熔盐热扩散法在钨上制备镍铬复合涂层

曹雪山[1,2] 戴建兴[1] 张 伟[1] 俞国军[1]

1（中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800）

2（中国科学院大学 北京 100049）

摘要 钨是一种^{90}Sr放射性同位素温差电池中常用的屏蔽材料，但是其高温抗氧化性能较差。为了提高它在高温工作条件下的抗氧化性能，本文采用熔盐热扩散法在钨上制备了一种镍铬复合涂层。通过扫描电子显微镜，能量色谱仪和X射线衍射仪对不同熔盐温度下制备的涂层进行了表征。同时，采用循环氧化测试和恒温氧化测试方法评估了涂层的抗氧化性和抗剥落性，并利用压痕法测试了涂层与基底的结合力。结果表明，涂层的主要物相组成为γ-（Ni，Cr）。当熔盐温度为950 ℃时，涂层表面呈块状，其中的杂质P元素逐渐消失，制备的镍铬涂层更加纯净，且具有良好的抗氧化性和抗剥落性。经研究发现，该样品氧化后在表面形成了致密的Cr_2O_3，涂层具有最强的附着力，呈现细晶结构。因此，950 ℃是一个合适的熔盐热扩散法制备镍铬涂层的温度。

关键词 熔盐热扩散，镍铬涂层，高温抗氧化，附着力

中图分类号 TL77

DOI: 10.3724/j.0253-3219.2026.hjs.49.240521

CSTR: 32193.14.hjs.CN31-1342/TL.2026.49.240521

Preparation of Ni-Cr composite coatings on tungsten by molten salt thermal diffusion method

CAO Xueshan[1,2] DAI Jianxing[1] ZHANG Wei[1] YU Guojun[1]

1(*Shanghai Institute of Applied Physics*, *Chinese Academy of Sciences*, *Shanghai 201800*, *China*)

2(*University of Chinese Academy of Sciences*, *Beijing 100049*, *China*)

Abstract **[Background]** Tungsten is a commonly used shielding material in ^{90}Sr radioisotope thermoelectric generators; however, its resistance to high-temperature oxidation is relatively poor. **[Purpose]** This study aims to enhance the oxidation resistance of tungsten in high-temperature conditions. **[Methods]** The molten salt thermal diffusion method was employed to prepare a nickel-chromium composite coating on tungsten. The coatings produced at different molten salt temperatures were characterized using scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), and X-ray diffraction (XRD). Additionally, cyclic oxidation tests and isothermal oxidation tests were conducted to evaluate the oxidation resistance and spallation resistance of the coatings. The adhesion strength between the coatings and the substrate was also assessed using the indentation method. **[Results]** The XRD results indicate that the primary phase of the coatings is γ-(Ni,Cr). The SEM and EDS results indicate that the coating surface is blocky and that the impurity phosphorus (P) element gradually disappears when the molten salt temperature is 950 ℃. Oxidation tests demonstrate that the coating sample prepared at 950 ℃ exhibits excellent oxidation resistance and anti-spallation properties. Further characterization by SEM, XRD, and EDS reveals that a

中国科学院战略性先导科技专项“深海/深渊智能技术及海底原位科学实验站”(No.XDA22000000)资助

第一作者：曹雪山，男，1999年出生，2022年毕业于湖北科技学院，现为硕士研究生，研究领域为放射性同位素电池

通信作者：俞国军，E-mail：yuguojun@sinap.ac.cn

收稿日期：2024-12-19，修回日期：2025-06-19

Supported by the Strategic Priority Research Program of Chinese Academy of Sciences (No.XDA22000000)

First author: CAO Xueshan, male, born in 1999, graduated from Hubei University of Science and Technology in 2022, master student, focusing on radioisotope battery

Corresponding author: YU Guojun, E-mail: yuguojun@sinap.ac.cn

Received date: 2024-12-19, revised date: 2025-06-19

dense layer of Cr_2O_3 forms on the surface of the oxidized sample while oxygen only exists on the coating surface and does not diffuse into the substrate. Adhesion tests confirm that the coating prepared at 950 ℃ possesses the highest adhesion and exhibits a fine crystalline structure. **[Conclusions]** Results of this study show that a temperature of 950 ℃ is optimal for preparing nickel-chromium coatings using the molten salt diffusion technique.

Key words Molten salt diffusion, Nickel-chromium coating, High-temperature oxidation resistance, Adhesion

放射性同位素温差电池（Radioisotope Thermoelectric Generators，RTG）是一种利用塞贝克效应将放射性同位素的衰变热转化为电能的发电装置[1]。它常被用于极地、深空和深海等极端环境中，为探测器、传感器和海岸警灯等设备供电[2-4]。^{90}Sr是适用于该电池的核素之一，它在衰变时会产生大量电子，进而发生韧致辐射产生X射线，需要密度较高的材料进行屏蔽。钨是一种高熔点、高密度的材料，且具有优良的抗辐照性能[5]。它常被用作X射线的屏蔽材料，因此非常适合于RTG。但是在高温下钨的抗氧化能力较差，600 ℃以上就会出现明显的氧化现象[6]。SENTINEL 100F是一台以^{90}Sr为核燃料、功率达到百瓦级的RTG，本文将以它的屏蔽层温度作为具体参数参考。SENTINEL 100F在正常运行时，屏蔽层温度通常在593~643 ℃，在事故工况下其温度最高可以达到852 ℃[7]。尽管RTG系统内会进行抽真空处理，但是并不能达到完全真空，另外，在事故工况和长期使用的过程中，真空度并不一定能保持稳定，因此采取一些抗氧化措施是必要的。

经研究，最有效的方法之一是在钨表面沉积一层抗氧化涂层。铬涂层是典型的抗氧化涂层，熔点高，氧化时会在其表面生成一层致密的Cr_2O_3，阻止氧元素向基体内扩散。SENTINEL 100F就是通过在钨上镀硬铬的方式来防止钨的氧化[7]，但是硬铬涂层与基体的附着力较差且具有脆性，高温在应力的作用下可能出现开裂和剥落的情况。相比之下，镍铬涂层具有较好的力学性能和附着力[8-9]。因此，可以考虑使用镍铬二元合金涂层作为钨的高温抗氧化涂层。镍铬合金涂层的氧化在初始阶段表面会生成Cr_2O_3、NiO和$NiCr_2O_4$，镍的氧化物最终能否被铬的氧化物完全替代取决于铬的含量，当铬含量足够高时，就会被选择性氧化只生成Cr_2O_3，进而起到抗氧化的作用。在镍铬体系中，铬被选择性氧化的临界铬的质量百分比约20%[10]。

制备镍铬合金镀层的方法较多[11-14]，研究较为广泛的是在水溶液中采用电共沉积的工艺来制备。Zhang等[14]采用电共沉积的方法，制备了一种粒径为39 nm的Ni-Cr纳米复合膜，这种纳米晶结构有利于铬的选择性氧化，在800 ℃的氧化实验下，证明了其具有良好的抗氧化性。Liu等[8]采用脉冲电流电共沉积法在30CrNiMo钢基体上成功制备了一种具有优异力学性能的纳米晶镍铬涂层，显著提高了基体的显微硬度和耐磨性。Firouzi-Nerbin等[15]采用硫酸盐-氯化物电镀溶液与电共沉积过程相结合的方法在铜基体上成功沉积了一种镍铬涂层，并研究了直流和脉冲电流对其阴极效率、合金组成、晶粒尺寸、显微硬度、形貌和腐蚀性能的影响。然而，电共沉积工艺也存在一些问题和挑战，主要是由于Cr和Ni共沉积所需的沉积电位不同[16-17]，另外，电镀还存在涂层与基底结合力差的问题。针对以上问题，本文提出一种新的制备镍铬涂层的思路。首先在钨基底上化学镀一层镍涂层，再利用熔盐热扩散法在镍涂层中渗铬，将制备方法分成了两步，避免了将Cr和Ni调至相同电位这一相对复杂的操作。另外，化学镀相比于电镀，涂层致密均匀，附着力更强。熔盐热扩散法是一种将样品置于无机的熔盐中，熔盐中的活性元素通过热扩散渗入样品表面，形成可控涂层的技术。该技术其本质也是一种化学镀，且在高温下可以进一步增加涂层与基底的附着力。

1 材料与方法

1.1 材料

在本项研究中，由于氟盐具有良好的流动性、较高的热稳定性和活性元素溶解度，因此被选作了基盐[18]。为了避免六价铬的毒性，三价铬盐被选作了溶质[19]。本研究中采用的熔盐配方为FLiNaK（LiF、NaF、KF的共晶混合物）、CrF_3和铬粉；钨样品为Ø10 mm×3 mm的圆形试样。所有化学品均为试剂级：氟化钠、铬粉和乙醇由国药集团化学试剂有限公司提供；氟化锂和氟化铬分别由上海中锂实业有限公司和上海麦克林生物科技有限公司提供；氟化钾由新乡市黄河精细化工有限公司提供；钨样片（纯度高于99.99%）由清河县腾丰金属材料有限公司提供并进行线切割。

1.2 镍铬复合涂层的制备

在实验开始之前，先使用砂纸去除样品表面氧化皮并抛至镜面。随后，将样品分别放入去离子水和乙醇中进行超声清洗，送至上海帕卡公司进行化学镀镍处理，经过处理的化学镍涂层厚度约为

10 μm。此外，在化学镀镍的过程中，会不可避免地出现少量P元素，本研究制备的化学镍涂层中P的质量百分比约为1%~3%。熔盐渗铬的整个实验流程是在手套箱中进行的，使用的气氛为氩气，O_2和H_2O的含量小于1×10^{-6}，因为水分和氧气会加剧氟盐的腐蚀现象[20-21]。在本研究中，熔盐是由FLiNaK，CrF_3和铬粉的混合物组成，其中，FLiNaK和CrF_3的质量配比为99.5%-0.5%，铬粉适量即可。在实验操作过程中，首先，将熔盐混合物放置在不锈钢坩埚中，并转移到电阻炉；然后将电阻炉的温度调至750~950 ℃，使用不锈钢挂丝将化学镀镍后的钨样品浸没在熔盐中4 h；最后，待熔盐处理结束后取出样品，并用去离子水清洗掉样品表面残留的熔盐。

1.3 测试及表征

本研究采用D8 Advance型X射线衍射仪（X-ray Diffraction，XRD）检测了涂层及循环氧化后涂层的物相组成，衍射仪的扫描速率为8(°)·min^{-1}，扫描范围为10°~90°，辐射为Cu Kα（λ=0.154 18 nm）。使用LEO 1530vp型扫描电子显微镜（Scanning Electron Microscopy，SEM）观察了样品的表面和截面形貌。使用扫描电子显微镜携带的能量色谱仪（Energy Dispersive Spectroscopy，EDS）对其局部元素进行了检测。在空气气氛中使用SXL-1200箱式炉对样品进行了高温循环氧化测试和恒温氧化测试。循环氧化温度为850 ℃，每个循环在850 ℃下加热1 h，然后冷却至室温，总共循环6次。循环氧化实验前，先将氧化铝坩埚预热至重量不变，用于容纳样品，再使用电子天平对每个样品（坩埚和样品的总重）进行称量，天平精度为10^{-4} g。实验开始后，每个循环称量一次，称量完毕后，绘制出样品单位面积的增重随时间的变化曲线，以评价复合涂层的高温抗氧化性能和抗剥落性能[10]。恒温氧化测试温度为650 ℃，时间为300 h，在氧化时间分别为50 h、100 h、150 h和300 h时，对样品进行称重，绘制出样品单位面积的氧化增重曲线。利用8150 LK型洛氏硬度仪对涂层的附着力进行了评估，其中，所用的压头为顶角120°的金刚石圆锥压头，使用的载荷为30 kg、45 kg、60 kg、100 kg、150 kg。最后，通过SEM观察引起涂层开裂或剥落的最小载荷。

2 结果与讨论

2.1 涂层的微观结构

化学镍涂层和在750~950 ℃的熔盐中4 h制备的镍铬涂层表面SEM图像如图1所示。未经熔盐处理的化学镍涂层（图1(a)）表面致密均匀，由许多块状的颗粒堆积而成。经750 ℃（图1(b)）和850 ℃（图1(c)）熔盐处理后制备的镍铬涂层表面形貌相似，呈颗粒状，有一些孔洞。经过950 ℃（图1(d)）的熔盐处理后，涂层的表面形貌与750 ℃和850 ℃处理时显著不同，呈现出块状结构。这种形貌类似于熔融状态，表明在高温条件下，涂层表面可能经历了元素溶解过程。在750~950 ℃的熔盐中4 h制备的镍铬涂层XRD图谱如图2所示，图中出现了4种相，分别是Ni_3P、Cr_3P、γ-(Ni，Cr)和衬底W，其中检测到的最主要的相为γ相，其他的衍射峰强度相对较低，出现含P相的原因是化学镍涂层中含有少量的P元素。当熔盐温度为750 ℃时，涂层中存在一些Ni_3P的衍射峰。当温度升高至850 ℃和950 ℃时，Ni_3P逐渐转变成了Cr_3P，其原因是Cr相比于Ni的标准电极电势小，更容易与P反应形成稳定的化合物。同时，随着温度的升高，W的衍射峰强度逐渐变小，说明扩散进入化学镍涂层中的铬元素不断增多，涂层密度增加，X射线难以穿透涂层进入基底中。

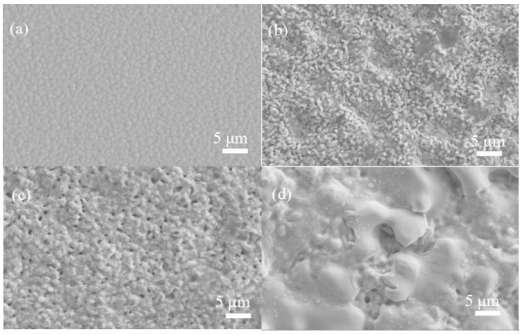


图1 化学镍涂层和在750 ℃、850 ℃和950 ℃熔盐中4 h制备的镍铬涂层表面SEM图像
(a) 化学镍，(b) 750 ℃，(c) 850 ℃，(d) 950 ℃
Fig.1 Surface SEM images of chemical nickel coating and nickel-chromium coating prepared in molten salt at 750 °C, 850 °C and 950 °C for 4 h
(a) Chemical nickel, (b) 750 °C, (c) 850 °C, (d) 950 °C

化学镍涂层和在750 ℃~950 ℃熔盐中4 h制备的镍铬涂层的横截面SEM形貌和EDS元素分析如图3所示，涂层的厚度约为10 μm。化学镍涂层的横截面形貌（图3(a)）均匀致密，Ni和P元素分布也相对均匀。熔盐温度为750 ℃时（图3(b)），在涂层中间观察到一条裂缝，其中填充着许多颗粒状物质。从EDS元素扫描图中看出，颗粒状的填充物质为P元素。这种现象产生的原因是涂层表面的P元素与正在向内部扩散Cr元素生成了Cr_3P，P元素产生了一个从涂层内部向外部扩散的驱动力，会不停地向外表面扩散，此时，P元素刚好扩散至涂层中间位置。850 ℃（图3(c)）和950 ℃（图3(d)）时，涂层致密均匀，无贯穿性裂纹和剥落，Cr元素完全扩散至

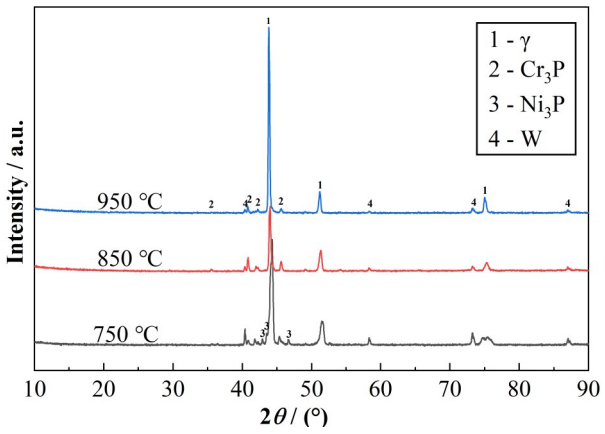


图2 在750 ℃、850 ℃和950 ℃熔盐中4 h制备的镍铬涂层的XRD图谱（彩图见网络版）

Fig.2 XRD spectra of nickel-chromium coatings prepared in molten salt at 750 ℃, 850 ℃ and 950 ℃ for 4 h (color online)

Ni涂层内部，P元素扩散至涂层表面，且950 ℃时，P元素有部分的缺失。这与图1（d）中的形貌相对应，涂层表面发生了元素溶解现象。以下是对这种现象产生原因的分析：化学镍涂层在常温下被认为是一种非晶结构，该结构本身不稳定。当温度达到300 ℃时，它会转变为Ni和Ni_3P的结晶混合物。当P含量的质量百分比达到11%时，这种混合物的熔点为880 ℃[22]。因此，涂层表面产生元素溶解现象的原因可能是当熔盐温度为950 ℃时，铬元素与化学镍未完全形成稳定的化合物前，P含量在涂层表面达到了11%，涂层表面Ni和Ni_3P的结晶混合物发生了熔化。这种现象的产生对于涂层的抗氧化是有利的，因为这使得P元素含量减少。P元素的减少对于涂层的抗氧化是有利的，相关研究表明，在800~1 000 ℃，Ni-P涂层的氧化速度比纯镍快100倍[23]。

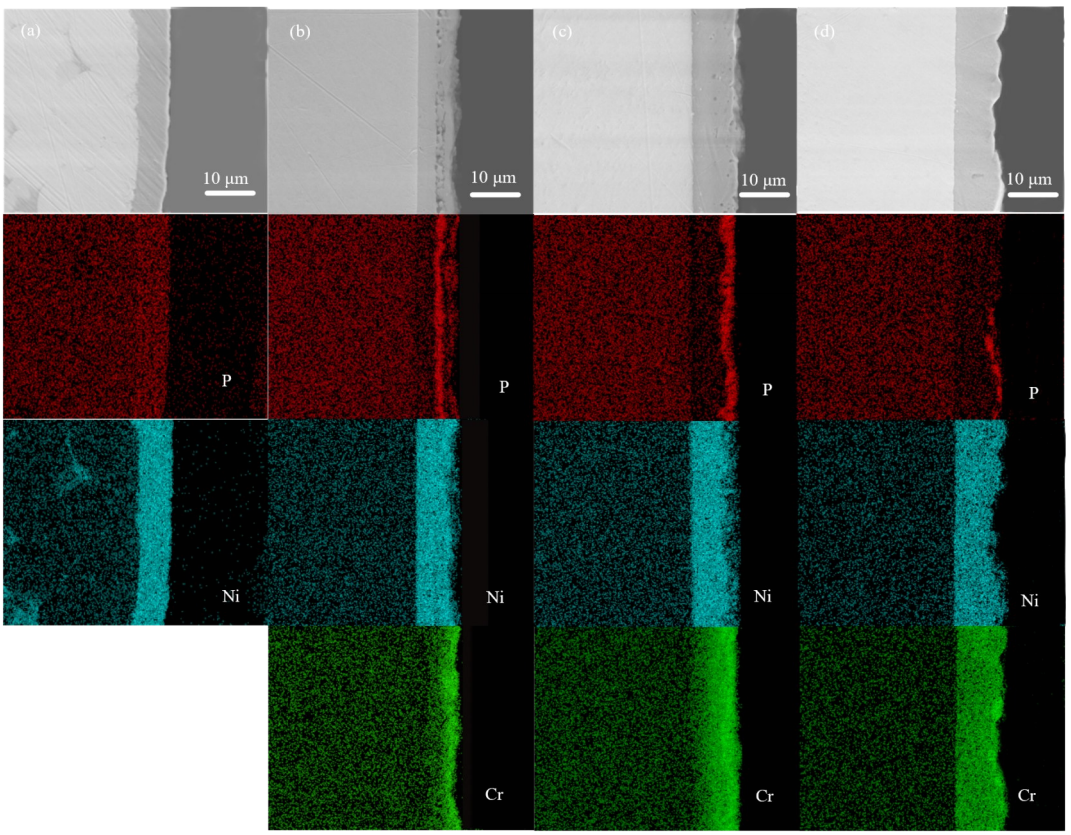


图3 化学镍涂层在750 ℃、850 ℃和950 ℃熔盐中4 h制备的镍铬涂层的横截面SEM形貌和EDS元素分析（彩图见网络版）
(a) 化学镍，(b) 750 ℃，(c) 850 ℃，(d) 950 ℃

Fig.3 Cross-sectional SEM morphology and EDS element analysis of chemical nickel coating and nickel-chromium coatings prepared in molten salt at 750 ℃, 850 ℃ and 950 ℃ for 4 h (color online) (a) Chemical nickel, (b) 750 ℃, (c) 850 ℃, (d) 950 ℃

2.2 高温氧化测试与表征

在空气中经循环氧化实验后的样品外观如图4所示，其中，样品表面的黄色区域为氧化钨。由此可以观察到，纯钨样品表面已完全被氧化，化学镍涂层和熔盐温度为750 ℃、850 ℃时在钨样品表面制备的镍铬涂层均有不同程度的脱落，950 ℃熔盐处理后制备的镍铬涂层相对完整，抗剥落效果最好。其抗剥落性强的原因可能是高温增加了涂层与基底的附着力，本文在后续对于涂层的附着力进行了系统的测试。在空气中经循环氧化后的增重曲线如图5

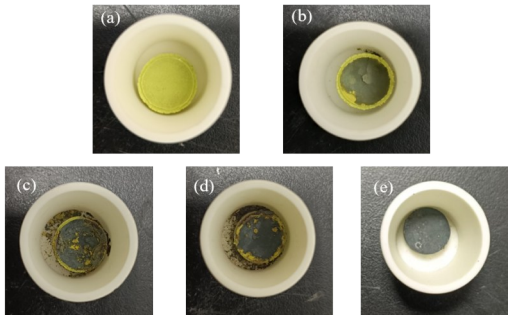


图4 在空气中经循环氧化实验后的样品外观（彩图见网络版） (a) 纯钨，(b) 化学镍，(c) 750 ℃，(d) 850 ℃，(e) 950 ℃
Fig.4 Appearance of samples after cyclic oxidation test in air (color online) (a) Pure W, (b) Chemical nickel, (c) 750 °C, (d) 850 °C, (e) 950 °C

所示，增重越快说明样品的氧化越迅速，从图中看出只涂覆化学镍涂层的样品相比纯钨样品起到一定的抗氧化作用，但效果比较微弱，经熔盐渗铬后抗氧化效果有明显提升。熔盐温度从750 ℃升至950 ℃的过程中，抗氧化性能越来越好，950 ℃抗氧化效果最好。其原因主要有两方面：1）950 ℃时，涂层表面P元素减少，涂层内部铬含量增加；2）熔盐温度为750 ℃、850 ℃的样品抗剥落效果相对较差，一旦镀层剥落，抗氧化性自然下降。如图5所示，氧化初始阶段，剥落还未发生，三个温度下样品增重速率都相对较慢，一段时间后，750 ℃和850 ℃下制备的样品表面开始出现剥落，样品迅速增重。

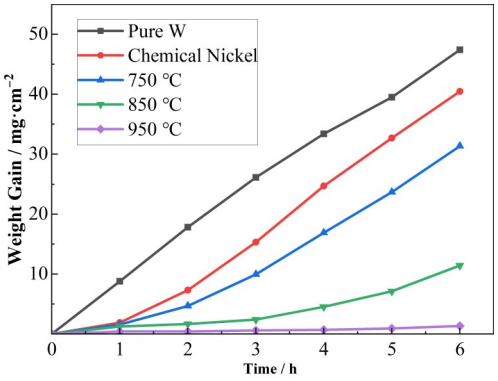


图5 空气中经循环氧化实验后的增重曲线（彩图见网络版）
Fig.5 Weight gain curves after cyclic oxidation test in air (color online)

由于熔盐温度为950 ℃时，该涂层的性能最好，所以本文对于氧化后的该样品进行了详细表征。在950 ℃熔盐中4 h制备的镍铬涂层经过循环氧化后的SEM图像、XRD图谱和EDS线扫结果如图6所示。图6(a)为氧化层表面的形貌，呈颗粒状，其中选取部分区域进行EDS元素分析，O和Cr的原子百分比分别为54.43和45.57，未见Ni元素和P元素，这表明涂层表面可能形成了Cr_2O_3。图6(b)为经过循环氧化后的XRD图，图中出现了γ-(Ni，Cr)和Cr_2O_3两种相，这验证了Cr_2O_3的生成。同时氧化层中并未出现NiO和$NiCr_2O_4$，这主要与铬的选择性氧化有关。

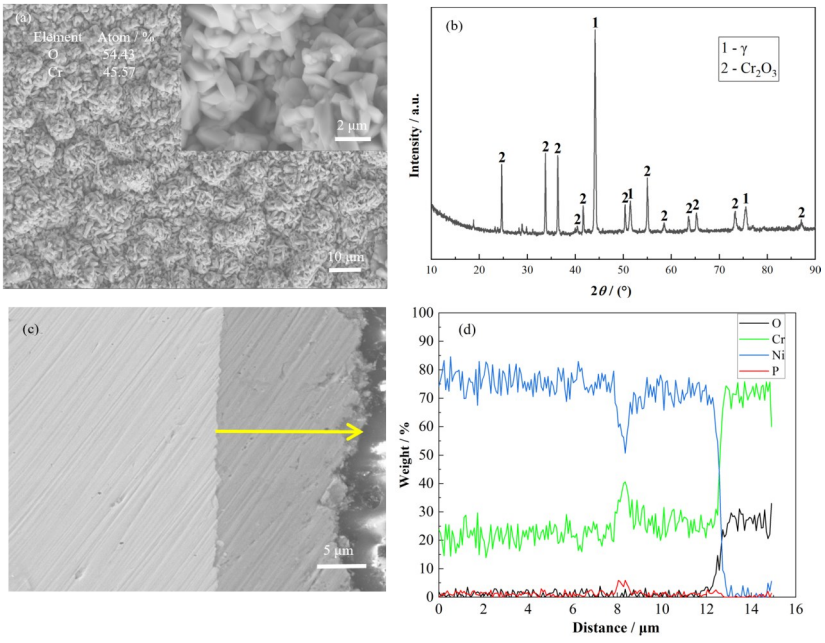


图6 在950 ℃熔盐中4 h制备的镍铬涂层经过循环氧化后的SEM图像、XRD图谱和EDS线扫结果（彩图见网络版）
(a) 表面，(b) XRD图谱，(c) 横截面（箭头表示EDS线分析区域），(d) EDS线扫描分析
Fig.6 SEM images, XRD patterns, and EDS line scan results of the Ni-Cr coating prepared in a molten salt at 950 °C for 4 h, after cyclic oxidation (color online) (a) Surface, (b) XRD pattern, (c) Cross-section (the arrow indicates the area for EDS line analysis), (d) EDS line scan analysis

根据Wagner的理论，当一个二元合金A和B暴露在氧中，且A为较稳定的元素，B为活性较高的元素时，只要合金中B的浓度足够高，就只会形成B的氧化物BO，而A会从合金/氧化层界面扩散到合金中[24]。所以在镍铬合金体系中，当铬的浓度足够高时，就会被选择性氧化，选择性氧化临界铬元素的质量百分比约为20%。图6(d)为样品截面的EDS线扫描分析，它反映了样品从基体到涂层表面处各元素质量百分含量的变化。从该图中可以观察到涂层各处Cr元素的含量基本在20%左右，靠近涂层表面位置的Cr和O含量明显升高，这再次验证了Cr_2O_3的生成，中间只有Ni元素和Cr元素的部分对应于图6(b)XRD图谱的γ相。同时，氧元素仅存在于涂层表面，并未扩散至基材中，这表明该涂层具有优异的抗氧化性能。图6(c)展示的是经过循环氧化后涂层的截面形貌，可以看出，涂层不存在贯穿性的裂纹。

由于核电池的设计本身是用于长时间的工作场景，因此在该项工作中，我们对于在熔盐下950 ℃，4 h制备的镍铬涂层样品还做了一些长时间的恒温氧化测试。图7为在空气中经650 ℃，300 h恒温氧化实验后的样品外观。由此观察到，图7(a)中纯钨样品表面已被完全氧化，图7(b)中样品表面呈黑色，并没有氧化钨出现，说明涂层相对完整。图8为在空气中经650 ℃恒温氧化实验后的样品增重，如图所示在氧化时间为50 h、100 h、150 h和300 h时，镀有镍铬涂层样品的氧化增重远低于纯钨样品，且增速相对缓慢。由此表明，在长时间的恒温氧化测试中，该涂层依旧有着较好的抗氧化效果。

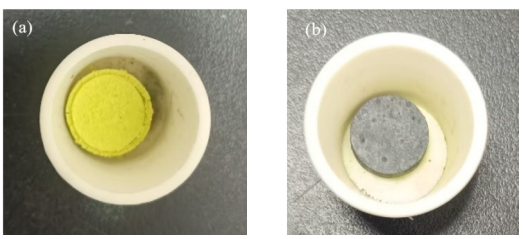


图7 在空气中经650 ℃、300 h恒温氧化实验后的样品外观（彩图见网络版） (a) 纯钨，(b) Ni-Cr涂层

Fig.7 Appearance of samples after 300 h isothermal oxidation test at 650 ℃ in air (color online) (a) Pure W, (b) Ni-Cr coating

2.3 涂层的附着力测试

为了验证高温对于镍铬涂层附着力的影响，本研究采用压痕法对其附着力进行了测试。附着力的大小可以通过涂层的临界载荷来进行评价，临界载荷是指引起涂层开裂或剥落的最小载荷，临界载荷越大说明涂层-基体结合力越强[25]。化学镍涂层和在750~950 ℃熔盐中4 h制备的镍铬涂层的压痕形貌如图9所示。当载荷为60 kg时，化学镍涂层产生了较明显的裂纹，由于采用的载荷是不连续的，所以化学镍涂层的临界载荷在45~60 kg。同理，可以得到所有试样的临界载荷，如表1所示，A样品的临界载荷小于30 kg，B样品的临界载荷为100~150 kg，C样品的临界载荷大于150 kg。由此可以看出，化学镍涂层经高温熔盐渗铬后与基底的附着力有明显的提升。A样品附着力低的原因主要是P元素未扩散至样品表面，在涂层中间形成了一道由颗粒填充的裂缝(图3(b))。C样品使用的熔盐温度最高，涂层与基底附着力最强，这可以解释其优异的抗剥落性能。

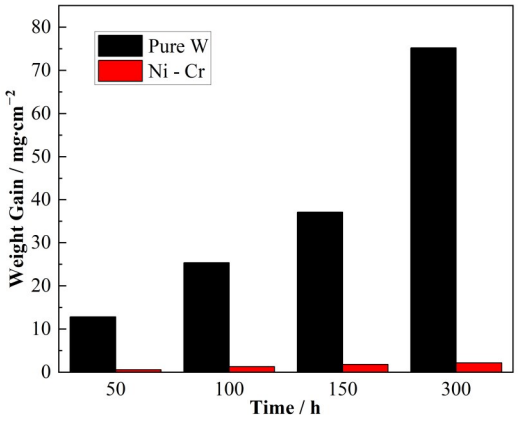


图8 在空气中经650 ℃恒温氧化实验后的样品增重（彩图见网络版）

Fig.8 Weight gain of samples after isothermal oxidation test at 650 °C in air (color online)

表1 化学镍涂层和在750~950 ℃熔盐中4 h制备的镍铬涂层的临界载荷

Table 1 The critical load of chemical nickel coating and nickel-chromium coatings prepared in molten salt at 750~950 ℃ for 4 h

试样类型 Sample type	化学镍 Chemical nickel	A（750 ℃）	B（850 ℃）	C（950 ℃）
临界载荷 Critical load / kg	45~60	<30	100~150	>150

此外，涂层的抗剥落性能与其晶粒尺寸也有着一定的关系，根据图2中的XRD图谱，利用德拜谢乐公式：

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \tag{1}$$

可以估算出样品C涂层的平均晶粒尺寸约为29 nm，呈现出较细的晶粒结构。式中：D表示涂层的晶粒尺寸；K表示Scherrer常数；λ表示X射线波长；β表示衍射峰半高宽；θ表示布拉格衍射角。细晶结构的镍铬合金涂层可以产生具有更细晶粒结构

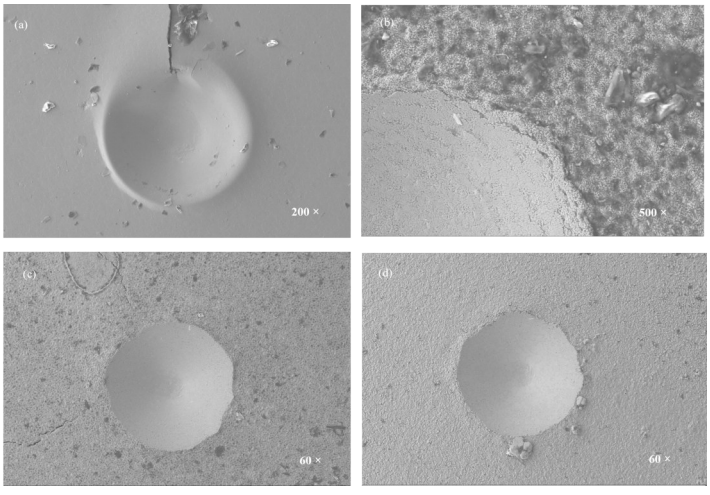


图9 化学镍涂层和在750~950 ℃熔盐中4 h制备的镍铬涂层的压痕形貌
(a) 化学镍涂层，载荷60 kg，(b) 750 ℃，载荷30 kg，(c) 850 ℃，载荷150 kg，(d) 950 ℃，载荷150 kg
Fig.9 The indentation morphology of chemical nickel coating and nickel-chromium coatings prepared in molten salt at 750~950 °C for 4 h (a) Chemical nickel coating, load 60 kg, (b) 750 °C, load 30 kg, (c) 850 °C, load 150 kg, (d) 950 °C, load 150 kg

的氧化层，这些氧化层具有较好的高温塑性和蠕变性能[26-27]。在高温下产生的应力可以通过蠕变而不是开裂或剥落来缓解，因此，具有较细的晶粒结构也是涂层抗剥落性能强的原因之一。

3 结语

本研究采用熔盐热扩散法成功在钨表面制备了镍铬复合镀层。结果表明，经750 ℃和850 ℃熔盐处理后制备的镍铬涂层，表面呈颗粒状形貌，而950 ℃时制备的涂层表面呈熔融的块状形貌。XRD中出现了Ni_3P、Cr_3P、γ-(Ni，Cr)及基底W共4种相，其中固溶体γ相为主要成分。在温度从750~950 ℃的过程中，Ni_3P逐渐转变为Cr_3P，同时，P元素向涂层表面扩散，并在950 ℃时逐渐消失。在950 ℃时，镀层表现出最佳的抗氧化性和抗剥落性能。该样品在氧化后，表面形成了致密的Cr_2O_3，且该样品具有最强的附着力，涂层呈现细晶结构。因此，950 ℃是一个合适的熔盐热扩散法制备镍铬涂层的温度。

作者贡献声明 曹雪山负责实验、数据分析、手稿撰写；戴建兴负责修改和编辑；张伟负责资料调查；俞国军负责方案设计及最终审阅。

参考文献

1 Wang X W, Chan W, Stelmakh V, *et al*. Radioisotope thermophotovoltaic generator design and performance estimates for terrestrial applications[C]. 2017 25th International Conference on Nuclear Engineering, American Society of Mechanical Engineers, Shanghai, China, 2017: V003T013A008.

2 Bennett G L. Mission interplanetary: using radioisotope power to explore the solar system[J]. Energy Conversion and Management, 2008, **49**(3): 382–392. DOI: 10.1016/j.enconman.2007.06.051.

3 Prelas M A, Weaver C L, Watermann M L, *et al*. A review of nuclear batteries[J]. Progress in Nuclear Energy, 2014, **75**: 117–148. DOI: 10.1016/j.pnucene.2014.04.007.

4 Jing H, Xiang Q P, Ze R D, *et al*. A skutterudite thermoelectric module with high aspect ratio applied to milliwatt radioisotope thermoelectric generator[J]. Applied Energy, 2023, **350**: 121776. DOI: 10.1016/j.apenergy.2023.121776.

5 应红, 温阿利, 周岁茹, 等. 金属镍、铁和钨初级辐照损伤演化的分子动力学研究[J]. 核技术, 2023, **46**(12): 120301. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2023.hjs.46.120301.
YING Hong, WEN Ali, ZHOU Suiru, *et al*. Molecular dynamics analysis of primary radiation damage evolution in nickel, iron, and tungsten[J]. Nuclear Techniques, 2023, **46**(12): 120301. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2023.hjs.46.120301.

6 Kellett E A, Rogers S E. The structure of oxide layers on tungsten[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1963, **110**(6): 502. DOI: 10.1149/1.2425800.

7 TES. Structural and thermal evaluation of sentinel 100F: INSD-3080[R]. Timonium, Maryland: Teledyne Energy Systems, 1985.

8 Liu Z, Zhang Q C, Zhang X W, *et al*. Electrodeposition of nanocrystalline Ni and NiCr alloy coatings: effects of Cr content on microhardness and wear resistance

improvement[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2024, **30**: 3584 – 3593. DOI: 10.1016/j.jmrt.2024.04.100.

9 Sidelev D V, Kashkarov E B, Syrtanov M S, *et al*. Nickel-chromium (Ni – Cr) coatings deposited by magnetron sputtering for accident tolerant nuclear fuel claddings[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, **369**: 69 – 78. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2019.04.057.

10 Quan C, He Y D, Zhang J. High temperature oxidation behavior of a novel Ni−Cr binary alloy coating prepared by cathode plasma electrolytic deposition[J]. Surface and Coatings Technology, 2016, **292**: 11 – 19. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.03.012.

11 Lin K L, Hsu C J, Hsu I M, *et al*. Electroplating of Ni-Cr on steel with pulse plating[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 1992, **1**(3): 359 – 361. DOI: 10.1007/BF02652390.

12 Conde A, Zubiri F, de Damborenea Y J. Cladding of Ni – Cr – B – Si coatings with a high power diode laser[J]. Materials Science and Engineering: A, 2002, **334**(1 – 2): 233 – 238. DOI: 10.1016/S0921-5093(01)01808-1.

13 Pawlowski L. The science and engineering of thermal spray coatings[M]. England: Wiley, 2008. DOI: 10.1002/9780470754085.

14 Zhang Y, Peng X, Wang F. Development and oxidation at 800 ℃ of a novel electrodeposited Ni-Cr nanocomposite film[J]. Materials Letters, 2004, **58**(6): 1134 – 1138. DOI: 10.1016/j.matlet.2003.09.006.

15 Firouzi-Nerbin H, Nasirpouri F, Moslehifard E. Pulse electrodeposition and corrosion properties of nanocrystalline nickel-chromium alloy coatings on copper substrate[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, **822**: 153712. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.153712.

16 Kang J C, Lalvani S B, Melendres C A. Electrodeposition and characterization of amorphous Fe-Ni-Cr-based alloys [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1995, **25**(4): 376 – 383. DOI: 10.1007/BF00249658.

17 Zhou Y B, Zhao G G, Zhang H J. Fabrication and wear properties of co-deposited Ni-Cr nanocomposite coatings [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, **20**(1): 104 – 109. DOI: 10.1016/S1003-6326(09)60104-7.

18 Su X Z, Zhao S F, Hou J, *et al*. Formation of chromium carbide coatings on HT250 steel by thermal diffusion processes in fluoride molten salt bath[J]. Vacuum, 2018, **155**: 219 – 223. DOI: 10.1016/j.vacuum.2018.06.015.

19 European Commission. Restriction of the use of certain hazardous substances (RoHS): Directive 2011/65/EU[S]. Belgium: European Standardisation Organisations, 2011.

20 Sethi R S. Electrocoating from molten salts[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1979, **9**(4): 411 – 426. DOI: 10.1007/BF00617552.

21 蒋锋, 黄卫, 佘长锋, 等. FLiBe熔盐中铀与镧系(Eu、Sm、Yb、La、Ce和Ho)氟化物的电化学性质及分离[J]. 核技术, 2024, **47**(6): 060301. DOI: 10.11889/j. 0253-3219.2024.hjs.47.060301.
JIANG Feng, HUANG Wei, SHE Changfeng, *et al*. Electrochemical properties and separation of uranium from lanthanide(Eu, Sm, Yb, La, Ce, and Ho) fluorides in FLiBe molten salt[J]. Nuclear Techniques, 2024, **47**(6): 060301. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2024.hjs.47.060301.

22 Tomlinson W J, Wilson G R. The oxidation of electroless Ni-B and Ni-P coatings in air at 800 to 1000 ℃ [J]. Journal of Materials Science, 1986, **21**(1): 97 – 102. DOI: 10.1007/BF01144705.

23 Tomlinson W J, Randall S C. Oxidation kinetics of electroless Ni plating in air[J]. Corrosion Science, 1978, **18**(6): 573 – 574. DOI: 10.1016/S0010-938X(78)80030-4.

24 Carl W. Oxidation of alloys involving noble metals[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1956, **103**(10): 571. DOI: 10.1149/1.2430159.

25 吴桢干, 张骋. 洛氏压痕法评估涂层-基体结合力的实验研究[J]. 实验技术与管理, 2011, **28**(6): 294 – 296. DOI: 10.16791/j.cnki.sjg.2011.06.090.
WU Zhengan, ZHANG Cheng. Experimental research on evaluation of adhesion of coatings by Rockwell indentation test[J]. Experimental Technology and Management, 2011, **28**(6): 294 – 296. DOI: 10.16791/j.cnki.sjg.2011.06.090.

26 Seal S, Kuiry S C, Bracho L A. Studies on the surface chemistry of oxide films formed on IN-738LC superalloy at elevated temperatures in dry air[J]. Oxidation of Metals, 2001, **56**(5): 583 – 603. DOI: 10.1023/A:1012569803467.

27 Ul-Hamid A. TEM study of scale microstructures formed on Ni – 10Cr and Ni – 10Cr – 5Al alloys with and without Y addition[J]. Oxidation of Metals, 2002, **58**(1): 41 – 56. DOI: 10.1023/A:1016060423612.