

文章编号:1673-9981(2022)01-0040-08

热喷涂制备Cr涂层提高锆合金包壳耐事故性的研究

李青¹,宋鹏¹,黎振华¹,张瑞谦²,王昱²,杜沛南²

(1. 昆明理工大学材料科学与工程学院,云南昆明 650093; 2. 中国核动力研究设计院反应堆燃料及材料重点实验室,四川成都 610213)



摘要:采用热喷涂工艺大气等离子喷涂(APS)在Zr-4包壳管上成功制备了Cr涂层,目的是为核反应堆燃料组件两端焊接区域进行涂层的喷涂修复,以及完成焊接区的涂层包覆并与PVD涂层区域无缝连接,实现外表面抗氧化耐磨涂层全覆盖.将Cr涂层在高达1200℃事故高温蒸汽和空气环境中氧化,采用扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射仪(XRD)、X射线能谱(EDS)和电子探针(EPMA)等多种分析技术,对其氧化前后进行了显微组织定性和定量分析.结果表明:Cr粉和喷涂态Cr涂层均为BCC相,喷涂态Cr涂层为典型的层状结构,涂层与基体的界面为机械咬合界面;在空气和流动蒸汽中进行高达1200℃的高温暴露后,均在Cr涂层表面形成致密的Cr₂O₃层,以及Zr-4基体与Cr涂层之间的相互扩散形成的Cr-Zr层;在高温水蒸气氧化后的Cr涂层试样,在其致密的氧化层上有高密度的针状和叶片形貌的晶须氧化物,但是在空气中未发现晶须状Cr₂O₃.氧化试验表明,Cr涂层能有效提高Zr-4包壳管在高温空气和水蒸气中的抗氧化性.

关键词: APS;Cr涂层;锆合金包壳;抗氧化性

中图分类号: TG174

文献标志码: A

引文格式:李青,宋鹏,黎振华,等.热喷涂制备Cr涂层提高锆合金包壳耐事故性的研究[J].材料研究与应用,2022,16(1):40-47.

LI Qing, SONG Peng, LI Zhenhua, et al. Study on Improving Accident Resistance of Zirconium Alloy Cladding by Thermal Spraying Cr Coating[J]. Materials Research and Application, 2022, 16(1): 40-47.

锆合金燃料包壳已经在轻水反应堆(LWR)成功使用了四十多年^[1],然而2011年导致日本福岛核事故的地震和海啸引发了人们对锆合金作为包壳材料在反应堆失水事故(LOCA)情况下的耐事故性的担忧^[2].在LOCA条件下,锆合金在空气/蒸汽中的包层氧化会发生大量放热反应并伴随产生氢气^[3].核国际社会通过启动一个由行业主导的容错事故燃料(ATF)计划来应对福岛第一核电站事故,该计划的目标是开发更适合耐事故条件的燃料材

料^[4].用碳化硅(SiC-SiC)复合材料或铁铬铝(Fe-CrAl)合金等材料完全替代锆合金,正在作为长期选择进行研究.一个近期的选择是在目前的锆合金覆层上沉积一层抗氧化涂层,该方法不需要任何大的设计改变,否则大部分包壳材料的替换可能是必要的.在ATF的短期规划中,抗氧化涂层显示出许多优点和潜在的应用,如FeCrAl, TiAlN, SiC, CrN和Cr涂层^[5].其中FeCrAl合金的抗氧化性在所有金属材料中是最好的^[2,6],但是Fe和Zr之间的

收稿日期:2021-09-17

基金项目:国家自然科学基金(No. 52071168);云南省科技重大专项(No. 2019ZE001);云南省稀贵金属材料基因项目(No. 202002AB080001)

作者简介:李青(1996-),云南曲靖人,博士研究生,主要研究方向为热喷涂金属/陶瓷防护涂层及核电材料表面防护

通讯作者:宋鹏(1979-),山东青州人,博士,教授,主要研究方向为热喷涂表面涂层技术防护及高温合金氧化研究

扩散严重限制了 FeCrAl 涂层的保护性,这一问题尚未得到令人满意的解决^[7-8]. 对于陶瓷涂层如 TiAlN,其在高压釜试验中,Al 耗尽后形成勃姆石,导致薄膜剥落^[9]. SiC 在 360 °C 静态水高压釜中表现出显著的表面溶解^[10]. CrN 涂层在正常运行和失水事故条件下均表现良好,但最高耐受温度为 1100 °C,低于 ATF 研究的普遍接受温度(1200 °C)^[11]. 到目前为止,Cr 涂层在正常和事故条件下都表现出了优异的性能,已经被广泛研究并有可能应用于反应堆^[12-13].

Cr 已成为最有前途的材料之一,这是由于 Cr₂O₃ 氧化层在正常运行条件和高温氧化条件下的稳定性,以及金属 Cr 与底层锆合金在高温下的相容性^[14]. 在这方面,人们积极研究了利用三维激光涂层^[15]、物理气相沉积^[16-19]和冷喷涂工艺^[20-21]来生产锆合金的铬涂层. 尤其是在真空条件下进行的物理气相沉积(PVD)工艺. 因此,中国核动力研究设计院采用真空 PVD 工艺成功地制造全长 Cr 涂层燃料包壳. 然而,国际范围内尚未考虑 PVD 涂层制备后

组装焊接工艺导致的燃料组件两端无涂层包覆的焊接区域. 在众多的涂层技术中,大气等离子喷涂(APS)是表面涂层技术中一种高效方便的沉积技术^[22]. 因此,APS 是燃料组件两端无涂层包覆的焊接区域沉积抗氧化材料的一种有吸引力的方法. APS 以等离子电弧为热源,将粉末注入等离子火焰,在大气中加速加热的喷涂方法,等离子喷涂的可喷涂材料范围广,射流速度大,所喷涂的涂层力学性能较好,是一种低成本喷涂工艺,APS 原理如图 1(a)所示. 由于其广泛的工业应用,APS 在高温保护领域应用已久. APS 形成的涂层是由无数变形粒子相互交错,呈波浪形堆叠在一起的层状组织结构,颗粒与颗粒间存在空隙或孔洞,涂层中伴有少量氧化物. 与其他沉积工艺相比,等离子喷涂沉积速率明显更高、可操作性更强等优势,可为核反应堆燃料组件两端焊接区域进行涂层的喷涂修复,以及完成焊接区的涂层包覆并与 PVD 涂层区域无缝连接,实现外表面抗氧化耐磨涂层全覆盖,Zr-4 合金包壳管焊接端如图 1(b)所示.

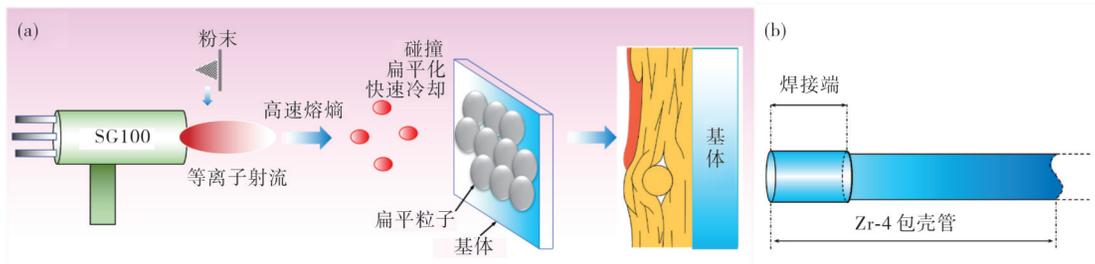


图 1 (a) APS 原理示意图,(b) Zr-4 合金包壳管焊接端示意图

Fig. 1 (a) Schematic diagram of APS principle, (b) schematic diagram of welding end of Zr-4 alloy cladding tube

采用 APS 在锆合金上沉积 Cr 涂层,研究其在高温空气和高温蒸汽环境中抗氧化性能. 在空气和流动蒸汽中进行高达 1200 °C 的高温暴露,以证明 APS 沉积 Cr 涂层的抗氧化性,并评估 Cr 涂层显微组织演变及 Cr 涂层和底层锆合金之间的相互扩散. 结果表明,在锆合金上采用 APS 制备的 Cr 涂层的高温抗氧化性得到了很大的提高.

1 试验

1.1 原料

试验的 Zr-4(Zr-1.50Sn-0.22Fe-0.1Cr)包壳管由中国核动力研究设计院(NPIC)提供,包壳管的外

径为 9.50 mm,内径为 8.38 mm,长度为 1000 mm. Cr 粉纯度为 99.9%,粉末粒度为 25~45 μm.

1.2 方法

在制备涂层之前,通过表面净化、喷砂等方法,对 Zr-4 包壳进行表面预处理. 首先用酒精去除 Zr-4 包壳表面的油渍,清洗并干燥,然后用刚玉砂进行喷砂,形成一个表面粗糙度约为 10 μm 均匀表面. 为了提高粉末的流动性,粉末在喷涂前在 100 °C 下加热 30 min. Zr-4 包壳管在自制车床上旋转,冷却空气通过包壳管内部冷却包壳管,同时喷枪沿横向喷涂路径移动,使用的喷枪为 SG100 喷枪. 等离子喷涂系统的喷涂参数列于表 1.

用于微观测试和氧化测试的试样,是由长为

表1 大气等离子喷涂系统参数

Table 1 Spraying parameters of the plasma spraying system

喷涂电流/A	喷涂电压/V	喷涂距离/mm	送粉电压/V	包壳管旋转速度/(r·min ⁻¹)	喷枪移动速度/(mm·min ⁻¹)
550	48	110	4	250	3000

1000 mm的Zr-4包层管喷涂完成后截取的20 mm短管。由于试样的形状和尺寸,在纳米压痕试验之前需要使用环氧树脂进行冷镶样,然后对试样的横截面进行打磨和抛光,使用纳米压痕设备测试选定微区内6点的纳米硬度和模量,其中压头尖端的曲率半径为20 nm。试验参数为压痕载荷50 mN,压痕深度极限500 nm。对喷涂前后Zr-4试样进行静态氧化试验,检查其抗氧化性。首先将管式电炉加热至1200 °C,待达到预置温度后迅速将试样定位在管式电炉的中心,然后进行高温空气和水蒸气的氧化试验,其中高温空气氧化保温时间为15 min,而高温水蒸气氧化保温时间为30 min,高温水蒸气氧化测试采用氩气气氛保护,当保温时间达到设定时间时迅速将试样从熔炉中取出,并将试样在实验室空气中自然冷却30 min至室温(约25 °C)。

采用X射线衍射仪(XRD, BRUKER D8 Advance)和扫描电子显微镜(SEM, Model VEGA3 SBH, TESCAN)分析Cr粉末和喷涂态Cr涂层的相组成及显微结构,使用纳米压痕设备测试Cr粉末、锆合金和喷涂态Cr涂层的纳米硬度及杨氏模量。静态氧化试验后,采用XRD和SEM分析样品表面氧化层的相组成及显微形貌,采用电子探针(EPMA, JEOL JXA-8230)和X射线能谱仪(EDS, Oxford INCA x-sight 6427)分析试样的氧化层及扩散层成分分布。

2 结果与分析

2.1 喷涂态Cr涂层

图2为APS工艺制备Zr-4包层管的喷涂态Cr涂层和抛光态Cr涂层。从图2可见:喷涂态Cr涂层外观粗糙,颜色与粉末一致;然而,抛光态Cr涂层表面光滑明亮,显示出金属光泽。表明,粉末的微观结构对热喷涂涂层的质量起着决定性的作用。

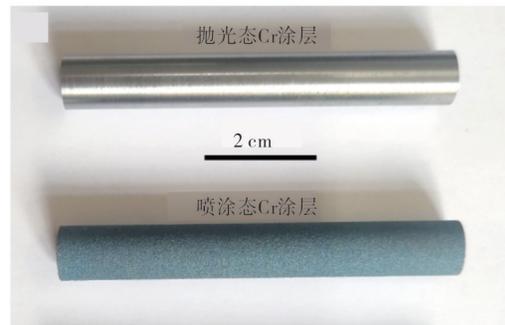


图2 抛光态和喷涂态Cr涂层照片

Fig. 2 Photos of polished and sprayed Cr coating

图3(a)为Cr粉末的表面微观结构。从图3(a)可见, Cr粉末呈现不规则的多边形和菱形形貌,这主要是由于粉末类型是通过烧结和破碎制备的,其粒度分布为25~45 μm。涂层的物相分析是确定粉

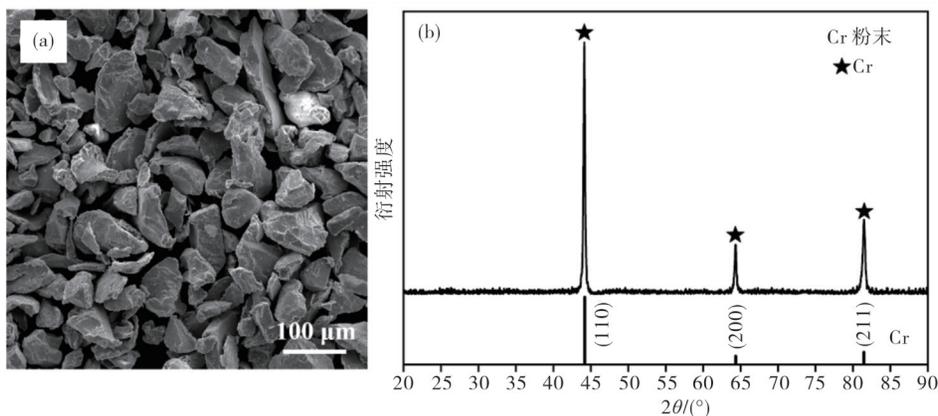


图3 Cr粉末的SEM(a)和XRD图谱(b)

Fig. 3 SEM (a) and XRD patterns (b) of Cr powder

末在喷涂过程中是否发生相变的重要手段. 图 3 (b)为 Cr 粉末的 XRD 图谱. 从图 3(b)可见,喷涂前粉末的主要成分为 Cr(BCC).

涂层的微观结构是由粉末在等离子火焰作用下的熔融、飞行、碰撞和沉积引起的. 图 4 (a)和图 4(b)为喷涂后 Cr 涂层的表面微观结构. 从图 4(a)和图 4 (b)可见,喷涂后的 Cr 涂层表面有少量裂纹,但未熔颗粒相对较少. 表面裂纹的形成主要是由冷却过程中的残余应力引起的, Cr 涂层表面裂纹可以缓解应力集中而不会导致涂层分层. 相对较少的未熔颗粒,表明在喷涂参数条件下 Cr 粉的熔化效果是有效的,而另外一些熔滴在飞入基体的过程中发生碰撞而形成“扁平饼状”结构. 涂层的横截面形貌可以反映涂层体系的基本特征,如层状微观结构、缺陷和致密性,此外还可以判断涂层的厚度和涂层界面的结合状态. 图 4 (c)和(d)显示了 Cr 涂层的微观形貌. 从图 4 (c)和图 4(d)可见:涂层厚度约为 90 μm ,涂层与基体的界面结合为机械咬合;在等离子喷涂过程中由于空气中 Cr 的氧化,而使涂层中出现了一些氧化条纹; Cr 涂层的横截面上几乎没有空隙,但存在少量层间裂纹,这与 APS 涂层的形成原理相关.

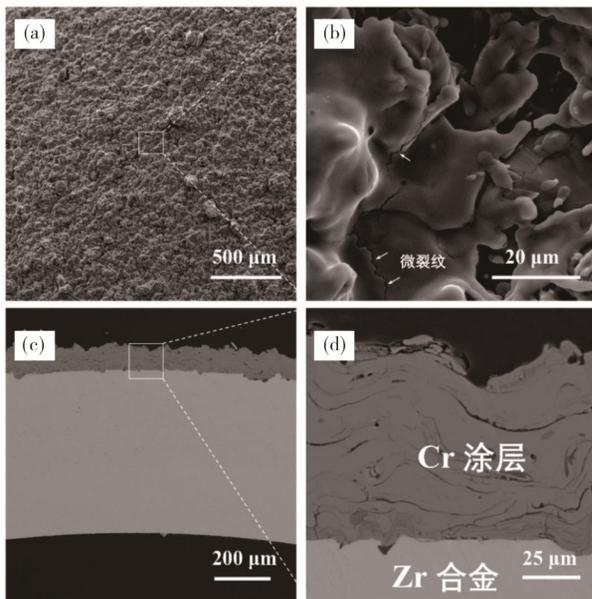


图 4 (a)和(b)为喷涂态 Cr 涂层的表面形貌,(c)和(d)为喷涂态 Cr 涂层的截面形貌

Fig. 4 (a) and (b) Surface SEM of sprayed Cr coating, (c) and (d) cross section SEM of sprayed Cr coating

通过纳米压痕仪测量了 Cr 粉末、Zr-4 和 Cr 涂层的纳米硬度和杨氏模量,结果见图 5. 从图 5 可见, Cr 粉末的纳米硬度和杨氏模量分别为 0.51 和

11.00 GPa, Zr-4 的纳米硬度及杨氏模量分别为 1.52 和 40.97 GPa, Cr 涂层的纳米硬度及杨氏模量分别为 2.96 和 66.34 GPa. Cr 涂层的纳米硬度和杨氏模量均高于 Zr-4 基体,表明 Cr 涂层可以改善 Zr-4 包层管的机械性能.

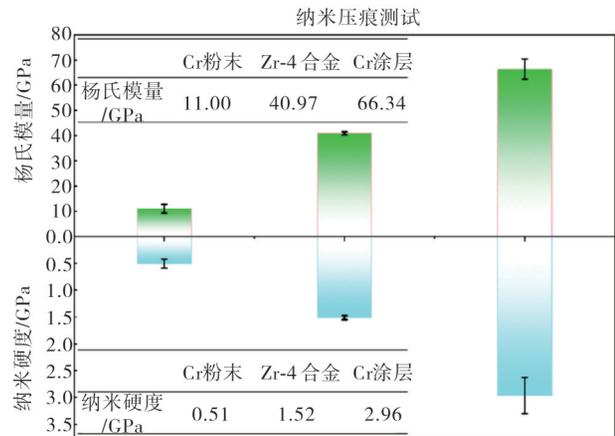


图 5 Cr 粉末、Zr-4 合金和 Cr 涂层的纳米硬度和杨氏模量
Fig. 5 Nano-hardness and Young's modulus of Cr powder, Zr-4 alloy and Cr coating

2.2 高温氧化行为

图 6 为 Cr 涂层和无 Cr 涂层包壳管在 1200 $^{\circ}\text{C}$ 暴露于空气 15 min 后的宏观照片. 从图 6 可见, Cr 涂层和无 Cr 涂层包壳管试样的氧化结果明显不同. 氧化后 Cr 涂层试样保持完整状态,并且在 Cr 涂层上形成了均匀的绿色氧化物 (Cr_2O_3);而无 Cr 涂层的 Zr-4 包壳管试样显著被氧化,在其表面上形成了较厚的氧化物 (ZrO_2)^[23]. 因此,沉积在铝合金-4 覆层管上的 Cr 涂层对这种氧化条件具有保护作用.

图 7 为在 1200 $^{\circ}\text{C}$ 暴露于空气 15 min 后 Cr 涂层的表面形态、截面形态和相应的 Cr-Zr 扩散层线扫描. 从图 7 可见,在 Cr 涂层上形成了完整的 Cr_2O_3 层,仅局部区域形成裂纹. 表面裂纹是由于氧化过程中生长应力的释放和 Cr_2O_3 层褶皱引起的拉应力导致的. 实际上,褶皱是 Cr 涂层和 Cr_2O_3 层界面上的小间隙,产生褶皱有两个原因:一是热膨胀系数差异较大, Cr_2O_3 的为 $9.6 \times 10^{-6}/\text{K}$ 而 Cr 的为 $6.5 \times 10^{-6}/\text{K}$;二是 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ 的 PBR 为 2.07,因此 Cr 形成的 Cr_2O_3 的体积膨胀会明显增加^[24]. 如果氧化物是通过向内扩散氧气而生长,则会在 Cr_2O_3 层中产生压应力,从而影响 Cr_2O_3 层的氧化过程和微观结构. 此外,在 Cr_2O_3 层中出现孔洞,这是由于高温和高氧分压条件下, Cr_2O_3 被氧化形成气态 $\text{CrO}_3(\text{g})$, CrO_3

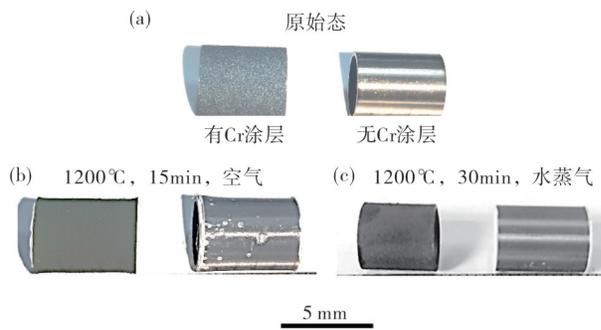


图6 Cr涂层包层管(左边)和无涂层包层管(右边)的照片(a)原始状态;(b)1200 °C空气中暴露15 min;(c)1200 °C水蒸气中暴露30 min

Fig. 6 Photos of Cr coated tube (left) and uncoated tube (right)

(a) original state;(b) after exposure to air at 1200 °C for 15 min;(c) after exposure to steam at 1200 °C for 30 min

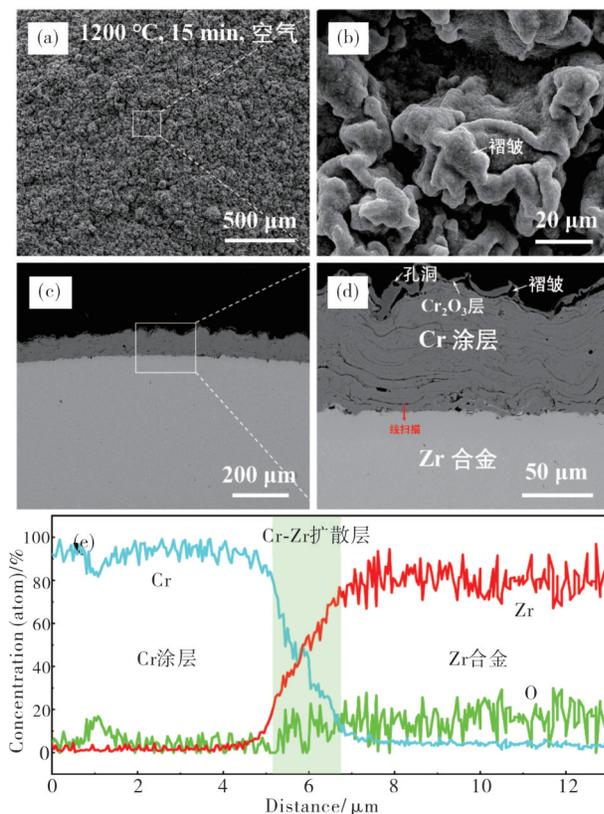


图7 1200 °C空气中暴露15 min后Cr涂层的表面((a)、(b))、截面((c)和(d))的SEM及Cr-Zr扩散层线扫描(e)

Fig. 7 Surface SEM of Cr coating (a-b), (c-d) cross section SEM of Cr coating, and (e) line scan of Cr-Zr diffusion layer after exposure to air at 1200 °C for 15 min

的蒸发会降低 Cr_2O_3 的保护性能^[25]。从图7还可见,在Cr涂层与Zr基体界面处发现厚约 $1.6\ \mu\text{m}$ 的Cr-Zr层。Cr-Zr层被推断为 ZrCr_2 相,而 ZrCr_2 是脆性

相^[26]。在高温空气氧化试验中,Zr-4基体与Cr涂层之间的相互扩散是形成Cr-Zr层的主要原因。结果表明,Cr涂层经高温空气氧化后没有分层或剥落,仍然对Zr-4基体有良好的保护。

图8显示了在1200 °C暴露于水蒸气30 min后Cr涂层的表面形态、截面形态和相应的氧化层线扫描。从图8可见,Cr涂层试样在致密的氧化层上有高密度的针状和叶片形貌的晶须氧化物。一些研究者^[27]认为,只有当Cr在低氧的水蒸气环境中被氧化时才会氧化层表面上生长晶须状 Cr_2O_3 。还有一些研究者^[28]认为,氧化物晶须的生长是由快速的Cr离子通过短路扩散穿过氧化层而生成的。此外,在空气中未形成晶须状 Cr_2O_3 的原因尚未明确解释。Mikkelsen等人^[29]提出的一种解释是,在空气中 Cr_2O_3 的加速挥发可能会延缓晶须的形成。从图8截面形态观察到,Cr涂层上方形成致密的 Cr_2O_3 层,但并未发现在空气中形成的褶皱和孔洞,只是在涂

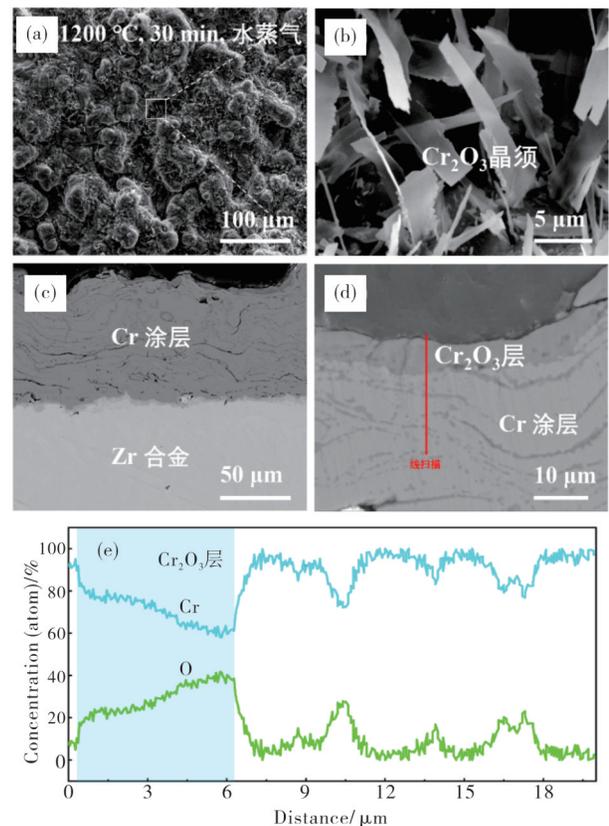


图8 1200 °C水蒸气中暴露30 min后Cr涂层的表面SEM((a)和(b))、Cr涂层的截面SEM((c)和(d))及(e)氧化层线扫描

Fig. 8 Surface SEM of Cr coating (a-b), (c-d) cross section SEM of Cr coating, and (e) line scan of oxide layer after exposure to steam at 1200 °C for 30 min

层中发现一些横向氧化条纹。

如图 9 所示, Cr 涂层经水蒸气高温测试后,在 Cr 涂层与 Zr-4 基体界面处发现约 2.1 μm 的 Cr-Zr 层。 Zr-4 基体中的 O 含量高于 Cr 涂层,这是由于 O 穿过 Cr 涂层,但由于其 O 在 Cr 中的溶解度较低,因此其在 Cr 中的含量较低。在高温下, O 主要通过 O^{2-} 传输和 O_2 扩散穿过 Cr 涂层到达 Zr-4 基体。 Fox 等人报告了上述两种传输机制, O^{2-} 扩散比 O_2 传输更依赖于氧化温度^[30]。 Zr-4 基体中的 O 以两种方式穿过 Cr 涂层,一种是 O_2 通过涂层中的缺陷(空隙和裂纹),另一种是 O^{2-} 扩散。另外,水蒸气氧化 30 min 后氧化层厚度低于空气中氧化 15 min 的,证明空气中 Cr_2O_3 的生长速率高于水蒸气,这可能是由于高温空气是高氧分压环境, Cr_2O_3 在高氧分压环境下生长较快,而高温水蒸气是低氧分压环境。

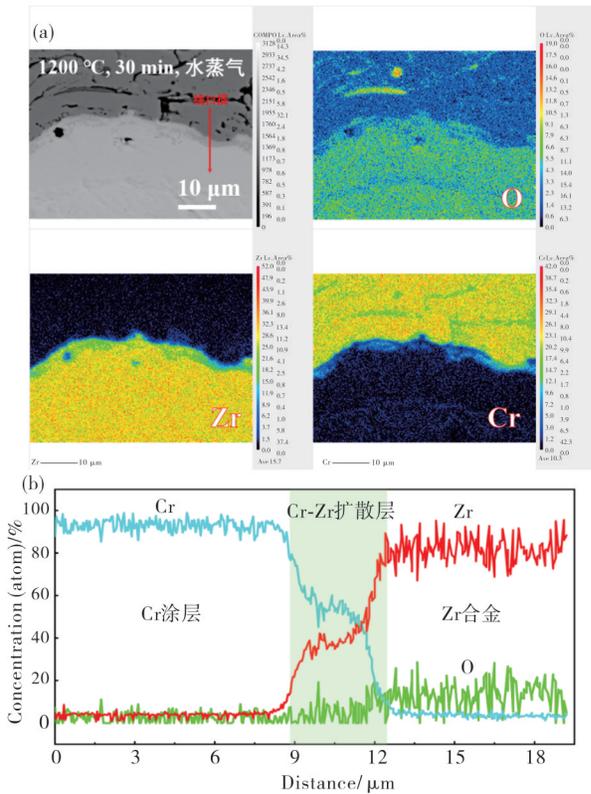


图 9 1200 $^{\circ}\text{C}$ 水蒸气中暴露 30 min 后 O, Zr 和 Cr 元素的 EPMA 面分析(a)及(b)Cr-Zr 扩散层线扫描

Fig. 9 (a) EPMA surface analysis of O, Zr and Cr elements and (b) line scan of Cr-Zr diffusion layer after exposure to 1200 $^{\circ}\text{C}$ steam for 30 minutes

使用 XRD 将喷涂态 Cr 涂层与在 1200 $^{\circ}\text{C}$ 空气和水蒸气暴露的试样进行比较,以说明 Cr 的消耗和 Cr_2O_3 层的生长,如图 10 所示。喷涂态 Cr 涂层主要含有 Cr(BCC),氧化后 Cr(BCC)和 Cr_2O_3 均明显

示。由于 Cr 涂层厚度较大, X 射线无法穿透涂层,只能检测到 Cr 和 Cr_2O_3 。在空气和水蒸气中氧化后 Cr_2O_3 衍射强度变得明显增强, Cr(BCC)衍射强度明显减弱。应该注意的是,在水蒸气中氧化 30 min 后 Cr_2O_3 衍射强度低于在空气中氧化 15 min 后的,说明在空气中 Cr_2O_3 的生长速率高于水蒸气,结论与图 7 和图 8 中的显微形貌结果一致。

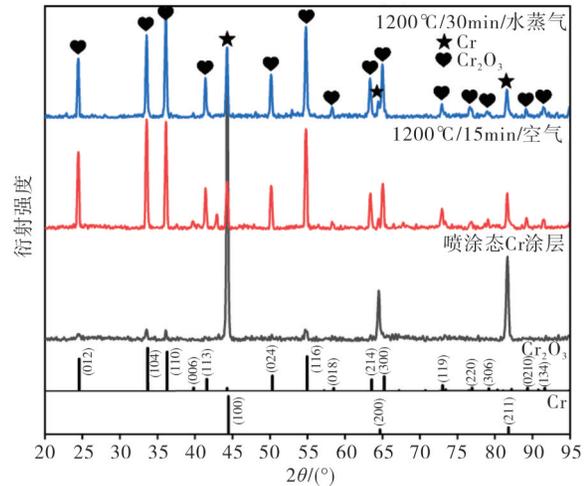


图 10 Cr 涂层在高温氧化前后的 XRD 图谱

Fig. 10 XRD pattern of Cr coating before and after high temperature oxidation

3 结 论

在 Zr-4 包壳管上采用热喷涂工艺 APS 成功制备了 Cr 涂层,目的是为核反应堆燃料组件两端焊接区域进行涂层的喷涂修复,以及完成焊接区的涂层包覆并与 PVD 涂层区域无缝连接,实现外表面抗氧化耐磨涂层全包覆。 Cr 粉和喷涂态 Cr 涂层均为 BCC 相,喷涂态 Cr 涂层为典型的层状结构,涂层中存在空洞和裂纹,涂层与基体的界面为机械咬合界面。 Cr 涂层的纳米硬度和杨氏模量高于 Zr-4 基体,表明 Cr 涂层可以改善 Zr-4 包壳管的机械性能。在空气和流动蒸汽中进行高达 1200 $^{\circ}\text{C}$ 的高温暴露,均在 Cr 涂层表面形成致密的 Cr_2O_3 层,以及 Zr-4 基体与 Cr 涂层之间的相互扩散形成 Cr-Zr 层。在空气中高温氧化后, Cr_2O_3 层出现褶皱和孔洞,褶皱是由于 Cr 形成 Cr_2O_3 的体积膨胀而产生,孔洞的出现是因为 Cr_2O_3 被氧化形成气态 $\text{CrO}_3(\text{g})$ 。在水蒸气中高温氧化后, Cr 涂层试样在致密的氧化层上有高密度的针状和叶片形貌的晶须氧化物,但是在空气中未

发现晶须状 Cr_2O_3 。氧化试验表明, Cr 涂层能有效提高 Zr-4 包壳管在高温空气和水蒸气中的抗氧化性。总之, APS 制备 Cr 涂层在燃料组件两端无涂层包覆的焊接区域实现外表面抗氧化耐磨涂层全包覆具有重要的应用前景。

参考文献:

- [1] SABOL G P, COMSTOCK R J, WEINER R A, et al. In-reactor corrosion performance of ZIRLO™ and zircaloy-4 [C]. West Conshohocken: ASTM International, 1994.
- [2] PINT B A, TERRANI K A, YAMAMOTO Y, et al. Material selection for accident tolerant fuel cladding [J]. Metallurgical and Materials Transactions E, 2015, 2(3): 190-196.
- [3] ZINKLE S J, TERRANI K A, GEHIN J C, et al. Accident tolerant fuels for LWRs: A perspective [J]. Journal of Nuclear Materials, 2014, 448(1-3): 374-379.
- [4] LYONS P, CROWELL B. Development of light water reactor fuels with enhanced accident tolerance [C]. Washington: United States Department of Energy, 2015.
- [5] LI Q, SONG P, LI Z, et al. Effect of water vapor on the oxide growth in FeCrAl-based oxide dispersion-strengthened fuel cladding material at 1100 °C and 1200 °C [J]. Corrosion Science, 2021, 191: 109775.
- [6] 龙弟均, 李青, 宋鹏, 等. FeCrAl-ODS 合金的高温水蒸气氧化行为 [J]. 材料保护, 2021, 54(5): 7.
- [7] ZHONG W, MOUCHE P A, HAN X, et al. 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.
- [8] TERRANI K A, PARISH C M, SHIN D, et al. Protection of zirconium by alumina-and chromia-forming iron alloys under high-temperature steam exposure [J]. Journal of Nuclear Materials, 2013, 438(1-3): 64-71.
- [9] ALAT E, MOTTA A T, COMSTOCK R J, et al. Multilayer (TiN, TiAlN) ceramic coatings for nuclear fuel cladding [J]. Journal of Nuclear Materials, 2016, 478: 236-244.
- [10] PARK J Y, KIM I H, JUNG Y I, et al. Long-term corrosion behavior of CVD SiC in 360 °C water and 400 °C steam [J]. Journal of nuclear materials, 2013, 443(1-3): 603-607.
- [11] DAUB K, PERSAUD S Y, REBAK R B, et al. Investigating potential accident tolerant fuel cladding materials and coatings [C]. Berlin: Springer, 2019: 1431-1450.
- [12] BRACHET J C, ROUESNE E, RIBIS J, et al. High temperature steam oxidation of chromium-coated zirconium-based alloys: Kinetics and process [J]. Corrosion Science, 2020, 167: 108537.
- [13] 杨红艳, 张瑞谦, 彭小明, 等. 锆合金包壳表面涂层研究进展 [J]. 表面技术, 2017, 46(1): 69-77.
- [14] TERRANI K A. Accident tolerant fuel cladding development: Promise, status, and challenges [J]. Journal of Nuclear Materials, 2018, 501: 13-30.
- [15] KIM H G, KIM I H, JUNG Y I, et al. Adhesion property and high-temperature oxidation behavior of Cr-coated zircaloy-4 cladding tube prepared by 3D laser coating [J]. Journal of Nuclear Materials, 2015, 465: 531-539.
- [16] PARK J H, KIM H G, PARK J, et al. High temperature steam-oxidation behavior of arc ion plated Cr coatings for accident tolerant fuel claddings [J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 280: 256-259.
- [17] BRACHET J C, IDARRAGA-TRUJILLO I, LE FLEM M, et al. Early studies on Cr-Coated zircaloy-4 as enhanced accident tolerant nuclear fuel claddings for light water reactors [J]. Journal of Nuclear Materials, 2019, 517: 268-285.
- [18] WEI T, ZHANG R, YANG H, et al. Microstructure, corrosion resistance and oxidation behavior of Cr-coatings on zircaloy-4 prepared by vacuum arc plasma deposition [J]. Corrosion Science, 2019, 158: 108077.
- [19] 胡小刚, 董闯, 陈宝清, 等. 电弧离子镀制备耐事故包壳材料厚 Cr 涂层及高温抗氧化性能 [J]. 表面技术, 2019, 48(2): 13.
- [20] MAIER B, YEOM H, JOHNSON G, et al. Development of cold spray coatings for accident-tolerant fuel cladding in light water reactors [J]. Jom, 2018, 70(2): 198-202.
- [21] PARK D J, KIM H G, JUNG Y I, et al. Behavior of an improved Zr fuel cladding with oxidation resistant coating under loss-of-coolant accident conditions [J]. Journal of Nuclear Materials, 2016, 482: 75-82.
- [22] LI Q, YUAN X, XU H, et al. Microstructure and fracture toughness of in-situ nanocomposite coating by thermal spraying of $\text{Ti}_3\text{AlC}_2/\text{Cu}$ powder [J]. Ceramics International, 2019, 45(10): 13119-13126.

- [23] MAIER B, YEOM H, JOHNSON G, et al. Development of cold spray chromium coatings for improved accident tolerant zirconium-alloy cladding [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2019, 519: 247-254.
- [24] HU X, DONG C, WANG Q, et al. High-temperature oxidation of thick Cr coating prepared by arc deposition for accident tolerant fuel claddings [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2019, 519: 145-156.
- [25] BRACHET J C, ROUESNE E, RIBIS J, et al. High temperature steam oxidation of chromium-coated zirconium-based alloys: Kinetics and process [J]. *Corrosion Science*, 2020, 167: 108537.
- [26] YEOM H, MAIER B, JOHNSON G, et al. High temperature oxidation and microstructural evolution of cold spray chromium coatings on zircaloy-4 in steam environments [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2019, 526: 151737.
- [27] HÄNSEL M, QUADAKKERS W J, YOUNG D J. Role of water vapor in chromia-scale growth at low oxygen partial pressure [J]. *Oxidation of Metals*, 2003, 59(3): 285-301.
- [28] GUILLOU S, CABET C, DESGRANGES C, et al. Influence of hydrogen and water vapour on the kinetics of chromium oxide growth at high temperature [J]. *Oxidation of metals*, 2011, 76(3): 193-214.
- [29] MIKKELSEN L, LINDEROTH S. High temperature oxidation of Fe-Cr alloy in O₂-H₂-H₂O atmospheres; microstructure and kinetics [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2003, 361(1-2): 198-212.
- [30] FOX A C, CLYNE T W. Oxygen transport by gas permeation through the zirconia layer in plasma sprayed thermal barrier coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2004, 184(2-3): 311-321.

Study on Improving Accident Resistance of Zirconium Alloy Cladding by Thermal Spraying Cr Coating

LI Qing¹, SONG Peng¹, LI Zhenhua¹, ZHANG Ruiqian², WANG Yu², DU Peinan²

(1. Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2. Science and Technology on Reactor Fuel and Materials Laboratory, Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610213, China)

Abstract: The Cr coating was successfully prepared on the Zr-4 cladding tube by the thermal spraying process APS. The purpose is to spray and repair the welding area of the nuclear reactor fuel components at both ends, and to complete coating the welding area and seamlessly connect with the PVD coating area, so as to achieve fully coated protective coating of the outer surface with anti-oxidation and wear-resistant. The microstructure of Cr coating before and after oxidation was qualitatively and quantitatively analyzed by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffractometer (XRD), X-ray energy spectrum (EDS) and electron probe (EPMA). Both Cr powder and sprayed Cr coating are BCC phase, sprayed Cr coating is a typical layered structure, and the interface between coating and substrate is mechanical occlusal interface. When exposed to high temperature up to 1200 °C in air and flowing steam, a dense Cr₂O₃ layer was formed on the surface of Cr coating, and a Cr-Zr layer was formed by mutual diffusion between Zr-4 substrate and Cr coating. After high-temperature steam oxidation, the Cr coating samples had a high density of needle-like and leaf-shaped whisker oxides on the dense oxide layer, but no whisker Cr₂O₃ was found in the air. The oxidation tests show that Cr coating can effectively improve the oxidation resistance of Zr-4 cladding tube in high-temperature air and flowing steam.

Key words: APS; Cr coating; zirconium alloy cladding; oxidation resistance