

事故容错燃料锆合金包壳涂层研究进展

孙涛涛, 张伟, 丁郁航, 刘琼, 周宣, 李宇力

(西安西部新锆科技股份有限公司, 陕西 西安 710299)

摘要: 事故容错燃料 (accident tolerant fuel, ATF) 作为新一代核燃料, 其包壳是关键组件。当前, 在现有锆合金包壳表面制备高性能防护涂层, 是 ATF 研发的主流技术路径之一。为此, 从涂层制备技术、涂层材料体系两方面对锆合金包壳涂层的研究进展进行了综述。首先介绍了物理气相沉积、冷喷涂、激光熔覆和新兴复合涂层制备技术的研究进展, 指出新兴复合涂层制备技术能够综合多种技术优势, 具有广阔的应用前景; 其次总结了 MAX 相、Cr 系和 FeCrAl 合金三类涂层材料的研究现状, 提出了涂层-界面-基体的扩散与氧化行为、涂层的阻氢行为与性能以及建立氧化动力学预测模型将是锆合金包壳涂层领域亟待解决的重要问题。

关键词: 事故容错燃料; 锆合金; 涂层材料; 制备技术

中图分类号: TG146.4⁺14

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2025)06-043-07

Research Progress in Accident Tolerant Fuel Cladding Coating on Zirconium Alloy

Sun Taotao, Zhang Wei, Ding Yuhang, Liu Qiong, Zhou Xuan, Li Yuli

(Xi'an Western Energy Material Technologies Co., Ltd., Xi'an 710299, China)

Abstract: As a new generation of nuclear fuel, accident tolerant fuel (ATF) relies heavily on its cladding as a key component. Currently, depositing high-performance protective coatings on the surface of existing zirconium alloy cladding represents one of the primary technical approaches in ATF research and development. This article systematically reviews the research progress of zirconium alloy cladding coatings through two aspects: coating preparation technologies and coating material systems. Firstly, the research progress of physical vapor deposition, cold spraying, laser cladding and emerging composite coating preparation technology is introduced, and it is pointed out that the emerging composite coating preparation technology can integrate the advantages of multiple techniques and has broad application prospects. Secondly, the research status of three coating materials, MAX phase, Cr-based systems and FeCrAl alloys are summarized, and it is proposed that the diffusion and oxidation behavior of coating-interface-matrix, the hydrogen blocking behavior and performance of coating, and the establishment of oxidation kinetics prediction models will be important issues to be solved in the field of zirconium alloy cladding coatings.

Key words: accident tolerant fuel; zirconium alloy; coating material; preparation technology

锆合金因具有优异的耐腐蚀性能、较小的中子吸收截面以及良好的机械性能, 被广泛用作核反应堆堆芯结构材料^[1-2], 尤其是燃料元件的包壳材料。然而, 在极端复杂工况下, 锆合金包壳仍面临着巨大挑战。2011年日本福岛核电站失水事故 (loss of coolant accident, LOCA) 暴露出锆合金包壳在抵抗失水事故性能方面存在不足。该事故中由于核反应堆冷却水流

动中断, 导致锆与高温水蒸气剧烈反应产生大规模氢爆炸及放射性 UO_2 泄漏^[3]。自此, 事故容错燃料 (accident tolerant fuel, ATF) 包壳得到了广泛关注及大规模研发^[4-5]。

目前, ATF 的研发思路主要有两种: ① 研发代替锆合金的新型包壳材料; ② 在现有锆合金包壳上制备先进涂层, 通过涂层隔离锆基体和高温水蒸气, 使其具有优异的抗高温氧化性能及耐腐蚀性能等^[6]。相比于开发新型包壳材料, 涂层法无需改变燃料元件结构设计和包壳的化学环境, 即可解决现有锆合金包壳在事故工况下的腐蚀、高温氧化等问题, 具有显著的

收稿日期: 2025-08-02

基金项目: 秦创原产业创新聚集区“四链”融合项目 (2024CY-JJQ-71)

通信作者: 孙涛涛 (1986—), 女, 工程师。

经济性,且最有可能在短期内实现工程化应用。

为此,首先综述了物理气相沉积、冷喷涂、激光熔覆等传统涂层制备技术以及新兴复合涂层制备技术的研究与应用现状,然后介绍了 MAX 相、Cr 系和 FeCrAl 合金三种涂层材料的研究进展,最后对未来研究方向进行了展望,以期对开发高性能锆合金包壳涂层提供参考。

1 涂层制备技术

1.1 物理气相沉积技术

物理气相沉积 (physical vapor deposition, PVD) 是用物理方法使镀膜材料气化,在基体表面沉积成膜的方法,包括电弧离子镀 (arc ion plating, AIP)、磁控溅射 (magnetron sputtering, MS) 等。PVD 技术因其沉积均匀性好、薄膜致密度高、结合力强以及可规模化生产等优点,在涂层制备领域得到了广泛应用,且所制备涂层的残余应力一般为压应力^[7],能够防止涂层中裂纹的形成与扩展。

法国法马通公司采用 PVD 技术在包壳上制备涂层,完成了全尺寸涂层管原型机的研制与搭建,并成功制备出全尺寸涂层管材^[8]。Kim 等^[9]采用 AIP 技术在 Zr-4 合金包壳上制备 CrAl 涂层,系统研究了偏压电压 (70~200 V) 和靶材类型 (合金靶与混合粉末靶) 对涂层组织和耐磨性的影响。结果表明:使用合金靶并在低偏压 (70~100 V) 下可获得更致密、均匀的涂层,涂层表面粗糙度显著降低 ($Ra \leq 0.5 \mu\text{m}$),且磨损体积减少约 38%;该涂层无需后续抛光,表现出优异的耐磨性与界面结合强度,适用于 ATF 包壳。Zhai 等^[10]对比了 AIP 与 MS 制备的 CrAl、Cr 涂层对锆合金疲劳性能的影响,其中 AIP-CrAl 涂层脆性大,疲劳寿命显著降低,而 AIP-Cr 和 MS-Cr 涂层均能提升疲劳性能,其中 AIP-Cr 涂层因具有更高的延展性和更优的界面变形协调性,可有效抑制基体裂纹萌生,延长疲劳寿命。

He 等^[11]采用射频磁控溅射技术研究不同溅射偏压 (0 V 至 -150 V) 对 FeCrAl 涂层微观结构、抗高温水蒸气氧化和耐腐蚀性能的影响。结果表明,所有涂层的基体相均为 BCC 结构的 Fe-Cr 固溶体,但偏压增大导致择优取向和衍射峰强度出现显著差异。性能差异主要源于轻原子优先溅射引起的成分变化,其中 -150 V 下制备涂层的膜基结合性、抗氧化性和耐腐蚀性表现最优,表明在一定范围内溅射负偏压越高,涂层的综合性能越优异。磁控溅射技术制备的薄膜容易形成柱状晶,其晶界是氧的快速扩散通道。因此,需要通过调整磁控溅射工艺参数来改善涂层的微观组

织结构。Wang 等^[12]对比了采用高功率脉冲磁控溅射 (high-power impulse magnetron sputtering, HiPIMS) 与直流磁控溅射 (direct current magnetron sputtering, DCMS) 在锆合金燃料包壳上制备的 Cr 涂层的低周疲劳性能。结果表明,DCMS 涂层呈现粗大柱状晶结构,而 HiPIMS 涂层则为细小致密的晶粒,这种更致密的微观结构使得 HiPIMS 涂层具有更高的硬度与残余压应力,能有效抑制疲劳裂纹的萌生与扩展,从而显著提升锆合金包壳的低周疲劳寿命。Ammendola 等^[13]分析了 DCMS、HiPIMS 及双极 HiPIMS (B-HiPIMS) 技术在 Zr-4 合金上制备 Cr 涂层的组织结构及性能。结果表明:DCMS 涂层呈粗大柱状晶结构,存在孔隙;HiPIMS 涂层为细密柱状晶,结构更致密;B-HiPIMS 涂层进一步减弱了晶粒垂直生长特征,晶粒尺寸更均匀,且在 360 °C 热室中腐蚀 84 d 后的增重量最低,较未涂层材料降低 90%,展现出最优的抗腐蚀性能。因此,如何通过调控磁控溅射工艺制备综合性能良好的致密涂层是未来磁控溅射技术的主要研究方向之一^[14]。

1.2 冷喷涂技术

冷喷涂是采用高速气流将固态颗粒加速沉积在基体表面,加速动能驱使颗粒与被涂覆基体碰撞发生剧烈塑性变形而形成涂层。作为一种近净成形技术,冷喷涂具有沉积温度低、速率快等优点,利用高速动能代替传统热喷涂所必需的热能,可极大减小热量对涂层与基体的影响,具有广阔的应用前景。

针对冷喷涂技术存在的喷涂表面粗糙度大、喷涂不均匀等问题,研究人员开展了大量工艺优化研究。Alakiozidis 等^[15]比较了氦气与氮气作为推进气体对冷喷涂 Cr 涂层微观结构和力学性能的影响。研究发现:以氮气作为冷喷涂推进气体,涂层孔隙率更高、残余压应力更低、界面更平滑,但在低应变下涂层易开裂且裂纹密度更高;以氦气作为冷喷涂推进气体,涂层更致密,残余应力更大,裂纹萌生延迟。由此可见,冷喷涂推进气体会显著影响涂层的致密性、界面形貌和抗开裂性能,对包壳涂层的设计与优化具有重要指导意义。Fazi 等^[16]评估了冷喷涂 Cr 涂层在模拟失水事故条件下对改进型 ZIRLO™ 锆合金包壳的保护性能。结果表明,冷喷涂涂层在高温下迅速再结晶为 5~15 μm 的等轴晶粒,降低了晶界密度,从而减少了氧扩散通道,表现出良好的事故容错性能。Umretiya 等^[17]采用 PVD 与冷喷涂两种工艺分别在 Zr-4 合金表面制备 Cr 涂层,研究了两种涂层试样在模拟沸水堆环境中的耐腐蚀性。研究发现:在含氢水腐蚀环境中,冷喷涂制备的致密 Cr 涂层表现良好,质量变化小;在含氧水腐蚀环境中,两种涂层试样均因生成可溶性的 $\text{CrO}(\text{OH})$ 而

严重退化，导致质量显著损失；冷喷涂涂层的非柱状、致密微观结构有助于延缓腐蚀介质渗入基体。

1.3 激光熔覆技术

激光熔覆技术以激光为热源，将填充材料和基材表面一起熔凝，从而在基材表面形成冶金结合的熔覆层。在现代激光技术发展基础上，激光熔覆已成为锆合金涂层制备中便于实现工程化应用的一种技术，具有涂层结构致密、界面结合力强和沉积效率高等特点，但也存在热影响区大以及易导致锆基体热变形的不利影响，后续研究应致力于控制激光熔覆过程中锆基体的热变形程度，同时采用梯度熔覆和热处理等方法降低涂层热应力^[18]。

Kim 等^[19]利用自主开发的 3D 激光涂覆技术，在 Zr-4 合金表面制备 Cr 涂层，该涂层在 1200 °C 水蒸气

中氧化 2000 s 后，仍具有良好的抗高温氧化性能，表面无严重裂纹、剥落等缺陷。李锐等^[20]采用激光熔覆技术在锆合金表面制备 Cr 涂层，在优化工艺参数（激光功率 50~60 W，螺距 0.8~0.9 mm，旋转角速度 10°/s 下，Cr 涂层在 1200 °C 水蒸气中氧化 3600 s 后的增重为 2400 mg/dm²，具有较好的抗高温氧化性能。此外，Rai 等^[21]利用激光定向沉积（LDED）技术在 Zr-4 合金管表面沉积 SiC 涂层，研究发现工艺参数不仅影响涂层质量，而且对基体在高温下的氧化和熔化也有着极其重要的影响。因此，在激光熔覆过程中，还需考虑对锆合金基体的冷却，这方面还有大量的研究工作有待开展。

综上所述，常见 ATF 包壳涂层制备技术的优缺点如表 1 所示。

表 1 常见事故容错燃料包壳涂层制备技术的优缺点

Table 1 Advantages and disadvantages of preparation techniques for common accident tolerant fuel coatings

制备工艺	技术优势	缺点
冷喷涂	沉积温度低，沉积速率高	喷涂方向性差，表面粗糙度大
电弧离子镀	技术简单，沉积速率高	易产生大颗粒缺陷
磁控溅射	工艺成熟，涂层质量好	沉积速率低
激光熔覆	结合力强，沉积速率高	成本高，质量控制难

1.4 新兴复合技术

ATF 包壳涂层的新兴复合技术正朝着多层化、多材料体系与智能设计的方向发展，主要包括：① 多层/梯度复合技术（如磁控溅射+电弧离子镀），即通过交替沉积不同材料（如 Cr/CrN）构建界面扩散屏障，有效释放热应力并抑制元素互扩散；② 高熵合金涂层，即利用多主元协同效应，通过磁控共溅射技术制备非晶/纳米晶结构，在高温下形成多种致密氧化物，从而实现协同防护；③ 冷喷涂与后处理复合，即通过固态沉积避免相变，再结合激光重熔或退火，从而消除孔隙，增强结合力；④ 微弧氧化（MAO）与 HiPIMS 复合，即在锆合金表面原位生长陶瓷中间层后沉积致密金属涂层（如 Cr 涂层），兼顾强结合力与抗高温水蒸气氧化性能。

王郑等^[22]将 MAO 和 HiPIMS 两种技术有机结合，在 Zirlo 锆合金基体上制备了 MAO/Cr 复合涂层，并分析了工艺参数对 MAO/Cr 复合涂层微观结构、力学性能以及抗高温水蒸气氧化性能的影响。MAO+HiPIMS 复合涂层技术结合了 MAO 的结合强度大、绝缘性好与阻扩散能力强，以及 HiPIMS 的高质量、致密、无缺陷 Cr 涂层制备能力，形成了一种在极端环境下具有优异综合性能的表面防护体系。Zhu 等^[23]采用多靶磁

控共溅射技术在 Zr-1Nb 合金基体上制备出性能优异的 AlCrCuFeMoNb_x（ $x=0.5、0.8、1.4、2.0$ ）高熵合金涂层。Tailor 等^[24]采用高速氧燃料（HVOF）喷涂技术在 Zr-4 合金包壳表面制备纯 Cr 涂层，经 1200 °C 高温水蒸气氧化 1 h 测试，结果表明：该涂层能有效阻隔氧扩散，仅在表面形成极薄的 Cr₂O₃ 保护层，未出现剥落或失效；涂层与基体结合良好，展现出优异的抗高温水蒸气氧化性能，在模拟失水事故条件下能够有效保护锆合金基体，证明 HVOF 喷涂 Cr 涂层作为 ATF 包壳涂层的应用潜力。Brova 等^[25]采用电阻蒸发-阴极物理气相沉积技术在 Zirlo 合金表面沉积 TiAlN 涂层，该涂层可有效防护锆合金，使其在 1200 °C 空气中免受氧化。陈琳等^[26]采用高功率脉冲磁过滤阴极弧等离子体沉积（HIPIFCVA）和 HiPIMS 复合技术，在核燃料包壳表面制备出 Cr-TiCrSiC-TiCrSiCN 涂层。通过调整和优化沉积电压、电流、频率、气体流量等工艺参数，实现了涂层晶态结构、材料组分、界面状态的可控调节。该涂层展现出优异的抗摩擦磨损、耐腐蚀性能以及抗中子辐照性能。金圆圆等^[27]采用多弧离子镀（MAIP）-激光微熔复合技术在锆合金表面制备了 NiCr 涂层，通过优化激光微熔功率，使涂层界面由机械结合转变为冶金结合，大幅提高了涂层与基体的结

合强度。新兴复合技术能够极大发挥各项技术的优势,获得综合性能优异的涂层,或是未来涂层制备的研究重点。

2 涂层材料

ATF 钎合金包壳涂层材料的选取需满足优异的耐事故容错性能,具有良好的抗水蒸气氧化和抗热冲击性能^[28]。目前,涂层材料的研究主要聚焦于 MAX 相^[29-30]、Cr 系^[19,31-32]和 FeCrAl 合金^[33-34]等。美国的研究主要集中在 MAX 相和陶瓷涂层。2020 年,比利时 Doel 核电厂 4 号机组装载了美国西屋公司 EnCore 型 ATF,项目第二阶段重点研究 SiC 涂层的包壳。法国和韩国主要集中于 Cr 系涂层研究。据报道^[35],法马通公司研发的增强型事故容错燃料(EATF)是全球首个以超过 60 GWd/tU 燃料率运行的标准尺寸燃料棒,并于 2024 年在瑞士葛斯根核电厂完成 4 个 12 个月运行周期,性能表现优异。我国 ATF 钎合金包壳涂层材料研究起步虽然较晚,但近年来在 MAX 相、Cr 系和 FeCrAl 合金等涂层材料的研究上也取得了大量成果^[32,36-40]。在国家能源重大科技专项“事故容错燃料关键技术研究”支持下,山东华通控股集团联合中国广核集团、西安交通大学和上海核工程研究设计院开展核反应堆 ATF 包壳管涂层产业化项目,标志着我国在钎合金涂层领域取得转折性进展。

2.1 MAX 相涂层

MAX 相是一种具有良好可加工性的陶瓷材料,其硬度高,耐腐蚀性能、抗中子辐照及抗高温氧化性能好。目前,钎合金领域常见的 MAX 涂层材料有 Ti_2AlC 、 Ti_3SiC_2 、 Cr_2AlC 等。研究表明^[29,36,38],MAX 相涂层在 1000 °C 以下具有良好的抗高温氧化性能,可对钎合金基体起到良好的防护作用。但在 1000 °C 以上高温环境中, Ti_2AlC 和 Ti_3SiC_2 等 MAX 相涂层在氧化过程中会与基体发生严重的界面扩散现象,从而形成 Zr-Al、(Zr, Ti)Si、Zr-Si 等金属化合物,降低钎合金基体与涂层的结合强度,导致涂层出现开裂、破损等现象,最终影响涂层的抗高温氧化性能^[30]。为缓解 Al 元素的扩散,Tang 等^[36]在 Ti_2AlC 涂层中添加了 TiC 阻挡层,研究了 $\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{TiC}$ 复合涂层的抗氧化性能。高温水蒸气氧化实验表明,在 800 °C 下,带有 TiC 阻挡层的 $\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{TiC}$ 涂层表现出更优的抗氧化性能,其氧化动力学遵循抛物线规律,质量增加显著低于无涂层试样。图 1 为不同涂层在 800 °C 水蒸气中发生氧化的截面微观结构示意图。从图 1 可知,无 TiC 阻挡层的涂层形成双层结构(外层为 Al_2O_3 与 TiO_2 混合层,内层为多孔 TiO_2),而带有 TiC 阻挡层的涂层则形成三层结构

($\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$)。 TiC 层有效抑制了 Al 元素向基体的快速扩散,延缓了涂层的消耗。然而,当温度升至 1000 °C 及以上时,两种涂层的保护效果均显著下降,涂层迅速被氧化,仅能提供有限的保护。升温氧化实验表明, $\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{TiC}$ 涂层的初始失效温度约为 960 °C,高于无阻挡层涂层(失效温度约 930 °C)和无涂层(失效温度约 810 °C)试样。

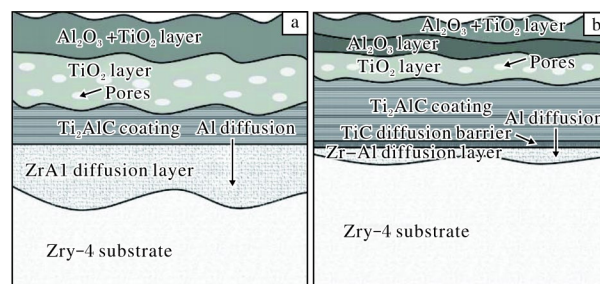


图 1 不同涂层在 800 °C 水蒸气中发生氧化的截面微观结构示意图^[36]

Fig.1 Schematic diagrams of cross sectional microstructure of different coatings during oxidation at 800 °C in steam: (a) Ti_2AlC ; (b) $\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{TiC}$

2.2 Cr 系涂层

金属 Cr 在固态下不会发生相变,与钎具有相近的热膨胀系数,在服役过程中能很好地协调变形,且在高温氧化环境中能形成致密的保护性氧化膜,被认为是极具工程化应用前景的涂层材料。目前,常见的 Cr 系涂层有纯 Cr、CrAl、CrAlX 合金。Brachet 等^[41]研究表明,Cr 涂层能够在 1200 °C 高温下有效防护燃料包壳,使其获得更长的服役寿命。研究认为,Cr 涂层在高温水蒸气环境中的氧化过程主要分为三个阶段:① 在保护性氧化阶段,外层形成致密的 Cr_2O_3 氧化膜,氧化动力学呈近似抛物线规律,同时 Zr 与 Cr 互扩散形成 $\text{Zr}(\text{Cr}, \text{Fe})_2$ 金属间化合物层;② 在过渡阶段,Cr 涂层保护性下降,O 通过残余 Cr 层沿晶界向内扩散,Zr 向外扩散,在 Cr 晶界形成 ZrO_2 网状结构,促进氧进一步渗入,最后在非保护性氧化阶段 Cr 层失去保护作用,O 大量进入 Zr 基体,形成厚 ZrO_2 层;③ $\text{Zr}(\text{Cr}, \text{Fe})_2$ 层分解为 ZrO_2 和金属 Cr,氧化加速并伴随短暂吸氢。然而,当温度超过 1200 °C 时,Cr 涂层表面将会生成挥发性的氢氧化物,诱发涂层中形成缺陷^[5];当温度超过 1300 °C 时,Cr 与 Zr 基体会发生共晶反应,破坏涂层的稳定性。与 Cr 相比,Al 能够形成更致密的氧化膜^[31,42],且 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 比 Cr_2O_3 具有更高的抗氧化性,能够在 1500 °C 以下保持结构稳定^[43]。为此,Kim 等^[44]采用电弧离子镀在 Zr-4 合金表面制备了 CrAl 涂层,该涂层在 1200 °C 氧化 3000 s 后仍对基体具有良好的

防护效果,然而在更高温度更长时效下,防护氧化作用显著降低。Wang 等^[39]研究了 $\text{Cr}_{70}\text{Al}_{30}$ 涂层的高温氧化性能,在 1000~1200 °C 氧化 60 min 后,由于 Al 元素的选择性氧化,阻碍了 O 向基体扩散,但当温度达到 1300 °C 时,涂层的防护性能显著降低。为提高 Cr/Al 涂层的服役性能,张腾飞等^[32]以 Mo 作为扩散屏蔽层,制备出 Cr/Al/Mo 复合涂层。结果表明:Al 层在发生选择性扩散氧化前优先熔融,导致涂层结构破坏;在 1200 °C 高温环境下,致密的 Cr_2O_3 产物将会进一步与氧和水蒸气反应,生成挥发性的 CrO_3 、 $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ 等,导致涂层性能恶化^[45]。

Cr 系涂层在抗高温氧化性能、耐腐蚀性能和结合性能方面展现出较大优势,是目前最具发展潜力的锆合金涂层^[19,31-32],但随着对事故工况下涂层性能的更高要求,通过成分结构设计和工艺优化减缓 Al 向基体扩散以及减少挥发性 CrO_3 等产物的生成,进一步提高 Cr 系涂层的抗高温氧化性能是未来的研究重点。

2.3 FeCrAl 涂层

FeCrAl 涂层是由 Fe-Cr 和 Fe-Cr-Ni 合金发展起来的新型涂层,在其氧化过程中,表面会生成致密的 Cr_2O_3 和 Al_2O_3 ,因其具有较高的热导率和抗高温氧化性能而被作为涂层候选材料^[33]。Park 等^[46]研究发现,FeCrAl 涂层在 950 °C 以下能够有效保护基体,但在 1050 °C 时会产生明显的 Fe-Zr 互扩散现象。Wang 等^[39]在 Zr-4 合金表面沉积了 FeCrAl 和 Cr 涂层,研究了不同涂层试样的高温抗氧化性能。结果表明,在 1200 °C 氧化 1 h 后,Cr 涂层试样的氧化增重为 2250 mg/dm^2 ,FeCrAl 涂层试样的氧化增重为 5050 mg/dm^2 ,无涂层试样的氧化增重为 4150 mg/dm^2 。由此可以看出,FeCrAl 涂层并未起到防护作用,主要归因于氧化过程中 FeCrAl 涂层中 Fe、Al 元素扩散至基体,导致涂层失效。此外,在高温高压腐蚀环境下,FeCrAl 涂层中的 Al 元素容易形成疏松且溶于水的 AlOOH 产物,使涂层失去防护作用^[47]。为提高 FeCrAl 涂层的高温氧化性能,Han 等^[40]在 Zr-4 合金表面沉积 FeCrAl/Mo 复合涂层,并研究了涂层在 1000~1200 °C 的氧化机理。图 2 为 FeCrAl/Mo 涂层的高温氧化行为示意图^[40]。在初始沉积状态下,FeCrAl 涂层与 Mo 缓冲层界面清晰,随着温度升高,FeCr 向 Mo 中的扩散系数 (J_{FeCr}) 大于 Mo 向 FeCrAl 中的反向扩散系数 (J_{Mo}),导致界面处产生净物质流动,这种非对称扩散引起空位反向扩散 (J_v) 并在 FeCrAl 侧聚集形成空洞,同时界面处形成 FeCrMo 金属间化合物层,并使原界面向自由表面方向移动,当温度高于 1200 °C 时,扩散加剧,金属间化合物层进一步增厚,空洞尺寸和数量也显著增加。

Park 等^[48-49]在锆合金表面制备了 FeCrAl/Mo 复合涂层,研究表明,在 1200 °C 下,Mo 中间层能有效阻止 FeCrAl 涂层的扩散及与锆基体的共晶反应。

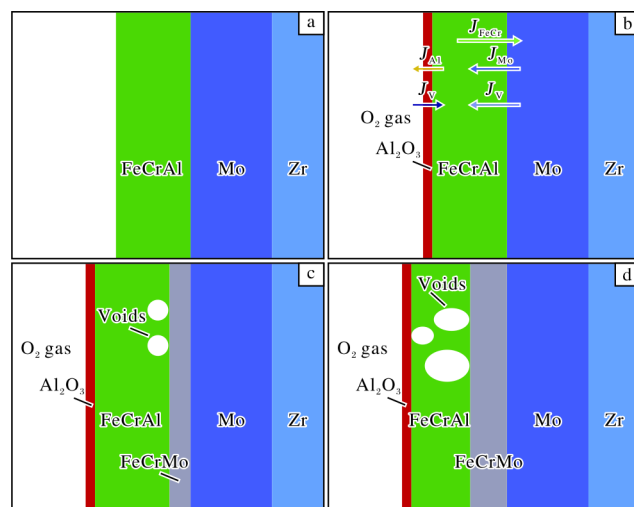


图2 FeCrAl/Mo 涂层高温氧化行为示意图^[40]

Fig.2 Schematic diagrams of high-temperature oxidation behavior of FeCrAl/Mo coating: (a) coatings in as-grown state; (b) fluxes across interfaces at high temperatures; (c) voids and inter-metallic layer formation as a result of diffusion at high temperature; (d) cross sectional morphology after oxidation at higher temperatures

现有研究表明,通过增加中间层可以提高 FeCrAl 涂层的高温氧化性能,但多层结构涂层-界面-基体的扩散与氧化行为较复杂,目前的研究尚不完善。另外,从经济性角度出发,应尽可能降低 FeCrAl 涂层厚度,这对 FeCrAl 涂层的制备提出了更高的要求。

3 结 语

涂层可以改善锆合金包壳的耐腐蚀性能,提升燃料包壳的安全稳定性与使用寿命,被国际主要核能国家视为核燃料领域的重大变革,相关国家均已开展 ATF 的研发与布局。然而,涂层的材料筛选、制备工艺优化与性能测试过程复杂,后续研究应重点关注以下方面。

(1) 目前对事故工况下涂层的失效原因尚未形成统一认识,需进一步深入探究涂层的腐蚀与高温氧化机理,通过改善涂层的失效时间,以获得能在更长 LOCA 周期内满足防护要求的涂层。

(2) 加强涂层工程化应用装备与相关技术的研发,为早日实现全尺寸 ATF 包壳的制备积累数据基础。

(3) 结合我国自主研发的“华龙一号”和“国核一号”等第三代先进核电技术的发展与应用需求,未来应深入开展国产新型锆合金包壳管涂层制备工艺与

性能的优化研究,系统探索涂层与新型锆合金之间的界面元素扩散行为及其高温氧化特性,以推动我国自主化新型燃料系统的实现。

(4) 目前涂层性能评价主要依靠堆外模拟环境开展,而实际反应堆中的燃料包壳需承受中子辐照作用。因此,还需系统开展包壳涂层在堆内的腐蚀、吸氢、氧化及辐照稳定性研究,为 ATF 包壳的工程化应用提供关键支撑。

参考文献 References

- [1] Zinkle S J, Was G S. Materials challenges in nuclear energy[J]. *Acta materialia*, 2013, 61(3): 735-758.
- [2] Duan Z G, Yang H L, Satoh Y, et al. Current status of materials development of nuclear fuel cladding tubes for light water reactors[J]. *Nuclear Engineering and Design*, 2017, 316: 131-150.
- [3] Zinkle S J, Terrani K A, Gehin J C, et al. Accident tolerant fuels for LWRs: a perspective[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2014, 448(1-3): 374-379.
- [4] Ott L J, Robb K R, Wang D. Preliminary assessment of accident-tolerant fuels on LWR performance during normal operation and under DB and BDB accident conditions[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2014, 448(1-3): 520-533.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] Ahlgren M, Blomqvist H. Influence of bias variation on residual stress and texture in TiAlN PVD coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2005, 200(1-4): 157-160.
- [8] Michau A, Maury F, Schuster F, et al. High-temperature oxidation resistance of chromium-based coatings deposited by DLI-MOCVD for enhanced protection of the inner surface of long tubes[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2018, 349: 1048-1057.
- [9] Kim S E, Lee Y H, Kim D H, et al. Dependence of arc ion plating process on properties of CrAl coating for ATF cladding: effect of bias voltage and targets[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2023, 584: 154593.
- [10] Zhai H L, Ma X F, Zhang W J, et al. Effect of CrAl and Cr coatings on the fatigue behavior of zirconium alloy: in-situ SEM study and CPFEM analysis[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2025, 515: 132619.
- [11] He L X, Liu C H, Lin J H, et al. Microstructure, oxidation and corrosion properties of FeCrAl coatings with low Al content prepared by magnetron sputtering for accident tolerant fuel cladding[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2021, 551: 152966.
- [12] Wang Y J, Li S G, Zhang Z J, et al. Low-cycle fatigue behavior of zirconium fuel cladding with Cr coatings deposited by high-power impulse magnetron sputtering[J]. *Materials Letters*, 2023, 353: 135269.
- [13] Ammendola M, Aronson B, Fourspring P, et al. Evaluation of chromium coatings deposited by standard and bipolar high-power impulse magnetron sputtering (HiPIMS & B-HiPIMS) for nuclear power applications[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2024, 485: 130835.
- [14] 王亚恒, 左家栋, 王亚强, 等. 事故容错锆包壳表面 FeCrAl 合金涂层的研究进展[J]. *材料导报*, 2024, 38(12): 204-214.
- [15] Alakiozidis I, Hunt C, Smith D A, et al. Microstructure and mechanical performance of cold spray Cr coatings[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2025, 604: 155492.
- [16] Fazi A, Sattari M, Stiller K, et al. Performance and evolution of cold spray Cr-coated optimized ZIRLO™ claddings under simulated loss-of-coolant accident conditions[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2023, 576: 154268.
- [17] Umretiya R V, Worku M, Aboulella H, et al. Hydrothermal corrosion of PVD and cold spray Cr-coatings on Zircaloy-4 in hydrogenated and oxygenated LWR coolant environments[J]. *Nuclear Materials and Energy*, 2023, 37: 101519.
- [18] 曾波, 范洪远, 常鸿, 等. 锆合金包壳表面涂层的制备进展[J]. *表面技术*, 2019, 48(11): 106-113.
- [19] Kim H G, Kim I H, Jung Y I, et al. Adhesion property and high-temperature oxidation behavior of Cr-coated Zircaloy-4 cladding tube prepared by 3D laser coating[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2015, 465: 531-539.
- [20] 李锐, 刘彤. 脉冲激光熔覆制备 ATF 包壳 Cr 涂层的工艺与性能研究[J]. *核动力工程*, 2019, 40(1): 74-77.
- [21] Rai A K, Srinivasulu B, Paul C P, et al. Development of thick SiC coating on thin wall tube of Zircaloy-4 using laser based directed energy deposition technique[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 398: 126088.
- [22] 王郑, 王振玉, 汪爱英, 等. 微弧氧化时间对锆合金表面 MAO/Cr 复合涂层结构与性能的影响[J]. *金属学报*, 2024, 60(5): 691-698.
- [23] Zhu Y Y, Tao Z R, Gu X Y, et al. Enhanced accident tolerance properties of AlCrCuFeMoNb_x high entropy coating for nuclear fuel cladding[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2025, 1010: 177206.
- [24] Tailor S, Modi A. Behavior of high-velocity oxygen fuel sprayed chromium-coating on Zircaloy-4 fuel cladding under

- loss-of-coolant accident conditions[J]. *Materials Letters*, 2024, 377: 137431.
- [25] Brova M J, Alat E, Pauley M A, et al. Undoped and ytterbium-doped titanium aluminum nitride coatings for improved oxidation behavior of nuclear fuel cladding[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 331: 163-171.
- [26] 北京市辐射中心. 一种核燃料包壳涂层及其制备方法: CN202010715321.5[P]. 2022-05-13.
- [27] 金圆圆, 宁周财, 陈海洋, 等. 锆合金表面多弧离子镀-激光微熔复合技术制备 NiCr 涂层的研究[J]. *机械工程师*, 2023(6): 17-18.
- [28] 潘晓龙, 邱龙时. 事故容错锆合金包壳涂层材料研究进展[J]. *新技术新工艺*, 2019(12): 1-5.
- [29] Maier B R, Garcia-Diaz B L, Hauch B, et al. Cold spray deposition of Ti_2AlC coatings for improved nuclear fuel cladding[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2015, 466: 712-717.
- [30] Tallman D J, Yang J, Pan L M. Reactivity of Zircaloy-4 with Ti_3SiC_2 and Ti_2AlC in the 1100~1300 °C temperature range[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2015, 460: 122-129.
- [31] 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 1200 °C[J]. *Corrosion Science*, 2022, 195: 109998.
- [32] 张腾飞, 廖海燕, 阮海波, 等. 锆合金表面 Mo/Al/Cr 复合涂层的抗高温水蒸气氧化性能[J]. *中国表面工程*, 2023, 36(2): 97-103.
- [33] 黄贞普, 陈勇, 赵英泽. 锆合金包壳表面抗氧化涂层研究进展[J]. *机械工程师*, 2022(4): 38-40.
- [34] Zhong W C, Mouche P A, Han X C, 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.
- [35] 中国能源研究会核能专业委员会. 法国法马通事故容错燃料达到新里程碑[EB/OL]. (2024-11-21) [2025-09-22]. <https://www.cers-nepc.org.cn/articles/202411/20241121150045.html>.
- [36] Tang C C, Steinbrueck M, Stueber M, et al. Deposition, characterization and high-temperature steam oxidation behavior of single-phase Ti_2AlC -coated Zircaloy-4[J]. *Corrosion Science*, 2018, 135: 87-98.
- [37] Wang D, Zhong R H, Zhang Y P, et al. Oxidation behavior and kinetics of magnetron-sputtered Cr-coated Zr alloy cladding in 1000-1300 °C steam environment[J]. *Corrosion Science*, 2023, 218: 111215.
- [38] Feng Z J, Ke P L, Huang Q, et al. The scaling behavior and mechanism of Ti_2AlC MAX phase coatings in air and pure water vapor[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2015, 272: 380-386.
- [39] Wang Y D, Zhou W C, Wen Q L, et al. Behavior of plasma sprayed Cr coatings and FeCrAl coatings on Zr fuel cladding under loss-of-coolant accident conditions[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2018, 344: 141-148.
- [40] Han X C, Wand Y, Peng S M, et al. Oxidation behavior of FeCrAl coated Zry-4 under high temperature steam environment[J]. *Corrosion Science*, 2019, 149: 45-53.
- [41] Brachet J C, 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.
- [42] 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.
- [43] 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.
- [44] Kim H G, Kim I H, Jung Y I, et al. Out-of-pile performance of surface-modified Zr cladding for accident tolerant fuel in LWRs[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2018, 510: 93-99.
- [45] Opila E J. Volatility of common protective oxides in high-temperature water vapor: current understanding and unanswered questions[J]. *Materials Science Forum*, 2004, 461-464: 765-774.
- [46] Park D J, Kim H G, Park J Y, et al. FeCrAl and Zr alloys joined using hot isostatic pressing for fusion energy applications[J]. *Fusion Engineering and Design*, 2016, 109-111: 561-564.
- [47] Zhong W C, Mouche P A, Han X C, 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.
- [48] Park D J, Kim H G, Jung Y I, et al. Behavior of an improved Zr fuel cladding with oxidation resistant coating under loss-of-coolant accident conditions[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2016, 482: 75-82.
- [49] Yeom H, Maier B, Johnson G, et al. Development of cold spray process for oxidation-resistant FeCrAl and Mo diffusion barrier coatings on optimized ZIRLO™[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2018, 507: 306-315.