

## 鍍著氮化鉻之鈳四合金護套材料在高溫水氣環境中的氧化行為 The Oxidation Behavior of CrN-coated Zircaloy-4 Cladding Material under High-temperature Steam Environment

王建傑<sup>1</sup>、張凱評<sup>1</sup>、歐陽汎怡\*<sup>1</sup>  
Jian-Jie Wang<sup>1</sup>, Kai-Ping Chang<sup>1</sup>, Fan-Yi-Ouyang\*<sup>1</sup>

### 中文摘要

鈳合金因為在水化學環境下擁有好的抗腐蝕能力，較低的熱中子捕獲截面積還有良好的機械性質，被廣泛地使用在核能電廠的護套材料上。但是當意外發生時，特別是在冷卻水喪失的意外中，爐心的溫度會不斷上升，此時鈳合金燃料護套將會喪失其抗氧化能力並且與環境中的水蒸氣劇烈反應生成二氧化鈳並且放出氫氣，除了護套本身毀壞會導致核燃料外洩，釋放出的氫氣也可能產生氫爆，因此改善鈳合金護套材料在高溫下的抗氧化能力是相當重要的議題。在本研究中，我們透過非平衡磁控濺鍍系統在鈳四合金上鍍著氮化鉻薄膜，並研究鍍膜的鈳四合金在 400 °C 的高溫水氣環境中 2, 4 及 6 天的抗氧化能力。實驗結果，在 400 °C 的高溫蒸汽環境中，通過在鈳四合金上進行 CrN 鍍膜，鈳四合金的氧化增重可減少近 90%。此外，具有 CrN 鍍膜的樣品在實驗後仍保持其完整的薄膜結構，而裸材樣品在表面形成了幾微米的二氧化鈳層，二氧化鈳層中也發現了幾處裂縫。實驗結果證明氮化鉻塗層可以提高鈳四合金的高溫抗氧化性。

**關鍵詞：**氮化物薄膜、鈳合金、高溫氧化、薄膜結構。

### Abstract

Zirconium alloys are widely used as sheath materials in nuclear power plants because of their good corrosion resistance in water chemistry environment, low thermal capture cross-section of neutron, and good mechanical properties. However, when an accident occurs, especially in the event of loss of cooling water, the temperature of the reactor core will continue to rise. Zr-based alloys will lose their corrosion resistance and react violently with the steam to produce zirconia and hydrogen. In addition to the damage of the cladding itself,

收到日期：110 年 03 月 24 日      修訂日期：110 年 06 月 08 日      接受日期：110 年 08 月 07 日

<sup>1</sup> 國立清華大學工程與系統科學系

<sup>1</sup> Department of Engineering and System Science, National Tsing Hua University

\*聯絡作者：fyoyang@ess.nthu.edu.tw

which will lead to the leakage of the fission product, the released hydrogen can also cause hydrogen explosion. Therefore, it is a very important issue to improve the corrosion resistance of zirconium alloy cladding materials at high temperatures. In this study, we used an unbalanced magnetron sputtering system to deposit a chromium nitride film on Zircaloy-4 substrate, and studied the oxidation resistance of the coated Zircaloy-4 in a high-temperature steam environment of 400 °C for 2, 4, and 6 days. The results show that the weight gain of the Zircaloy-4 can be reduced by nearly 90% using CrN coatings in a high-temperature steam environment at 400 °C. Moreover, the CrN-coated samples still maintain similar microstructure after oxidation tests, while the uncoated samples form a zirconium dioxide layer on the surface with several microns in thickness, and several cracks are also found in the zirconium dioxide layer. This study suggests that the chromium nitride coating can improve the high temperature oxidation resistance of Zircaloy-4.

**Keywords:** CrN coating; Zircaloy; High temperature oxidation; Microstructure.

## 1. 前言

核能發電廠在歷史上有三次較大規模的意外事故，車諾比核事故、三哩島核洩漏事故以及福島第一核電廠事故，這些意外事故幾乎都伴隨溫度過高導致爐心熔毀，使得核燃料外洩造成輻射汙染<sup>[1, 2]</sup>。在 2011 年福島第一核電廠因為受到地震及海嘯的衝擊導致內部機組受損，無法正常提供冷卻水，使得爐心溫度不斷上升，當溫度累積到攝氏一千度以上，銻合金燃料護套將會與水蒸氣劇烈反應生成氫氣，累積在廠內最後發生氫爆，爆炸除會破壞電廠結構，最嚴重的是會將放射物質炸出到電廠外，使得災情規模擴大<sup>[3]</sup>。

要改善護套抗氧化能力可以透過選擇不同的護套材料或是研發新護套材料，來改變護套在高溫下與水蒸氣反應產生氫氣的情形，又或是透過護套表面處理方式，例如鍍著防蝕膜以隔絕護套與環境腐蝕介質作用。而降低氫氣濃度可以分成兩個方向，一個是對於生成的氫氣做後續排除動作，例如加裝氫氣復合器(hydrogen recombiner)以降低氫氣濃度<sup>[4]</sup>；另一個則是降低護套氧化時氫氣的生成，這部分便能夠透過上述的改變護套材料或是對護套表面處理來達到目的<sup>[5,6]</sup>。

在材料表面沉積保護膜被廣泛使用在工業界，主要是為了改善工具、模型的表現以提升其應用範圍。這些保護膜的特色在於能夠提供良好

的機械、磨耗以及化學性質，像是擁有高硬度，耐磨耗，以及優良的抗氧化力，比較典型的例子像是過渡金屬氮化膜，例如氮化鉻或是氮化鈦薄膜，然而就熱穩定性以及抗氧化能力而言，氮化鉻更是優於氮化鈦，並且在製作較厚的氮化膜需求上，氮化鉻膜比起氮化鈦會有較低的壓應力累積在膜中，因此擁有較廣的厚度應用範圍<sup>[5-9]</sup>。

由於金屬氮化膜具備優良的熱穩定性以及抗氧化能力，也經常被用來保護在高溫中運用的材料，Fauzia Khatkhatay 等人就曾經將氮化鈦薄膜鍍在 Zircaloy-4 上進行高溫實驗<sup>[6]</sup>，製備好的試片被放在攝氏 500 °C，25 MPa 壓力下的除氣水環境中進行 48 小時的高溫高壓實驗，從實驗結果可以發現，沒有鍍膜的 Zircaloy-4 基材厚度從原本的 500 微米增長到 750 微米，並且可以觀察到生成相當厚的氧化銻，顯然 Zircaloy-4 在此條件下已經嚴重氧化，然而鍍上氮化鈦的試片在經過 48 小時的高溫高壓環境後，厚度仍然維持在原本的 500 微米左右，僅有氮化鈦表層生成不到 1 微米的氧化層，可見氮化鈦在 500 °C 的條件下能有效得保護 Zircaloy-4 免於受到氧化。因此，若是用熱穩定性以及抗氧化能力皆優於氮化鈦的氮化鉻膜來保護基材，也許能讓 Zircaloy-4 在更嚴苛的環境下維持其整體性。

因此本研究目的就是藉由透過鍍著氮化鉻薄膜於鈦四合金材料上的方式，以改善鈦四合金的氧化情形，實驗將會在 400 °C、100%相對濕度的環境下進行 48 小時，96 小時，144 小時的實驗，藉由研究對於鈦合金在前中期的反應較不劇烈的溫度(400 °C)，我們可以觀察到鈦合金氧化層的成長與演變以及劣化的過程，同時也探討鍍膜與否的試片在模擬意外前中期的高溫水蒸氣環境中的氧化行為。

## 2. 實驗方法

### 2.1 鈦四合金基材製備

本實驗使用經常被作為燃料護套材料的鈦四合金(成分列於表 1)作為基材，並且準備兩組試片作為對照組，一種是純鈦四合金基材，另一種則為鍍上氮化鉻的基材。本實驗所使用鈦四合金試片為 2 cm × 2 cm × 0.1 cm 的正方形大小。在鍍膜前，先用砂紙研磨來去除表面氧化物並且降低表面粗糙度，並且再用丙酮跟甲醇分別進行

超音波震盪各五分鐘，藉此清潔試片表面髒汙。

表 1 鈦四合金成分。  
Table 1 The composition of the Zr-4 alloys.

	Zr (wt%)	Sn (wt%)	Fe (wt%)	Cr (wt%)
鈦四合金	Balance	1.20-1.70	0.18-0.24	0.07-0.13

### 2.2 氮化鉻薄膜製備

清潔完的基材會立刻送進非平衡磁控濺鍍系統(UBM)的腔體中進行鍍膜，如圖 1，鍍膜前的底真空為  $3 \times 10^{-6}$  torr 並加熱到 300 °C。首先對試片離子轟擊，藉此去除試片表面氧化物，此步驟將會通入 20 sccm 的 Ar 氣體於腔體內，並且對鈦四合金基板施加-1000 V 的電壓持續五分鐘的離子轟擊。接著是氮化鉻的鍍著，首先通入 10 sccm 的 Ar 以及 10 sccm 的 N<sub>2</sub> 氣體，使工作壓力穩定於  $1 \times 10^{-3}$  torr，再以 0.9 A 的定電流對鉻靶提供製造電漿所需能量。鍍膜時間持續三個小時，氮化鉻的膜厚約在 1.5 μm。

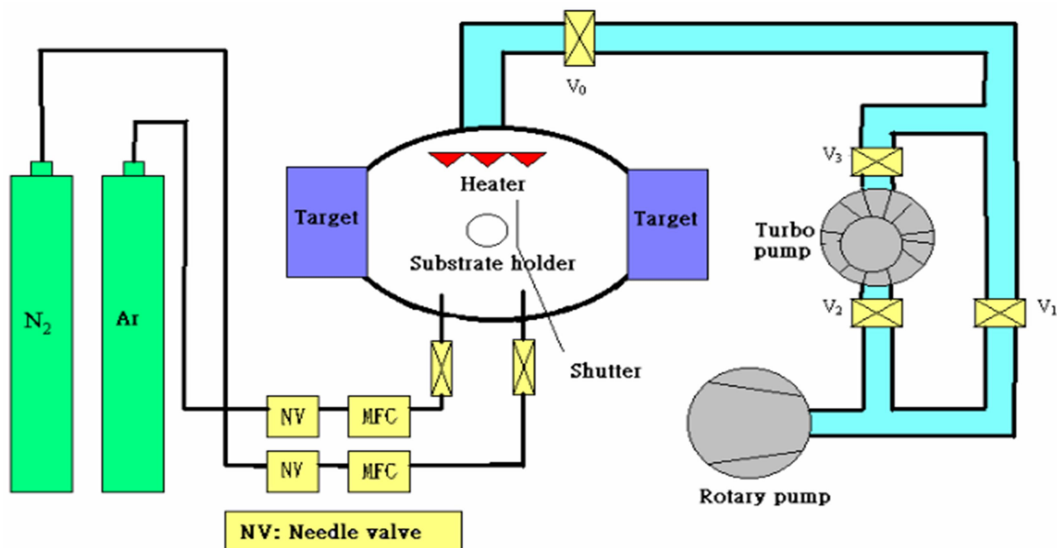


圖 1 非平衡磁控濺鍍系統示意圖。

Figure 1 The schematic of the unbalanced magnetron sputtering system.

## 2.3 高溫氧化實驗

高溫實驗將會在水氣環境下，400 °C 分別進行 48 小時、96 小時以及 144 小時。圖 2 是用於模擬核電廠意外事故環境的高溫爐系統，高溫爐腔體為石英管，加熱系統則分為左右兩段。鍍膜與否的對照組會同時放置於試片架上送入石英爐管中，並且會在試片架前後放置石英擋板，以降低試片周圍的溫度梯度。在升溫的過程中將會通入流量 250 sccm 的 Ar 氣體，避免試片在到達設定溫度前受到非實驗預設條件的影響，而當溫度到達目標時，將會停止通入 Ar 氣體，改成藉由濕氧儀通入水氣，並透過控制濕氧儀的溫度使爐管中充滿水氣，之後會依照實驗時間持溫。實驗結束後的降溫過程，將會停止通入水氣，並通入 250 sccm 的 Ar 氣體以確保降溫過程中不再有額外的反應。經過氧化實驗後，試片會利用電子精密天平(YOTECH, PA214) 量測試片氧化前後的重量變化，天平極限偵測精度為 0.1 mg。

## 2.4 材料分析

經過氧化後的試片會藉由聚焦離子束電子束掃描式顯微鏡(Dual-beam Focused Ion Beam

System, FIB)觀察表面形貌以及氧化後的橫截面，並且會搭配輝光放電分析儀(Glow Discharge Spectrometer, GDS)以及能量散佈 X 光能譜儀(Energy-dispersive X-ray Spectroscopy, EDX) 來分析氧化層的化學組成，同時也利用 X 光繞射分析儀(X-ray Diffraction, XRD)來鑑定基材以及氧化層的晶體結構。本實驗所用的 X 光(Cu K $\alpha$ )波長是 1.5406 Å，操作時使用的電壓跟電流分別是 50 kV 還有 200 mA，其掃描的範圍( $\theta/2\theta$ )從 20° 到 100°，掃描速率則是 4°/min。

## 3. 實驗結果

### 3.1 在 400 °C 下氧化結果觀察

兩組試片在經過 400°C 的高溫實驗後的重量變化整理於圖 3 中，兩組試片都隨著持溫時間增加而變重，裸材組的試片增重不論在任何時間點都明顯大於鍍膜組，裸材組的重量增加跟鍍膜組的增重相差了一個量級，鍍上氮化鉻薄膜大約可以降低裸材 86%到 88%左右的重量增加，可見氮化鉻薄膜能有效隔絕基材與環境中的水氣產生反應，達到保護基材的功用。

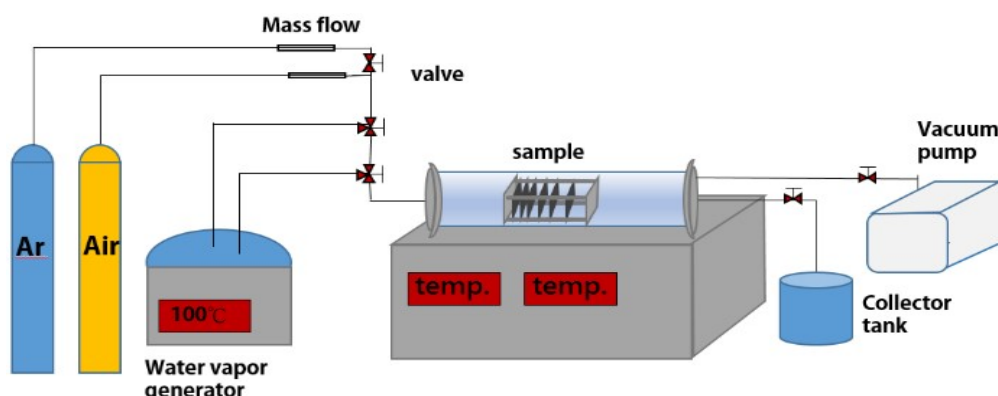


圖 2 高溫爐系統示意圖。  
Figure 2 The schematic of the high temperature furnace system.

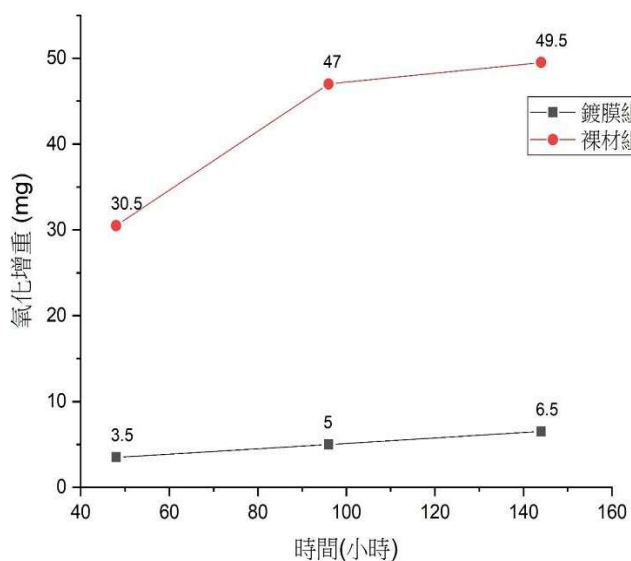


圖 3 裸材組與鍍膜組在 400 °C，100%相對濕度下，進行 48-144 小時氧化實驗後的重量變化。

Figure 3 The weight gain of the coated-samples and bare-samples after oxidation test in 400 °C, 100% RH for 48-144 h.

在 400 °C 的水氣環境當中，兩組試片的表面形貌並沒有太大的差異形成，從圖 4 可以觀察

到兩組試片表面依舊是平坦並且連續的，並沒有觀察到裂縫或是有任何剝落的情況，搭配重量增加都相當微量，可見此溫度下氧化情形非常得緩慢。從圖 5 顯示裸材組表面已經形成連續的氧化層，氧化層隨著時間逐漸增厚，從 48 小時的 2.2 微米左右增加到 144 小時約 4.4 微米的厚度，隨著氧化層厚度變厚，裂縫也慢慢形成在氧化層中，小的裂縫會慢慢累積越長越大，主要是因為鋁金屬在形成二氧化鋁的過程會伴隨著體積膨脹，二氧化鋁的體積是純鋁的 1.56 倍，因此當氧化層逐漸增長的時候，氧化層內的應力會不斷累積，最終導致氧化層的破裂甚至是剝落<sup>[10]</sup>；而鍍膜組的截面結構如圖 5 (d)、(e)跟(f)所示，連續且緻密的薄膜依舊良好的附著在基材上，不論在 48 小時甚至是 144 小時都沒有出現二氧化鋁的結構，薄膜的結構也沒有遭到破壞。

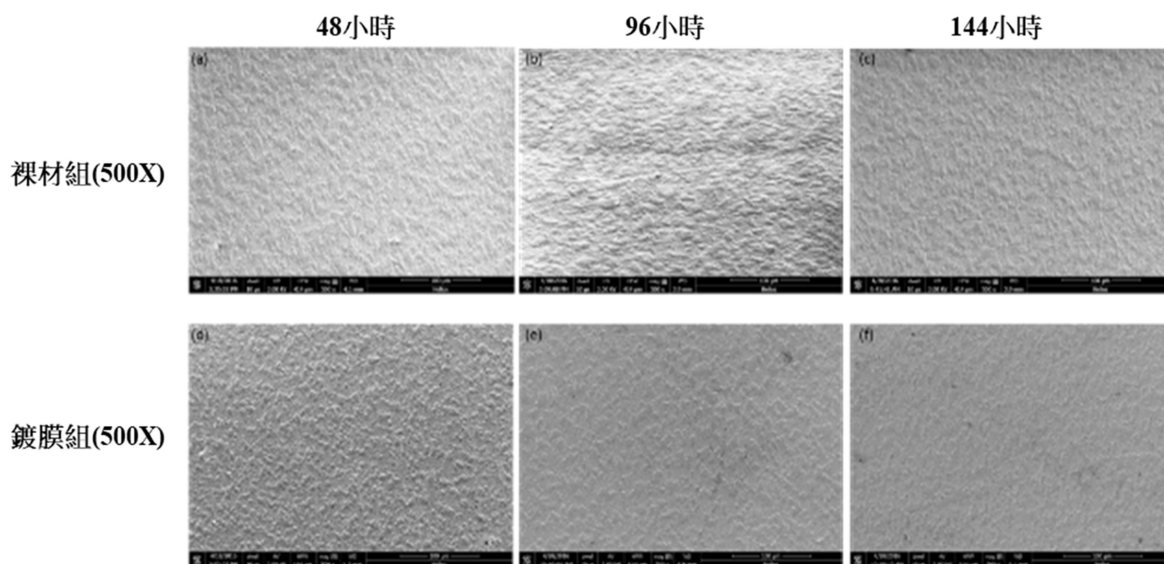


圖 4 裸材組與鍍膜組在 400 °C，100%相對濕度下，進行 48-144 小時氧化實驗後的表面形貌。

Figure 4 The surface morphology of the coated-samples and bare-samples after oxidation test in 400 °C, 100% RH for 48-144 h.

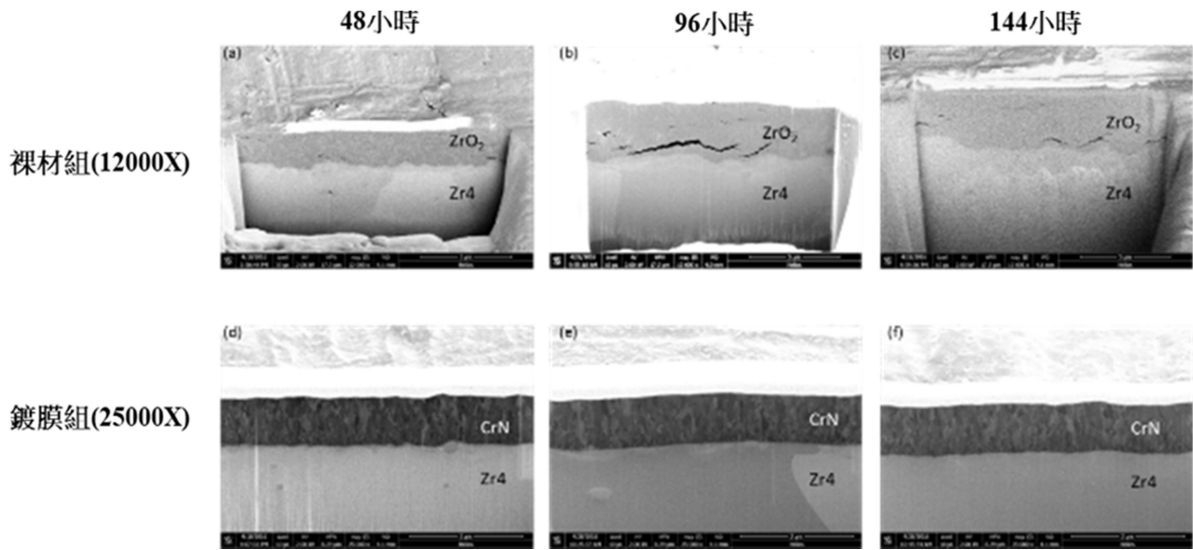


圖 5 裸材組與鍍膜組在 400 °C，100%相對濕度下，進行 48-144 小時氧化實驗後的截面結構。  
Figure 5 The cross-section images of the coated-samples and bare-samples after oxidation test in 400 °C, 100% RH for 48-144 h.

圖 6 (a)、(b)、(c) 的縱深成分的分布顯示銦金屬在最接近表層數微米的位置有較低的分布，其他合金內原有的少量的金屬元素沒有特別的趨勢，並且從 GDS 觀察到的銦成分分布趨勢與 SEM 觀察到的氧化層厚度相吻合，由此可見表面形成的氧化層確定為銦金屬形成的二氧化銦。

而鍍膜組在實驗後保持的完整結構也可以從圖 6 的(d)、(e)以及(f)得到驗證，縱深分布最表層是氮化銦的銦金屬訊號，接著會看到銦金屬與銦金屬的分布會有一個交叉分布，此交叉位置就是薄膜與基材的介面位置。

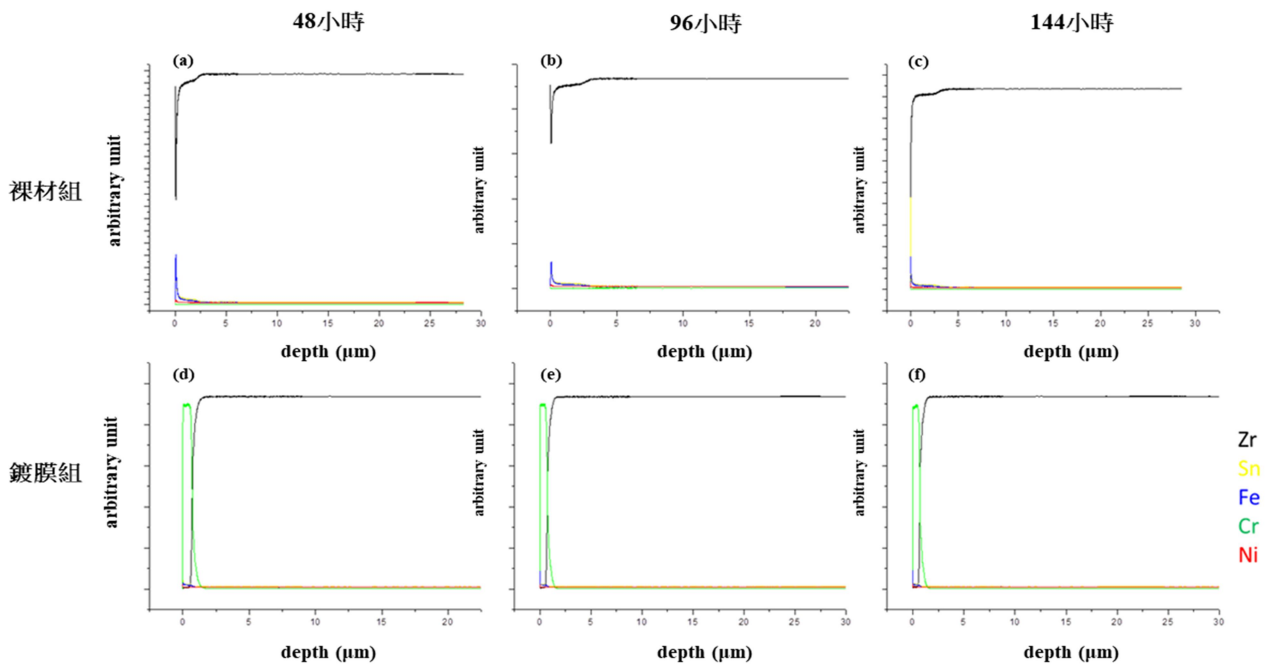


圖 6 裸材組與鍍膜組在 400 °C，100%相對濕度下，進行 48-144 小時氧化實驗後的縱深成分變化。  
Figure 6 The composition depth profiles of the coated-samples and bare-samples after oxidation test in 400 °C, 100% RH for 48-144 h.

為了確定試片實驗後的晶體結構與組成，兩組試片都進行了 XRD 的分析，如圖 7 與圖 8 所示，裸材組在經過 48 小時的氧化後，原本在 0 小時的鈦金屬訊號已經消失了，取而代之的是二氧化鈦的訊號，隨著時間繼續增加到 96 或是 144 小時，XRD 的結果都與 48 小時差距不大，可見鈦四合金在經過長時間氧化後只會生成二氧

化鈦一種氧化物；鍍膜組的試片從 0 小時到 144 小時的結果幾乎一致，分析到的訊號除了鍍著在表面的氮化鉻之外，還有基材的鈦金屬且並沒有發現二氧化鈦的訊號，與前面其他分析的結果都相互印證，由此可見氮化鉻在此條件下能夠有效防止鈦四合金基材與環境中的水氣反應。

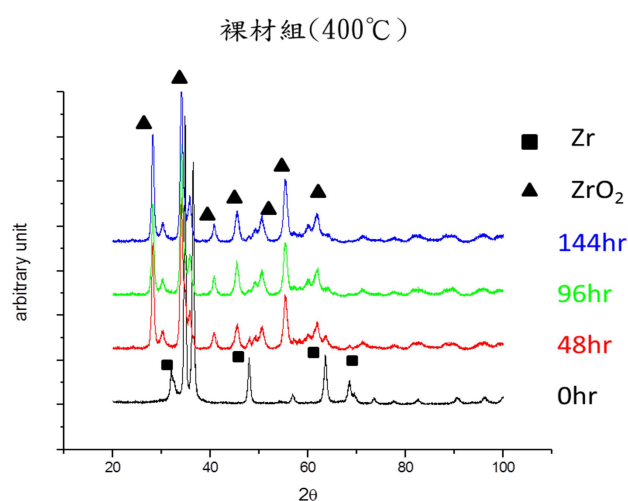


圖 7 裸材組在 400 在，100%相對濕度下，進行 48 - 144 小時氧化實驗後的 XRD 結果。

Figure 7 The XRD results of the bare-samples after oxidation test in 400 °C, 100% RH for 48-144 h.

#### 4. 結論

本研究成功透過在鈦四合金材料上鍍著氮化鉻薄膜提升抗氧化能力，鍍上氮化鉻的試片在經過 400 °C，100%相對濕度下 2，4 以及 6 天的實驗之後，試片增重比起沒鍍膜的試片少了約 86% 到 88%不等，主要是利用氮化鉻薄膜作為擴散屏蔽層阻止水氣與鈦合金反應。此外，在此研究中我們觀察到裸材組鈦四合金在 400 °C，100%相對濕度的環境下有裂縫的產生，且隨著氧化層越厚，破裂的情形越明顯，這是因為鈦金屬在形成二氧化鈦的過程會伴隨氧化層的應力累積，最終導致氧化層的破裂而剝落。

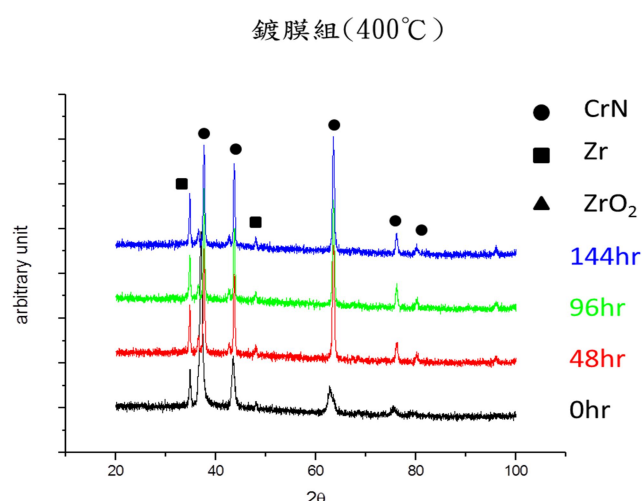


圖 8 鍍膜組在 400 °C，100%相對濕度下，進行 48 - 144 小時氧化實驗後的 XRD 結果。

Figure 8 The XRD results of the coated-samples after oxidation test in 400 °C, 100% RH for 48-144 h.

#### 致謝

感謝科技部計畫編號 108-2221-E-007-055-MY3 提供資助此研究。

#### 參考文獻

- [1] “Thirty years after the Chernobyl accident: What lessons have we learnt?”, N. A. Beresford, S. Fesenko, A. Konoplev, L. Skuterud, J. T. Smith, and G. Voigt, *Journal of Environment Radioactivity*, 157 (2016) pp. 77-89.
- [2] “Re-evaluation of spent nuclear fuel assay data for the Three Mile Island unit 1 reactor and application to code validation”, I. C. Gauld, J.

- M. Giaquinto, J. S. Delashmitt, J. Hu, G. Ilas, T. J. Haverlock, and C. Romano, *Annals of Nuclear Energy*, 87 (2016) pp. 267-281.
- [3] “Analysis of the accident in the Fukushima Daiichi nuclear power station Unit 3 with MELCOR\_2.1”, L. Fernandez-Moguel and J. Birchley, *Annals of Nuclear Energy*, 83 (2015) pp. 193-215.
- [4] “Hydrogen hazard and mitigation analysis in PWR containment”, S. Sahin and M. S. Sarwar, *Annals of Nuclear Energy*, 58 (2013) pp. 132-140.
- [5] “Microstructure and mechanical properties of CrN coating deposited by arc ion plating on Ti6Al4V substrate”, Z. K. Chang, X. S. Wan, Z. L. Pei, and G. C. Sun, *Surface and Coatings Technology*, 205 (2011) pp. 4690-4696.
- [6] “Superior corrosion resistance properties of TiN-based coatings on Zircaloy tubes in supercritical water”, F. Khatkhatay, L. Jiao, J. Jian, W. Zhang, Z. Jiao, J. Gan, H. Zhang, X. Zhang, and H. Wang, *Journal of Nuclear Materials*, 451 (2014) pp. 346-351.
- [7] International centre for diffraction data, Joint committee on powder diffraction standards (JCPDS) database. Card No. 11-0065.
- [8] “Performance of chromium nitride based coatings under plastic processing conditions”, L. Cunha, M. Andritschky, K. Pischow, Z. Wang, A. Zarychta, A. S. Miranda, and A. M. Cunha, *Surface and Coatings Technology*, 133-134 (2000) pp. 61-67.
- [9] “The new parameter to assess cavitation erosion resistance of hard PVD coatings”, A. K. Krella, *Engineering Failure Analysis*, 18 (2011) pp. 855-867.
- [10] “Effect of surface roughness on the texture and oxidation behavior of Zircaloy-4 cladding tube”, H. Akhiani and J. A. Szpunar, *Applied Surface Science*, 285 (2013) pp. 832-839.