doi: 10. 11933 / j. issn. 1007-9289. 20220222001

# 锆合金表面 Mo / Al / Cr 复合涂层的 抗高温水蒸气氧化性能\*

张腾飞<sup>1</sup> 廖海燕<sup>2</sup> 阮海波<sup>1</sup> 苏永要<sup>3</sup> 王锦标<sup>1</sup> 徐照英<sup>1</sup> 董井忍<sup>1</sup>
(1. 重庆文理学院材料科学与工程学院 重庆 402160;
2. 昆明理工大学材料科学与工程学院 昆明 650093;

3. 重庆大学材料科学与工程学院 重庆 401331)

摘要: 锆合金是重要的核燃料包壳材料,在包壳表面沉积抗高温水蒸气氧化涂层是在失水事故中避免核泄漏的有效途径,然 而涂层在高温氧化过程中存在氧化产物不稳定及界面扩散问题。用磁控溅射的方法在 Zr-4 合金表面沉积 Mo / Al / Cr 复合涂 层,拟利用 Al 层生成氧化铝提升抗氧化温度上限,利用 Mo 层阻挡 Al 与 Zr-4 基体的扩散。用 SEM 表征涂层的表面及横截 面形貌,利用 XRD 分析涂层物相结构,用纳米压痕的方法评价涂层的力学性能,用管式炉连接水蒸气发生器来评价涂层的 抗高温水蒸气氧化性能。结果表明:在锆合金表面制备的 Mo / Al / Cr 复合涂层与基体结合良好,结构完整,界面清晰,硬 度高于 Zr-4 合金基体。在高温水蒸气氧化试验中,复合涂层中的 Al 会发生熔融,导致涂层结构的破坏而不能生成连续致密 氧化铝膜。在 Cr 层、Al 层失效的情况下,Mo 层可以有效阻挡 Al 及 O 元素向基体内部扩散。探讨了 Al 作为抗氧化层及 Mo 作为扩散阻挡层的可行性,试验结果可为核燃料包壳涂层的设计选材提供借鉴和支撑。 关键词:磁控溅射;Mo / Al / Cr 涂层;显微结构;高温水蒸气氧化 中图分类号:TG156;TB114.

# High Temperature Steam Oxidation Resistance of Mo / Al / Cr Composite Coating on Zirconium Alloy

ZHANG Tengfei<sup>1</sup> LIAO Haiyan<sup>2</sup> RUAN Haibo<sup>1</sup> SU Yongyao<sup>3</sup> WANG Jinbiao<sup>1</sup> XU Zhaoying<sup>1</sup> DONG Jingren<sup>1</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University of Arts and Sciences,

Chongqing 402160, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

3. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University,

Chongqing 401331, China)

**Abstract:** Zirconium alloys are important materials for nuclear fuel claddings. When a loss of coolant accident (LOCA) occurs, the zirconium alloy cladding will be oxidized by the high-temperature (>1 000 °C) steam, generating hydrogen and releasing significant heat. If the emergency action is not taken promptly, a hydrogen explosion or nuclear leakage will occur. The deposition of coatings with high temperature steam oxidation resistance, such as  $M_{n+1}AX_n$  phase, FeCrAl, and Cr coatings, on the cladding surfaces is an effective mechanism for delaying the hydrogen explosion and nuclear leakage of a LOCA. Of all the coatings, the Cr coating is

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(U20A20232)、重庆市教委科研(KJQN202101316, KJQN201901340, KJQN202101303)和重庆市科技局(cstc2021ycjhbgzxm0176, cstc2018jcyj-yszxX0003)资助项目。

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (U20A20232), Scientific and Technological Research Program of Chongqing Municipal Education Commission (KJQN202101316, KJQN201901340, KJQN202101303), and Project of Chongqing Science and Technology Bureau (cstc2021ycjh-bgzxm0176, cstc2018jcyj-yszxX0003).

<sup>20220222</sup> 收到初稿, 20220929 收到修改稿

considered the most promising for practical application because of its good oxidation resistance in high-temperature steam and excellent corrosion resistance in subcritical water. However, the oxidation products of Cr coatings are unstable, and the Cr-Zr eutectic reaction will occur at the interface during the process of high-temperature oxidation, which limits the performance of the Cr coatings. In this paper, a Mo / Al / Cr composite coating is deposited on the surface of a Zr-4 alloy by the magnetron sputtering method. The outer Cr layer is designed to resist the corrosion of the subcritical water under normal conditions. The Al layer is proposed to improve the upper limit of the oxidation resistance of the composite coating during accident conditions because aluminum oxide is more stable than chromium oxide at high temperatures. The Mo layer is designed to inhibit the diffusion between the Al layer and the Zr-4 substrate. Cr coatings and Al / Cr coatings are also prepared on the surfaces of the Zr-4 alloys as reference samples. The surface and cross-sectional morphologies of the coatings are characterized by scanning electron microscopy; the phase structures of the coatings are analyzed by X-ray diffraction; the mechanical properties of the coatings are evaluated by the method of nano-indentation; and the high temperature steam oxidation resistance of the coatings is evaluated using a tube furnace connected to a steam generator. The results show that the Cr, Al / Cr, and Mo / Al / Cr coatings deposited on the Zr-4 alloys have good adhesion to the Zr-4 substrates, which exhibit clear interfaces and pure phase structures. Because the preparation process for the outer Cr layer is the same, the surface hardness and modulus of the Cr, Al / Cr and Mo / Al / Cr coatings are similar and higher than those of the Zr-4 alloy. After the high-temperature steam oxidation, the Cr, Al / Cr and Mo / Al / Cr coatings display surfaces with cracks, which may result from the difference in the thermal coefficients of expansion of the Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and residual Cr layers. The cracks provide pathways for the oxidizing medium, which induces the oxidation of the substrate or the inner layer of the composite coatings. The Al layer in the Al / Cr and Mo / Al / Cr composite coatings melts, resulting in the destruction of the coating structure; thus, it is unable to form a continuous dense alumina film. For the Al / Cr coating, when the Cr and Al layers fail, the oxygen will diffuse to the Zr-4 substrate, forming zirconium oxide. For the Mo / Al / Cr coating, even though the Cr layer fractures and the Al layer melts at high temperatures, the residual Mo layer can effectively restrict the diffusion of the Al and O elements into the Zr-4 substrate. This paper explores the feasibility of using the Al layer as an oxidation resistant layer and the Mo layer as a diffusion barrier layer. We have demonstrated that the layers with a low melting point, such as the Al layer, are not suitable for the composite coatings applied for high-temperature conditions and that the Mo layer is an effective diffusion barrier at a temperature of 1000 °C. The results of this paper provide reference and data support for the material design of nuclear cladding coatings.

Keywords: magnetron sputtering; Mo / Al / Cr coating; microstructure; high temperature steam oxidation

# 0 前言

发展核能是大规模取代化石能源,推进我国 "碳达峰、碳中和"战略的重要举措。安全性是确 保核能利用的前提,在我国现有的压水堆核电站中, 锆合金包壳负责封装 UO2燃料芯块,是核安全的第 一道屏障。反应堆在正常运行时,包壳外壁处于高 温高压水中,一旦发生失水事故,冷却水的流失会 导致锆合金包壳迅速被高温水蒸气氧化,产生大量 氢气并有可能引发爆炸,造成堆芯熔毁以及核泄漏 等灾难性后果。用表面工程的手段在锆合金表面沉 积涂层可以有效提高包壳的抗氧化性,延长事故救 援时间,是提高包壳耐事故能力的重要手段。

目前国内外研究的锆合金表面涂层主要有金属涂层和非金属涂层两类。金属涂层主要包括 Cr 涂层、FeCrAl涂层等。Cr 涂层在反应堆正常运行环境(高温高压水)下具有优异的耐腐蚀性,在非事故条

件下可以大幅延长包壳的使用寿命<sup>[1-5]</sup>。在事故条件 下(高温水蒸气),Cr涂层的抗氧化性也优于锆合 金,是目前最有应用潜力的包壳涂层<sup>[6]</sup>。但是Cr涂 层在温度超过 1 200 ℃的水蒸气中生成易挥发的氢 氧化物,虽然反应速率较慢,但是气态产物也会造 成涂层中缺陷的形成<sup>[7]</sup>。在温度超过 1 300 ℃时, Cr涂层还会与基体锆合金发生共晶反应,破坏涂层 结合的稳定性,影响涂层的性能<sup>[8]</sup>。FeCrAl、CrAl 等材料主要依靠 Al 元素的选择性氧化,形成致密 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜来阻止氧元素的扩散<sup>[9-10]</sup>。相比于 Cr 涂层 氧化形成的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜, a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有更高的高温稳定 性,能够在 1 500 ℃以下保持结构稳定<sup>[11]</sup>,然而涂 层中 Al 元素在高温高压水(正常服役环境)中会形 成不致密的 AlOOH 相而溶解于水中,造成涂层结 构的失稳,不利于长期服役<sup>[12]</sup>。

非金属涂层主要包括 MAX 相涂层、SiC 涂层、 TiN 等氮化物涂层。MAX 相(Ti<sub>2</sub>AlN、Cr<sub>2</sub>AlN等) 涂层主要依靠在表面形成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜保护基体 不被进一步氧化,在高温水蒸气中具有良好的抗氧化性,但在高温高压水中,同样存在 Al 元素不稳定的问题<sup>[13-15]</sup>。SiC 涂层具有极低中子吸收截面,依靠表面形成 SiO2 膜阻止氧元素的扩散,具有良好的抗氧化性,然而 Si 元素在高温高压水中会形成易溶的氢氧化物,不利于在正常工况下的使用<sup>[16-18]</sup>。TiN涂层具有良好的耐腐蚀性与耐磨性,但其与基体热膨胀系数差异较大,在热冲击过程中产生裂纹和剥落,其与基体之间的协同变形能力还有待提高<sup>[19]</sup>。

在现有的涂层中, Cr 涂层在高温高压水中可以 形成稳定致密的氧化膜,在正常工况下可以大幅延 长使用寿命,且 Cr 涂层的热膨胀系数与 Zr 合金相 近,是最有希望实现工程应用的涂层。在事故工况 下,虽然 Cr 涂层可以明显提高 Zr 合金的抗氧化性, 但是受高温下挥发性氢氧化物生成和界面共晶反应 的影响,其抗氧化性能的上限不高。相比于 Cr 的氧 化物,Al 的氧化物在高温水蒸气中的稳定性更高。 设计制备含有 Cr、Al 元素的复合涂层,并在复合涂 层与界面之间添加扩散阻挡层阻止共晶反应,使正 常工况下 Cr 元素优先氧化形成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜提 高耐事故上限,有望综合利用 Cr、Al 元素在不同工 况下的性能优势,提高耐事故涂层的综合性能。

本文利用磁控溅射的方法,在锆合金表面依次 制备 Mo 扩散阻挡层、Al 抗氧化层和 Cr 耐腐蚀层, 在锆合金表面构筑 Mo / Al / Cr 复合结构,对复合涂 层的结构、力学性能以及高温抗氧化性进行研究, 并对 Mo / Al / Cr 复合涂层在高温水蒸气中的氧化 及失效机制进行讨论。

# 1 试验准备

## 1.1 样品制备

采用磁控溅射的方法在锆合金表面制备 Mo/Al/Cr复合涂层,并在锆合金表面分别制备 Cr涂层和 Al/Cr涂层为参照涂层样品,涂层制备 工艺参数见表 1。在制备涂层之前,先用砂纸以 及粒径为 0.05 μm 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>腐蚀抛光液将锆合金 样品(15 mm×15 mm×1.5 mm)研磨抛光至镜 面,并依次用丙酮、酒精、去离子水超声清洗并 吹干。将吹干后的样品放置到真空室中,将真空 室抽至 3.0 mPa,然后向真空室中通入 Ar 气,控 制气压为 1.2 Pa。在样品上施加 1 kV、40 kHz、 80%的脉冲偏压,对样品进行溅射清洗 20 min 以 去除表面污染物。

#### 表1 Mo/Al/Cr复合涂层沉积参数

Table 1 Deposition parameters of Mo / Al / Cr composite coatings

Parameter	Mo coating	Al coating	Cr coating
Power type	DC	DC	IF plus
Deposition power / W	180	200	140
Bias voltage / V	50	50	50
Deposition time / min	60	60	300
Deposition pressure / Pa	0.7	0.7	0.7

## 1.2 结构与力学性能表征

采用 Zeiss Gemini 300 场发射扫描电镜对涂层 样品的表面及横截面形貌进行观察,用集成在扫描 电镜上的 X 射线能谱分析仪(EDS)对涂层进行成 分表征;采用理学 Smartlab 掠入射(掠入射角 0.5°) 方式对样品进行 XRD 测试,采用 Cu 靶 ( $K_{\alpha}$ =1.540 56)激发 X 射线;利用纳米压痕仪 (Keysight G200)对涂层的硬度及弹性模量进行表 征,压入深度为 200 nm。

## 1.3 高温水蒸气氧化试验

利用管式炉(BEQ, BTF-1700C-SL)连接蒸汽 发生器进行高温水蒸气氧化试验,样品放入前先将 管式炉升温至 1000 ℃,再往管式炉中通入高温水 蒸气 10 min 以排除炉内残余空气,水蒸气的流量通 过调节蒸汽发生器的进水量进行控制,设置为 1 mL/min,样品放入后继续保持 1000 ℃氧化 20 min,氧化结束后马上将样品取出空冷至室温。 氧化后的表面以及横截面形貌用 Zeiss Gemini 300 场发射扫描电镜表征,氧化后涂层内元素分布用集 成在扫面电镜上的 EDS 进行检测。

# 2 结果与讨论

## 2.1 涂层横截面形貌

图 1 为 Cr、Al/Cr、Mo/Al/Cr 涂层的横截面 形貌扫描电镜图以及 EDX 图谱。从图 1a 中可以看 出,Cr 涂层与基体结合良好,界面清晰,厚度大约 在 5.6 µm,且存在明显的柱状晶结构。EDX 图谱 (图 1b)进一步证明了 Cr 涂层被成功地沉积在了 Zr-4 合金基体上。图 1c显示了 Al/Cr 涂层的双层 结构,其中 Cr 层的厚度大约在 5.2 µm,Al 层的厚度 大约在 1 µm,其中 Cr 层中存在明显的柱状晶结构。 图 1d 中 EDX 结果显示在 Cr 和 Zr-4 基体间出现了强 烈的 Al 峰,从成分上证实了涂层的 Al/Cr 双层结构。 图 1e显示了 Mo/Al/Cr 涂层的三层结构形貌,其中 Cr 层的厚度大约在 5 µm,Al 层的厚度大约在 1.2 µm, Mo 层厚度大约在 2.3 µm,这与图 1f 中检测到的成分 分布数据相吻合,说明本研究成功制备了与界面清 晰,结合良好的 Mo/Al/Cr 涂层。





Fig. 1 Cross-section morphologies and element distributions of different coatings

# 2.2 涂层的结构

涂层的物相结构用 XRD 的方法进行表征。图 2 显示的是 Mo 层、Al 层以及表面 Cr 层的 XRD 图谱。 从图 2a 中可以看出,用磁控溅射法在锆合金表面制



(b) XRD patterns of the top Cr layers on different samples

#### 图 2 不同涂层的 XRD 图谱



备的 Mo 层衍射峰均为其体心立方结构的特征衍射 峰,Al 层显示出的衍射峰也均源于其面心立方结 构,没有其他结构的衍射峰被检测到,说明用磁控 溅射法在锆合金表面制备的 Mo 层、Al 层物相纯净, 分别为体心立方和面心立方结构。图 2b 显示的是 Cr、Al/Cr、Mo/Al/Cr涂层中表层 Cr 的衍射谱线, 从图中可以看出,单层 Cr 及 Mo/Al/Cr涂层中 Cr 显示出 Cr 的体心立方结构三强峰,Al/Cr涂层中的 Cr 只显示出(100)晶面的衍射峰,其他晶面的衍 射峰不明显,这可能是由于 Al/Cr 涂层中的 Cr 层 具有一定的择优取向。用谢乐公式计算 Cr、Al/Cr、 Mo/Al/Cr涂层中 Cr 的晶粒尺寸,分别为 104 nm、 156 nm、96 nm,从计算结果看晶粒尺度在百纳米左 右,为纳米晶。

#### 2.3 涂层的力学性能

Cr、Al/Cr及Mo/Al/Cr涂层的纳米硬度以及 模量如图 3 所示。从图中可以看出,Cr、Al/Cr 及Mo/Al/Cr涂层均提高了基体的硬度和弹性模 量,这对于提高涂层的耐磨性有一定的益处。由 于纳米硬度测试深度设为 200 nm,顶层 Cr涂层 厚度约为 5 µm,测试深度小于涂层深度 1/10, 所以测得硬度可视为涂层本征硬度,又由于顶层 Cr涂层均在同一工艺条件下制备,故Cr、Al/Cr、 Mo/Al/Cr 三种样品的硬度及弹性模量差异不大。



of bare and coated Zr-4 alloy

## 2.4 涂层抗高温水蒸气氧化性能

# 2.4.1 涂层氧化后的表面形貌

图 4 是 Cr、Al/Cr 及 Mo/Al/Cr 涂层在 1000 ℃水蒸气氧化后的表面形貌。从图中可以看 出,Cr、Al/Cr 及 Mo/Al/Cr 涂层在高温氧化后都 出现一定程度上的皲裂,这可能是由于涂层在氧化 时表面生成氧化物体积产生膨胀,在升温-降温过程 中由于热膨胀系数的不同产生了裂纹。裂纹的产生 会为水蒸气及氧元素的扩散提供通道,使涂层失去 保护作用。从图 4 中可以看出,Cr 涂层上产生的裂 纹比较细长,Al/Cr 涂层表面产生的裂纹较为粗短, Mo/Al/Cr 涂层表面皲裂程度最为轻微。



(a) Oxidized Cr coating



(b) Oxidized Al / Cr coating



(c) Oxidized Mo / Al / Cr coating

图 4 不同涂层 1 000 ℃ / 20 min 水蒸气氧化后表面 SEM 图 Fig. 4 Surface SEM images of different coatings after steam oxidations at 1000℃ for 20min

#### 2.4.2 涂层氧化后的截面形貌及成分

Cr、Al / Cr 及 Mo / Al / Cr 涂层在 1 000 ℃水蒸 气氧化 20 min 后的横截面形貌及成分分析如 图 5 所示。从图 5a 中可以看出,氧化后的 Cr 涂层在非 裂纹区出现了明显的分层,这是由元素在高温下发 生反应扩散造成的。从图 5b 可以看出, O 元素在涂 层表面出现富集,说明在 Cr 涂层表面生成 Cr2O3,这 与其他研究报道的情况一致<sup>[20]</sup>。在 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层下方的残 余 Cr 层中也分布有 O, 说明 O 元素已经扩散进涂层 内部,只是还未引发 Cr→Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的扩散型相变。在残 余 Cr 与 Zr-4 基体之间形成了 ZrCr2 化合物层,这是 由高温下 Cr 层与基体的互扩散引起的。图 5c 显示的 是氧化后的 Cr 涂层裂纹区域的形貌,从图中可以看 出裂纹的尖端已经由涂层扩展至基体,裂纹的产生为 氧元素的扩散提供了快速通道,在膜-基界面的基体 一侧形成了局部的氧化锆相,这说明 Cr 涂层在开裂 部位丧失了防护性能。



后的横截面形貌及成分

Fig. 5 Cross-section morphologies and element distributions of different coatings after steam oxidations at 1 000 ℃ for 20 min

图 5d 显示的是 Al/Cr 涂层高温氧化厚度横截 面形貌,可以看出表面 Cr 层出现断裂,这与图 4b 中表面粗大的裂纹相对应。在 Cr 层与基体之间出现 了约 1 µm 宽的缝隙,说明 Al 层的结构已经不完整, 这可能是由于 Al 的熔点(660 ℃)较低,在升温过 程中还没来得及扩散就已经发生了熔融,造成 Al/Cr 复合涂层结构失稳。此外在 Al/Cr 涂层下面 的锆合金基体中,出现了明显的两相区,结合图 5e 中的成分分析,可以推断出在界面基体一侧生成了 锆的氧化物层,这说明在 1000 ℃氧化 20 min 后, Al/Cr 涂层彻底丧失了保护功能。

图 5f 显示的是 Mo / Al / Cr 涂层氧化后的截面 形貌,可以看出表面 Cr 层被氧化成 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层和残余 Cr 层,中间 Al 层同样发生了熔融导致结构破坏, 但在界面处依然存在残余的 Mo 层。从图 5g 中成分 分析上可以看出,熔融的铝在 Cr 层以及 Mo 层中都 存在扩散现象。从图 5g 中还可以看出,由于残余 Mo 层阻挡,O 元素不能大量扩散到锆合金基体, 故没有在基体中检测到氧化锆的生成。

在对锆合金表面涂层抗氧化性的研究中,一般 将涂层与界面处生成氧化锆视为涂层失效的标 志<sup>[21]</sup>。在本试验中,Cr涂层由于表面氧化铬的生成 以及在升温降温过程中的热胀冷缩,表面产生裂纹, 为氧元素的扩散提供快速通道,在裂纹的底部基体 一侧生成了氧化锆,这说明 Cr 涂层已经局部丧失了 保护作用。Al/Cr涂层由于高温下 Al 层的熔融,造 成复合涂层结构的破坏,使氧元素大量的扩散到了 基体并生成氧化锆,基本完全丧失了对基体的保护 作用。Mo / Al / Cr 涂层中的 Al 层虽然也发生了熔 融,但残存的 Mo 层成功的阻挡了氧元素向基体内 部的扩散,在结合界面处未发现氧化锆的生成,故 Mo/Al/Cr 涂层的防护效果要优于 Cr 涂层和 Al / Cr 涂层。本试验预想 Al 元素在高温下会快速扩 散至涂层表面并发生选择性氧化,但试验结果表明, 由于 Al 的熔点较低, Al 层在发生有效扩散之前先 发生了熔融,造成了涂层结构的破坏,降低了涂层 的防护性能,在未来的涂层设计中应采用高熔点抗 氧化层替代 Al 层,以提高涂层抗高温水蒸气氧化 性能。

# 3 结论

采用磁控溅射的方法成功地在锆合金表面制备 了 Mo / Al / Cr 复合涂层,通过研究涂层在 1 000 ℃ 水蒸气条件下的抗氧化性能,探讨了纯 Al 层作为抗 氧化层和纯 Mo 层作为扩散阻挡层的可行性,主要 结论如下:

(1)纯 Al 层在高温氧化过程中的扩散速度远低 于发生熔融的速度, Al 层的熔融会造成复合涂层结 构的破坏,降低涂层的高温抗氧化性。由此可见低 熔点金属作为复合涂层中的抗氧化层具有局限性, 应当被慎重选用。

(2)复合涂层中的 Mo 层在高温下可以有效阻挡 Al、O 等元素向锆合金基体的扩散,说明在高温抗氧化涂层中, Mo 是一种有非常潜力的阻挡层材料。

# 参考文献

[1] 杨红艳,陈寰,韦天国,等. 锆合金表面 Cr 涂层 900~
 1 200 ℃氧化行为研究[J]. 材料保护, 2021, 54(12):
 13-18.

YANG Hongyan, CHEN Huan, WEI Tianguo, et al. Oxidation behavior of Cr coating on the surface of zirconium alloy at 900–1 200 °C[J]. Materials Ptotection, 2021, 54(12): 13-18. (in Chinese)

- [2] BRACHE J, IDARRAGA-TRUJILLO I, FLEM M L, et al. Early studies on Cr-coated Zircaloy-4 as enhanced accident tolerant nuclear fuel claddings for light water reactors[J]. Journal of Nuclear Materials, 2019, 517: 268-285.
- [3] 肖珣,王亚强,张金钰,等. 锆合金包壳表面金属 Cr
   涂层的研究进展[J]. 中国材料进展,2022,41(6):
   445-457.

XIAO Xun, WANG Yaqiang, ZHANG Jinyu, et al. Research progress of metal Cr coating on zirconium alloy cladding in water-cooled reactors[J]. Materials China, 2022, 41(6): 445-457. (in Chinese)

- [4] 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 Changjun, 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. (in Chinese)
- [5] KIM H, KIM I, JUNG Y, 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.
- [6] CHEN H, WANG X, ZHANG R. Application and development progress of Cr-based surface coatings in

nuclear fuel element: I. Selection, preparation, and characteristics of coating materials[J]. Coatings, 2020, 10: 808-832.

 [7] 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 Junkai, ZHANG Xinhu, YUN Di. A complete review and a prospect on the candidate materials for accident-tolerant fuel claddings[J]. Materials Reports, 2018, 32(11): 1757-1778. (in Chinese)

- [8] BRACHET J, ROUESNE E, RIBIS J, et al. High temperature steam oxidation of chromium-coated zirconium-based alloys: Kinetics and process[J]. Corrosion Science, 2020, 167: 108537.
- [9] WANG H, ZHOU X, HE H, et al. Development of low-Cr wrought FeCrAl cladding alloys and its irradiation tolerance and steam oxidation resistance at 1 200 °C[J]. Corrosion Science, 2022, 195: 109998.
- [10] 位东辉,吴亚文,贺秀杰,等. 锆合金表面 CrAl 涂
   层的高温氧化与拉伸行为[J]. 中国表面工程, 2019, 32(2): 44-53.

WEI Donghui, WU Yawen, HE Xiujie, et al. High-temperature oxidation and tensile behaviors of CrAlcoating on zirconium alloy[J]. China Surface Engineering, 2019, 32(2): 44-53. (in Chinese)

- [11] OPILA E J, JACOBSON N S, MTERS D L, et al. Predicting oxide stability in high-temperature water vapor[J]. JOM, 2006, 58(1): 22-28.
- [12] 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.
- [13] PANTANO M, ANGELICI A V, SEZEP A, et al. High temperature steam oxidation performance of max phase ( $Ti_2AIC$ ) coated ZIRLO[J]. International Congress on Advances in Nuclear Power Plants, ICAP P 2014, 2014, 3: 2126-2135.
- [14] TANG C, STEINBRUECK M, STUEBER M, et al. Deposition, characterization and high-temperature steam oxidation behavior of single-phase Ti<sub>2</sub>AlC-coated Zircaloy-4[J]. Corrosion Science, 2018, 135: 87-98.

- [15] MAIER B R, GARCIA-DIAZ B L, HANCH B, et al. Cold spray deposition of Ti<sub>2</sub>AlC coatings for improved nuclear fuel cladding[J]. Journal of Nuclear Materials, 2015, 466: 712-717.
- [16] 王晓婧,刘艳红,刘威,等. 锆合金表面射频磁控溅射 SiC 涂层制备工艺参数优选[J]. 材料保护,2018,51(4): 74-79.

WANG Xiaojing, LIU Yanhong, LIU Wei, et al. Process parameter optimization of SiC coatings on zirconium alloy surface by radio frequency magnetron sputtering[J]. Materials Protection, 2018, 51(4): 74-79. (in Chinese)

- [17] 谭瑞轩,王洪磊,余金山,等. 锆合金包壳管内壁 SiC 涂层的 PECVD 制备与性能[J]. 粉末冶金材料科学与工程,2020,25(3):206-212.
  TAN Ruixuan, WANG Honglei, YU Jinshan, et al. Preparation and properties of SiC coating on inner surface of Zr-caldding by PECVD[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2020, 25(3): 206-212. (in Chinese)
- [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): 109-119.
- [19] XIAO W, CHEN H, LIU X, et al. Thermal shock resistance of TiN-, Cr-, and TiN / Cr-coated zirconium alloy[J]. Journal of Nuclear Materials, 2019, 526: 151777.
- [20] CHEN H, WANG X M, Zhang R. Application and development progress of Cr-based surface coating in nuclear fuel elements II. Current status and shortcomings of performance studies[J]. Coatings, 2020(10): 835-864.
- [21] KASHKAROV E B, SIDELEV D V, SYRTANOV M S, et al. Oxidation kinetics of Cr-coated zirconium alloy: Effect of coating thickness and microstructure[J]. Corrosion Science, 2020, 175: 108883.

作者简介:张腾飞,男,1988 年出生,博士。主要研究方向为涂层制 备与性能表征。 E-mail:tengfeizhang@126.com 廖海燕,女,1997 年出生,博士研究生。主要研究方向为表面工程。 E-mail:52190916132@2019.cqut.edu.cn 阮海波(通信作者),男,1984 年出生,博士,教授。主要研究方向为 涂层和薄膜制备、功能材料。 E-mail:rhbcqu@aliyun.com