

锆合金涂层包壳专利申请态势全景分析

卢志威^{1,2}, 温建^{1,2}, 李雷^{1,2}, 张显生^{1,2}, 刘彤^{1,2}, 任啟森^{1,2}, 廖业宏^{1,2}

(1. 中广核研究院有限公司, 广东 深圳 518026)

(2. 深圳核电站高安全性事故容错燃料技术工程实验室, 广东 深圳 518026)

摘要: 事故容错燃料(ATF)是日本福岛核事故之后提出的新一代核燃料概念, 主要是为了提高反应堆在事故工况下的容错性能, 从根本上提高核电厂对严重事故的抵御能力, 从而有效地提高核电的安全性和经济性。针对传统核燃料使用的锆合金包壳, 通过外表面涂层改性的方法提高其在事故工况下的抗高温氧化性能是事故容错燃料的主要研究方向。为了对锆合金涂层包壳的技术发展现状和趋势进行全面了解, 对该技术相关的国际及国内专利申请态势进行了统计分析, 研究了该领域的专利申请发展态势、专利来源地区及布局地区特点, 重点分析了自 20 世纪 60 年代以来锆合金涂层包壳技术分支发展趋势; 此外, 结合我国的锆合金涂层包壳的研究现状, 从研究进展及技术聚焦等方面提出锆合金涂层包壳研发建议。

关键词: 事故容错; 涂层; 锆合金; 包壳; 专利

中图分类号: TL341; TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2021)04-0275-06

Analysis on Patents Application Situation of Coated Zirconium Alloy Cladding

LU Zhiwei^{1,2}, WEN Jian^{1,2}, LI Lei^{1,2}, ZHANG Xiansheng^{1,2}, LIU Tong^{1,2},
REN Qisen^{1,2}, LIAO Yehong^{1,2}

(1. China Nuclear Power Technology Research Institute, Shenzhen 518026, China)

(2. High-Safety ATF Engineering Laboratory of Shenzhen, Shenzhen 518026, China)

Abstract: Accident tolerant fuel (ATF) is an advanced nuclear fuel concept proposed after the Fukushima nuclear accident in Japan which is mainly to improve the accident tolerance performance of reactors under accident conditions and fundamentally improve the ability of nuclear power plants to resist serious accidents, so as to effectively improve the safety and economy of nuclear power. For zirconium alloy cladding materials, improving the high temperature oxidation resistance by coating is the main direction under concept of accident tolerant fuel. In order to fully understand the technical development status and trend of zirconium alloy cladding, the international and domestic patent applications are statistically analyzed. In addition, the development trend of coated zirconium alloy cladding technology branch since 1960s is analyzed. In addition, according to the research and development status of zirconium alloy coating cladding in China, the suggestions on the research and development of zirconium alloy coating cladding are put forward from the aspects of research and development progress and technology focus.

Key words: accident tolerance; coating; zirconium; cladding; patent

1 前言

核燃料组件作为核电站的关键核心部件, 直接关系到核电站的安全性和经济性。对于目前全球在运及在建

的大型轻水堆核电站, 锆合金成为核燃料组件燃料棒包壳的首选材料。随着核电技术的发展以及用户对核能安全性、可靠性及经济性要求的不断提高, 核燃料也在不断地进行优化升级。

锆合金自 20 世纪 60 年代开始产业化以来, 抗高温氧化腐蚀的问题始终受到研究者的关注, 锆合金涂层及表面改性研究在多年前已开始, 并先后出现了以表面抗氧化膜或表面涂层的方式来改善抗氧化性能的技术成果, 主要用于增强锆合金在正常运行工况下的耐腐蚀性和耐磨损性能。2011 年日本福岛核事故之后, 进一步提升高

收稿日期: 2019-12-24 修回日期: 2020-01-15

基金项目: 国家科技重大专项资助项目(2015ZX06004001)

第一作者: 卢志威, 男, 1985 年生, 高级工程师

通讯作者: 刘彤, 女, 1974 年生, 研究员级高级工程师,

Email: liutong@cgnpc.com.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.201912016

温下包壳事故容错能力成为了核包壳材料的研究热点。对于传统锆合金包壳材料,通过涂层方式提高其在事故工况下的抗高温氧化性能是事故容错燃料(ATF)概念下的主要研究方向。目前,锆合金涂层包壳的研发及推广应用已经在美、日、欧、韩、中等国广泛开展^[1],其中美国西屋公司推出了 EnCore 压水堆燃料品牌,近期产品采用的是锆合金包壳材料涂覆 Cr 涂层,其先导测试棒已于 2019 年 4 月进入商用压水堆开始辐照测试^[2];法国研制了锆合金涂层包壳(涂覆材料为 Cr),其先导测试棒也于 2019 年 4 月载入商用堆进行堆辐照测试^[3];此外,美国环球燃料公司也在同步开发锆合金涂层包壳(涂覆材料为 Cr),其先导棒堆内测试于 2018 年春季开始^[4]。

为了进一步掌握全球范围内锆合金涂层包壳领域的竞争格局、趋势与前沿动态,除调研学术论文之外,专利文献的检索分析也是重要途径。本文将从专利分析角度,从发展趋势、区域分布、技术主题等方面对锆合金包壳涂层技术领域的专利创新态势进行分析研究,确定锆合金涂层包壳关键技术的发展路线、研发机遇,从而为我国自主研发锆合金涂层包壳提供技术支撑及措施建议。

2 锆合金涂层专利全景分析

对锆合金包壳涂层技术进行全面的专利检索,经过数据检索和人工筛选,全面研究国内外锆合金包壳涂层技术领域的专利申请现状和专利技术发展趋势。

2.1 全球专利申请趋势

图 1 给出了锆合金涂层全球专利申请数量随年度分布趋势。锆合金的研究始于 20 世纪 50 年代初,美国根据其核动力计划相继研发了 Zr-1 至 Zr-4 合金。由于其抗氢脆性能好,Zr-4 合金于 20 世纪 60 年代在压水堆中正式取代了 Zr-2 合金,随后又被用作重水堆和石墨水冷堆的燃料元件包壳材料。从锆合金正式作为商用核燃料堆的包壳材料开始,研发人员就注意到了锆合金表面的高温氧化腐蚀问题。1973 年,美国原子能委员会制定了轻水堆冷却系统的紧急事故认定标准,之后各国在建设核反应堆时都开始重视包壳在失水事故下的安全性能。从 1975 年开始,陆续出现了若干针对锆合金包壳氧化腐蚀,尤其是高温水蒸气氧化腐蚀的专利文献。

2011 年,福岛核泄漏事故之后,锆合金包壳涂层技术相关专利数量明显增多,全球的研发人员都将目光锁定于如何通过表面涂层的方式提高锆合金抗高温水蒸气氧化的能力。由于人们在 ATF 框架下同时并行研究了多种安全性能提高的材料,如 SiC、MAX 相陶瓷等,因此锆合金包壳涂层的专利数量虽然有明显增长,但并未呈现井喷态势。

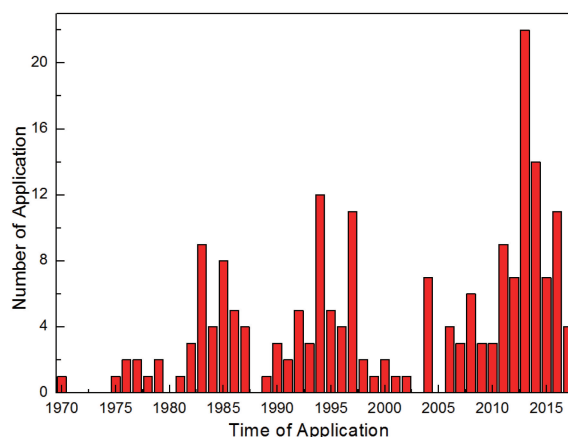


图 1 锆合金涂层全球专利申请数量趋势图

Fig. 1 Trend of numbers of global patent application for zirconium alloy coatings

2.2 全球专利来源地区

锆合金涂层全球专利申请来源地区分布如图 2 所示。锆合金从投入使用开始,就不断出现了大量通过表面处理来提高其抗高温氧化性能的专利文献。近几年全球在 MAX 相涂层、SiC 涂层等方面的技术文献并不多。日本从 1973 年提出在锆合金表面高温氧化形成 ZrO_2 氧化膜的技术开始,始终参与锆合金涂层高温氧化的研究,因此在专利产出量上是最多的。但是 2011 年日本福岛核泄漏事故之后,在以美国为首的 ATF 全球联盟框架协议中,日本在包壳部分的研发方向是不锈钢和 SiC,并不是锆合金涂层。

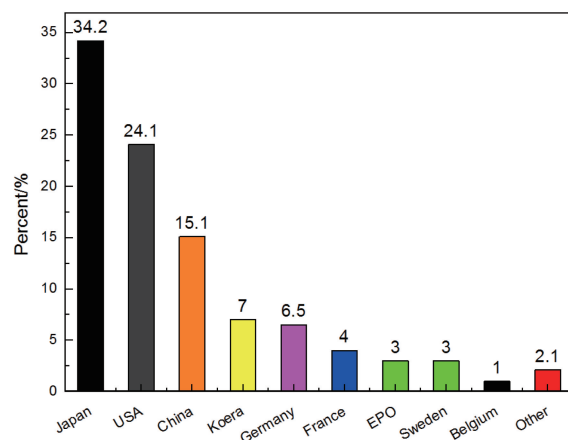


图 2 锆合金涂层全球专利申请来源地区分布

Fig. 2 Regional distribution of global patent application for zirconium alloy coatings

因此,在 2011 年之后,日本关于锆合金涂层的专利产出只有 1 篇。美国虽然在专利产出总数上屈居第二,但是从 1965 年最早提出锆合金表面高温腐蚀的问

题开始,直到检索截止的公开日期为止,美国始终参与了锆合金涂层的研究,而且所有核心技术几乎都掌握在美国手中。目前比较前沿的且抗腐蚀效果很好的技术,如 MAX 涂层、Cr 涂层、陶瓷与高熔点金属或不锈钢等复合的方式都是美国自主研发或参与研发的成果。中国从 2011 年福岛核泄漏事故之后,深度参与了锆合金涂层的研发,13% 的专利几乎都是在这一时间段申请的。对于上面提到的主流和前沿技术,中国都有相应的专利出现。韩国在 ATF 框架协议中也参与了锆合金涂层的研究,因此 2012 年至今每年都有专利技术出现。且在 2011 年之前,韩国也已经关注了锆合金表面高温氧化腐蚀的问题,而且 2004 年就提出了 MAX 陶瓷涂层的概念。

2.3 全球专利布局区域

图 3 为锆合金涂层全球专利申请布局区域的分布情况,日本和美国是锆合金涂层领域全球布局专利最多的核心地区,该现象与美国和日本是核燃料产业大国十分吻合。在专利申请区域中,日本占比 25.35%,美国占比 13.74%。从 1965 年最早提出锆合金表面抗腐蚀的问题开始,直到 2015 年,关于锆合金涂层处理的文献几乎都布局到了日本和美国,其中包括诸多核心的技术文献。中国、欧洲、德国处于第二梯队,在韩国布局的第 1 篇锆合金涂层的专利出现在 1994 年。中国虽然 1997 年才出现第 1 篇相关专利,但是自日本福岛核事故发生以来,中国的专利布局逐年增多。国外来华专利呈现少而精的特点,多数在华布局的专利产出于本土。西班牙、南非、中国台湾虽然不是锆合金涂层包壳技术的专利产出区域,但是这些区域都具有建成并使用的大型水堆,具备核能应用的需求,因此核燃料大国在这些区域也进行了少量的专利布局,所布局的技术几乎都是锆合金涂层领域比较基础和关键的技术。

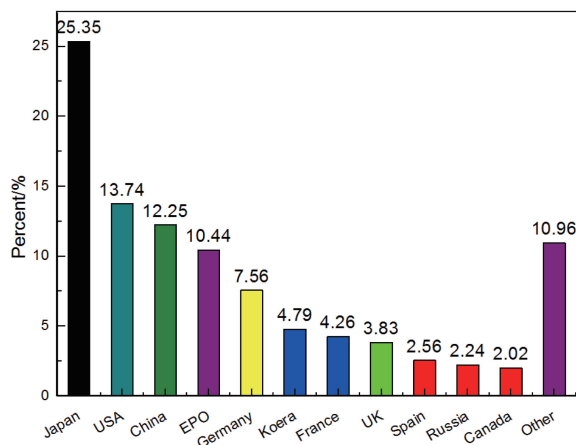


图3 锆合金涂层全球专利申请布局区域分布图

Fig. 3 Layout of global patent application for zirconium alloy coatings

2.4 锆合金涂层技术分支

根据专利分析结果,可将锆合金涂层包壳技术分支分为 5 个方面:表面氧化、金属涂层、陶瓷涂层、合金涂层和复合涂层。无论初始涂层材料如何选择,最终都是形成了稳定的保护膜。上述分类是根据工艺及涂层涂层时材料的不同来区分的。

涂层表面氧化处理是比较早期的技术,将锆合金高温处理再降温的退火技术可以原位形成 ZrO_2 保护层,但是该技术耐受的极限温度是 $400\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。ATF 概念提出之后,主要的目标是改善事故工况下核燃料包壳的抗高温氧化性能,因此表面氧化不再是研究的主流。第二个技术分支是金属涂层,出现比较多的是 Au, Ag, Pt 等贵金属和 Cr。贵金属成本较高,并不具备大规模产业化的前景。Cr 涂层除了明显的成本优势之外,具有很好的抗高温氧化性能。许多研发人员选择 Cr 作为基体涂层材料,且已经取得了 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上抗高温氧化性能的测试数据。第三个技术分支是陶瓷涂层,使用较多的是 SiC 和 MAX 相陶瓷涂层,MAX 相陶瓷涂层是近几年新兴的材料。目前已经出现了 MAX 相涂层、 Y_2O_3 涂层、 Cr_2O_3 涂层以及 SiC 涂层在事故工况温度下的测试结果。第四个技术分支是合金涂层,比如铁基或镍基合金。铁基合金包括 FeCr 系铁素体/马氏体不锈钢,以及 FeCrNi 系的奥氏体不锈钢。第五个技术分支是复合涂层,如金属和陶瓷的复合涂层或者不同金属、不同陶瓷的复合涂层。某些含 Cr 的复合涂层已经通过了 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上的抗高温氧化测试。

ATF 概念提出之后,其主要的目标是改善超设计工况下的抗高温氧化性能,因此表面氧化这部分不再详细分析,仅针对金属、陶瓷、合金、复合涂层进行更为深入的讨论。

2.4.1 金属涂层

从图 4 可看出,2011 年 ATF 概念提出之后所研发的金属涂层,几乎都在之前出现过,只有 Mo 涂层是 2013 年由韩国原子能研究所新提出的金属涂层^[5],但是并未针对 Mo 涂层进行实际制备和测试。近几年研究比较多的 Cr 涂层最早出现在美国通用电气公司 1975 年的专利申请中,该申请同时提出了以贵金属 Au, Ag, Pt 或 Ni 作为涂层的想法^[6]。之后,这些金属涂层都是间断性地出现在技术文献中。

2011 年 ATF 概念提出之后,研究方向同时涵盖 Cr, Au, Ag, Mo, Nb 和 Ti。其中,Cr 已经出现了比较成熟的研究成果。韩国分别于 2012 和 2014 年研制了可以抗 1000 和 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的 Cr 涂层^[7]。Mo 作为近年新提出的涂层金属,虽然具有高熔点、高热导率的特点,但是 Mo 抗高温水蒸气氧化的能力较弱,因此直接用 Mo 作为涂层并不

能很好地改善钎合金抗高温氧化腐蚀的能力, 只能通过设计 Mo 与其他金属的复合涂层, 比如 Mo/Cr 的复合涂层或者在 Mo 合金成分中掺杂抗高温氧化的成分来实现。

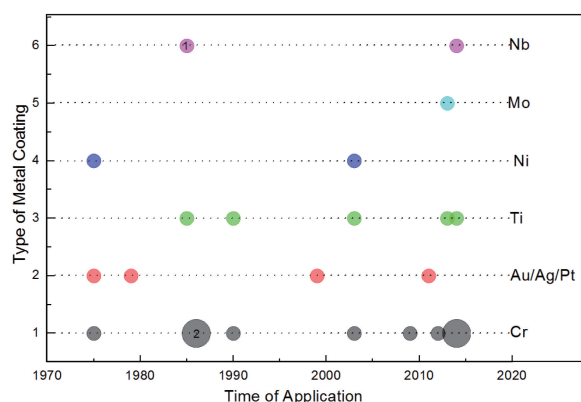


图 4 金属涂层专利申请量年度分布气泡图

Fig. 4 Trend of metal coating patent application

2.4.2 陶瓷涂层

在钎合金涂层的多个技术分支中, 陶瓷涂层是专利申请量最大的。图 5 为陶瓷涂层专利申请量年度分布气泡图。在 2011 年 ATF 概念提出之前, Zr 陶瓷(包含 Zr 的氧化物、氮化物和碳化物)和 Ti 陶瓷(Ti 的氮化物和碳化物)是比较主流的涂层。此外, 还有 CaO、MgO、BeO 等陶瓷。在 2011 年之后, 当研究者将涂层的主要作用集中于提升抗高温水蒸气氧化性能之后, 陶瓷涂层的研发格局出现了明显的变化。Zr 陶瓷涂层虽然也有研究, 但是受限于最终形成的 ZrO_2 自身抗高温水蒸气氧化的瓶颈(最高承受 400~500 °C), 这一方向很难出现突破性进展。相反, SiO_2 、 Y_2O_3 、 Cr_2O_3 的研究领域取得了可喜的成绩。2012 年, 韩国成功开发了 SiO_2 涂层、 Y_2O_3 涂层和 Cr_2O_3 涂层, 经受 1000 °C 水蒸气氧化测试 1000 s 后涂层并未受损^[8]。SiC 涂层和 MAX 涂层是研究更为集中的两个方向, 韩国已经于 2012 年研制出了 SiC 涂层, 其可耐受 1000 °C 高温水蒸气测试 1000 s^[9]。

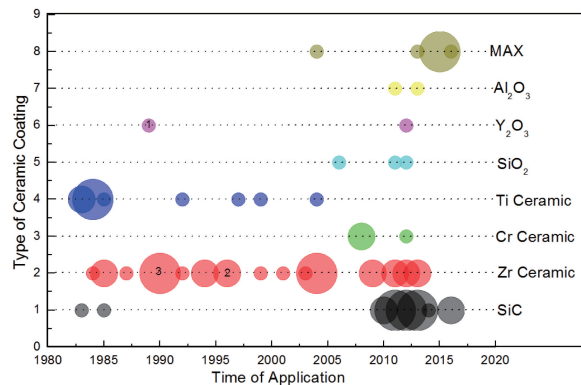


图 5 陶瓷涂层专利申请量年度分布气泡图

Fig. 5 Trend of metal ceramic patent application

美国及中国都参与了 MAX 涂层的研发^[10-15]。美国制备了 TiN 和 TiAlN 陶瓷涂层, 并通过了 360 °C 高温水蒸气氧化测试^[11]; 此外, 美国还研制了具有浓度渐变层的 ZrAlC 和 TiAlC 陶瓷涂层^[15]; 韩国 Yong 等采用化学气相沉积(CVD)法制备了 ZrSiN 涂层^[14]; 中国科学院宁波材料技术与工程研究所研究人员采用热喷涂法制备了 Ti_3AlC_2 -MAX 相涂层^[10, 12, 13]。

2.4.3 合金涂层

图 6 为合金涂层专利申请量年度分布气泡图。对比图 6 与图 4 和图 5 可以看出, 合金涂层在钎合金涂层中整体文献量较少, 不是近几年研发的重点和热点。如图 6 所示, 2011 年 ATF 概念出现之后, Fe 合金中的不锈钢(铁素体、马氏体、奥氏体)、钎合金双层管受到了一定程度的关注, 但是国内外并未出现以合金作为包壳管能够耐受 1000 °C 以上高温水蒸气测试的研究成果。美国开发了 NiCrAlY、NiCr、FeCrAlY、FeCr 等合金涂层, 并研制了 ZrCr₂ 合金、ZrAl₃ 合金涂层^[16, 17]; 我国则于 2016 年研发了钛基合金 Ti6Al4V 涂层, 与钎合金包壳管相比, 其具有更为优异的高温下耐水侧腐蚀性能, 可提高燃料棒抗失水事故的能力^[18]。

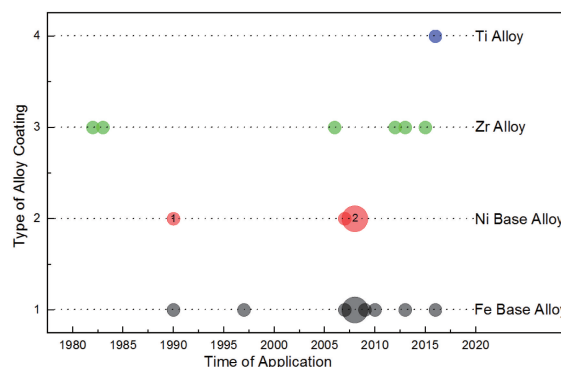


图 6 合金涂层专利申请量年度分布气泡图

Fig. 6 Trend of metal alloy patent application

2.4.4 复合涂层

复合涂层是通过将陶瓷、SiC、合金、金属 Cr 等不同类型的涂层材料复合在一起, 使各个涂层材料优势互补, 进而达到比单一涂层物质性能更优的结果。图 7 给出了复合涂层专利的申请年度分布趋势。

通过对该技术类别的专利进行分析发现, 早在 1996 年, 瑞典研究人员就提出陶瓷和金属复合的概念, 并制备了 TiN/Ti 的复合涂层^[19]; 2012 年, 法国原子能委员会研制了 Cr/Cr、Cr/Nb-Cr-Ti、Nb-Cr-Ti/Nb-Cr-Ti 的金属和合金复合涂层, 可以耐受 1000 °C 高温水蒸气^[20]; 2013 年, 韩国研究人员制备了第一层 SiC_r/SiC 、第二层金属氧化物(ZrO_2 , Al_2O_3 等)的复合涂层^[8]; 同年, 美

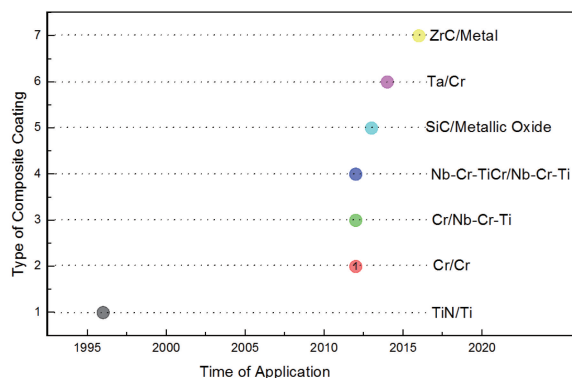


图7 复合涂层专利申请年度分布气泡图

Fig. 7 Trend of composite alloy patent application

国研究人员开发了第一层 Al_2O_3 、第二层 ZrO_2 的陶瓷复合涂层^[21]；2014年，法国研究人员采用大功率脉冲磁控溅射(HiPIMS)法制备了第一层 Ta 或 Mo、第二层 Cr 的复合涂层，可以承受 1200℃ 高温水蒸气测试^[22]；2016年，我国北京工业大学研究人员研发了以 ZrC 为主成分，添加 Ti、Cr、Ni、Al、Si 后混合熔融的陶瓷和金属复合涂层，并测试了其在 1200℃ 下的高温水蒸气氧化性能^[23]。

通过以上分析可以看出，因为复合涂层可以实现各个涂层材料的优势互补，其在 2011 年日本福岛事故之后成为研究热点，众多研发团队均开展了此技术路线的相关研究，并形成了多个复合涂层技术路线。

3 结 语

通过对锆合金涂层技术方向相关的国际及国内申请专利进行统计及分析，梳理出了该领域的技术发展基本特点：① 锆合金涂层包壳材料的技术专利申请在 2011 年福岛事故后整体处于快速增长阶段，日本、美国和中国构成了锆合金涂层包壳材料的主要专利产出国；在布局区域方面，日本和美国是锆合金涂层领域全球布局专利最多的核心地区，在中国、欧洲、韩国布局的专利也初具规模；从全球主要研发主体的国别构成上看，主要集中在美、日、欧、韩等国家和地区。② 锆合金涂层包壳的技术分支可以分为 5 个方面：表面氧化、金属涂层、陶瓷涂层、合金涂层以及复合涂层，在 ATF 概念提出之后，研究重点是金属、陶瓷、合金以及复合涂层。

结合锆合金涂层包壳领域的技术发展基本特点，提出以下建议：① 加大投入，快速推动。锆合金表面涂层及改性技术，从锆合金最初的工业化应用后不久后即已开始，数十年来已开展了大量的探索和实践，具备较好的研究基础。日本福岛事故后，锆合金涂层包壳在全球范围内已掀起研究热潮，研究目标重点针对涂层在包壳事故工况下的高温性能，结合其前期的研究基础，工业

应用前景明朗。目前，世界上主要的核电巨头和核燃料供应商均在开展锆合金涂层包壳的开发，几个核电强国已走在研发队伍的前列，我国需尽快从国家层面加大在锆合金涂层方向的研发投入，同时做好欧、美、日、韩等国家和地区专利布局及知识产权全方位保护，确保在下一代先进核燃料领域中保持竞争力；② 技术聚焦，集中攻克。涂层中可供选择的材料种类较多，且各有优缺点，不同的涂层材料配合不同的涂层工艺均会对涂层的性能产生较大影响。按照目前的重点技术分析结果，对于 5 个涂层技术分支，表面氧化技术分支因耐受极限温度的限制可以排除；金属涂层分支中可以排除 Au、Ag、Pt 等贵金属技术路线。此外，涂层材料的选择还需考虑中子截面、与锆合金基体的化学相容性、热导率等方面因素。综上，我国可考虑集中开展 Cr 金属、陶瓷、合金以及复合涂层的研究，其中可重点关注 Cr 金属、合金及复合涂层。

参考文献 References

- [1] 杨红艳, 张瑞谦, 彭小明, 等. 表面技术[J], 2017, 46(1): 69-77.
YANG H Y, ZHANG R Q, PENG X M, *et al.* Surface Technology [J], 2017, 46(1): 69-77.
- [2] SHA H, ROMERO J, XU P, *et al.* Westinghouse-Exelon EnCore® Fuel Lead Test Rod (LTR) Program including Coated cladding Development and Advanced Pellets[C]//Proceedings of the LWR Fuel Performance TopFuel 2018. Prague, Czech Republic: European Nuclear Society, 2018.
- [3] BISCHOFF J, DELAFOY C, VAUGLIN C, *et al.* Nuclear Engineering and Technology[J], 2018, 50: 223-228.
- [4] LIN Y P, FAWCETT R M, DESILVA S S, *et al.* Path Towards Industrialization of Enhanced Accident Tolerant Fuel[C]//Proceedings of the LWR Fuel Performance TopFuel 2018. Prague, Czech Republic: European Nuclear Society, 2018.
- [5] PARK D J, KIM H G, PARK J Y, *et al.* Multi-Layered Nuclear Fuel Cladding and Method for Manufacturing Thereof: KR1020140126963 [P]. 2016-02-12.
- [6] DANIEL E W, ROBERT L C. Process for Electroplating Zirconium Alloys: US05522767[P]. 1977-04-12.
- [7] KIM J H, LEE C B, LEE B, *et al.* Metallic Fuel Core for Fuel Rod of Fast Reactor: KR2015103485A[P]. 2015-09-11.
- [8] JUNG Y I, PARK J Y, PARK D J, *et al.* Metal-ceramic Hybrid Fuel Cladding Tube Has Anti-Corrosive Coating Film which Surrounds Ceramic Composite with Atom to Prevent Corrosion of Ceramic Composite: KR2014125002A[P]. 2014-10-28.
- [9] HONG S I, HA J S. Tolerant Fuel Rods Equipped Zirconium-Ceramic Hybrid Tube for Use in Atomic Electrical Power Plant: KR2013117124A[P]. 2013-10-25.

- [10] 黄峰, 舒瑞, 黄庆, 等. 一种 MAX 相陶瓷涂层及其制备方法和制备装置: CN106567049 [P]. 2017-4-19.
HUANG F, SHU R, HUANG Q, *et al.* MAX Phase Ceramic Coating and Preparation Method and Device Thereof; CN106567049 [P]. 2017-4-19.
- [11] WOLFE D E, MOTTA ARTHUR M T, EDEN T J. Coating System on Substrate Used for Radioactive Fuel; WO2017062332A1 [P]. 2016-10-04.
- [12] 黄峰, 于海澄, 龚永锋, 等. 一种热喷涂制备 MAX 相陶瓷涂层的方法: CN104947029 [P]. 2015-09-30
HUANG F, YU H D, GONG Y F, *et al.* Method of Preparing MAX Phase Ceramic Coating by Using Hot Spraying; CN104947029 [P]. 2015-09-30.
- [13] 汪爱英, 冯宗建, 柯培玲, 等. 一种基体表面的耐辐照防护涂层及其制备方法: CN103924203 [P]. 2014-07-16.
WANG A Y, FENG Z J, KE P L, *et al.* Radiation-Resistant Protective Coating on Matrix Surface and Preparation Method Thereof; CN103924203 [P]. 2014-07-16.
- [14] YONG K M, HYE L P. Method for Manufacturing Corrosion Resistant Proof Zirconium Alloy Cladding Pipe for Nuclear Fuel by Forming Surface Layer; KR2006022772A [P]. 2006-03-13.
- [15] LAHODA E J, MAZZOCCOLI J P, XU P. A Kinetically Applied Graded Zr-Al-C Ceramic or Ti-Al-C Ceramic or Amorphous or Semi-Amorphous Stainless Steel with Nuclear Grade Zirconium Alloy Metal Structure; WO2014193549A1 [P]. 2015-12-23.
- [16] XU P, CAI L. Corrosion and Wear Resistant Coating on Zirconium Alloy Cladding; US20170043555A1 [P]. 2017-02-16.
- [17] KIM Y J, GRAY D M, WHITE D W, *et al.* Fuel Rod Assembly and Method for Mitigating the Radiation-Enhanced Corrosion of a Zirconium-Based Component; US20100091934A1 [P]. 2010-04-15.
- [18] 李聪, 李继威, 曾奇锋, 等. 一种核燃料元件包壳锆合金钛合金复合管及其制备方法: CN106128532 [P]. 2016-11-16.
LI C, LI J W, ZENG Q F, *et al.* Nuclear Fuel Element Cladding Zirconium Alloy Titanium Alloy Composite Tube and Preparation Method Thereof; CN106128532 [P]. 2016-11-16.
- [19] ARBELL M, HEDENQVIST P, STRIDH B. Protection of Surface of Component Used in Light Water Reactor Comprises Depositing Coating with Adjacent Layers of Different Structures, Composition or Different Materials on Surface; WO1997031376A1 [P]. 1997-08-28.
- [20] MARION L F, CEDRIC D, FREDERIC S. Multilayer Material Resistant to Oxidation in a Nuclear Environment; WO2013160587A1 [P]. 2016-12-28.
- [21] LAHODA E J. Ceramic Reinforced Zirconium Alloy Nuclear Fuel Cladding with Intermediate Oxidation Resistant Layer; WO2015175035A2 [P]. 2016-11-09.
- [22] BRACHET J C, BILLARD A, SCHUSTER F, *et al.* Nuclear Fuel Claddings, Production Method Thereof and Uses of Same Against Oxidation/Hydriding; WO2016042261A1 [P]. 2016-03-18.
- [23] 杨胶溪, 靳延鹏, 贾无名, 等. 一种事故容错核燃料包壳 TiCrNiAlSi/ZrC 涂层及制备方法: CN105887080 [P]. 2016-08-24.
YANG J X, JIN Y P, JIA W M, *et al.* Accident Fault-Tolerant Nuclear Fuel Cladding TiCrNiAlSi/ZrC Coating and Preparation Method; CN105887080 [P]. 2016-08-24.

(编辑 吴 锐)