

锆合金包壳表面涂层的制备进展

曾波¹, 范洪远¹, 常鸿², 王均¹

(1.四川大学 机械工程学院, 成都 610065; 2.四川成都齐兴真空镀膜有限公司, 成都 610200)

摘要: 锆因其极低的中子吸收截面、较高的熔点和优良的耐腐蚀性等特点, 在核技术领域得到大量应用, 主要作为核燃料的包壳材料。2011 年日本福岛核事故后, 事故容错燃料 (ATF) 的开发成为研究热点, 尤其着重提高包壳材料的抗高温氧化性, 而在锆合金表面制备涂层是提高该能力的重要途径之一。评述了锆合金包壳表面涂层的种类、性能、制备方法及各种方法的特点与发展。指出激光熔覆、等离子喷涂和冷喷涂都有沉积速率快、涂层厚的特点, 但涂层过厚将降低核燃料的中子经济性。激光熔覆和等离子喷涂制得的涂层内应力大, 存在较多气孔甚至微裂纹。冷喷涂涂层的应力和气孔得到改善, 但喷涂法都存在粉尘及噪声污染等问题。重点分析了磁控溅射法 (MS) 和电弧离子镀 (AIP) 两种物理气相沉积技术在包壳涂层制备中的应用现状、存在的问题及未来发展方向。指出磁控溅射法因沉积速率可控、涂层的内应力小及涂层组分可调整等优势而应用最广。电弧离子镀因涂层致密、结合力强而最具发展潜力。这为进一步促进锆合金表面涂层的制备与研究提供了参考。

关键词: 锆合金包壳; 涂层; 喷涂; 磁控溅射; 电弧离子镀

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)11-0106-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.11.010

Progress in Preparation of Zirconium Alloy Cladding Surface Coatings

ZENG Bo¹, FAN Hong-yuan¹, CHANG Hong², WANG Jun¹

(1.School of Mechanical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2.Chengdu Qixing Vacuum Coating Technology Co., Ltd, Chengdu 610200, China)

ABSTRACT: Zirconium is widely used in nuclear technology as the cladding materials of nuclear fuel because of its very low neutron absorption cross section, high melting point and excellent corrosion resistance. After the Fukushima nuclear accident in Japan in 2011, the development of accident tolerant fuel (ATF) has become a research hotspot, particularly focusing on improving the oxidation resistance of cladding materials at high temperature. Surface coating of zirconium alloy is one of the significant ways to improve the ability. The types, properties, preparation methods, characteristics and development of zirconium alloy cladding surface coatings were reviewed. It was pointed out that laser cladding, plasma spraying and cold spraying all had the characteristics of high deposition rate and large coating thickness, but too large coating thickness reduced the neutron economy of nuclear fuel. The coatings obtained by laser cladding and plasma spraying had large internal stress, many pores and even micro-cracks. The stress and pores of cold spray coating were decreased. There were some problems in spraying process, such as dust and noise pollution. The application status, existing problems and future development of

收稿日期: 2019-06-18; 修订日期: 2019-10-18

Received: 2019-06-18; Revised: 2019-10-18

作者简介: 曾波 (1995—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向是金属材料的表面处理。

Biography: ZENG Bo (1995—), Male, Master, Research focus: surface treatment of metallic materials.

通讯作者: 范洪远 (1962—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为表面工程技术和材料。邮箱: fanhy@scu.edu.cn

Corresponding author: FAN Hong-yuan (1962—), Male, Doctor, Professor, Research focus: surface engineering technologies and materials.
E-mail: fanhy@scu.edu.cn

magnetron sputtering (MS) and arc ion plating (AIP) in physical vapor deposition technology, were emphatically analyzed in the preparation of cladding coatings. It was pointed out that magnetron sputtering was most widely used because of the advantages of controllable deposition rate, low internal stress of coating and adjustable coating composition. Arc ion plating has the most development potential because of its compact coating and strong binding force. It provides a reference for further promoting the preparation and research of zirconium alloy surface coating.

KEY WORDS: zirconium alloy cladding; coating; spraying; magnetron sputtering; arc ion plating

锆因其非常低的热中子吸收截面、高硬度、优良的延展性和耐腐蚀性,在核技术领域得到了广泛应用。传统的应用于轻水堆 UO_2 燃料芯块-锆合金包壳的燃料体系在 50 多年的应用中,被不断优化改进^[1]。但 2011 年 3 月发生的日本核电站事故,暴露出了传统锆合金包壳可靠性存在的严重缺陷。在福岛核事故中,堆芯冷却剂流动中断,在失去冷却水事故 (Loss of coolant accident, LOCA) 条件下,燃料元件温度迅速升高^[2]。锆合金包壳在高温下发生氧化反应产生的大量氢气与热量,是导致爆炸事故及核泄漏的直接原因。基于此,核工业领域展开了对事故容错燃料 (Accident-tolerant fuels, ATF) 的研究与开发。

ATF 的发展目标之一就是通过对改善包壳材料在高温下的抗水蒸气氧化性,以提高安全裕量^[3]。独特的低中子吸收截面,使得锆合金替代材料的开发过程极为困难,因此,在锆合金包壳表面制备涂层,成为最有可能提高其高温抗氧化性的途径之一^[4-6]。

1 锆合金包壳涂层

用于锆合金包壳的涂层应具有良好耐磨性、耐蚀性及优异的抗高温氧化性,种类多为陶瓷材料和金属材料。陶瓷材料中主要有以 SiC 为代表的二元陶瓷和以 MAX 相为代表的三元陶瓷,它们都有着较高的硬度和耐磨性,几乎不被氧化和腐蚀。SiC 是较早用于 ATF 的涂层材料,其优异的抗氧化性早在 20 世纪 60 年代就被发现^[1]。包壳的 SiC 涂层即使在高温下,仍具有高强度、高硬度和良好抗辐照性,但其可加工性差,易发生脆性断裂和热冲击断裂。因此有研究团队尝试制备抗热冲击性能较好 ZrN ^[7]或 TiN ^[8],这在一定程度上缓解了包壳涂层的断裂问题,但高温下的抗氧化性还鲜有报道。MAX 相是一类新型可加工陶瓷,于 1996 年首次合成,它的出现改善了传统陶瓷的脆性问题。2014 年美国能源部提出加强对 MAX 相材料用于核燃料包壳的研究^[4],使这类新型陶瓷备受关注。研究^[9-15]表明,MAX 相材料在 1100 °C 的高温下,依然有较好的抗氧化性,能实现对基体的良好保护,表现出很强的发展潜力。金属材料中,受到广泛研究的是 Cr^[16-18]和 FeCrAl^[19-21]合金。FeCrAl 合金拥有良好的高温抗氧化性,早在福岛事件之前就在工业中大量应用,也是最早用于 ATF 的金属涂层材料。但合金元素的比例使涂层的性能表现出差异,且高温下不

同元素的扩散速率不同^[17],都增加了控制涂层性能的难度。纯金属 Cr 能耐高温、抗氧化,避免了多元元素的扩散问题,于 2014 年开始被用于 ATF 的涂层材料中,拥有较强的发展前景。金属涂层材料中的高熵合金^[22-23]、FeCrZr^[24]、Ni-Cr^[25]合金也在研究之列,但其在高温下的抗氧化性还有待探索。金属涂层通常含有 Cr 或者 Al 元素,凭借其氧化产物 (如 Cr_2O_3 或 Al_2O_3) 形成的致密保护膜,具有优良的抗氧化性,在较高温度下仍能阻碍氧元素向基体的扩散,从而达到保护包壳管的目的。

对于某种类型的涂层,采取特定的制备方法,并通过调整工艺参数获得成分稳定、组织均匀致密且具有优良抗氧化性的涂层,也是锆合金包壳涂层研究的关键之一。大量研究者的工作表明,因不同制备方法的反应原理各异,故所得的涂层在厚度、耐蚀性、抗氧化性等性能上表现出较大差异。目前用于制备锆合金表面涂层的方法主要可分为两大类:熔覆与喷涂技术、物理气相沉积技术 (Physical vapor deposition, PVD)。

2 锆合金包壳表面涂层的熔覆与喷涂技术

熔覆与喷涂是为达到材料表面改性的作用而将涂料涂布于材料表面的两种改性方法。尽管二者涂敷过程不同,但其本质均为粒状沉积,故沉积速率较快。应用熔覆或喷涂技术可在短时间内获得厚度为数十微米至毫米级的涂层。目前,激光熔覆^[26]、等离子喷涂^[27]和冷喷涂^[28]已被报道用于锆合金包壳的表面涂层制备。

2.1 激光熔覆

激光熔覆 (Laser cladding) 技术是以高能密度的激光束为热源,将铺覆于基材表面的涂层材料及基体表面薄层一起熔凝,得到冶金结合的熔覆层^[29]。因其热影响区小,工件变形小,涂层与基体冶金结合等优势^[30],在锆合金的涂层制备中得到了应用。熔覆层可提高样品的硬度。刘坤^[30-32]采用激光熔覆技术 (如图 1),在锆合金表面生成了最大厚度为 3 mm 的 Ni-Zr 层,并分析了涂层的结晶形式和组织演变过程,发现涂层处理后,样品的表面硬度约为基体的 5 倍。熔覆

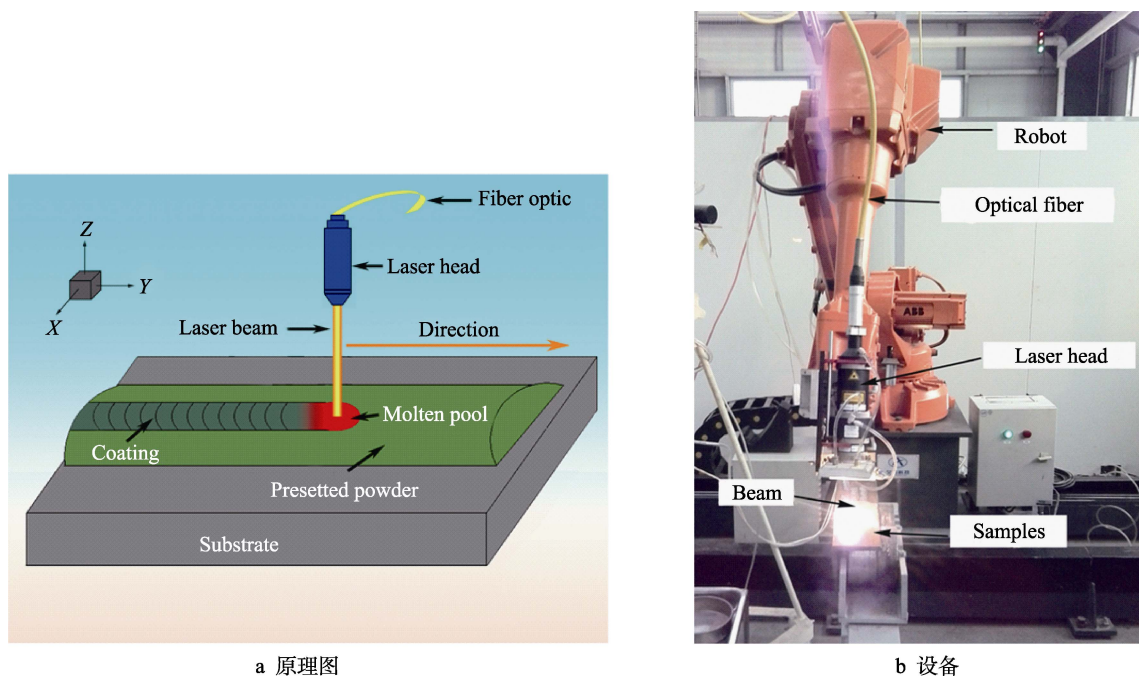


图1 激光熔覆

Fig.1 Laser cladding: a) schematic diagram; b) equipment

层还可提高样品的抗高温氧化性。李锐^[33]采用脉冲激光熔覆技术,在锆管表面沉积约 200 μm 厚的 Cr 层, Cr 层大幅提高了锆管在 1200 $^{\circ}\text{C}$ 下的抗水蒸气氧化能力,相较于未处理试样,涂层样品在相同条件下的氧化增重约减少 50%。Hyun-Gil Kim^[26, 34-35]采用激光熔覆技术,在 Zr-4 包壳管表面制备了 Cr 涂层,厚度为 80~200 μm 。1200 $^{\circ}\text{C}$ 、2000 s 的氧化实验表明, Cr 涂层试样形成的氧化层厚度约为未涂层样品氧化层厚度的 1/25,高温抗氧化性大幅提高。

研究者们利用激光熔覆法制备了核包壳表面的金属涂层,并在涂层组织、熔覆参数及涂层的氧化性能等方面进行了探究,但涂层厚度总体较大。目前激光熔覆法在制备锆合金包壳涂层的应用中受到限制,主要是因为涂层质量难以控制。激光快速熔凝过程中,涂层粉末因受热产生的气体来不及排出,残留在表面形成气孔,孔隙将损害熔覆层的均匀性,易导致裂纹和剥落。同时,高能激光束的快速加热和急冷作用会在熔覆层中残留极大的热应力,这也是裂纹的诱发因素。以上原因都使激光熔覆技术的应用受到了限制。因此,对粉末进行加热烘干等预处理以减少其产气量,优化操作环境(如开发低压甚至真空激光熔覆)以减少残留气孔,为减少热应力改善工艺(如梯度熔覆和前后热处理等),将是激光熔覆法制备涂层的发展方向。

2.2 等离子喷涂

等离子喷涂(Plasma spraying)是以高能量的等离子体为热源,将喷涂材料加热至熔融或半熔融状态后,用高压气流将其喷射到零件表面,从而形成涂层

的表面加工技术^[36]。这种喷涂方式具有较高的沉积速率及较大的涂层厚度,可用材料广泛,已被用于锆合金表面涂层的制备^[26, 37-38]。Wang^[27]采用大气等离子喷涂在 Zr-4 上沉积了 Cr 层,厚度约 70 μm 。1200 $^{\circ}\text{C}$ 、1 h 的水蒸气氧化实验后,涂层试样的氧化增重仅为未处理试样的 1/2,表明等离子喷涂制备的 Cr 层提高了锆基材的抗高温氧化性。但 Wang 未描述此时 Cr 层的残留情况,也未探究涂层在其他时长下的保护效果以及涂层的失效时间。Duan^[37]采用等离子体喷涂在 Zr-2 上制备了厚度为 100 μm 的 Al_2O_3 和 ZrO_2 涂层,研究了涂层对材料的硬度和耐蚀性的改善,以及涂层中裂纹的扩展机制。等离子喷涂的工作原理决定了涂层厚度在数十微米以上,且其内部难以避免地会存在孔隙^[38]。涂层应力导致表面形成微裂纹,喷涂过程中存在的粉尘和噪声等问题,是该技术在锆合金包壳涂层中的应用局限。

2.3 冷喷涂

为解决等离子喷涂涂层内的气孔问题,研究人员引入了冷喷涂(Cold spraying)工艺^[28, 39-40]。利用压缩空气加速金属粉末颗粒,使其以超音速的速度喷出,金属颗粒撞击工件时,发生强塑性变形,牢固附着在工件表面形成涂层。冷喷涂过程中因为不存在金属粉末的熔化,且颗粒喷射速度极快,所以涂层气孔率很低,沉积速率高,工艺温度低,减少了材料的氧化,得到了较为广泛的研究和应用^[38-40]。韩国原子能研究院的 Dong 等人^[28]在锆合金板上冷喷涂沉积了厚度约 140 μm 的 FeCrAl 涂层,样品暴露于 1200 $^{\circ}\text{C}$ 的蒸汽中 3000 s,锆板基体几乎未被氧化,且涂层的存

在使样品的机械强度和延展性得到改善。美国对冷喷的应用较为前沿。威斯康星大学 R. Maier^[41,42]采用冷喷涂工艺在 Zr-4 基板上分别沉积了 Ti_2AlC 、Cr、FeCrAl 涂层,厚度约 90 μm ,其设备如图 2 所示。 Ti_2AlC 层具有高硬度和高耐磨性, Cr 层和 FeCrAl 层在 1200 $^{\circ}\text{C}$ 的空气中仍保持优良的抗氧化性。实验所用样品长度为 300 mm,该团队目前正致力于将冷喷

涂工艺应用于全尺寸锆管。麻省理工学院 Ševcěk^[40]在 Zr-4 上沉积 Cr,沉积后的样品在 500 $^{\circ}\text{C}$ 蒸汽下表现出优良的抗氧化性。测试 20 天,氧化增重仅为未涂层样品的 16%,在 1200 $^{\circ}\text{C}$ 的蒸汽中暴露 15 min, Cr 层依然完整,即使厚度低至 3 μm ,仍能保护基体。Yeom^[18]发现,原料粉末的退火可以提高冷喷涂 Cr 的沉积速率,为冷喷涂工艺的优化提供了思路。

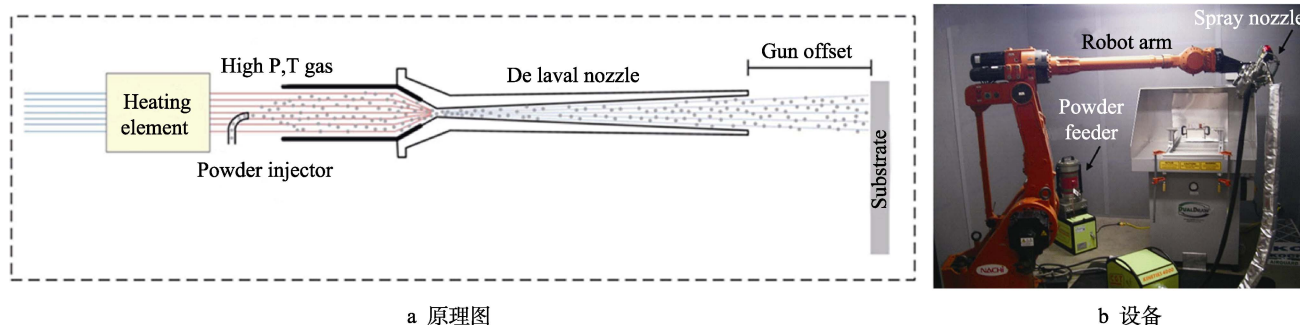


图 2 冷喷涂
Fig.2 Cold spraying: a) schematic diagram; b) equipment

冷喷涂具有较高的沉积速率,其涂层致密,结合牢固,只是涂层的厚度难以精确控制,目前的报道多为 100 μm 左右。对于锆合金包壳而言,厚度越大的涂层有更强的中子吸收效果,将不利于中子对铀核的撞击。从实现中子经济性而言,涂层应不超过 30 μm ^[39]。冷喷涂的工作原理决定了喷涂过程将产生大量的噪声、粉尘等,对操作人员和环境都带来较大影响。在未来的研究中,调整工艺参数实现涂层厚度的控制,以及优化设备、减少污染,将是冷喷涂用于锆合金包壳涂层制备的发展方向。

3 锆合金包壳表面涂层制备的物理气相沉积 (PVD) 技术

PVD 技术是使材料气化后沉积于工件表面的工艺,其过程本质是原子沉积。因具有工艺相对简单,耗材少,反应条件温和,没有噪声和粉尘污染,膜层致密等优点, PVD 技术在薄膜生产中得到了广泛的发展,也很大程度上应用于核燃料包壳的涂层制备中。法国的阿海珐集团 (Areva) 致力于开发事故容错材料^[43],采取专用的 PVD 设备在 M5 管上沉积了可达 15 μm 厚的致密 Cr 层。该集团正着力研发用于 M5 管的专用镀膜设备,并已成功实现该领域内第一个全尺寸包壳管的 Cr 涂层制备。PVD 制得的表面涂层厚度常在微米或亚微米级,能在实现锆管表面改性的同时,极大程度维持其中子经济性。目前在锆合金包壳表面涂层的制备中,研究较多的主要有磁控溅射和离子镀膜两种技术。

3.1 磁控溅射镀膜

溅射镀膜 (Sputter coating) 技术通常是用气体放

电产生的正离子轰击靶材,使靶材表面的原子获得能量而逸出到气相中,在基体表面沉积成为膜层。而磁控溅射 (Magnetron Sputtering, MS) 利用磁场和电场的交互作用,增大了离子的产出概率,提高了沉积速率。由于其溅射能量低,基片温升小,也称低温高速溅射^[44]。

磁控溅射法操作简单,易于控制,可通过调整工艺参数获得机械性能优良的薄膜。曹殿鹏^[45]发现基体偏压为 -100 V 时, TiN 涂层有最好的结合强度。Xiao^[8]的研究发现,溅射功率越大时,沉积速率越大,但功率超过 600 W 将使 TiN 涂层表面形貌变差。Bao^[44]在室温下在 Zr-4 上溅射了 SiC,一定参数下,涂层结构致密,其硬度可达 25.61 GPa,膜基结合力为 8.24 N。

磁控溅射法可通过设置不同参数,得到不同组分的涂层,且沉积速率可控。V. Sidelev^[25]采用磁控溅射技术在 Zr-1 上沉积了约 2 μm 厚的 Ni-Cr 涂层。通过调整双靶的溅射功率,得到不同组成比的涂层,并且发现 Ni 含量的增加使涂层表现出更好的机械性能, Cr 含量增加使涂层有更高的抗氧化性。Yeom^[46]在室温下于 Zr-4 基片上沉积了 Zr_2Si 、ZrSi 和 ZrSi_2 三种镀层。实验测得 ZrSi_2 的沉积速率为 4.8 nm/min,最大沉积厚度为 3.9 μm 。Lee^[47]在 Zr-4 上沉积了厚度为 3 μm 的 ZrSi_2 涂层,该涂层在 700 $^{\circ}\text{C}$ 空气环境下表现出优良的抗氧化性。Lee 对涂层的组织分析表明,氩气压力对涂层的微观组织有较大的影响,较低的压力有利于提高涂层的致密性和保护性,但未对更高温度下的抗氧化性进行探究。

磁控溅射法可通过设置不同驱动电源下的多靶共溅射,实现多元素复合层的制备。王晓婧^[48]采用直流磁控溅射法在锆合金基体表面沉积 Cr 涂层,再在 Cr 层上采用射频磁控溅射制备了 SiC 涂层。1200 $^{\circ}\text{C}$ 的水蒸气氧化实验表明,这种金属-陶瓷涂层结构能

有效抑制氧的扩散,减少基体在高温水蒸气下的氧化和断裂。Liang^[49]在 Zirlo 基板上制备了 Zr-Al-C 涂层,为减小铝元素扩散,预溅射了 Al-C/Si 作为过渡层。样品 800 °C 退火 3 h 后,得到 $\text{Zr}_2\text{Al}_3\text{C}_4$ 相。Liang 应用的“溅射-退火”法为制备 MAX 相提供了思路,但未能解决高温退火下钎基和涂层中 Al 元素的相互扩散问题。Dong^[50]在钎试样上溅射沉积 CrAlSi 涂层,对涂层在高温(1000~1200 °C)下的氧化行为进行了详细探究,并提出界面原子的轻微扩散现象有助于避免涂层剥落,为优化涂层的膜基结合力提出了方案。Zhang^[22-23]采用五靶共溅射技术,在 N36 合金上沉积了 AlCrMoNbZr 高熵合金涂层。涂层为纳米层复合结构,组织致密,硬度约 11.8 GPa。360 °C、18.7 MPa 静态纯水腐蚀 30 天显示,涂层完整无裂纹。五元涂层的抗高温氧化性还应进行其他温度下的氧化实验,以进一步探究。

磁控溅射法应用范围较广,理论上可制备成靶材的材料都能进行溅射,而可制备成磁控溅射阴极靶材的材料很广,几乎包括所有金属、合金和陶瓷。Gao^[7]以 Zr 为溅射靶、 N_2 为反应气体,采用反应磁控溅射法制备了 ZrN,该涂层在 600 °C 下对基体有良好的保护。Lin^[51]通过射频磁控溅射法,直接溅射 ZrN 靶,沉积涂层,并发现 0.7 Pa 的溅射压力下能获得组织致密的纳米晶涂层。Lin 的研究将射频磁控溅射引入陶瓷涂层的制备,简化了反应溅射的操作流程。在早期的研究^[20]中,FeCrAl 合金表现出优异的抗高温氧化性。Park^[52]以特定原子比的 FeCrAl 合金为溅射靶,在 Zr-2 上沉积了 FeCrAl 涂层。Zhong^[53]采用磁控溅射法制备 FeCrAl,700 °C 下氧化 15 h 后,涂层依然保持完整性。但随着氧化温度的升高,Fe 与 Zr 之间的扩散加剧,易导致涂层失效。为减小基体与涂层的相互扩散,Wang^[54]在 Zr-4 上先采用等离子体电解氧化合成 ZrO_2 缓冲层,再沉积 FeCrAl。在此基础上,Han^[55]再一步简化了沉积工艺,引入 Mo 作为缓冲层,采用磁控溅射法于 Zr-4 上先后沉积了 10.6 μm 的 Mo 和 6.6 μm 的 FeCrAl。这种复合层结构在 1200 °C 仍表现出优异的抗氧化性,是目前有报道的 FeCrAl 涂层的最高抗氧化温度。

磁控溅射技术因其溅射能量低、工件变形小、沉积速率可控、工艺重复性好等优势,在钎合金包壳涂层制备中得到了较大的应用与研究。但磁场下的离子轰击将在靶材上产生特定沟槽,使靶材易被刻蚀贯穿,导致靶材的利用率不高。磁控溅射离子绕射性差,基片表面的不平整或工件几何形状的遮挡会造成薄膜生长的阴影效应,使部分区域不能接受镀膜或形成薄膜的疏松生长。同时,当涂层需要更大的膜基结合力时,磁控溅射技术往往难以实现。

3.2 电弧离子镀膜

离子镀膜(Ion plating, IP)是利用气体放电使被

蒸发物离子化,并在这些荷能粒子轰击基体表面的同时,沉积于其上并形成薄膜的方法。镀膜的气化方式有电阻加热、电子束加热、电弧加热、高频感应加热等。其中,通过电弧放电,在阴极靶材上直接蒸发金属的方法^[56],称电弧离子镀(Arc ion plating, AIP)。

电弧离子镀是 PVD 技术中最经济有效的沉积方法之一。该方法过程操作方便,膜基结合力很强,沉积致密,分散良好。Park^[57]采用电弧离子镀技术在 Zr-4 上涂覆 Cr 层,作为 ATF 包层的抗氧化涂层。样品截面观察显示,Cr 层表现出均匀致密的微观结构,厚度约 10 μm ,与基体界面清晰。这是科研团队首次利用电弧离子镀将 Cr 涂层沉积于钎包壳。Kim^[17]采用电弧离子镀在 Zr-4 表层沉积了约 50 μm 厚的 Cr-Al 合金涂层。1200 °C 下氧化 3000 s 后发现,Cr-Al 涂层仍保持完整,实现了包壳抗氧化性的提高。该团队的研究证明,制得的 Cr-Al 涂层有优良的耐蚀性、耐磨性、抗蠕变性能和抗高温氧化性,但未研究涂层的失效时间。胡小刚^[56]为加快沉积速率,采用优化后的大弧源电弧离子镀技术在 Zr-4 合金表面制备了约 20 μm 的 Cr 涂层。这是目前 ATF 领域报道的利用电弧离子镀技术得到的最厚单金属层。1200 °C、3600 s 的氧化实验后,基体上仍保存结合良好的 Cr 层(6.8 μm),表明电弧离子镀技术可用于制备膜基结合力较强且具有优良抗高温氧化性的包壳涂层。

为提高薄膜沉积速率,可采用两个或两个以上电弧蒸发源,称为多弧离子镀。多弧离子镀技术具有沉积速度快、绕射性好、涂层膜基结合力强以及靶材离子化率高等优点,在钎合金包壳表面涂层制备中得到了大量应用^[58-62]。Ma^[58]通过多弧离子镀技术将厚度为 3 μm 的 TiAlCrN 涂层沉积在钎合金上。1060 °C 的空气氧化实验发现,涂层样品的氧化层厚度仅为未涂层样品的 1/30。为进一步探究 TiAlCrN 层是否有望用于 ATF 包壳,该团队还应研究该涂层的高温水蒸气氧化行为。Meng^[59]沉积了 CrN 涂层,平均厚度约 13 μm 。CrN 层均匀致密,1160 °C 氧化后,仍未见任何开裂或脱落,表明通过多弧离子镀沉积的 CrN 涂层具有优异的抗氧化性和机械性能。吴亚文^[60]制备了 CrAlN、CrTiAlN 涂层,并提出这两种涂层均有成为 ATF 包壳涂层的发展潜力。黄鹤^[61]沉积了 5 μm 厚的 Cr 层,涂层在 800 °C 下氧化后未见裂纹,但更高温度下的氧化情况还未见报道。

多弧离子镀膜层具有强度高,耐久性好,附着力高等优点,但由于阴极弧蒸发过程非常剧烈,易出现弧斑烧蚀不均匀的现象,膜层表面会形成金属液滴和微孔等缺陷。严艳芹^[62]采用多弧离子镀在钎管上沉积了 Cr-Al 涂层,并对沉积后的样品进行了 800 °C 的退火处理,减少了涂层表面的孔隙和缺陷,使涂层更加平滑。严艳芹的研究为优化电弧离子镀的应用提供了方案,即多弧离子镀技术结合镀后热处理的方法,可以减少缺陷,提高膜层质量。镀膜配合热处理将是进

进一步优化涂层性能的发展方向。

4 结语

作为事故容错燃料的发展方向之一, 锆合金包壳表面涂层研究具有经济性好、周期相对较短、可操作性强等特点, 各种包壳涂层的制备方法也应运而生。其中, 激光熔覆和喷涂法都有沉积迅速, 涂层厚度大的特点。激光熔覆和等离子喷涂制得涂层的内应力大, 且存在气孔。冷喷涂改善了应力和气孔问题, 使涂层性能得以提高, 因此受到了较为广泛的研究, 但还存在严重的噪音粉尘等污染问题。通常, 熔覆或喷涂技术制得的涂层有 100 μm 甚至更厚, 这将对包壳的中子经济性不利。改善冷喷涂工艺, 在保证性能的同时减小涂层厚度, 是未来冷喷涂技术用于锆合金涂层的发展方向。

总体而言, 在核燃料包壳表面涂层的制备中, 应用范围最广的当属磁控溅射技术, 最具发展潜力的是电弧离子镀膜技术。溅射能量低、涂层致密性好、工艺重复性好和涂层厚度可控等特点使磁控溅射技术得以广泛应用。沉积过程迅速、膜基结合力强、靶材离子化率高、离子绕射性好是电弧离子镀相对于磁控溅射的优势。涂层制备方法的选择与优化是个长期而复杂的过程, 需要根据涂层关键应用性能的研究结果进行评价。这为研究者们指明了探索方向, 也为我国锆合金包壳涂层的制备与发展提供了机遇和挑战。

参考文献:

- [1] 刘俊凯, 张新虎, 恽迪. 事故容错燃料包壳候选材料的研究现状及展望[J]. 材料导报, 2018, 32(11): 1757-1778.
LIU Jun-kai, ZHANG Xin-hu, YUN Di. A complete review and a prospect on the candidate materials for accident-tolerant fuel claddings[J]. Material review, 2018, 32(11): 1757-1778.
- [2] 程亮, 张鹏程. 典型事故容错轻水堆燃料包壳候选材料 SiC/SiC 复合材料和 Mo 合金的研究进展[J]. 材料导报, 2018, 32(13): 2161-2166.
CHENG Liang, ZHANG Peng-cheng. SiC/SiC composites and molybdenum alloys: The promising candidate materials for typical accident tolerant fuel cladding of light water reactors[J]. Material review, 2018, 32(13): 2161-2166.
- [3] 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(1/3): 520-533.
- [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, 46(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 and engineering, 2017, 46(7): 2035-2040.
- [6] 黄小波, 宋俊凯, 高玉魁. 核电锆管的表面改性技术[J]. 表面技术, 2016, 45(4): 57-64.
HUANG Xiao-bo, SONG Jun-kai, GAO Yu-kui. Surface modification technique of nuclear power zirconium tube[J]. Surface technology, 2016, 45(4): 57-64.
- [7] GAO Z, CHEN Y, KULCZYK M J, et al. Comparison of the oxidation behavior of a zirconium nitride coating in water vapor and air at high temperature[J]. Corrosion science, 2018, 138: 242-251.
- [8] XIAO Wei-wei, DENG Hua, ZOU Shu-liang, et al. Effect of roughness of substrate and sputtering power on the properties of TiN coatings deposited by magnetron sputtering for ATF[J]. Journal of nuclear materials, 2018, 509: 542-549.
- [9] FENG Zong-jian, KE Pei-ling, HUANG Qing, et al. The scaling behavior and mechanism of Ti_2AlC MAX phase coatings in air and pure water vapor[J]. Surface and coatings technology, 2015, 272: 380-386.
- [10] FENG Zong-jian, KE Pei-ling, WANG Ai-ying. Preparation of Ti_2AlC MAX phase coating by DC magnetron sputtering deposition and vacuum heat treatment[J]. Journal of materials science & technology, 2015, 31(12): 1193-1197.
- [11] TANG C, KLIMENKOV M, JAENTSCH U, et al. Synthesis and characterization of Ti_2AlC coatings by magnetron sputtering from three elemental targets and ex-situ annealing[J]. Surface and coatings technology, 2017, 309: 445-455.
- [12] WANG Ji, LIU Shao-shuai, REN Dong-lou, et al. Microstructural evolution of epitaxial Ti_3AlC_2 film on sapphire under ion irradiation and nanoindentation-induced deformation[J]. Journal of nuclear materials, 2018, 509: 181-187.
- [13] LI Yue-ming, ZHAO Guo-rui, QIAN Yu-hai, et al. Deposition and characterization of phase-pure Ti_2AlC and Ti_3AlC_2 coatings by DC magnetron sputtering with cost-effective targets[J]. Vacuum, 2018, 153: 62-69.
- [14] WANG Zhen-yu, LI Xiao-mei, LI Wen-tao, et al. Comparative study on oxidation behavior of Ti_2AlN coatings in air and pure steam[J]. Ceramics international, 2019, 45(7): 9260-9270.
- [15] TALLMAN D J, YANG J, PAN L, et al. Reactivity of zircaloy-4 with Ti_3SiC_2 and Ti_2AlC in the 1100-1300 $^{\circ}\text{C}$ temperature range[J]. Journal of nuclear materials, 2015, 460: 122-129.
- [16] BISCHOFF J, DELAFOY C, VAUGLIN C, et al. AREVA NP's enhanced accident-tolerant fuel developments: Focus

- on Cr-coated M5 cladding[J]. Nuclear engineering and technology, 2018, 50(2): 223-228.
- [17] KIM H G, KIM I H, JUNG Y I, et al. Out-of-pile performance of surface-modified Zr cladding for accident tolerant fuel in LWRs[J]. Journal of nuclear materials, 2018, 510: 93-99.
- [18] YEOM H, DABNEY T, JOHNSON G, et al. Improving deposition efficiency in cold spraying chromium coatings by powder annealing[J]. The international journal of advanced manufacturing technology, 2019, 100(5-8): 1373-1382.
- [19] MAEDA T, UKAI S, HAYASHI S, et al. Effects of zirconium and oxygen on the oxidation of FeCrAl-ODS alloys under air and steam conditions up to 1500 °C[J]. Journal of nuclear materials, 2019, 516: 317-326.
- [20] PAN Dong, ZHANG Rui-qian, WANG Hui, et al. Formation and stability of oxide layer in FeCrAl fuel cladding material under high-temperature steam[J]. Journal of alloys and compounds, 2016, 684: 549-555.
- [21] JIN Dong-liang, NI Na, GUO Yi, et al. Corrosion of the bonding at FeCrAl/Zr alloy interfaces in steam[J]. Journal of nuclear materials, 2018, 508: 411-422.
- [22] 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.
- [23] ZHANG W, TANG R, YANG Z B, et al. Preparation, structure, and properties of high-entropy alloy multilayer coatings for nuclear fuel cladding: A case study of AlCrMoNbZr/(AlCrMoNbZr)N[J]. Journal of nuclear materials, 2018, 512: 15-24.
- [24] JIN Dong-liang, GUO Yi, GAO Zhao-he, et al. Investigation on the oxidation and corrosion behaviors of FeCrZr alloy as a protective material for Zr cladding[J]. Journal of alloys and compounds, 2018, 753: 532-542.
- [25] 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.
- [26] KIM H G, YANG J H, KIM W J, et al. Development status of accident-tolerant fuel for light water reactors in Korea[J]. Nuclear engineering and technology, 2016, 48(1): 1-15.
- [27] WANG Yi-ding, ZHOU Wan-cheng, WEN Qin-long, et al. Behavior of plasma sprayed Cr coatings and FeCrAl coatings on Zr fuel cladding under loss-of-coolant accident conditions[J]. Surface and coatings technology, 2018, 344: 141-148.
- [28] 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.
- [29] 陈明慧, 朱红梅, 王新林. 激光熔覆制备金属表面非晶涂层研究进展[J]. 材料工程, 2017, 45(1): 120-128.
- CHEN Ming-hui, ZHU Hong-mei, WANG Xin-lin. Research progress on laser cladding amorphous coatings on metallic substrates[J]. Journal of materials engineering, 2017, 45(1): 120-128.
- [30] 刘坤, 李亚江, 王娟, 等. 锆合金激光熔覆镍基复合层微观组织及界面特征[J]. 焊接学报, 2016, 37(11): 39-42.
- LIU Kun, LI Ya-jiang, WANG Juan, et al. Microstructure and interfacial characteristics of Ni-based composite coating on zirconium alloy substrate by laser cladding[J]. Transaction of the China welding institution. 2016, 37(11): 39-42.
- [31] LIU Kun, LI Ya-jiang, WANG Juan, et al. Preparation, microstructural evolution and properties of Ni-Zr intermetallic/Zr-Si ceramic reinforced composite coatings on zirconium alloy by laser cladding[J]. Journal of alloys and compounds, 2015, 647: 41-49.
- [32] LIU K, LI Ya-jiang, WANG Juan, et al. In-situ synthesized Ni-Zr intermetallic/ceramic reinforced composite coatings on zirconium substrate by high power diode laser[J]. Journal of alloys and compounds, 2015, 624: 234-240.
- [33] 李锐, 刘彤. 脉冲激光熔覆制备 ATF 包壳 Cr 涂层的工艺与性能研究[J]. 核动力工程, 2019(1): 74-77.
- LI Rui, LIU Tong. Study on process and properties of pulse laser prepared Cr coating for accident tolerant fuel claddings[J]. Nuclear power engineering, 2019(1): 74-77.
- [34] 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.
- [35] KIM H G, KIM I H, PARK J Y, et al. Application of coating technology on zirconium-based alloy to decrease high-temperature oxidation[C]// Zirconium in the Nuclear Industry International Symposium 17th, Hyderabad: [s. n.], 2014.
- [36] 华绍春, 王汉功, 汪刘应, 等. 热喷涂技术的研究进展[J]. 金属热处理, 2008(5): 82-87.
- HUA Shao-chun, WANG Han-gong, WANG Liu-ying, et al. Development on thermal spray technology[J]. Heat treatment of metals, 2008(5): 82-87.
- [37] DUAN Z, YANG H, KANO S, et al. Oxidation and electrochemical behaviors of Al₂O₃ and ZrO₂ coatings on Zircaloy-2 cladding by thermal spraying[J]. Surface and coatings technology, 2018, 334: 319-327.
- [38] 贾涵, 高培虎, 郭永春, 等. 热喷涂热障涂层孔隙与涂层性能关系研究进展[J]. 表面技术, 2018, 47(6): 151-160.
- JIA Han, GAO Pei-hu, GUO Yong-chun, et al. Relationship between pores on thermal sprayed thermal barrier coatings and coating properties[J]. Surface technology, 2018, 47(6): 151-160.
- [39] MAIER B R, GARCIA-DIAZ B L, HAUCH B, et al. Cold spray deposition of Ti₂AlC coatings for improved nuclear fuel cladding[J]. Journal of nuclear materials, 2015, 466: 712-717.
- [40] SEVECEK M, GURGEN A, SESHADRI A, et al. Development of Cr cold spray-coated fuel cladding with en-

- nced accident tolerance[J]. Nuclear engineering and technology, 2018, 50(2): 229-236.
- [41] 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.
- [42] YEOM H, MAIER B, JOHNSON G, et al. Development of cold spray process for oxidation-resistant FeCrAl and Mo diffusion barrier coatings on optimized ZIRLO™[J]. Journal of nuclear materials, 2018, 507: 306-315.
- [43] BISCHOFF J, DELAFOY C, VAUGLIN C, et al. AREVA NP's enhanced accident-tolerant fuel developments: Focus on Cr-coated M5 cladding[J]. Nuclear engineering and technology, 2018, 50(2): 223-228.
- [44] BAO Wei-chao, XUE Jia-xiang, LIU Ji-xuan, et al. Coating SiC on Zircaloy-4 by magnetron sputtering at room temperature[J]. Journal of alloys and compounds, 2018, 730: 81-87.
- [45] 曹殿鹏, 邹树梁, 肖魏魏, 等. 预处理和溅射工艺参数对锆合金表面 TiN 涂层膜/基结合强度的影响[J]. 原子能科学技术, 2018, 52(11): 2095-2100.
- CAO Dian-peng, ZOU Shu-liang, XIAO Wei-wei, et al. Influence of pretreatment and sputtering parameter on film/base bond strength of TiN coating on zirconium alloy surface[J]. Atomic energy science and technology, 2018, 52(11): 2095-2100.
- [46] YEOM H, MAIER B, MARIANI R, et al. Magnetron sputter deposition of zirconium-silicide coating for mitigating high temperature oxidation of zirconium-alloy[J]. Surface and coatings technology, 2017, 316: 30-38.
- [47] GHEOL L G, NOH H, YEOM H, et al. Zirconium-silicide coating on zircaloy-4 substrate for accident tolerance: Effects on oxidation resistance and boiling[J]. Annals of nuclear energy, 2019, 126: 350-358.
- [48] 王晓婧, 刘艳红, 冯硕, 等. 锆合金表面磁控溅射制备 SiC/Cr 复合涂层的研究[J]. 真空科学与技术学报, 2018, 38(4): 332-338.
- WANG Xiao-jing, LIU Yan-hong, FENG Shuo, et al. Synthesis and property characterization of magnetron sputtered SiC/Cr coatings on Zr-based alloy[J]. Chinese journal of vacuum science and technology, 2018, 38(4): 332-338.
- [49] LIANG Jia-min, WEI Qiang, GE Fang-fang, et al. Synthesis of $Zr_2Al_3C_4$ coatings on zirconium-alloy substrates with Al C/Si interlayers as diffusion barriers[J]. Vacuum, 2019, 160: 128-132.
- [50] DONG Yue, GE Fang-fang, MENG Fan-ping, 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.
- [51] LIN Shao-chen, ZHANG Jian, ZHU Rui-hua, et al. Effects of sputtering pressure on microstructure and mechanical properties of ZrN films deposited by magnetron sputtering[J]. Materials research bulletin, 2018, 105: 231-236.
- [52] PARK D, MOUCHE P A, ZHONG W, et al. TEM/STEM study of Zircaloy-2 with protective FeAl(Cr) layers under simulated BWR environment and high-temperature steam exposure[J]. Journal of nuclear materials, 2018, 502: 95-105.
- [53] 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: 327-338.
- [54] WANG Yu, TANG Hui, HAN Xiao-chun, et al. Oxidation resistance improvement of Zr-4 alloy in 1000 °C steam environment using ZrO_2 /FeCrAl bilayer coating[J]. Surface and coatings technology, 2018, 349: 807-815.
- [55] HAN Xiao-chun, WANG Yu, PENG Shu-ming, et al. Oxidation behavior of FeCrAl coated Zry-4 under high temperature steam environment[J]. Corrosion science, 2019, 149: 45-53.
- [56] 胡小刚, 董闯, 陈宝清, 等. 电弧离子镀制备耐事故包壳材料厚 Cr 涂层及高温抗氧化性能[J]. 表面技术, 2019, 48(2): 207-219.
- HU Xiao-gang, DONG Chuang, CHEN Bao-qing, et al. Preparation and high temperature oxidation resistance of thick Cr coated on Zr-4 alloy by cathodic arc deposition for accident tolerant fuel claddings[J]. Surface technology, 2019, 48(2): 207-219.
- [57] 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 and coatings technology, 2015, 280: 256-259.
- [58] MA Xian-feng, WU Ya-wen, TAN Jie, et al. Evaluation of corrosion and oxidation behaviors of TiAlCrN coatings for nuclear fuel cladding[J]. Surface and coatings technology, 2019, 358: 521-530.
- [59] MENG Chui-yi, YANG Liu, WU Ya-wen, et al. Study of the oxidation behavior of CrN coating on Zr alloy in air[J]. Journal of nuclear materials, 2019, 515: 354-369.
- [60] 吴亚文, 贺秀杰, 张继龙, 等. 锆合金表面 CrAl 基耐高温涂层及氧化行为研究[J]. 表面技术, 2018, 47(9): 34-41.
- WU Ya-wen, HE Xiu-jie, ZHANG Ji-long, et al. CrAl-based high-temperature coatings on zirconium alloy and oxidation behavior[J]. Surface technology, 2018, 47(9): 34-41.
- [61] 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 He, QIU Chang-jun, CHEN Yong, 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.
- [62] 严艳芹, 邱长军, 黄鹤, 等. 热处理温度对 Cr/Al 涂层组织结构及性能的影响[J]. 表面技术, 2017, 46(12): 78-83.
- YAN Yan-qin, QIU Chang-jun, HUANG He, et al. Effects of heat treatment temperature on microstructure and properties of Cr/Al coatings[J]. Surface technology, 2017, 46(12): 78-83.