

锆合金Cr基耐事故涂层设计及研究现状

张 津¹, 张聪惠¹, 王彦峰², 朱文光¹, 刘林涛²

(1. 西安建筑科技大学 冶金工程学院, 陕西 西安 710055)

(2. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

摘 要: 锆合金涂层能够在不改变现有燃料体系的前提下, 提升锆合金包壳的耐事故能力, 是目前提高核燃料组件耐事故能力的热门研究方向之一, Cr基涂层则是现阶段研究最广泛的涂层材料。本文系统综述了自福岛核事故以来国内外从Cr涂层到多种Cr基涂层的发展历程和设计思路, 介绍了Cr基涂层的选择依据和高温氧化失效机制, 从成分设计和结构设计两方面讨论了对于金属Cr涂层失效问题的解决思路和相关研究现状, 并对锆合金Cr基涂层未来的发展前景提出展望。对未来新一代ATF涂层技术的研发和应用具有理论指导意义。

关键词: 锆合金; 耐事故涂层; 氧化失效; 成分设计; 结构设计

中图法分类号: TG174.44

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)04-1087-09

1 引 言

核能发电作为一种公认的高效节能、清洁环保的发电方式, 已经成为未来能源可持续发展战略的重点发展方向之一^[1-3]。锆合金包壳作为核反应体系的安全屏障, 能够防止裂变产物外泄并阻隔燃料与冷却剂反应, 是核燃料组件中不可或缺的重要部分。然而, 反应堆中辐照损伤、蠕变疲劳及腐蚀等极端条件对锆合金包壳的安全性提出了巨大考验^[4-8]。

2011年日本福岛核事故中, 锆合金包壳与1000℃以上的水蒸气剧烈反应造成氢爆, 引发了大量的放射性物质外泄。此次事故的发生对锆合金包壳在事故状态下的安全性提出质疑, 如何提高核燃料组件的安全性和可靠性成为各核电强国急需攻克的关键难题之一, 发展耐事故燃料(accident tolerant fuel, ATF)技术也在随后的十年间受到广泛关注。业界对于ATF技术的发展提供了2种思路, 其一, 从燃料角度增强裂变产物的包容能力; 其二, 研发具备更优异核性能的金属包壳或在锆合金包壳表面制备耐事故涂层。图1汇总了目前国内外ATF技术的研发方向^[9-14]。相比而言, 锆合金耐事故涂层的研发既不需要改变现有的反应堆结构和 $\text{UO}_2\text{-Zr}$ 燃料体系, 又能直接改善包壳管在失水工况下的耐事故能力, 是现阶段国内外众多ATF技术中最热门的研究方向之一。

世界各核电强国现已先后制备出陶瓷涂层(Ti_2AlC ^[15]、 Cr_2AlC ^[16]、 AlCrN ^[17])、金属涂层(FeCrAl ^[18]、 Cr ^[19])、复合涂层($\text{AlCrN}/\text{AlTiN}$ ^[20]、 $\text{Cr}/\text{CrN}/\text{Cr}$ ^[21])等涂层

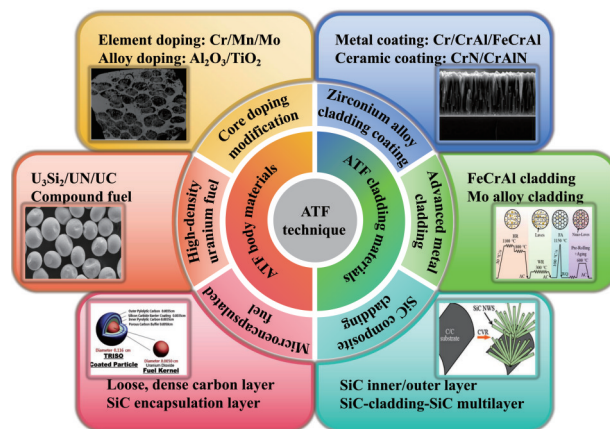


图1 ATF技术的研发方向

Fig.1 Development direction of ATF technique^[9-14]

材料, 显著提高了锆合金包壳在高温高压环境下的耐事故能力。但对比而言, 金属Cr及Cr基涂层由于其自身的金属特性及优异的高温氧化性能, 仍然是现阶段最广泛应用在反应堆中的涂层材料。

本文从耐事故Cr基涂层的选择依据出发, 阐述了Cr基涂层的失效机制, 综述了近年来国内外从Cr涂层到多种Cr基涂层的发展历程和设计思路, 并对其未来的发展前景进行了展望。

2 耐事故涂层的材料选择及工艺

收稿日期: 2024-04-27

基金项目: 陕西省国际科技合作基地(2020GHJD-10); 陕西省重点产业链项目(2023-ZDLGY05-20)

作者简介: 张 津, 男, 1995年生, 博士, 西安建筑科技大学冶金工程学院, 陕西 西安 710055, E-mail: zjsunshion@163.com

2.1 Cr 基涂层的选择依据

反应堆正常服役条件下, 锆合金包壳需要经受 300~400 °C 的高温蒸汽腐蚀, 然而在失水事故中, 这一温度将提高到 1200 °C 以上。耐事故涂层的设计需要从两方面考虑: 一方面, 涂层材料在正常服役环境中必须具备不低于锆合金的耐冷却水腐蚀、抗中子辐照和热力学蠕变等性能要求; 另一方面, 也要求其在失水工况下与基体结合紧密, 能够降低锆合金包壳的产氢和热效应, 从而争取足够的时间来降低或避免氢爆的发生。通常情况下, 涂层材料并不能完全满足上述所有设计原则, 但相比而言, 抗水蒸气氧化性能是耐事故涂层制备的核心目的, 因而需要在保证蒸汽氧化的前提下, 再考虑其它诸如力学强度等方面的指标^[22]。

任何耐事故包壳表面涂层材料都需要包含 Cr、Si、Al 3 种元素中的至少一种, 原因在于这 3 种金属元素在氧化后可分别形成对应的氧化膜 (Cr_2O_3 、 SiO_2 和 Al_2O_3) 来保护锆合金基体不被进一步氧化^[23-24]。然而随后的研究发现, 这 3 种氧化膜中只有 Cr_2O_3 能稳定存在, SiO_2 和 Al_2O_3 在高温蒸汽环境中会被迅速溶解^[25]。Si 及其氧化膜与冷却剂反应易生成具有溶解性的 H_4SiO_4 , 而 Al 在高温下则存在向外扩散的问题, 因而当 Si 和 Al 用作包壳锆合金涂层的主体材料时, 容易出现服役环境下因快速溶解而导致的涂层失效问题^[26-29]。

金属除了耐腐蚀和耐磨蚀性能良好以外, 其在工程应用中的加工难度较小^[30]。与 Si、Al 相比, 金属 Cr 不但在服役环境下能够形成致密而稳定的 Cr_2O_3 氧化膜, 而且 Cr 与 Zr 之间相似的机械和热物理性能使得两者在共晶温度下具有较好的兼容性。同时, 金属 Cr 具有适中的热中子吸收截面, 不会对现有锆合金包壳的中子吸收能力造成干扰。因此, 用于锆合金的涂层材料应是以金属 Cr

为主体的材料体系。

2.2 涂层制备工艺

目前国际上研究的锆合金涂层主要可以分为以下几类: 金属涂层、陶瓷涂层和复合/多层涂层^[31]。对应的主流锆合金涂层制备工艺有激光熔覆^[32]、冷喷涂^[15,33]、离子镀^[34]和磁控溅射^[35-36]等, 各制备工艺利弊共存。通过激光熔覆制备的涂层与基体结合较好, 制备速度较快, 适用于制备复杂形状的涂层, 然而涂层质量却难以控制, 在一定程度上限制了该技术的大规模应用。冷喷涂工艺成本低, 工艺简单, 制备涂层速率快, 制备温度低, 具有较高的商业可行性, 但同时涂层的表面粗糙度较高且目前暂无法有效解决。与以上 2 种工艺相比, 电弧离子镀及磁控溅射是目前国内外研究团队的主流制备工艺, 其制得的涂层与基体结合更加紧密, 综合性能较好, 但同时涂层沉积速率低且在沉积过程中需要高真空环境的特点对其商业化应用构成挑战。就目前而言, 高质量和低成本且适合商业化生产的锆合金表面涂层制备工艺仍有待进一步开发。

3 Cr 涂层的氧化失效机制

Cr 基涂层的发展建立在金属 Cr 涂层的失效机制上, 并被不断优化, 因此有必要对金属 Cr 涂层在高温氧化环境下的失效机制进行深入研究。Ma^[37]和 Wei^[38]等对金属 Cr 涂层在高温环境下的氧化失效机制进行了研究, 1160 °C 下锆合金 Cr 涂层的氧化失效如图 2 所示。

金属 Cr 涂层在高温氧化环境下的失效机制主要分 4 个阶段:

第 1 阶段为氧化前阶段 (图 2a), Cr 涂层与 α -Zr 基体紧密结合, 并在界面处形成 Cr-Zr 互扩散层。

第 2 阶段为氧化初期阶段 (图 2b), 涂层表面的 Cr 与向内扩散的 O 发生氧化反应, 在涂层外层形成多孔的

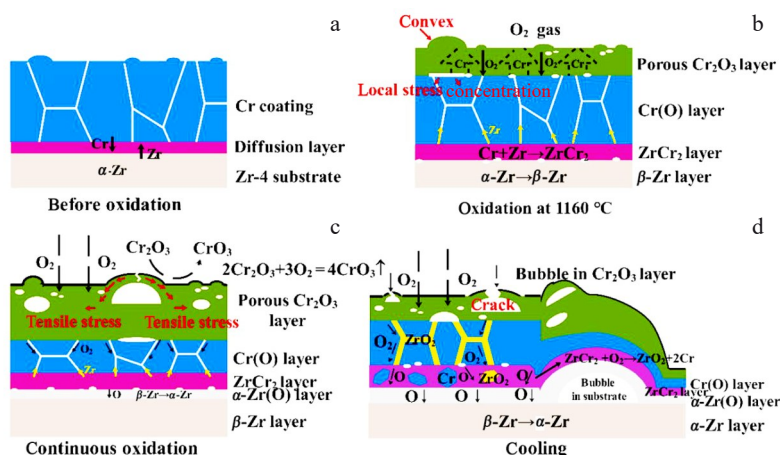


图2 1160 °C时Cr涂层锆合金的氧化失效机制

Fig. 2 Oxidation failure mechanism of Cr-coated zirconium alloy at 1160 °C^[37]: (a) pre-oxidation stage; (b) initial oxidation stage; (c) deep oxidation stage; (d) high temperature cooling stage

Cr_2O_3 氧化膜,使得涂层的高温氧化速率大大降低。同时,基体中的 $\alpha\text{-Zr}$ 在相变温度以上转变为 $\beta\text{-Zr}$,并与 Cr 在涂层界面处发生相互扩散形成脆性的 ZrCr_2 ,导致界面处出现裂纹。

第3阶段为深度氧化阶段(图2c),随着氧化的持续进行,一方面 Cr 因不断被氧化成为 Cr_2O_3 而消耗,另一方面 Cr 与 Zr 的相互扩散也导致涂层中 Cr 含量的减少。除此以外,涂层最外侧具有保护作用的 Cr_2O_3 被进一步氧化为气态的 CrO_3 。

第4阶段为冷却阶段(图2d),随着高温氧化结束,界面两侧热膨胀系数不同,温度的急剧降低致使界面处的裂纹向 Cr_2O_3 层内部和界面处扩大,在热应力作用下形成气泡和鼓包。

以上氧化过程表明 CrO_3 的气化鼓包和涂层的热膨胀开裂是 Cr 涂层锆合金失效的主要原因。如何规避 Cr 涂层的气化鼓包和热膨胀开裂成为近年来 Cr 基涂层研发的主体路线。金属 Cr 涂层高温氧化后的鼓包和裂纹如图3所示^[38]。

4 Cr 基涂层设计及研究现状

4.1 金属 Cr 涂层

从福岛核事故至今,金属 Cr 涂层一直是国内外研究的热点涂层结构,对于金属 Cr 涂层的研究主要集中于涂层的显微组织特征、涂层与基体间的元素扩散、模拟失水工况下的高温氧化等。已有关于 Cr 涂层的报道表明无论是采用何种制备工艺,锆合金表面制备的金属 Cr 涂层均具有优异的致密性,这主要得益于涂层组分单一的特点^[39]。致密的涂层结构相较于疏松结构减缓了氧的扩散,有效降低了锆合金的氧化速率(图4)。Kashkarov^[40]

和 Sidelev^[41]等在 E110 锆合金表面磁控溅射了 $4.5\sim 9.0\ \mu\text{m}$ 的 Cr 涂层,1200 °C 蒸汽氧化 10 min 后涂层仍能有效防止锆合金被氧化。Wang 等^[42-43]在 Zr-1Nb 合金管两侧制备了厚度为 11 μm 的 Cr 涂层,发现即使在 1100 °C 下双面氧化 6 h, Cr 涂层仍可保护合金管不失效,只有进一步提高氧化温度到 1200 °C 以上并长时间氧化时涂层才会发生溶解。

任何具有明显界面的金属界面均存在元素扩散现象。锆合金与 Cr 涂层之间的界面行为对涂层的结合强度具有重要影响,因而 Cr 涂层与 Zr 基体间的元素扩散规律也是核工业领域急需阐明的重点之一。通常, Cr 涂层在制备过程中与 Zr 基体之间容易形成 Cr-Zr 扩散层, Cr 可以通过扩散溶解进入 Zr 基体^[44]。已有的研究普遍认为在 Cr-Zr 扩散层内存在金属中间相,但对于该中间相的结构仍存在争议。Fazi 等^[45-46]结合原子探针结果认为 Cr/Zr 界面上的中间相为 ZrCr_2 。然而 Chen 等^[47]认为升高退火温度后, Cr 涂层与 Zr 基体间的元素扩散将更加强烈,此时在界面区域形成的中间相为 $\text{Zr}(\text{Cr},\text{Fe})_2$ 。虽然对于 Cr/Zr 界面的物相组成存在争议,但 ZrCr_2 更被国内外相关学者认可,也在大量的报道中被提及。 ZrCr_2 具有脆性,容易导致涂层锆合金从 Cr/Zr 界面处失效,因而如何避免这种互扩散行为是值得深入研究的难题。Syrtanov 等^[48]在锆合金基体与 Cr 涂层之间制备了 Mo 中间层, Mo 中间层的存在有效阻止了高温下 Cr-Zr 的互扩散行为。

除了对于 Cr 涂层氧化行为的研究, Jiang 等^[49]也关注了 Cr 涂层的高温力学行为,虽然在外部加载条件下,脆性的 ZrCr_2 在扩散层中引发了大量的微裂纹,但这些裂纹很难通过 Cr 涂层传播,说明 Cr 涂层的存在能够改善锆合金的高温疲劳行为。Wang 等人^[50-51]则通过对不同取向

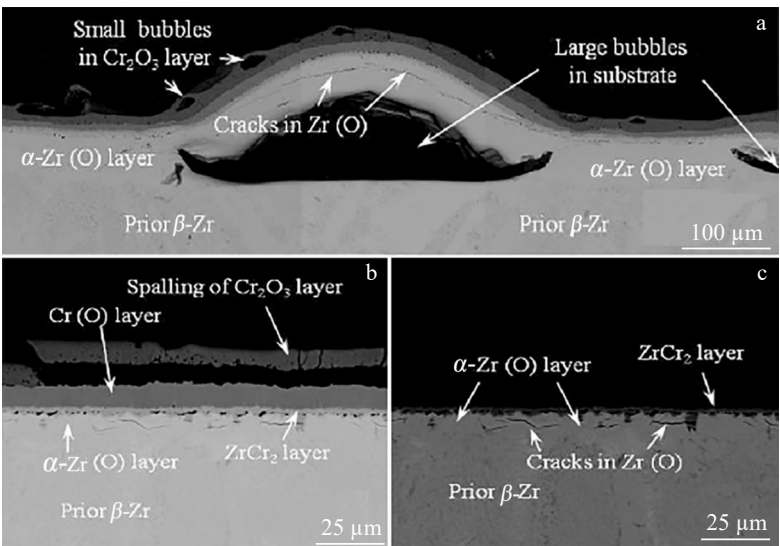


图3 Cr涂层氧化后的鼓包和裂纹

Fig.3 Bubbles and cracks of Cr coating after oxidation^[38]: (a) bulging and (b-c) cracking

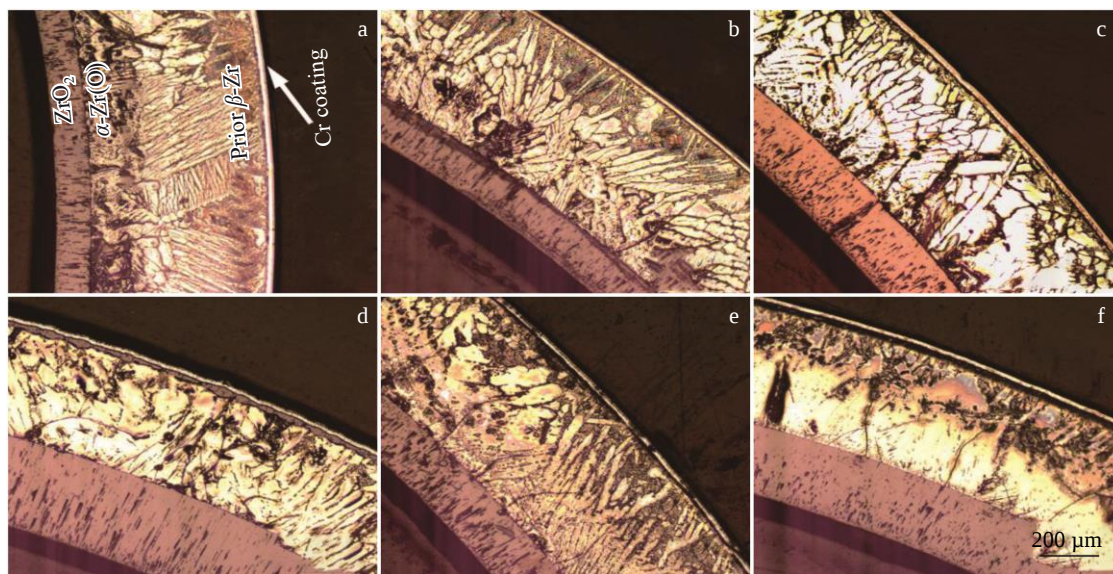


图4 Cr涂层蒸汽氧化后的OM照片

Fig.4 OM images of Cr coating after steam oxidation^[39]: (a) 1200 °C/0.5 h; (b) 1200 °C/1 h; (c) 1200 °C/2 h; (d) 1200 °C/4 h; (e) 1300 °C/0.5 h; (f) 1300 °C/1 h

Cr涂层氧化性能的研究,发现Cr涂层高温氧化行为具有一定的取向相关性,<100>取向的Cr涂层表现出了优于<110>和<111>取向的抗氧化性能。

Cr涂层作为国内外最早研究的涂层结构,已受到国内外学者的广泛研究,但对于Cr/Zr的互扩散机制及扩散层物相结构目前仍未达成共识。此外,Cr涂层在失水温度下的高温疲劳、高温蠕变及高温腐蚀性能及其相互协同影响机制也将是未来Cr涂层钎合金的重要研究方向。

4.2 Cr基涂层成分设计

为了避免由于气化鼓包而导致的Cr涂层失效,国内外学者借助具有优异抗氧化性能的Al元素对Cr涂层进行了成分改进,制备了CrAl基合金涂层。CrAl基涂层理论上能够充分发挥 Cr_2O_3 和 Al_2O_3 的抗氧化性,进一步提高Cr涂层钎合金的耐事故能力。目前得到较多研究的CrAl基合金涂层主要包括CrAl、CrAlN及FeCrAl涂层。

4.2.1 CrAl合金涂层

Al元素与O的结合次序优先于Cr元素,导致在高温条件下Al元素向涂层表面迁移,涂层内部留下大量孔洞,这些孔洞将成为O原子向内扩散的直接通道,涂层也极有可能因此而失效^[52]。

Al元素的迁移受到Cr/Al的原子比的直接影响,因而合适的CrAl涂层结构是提高CrAl涂层抗氧化性能的关键。Chen等^[53]制备了不同Cr/Al原子比的CrAl涂层,涂层在高温下形成的致密氧化膜能够有效提升钎合金的高温抗氧化性能。Zhong等^[54]研究发现高Al成分的涂层(42/58 CrAl和57/43 CrAl)氧化后表面形成了 Al_2O_3 ,而高Cr成分的涂层(67/33 CrAl和81/19 CrAl)氧化后表面

Cr_2O_3 和 Al_2O_3 同时存在(图5)。原子比差异引起的物相结构差异导致涂层表现出不同的抗氧化性能。

除了Al元素迁移遗留的孔洞外,Al与Zr间的相互作用也是CrAl涂层失效不可忽视的原因。Kim等^[55]利用激光熔覆技术制备了CrAl涂层,发现在制备过程中CrAl涂层与Zr基体发生了明显的混合,形成了快速凝固的微观组织,这种不稳定氧化物导致涂层的抗氧化性降低,说明制备工艺的选择也将对涂层质量和性能产生影响。

CrAl涂层的存在一定程度上提高了钎合金的高温氧化性能,这得益于Cr、Al均具有良好的抗氧化能力。然而其抗氧化能力仍不及Cr涂层,主要原因在于Al元素在高温下容易发生迁移,形成孔洞,成为涂层高温氧化失效的薄弱环节^[56]。因而,如何固定Al元素也成为CrAl涂层研发的重点。

4.2.2 CrAl基合金涂层

添加合金固定元素是解决Al元素迁移的可行方法之一。为了预防CrAl涂层中孔洞的产生,Anwar等^[57]加入N元素制备了CrAlN涂层,涂层的致密度随N含量的变化呈正相关变化趋势。Chim等^[58]则对比了TiN、CrN、TiAlN和CrAlN 4种涂层的抗氧化性能,三元涂层(TiAlN和CrAlN)比二元涂层(TiN和CrN)表现出更好的抗氧化性能,且CrAlN的抗氧化性能也明显优于TiAlN。这些研究说明多元涂层有助于提高钎合金的抗氧化能力,也为高熵合金涂层的研发提供了思路。

在众多三元涂层中,FeCrAl合金因其优异的高温机械性能、优异的高温蒸汽氧化性能和低的辐射诱导膨胀

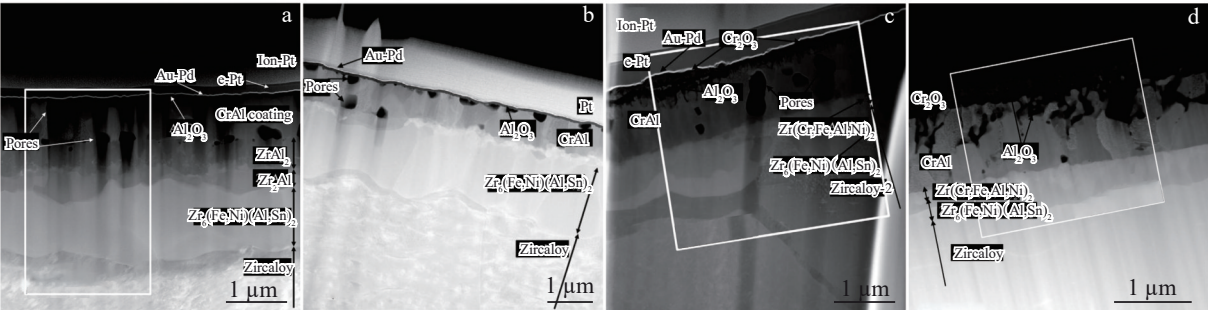


图5 不同Cr/Al原子比的CrAl涂层蒸汽氧化后的STEM照片

Fig.5 STEM images of CrAl coating after steam oxidation with different Cr/Al atomic ratios^[54]: (a) 42/58 CrAl; (b) 57/43 CrAl; (c) 67/33 CrAl; (d) 81/19 CrAl

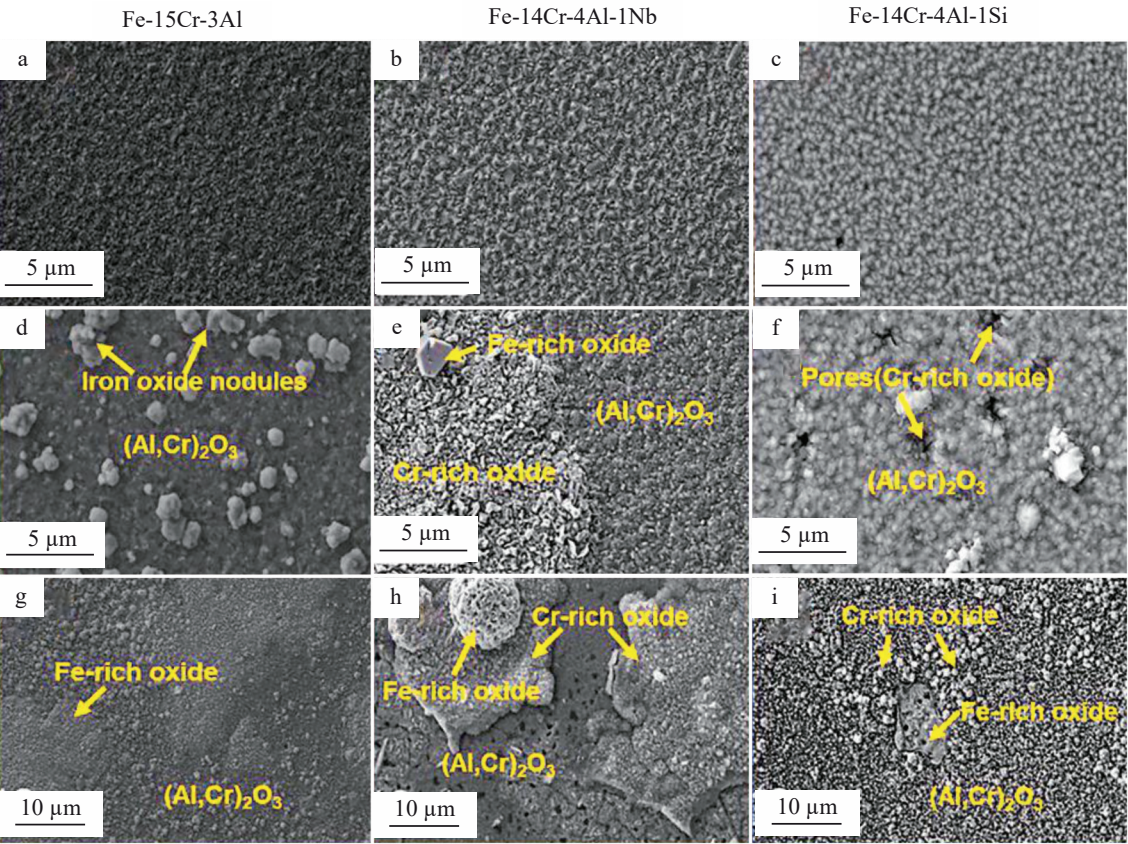


图6 3种Fe-Cr-Al涂层高温氧化不同时间后的SEM照片

Fig.6 SEM images of three Fe-Cr-Al coatings after oxidation for different durations^[61]: (a–c) 5 min; (d–f) 0.5 h; (g–i) 2 h

率被认为是耐事故燃料包壳的候选材料之一^[59]。Liu等^[14]制备的细晶FeCrAl合金在室温下保证优异均匀伸长率(约7.6%)的同时,也兼具了1200℃以下优异的热稳定性。通过增材的方法在钎合金上制备的FeCrAl涂层经1200℃、2000s的高温氧化试验后,表面形成了2~3μm厚的Al₂O₃氧化层,抗氧化性能优异^[60]。Nb和Si的加入可以进一步提高FeCrAl涂层的抗氧化性能,因为Nb和Si分别可以增加Cr和Al活性,促进富Cr和富Al氧化物

的形成^[61]。3种FeCrAl涂层在1000℃高温氧化不同时间的表面形貌如图6所示。另外,Sweet^[62]、Qian^[63]和Aragón^[64]等采用Robb模型估算了FeCrAl包层的氧化速率,并提出了最大耐受温度模型,对FeCrAl合金在失水事故下的高温氧化行为的定量研究具有重要的指导意义。

CrAl基涂层的研发主要为了规避因Al元素迁移形成的孔洞缺陷,目前关于CrAl基涂层的相关研究较少,

主要集中于CrAlN及FeCrAl等。综合来看,N元素的加入对于涂层的硬度提升具有突出贡献,而Fe元素的加入则能有效提高涂层的高温氧化性能。如何权衡Al元素的优异抗氧化性能和元素迁移形成的孔洞是CrAl基涂层研究的关键难题,未来寻找新的Al固定元素将是CrAl基涂层发展的重点方向之一。

4.2.3 高熵合金涂层

高熵合金涂层因较高的表面硬度、更好的耐腐蚀性能及优越的抗辐照性能,也在耐事故燃料组件的表面防护领域得到了广泛关注。Tao等^[65]制备的AlCrFeCuNb高熵合金涂层在1200℃蒸气中氧化1h后表面未见明显的氧化裂纹或腐蚀微孔,表面连续致密的山脊状 α -Al₂O₃以及尖晶石结构的CrNbO₄降低了小角度晶界能及扩散系数,优化了表面结构,阻碍了氧元素的向内扩散,延迟了氧化腐蚀进程。Li等^[66]研究了FeCrAlMoSiY高熵合金涂层的高温蒸气腐蚀行为,涂层氧化后表面依然平整、光滑,无任何明显的裂纹、脱落、缺陷等,而同等条件下的锆合金表面则生成了近140 μm的氧化膜,说明FeCrAlMoSiY涂层具有良好的抗高温蒸气腐蚀性能。Lu等^[67-68]采用等离子喷涂技术制备了AlCoCrFeNiY涂层,与常规的NiCoCrAlY涂层相比,Fe的加入使涂层均表现出更强的抗氧化和抗剥落能力。

Al、Cr、Ti、Fe等耐腐蚀合金元素的加入,使高熵合金涂层展现出了较好的抗氧化腐蚀性能,也成为目前锆合金涂层技术新的研究热点,然而研究仍处于起步阶段,基

础研究及服役性能尚不全面。同时,高熵合金涂层制备难度较高,在涂层制备过程中由于多种元素之间的熔点差异易导致涂层的致密度及元素分布存在不均匀分布的问题。

4.3 Cr基涂层结构设计

除了气化鼓包,涂层的热膨胀开裂是锆合金涂层失效的另一种重要形式。Cr涂层Zr合金在1200℃氧化3~4h后试样边缘便出现了宏观裂纹。裂纹产生的原因是在冷却过程中,表面氧化层与试样内部的热膨胀系数不同而产生了内应力,导致了一定程度的体积收缩^[69]。胡丽娟等^[70]模拟了三层结构Zr-4合金从高温氧化到冷却过程中的应力场演变规律,认为内应力的不均匀分布导致了涂层锆合金的较大变形。为了降低涂层界面的内应力,防止体积膨胀带来的涂层失效,国内外通过结构设计陆续开展了复合涂层的相关研究。

4.3.1 双层复合涂层

锆合金双层涂层的研究主要针对于FeCrAl涂层结构。虽然FeCrAl包壳具有诸多优点,然而目前仍然不能完全取代锆合金包壳,一个主要的原因是在高于928℃时,Fe与Zr容易发生共晶反应(图7),大量的相扩散和相应的熔化容易导致涂层失效^[71]。制备金属及合金中间层是解决FeCrAl涂层锆合金Fe-Zr共晶失效的有效方法,Mo^[72]、Cr^[18]、ZrO₂^[32]等中间层的研究表明与锆合金及FeCrAl单层涂层相比,复合涂层锆合金的抗氧化性能均得到了有效提升。

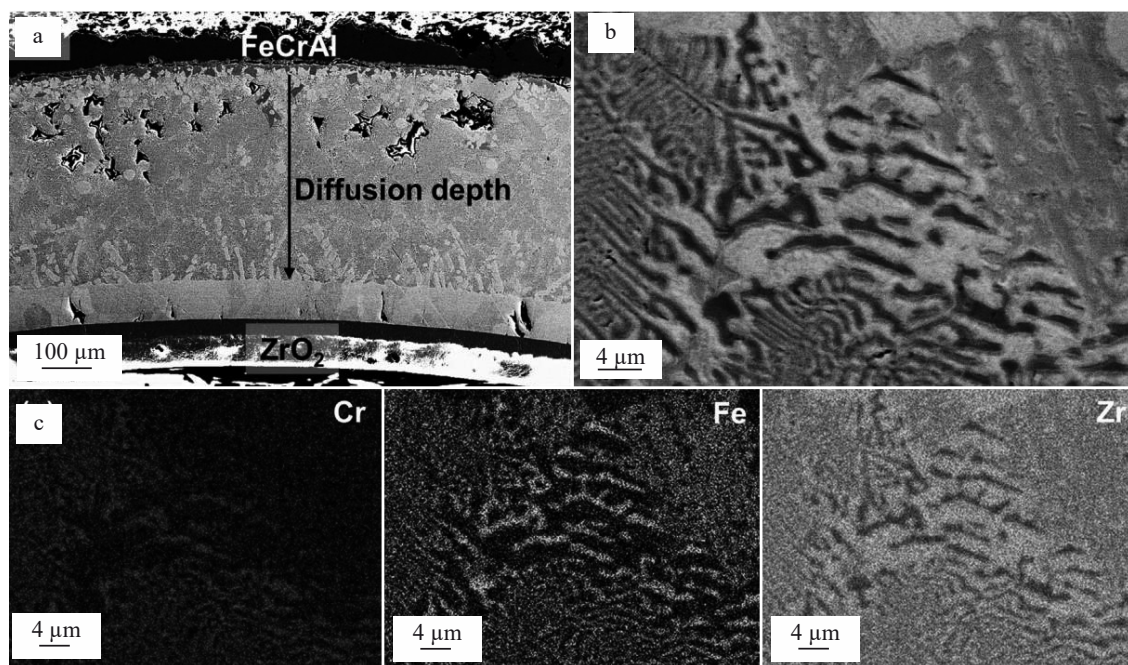


图7 空气氧化后涂层的截面形貌和EDS元素分布图

Fig.7 Cross-section morphologies (a–b) and EDS mappings (c) of coating after air oxidation^[71]: (a) macroscopic morphology; (b) morphology of eutectic

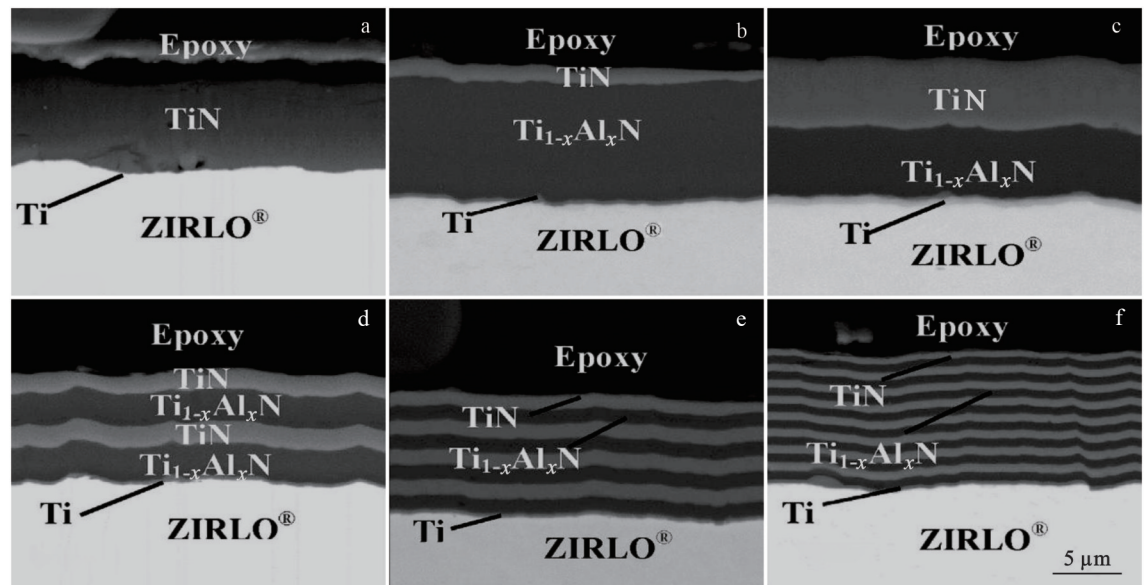


图8 多层复合涂层截面照片

Fig.8 Cross section images of multi-layer composite coating^[28]: (a) single-layer TiN; (b) two-layer TiN (thin)/TiAlN; (c) two-layer TiN (thick)/TiAlN; (d) four-layer TiN/TiAlN; (e) eight-layer TiN/TiAlN; (f) sixteen-layer TiN/TiAlN

金属中间层的加入能够有效缓解Fe与Zr发生共晶反应导致的涂层失效,然而中间层的加入带来了新的热膨胀界面,有可能成为冷却阶段腐蚀开裂的薄弱区域。

4.3.2 多层复合涂层

除了双层涂层外,一些学者也尝试了在锆合金表面制备几十甚至上百层的多层涂层。CrN/CrAlN^[73]和Cr/CrN/Cr/CrAlN^[74-75]等多层涂层结构有利于减缓应力集中,提高涂层的高温磨损和冲蚀性能。Alat等^[28]将制备了由TiN和多层(2层、4层、8层和16层)Ti_{1-x}Al_xN交替组成的复合涂层(图8),优化后的涂层无崩裂和分层现象,最大增重仅为6 mg/dm²,比对照样品(40.2 mg/dm²)减小了6倍。此外,Zhang等人^[76]在N36锆合金表面制备了AlCrMoNbZr/(AlCrMoNbZr)N多层高熵合金涂层,显著降低了涂层中的孔、裂纹等微结构缺陷,提升了涂层的结构致密性及耐腐蚀性能。

锆合金表面多层复合涂层能够有效分解因膨胀开裂导致的应力集中,提高锆合金的耐高温氧化能力,但其制备工艺复杂是阻碍其工程应用的重要因素。

5 总结与展望

基于上述研究,现阶段国内外研究学者对于锆合金Cr基涂层制备工艺的优缺点已经有所掌握,对涂层的微观组织、性能之间的影响机制也有了较为深入的了解,也能够基于Cr基涂层从成分和结构两方面设计新的涂层体系。然而新的Cr基涂层体系仍需要结合实际服役环境作出验证。尽管新近研发的涂层体系从试验性能来看

效果是令人鼓舞的,但其研究仍处于初期阶段。未来Cr基涂层的研究仍有很多问题需要讨论和解决。

1)目前关于金属Cr涂层的研究仍多集中于性能研究,对其相关机理研究仍然不够充分。未来先进电子显微技术的引入将有助于对金属Cr涂层锆合金微观机制更为深入地表征。

2)锆合金的服役过程是复杂多变的,蠕变、疲劳、辐照及腐蚀氧化等高温失效形式同时存在并互相影响。已有的Cr基涂层虽已被证实具备良好的高温抗氧化性能,但其他高温性能尚未被广泛研究。一方面因为各种失效形式之间协同作用较为复杂,另一方面反应堆多种失效实验条件难以模拟。未来实验条件的开发必然是解决此类问题的关键,但可以预计必将面临漫长而艰辛的探索过程。

3)具有Al、Ti、Fe等耐腐蚀元素的高熵合金涂层也是目前Cr基涂层开发的研究热点,但其在制备过程中容易发生致密度缺陷及元素不均匀分布现象,且服役性能有待堆内验证。未来对于高熵合金涂层工艺的研发将是提升高熵合金涂层应用前景的关键。

4)锆合金涂层的研究主旋律仍然是Cr涂层的优化设计,总体来看通过成分设计的CrAl基涂层仍然是值得关注的涂层结构,未来可适当从结构上对CrAl基涂层进行设计,开发具有成分连续梯度的CrAl基涂层。一方面限制了Al元素的迁移,另一方面也减少了明显的涂层界面,在降低涂层热膨胀开裂的同时提高涂层的抗氧化能力。

参考文献

References

- [1] Nasouri M, Delgarm N. *Progress in Nuclear Energy*[J], 2022, 147: 104179
- [2] Edwards C, Morales D L, Haas C *et al. Automation in Construction*[J], 2023, 148: 104774
- [3] Sinclair E, Hamilton J A. *The Electricity Journal*[J], 2023, 36(6): 107301
- [4] Ma H B, Zhang H L, Hu L J *et al. Corrosion Science*[J], 2023, 222: 111386
- [5] Chen H, Zhan C Y, Gong W J *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2023, 586: 154696
- [6] Yi Lisha(易丽莎), Zhang Xingwang(张兴旺), Lin Xiaodong(林晓冬) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(4): 1328
- [7] Patel V, Gopalan A, Khandelwal H K *et al. International Journal of Pressure Vessels and Piping*[J], 2022, 200: 104844
- [8] Zhang Y S, Ming H L, Lai J *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2023, 158: 43
- [9] Xie A L, Zhang B, Ge Y C *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2023, 43(11): 4636
- [10] Costa D R, Hedberg M, Middleburgh S C *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2021, 544: 152700
- [11] Yang J H, Kim D J, Kim K S *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2015, 465: 509
- [12] Lee Y, Cho N Z. *Annals of Nuclear Energy*[J], 2015, 76: 283
- [13] Zhou R N, Wang F M, Xu K *et al. Materials Characterization*[J], 2023, 204: 113221
- [14] Liu S Y, Zhang J Y, Wang H *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2024, 171: 198
- [15] Maier B R, Garcia-Diaz B L, Hauch B *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2015, 466: 712
- [16] Yuan J H, Zhou S H, Wu H C *et al. Scripta Materialia*[J], 2023, 235: 115594
- [17] Xu Ying(徐颖), Wang Jingjing(王静静), Liu Ping(刘平) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(3): 1120
- [18] Yang X L, Luan B F, Chen L J *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2023, 473: 129992
- [19] Deng J X, Geng D H, Sun Q Y *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2023, 586: 154684
- [20] Fan Q X, Guo M L, Wu Z H *et al. Vacuum*[J], 2023, 215: 112327
- [21] Yang J Q, Shang L L, Sun J Y *et al. Corrosion Science*[J], 2023, 214: 111015
- [22] Bai Guanghai(柏广海), Chen Zhilin(陈志林), Zhang Yanwei(张晏玮) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(7): 2035
- [23] Ko J, Kim J W, Min H W *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2022, 561: 153562
- [24] Wang Shuxiang(王淑祥), Bai Shuxin(白书欣), Zhu Li'an(朱利安) *et al. Surface Technology*(表面技术)[J], 2021, 50(1): 221
- [25] Tang C C, Stueber M, Seifert H J *et al. Corrosion Reviews*[J], 2017, 35(3): 141
- [26] Kim H G, Kim H, Park J Y *et al. Zirconium in the Nuclear Industry: 17th International Symposium*[C]. West Conshohocken: ASTM International, 2014: 346
- [27] Kim H G, Kim H, Jung Y *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2015, 465: 531
- [28] Alat E, Motta A T, Comstock R J *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2016, 478: 236
- [29] Brachet J C, Idarraga-Trujillo I, le Flem M *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2019, 517: 268
- [30] Liao Yehong(廖业宏), Peng Zhenxun(彭振驯), Yan Jun(严俊) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(1): 291
- [31] Liu Jiahuan(刘家欢), Li Zhengxian(李争显), Wang Yanfeng(王彦峰) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(8): 3003
- [32] Wang Y, Tang H, Han X C *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2018, 349: 807
- [33] Liu Q, Wang Y, Bai Y *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2020, 397: 126052
- [34] Huang He(黄鹤), Qiu Changjun(邱长军), Fan Xiangfang(樊湘芳) *et al. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*(真空科学与技术学报)[J], 2017, 37(11): 1086
- [35] Yeom H, Lockhart C, Mariani R *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2018, 499: 256
- [36] Park D, Mouche P A, Zhong W C *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2018, 502: 95
- [37] Ma J J, Tan J, Zhou Y *et al. Corrosion Science*[J], 2023, 218: 111192
- [38] Wei T G, Zhang R Q, Yang H Y *et al. Corrosion Science*[J], 2019, 158: 108077
- [39] Ma H B, Yan J, Zhao Y H *et al. npj Materials Degradation*[J], 2021, 5: 7
- [40] Kashkarov E B, Sidelev D V, Syrtanov M S *et al. Corrosion Science*[J], 2020, 175: 108883
- [41] Sidelev D V, Kashkarov E B, Grudinin V A *et al. Corrosion Science*[J], 2022, 195: 110018
- [42] Wang D, Zhong R H, Zhang Y P *et al. Corrosion Science*[J], 2022, 206: 110544
- [43] Wang D, Zhong R H, Zhang Y P *et al. Corrosion Science*[J], 2023, 218: 111215
- [44] Yang J Q, Stegmaier U, Tang C C *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2021, 547: 152806
- [45] Fazi A, Aboulfadl H, Iyer A H S *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2021, 549: 152892
- [46] Fazi A, Stiller K, Andrén H O *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2022, 560: 153505
- [47] Chen L J, Luan B F, Yang H Y *et al. Materials Characterization*[J], 2023, 202: 113036
- [48] Syrtanov M S, Kashkarov E B, Abdulmenova A V *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2022, 439: 128459

- [49] Jiang J S, Du M Y, Ma X F. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 908: 164610
- [50] Wang Y, Wang L H, Shang L L *et al. Corrosion Science*[J], 2022, 205: 110449
- [51] Wang Y, Chen B, Wang X Z *et al. Corrosion Science*[J], 2023, 217: 111099
- [52] Li X F, Meng C Y, Xu X T *et al. Corrosion Science*[J], 2021, 192: 109856
- [53] Chen C, Zhang J P, Duan C Y *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 660: 208
- [54] Zhong W C, Mouche P A, Heuser B J. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2018, 498: 137
- [55] Kim J M, Ha T H, Kim H *et al. Metals*[J], 2017, 7(2): 59
- [56] Zeng S, Chen C, Li M H *et al. Corrosion Science*[J], 2023, 221: 111327
- [57] Anwar S, Anwar S, Priyadarshini B *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2022, 292: 126873
- [58] Chim Y C, Ding X Z, Zeng X T *et al. Thin Solid Films*[J], 2009, 517(17): 4845
- [59] Lai Maolin, Guo Lanfang, Ge Liangquan *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2023, 52(11): 3691
- [60] Kim H, Jung Y, Kim H G *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2021, 411: 126915
- [61] Li S, Yuan Y, Zhou R N *et al. Thin Solid Films*[J], 2023, 782: 140015
- [62] Sweet R T, Pastore G, Wirth B D. *Nuclear Engineering and Design*[J], 2023, 414: 112556
- [63] Qian L B, Liu Y, Huang T *et al. Progress in Nuclear Energy*[J], 2023, 164: 104848
- [64] Aragón P, Feria F, Herranz L E. *Progress in Nuclear Energy*[J], 2023, 163: 104838
- [65] Tao Z R, Wang P F, Wang C J *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 859: 157805
- [66] Li Y H, Meng F P, Ge F F *et al. Corrosion Science*[J], 2021, 189: 109566
- [67] Lu J, Chen Y, Sun Z H *et al. Corrosion Science*[J], 2022, 198: 110151
- [68] Lu J, Ren G L, Chen Y *et al. Corrosion Science*[J], 2022, 209: 110736
- [69] Xiao W W, Liu S H, Huang J H *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2023, 575: 154254
- [70] Hu Lijuan(胡丽娟), Chen Xiran(陈曦冉), Li Xiaojian(李晓健) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(3): 937
- [71] Yeom H, Maier B, Johnson G *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2018, 507: 306
- [72] Han X C, Wang Y, Peng S M *et al. Corrosion Science*[J], 2019, 149: 45
- [73] Wang D, Lin S S, Lu J D *et al. Tribology International*[J], 2023, 180: 108184
- [74] Wang D, Lin S S, Duan D Y *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2023, 470: 129776
- [75] Wang D, Lin S S, Tian T *et al. Ceramics International*[J], 2022, 48(17): 24638
- [76] Zhang W, Tang R, Yang Z B *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2018, 512: 15

Design Idea and Research Status of Cr-based Accident-Tolerant Coating on Zirconium Alloy

Zhang Jin¹, Zhang Conghui¹, Wang Yanfeng², Zhu Wenguang¹, Liu Lintao²

(1. College of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

(2. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: Zirconium alloy coating can improve the accident resistance of zirconium alloy cladding without changing the present fuel system, which is one of the hot research directions to improve the accident-tolerant ability of nuclear fuel assemblies. Cr-based coating is the most widely concerned coating material at the current stage. The development progress and design ideas from Cr coatings to various Cr-based coatings after Fukushima nuclear accident were systematically reviewed in this paper. The selection basis and high-temperature oxidation failure mechanism of Cr-based coating were introduced. The solution ideas and research progress were discussed from two aspects of composition design and structure design. Finally, the development prospect of Cr-based coating on zirconium alloy in the future was proposed. The review has important reference significance for the development and application of the new generation of accident tolerant fuel coating technique in the future.

Key words: zirconium alloy; accident-tolerant coating; oxidation failure; composition design; structure design

Corresponding author: Zhang Conghui, Ph. D., Professor, College of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, P. R. China, Tel: 0086-29-82202547, E-mail: zhangconghui@xauat.edu.cn