

# 锆合金表面 CrAl 基耐高温涂层及氧化行为研究

吴亚文<sup>1,2</sup>, 贺秀杰<sup>1</sup>, 张继龙<sup>3</sup>, 马显锋<sup>1</sup>, 施惠基<sup>4</sup>

(1.中山大学 中法核工程与技术学院, 广东 珠海 519082; 2.中山大学 物理学院, 广州 510275;  
3.里昂大学 第一物理学院, 里昂 69100, 法国; 4.清华大学 工程力学系, 北京 100084)

**摘要:** **目的** 了解锆合金和涂层的高温氧化行为, 通过表面涂层提升锆合金的耐高温氧化性能。**方法** 采用多弧离子镀技术在锆合金基体上制备了 CrAlN、CrTiAlN 涂层, 模拟反应堆失水 (LOCA) 事故时的高温氧化行为, 在 360~1160 °C 下进行 1 h 氧化测试, 对原始锆合金和带涂层样品的氧化增重行为进行了研究。通过 X 射线衍射和扫描电子显微镜对氧化前后样品的物相结构和形貌进行系统表征分析。**结果** 锆合金在 760 °C 及以下形成深色的混合型锆氧化膜, 在 860 °C 以上呈现龟裂和局部剥落。两种涂层氧化时, 通过形成致密的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合氧化层, 显著降低了氧化增重。CrAlN 涂层在 760 °C 时具有较好的抗氧化性, 1060 °C 时开裂而失去保护作用。CrTiAlN 涂层在 860 °C 时能保护基体不受氧化, 1060 °C 时局部开裂, 基体开始出现氧化层。**结论** 利用多弧离子镀技术制备的锆合金表面 CrAlN 和 CrTiAlN 涂层, 在模拟反应堆 LOCA 事故下具有良好的耐高温氧化性, 显示出这两种涂层有潜力发展成为核用事故容错燃料 (ATF) 包壳涂层。

**关键词:** 核电事故容错燃料; 涂层; CrAlN; CrTiAlN; 耐高温氧化

**中图分类号:** TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)09-0034-08

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.09.005

## CrAl-based High-temperature Coatings on Zirconium Alloy and Oxidation Behavior

WU Ya-wen<sup>1,2</sup>, HE Xiu-jie<sup>1</sup>, ZHANG Ji-long<sup>3</sup>, MA Xian-feng<sup>1</sup>, SHI Hui-ji<sup>4</sup>

(1.Sino-French Institute of Nuclear Engineering and Technology, Sun Yat-sen University, Zhuhai 519082, China;  
2.School of Physics, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China; 3.School of Physics, Claude Bernard Lyon 1  
University, Lyon 69100, France; 4.AML, School of Aerospace, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**ABSTRACT:** The work aims to understand high-temperature oxidation behavior of zircaloy and coatings, and to improve high temperature oxidation resistance of zircaloy. CrAlN and CrTiAlN coatings were deposited on zirconium alloys by adopting multi-arc ion plating technique, high-temperature oxidation behavior in loss of coolant accident (LOCA) in nuclear power plant was simulated, oxidation tests were conducted for 1h at 360~1160 °C to study oxidation weight gain behavior of original zirconium alloy and coated samples. X-ray diffractometer and scanning electron microscope were used to systematically characterize

收稿日期: 2018-02-01; 修订日期: 2018-05-04

**Received:** 2018-02-01; **Revised:** 2018-05-04

**基金项目:** 广东省教育厅青年创新人才项目 (2016KQNCX005); 中山大学“百人计划”科研启动资助

**Fund:** Supported by Foundation for Youth Innovation Talents in Education Department of Guangdong (2016KQNCX005) and One Hundred Person Project of the Sun Yat-sen University

**作者简介:** 吴亚文 (1992—), 男, 硕士研究生, 从事 ATF 涂层制备与性能测试。

**Biography:** WU Ya-wen (1992—), Male, Master, Research focus: preparation and performance testing of accident tolerant fuel surface coating.

**通讯作者:** 马显锋 (1984—), 男, 博士, 副教授, 从事先进核材料与力学研究。

**Corresponding author:** MA Xian-feng (1984—), Male, Ph. D., Associate professor, Research focus: advanced nuclear materials and mechanics analysis.

and analyze phase structure and morphology of the samples before and after oxidation. Fuscous mixed zirconium oxide film was formed on the surface of zirconium alloy at the temperature below 760 °C, and the film presented cracking and local spalling at the temperature over 860 °C. Both coatings significantly decreased the oxidation weight gain by forming a dense Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide layer. CrAlN coatings showed good oxidization resistance at 760 °C and lose protective effect at 1060 °C; CrTiAlN coatings protected the substrate from oxidization at 860 °C, oxide layer appeared on partially fractured substrate at 1060 °C. CrAlN and CrTiAlN coatings can be potentially good candidates for accident tolerant fuel (ATF) cladding coatings since such coatings prepared by virtue of multi-arc ion plating technique exhibit excellent high-temperature oxidation resistance in simulated LOCA in reactors.

**KEY WORDS:** nuclear ATF; coatings; CrAlN; CrTiAlN; high-temperature oxidation resistance

为了减缓反应堆失水事故（Loss of Coolant Accident, LOCA）时锆合金与水反应，避免造成类似福岛的严重核事故，科学家们提出了事故容错燃料（Accident Tolerant Fuel, ATF）的概念，以满足轻水反应堆更高的核安全设计要求<sup>[1-5]</sup>。由于锆合金在压水堆正常工况下具有较低热中子吸收截面、良好的抗腐蚀性以及机械性能，而被广泛用作现有的轻水堆燃料包壳<sup>[5-6,9]</sup>，因此提高锆合金在高温下的抗氧化性能成为提高现有轻水堆安全性的重要发展方向之一<sup>[3-4]</sup>。通过在锆合金包壳表面制备优异的耐高温耐腐蚀涂层，既能够充分利用锆合金现有的优点，不需要改变现有反应堆和核燃料相关设计，又能够在发生失水事故时延缓锆合金与蒸汽和空气氧化导致爆炸等严重事故的时间，因此被认为是有可能最先投入应用的事

故容错燃料技术。

涂层防护技术已经广泛应用于核能、航空航天和航海等领域，通过对材料表面改性，可提升关键部件的性能。目前，在核能领域的事事故容错燃料包壳涂层技术方面，美国主要核能机构、法国原子能与可替代能源委员会（CEA）和法国电力（EDF）集团、韩国原子能研究院、中国广核集团和相关研究机构等都对此开展了相关研究。国内外已开展的研究主要包括：金属涂层（Cr<sup>[6]</sup>、FeCrAl<sup>[7]</sup>）和陶瓷涂层（MAX 相<sup>[8]</sup>、CrN<sup>[9]</sup>、TiAlN<sup>[10]</sup>等），即要求涂层作为保护层可提高锆合金的抗氧化与耐腐蚀性能。其中，CrN<sup>[11,13]</sup>、TiAlN<sup>[12-13,15]</sup>、CrAlN<sup>[12-15]</sup>涂层在较高的温度下均表现出良好的抗氧化性能。CrN 涂层在高温下氧化会生成致密的 Cr<sub>2</sub>O、CrO、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化层，从而具有良好的抗氧化能力<sup>[9,11]</sup>。通过在 CrN 涂层中加入铝元素，铬、铝会细化晶粒，使涂层更加致密，高温氧化时在涂层表面形成更致密的铬铝混合氧化层，降低氧向基体扩散的速率。通过向 TiAlN 涂层中添加 Cr 元素形成 CrTiAlN 涂层，预期其抗氧化性能强于 TiAlN 涂层<sup>[16-18]</sup>。目前，针对锆合金表面 TiAlN 和 CrTiAlN 涂层的氧化行为及机理研究尚不充分，对于它们能否作为事故容错燃料涂层尚无明确结论。

鉴于此，本研究采用多弧离子镀技术在锆合金上制备了 CrAlN 和 CrTiAlN 涂层。为了模拟核反应堆

发生破口失水事故时燃料包壳温度上升并与空气发生氧化反应，本研究对原始锆合金和带涂层样品在不同温度下进行氧化测试。通过对氧化前后的样品开展表面和截面微观形貌观测和样品增重分析，研究 CrAlN 和 CrTiAlN 涂层对锆合金高温氧化行为的影响规律与微观机制，为后续发展适用于核燃料包壳锆合金的含 Cr 耐高温腐蚀涂层提供实验参考依据。

1 材料与实验

本研究中，基体材料选用的是经过热辊轧处理的锆合金薄板，典型金相组织如图 1 所示，可见微结构沿水平方向伸长。本研究中的锆合金主要元素成分为 Zr、Hf、C、Fe 和 Cr，具体元素含量列于表 1。

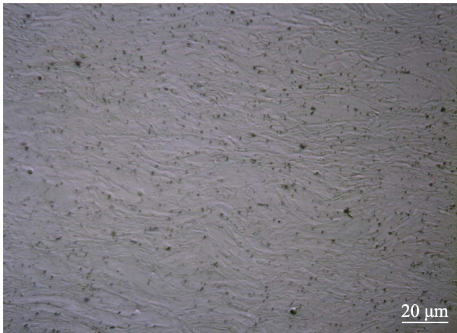


图 1 锆合金的原始金相组织  
Fig.1 Metallographic structure of as-received zircaloy

表 1 基体锆合金成分  
Tab.1 Chemical composition of Zircaloy substrate  
wt. %

Hf	Fe	Cr	N	C	H	Zr
1.6	0.09	0.012	<0.01	0.20	0.01	Bal.

将锆合金板材用线切割机加工成 25 mm×15 mm×2.5 mm 金属样片，金属片试样经 240<sup>#</sup>、600<sup>#</sup>、800<sup>#</sup>、1200<sup>#</sup>和 1500<sup>#</sup>不同粒度的砂纸打磨后，在酒精和丙酮混合液中进行超声清洗，再用去离子水清洗，然后进行干燥，以备涂层制备。

采用多弧离子镀技术在锆合金基体上制备 CrAlN 和 CrTiAlN 涂层。CrAlN 涂层使用的靶材为 CrAl 合

金靶 (Al 含量为 70%), CrTiAlN 涂层靶材是 Cr 靶和 TiAl 合金靶 (Al 含量为 75%)。在锆合金表面制备两种涂层之前,均沉积 Cr 过渡层,并使用 Cr 靶对锆基体进行清洁,去除基体表面的氧化物,以提高涂层与基体的结合力。涂层制备时,基体温度均为 400 °C,偏压设置为-70 V。制备 CrAlN 涂层时,采用 CrAl 靶沉积 1 h;制备 CrTiAlN 涂层时,使用 Cr 靶和 TiAl 合金靶沉积 3 h。

本研究中的氧化试验在马弗炉中进行,炉温上升到氧化测试温度后,将样品放入炉中保温 1 h,然后将样品取出,在空气中冷却。无涂层锆合金样品的氧化测试温度设置为 360、460、560、660、760、860、960、1060、1160 °C。带涂层样品在低温下氧化不明显,因此 CrAlN 涂层样品的氧化温度设为 760、960、1060、1160 °C, CrTiAlN 涂层样品在 860 °C 和 1060 °C 下进行氧化。

采用 10%HF+45%HNO<sub>3</sub>+45%H<sub>2</sub>O 溶液作为腐蚀液进行金相腐蚀,用于光学显微镜观测。氧化试验前后,均采用 D/Max-III A 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析样品的相结构。采用带有能谱仪 (EDS) 的 Quanta-400F 型扫描电子显微镜观察原始合金和涂层样品在氧化前后的表面形貌、截面形貌并进行元素成分分析。

## 2 实验结果与讨论

本研究中制备的锆合金表面 CrAlN、CrTiAlN 涂层,表面能谱分析 (EDS) 显示其化学组分如表 2 所示。由表 2 可知,不计 N 元素时, CrAlN 涂层 Cr:Al 的质量比为 70.35 : 29.65, CrTiAlN 涂层 Cr、Ti 和 Al 的质量比为 71.5 : 13.5 : 15,两者均为富含 Cr 的涂层。

表 2 CrAlN 及 CrTiAlN 涂层成分

Tab.2 Chemical composition of CrAlN and CrTiAlN coatings wt. %

Coatings	Cr	Ti	Al	N	Zr
CrTiAlN	58.09	10.94	12.18	18.79	
CrAlN	61.58		23.15	12.47	1.67

CrAlN 和 CrTiAlN 两种涂层的初始表面形貌如图 2 所示。由图 2a 可知, CrAlN 涂层表面可见一定的颗粒物沉积,图 2b 显示 CrTiAlN 涂层表面更平整、致密,偶尔可见采用电弧离子镀制备涂层易出现的熔滴,存在少量表面孔隙。一般认为,颗粒物会影响其底部区域涂层的沉积生长而使涂层易于形成针孔或疏松缺陷<sup>[19]</sup>,其中较大的颗粒可作为氧和腐蚀介质的扩散通道<sup>[20]</sup>。国内外相关研究<sup>[21-22]</sup>也指出,高温下大熔滴颗粒旁缺陷区域的氧化膜易于开裂而引起涂层破坏,加快涂层氧化过程。与图 2b 的 CrTiAlN 涂层表面颗粒很小相比,图 2a 的 CrAlN 涂层的颗粒物尺寸较大 (最大约 4 μm),则潜在的缺陷区域也比 CrTiAlN

涂层多,会在一定程度上降低 CrAlN 涂层的抗氧化性能。

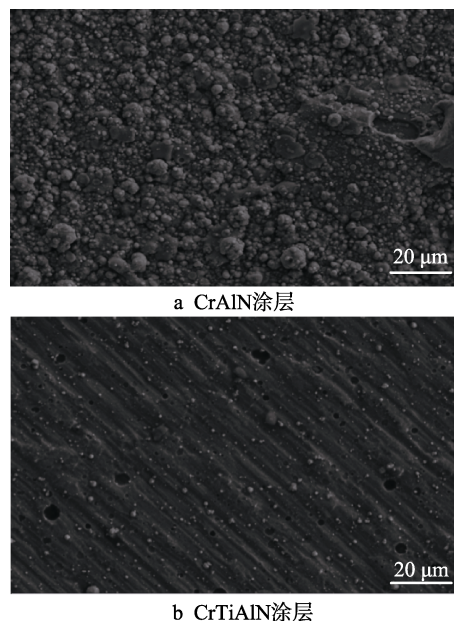


图 2 涂层初始 SEM 形貌

Fig.2 SEM morphology of as-received coatings

图 3 给出了氧化试验前的原始锆合金、CrAlN 和 CrTiAlN 涂层的表面 XRD 图谱。从图 3 可见,原始锆合金主要是  $\alpha$ -Zr 相,晶体取向以 (0002) 为主; CrAlN 涂层主要由 TiN、CrN 及 AlCrN<sub>2</sub> 相构成; CrTiAlN 涂层主要显示出 (111)、(200) 及 (220) 晶面衍射峰<sup>[16,23]</sup>,其中 (200) 衍射峰强度最高,显示出涂层主要由 CrN、AlN、TiN 面心立方结构的多晶组成。涂层中探测到的 Zr 元素衍射峰可能是两种涂层较薄造成的。

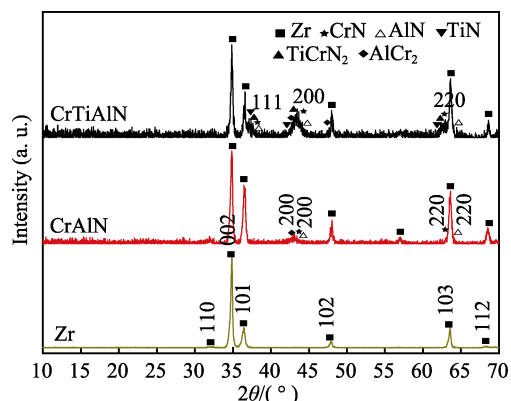


图 3 氧化试验前的原始锆合金、CrAlN 涂层和 CrTiAlN 涂层的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of as-received Zircaloy, CrAlN and CrTiAlN coatings before oxidation test

图 4 为无涂层锆合金在不同温度下氧化 1 h 后的表面宏观形貌和截面微观形貌。从图 4 可见,在温度较低时 (360~760 °C),氧化膜整体呈黑色;随着温度的升高,860 °C 时氧化膜开始出现白斑和裂纹,氧化层厚度从低温下小于 1 μm 变化到大于 100 μm,随



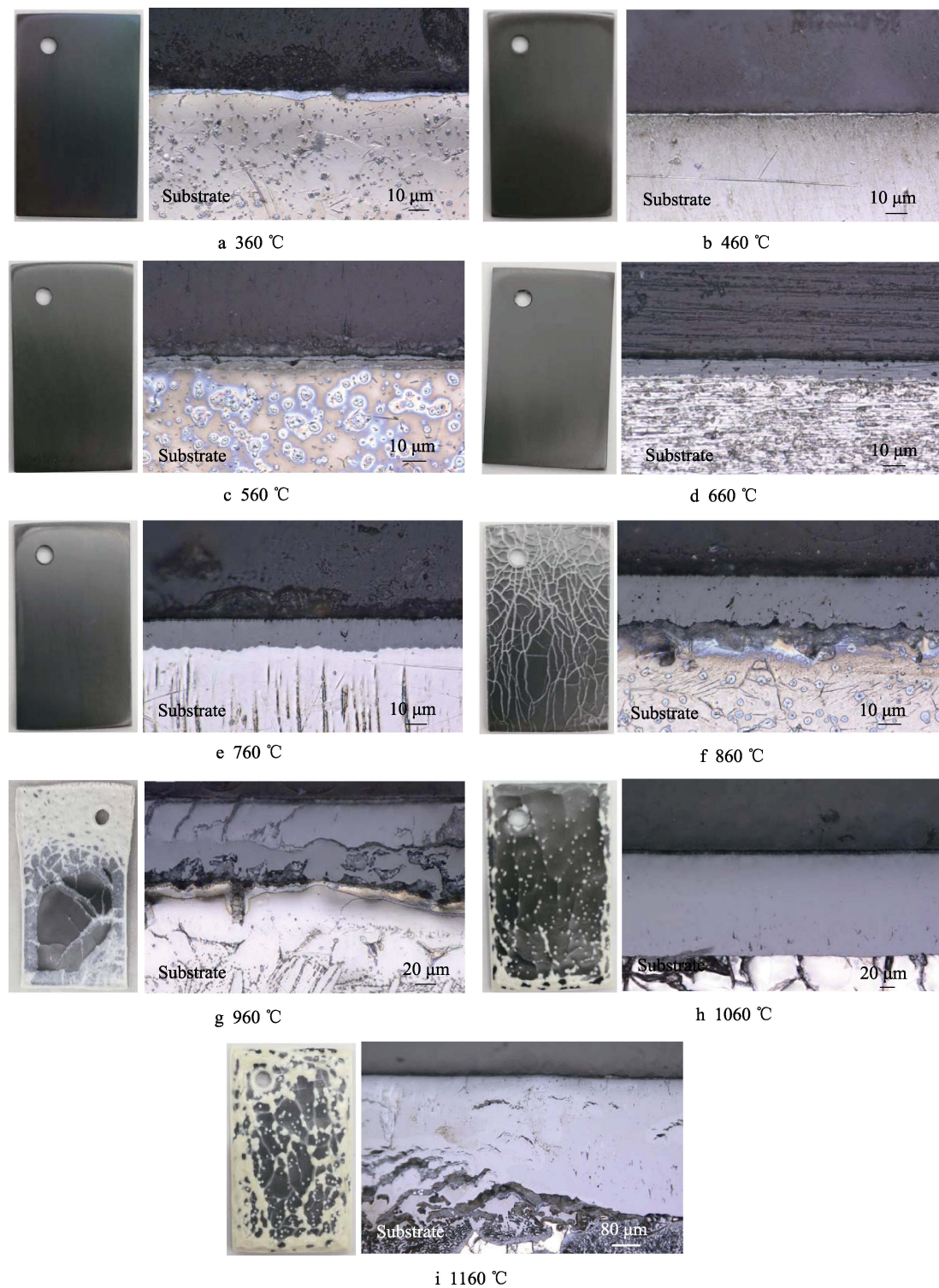


图 4 锆合金在不同温度氧化后的表面形貌和截面形貌

Fig.4 Surface morphology and cross-sectional morphology of Zircaloy oxidized at different temperature

着厚度的增加, 860 °C 下氧化层产生了裂纹; 960 °C 下, 氧化层存在许多空隙且出现分层现象; 1160 °C 下, 锆合金完全被氧化, 氧化层分层疏松并伴有较多的大裂纹。图 5 为锆合金、CrAlN 和 CrTiAlN 涂层在不同温度下的氧化增重。由图 5 可知, 860 °C 是氧化增重的转折点, 温度低于 860 °C 时, 随温度的升高, 氧化增重缓慢, 当温度高于 860 °C 时, 氧化增重随

温度升高而急剧增大, 这与图 4 的微观结果有很好的对应, 可由上述两种不同的氧化机制进行解释。

图 6 为无涂层锆合金在不同温度下氧化 1 h 后的 XRD 图谱。由图 6 可见, 在 360、560 °C 下, 黑色氧化膜为四方相、立方相、单斜相的锆氧化物混合, 结构较致密, 具有一定的抗氧化性<sup>[24-25]</sup>, 氧化温度升高, 氧化膜中的单斜相成分比例变大。在温度较低时, 能

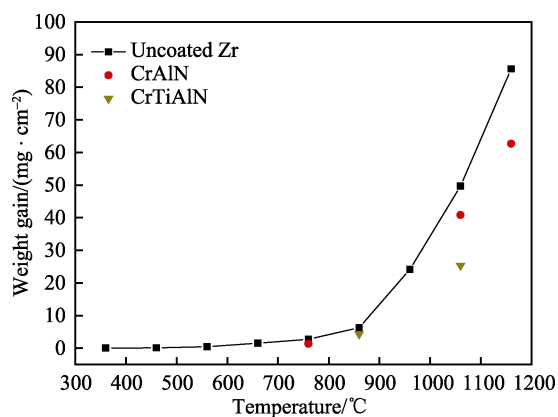


图5 锆合金及两种涂层试样在空气中的氧化增重  
Fig.5 Weight gain of Zircaloy, CrAlN and CrTiAlN coatings after oxidation test in air

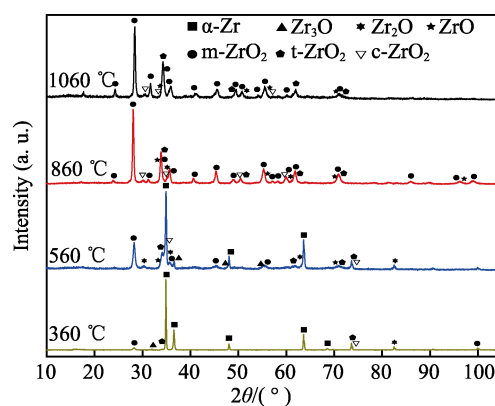
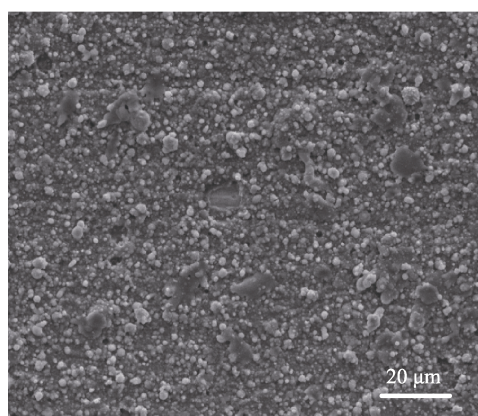


图6 锆合金在不同温度的空气中氧化1 h后的XRD图谱  
Fig.6 XRD patterns of zircaloy after 1 h oxidation test in air at different temperature

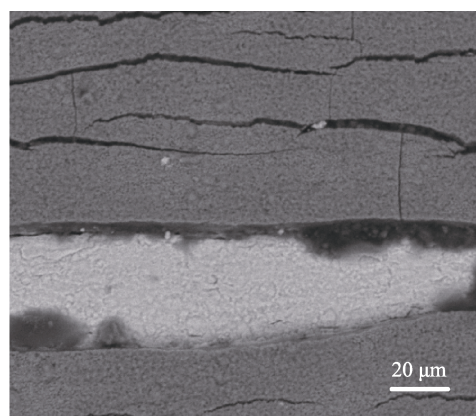
够探测到 Zr 衍射峰；随着氧化温度变高，Zr 衍射峰减弱，氧化膜的厚度增大，应力增加，会使氧化膜产生很多缺陷<sup>[24]</sup>。这与图 4—5 结果一致，即：温度小于 860 °C 时，氧化增重缓慢，氧化速率较小；在黑色膜开始出现白斑时，氧化增重急剧增加，氧化速率变大。

图 7 为 CrAlN 涂层在 760 °C 和 1060 °C 下氧化后的表面和截面微观形貌。从图 7 可知，在 760 °C

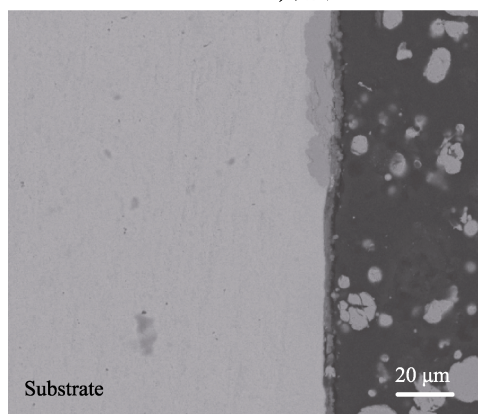
时，CrAlN 涂层样品表面局部出现涂层剥落，相应位置可见基体局部氧化层，未脱落处的氧化层不明显。在 1060 °C 时，涂层表面产生较多的宏观裂纹，使得氧易于向基体扩散，锆基体显著氧化形成了 100 μm 氧化层（图 7d）。结合图 4—5 可知，CrAlN 涂层虽然出现了局部剥落或开裂，仍起到了保护基体的作用，降低了样品的氧化增重。



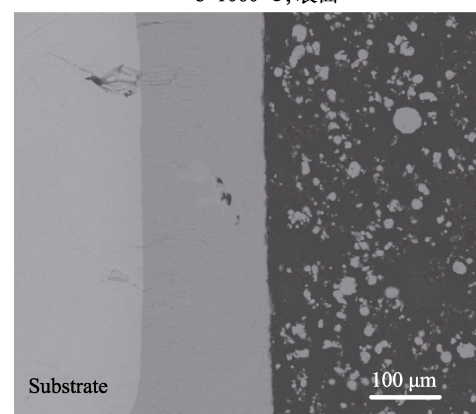
a 760 °C, 表面



b 1060 °C, 表面



c 760 °C, 截面



d 1060 °C, 截面

图7 CrAlN 涂层在不同温度氧化1 h 后的表面和截面的微观形貌  
Fig.7 Surface microstructure and cross-sectional micromorphology of CrAlN coatings after 1 h oxidation test in air at (a, c) 760 °C, (b, d) 1060 °C



图 8 为 CrAlN 涂层在 760 °C 和 1060 °C 氧化 1 h 后的 XRD 图谱。从图 8 可见, 氧化试验后, 由于氧从涂层表面向基体渗透, 同时铬、铝离子从涂层向表面扩散, 涂层生成了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 Cr 氧化物等。在 760 °C 时, 涂层中还存在  $\text{Cr}_2\text{N}$ 、 $\text{CrN}$ 、 $\text{AlN}$ , 探测到 Zr 衍射峰, 说明涂层并未完全氧化, 这与图 7 的微观形貌结果相对应。在 1060 °C 时, 氧化产物主要是  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 同时存在大量的  $\text{ZrO}_2$ , 说明氧已经渗透到基体, 与锆发生氧化反应。

图 9 为 CrTiAlN 涂层在 860 °C 和 1060 °C 空气中氧化 1 h 后的表面和截面微观形貌。与图 2b 原始涂层样品相比, 在 860 °C 下, CrTiAlN 涂层样品表面出现轻微氧化, 涂层表面偶见微裂纹, 可能是由于涂层与基体的热膨胀不同引起的; 在 1060 °C 下, 由于涂层元素向表面扩散及锆沿裂缝向表面迁移, 在表面形成明显的氧化物、裂纹。微观截面形貌显示: 860 °C 时, 涂层下方的基体几乎未被氧化; 1060 °C 时, 涂层发生显著氧化, 氧渗透进入到锆合金基体, 氧化层总厚度达到 8  $\mu\text{m}$ 。

CrTiAlN 涂层在 860 °C 和 1060 °C 空气中氧化后的 XRD 结果如图 10 所示。从图 10 可见, 860 °C 时,

涂层氧化产物包含  $\text{CrO}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}$ 、 $\text{Ti}_2\text{O}_3$  及  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 仍存在  $\text{CrN}$ ; 随着温度的升高, 1060 °C 时,  $\text{CrO}$ 、 $\text{TiO}$  反应生成  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 涂层氧化后的主要产物是  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 。1060 °C 氧化后探测到强度显著的  $\text{ZrO}_2$  衍射峰, 显示出此时涂层的保护功能已基本失效, 氧已经扩散到基体而氧化生成  $\text{ZrO}_2$ 。

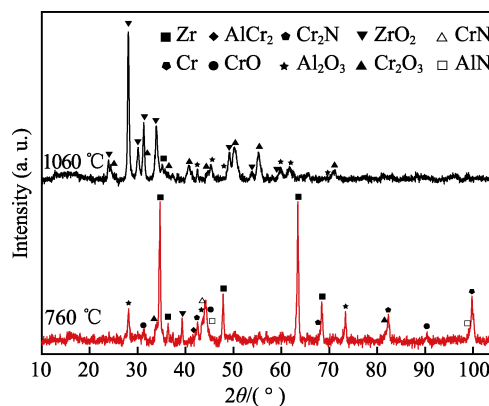
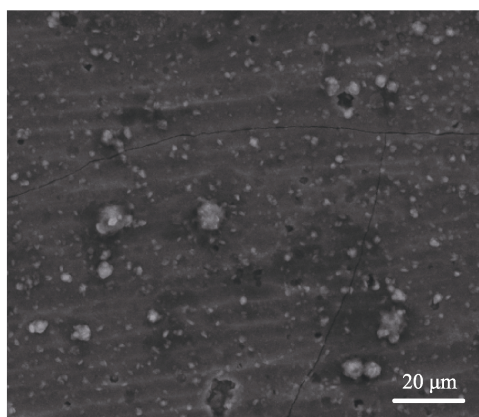
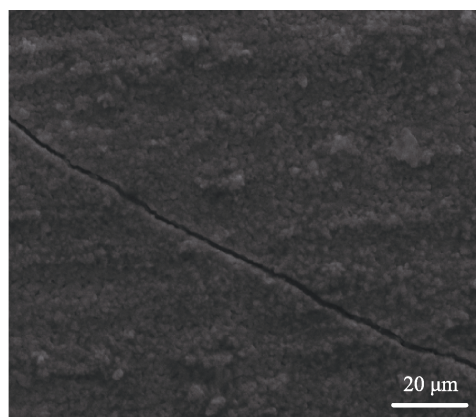


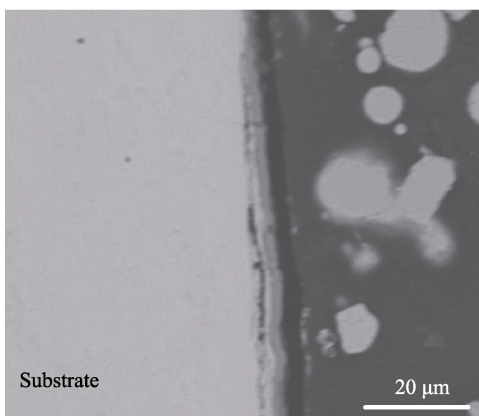
图 8 CrAlN 涂层在空气中氧化 1 h 后的 XRD 图谱  
Fig.8 XRD patterns of CrAlN coatings after 1 h oxidation test in air at different temperature



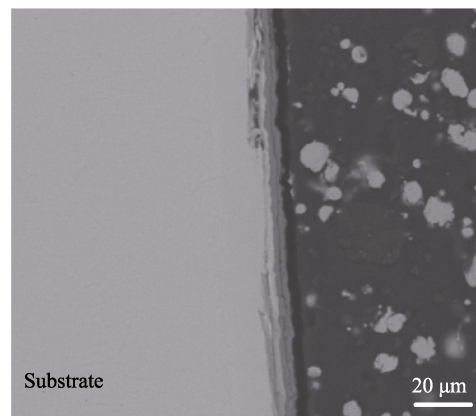
a 860 °C, 表面



b 1060 °C, 表面



c 860 °C, 截面



d 1060 °C, 截面

图 9 CrTiAlN 涂层氧化 1 h 的表面和截面微观形貌

Fig.9 Surface microstructure and cross-sectional micromorphology of CrAlN coatings after oxidation test in air at (a, c) 860 °C, (b, d) 1060 °C

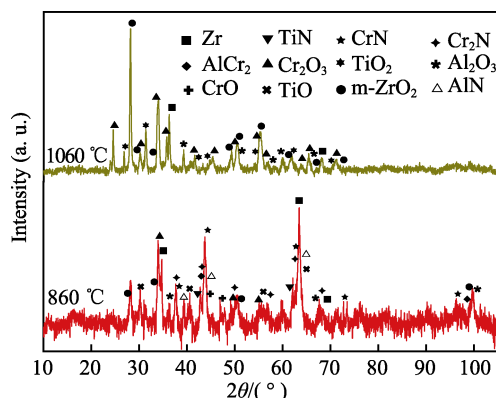


图 10 CrTiAlN 涂层在空气中氧化 1 h 后的 XRD 图谱  
Fig.10 XRD patterns of CrTiAlN coatings after 1 h oxidation test in air at different temperature

在核反应堆事故容错燃料包壳涂层的遴选中,氧化增重是重要的性能评价指标之一。对于本研究中的锆合金和两种涂层,通常假定氧化速率方程符合抛物线规律,即式(1)中  $n=2$ ,此外式(1)中  $\Delta w$  为氧化增重,  $k_p$  为氧化速率常数,  $t$  为氧化时间。不同温度下锆合金和涂层样品具有不同的  $k_p$  值。

$$\Delta w^n = k_p t \quad (1)$$

按照 Arrhenius 方程 (式(2)), 拟合出  $\lg k_p - 1/T$  线性关系曲线, 如图 11 所示, 可得锆合金氧化曲线斜率  $-Ea/(2.303R)$  为  $-0.7538 \times 10^4$ , 进而可得锆合金氧化活化能为 144 kJ/mol。同理通过拟合可得, CrAlN 涂层氧化活化能为 243 kJ/mol, CrTiAlN 涂层活化能为 222 kJ/mol, CrTiAlN 涂层的活化能小于 CrAlN 涂层。在相同温度下, 三者的氧化速率有  $\text{CrTiAlN} < \text{CrAlN} < \text{Zr}$ , 表明 CrTiAlN 和 CrAlN 涂层有利于提高锆合金的抗氧化性, 且 CrTiAlN 优于 CrAlN。

$$k_p = A \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \quad (2)$$

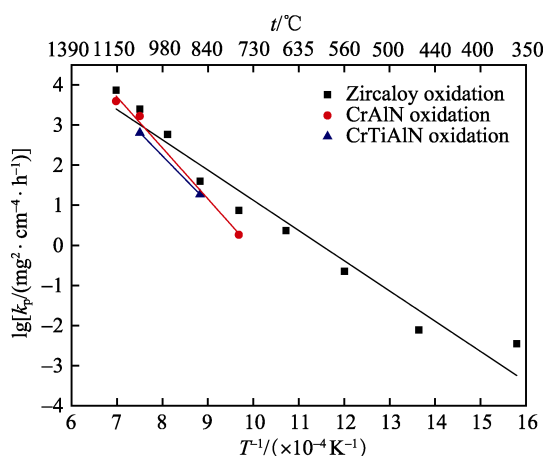


图 11 氧化速率常数随温度的变化  
Fig.11 Variation of parabolic oxidation rate constant with temperature

综上所述可知, CrAlN 和 CrTiAlN 涂层氧化时, 涂层内部的原子向表面扩散, 氧原子向内部迁移, 并

在表面处氧化形成致密的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 Cr 氧化物混合氧化层, 可有效降低氧原子迁移速率, 减缓涂层的分解和氧化<sup>[6,9,11-13]</sup>。与 CrAlN 涂层相比, CrTiAlN 涂层的不同之处在于氧化开始时, 钛会在表面形成  $\text{TiO}_2$  层<sup>[16-18]</sup>, 随着氧化的进行,  $\text{TiO}_2$  层会破裂<sup>[26]</sup>, 导致涂层抗氧化性退化。氧化试验过程中, 由于涂层与基体材料的热膨胀系数不一样, 致使涂层表面出现了裂纹甚至局部剥落。

### 3 结论

1) 本研究中的锆合金高温氧化呈现两种特征: 760 °C 以下以形成深色的锆氧化膜为主, 涂层未见开裂; 860 °C 以上涂层表面出现白斑, 且涂层裂纹密度逐渐增加, 氧扩散至基体发生明显氧化。

2) 两种涂层样品的氧化速率均小于锆合金, 有利于减小高温氧化增重。两种涂层均能有效地提高锆合金的高温抗氧化性, 且 CrTiAlN 涂层的抗氧化性能更好, 对应的氧化活化能在三者之中最低。

3) CrAlN 和 CrTiAlN 涂层氧化时通过形成致密的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  混合氧化物层, 减缓了涂层样品氧化过程的进行, 可有效保护锆合金基体不被快速氧化, 表明这两种涂层可作为潜在的核燃料事故容错涂层。

### 参考文献:

- [1] PINT B A, TERRANI K A, BRADY M P, et al. High-temperature oxidation of fuel cladding candidate materials[J]. Journal of nuclear materials, 2013, 440: 420-427.
- [2] OTT L J, ROBB K R, WANG D. Preliminary assessment of accident-tolerant fuels on LWR performance during normal operation and under DB and BDB accident conditions[J]. Journal of nuclear materials, 2014, 448: 520-533.
- [3] BRAGG-SITTION S M. Development of advanced accident tolerant fuels for commercial light water reactors[J]. Nuclear news, 2014, 57: 83-91.
- [4] 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.  
YANG Hong-yan, ZHANG Rui-qian, PENG Xiao-ming, et al. Research progress regarding surface coating of zirconium alloy cladding[J]. Surface technology, 2017, 46(1): 69-77.
- [5] 柏广海, 陈志林, 张晏玮, 等. 核燃料包壳锆合金表面涂层研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2017(7): 2035-2040.  
BAI Guang-hai, CHEN Zhi-lin, ZHANG Yan-wei, et al. Research progress of coating on zirconium alloy for nuclear fuel cladding[J]. Rare metal materials & engineering, 2017(7): 2035-2040.
- [6] PARK J H, KIM H G, PARK J Y, et al. High temperature

- steam-oxidation behavior of arc ion plated Cr coatings for accident tolerant fuel claddings[J]. Surface & coatings technology, 2015, 280: 256-259.
- [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(12): 327-338.
- [8] FENG Z, KE P, HUANG Q, et al. The scaling behavior and mechanism of  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  MAX phase coatings in air and pure water vapor[J]. Surface & coatings technology, 2015, 272: 380-386.
- [9] KUPRIN A S, BELOUS V A, VOYEVODIN V N, et al. Vacuum-arc chromium-based coatings for protection of zirconium alloys from the high-temperature oxidation in air[J]. Journal of nuclear materials, 2015, 465: 400-406.
- [10] 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.
- [11] HOFMANN S, JEHN H A. Oxidation behavior of CrN and (Cr,Al)N hard coatings[J]. Werkstoffe korros, 1990, 41(12): 756.
- [12] KAWATE M, HASHIMOTO A K, SUZUKI T. Oxidation resistance of  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  and  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  films[J]. Surface & coatings technology, 2003, 165(2): 163-167.
- [13] CHIM Y C, DING X Z, ZENG X T, et al. Oxidation resistance of TiN, CrN, TiAlN and CrAlN coatings deposited by lateral rotating cathode arc[J]. Thin solid films, 2009, 517(17): 4845-4849.
- [14] 余春燕, 王社斌, 尹小定, 等. CrAlN 薄膜高温抗氧化性的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(6): 1015-1018.
- YU Chun-yan, WANG Shen-bin, YIN Xiao-ding, et al. Study on high-temperature oxidation resistance of CrAlN coatings[J]. Rare metal materials & engineering, 2009, 38(6): 1015-1018.
- [15] FENG Y, ZHANG L, KE R, et al. Thermal stability and oxidation behavior of AlTiN, AlCrN and AlCrSiWN coatings[J]. International journal of refractory metals & hard materials, 2014, 43(12): 241-249.
- [16] XU Y X, RIEDL H, HOLEC D, et al. Thermal stability and oxidation resistance of sputtered Ti, Al, Cr, N hard coatings[J]. Surface & coatings technology, 2017, 324: 48-56.
- [17] DANEK M, FERNANDES F, CAVALEIRO A, et al. Influence of Cr additions on the structure and oxidation resistance of multilayered TiAlCrN films[J]. Surface & coatings technology, 2017, 313: 158-167.
- [18] FORSEN R, JOHANSSON M P, ODEN M, et al. Effects of Ti alloying of AlCrN coatings on thermal stability and oxidation resistance[J]. Thin solid films, 2013, 534(5): 394-402.
- [19] 魏永强, 文振华, 蒋志强, 等. 大颗粒缺陷在电弧离子镀所制备薄膜中的分布状态研究[J]. 真空, 2013, 50(6): 7-10.
- WEI Yong-qiang, WEN Zhen-hua, JIANG Zhi-qiang, et al. Research of macroparticles distribution in the films prepared by arc ion plating[J]. Vacuum, 2013, 50(6): 7-10.
- [20] HARRIS S G, DOYLE E D, WONG Y C, et al. Reducing the macroparticle content of cathodic arc evaporated TiN coatings[J]. Surface & coatings technology, 2004, 183(2): 283-294.
- [21] LEMBKE M I, LEWIS D B, MUNZ W D. Localised oxidation defects in TiAlN/CrN superlattice structured hard coatings grown by cathodic arc/unbalanced magnetron deposition on various substrate materials[J]. Surface & coatings technology, 2000, 125(1): 263-268.
- [22] 冯长杰, 辛丽, 李明升, 等. 电弧离子镀梯度(Ti,Al)N薄膜的结构与抗氧化性能[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2008, 28(1): 1-6.
- FENG Chang-jie, XIN Li, LI Ming-sheng, et al. Structure and oxidation behavior of gradient (Ti,Al)N film prepared by arc ion plating[J]. Journal of Chinese society for corrosion & protection, 2008, 28(1): 1-6.
- [23] LIN J, MISHRA B, MOORE J J, et al. A study of the oxidation behavior of CrN and CrAlN thin films in air using DSC and TGA analyses[J]. Surface & coatings technology, 2008, 202(14): 3272-3283.
- [24] 周邦新, 蒋有荣. 锆-2 合金在 500~800 °C 空气中氧化过程的研究[J]. 核动力工程, 1990(3): 41-47.
- ZHOU Bang-xin, JIANG You-rong. Oxidation of zircaloy-2 in air from 500 to 800 °C[J]. Nuclear power engineering, 1990(3): 41-47.
- [25] 刘文庆, 周邦新, 李强, 等. 不同介质对 Zr-4 合金氧化膜结构的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(4): 562-564.
- LIU Wen-qing, ZHOU Bang-xin, LI Qiang, et al. Effect of different kinds of media on oxide of zircaloy-4[J]. Rare metal materials & engineering, 2005, 34(4): 562-564.
- [26] VAZ F, REBOUTA L, ANDRITSCHKY M, et al. Thermal oxidation of  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  coatings in air[J]. Journal of the European ceramic society, 1997, 17(15-16): 1971-1977.