

锆合金包壳事故容错涂层研究进展

刘家欢^{1,2}, 李争显², 王彦峰², 耿娟娟², 岳慧芳³, 高士鑫³

(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)

(3. 中国核动力研究设计院, 四川 成都 610213)

摘要: 日本福岛核事故后, 以提升反应堆在事故工况下的稳定性和安全性为目的的事故容错燃料技术研究已成为世界范围内的研究热点。涂层技术是事故容错燃料项目短期规划主要的发展方向。在锆合金燃料包壳表面制备保护性涂层能够在不改变现有燃料体系结构的前提下, 提升锆合金包壳在反应堆失水事故条件下的事故容错能力。本文综述了国内外锆合金包壳涂层领域研究成果, 总结了锆合金表面涂层的种类、性能、制备技术及应用前景, 结合涂层的制备技术, 综合分析了各种制备方法的特点以及未来需集中要解决的问题。在此基础上, 提出金属 Cr 涂层具有良好的耐腐蚀性能, 尤其是在 1200 °C 以上高温蒸汽腐蚀条件下能够有效保护锆合金基体, 是目前最有希望工程化应用的事故容错涂层。同时指出, 探索适合于工程化应用的 Cr 涂层制备技术, 解决 Cr 涂层的制备缺陷, 提升涂层的结构致密性以及界面性能是目前亟待解决的关键问题。

关键词: 锆合金; 事故容错燃料 (ATF); 燃料包壳; 防护涂层; 制备技术

中图分类号: TG146.4⁺14; TG174.44

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)08-3003-08

由于锆合金热中子吸收截面低, 具有耐腐蚀、耐侵蚀等特点, 已在轻水反应堆中成功应用超过 40 年^[1,2]。在正常工作条件下, 锆合金可以很好地保护位于包层材料内部的燃料棒。然而, 2011 年的地震和海啸导致日本福岛第一核电站发生事故从而引发了人们对锆合金包壳材料耐久性的担忧^[3]。福岛事故暴露了目前 UO₂-锆合金燃料在抵抗严重事故性能方面的不足, 由于锆合金包壳在事故工况下与高温水蒸汽发生剧烈氧化反应继而产生大量的氢气和热量, 最终导致反应堆堆芯熔化和氢气爆炸^[4,5]。自此之后, 国内外纷纷展开对事故容错燃料 (ATF) 的研究开发。根据 ATF 定义, 与标准 UO₂-锆合金系统相比, 在正常工况下维持性能的同时, 能够在事故发生后相当长的一段时间内维持堆芯完整性, 提供足够的时间裕量来采取事故应对措施^[6,7]。就核燃料包壳而言, 一项关键要求是降低高温蒸汽的氧化动力学, 从而显著减少热量和氢的产生。

目前主要有 3 种方法来提高包壳材料耐事故性能: (1) 改变锆基合金成分^[8,9]; (2) 开发非锆合金材料^[10]; (3) 对锆合金表面处理^[11,12]。改变锆基合金成分, 能够在一定程度上提升锆合金的力学、耐

腐蚀性能, 然而却无法避免材料在高温蒸汽腐蚀条件下的锆水反应固有缺陷, 不符合 ATF 的设计准则; 开发非锆合金, 将需要对反应堆工程结构以及燃料体系重新设计和选择, 甚至要重新考虑材料在中子辐照条件下的物理、化学反应, 短期很难实现工程化应用。因此, ATF 对于包壳材料的短期规划以现有包壳结构材料表面改性为主^[13]。锆合金涂层材料应具有良好的耐蚀耐磨性、抗吸氢和抗辐照性能, 以满足堆内运行条件, 在事故条件下也应具有良好的抗水蒸气氧化性和抗热冲击性能^[14,15]。另外, 涂层材料需要与锆合金兼容性好, 如膨胀系数匹配性, 与锆合金制备工艺的兼容性, 如制备技术不能影响包壳管材尺寸及表面精度等。

本文主要对近年来锆合金涂层及应用技术进行阐述, 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。用于制备锆合金表面涂层方法主要分为 3 种: 以磁控溅射、电弧离子镀等为代表的物理气相沉积 (PVD) 技术; 激光熔覆、冷喷涂等喷涂/熔覆技术; 基于化学反应的化学气相沉积 (CVD) 技术。CVD 技术需要在高于 500 °C 的高温条件下实现涂层的制备, 这将显著影响

收稿日期: 2020-08-20

基金项目: 陕西省自然科学基金 (2020JM-649); 科技部国际合作项目 (2014DFR50450)

作者简介: 刘家欢, 男, 1992 年生, 硕士, 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016, E-mail: 372193048@qq.com

锆合金基体的力学性能,因此不适用于用作锆合金的表面处理。本文主要介绍 PVD 技术及喷涂/熔覆技术,分析总结各种制备技术的优缺点。

1 涂层材料分类介绍

1.1 金属涂层

目前,锆合金金属涂层研究主要集中在含 Cr 和 Al 元素的涂层,因为金属元素 Cr 和 Al 在高温蒸汽条件下会形成致密的 Cr_2O_3 和 Al_2O_3 ,可以保护锆合金不受氧气侵蚀,研究较多的是 Cr、FeCrAl、CrAl 等。而不含有 Cr 和 Al 元素的金属涂层通常达不到 ATF 设计要求而不被考虑。

金属 Cr 具有很高的耐蚀性,并且 Cr 与锆合金同为金属材料,热膨胀系数较为接近,理论上有着较好的抗热冲击性能。法国和韩国都开展了锆合金 Cr 涂层的研究工作,在 Cr 涂层制备走在世界前列,而国内 Cr 涂层制备还需要进一步发展。韩国原子能研究院 Park^[16]通过电弧离子镀技术在 Zr-4 合金表面制备了一层约 10 μm 厚的 Cr 膜(如图 1 所示)并对涂层在 1200 $^\circ\text{C}$ 高温环境蒸汽性能进行了测试, Cr 涂层在蒸汽氧化过程中形成 Cr_2O_3 层保护下面的锆合金,而未涂覆的内表面被严重氧化,说明 Cr 涂层具有良好的耐高温性能。其同事 Kim^[17]研究了 Cr 涂层在 360 $^\circ\text{C}$ 、18.9 MPa 模拟运行条件下的腐蚀试验,研究表明 Cr 涂层比锆合金表现出更好的耐腐蚀性能,其氧化增重仅为锆合金的 1/30。法国也研究了多种锆合金涂层材料,发现金属 Cr 涂层最有发展潜力。另外,燃料棒在冷却剂流过时易受到扰动而发生微振动,使得格架弹簧与包壳管接触点附近产生微动摩擦磨损,严重时会导致燃料棒破损,因而需要对燃料包壳的微动摩擦磨损性能进行充分研究,目前对 Cr 涂层微动摩擦磨损性能的相关论文研究较少。

FeCrAl 合金能够在 1400 $^\circ\text{C}$ 的范围内保持优异的抗氧化性能,其抗氧化性主要依靠 Al 元素发生选择性氧化,在温度高于 900 $^\circ\text{C}$ 时生成稳定致密的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 保护层,能有效阻止氧元素的扩散,保护合金不被进一步氧化, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在蒸汽环境下非常稳定,在温度低于 1500 $^\circ\text{C}$ 时不会挥发。目前对 FeCrAl 研究主要集中在调整 Cr、Al 元素含量使得 FeCrAl 涂层达到兼顾高温蒸汽氧化性能、加工性能和抗中子辐照性能的目的。锆合金与 FeCrAl 涂层在高温下相互扩散并产生金属间化合物,会对基体性能和膜基结合力产生严重影响。因此,必须添加缓冲层避免由扩散导致的涂层失效,缓冲层需要具有高温稳

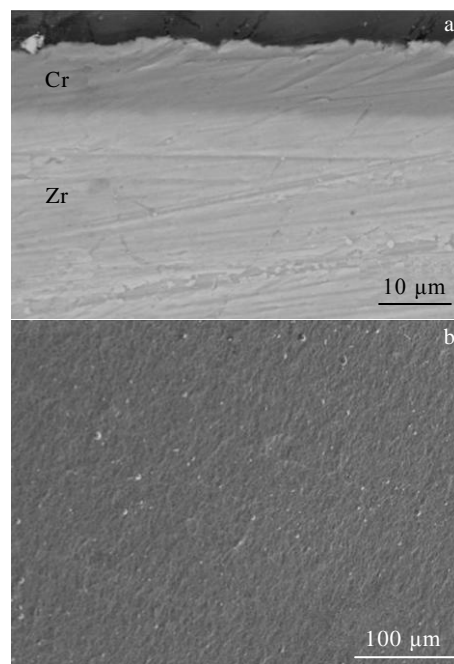


图 1 Cr 涂层样品表面及截面形貌

Fig.1 Surface (a) and cross-section (b) morphologies of Cr-coated samples^[16]

定性,高结合强度,并与 FeCrAl 涂层热膨胀系数匹配。Park^[18]研究发现在低于 950 $^\circ\text{C}$ 时 FeCrAl 涂层可以有效地保护基体,但在 1050 $^\circ\text{C}$ 时会有明显的 Fe-Zr 相互扩散,并在界面处形成脆性金属间化合物最终可能会导致涂层失效。在 FeCrAl 涂层加入氧化钇稳定氧化锆(YSZ)扩散阻挡层形成 FeCrAl-YSZ 涂层体系,可以使得涂层在高温蒸汽 1100 $^\circ\text{C}$ 时保护基体不受氧化,但也未能达到 ATF 包壳涂层要求最低温度(> 1200 $^\circ\text{C}$)。另外, Yeom^[19]等人在 FeCrAl/Zr 基体之间添加了一层 Mo 作为扩散阻挡层,在一定程度上阻止了铁和铬向锆基体扩散,使得涂层最高耐受温度达到了 1200 $^\circ\text{C}$ 。在 FeCrAl 涂层与基体之间加入中间层可能会成为 FeCrAl 涂层一个重点研究方向。

金属涂层材料 Al 在高温下也会形成致密的 Al_2O_3 保护膜,阻碍氧扩散至基体,从而降低包壳管的氧化速率。Carr 等^[20]人通过磁控溅射技术在锆合金表面制备了 Al 涂层,随后在 550 $^\circ\text{C}$ 真空炉中进行 2 h 退火处理,退火后观察到在涂层内形成 Al-Zr 金属间相,涂层表面形成了富铝团簇。铝掺杂样品在 800 $^\circ\text{C}$ 蒸汽中氧化 2 h 后表现出优异的抗氧化性能,平均氧化层厚度约为 0.7 μm (未掺杂样

品约为 $8\ \mu\text{m}$)。在 $1000\ \text{°C}$ 氧化后, 氧化层厚度略微增加, 但其最高抗氧化温度很难达到 ATF 要求, 从而目前研究较少。

从文献不难看出 Cr 金属涂层因耐轻水堆冷却剂腐蚀、高温抗氧化性好、中子辐照稳定等优点, 被认为是最有希望进一步开发的涂层材料^[21]。研究人员已对锆合金 Cr 涂层各种性能开展了大量研究工作, 对热物性能、耐腐蚀性能、辐照蠕变、疲劳性能等性能进行了细致的研究, 而针对微动摩擦磨损, 只有个别文献报道可查。FeCrAl 涂层具有优异的高温抗氧化性, 但 Fe 与 Zr 在高温下发生互扩散严重影响了 FeCrAl 涂层在核燃料包壳上的应用, 添加适当中间层可以缓解高温互扩散现象, 提高涂层高温抗氧化性。另外 FeCrAl 涂层的辐照硬化和脆化较为严重, 要用作核级包壳材料, 必须对它在在中子环境中的微观结构稳定性和力学性能进行评估。

1.2 陶瓷涂层

陶瓷材料具有优异的抗磨损、耐腐蚀、抗氧化和抗辐照等性能, 成为锆合金表面涂层研究重点。目前已经研究了不同类型的陶瓷涂层, 如 MAX 相、SiC 等碳化物涂层, TiN、TiAlN 氮化物涂层等以改善锆合金包壳性能。

MAX 相是一类层状过渡金属三元碳化物或氮化物, 同时具有金属和陶瓷 2 种材料的性能优势, 如良好的传热性和导电性、高弹性模量和高温强度、机械性能优良等特点^[22]。MAX 相涂层的化学成分是决定包壳性能的重要因素, 其高温抗氧化性主要依靠表面形成 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 和 SiO_2 , 所以应选择带有 Cr、Al、Si 元素的 MAX 相, 如 Cr_2AlC 、 Ti_2AlC 、 Ti_3SiC_2 等。

Roberts^[23]通过磁控溅射在 ZIRLO 合金上沉积了厚度为 $1\ \mu\text{m}$ 的 Cr_2AlC 涂层, 在 $360\ \text{°C}$ 、 $18.6\ \text{MPa}$ 高压水环境下测试 10 d 后, 涂层氧化增重仅为合金基体的 $1/6$ 。但在测试后观察到涂层样品部分散裂, 并且在涂层表面形成了不致密的 $\text{AlO}(\text{OH})$, 即 $\text{Al} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AlO}(\text{OH}) + 3/2\text{H}_2$, 这种腐蚀现象也可能存在于其它含 Al 涂层中如 TiAlN、FeCrAl 涂层等。另外 Ti_2AlC 和 Ti_3SiC_2 等 MAX 相涂层在高温氧化或者退火过程中会出现 Zr_2Al_3 、 Zr_2Al 、 $(\text{Zr}, \text{Ti})\text{Si}$ 、 ZrSi_2 、 ZrSi 等化合物, 极大地影响了涂层高温抗氧化性, 可以通过添加适当中间层来解决互扩散问题。Yeom 等^[24]通过直流磁控溅射在 Zr-4 基底上沉积了 Ti_2AlC 涂层, 随后在 $900\ \text{°C}$ 温度下激光表面退火。在退火后, 观察到 Al 扩散到锆基体中形成了 Al-Zr 金属间化合物, 使得涂层内部出现微

裂纹。为解决 Al 扩散问题, 在 Ti_2AlC 涂层和基体之间添加 TiC 阻挡层 (制备方式如图 2 所示), TiC 阻挡层可抑制 Al 从涂层快速向内扩散到基体中, 在 $1000\ \text{°C}$ 以下 $\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{TiC}$ 涂层可以保护基体不受高温氧化^[25]。在高温环境下含 Al/Si 等 MAX 相与锆合金会发生严重互扩散现象形成 Zr_xAl_y 、 Zr_ySi_x 等金属间化合物, 使涂层与基体之间结合力降低, 最终可能导致涂层脱落等现象。MAX 相在涂层界面稳定性、水腐蚀环境下的反应机制等方面还存在一定问题, 还需要进一步开展大量研究。

SiC 具有良好的抗腐蚀性能和较低的中子吸收截面, 在 $1000\ \text{°C}$ 以下 SiC 涂层表现出优异的抗氧化性。已有研究表明 SiC 涂层在 $1200\ \text{°C}$ 蒸汽环境下会出现大面积剥落, 可能是由于高温导致 SiC/Zr 界面上形成了 $\text{Zr}_5\text{Si}_3\text{C}$ 、 Zr_2Si 、 ZrC 等金属间化合物, 导致涂层基体结合力下降。Zr-4 合金在 β 相中的热膨胀系数几乎是 SiC 的 2 倍, 在蒸汽腐蚀和淬火时也会导致涂层剥落^[26]。在轻水堆正常运行工况下, SiC 与高温水反应会生成 SiO_2 , 而 SiO_2 会进一步溶解于水中生成硅酸和 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 导致 SiC 涂层质量降低。

氮化物涂层具有较高的熔点、硬度及优异的耐腐蚀性能。锆合金表面制备氮化物涂层主要用于提升包壳管的硬度及耐磨性。目前, 锆合金包壳氮化物涂层主要由 TiN 和 CrN 组成, 部分涂层会添加 Al 以增加涂层抗氧化性。TiN 和 CrN 涂层在 $360\ \text{°C}$ 、

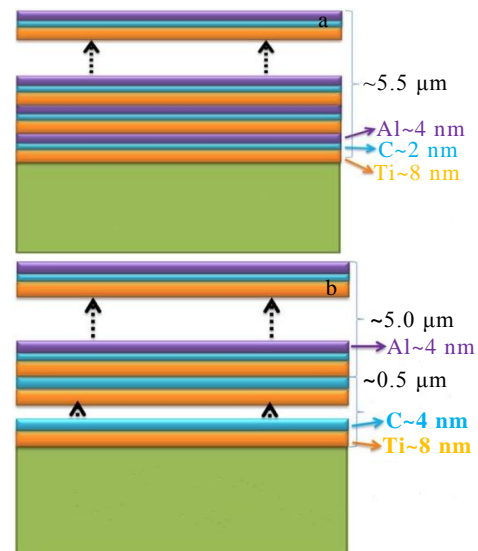


图 2 抛光锆基体纳米级多层堆叠的示意图

Fig.2 Schematic of the elemental nanoscale multilayer stacks on polished Zr-4 substrates: (a) without Ti-C barrier and (b) with around 500 nm thick Ti-C barrier^[25]

18.7 MPa 水腐蚀环境下形成稳定的氧化物 TiO_2 和 Cr_2O_3 ，展现出优异的抗腐蚀性^[27,28]。对含 Al 涂层，如 TiAlN 和 CrAlN 在腐蚀环境中出现不致密的 $\text{AlO}(\text{OH})$ ，最终会导致涂层开裂和脱落。另外，只有少量文献报道了 1100 °C 氮化物涂层高温性能，氮化物涂层在高温蒸汽环境的性能还有待研究。

总的来说，在锆合金表面制备陶瓷涂层可以有效改善锆合金表面高温抗氧化性及耐磨性。在运行工况下锆包壳会发生蠕变、疲劳和受热冲击等行为，而陶瓷涂层与锆基体膨胀系数差异及高温形成的脆性中间相会使得涂层发生剥落。所以在选择和设计陶瓷涂层时，应该在保证涂层结合强度的前提下，来提升涂层的抗氧化性、抗水腐蚀性等性能。

1.3 复合涂层

与单涂层相比，复合涂层可以根据表面涂层的性能需求进行设计，使涂层具有更加优异的性能。在锆合金表面制备的复合涂层在硬度，附着力，耐磨性和耐蚀性等方面有了进一步提升。其主要是满足两方面性能：一是提高基体材料抗水蒸气氧化和耐腐蚀性能；二是提高微动磨损性能^[29]。目前已经研究的几种复合涂层主要是通过减轻涂层与基材之间相互扩散或反应，并抑制各种缺陷(例如孔和裂纹)的传播来提高结合强度，利用耐腐蚀涂层作为外层，抗氧化涂层作为内层来提高涂层性能，使得涂层能够在正常和事故工况下均起作用。

采用复合涂层可以提升涂层致密性，减少涂层缺陷。Kuprin 等^[30]人通过真空电弧蒸发技术在锆合金表面制备厚度约 7 μm 的 Cr-Zr/Cr/CrN 涂层，其中 Cr_2Zr 层约 4 μm ，Cr 层约 0.5 μm ，外部 CrN 层约 2 μm ，在 1100 °C 蒸汽中氧化 60 min 后涂层样品氧化皮生长厚度小于 5 μm ，涂层与锆合金基体结合紧密，明显提升了锆合金表面硬度和抗氧化性。但 Kuprin 未能继续深入研究高于 1100 °C 温度下的高温氧化行为。Yang 等^[31]使用等离子喷涂在 Zr-4 基体沉积了 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 复合涂层，涂层结构疏松具有许多微孔(图 3)，在 1200 °C 高温蒸汽氧化 1 h 后 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 涂层表面形成致密连续的 Cr_2O_3 层，可以起到保护锆基体的作用^[31]。复合涂层是提高锆合金包壳管事故容错能力的重要途径之一。

1.4 小结

基于上述分析，不难看出，为提高锆合金包壳涂层在正常和事故条件下的性能，研究人员提出了各种类型的涂层，并以涂层的耐高温水腐蚀和高温蒸汽氧化性为评判标准。到目前为止，含 Cr 金属涂层在这 2 种条件下都表现良好，主要是因为 Cr 元素

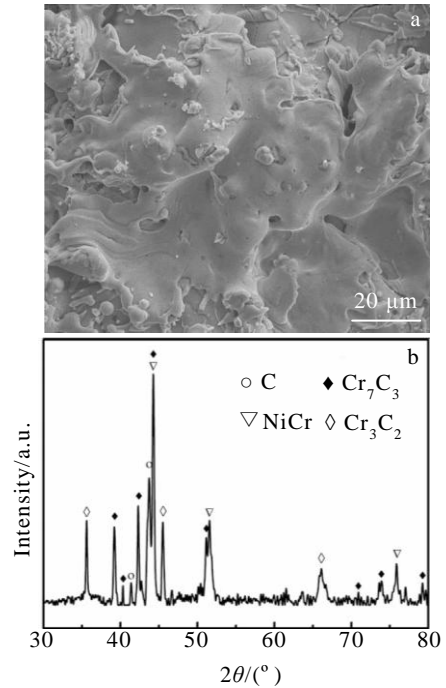


图 3 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 形貌和 XRD 图谱

Fig.3 SEM morphology (a) and XRD pattern (b) of $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ ^[31]

在高温环境下生成了 Cr_2O_3 ，可以在约 1200 °C 保护基体。 Al_2O_3 和 SiO_2 也可以在高温环境下保护锆基体，但 Al_2O_3 和 SiO_2 在冷却剂腐蚀水环境下容易溶解为 $\text{AlO}(\text{OH})$ 和硅酸。另外，大多数涂层概念只是集中在一个特殊的问题或场景上，而涂层-基材体系的综合性能尚未得到开发。考虑到核芯的极端恶劣环境以及对提高当前水冷反应堆安全性和效率的更高要求，单层涂层似乎难以满足所有这些要求。单层金属或陶瓷涂层的主要挑战是涂层和基材之间的相互作用，如高温下相互扩散并产生金属间化合物等。研究性能优异的复合涂层系统(例如成分梯度涂层和功能梯度涂层)可能成为锆合金包壳研究方向之一。但是，复杂的涂层系统肯定需要严格的过程控制和质量控制，这也将增加事故容错燃料部署的时间。

2 锆合金包壳表面涂层制备技术

2.1 磁控溅射技术

磁控溅射技术具有设备简单，镀膜温度低、涂层表面大颗粒少等优点，通过磁场和电场交互作用，增大离子电离效率，可以有效提高靶电流密度和电离效率^[32-34]。黄鹤^[35]等人通过磁控溅射方法制备了约 5 μm 的 Cr 涂层，涂层表面光滑但存在一定量孔

洞, 研究发现可以通过增加溅射能量来减少孔洞。Yeom 等^[36]发现溅射时氩气的压力与涂层致密度紧密相关, 在较高氩气环境下制备的涂层表面粗糙, 出现微裂纹, 同时观察到较低的压力可以使涂层更加致密。磁控溅射法易于操作, 可通过调整不同工艺参数来获得性能优良的薄膜^[37,38]。

总的来说, 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, 在铝合金包壳涂层制备中得到了较大的应用与研究^[39]。但磁控溅射离子绕射性较差, 在较为复杂的工件镀膜会造成薄膜生长的阴影效应, 使得膜层在工件表面生长不均匀。另外, 当涂层需要更高的结合力时, 磁控溅射技术往往难以实现^[40]。

2.2 离子镀技术

离子镀是利用电弧蒸发靶材产生气体离子, 将气体离子沉积在基体表面来实现镀膜的技术。离子镀主要包括真空阴极电弧离子镀、多弧离子镀、磁控溅射离子镀、反应离子镀等^[41]。He 等^[42]人通过多弧离子镀膜沉积了具有不同 Si 含量的 CrSi 基涂层, 发现许多大颗粒分布在涂层表面 (见图 4), 并且随 Si 含量的增多大颗粒的数量和尺寸增多。电弧离子镀由于阴极弧在蒸发过程中容易出现弧斑烧蚀不均匀的现象, 使得膜层表面出现金属大颗粒和微孔等缺陷。为解决电弧离子镀大颗粒及沉积速率 (约 1 $\mu\text{m}/\text{h}$) 较慢等问题, 国内研究人员采用自主研发的双磁场 ϕ 155 mm 大弧源沉积系统, 涂层沉积速率大于 3 $\mu\text{m}/\text{h}$, 涂层平整致密, 结合力优异。针对大颗粒问题, 可采用磁场过滤等技术来改善, 磁场可

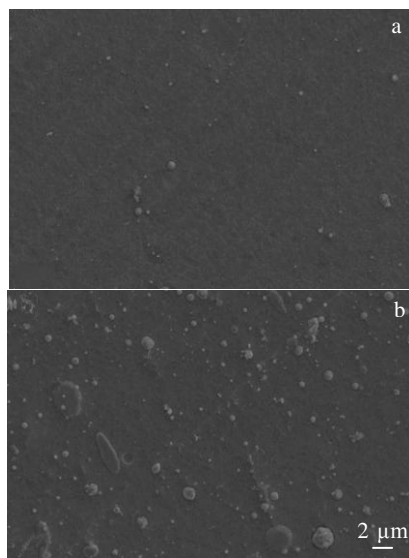


图4 CrSi 涂层表面形貌

Fig.4 Surface morphologies of CrSi coatings: (a) CrSi (1.7at% Si) and (b) CrSi (4.5at% Si)^[42]

对等离子体产生聚束和导向作用, 但大颗粒几乎不受影响。基于这一现象, 利用磁场对等离子体进行适当的偏转, 将其与大颗粒分离, 从而达到去除大颗粒污染的目的^[43]。

离子镀主要优点在于它制备的涂层与基体之间具有良好附着力, 并且涂层结构致密。另一个优点是它可以提高涂层复杂工件表面覆盖能力。但在沉积过程易产生大颗粒, 使得膜层在大颗粒附近出现缺陷和微裂纹, 磁过滤技术可以极大地改善大颗粒问题。

2.3 冷喷涂技术

在铝合金上沉积抗氧化材料的一种有效方法是冷喷涂工艺。在冷喷涂过程中, 原材料粉末以超音速推进到基材表面上, 形成致密的粘附涂层^[44,45]。冷喷涂通过高速动能来代替传统热喷涂所必需的热能, 这样极大地减小了热量对涂层与基体的影响, 为冷喷涂技术提供了广泛的、潜在的应用市场^[46,47]。在使用冷喷涂技术用纯铬金属涂覆 Zr-4, 涂层在 500 $^{\circ}\text{C}$ 蒸汽条件下表现出优良的抗氧化性, 在 1200 $^{\circ}\text{C}$ 蒸汽氧化 15 min 后涂层结构仍然完整^[48]。

冷喷涂技术主要优点是沉积速率高、成本低和质量易于控制, 并且国内外对于金属 Cr 材料、MAX 相及 FeCrAl 等粉末制备工艺已经相对成熟。但冷喷涂难以制备几十微米的薄涂层, 不利于包壳的中子经济性^[49], 并且沉积涂层的结构较为松散, 表面粗糙。所以改善冷喷涂制备工艺, 制备高质量的薄涂层可能是铝合金冷喷涂制备发展的方向。

2.4 激光熔覆技术

激光熔覆技术具有冷却速度快、涂层稀释率低、应用范围广等特点, 制备的熔覆层与基体通常呈牢固的冶金结合或界面扩散结合, 可以显著提升基体耐磨、耐蚀及高温抗氧化性。陈科培等^[50]人通过 5 kW 横流 CO_2 激光器制备了 200~300 μm 的 TiN/ZrN 复合陶瓷层, 熔覆层表面光滑, 无气孔、裂纹等缺陷, 与基体形成稳定的冶金结合。Kim^[51]等人采用 3D 激光打印技术, 在 Zr-4 合金表面熔化 Cr 粉制备了 80~200 μm 的 Cr 层, 测试发现, 涂层在高温蒸汽 1200 $^{\circ}\text{C}$ 下氧化 2000 s 后表现出优异的高温抗氧化性, 但由于激光工艺特性, 涂层应力比初始状态高 1 个量级, 涂层容易发生剥落。

激光熔覆技术可以极大地提升涂层的硬度及高温抗氧化性。但激光熔覆过程中加热冷却速度过快, 将会造成应力集中, 最终导致熔覆层产生脱落, 通过梯度熔覆和前后热处理以减少热应力, 将是激光熔覆法制备涂层的发展方向^[32]。

2.5 复合制备技术

为了避免单一制备技术的缺点,使用 2 种及 2 种以上其它技术辅助的工艺称为复合制备技术。为得到更高质量、更高性能的涂层,近几年学者对等离子复合感应熔覆技术、磁控溅射复合激光熔覆技术等复合技术进行了一定的研究,解决了一些实际问题,随着研究的深入,许多新技术已经应用到了实际生产中,给锆合金涂层制备技术注入了新的动力。

Kim^[17]等采用磁控溅射技术在 Zr-4 上沉积 Si 涂层,在 Si 涂层中观察到许多不规则形状的孔,磁控溅射制备的 Si 涂层不能直接用于燃料包壳,经过激光熔覆处理后,由于形成了 Si-Zr 混合层,涂层变得更加致密,显示出更好的附着力。经磁控溅射技术和冷喷涂技术处理的 Si 涂层样品在 1200 °C 蒸汽中暴露 2000 s 后,涂层无任何开裂和脱落现象。Kim 的研究为锆合金涂层制备技术出现的问题提供了更多解决办法,各种制备技术都有各自的优缺点。如磁控溅射和冷喷涂技术制备涂层表面通常都有孔隙和缺陷但沉积速度快,通过激光熔覆技术可以使得涂层变得更加致密。离子镀技术制备的膜层结合力好、致密度高,但膜层沉积速度慢并且制备过程中容易出现弧斑烧蚀不均匀的现象,会使得膜层表面出现金属大颗粒和微孔等缺陷,而通过激光熔覆技术可以在表面制备一层熔覆层,使得涂层具有更加优良的高温抗氧化性。

所以,把某些表面技术复合到一起,互补欠缺,发展成复合技术具有很大发展前景,但也会增加一定的技术风险,如熔覆后的涂层材料表面粗糙度较高,对包壳尺寸精度及直线度影响较大,增加了后续加工难度等问题还有待解决,所以研发新的复合技术来减少锆包壳涂层的后续加工难度具有重要意义。

2.6 小结

为了使涂层锆包壳在事故条件下能具有优良的性能,涂层表面必须均匀、致密,且涂层与基体的界面结合良好,具有良好的高温抗氧化性。因此,表面涂层质量的控制非常重要,特别是膜基结合力和膜致密度,而这依赖于所采用的沉积技术和工艺参数^[52]。结合上述分析,不难看出,电弧离子镀具有较高的离化率,绕镀性好,制备的涂层结构致密,结合力好。在消除靶源蒸发产生的电弧“液滴”后,是较为理想的事事故容错 Cr 涂层的制备技术之一。复合涂层制备技术在一定程度上弥补了单一涂层制备技术的不足,互补欠缺具有很大发展前景。

另外,工程应用中,核反应堆的服役技术要求对锆合金包壳管的表面粗糙度、直线度等提出了严格要

求。因此,在对锆合金管材表面进行涂层制备时,表面处理技术以及涂层材料均不能对上述指标产生影响,以确保反应堆燃料组件的正常组装和稳定运行。

3 结语与展望

基于上述研究进展,可以看出 Cr 涂层是理想的事事故容错涂层材料,最有可能在短时间内实现工业化应用。研究人员已经掌握了锆合金表面不同涂层及不同制备工艺的优缺点,对涂层材料的制备工艺与微观组织、性能之间的关系有了较为深入的了解。锆合金涂层材料及制备工艺的选择与优化是一个长期而复杂的过程,尤其是在面向工业化应用研究中,需要根据涂层关键应用性能的研究结果进行评价。现阶段锆合金涂层制备仍然处于初级阶段,在推动工业化应用进程中,应系统研究涂层材料及制备工艺对基体材料性能的影响,以及涂层在高温蒸汽腐蚀环境下的反应机制和辐照对涂层界面的影响。并结合应用实际工况,选取最佳的涂层制备技术和工艺。这也为我国锆合金表面涂层研究带来了机遇和挑战。

参考文献 References

- [1] Han Xiaochun, Wang Yu, Peng Shuming. *Corrosion Science*[J], 2019, 149: 45
- [2] Bischoff J, Delafoy C, Vauglin C. *Nuclear Engineering and Technology*[J], 2018, 50(2): 223
- [3] Hirano M, Yonomoto T, Ishigaki M. *Journal of Nuclear Science and Technology*[J], 2012, 49(1): 1
- [4] Sawarn T K, Banerjee S, Samanta A. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2015, 467: 820
- [5] Bragg-sitton S. *Nuclear News*[J], 2014, 53: 83
- [6] Ma Xianfeng, Wu Yawen, Tan Jie *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2019, 358: 521
- [7] Zinkle S J, Terrani K A, Gehin J C *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2014, 448(1-3): 374
- [8] Hallstadius L, Johnson S, Lahoda E. *Progress in Nuclear Energy*[J], 2012, 57: 71
- [9] Yeom H, Lockhart C, Mariani R *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2018, 499: 256
- [10] Koo Y H, Yang J H, Park J Y *et al.* *Nuclear Technology*[J], 2014, 186: 295
- [11] Park D J, Kim H G, Jung Y I *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2016, 482: 75
- [12] Nelson A T, Sooby E S, Kim Y J *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2014, 448(1-3): 4417

- [13] Terrani K A, Zinkle S J, Snead L L. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2014, 448: 420
- [14] Kim H G, Yang J H, Kim W J *et al. Nuclear Engineering and Technology*[J], 2016, 48(1): 1
- [15] Chen Q S, Liu C H, Zhang R Q *et al. Corrosion Science*[J], 2020, 165: 47
- [16] Park J H, Kim H G, Park J Y *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2015, 280: 256
- [17] Kim H G, Kim I H, Park J Y *et al. Zirconium in the Nuclear Industry: 17th International Symposium*[C]. Philadelphia: ASTM, 2014: 346
- [18] Park D J, Kim H G, Park J Y *et al. Fusion Engineering and Design*[J], 2016, 111: 561
- [19] Yeom H, Maier B, Johnson G *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2018, 507: 306
- [20] Carr J, Vasudevamurthy G, Snead L *et al. Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2016, 25(6): 2347
- [21] Han Xiaochun, Xue Jiexiang, Peng Shuming *et al. Corrosion Science*[J], 2019, 156: 117
- [22] Eklund P, Beckers M, Jansson U *et al. Thin Solid Films*[J], 2010, 518(8): 1851
- [23] Roberts D A. *Thesis of Master*[D]. Knoxville: University of Tennessee, 2016
- [24] Yeom H, Hauch B, Cao G *et al. Thin Solid Films*[J], 2016, 615: 202
- [25] Tang C C, Steinbrueck M, Stueber M *et al. Corrosion Science*[J], 2018, 135: 87
- [26] Usui T, Sawada A, Amaya M *et al. Journal of Nuclear Science and Technology*[J], 2015, 52(10): 1
- [27] Alat E, Motta A T, Comstock R J *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2016, 478: 236
- [28] Khatkhatay F, Jiao L, Jian J *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2014, 451: 346
- [29] Bo 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
- [30] Kuprin, A S, Belous, V A, Voyevodin V N *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2015, 465: 400
- [31] Yang Zhao, Niu Yaran, Xue Jiexiang *et al. Materials and Corrosion*[J], 2019, 70(1): 37
- [32] Zeng Bo(曾波), Fan Hongyuan(范洪远), Chang Hong(常鸿) *et al. Surface Technology*(表面技术)[J], 2019(11): 106
- [33] Xiao Weiei, Deng Hua, Zou Shuliang *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2018, 509 :542
- [34] Wilhelmsson O, Palmquist J P, Lewin E *et al. Journal of Crystal Growth*[J], 2006, 291(1): 290
- [35] Huang He(黄鹤), Qiu Changjun(邱长军), Chen Yong(陈勇) *et al. China Surface Engineering*(中国表面工程)[J], 2018, 32(2): 52
- [36] Yeom H, Maier B, Mariani R *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2017, 316: 30
- [37] Götsch H T, Neumann B, Klötzner B *et al. Surface Science*[J], 2019, 680: 52
- [38] Lee G C, Noh H, Yeom H *et al. Annals of Nuclear Energy*[J], 2019, 126: 350
- [39] Bleykher G A, Sidelev D V, Grudin V A *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2018, 354: 161
- [40] Terrani K A, Parish C M, Shin D *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2013, 438(1-3): 64
- [41] He Xiujie, Tian Zhonghe, Shi Bohao *et al. Annals of Nuclear Energy*[J], 2019, 132: 243
- [42] He Xiujie, Zhan Hanyu, Lin Jian *et al. Ceramics International*[J], 2020, 46: 11 357
- [43] Hu Xiaogang, Dong Chuang, Wang Qing *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2019, 519: 145
- [44] Yan Yanqin(严艳芹), Qiu Changjun(邱长军), Huang He(黄鹤) *et al. Surface Technology*(表面技术)[J], 2017, 46(12): 78
- [45] Stoltenhoff T, Borchers C, Grtner F *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2006, 200(16-17): 4947
- [46] Liu Minzhi(柳敏志), Li Xiangbo(李相波), Cheng Xudong(程旭东). *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 41(20): 175
- [47] Dykhuizen R C, Smith M F. *Journal of Thermal Spray Technology*[J], 1998, 7(2): 205
- [48] Ševeček M, Gurgun A, Seshadri A *et al Nuclear Engineering and Technology*[J], 2018, 50(2): 229
- [49] Duan Zhenggang, Yang Huilong, Satoh Y *et al. Nuclear Engineering and Design*[J], 2017, 316: 131
- [50] Chen Kepei(陈科培), Chen Zhiyong(陈志勇), Liu Dan(刘丹) *et al. Applied Laser*(应用激光)[J], 2015, 35(2): 166
- [51] Kim H G, Kim I H, Jung Y I *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2015, 465: 531
- [52] Yang Hongyan(杨红艳), Zhang Ruiqian(张瑞谦), Peng Xiaoming(彭小明) *et al. Surface Technology*(表面技术)[J], 2017, 46(1): 69

Research Progress Regarding Accident Tolerant Coating on Zirconium Alloy Cladding

Liu Jiahuan^{1,2}, Li Zhengxian², Wang Yanfeng², Geng Juanjuan², Yue Huifang³, Gao Shixin³

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

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

(3. Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610213, China)

Abstract: After the Fukushima nuclear accident in Japan, the world-wide research is focused on the accident tolerant fuel (ATF) program, aimed to enhance the stability and safety of nuclear reactor under normal or off-normal conditions. In the short-term-plan of ATF program, coating technology is considered as a revolutionary approach. Synthesizing a protective coating on the surface of Zr based cladding would improve oxidation resistance obviously with minimal effect on structure of the existing fuel system and properties of the existing nuclear Zr based materials. In this study, a review of coating development status based on Zr alloy was offered, including the coating types, properties and application prospects, also the characteristics of synthesization technology. Based on these analyses, it is believed that Cr coating could be considered as the best candidate ATF material for industrial application at present, due to its good corrosion resistance at high temperature steam, especially higher than 1200 °C. At the same time, it is a key problem to explore a Cr coating synthesization technology suitable for engineering application, with none structure defects, higher density and higher interface performance.

Key words: zirconium alloy; accident-tolerant fuel (ATF); fuel cladding; protective coating; preparation technology

Corresponding author: Wang Yanfeng, Ph. D., Senior Engineer, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, E-mail: yfwang420@163.com