

轻水堆包壳锆材服役环境下延寿策略及研究进展

曹国钦^{1,2}, 任莹莹^{1,2}, 仵康康^{1,2}, 姚航航^{1,2}, 胡俊华^{1,2,3}, 邵国胜^{1,2,3}, 袁改焕⁴

(1. 郑州大学 材料科学与工程学院, 郑州 450001; 2. 低碳环保材料智能设计国际联合研究中心, 郑州 450001; 3. 郑州新世纪材料基因组工程研究院, 河南 荥阳 450000; 4. 国核宝钛锆业股份公司, 陕西 宝鸡 721013)

摘要: 综述了核反应堆用锆合金的涂层研究现状。主要论述了非金属类涂层、金属类涂层以及 MAX 相涂层。其中 MAX 相既具有金属的性质, 又具有陶瓷的性质。分析了包壳材料服役环境下的腐蚀行为, 包括正常工况下的过热水氧化腐蚀和含锂离子水溶液腐蚀行为, 同时也关注了离子辐照行为以及事故工况下的高温蒸汽腐蚀行为。现有涂层材料普遍具有局限性, 研究多侧重于高温蒸汽腐蚀。出现了一些新材料, 比如可形成致密氧化膜的 MAX 相、硅涂层等, 但是其正常工况下的应用前景不明。相比而言, 金属类涂层在抗腐蚀方面更具优势, 然而其抗辐照行为和中子经济性尚待研究。目前单一涂层技术在满足抗辐照和中子经济性的基础上尚不足以同时满足正常工况和高温蒸汽下的抗腐蚀性和高稳定性。组合涂层或者多层膜技术逐步受到重视。多元涂层氧化过程中的元素迁移动力学行为以及涂层基体界面的微合金化对结合力的影响具有深远意义, 目前该方面的研究有待突破。

关键词: 包壳材料; 锆合金; 涂层; 氧化腐蚀; 抗辐照; 元素迁移

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)11-0069-13

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.11.007

Life Extension Strategy and Research Progress of Zirconium Alloy Cladding Applied to Light Water Reactors

CAO Guo-qin^{1,2}, REN Ying-ying^{1,2}, WU Kang-kang^{1,2}, YAO Hang-hang^{1,2},
HU Jun-hua^{1,2,3}, SHAO Guo-sheng^{1,2,3}, YUAN Gai-huan⁴

(1. School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

2. State Centre for International Cooperation on Designer Low-carbon & Environmental Materials, Zhengzhou 450001, China;

3. Zhengzhou Materials Genome Institute, Xingyang 450000, China;

4. State Nuclear Baoti Zirconium Industry Co., Ltd (SNZ), Baoji 721013, China)

ABSTRACT: The research status of coating technology for zirconium alloys applied to nuclear reactors was summarized. Non-metallic coatings, metal coatings and MAX coatings were discussed. Among them, the MAX phase combined the

收稿日期: 2019-07-23; 修订日期: 2019-08-16

Received: 2019-07-23; Revised: 2019-08-16

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (51571182); 河南省教育厅高校创新人才 (18HASTIT009)

Fund: National Natural Science Foundation of China (51571182); Innovative Talents Project from Department of Education of Henan Province (18HASTIT009)

作者简介: 曹国钦 (1989—), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为新能源材料包括新型核电材料防护、锂离子电池、氧化物表面功能性。

Biography: CAO Guo-qin (1989—), Male, Ph. D., Lecturer, Research focus: new energy materials including new nuclear power material protection, lithium-ion batteries, functional oxide surface and other related work.

通讯作者: 胡俊华 (1979—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为可再生能源材料和器件、低维材料的与环境交互作用、金属材料的功能结构一体化设计。邮箱: hujh@zzu.edu.cn

Corresponding author: HU Jun-hua (1979—), Male, Ph. D., Professor, Research focus: renewable energy materials and devices, interaction of low-dimensional materials with the environment, functional design of metal materials. E-mail: hujh@zzu.edu.cn

advantages of metal properties and ceramic properties. The corrosion behavior of the cladding materials in normal service environment was analyzed, including the superheated water corrosion under normal conditions and the corrosion behavior in aqueous solution containing lithium ions. Moreover, the ion irradiation behavior and the high temperature steam corrosion behavior under accident conditions were also considered. The researches on existing coating materials generally have limitations, which mainly focuses on high-temperature steam corrosion. Some new materials have emerged, such as MAX phase and silicon coatings that can form dense oxide film in the oxidation process. However, the application under normal conditions is unknown. Metal coatings have better advantages in corrosion resistance, but their anti-irradiation behavior and neutron economy need to be studied. At present, single layer coatings can not meet the corrosion resistance and high stability under normal conditions and high temperature steam on the basis of satisfying the radiation resistance and neutron economy. The composite coatings or multilayer coating technologies gradually begin to gain attention. The kinetic behavior of element migration in multi-component coatings during oxidation process and the micro alloying of the interface between coating and substrate have far-reaching significance. At present, the research in this area remains to be broken through.

KEY WORDS: cladding materials; zirconium alloy; coating; oxidative corrosion; irradiation resistance; element migration

核能因具有安全、经济和高效的优点而被世界各国认为是一种重要的能源。目前,核能提供全球约 13% 的电力,2014 年底全球有 400 多座反应堆在运行^[1]。在这些反应堆中,轻水反应堆的应用更加广泛。反应堆堆芯的设计应避免核燃料和循环冷却剂的接触,同时减弱放射性物质和裂变产物的影响。在反应堆中,包壳材料是燃料芯块和裂变产物的容器,并且核裂变释放的热量通过燃料包壳传递给冷却剂。在过去的几十年中,锆合金因具有较低的热中子吸收截面、优异的力学性能以及良好的耐腐蚀性能而成功地应用于反应堆元件的包壳材料及其他燃料组件结构部件^[2]。目前,新型锆基燃料包壳的研究主要是提高在正常反应堆工作条件下锆合金的耐腐蚀性及抗辐照性能。

核反应堆的环境在热电转换系统中是复杂的,并且随着深燃耗概念的提出而变得越来越苛刻。轻水堆以水作为冷却剂,其温度在 275 °C 到 325 °C 之间,压力在~16 MPa 左右,处于亚临界状态。为了抵消辐射分解产物的影响和降低腐蚀电位,科学家们在水中添加了 3×10^{-6} mg/L 的氢气。在水冷却剂中添加 1×10^{-3} mg/L 的 B (H_3BO_3) 来控制反应堆活性,同时添加一部分 $2 \sim 4 \times 10^{-6}$ mg/L LiOH 来控制溶液 pH 为中性^[2]。其中氧化腐蚀引起的失效行为颇受关注。通常,氧化在合金的整个表面上均匀地发生,并且由离子环境中的电化学反应驱动,例如熔盐或水冷却剂,任何氧化过程在技术上都是涉及电子转移的电化学反应过程。此外,在事故工况下,锆合金腐蚀也面临着一个严重的问题,由于冷却剂的损失导致堆芯内温度急剧升高,并伴随着水蒸气的产生,而锆合金会与高温水蒸气发生剧烈反应,同时释放出大量的热量和氢气,更会导致反应堆堆芯的熔化以及氢气的爆炸,并造成高放射性裂变产物释放到环境中,如日本福岛事件^[3]。固溶了氧或者氢的锆合金力学性能被弱化,容易发生腐蚀诱导开裂。上述情况都与合金表面有关,

因此引入涂层改变这一现状至关重要。

对于核燃料包壳而言,关键在于缓和包壳的氧化动力学行为,从而减少热量的产生和氢气的释放。基于这个理念,提出了两种主要的策略以提高燃料包壳的抗氧化性:一是研发 Fe 基合金^[4]、MAX 相^[5]和 Mo 合金^[6]等抗氧化的包壳备选材料;二是在锆合金表面制备具有抗高温氧化及耐腐蚀性能的涂层。新型燃料包壳的研发需要长期的时间,而涂层是短期内最有效的方式,可以提高锆合金在反应堆环境下的抗高温氧化性,而且不会改变目前 $\text{UO}_2\text{-Zr}$ 基合金燃料包壳的设计。表面涂层技术能够使其在长期工作介质中具有更优异的抗高温、耐腐蚀以及抗辐射等性能,对提高锆合金在反应堆环境下的安全性、可靠性具有重要的意义。在长期复杂的反应堆环境下运行,涂层应保持优良的稳定性,因此需要探索涂层制备技术和涂层类型。

涂层的元素和类型选择受到核反应堆应用环境的限制,包括中子吸收系数、相变温度、熔点、氦渗透率、热膨胀系数和热导率等。涂层厚度不能太大,会影响锆合金材料的包壳厚度,对力学性能也会有影响。本文考察了一些备选元素的物理性能,见表 1^[7]。基于这些元素,研究者构造了多种类型的涂层。需要注意的是,一些陶瓷材料或者碳化物及氮化物在涂层制备过程中很难控制化学计量比的一致性,并且脆性较大。此外,一些氧化物可以通过涂层自身的氧化得到。

过热水中金属的腐蚀作为电化学反应过程,涉及电子的转移,阳极反应需要通过阴极反应来平衡。对于纯水中合金的腐蚀,阳极“半电池”过程在溶液中形成金属离子,电子被传导到相邻位置并与水分子反应(阴极“半电池”过程)以形成氢氧根离子和氢气。通过测量金属相对于“标准氢电极”(SHE)的电位来判断金属的反应电势,可以得出其置换出氢气的能力,反应速率随电位差的增加而增加。重要金属的电动序见表 2^[8]。底部负电位低的金属活性较低,高活

表 1 核反应堆中使用的元素关键性能指标
Tab.1 Key performance indicators of pure elements used in nuclear reactors

Elements	Thermal neutron absorption cross-section(Barns)	Density	Melting point/℃	Thermal expansion (RT)/(×10 ⁻⁶ K ⁻¹)	Thermal conductivity (RT)/(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)
C	0.003	2.26	3650	0.6~4.3	129
N	1.88	—	—	—	—
O	0.0001	—	—	—	—
Al	0.22	2.70	660	23.2	237
Si	0.13	2.33	1410	2.6	148
Ti	5.6	4.51	1670	7.1	22
Cr	2.9	7.14	1850	6.7	94
Fe	2.4	7.87	1539	11.5	80
Ni	4.5	8.91	1455	13.3	91
Y	1.28	4.47	1526	10.6	17
Zr	0.18	6.51	1845	5.8	23
Nb	1.1	8.57	2415	7.2	54
Sn	0.63	7.31	232	22	67
Mo	2.48	10.28	2617	6.0	138

表 2 主要元素相对于氢电极的反应电位
Tab.2 Reaction potentials of main elements relative to hydrogen electrodes

Metal-metal-ion equilibrium	Potential (25 ℃) (vs. SHE)/V	Metal-metal-ion equilibrium	Potential (25 ℃) (vs. SHE)/V
Li ⁺ +e ⇌ Li(s)	3.0401	Zn ²⁺ +2e ⇌ Zn(s)	-0.7618
K ⁺ + e ⇌ K(s)	2.931	Cr ³⁺ +3e ⇌ Cr(s)	-0.74
Ca ²⁺ +2e ⇌ Ca(s)	2.868	Fe ²⁺ +2e ⇌ Fe(s)	-0.44
Na ⁺ + e ⇌ Na(s)	2.71	Cr ³⁺ +e ⇌ Cr ²⁺	-0.42
La ³⁺ +3e ⇌ La(s)	2.379	Ni ²⁺ +2e ⇌ Ni(s)	-0.25
Mg ²⁺ +2e ⇌ Mg(s)	2.372	Pb ²⁺ +2e ⇌ Pb(s)	-0.13
Al ³⁺ +3e ⇌ Al(s)	1.66	CO ₂ (g)+2H ⁺ +2e ⇌ CO(g)+H ₂ O	-0.11
Ti ²⁺ +2e ⇌ Ti(s)	1.63	SnO(s)+2H ⁺ +2e ⇌ Sn(s)+H ₂ O	-0.10
ZrO ₂ (s)+4H ⁺ +4e ⇌ Zr(s)+2H ₂ O	-1.553	SnO ₂ (s)+2H ⁺ +2e ⇌ SnO(s)+H ₂ O	-0.09
Zr ⁴⁺ +4e ⇌ Zr(s)	-1.45	WO ₃ (aq)+6H ⁺ +6e ⇌ W(s)+3H ₂ O	-0.09
Mn ²⁺ +2e ⇌ Mn(s)	-1.185	Fe ³⁺ +3e ⇌ Fe(s)	-0.04
Nb ³⁺ +3e ⇌ Nb(s)	-1.099	2H ⁺ +2e ⇌ H ₂ (g)	0.0000
SiO ₂ (s)+4H ⁺ +4e ⇌ Si(s)+2H ₂ O	-0.91		

性金属（位于顶部的金属）可从溶液中置换低活性金属。应该注意的是，某些活性金属（如铝）在许多水和大气环境中都是耐腐蚀的，这是因为在表面形成了保护性氧化物，使其钝化^[9]。

本文综述了国内外关于锆合金开展的涂层研究，归纳了涂层的制备技术、涂层的类型。重点分析了不同类型的涂层在氧化和辐照条件下的性能和行为，包括原子迁移、物相转变、界面结合状况等。

1 不同类型涂层在轻水堆冷却水环境下的行为

锆合金表面涂层的质量对提高包壳在工况下的应用性能至关重要，优化涂层的沉积技术以及工艺参数也一直是研究的热点。目前制备技术主要包括离子

喷涂（涂层较为致密，而且涂层与基体的结合力较好）、冷喷涂（低温沉积）、化学气相沉积（化学反应过程）、磁控溅射（低温沉积，参数可控）以及电弧离子镀技术（成膜均匀）等^[10-14]。此外，还有国际上设计的一些沉积技术。如法国相关研究所提出的液相注入-金属有机化合物化学气相沉积（DLI-MOCVD）技术，可进行包壳管内壁沉积^[15]。韩国原子能研究院提出了三维激光镀膜辅助技术，激光扫描可引入界面扩散层，同时解决了涂层的致密性和膜基界面结合力的问题^[16]。表面涂层的引入类型有多种形式，目前常见的涂层类型有单一涂层、组合涂层、多层膜结构和表面处理，引入涂层最主要的目的是在不影响中子经济性和整体材料力学性能的基础上，通过氧化，在涂层表面形成一层致密的钝化膜，起到良好的氧化腐蚀防护作用。在此过程中，氧元素的扩散行为以及涂层

内部阳离子的扩散行为至关重要。下面系统介绍一下不同类型的涂层以及其在反应堆环境下的氧化腐蚀行为。

1.1 非金属涂层

非金属涂层的研究主要集中在碳和硅上面,主要是考虑到两者中子吸收截面小,并且具有优异的力学性能、化学稳定性和高的热稳定性。捷克科学院 Kratochvílová 等围绕纳米金刚石涂层开展了一系列工作。采用微波等离子体增强化学气相沉积技术在锆合金表面沉积多晶金刚石涂层。结果表明,多晶金刚石涂层不仅可以提高锆合金基体的抗高温蒸汽氧化性能,而且可以在短时间离子束辐照后保持结构的完整性,并且起到了很好的阻氢效果。研究报道高温蒸汽环境和辐照环境均可以引起涂层内部的碳键结合发生转变,但是缺少充分的表征手段来佐证这一事实,这也一定程度上给学者们提供了一定的研究空间。如碳涂层和锆合金界面处的冶金化程度,辐照诱导改性的碳涂层对阻氧阻氢效果的影响,高温高压氧化环境下涂层微观的元素迁移机理等^[17]。

Si 涂层具有很好的抗氧化性能,文献对于 Si 基非金属涂层也进行了研究分析。Kim 等人^[16]利用等离子喷涂或激光扫描工艺在 Zircaloy-4 上沉积 Si 涂层。由于 Si 和 Zr 之间的热膨胀系数差异很大,利用激光扫描处理使 Si 和 Zr 之间形成合金层,显著提高了涂层与基体的结合强度,并且成功地消除了涂层中的微

孔。实验结果表明, Si-Zr 混合层的抗高温氧化性明显优于 Zircaloy-4。然而,对于影响涂层稳定性的因素,如成分和厚度,尚待研究。

需要说明的是,纯硅作为涂层在高温下展现出了良好的抗氧化性能,但是硅或者氧化硅,甚至碳化硅,在常规服役条件下会与水反应而溶解,因此单纯的硅涂层在反应堆环境中并不适用。Olayyan^[18]制备的 SiC 涂层与基体之间的结合强度较高,但是在 350 °C、20 MPa 的高压釜中进行 24 h 的腐蚀实验后,涂层发生了脱落。这是因为氧化形成的 SiO₂ 在腐蚀溶液中发生了溶解。

如何同时兼顾反应堆环境高温和低温下的性能是一个难题,可以通过掺杂形成硅化物和多层膜技术来解决。比如 Yeom 等人利用溅射在锆合金表面制备了 850 nm 厚、致密的 ZrSi₂ 非晶涂层,750 °C 下 5 h 的空气氧化实验后,与裸露的 Zircaloy-4 相比,涂层的质量增量减少了 33%。这是因为高温氧化促进了锆硅氧化物的形成,从而提高了锆合金基体的抗高温氧化性^[19]。

1.2 金属及合金类涂层

1.2.1 金属 Cr

金属 Cr 从硬度和抗腐蚀性等方面来说均优于锆合金,使用金属铬涂层可以很好地提高锆合金表面的耐磨性能和抗高温腐蚀能力。高低温下有无 Cr 涂层氧化膜的截面形貌对比如图 1 和图 2 所示,可以看出

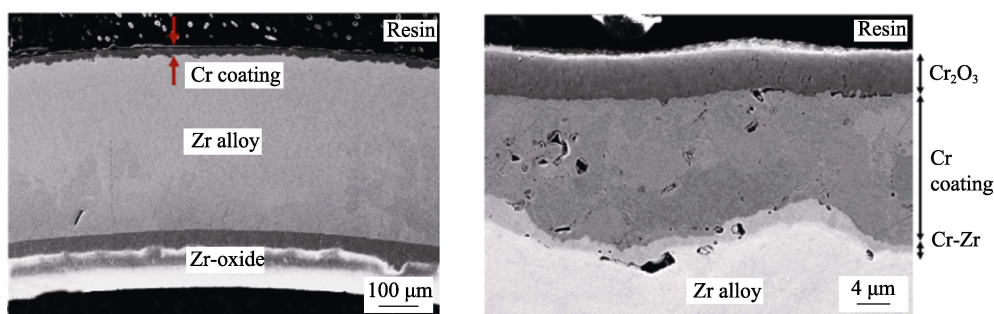


图 1 冷喷涂 Cr 涂覆的包壳管 1300 °C 氧化 20 min 后的 SEM 截面形貌
Fig. 1 SEM cross-sectional images of the Cr cold spray coated cladding tubes exposed to air at 1300 °C for 20 min: a) lower magnification; b) higher magnification

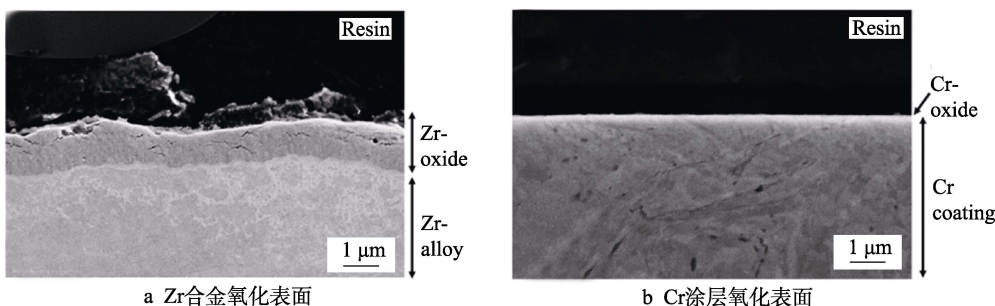


图 2 冷喷涂 Cr 涂覆的包壳管在 400 °C/10.3 MPa 下氧化 72 h 后的 SEM 截面形貌
Fig. 2 SEM cross-sectional images of the Cr cold spray coated cladding tubes exposed to air at 400 °C/10.3 MPa for 72 h: a) oxidized surface of Zr-alloy; b) oxidized surface of Cr coating

铬涂层具有良好的抗氧化性能。直到目前为止, 人们对于 Cr 基涂层进行了大量的研究, 主要区别在于制备方法和原材料的不同。

法国的 CEA 和 AREVA 研究部门主要利用 PVD 的方法在锆合金表面溅射了一层 Cr 涂层, 并且通过透射电镜研究了合金和涂层界面处的物相信息和位相关系。他们使用溅射的方法降低了对锆合金本身微观组织的高温损害, 并且可以形成表层致密的涂

层^[20-21]。韩国原子能研究院的 Kim 等人分别采用 3D 激光工艺和电弧离子镀技术在 Zircaloy-4 上涂覆 Cr 涂层。1200 °C、2000 s 的氧化试验后, 可保持 Cr 涂层的稳定性而不脱落, 并且涂层与基体界面处没有发生氧化, 在 Cr 涂层上可观察到 Cr₂O₃ 的薄氧化层, 表明 Cr 涂层对基体具有一定的保护作用。此外, 在高温氧化试验中, Cr 原子向 Zr 原子扩散, 形成了 Cr-Zr 混合层, 如图 3 所示^[21-23]。

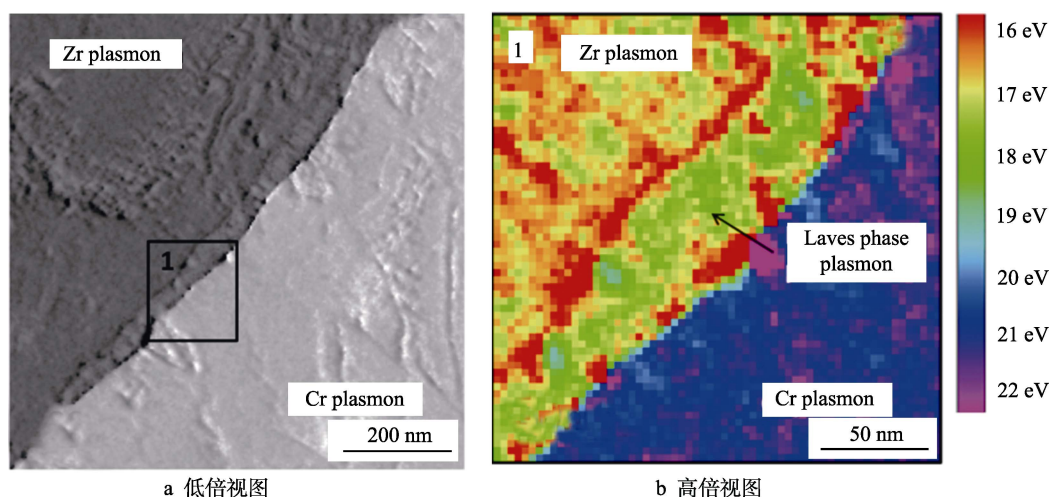


图 3 等离子体能量图显示的 Cr/Zr 界面

Fig.3 Cr/Zr interface in plasmon energy map: a) view in lower magnification; b) view in higher magnification

国内南华大学^[24]和国电投联合研究了磁控溅射和多弧离子镀技术制备 Cr 涂层的高温抗氧化性能, 利用氧化动力学曲线对比研究了 800 °C 条件下涂层的高温抗氧化性能。结果表明: 磁控溅射和多弧离子镀 Cr 涂层均能显著提高锆合金的高温抗氧化性能; 与磁控溅射 Cr 涂层相比, 多弧离子镀 Cr 涂层不再有单一择优取向, Cr 涂层均匀平整, 膜/基界面分明, 高温抗氧化性能优于溅射制备的涂层。

1.2.2 合金类涂层

橡树岭国家实验室 Terani 等人^[25]用 FeCrAl 和 310 钢层涂覆锆合金, 在 1300 °C 高温蒸汽进行 8 h 的氧化测试后, FeCrAl 涂层仍然对锆合金起保护作用, 但发现涂层中的铁元素扩散到锆合金中, 形成了许多金属间化合物。即便如此, 与 310 钢相比, FeCrAl 基涂层的高温抗氧化性仍然是更优的。

Zhang 等人^[26]使用磁控共溅射技术在 N36 锆合金基底上沉积了 3 μm 的 AlCrMoNbZr 高熵合金涂层。在 360 °C 和 18.7 MPa 的静态纯水中浸泡 30 天后仍然有保护效果, 涂层表面没有出现裂缝或剥落现象, 表明涂层在高温高压水热腐蚀中具有良好的附着力和耐久性。涂层在氧化过程中形成了保护性的 Nb₂Zr₆O₁₇、ZrO₂ 和 Cr₂O₃ 氧化物 (氧化后涂层厚度为 ~5 μm)。

Dong 等人^[27]对 Cr-Al-Si 三元涂层改善锆合金在高温蒸汽中的抗氧化性进行了研究。采用磁控溅射在 Zr 基体或 Si 基体沉积 4.3 μm 厚的涂层, 氧化条件分

别为 1000 °C/15 min、1200 °C/30 min。涂层和基体之间的结合强度约为 34 N, 氧化后结合强度大于 50 N。1000 °C/15 min 氧化后, 对于涂覆的 Zr, 涂层与基体依然很好地结合, 且涂层和 Zr 界面之间不存在任何 α-Zr(O) 层; 1200 °C/30 min 氧化后, 未涂覆的 Zr 氧化层厚度约 100 μm, 相比之下, 在涂层下面形成了厚度为约 50 μm 的 α-Zr(O) 层。Al 和 Si 原子优先向外扩散到表面, 形成氧化物层, 并且原子向 Zr 衬底扩散, 形成混合中间层, 外部氧化层和相互扩散层有助于提高抗氧化性和粘附性。

对于金属类涂层, 一般考察的是事故工况下的高温蒸汽环境。考虑到 Si 优良的抗氧化效果, 以及对力学性能 (如硬度等) 的提升, 未来可重点关注硅元素对合金体系的影响。从原子半径和成键的角度出发, Si 的添加可以达到提高原子密排和减少内部缺陷的效果。合金类涂层目前多集中在 Cr-Al 基合金体系的研究开发, 但是其高温氧化机理并不明确, 内部元素选择性氧化以及扩散行为也不清楚。同一个元素在不同的氧化体系扩散行为有很大差别, 在这方面尚需做出系统研究。

1.3 MAX 相涂层

MAX 相可以表示为 M_{n+1}AX_n (n=1~3), 由于其结合了陶瓷和金属的特性, 极具吸引力。对于 MAX 相涂层的制备工艺, 已经进行了大量的探索研究, 主

要手段包括磁控溅射和冷喷涂等。相对来说, $\text{Ti}(\text{Cr})\text{AlC}(\text{N})$ 系列研究较为广泛。文献报道 TiAlC 三种元素的单层膜结构叠加沉积得到的涂层, 经过热处理可以形成单相均匀的 TiAlC , 说明元素之间的互扩散能力比较强, 且易于成键。对于 $\text{Ti}(\text{Cr})\text{AlC}(\text{N})$ 涂层, 在高温下易于形成分层的氧化膜组织, 外层以氧化铝

为主, 内层以氧化钛为主, 如图 4 所示^[28]。在纯蒸汽中富含 Al_2O_3 的外层表现出相对松散的结构。Al 元素的内扩散和外扩散行为均很明显, 这主要起源于 $\text{Ti}(\text{Cr})\text{AlC}(\text{N})$ 相的原子结构, 两层 $\text{Ti}(\text{Cr})_{n+1}\text{C}(\text{N})_n$ 的原子层之间夹杂着单层的 Al 原子, Al 原子的键和状态较弱, 扩散激活能低。

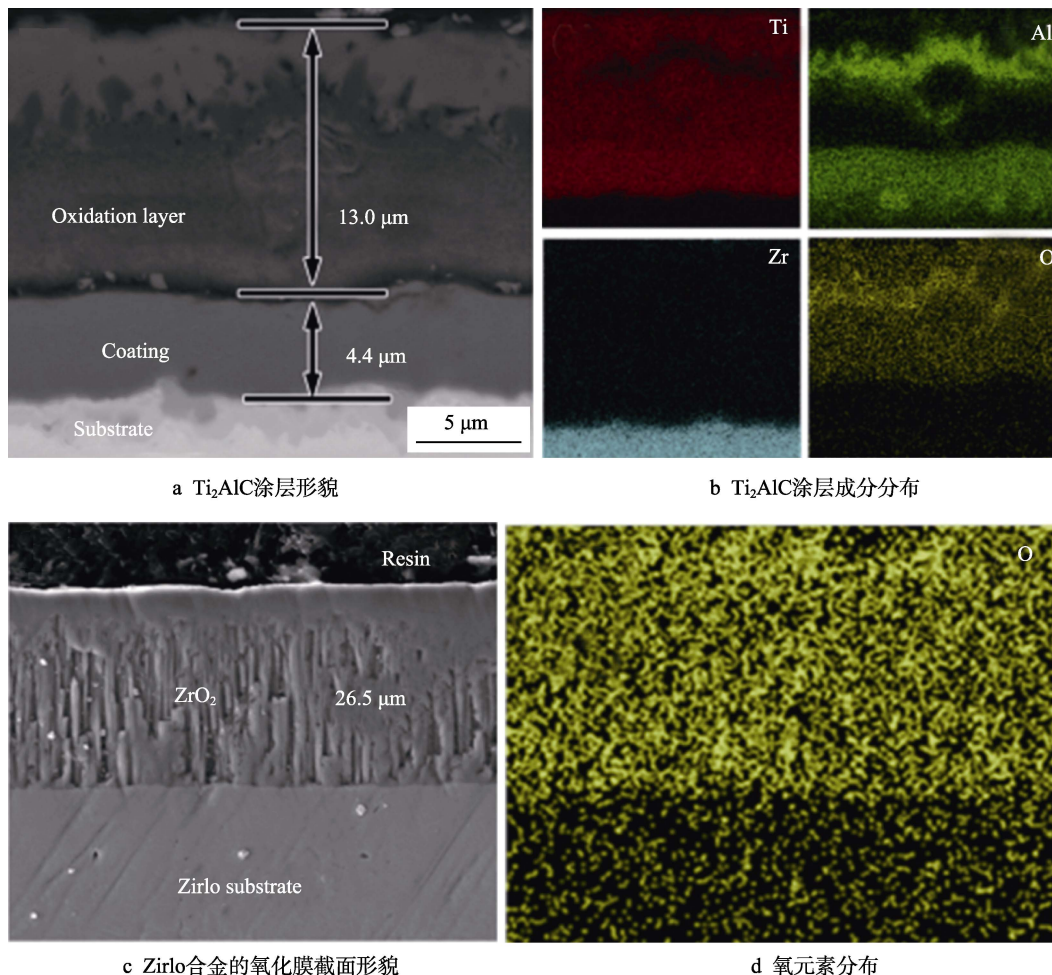


图 4 Zirlo 合金和表面 Ti_2AlC 涂层在 1100 °C 氧化 10 min 的截面形貌

Fig.4 Cross-sectional morphology of Zirlo alloy and Ti_2AlC coating oxidized at 1100 °C for 10 min:
a) morphology of Ti_2AlC coating; b) elemental distribution of Ti_2AlC coating; c) cross section morphology of oxide film on Zirlo alloy; d) distribution of oxygen

Li 等人^[28]在锆合金上制备了致密的 Ti_2AlC 涂层 (存在少量 TiC 、 Ti_3AlC 杂质相), 厚度约 12 μm , 以及~1.5 μm 厚的 TiC 扩散阻挡层。在 1000、1100、1200 °C 不同氧化时间内研究了纯蒸汽条件下的抗氧化性。1000 °C、20 min 氧化后, 形成了三层的氧化层结构——外表面 $\text{R-TiO}_2+\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、中间层 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和内部多孔 R-TiO_2 层, 且涂层与基体界面处形成了 Zr-Al 扩散层, 说明高温下 TiC 扩散阻挡层并不能起到作用。这不利于涂层维持较好的整体保护性能。1000 °C、30 min 氧化后, 涂层完全被氧化, 形成了 20 μm 厚的氧化层。因此, 为了进一步延长 1000 °C 蒸汽气氛下的氧化时间, 需要制备更厚的 Ti_2AlC 涂层和更好的扩散阻挡层。

Zhang 等人^[29]在 Inconel 600 基体上沉积 100 μm 厚的 Ti_2AlC 涂层 (并不是纯相 Ti_2AlC), 研究了涂层的等温氧化行为。在 200、400 °C 氧化 5 h 后, 涂层的形态和晶体结构保持稳定。1000 °C/5 h 氧化后, 涂层转化为 TiO_2 和 Al_2O_3 的混合物, 由于缺少连续的 Al_2O_3 层, 导致 100 μm 的 Ti_2AlC 涂层几乎完全被氧化。Al 倾向于在高温下扩散到晶粒的边界, 并且形成 Al_2O_3 嵌入 TiO_2 的三维网络, 而不是二维连续的 Al_2O_3 层。在该涂层中, 没有观察到 Al 元素的内扩散行为 (基底为锆合金)。考虑到使用的基体是铬镍铁合金, 因此可以将其用作过渡层, 阻止 Al 元素向锆合金的扩散。

对于含铝的涂层, 还存在一个人们研究较少的问题

题。就是当氧化铝薄膜暴露于 350 °C 和 20 MPa 的高压釜中后, 氧化铝薄膜转变成无保护性的勃姆石 (AlOOH)。此外, 实验结果证明了氧化铝在亚临界水中有显著的溶解度, 但超临界水条件下的氧化铝是不溶且稳定的^[30-31]。因此, 氧化铝基涂层不适用于轻水反应堆的正常工况。Roberts 等人^[32]采用磁控溅射在 ZIRLO 合金基体上沉积了 Ti-Al-C 以及 Cr-Al-C 涂层, 在 360 °C 的高压釜中进行 14 天的腐蚀测试。同样氧化生成了 $\text{AlO}(\text{OH})$ 勃姆石、 TiO_2 和 Cr_2O_3 。在正常工况下, 含铝 MAX 涂层的使用还有待进一步考察。

关于 MAX 相, 碳或氮的反应问题和氧化释放对结构致密性的影响同样具有重要意义。Li 等人^[33]研究发现。在 900~1100 °C 温度下, Cr_2AlC 涂层中由氧化导致的 Al 耗尽, 使得 Cr_2AlC 转变为 Cr-C 相^[30]。文献对 CrN 涂层空气中的氧化行为进行了研究。在 860 °C 的氧化温度下, CrN 涂层中的 N 向外扩散, 基体附近形成明显的 N 贫乏区域, 随着温度升高, N 贫乏区域扩大。这表明在氧化温度升高后, N 会扩散和逸出, 导致了孔洞形成, 如图 5 所示。这种多孔结构如果稳定, 其多界面的特性应用到抗辐照领域或许会有好的效果。

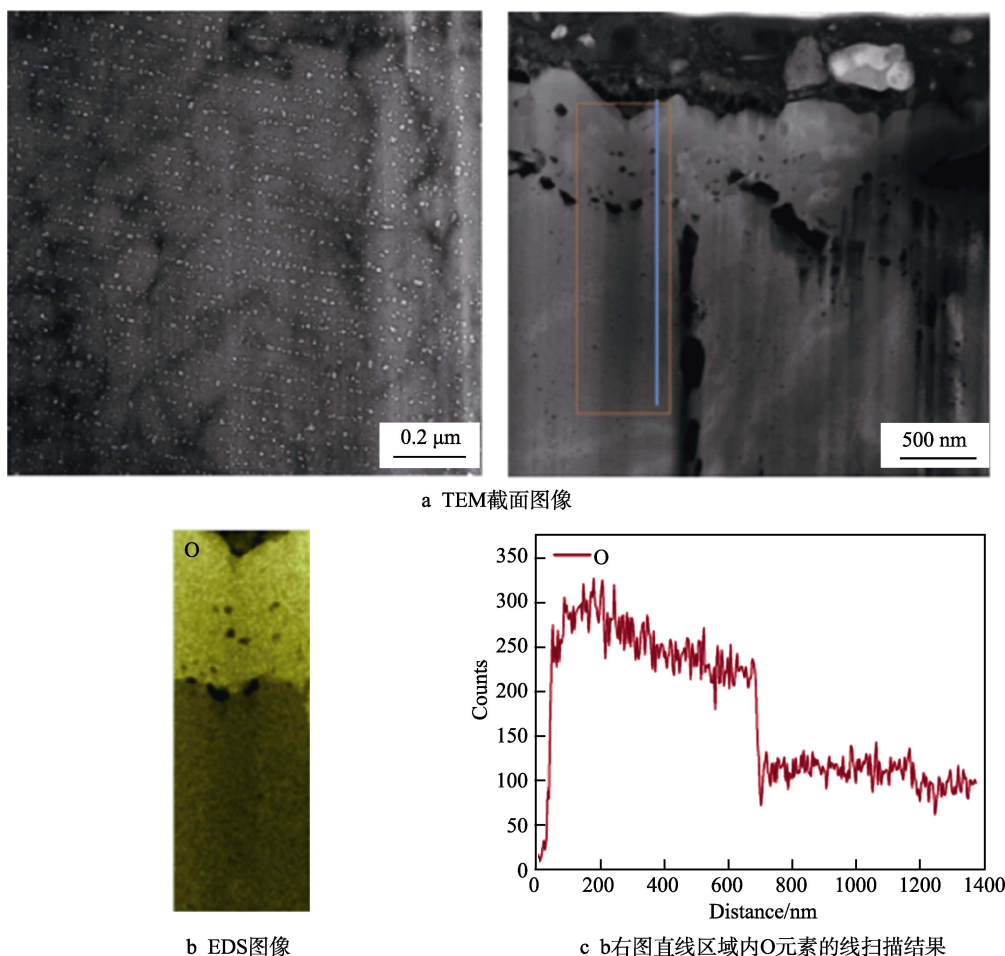


图 5 CrN 涂层在 960 °C 氧化后的 TEM 截面图像及元素分析

Fig.5 TEM images of cross-section and elemental analysis of CrN coating after oxidation at 960 °C: a), b) TEM images of cross-section; c) EDS image; d) line-scan results of O element in areas labeled in b)

1.4 复合涂层

复合涂层通常通过多步骤的涂层制备, 是进一步对主体涂层进行改良, 如提高涂层的致密度和稳定性等。文献通过等离子体电解氧化和电泳沉积工艺这两个手段结合将石墨颗粒引入到氧化锆涂层中, 发现渗入纳米颗粒的涂层表现出更好的耐蚀性。在氧化锆层渗入纳米颗粒后的涂层具有更高的腐蚀电位与更低的腐蚀电流密度, 原因是石墨纳米颗粒的掺入有效地

密封了涂层中的微孔, 提高了其电化学腐蚀性能。此外, 在氧化锆涂层里面引入纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ 颗粒也会诱导涂层中 m-ZrO₂ 向 t-ZrO₂ 的相变。

在主体涂层和基体之间引入一个过渡层, 可增加涂层的结合力, 并且减少两者之间的元素扩散。Yang 等人^[34]采用弧离子镀 (MAIP) 在 Zr-4 合金表面制备了 Cr/TiAlN 涂层和 Cr/TiAlSiN 涂层。作为 Zr-4 合金涂层的过渡层, Cr 具有良好的耐热腐蚀性, 它不仅可以提高涂层本身的修复能力, 还可以有效缓解因锆合

金与含铝涂层之间热膨胀系数的差异对薄膜与基体粘附性能的影响。在 310 °C、12 MPa 的腐蚀环境中进行 15 天的实验,发现 Cr/TiAlSiN 涂层的耐腐蚀性优于 Cr/TiAlN 涂层。虽然两种涂层都形成了 Cr_2O_3 保护膜,但由于 Si 的存在, TiAlSiN 涂层的晶粒得到了细化,有利于 Al 的进一步扩散,涂层表面的 Al 含量大大增加,促进了 Al_2O_3 的优先生成,抑制了锐钛矿型 TiO_2 向疏松的金红石型 TiO_2 的转变,优化了 Cr/TiAlSiN 涂层的耐腐蚀性。

Tang 研究了含有 TiC 扩散屏障层的 Ti_2AlC 在 800 °C 高温蒸汽氧化下对基体的保护作用。涂层的总厚度为 5.5 μm (500 nm TiC 阻挡层)。研究结果表明, Ti_2AlC /TiC 涂层比单层的 Ti_2AlC 涂层表现出更好的高温抗氧化性。因为 TiC 层的存在抑制了在高温氧化过程中 Al 的向内扩散,维持了涂层中 Al 含量在较高的水平,如图 6 所示^[35]。

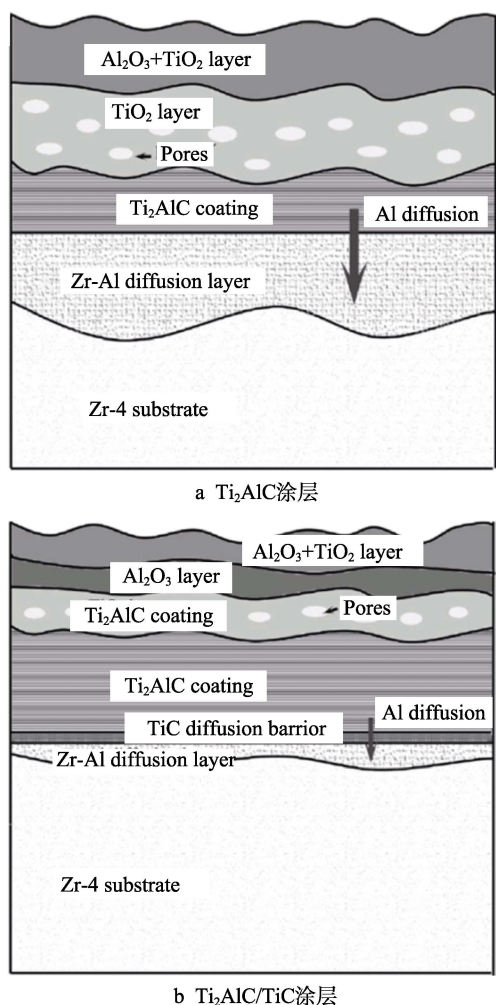


图 6 氧化膜分层现象和 Zr-Al 扩散界面层的演变
Fig.6 Oxide film stratification and the evolution of the Zr-Al diffusion interface layer: a) Ti_2AlC coating; b) Ti_2AlC /TiC coating

大量文献研究了 FeCrAl 涂层在高温下的抗氧化性,实验结果表明,由于涂层与基体之间发生互扩散,

并形成脆性相,使涂层和基体界面出现分层以及显微裂纹,导致抗氧化性能降低。有人提出在 Zr 合金上沉积 Mo 层作为 FeCrAl 涂层系统中的 Fe 扩散阻挡层,1200 °C、20 min 的空气氧化实验后,对于直接沉积在 Zr 合金上的 FeCrAl 涂层,反应性元素 Fe 向锆合金基体中发生显著的扩散,偏析的微观结构通常形成共晶产物。Mo 层的存在成功地抑制了 Fe 扩散,如图 7 所示^[36]。此外,还有学者通过等离子体电解氧化合成 ZrO_2 过渡层,1000 °C、3800 s 的氧化实验后, ZrO_2 /FeCrAl 涂层氧化抛物线速率常数是锆合金的 5%。随着氧化时间的增加,更多的 Fe 和 Cr 元素扩散到 ZrO_2 过渡层中,但没有向 Zr-4 基底进一步扩散。这表明 ZrO_2 缓冲层可以有效地防止 FeCrAl 和 Zr-4 合金之间的相互扩散,从而提高锆合金的高温抗氧化性能^[37]。但是溅射的 ZrO_2 在后期极易发生马氏体相变,产生明显的裂纹。因此,作为陶瓷缓冲层,需要确保在使用温度范围内无相变过程。

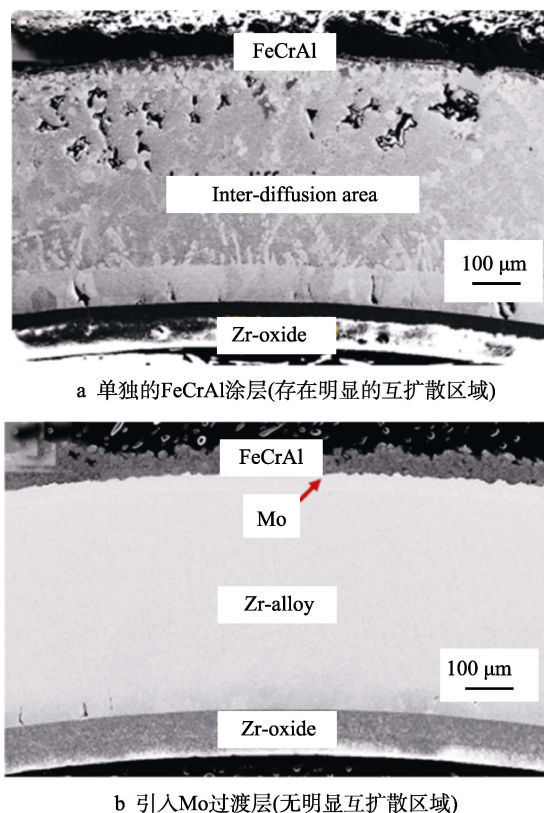


图 7 FeCrAl 涂覆的包壳管在 1200 °C 下氧化 20 min 后的 SEM 截面

Fig.7 SEM cross-section of FeCrAl coated cladding tubes after oxidation at 1200 °C for 20 min: a) only FeCrAl coating (with distinct interdiffusion regions); b) introduction of Mo transition layer (no obvious interdiffusion region)

1.5 多层膜涂层

多层膜涂层会掩盖存在于单个涂层中的缺陷,其设计结合了单个涂层的优势(如力学性能和抗氧化性能),避免了单层膜的劣势(如脆性和不稳定性等)。

界面层可以作为扩散屏障层阻碍裂纹的发展、电荷的转移和元素扩散, 进而减缓氧化腐蚀的速率, 较低的氧化速率同时也意味着氧化层中的生长应力较低。多层膜内部的残余应力比单层膜小, 这是界面导致应力释放、能量耗散及应力集中减少的缘故。当单层膜厚度很薄时, 其内部生长的缺陷会部分扩散至界面处泯灭。考虑到含 Al 涂层不耐水热环境的腐蚀, 文献对 TiN/TiAlN 多层膜涂层进行了抗腐蚀性研究^[41], 通过引入 TiN 层来抑制 AlO(OH) 相的形成。在 360 °C、18.7 MPa 的反应釜中进行 90 天的水热反应, 实验证明, 1 μm 厚的 TiN 层能够对 AlO(OH) 相的形成起到抑制作用, 且涂层没有发生脱落, 与基体之间结合较好。

Saladukhin 对 ZrSiN 纳米复合涂层和 ZrN/SiN_x 多层膜涂层的热稳定性和抗氧化性进行了研究。对于 Zr-Si-N 纳米复合涂层, 随着 Si 含量的增加, 涂层的抗氧化性一定程度提高, 但是 950 °C 空气退火后, 涂层表面出现裂纹, 并且在涂层/基底界面处有局部分层现象。对于 ZrN/SiN_x 多层膜涂层, 950 °C 空气退火后, ZrN/SiN_x (10 nm/5 nm) 涂层出现脱落并产生裂纹; 而 ZrN/SiN_x (5 nm/10 nm、2 nm/5 nm) 涂层依然完整, 没有裂纹形成, 涂层与基体之间结合良好。实验结果表明, 通过调整不同属性单层膜的厚度和界面密度, 涂层的抗氧化性提高^[38]。文献[39]对不同调制周期的 TiAlSiN/CrAlYN 多层膜进行了高温抗氧化性研究, 多层膜的设计结合了 TiAlSiN 层的高硬度以及 CrAlYN 层良好的抗氧化性。实验结果表明, 多层膜比单层的 TiAlSiN 和 CrAlYN 涂层具有更优异的抗高温氧化性, 而且表现出很高的硬度。在 1000 °C 的空气环境下退火 1 h 后, 氧元素渗透于整个单层的涂层, 却仅分布在表面, 且在多层膜的表面很难观察到有裂纹的产生, 然而在单层的涂层表面发现有大的裂纹存在。文献[40]对 NiCrAlYSiHfN/Al_xN 多层膜涂层在 1100 °C 空气中进行了循环氧化测试。多层膜在退火过程中发生扩散, 界面变得模糊, 而且在涂层与基体界面处形成了 10 μm 厚的相互扩散区域。对于单层 NiCrAlYHfSi 涂层, 在 1100 °C、220 次循环氧化后, 出现了大面积的氧化层剥落现象, 而多层膜涂层的表面仍然是完整且致密的, 没有观察到涂层脱落, 氧化膜厚度达到了 1.8~2.3 μm, 氧化物主要是 α-Al₂O₃。

2 涂层在锂离子腐蚀环境下的行为

由于核动力反应堆一回路冷却水中加入了化学添加剂, 因而会影响燃料原件包壳锆合金的腐蚀行为, 特别重要的是加入氢氧化锂后, 容易在氧化膜内富集, 从而显著影响其氧化行为, 这都直接影响了核电站的安全性和经济性。因此, 针对冷却介质的水化学特性, 加入氢氧化锂后, 研究锆合金包壳的腐蚀行

为具有重要的实际意义^[42]。锆合金在 LiOH 中的腐蚀规律(高温高压腐蚀和常温电化学腐蚀)可描述如下: 1) LiOH 浓度相对较低时, 锆合金的腐蚀行为与其在去离子水中几乎无差别。LiOH 浓度超过 0.01 mol/L 时, 其腐蚀转折时间大大缩短, 转折后的腐蚀速率也较明显的提高^[43]。2) 当氢氧化锂浓度达到 0.1 mol/L 时, 锆合金腐蚀转折前的阶段已经不明显, 转折后的腐蚀速度大大提升。在 0.7~1 mol/L 氢吸收率大大提升, 腐蚀加剧^[44]。3) 腐蚀速率与氢氧化锂浓度并非简单的关系(常温电化学腐蚀), 氢氧化锂对腐蚀速率的影响似乎不仅取决于 LiOH 的浓度^[45], 例如在 Li⁺ 浓度低于 2.2×10⁻⁶ mg/L 时, 腐蚀速率却低于 H₂O 中的腐蚀速率。然而, Li⁺ 浓度高于 3.5×10⁻⁶ mg/L 时, 腐蚀速率明显提高^[46]。

目前已经提出了几种假设来解释这些现象: 由氧化锆晶格中的锂取代锆引起的氧化物中阴离子空位的增加^[47]; 在超过 0.1 mol/L LiOH 水溶液里暴露的氧化锆薄膜中, t-ZrO₂ 优先溶解而引起孔隙的产生^[48]; OH⁻ 在氧化膜中比 O⁻² 扩散得更快, 提高了 Zircaloy-4 的腐蚀速率, 并促使四方氧化锆(t-ZrO₂) 向单斜氧化锆的转变(m-ZrO₂)^[49]。研究者就如何分析和改善氢氧化锂中的腐蚀行为进行了一些探索。

2.1 调控工艺条件和合金组分

文献[50]研究了 Zircaloy-4 和 Zr-1.5Nb-0.4Sn-0.2Fe-0.1Cr (HANA-4) 在 360 °C 纯水和含有 7×10⁻⁵ mg/L Li 的 360 °C 水中的腐蚀行为。发现 Sn 浓度的降低和 Nb 的加入是形成保护性氧化物的主要原因, 从而提高了 HANA-4 的耐腐蚀性。然而, 由于在该研究中没有单独研究 Sn 还原和 Nb 添加的效果, 因此难以澄清哪种效应更显著。此外, 有人报道添加微量的硫提高了 Zr-4 合金在 360 °C/18.6 MPa 且含有 0.01 mol/L LiOH 水溶液中的耐蚀性^[51], 且随着硫含量的增加, 对耐蚀性的改善作用越明显。在制备的含硫锆合金中, 固溶在合金 α-Zr 基体中的硫含量小于 140 μg/g, 多余的硫以四方结构的 Zr₉S₂ 相析出。微量硫的添加, 可以有效地延缓氧化膜中孔隙和裂纹的形成以及 ZrO₂ 晶粒由柱状晶向等轴晶的演化, 从而提高了合金的耐蚀性。

将经过不同加工工艺处理的 N18 锆合金样品放入高压釜中^[52], 在 360 °C/18.6 MPa/0.01 mol/L LiOH 水溶液中进行 310 天的长期腐蚀。结果表明, 样品在冷轧退火处理之前进行 β 相水淬处理, 得到尺寸在几十纳米均匀弥散分布的第二相, 其耐腐蚀性能最好。

2.2 表面涂层处理

上海大学周邦新等研究了表层氧化膜在 360 °C/18.6 MPa 的 0.01 mol/L LiOH 水溶液中的抗腐蚀行为。利用电化学阻抗谱技术研究了锂离子的扩散行

为。结果表明,腐蚀转折前,锆合金表面氧化膜层比较致密,EIS谱表现为单一容抗弧。进一步的腐蚀氧化导致氧化膜的外层逐渐形成微孔或微裂纹,氧化膜演化为外层疏松而内层致密的双层结构,阻抗谱也由单一容抗弧演变为双容抗弧,并出现高频弧减小而低频弧增大的现象。高频部分反映疏松膜层的信息,而低频部分反映致密膜层及电荷转移过程的信息。腐蚀转折后,外层氧化膜失去保护性,腐蚀介质更接近金属表面,并且形成局部腐蚀环境,使得局部金属表面难以形成保护性良好的致密氧化膜。在EIS谱中表现为两个容抗弧的快速减小与氧化质量增量快速增大,两个拟合电阻值和腐蚀电位均迅速下降^[53]。可以看出,电化学阻抗谱技术准确地表征了腐蚀转折过程,且局部腐蚀环境的恶化使锆合金呈加速腐蚀状态。Wang等人^[54]通过在硅酸盐电解质中的微弧氧化制备了具有内部阻挡层和外部稀疏层的涂层。通过引入Si组分,使得t-ZrO₂向m-ZrO₂的相转变受到抑制,涂层孔隙和裂缝少。动电位极化曲线显示,涂层样品具有高的耐腐蚀性。通过浸入LiOH溶液中进行的EIS测量和拟合数值结果表明,浸泡初期,良好的耐腐蚀性取决于内部阻挡层的保护。之后腐蚀性溶液通过局部孔隙和阻挡层中的裂缝渗透到Zircaloy-4基体,导致基体腐蚀。

锆合金表面MAO涂层的保护作用还可通过Zeta电位进行表征。在 1.5×10^{-3} mg/L B³⁺+ 2.3×10^{-6} mg/L Li⁺混合溶液、0.5 mol/L LiOH溶液和0.6 mol/L NaCl溶液中,MAO涂层的低频阻抗约为 6.1×10^7 、 3.2×10^7 、 $2.1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$,分别比锆合金高约两个数量级。这意味着这些溶液中的MAO涂层比裸露的锆合金具有更好的耐腐蚀性。研究者从Zeta电位的角度揭示了这一问题^[55]。在反应堆冷却剂中,锂离子的存在会加剧锆合金的腐蚀。在含Li溶液中,MAO涂层的zeta电位为-27 mV,高于裸露锆合金的Zeta电位(-42 mV)。这意味着涂层从溶液中吸附锂离子的能力比较低,从而保护锆合金基底免受锂离子的腐蚀。因此,MAO处理可以改善锆合金的耐腐蚀性。

3 涂层的辐照响应以及对耐腐蚀性的影响

随着辐照剂量的增加,锆合金的耐腐蚀性趋于降低。这主要是因为辐照诱导高密度位错环和点缺陷的形成,而这些缺陷为氧提供了快速扩散的通道。同时,在氧化物膜表面附近的区域,由于离子轰击,产生了更高浓度的Zr空位,引起了空位和离子浓度梯度,增加了基体到表面电场强度,电子向氧化物表面的移动加快,氧化加速。此外,需要注意一点,Zr-4合金的电化学行为对表面比较敏感,因此容易受到辐照的影响^[59-61]。

氧化锆涂层作为锆合金表面自然生长的钝化层,其辐照行为受到广泛关注。辐照可以诱导M-T-C相的相变。可利用这种效应在锆合金上生长立方氧化锆涂层,以防止氧化锆在辐照过程中发生相变。到目前为止,相关文献已经提出了许多辐照诱导腐蚀的机理,包括能带结构改变对辐照下氧化膜电导率的影响,氧化膜中析出物的导电行为及其分解的影响,以及辐照增强氧化膜裂纹等。辐照可以通过氧化物的碰撞区增加禁带中氧化膜的局部导电性^[56-58]。最近的一项研究表明^[62],预氧化的锆合金在辐照下,ZrO₂会形成缺陷,并且与未辐照的材料相比,辐照可以诱导氧化速率的提高。然而,他们使用He离子将最大辐照剂量限制为0.36DPA,该值低于相变临界值,且氧化时间很长,因此减弱了辐照的影响。值得注意的是,原位生长的氧化物通常含有应力和裂缝,特别是金属/氧化物的界面,无法很好地表征单纯的辐照对氧化物的影响。

从上面的讨论可以看出,研究人员主要关注于辐照诱导Zr合金的变化或氧化过程中表面氧化层的生长。虽然锆合金的氧化膜具有良好的耐腐蚀性以保护锆合金,但原位形成的氧化膜通常具有孔隙和微裂纹,这些缺陷将导致氧化膜在工作条件下失效,并且影响辐照效应的研究。因此得到的启发是,如何通过实验手段实现过热水反应和辐照效应的结合,增强氧化锆的稳定性,并为先进的核能系统定制材料特性。笔者课题组在锆合金表面溅射出一层氧化锆,而后用Ar⁸⁺轰击,研究辐照对增强涂层抗腐蚀性的机理。离子辐照可以促进氧化锆中m-ZrO₂(单斜相)向t-ZrO₂(四方相)转变,同时辐照产生的氧间隙-空位对能稳定t-ZrO₂。高温高压(360℃,16.4 MPa)腐蚀氧化实验表明,t-ZrO₂的稳定性能增强抗氧化能力^[63]。

氮化锆同时具有金属和陶瓷的性质,如高熔点、高硬度(30~35 GPa)、良好的耐磨性和高热稳定性,同时具有较低的中子俘获面积,因此被当作一种保护涂层用于核反应堆中。Craciun等人^[64]将ZrN薄膜沉积在硅片上,利用800 keV的氦离子轰击其表面。当辐照的剂量高时,表现为晶格常数和晶粒尺寸变得更大,同时其纳米压痕的弹性模量和硬度下降。对于ZrN薄膜的晶格常数以及力学性能随辐照剂量变化的原因,需要进一步的实验才能阐明。Lu等人^[65]在重离子辐照中发现,ZrN薄膜与硅基底出现了界面反应,形成了ZrSi。氮化钛在物理性能上与氮化锆有很多相似之处。Wang等人^[66]主要研究在高剂量($4 \times 10^{16} \sim 10^{17} \text{ cm}^{-2}$)He⁺离子辐照时,晶界对于抗辐照所起到的作用。当晶粒尺寸为100 nm时,其辐照损伤层的厚度为35 nm;但当晶粒尺寸为8 nm时,辐照损伤层仅为5 nm。更小的晶粒尺寸拥有更多的晶界,因此,他们认为晶界作为一种有效的“存储器”,来储存辐照产生的损伤以及外来的杂质。此外,电阻

率显示 TiN 薄膜的物理性能在辐照后并没有明显的降低。

碳化硅作为一种陶瓷材料应用于核包壳材料受到了广泛的关注。Zhang 等人在硅片上制备非晶的 SiC 薄膜, 经过 Xe (5 MeV, $1.15 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) 辐照后, 发现了非晶的 SiC 薄膜出现了结晶的情况。因为非晶本身比纳米晶拥有更大的系统自由能, 离子辐照为晶体的形核和长大提供了额外的能量。此外, 薄膜中的 C—C 键由低能量 sp^3 杂化 (3.7 eV) 转变成了高能量 sp^2 杂化 (6.42 eV)。这一转变使得 SiC 晶粒的生长变得困难^[67]。

在实际应用过程中, 在现有商业用的合金包壳材料上制备涂层保护显得更有意义。Alexander 等人^[68]在合金钢上制备了一系列 (TiZrHfVNbTa)N 高熵薄膜, 在经过高剂量 (10^{17} cm^{-2}) 低能量 Au^- 辐照后, 表面的非晶高熵合金薄膜出现了结晶的现象, 并且并没有择优取向, 同时薄膜的硬度升高。这表明辐照增强了其表面的力学性能, 从而提高了整个体系的辐照稳定性。铬作为包壳材料的涂层, 先前的研究表明, Cr 涂层无论是在高温高压釜中, 还是在模拟失水事故下的高温水蒸气中, 都展现了其良好的抗氧化腐蚀性能, 但是对 Cr 涂层抗辐照能力的研究却很少。Wu 等人^[69]在 Zr-4 合金上用 CVD 制备了 Cr 涂层, 而后用 20 MeV Kr^{8+} 进行辐照实验。与上述其他研究不同的是, 其辐照温度为 400 °C, 这更接近轻水堆堆芯的实际温度。研究发现, 原始样品中的界面处出现了 C14 和 C15 型两种类型的 $\text{Zr}(\text{Fe}, \text{Cr})_2$ 拉夫斯相, 然后经过辐照后, 原子排列一直保持原始状态, 但是 C15 型的相消失。主要是因为来自 Zr-4 基底中的 Fe 扩散到界面上, Fe 的扩散能稳定 C14。针对于 Fe 经过辐照后在 Cr/Zr 的界面中含量的增加, 到底是由于离子束的混合还是辐照引起的, 文中并未指出。同时, 该研究只是在离子辐照的情况下进行的, 并且实验时间短, 对于长时间的堆芯内中子辐照的情况下会有什么表现, 还需要进一步的研究。

4 结语

用于核级锆材防护研究的涂层主要包括: 非金属材料涂层、金属材料涂层以及 MAX 相涂层。目前涂层研究的应用范围普遍具有局限性, 侧重于高温蒸汽腐蚀。氧化硅和氧化铝等高温下致密稳定的氧化膜, 在正常工况下的稳定性大打折扣。金属材料涂层相对来说更加具有吸引力, 在满足中子经济性和涂层厚度要求的前提下, 可进一步研究其抗辐照行为。组合涂层和多层膜涂层结合了单层结构的优势, 受到越来越多关注。关于多层膜涂层的元素选择和调制结构, 应避免“炒菜式”的选择方法。可建立准确的结构性能仿真模型, 依据理论和经验数据对模型的力学性能、抗腐蚀

和抗辐照进行预测, 并通过“理论解析-仿真模拟-实验测试”这一思想开展高通量的实验, 构建不同尺度间的联系, 加速多层膜结构的筛选及高效确定。

此外, 材料界面处的元素互扩散、元素偏析和微合金化现象对涂层性能的影响需要进行细致的研究。可借助球差电镜等微观结构表征手段, 结合系统热力学和动力学规律对其微观作用机制进行探索。考虑到多元涂层体系氧化过程中元素迁移 (包括阴离子和氧离子扩散) 的复杂性, 可基于基础的材料物理、化学和材料学的数据, 如原子尺寸差异、扩散激活能、混合焓、电负性差异及价电子浓度等, 构建与涂层性能相关的成分、组织和扩散之间的内在联系。目前第一性原理计算已经实现了对预测结果的再现性, 是原子、电子层次材料改性设计的重要手段。可基于 DFT 建立从原子排列到相的形成、显微组织的微观界面、材料宏观性能和使用寿命之间的相互关系。

参考文献:

- [1] HORVATH A, RACHLEW E. Nuclear power in the 21st century: Challenges and possibilities [J]. *Ambio*, 2016, 45(1): 38-49.
- [2] ZINKLE S J, WAS G S. Materials challenges in nuclear energy[J]. *Acta materialia*, 2013, 61(3): 735-758.
- [3] 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.
- [4] PINT B A. Performance of FeCrAl for accident-tolerant fuel cladding in high-temperature steam[J]. *Corrosion reviews*, 2017, 35(3): 167-175.
- [5] LAPAUW T, TYTKO D, VANMEENSEL K, et al. $(\text{Nb}_x\text{Zr}_{1-x})_4\text{AlC}_3$ MAX phase solid solutions: processing, mechanical properties, and density functional theory calculations[J]. *Inorganic chemistry*, 2016, 55(11): 5445-5452.
- [6] NELSON A T, SOOBY E S, KIM Y J, et al. High temperature oxidation of molybdenum in water vapor environments[J]. *Journal of nuclear materials*, 2014, 448(1-3): 441-447.
- [7] DUAN Z, YANG H, SATOH Y, et al. Current status of materials development of nuclear fuel cladding tubes for light water reactors[J]. *Nuclear engineering and design*, 2017, 316: 131-150.
- [8] REISS H, HELLER A. The absolute potential of the standard hydrogen electrode: a new estimate[J]. *The journal of physical chemistry*, 1985, 89(20): 4207-4213.
- [9] SCHUERZ S, FLEISCHANDERL M, LUCKENEDER G H, et al. Corrosion behaviour of Zn-Al-Mg coated steel sheet in sodium chloride-containing environment[J]. *Corrosion science*, 2009, 51(10): 2355-2363.
- [10] HERMAN H. Plasma-sprayed coatings[J]. *Scientific American*, 1988, 259(3): 112-117.
- [11] PAPYRIN A, KOSAREV V, KLINKOV S, et al. Cold spray technology[M]. Amsterdam: Elsevier, 2006.

- [12] PIERSON H O. Handbook of chemical vapor deposition: Principles, technology and applications[M]. New York: William andrew, 1999.
- [13] MATTOX D M. Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing[M]. New York: William andrew, 2010.
- [14] KELLY P J, ARNELL R D. Magnetron sputtering: A review of recent developments and applications[J]. Vacuum, 2000, 56(3): 159-172.
- [15] MICHAU A, MAURY F, SCHUSTER F, et al. High-temperature oxidation resistance of chromium-based coatings deposited by DLI-MOCVD for enhanced protection of the inner surface of long tubes[J]. Surface and Coatings Technology, 2018, 349: 1048-1057.
- [16] KIM H G, KIM I H, JUNG Y I, et al. Development of surface modified Zr cladding by coating technology for ATF[J]. Top Fuel, 2016, 138: 1157-1163.
- [17] ASHCHEULOV P, ŠKODA R, ŠKAROHLÍD J, et al. Thin polycrystalline diamond films protecting zirconium alloys surfaces: From technology to layer analysis and application in nuclear facilities[J]. Applied surface science, 2015, 359: 621-628.
- [18] AL-OLAYYAN Y, FUCHS G E, BANEY R, et al. The effect of Zircaloy-4 substrate surface condition on the adhesion strength and corrosion of SiC coatings[J]. Journal of nuclear materials, 2005, 346(2/3): 109-119.
- [19] YEOM H, LOCKHART C, MARIANI R, et al. Evaluation of steam corrosion and water quenching behavior of zirconium-silicide coated LWR fuel claddings[J]. Journal of nuclear materials, 2018, 499: 256-267.
- [20] RIBIS J, WU A, BRACHET J C, et al. Atomic-scale interface structure of a Cr-coated Zircaloy-4 material[J]. Journal of materials science, 2018, 53(14): 9879-9895.
- [21] IDARRAGA-TRUJILLO I, LE Flem M, BRACHET J C, et al. Assessment at CEA of coated nuclear fuel cladding for LWRs with increased margins in LOCA and beyond LOCA conditions[J]. Top fuel, 2013, 1: 15-19.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] 黄鹤, 邱长军, 陈勇, 等. 锆合金表面磁控溅射与多弧离子镀 Cr 涂层的高温抗氧化性能[J]. 中国表面工程, 2018, 31(2): 51-58.
HUANG H, QIU C J, CHEN Y, et al. High temperature oxidation resistance of magnetron sputtering and multi-arc ion plating Cr films on zirconium alloy[J]. China Surface Engineering, 2018, 31(2): 51-58.
- [25] 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.
- [26] ZHANG W, TANG R, YANG Z B, et al. Preparation, structure, and properties of an AlCrMoNbZr high-entropy alloy coating for accident-tolerant fuel cladding[J]. Surface and coatings technology, 2018, 347: 13-19.
- [27] DONG Y, GE F, MENG F, et al. Improved oxidation resistance of zirconium at high-temperature steam by magnetron sputtered Cr-Al-Si ternary coatings[J]. Surface and coatings technology, 2018, 350: 841-847.
- [28] LI W, WANG Z, SHUAI J, et al. A high oxidation resistance Ti₂AlC coating on Zirlo substrates for loss-of-coolant accident conditions[J]. Ceramics international, 2019, 45(11): 13912-13922.
- [29] ZHANG Z, LAI D M Y, LIM S H, et al. Isothermal oxidation of the Ti₂AlC MAX phase coatings deposited by kerosene-fuelled HVOF spray[J]. Corrosion science, 2018, 138: 266-274.
- [30] LI J J, LI M S, XIANG H M, et al. Short-term oxidation resistance and degradation of Cr₂AlC coating on M38G superalloy at 900-1100 °C[J]. Corrosion science, 2011, 53(11): 3813-3820.
- [31] HUI R, COOK W, SUN C, et al. Deposition, characterization and performance evaluation of ceramic coatings on metallic substrates for supercritical water-cooled reactors[J]. Surface and coatings technology, 2011, 205(11): 3512-3519.
- [32] ROBERTS D A. Magnetron sputtering and corrosion of Ti-Al-C and Cr-Al-C coatings for Zr-alloy nuclear fuel cladding[D]. Tennessee: University of Tennessee-Knoxville, 2016.
- [33] MENG C, YANG L, WU Y, et al. Study of the oxidation behavior of CrN coating on Zr alloy in air[J]. Journal of nuclear materials, 2019, 515: 354-369.
- [34] YANG Z, FAN X F, QIU C J, et al. High temperature and high pressure flowing water corrosion resistance of multi-arc ion plating Cr/TiAlN and Cr/TiAlSiN coatings[J]. Materials research express, 2019, 6(8): 086449.
- [35] TANG C, STEINBRUECK M, STUEBER M, et al. Deposition, characterization and high-temperature steam oxidation behavior of single-phase Ti₂AlC-coated Zircaloy-4[J]. Corrosion science, 2018, 135: 87-98.
- [36] 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.
- [37] WANG Y, TANG H, HAN X, et al. Oxidation resistance improvement of Zr-4 alloy in 1000 °C steam environment using ZrO₂/FeCrAl bilayer coating[J]. Surface and coatings technology, 2018, 349: 807-815.
- [38] SALADUKHIN I A, ABADIAS G, UGLOV V V, et al. Thermal stability and oxidation resistance of ZrSiN nanocomposite and ZrN/SiN_x multilayered coatings: A comparative study[J]. Surface and coatings technology, 2017, 332: 428-439.
- [39] MORI T, NOBORISAKA M, WATANABE T, et al. Oxidation resistance and hardness of TiAlSiN/CrAlYN multilayer films deposited by the arc ion plating method[J]. Surface and coatings technology, 2012, 213: 216-220.
- [40] REN P, YANG Y, LI W, et al. Cyclic oxidation behavior of a multilayer composite coating for single-crystal superalloys[J]. Corrosion science, 2018, 145: 26-34.
- [41] 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.
- [42] 刘文庆. 合金元素及水化学对锆合金耐腐蚀性能影响

- 的研究[D]. 上海: 上海大学, 2002.
- LIU W Q. Effect of alloying elements and hydrochemistry on corrosion resistance of zirconium alloys [D]. Shanghai: Shanghai University, 2002.
- [43] 刘文庆, 周邦新. Zr-4 合金在 LiOH 水溶液中腐蚀机理的概述[J]. 核动力工程, 2001(1): 65-69.
- LIU W Q, ZHOU B X. Issues of corrosion mechanism for Zircaloy-4 in aqueous lithium hydroxide solution[J]. Nuclear power engineering, 2001(1): 65-69.
- [44] MULLER S, LANZANI L. Corrosion of zirconium alloys in concentrated lithium hydroxide solutions[J]. Journal of nuclear materials, 2013, 439(1-3): 251-257.
- [45] WAHEED A A F, KANDIL A H T, HAMED H M. Electrochemical corrosion of Zircaloy-2 under PWR water chemistry but at room temperature[J]. Annals of nuclear energy, 2016, 94: 168-174.
- [46] WAHEED A A F, KANDIL A H, KHAWASSEK Y M, et al. The impact of elevated lithium concentration 3.5 ppm on the corrosion rate of zirconium[J]. Journal of nuclear materials, 2017, 495: 27-32.
- [47] HANI M, HAMED C D, JEONG Y H, et al. Cation incorporation into zirconium oxide in LiOH, NaOH, and KOH solutions[J]. Journal of nuclear materials, 1999, 275(2): 221-224.
- [48] COX B, WU C. Transient effects of lithium hydroxide and boric acid on Zircaloy corrosion[J]. Journal of nuclear materials, 1995, 224(2): 169-178.
- [49] RAMASUBRAMANIAN N, PRECOANIN N, LING V C. Zirconium in the nuclear industry[J]. ASTM STP, 1994, 1245(378): 1994.
- [50] PARK J Y, YOO S J, CHOI B K, et al. Corrosion and oxide characteristics of Zr-1.5Nb-0.4Sn-0.2Fe-0.1Cr alloys in 360 °C pure water and LiOH solution[J]. Journal of nuclear materials, 2008, 373(1-3): 343-350.
- [51] 陈燕鹏, 姚美意, 黄娇, 等. 微量硫对 Zr-4 合金在 360 °C LiOH 水溶液中耐腐蚀性能的影响[J]. 腐蚀与防护, 2014, 35(2): 107-111.
- CHEN Y P, YAO M Y, HUANG J, et al. Effect of trace S addition on the corrosion resistance of Zr-4 in lithiated water at 360 °C[J]. Corrosion & protection, 2014, 35(2): 107-111.
- [52] 张欣, 姚美意, 周邦新, 等. 加工工艺对 N18 锆合金在 360 °C/18.6 MPa LiOH 水溶液中腐蚀行为的影响[J]. 金属学报, 2011, 47(9): 1112-1116.
- ZHANG X, YAO M Y, ZHOU B X, et al. Effect of thermal processing on the corrosion resistance of zirconium alloy N18 in LiOH aqueous at 360 °C/18.6 MPa[J]. Acta metall sin, 2011, 47(9): 1112-1116.
- [53] 杨波, 李谋成, 姚美意, 等. 高温高压水环境中锆合金腐蚀的原位阻抗谱特征[J]. 金属学报, 2010, 46(8): 946-950.
- YANG B, LI M C, YAO M Y, et al. In situ impedance characteristics of zirconium alloy corrosion in high temperature and pressure water environment[J]. Acta metall sin, 2010, 46(8): 946-950.
- [54] WANG Y M, FENG W, XING Y R, et al. Degradation and structure evolution in corrosive LiOH solution of microarc oxidation coated Zircaloy-4 alloy in silicate and phosphate electrolytes[J]. Applied surface science, 2018, 431: 2-12.
- [55] WEI K, CHEN L, QU Y, et al. Zeta potential of microarc oxidation film on zircaloy alloy in different aqueous solutions[J]. Corrosion science, 2018, 143: 129-135.
- [56] HOWLADER M M R, SHIYAMA K, KINOSHITA C, et al. The electrical conductivity of zircaloy oxide films[J]. Journal of nuclear materials, 1998, 253(1-3): 149-155.
- [57] SHIRVINGTON P J. Electron conduction through oxide films on Zircaloy-2[J]. Journal of nuclear materials, 1970, 37(2): 177-202.
- [58] PLOC R A. An electron microscope study of breakaway oxidation of zirconium at 623 K[J]. Journal of nuclear materials, 1980, 91(2-3): 322-328.
- [59] BAI X, WANG S, XU J, et al. Effect of self-ion bombardment damage on high temperature oxidation behavior of Zircaloy-4[J]. Journal of nuclear materials, 1998, 254(2-3): 266-270.
- [60] XU J, BAI X, AN J, et al. Effect of Ar ion irradiation on electrochemical behaviors of zircaloy-4[J]. Applied radiation and isotopes, 2000, 53(6): 1005-1010.
- [61] XU J, BAI X, AN J, et al. Comparison of electrochemical behaviors of zircaloy-4 irradiated by Ar and Zr ions[J]. Journal of materials science letters, 2000, 19(11): 943-945.
- [62] VERLET R, TUPIN M, BALDACCHINO G, et al. Influence of light ion irradiation of the oxide layer on the oxidation rate of Zircaloy-4[J]. Corrosion science, 2015, 98: 327-338.
- [63] CAO G, YUN Y, XU H, et al. A mechanism assessment for the anti-corrosion of zirconia coating under the condition of subcritical water corrosion[J]. Corrosion science, 2019, 152: 54-59.
- [64] CRACIUN D, SOCOL G, DORCIOMAN G, et al. Ar ions irradiation effects in ZrN thin films grown by pulsed laser deposition[J]. Applied surface science, 2015, 336: 129-132.
- [65] LU F, LANG M, HUANG M, et al. ZrSi formation at ZrN/Si interface induced by ballistic and ionizing radiations[J]. J Nuclear instruments and methods in physics research section B: Beam interactions with materials and atoms, 2012, 286: 266.
- [66] WANG H, ARAUJO R, SWADENER J G, et al. Ion irradiation effects in nanocrystalline TiN coatings[J]. Nuclear instruments and methods in physics research section B: Beam interactions with materials and atoms, 2007, 261(1-2): 1162-1166.
- [67] ZHANG L, JIANG W, AI W, et al. Ion irradiation induced nucleation and growth of nanoparticles in amorphous silicon carbide at elevated temperatures[J]. Journal of nuclear materials, 2018, 505: 249-254.
- [68] POGREBNJAK A D, YAKUSHCHENKO I V, BONDAR O V, et al. Irradiation resistance, microstructure and mechanical properties of nanostructured (TiZrHfVNBa)N coatings[J]. Journal of alloys and compounds, 2016, 679: 155-163.
- [69] WU A, RIBIS J, BRACHET J C, et al. HRTEM and chemical study of an ion-irradiated chromium/Zircaloy-4 interface[J]. Journal of nuclear materials, 2018, 504: 289-299.