

耐事故燃料组件用 PVD 高熵合金涂层研究进展

王彦峰¹, 王少鹏¹, 耿娟娟¹, 王毅飞¹, 于耀华², 张长伟¹

(1. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

(2. 上海第一机床厂有限公司, 上海 201306)

摘要: 由于高熵合金涂层较高的表面硬度、更好的耐腐蚀性能, 尤其是抗辐照性能优越, 可被用于耐事故燃料组件的表面防护。物理气相沉积技术能够在不损伤基体力学性能的前提下制备出结构致密、界面结合强度高的涂层材料, 是理想的燃料组件表面高熵合金涂层制备技术。本文综述了近年来面向耐事故燃料组件用 PVD 高熵合金金属及陶瓷涂层的研究进展, 从耐事故高熵合金涂层的服役工况、成分设计、性能分析、涂层失效机制等方面分析了现有 PVD 高熵合金涂层体系性能及潜在的问题, 提出应从工况条件下的涂层腐蚀劣化机制、结构组元设计、工程化 PVD 制备工艺等方面完善耐事故用 PVD 高熵合金涂层的研究, 以期获得满足 ATF 应用的高熵合金涂层。

关键词: 高熵合金涂层; 物理气相沉积 (PVD); 耐事故燃料 (ATF); 涂层设计; 高温蒸气腐蚀

中图分类号: TG174.444

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)09-3524-09

核电是公认的高效、清洁能源, 是未来能源可持续发展战略重点发展的方向之一。随着核电技术的不断发展, 以压水堆为代表的轻水堆向更高燃料燃耗、低废物排放、高功率密度、降低燃料循环成本以及更高反应堆安全方向发展^[1], 使得锆合金包壳这一反应堆的第 1 道安全屏障的服役环境更为苛刻, 高温水侧腐蚀、中子辐照蠕变等加剧。加之反应堆运行过程中可能出现的失水事故(loss of coolant accident, LOCA)或超设计基准事故(design basis accident, DBD), 如 2011 年的日本福岛核电站爆炸事故, 发展具有优异事故容错能力核燃料(accident tolerance fuel, ATF)已成为世界核电安全亟待攻克的关键技术之一^[2-4]。ATF 的核心设计原理就是在现行的燃料组件体系中, 当堆芯失去有效冷却后能够抑制包壳与高温蒸气的反应速率, 维持包壳在高温下的尺寸稳定性, 延缓事故进程, 为人工干预争取更大的时间裕度, 而在正常运行条件下又能提高包壳的服役性能^[5]。

功能涂层技术能够在不改变现有燃料体系及反应堆结构的前提下通过物理或化学的方法在锆合金表面制备致密的微米级耐腐蚀涂层, 在不影响基体锆合金力学性能的前提下提升包壳在正常以及事故条件下的性能稳定性, 是目前最有可能在短时间内推进工业化应用的事事故容错技术之一^[6-8]。研究者们广泛开展了包括金属(如 Cr^[9-12]、FeCrAl^[13,14])、陶瓷(如 TiAlN^[15-17]、

CrN^[18]等)在内的多种涂层材料及其制备技术研究, 探讨了涂层材料在模拟包壳服役环境下的组织及性能演化, 尤其是模拟事故条件下涂层的服役性能表征^[19-21]。但由于涂层研究起步较晚, 涂层材料的选择和制备技术工艺仍处于试验室研究阶段, 新的涂层材料也需要不断研究和开发, 从而为燃料包壳涂层材料提供更多、更好的备选材料和制备技术, 以满足工业化应用需求。

研究表明大多数高熵合金具有非常优异的物理、力学及化学性能, 诸如高的表面硬度和强度^[22]、良好的抗疲劳和蠕变以及抗高温腐蚀性能^[23,24], 尤其是在中子辐照条件下, 高熵合金能够表现出的“辐照自愈”性能^[25-27], 这些性能特点也非常符合目前 ATF 技术的设计标准。因此, 将高熵合金作为保护性涂层涂覆于事故容错燃料组件的锆合金包壳表面, 将有助于提高包壳在正常工作以及失水事故条件下的服役性能。制备高熵合金涂层的方法也有很多种, 常见的以激光熔覆^[28]、热喷涂^[29]、电化学^[30]等技术通过不同种类粉末的混合, 借助于激光、火焰等热源以及电化学等在基体表面获得一定厚度的涂层, 涂层成分易于控制, 组织结构也较为稳定。物理气相沉积技术(physical vapor deposition, PVD)则通过靶材的真空放电将满足设计要求的靶材进行溅射或电弧离子化并在电场作用下沉积于基体表面, 所得的涂层结构致密, 缺陷相对较少, 成分易于控制, 与基体结合紧密, 并不影响基体的力

收稿日期: 2021-09-05

基金项目: 陕西省自然科学基金(2020JM-649)

作者简介: 王彦峰, 男, 1983 年生, 博士, 教授, 西北有色金属研究院腐蚀与防护研究所, 陕西 西安 710016, 电话: 029-86283410, E-mail: yfwang420@163.com

学性能, 涂层质量较高。

本工作立足于高熵合金涂层近年来的研究进展, 结合新一代事故容错核燃料对涂层材料的要求, 从高熵合金涂层材料的成分设计、显微结构及性能表征等方面探讨 PVD 技术制备高熵合金涂层材料在耐事故燃料组件中的应用前景。

1 耐事故高熵合金涂层的设计与制备

锆合金包壳在正常服役条件下, 经受 300~400 °C 的高温蒸气腐蚀, 并伴随中子辐照、高温蠕变、格架划伤、微动磨损等复杂苛刻工况。尤其是在反应堆失水事故条件下, 还要承受温度 > 1200 °C 的高温瞬时热冲击及超高温蒸气腐蚀。因此耐事故功能涂层不仅要在正常工作条件下具有比锆合金更好的耐腐蚀性能, 而且还要在事故条件下与基体结合紧密, 在相对较长的时间内能够抵抗超高温蒸气对锆合金包壳基体的侵蚀, 保持锆合金包壳的尺寸稳定性^[4,31,32]。

1.1 耐事故高熵合金涂层元素设计准则

依据 ATF 涂层的设计要求, 高熵合金涂层在设计 and 选择时必须满足首先要求涂层材料在高温条件下具有很好的化学稳定性, 尤其是在高温水蒸气条件下, 不能与其发生反应造成涂层自身性能退化, 甚至影响基体的热力学性能及热传导性能。

在众多合金元素中, Cr 元素是 ATF 涂层材料的首选元素^[33,34]。Cr 能够在高温下能够形成致密、稳定的 Cr₂O₃ 薄膜, 在轻水堆服役工况下可以长时间稳定存在, 且 Cr 与 Zr 具有相近的低中子吸收截面, 不会对燃料包壳的核物理性能产生影响, 是高熵合金涂层中必添加的合金元素^[18,35]。PVD 制备 Cr 涂层是潜在的 ATF 涂层候选材料之一, 已经完成了入堆辐照考验^[1,12]。Ti^[36]、Al^[37]、Zr^[38]等合金元素也具有相对较好的热稳定性和耐腐蚀性能, 在高温蒸气条件下能够形成致密的氧化膜, 阻碍腐蚀介质的进一步扩散和侵蚀。而且, 3 种元素的原子半径相对较大, 易与和其他合金元素形成简单的固溶体, 引起明显的晶格畸变, 有利于非晶相的形成。Zr 作为主元元素还可以提高涂层与锆合金包壳的界面亲和力, 提升界面的结合强度^[21]。其他金属元素, 诸如 Ni^[39]、Nb^[40]、Co^[41]、Cu^[42]等也可以在细化晶粒、改善组织、提高硬度和蠕变抗力等性能方面优化高熵合金涂层的综合性能。而非金属元素如 C、N、Si、B 等则通过与主元金属元素形成硬质碳化物、氮化物和硼化物相^[43-45], 作为弥散相分布于涂层内部, 大幅提高涂层的显微硬度和耐磨性, 且这类化合物化学稳定性高, 耐腐蚀性能优异, 可完全抵抗包壳管在正常服役条件下与格架之间的磨损等。

然而, 有研究表明, 当 Al 或 Si 作为高熵合金涂层的主元元素时, 其容易通过扩散至涂层表面, 在高温水的作用下形成 AlOOH 及 H₄SiO₄^[14,46], 并同时伴随着 H₂ 的产生, 不仅会导致涂层的开裂、剥落, 而且会对包壳的性能产生不利影响。因此, 作为 ATF 候选用高熵合金涂层, 不能将其作为主元元素添加。Fe 元素是高熵合金中常用的主元元素, 但是作为涂层添加元素, 在高温条件下 Fe 容易与 Zr 发生共晶反应, 生成的脆性共晶化合物会引起涂层性能的降低乃至失效^[47,48], 并不适合作为高熵合金涂层的候选元素。

综上所述, 满足 ATF 设计理念的高熵合金涂层在进行元素设计时, 可优先考虑 Cr、Ti、Zr、Ni、Nb、Co 等适合于轻水反应堆工况的金属元素, 控制或避免 Fe、Al 等元素的添加, 获得具有高熵效应的金属合金涂层。同时, 为进一步提升涂层的表面力学性能, 可同时添加 Si、C、B、N 等非金属元素, 形成高熵合金金属碳化物、氮化物、硼化物等硬质陶瓷涂层, 满足 ATF 对组件耐磨损、抗腐蚀性能的应用需求。

1.2 耐事故高熵合金涂层制备技术

涂层制备技术是影响涂层性能的重要因素。满足耐事故应用的高熵合金涂层制备技术一方面不能对燃料包壳基体的性能, 诸如尺寸精度、拉伸、疲劳等产生明显的影响; 另一方面, 制备的涂层必须致密, 与基体结合性能好, 无孔洞、裂纹等明显结构缺陷。如果涂层中存在结构缺陷, 或界面结合不紧密, 腐蚀介质往往能够透过这些缺陷或进一步破坏涂层的致密性, 或造成涂层界面开裂、脱落, 直接腐蚀基体。目前制备高熵合金涂层的方法主要有热/冷喷涂、激光熔覆、电化学沉积以及物理气相沉积等多种制备技术。然而涉及核用燃料包壳的耐事故需求, 并不是上述方法均适合用作耐事故高熵合金涂层的制备。

热喷涂技术通过热源将不同成分比例的材料粉末加热至熔融或半熔融状态, 在高压气体的辅助下使其与基体表面机械结合, 进而形成层状涂层。这种技术可以限制元素的偏析, 抑制金属间化合物的形核与生长, 促进单一固溶体的生长。然而, 熔融或半熔融态粉末在飞行过程中不可避免地会发生局部氧化, 从而在涂层中形成氧化物夹杂, 且粒子与粒子间界面处难以保持较高结合率, 最终形成孔洞、夹杂等内部缺陷, 这也是热喷涂涂层的典型形貌特征, 如图 1 所示^[49]。这些缺陷在核工况的高温蒸气以及核事故工况下会成为破坏源或者腐蚀介质进入基体的通道, 造成涂层过早失效。在此基础上发展的冷喷涂技术降低了工作温度, 能够实现低温下的颗粒堆积, 减少粒子的氧化或相变, 但也无法消除粒子堆积过程中的界面孔洞缺陷。

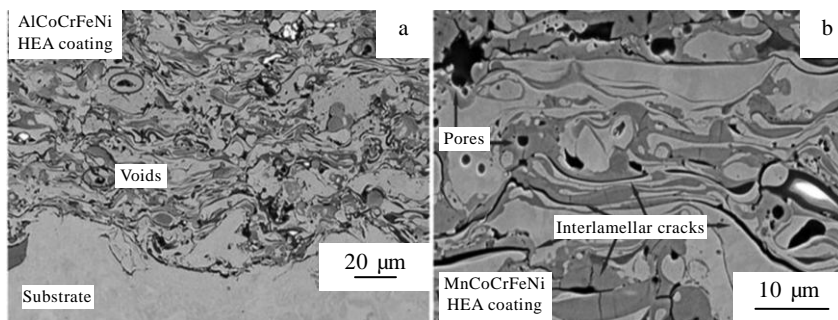


图 1 等离子喷涂高熵合金涂层微观组织形貌

Fig.1 Microstructures of high entropy alloy coatings^[49]: (a) AlCoCrFeNi HEA and (b) MnCoCrFeNi HEA

激光熔覆技术通过高能激光束将预置于基体表面一定厚度、混合均匀的高纯度金属粉末进行扫描加热，预置粉末与基体表面一起融化后获得合金涂层，其制备的高熵合金涂层往往混乱度较大，相结构稳定，具有较高的表面硬度，这类涂层往往需要后续加工、处理才能投入使用。同时，由于激光扫描的急冷急热效应，涂层中存在明显的应力缺陷，并导致微裂纹、微孔等贯穿缺陷的出现，这将为后续涂层在高温蒸气环境下的服役带来隐患。另外，在高熵涂层制备过程中，过高的粒子冲击能量以及表面高热影响不可避免地会对锆合金燃料包壳表面产生损伤，造成冲击和热变形，涂层也相对较为粗糙，影响燃料包壳的尺寸完整性和精度。

物理气相沉积技术则在真空条件下，将靶材通过辉光溅射、电弧蒸发等方式形成等离子态，并在电场作用下沉积于基体表面形成涂层。涂层厚度一般在数微米到数十微米，沉积温度一般不超过 500 °C，且通过调整靶源放电、真空电场等，调控出高密度、高质量混合等离子体，有助于获得结构致密、无明显裂纹、孔洞、与基体结合紧密的高质量涂层，还可以通过沉积工艺的设计获得具有金属/金属、金属/陶瓷等多周期复合的层状结构涂层材料，获得单一结构涂层不具备的特殊性能，如强韧性等。同时在真空条件下还能够避免合金粒子的氧化，避免夹杂，从而获得高质量的高熵合金涂层。因此，对基体的性能友好性、涂层结构致密性以及易于制备性使得 PVD 技术制备的高熵涂层在 ATF 功能涂层领域具有很好的应用前景。

2 PVD 制备高熵合金涂层研究进展

PVD 技术主要分为 2 类，一类是通过 Ar 离子辉光溅射靶源并将溅射产物沉积于基体形成涂层的磁控溅射技术，一类是通过靶源真空自维持电弧放电产生靶源离子并沉积于基体形成涂层的电弧离子镀技术。

各种气体或金属离子束也被引入到涂层制备过程中以提升涂层的沉积效率和涂层质量。磁控溅射制备的涂层结构较为致密，涂层成分与靶材一致，但涂层与基体的结合强度不高，涂层内应力较高。电弧离子镀技术获得的离子能量高，涂层沉积速率快，与基体结合力好，但由于电弧放电的高温特性，靶材在高温放电烧蚀过程中形成的熔融颗粒一同沉积于涂层中，形成“液滴”，成为影响涂层性能的主要缺陷。

在用 PVD 方法沉积高熵合金涂层时，往往需要事先预制好成分与涂层一致的靶材。PVD 的靶材主要有 2 种，一种是采用粉末冶金的办法，将预先设计好比例的不同金属粉末进行高温烧结形成合金靶材；一种是制备高熵合金涂层所需要的各个元素的单一靶材。合金靶材制备相对较为困难，而单一靶材则对设备要求较高，需提供相应的安装位置。通过合金靶材放电或多个单一靶材的联合溅射放电即获得相应成分的高熵合金金属涂层。而在涂层制备过程中通入 N₂ 气即可获得高熵合金氮化物涂层，添加石墨靶材或通入 CH₄ 等含碳气氛即可获得高熵合金碳化物涂层。

2.1 高熵合金金属涂层

通过真空条件下的辉光溅射或电弧电离金属靶材能够在基体表面形成高熵合金金属涂层。由于涂层内部存在较大的晶格畸变，且易形成单一固溶体甚至非晶/纳米晶的复合显微组织，由此带来的硬度强化效应非常显著。

Hung^[50]等采用闭合场直流磁控溅射技术在 304 不锈钢表面制备了不同 Al 含量 VNbMoTaW 高熵合金金属涂层^[50]，并研究了 Al 对涂层性能的影响。结果表明，随着 Al 含量的增加，涂层致密度增加，Al 含量 2.37at% 的高熵合金涂层具有最高的表面硬度，18.1 GPa，另外，在高熵合金涂层中加入 Cr、B 元素也能够相应提升涂层的表面硬度，合金元素添加能够抑制柱状晶的生长模式，引起涂层的非晶态转变，结构的转变使得涂层的表

面硬度得到显著提高。硬度的提升也使得涂层的耐磨损性能得到优化。相似的研究结果在AlCrTiWNbTa^[51]、FeAlCuCrCoMn^[42]以及NbCoCrCuFeNi^[52]等高熵合金涂层中也得到了印证,硬度和耐磨性均相比于单一金属涂层有了明显的提升。

另外,在耐腐蚀性能方面,由于Al、Cr、Ti等耐腐蚀合金元素的加入,高熵合金及其涂层也展现出了较好的抗介质腐蚀性能。Zhao^[53]等采用射频磁控溅射技术在Zr-4合金表面制备了AlTiCrNiTa五元高熵合金金属涂层,涂层呈(111)面心立方取向,表面硬度高达18 GPa以上,是Zr合金基体的4.5倍,高的表面硬度相应提升了涂层的摩擦磨损性能,涂层具有良好的疏水性能。涂层在320 °C、11.3 MPa静态高压水中的腐蚀试验表明,经过45 d腐蚀后,涂层表面出现了不连续的NiCr₂O₄尖晶石结构腐蚀产物,且涂层中的Al氧化生成Al₂O₃进而与高温高压水发生水解反应生成AlOOH产物,涂层从8.59 μm减薄至5.56 μm(图2)。进一步对涂层的腐蚀机制进行研究,涂层呈现了一种层层腐蚀脱落的循环腐蚀机制。氧化产物以及尖晶石结构的NiCr₂O₄不连续氧化产物不断生成,Al₂O₃在高温高压水下的不断溶解造成NiCr₂O₄的不断脱落,涂层不断被消耗。相似的研究结果在Zhang等^[21]制备的AlCrMoNbZr高熵合金涂层中也得到了证明。

由此可见,降低或抑制高熵合金涂层中Al元素在高温蒸气条件下的扩散反应,避免水溶性AlOOH生成,将有助于涂层耐高温蒸气腐蚀性能的提升。多层复合结构是一种有效的技术手段。涂层中的界面突变以及元素成分变化引起的晶体点阵结构突变可以起到抑制元素扩散的作用。研究人员在表征TiN/TiAlN^[54]以及Cr/CrAl多层复合结构涂层^[55]。抗高温高压水腐蚀性能的试验中发现,由于多层结构的存在,涂层中

Al元素与水反应生成AlOOH相的过程明显得到了抑制,即使在超过1100 °C的高温蒸气条件下也并未发现AlOOH的出现。

基于这种结构设计理念,Zhang等人^[56]在制备高熵合金金属涂层的基础上通过N₂的间断引入在N36钎合金表面通过联合磁控溅射技术制备了AlCrMoNbZr/(AlCrMoNbZr)N多层复合涂层。多层复合结构显著降低了涂层中的孔、裂纹等微结构缺陷,提升了涂层的结构致密性及耐腐蚀性能。涂层与基体的界面结合强度超过了150 N。TEM表征发现,AlCrMoNbZr层呈现出非晶结构,而(AlCrMoNbZr)N则呈现出一致的面心立方晶体结构,这种界面两侧结构的不一致性有助于抑制元素之间的相互扩散。涂层在含B和Li离子的360 °C高温水中腐蚀30 d后,其氧化增重低至4.4 mg/dm²。观察腐蚀表面,形成了较为致密的方形腐蚀产物,并无脱落、裂纹的产生,表现出较好的耐腐蚀性能。对腐蚀后的成分进行测量表征,涂层中的Al含量与沉积态复合涂层中的Al含量基本一致,而且腐蚀产物中也并未发现AlOOH相的存在。可以认为,多层复合结构有效阻碍了Al的扩散,抑制了AlOOH相的形成。

作为ATF的候选涂层材料,除却正常服役工况下高熵合金涂层须具有良好的耐腐蚀性能外,更为重要的是要在温度>1000 °C的事故条件下能够更好地保护基体。

研究发现,高熵合金材料具有良好的抗高温蒸气腐蚀性能。例如,AlCrFeCuNb^[57]高熵合金在1200 °C高温蒸气中氧化1 h后,表面并未任何明显的氧化裂纹或腐蚀微孔,表面生成的连续、致密山脊状α-Al₂O₃以及尖晶石结构的CrNbO₄进一步降低了小角度晶界能及扩散系数,优化了表面结构,阻碍了氧元素的向内扩散,延迟了氧化腐蚀进程。因此,可以预见,相

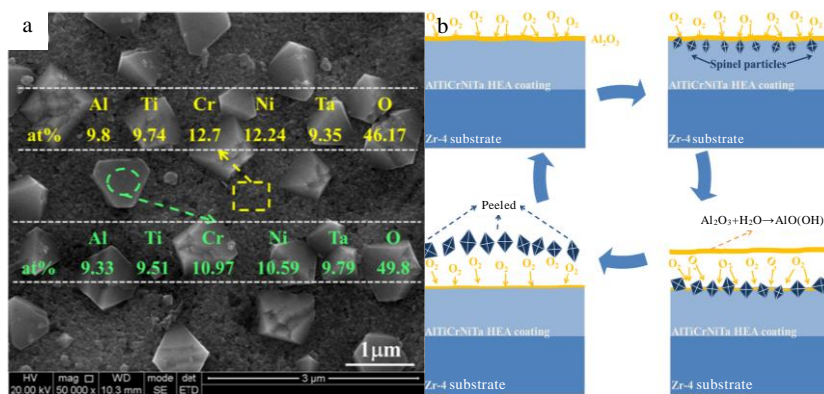


图2 320 °C/11.3 MPa 高压水条件下腐蚀45 d后AlTiCrNiTa高熵合金涂层腐蚀表面形貌及腐蚀失效机制示意图

Fig.2 SEM surface morphology of the AlTiCrNiTa coating after the autoclave test at 320 °C and 11.3 MPa for 45 d (a) and schematic diagram of oxide film peeling off the surface during the corrosion process (b) ^[53]

应组分的高熵合金涂层也同样具备抗 1200 °C 高温蒸气腐蚀的能力，完全可被用于现有的锆合金包壳，提升燃料体系的耐事故能力。

Li 等在研究 FeCrAlMoSiY^[58]高熵合金金属涂层在 1200 °C 高温蒸气环境的腐蚀行为(图 3)时发现，涂层氧化后表面依然平整、光滑，无任何明显的裂纹、脱落、缺陷等，无明显氧化迹象，而同等条件下的 Zr 合金在生成了近 140 μm 的氧化膜。通过元素的扩散行为分析发现，在 1200 °C 的高温蒸气环境下，涂层中的 Si 元素会优先向涂层与基体界面处发生扩散，形成 Zr₂Si 扩散阻挡层，从而显著抑制涂层元素向基体内部的扩散。同时，涂层中的 Al 元素则在扩散驱动力及自由能的作用下扩散到涂层表面形成致密的 α-Al₂O₃，而涂层中的 Fe、Cr、Mo 等则并未形成氧化物。表明涂层具有良好的抗高温蒸气腐蚀性能。

2.2 高熵合金陶瓷涂层

在制备高熵合金金属涂层过程中通过添加非金属元素如 C、N 等即可获得高熵合金陶瓷涂层。这类涂层最大的特点就是具有超硬效应，表面硬度(HV)最高可达 39200 MPa 以上，同时由于陶瓷较好的化学惰性，涂层的耐腐蚀性能也相对提高。

Chen^[59]等人的研究表明，N₂ 气的加入使得 VAlTiCrMo 高熵合金金属涂层的柱状晶显微组织更加致密化，这将更有利于涂层耐腐蚀性能的提升。涂层的表面显微硬度提高了 2 倍。在 3.5%NaCl 溶液中的电化学测试表明，高熵氮化物涂层具有更宽的钝化区间及更高的击穿电压，表面氮化物涂层具有更好的抗腐蚀性能。Lin^[60]等人通过改变基体温度及沉积偏压的

技术方法研究了(CrAlNbSiV)N 涂层的硬度变化趋势。偏压的改变并未影响涂层的化学成分，但相应提高了涂层中的残余压应力，其与基体温度提升带来的效应相反。涂层均呈现出 NaCl 类型的面心立方点阵结构，温度和偏压的同步提高相应增加了涂层的表面显微硬度，相对来讲，偏压对显微硬度的影响更大。温度和偏压的提高能够促进涂层中裂纹的愈合，降低涂层中的点缺陷，提升结构致密度。涂层的最高硬度可达 35 GPa 以上，高的表面硬度及良好的抗高温能力提升了涂层在 600 °C 条件下的摩擦磨损性能，磨损率低至 5.4×10⁻⁶ mm³ N⁻¹。

Kao 等^[61]采用射频磁控溅射技术在 WC 基体表面制备了不同 C 含量掺杂的 CrNbSiTaZr 高熵合金陶瓷涂层，研究了 C 掺杂对涂层磨损、腐蚀等性能的影响。结果表明，C 的掺杂降低了涂层的显微硬度(由 20 GPa 降至 14 GPa)，膜基结合强度降低(由 100 N 降至 64 N)，摩擦系数低至 0.05。磨损率低至 0.17×10⁻⁶ mm³ (N m)⁻¹，归结于其内部形成了 DLC 结构的润滑相，涂层的耐腐蚀性能也相应提高。

Lu 等人^[62]研究了 N 流量对(CrAlTiNbV)N_x 高熵合金涂层性能的影响。随着 N 流量的增加，涂层的柱状晶结构越来越致密，并呈现出单一的面心立方固溶体结构，在划痕作用下仍然呈现出了陶瓷涂层典型的脆性剥落特征，临界载荷不超过 35 N。涂层较高的表面硬度以及致密微观组织结构使得涂层表现出优于基体的摩擦磨损性能，在相同磨损条件下，磨损率相比于基体降低了近 30 倍。涂层的松散柱状晶结构常伴随着孔状结构缺陷，使得腐蚀介质渗入涂层中，使得

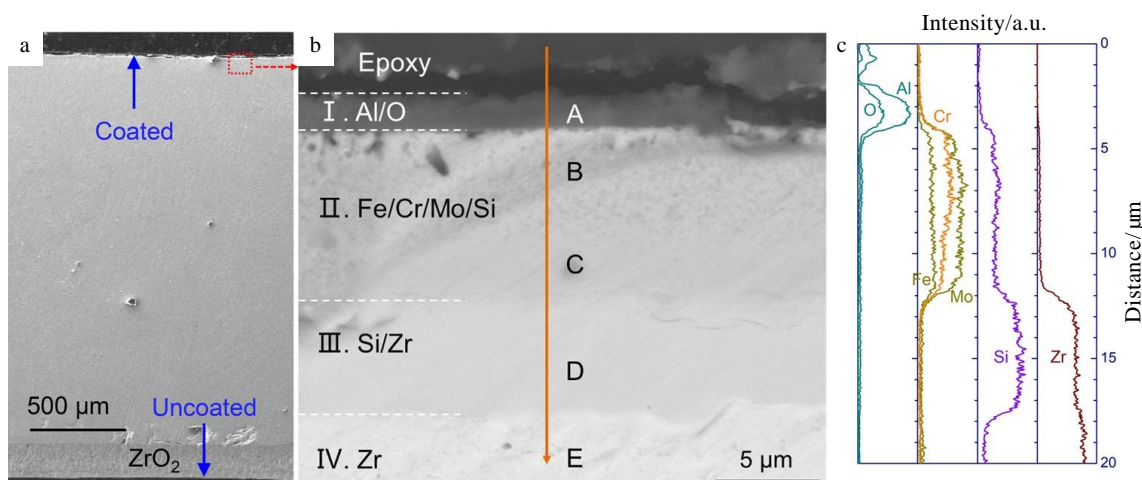


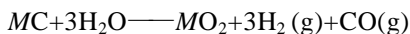
图 3 1200 °C 高温蒸气氧化 1 h 后 FeCrAlMoSiY 涂层试样的宏观断面形貌以及图 3a 中白色区域的 BSE 照片和 EDS 元素线扫描
Fig.3 Macroscopic cross section morphology (a), BSE image of the white region marked in Fig.3a (b), and corresponding EDS element line scanning (c) of the FeCrAlMoSiY-coated specimens after oxidation for 1 h in 1200 °C high temperature steam^[58]

涂层加速腐蚀。更严重的是介质扩散渗入过渡层,影响涂层与基体的结合强度。

Bachani 等人^[63]研究了 N 流量对 TiZrNbTaFeN 高熵合金陶瓷涂层微观组织、电化学以及耐腐蚀等性能的影响。高的 N 含量能够促使涂层由非晶向面心立方结构转变。(111) 面具有最低的表面能及更细的晶粒组织,且涂层柱状晶结构更加致密,高的残余压应力(高能离子的轰击,同时引起点阵参数的扩展)以及金属氮化物相和固溶强化效应使得涂层的表面显微硬度高达 36 GPa 以上。高的氮含量增强了真空等离子体密度,强化了(111)晶粒取向,相同的结果在(AlCrTiZrHf)N 以及(AlCrTiZrV)N 涂层中也得到了验证。这种结构取向是基于不同取向织构的生长能力竞争造成的。结构致密性的提高以及晶粒的细化是提高涂层抗腐蚀能力的主要影响因素。

由于高熵合金陶瓷涂层独特的超硬效应,因此其大多研究都集中在涂层的力学性能,诸如硬度、耐磨等性能,并基于制备工艺参数的变化研究其对涂层微观组织结构、结构致密性等的影响,通过这些研究揭示其耐腐蚀性能的提升。专门针对燃料包壳表面耐事故高熵合金陶瓷涂层的耐腐蚀性能研究则相对较少。

Tan 等人^[64]对比研究了 ZrC 以及(ZrTiHfNbTa)C 高熵合金陶瓷在 1200 °C、90%RH 高温蒸气中的腐蚀反应机制。相比于二元 ZrC 陶瓷,高熵合金陶瓷涂层具有更低的氧化增重率,降低了 1 个数量级。显微结构检查发现,在高温蒸气氧化 5 h 后,表面生成了氧化混合物,结构致密,氧化物与基体的界面结合紧密。值得注意的是,随着腐蚀的延长,碳化物陶瓷会以气体释放的方式发生氧化腐蚀失效。其腐蚀反应过程遵循以下反应方程式:



随着腐蚀温度的升高,ZrC 陶瓷会释放明显的 CO 气体,当温度升高到 1000 °C 以上时进一步释放 H₂。高熵合金碳化物陶瓷则在腐蚀温度达到 1000 °C 以上

时才会释放明显的 CO 气体,但整个腐蚀过程并无明显 H₂ 的释放。伴随着腐蚀时间的延长,表面致密氧化物的生成会进一步抑制碳化物的腐蚀,进而导致产气量明显降低。

由此可见,相比于单一组元的碳化物陶瓷,采用多组元合成的高熵合金碳化物陶瓷材料能够进一步提升其在高温蒸气条件下的耐腐蚀性能,表面生成的致密氧化物能够进一步抑制腐蚀反应气体的生成。然而,将其作为涂层材料,仍需要进一步开展实验研究。首先,高熵碳化物陶瓷涂层材料与基体由于硬度、膨胀系数等性能差异较大,涂层与基体的界面性能能否满足 ATF 的应用需求尚需要进一步研究;其次,涂层相对较低的结构致密性会加速腐蚀介质的扩散,反应气体的生成是否会进一步造成涂层结构完整性的破坏;再次,在高温蒸气条件下高熵合金碳化物涂层在高温蒸气条件下能否会生成 H₂ 尚无数据和理论支撑。这些潜在的问题无疑会进一步增加其作为耐事故涂层的不确定性。而目前关于高熵合金碳化物涂层在高温蒸气腐蚀条件下的研究尚无公开报道。

氮化物陶瓷涂层在高温蒸气腐蚀条件下也相应表现出较差的抗腐蚀性能。Liu^[65]等人的研究表明,氮化物涂层可以提升锆合金基体在 1000 °C 以上高温蒸气中的耐腐蚀性能。这主要归结于表面致密氧化物 Al₂O₃ 以及 Cr₂O₃ 的生成。然而,腐蚀产物中的 H₂ 和 N₂ 会相互融合并以气泡形式存在于涂层中,造成涂层内部产生大量空隙,成为显微裂纹的萌生源。当腐蚀时间延长至 1 h 后,显微裂纹的扩展使得涂层均呈现出脆性开裂、脱落等失效状态,如图 4 所示。Si 元素还会在高温下形成纳米尺度的 SiO₂ 阻碍 N 元素的扩散,从而导致涂层在高温蒸气中更容易腐蚀开裂,使得涂层的整体抗氧化性能更加恶化。相同的研究结果在 Zhu 等人^[66]的研究结果中也得到了证实,涂层腐蚀开裂的位置,Zr 合金基体表面生成了约 200 μm 的氧化层。

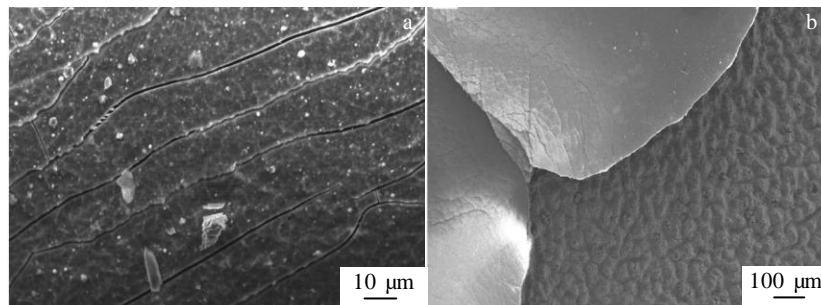


图 4 1000 °C 高温蒸气腐蚀 2 h 后试样表面腐蚀形貌

Fig.4 SEM surface morphologies of CuAlSiN-coated zirconium alloy (a) and peeled region of bare zirconium alloy (b) after oxidation for 2 h in 1000 °C high temperature steam

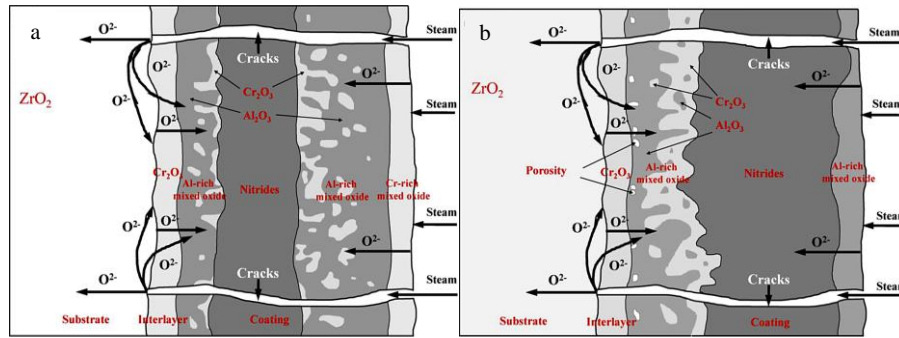


图 5 1200 °C 高温蒸气腐蚀 1 h 不同涂层的氧化剂动力学扩散机制

Fig.5 Kinetics transition mechanism of the coated samples after oxidation for 1 h in 1200 °C high temperature steam: (a) CrAlN-coated sample and (b) CrAlSiN-coated sample

图 5 为 Zr 合金表面 CrAlN 以及 CrAlSiN 涂层在 1200 °C 高温蒸气中的腐蚀机制。2 种涂层的失效机制基本一致，腐蚀过程中产生的气体在涂层中逐渐积聚，裂纹源随之萌生，并逐渐扩展成为腐蚀裂纹，O 元素沿腐蚀裂纹扩散至膜基界面，进而沿界面扩展至整个界面，导致涂层的大面积剥落。不同的是 CrAlSiN 涂层中 N₂ 气泡相对较大，进一步加剧了显微裂纹的扩展以及涂层的沿界面开裂。

从研究结果不难看出，氮化物陶瓷在高温蒸气腐蚀过程中，表面很难生成连续的致密氧化物，显微裂纹的萌生、扩展会加速腐蚀介质的扩散，同时反应气体在涂层中形成气泡会加剧腐蚀开裂。因此，如何抑制显微裂纹的扩展、阻碍反应过程的进一步发生是提升氮化物陶瓷涂层抗高温蒸气腐蚀性能的核心。

3 结 论

物理气相沉积技术制备高熵合金金属及陶瓷涂层材料具有结构缺陷少、成分可控、微观组织结构可调、抗高温蒸气腐蚀性能佳等优点，非常适合用于提高核燃料组件表面耐事故能力。尽管高熵合金金属及陶瓷涂层材料在高温蒸气及超临界工况下能够有效保护锆合金基体材料，但目前在涂层成分及结构设计、制备工艺优化以及性能评价，甚至超临界工况条件下的涂层腐蚀反应机制，包括后续的工程化应用研究方面尚需要开展大量的研究工作。

1) 高熵合金及陶瓷涂层材料成分及结构设计研究。在进行事故容错用高熵合金涂层材料成分设计时，需要结合核燃料的具体应用，如中子辐照、高温蒸气等工况进行元素的合理设计与筛选，通过计算机模拟与实验数据相结合的办法，实现满足 ATF 应用需求的高熵合金涂层的设计。除却元素筛选及成分设计，涂

层结构设计也是高熵合金涂层的重点研究方向。在应对高温蒸气热冲击、微动磨损、蠕变等应用工况时，显然涂层的结构优化更能够提升涂层的结构力学性能，并抑制涂层在高温蒸气腐蚀条件下的元素扩散。相对而言，多层复合结构具有更好的性能提升效应。

2) PVD 制备技术及工艺优化研究。采用 PVD 技术制备高熵合金涂层材料时需要从以下 2 个方面进行深入研究：一是涂层的成分一致性。无论是采用粉末冶金制备的多元素合金靶还是多个单元素靶材，由于各个元素的溅射率并不一致，需要针对不同靶材进行工艺参数的详细研究，确保设计成分与沉积涂层成分的一致性；另一方面，从沉积工艺参数入手，建立涂层沉积工艺参数如基体偏压、温度、靶面电流等与涂层结构与性能的相互关联模型，对于提升 PVD 高熵合金涂层的性能稳定性具有重要意义。

3) 超临界工况条件下耐腐蚀机理及劣化机制研究。目前针对高熵合金涂层材料在高温水甚至于 >1200 °C 的超临界工况下的腐蚀机制尚缺乏有效的理论数据。研究充实高熵合金金属及陶瓷涂层在超临界工况下的元素反应机制、界面演变机制以及腐蚀劣化机制无疑将加快高熵合金涂层在 ATF 领域中应用进程。

4) 面向工程化的应用研究。核燃料组件的应用工况是集高温、高压、蒸气腐蚀、辐照、蠕变、疲劳等于一体的复杂苛刻环境，仅靠研究高熵合金涂层在单一环境下的性能演变是不足的，面向工程化的性能考核更多的是结合实际应用工况进行的多场耦合实验研究。另外，在面向工程化的研究中，涂层制备工艺更需要依据实际的部件尺寸，研究解决部件表面涂层的均匀一致性、工艺可操作性、批量化制备技术等关键问题，推动高熵合金涂层在 ATF 领域中的工程化应用。

参考文献 References

- [1] Terrani K A. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2018, 501: 13
- [2] Pint B A, Terrani K A, Brady M P *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2013, 440: 420
- [3] Zinkle S J, Terrani K A, Gehin J C *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2014, 448: 374
- [4] Shannon B S. *Nuclear News*[J], 2014, 57: 83
- [5] Tao Z, Wang P, Wang C *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 859: 157 805
- [6] Kam D H, Lee J H, Lee T *et al.* *Annals of Nuclear Energy*[J], 2015, 76: 335
- [7] Bischoff J, Delafoy C, Vauglin C *et al.* *Nuclear Engineering and Technology*[J], 2018, 50: 223
- [8] Kim H G, Yang J H, Kim W J *et al.* *Nuclear Engineering and Technology*[J], 2016, 48: 1
- [9] Kim H G, Kim I H, Jung Y I *et al.* *Journal of Nuclear Material* [J], 2015, 465: 531
- [10] Tang C, Stueber M, Seifert H J *et al.* *Corrosion Reviews*[J], 2017, 35(3): 141
- [11] Han X C, Xue J X, Peng S M *et al.* *Corrosion Science*[J], 2019, 156: 117
- [12] He L X, Liu C H, Lin J H *et al.* *Journal of Nuclear Materials* [J], 2021, 551: 152 966
- [13] Kim I H, Jung Y I, Kim H G *et al.* *Surface and Coating Technology*[J], 2021, 411: 125 915
- [14] Alat E, Motta A T, Comstock R J *et al.* *Surface and Coating Technology*[J], 2015, 281: 133
- [15] Alat E, Motta A T, Comstock R J *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2016, 478: 236
- [16] Meng C Y, Yang L, Wu Y W *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2019, 515: 354
- [17] Wang Y D, Zhou W C, Wen Q L *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2018, 344: 141
- [18] Kashkarov E B, Sidelev D V, Syrtanov M S *et al.* *Corrosion Science*[J], 2020, 175: 108 883
- [19] Jiang J S, Zhan D K, Lv J N *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2021, 409: 126 812
- [20] Wang Xingping(王兴平), Wei Kejian(魏克俭), Liao Bin(廖斌) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(5): 1665
- [21] Zhang W, Tang R, Yang Z B *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2018, 347: 13
- [22] Duchaniya R K, Pandel U, Rao P. *Materials Today*[J], 2021, 44: 4467
- [23] Granberg F, Nordlund K, Ullah M W *et al.* *Physical Review Letters*[J], 2016, 116: 135 504
- [24] Lu C Y, Niu L L, Chen N J *et al.* *Nature Communications*[J], 2016, 7: 13 564
- [25] Ullah M W, Aidhy D S, Zhang Y W *et al.* *Acta Materialia*[J], 2016, 109: 17
- [26] Chen L, Wang Y Y, Hao X H *et al.* *Vacuum*[J], 2021, 183: 109 823
- [27] Cheng K C, Chen J H, Stadler S *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2019, 478: 478
- [28] Zeng X, Liu Z Y, Wu G G *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2021, 418(25): 127 243
- [29] Ma M Y, Han A H, Zhang Z J *et al.* *Corrosion Science*[J], 2021, 185: 109 417
- [30] Guo Fuyu(郭富钰), Yu Jinku(于金库), Xiao Jingjing(肖静静) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(7): 2337
- [31] Sidelev D V, Kashkarov E B, Syrtanov M S *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2019, 369: 69
- [32] Zinkle S J, Terrani K A, Gehin J C *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2014, 448: 374
- [33] Kashkarov E B, Sidelev D V, Rombaeva M *et al.* *Surface and Technology*[J], 2020, 389: 125 618
- [34] Brachet J C, Rouesne E, Ribis J *et al.* *Corrosion Science*[J], 2020, 167: 108 537
- [35] Chang F, Cai B J, Zhang C *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2019, 359: 132
- [36] Zhao S, He L X, Fan X X *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2019, 375: 215
- [37] Ye F X, Jiao Z P, Yan S *et al.* *Vacuum*[J], 2020, 174: 109 178
- [38] Vishwanadh B, Sarkar N, Gangil S *et al.* *Scripta Materialia* [J], 2016, 124: 146
- [39] Qiu X W, Liu C G. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 553: 216
- [40] Cheng J B, Liang X B, Xu B S. *Surface and Coatings Technology*[J], 2019, 240: 184
- [41] Zhuang Y X, Liu W J, Xing P F *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*[J], 2012, 25(2): 124
- [42] Li X C, Zheng Z Y, Dou D *et al.* *Materials Research*[J], 2016, 19(4): 802
- [43] Lin D Y, Zhang N N, He B *et al.* *Journal of Iron and Steel Research, International*[J], 2017, 24(2): 184
- [44] Lee C, Song G, Gao M C *et al.* *Acta Materialia*[J], 2018, 160: 158
- [45] Lin S Y, Chang S Y, Huang Y C *et al.* *Surface and Coating Technology*[J], 2012, 206(24): 5096

- [46] Zeng S, Tian J H, Han X C *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2022, 558: 153 310
- [47] Zhong W C, Mouche P A, Han X C *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2016, 470: 327
- [48] Terrani K A, Parish C M, Shin D *et al.* *Journal of Nuclear Materials* [J], 2013, 438: 64
- [49] Ang A S M, Berndt C C, Sesso M L *et al.* *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2015, 46(2): 791
- [50] Hung S B, Wang C J, Chen Y Y *et al.* *Surface and Coating Technology*[J], 2019, 375: 802
- [51] Zhao F, Song Z X, Zhang G F *et al.* *Surface Engineering*[J], 2013, 29: 778
- [52] Braeckman B R, Depla D. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2015, 646: 810
- [53] Zhao S, Liu C H, Yang J J *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2021, 417: 127 228
- [54] Alat E, Motta A T, Comstock R J *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2016, 478: 236
- [55] Zhong W C, Mouche P A, Heuser B J. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2018, 498: 137
- [56] Zhang W, Tang R, Yang Z B *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2018, 512: 15
- [57] Tao Z R, Wang P F, Wang C J *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 859: 157 805
- [58] Li Y H, Meng F P, Ge F F *et al.* *Corrosion Science*[J], 2021, 189: 109 566
- [59] Chen R, Cai Z B, Pu J B *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 827: 153 836
- [60] Lin Y C, Hsu S Y, Song R W *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2020, 403: 126 417
- [61] Kao W H, Su Y L, Horng J H *et al.* *Thin Solid Films*[J], 2021, 717: 138 448
- [62] Lu X L, Zhang C X, Wang C *et al.* *Applied Surface Science* [J], 2021, 557: 149 813
- [63] Bachani S K, Wang C J, Lou B S *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 873: 159 605
- [64] Tan Y Q, Chen C, Li S G *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 816: 152 523
- [65] Liu J, Cui Z H, Ma D *et al.* *Corrosion Science*[J], 2020, 175: 108 896
- [66] Zhu H, Liu H Y, Zhou J Y *et al.* *Corrosion Science*[J], 2020, 171: 108 603

Research Progress of PVD High-Entropy Alloy Coatings for Accident Tolerance Fuel

Wang Yanfeng¹, Wang Shaopeng¹, Geng Juanjuan¹, Wang Yifei¹, Yu Yaohua², Zhang Changwei¹

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

(2. Shanghai No.1 Machine Tool Works Co., Ltd, Shanghai 201306, China)

Abstract: High entropy alloy metal coatings can be for surface protection of the accident tolerance fuel (ATF) assemblies due to their higher surface hardness, better corrosion resistance, especially superior radiation resistance. Physical vapor deposition (PVD) is an ideal technology for preparing high entropy alloy coatings on fuel assembly surface. The coatings synthesized by PVD have compact structure and high interfacial bonding strength without damaging the mechanical properties of substrate. This paper is an overview of PVD high entropy alloy coatings for ATF in recent years. The performance and potential problems of the existing PVD high entropy alloy coatings system were analyzed from the aspects of fuel assemblies' service condition, coating's composition design, performance analysis and failure mechanism. It is put forward that the research of PVD high entropy alloy coating for ATF should be carried out from the degradation mechanism analysis of coating under accident condition, structural component design and engineering PVD process technology, so as to obtain a high entropy alloy coating suit for ATF.

Key words: high entropy alloy coating; physical vapor deposition; accident tolerance fuel; coating design; high temperature steam corrosion

Corresponding author: Wang Yanfeng, Ph. D., Professor, Corrosion and Protection Center, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, Tel: 0086-29-86283410, E-mail: yfwang420@163.com