

事故容错燃料 Cr 涂层锆合金包壳研究进展

王顺¹, 李毅丰^{*2}, 林晓冬², 李强², 姚美意³, 周邦新³

(1. 上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200444)

(2. 上海大学 分析测试中心, 上海 200444)

(3. 上海大学 核电关键材料全国重点实验室, 上海 200444)

摘要: 事故容错燃料可进一步提高商用核反应堆的安全性和经济性。目前, Cr 涂层改进锆合金包壳是短期内能实现工业化应用的事事故容错燃料包壳最佳方案。本文综述了 Cr 涂层锆合金包壳目前的研究进展, 从 Cr 涂层锆合金包壳的发展现状、制备工艺及显微组织、服役性能等三方面展开。首先介绍了 Cr 涂层在国内外的的发展概况。然后阐述了 Cr 涂层的主要制备工艺, 包括冷喷涂、激光熔覆与物理气相沉积等, 并分析不同工艺与显微组织特征。同时, 系统总结了 Cr 涂层锆合金包壳的腐蚀、辐照及力学性能研究结果, 对腐蚀氧化机理、辐照损伤机制与塑性变形机制进行了深入剖析。最后对当前研究中存在的问题以及未来的发展方向进行了分析和展望。

关键词: 事故容错燃料; Cr 涂层; 高温氧化; 辐照; 力学性能

中图分类号: TG??? **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-185X

锆合金因兼具良好的中子经济性、耐腐蚀性、辐照稳定性以及综合力学性能^[1]而被广泛应用为核反应堆燃料包壳材料, 但在 2011 年的日本福岛核事故中, 由于锆合金包壳与高温水蒸气发生剧烈反应, 产生大量氢气与热量, 最终造成反应堆堆芯熔化并发生氢爆^[2]。因此, 业界对核燃料在高温失水事故 (Loss Of Coolant Accident, LOCA) 工况下的安全性提出了更高要求, 事故容错燃料 (Accident Tolerant Fuel, ATF) 的概念被提出并引起广泛关注^[3]。

ATF 是一种用于核反应堆的新型燃料, 旨在提高核燃料在正常工况和可能发生的 LOCA 事故工况下的安全性, 延长发生事故时的应对时间^[4,5]。同时, ATF 可以在常规运行条件下提高燃料燃耗并延长换料周期^[5], 进而提高核电站的经济性。ATF 涉及燃料芯块本身及燃料包壳的改进。ATF 芯块的改进思路主要包括^[6]: (1) 改进现有的 UO₂ 燃料, 进行掺杂或改变结构; (2) 开发其他的铀类化合物, 如 UN, U₃Si₂ 等。综合考虑安全性与经济性, ATF 包壳的改进思路包括: (1) 设计新型包壳材料代替原有的锆合金包壳^[7]; (2) 设计锆合金包壳涂层

以延缓 Zr-H₂O 反应^[8]。ATF 包壳需要更高的熔点和强度, 以减少燃料芯块在高温、高压以及氧化时的破坏^[9]。ATF 包壳可分为创新型包壳与改进型锆合金包壳两大类, 其分类与特性如表 1 所示。创新型包壳与现有反应堆运行系统兼容性较差, 距离投入大规模商用尚远。利用涂层改进锆合金包壳是短期可行的解决方案^[29-31], 涂层可以避免锆合金与高温水蒸汽环境直接接触, 减缓锆合金的氧化速率, 且涂层已在近年来完成设计和考验, 可实现工业化生产^[30]。

Cr 涂层在众多改进型锆合金涂层材料中表现出显著的优越性, 上述优点 (见表 1) 使得 Cr 涂层在众多的 ATF 包壳材料中脱颖而出, 能在正常工况下提高包壳的服役寿命, 并能在事故工况下有效保护锆合金包壳, 也是目前涂层锆合金包壳研究最系统的 ATF 材料^[32-34]。

本文主要对 Cr 涂层锆合金 ATF 包壳的发展现状、制备工艺、微观组织和服役性能进行综述。

收到初稿日期:

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目资助 (项目号 51901123 和 52201079)

作者简介: 王顺, 男, 2001 年生, 硕士研究生, 上海大学材料科学与工程学院, 上海 200444 电话: 021-66135030, E-mail: 321404302@qq.com

表 1 ATF 包壳的分类与特性

Table 1 Classification and characteristics of ATF cladding

ATF 包壳分类		特 性
创 新 型 包 壳	金 属 FeCrAl	较好的高温力学性能与抗高温氧化性，加工性能差，辐照脆化严重 ^[10, 11]
	Mo	熔点高（2623 °C），高温强度高，辐照脆化严重 ^[12, 13]
	SiC 复合材料	事故工况下耐腐蚀性能良好，中子吸收截面低（约为锆合金的 75 %），脆性高，且辐照缺陷多 ^[14, 15]
改 进 型 包 壳	陶 瓷 MAX 相	传热性、导电性及塑性良好，脆性大，易发生辐照非晶化 ^[16-18]
	金 属 涂 层 Cr	附着性好 ^[19] ；热中子吸收截面相对较低（Cr 为 3.1 barn，约为 Zr 的 15.5 倍） ^[4] ；弹性模量高（约为 Zr 的 2 倍），有助于提高包壳的整体刚度 ^[20] ；Cr-Zr 共晶温度高（1332 °C） ^[21] ；与现有反应堆回路系统相容性较好 ^[22]
	锆 合 金 涂 层 FeCrAl	事故工况下抗氧化性好（主要依靠 Al 元素发生选择性氧化），锆合金与 FeCrAl 涂层会相互扩散产生金属间化合物，严重影响锆合金性能及涂层结合力 ^[23]
	陶 瓷 涂 层 SiC	水腐蚀条件下会因温度与压强较高导致腐蚀产物（SiO ₂ 等为主）溶解，且在高温时会导致氧化层龟裂 ^[24]
	金属氮化物	熔点高、硬度及耐腐蚀性能良好，但高温高压下易分解产生裂纹 ^[25, 26]
	MAX 相	高温氧化与水腐蚀过程中易出现裂纹 ^[27, 28]

1 Cr 涂层锆合金包壳的发展现状

国内外 Cr 涂层锆合金包壳的研究进展如图 1 所示。国际上，对于 Cr 涂层锆合金包壳的研究和应用早期主要集中在法国和美国。法国原子能和替代能源委员会(CEA)在 2014 年的会议^[35]中提出 Cr 涂层锆合金包壳为 ATF 包壳候选材料之一。并在 2015 年的会议^[36]中，报道了在锆合金基体上成功制备了 Cr 涂层，证实 Cr 涂层作为 ATF 包壳材料候选材料可行性。法国阿海珐集团 (AREVA)^[37]对 Cr 涂层锆合金包壳的制备、辐照、腐蚀等性能进行研究，在 2016 年设计用于全长度包壳管的原型制造设备，于 2017 年完成并启动优化，2019 年制造先导燃料棒并用于商用反应堆辐照。法国法马通公司于 2016 年对 Cr 涂层包壳样棒（不带燃料）进行入堆，2019 年 4 月对 Cr 涂层先导棒进行入堆，2021 年进行第一阶段先导组件入堆，于 2025 年实现燃料组件首堆 1/3 堆芯批量化换料，并在 2026 年进行先导组件第二阶段入堆。美国核管理委员会 (Nuclear Regulatory Commission, NRC)^[38]指出 Cr 涂层包壳在正常工况和事故工况下具有提高安全

性的潜力，并制定指导文件，来评估 Cr 涂层锆合金包壳的退化和失效机制。美国西屋电气公司 (Westinghouse Electric Corporation) 在 2019 年对先导棒 (Cr 涂层锆合金包壳+大晶粒芯块) 在美国进行入堆。

我国关于 Cr 涂层的研究主要由中核集团、中广核集团及国家电力投资集团等三家单位及下属研究所主导，联合西安交通大学、上海交通大学、中山大学及上海大学等多家单位对 Cr 涂层锆合金样品的制备工艺以及服役性能进行了系统研究^[39-51]，为 Cr 涂层包壳的入堆提供了理论基础。2015 年，由中广核研究院牵头开展国家科技重大专项课题“事故容错燃料关键技术研究”，并于 2019 年 4 月开展涂层包壳样品的研究堆辐照考验，2023 年 9 月对 Cr 涂层包壳先导棒入堆。中国核动力研究设计院在 2021 年对 Cr 涂层包壳先导棒入堆，2024 年 8 月牵头研制生产的先导组件 Cr 涂层包壳通过验收，标志着我国成为继法美之后第三个完成 Cr 涂层包壳先导组件研制的国家，并于 2024 年 11 月完成 Cr 涂层包壳先导棒的全周期考验。上海核工程研究设计院 2024 年完成全长 Cr 涂层包壳的工艺鉴定，在当年 9 月对 Cr 涂层包壳先导组件进行入堆辐照。

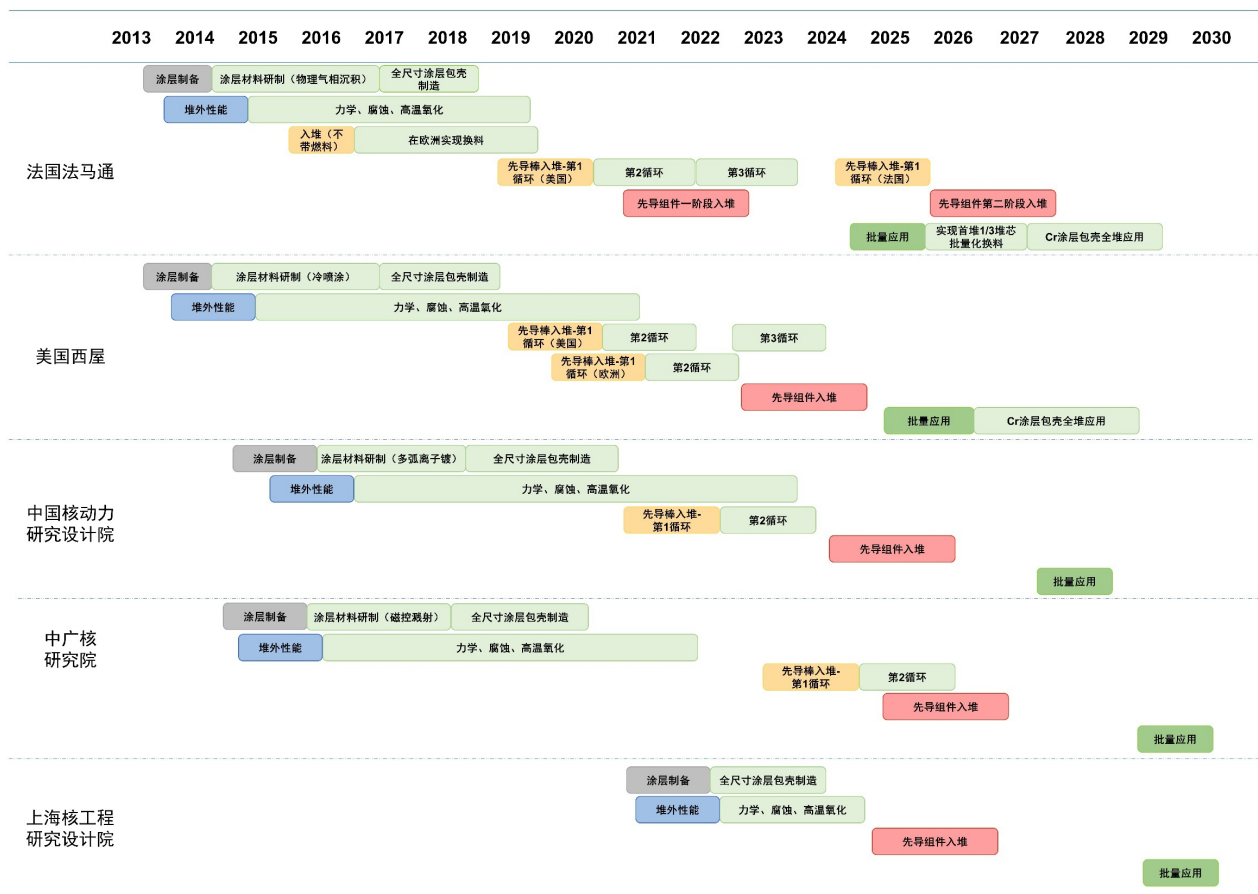


图 1 国内外 Cr 涂层锆合金包壳研究进展

Fig.1 Worldwide research progress of Cr-coated zirconium alloy cladding

2 Cr 涂层的制备工艺及显微组织

锆合金包壳表面 Cr 涂层应组织均匀、结构致密、与锆合金基体结合牢固。采用不同的涂层制备工艺，可获得不同的微观组织结构与服役性能。各国 Cr 涂层的制备工艺存在较大差异。法国 CEA 和 AREVA 的制备工艺为物理气相沉积（Physical Vapor Deposition, PVD），主要为磁控溅射（Magnetron Sputtering, MS）与多弧离子镀（Multi-arc ion plating, MAIP）等方法^[29, 52-59]。美国西屋电气公司的制备工艺为冷喷涂^[60-62]，韩国原子力研究所的制备工艺为激光熔覆^[63, 64]。国内不同的研究机构所选取的制备工艺路线也不尽相同。中国核动力研究设计院的制备工艺为 MAIP^[65-69]，中广核研究院的制备工艺为 MS^[70-74]，上海核工程研究设计院的制备工艺为 MS^[75, 76]。本文重点介绍喷涂、激光熔覆与物理气相沉积等 Cr 涂层的制备工艺及其显微组织。

2.1 喷涂

热喷涂与冷喷涂是最常用的两种喷涂工艺。热喷涂^[77, 78]是指将材料加热熔化，利用高速气流将其雾化成细微颗粒并高速喷射到基体表面，形成涂层。该工艺简便，成本低，但对基体的热影响大。冷喷涂^[79, 80]是指在较低温度下，利用高速固态粒子与基体发生碰撞，发生显著塑性变形后沉积形成涂层。该工艺有高速与低温两大优点，使得对基体的热影响小，能较好地防止在沉积时发生氧化，涂层致密度高，但塑性相对较差^[81]。

冷喷涂的喷嘴与基材的距离和角度、涂层材料的粒径和形状等参数影响涂层质量，其中机械破碎法与气体雾化制备的粉末中，气体雾化粉末由于硬度较低，能形成更厚的涂层^[82]。

通过热喷涂制备的 Cr 涂层，由熔融与半熔融的颗粒组成，存在孔隙^[83]，如图 2（a）所示，而冷喷涂制备的 Cr 涂层，表面为非球形、圆润边缘和片状外观的颗粒，涂层致密附着在基体上，沿 Cr/Zr 界面没有开裂或分层的迹象^[84]。因此，目前制备 Cr 涂层的喷涂工艺主要以冷

喷涂为主。Fazi 等^[85]通过冷喷涂工艺制备的 Cr 涂层呈现出粗细晶粒交替的结构，Cr 晶粒发生高度形变，如图 2 (b) 所示。Alakiozidis 等^[86]同样通过冷喷涂制备的 Cr 涂层结构致密、结合力强，但晶粒大小分布不均匀，且 Cr 晶粒嵌入到 Zr 基体中，说明两种材料之间存在机械互锁，见图 2 (c) 所示。

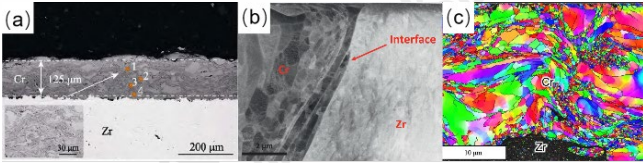


图 2 Cr 涂层截面形貌: (a) 热喷涂 SEM-BSE 图^[83] (b) 冷喷涂 TEM-HAADF 图^[85], (c) 冷喷涂 EBSD-IPF 图^[86]

Fig.2 Cross-sectional morphology of Cr coatings: (a) SEM-BSE image /Thermal spray^[83], (b) TEM-HAADF image /Cold spray^[85], (c) EBSD-IPF image /Cold spray^[86]

2.2 激光熔覆

激光熔覆^[87,88]是指激光束将金属粉末熔化，并与基体表面结合，形成一层新的熔覆层。该工艺可显著提高基体表面的耐磨性、耐腐蚀性和耐高温性能，基体与涂层有结合性较好。

激光熔覆工艺的激光功率、涂覆速度、加工距离、保护气体流量等参数对 Cr 涂层的组织性能有着显著影响，但由于设备差异大，设备参数可借鉴性不足。Kim 等^[63]在较早实验中激光功率为 150 W 时才可产生均匀涂层，而后续实验^[19]改进设备后在 110 W 时就可产生均匀涂层。

激光熔覆制备的 Cr 涂层厚度不均匀。李锐等^[79]通过脉冲激光熔覆制备的 Cr 涂层厚度不均匀，表层致密，Zr/Cr 界面处有孔洞。Kim 等^[19]通过 3D 激光熔覆制备的 Cr 涂层由于熔化的 Cr 颗粒在制备过程中附着在样品表面导致表面粗糙，Zr/Cr 界面明显，形貌如图 3a 所示。Chen 等^[90]通过脉冲激光对锆合金表面进行合金化制备的 Cr 涂层，涂层厚度差异较大，如图 3b 所示。目前激光熔覆制备的 Cr 涂层微观组织和性能仍缺乏深入系统的研究。

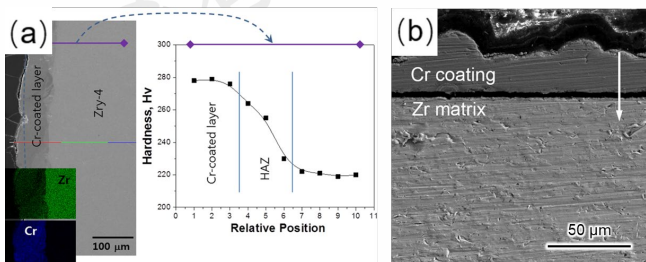


图 3 Cr 涂层截面形貌: (a) 激光熔覆^[19], (b) 激光表面合金化^[90]

Fig.3 Cross-sectional morphology of Cr coating: (a) Laser cladding^[19], (b) Laser surface alloying^[90]

2.3 物理气相沉积

物理气相沉积 (PVD)，是指在真空环境下将材料气化成原子或分子，并在基体的表面沉积成涂层的工艺。该工艺具有操作简单、无污染、成膜均匀致密且结合力强的优点。常见的 PVD 方法主要有 MS 与 MAIP 等。国内 Cr 涂层的主流制备路线也为 MS 与 MAIP，其中 MS 工艺制备的 Cr 涂层组织致密，但沉积速率低，不利于大规模、厚涂层的工业化生产；MAIP 制备的 Cr 涂层存在“微滴”缺陷，容易形成粗大的柱状晶组织。为了克服上述局限，目前还开发出高功率脉冲磁控溅射 (High-power impulse magnetron sputtering, HiPIMS) 工艺以及复合/多层结构的制备工艺。

MS 的温度、偏置电压、压力等参数影响 Cr 涂层结构，Yan 等^[91]指出在 400 °C、-70 V (偏压)、0.2 Pa~0.5 Pa 参数下沉积的涂层晶粒尺寸小、结晶度高，且结构致密。MAIP 的温度、偏置电压、电弧电流、激光能量密度等参数也影响 Cr 涂层微观形貌，其中 Huang 等^[65]发现低电弧电流 (40A) 涂层的晶粒尺寸较大，而高电弧电流 (80A) 涂层的晶粒尺寸显著细化；Hu 等^[92]发现激光能量密度为 $1.8 \times 10^5 \text{ J/cm}^2$ 时，涂层表面颗粒逐渐细化，孔隙显著减少，实现了良好的冶金结合。

PVD 制备的 Cr 涂层主要由柱状晶粒组成，柱状晶沿生长方向逐渐变粗。Dai 等^[93]通过 MS 制备的 Cr 涂层靠近外表面的柱状晶宽度 ($0.68 \mu\text{m}$) 明显大于靠近涂层/基材界面的柱状晶宽度 ($0.19 \mu\text{m}$) (见图 4a)。Nguyen 等^[94]通过直流/高功率脉冲磁控溅射混合工艺 (DC/HiPIMS) 制备的 Cr 涂层致密，无孔隙与裂纹，由柱状晶粒组成 (见图 4b)。Zhou 等^[95]通过 MAIP 制备的 Cr 涂层，涂层与基体的界面清晰可见，涂层为大小不一的柱状晶，且柱状晶的尺寸随着涂层厚度的增加而增大 (见图 4c)。其中，Dai 等^[93]通过 MS 制备的 Cr 涂层柱状晶存在 $\langle 111 \rangle // \text{RD}$ 和 $\langle 101 \rangle // \text{TD}$ (RD 为管状样品径向，TD 为切向) 的取向关系；而 Huang 等^[65]通过 MAIP 制备的 Cr 涂层柱状晶表现为 $(100) \langle 001 \rangle$ 结构。

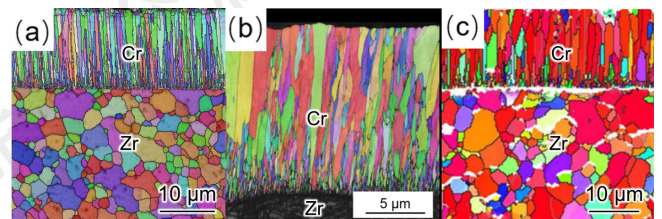


图 4 Cr 涂层截面 EBSD 结果: (a) MS^[93], (b) DC/HiPIMS^[94], (c) MAIP^[95]

Fig. 4 Cross-Section EBSD results of Cr coating: (a) MS^[93], (b) DC/HiPIMS^[94], and (c) MAIP^[95]

3 Cr 涂层锆合金包壳的服役性能

在正常工况下，Cr 涂层锆合金包壳面临着腐蚀、中子辐照、疲劳、蠕变、磨损等诸多问题。在事故工况（LOCA）下，主要面临高温蒸汽氧化、氧化后淬火脆性等问题。本文将对 Cr 涂层锆合金包壳在正常工况与事故工况下的耐腐蚀性能、辐照性能以及力学性能的研究现状进行总结。

3.1 耐腐蚀性能

通常以 360 °C/纯水或 360 °C/LiOH 水溶液的条件模拟正常工况下的腐蚀实验，以 1200 °C 过热蒸汽的环境模拟 LOCA 事故工况下的氧化实验。

在正常工况下，Cr 涂层对锆合金包壳有较好的腐蚀保护作用。Cr 涂层与无涂层样品在 360 °C 纯水与 LiOH 水溶液（1.2 ppm）的腐蚀增重曲线如图 5 所示，Cr 涂层样品在 LiOH 水溶液与纯水中的腐蚀增重均显著低于无涂层样品。Wei 等^[96]研究表明，Cr 涂层样品在纯水中腐蚀 2000 h 后增重仅为无涂层样品的 8.9%，在 LiOH 水溶液（1.2 ppm）中为无涂层样品的 13.9%，说明在两种环境中的腐蚀增重相差不大，涂层均有较好的保护作用。但 Cr 涂层在腐蚀过程中也会逐渐退化，在腐蚀初期形成 Cr₂O₃ 氧化膜延缓了腐蚀，但长期暴露于高温纯水或 LiOH 水溶液中，氧化膜因化学反应及扩散机制发生退化，导致涂层防护性能下降。Li 等^[97]与 Xu 等^[98]的研究进一步揭示了涂层防护性下降的相关机理：腐蚀初期表面生成致密 Cr₂O₃ 氧化膜阻碍 O²⁻ 的扩散，但随腐蚀时间延长，Cr₂O₃ 氧化膜发生溶解，O²⁻ 扩散到涂层内部导致进一步腐蚀。同时，Ma 等^[99]发现，Cr 涂层在 LiOH 水溶液（90 ppm）中腐蚀 100 d 时，氧化膜厚度为 0.67 μm，而 210 d 时，氧化膜厚度降至 0.62 μm，表明长期腐蚀导致氧化膜发生溶解，其原因为 Cr₂O₃ 在高浓度 OH⁻ 环境下发生反应（1）生成 Cr(OH)₃，加速了 OH⁻ 沿晶界扩散，导致涂层加速腐蚀。

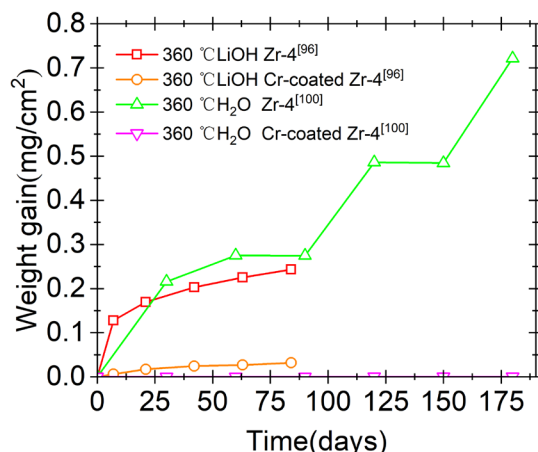


图 5 360 °C 涂层/无涂层样品 H₂O 与 LiOH 水溶液环境下的腐蚀增重曲线^[96, 100]

Fig.5 Corrosion weight gain curves of coated/uncoated samples in aqueous H₂O and LiOH at 360 °C^[96, 100]

此外，溶解氧（DO）浓度、涂层组织形态等因素也会影响 Cr 涂层锆合金包壳的高温水腐蚀行为。Tao 等^[49, 50]研究发现 DO < 10 ppb 时，Cr 涂层氧化膜表现出较高稳定性；当 DO 升至 300 ppb 时，Cr 涂层氧化膜会发生快速溶解（生成可溶性 HCrO₄⁻）和剥蚀。在 DO 环境下还发现 Cr 涂层样品的腐蚀沉积层厚度高于无涂层样品，Cr 涂层在低蒸发率（150 ± 10 g·m⁻²·s⁻¹）环境溶解沉积，形成单层多孔结构（Ni(Fe,Cr)₂O₄ 尖晶石纳米颗粒）；高蒸发率（200 ± 10 g·m⁻²·s⁻¹）环境下形成双层膜结构（Ni(Fe,Cr)₂O₄ 外层+CrOOH 和 Fe₂O₃ 混合内层）。同时，Zhao 等^[40]对比了不同组织形态的 Cr 涂层腐蚀行为（360 °C /DO=250 ppb），发现细长柱状晶涂层的氧化膜厚度明显大于近椭圆形晶粒形态涂层，Cr 涂层在溶氧水中的腐蚀速率主要由晶界密度与连通性控制，粗大近椭圆形晶粒结构因其较低晶界密度而表现出更好的耐腐蚀性能。

在事故工况（LOCA）下，Cr 涂层同样对锆合金基体具有显著保护作用。图 6 为不同样品在模拟事故工况 1200 °C 蒸汽环境（50 mL/min）下的氧化增重曲线，当氧化 3 h 时，Cr 涂层样品外表面氧化增重仅为 Zr-1Nb 合金的一半。Deng 等^[101]总结了 Cr 涂层在 1200 °C 蒸汽中的氧化机理图如图 7 所示，氧化过程分为四个阶段。一、初始氧化阶段（0-1 h）：Cr 起保护作用，与水蒸汽发生反应（2）产生 Cr₂O₃ 层且逐渐变厚，同时 Zr-Cr 界面发生互扩散生成 ZrCr₂。ZrCr₂ 为脆性 Laves 相，会增大包壳断裂失效的风险；二、氧化过渡阶段（1-1.5 h）：推测为 Zr 扩散到 Cr₂O₃/Cr 界面处与 Cr₂O₃ 发生反应（3）生成 Cr 与 ZrO₂，导致 Cr₂O₃ 变薄，残余 Cr 涂层变厚，同时 O 扩散到 Zr 层逐渐生成 α-Zr（O）。此外，残余 Cr 层

内存在 ZrO_2 相是由于 Zr 扩散到 Cr 晶界处与 O 发生反应生成的 ZrO_2 ；三、氧化加速阶段 (1.5-2.5 h)： Cr_2O_3 开始破裂，残余 Cr 层中形成了 ZrO_2 网络，Zr 基体逐渐被氧化为 ZrO_2 ，Xiang 等^[102]在此阶段发现 $ZrCr_2$ 与 Zr-4 基体之间存在许多孔洞，孔洞的形成^[103]可能是因为发生了 (4) - (6) 的反应^[71, 104]，导致其产生了挥发性的 CrO_3 等物质；四、失效阶段 (2.5 h 以后)： Cr_2O_3 层破裂，残余 Cr 层被粗大的 ZrO_2 网络包围， $ZrCr_2$ 被部分氧化，O 可以快速扩散到基体。四个阶段的本质是保护性 Cr_2O_3 层的形成、Zr 通过晶界扩散进入涂层内部形成氧化网络、最终彻底失效的动态过程，同时伴随脆性相和孔洞的产生，共同导致涂层保护性能退化。其中，残余 Cr 层厚度的增长原因仍存在争议，假如发生反应(3)则应在 Cr_2O_3 -Cr 界面处存在 ZrO_2 ，但实验中 ZrO_2 仅存在于残余 Cr 层内。同时发现 Cr 涂层的失效导致样品的氧化动力学由抛物线规律 ($W=kt^{1/2}$) 转变为线性动力学规律 ($W=kt+b$)。Xiang 等^[102]、Meng 等^[105]和 Wang 等^[106]的实验结果佐证了上述结论。

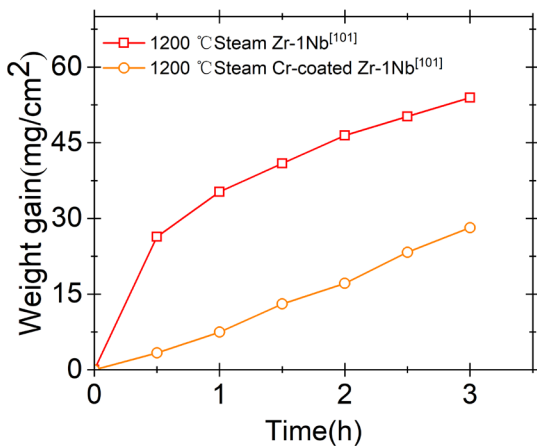
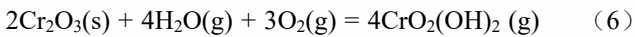
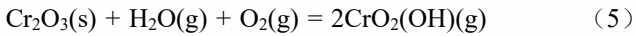
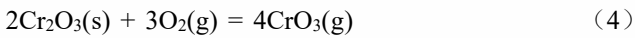
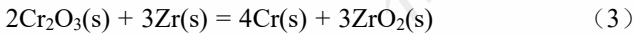
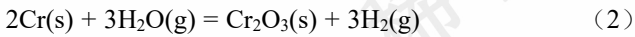


图 6 涂层/无涂层样品在模拟事故工况 1200 °C 蒸汽环境下的氧化增重^[101]

Fig.6 Weight gain curves of coated/uncoated samples under simulated accident conditions at 1200 °C steam environment^[101]

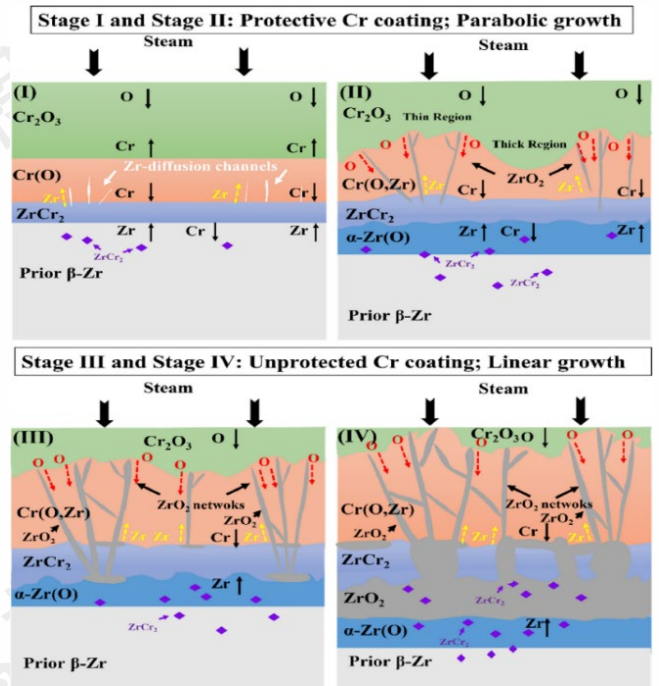


图 7 事故工况的 Cr 涂层氧化过程示意图^[101]

Fig.7 Schematic diagram of the oxidation process of Cr coating under accident conditions^[101]

为阻止 $ZrCr_2$ 中间层的产生，目前主要解决方案为增加 Nb、Mo 等金属过渡涂层以及多层复合扩散阻挡层来阻止 Zr/Cr 互扩散。Yeom 等^[107]在 Zr-Cr 层中添加 Nb 层，1200 °C 时产生 $NbCr_2$ 层阻挡 Zr/Cr 扩散而未出现 $ZrCr_2$ 层；1425 °C 时 Cr 涂层样品失效而 Cr-Nb 涂层样品完好。Yang 等^[108]在 Zr-Cr 层中添加 Cr/Mo 层，1200 °C 时产生 Cr-Mo-Zr 中间层抑制 Zr-Cr 互扩散；1300 °C 时 Cr/Mo 层消失，扩散至 Zr 基体内，阻止 α -Zr(O) 内氧化；1400 °C 时涂层结构完整，未出现 Cr-Zr 共晶液相与表面鼓包，较单层 Mo 屏障耐受时间显著提升。Isayev 等^[109]发现 Zr-Cr 层中分别添加难熔金属 Nb、Ta、W 层能够提供有效屏障防止 Zr-Cr 互扩散，而 Mo 层仅在氧化初期有较好效果。此外，Yang 等^[110]与 Wei 等^[111]分别在 Zr-Cr 界面增加了 ZrN 层与 ZrO_2 层，但 1200 °C 氧化 30 min 时 ZrN 分解为 N_2 与 Zr、 ZrO_2 在 500 °C 下逐渐转变为氧稳定的 α -Zr(O) 相，均仅在短时间内起到一定作用。

目前研究表明，Cr 涂层具备优异的结合强度和高温稳定性，在高温纯水、含 LiOH 水溶液中均能形成致密的 Cr_2O_3 氧化膜，有效阻碍氧扩散到基体，从而大幅提升锆合金包壳的抗腐蚀性能。然而，其耐腐蚀性能可能受到涂层组织形态、DO 及蒸发率等因素的共同影响。此外，在模拟 LOCA 环境中，Cr 涂层可阻止 Zr-H₂O 反应，其高温氧化性能也显著优于锆合金，Cr 涂层在高温蒸汽条件下经历复杂的 Zr-O 和 Zr-Cr 界面反应而逐渐失效。

3.2 辐照性能

在服役过程中，ATF包壳需要相对较优异的抗辐照性能，正因如此，Cr涂层锆合金包壳在辐照后的性能变化是重要考虑因素之一^[112]。对于辐照的研究主要包括中子辐照、离子辐照与质子辐照：中子辐照使基体内部原子移位，形成空位、位错等缺陷，演变为位错环，并引起第二相生长；质子辐照引起的非晶化、沉淀与微观结构改变与中子辐照相似^[113]，且穿透性强，能达到数百微米；离子辐照可模拟中子辐照产生的效应，能够产生足够高的位移损伤，甚至能达到上百dpa^[114]，离子辐照能使样品产生大量点缺陷，可积累与演变形成位错环与孔洞等，且实验周期短，成本低，产生的核污染物较少。下文主要对这些辐照对Cr涂层的影响进行分析介绍。

中子辐照的研究主要偏向于理论计算，如Alrwashdeh等^[115]、Khelifa等^[116, 117]的研究发现10 μm的Cr涂层受中子的影响较小。此外，吴亚贞等^[118]进行了中子辐照(1.961×10¹⁴cm⁻²·s⁻¹)下轴向拉伸实验，辐照后Cr涂层样品的辐照硬化率高于无涂层样品，具体性能参数变化如表2所示。Chen等^[119]在400 °C下进行了质子辐照实验(5 MeV/2.9×10¹⁷ H⁺/cm²)，Cr涂层未发生剥落。辐照使Cr涂层内出现了孔隙、位错以及气泡空位复合物，并使样品Cr涂层发生了软化(硬度降低为原来的75%-89%)，但锆合金在中子辐照下会发生硬化(硬度增加20%)^[120]。Cr涂层的软化归因于辐照诱导的氢捕获^[121]、变形亚结构的恢复与辐照缺陷对间隙溶质原子的捕获^[122]。对于Cr涂层在中子辐照下的软化是否会对样品的服役过程有影响仍需更多研究。

表2 涂层/无涂层锆合金拉伸后力学性能对比^[118]

Table 2 Comparison of mechanical properties of coated/uncoated zirconium alloys after stretching^[108]

状态	屈服强度	抗拉强度	断后伸长率
	$R_{p0.2}/\text{MPa}$	R_m/MPa	$A_{100}/\%$
无涂层 未辐照	359	539	31
带涂层 未辐照	384	548	25
无涂层 辐照后	715	855	9
带涂层 辐照后	787	904	3

Cr涂层锆合金在离子辐照下展现出低缺陷密度、低

肿胀及界面动态稳定性，其性能可通过调控晶粒取向(如强化(110)择优取向)进一步优化。Sun等^[123]通过原位TEM Zr⁺辐照实验发现，Cr涂层包壳在辐照损伤剂量≤12 dpa时未出现空位聚集形成的孔洞，表明材料辐照缺陷密度较低。当辐照条件为300 °C、0.5 dpa时，Cr涂层中位错环尺寸为3.8 nm，密度为1.09×10¹⁵ m⁻²，与Dong等^[124]研究的锆合金(位错环~4 nm，密度3.3×10¹⁵ m⁻²)性能相近，证实了Cr涂层锆合金包壳的辐照稳定性。Kuprin等^[125]的Ar⁺辐照实验进一步表明，Cr涂层在300 °C和500 °C下的辐照肿胀率分别为0.4%和1.6%，显著低于反应堆允许阈值(5%)，证明其优异的抗辐照肿胀能力。Ribis等^[126]在400 °C Au⁺辐照发现，Cr涂层与锆合金界面生成了非平衡Laves型的Zr-Cr金属间相，辐照导致该金属间相溶解并引发界面“锐化”现象^[127](Zr-Cr界面宽度减小)，图8所示为辐照前后的Zr-Cr界面形貌，此过程可能通过抑制界面扩散增强结构稳定性。Gong等^[128]研究表明，Cr涂层(110)择优取向的增强显著影响空洞演化，在0-100 nm浅层时，空洞尺寸减小83.7%、数量减少74.5%；在深层区域(150-250 nm/400-500 nm)时，空洞尺寸分别下降53%和72.7%，但数量增加32.5%和66.9%，推测(110)晶面原子链的“通道效应”促进深层空洞聚集。此外，(110)取向主导的样品因晶面滑移特性呈现软化趋势，但通过提升(110)取向结晶度可减少固有缺陷簇和晶格无序，从而优化辐照稳定性。

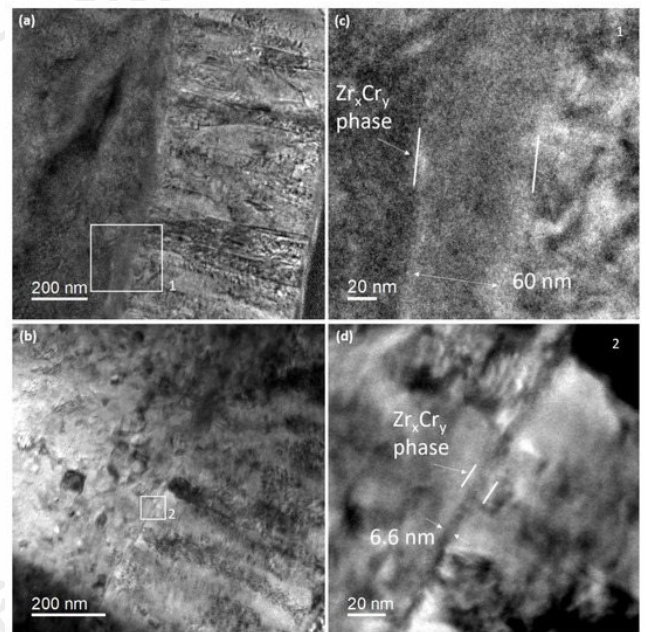


图8 Cr涂层界面形貌：(a, c)未辐照，(b, d)辐照后^[126]

Fig. 8 Interface morphology of Cr coating: (a, c) Unirradiated, (b, d) After irradiation^[126]

综上, Cr 涂层在三种辐照中均维持优异结构完整性(无剥落), 但中子辐照环境下 Cr 涂层表现出显著硬化倾向, 而质子辐照实验中 Cr 涂层出现软化取向。中子辐照诱导的氢捕获效应、变形亚结构恢复及缺陷对间隙原子的捕获导致材料软化, 凸显辐照对涂层力学性能的复杂影响。离子辐照进一步验证 Cr 涂层的抗辐照能力: 300 °C 时涂层锆合金包壳肿胀率仅 0.4% (远低于安全阈值 5%), 证实其辐照稳定性。Cr 涂层的硬化与软化转变阈值, 极限工况与辐照的多场耦合等仍未研究透彻, 需后续进行系统性的研究。

3.3 力学性能

Cr 涂层锆合金包壳的力学性能关乎其在正常工况下服役表现以及在事故工况下的保护作用, 下文主要对 Cr 涂层在拉伸、疲劳、微动磨损、蠕变及内压爆破等方面的性能变化进行总结。

Cr 涂层在室温和高温下的抗拉强度与界面断裂韧性均优于 Zr-4 基体, 其裂纹演化行为与温度、应变阶段密切相关。高温通过增强涂层-基体变形相容性及断裂模式韧性化, 进一步提升抗裂性能。Kim 等^[19]通过室温环向拉伸实验(结果见图 9)证实, Cr 涂层在严重变形区域虽产生裂纹但无脱落现象(拉伸强度 582 MPa), 且拉伸强度高于 Zr-4 基体(537 MPa)。Jiang 等^[129]通过原位 SEM 拉伸实验, 量化了 Cr 涂层界面断裂强度($\sigma_0=382$ MPa), 远高于 Zr-4 基体($\sigma_0<250$ MPa), 并在应变 $\epsilon=0.409\%$ 时观测到表面裂纹萌生。针对 Cr 涂层的拉伸行为, Nguyen 等^[130]与 Alakiozidis 等^[86]进一步研究发现, Cr 涂层在拉伸过程中呈现两个阶段: 初始阶段($\epsilon=0.4\%\sim 1.0\%$), 涂层发生脆性开裂, 裂纹密度快速增至饱和值($9\sim 10\text{ mm}^{-1}$); 饱和后阶段($\epsilon>1.0\%$), 裂纹密度趋于稳定, 涂层转向塑性变形, 基体力学行为主导后续形变。为研究温度对 Cr 涂层拉伸性能的影响, Jiang 等^[131]对比室温与高温(400 °C)拉伸性能发现, 温度升高促使 Cr 涂层由室温脆性断裂(裂纹扩展主导)转变为高温韧性断裂(塑性变形主导); 高温下涂层与 Zr-4 基体协同变形能力增强, 有效抑制基体裂纹萌生, 凸显涂层在高温服役环境中的保护优势。此外, 涂层厚度也会影响涂层的拉伸性能, Zhou 等^[95]的轴向拉伸实验表明, Cr 涂层厚度增加会导致界面剪切强度与粘附性下降, 但会提升对基体的抗裂纹保护能力, 需通过优化厚度平衡界面力学性能与防护效果。

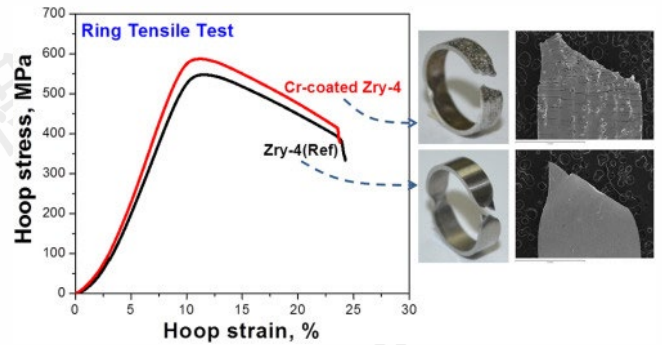


图 9 Cr 涂层与无涂层样品环向拉伸结果^[19]

Fig.9 Circumferential stretching results of Cr coated/uncoated samples^[19]

Cr 涂层在高温疲劳的研究目前仍未给出明确结论, 其高低周疲劳性能受温度、应变等共同影响。Ševeček 等^[132]在模拟压水堆(PWR)环境下进行了四点弯曲疲劳实验, Cr 涂层样品疲劳裂纹萌生早于无涂层样品。相比之下, Ma 等^[133]在 400 °C 下进行的原位 SEM 低周疲劳实验中发现, Cr 涂层显著提升 Zr-4 基体疲劳寿命(230 MPa 应力下, 涂层样品寿命为 62180 次, 基体仅 6010 次), 且裂纹在 9212 次循环后首次出现, 后续非弹性变形累积引发新裂纹并汇聚, 但涂层未脱落, 表明其高断裂韧性及界面适配性。相比于单一应变条件, Wang 等^[134]通过应变控制的低周疲劳实验($\Delta\epsilon=0.8\%\sim 1\%$)揭示, Cr 涂层自身呈脆性断裂特征, 裂纹萌生于涂层表面或涂层-基体界面, 但未显著影响基体整体塑性变形能力。此现象与 Ma 等^[133]的高温韧性行为差异表明, Cr 涂层的断裂模式受温度与应变条件调控: 高温(400 °C)促进涂层-基体协同塑性变形, 而室温下涂层脆性主导。表面处理(如喷丸)可优化涂层抗疲劳性能, 尤其在低应变工况下效果显著。Wang 等^[135]用超声波喷丸技术处理 Cr 涂层后, 低周疲劳性能显著改善。在低应变区($\epsilon=0.4\sim 0.6\%$), 喷丸样品疲劳寿命为未处理样品的 1.5~3.3 倍; 在高应变区($\epsilon=0.7\%$ 以上), 提高效果有限。喷丸技术通过降低表面粗糙度(减少应力集中)及引入残余压应力(抑制裂纹萌生)优化疲劳性能, 但其增益受限于应变水平。

Cr 涂层在高温高压水环境中通过降低磨损体积与深度, 有效提升 Cr 涂层包壳的抗微动磨损性能, 其保护效果受温度、对磨副材料等共同调控。Bischoff 等^[37]在模拟 PWR 环境(300 °C/20 Hz)的微动磨损实验中证实, Cr 涂层样品的磨损体积仅为无涂层样品的 20.2% (摩擦能量 1640 J 时)。进一步延长测试时间至 100 h, Cr 涂层最大磨损深度($\sim 280\ \mu\text{m}$)约为无涂层样品($\sim 500\ \mu\text{m}$)的 56%, 且未发生穿透性损伤^[136], 表明涂层显著抑制基体磨损。Brachet 等^[137]在更严苛的循环条件(320 °C/15.5

MPa/3600 次) 下进行微动磨损研究发现, Cr 涂层样品表面几乎无损伤, 而 Zr-4 合金基体累积磨损深度达 65-85 μm 。此外, 温度与对磨副材料也会影响 Cr 涂层磨损行为, Wang 等^[138]研究显示, Cr 涂层的磨损机制受温度显著影响(磨损机理见图 10): 25~90 $^{\circ}\text{C}$ 时, 以磨粒磨损为主, 涂层保护效果较弱; 高温高压环境(260~315 $^{\circ}\text{C}$ /22 MPa)下, 磨粒磨损与粘着磨损共存, 涂层耐磨性提升显著。Dai 等^[93]通过对比 Cr 涂层分别与刚凸(Zr-4)和弹簧(Inconel 718)组成对磨副的微动磨损实验(340 $^{\circ}\text{C}$ /15.5 MPa/30 Hz)发现, 刚凸作为对磨副时, Cr 涂层主要为粘着磨损, 材料转移有效抑制磨损扩展, 427 h 后最大磨损深度仅 2.3 μm ; 弹簧作为对磨副时, Cr 涂层以磨粒磨损和剥离磨损为主, 427 h 后最大磨损深度达 40.6 μm , 磨损速率显著升高。此外, Dai 等^[139]还发现对磨后 Cr 涂层的第三体层(TBL)结构差异明显, 与刚凸对磨后 Cr 涂层 TBL 为 ZrO_2 , 加剧 Cr 涂层磨损; 与弹簧对磨后 Cr 涂层 TBL 为未氧化 Ni 基体与少量 NiFe_2O_4 , Cr 涂层表面形成均匀梯度晶粒结构, 从摩擦学转变结构(TTS)层延伸到变形区, 缓解 Cr 涂层磨损。同时, 廖业宏等^[140]与彭振驯等^[141]的研究也得到了类似结果。

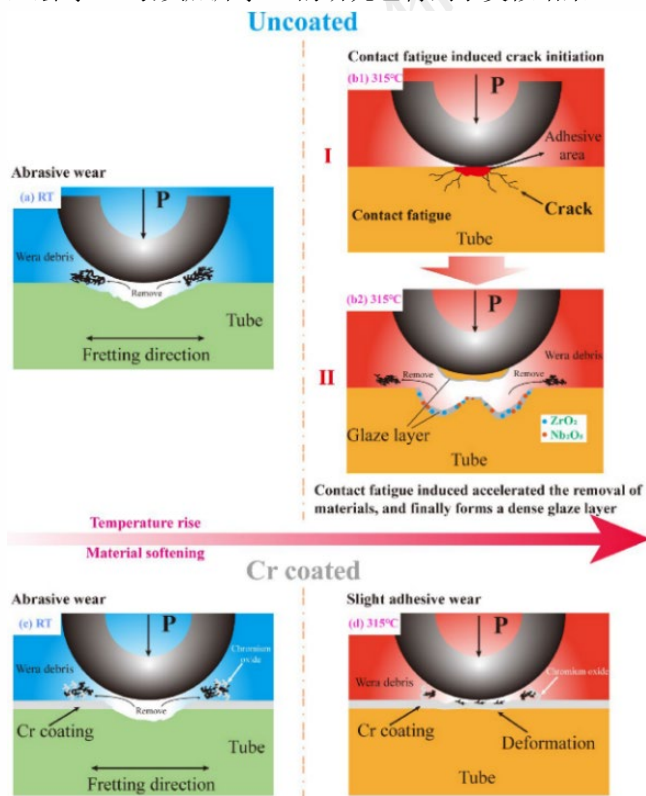


图 10 不同温度下磨损机理图: (a,b) 无涂层, (c,d) Cr 涂层^[138]

Fig.10 Wear mechanism diagram at different temperatures: (a,b) uncoated, (c,d) Cr-coated^[138]

Cr 涂层通过双路径强化机制(均匀化变形调控+压应力场抑制)显著提升锆合金基体的抗蠕变性能, 在高

温(800 $^{\circ}\text{C}$)与中温(380 $^{\circ}\text{C}$)环境下均表现出较高强化效果。Chalupová 等^[142]在极端高温条件(800 $^{\circ}\text{C}$ /蠕变率为 0.0001 %时)下的蠕变实验表明, Cr 涂层样品的环向应力承载能力达到无涂层样品的 10 倍, 其强化效应源于涂层对基体蠕变区域均匀变形程度的显著提升。该研究表明, 涂层的均匀塑性流动特性可抑制局部应变集中, 从而优化整体抗蠕变性能。同时, Kim 等^[143]在核反应堆典型服役温度(380 $^{\circ}\text{C}$)下的多内压载荷(11.70 MPa/14.27 MPa/16.21 MPa)蠕变实验发现, 随载荷的增加, 不同样品的蠕变速率均增加, 无涂层包壳的蠕变速率普遍高于 Cr 涂层包壳。由于 Cr 涂层与 Zr 基体的强界面结合力形成压应力场, 降低基体拉应力水平; Cr 涂层自身高刚度与低蠕变特性进一步限制基体形变, 使涂层样品在 16.21 MPa 载荷下的稳态蠕变应变率仅为无涂层样品的 16 %。

Cr 涂层是否提升基体的抗内压爆破性能仍存在争议, 其性能受加热速率与厚度参数控制。Park 等^[144]在模拟失水事故(LOCA)内压爆破研究中发现, (具体内压条件) Cr 涂层样品爆裂温度(839.5 $^{\circ}\text{C}$)高于无涂层样品(754.8 $^{\circ}\text{C}$), 且爆破开口面积约缩小 50 %, 涂层全程未剥离, 表明其高温结构完整性优异。为进一步研究 Cr 涂层的抗破裂能力, Hazan 等^[145]进行了 LOCA 内压爆破实验(由 350 $^{\circ}\text{C}$ 升至 1200 $^{\circ}\text{C}$), 无涂层样品在 350 s 时破裂并伴随 178 %环向形变, 而 Cr 涂层样品破裂时间延长至 1800 s, 最大环向形变量仅 14.5 %, 归因于 Cr 涂层在 800-900 $^{\circ}\text{C}$ 下的低蠕变速率抑制了快速形变累积。为进一步模拟事故工况下的环境, Bell 等^[146]在蒸汽环境内压爆破结果表明(见表 3), Cr 涂层在 3.9 MPa 和 6.7 MPa 压力下均提高了破裂温度; 48.3 MPa 爆破压力下, Cr 涂层样品开口面积(4.5 mm^2)仅为无涂层样品(13.3 mm^2)的 34 %; 涂层有效抑制了基体在蒸汽环境中的氧化, 但未显著改变破裂的几何形貌。此外, Cr 涂层也可能降低基体的破裂抗力。Li 等^[147]通过不同峰值环向应力(280-320 MPa/350 $^{\circ}\text{C}$)内压疲劳研究发现, 280-310 MPa 时, Cr 涂层降低了锆合金包壳的疲劳寿命, 280 MPa 时疲劳寿命下降最明显, 较无涂层锆合金包壳下降约 2 个数量级; 由于纯 Cr 弹性模量更高导致在相同应力条件下 Cr 涂层内应变水平降低, 故通过变形缓解局部应力集中问题更加困难, 从而降低了基体的抗破裂能力。Ma 等^[148]基于 ABAQUS 的数值模拟发现: Cr 涂层的断裂强度与加热速率呈负相关, 快速升温可能削弱涂层抗爆性能; 增加涂层厚度虽可提升防护能力, 但可能因界面应力集中导致爆破应变率升高, 需通过厚度优化平衡性能。

表 3 内压爆破中的爆破温度、压力和环向应力^[146]Table 3 Blasting temperature, pressure and circumferential stress in internal pressure blasting^[146]

Cladding Material	Burst temperature (°C)	Burst hoop stress (MPa)	Burst pressure (MPa)
Zirlo	747	57.4	7.88
	766	49.1	6.74
	835	25.4	3.49
	977	6.76	0.929
Cr-coated Zirlo (4.4 μm)	808	48.3	6.69
	867	28.0	3.87
	941	7.54	1.04

Cr 涂层显著提升了锆合金包壳的力学性能，拉伸实验中增强抗变形能力，高温下涂层韧性提升且抑制开裂；疲劳实验中存在矛盾结果，受试样制备工艺（涂层厚度/界面结合状态）及实验条件共同影响^[149]；微动磨损在高温（260-315 °C）环境或刚凸磨擦副，粘着磨损机制主导，抗微动磨损性能较强；蠕变实验中由于 Cr 涂层的高刚度导致其蠕变应变率降低；内压爆破中 Cr 涂层对包壳抗破裂能力的影响仍存在争议。综上所述，Cr 涂层在工况下可增强锆合金包壳的耐久性与安全裕度，但其磨损机制转变条件、蠕变抑制微观机理、爆破失效临界条件等关键问题仍需进行系统性研究。

4 结语

随着核能安全性要求的提升，Cr 涂层锆合金作为 ATF 包壳材料的研究逐渐成为焦点，目前国内外大量的研究成果不断加深对 Cr 涂层锆合金包壳的深入了解，推动其逐步投入商业应用。本文主要对 Cr 涂层锆合金包壳的耐腐蚀性能、辐照性能以及力学性能进行综述，得到如下主要结论：

(1) Cr 涂层锆合金包壳在模拟正常工况（360 °C/纯水/LiOH 水溶液）及 LOCA 环境（1200 °C 蒸汽）下均表现出显著的防护效果，依赖于形成致密的 Cr₂O₃ 氧化膜阻碍 O 扩散进入基体。DO 及涂层组织形态等因素也会影响 Cr 涂层的高温水腐蚀行为。此外，高温氧化时 Cr-Zr 互扩散生成脆性 ZrCr₂ 相，可能引发包壳断裂失效。引入扩散阻挡层抑制 Cr-Zr 互扩散，是当前优化界面稳定性的潜在方案。同时，高温下涂层性能退化与 Zr-Cr 互扩散层的演化行为缺乏定量模型，仍需进行相关研究。

(2) 辐照结果表明，Cr 涂层与锆合金基体结合力强

（无剥落现象），但受辐照粒子类型影响：中子辐照中涂层呈现硬化特性；质子辐照中涂层发生软化；离子辐照中 Cr 涂层的辐照肿胀率低于反应堆允许限值，表现出较高的稳定性。同时，Cr 涂层的硬化与软化转变阈值及多工况与辐照的耦合等关键问题仍需进行系统性研究。

(3) Cr 涂层在拉伸、微动磨损、蠕变实验中均表现优异，涂层抑制基体塑性变形，高温下抗塑性变形能力增强；在高温（>260 °C）或硬质对磨副（如刚凸）条件下，粘着磨损主导机制降低材料损失；模型仿真与实验结果均说明了 Cr 涂层在内压破裂过程中能起到保护作用。然而，非标准化样品（制备工艺/尺寸差异）及实验方法导致结果离散，需建立统一实验标准以明确性能边界并指导工程化改进。同时，Cr 涂层微动磨损机制转变条件、蠕变抑制微观机理、爆破失效临界条件等关键问题仍需进一步研究。

未来研究需聚焦：(1) 建立 Cr 涂层“工艺-组织-性能”定量模型，实现从微观组织到宏观服役性能的精确控制。(2) 阐明 Cr 涂层辐照软化与硬化转变机制，实现样品在辐照环境下硬度转变的预测。(3) 建立针对 Cr 涂层包壳的多尺度力学性能标准化评价体系，统一试样的测试流程与数据处理的标准，为工业化应用提供可靠的参比数据库。(4) 开展正常工况与事故工况下“辐照-力学-化学”多场耦合协同研究，重点关注 Cr 涂层长期服役行为（表面损伤/微动磨损/疲劳/蠕变/腐蚀等）的多因素可靠性研究，并对 Cr-Zr 界面及氧化膜内各界面等微观组织的演变进行原子尺度的深入研究，以厘清 Cr 涂层锆合金包壳长期服役行为的机理。

参考文献

- [1] Han Xiaochun, Wang Yu, Peng Shuming *et al.* *Corrosion Science*[J], 2019, 149:45.
- [2] Sawarn Tapan K., Banerjee Suparna, Samanta Akanksha *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2015, 467:820.
- [3] Chen, Huan, Xiaoming Wang, Ruiqian Zhang. *Coatings*[J], 2020, 10:808.
- [4] Chen, Huan, Xiaoming Wang, Ruiqian Zhang. *Coatings*[J], 2020, 10:835.
- [5] Terrani Kurt A. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2018, 501:13.
- [6] Rebak Raul B. *Corrosion and Materials Degradation*[J], 2023, 4(3):466.
- [7] Chait Indrajit. *JOM*[J], 2018, 70(2):173.
- [8] Zinkle S. J., Terrani K. A., Gehin J. C. *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2014, 448:374.

- [9] Kim Hyun-Gil, Yang Jae-Ho, Kim Weon-Ju *et al.* *Nuclear Engineering and Technology*[J], 2016, 48(1):1.
- [10] Rebak Raul B., Terrani Kurt A., Gassmann William P. *et al.* *Materials Advances*[J], 2017.
- [11] Sakamoto K., Miura Y., Ukai S. *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2021, 557:153276.
- [12] Cockeram B. V., Smith R. W., Leonard K. J. *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2008, 382:1.
- [13] Cheng Bo, Kim Young-Jin, Chou Peter. *Nuclear Engineering and Technology*[J], 2016, 48:16.
- [14] Hallstadius Lars, Johnson Steven, Lahoda Ed. *Progress in Nuclear Energy*[J], 2012, 57:71.
- [15] Katoh Yutai, Snead Lance L., Szlufarska Izabela *et al.* *Current Opinion in Solid State & Materials Science*[J], 2012, 16(3):143.
- [16] Eklund Per, Beckers Manfred, Jansson Ulf *et al.* *Thin Solid Films*[J], 2010, 518(8):1851.
- [17] Tallman Darin J., Yang Jian, Pan Limei *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2015, 460:122.
- [18] Zheng Liya(郑丽雅), Zhou Yanchun(周延春), Feng Zhihai(冯志海). *Aerospace Materials Technology(宇航材料工艺)*[J], 2013, 43(06):1.
- [19] Kim Hyun-Gil, Kim Il-Hyun, Jung Yang-Il *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2015, 465:531.
- [20] Qi Feipeng, Liu Zhenhai, Li Quan *et al.* *Nuclear Engineering and Design*[J], 2020, 367:110792.
- [21] Abriata D., Arias J. P. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*[J], 1986, 7(3):237.
- [22] Duan Zhengang(段振刚), Chen Ping(陈平), Zhou Yi(周毅) *et al.* *Nuclear Techniques(核技术)*[J], 2022, 45(03):3.
- [23] Liu Jiahuan(刘家欢), Li Zhenxian(李争显), Wang Yanfeng(王彦峰) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2021, 50(08):3003.
- [24] Al-Olayan Y., Fuchs G. E., Baney R., Tulenko J. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2005, 346:109.
- [25] Meng Chuiyi, Yang Liu, Wu Yawen *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2019, 515:354.
- [26] Kuprin A. S., Belous V. A., Voyevodin V. N. *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2018, 510:163.
- [27] Richardson Peter, Cuskelly Dylan, Brandt Milan *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2020, 385:125360.
- [28] Lei Yiming, Chen Lina, Zhang Jie *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2019, 372:65.
- [29] Kashkarov Egor, Afornu Bright, Sidelev Dmitrii *et al.* *Coatings* [J], 2021, 11:557.
- [30] Tang Chongchong, Stueber Michael, Seifert Hans Juergen *et al.* *Corrosion Reviews*[J], 2017, 35(3):141.
- [31] Wang Yao(王瑶), Li Jinshan(李金山), Chen Bo(陈波) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2024, 53(11):3271.
- [32] Wu Jinlong(吴金龙), Luan Baifeng(栾佰峰), Zhou Hongling(周虹伶) *et al.* *Surface Technology(表面技术)*[J], 2024, 53(10):16.
- [33] Yang Jianqiao(杨健乔), Yun Di(恽迪), Liu Junkai(刘俊凯). *Materials Reports(材料导报)*[J], 2022, 36(01):102.
- [34] Jiang Jishen(蒋季伸), Ma Xianfeng(马显锋), Wang Shuai(王帅) *et al.* *Materials Research and Applications(材料研究与应用)* [J], 2023, 17(05):923.
- [35] J.C. Brachet, C. Lorrette, A. Michaux *et al.* *CEA studies on advanced nuclear fuel claddings for enhanced Accident Tolerant LWRs Fuel (LOCA and beyond LOCA conditions)*[C], Avignon: French Nuclear Energy Society, 2014:1.
- [36] Bischoff J., Blanpain P., Brachet J. C. *et al.* *Development of Fuels with Enhanced Accident Tolerance*[C], Oak Ridge: International Atomic Energy Agency, 2016:22.
- [37] Bischoff Jeremy, Delafoy Christine, Vauglin Christine *et al.* *Nuclear Engineering and Technology*[J], 2018, 50(2):223.
- [38] Guidance Interim Staff. *Supplemental Guidance Regarding the Chromium-Coated Zirconium Alloy Fuel Cladding Accident Tolerant Fuel Concept*[M], Washington: U.S. Nuclear Regulatory Commission, 2020:1.
- [39] Feng Tangtao, Wang Jun, Zhou Yimin *et al.* *Nuclear Engineering and Design*[J], 2020, 363:110678.
- [40] Yahuan Zhao, Zhao Shen, Ziye Dong *et al.* *Corrosion Science*[J], 2026, 260:113571.
- [41] Zhu Lian(朱利安), Yuan Weichao(袁伟超), Wang Shuxiang(王淑祥) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2024, 53(10):2805.
- [42] Zhao Yahuan, Shen Zhao, Wang Zhipeng *et al.* *Corrosion Science*[J], 2023, 225:111600.
- [43] Yang Jie, Dong Ziye, Jiang Yufan *et al.* *Corrosion Science*[J], 2026, 258:113419.
- [44] Liu Shihong(刘世宏), Xiao Weiwei(肖魏魏), Luo Biao(罗彪) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2024, 53(7):1962.
- [45] Lin Xiaodong, Li Yuanfei, Yan Jun *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2025, 616:156099.
- [46] Dong Wang, Shihao Wu, Kai Lu *et al.* *Journal of Nuclear*

- Materials*[J],2025,606:155621.
- [47] Renda Wang, Nabil Daghbouj, Ping Yu *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J],2025,218:153.
- [48] Wenjie Zhang, Hailin Zhai, Mingjie Wu *et al. Journal of Materials Research and Technology*[J],2025,39:904.
- [49] Huang Tao,Zhou Yuhao,Chen Kai *et al. Journal of Nuclear Materials*[J],2025,604:155504.
- [50] Huang Tao,Zhou Fujie,Gao Shixin *et al. Corrosion Science*[J],2025,251:112916.
- [51] Cui Yanguang,Zhang Man,Yang Jianqiao *et al. Journal of Nuclear Materials*[J],2025,603:155421.
- [52] Allenou Jérôme,Palancher Hervé,Iltis Xavière *et al. Journal of Nuclear Materials*[J],2014,446(1):208.
- [53] Brachet J.-C.,Idarraga I.,Le Flem M. *et al. Out-of-pile RandD on chromium coated nuclear fuel zirconium based claddings for enhanced accident tolerance in LWRs*[C],Hilton Head: American Society for Testing and Materials International,2016.
- [54] Chaabane-Jebali N.,Brachet Jc.,Lesaux M. *et al. Effect of chromium grain size and morphology on the HT oxidation behavior of chromium coated Zr based alloys*[C],San-Francisco:The Minerals, Metals & Materials Society,2019.
- [55] Nguyen Vinh Duc,Le Saux Matthieu,Gélébart Lionel *et al. Mechanical Behavior of a Chromium Coating Deposited on a Zirconium Alloy Substrate*[C],Aussois: Presses des Mines,2019.
- [56] Ribis Joël,Wu Alexia,Guillou Raphaëlle *et al. Materials*[J],2022,15:2322.
- [57] Schuster F.,Lomello F.,Billard Alain *et al. On-going studies at CEA on chromium coated zirconium based nuclear fuel claddings for enhanced accident tolerant LWRs fuel*[C],Zurich:European Nuclear Society,2015.
- [58] Wu Alexia. *Study of the behavior under and outside ion irradiation of an innovative PWR fuel cladding based on zirconium coated with chromium*[D],Paris:Pierre and Marie Curie University-Paris VI,2017.
- [59] Brachet Jean-Christophe,Rouesne Elodie,Ribis Joël *et al. Corrosion Science*[J],2020,167.
- [60] Burden Diana Elizabeth,Harrell Timothy Michael,Hudyncia Hans William *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J],2023,969:171976.
- [61] Burden Diana Elizabeth,Harrell Timothy Michael,Love-Baker Cole Alexander *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J],2023,967:171658.
- [62] Maier Benjamin,Yeom Hwasung,Johnson Greg *et al. JOM*[J],2018,70:198.
- [63] Kim Hyun-Gil,Kim Il-Hyun,Jung Yang-Il *et al. High-temperature oxidation behavior of cr-coated zirconium alloy*[C],Charlotte:American Nuclear Society,2013:842.
- [64] Kim Hyun-Gil,Kim Il-Hyun,Jung Yang-Il *et al. Oxidation behavior and mechanical property of Cr-coated zirconium cladding prepared by 3D laser coating*[C],Sendai:Atomic Energy Society of Japan,2014:10054.
- [65] Huang Jinghao,Zou Shuliang,Xiao Weiwei *et al. Materials Characterization*[J],2021,178:111211.
- [66] Huang Jinghao,Zou Shuliang,Xiao Weiwei *et al. Journal of Nuclear Materials*[J],2022,562:153616.
- [67] Peng Yingbo,Du Peinan,Liu Yuxi *et al. Materials*[J],2022,15(19):6755.
- [68] Xiao Weiwei,Liu Shihong,Huang Jinghao *et al. Journal of Nuclear Materials*[J],2023,575:154254.
- [69] Wang Yanfeng(王彦峰),Geng Juanjuan(耿娟娟),Wang Yifei(王毅飞) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J],2021,50(09):3353.
- [70] Wang Dong,Zhong Ruhao,Wu Xiaocheng *et al. Journal of Nuclear Materials*[J],2024,596:155082.
- [71] Wang Dong,Zhong Ruhao,Zhang Yapei *et al. Corrosion Science*[J],2022,206:110544.
- [72] Wang Dong,Zhong Ruhao,Zhang Yapei *et al. Corrosion Science*[J],2023,218:111215.
- [73] Wu Xiaocheng,Wang Dong,Zhang Yapei *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J],2024,991:174562.
- [74] Liao Yehong(廖业宏),Peng Zhenxun(彭振驯),Yan Jun(严俊) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J],2023,52(01):291.
- [75] Liu Junkai,Cui Zhexin,Hao Zhe *et al. Corrosion Science*[J],2021,190:109682.
- [76] Liu Junkai,Steinbrück Martin,Große Mirco *et al. Corrosion Science*[J],2022,202:110310.
- [77] Fauchais P.,Vardelle A.,Dussoubs B. *Journal of Thermal Spray Technology*[J],2001,10(1):44.
- [78] Dorfman Mitchell R. *Handbook of Environmental Degradation of Materials (Third Edition)*[M], Westbury:William Andrew Publishing,2018:469.
- [79] Li Changjiu(李长久). *China Surface Engineering(中国表面工程)*[J],2009,22(04):5.
- [80] Cao Qi(曹棋),Huang Congyun(黄从运),Huang Guosheng(黄国

- 胜) *et al. Electroplating and Finishing(电镀与精饰)*[J],2020,42(05):1.
- [81] Xiao Xun(肖珣),Wang Yaqiang(王亚强),Zhang Jinyu(张金钰) *et al. Materials China(中国材料进展)*[J],2022,41(06):445.
- [82] Maier Benjamin,Yeom Hwasung,Johnson Greg *et al. Journal of Nuclear Materials*[J],2019,519:247.
- [83] Shen Xiaofeng(申晓凤),Huang Jiao(黄娇),Li Zhikang(李志康) *et al. Surface Technology(表面技术)*[J],2023,52(02):412.
- [84] Dabney Tyler,Sasidhar K. N.,Yeom Hwasung *et al. Materials & Design*[J],2024,239:112755.
- [85] Fazi Andrea,Aboufadel Hisham,Iyer Anand H. S. *et al. Journal of Nuclear Materials*[J],2021,549:152892.
- [86] Alakiozidis Ioannis,Hunt Callum,Thomas Rhys *et al. Journal of Nuclear Materials*[J],2024,591:154899.
- [87] Vilar R. *Journal of Laser Applications*[J],1999,11(2):64.
- [88] Toyserkani Ehsan,Khajepour Amir,Corbin Stephen F. *Laser cladding*[M]. Washington:Chemical Rubber Company,1999:67.
- [89] Li Rui(李锐),Liu Tong(刘彤). *Nuclear Power Engineering(核动力工程)*[J],2019,40(01):74.
- [90] Chen Ke,Zeng Lingguo,Li Zhijun *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J],2019,784:1106.
- [91] Meng Yan,Zeng Song,Chen Chen *et al. Journal of Nuclear Materials*[J],2024,588:154802.
- [92] Hu Liangbin,Qiu Changjun,Chen Yong *et al. Coatings*[J],2020,10(6):565.
- [93] Gongying Dai,Jun Yan, Xue Liang *et al. Corrosion Science*[J],2024,233:112065.
- [94] Nguyen Duc Vinh,Le Saux Matthieu,Gélébart Lionel *et al. Journal of Nuclear Materials*[J],2022,558:153332.
- [95] Zhou Teng,Chen Huan,Yue Ya-nan *et al. Transactions of Non ferrous Metals Society of China*[J],2023,33:672-2686.
- [96] Wei Tianguo,Zhang Ruiqian,Yang Hongyan *et al. Corrosion Science*[J],2019,158(108077).
- [97] Li Qing,Song Peng,Zhang Ruiqian *et al. Journal of Materials Research and Technology*[J],2024,29:1524.
- [98] Xu Xiangkong,Zhang Tengfei,Huang Weijiu *et al. Materials Today Communications*[J],2024,38:108442.
- [99] Ma Haibin,Zhang Honglin,Hu Lijuan *et al. Corrosion Science* [J],2023,222:111386.
- [100] Bischoff Jeremy,Vauglin Christine,Delafay Christine *et al. Development of Cr-coated Zirconium Alloy Cladding for Enhanced Accident Tolerance*[C],Boise:American Nuclear Society,2016.
- [101] Deng Jianxi,Geng Donghui,Sun Qiaoyan *et al. Journal of Nuclear Materials*[J],2023,286:154684.
- [102] Xiang Yang,Yang Hongyan,Chen Qingsong *et al. Materials and Corrosion*[J],2022,73:2009.
- [103] Ma Hai-Bin,Yan Jun,Zhao Ya-Huan *et al. npj Materials Degradation*[J],2021,5:7.
- [104] Jianqiao Yang,Martin Steinbrück,Chongchong Tang *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J],2021,895:162450.
- [105] Meng Yan,Chen Chen,Zeng Song *et al. Corrosion Science*[J],2023,223:111694.
- [106] Wang Yao,Chen Bo,Wang Xian-Zong *et al. Corrosion Science*[J],2023,217:111099.
- [107] Yeom Hwasung,Johnson Greg,Maier Benjamin *et al. Journal of Nuclear Materials*[J],2024,588:154822.
- [108] Yang Jianqiao,Ding Yining,Zhao Fen *et al. Journal of Nuclear Materials*[J],2024,589:154845.
- [109] Isayev Rafael,Dzhumaev Pavel. *Nuclear Engineering and Design*[J],2023,407:112307.
- [110] Yang Jianqiao,Ding Yining,Zhao Fen *et al. Surface and Coatings Technology*[J],2024,476:130246.
- [111] Wei Kejian,Li Bo,Zhang Yatao *et al. Corrosion Science*[J],2024,239:112390.
- [112] Yan Jun(严俊),Liao Yehong(廖业宏),Peng Zhenxun(彭振驯) *et al. Surface Technology(表面技术)*[J],2023,52(12):206.
- [113] Zinkle S. J.,Snead L. L. *Scripta Materialia*[J],2018,143:154.
- [114] Bhattacharya A.,Meslin E.,Henry J. *et al. Acta Materialia*[J],2016,108:241.
- [115] Alrwashdeh Mohammad,Alameri Saeed A. *Energies*[J],2022,15:8008.
- [116] Hamad Khelifa Rofida,Nikitenkov Nicolay N. *Journal of Nuclear Engineering and Radiation Science*[J],2022,9(1).
- [117] Khelifa Rofida Hamad,Nikitenkov Nicolay N.,Kudiyarov Viktor N. *Coatings*[J],2021,11:710.
- [118] Wu Yazhen(吴亚贞),Xihang(席航),Li Guoyun(李国云) *et al. Nuclear Power Engineering(核动力工程)*[J],2023,44(02):116.
- [119] Chen Huan,Zhan Changyong,Gong Wenjuan *et al. Journal of Nuclear Materials*[J],2023,286:154696.
- [120] Cherubin Igor J. S.,Topping Matthew,Daymond Mark R. *Journal of Nuclear Materials*[J],2022,562:153600.
- [121] Xu Q.,Fukumoto K.,Ishi Y. *et al. Journal of Nuclear Materials*[J],2015,468:260.
- [122] Li Meimei,Byun T. S.,Snead L. L.,Zinkle S. J. *Journal of Nuclear Materials*[J],2008,377:409.

- [123] Sun Zhipeng, Li Yipeng, Qiu Xi *et al.* *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*[J], 2023, 536:97.
- [124] Dong Qingshan, Qin Hong, Yao Zhongwen *et al.* *Materials & Design*[J], 2019, 161:147.
- [125] Kuprin A. S., Vasilenko R. L., Tolstolutskaia G. D. *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2021, 549:152908.
- [126] Ribis Joël, Wu Alexia, Guillou Raphaëlle *et al.* *Materials*[J], 2022, 15(6):2322.
- [127] Erdélyi Zoltán, Szabó István András, Beke Dezső László. *Physical review letters*[J], 2002, 89(16):165901.
- [128] Wenjuan Gong, Huan Chen, Changyong Zhan *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2021, 425:127750.
- [129] Jiang Jishen, Zhai Hailin, Gong Pengfeng *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2020, 394:125747.
- [130] Duc Vinh Nguyen, Matthieu Le Saux, Lionel Gélébart *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2021, 558:153332.
- [131] Jiang Jishen, Zhan Dekui, Lv Junnan *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2021, 409:126812.
- [132] Ševeček M, Krejčí J, Shahin MH *et al.* *Topfuel Prague, Czech Republic*[J], 2018.
- [133] Ma Xianfeng, Zhai Hailin, Meng Fanqiang *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2020, 545:152651.
- [134] Wang Yong-jing, Li Si-gong, Zhang Zhi-jia *et al.* *Materials Letters*[J], 2023, 353(135269).
- [135] Wang Yong-jing, Li Si-gong, Liu Yang *et al.* *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2023, 27:6047.
- [136] Bischoff J, Delafoy C, Chaari N *et al.* *Cr-coated cladding development at Framatome*[C], Prague: American Nuclear Society, 2018.
- [137] Brachet Jean-Christophe, Idarraga-Trujillo Isabel, Flem Marion Le *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2019, 517:268.
- [138] Wang Jun, Li Haojie, Li Zhengyang *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2023, 584:154516.
- [139] Gongying Dai, Zitong Qin, Jun Yan, *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2026, 620:156310.
- [140] Liao Yehong(廖业宏), Dai Gong Ying(戴龚颖), Yan Jun(严俊) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2024, 53(10):2843.
- [141] Peng Zhenxun(彭振驯), Wang Zhanwei(王占伟), Yan Jun(严俊) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2022, 51(09):3419.
- [142] Chalupová Adéla, Krejčí Jakub, Cvrček Ladislav *et al.* *Acta Polytechnica CTU Proceedings*[J], 2019, 24:9.
- [143] Kim Jinsu, Lee Chung Yong, Rho Hyuntaek *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2024, 482:75.
- [144] Park Dong Jun, Kim Hyun Gil, Jung Yang Il *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2016, 482:75.
- [145] Hazan J., Gauthier A., Pouillier E., Shirvan K. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2021, 550:152940.
- [146] Bell S. B., Graening T., Evans A. *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2022, 564:153679.
- [147] Li Ziyi, Wang Xiaomin, Li Yifeng *et al.* *Materials Science and Engineering*[J], 2025, 948:149352.
- [148] Ma Zehua, Shirvan Koroush, Wu Yingwei, Su G. H. *Nuclear Engineering and Design*[J], 2021, 383:111420.
- [149] Li Ziyi, Wang Xiaomin, Chen Huan *et al.* *Frontiers in Nuclear Engineering*[J], 2023, 2.

Research progress on Cr-coated zirconium alloy cladding of accident tolerant fuel

Wang Shun¹, Li Yifeng^{*2}, Lin Xiaodong², Li Qiang², Yao Meiyi³, Zhou Bangxin³

(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444)

(2. Analysis and Testing Center, Shanghai University, Shanghai 200444)

(3. State Key Laboratory of Materials for Advanced Nuclear Energy, Shanghai University, Shanghai 200444)

Abstract: Accident tolerant fuel (ATF) further improve the safety and economy of commercial nuclear reactors. At present, Cr-coated zirconium alloy cladding is the best solution for accident tolerant fuel cladding which can achieve industrial application in the short term. This paper reviews the research progress of Cr-coated zirconium alloy cladding, ranging from the development status, preparation process and microstructure and service performance of Cr-coated zirconium alloy cladding. Firstly, the development of Cr coating at home and abroad is introduced. Secondly, the main preparation processes of Cr coatings, including cold spraying, laser cladding and physical vapor deposition, were described, and the characteristics and microstructure of different processes were analyzed. Then, the corrosion, irradiation and mechanical properties of Cr-coated zirconium alloy

cladding are summarized, and the corrosion oxidation mechanism, irradiation damage mechanism and plastic deformation mechanism are deeply analyzed. Finally, the problems existing in the current research and the future development direction are analyzed and prospected.

Key words: Accident tolerant fuel; Cr coating; high temperature oxidation; Irradiation; Mechanical properties

Corresponding author: Li Yifeng, Ph. D., Analysis and Testing Center, Shanghai University, Shanghai 200444, P. R. China, Tel: 021-66135030, E-mail: yifengli@shu.edu.cn