

引用格式: 刘学强, 左家栋, 王亚强, 等. 锆合金包壳表面纳米多层涂层的研究进展[J]. 中国材料进展, 2024, 43(12): 1125–1137.
LIU X Q, ZUO J D, WANG Y Q, *et al.* Research Progress of Nanolaminated Coatings on Zirconium Alloy Cladding[J]. Materials China, 2024, 43(12): 1125–1137.

锆合金包壳表面纳米多层涂层的研究进展

刘学强, 左家栋, 王亚强, 张金钰, 吴 凯, 刘 刚, 孙 军

(西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 陕西 西安 710049)

摘 要: 日本福岛核事故后, 以提升核反应堆事故工况下安全性为目的的事故容错燃料技术成为了世界范围内研究的热点。包壳涂层技术是事故容错燃料短期规划的主要方向, 在锆合金燃料包壳表面制备防护涂层能够在不改变现有核包壳管元件产业链的前提下, 有效提升失水事故工况下锆合金包壳的事故容错能力。纳米多层涂层由于其固有的特征尺寸效应和界面效应, 表现出了优异的核性能, 以及在事故容错燃料包壳涂层材料领域的巨大应用潜力。综述了近年来国内外锆合金包壳表面纳米多层涂层的研究进展, 主要包括多层涂层的分类、制备技术及服役性能, 同时总结了纳米多层涂层的性能优势及应用前景, 并对其未来发展前景进行了展望。

关键词: 锆合金包壳; 事故容错燃料; 纳米多层涂层; 微观组织; 服役性能

中图分类号: TG178 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2024)12-1125-13

Research Progress of Nanolaminated Coatings on Zirconium Alloy Cladding

LIU Xueqiang, ZUO Jiadong, WANG Yaqiang, ZHANG Jinyu,
WU Kai, LIU Gang, SUN Jun

(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: After the Fukushima nuclear accident in Japan, the accident-tolerant fuel (ATF) technology for improving the stability and security of nuclear reactors at the loss-of-coolant accident conditions has been a research focus across the world. The cladding coating technology is the main heading direction of ATF in the short-term planning. Without changing the industrial chain of current nuclear cladding tube, the zirconium alloy cladding coated with protective coating can effectively improve the capability of accident tolerance at the loss-of-coolant accident conditions. Due to the inherent size effect and interfacial effect, nanolaminated coatings exhibit excellent nuclear performance, and are regarded as a kind of potential ATF cladding coating materials. This paper reviewed the recent progress in research on nanolaminated coatings on the surface of zirconium alloy cladding, mainly including the category, preparation technology and service performance of nanolaminated coatings. Moreover, the performance advantage and application prospect of nanolaminated coatings were summarized with prospecting the future development.

Key words: zirconium alloy cladding; accident-tolerant fuel; nanolaminated coating; microstructure; service performance

1 前 言

锆合金由于具有优异的核性能, 如低的热中子吸收截面、优异的抗辐照性能、良好的抗氧化性能以及力学和加工性能, 是目前水冷反应堆唯一使用的核燃料包壳结构材料^[1]。然而, 2011 年福岛核事故暴露出了锆合金在失水性事故工况下的致命缺点, 即锆与高温水蒸气发生锆水反应, 生成大量氢气并释放出热量, 由于冷却剂流失, 大量热量无法及时释放, 最终导致氢气爆炸, 对社会造成极大的负面影响^[2]。

收稿日期: 2022-11-21 修回日期: 2023-06-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(U2067219, U20B2027, 52001247, 92163201); 博士后创新人才支持计划项目(BX20190266)

第一作者: 刘学强, 男, 1997 年生, 硕士研究生

通讯作者: 王亚强, 男, 1988 年生, 副教授, 博士生导师,

Email: yaqiangwang@xjtu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202211011

针对锆合金面临的重要挑战, 研究人员提出了事故容错燃料 (accident-tolerant fuel, ATF) 包壳材料的概念^[3], 引起了核技术领域广泛的关注。根据定义, ATF 包壳旨在发生失水事故后维持堆芯的完整性, 显著增加响应时间, 以采取有效应对措施; 同时在正常运行工况下, 提供与锆合金包壳相似或更好的综合性能。ATF 包壳材料主要有两个发展方向, 一种是研发新型的具有更高抗氧化性能的包壳材料取代锆合金包壳, 主要包括 FeCrAl 合金^[3, 4]、SiC_r/SiC 复合材料^[5, 6]等, 然而新型包壳结构材料的研发周期长、成本高, 可作为一个长期目标; 另一种是在锆合金包壳表面制备保护层, 表面涂层对以锆合金为包壳的原始燃料组件设计和反应堆结构设计几乎没有影响, 同时 ATF 涂层可以在短期内提高锆合金包壳的抗高温氧化性能和耐蚀性能, 使锆合金包壳材料的使用寿命得到大幅提升^[7]。表面涂层技术的研发周期短、经济效益高, 是短期内现实可行的解决方案, 美国能源部也将它列为了核用耐事故技术的近期规划^[8]。目前, 已经有大量涂层材料被选作 ATF 涂层候选材料, 涂层按照自身结构可以分为单层涂层和多层涂层两类。目前研究的 ATF 单层涂层主要有 Cr^[9-11]、FeCrAl^[12] 等金属涂层, CrN^[13] 和 TiAlN^[14] 等氮化物涂层及 MAX 相 (Ti₂AlC、Cr₂AlC)^[15] 等陶瓷涂层。其中 Cr 涂层具有与锆合金相近的热膨胀系数, 高温氧化时会形成致密的 Cr₂O₃ 保护膜阻挡环境中 O 元素向基体的扩散, 且在水冷堆相关中子辐照过程中表现出了非常高的稳定性, 被视为最具潜力的 ATF 涂层候选材料^[16]; FeCrAl 涂层在高温氧化时表面会形成致密的 Al₂O₃ 氧化膜, 表现出优异的抗高温氧化性能, 但在 1000 °C 时会生成 Fe-Zr 低熔点共熔物及脆性金属间化合物, 导致涂层膜基剥离失效^[17]; CrN 涂层是一种氮化物陶瓷涂层, 具有优异的硬度和耐腐蚀性, 但是与金属 Zr 基底的附着能力较差, 高温氧化时容易发生剥落^[18]。

纳米多层涂层的设想最早是由 Koehler^[19] 在 1970 年提出, 是指由不同性质的材料相互交替叠加而成的多层涂层材料, 且各层厚度均处于微纳米尺寸范围, 图 1 为其结构示意图。相邻两组元层厚度之和称为调制周期 $\lambda (\lambda = h_A + h_B)$, 它们的厚度之比称为调制比 $\eta (\eta = h_A / h_B)$, 调制周期和调制比是纳米多层涂层的两个基本结构特征参数。纳米多层涂层具有两大效应: 特征尺寸效应和界面效应, 尺寸效应是指组元单层厚度减小到纳米尺度时, 层状材料强度要比通过混合法则得到的高 2~3 倍^[20]; 界面效应指涂层内部高密度异质界面可以作为塑性变形载体 (位错、变形孪晶、相变带、剪切带) 的形核源, 在氧化过程中还是阻挡 O 元素扩散的屏障, 对

多层涂层的性能起决定性作用。这两大效应使多层涂层材料往往表现出优异的抗高温氧化性能、耐腐蚀性能、抗辐照性能及高硬度等力学性能。由于出色的性能, 近年来纳米多层涂层已经在光学、力学、电学等领域都得到了广泛的应用, 国际上许多核电大国, 如美国、法国、韩国等也已经对多层涂层能否作为核包壳涂层开展了大量的研究工作, 证实了纳米多层涂层是一类极具潜力的 ATF 涂层候选材料。本文将主要从多层涂层的分类、制备方法及其服役性能 3 个方面进行简要介绍, 并对其未来的发展进行展望, 以期对锆合金包壳表面多层涂层的进一步研究提供参考。

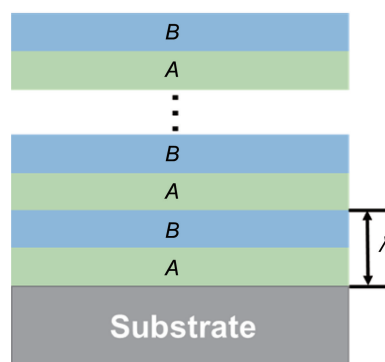


图 1 纳米多层涂层结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of nanostructured multilayered coating

2 纳米多层涂层的分类

纳米多层涂层可以根据性能需求进行设计和制备, 通过选用不同材料组合改变调制周期和调制比, 从而形成种类繁多、性能结构各异的涂层材料。对于锆合金包壳表面纳米多层涂层的设计, 要满足三个方面的性能需求: 一是大幅度提高基体材料的抗高温水蒸气氧化性能及耐腐蚀性能; 二是提高涂层的力学性能, 即强/硬度和耐磨损性能; 三是提高涂层与基体的膜基界面结合性能^[21]。此外, 还需注意堆内结构材料表面涂层中应避免含有因辐照产生次生射线的元素, 比如 Co 等。纳米多层涂层材料种类繁多, 可按晶体结构、界面结构等特征因素对它进行分类, 而目前还没有统一的分类方法, 本文根据组元材料所属类型的不同, 将纳米多层涂层分为了金属/金属、金属/陶瓷、陶瓷/陶瓷等几类体系。

2.1 金属/金属型纳米多层涂层

金属/金属型纳米多层涂层体系无论在成分还是结构的设计上均相对简单, 常被用作模型材料体系来研究多层涂层残余应力的产生原因和异常硬度/强度等宏观性能问题^[22]。材料的宏观服役性能不仅取决于原子层次上的短、中程有序性, 而且很大程度上取决于纳米尺度以上

层次的显微结构, 如不同组元材料间的异质界面、涂层内部的层错与孪晶^[23]。纳米多层涂层中广泛存在的异质界面是体积单元相互连接的纽带, 其结构将直接影响纳米多层涂层材料的组织和性能, 因此界面结构的调控是调节此类材料性能的关键。根据界面两侧组元材料点阵常数的差异, 可将金属/金属型多层涂层分为共格、半共格和非共格界面体系。

为了揭示不同界面结构对金属/金属型纳米多层涂层变形行为的影响, Zhao 等^[24, 25]制备了具有共格界面结构的 FCC/FCC Cu/FeCoCrNi 纳米多层涂层及非共格界面结构的 FCC/BCC Cu/NbMoTaW 纳米多层涂层, 分别如图 2 和图 3 所示。Cu/FeCoCrNi 纳米多层涂层内部具有清晰的层状调制结构, 涂层沿生长方向呈纳米柱状晶结构, Cu 层与 FeCoCrNi 层形成了完全共格界面(虚线表示共格界面), 并且存在高密度的穿越界面的纳米孪晶(图 2)。纳米压痕实验结果表明, 具有共格界面结构 Cu/FeCoCrNi 纳米多层涂层的塑性变形由硬相 FeCoCrNi 组元层主导, 这是由于共格界面具有较低的位错阻力, 在外加应力下, 可动位错很容易穿过滑移连续的共格界面进入高熵层。此外, 涂层中的倾斜纳米孪晶有利于位错从 Cu 层穿过界面进入高熵层, 促进 FeCoCrNi 层的塑性变形。

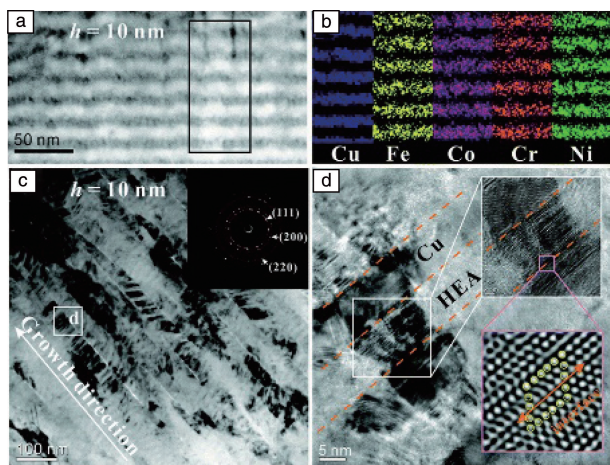


图 2 Cu/FeCoCrNi 纳米多层涂层的典型 STEM/TEM 照片和 EDX 能谱面扫描分析^[24]

Fig. 2 Typical STEM image (a) and EDX mapping analysis (b) of the Cu/FeCoCrNi crystalline/crystalline nanolaminates (C/CNLs), representative cross-sectional TEM image of Cu/FeCoCrNi C/CNLs (c), HRTEM images of Cu/FeCoCrNi C/CNLs and the corresponding IFFT images of the white boxed regions display the coherent interfaces between Cu and FeCoCrNi layers (d)^[24]

Cu/NbMoTaW 纳米多层涂层同样呈现出清晰的层状结构, 涂层内部没有孔洞且界面结合良好, HRTEM 照片显示了 Cu 层与 NbMoTaW 层的非共格界面, 涂层内不存在穿越界面的纳米孪晶(图 3)。纳米压痕实验结果与

Cu/FeCoCrNi 涂层的相反, 软相组元 Cu 层在塑性变形中占据主导地位。分析认为, 由于非共格界面的不连续性, 界面本身就会成为位错滑移的阻碍, Cu 层中的位错难以穿过, 且在没有穿越孪晶作为位错滑移通道的情况下, 位错在 Cu 层中塞积并控制塑性变形。

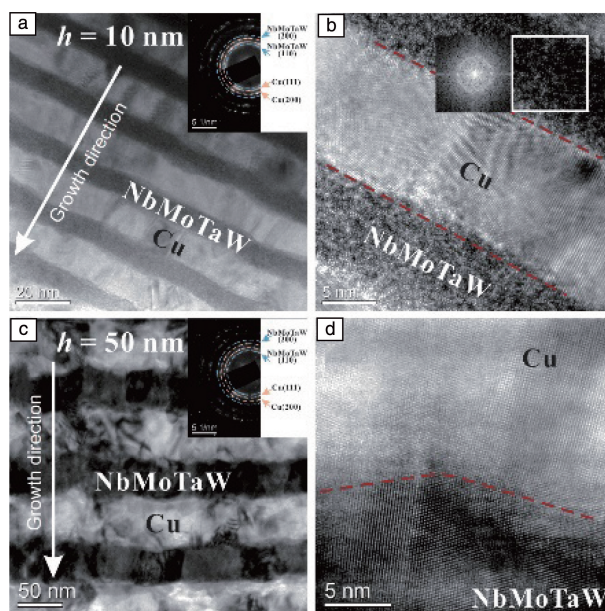


图 3 不同层厚 Cu/NbMoTaW 纳米多层涂层代表性截面 TEM 和 HRTEM 照片^[25]

Fig. 3 Representative cross-sectional TEM images of Cu/NbMoTaW nanolaminates with $h = 10$ nm (a) and 50 nm (c) showing clearly modulated structure, typical HRTEM images of Cu/NbMoTaW nanolaminates with $h = 10$ nm (b) and 50 nm (d)^[25]

为了解决 Cr 单层涂层在高温氧化时会与钎合金基体生成脆性的 Cr-Zr 共晶相而增加涂层失效的风险这一问题, Syrtanov 等^[26]制备了 Cr/Mo 金属/金属多层涂层来阻挡元素间的互扩散, 从而提高涂层的服役性能, 实验结果显示在 1100 °C 水蒸气环境下, Mo 层可以有效阻挡 Cr, Zr 元素的扩散达 60 min, 使得涂层中残余 Cr 组元层的厚度更大, 对基体实现更加有效的保护。

2.2 金属/陶瓷型纳米多层涂层

陶瓷材料涂层由于具有高硬度、高熔点、高耐磨性等特性, 广泛用作机械加工工具和电子元件表面的保护涂层。但是陶瓷材料本身脆性大、抗断裂性能较差, 容易发生脆性断裂等灾难性失效, 为了缓解其脆性, 常采用塑性金属掺杂的多层结构, 具有良好塑性变形能力的金属组元层可以提高多层涂层的抗断裂能力, 而陶瓷组元层又能保持足够高的强度、硬度, 提供优异的耐磨耐腐蚀性能, 使涂层整体表现出优异的综合性能。

Ti/TiN 涂层由于其良好的化学稳定性、高硬度及优异的生物相容性, 是目前研究较多的一种金属/陶瓷型纳米

多层涂层。Zhao 等^[27]采用多弧离子镀技术沉积了 Ti/TiN 涂层并对其微观结构进行了表征,图 4a 显示涂层内部 TiN 柱状晶的生长被 Ti 层打断,柱状晶在 TiN 层和 Ti 层界面处的不连续生长使得涂层十分致密。如图 4c 和 4d 所示, Ti/TiN 涂层中 TiN 层晶粒尺寸要明显小于单层 TiN 涂层,这是由于复合涂层中 Ti 层抑制了 TiN 层柱状晶连续生长并细化了其晶粒。研究表明金属/陶瓷纳米多层涂层在 ATF 涂层领域表现出良好的应用前景,Zou 等^[28]在 1100 °C 水蒸气环境下对 Cr/CrAlSiN 纳米多层涂层和 Cr 单层涂层进行氧化实验,研究涂层氧化后的微观结构演变,并比较两者抗氧化性能的优劣。结果显示在氧化 1 h 后,相比于 Cr 单层涂层, Cr/CrAlSiN 多层涂层具有更薄、裂纹更少的氧化层,表现出更优异的抗氧化性能。分析认为 Cr 单层涂层的氧化机制主要为 Cr 向外扩散和 O 向内扩散形成 Cr₂O₃ 层,而在 Cr/CrAlSiN 多层涂层的氧化过程中, CrAlSiN 层可以阻断 Cr 向外扩散,进而抑制 Cr₂O₃ 的形成,尤其是 Cr 向外扩散较慢,有利于高质量、符合化学计量比的 Cr₂O₃ 形成,从而更好地抑制 O 向涂层内部扩散。

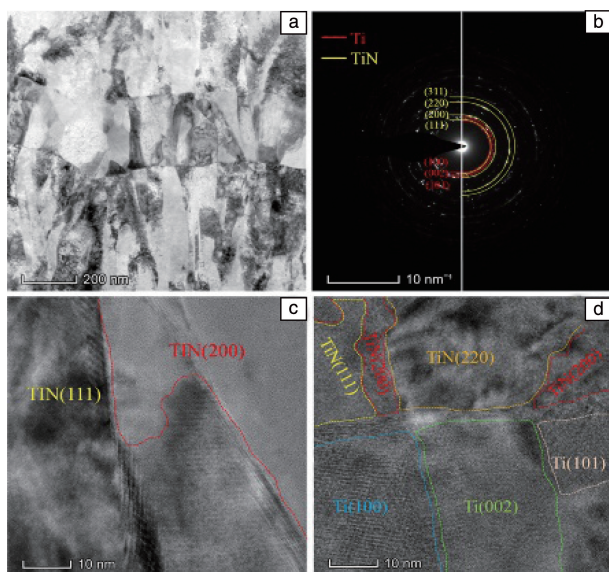


图 4 Ti/TiN 多层涂层及 TiN 单层涂层 TEM 和 HRTEM 照片^[27]

Fig. 4 TEM image (a) and SAED pattern (b) of the bright field of the Ti/TiN multilayer coating, HRTEM images of TiN monolayer coating (c) and Ti/TiN multilayer coatings (d)^[27]

高熵陶瓷作为一种新型的陶瓷材料,在 ATF 涂层领域表现出了良好的应用前景。Zhang 等^[29]通过磁控溅射技术在 N-36 锆合金基底上制备了 AlCrMoNbZr/(AlCrMoNbZr)N 多层涂层,发现多层涂层中 Al 元素的扩散受到限制,表面生成的勃姆石相含量明显减少,且通过模拟核反应堆高温高压水腐蚀试验得到该多层涂层的腐蚀增重相比于单层高熵合金涂层减少了一半,表现出优

异的耐腐蚀性。金属/陶瓷型纳米多层涂层具有高硬度、高耐磨性能、优异的抗氧化性能及耐腐蚀性能、良好的热稳定性能,使它可以在各工业领域得到应用。

2.3 陶瓷/陶瓷型纳米多层涂层

为了克服陶瓷材料低韧性和缺乏可靠性的问题,除了在陶瓷材料中插入金属层外,多层陶瓷材料也被认为是非常好的解决方案。陶瓷材料多层涂层的增韧机制可以分为以下两种:①两种陶瓷材料间热特性和机械特性的差异使得交替层中产生残余压缩应力和拉伸应力,而涂层中的高残余应力会使扩展裂纹发生偏转;②涂层内部界面处的塑性变形导致裂纹尖端钝化^[30, 31]。陶瓷/陶瓷纳米多层涂层体系已经成功进行了大量高硬度和高韧性并存的实验,例如,厚度为 5 μm,具有 100 个调制周期的 TiC/TiB₂ 多层涂层,在加载载荷为 100 N 的压痕实验中没有发现裂纹,表现出良好的强塑性配合^[32]。在高强塑性配合的基础上,目前对陶瓷/陶瓷多层涂层体系在 ATF 领域应用的研究主要集中于氮化物,如 CrN/TiN^[33]、TiN/NbN^[34]、TiAlN/TiN^[35]、TiN/VN^[36]、TiN/ZrN^[37] 等体系。Li 等^[38]观察了 TiAlN/TiN 涂层的微观结构,如图 5 截面 TEM 照片所示,可以看到涂层层柱状晶的生长,但界面(白色虚线)抑制和阻断了柱状晶的连续生长并细化了 TiN、TiAlN 晶粒。暗场照片更加清楚地显示了 TiN 层(更暗)和 TiAlN 层(更亮)的层状调制结构,从 HRTEM 照片可以看到 TiN 层与 TiAlN 层的共格界面。Helmersson 等^[39]通过磁控溅射法在 MgO 基底上制备了 TiN/VN 多层涂层,首次发现了由两种氮化物材料交替沉积形成的纳米多层涂层存在与金属多层涂层类似的“超硬度”、“超模量”效应,涂层的硬度最高可达到 54 GPa。除了在力学性能方面有出色的表现外,陶瓷/陶瓷纳米多层涂层也表现出优异的抗氧化性能、耐腐蚀性能,如 Chang 等^[40]采用阴极电弧等离子体技术制备了 TiSiN/TiAlN 多层涂层,动电位极化测量结果表明,相比于 TiSiN、TiAlN 单层涂层, TiSiN/TiAlN 多层涂层具有更高的腐蚀电位及更低的腐蚀电流密度,表现出优异的抗腐蚀性能。

3 纳米多层涂层制备方法

为了使涂层在锆合金包壳在事故工况下发挥出优异的性能,涂层的质量控制至关重要,要求涂层组织均匀致密、膜基界面结合良好,而这依赖于所采用的制备技术。对于不同种类涂层的制备,要采用特定的制备方法,并通过调整工艺参数来获得成分稳定、组织均匀致密且具有优良综合性能的涂层材料。目前,用于制备锆合金包壳表面多层涂层的方法主要有磁控溅射、冷喷涂、离子束辅助沉积、离子镀等^[41]。

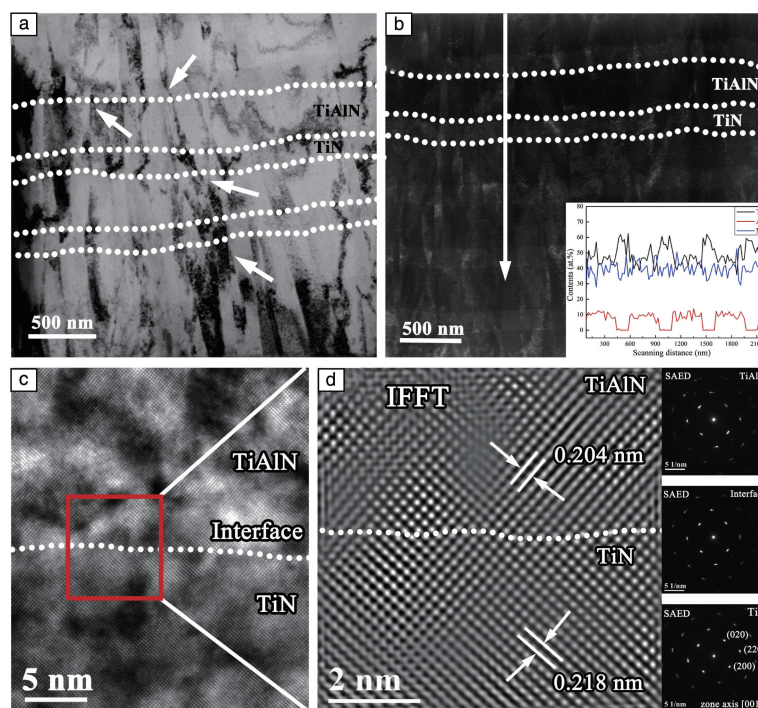
图 5 TiAlN/TiN 多层涂层截面 TEM 和 HRTEM 照片^[38]

Fig. 5 Cross-sectional TEM images of the multilayer TiAlN/TiN coating^[38]: (a) bright-field image, (b) dark-field image with inserted elemental concentration profiles, (c) HRTEM image, (d) IFFT image and SAED patterns

3.1 磁控溅射

磁控溅射是以涂层材料作为靶材阴极，在高真空环境下，利用氩气辉光放电产生的氩正离子轰击靶材，通过粒子动量传递溅射出靶材原子，使它沉积到基体表面上形成涂层的一种技术。磁控溅射因其溅射能量低、工件变形小、沉积速率可控、制备的涂层组织致密、涂层厚度容易控制等优势，是目前制备铝合金包壳涂层最常用的方法^[42]。熊飞^[43]采用直流磁控溅射 (direct-current magnetron sputtering, DCMS) 方法制备了 Ti/TiN 多层涂层，并研究了溅射工艺参数 (沉积偏压、基体温度) 对多层涂层微观结构的影响，随沉积偏压从 -50 增大到 -150 V，多层涂层的周期结构变差，界面宽度变小，粗糙度增加，晶粒也逐渐变小，表明溅射工艺参数 (偏压) 会显著影响多层涂层的微观组织结构。高功率脉冲磁控溅射 (high power impulse magnetron sputtering, HIPIMS) 技术是在 DCMS 技术的基础上发展而来的，这种技术在工作周期内会释放巨大的能量，使靶材的离化率大大增加，薄膜的质量得到提高。Zhang 等^[44]分别通过 DCMS 技术和 HIPIMS 技术在 Zr-4 合金衬底上制备了 Cr 涂层，研究了涂层结构与抗氧化性能之间的关系。结果表明相比于采用 DCMS 技术制备的 Cr 涂层，HIPIMS 技术制备的 Cr 涂层表现出了更大的晶粒尺寸及更致密的晶体结构，意味着 HIPIMS-Cr 涂层中的晶界更少，O 元素向 HIPIMS-Cr

涂层内部扩散的路径也要小于 DCMS-Cr 涂层，因此表现出更好的抗氧化性能。磁控溅射技术虽然在 ATF 涂层领域已经得到了广泛的应用，但是磁控溅射离子绕射性较差，在较为复杂的工件镀膜中会造成薄膜生长的阴影效应，使得膜层在工件表面生长不均匀。同时，当涂层需要更高的结合力时，磁控溅射技术往往难以实现^[45]。

3.2 冷喷涂

冷喷涂技术是以高速喷射的气流带动金属粉末颗粒，颗粒被加速到非常高的速度从喷嘴喷出来撞击工件，撞击时颗粒发生明显的塑性变形，并以机械方式粘合到基材上以形成涂层。与其它涂层制备技术相比，冷喷涂过程中不会产生高温，不会影响基材的性能，同时能够减小材料的氧化，此外还具有沉积速率快、能耗低等优点。Fazi 等^[46]采用冷喷涂技术在 ZIRLO 合金管上沉积了 Cr 涂层并研究了涂层的抗氧化性能，由于在喷涂过程中金属颗粒碰撞会产生严重的变形，而这种大变形和高密度的位错可作为晶粒再结晶的驱动力。实验结果显示，在 1200 °C 的蒸汽环境下，通过冷喷涂技术制备的 Cr 涂层的晶粒再结晶成为 5~15 μm 的大晶粒，由物理气相沉积 (physical vapor deposition, PVD) 技术制备的 Cr 涂层在 1200 °C 环境下晶粒尺寸为 1~5 μm，而大晶粒意味着更低的晶界密度，O 元素沿晶界扩散通道减少从而使涂层抗氧化性能提高。但冷喷涂制备的涂层与基体结合方式为机械

锁合, 结合强度较低; 此外由于喷涂过程中金属粒子的方向性差, 容易出现制备的涂层厚度难以控制及组织疏松不均匀等问题。Park 等^[47]采用冷喷涂技术在 Zr-4 合金表面制备 Cr 涂层, 通过光学显微镜观察到涂层内部存在少量裂缝和孔洞, 涂层表面呈现出较高的粗糙度。

3.3 离子束辅助沉积

离子束辅助沉积(ion beam assisted deposition, IBAD)技术并不是一种单独的沉积技术, 而是离子注入与 PVD 技术相结合的技术。在这种方法中, 来自离子源的高能粒子轰击靶材生长的薄膜, 通过轰击离子的动量转移破坏薄膜的柱状微观结构, 从而生长出密度高、表面平滑、附着力好的涂层。Tsai 等^[48]采用 IBAD 技术制备了 CrN/WN 纳米多层涂层, 通过 SEM 表征观察到该涂层具有均匀且致密的层状结构, CrN 层和 WN 层界面光滑平整、清晰可见, 具有高达 29.1 GPa 的显微硬度, 且在 800 °C 下退火依然能够保持良好的热稳定性。但是, IBAD 技术也存在明显的不足, 如离子束轰击范围小、处理工件尺寸面积小、生产效率低, 与 PVD、化学气相沉积等技术相比, 沉积速率慢、成本高。

3.4 离子镀

离子镀是指在真空条件下, 利用气体放电使气体或被蒸发物质部分电离, 之后使气体离子或蒸发物离子沉积于基体表面形成涂层的技术^[49]。离子镀具有涂覆温度低、沉积速率快、镀层组织致密、气孔少、厚度均匀等特点。Chen 等^[50]通过真空阴极电弧离子镀技术分别在 -50、-80 和 -120 V 衬底偏压下沉积了 CrAlN/TiAlSiN 纳米多层涂层, 研究了偏压对涂层性能的影响, 研究发现涂层表面存在许多固体液滴, 该液滴被视为涂层缺陷, 但是随着衬底偏压从 -50 增加到 -120 V, 液滴数量减少和粒径逐渐减小, 表面变得越来越光滑, 纳米压痕硬度也升高到最大值 35.4 GPa, 这是由于高偏压下沉积涂层厚度更大, 使涂层内部产生了更大的残余压应力。Guan 等^[51]采用多弧离子镀技术制备了 Zr/CrN 纳米多层涂层, 由于电弧放电, 涂层表面分布着大小不同的微粒和孔洞, 部分微粒剥落形成了孔洞, 但多层涂层层间界面清晰平整, 具有致密的结构, 电位极化腐蚀试验表明该多层涂层呈现较高的正腐蚀电位值和较低的腐蚀电流密度, 表现出了优异的耐蚀性。

4 纳米多层涂层的服役性能

4.1 力学性能

核燃料包壳的工况条件非常苛刻, 包壳要承受高温冷却剂的压力、冲刷、震动等机械考验, 因此, 反应堆 ATF 包壳涂层材料需要具备优异的力学性能, 如高硬度、耐磨损、高延性等。涂层既要满足正常运行条件下的力

学要求, 还要尽可能保证与锆基体间具有良好的应变兼容性(膜基协同变形能力)^[52]。

由于纳米多层涂层受到组元层尺度的约束和高密度异质界面结构的影响, 与单层涂层相比, 其强/硬度明显提高。早在 1970 年, Koehler^[19]提出了通过 2 个低强度组元材料匹配组成多层结构涂层, 该多层涂层能够获得硬度和模量的大幅提升。之后在 1977 年, Yang 等^[53]证实了 Koehler 的理论, 他们在调制周期为 5~10 nm 的 Au/Ni 和 Cu/Pd 纳米多层涂层中也发现了硬度、模量的异常升高, 此后“超硬度”、“超模量”效应成为纳米多层涂层在力学性能方面最显著的特征效应。对于多层涂层的硬化/强化机制, 众多学者从涂层的多层构造、微观结构以及裂纹扩展机制等方面入手展开了研究。Misra 等^[54]提出了位错强化机制模型, 随着多层涂层层厚 h 的减小, 其强化机制呈现出明显的尺寸依赖性, 可分为 3 个不同的阶段, 如图 6 所示。① 当层厚 h 在亚微米级尺度时, 层内位错数目较多, 位错首先在剪切模量小的组元层内滑移, 受到界面阻碍作用后在界面处塞积, 多层涂层的强度(σ)与 h 之间遵循经典的 Hall-Petch 模型。② 当层厚减小到某一临界尺寸(几到几十纳米)时, 涂层内位错难以塞积, 外加应力又不足以使位错穿越界面, 因而被界面钉扎的单根位错在软相层滑移面上弓出滑移。此时 Hall-Petch 模型不再适用, 而遵循于约束层滑移(confined layer slip, CLS)机制。③ 当层厚减小到几纳米时, 位错源难以开动, 即位错弓出所需的应力与界面障碍强度相当, 界面逐渐失去对位错运动的阻碍作用, 位错将穿越界面。在此尺度范围内, 界面强度(interface barrier strength, IBS)模型为纳米多层涂层主要的强化机制。

将研究目光投向不同体系的多层涂层, 如 FCC/BCC: Cu/Cr^[55]、Cu/Nb^[56]、Cu/W^[57]、Cu/Fe^[58]、Cu/V^[59]、

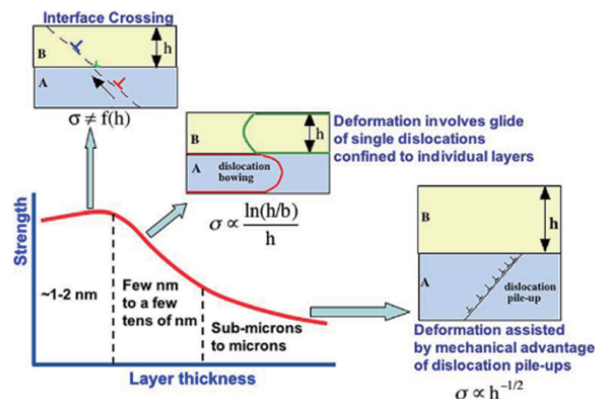


图 6 不同尺度下多层涂层强度及位错强化机制示意图^[54]

Fig. 6 Schematic illustration of the dislocation mechanisms of multi-layer strength operative at different length scales^[54]

Ag/V^[60], FCC/FCC: Cu/Ni^[61, 62]、Cu/Co^[63]、Cu/Ag^[64, 65]、Ag/Ni^[66, 67], FCC/HCP: Cu/Zr^[68]、Ag/Co^[69]等晶体/晶体多层涂层以及 Cu/Cu-Zr^[67]、Cu/PdSi^[70]等晶体/非晶多层涂层, 通过纳米压痕实验进行大量的性能研究工作, 如图 7 所示^[71], 这些涂层体系都表现出硬度随特征尺寸减小非单调性变化, 可明显分为 3 个区域, 对应 3 种强化机制, 这与 Misra 提出的理论分析一致。

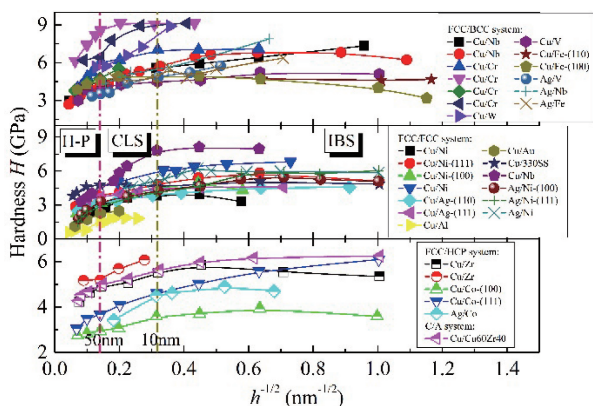


图7 不同晶体/晶体(FCC/BCC、FCC/FCC、FCC/HCP)与晶体/非晶体系中多层涂层硬度 H 与单层厚度 h 的关系^[71]

Fig. 7 Relationship between hardness H and the layer thickness h for different crystalline/crystalline (FCC/BCC, FCC/FCC, FCC/HCP) and crystalline/amorphous systems.^[71]

通常,涂层的强度与延性相互排斥,即高强度伴随着低延性,但纳米多层涂层的延性却表现出强烈的尺寸依赖性,呈现出与强度非单调的变化趋势。Wang 等^[72]研究了晶体/非晶 Cu/Cu-Zr 多层涂层调制比对拉伸延性的影响,结果如图 8 所示,多层涂层拉伸延性随调制比的增加先减小后增加,调制比为 1.0 时具有最小的延性。换言之,随着调制比的增加,涂层断裂机制发生了变化,由剪切型转变为张开型,与之相比,具有晶体/晶体界面的 Cu/X($X=\text{Cr}, \text{Nb}, \text{Zr}$)涂层的延性却表现出随调制比增加单调变化的趋势。这是由于 Cu 层和非晶纳米层间存在相互约束效应而不是晶体/晶体界面间的单边约束效应,这种相互约束效应是指在某一组元层层厚较小时,另一层可以来约束裂纹在小层厚组元层中的扩展,从而使得涂层表现出较高的延展性。而在调制比为 1.0 时,两个纳米层延性相当,于是拉伸时在两个纳米层中同时产生微裂纹,消除了相互约束效应,因此表现出最小的延性。

涂层与基体之间的粘合性是影响涂层使用寿命的关键因素, 纳米多层涂层往往表现出优异的膜基结合能力。Yuan 等^[73]通过划痕实验评估了 TiN 单层涂层和 Ti/TiN 多层涂层与基体的粘合性, 图 9 显示了划痕实验后涂层的划痕表面形貌和声信号曲线。划痕载荷为 80.35 N 时,

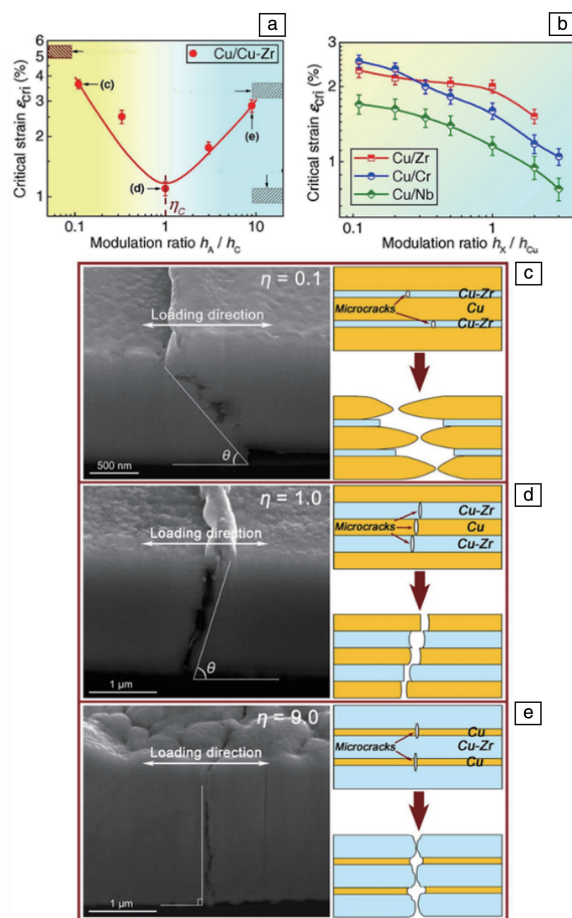


图8 Cu/Cu-Zr 晶体/非晶多层涂层(a)和 Cu/X($X=Cr, Nb, Zr$) 晶体/晶体多层涂层(b)的临界应变变值, 调制比为 0.1, 1.0, 9.0 的 Cu/Cu-Zr 多层涂层 FIB 截面图像及断裂机制示意图(c~e)^[72]

Fig. 8 The experimentally measured critical strain value of crystalline/amorphous Cu/Cu-Zr multilayers (a), similar results of Cu/*X* (*X*=Cr, Nb, Zr) crystal/crystal interface coating (b), FIB cross-sectional images and schematic diagram of fracture mechanism of Cu/Cu-Zr multilayer coating with modulation ration of 0.1, 1.0, 9.0 (c~e) [72]

TiN 单层涂层划痕区域呈现出灰白色,表明此时涂层剥落基体暴露;划痕载荷为 82.75 N,声信号达到最大值时,Ti/TiN 涂层剥落。对比图 9b 和 9d,Ti/TiN 涂层划痕区域宽度要明显比 TiN 单层涂层窄,这是因为多层结构的引入减少了划痕载荷下 TiN 层的应力集中,阻止了裂纹扩展,有效提高了涂层的结合强度。纳米多层涂层具有高硬度、高延性、高耐磨性及与基底良好的结合能力,完全满足 ATF 包壳涂层的力学性能要求。

4.2 抗高温氧化性能

锆水反应是导致反应堆发生安全事故的主要原因,因此要求锆合金包壳 ATF 涂层材料要具有优异的抗高温蒸汽氧化性能,同时抗高温氧化性也是事故容错核燃料

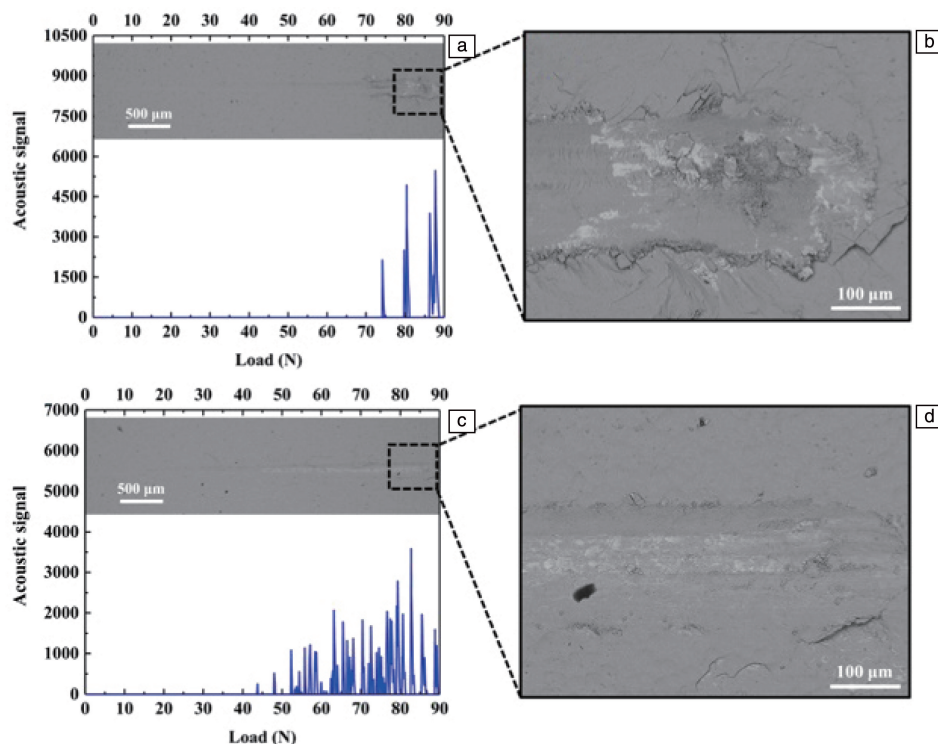


图 9 TiN 涂层(a, b)和 Ti/TiN 多层涂层(c, d)划痕形貌及声信号曲线^[73]

Fig. 9 Scratch acoustic emission morphologies and back scattered-electron image of TiN coating (a, b) and TiN/Ti multilayer coating (c, d)^[73]

包壳涂层的关键性能评价指标及主要研究方向,有必要对金属材料的氧化机理进行阐述。金属的氧化机制十分复杂,可分为两类:一是金属氧化膜不能完全覆盖金属表面,氧化过程由金属与环境中 O 元素的界面反应控制;二是金属氧化膜能够完全覆盖金属表面,具有将金属与环境中 O 元素隔离阻挡的作用,氧化膜的生长由反应物的扩散传质来控制。金属氧化膜生长速率可以用单位面积质量变化 ΔW 表示,以 ΔW 和时间 t 为横纵坐标作图,即可得到氧化动力学曲线。经过大量实验获得经验动力学曲线,可分为直线型(式(4))、抛物线型(式(5))和对数型(式(6))三类^[74]:

$$\Delta W = Dt \quad (4)$$

$$\Delta W^2 = Dt + C \quad (5)$$

$$\Delta W = D_0 + \log(Dt + 1) \quad (6)$$

式中, D 为氧化速率常数, C 、 D_0 为常数。

直线型关系表示金属氧化速率与氧化膜厚无关,氧化速率为常数,形成的氧化膜不具有保护性;抛物线型关系表示氧化膜可以致密覆盖金属表面,且此时氧化膜生长速率取决于传质速率(扩散速率),而浓度梯度又决定其扩散速率,因此氧化膜生长速率与膜厚成反比,此时氧化膜具有保护性;对数型关系表示相比于扩散速率控制的抛物线型,其氧化膜生长速率要更慢。

由于高密度的异质界面可以有效阻挡 O 元素的扩散,纳米多层涂层通常表现为抛物线型氧化动力学,具有比

单层涂层更加优异的抗氧化性。Barshilia 等^[75]利用拉曼光谱分别对 TiN/CrN 和 TiAlN/CrN 多层涂层退火前后的结构进行表征,探究多层涂层的抗氧化性能。拉曼光谱结果表明 TiN 单层涂层在 500 °C 退火后检测到了 TiO_2 峰,显示形成了 TiO_2 ; CrN 单层涂层在 600 °C 退火后检测到了 Cr_2O_3 峰,而 TiN/CrN 多层涂层在 800 °C 才观察到 TiO_2 和 Cr_2O_3 的拉曼光谱信号, TiAlN/CrN 多层涂层在高达 800 °C 时仍保持热稳定,在 900 °C 退火后才观察到氧化物的形成,表明了多层涂层具有出色的热稳定性及抗氧化性。

调制周期(两组元层厚度之和)对纳米多层涂层的抗氧化性能有重要影响。Li 等^[76]制备了 3, 6, 12, 24 个不同调制周期数的 Cr/CrN 多层涂层,上述涂层分别在 1000 °C 氧化 60 min 后,具有 24 个调制周期的样品表现出最低的氧化增重速率。氧化后的样品表面形貌如图 10 所示,周期数为 3 和 6 的样品涂层显示出局部微裂纹,而周期数为 24 的涂层表面未观察到裂纹。这是由于裂纹的产生与氧化过程中涂层与基体产生的热应力有关,随着周期数的增加,界面效应变得更加显著,而所谓界面效应就是指界面可以将热应力分散到每一层以降低应力集中,从而阻止裂纹产生。结合 EDS 点扫描分析,可知周期数为 3 和 6 的样品表面元素主要为 O, N 和 Zr,表明涂层已经失去保护作用,即具有调制周期数越多的涂层表现出越好的抗氧化性能。

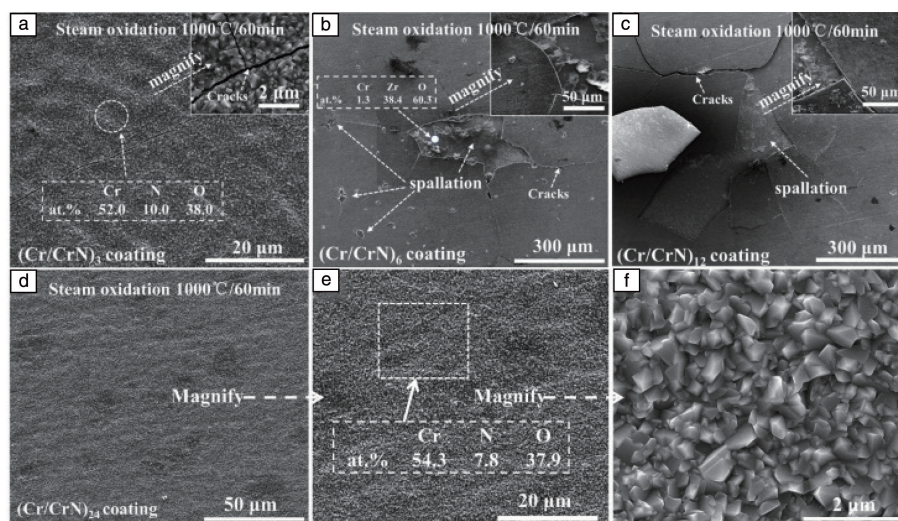


图 10 不同调制周期数的 $(\text{Cr/CrN})_n$ 多层涂层在 1000 °C 蒸汽氧化 60 min 后的表面 SEM 和 EDS 点扫描照片^[76]: (a) 3 个周期, (b) 6 个周期, (c) 12 个周期, (d) 24 个周期的涂层, (e, f) 图 10d 中表面涂层区域的放大照片

Fig. 10 Surface SEM and EDS point scan images of $(\text{Cr/CrN})_n$ multilayer coating after steam oxidation experiment at 1000 °C for 60 min^[76]: (a) $n=3$, (b) $n=6$, (c) $n=12$, (d) $n=24$, (e, f) magnified view of the coated surface region in figure 10d

通过调节调制比(两组元层厚度之比)也可以改变多层涂层的抗氧化性能。Lei 等^[77]制备了调制比为 1:1、1:2、1:3 的 3 组 TiAlN/ZrN 多层涂层,并分别在 500 和 800 °C 下空气退火 1 h 来评价涂层的高温抗氧化性。图 11 为 3 组样品在不同温度退火后的横截面 SEM 照片,可以看到在 500 °C 退火后,所有样品都保持了原始的多层结构;但在 800 °C 退火后,调制比为 1:1 的样品仍保持明显的调制结构,顶层有一些裂纹,调制比为 1:2 的样品从中间整体断裂,而调制比为 1:3 的涂层已经完全从基底上脱落,表明调制比为 1:1 的 TiAlN/ZrN 多层涂层具有最佳的抗高温氧化性能。这是由于 Zr 元素含量增高,会

使 Al 元素含量降低的同时减弱共价键的结合,从而使涂层抗氧化性能降低。调制比为 1:1 的样品, Zr 元素含量最少,界面密度最高,且界面可以有效阻挡 O 元素的扩散,因而具有更加出色的抗氧化性能。

4.3 耐腐蚀性能

锆合金核燃料包壳材料在核反应堆的服役工况极其苛刻,正常服役工况为高温、高压、腐蚀性化学溶剂和高辐射的环境,在此环境中,包壳材料会受到气相金属氧化物、高温高压水及裂变产物等介质的腐蚀。锆合金包壳受到的腐蚀可归纳为均匀腐蚀和点状腐蚀, Revie 和 Uhlig^[78]认为均匀腐蚀是一个内扩散的电化学过程,阳极

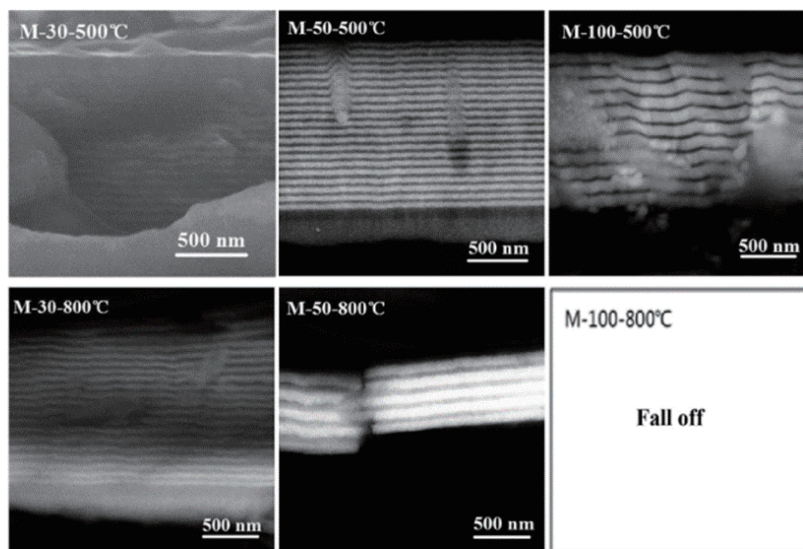


图 11 退火后 TiAlN/ZrN 涂层的横截面 SEM 照片^[77]

Fig. 11 Cross-sectional SEM images of the annealed TiAlN/ZrN coating^[77]

反应是 O^{2-} 扩散到氧化膜/金属基体界面, 与 Zr 金属发生反应生成 ZrO_2 , 阴极反应是电子扩散到介质/氧化膜界面将 H^+ 还原成 H 原子。而应力腐蚀是锆合金在反应堆中发生的局部腐蚀, Taylor 等^[79] 认为其本质是 O^{2-} 扩散到氧化膜/基体界面与基体反应生成 ZrO_2 , 阴极侧 H^+ 在氧化膜中发生还原反应生成 H 原子, 产物 H 原子在氧化膜中积累, 最终造成氢脆腐蚀。因此, ATF 包壳涂层还要具备优异的耐水热腐蚀性能。目前采用 PVD 技术制备的单层涂层都呈现出柱状晶晶体结构, 而腐蚀介质可以沿涂层的柱状晶晶界快速扩散, 大大削弱了单层涂层的耐腐蚀性能。多层结构设计的内部层/层界面可以打断柱状晶的生长, 使涂层变得致密, 有效阻挡腐蚀介质沿柱状晶晶界进入涂层对基体造成腐蚀, 进一步提高多层涂层的耐腐蚀性能。

众多相关研究报道了纳米多层涂层在耐腐蚀性能方面的优越性。Zhang 等^[29] 在 N36 锆合金表面制备了总厚度为 2 μm , 层厚分别为 5, 10 和 50 nm 的 $AlCrMoNbZr/(AlCrMoNbZr)_N$ 纳米多层涂层, 研究调制周期对涂层耐腐蚀性能的影响。在 360 $^{\circ}C/18.7$ MPa 的静态高温高压釜水环境中进行 30 d 的腐蚀性能测试, 所有多层涂层的腐蚀增重都显著低于没有涂层的锆合金样品, 且随着层厚的增加, 多层涂层增重逐渐减小。图 12 为腐蚀后多层涂层样品的横截面 SEM 照片及 EDS 线扫描图谱, 可以看到 O 信号穿透了层厚为 5 nm 的涂层样品, 并延伸到了基体上; 10 和 50 nm 的涂层样品中也观察到了 O 的渗透, 但是在基体上没有检测到 O 信号, 且 50 nm 涂层样品中 O 信号穿透深度仅为 1 μm , 表明较大调制周期的涂层表现出更加优异的耐腐蚀性能。分析认为内部的异质界面有效打断了涂层长直柱状晶的生长而实现了致密的细晶粒结构, 此外, 氮化物具有良好的化学惰性和高热稳定性, 单层氮化物层越厚, $AlCrMoNbZr/(AlCrMoNbZr)_N$ 多层涂层就具有越强的阻挡 O 元素扩散的能力, 耐腐蚀性越好。

Alat 等^[80] 在 ZIRLO 合金上制备了 $TiN/TiAlN$ 多层涂层, 并研究了正常运行工况 (360 $^{\circ}C/18.7$ MPa) 下 $TiN/TiAlN$ 涂层的耐水热腐蚀性能。90 d 的腐蚀性能测试结果表明 $TiN/TiAlN$ 多层涂层样品的腐蚀增重速率比无涂层 ZIRLO 样品小了 6 倍, 这是因为涂层最外层的 TiN 层和多层结构界面可以抑制 $AlO(OH)$ 相的形成, 减少了涂层中 Al 元素的消耗, 并且涂层内部的界面可以作为缺陷汇集处以及气孔的屏障, 从而使它具有出色的耐腐蚀性能。

4.4 抗辐照性能

锆合金包壳材料辐照稳定性对反应堆安全稳定运行至关重要, 服役过程中包壳要承受核反应产生的大量高

能粒子 (包括电子、质子、中子) 的辐照。辐照会引发高能粒子与内部原子发生弹性和非弹性碰撞, 在此过程中产生高密度的间隙原子和空位等点缺陷^[81]。此外, 裂变反应产生的大量中子还会与材料内部原子发生嬗变反应生成大量 He, 它们又会与空位结合形成 He 泡等缺陷。大量的辐照缺陷使材料产生辐照损伤, 如空洞肿胀、辐照蠕变、辐照硬化和脆化、各向异性生长等, 导致材料性能劣化, 威胁核反应堆安全运行和服役寿命。

材料内部的晶界、相界和自由表面可以作为有效的辐照缺陷陷阱, 因而抗辐照材料的设计和主要研究从获得高密度界面方向展开。纳米多层涂层内部高密度的异质界面和纳米晶界可以俘获、吸收和湮灭辐照产生的点缺陷, 抑制辐照过程中缺陷的形核和长大, 加速空位与间隙原子的复合, 使涂层表现出出色的抗辐照损伤性能。以往研究结果表明^[82-86], 经离子辐照后, 多层涂层中缺陷尺寸和分布具有明显的尺寸依赖性。Bhattacharyya 等^[87] 报道了在同等剂量、能量 $^3H^+$ 辐照条件下, Cu 单层涂层、Nb 单层涂层以及不同调制周期 Cu/Nb 多层涂层对 He 的溶解能力, 辐照后在 Cu、Nb 单层涂层内部发现了深度较大的位错环损伤区, 而在 Cu/Nb 多层涂层内部没有显示出任何明显的此类损伤。通过核反应分析测量样品辐照后的 $^3H^+$ 浓度, Cu/Nb 多层涂层中检测到氦气泡形成时的 He 浓度是 Cu、Nb 单层涂层中的 10 倍, 表明多层结构的异质界面在氦的溶解和缺陷吸收中起着重要作用。实验还发现多层涂层中形成气泡时的氦浓度大致与涂层内的界面数量成正比, 通过调整调制周期可以提高 Cu/Nb 多层涂层的抗辐照性能, 调制周期越小, 界面数量越多, 抗辐照性能越好。

此外, 纳米多层涂层组元的晶体结构类型对涂层的抗辐照性能也有很大的影响, 目前大多数研究集中在 FCC/BCC 多层体系上, 如 Cu/W、Cu/Nb、Ag/V 等, 因为 FCC/BCC 界面的晶格失配大, 可以增强多层涂层的辐照缺陷存储能力。但是 Chen 等^[83] 提出了一种新型的 BCC/BCC 界面类型的 Cr/W 多层涂层, 通过与 W 单层涂层作对比, 研究 Cr/W 多层涂层的抗辐照性能及辐照后表面形貌、力学性能的变化。用 3 MeV Xe^{20+} 离子对涂层进行区域辐照, 图 13 显示了涂层样品辐照与未辐照区域表面的高度差及样品的三维表面形貌, 可以看到 Cr/W 多层涂层的高度差要远小于 W 单层涂层的, 说明辐照导致 W 单层涂层产生了明显的肿胀现象, 但对多层涂层的辐照肿胀效应不明显。样品经辐照后, 硬度和弹性模量都比辐照前下降, 但是 Cr/W 多层涂层的下降量小于 W 单层涂层, 表明 BCC/BCC 界面结构的 Cr/W 多层涂层具有优异的抗辐照性能。

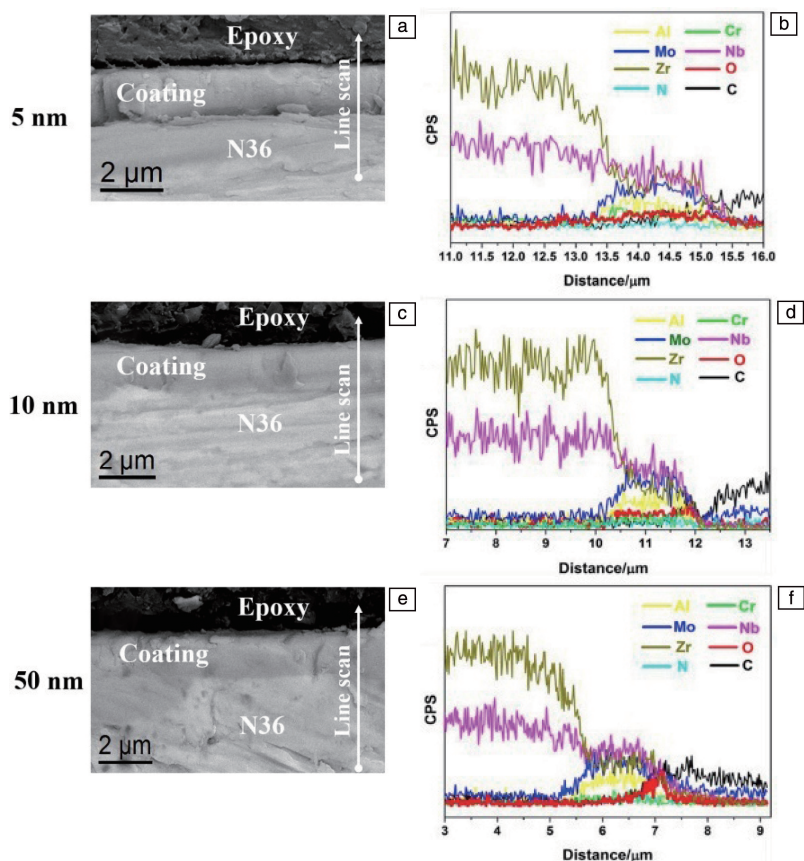


图 12 AlCrMoNbZr/(AlCrMoNbZr)N 多层涂层在高温高压釜试验 30 d 后的横截面 SEM 照片和相应的 EDS 横截面线扫描图谱^[29]

Fig. 12 Cross-sectional SEM images and corresponding EDS line spectra of the AlCrMoNbZr/(AlCrMoNbZr)N multilayer coatings after the autoclave test for 30 d^[29]: (a, b) 5 nm, (c, d) 10 nm, (e, f) 50 nm

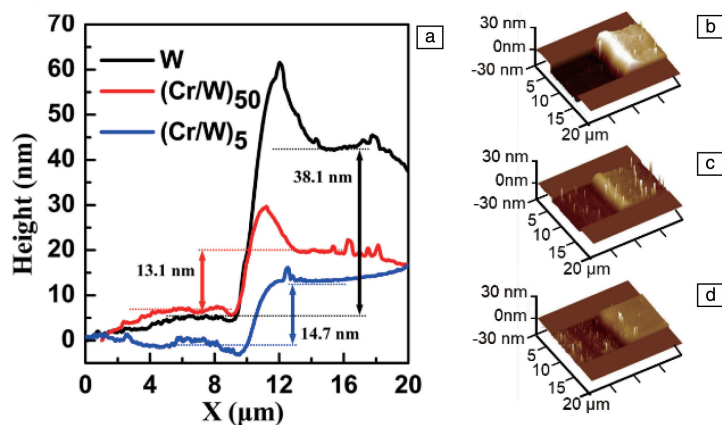


图 13 Xe²⁰⁺ 离子辐照对 W 单层涂层、Cr/W(5 nm) 多层涂层和 Cr/W(50 nm) 多层涂层的辐射诱导溶胀效应^[83]

Fig. 13 Radiation-induced swelling effect of pure W coating, Cr/W(5 nm) multilayered coating and Cr/W(50 nm) multilayered coating upon Xe ion irradiation^[83]: (a) height difference between irradiated and unirradiated regions, (b~d) 3D morphology of the half-area irradiated coatings

5 结 语

纳米多层涂层由于其独特的微观结构和优异的特征性能受到人们极大的关注, 在具有极端服役环境的机械加工、微电子、航天航空等工程领域中得到了广泛应用,

未来或将成为锆合金包壳表面事故容错涂层材料主要的研究对象。但目前对锆合金包壳表面纳米多层涂层的研究还不成熟, 仍处于探索积累数据阶段, 后续应组合不同组元材料来设计更多应用于锆合金包壳表面的纳米多层涂层材料。

调制周期和调制比是纳米多层涂层的两个基本结构参数,对涂层的服役性能具有显著影响。目前,对不同结构多层涂层的力学性能研究较多,但对涂层在核反应堆服役环境的抗高温氧化、抗辐照损伤、耐腐蚀性能,以及相关失效机制和氧化腐蚀机理,还需要进一步深入探索。总之,锆合金包壳涂层材料的结构设计和涂层工艺的选择是一个复杂过程,选择合理的制备方法,开发组织均匀致密且综合性能优异的多层涂层,才能满足反应堆核燃料包壳材料严苛的服役要求,实现高寿命、高性能关键核材料的应用与核燃料能量的高效利用。

参考文献 References

- [1] GUO Z, DAILEY R, FENG T, *et al.* Reliability Engineering & System Safety[J], 2021, 213: 107770.
- [2] DUAN Z, YANG H, SATOH Y, *et al.* Nuclear Engineering and Design[J], 2017, 316: 131–150.
- [3] FIELD K G, BRIGGS S A, SRIDHARAN K, *et al.* Journal of Nuclear Materials[J], 2017, 489: 118–128.
- [4] PINT B A. Corrosion Reviews[J], 2017, 35(3): 167–175.
- [5] DECK C P, JACOBSEN G M, SHEEDER J, *et al.* Journal of Nuclear Materials[J], 2015, 466: 667–681.
- [6] SHIMODA K, HINOKI T, KISHIMOTO H, *et al.* Composites Science and Technology[J], 2011, 71(3): 326–332.
- [7] JIANG J, MA X, WANG B. Corrosion Science[J], 2021, 193: 109870.
- [8] WISNIEWSKI M, MACARISIN D, DROBY S. Acta Horticulturae[J], 2010(877): 1577–1582.
- [9] ŠEVEČEK M, GURGEN A, SESHADRI A, *et al.* Nuclear Engineering and Technology[J], 2018, 50(2): 229–236.
- [10] 廖业宏, 彭振驯, 严俊, 等. 稀有金属材料与工程[J], 2023, 52(1): 291–299.
LIAO Y H, PENG Z X, YAN J, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering[J], 2023, 52(1): 291–299.
- [11] PARK J H, KIM H G, PARK J Y, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2015, 280: 256–259.
- [12] TERRANI K A, PARISH C M, SHIN D, *et al.* Journal of Nuclear Materials[J], 2013, 438(1–3): 64–71.
- [13] QI Z B, LIU B, WU Z T, *et al.* Thin Solid Films[J], 2013, 544: 515–520.
- [14] ALAT E, MOTTA A T, COMSTOCK R J, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2015, 281: 133–143.
- [15] MAIER B R, GARCIA-DIAZ B L, HAUCH B, *et al.* Journal of Nuclear Materials[J], 2015, 466: 712–717.
- [16] TANG C, STUEBER M, SEIFERT H J, *et al.* Corrosion Reviews[J], 2017, 35: 141–165.
- [17] ZHONG W, MOUCHE P A, HAN X, *et al.* Journal of Nuclear Materials[J], 2016, 470: 327–338.
- [18] DAUB K, van NIEUWENHOVE R, NORDIN H. Journal of Nuclear Materials[J], 2015, 467: 260–270.
- [19] KOEHLER J S. Physical Review B[J], 1970, 2: 547–551.
- [20] WAS G S, FOECKE T. Thin Solid Films[J], 1996, 286(1): 1–31.
- [21] 雷一明. 几种事故容错燃料包壳涂层的设计、制备与性能研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2021.
LEI Y M. Design, Synthesis and Properties of Protective Coatings for Accident Tolerant Fuels[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2021.
- [22] 张山山, 王锦标, 苏永要. 材料导报[J], 2014, 28(21): 147–154.
ZHANG S S, WANG J B, SU Y Y. Materials Reports[J], 2014, 28(21): 147–154.
- [23] TORQUATO S, HASLACH H. Applied Mechanics Reviews[J], 2002, 55(4): B62–B63.
- [24] ZHAO Y F, ZHANG J Y, WANG Y Q, *et al.* Nanoscale[J], 2019, 11(23): 11340–11350.
- [25] ZHAO Y, ZHANG J, WANG Y, *et al.* Science China Materials[J], 2020, 63(3): 444–452.
- [26] SYRTANOV M S, KASHKAROV E B, ABDULMENOVA A V, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2022, 439: 128459.
- [27] ZHAO C, ZHU Y, YUAN Z, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2020, 403: 126399.
- [28] ZOU Z, DAI S, WANG R, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2023, 466: 129616.
- [29] ZHANG W, TANG R, YANG Z B, *et al.* Journal of Nuclear Materials[J], 2018, 512: 15–24.
- [30] SHUAI J, ZUO X, WANG Z, *et al.* Ceramics International[J], 2020, 46(5): 6672–6681.
- [31] JIANG J, ZHAN D, LV J, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2021, 409: 126812.
- [32] HOLLECK H, LAHRES M, WOLL P. Surface and Coatings Technology[J], 1990, 41(2): 179–190.
- [33] DU J W, CHEN L, CHEN J, *et al.* Vacuum[J], 2020, 179: 109468.
- [34] BARSHILIA H C, SURYA PRAKASH M, POOJARI A, *et al.* Thin Solid Films[J], 2004, 460(1): 133–142.
- [35] XU Y X, CHEN L, PEI F, *et al.* Acta Materialia[J], 2017, 130: 281–288.
- [36] USLU M E, ONEL A C, EKINCI G, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2015, 284: 252–257.
- [37] SHEN S, LI H, WANG C, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2023, 455: 129230.
- [38] LI G, ZHANG L, CAI F, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2019, 366: 355–365.
- [39] HELMERSSON U, TODOROVA S, BARNETT S A, *et al.* Journal of Applied Physics[J], 1987, 62: 481–484.
- [40] CHANG C L, CHEN W C, TSAI P C, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2007, 202(4): 987–992.
- [41] 杨红艳, 陈寰, 张瑞谦, 等. 表面技术[J], 2022, 51(7): 87–97.
YANG H Y, CHEN H, ZHANG R Q, *et al.* Surface Technology[J], 2022, 51(7): 87–97.

- [42] BAO W, XUE J, LIU J X, *et al.* Journal of Alloys and Compounds [J], 2018, 730: 81–87.
- [43] 熊飞. 沉积参数对 Ti/TiN 纳米多层膜微观结构、界面结构和硬度的影响及其热稳定性[D]. 长春: 吉林大学, 2006.
- XIONG F. Effects of Deposition Parameters on Microstructure, Interfacial Structure and Hardness of Ti/TiN Nanolayered Coatings and Their Thermal Stability[D]. Changchun: Jilin University, 2006.
- [44] ZHANG T, LIAO H, HUANG W, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2023, 459: 129358.
- [45] WANG J J, CHANG S Y, OUYANG F Y. Surface and Coatings Technology[J], 2020, 393: 125796.
- [46] FAZI A, SATTARI M, STILLER K, *et al.* Journal of Nuclear Materials[J], 2023, 576: 154268.
- [47] PARK D J, KIM H G, JUNG Y I, *et al.* Journal of Nuclear Materials[J], 2016, 482: 75–82.
- [48] TSAI Y Z, DUH J G. Surface and Coatings Technology[J], 2005, 200(5/6): 1683–1689.
- [49] HE X, TIAN Z, SHI B, *et al.* Annals of Nuclear Energy [J], 2019, 132: 243–248.
- [50] CHEN W, LIN Y, ZHENG J, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2015, 265: 205–211.
- [51] GUAN X, WANG Y, ZHANG G, *et al.* Tribology International[J], 2017, 106: 78–87.
- [52] KIM H G, KIM I H, JUNG Y I, *et al.* Journal of Nuclear Materials [J], 2015, 465: 531–539.
- [53] YANG W M C, TSAKALAKOS T, HILLIARD J E. Journal of Applied Physics[J], 1977, 48: 876–879.
- [54] MISRA A, HIRTH J P, HOAGLAND R G. Acta Materialia [J], 2005, 53(18): 4817–4824.
- [55] ZHANG J Y, NIU J J, ZHANG X, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2012, 543: 139–144.
- [56] MISRA A, VERDIER M, LU Y C, *et al.* Scripta Materialia [J], 1998, 39(4): 555–560.
- [57] WEN S, ZONG R, ZENG F, *et al.* Acta Materialia[J], 2007, 55(1): 345–351.
- [58] CHEN Y, LIU Y, SUN C, *et al.* Acta Materialia [J], 2012, 60(18): 6312–6321.
- [59] FU E G, LI N, MISRA A, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2008, 493(1/2): 283–287.
- [60] WEI Q M, LI N, MARA N, *et al.* Acta Materialia[J], 2011, 59(16): 6331–6340.
- [61] LIU Y, BUFFORD D, WANG H, *et al.* Acta Materialia[J], 2011, 59(5): 1924–1933.
- [62] ZHU X Y, LIU X J, ZONG R L, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2010, 527(4): 1243–1248.
- [63] LIU Y, CHEN Y, YU K Y, *et al.* International Journal of Plasticity [J], 2013, 49: 152–163.
- [64] MCKEOWN J, MISRA A, KUNG H, *et al.* Scripta Materialia [J], 2002, 46(8): 593–598.
- [65] WEN S P, ZONG R L, ZENG F, *et al.* Journal of Materials Research [J], 2007, 22(12): 3423–3431.
- [66] SCHWEITZ K O, CHEVALLIER J, BØTTIGER J, *et al.* Philosophical Magazine A [J], 2001, 81(8): 2021–2032.
- [67] SCHWEITZ K O, GEISLER H, CHEVALLIER J, *et al.* MRS Online Proceedings Library [J], 1997, 505(1): 559–567.
- [68] ZHANG J Y, LIU Y, CHEN J, *et al.* Materials Science and Engineering: A [J], 2012, 552: 392–398.
- [69] WEN S P, ZENG F, GAO Y, *et al.* Scripta Materialia [J], 2006, 55(2): 187–190.
- [70] KNORR I, CORDERO N M, LILLEODDEN E T, *et al.* Acta Materialia [J], 2013, 61(13): 4984–4995.
- [71] 张金钰, 刘刚, 孙军. 中国材料进展 [J], 2016, 35(5): 374–380.
- ZHANG J Y, LIU G, SUN J. Materials China [J], 2016, 35(5): 374–380.
- [72] WANG Y Q, ZHANG J Y, LIANG X Q, *et al.* Acta Materialia [J], 2015, 95: 132–144.
- [73] YUAN Z, HAN Y, ZANG S, *et al.* Surface and Coatings Technology [J], 2021, 426: 127807.
- [74] 李铁藩. 金属高温氧化和热腐蚀 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 298.
- LI T F. High Temperature Oxidation and Thermal Corrosion of Metals [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 298.
- [75] BARSHILIA H C, RAJAM K S. Journal of Materials Research [J], 2004, 19(11): 3196–3205.
- [76] LI Z, LIU C, CHEN Q, *et al.* Corrosion Science [J], 2021, 191: 109755.
- [77] LEI Z, LIU Y, MA F, *et al.* Vacuum [J], 2016, 127: 22–29.
- [78] REVIE R W, UHLIG H H. Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering [M]. New York: Wiley, 1963.
- [79] Fundamental Aspects of Corrosion on Zirconium Base Alloys in Water Reactor Environments [C], Portland: International Atomic Energy Agency, 1989: 27–35.
- [80] ALAT E, MOTTA A T, COMSTOCK R J, *et al.* Journal of Nuclear Materials [J], 2016, 478: 236–244.
- [81] 刘思冕, 韩卫忠. 物理学报 [J], 2019, 68(13): 21–34.
- LIU S M, HAN W Z. Acta Physica Sinica [J], 2019, 68(13): 21–34.
- [82] ZHANG J Y, ZENG F L, WU K, *et al.* Materials Science and Engineering: A [J], 2016, 673: 530–540.
- [83] CHEN F, TANG X, HUANG H, *et al.* Applied Surface Science [J], 2015, 357: 1225–1230.
- [84] WU S H, CHENG P M, WU K, *et al.* International Journal of Plasticity [J], 2018, 111: 36–52.
- [85] CHEN Y, LI N, BUFFORD D C, *et al.* Journal of Nuclear Materials [J], 2016, 475: 274–279.
- [86] CHEN H H, ZHAO Y F, ZHANG J Y, *et al.* International Journal of Plasticity [J], 2020, 133: 102839.
- [87] BHATTACHARYA D, DEMKOWICZ M J, WANG Y Q, *et al.* Microscopy and Microanalysis [J], 2012, 18(1): 152–161.