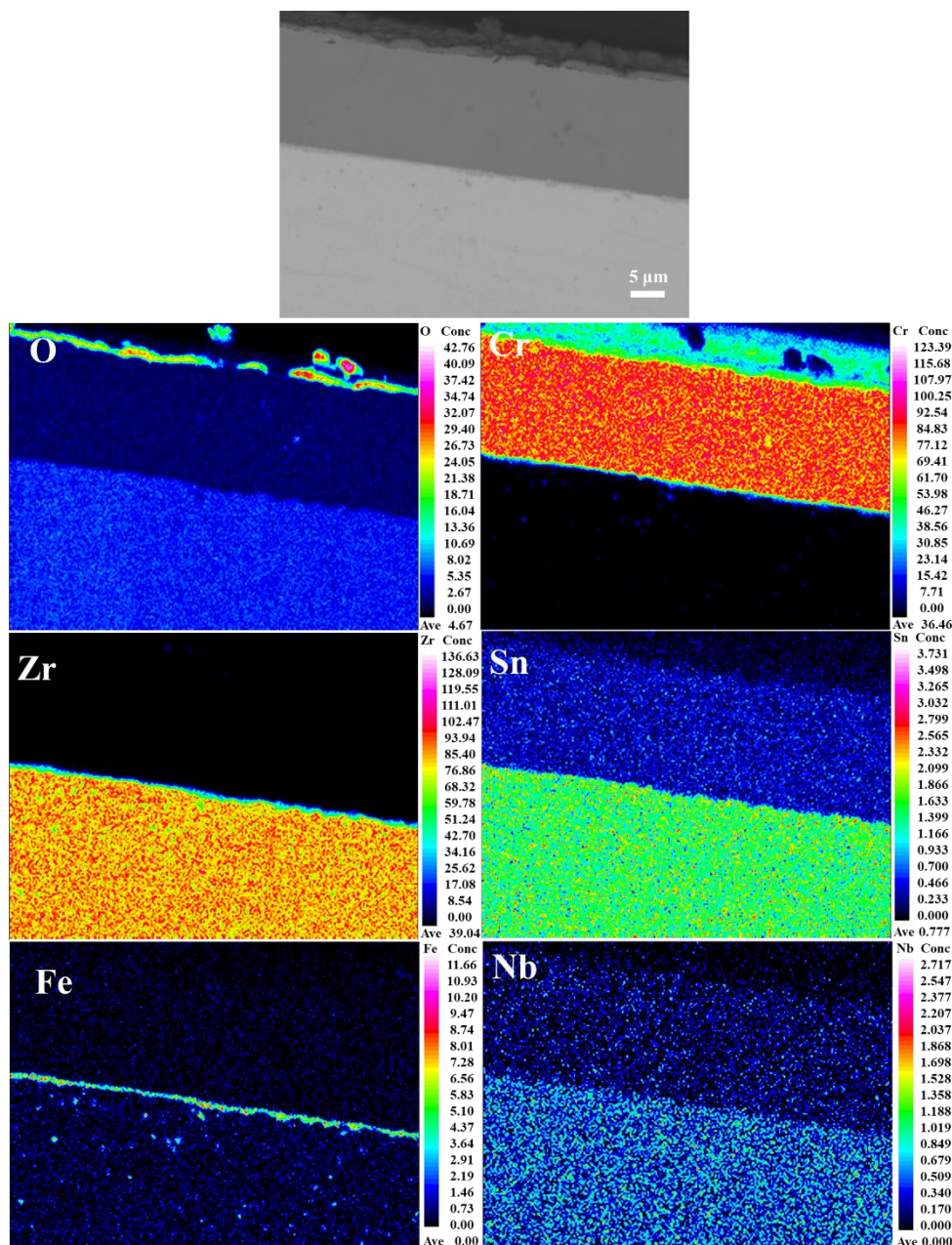


图 4-18 厚 Cr 涂层在 800 °C 氧化 40 h 后的 EPMA 图: (a) 界面图, (b) 局部放大图和元素面

此外, 600 °C 时发现的 Fe 元素在涂层/基体界面处轻微富集, 在 800 °C 时变的非常明显。对涂层、涂层/基体界面、基体三位置做相应点分析结果如表 4-3 所示, 可以看到在界面处 (点 1) Fe 元素含量很高, 进一步说明 Fe 元素在界面处富集。据报道 Fe 元素在 β -Zr 中有很高的扩散速率, 扩散系数约是 $3.41 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [86, 87]。有研究表明在挤压态和冷加工的加工应力消除处理中发现 Fe 元素会在 α -Zr 边缘富集 [88-90]。

本文的氧化实验温度为 800 °C, 在锆合金的相变温度附近, 在氧化过程中反

复取样过程中样品可能会发生相变,这可能会导致 Fe 元素在涂层/基体界面富集。根据界面处元素分析(点 1)推测可能有亚稳态相: Zr(Fe,Cr)_2 生成。此外, O 元素在 Cr 涂层和界面处未被检测到,这再次说明 Cr 涂层对基体有着优异的保护作用。

表 4-3 EPMA 图对应点的点扫结果

at. %	1	2	3
O	0	0	10.89
Cr	40.64	99.98	0.42
Zr	37.38	0	87.67
Fe	21.87	0.02	0.07
Sn	0	0	0.73
Nb	0.11	0	0.22

通过 EPMA 的分析结果,发现 Fe 元素在 Cr/Zr 界面富集,推测有 Zr(Fe,Cr)_2 生成,针对这一问题。本文进一步通过 FIB 制备了厚 Cr 涂层在 600 °C 和 800 °C 条件下氧化后具有代表性的 Cr/Zr 界面 TEM 薄片,并使用 TEM 对其进行了表征。如图 4-19 和 4-20 所示。

图 4-19(a)显示了厚 Cr 涂层在 600 °C 氧化 120 h 后 Cr/Zr 界面处 TEM 图像,可以看到从上到下依次有三层结构。如图 4-19(d)-(i)显示了三层结构的 HRTEM 图像以及相应的傅立叶变换(FFT),证实三层结构依次为 Cr 涂层、 Zr(Fe,Cr)_2 层以及 Zr-4 基体层。Li 等人^[91]在研究 Zr-Fe-Cr 三元体系 580 °C 和 700 °C 等温截面,结果表明两个温度下都存在 Zr(Fe,Cr)_2 相。此外,还有研究表明 Cr 涂层的 1000 °C 以上的高温条件下同样发现了 Zr(Fe,Cr)_2 金属间 Laves 相,并且 Zr(Fe,Cr)_2 金属间 Laves 相能够明显的影响到 Cr 涂层抗氧化性^[22, 92]。进一步通过面扫发现 Zr(Fe,Cr)_2 扩散层厚度并不均匀,其平均厚度约 70 nm,受温度与原子扩散速度影响,600 °C 时 Zr(Fe,Cr)_2 扩散层的厚度很薄,如图 4-19(j)-(n)所示。

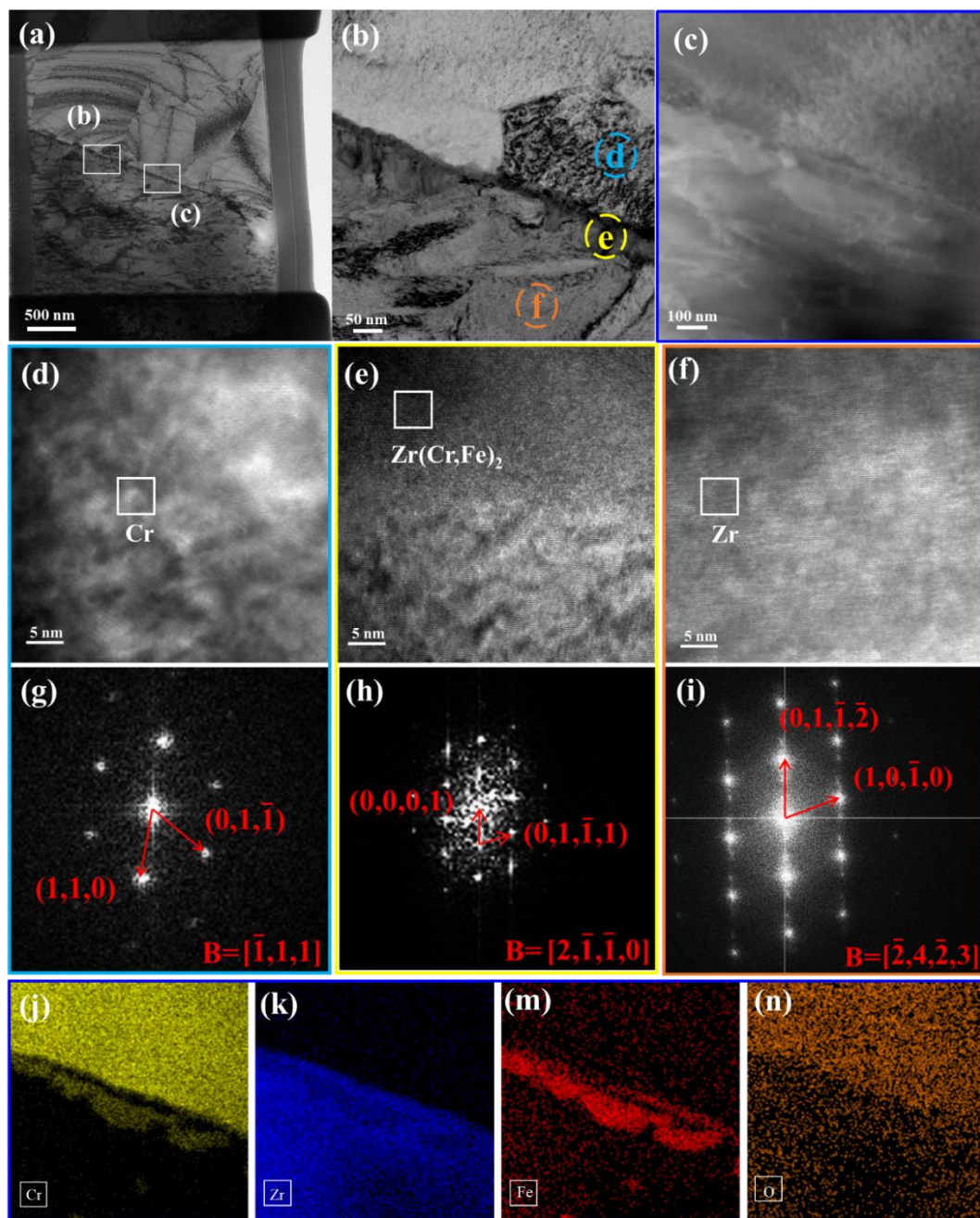


图 4-19 厚 Cr 涂层在 600 °C 氧化后涂层与基体界面处 TEM 图：(a) 为低倍下界面形貌，(b)(c) 为(a)中区域放大图，(d)-(f) 对应(b)中每层的 HRTEM 图，(g)-(i) 为相应的 FFT，(j)-(n) 为图(c)的面扫图

图 4-20(a)显示了厚 Cr 涂层在 800 °C 氧化后 Cr/Zr 界面处 TEM 图像，从上到下有很明显的三层结构，并且中间的扩散层较厚。如图 4-20(d)-(i)是显示了三层结构的 HRTEM 图像以及相应的傅立叶变换（FFT），证实三层结构依次为 Cr 涂层、 $\text{Zr}(\text{Fe,Cr})_2$ 扩散层以及 Zr-4 基体层。通过进一步的面扫图发现，其平均厚度约 500 nm，这与 EPMA 中表征结果相同，如图 4-20(j)-(n)所示。

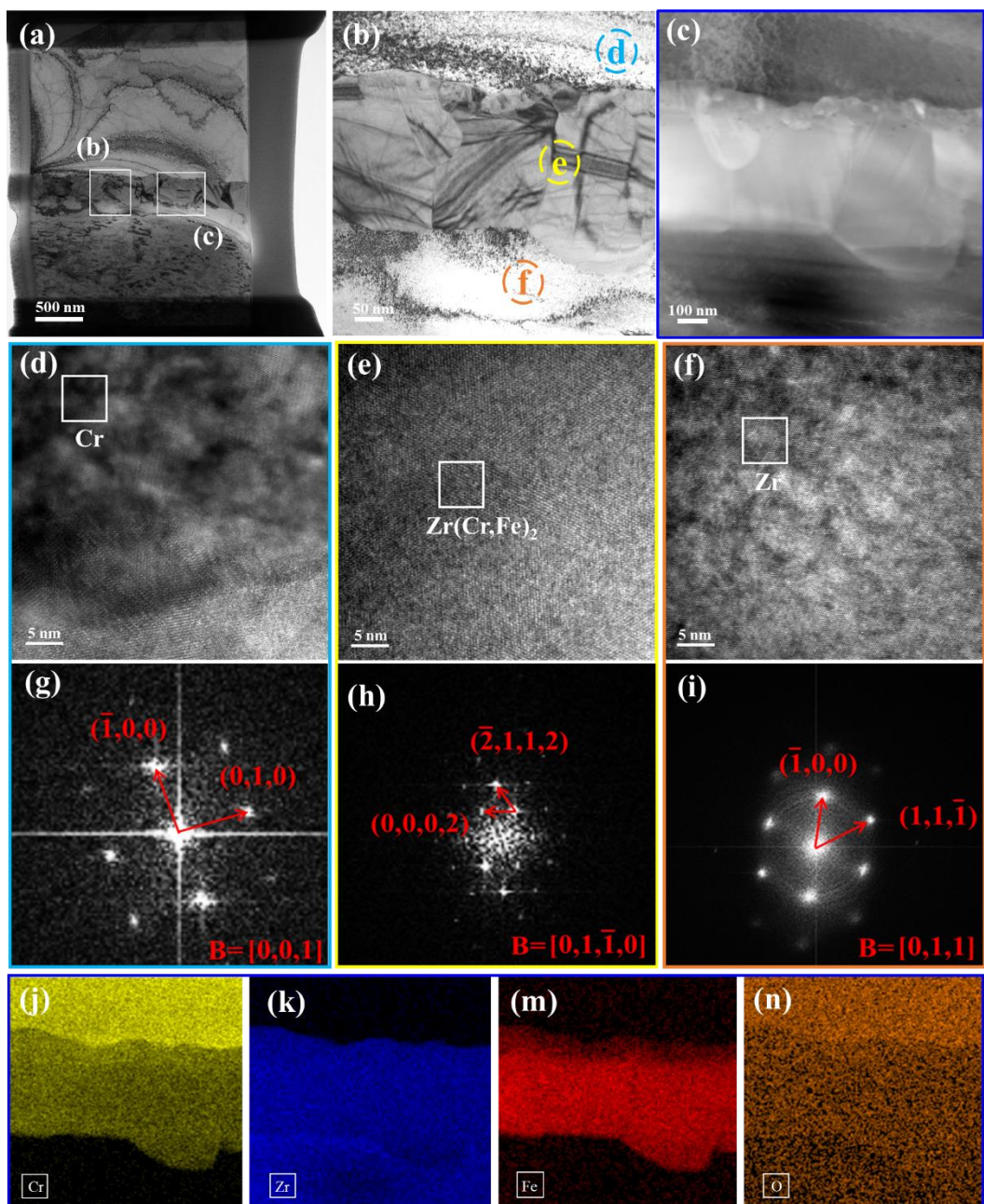


图 4-20 厚 Cr 涂层在 800 °C 氧化后涂层与基体界面处 TEM 图：(a) 为低倍下界面形貌，(b)(c) 为(a)中区域放大图，(d)-(f) 对应(b)中的每层的 HRTEM 图，(g)-(i) 为相应的 FFT，(j)-(n) 为图(c)的面扫图

综上所述，TEM 结果表明， $Zr(Fe,Cr)_2$ 扩散层在 600 °C 氧化 120 h 就已经形成了。长时间的氧化导致 Cr 向基体内扩散，Zr、Fe 向涂层内扩散，在界面处形成 $Zr(Fe,Cr)_2$ 扩散层，并且随着温度升高，扩散速度加快， $Zr(Fe,Cr)_2$ 扩散层越来越厚。

4.4 氧化动力学与氧化机理分析

(1) **氧化动力学分析** 图 4-21 是厚 Cr 涂层和 FeCrAl 合金在不同温度下的氧化动力学拟合曲线。如图 4-21(a)(b)是厚 Cr 涂层和 FeCrAl 合金在 400 °C 条件下的氧化动力学拟合曲线,可以得出两组样品的氧化动力学曲线基本遵守抛物线规律,厚 Cr 涂层氧化动力学常数 k_p 值为 $2.13 \times 10^{-9}(\text{mg}/\text{cm}^2)^2/\text{s}$, FeCrAl 合金的氧化动力学常数 k_p 值为 $2.91 \times 10^{-9}(\text{mg}/\text{cm}^2)^2/\text{s}$, Cr 涂层的氧化速率和 FeCrAl 合金为同一个数量级。厚 Cr 涂层氧化速率常数 k_p 约是 FeCrAl 合金的 2/3,约是 Zr-4 合金的 1/5,约是 C-2 Cr 涂层的 1/4 (Zr-4 合金 k_p 为 1.04×10^{-8} , C-2 Cr 涂层 k_p 为 7.67×10^{-9}) 图 4-21(c)(d)是厚 Cr 涂层和 FeCrAl 合金在 600 °C 条件下氧化动力学拟合曲线,两组样品的氧化动力学曲线同样遵守抛物线规律,厚 Cr 涂层氧化动力学常数 k_p 值为 $4.56 \times 10^{-8}(\text{mg}/\text{cm}^2)^2/\text{s}$, FeCrAl 合金的氧化动力学常数 k_p 值为 $1.05 \times 10^{-8}(\text{mg}/\text{cm}^2)^2/\text{s}$,厚 Cr 涂层的氧化速率和 FeCrAl 合金为同一个数量级。厚 Cr 涂层氧化速率常数 k_p 约是 FeCrAl 合金的 5/1,约是 Zr-4 合金的 1/19,约是 C-2 Cr 涂层的 1/5 (Zr-4 合金 k_p 为 8.65×10^{-7} , C-2 Cr 涂层 k_p 为 2.39×10^{-7}) 400 °C、600 °C,厚 Cr 涂层样品由于长时间氧化,表面形成保护性的氧化膜保护基体不被氧化。图 4-21(e)(f)是厚 Cr 涂层和 FeCrAl 合金在 800 °C 条件下氧化动力学拟合曲线,可以得到厚 Cr 涂层的氧化动力学曲线在氧化 30 h 同样遵循抛物线规律,但是在氧化后期,厚 Cr 涂层两侧开裂,导致基体直接暴露在空气中,氧化速率迅速升高。氧化前期,厚 Cr 涂层氧化动力学常数 k_p 值为 $2.11 \times 10^{-5}(\text{mg}/\text{cm}^2)^2/\text{s}$ 。FeCrAl 合金的氧化动力学常数 k_p 值为 $1.18 \times 10^{-5}(\text{mg}/\text{cm}^2)^2/\text{s}$,厚 Cr 涂层氧化速率常数 k_p 约是 FeCrAl 合金的 2/1,约是 C-2 Cr 涂层的 1/46 (C-2 Cr 涂层 k_p 为 9.75×10^{-4}) 这表明厚 Cr 涂层与 FeCrAl 合金依旧保持优异的抗氧化性。

因此,厚 Cr 涂层在 400 °C、600 °C 长时间氧化过程中,氧化动力学行为遵守抛物线规律。随着温度升高,抛物线速率常数不断增大,厚 Cr 涂层氧化速率与 FeCrAl 合金相同。在 800 °C 条件下氧化 30 h 的过程中,氧化动力学遵循抛物线规律,但随着氧化时间延长至 40 h,氧化速率突然加剧,这是因为涂层两侧固定样品处没有膜层发生开裂,导致基体直接暴露在空气中,氧化速率上升。FeCrAl 合金依旧保持优异抗氧化性。综上所述,多弧离子镀制备厚 Cr 涂层在 400~800 °C 条件下氧化速率比 Zr-4 合金低,这主要是因为高温条件下,涂层表面会生成一层有效的 Cr_2O_3 氧化层保护基体不被氧化。FeCrAl 合金其优异的抗氧化性,特别是在 800 °C 条件下坚持 240 h 甚至可能更久,都充分体现出其优异的抗高温氧化性和热稳定性。

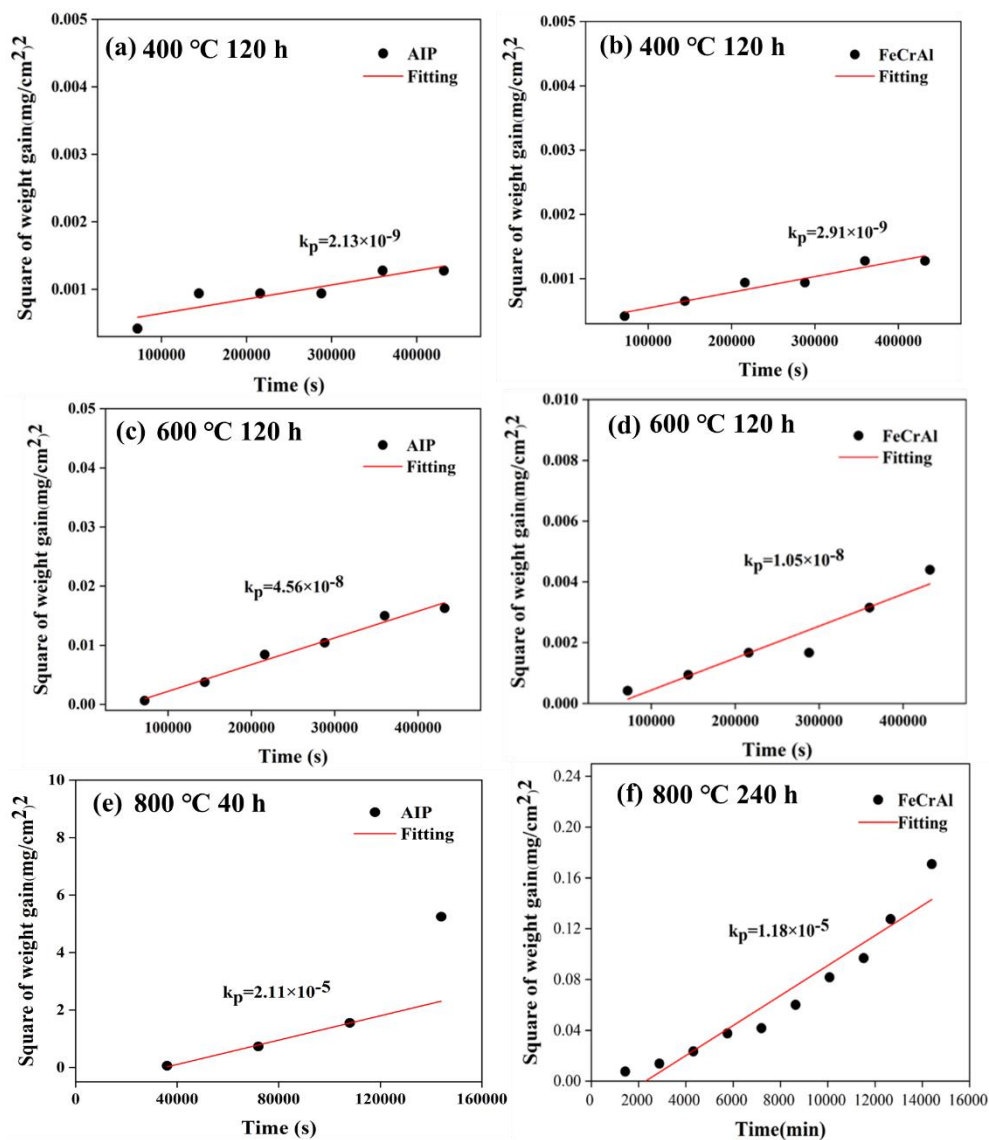


图 4-21 试样在不同温度的氧化动力学拟合曲线: (a)(c)(e) 厚 Cr 涂层, (b)(d)(f) FeCrAl 合金

(2) 氧化机理分析 多弧离子镀技术制备的厚 Cr 涂层具有强烈的(200)晶面的择优取向, 同时, Cr(200)优先取向具有较高表面能, 有利于 O 原子的吸附及其与厚 Cr 涂层的反应^[93], 减缓 O 原子向内扩散速率。基于上述实验结果, 图 4-22 是厚 Cr 涂层在 400~800 °C 下氧化不同时间示意图。该过程可分为三个主要阶段: 厚 Cr 涂层缓慢氧化、厚 Cr 涂层快速氧化以及 Zr-Cr 相互扩散。

400 °C 时, 由于温度较低, O 原子的扩散速率较慢, 长时间的氧化仅有少量的 O 原子通过晶界扩散到涂层内部, 一部分的 O 原子在表面与厚 Cr 涂层发生反应。此时, 厚 Cr 涂层与空气中的氧相互作用较弱, 被认为处于缓慢氧化阶段。具体氧化过程如图 4-22(a)所示。

600 °C时，温度升高，O 原子扩散速度加快，且在表面的 O 原子与 Cr 原子结合生成 Cr_2O_3 氧化物如图 4-4(b)所示，阻挡 O 原子向内扩散。同时，由于涂层较厚进入基体的 O 原子含量很少，说明在外表面生成的 Cr_2O_3 氧化物能够有效的阻挡 O 原子向内扩散，有效的保护基体免受氧化。同时，Fe 元素在 Cr/Zr 界面处有少许富集，这是由于 $\text{Zr}(\text{Fe},\text{Cr})_2$ 金属间 Laves 相的形成^[94]。此阶段有明显的氧化物形成，被认为处于快速氧化阶段。具体氧化过程如图 4-22(b)所示。

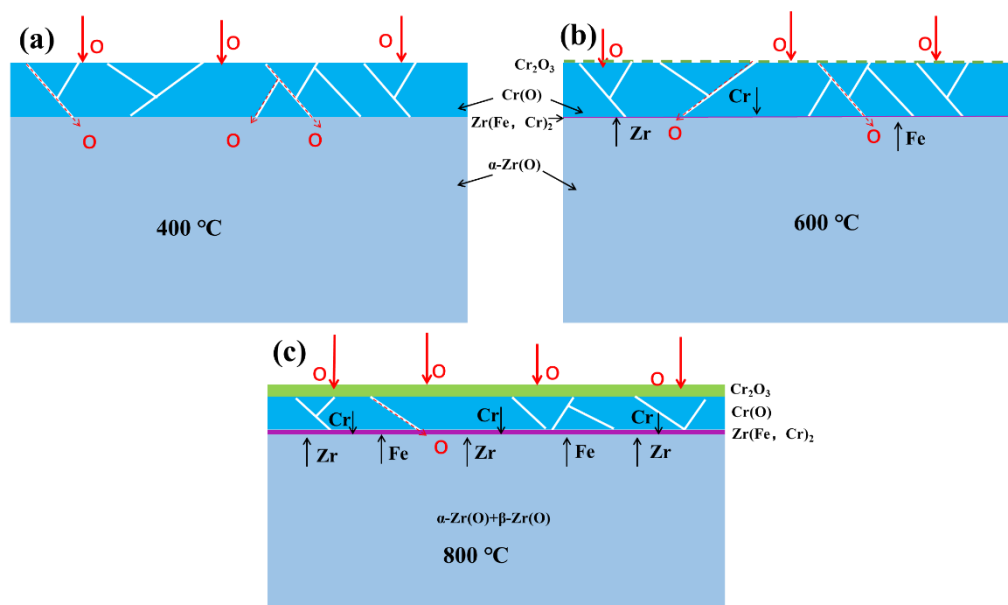


图 4-22 厚 Cr 涂层的氧化过程示意图：(a) 400 °C，(b) 600 °C，(c) 800 °C

800 °C时，温度升高，厚 Cr 涂层持续消耗，表面的 Cr_2O_3 氧化物变的更加致密。厚 Cr 涂层在快速氧化时，Fe 元素在 Cr/Zr 界面富集明显，Zr 和 Cr 原子扩散加快，并在界面处形成较厚 $\text{Zr}(\text{Fe},\text{Cr})_2$ 金属间 Laves 相。此外，有研究表明在 O 原子扩散发生的同时，在 Cr 涂层和扩散层之间的界面会形成基体 Zr 扩散通道，Zr 沿着这些晶界向厚 Cr 涂层扩散^[22]。温度的升高直接影响元素的扩散和迁移速率，从而加速氧化反应。氧化过程如图 4-22(c)所示。

由此得出多弧离子镀制备的厚 Cr 涂层在 400 °C、600 °C、800 °C时，抗氧化性优异的主要原因是表面生成 Cr_2O_3 氧化物，能够很好的阻止 O 原子向内扩散，保护基体不被氧化，又因为涂层较厚在 400~800 °C不被快速消耗（表面氧化和涂层/基体界面处扩散），所以在工况下厚 Cr 涂层能够长时间保护基体不被氧化^[95, 96]。

4.5 本章小结

本章通过对多弧离子镀制备的厚 Cr 涂层和 FeCrAl 合金在工况下不同温度

(400 °C、600 °C、800 °C) 的氧化行为, 分析并揭示了耐事故涂层和耐事故包壳材料在不同氧化时间的微观结构演变, 通过氧化动力学讨论了涂层的氧化机理。主要结论如下:

多弧离子镀制备厚 Cr 涂层致密, 没有裂纹等明显缺陷, 在(200)面表现出择优取向, 涂层与基体结合紧密, 涂层的结合力达到了 100 N, 涂层硬度为 186.8 HV。

(1) 厚 Cr 涂层在不同温度下氧化增重都遵循抛物线规律。在 400 °C 条件下氧化 120 h, 表面没有明显的 Cr_2O_3 氧化物层生成, 由于温度较低, 仅有少量的 O 进入到了基体内, 厚 Cr 涂层的 k_p 值为 $2.13 \times 10^{-9}(\text{mg}/\text{cm}^2)^2/\text{s}$, FeCrAl 合金的 k_p 值为 $2.91 \times 10^{-9}(\text{mg}/\text{cm}^2)^2/\text{s}$, 氧化速率常数与 FeCrAl 合金在同一数量级, 厚 Cr 涂层氧化速率常数 k_p 约是 FeCrAl 合金的 2/3。

(2) 600 °C 条件下氧化 120 h, 表面有明显的 Cr_2O_3 氧化物生成, 可以阻止一部分 O 原子向内扩散。此时, 在 Cr/Zr 界面处发生元素扩散形成了 $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ 金属间 Laves 相。虽然有扩散层形成, 但厚 Cr 涂层和 FeCrAl 合金的氧化动力学曲线同样遵守抛物线规律, 厚 Cr 涂层的 k_p 值为 $4.56 \times 10^{-8}(\text{mg}/\text{cm}^2)^2/\text{s}$, FeCrAl 合金的 k_p 值为 $1.05 \times 10^{-8}(\text{mg}/\text{cm}^2)^2/\text{s}$, 氧化速率常数与 FeCrAl 在同一数量级, 厚 Cr 涂层氧化速率常数 k_p 约是 FeCrAl 合金的 5/1, 厚 Cr 涂层能够保护基体长时间不被氧化。

(3) 800 °C 条件下氧化 40 h, 发现在固定样品处出现开裂, 导致氧化速率加快, 但是基体内部并未被氧化。样品表面的 Cr_2O_3 氧化物变的更加致密, 可以很好的保护基体不被氧化。Cr/Zr 界面处的 $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ 金属间 Laves 相厚度增加。在涂层表面未发生开裂时, 厚 Cr 涂层的 k_p 值为 $2.11 \times 10^{-5}(\text{mg}/\text{cm}^2)^2/\text{s}$ 。FeCrAl 合金的 k_p 值为 $1.18 \times 10^{-5}(\text{mg}/\text{cm}^2)^2/\text{s}$, 氧化速率常数与 FeCrAl 在同一数量级, 厚 Cr 涂层氧化速率常数 k_p 约是 FeCrAl 合金的 2/1。由此说明 33 μm 厚的 Cr 涂层能够较好保护基体在 400~800 °C 温度条件下不被氧化。研究结果对 Cr 涂层在正常工况下服役提供理论支撑。FeCrAl 合金作为耐事故候选材料, 其在 400~800 °C 条件下展现出优异的抗氧化性, 特别是在 800 °C 条件下坚持 240 h 甚至可能更久, 都充分体现出其优异的抗高温氧化性和热稳定性。

第 5 章 不同厚度 Cr 涂层的伪原位氧化行为研究

5.1 引言

前面两章，采用不同制备技术，制备了不同厚度的 Cr 涂层并研究其在高温条件下的氧化行为。分析不同厚度的 Cr 涂层在氧化后样品的表面与界面的微观组织演变。以 Zr-4 合金和 FeCrAl 合金作为对照组，得到了不同厚度 Cr 涂层的氧化行为表现。为耐事故涂层在正常服役条件下提供理论支撑。

本章在前两章的基础上，选择 800 °C、1200 °C 两个温度，采用伪原位的方法研究 C-2 Cr 涂层和厚 Cr 涂层在氧化初期的氧化行为。分析样品表面氧化物形成过程及界面不同氧化层的组织演变，进一步揭示 Cr 涂层在不同温度下的氧化行为，为耐事故材料在不同工况下的研究提供理论支撑。

5.2 800 °C 时 Cr 涂层的氧化行为研究

5.2.1 C-2 Cr 涂层的氧化行为研究

图 5-1 为磁控溅射制备 Cr 涂层在伪原位氧化过程的宏观图片，可以看到在氧化 10 min 后，表面金属光泽转变为浅绿色，随着氧化时间的延长，样品表面绿色逐渐变深，直到氧化 60 min 表面完全被绿色覆盖。

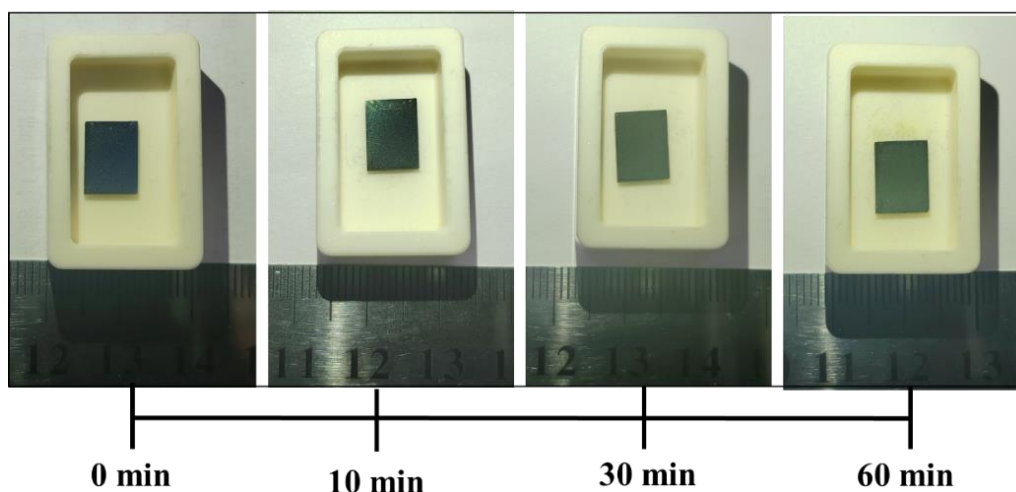


图 5-1 C-2 Cr 涂层氧化过程中的宏观图

图 5-2 是伪原位氧化过程中表面微观形貌。可以看到在样品氧化前表面呈现蠕虫状，如图 5-2(a)(e)。在 800 °C 条件下氧化 10 min 如图 5-2(b)(f) 可以看到样品

表面裂纹增多，这些裂纹产生的原因在第三章详细解释过，高倍下可以看到样品表面蠕虫状形貌发生了长大，同时有米粒状的白色颗粒出现，经 EDS 点分析被鉴定为 Cr_2O_3 氧化物颗粒。氧化 30 min 后，可以看到随着氧化时间的延长，表面的白色颗粒逐渐长大，如图 5-2(c)(g)。

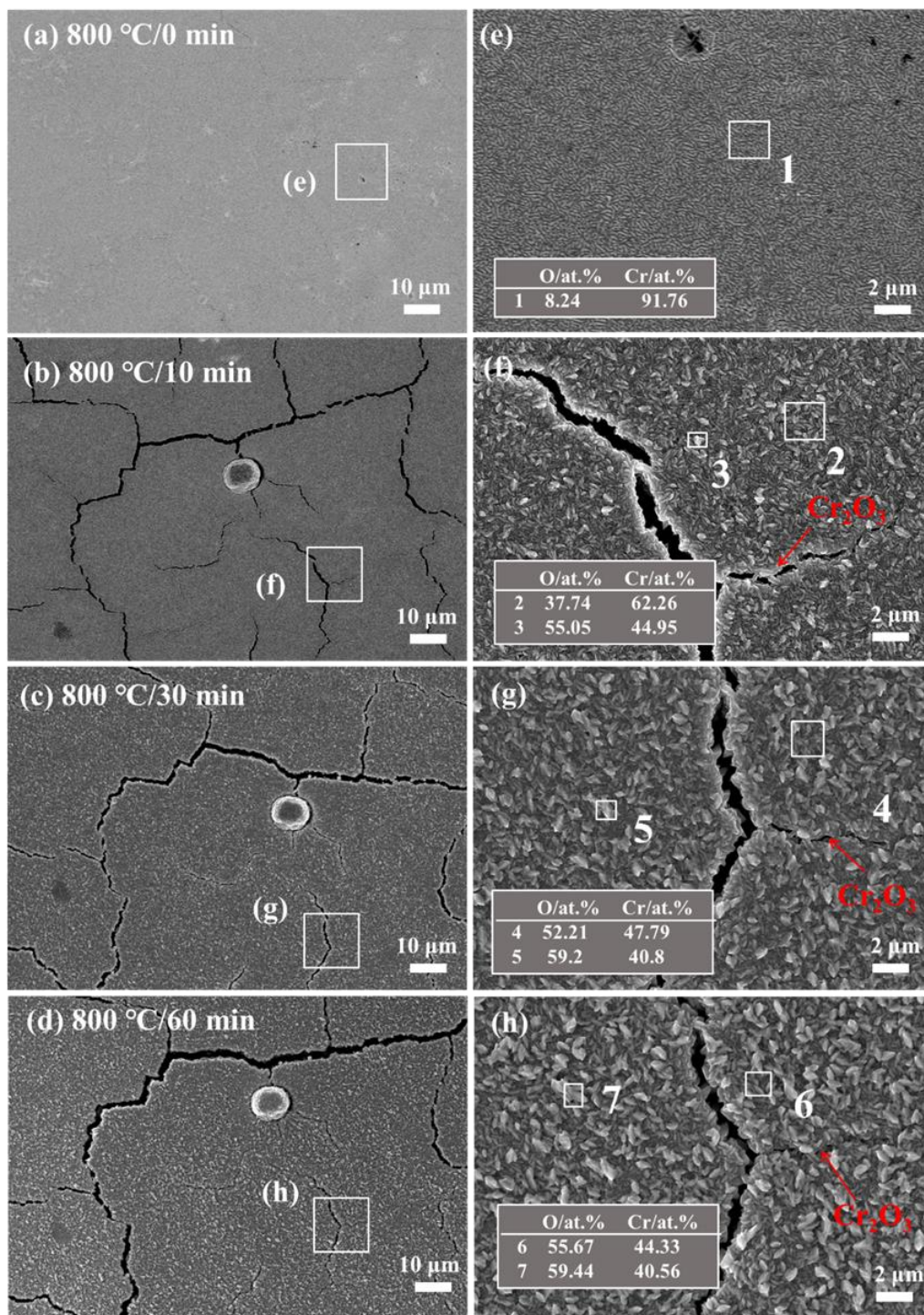


图 5-2 C-2 Cr 涂层氧化前后表面微观形貌：(a)(e) 氧化前，(b)(f) 10 min，(c)(g) 30 min，(d)(h) 60 min

此外，在氧化过程中可以看到一些裂纹的两侧有 Cr_2O_3 氧化物颗粒形成，其中一些较小尺寸的裂纹，氧化物从两侧逐渐向中间覆盖整个裂纹，这有利于阻挡 O 原子向内扩散，如图 5-2 中箭头所示。在氧化 60 min 后表面 Cr_2O_3 氧化物颗粒更加致密，小尺寸裂纹被氧化物覆盖，在氧化 60 min 后更加明显，如图 5-2(d)(h)。

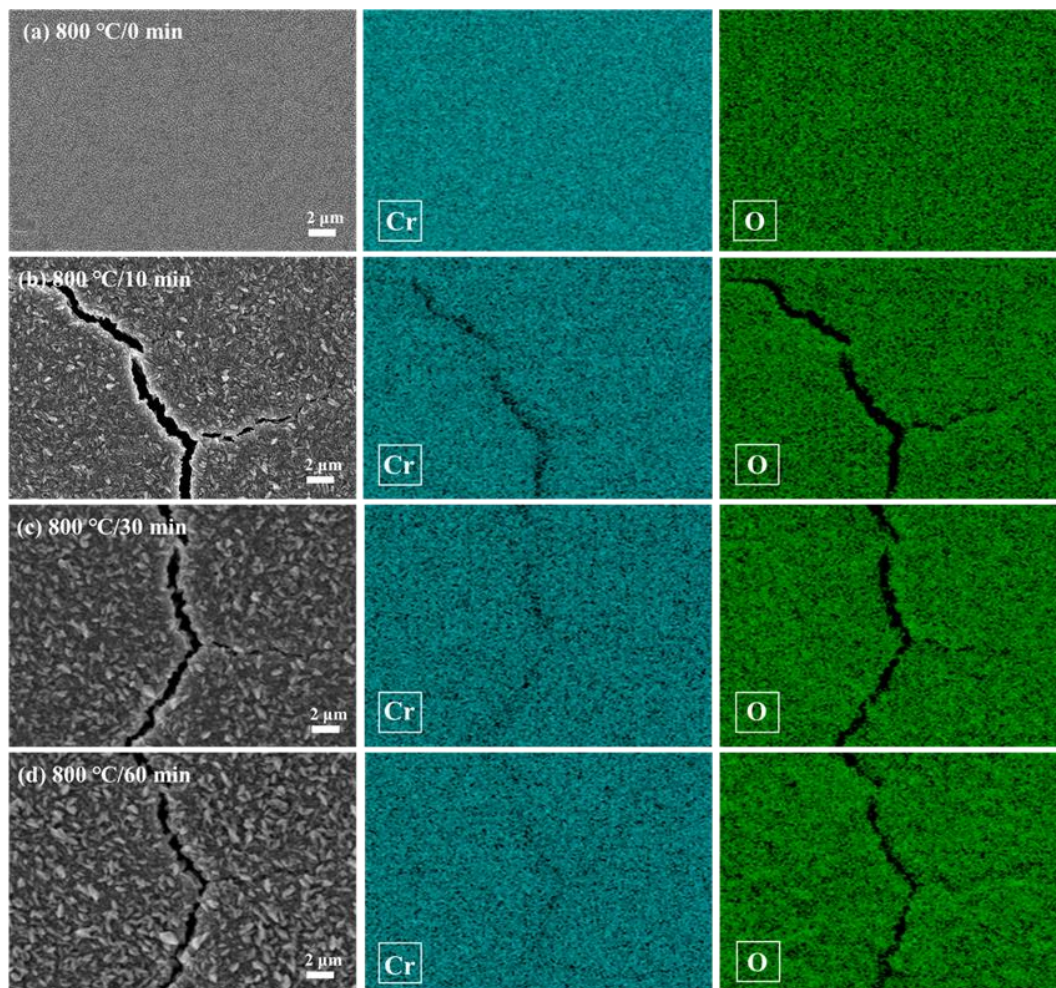


图 5-3 C-2 Cr 涂层氧化前后表面面扫图：(a) 氧化前，(b) 10 min，(c) 30 min，(d) 60 min

图 5-3 是伪原位氧化面扫图，可以看到面扫结果与上述结果相同，随着氧化时间延长较小的裂纹处 O 元素增多，几乎覆盖了裂纹。并未发现其他元素在裂纹边缘和表面出现。

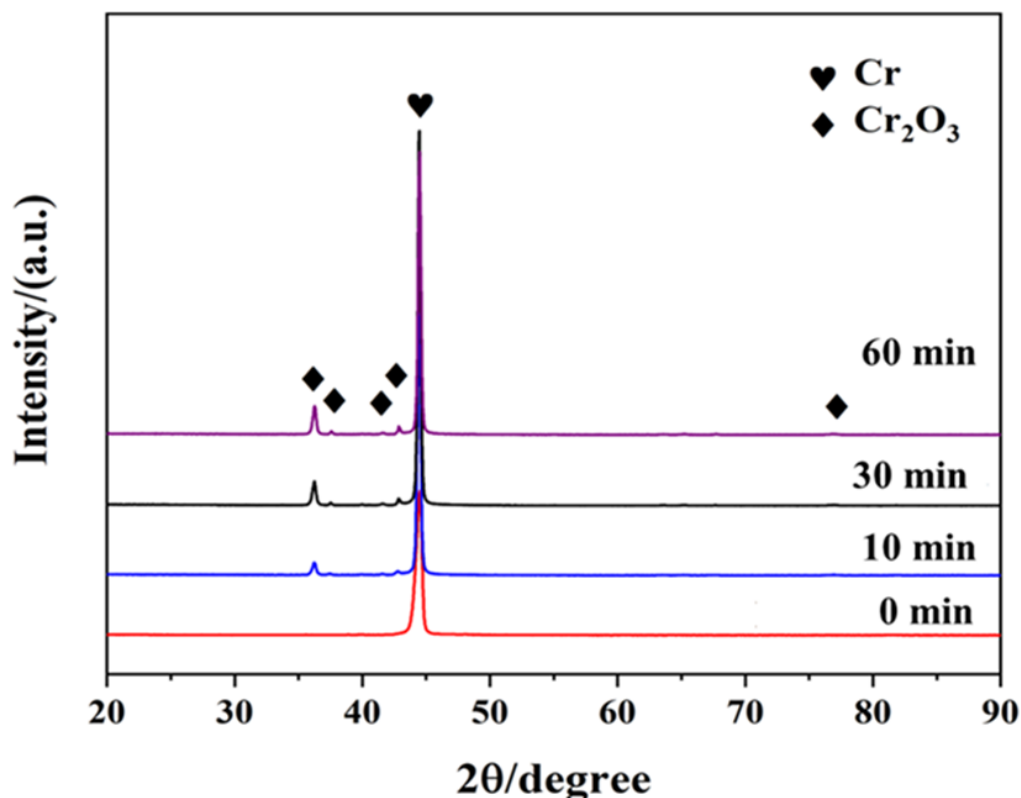


图 5-4 C-2 Cr 涂层在 800 °C 条件下氧化不同时间的 XRD 图谱

对磁控溅射制备的 Cr 涂层在 800 °C 氧化前后的表面进行了 XRD 表征，如图 5-4 所示。氧化前只有 Cr 的衍射峰出现，氧化 10 min，分析结果发现出现了多个 Cr_2O_3 的衍射峰，随着氧化时间延长， Cr_2O_3 衍射峰强度逐渐增强。由此说明虽然氧化时间较短， Cr_2O_3 氧化物已经在表面形成，随着氧化时间的延长逐渐致密。

图 5-5 是 C-2 Cr 涂层在 800 °C 条件下氧化 60 min 后的界面图和 EDS 结果。可以看到，在连续氧化 60 min 后，涂层与基体发生分离，O 原子通过裂纹向内扩散，氧化涂层下方的基体。对涂层/基体进行 EDS 线扫分析，如图 5-5(b)，结果表明 O 原子在氧化 60 min 后，已经进入基体，形成了约 30 μm 的氧化层。从图 5-5(b) 可以看到整个界面被氧化成 3 层结构，通过点 A、B 和 C 的 EDS 分析，结果如表 5-1 所示，由外到内依次是 Cr 涂层、 $\alpha\text{-Zr(O)}$ 层、基体层。EDS 面扫结果与点扫结果相同。

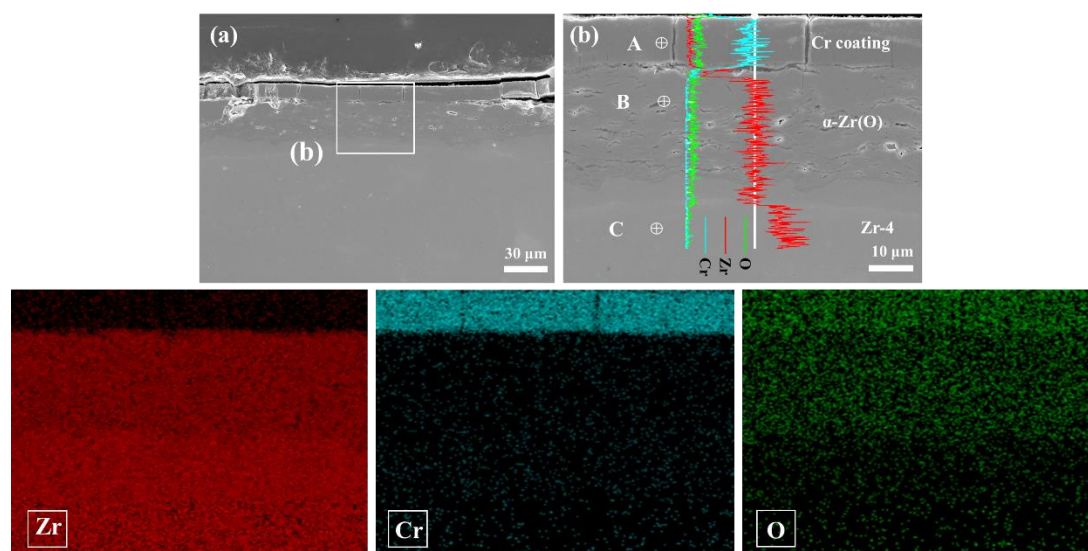


图 5-5 C-2 Cr 涂层氧化后的界面图和 EDS 面扫图：(a) 界面图，(b) 图(a)中局部放大图以及线扫和面扫图

表 5-1 C-2 Cr 涂层氧化后界面图中点扫结果

at. %	A	B	C
Zr	—	57.14	80.34
O	11.36	42.78	19.65
Cr	88.64	—	—

5.2.2 厚 Cr 涂层的氧化行为研究

图 5-6 为厚 Cr 涂层在伪原位氧化过程的宏观图片，可以看到在氧化 30 min 后，表面从之前的金属光泽转变为浅绿色，随着氧化时间延长，样品表面绿色逐渐变深，在氧化 300 min 后样品侧面有开裂现象（制备涂层时为了固定样品，侧边未被涂层完全覆盖），随着氧化时间延长至 900 min 侧面完全开裂，选择在此时停止氧化实验。

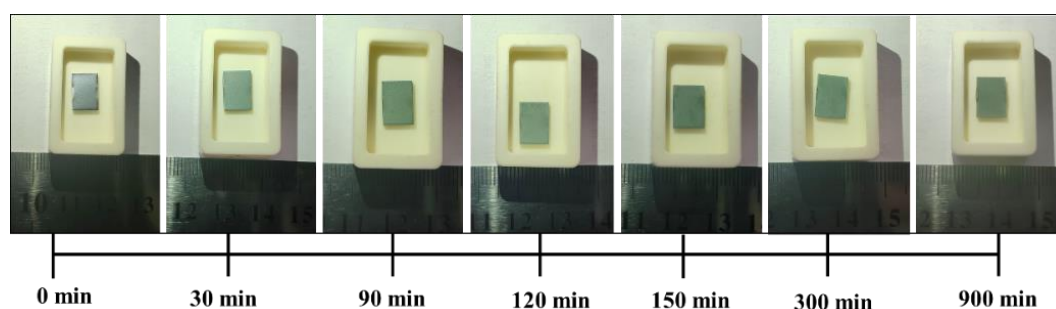


图 5-6 厚 Cr 涂层氧化过程中的宏观图

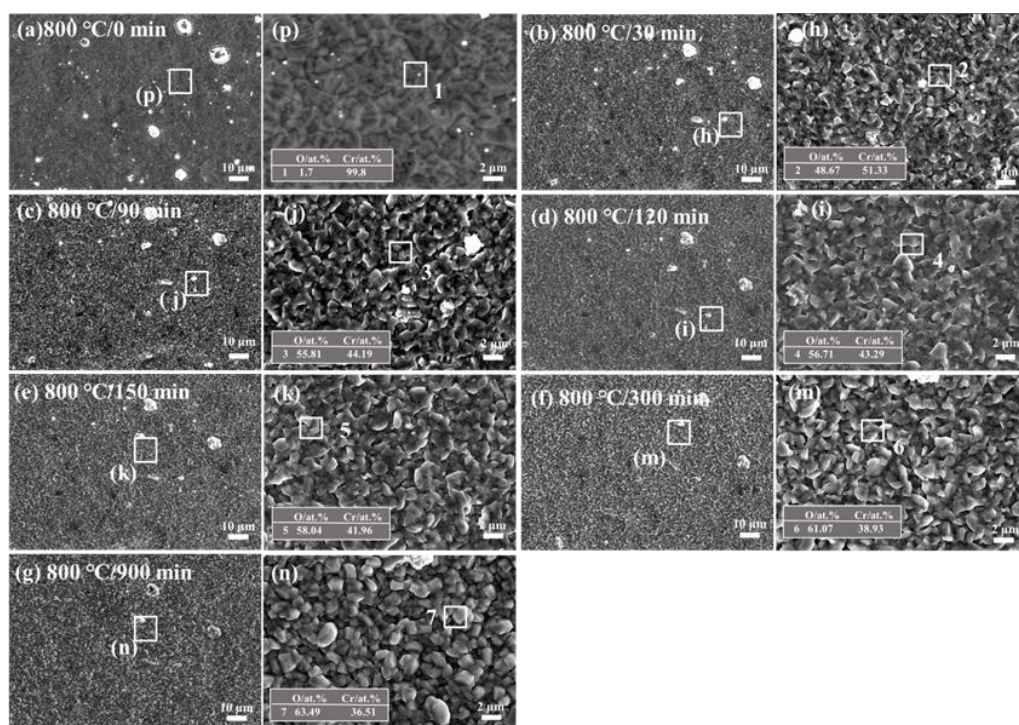


图 5-7 厚 Cr 涂层氧化前后表面微观形貌: (a)(p) 氧化前, (b)(h) 30 min, (c)(j) 90 min, (d)(i) 120 min, (e)(k) 150 min, (f)(m) 300 min, (g)(n) 900 min

图 5-7 是厚 Cr 涂层伪原位氧化过程中表面微观形貌。如图 5-7(a)(p) 可以看到在样品氧化前表面致密。如图 5-7(b)(h) 为厚 Cr 涂层在 800 °C 条件下氧化 30 min, 可以看到样品被氧化表面变的粗糙, 高倍下可以看到样品表面呈现片状, 现经过 EDS 点分析表面的 O 含量上升, 随着氧化时间延长, 表面的片状氧化物开始长大, 并且 O 含量不迅速上升, Cr 和 O 的原子比接近于 2:3, Cr_2O_3 氧化物覆盖样品表面。在氧化 900 min 时表面的片状氧化物转变为不规则多面体状如图 5-7(g)(n)。

图 5-8 是厚 Cr 涂层伪原位氧化面扫图, 可以看到面扫结果与上述结果相同, 随着氧化时间延长表面 O 含量持续升高。这些现象说明 800 °C 条件下随着氧化时间延长, Cr_2O_3 氧化物在表面形成, 并逐渐致密。

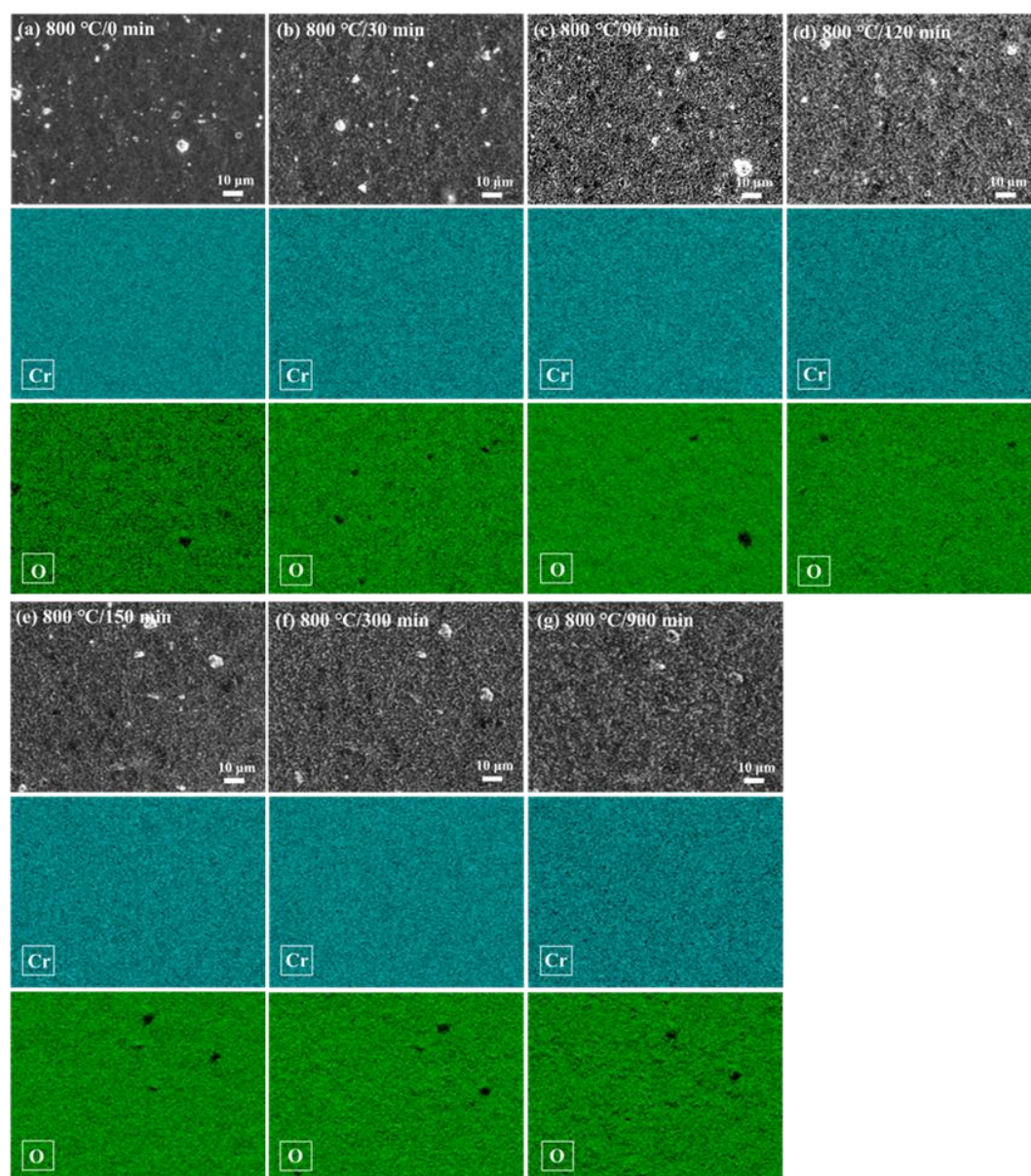


图 5-8 厚 Cr 涂层氧化前后表面面扫图: (a) 氧化前, (b) 30 min, (c) 90 min, (d) 120 min, (e) 150 min, (f) 300 min, (g) 900 min

图 5-9 是厚 Cr 涂层氧化前后的 XRD 图谱, 可以看到氧化初期, 就已经有 Cr_2O_3 衍射峰出现, 随着氧化时间的延长 Cr_2O_3 衍射峰数量增多。除此之外, 并未观察到其他衍射峰出现。

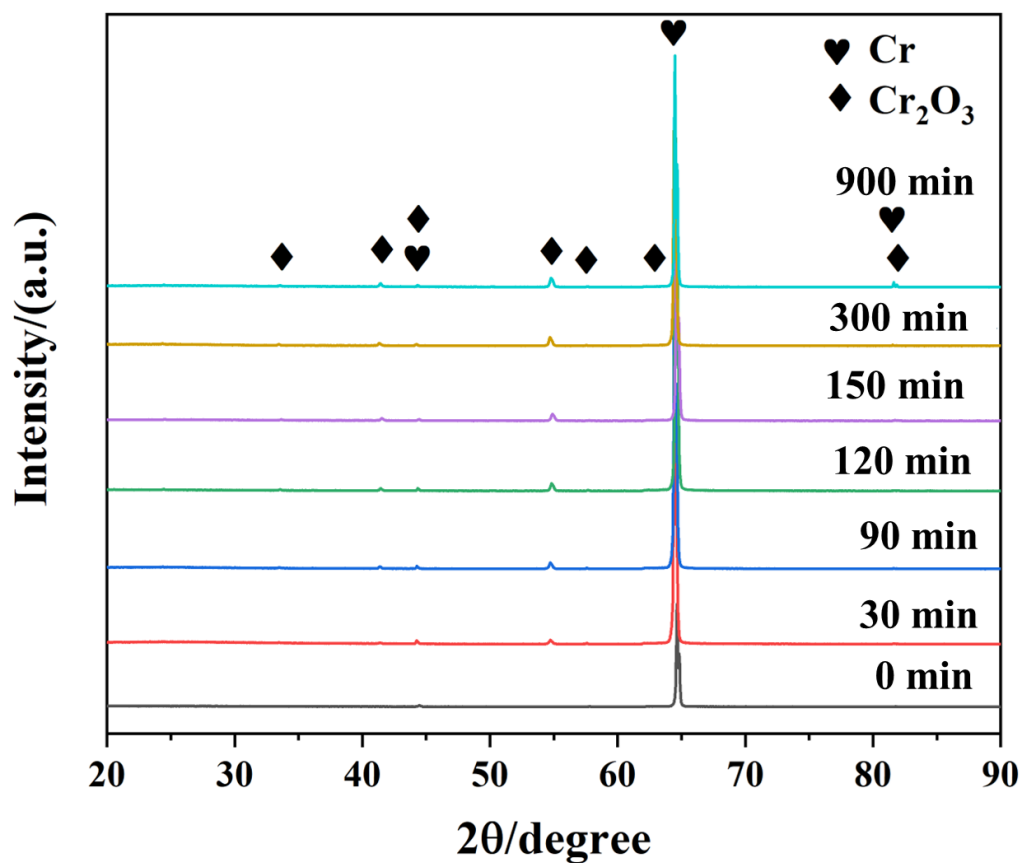


图 5-9 厚 Cr 涂层在 800 °C 条件下氧化不同时间的 XRD 图谱

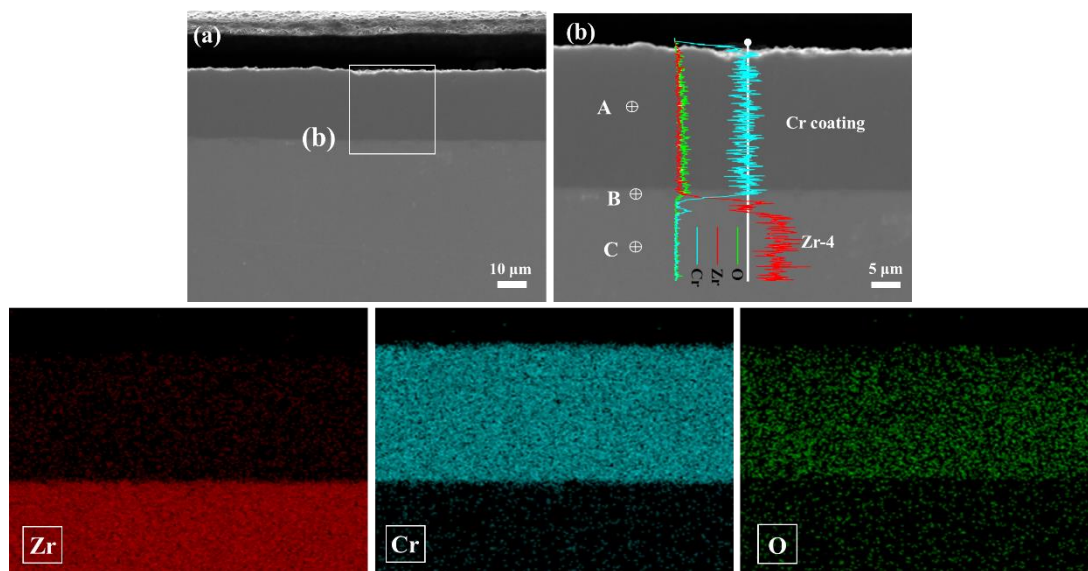


图 5-10 厚 Cr 涂层氧化后的界面图和 EDS 面扫图：(a) 界面图，(b) 图(a)中局部放大以及图线扫和面扫图

图 5-10 是厚 Cr 涂层在 800 °C 条件下氧化 900 min 后的界面和 EDS 结果。

可以看到,在连续氧化 900 min 后,涂层与基体依旧结合紧密,对涂层/基体进行 EDS 线扫分析,如图 5-10(b),在基体/涂层界面处有 Cr 元素变化,可能是 Cr-Zr 发生了扩散。第四章研究厚 Cr 涂层在 800 °C 氧化 40 h 的 EPMA 图中发现明显的 Cr-Zr 扩散层。事实上,在氧化早期(900 min)可能就已经发生了扩散。从图 5-10(b)可以看到整个界面分成 3 层结构,通过点 A、B 和 C 的 EDS 分析,结果如表 5-2 所示,由外到内依次是 Cr 涂层、Cr-Zr 扩散层、基体层。与 C-2Cr 涂层一样,在表面观察到 Cr_2O_3 氧化层在界面处由于厚度较薄并未被发现。

表 5-2 厚 Cr 涂层氧化后界面图中点扫结果

at. %	A	B	C
Zr	—	78.7	80.18
O	3.72	17.8	19.82
Cr	96.28	3.5	—

综上所述,两组样品在氧化初期表面就形成明显 Cr_2O_3 氧化物,并且随着氧化时间延长 Cr_2O_3 氧化物逐渐致密。C-2 Cr 涂层在氧化初期表面就出现了裂纹,随着氧化时间的延长,表面尺寸较小的裂纹在氧化过程被 Cr_2O_3 氧化物覆盖。但是从界面图中发现基体已经被氧化。在厚 Cr 涂层氧化 900 min 后界面图中,看到涂层与基体结合紧密并且还发现 Cr-Zr 扩散层的出现。

5.3 1200 °C 时 Cr 涂层的氧化行为研究

5.3.1 Cr 涂层 1200 °C 氧化后的宏观观察

图 5-11 是磁控溅射制备的 Cr 涂层、多弧离子镀制备的 Cr 涂层、Zr-4 合金基体在 1200 °C 中的伪原位氧化的宏观图。考虑到样品和炉子的承受极限,在设计实验的时候选择了 6 °C/ min 的升温速率,并且样品随炉升温,在氧化 60 s 之后样品随炉冷却。虽然氧化时间很短,但是等待升温 and 降温时间较长,C-2 Cr 涂层表面变绿并且已经发生变形,而厚 Cr 涂层表面颜色同样发生了变化并且两侧出现了轻微裂纹,如图 5-11(b)。氧化 600 s 后。可以看到 C-2 Cr 涂层除了表面颜色变绿,依旧发生严重的变形。而厚 Cr 涂层表面颜色未发现明显变化,厚 Cr 涂层的两侧开裂加重,如图 5-11(c)。对 C-2 Cr 涂层和 Zr-4 合金基体进行 1800 s 氧化,如图 5-11(d)(g)所示,可以看到延长氧化时间,C-2 Cr 涂层和 Zr-4 基体已经发生不同程度上的氧化破坏。对厚 Cr 涂层进行 3600 s 氧化后的宏观图,如图 5-11(e)所示,可以看到样品两侧氧化严重,出现开裂。

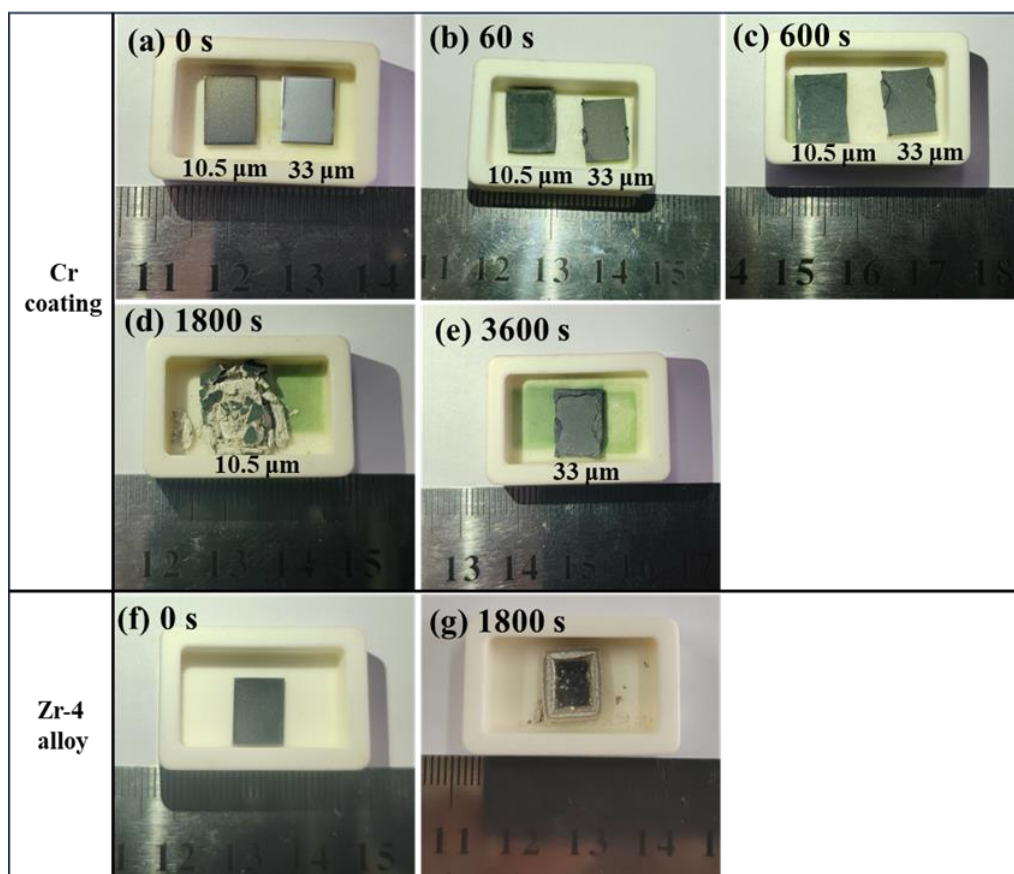


图 5-11 试样在 1200 °C 氧化过程中的宏观图: (a) 0 s, (b) 60 s, (c) 600 s, (d) 1800 s, (e) 3600 s, (f) Zr-4 合金 0 s, (g) 1800 s

5.3.2 C-2 Cr 涂层的氧化行为研究

图 5-12 是 C-2 Cr 涂层在 1200 °C 条件下氧化不同时间的微观形貌。如图 5-12(c)(d) 可以看到 C-2 Cr 涂层在氧化 60 s 就在表面出现了鼓包和明显的裂纹, 这些鼓包出现说明涂层存在压缩应力, 而压缩应力的产生途径有两种, 一种是 Cr 氧化成 Cr_2O_3 发生了体积膨胀 (Cr_2O_3 的 Pilling-Bedworth 比约为 2), 二是 Cr_2O_3 和 Cr 涂层的热膨胀系数 (Cr_2O_3 : $9.6 \times 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$, Cr: $6.5 \times 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$) 不匹配^[70]。随着氧化时间的延长鼓包体积增大和数量增多, 如果应力不能够很好的通过塑性变形释放就会以裂纹的形式出现, 这一点可以观察样品的宏观图, 发生了很明显的变形如图 5-11(b)(d)(f)。

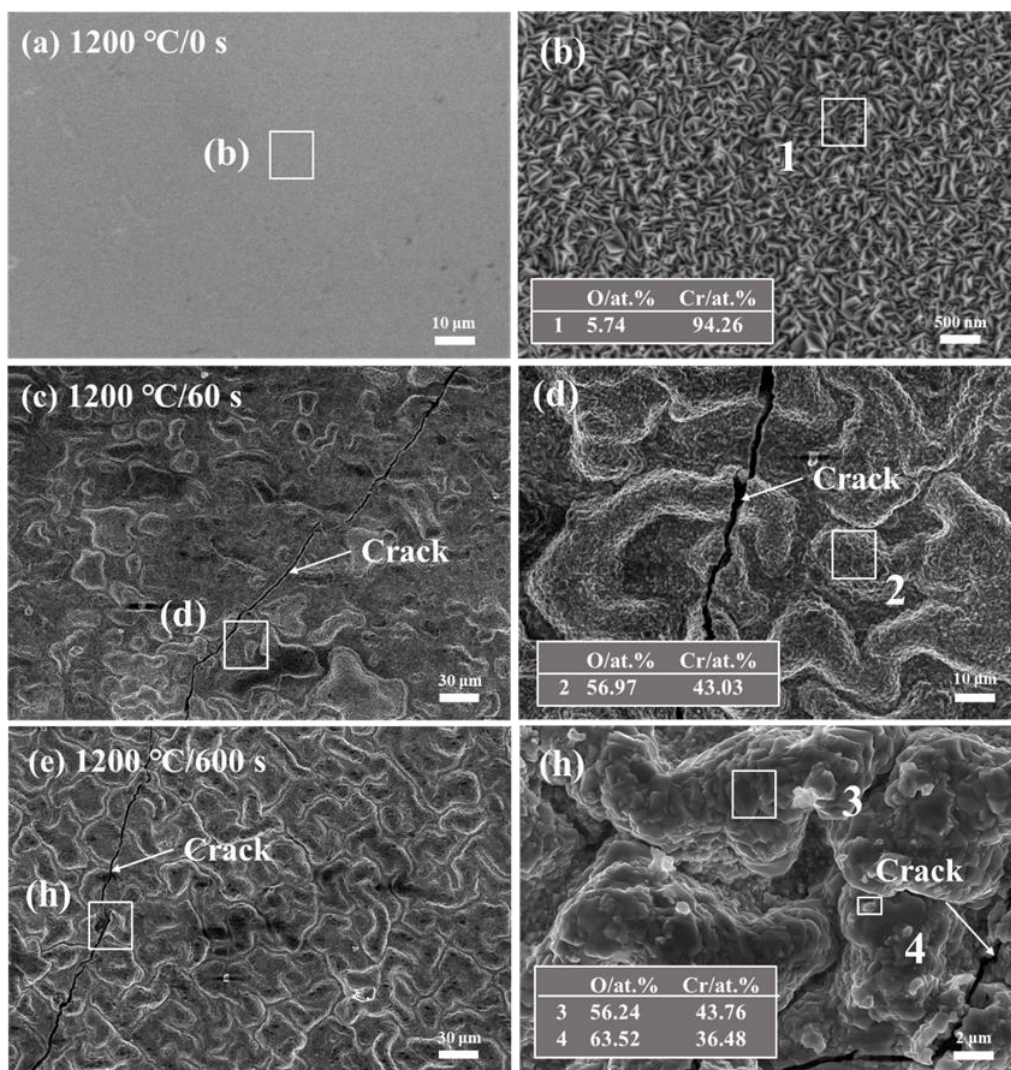


图 5-12 C-2 涂层氧化前后的微观形貌：(a)(b) 0 s，(c)(d) 60 s，(e)(f) 600 s

为了进一步确定氧化后表面元素的价态，对氧化后的 C-2 Cr 涂层进行了 XPS 的价态分析。如图 5-13 是 C-2 Cr 涂层 1200 °C 条件下氧化不同时间的 XPS 图谱。图 5-13(a)(b)(c)(d) 是 C-2 Cr 涂层在 1200 °C 条件下氧化 60 s 的 XPS 图谱，图 5-13(a) 是 C-2 Cr 涂层全谱图，同时又对 Cr2p、O1s 以及 Zr3d 做了更细致的精细谱图，如图 5-13(b)(c)(d) 所示。图 5-13(b) 中，Cr2p 的峰出现在 575.2/576.2 eV 和 576.9/577.9/578.4 eV 其归属于 Cr^{3+} 的 Cr_2O_3 。Zr3d 的峰出现在 182.7 和 184.3 eV 其归属于 Zr^{4+} 的 ZrO_2 。从 O1s 的精细图谱中可以得到，在 530.1 eV 处归属于晶格氧。在 531.8 eV 处的氧，在氧化 60 s 后 Cr2p 精细谱图中没有观察到氢氧化物的生成，这里就把其归属于空位氧。

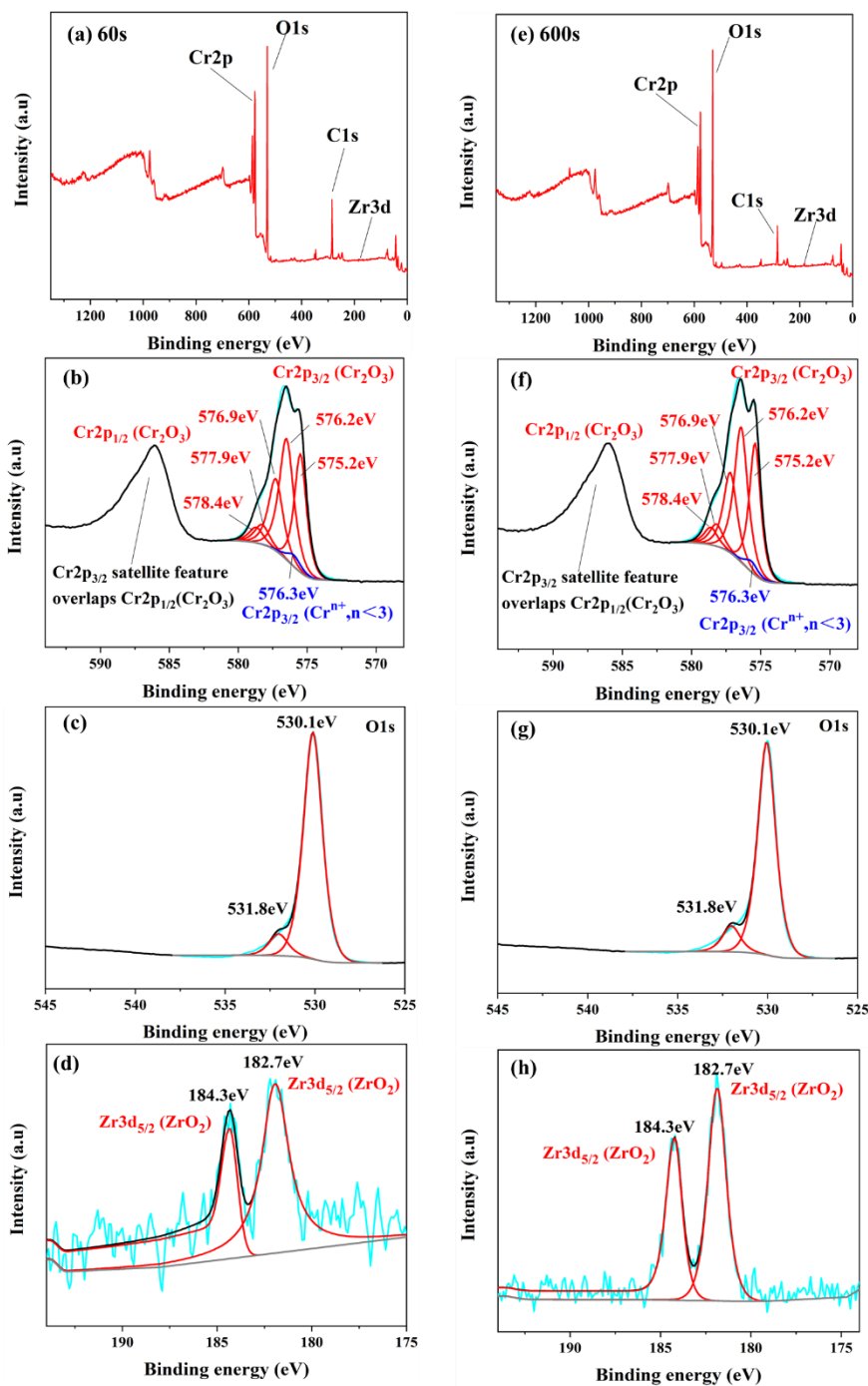


图 5-13 C-2 Cr 涂层 1200 °C 氧化后的 XPS 图谱：(a)(b)(c)(d) 分别为氧化 60 s 的 XPS 全谱图，Cr2p 的 XPS 精细谱图，O1s 的 XPS 精细谱图，Zr3d 的 XPS 精细谱图；(e)(f)(g)(h) 分别为氧化 600 s 的 XPS 全谱图，Cr2p 的 XPS 精细谱图，O1s 的 XPS 精细谱图，Zr3d 的 XPS 精细谱图

图 5-13(e)(f)(g)(h) C-2 Cr 涂层在 1200°C 条件下氧化 600 s XPS 图谱。图 5-13(e) 是 C-2 Cr 涂层的全谱图，对 Cr2p、O1s 以及 Zr3d 分别做了精细谱图，与 60 s 氧化产物对比发现，Zr3d 的峰增强，ZrO₂ 氧化物增多，这表明随着氧化时间延

长, 涂层对基体保护逐渐变弱。同时, Cr2p 和 O1s 的峰没什么变化, 其归属于 Cr^{3+} 和 O^{2-} 。

图 5-14 是 C-2 Cr 涂层在 1200 °C 氧化前后的 XRD 图谱。可以看到样品在氧化 60 s 后表面有 Cr_2O_3 衍射峰生成, 氧化 600s 后, 涂层表面 Cr_2O_3 氧化物的衍射峰逐渐增强。氧化后的涂层表面观察到有 ZrO_2 的衍射峰, 这可能是因为氧原子在 1200 °C 的扩散速很高, 再加上在氧化过程中 Cr 涂层表面有裂纹, 氧原子能穿过涂层扩散到基体, 使 Zr-4 基体发生氧化, 形成了 ZrO_2 产物, 如图 5-11(b)(d)。

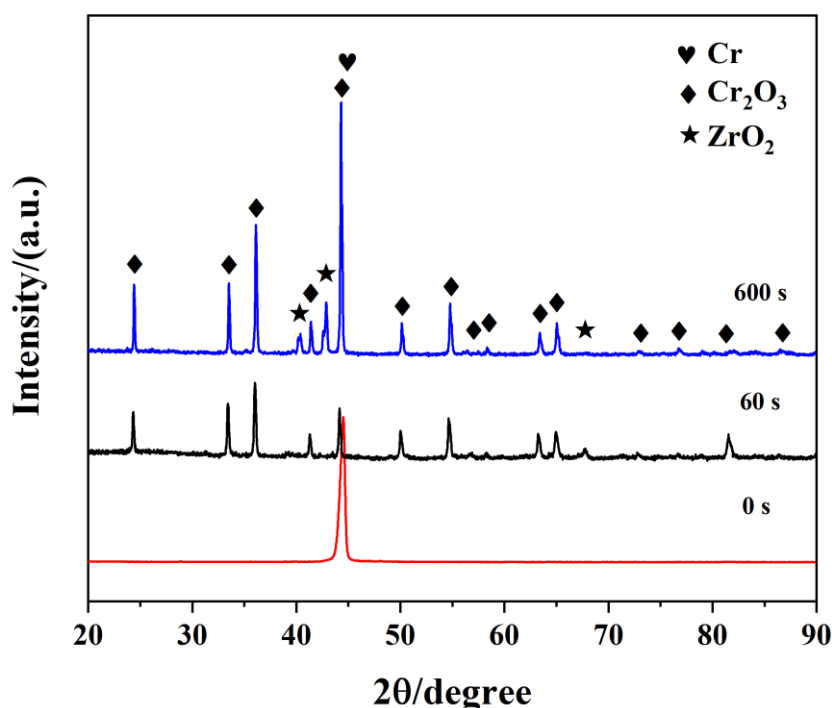


图 5-14 C-2 Cr 涂层 1200 °C 条件下氧化不同时间的 XRD 图谱

图 5-15 是 C-2 Cr 涂层氧化 600 s 后的界面形貌和 EDS 图谱。图 5-15(a) 可以看到涂层表面高低不平还有明显的鼓包, 这些鼓包状的缺陷实际上是 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ 界面区域产生的小空隙, 这样的空隙可能是冷却时期产生而并非氧化实验时期产生的, 因为与平坦的氧化物区域下方的 Cr 层相比, 折叠氧化物层下方的残留 Cr 层没有显示出任何特殊性。上面也提到他们的热膨胀系数有差别, 导致会产生鼓包或裂纹。5-15(b) 高倍下可以看到整个界面被氧化非常严重, 为了进一步研究氧化后不同层的成分和元素分布, 采用 EDS 点分析每一层的成分, 结果如表 5-3 所示。由外到内依次是 Cr_2O_3 层、Cr 层、Cr-Zr 扩散层、Zr-4 基体层。此外, 发现涂层与基体已经严重分离并且被氧化。经过 600 s 的高温氧化, 仍有 5 μm 左右的 Cr 涂层未被完全氧化, 如图 5-15(b) 中的线扫结果, 但是由涂层已经与基体完全分离, 导致涂层失去了对基体的保护作用。

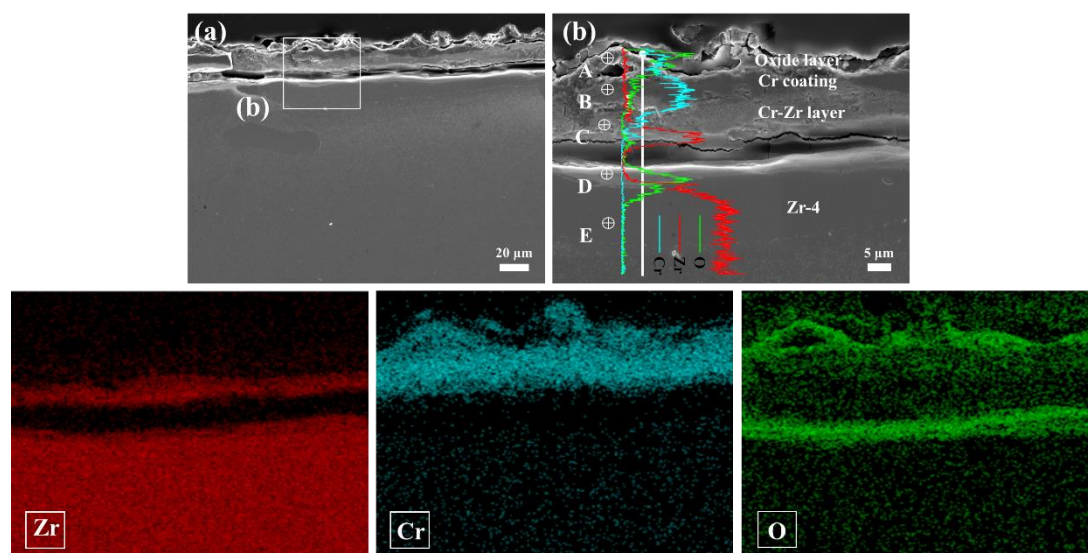


图 5-15 C-2 Cr 涂层氧化后的界面图和 EDS 面扫图：(a) 界面图，(b) 图(a)中局部放大图以及线扫和面扫图

表 5-3 C-2 Cr 涂层氧化后界面图中点扫结果

at.%	A	B	C	D	E
O	58.44	9.1	19.16	75.23	24.15
Cr	41.56	90.9	41.63	0.31	0.64
Zr	—	—	39.21	23.86	75.21

5.3.3 厚 Cr 涂层的氧化行为研究

图 5-16 是厚 Cr 涂层在 1200 °C 条件下氧化不同时间的微观形貌。如图 5-16(c)(d)(e)(f) 可以看到氧化 60 s 和 600 s 厚 Cr 涂层表面出现裂纹，裂纹出现的主要原因可能是生长应力的释放导致的^[97]。图 5-16(k)(v) 是氧化 60 s 和 600 s 厚 Cr 涂层边缘处未被涂层包覆的形貌，可以看到许多纵横交错的裂纹，这也可能是样品表面裂纹产生的原因。随着氧化时间的延长，表面氧化物变的更加致密。在氧化 3600 s 后样品表面除了裂纹还出现了与 C-2 Cr 涂层氧化后一样的鼓包如图 5-16(g)，这些鼓包形成表明厚 Cr 涂层在氧化过程中存在压缩应力，如果应力不能够很好的通过塑性变形释放就会以裂纹的形式出现，如图 5-16(h)。同时，如图 5-16(m) 可以看到样品边缘未被涂层覆盖处发生了开裂，放大图 5-16(n) 中也观察到一些横向裂纹向表面其他位置传播。

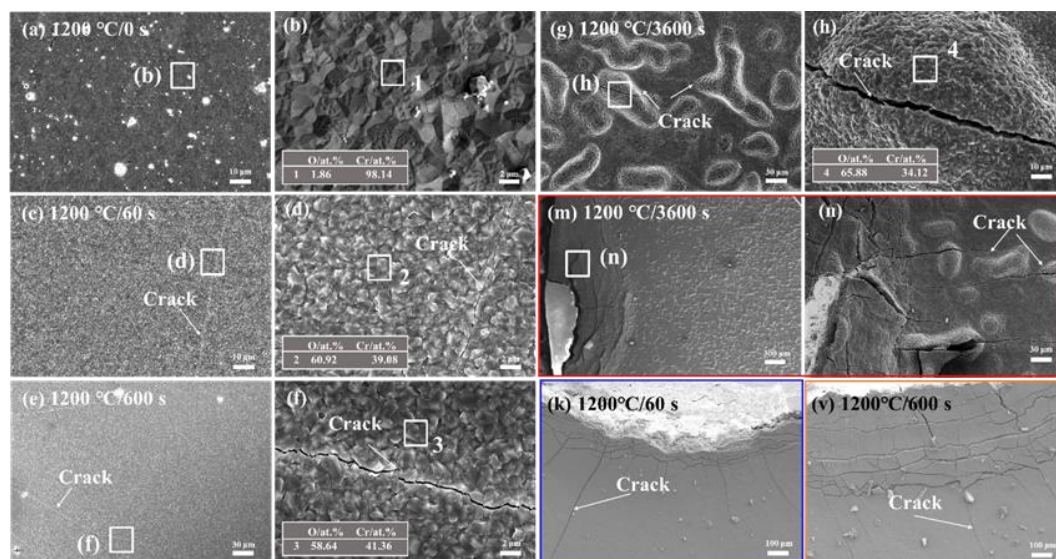


图 5-16 厚 Cr 涂层氧化前后的微观形貌: (a)(b) 0 s, (c)(d) 60 s, (e)(f) 600 s, (g)(h) 3600 s, (m)(n) 3600 s 侧边裂纹处形貌, (k) 60 s 侧边裂纹处形貌, (v) 600 s 后侧边裂纹处形貌

为了进一步确定氧化后表面元素的价态, 对氧化后的厚 Cr 涂层进行了 XPS 的价态分析。图 5-17 是厚 Cr 涂层在 1200 °C 条件下氧化不同时间的 XPS 图谱。如图 5-17(a)(b)(c) 是厚 Cr 涂层在 1200 °C 条件下氧化 60 s 的 XPS 图谱, 图 5-17(a) 是厚 Cr 涂层全谱图, 同时又对 Cr2p、O1s 也做了更细致的精细谱图, 如图 5-17(b)(c) 所示。从图 5-17(b) 中可以看到, Cr2p 的峰出现在 575.2/576.2eV 和 576.9/577.9/578.4eV 其归属于 Cr³⁺ 的 Cr₂O₃。从 O1s 的精细图谱中可以得到, 在 530.1eV 处归属于晶格氧。在 531.8eV 处的氧, 在氧化 60 s 后 Cr2p 精细谱图中同样没有观察到氢氧化物的生成, 将其归属于空位氧。如图 5-17(d)(e)(f) 厚 Cr 涂层在 1200 °C 条件下氧化 600 s XPS 图谱。图 5-17(d) 是厚 Cr 涂层的全谱图, 对 Cr2p、O1s 分别做了精细谱图, 与 60 s 氧化产物对比发现, Cr2p 和 O1s 的峰没什么变化, 其归属于 Cr³⁺ 和 O²⁻。如图 5-17(g)(h)(k)(n) 厚 Cr 涂层在 1200 °C 条件下氧化 3600 s XPS 图谱。同时又对 Cr2p、O1s 以及 Zr3d 分别做了精细谱图, 如图 5-17(h)(k)(n) 所示, 可以发现随着氧化时间的延长, 在 182.7 和 184.3eV 出现了 Zr⁴⁺ 的 Zr3d 峰, 这是因为厚 Cr 涂层在长时间的氧化过程中, 侧边的开裂导致基体暴露在空气中直接被氧化。除此之外并未发现其他峰出现。

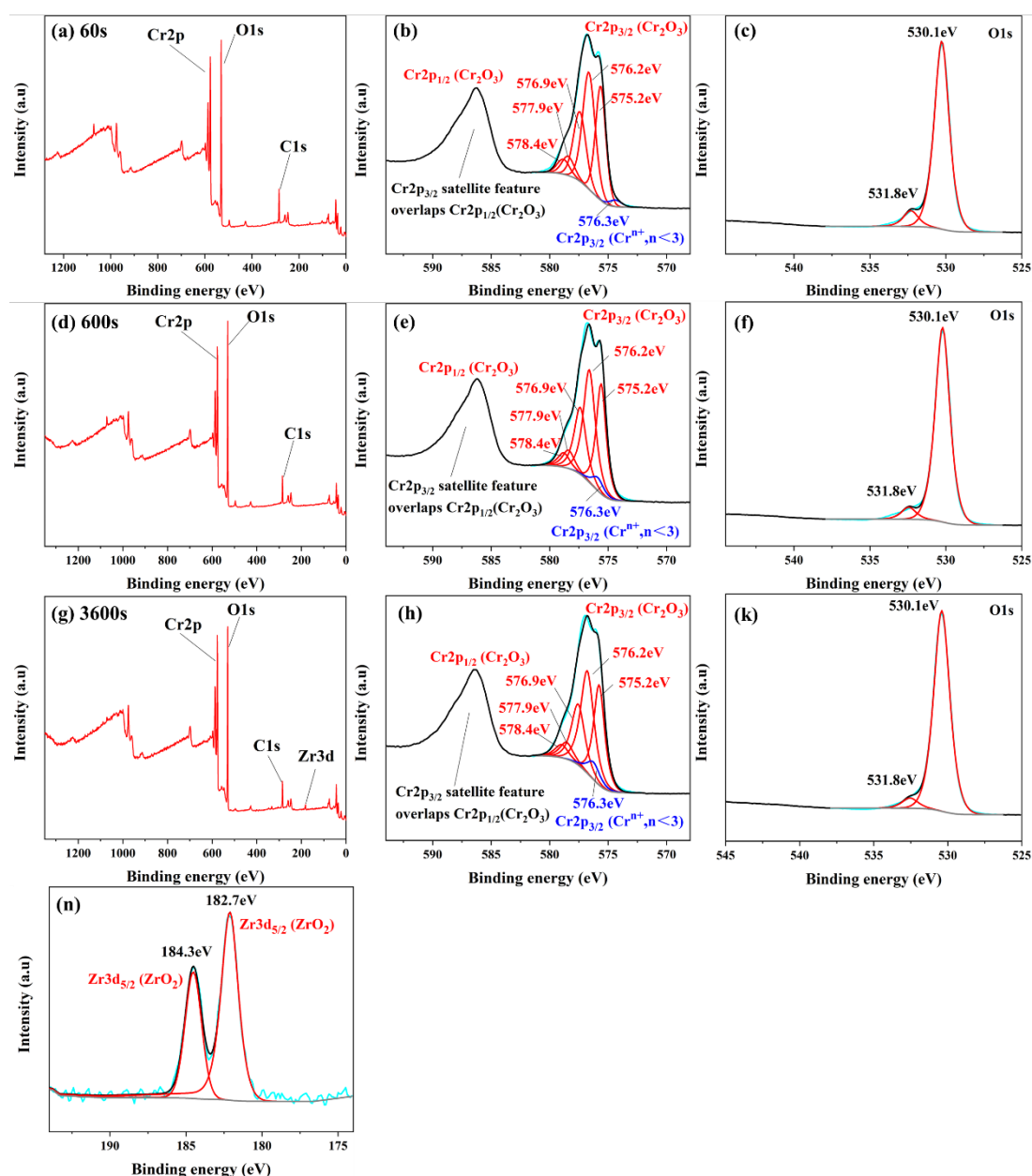


图 5-17 厚 Cr 涂层 1200 °C 氧化后的 XPS 图谱: (a)(b)(c) 分别为氧化 60 s 的 XPS 全谱图, Cr2p 的 XPS 精细谱图, O1s 的 XPS 精细谱图; (d)(e)(f) 分别为氧化 600 s 的 XPS 全谱图, Cr2p 的 XPS 精细谱图, O1s 的 XPS 精细谱图, (g)(h)(k)(n) 分别为氧化 3600 s 的 XPS 全谱图, Cr2p 的 XPS 精细谱图, O1s 的 XPS 精细谱图, Zr3d 的 XPS 精细谱图

图 5-18 是厚 Cr 涂层在 1200 °C 氧化前后的 XRD 图谱。可以看到样品在氧化 60 s 后表面同样有 Cr_2O_3 衍射峰生成, 随着氧化时间的延长 Cr_2O_3 氧化物的衍射峰逐渐增强, Cr 的特征峰强度逐渐减弱。与 C-2 Cr 涂层一样, 在样品的表面还检测到 ZrO_2 的衍射峰, 这可能是因为在氧化过程中样品是因为侧边的严重开裂导致基体暴露在空气中被氧化, 如图 5-16(n)。

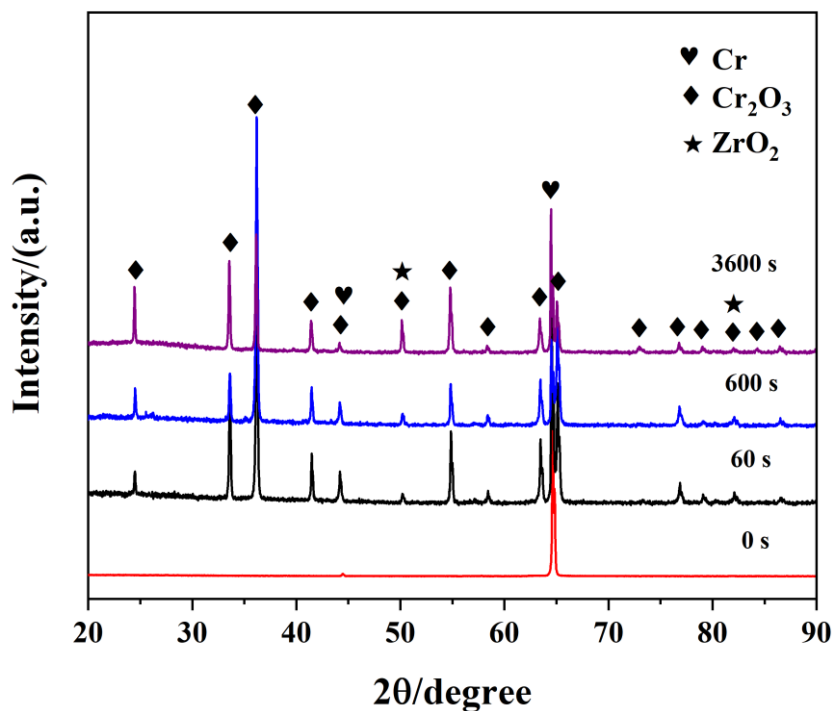


图 5-18 厚 Cr 涂层 1200 °C 条件下氧化不同时间的 XRD 图谱

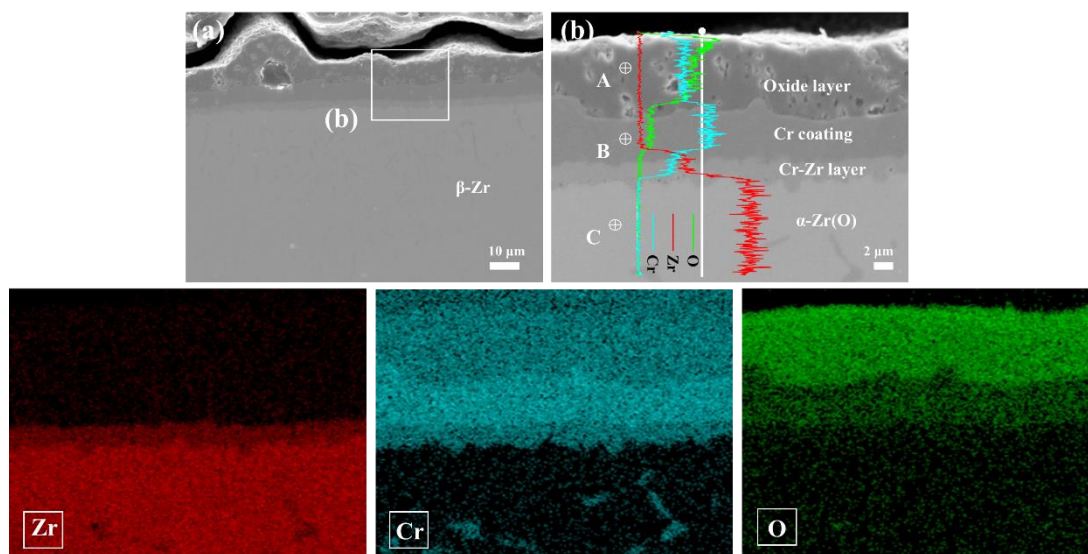


图 5-19 厚 Cr 涂层氧化后的界面图和 EDS 面扫图: (a) 界面图, (b) 图(a)中局部放大图以及线扫和面扫图

图 5-19 是厚 Cr 涂层在 1200 °C 条件下氧化 3600 s 后的界面形貌和 EDS 图谱。如图 5-19(a) 可以看到涂层表面高低不平还有明显的鼓包, 这与 C-2 Cr 涂层界面鼓包产生原因相同, 都是由于应力释放导致的^[98]。5-19(b) 高倍下可以看到整个界面被氧化成典型的四层结构, 为了进一步研究氧化后不同层的成分和元素分布, 采用 EDS 点分析每一层的成分, 结果如表 5-4 所示。由外到内依次是 Cr_2O_3

层、Cr 层、Cr-Zr 扩散层、 α -Zr(O)层。此外，从 EDS 分析结果表明，残余 Cr 涂层与 Cr-Zr 扩散层中 O 含量很低，而下方基体中 O 含量较高。有研究表明在高温有氧环境中，直到所有 Cr 涂层被消耗掉，O 原子才进入 Zr-4 合金内部^[97]。

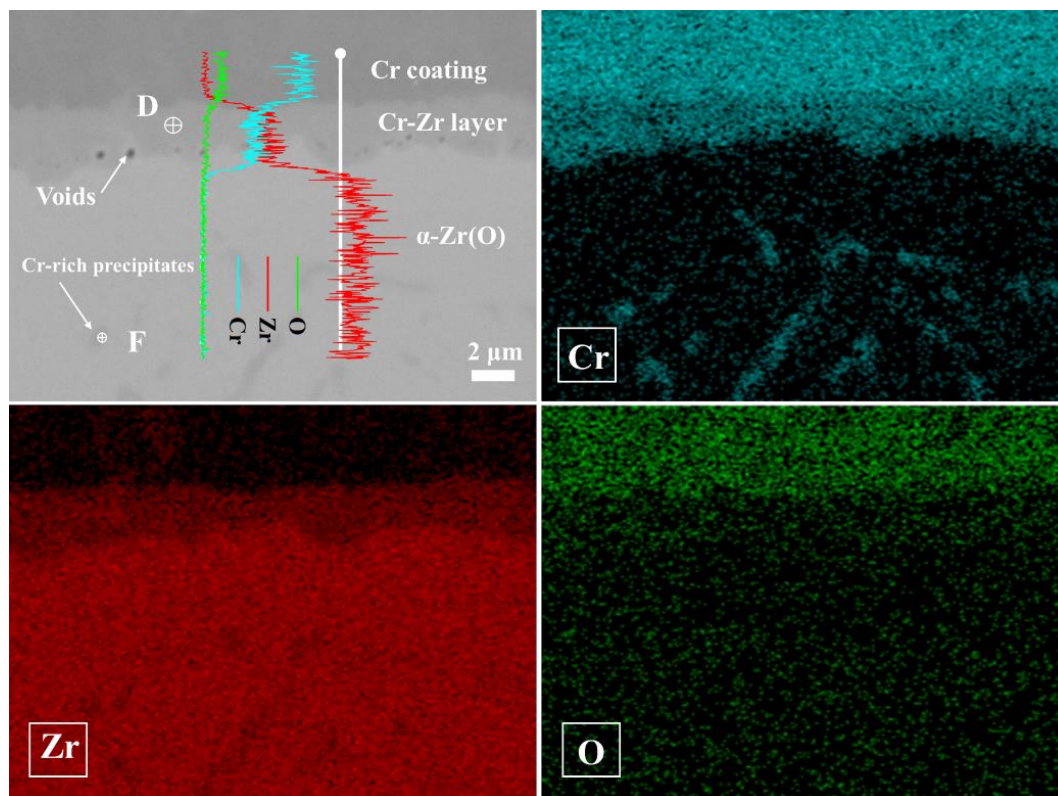


图 5-20 厚 Cr 涂层氧化后的 Cr-Zr 扩散层的界面图和 EDS 面扫图

为了进一步分析涂层失效的原因，将 Zr-Cr 扩散层单独分析，如图 5-20 所示。研究发现 Cr-Zr 互扩散行为的显微组织演变有三种类型：(a)界面处连续的 Cr-Zr 中间层；(b) Zr-4 合金基体中在 α -Zr(O)层下方深度处形成大量富 Cr 沉淀物；(c) α -Zr(O)层中不连续的 Cr-Zr 层^[92]。图 5-20 出现了前两种演变类型。点 D 的 EDS 分析结果表明 Cr-Zr 扩散层的元素组成，同时还检测到少量 Fe 元素，其可以被鉴定为 $\text{Zr}(\text{Cr}, \text{Fe})_2$ 金属间 Laves 相。同时，检测到在基体中的富 Cr 沉淀相中分析发现如点 F，其原子比也接近于 $\text{Zr}(\text{Cr}, \text{Fe})_2$ 金属间 Laves 相。随着氧化时间的延长 Cr-Zr 扩散层会越来越厚，导致 Cr 涂层厚度减少。有研究指出，随着 Cr_2O_3 层厚度增加到最大值后开始减小， Cr_2O_3 层被扩散的 Zr 还原，基体开始被氧化，最后 Cr 涂层失去保护作用^[99]。此外，观察到 Cr_2O_3 层内和 Cr-Zr 中间层和 α -Zr(O)层之间形成了一些孔隙，这是由于 Kirkendall 效应的影响^[100]。这些孔隙是 Cr 和 Zr 扩散之后留下来的。Cr 和 Zr 的快速扩散也加剧了氧化层、残余 Cr 涂层以及扩散层之间空隙的形成。在本研究中 Cr 涂层在 1200 °C 条件下氧化 3600

s, 虽然在涂层下方有 Cr-Zr 扩散层生成, 但是在扩散层的下方基体依旧被保护, 没有被氧化。这就证明厚 Cr 涂层在 1200 °C 条件下至少可以保护基体长达 3600 s 不被氧化。

表 5-4 厚 Cr 涂层氧化后界面图中点扫结果

at. %	A	B	C	D	F
O	61.02	1.95	18.88	2.48	2.04
Cr	38.98	97.02	—	61.03	45.76
Zr	—	1.03	81.12	34.01	49.13
Fe	—	—	—	2.47	3.07

综上所述, 在 1200 °C 的高温条件下两组样品展现出不同的氧化行为表现。厚 Cr 涂层在氧化 3600 s 后, 虽然在氧化过程中 Cr_2O_3 氧化层中出现孔隙, 但是其优异的抗氧化性依旧保护着基体不被氧化。C-2 Cr 涂层在氧化 600 s 后虽然也生成了保护性氧化层, 但是在氧化过程中涂层与基体发生分离导致基体直接被氧化, 究其原因涂层内存在较大的应力在氧化过程涂层发生开裂, 降低了涂层的保护性。最终, C-2 Cr 涂层在氧化 1800 s 后完全失效。

5.4 本章小结

本章对 C-2 Cr 涂层和厚 Cr 涂层进行不同温度的氧化过程中的行为研究。通过对两组样品的宏观形貌、表面和界面微观形貌进行表征, 进一步分析并揭示 Cr 涂层在氧化过程中氧化物的形成及显微组织变化。其主要结论如下:

两组 Cr 涂层在 800 °C 伪原位氧化过程中, Cr 涂层在氧化初期, Cr_2O_3 氧化物在表面迅速生成, 随着氧化时间的延长, Cr_2O_3 氧化物在表面迅速长大且逐渐致密。C-2 Cr 涂层在氧化初期表面出现许多裂纹, 但是在后续氧化过程中, 一些较细小的裂纹逐渐被 Cr_2O_3 氧化物覆盖, 但是界面图中发现涂层下方基体已经被氧化, 涂层对基体保护作用发生了退化。厚 Cr 涂层在氧化 900 min 后, 在界面图中发现 Cr-Zr 扩散层形成。

两组 Cr 涂层在 1200 °C 的氧化过程中, C-2 Cr 涂层在氧化 60 s 后表面出现了一些鼓包和裂纹, 在氧化 600 s 后观察到涂层与基体完全分离, 导致涂层逐渐失去了保护性, 最终在 1800 s 样品完全失效。厚 Cr 涂层在氧化 600 s 后依旧保持较好表面形态, 在 3600 s 后也出现了一些明显的鼓包和裂纹, 这些鼓包和裂纹的出现也预示着涂层的保护性能开始下降。观察界面发现在涂层下 Cr-Zr 发生了

扩散并且形成了 $\text{Zr}(\text{Cr}, \text{Fe})_2$ 金属间 Laves 相，虽然有 Laves 相的生成但是 Cr 涂层依旧可以很好保护基体不被氧化。

总结与展望

本文采用磁控溅射和多弧离子镀技术在 Zr-4 合金表面制备了不同厚度的 Cr 涂层，系统的研究了 Cr 涂层的结合力、微观结构、高温条件下的氧化行为并细致的探讨了在氧化后的组织演变以及氧化增重情况。为耐事故涂层材料的开发提供一定的参考。主要结论如下：

(1) 前期通过对磁控溅射技术工艺探索及优化，得到 Cr 涂层的制备工艺，即：溅射功率 200 W、基体温度 200 °C、沉积时间 240 min 和 360 min。最终制备两种厚度的 Cr 涂层（分别为 C-1 和 C-2）。采用多弧离子镀技术制备厚 Cr 涂层，两种技术制备的 Cr 涂层分别在（110）、（200）方向优先生长，具有致密的表面结构，划痕测试结果显示 Cr 涂层在 100 N 条件下也不曾脱落。此外，磁控溅射和多弧离子镀制备 Cr 涂层硬度分别为 690 HV、186.8 HV。

(2) 研究了磁控溅射制备的 Cr 涂层在高温条件下（400~800 °C）的氧化行为。将 Zr-4 合金作为对照组与 C-2 Cr 涂层进行对比。两种厚度的 Cr 涂层在高温下能形成保护膜 Cr_2O_3 ，阻止 O 原子向内扩散。但 C-1 Cr 涂层在 600 °C 时表面开裂严重，导致基体严重氧化，而 C-2 Cr 涂层在 800 °C 才出现类似变化。氧化增重曲线显示，C-1 Cr 涂层在 800 °C 时涂层完全失效，曲线偏离抛物线规律；400 °C 时，C-1 Cr 涂层、C-2 Cr 涂层和 Zr-4 合金的 k_p 值分别为 8.13×10^{-9} 、 7.67×10^{-9} 和 1.04×10^{-8} ，C-1、C-2 Cr 涂层氧化动力学常数分别约为 Zr-4 合金的 4/5、3/4；600 °C 时，三者 k_p 值分别为 6.3×10^{-6} 、 2.39×10^{-7} 和 8.65×10^{-7} ，C-1、C-2 Cr 涂层氧化动力学常数分别约为 Zr-4 合金的 63/9、1/4。

(3) 对多弧离子镀制备厚 Cr 涂层进行了高温条件下（400~800 °C）的氧化行为研究。同时，将 FeCrAl 合金作为对照组也进行相同温度的实验。研究表明，在不同温度下，厚 Cr 涂层和 FeCrAl 合金展现出优异的抗氧化性。厚 Cr 涂层表面的 Cr_2O_3 氧化物随温度升高和氧化时间延长变得致密，能有效保护基体。400-600 °C 氧化 120 h，两者氧化增重曲线遵守抛物线规律。400 °C 时，厚 Cr 涂层和 FeCrAl 合金的 k_p 值分别为 2.13×10^{-9} 和 2.91×10^{-9} ，厚 Cr 涂层氧化动力学常数约为 FeCrAl 合金的 2/3，600 °C 时，两者 k_p 值分别为 4.56×10^{-8} 和 1.05×10^{-8} ，厚 Cr 涂层氧化动力学常数约为 FeCrAl 合金的 5 倍，此外，600 °C 氧化 120 h，Cr/Zr 界面处生成 $\text{Zr}(\text{Fe,Cr})_2$ 扩散层。800 °C 氧化 45 h，厚 Cr 涂层和 FeCrAl 合金的 k_p 值分别为 2.11×10^{-5} 和 1.18×10^{-5} ，厚 Cr 涂层氧化动力

学常数约为 FeCrAl 合金的 2 倍。

(4)通过伪原位氧化实验研究 Cr 涂层在 800 °C 和 1200 °C 条件下氧化行为。氧化初期氧化物在表面形成,随着氧化时间延长逐渐致密。800 °C 时, C-2 Cr 涂层在氧化初期(10 min)表面有裂纹产生,氧化 60 min 后涂层下方的基体被严重氧化;厚 Cr 涂层始终保持优异抗氧化性,在氧化 900 min 时,涂层/基体处发现 Cr-Zr 扩散。1200 °C 时, C-2 Cr 涂层氧化 60 s 后表面就出现了裂纹和鼓包,在氧化 600 s 后发现涂层与基体完全分离导致基体直接被氧化, Cr 涂层逐渐失去保护作用,在氧化 1800 s 后 Cr 涂层完全失效;厚 Cr 涂层在氧化 600 s 以前都有优异表面形态,在氧化 3600 s 后表面出现明显的鼓包和裂纹,在涂层的下方发现明显的 Cr-Zr 扩散层并且生成了 $Zr(Cr, Fe)_2$ 金属间 Laves 相,虽然有金属间相的形成, Cr 涂层依旧有着优异的保护性,保护基体不被氧化。

本研究通过磁控溅射和多弧离子镀技术在 Zr-4 合金表面制备不同厚度的 Cr 涂层,并对其高温条件下的氧化行为进行了细致的研究。虽然取得了一定的研究成果,但仍存在一些不足。制备方法上,磁控溅射制备的 Cr 涂层,有较高的硬度在氧化过程中出现裂纹,多弧离子镀固定样品的方式导致涂层侧面没有覆盖涂层,导致在氧化过程中出现开裂。研究范围方面,仅仅考虑了温度的影响,包壳材料使用的环境是复杂多变的。在未来的研究可以从以下方面开展:通过改善制备工艺和使用热处理方法,针对涂层高硬度,设计不同的退火方案降低涂层的硬度,改善在氧化后涂层表面出现裂纹的问题。调整多弧离子镀的制备工艺,如在基体拐角处打孔,使基体所有面都覆盖到涂层,进而消除因制备工艺带来的影响。针对复杂多变的环境,可以开展多因素共同影响,模拟核燃料包壳材料的真实运行环境,如高温高压、耐腐蚀、耐磨性等。研究 Cr 涂层在复杂的环境下的氧化行为表现,以期进一步提升核燃料包壳材料在服役工况下的运行周期。

参考文献

- [1] Yang J Q, Steinbrück M, Tang C C, etc. Review on chromium coated zirconium alloy accident tolerant fuel cladding[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 895: 162450.
- [2] 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(01):69-77.
- [3] Kashkarov E, Aforu B, Sidelev D, etc. Recent Advances in Protective Coatings for Accident Tolerant Zr-Based Fuel Claddings[J]. Coatings, 2021, 11(5): 557.
- [4] Zinkle S J, Terrani K A, Gehin J C, etc. Accident tolerant fuels for LWRs: A perspective[J]. Journal of Nuclear Materials, 2014, 448(1): 374-379.
- [5] Field K G, Briggs S A, Sridharan K, etc. Mechanical properties of neutron-irradiated model and commercial FeCrAl alloys[J]. Journal of Nuclear Materials, 2017, 489: 118-128.
- [6] George N M, Terrani K, Powers J, etc. Neutronic analysis of candidate accident-tolerant cladding concepts in pressurized water reactors[J]. Annals of Nuclear Energy, 2015, 75: 703-712.
- [7] Mustafa S S. Investigation of the safety features of advanced PWR assembly using SiC, Zr, FeCrAl and SS-310 as cladding materials[J]. Scientific Reports, 2021, 11(1): 17403.
- [8] Patki P V, Pownell T J, Bazarbayev Y, etc. Systematic study of radiation-induced segregation in neutron-irradiated FeCrAl alloys[J]. Journal of Nuclear Materials, 2023, 574: 154205.
- [9] Rittenhouse J, Luebke M, Hoffman A, etc. Effect of grain refinement on high temperature steam oxidation of an FeCrAl alloy[J]. Corrosion Science, 2024, 226: 111688.
- [10] Wang X, Shen X P. Research Progress of ODS FeCrAl Alloys—A Review of Composition Design[J]. Materials, 2023, 16(18): 6280.
- [11] Pint B A, Terrani K A, Yamamoto Y, etc. Material Selection for Accident Tolerant Fuel Cladding[J]. Metallurgical and Materials Transactions E, 2015, 2(3): 190-196.
- [12] Deck C P, Khalifa H E, Samuli B, etc. Fabrication of SiC–SiC composites for fuel cladding in advanced reactor designs[J]. Progress in Nuclear Energy, 2012, 57: 38-45.
- [13] Henager C H, Le E A, Jones R H. A model stress analysis of swelling in SiC/SiC composites as a function of fiber type and carbon interphase structure[J]. Journal of Nuclear Materials, 2004, 329-333: 502-506.
- [14] Kim D, Lee H-G, Park J Y, etc. Fabrication and measurement of hoop strength of SiC triplex tube for nuclear fuel cladding applications[J]. Journal of Nuclear Materials, 2015, 458: 29-36.
- [15] Stone J G, Schleicher R, Deck C P, etc. Stress analysis and probabilistic assessment of multi-layer SiC-based accident tolerant nuclear fuel cladding[J]. Journal of Nuclear Materials, 2015, 466: 682-697.

-
- [16] Tang C C, Stueber M, Seifert H J, etc. Protective coatings on zirconium-based alloys as accident-tolerant fuel (ATF) claddings[J]. 2017, 35(3): 141-165.
- [17] Wei T G, Zhang R Q, Yang H Y, etc. Microstructure, corrosion resistance and oxidation behavior of Cr-coatings on Zircaloy-4 prepared by vacuum arc plasma deposition[J]. Corrosion Science, 2019, 158: 108077.
- [18] Han X C, Wang Y, Peng S M, etc. Oxidation behavior of FeCrAl coated Zry-4 under high temperature steam environment[J]. Corrosion Science, 2019, 149: 45-53.
- [19] Zeng S, Li P C, Tian J H, etc. Influence of Al content on the oxidation behavior of CrAl coating on Zry-4 alloys in 1200 °C steam[J]. Corrosion Science, 2022, 198: 110115.
- [20] Li Y H, Meng F P, Ge F F, etc. Improved oxidation resistance through an in-situ formed diffusion barrier: Oxidation behavior of amorphous multi-component FeCrAlMoSiY-coated Zr in high-temperature steam[J]. Corrosion Science, 2021, 189: 109566.
- [21] Wang D, Zhong R H, Zhang Y P, etc. Oxidation behavior and kinetics of magnetron-sputtered Cr-coated Zr alloy cladding in 1000–1300 °C steam environment[J]. Corrosion Science, 2023, 218: 111215.
- [22] Wang Y, Chen B, Wang X Z, etc. Evolution of Cr/Cr₂O₃ interface in Cr-coated zirconium alloy in high temperature steam[J]. Corrosion Science, 2023, 217: 111099.
- [23] Meng Y, Zeng S, Teng Z, etc. Control of the preferential orientation Cr coatings deposited on zircaloy substrates and study of their oxidation behavior[J]. Thin Solid Films, 2021, 730: 138699.
- [24] Jiang J S, Yuan M D, Du M Y, etc. On the crack propagation and fracture properties of Cr-coated Zr-4 alloys for accident-tolerant fuel cladding: In situ three-point bending test and cohesive zone modeling[J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 427: 127810.
- [25] Ridley M, Bell S, Garrison B, etc. Effects of Cr/Zircaloy-4 coating qualities for enhanced accident tolerant fuel cladding[J]. Annals of Nuclear Energy, 2023, 188: 109799.
- [26] Xu Y Y, Li Y H, Meng F P, etc. Microstructure and multifunctionality of a 10-μm-thick dense yet smooth Cr(C) coating prepared by low-temperature magnetron sputtering[J]. Surface and Coatings Technology, 2022, 435: 128255.
- [27] Wang X P, Zhou Q, Zhao J Q, etc. High temperature oxidation of CrAl-coated Zr–1 Nb alloy in 1000–1300 °C steam[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 969: 172420.
- [28] Zhong W C, Mouche P A, Heuser B J. Response of Cr and Cr-Al coatings on Zircaloy-2 to high temperature steam[J]. Journal of Nuclear Materials, 2018, 498: 137-148.
- [29] Opila E J, Myers D L. Alumina Volatility in Water Vapor at Elevated

- Temperatures[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2004,87(9): 1701–1705.
- [30] 刘俊凯, 张新虎, 恽迪. 事故容错燃料包壳候选材料的研究现状及展望[J]. 材料导报, 2018, 32(11):1757-1778.
- [31] Wang Y D, Zhou W C, Wen Q L, etc. 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.
- [32] He L X, Liu C H, Lin J H, etc. Microstructure, oxidation and corrosion properties of FeCrAl coatings with low Al content prepared by magnetron sputtering for accident tolerant fuel cladding[J]. Journal of Nuclear Materials, 2021, 551: 152966.
- [33] Zhong W C, Mouche P A, Han X C, etc. Performance of iron–chromium–aluminum alloy surface coatings on Zircaloy 2 under high-temperature steam and normal BWR operating conditions[J]. Journal of Nuclear Materials, 2016, 470: 327-338.
- [34] Dabney T, Johnson G, Yeom H, etc. Experimental evaluation of cold spray FeCrAl alloys coated zirconium-alloy for potential accident tolerant fuel cladding[J]. Nuclear Materials and Energy, 2019, 21: 100715.
- [35] Zhang W T, Wang X Q, Zhang F Q, etc. Frontiers in high entropy alloys and high entropy functional materials[J]. Rare Metals, 2024, 43(10): 4639-4776.
- [36] Zhang W, Tang R, Yang Z B, etc. Preparation, structure, and properties of an AlCrMoNbZr high-entropy alloy coating for accident-tolerant fuel cladding[J]. Surface and Coatings Technology, 2018, 347: 13-9.
- [37] Li Y H, Meng F P, Li P, etc. Xe²⁰⁺ ions irradiation and autoclave corrosion coupled with steam oxidation behaviors of FeCrAlMoSiY-coated Zr claddings[J]. Surface and Coatings Technology, 2022, 433: 128166.
- [38] Park J-W, Kim J-U, Park J-Y. Ion beam mixed oxidation protective coating on Zry-4 cladding[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2016, 377: 12-6.
- [39] 谭瑞轩, 王洪磊, 余金山, 等. 锆合金包壳管内壁 SiC 涂层的 PECVD 制备与性能[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2020, 25(03):206-212.
- [40] Liu J K, Hao Z, Cui Z X, etc. Oxidation behavior, thermal stability, and the coating/substrate interface evolution of CrN-coated Zircaloy under high-temperature steam[J]. Corrosion Science, 2021, 185: 109416.

- [41] 郭宝. Zr-4 合金表面 Cr/CrN 复合涂层制备及抗氧化性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2021.
- [42] Meng C Y, Yang L, Wu Y W, etc. Study of the oxidation behavior of CrN coating on Zr alloy in air[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2019, 515: 354-369.
- [43] Ma J J, Tan J, Zhou Y, etc. Influence of a Mo interlayer on the oxidation behavior of a Cr coating on a Zr alloy substrate[J]. *Corrosion Science*, 2023, 218: 111192.
- [44] Wang X P, Guan H H, Liao Y Z, etc. Enhancement of high temperature steam oxidation resistance of Zr-1Nb alloy with ZrO_2/Cr bilayer coating[J]. *Corrosion Science*, 2021, 187: 109494.
- [45] Li Z, Liu C H, Chen Q S, etc. Microstructure, high-temperature corrosion and steam oxidation properties of Cr/CrN multilayer coatings prepared by magnetron sputtering[J]. *Corrosion Science*, 2021, 191: 109755.
- [46] Zeng S, Li J F, Chen C, etc. Improved oxidation resistance of Cr-Si coated Zircaloy with an in-situ formed Zr_2Si diffusion barrier[J]. *npj Materials Degradation*, 2023, 7(1): 56.
- [47] 尹尚奕. 锆合金表面 Cr 基涂层的制备及高温氧化腐蚀性能研究[D]. 重庆: 重庆理工大学, 2024.
- [48] 王淑祥, 白书欣, 朱利安, 等. 核燃料包壳锆合金表面铬涂层研究进展[J]. *表面技术*, 2021, 50(01):221-231+241.
- [49] 曾波, 范洪远, 常鸿, 等. 锆合金包壳表面涂层的制备进展[J]. *表面技术*, 2019, 48(11):106-113.
- [50] 严俊, 廖业宏, 彭振驯, 等. Cr 涂层锆合金事故容错燃料包壳材料研究进展[J]. *表面技术*, 2023, 52(12):206-224.
- [51] Rossmagel S M. Magnetron sputtering[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2020, 38(6).
- [52] Meng Y, Zeng S, Chen C, etc. Effect of deposition parameters on characteristics and oxidation behavior of magnetron sputtered Cr coatings[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2024, 588: 154802.
- [53] Zhang T F, Liao H Y, Huang W J, etc. High temperature steam oxidation behavior of textured Cr coatings with different grain structures[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2023, 459: 129358.
- [54] 杨红艳, 陈青松, 张瑞谦, 等. 沉积温度对磁控溅射制备 Fe Cr Al 涂层微观结构及性能的影响[J]. *核动力工程*, 2020, 41(S1):200-204.

- [55] Hu X G, Dong C, Wang Q, etc. 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.
- [56] Xiang Y, Zhao S, Liu C H, etc. Effect of long-term aging treatment on the structure and oxidation resistance of Cr coatings under high-temperature steam[J]. Corrosion Science, 2023, 212: 110923.
- [57] 王丽娜. FeCrAl 涂层的制备及抗氧化性能研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2018.
- [58] 李怡芳. 激光熔覆技术制备涂层的研究进展[J]. 内燃机与配件, 2024, (09):135-137.
- [59] Kim H-G, Kim I-H, Jung Y-I, etc. 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.
- [60] Kim I-H, Jung Y-I, Kim H-G, etc. Oxidation-resistant coating of FeCrAl on Zr-alloy tubes using 3D printing direct energy deposition[J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 411.
- [61] Li Q, Song P, Zhang R Q, etc. 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.
- [62] Kim J-M, Ha T-H, Park J-S, etc. Effect of Laser Surface Treatment on the Corrosion Behavior of FeCrAl-Coated TZM Alloy[J]. Metals, 2016, 6(2): 29.
- [63] Alakiozidis I, Hunt C, Smith A D, etc. Microstructure and mechanical performance of cold spray Cr coatings[J]. Journal of Nuclear Materials, 2025, 604: 155492.
- [64] Yeom H, Johnson G, Maier B, etc. High temperature oxidation of cold spray Cr-coated accident tolerant zirconium-alloy cladding with Nb diffusion barrier layer[J]. Journal of Nuclear Materials, 2024, 588: 154822.
- [65] Park D J, Kim H G, Jung Y I, etc. 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.
- [66] Sanders D M. Review of ion-based coating processes derived from the cathodic arc[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 1989, 7(3): 2339-2345.
- [67] Arias D F, Gómez A, Souza R M, etc. Residual stress gradient of Cr and CrN thin

- p>films[J]. Materials Chemistry and Physics, 2018, 204: 269-276.
- [68] Klaus M, Genzel C, Holzschuh H. Residual stress depth profiling in complex hard coating systems by X-ray diffraction[J]. Thin Solid Films, 2008, 517(3): 1172-1176.
- [69] Wang Y, Wang L H, Shang L L, etc. Fiber texture-dependent oxidation behaviour of Cr-coated zirconium alloy in high temperature steam[J]. Corrosion Science, 2022, 205: 110449.
- [70] Wang D, Zhong R H, Zhang Y P, etc. Isothermal experiments on steam oxidation of magnetron-sputtered chromium-coated zirconium alloy cladding at 1200 °C[J]. Corrosion Science, 2022, 206: 110544.
- [71] Zhao W Q, Wei T G, Liao J J, etc. High-temperature oxidation behavior of Zr-4 and Zr-Sn-Nb alloy in different oxidation ambient[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 887: 161396.
- [72] Ma X, Toffolon-Masclet C, Guilbert T, etc. Oxidation kinetics and oxygen diffusion in low-tin Zircaloy-4 up to 1523K[J]. Journal of Nuclear Materials, 2008, 377(2): 359-369.
- [73] Hu M, Shen M L, Liu Z L, etc. Self-ion bombarded Cr films: Crystallographic orientation and oxidation behaviour[J]. Corrosion Science, 2018, 143: 212-220.
- [74] Shen M L, Zhao P P, Gu Y, etc. High vacuum arc ion plating NiCrAlY coatings: Microstructure and oxidation behavior[J]. Corrosion Science, 2015, 94: 294-304.
- [75] Zhang M M, Shen M L, Xin L, etc. High vacuum arc ion plating TiAl coatings for protecting titanium alloy against oxidation at medium high temperatures[J]. Corrosion Science, 2016, 112: 36-43.
- [76] Zhao P P, Shen M L, Gu Y, etc. High vacuum arc ion plating NiCrAlY coatings: Bias effect and approach to preparation of functional gradient coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 281: 44-50.
- [77] Zhao P P, Shen M L, Gu Y, etc. Oxidation behavior of NiCrAlY coatings prepared by arc ion plating using various substrate biases: Effects of chemical composition and thickness of the coatings[J]. Corrosion Science, 2017, 126: 317-323.
- [78] Zhang J M, Wang D D, Xu K W. Calculation of the surface energy of hcp metals by using the modified embedded atom method[J]. Applied Surface Science, 2006, 253(4): 2018-2024.
- [79] 褚冉. Fe-Cr-Al 合金高温氧化及影响机理研究[D]. 沈阳: 沈阳师范大学,

- 2013.
- [80] 刘威, 邵兴明, 季勇华, 等. Fe-Cr-Al 电热合金的高温氧化行为[J]. 金属热处理, 2021, 46(04):60-65.
- [81] Cortazar-Martínez O, Torres-Ochoa J-A, Raboño-Borbolla J-G, etc. Oxidation mechanism of metallic chromium at room temperature[J]. Applied Surface Science, 2021, 542: 148636.
- [82] Peter R, Saric I, Piltaver I K, etc. Oxide formation on chromium metal surfaces by low-energy oxygen implantation at room temperature[J]. Thin Solid Films, 2017, 636: 225-231.
- [83] Yang J Q, Stegmaier U, Tang C C, etc. High temperature Cr-Zr interaction of two types of Cr-coated Zr alloys in inert gas environment[J]. Journal of Nuclear Materials, 2021, 547.
- [84] Li B, Yang H L, Holmes R, etc. Experimental kinetic study of interdiffusion behavior and intermetallic compound $Zr(Fe,Cr)_2$ formation at the Cr/Zr₄ interface under elevated temperatures[J]. Journal of Nuclear Materials, 2023, 584: 154595.
- [85] Wang Y, Wang Y F, Wang S P, etc. Systematic investigations on the oxidation mechanism of Cr coated Zr-4 alloy under different high-temperature steam conditions[J]. Ceramics International, 2024, 50(10): 17086-17096.
- [86] Toffolon-Masclet C, Guilbert T, Brachet J C. Study of secondary intermetallic phase precipitation/dissolution in Zr alloys by high temperature–high sensitivity calorimetry[J]. Journal of Nuclear Materials, 2008, 372(2-3): 367-378.
- [87] Trampenau J, Herzig C. Fast diffusion of ⁵⁹Fe in β -Zr and β -Zr-Fe alloys[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 1990, 2(47): 9345.
- [88] Griffiths M, Winegar J E, Buyers A. The transformation behaviour of the β -phase in Zr–2.5Nb pressure tubes[J]. Journal of Nuclear Materials, 2008, 383(1): 28-33.
- [89] Harte A, Griffiths M, Preuss M. The characterisation of second phases in the Zr-Nb and Zr-Nb-Sn-Fe alloys: A critical review[J]. Journal of Nuclear Materials, 2018, 505: 227-239.
- [90] Perovic A, Perovic V, Weatherly G G, etc. A study of the distribution of Nb and Fe in two-phase Zr-2.5 wt% Nb alloys[J]. Journal of Nuclear Materials, 1993, 199(2): 102-111.
- [91] 李沈玲. Zr 基相关三元合金等温截面相图研究[D]. 广西: 广西大学, 2014.

-
- [92] Chen Q S, Yi J, Li Q, etc. Microstructure evolution and high temperature air oxidation behaviour of thick Cr coatings at 1200 °C[J]. Journal of Nuclear Materials, 2025, 604: 155489.
 - [93] Han Z C, Wang Z, Wang Z Y, etc. Tailored high-temperature corrosion behavior of Cr coatings using high power impulse magnetron sputtering on ZIRLO alloys for accident-tolerant fuel application[J]. Surface and Coatings Technology, 2024, 488: 130941.
 - [94] Brachet J-C, Rouesne E, Ribis J, etc. High temperature steam oxidation of chromium-coated zirconium-based alloys: Kinetics and process[J]. Corrosion Science, 2020, 167: 108537.
 - [95] Kashkarov E B, Sidelev D V, Syrtanov M S, etc. Oxidation kinetics of Cr-coated zirconium alloy: Effect of coating thickness and microstructure[J]. Corrosion Science, 2020, 175: 108883.
 - [96] Liu J K, Steinbrück M, Große M, etc. Systematic investigations on the coating degradation mechanism during the steam oxidation of Cr-coated Zry-4 at 1200 °C[J]. Corrosion Science, 2022, 202: 110310.
 - [97] Xiao W W, Liu S H, Huang J H, etc. Oxidation behavior of Cr-coated Zr-4 alloy prepared by multi-arc ion plating at 1000-1200°C[J]. Journal of Nuclear Materials, 2023, 575: 154254.
 - [98] Kim D, Steinbrück M, Grosse M, etc. Eutectic reaction and oxidation behavior of Cr-coated Zircaloy-4 accident-tolerant fuel cladding under various heating rates[J]. Journal of Nuclear Materials, 2023, 583: 154538.
 - [99] Han X C, Chen C, Tan Y Q, etc. A systematic study of the oxidation behavior of Cr coatings on Zry4 substrates in high temperature steam environment[J]. Corrosion Science, 2020, 174: 108826.
 - [100] Ma H-B, Yan J, Zhao Y-H, etc. Oxidation behavior of Cr-coated zirconium alloy cladding in high-temperature steam above 1200 °C[J]. npj Materials Degradation, 2021, 5(1): 7.

攻读硕士学位期间发表的学术论文目录

论文:

- [1] 石红利, 徐文杰, 桂凯旋, 等. 磁控溅射制备 Cr 涂层及其在工况下的氧化行为研究[J/OL]. 材料导报, 1-26[2025-02-25].
- [2] Chen J, Shi H L, Lin G Y, etc. Investigation on deformation mechanisms of Zr-1Sn-0.3Nb-0.3Fe-0.1Cr alloy using in situ EBSD/SEM [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2024, 120: 106603.
- [3] The air oxidation behavior of a thick Cr coating for nuclear fuel cladding under normal operating conditions (在投)
- [4] 涂层厚度对 Cr 涂层锆合金包壳的氧化行为的影响 (在投)

专利:

- [1] 一种锆合金表面磁控溅射 FeCrAl/Cr 复合涂层制备方法 (实审)
- [2] 一种熔炼铸锭制备 FeCrAl 靶材的方法 (实审)
- [3] 一种熔炼铸锭制备 FeCrAl 靶材的方法 (实审)

致 谢

“便引东风齐揽月，春不去，再回头。”行文至此，落笔为终，幸学途之圆满，倏忽三载，历历在目，感获益之良多。

回顾学习生涯，曾不懈追求过许多，亦曾遗憾失去过许多，三年的专科、两年的本科再到后来三年研究生，感念来时路，一句时光太匆匆似乎十分单薄，尚不足以描述我此时复杂的心情。

教诲如春风，师恩似海深。我要感谢陈静老师，陈老师有这严谨的教学态度，严密的逻辑思维，丰富的学科知识，以及负责任的工作态度让我在学习和做人方面都受益匪浅，在论文的选题、修改过程中也少不了细心的审查，耐心的为我修正错误，提出方向。同时，我也要感谢桂凯旋老师他严谨的科学态度，深邃的专业知识以及对科研的热情深深的影响我。也非常感谢赵禹老师课题组所提供实验仪器的大力支持。

独学而无友，则孤陋而寡闻。我要感谢我的室友周毅腾、刘齐、吴愉乐以及同门，感谢三年来对于我的关怀和帮助，让我感受到和你们在一起学习是多么幸运，苦乐与共的日子里有你们的帮助、相伴，我才能坚持走完这段并不轻松的读研生活，才真正成为“厚德博学，和而不同”的人，和你们在一起的点点滴滴我会永远记在心里。

谁言寸草心，报得三春辉。我要感谢我的父母对我二十多年的悉心照顾，尊重我求学路上的每一个决定。父母之爱子，则为之计深远。养育之恩，无以言表，唯有不断奋斗，努力成为他们的骄傲。感恩父母家人三年来对我的关心和挂念，愿身体健康，平安幸福。

最后要感谢的是我自己。感谢那个不愿意辜负自己的期待，专科时一直努力，认真学习努力升学，忙碌疲惫但又积极向上的自己；更感谢那个哪怕面对未知的未来，心里充满忐忑和畏惧但仍然勇敢做出自己的选择，并为之努力奋斗的自己。相信我会不忘初心，以笃志力行的心态，做久久为功的努力。