

氮气调控微弧氧化：锆合金涂层的致密化与耐蚀性

纪若男¹, 魏大庆¹, 王庆宇¹, 李永昶¹, 张田¹, 杜青²

(1. 哈尔滨工程大学 核科学与技术学院, 哈尔滨 150001; 2. 哈尔滨理工大学 建筑工程学院, 哈尔滨 150080)

摘要: 核用锆合金在反应堆失水事故工况下易发生剧烈的锆水反应, 而传统微弧氧化(MAO)涂层因孔隙率高, 难以提供足够保护。本研究在微弧氧化过程中创新性地引入氮气, 利用氮气氛围抑制电弧集中, 实现涂层结构优化与氮元素掺杂。实验结果表明, 该方法成功制备出致密氧化锆涂层, 其孔隙率显著降至 4.96%(降幅 62%), 表面粗糙度降低, 且与基体结合紧密、无明显裂纹; 同步实现氮元素晶格固溶, 并形成特征性 Zr-O-N 键合结构。得益于此微观结构与化学组成的协同优化, 致密涂层在 0.1 mol/L LiOH 溶液中的腐蚀电流密度低至 $1.61 \times 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 较常规 MAO 涂层降低一个数量级。本研究证实, 氮气氛围可同步实现结构调控与化学改性, 为开发高性能事故容错锆合金包壳涂层提供了新途径。

关键词: 锆合金; 微弧氧化; 氮掺杂; 耐腐蚀性能

中图分类号: TG174

文献标志码: A

Nitrogen Modulation of Micro-arc Oxidation: Densification and Corrosion Resistance of Zirconium Alloy Coatings

Ji Ruonan¹, Wei Daqing¹, Wang Qingyu¹, Li Yongchang¹, Zhang Tian¹, Du Qing²

(1. Harbin Engineering University, College of Nuclear Science and Technology, Harbin 150001, China; 2. Harbin University of Science and Technology, School of Architecture and Civil Engineering, Harbin 150080, China)

Abstract: Zirconium alloys used in nuclear reactors undergo severe zirconium-water reaction during loss-of-coolant accidents. Conventional micro-arc oxidation (MAO) coatings, limited by their high porosity, offer insufficient protection. In this study, nitrogen was innovatively introduced into the MAO process to suppress arc concentration, thereby achieving simultaneous structural optimization and nitrogen doping of the coating. Experimental results demonstrate the successful fabrication of a dense zirconium oxide coating through this approach. The porosity is significantly reduced to 4.96% (representing a 62% reduction), surface roughness is decreased, and a tight, crack-free bond with the substrate is achieved. Simultaneously, nitrogen is incorporated into the crystal lattice, forming a characteristic Zr-O-N bonding structure. Benefiting from this synergistic optimization of the microstructure and chemical composition, the dense coating exhibits a corrosion current density as low as $1.61 \times 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ in a 0.1 mol/L LiOH solution, which is one order of magnitude lower than that of a conventional MAO coating. This work confirms that a nitrogen atmosphere can simultaneously facilitate structural regulation and chemical modification, providing a new pathway for developing high-performance accident-tolerant zirconium alloy cladding coatings.

Key words: zirconium alloy; micro-arc oxidation; nitrogen doping; corrosion resistance

核用锆合金(如 Zr-4)因其热中子吸收截面低和综合力学性能, 被广泛用作轻水堆燃料包壳材料^[1]

收稿日期: 2025-10-16; 收到修改稿日期: 2025-12-19; 网上出版日期: xxxx-xx-xx

基金项目: 基本科研业务费(2522050205A0015)

Fundamental Research Funds for the Academy of Sciences (2522050205A0015)

作者简介: 纪若男(1994-), 女, 博士研究生, 讲师. E-mail: 1327952321@qq.com

Ji Ruonan (1994-), female, PhD candidate, lecturer. E-mail: 1327952321@qq.com

通信作者: 魏大庆, 教授. E-mail: daqingwei@hrbeu.edu.cn

Wei Daqing, professor. E-mail: daqingwei@hrbeu.edu.cn

^{2]}。然而,反应堆若发生失水事故,包壳温度将急剧升高,导致锆与蒸汽发生剧烈反应,并在应急冷却过程中因脆化而破裂,从而增加放射性泄漏的风险^[3-4]。自2011年福岛核事故以来,开发具有更高事故容错能力的事事故容忍燃料成为重要研究方向,其中在锆合金表面制备防护涂层成为最具应用前景的技术途径之一^[5-7]。

微弧氧化(Micro-arc oxidation, MAO)是一种可在阀金属表面原位生长陶瓷涂层的表面技术,制备的涂层具有较高的结合力和耐磨损性^[8-14]。近年来,研究者尝试采用 MAO 技术提升锆合金的耐腐蚀性能,当前研究主要集中于电解液组分和电参数(如脉冲模式、电压、频率)等工艺变量的影响上^[15-19]。例如, Wang 等^[8]通过调控脉冲频率,系统分析了单脉冲能量对涂层形貌、厚度及耐蚀性能的影响规律; Li 等^[17]则通过在电解液中添加氧化石墨烯,成功制备出 ZrO₂ 复合涂层,显著提高了锆合金的耐腐蚀与抗摩擦性能。然而,上述研究均侧重于液相介质的调控,关于通过气相氛围设计以提升涂层性能的报道较为罕见。鉴于 MAO 过程涉及复杂的物理、化学与电化学交互作用,其工艺调控机制仍需深入探索。本研究提出在 MAO 过程中引入氮气(N₂)氛围,以期通过气相氛围设计同步实现涂层结构的优化与氮元素掺杂。该方法预期利用放电产生的高能等离子体环境使氮气发生解离,伴随的强烈吸热效应可瞬时耗散能量、抑制电弧过度集中,从而优化涂层生长并实现结构致密化。同时,解离过程中生成的活性氮物种可参与反应并掺入涂层,通过化学键合提升其耐腐蚀性能。然而,目前关于氮气氛围对锆合金 MAO 涂层生长行为与性能影响的系统研究仍缺乏,其作用机制尚不明确。

本研究系统考察了氮气氛围对 Zr-4 合金微弧氧化涂层的微观结构、物相组成及电化学腐蚀行为的影响。通过氮气调控微弧氧化工艺,旨在抑制电弧集中、优化涂层结构,并探索氮元素掺杂对涂层耐腐蚀性能的增强机制。研究将聚焦于阐明氮气在微弧氧化过程中的作用机理,为解决传统 MAO 涂层因孔隙率高导致的耐蚀性不足问题提供新的工艺路径与理论支持。

1 实验方法

1.1 试验用原材料

本研究选用 Zr-4 合金作为基体材料,线切割加

工成 10 mm × 10 mm × 2 mm 的试样后,依次采用 60#、400#和 800#碳化硅砂纸进行梯度打磨,随后置于无水乙醇中超声清洗 15 min 以去除表面污染物。

1.2 微弧氧化涂层制备工艺

研究采用高压脉冲电源(30 kW)进行微弧氧化处理。以 Zr-4 合金试样作为阳极,不锈钢板作为阴极。微弧氧化工艺参数设定为:电压 500 V,脉冲频率 600 Hz,占空比 8%,处理时间 10 min。电解液组成为: 25g/L Na₂SiO₃、3g/L KOH 和 5g/L (NaPO₃)₆(上海麦克林生化科技有限公司, AR)。为在放电反应区构建氮气氛围,将连接氮气瓶的细长胶管出口固定于阳极试样正下方约 1 cm 处,并以 5 L/min 的流速持续通入高纯氮气(纯度≥99.99%)。为区分不同工艺条件下制备的涂层,将氮气氛围中制备的样品命名为 MAO-N₂,常规工艺制备的样品命名为 MAO。

1.3 材料表征

使用场发射扫描电子显微镜(Helios Nanolab600i)观察涂层的表面和截面形貌,并利用能量色散光谱仪(EDS, EDAX Inc., Mahwah, NJ)分析成分和元素分布。使用配备 Cu K α 光源的 X 射线衍射仪(PANalytical Empyrean, 40 kV/40 mA, Netherlands)分析涂层的相组成。利用聚焦离子束系统(TESCAN AMBER)制备 TEM 分析用样品。利用扫描透射电子显微镜(STEM, FEI Talos F200x)在 200 kV 加速电压下进行选区电子衍射(SAED)和高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)分析。利用光学发射光谱(OES, 型号: OEMS22051)原位监测微弧氧化过程中的微弧放电特性。该设备的光谱分辨率为 1 nm,采集波长范围为 200~850 nm,以捕获放电等离子体中各元素的特征光谱峰。根据 NIST 原子光谱数据库确认光谱中每个波长对应的元素等离子体状态。使用 Hommel 粗糙度仪(HOMMEL TESTER T1000)表征涂层表面粗糙度。基于扫描电子显微镜获取的表面形貌图,采用 ImageJ 软件进行二值化处理,通过计算孔隙面积与统计区域总面积之比获得涂层的表面孔隙率。使用 TT230 涡流测厚仪在涂层表面随机测量至少 10 个点以记录涂层厚度。XPS 数据用 X 射线光电子能谱仪(Thermo Fisher Scientific K-Alpha)采集。

1.4 电化学性能测试

为模拟压水堆一回路冷却剂的碱性环境,基于核反应堆冷却剂中 LiOH 调节 pH 的实际工况,研

究选用 0.1 mol/L LiOH 溶液构建加速腐蚀环境体系, 以在实验室条件下高效评估涂层的长期耐蚀性能。电化学测试在室温(25 ± 1)°C 条件下采用 Gamry 600 型电化学工作站完成, 使用经典三电极系统: 以微弧氧化涂层试样为工作电极(WE, 暴露面积为 0.5 cm^2), 铂电极为对电极(CE), 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极(RE)。测试前, 将试样浸入 LiOH 电解液中, 在开路电位(OCP)下稳定 30 min 直至体系达到电化学稳态。在 $10^{-2} \sim 10^5 \text{ Hz}$ 频率范围内测试电化学阻抗谱(EIS), 借助 Zview 软件建立等效电路模型, 对 EIS 实验数据进行拟合分析。动电位极化曲线扫描区间为相对于 OCP 的 $-0.5 \sim 1.5 \text{ V}$, 扫描速率 1 mV/s 。

2 结果与讨论

2.1 涂层的微观结构特征

MAO 涂层与 MAO-N₂涂层的表面形貌如图 1 所示。两者均呈现典型的微弧氧化涂层的多孔结构特征, 但在孔隙尺寸分布及孔隙率方面存在显著差异。MAO 涂层表面孔洞尺寸分布较宽, 最大孔径可达数十微米, 经 ImageJ 软件定量分析, 其孔隙率为 12.95%。而 MAO-N₂涂层呈现更均匀、细小的孔隙结构, 孔隙率显著降低至 4.96%。这表明引入氮气氛围有效抑制了大尺寸放电弧斑的形成, 促进了放电过程的均匀性, 从而显著提高涂层的致密性。

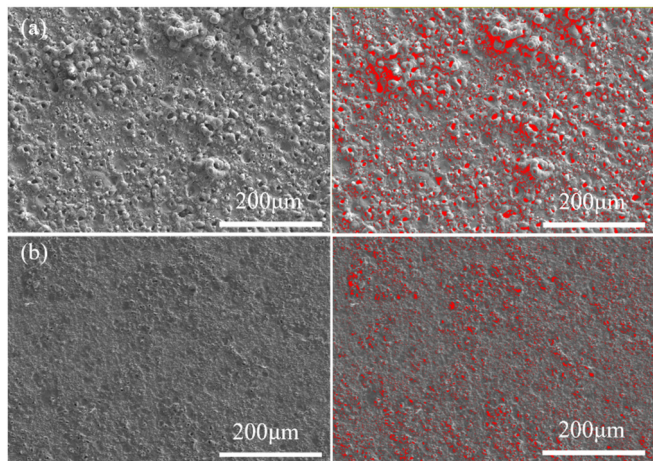


图 1 MAO 和 MAO-N₂涂层的微观形貌以及 ImageJ 二值化处理图

Fig. 1 Micro-morphologies and their ImageJ binarization processed images of MAO and MAO-N₂ coatings

(a) MAO; (b) MAO-N₂

从截面形貌(图 2)可以看出, MAO 涂层与铝合金基体界面存在微裂纹, 表明涂层与基体的结合力较差。相比之下, MAO-N₂涂层与基体结合良好, 未

观察到明显界面缺陷, 说明引入氮气氛围有效改善了涂层的界面结合性能。MAO 涂层和 MAO-N₂涂层的平均厚度分别为(9.8 ± 1.2)、(10.3 ± 0.9) μm 。两者厚度相近, 但表面粗糙度存在差异: MAO 涂层的粗糙度(R_a)为 $1.51 \mu\text{m}$, 而 MAO-N₂涂层降低至 $1.23 \mu\text{m}$ 。

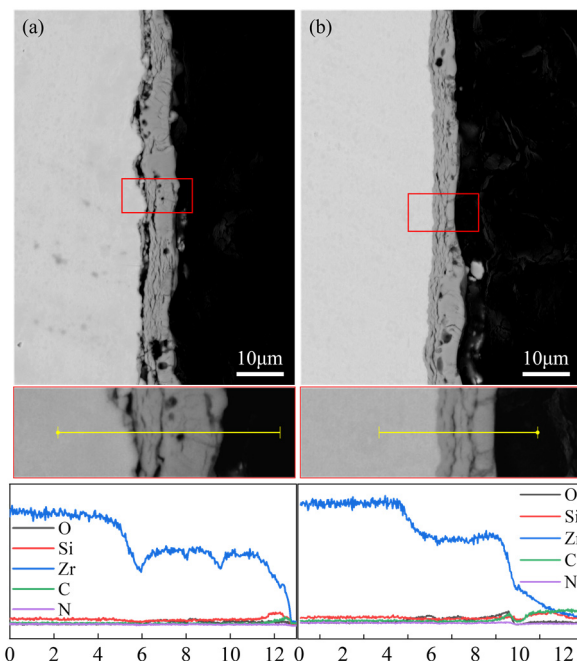


图 2 MAO 和 MAO-N₂涂层的截面形貌及元素能谱分析

Fig. 2 Cross-sectional morphologies and corresponding element distributions of MAO and MAO-N₂ coatings

(a) MAO; (b) MAO-N₂

2.2 涂层的物相组成与化学状态深度分析

光学发射光谱分析为氮气参与微弧放电过程提供了直接证据。氮气氛围下采集的微弧放电 OES 总谱(图 3(a))中可清晰观察到中性氮原子(N I)的特征谱线, 证实了通入的氮气在等离子体区被成功解离为活性氮物种。XRD 分析结果(图 3(b))显示, 两种涂层的主要晶相均为单斜相氧化锆($m\text{-ZrO}_2$), 衍射峰位与强度相近, 说明氮气氛围未引起涂层晶体结构的明显变化。为进一步探究氮气对物相组成的影响, 采用 XPS 进行了深度分析。XPS 全谱(图 4(a))显示, MAO 和 MAO-N₂涂层中均存在 Zr、O、C 和 N 的特征峰, 且 MAO-N₂涂层的 O1s 信号显著增强, 表明氧含量及化学环境发生变化。为确认氮元素的体相分布并排除表面吸附的干扰, 对 MAO 和 MAO-N₂涂层 Ar⁺溅射刻蚀(深度约 20 nm)后进行 XPS 分析(图 4(b, c))。结果显示: MAO 涂层刻蚀后 N1s 信号强度显著降低, 表明其氮元素主要来源于表面吸附; 而 MAO-N₂涂层刻蚀后氮信号保持稳定, 证明

氮元素已成功掺入涂层内部而非仅存在于表面。

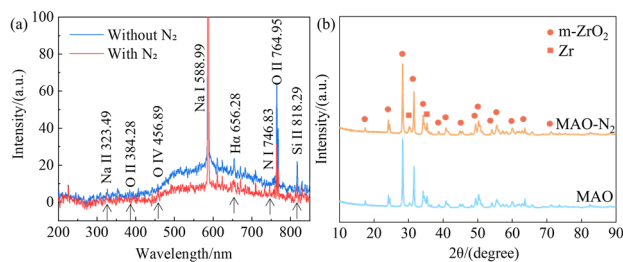


图3 OES 总谱(a)和涂层的 XRD 图谱(b)

Fig. 3 OES full spectra(a) and XRD patterns(b) of coatings

经 Shirley 背景扣除和 G-L 函数拟合分峰后,对 O1s、N1s 和 Zr3d 高分辨谱进行了分峰解析。O1s 谱(图 4(d))可解卷积为四个化学态: 530.4 eV 处的峰对应 ZrO_2 中的晶格氧, 531.2 eV 处的峰对应 Zr-O-N 结构中的氧, 532.5 eV 处的峰对应表面吸附的羟基($-\text{OH}$), 534.4 eV 处的峰来源于物理吸附水分子(H_2O)^[20]。MAO- N_2 涂层中出现 Zr-O-N 峰表明氮以化学键合形式进入氧化锆晶格。N1s 谱(图 4(e))进一步提供了氮的化学形态证据: MAO 涂层中仅在 399.9 eV(N-O)和 400.4 eV(含氮污染物)处出现特征峰, 而 MAO- N_2 涂层在 399.6 eV 处新增归属于 Zr-O-N 中氮的特征峰, 证明氮已成功掺入晶格, 这源于氮气等离子体解离生成的活性氮与熔融氧化锆反应^[21]。Zr3d 谱(图 4(f))显示, MAO 涂层仅存在一对 ZrO_2 中 Zr^{4+} 的特征双峰($\text{Zr3d}_{5/2}$ 为 182.6 eV, $\text{Zr3d}_{3/2}$ 为 185.0 eV); 而 MAO- N_2 涂层在略低的结合能处($\text{Zr3d}_{5/2}$ 为 182.0 eV, $\text{Zr3d}_{3/2}$ 为 184.3 eV)出现新峰, 归因于 Zr-O-N 结构中锆的化学位移^[20]。

XPS 分析结果表明, 氮元素已成功掺入涂层并形成特定化学态。为明确氮元素在涂层内部的分布与存在形式, 本研究进一步采用 FIB 样品制备技术并结合 TEM, 对 MAO- N_2 涂层近界面区域的微观结构与元素分布进行表征。

图 5(a)为涂层的 HAADF-STEM 图像及对应的 EDS 元素面分布结果, 涂层主要由 Zr、O、N 三种元素组成, 同时检测到 C 和微量 Si 元素(Si 来源于电解液)。Zr 与 O 元素分布高度一致, 表明涂层主体为氧化锆。值得注意的是, N 元素信号清晰可见且其分布与 Zr、O 信号空间重合良好, 说明氮已均匀掺入涂层内部, 而非仅存在于表层。

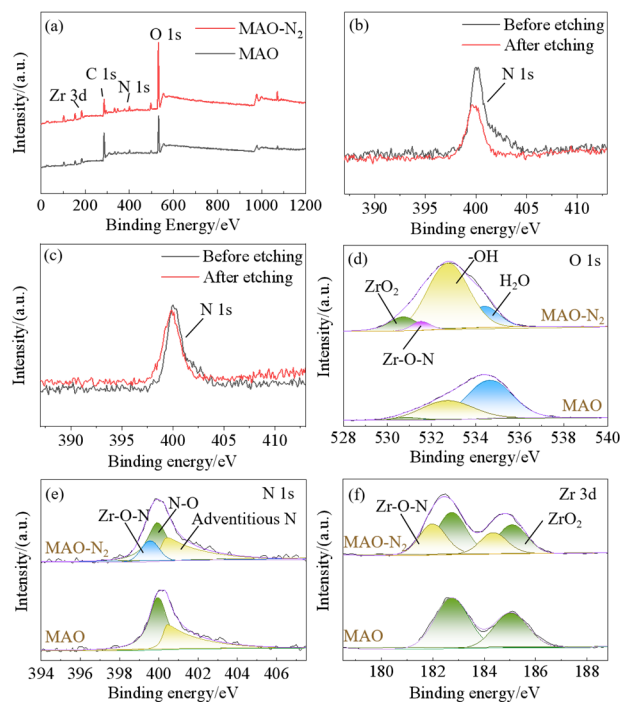


图4 MAO 和 MAO- N_2 涂层的 XPS 谱图

Fig. 4 XPS spectra of MAO and MAO- N_2 coatings

(a) XPS full spectra; N1s XPS spectra of MAO coating(b) and MAO- N_2 coating(c) before and after etching; (d) O1s, (e) N1s and (f) Zr3d XPS spectra of MAO and MAO- N_2 coating

表 1 所列的 EDS 定量分析结果显示, Zr、O、N 的原子分数分别为 35.32%、45.35%和 3.70%, 进一步证实该涂层为氮掺杂氧化锆材料。图 5(b, c)分别为对应区域的高分辨 TEM 图像和 SAED 图案。高分辨图像中可见清晰的晶格条纹, 测得其晶面间距与 m- ZrO_2 相符。结合 SAED 图案可确认涂层主要由晶态 m- ZrO_2 组成。该结果与 XRD 物相分析(图 3(b))的结论一致, 表明尽管引入了一定量的氮元素, 涂层仍保持良好的结晶状态, 晶体结构并未发生明显改变, 氮原子以固溶形式存在于氧化锆晶格中。

综上, 氮气氛围对微弧氧化涂层的改性源于其物理调控与化学掺杂的协同作用。其作用机理如下: 通过局域化供气在阳极表面建立的富氮环境, 在放电产生的高能等离子体环境中氮气发生解离。一方面, 该过程伴随强烈吸热效应, 能够瞬时耗散能量、抑制电弧过度集中, 从而优化涂层生长, 促进涂层结构致密化。另一方面, 解离生成的活性氮原子与熔融的锆、氧发生反应, 并在涂层快速凝固淬火过程中以固溶形式嵌入氧化锆晶格, 形成 Zr-O-N 键合结构。

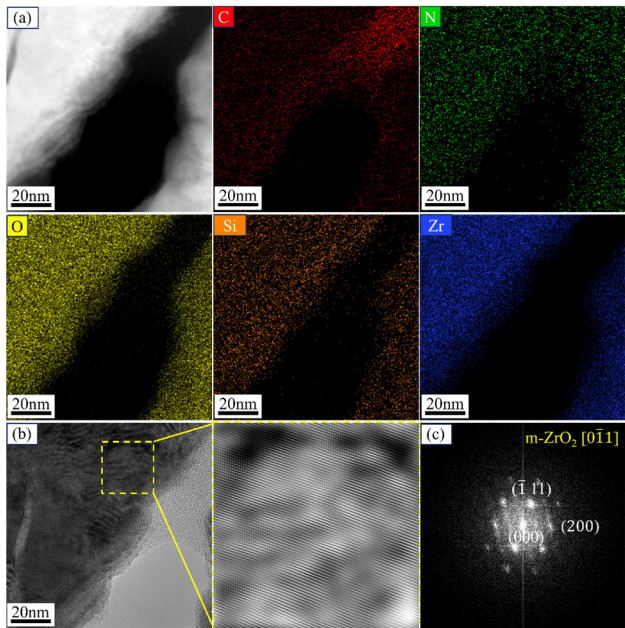


图 5 MAO-N₂涂层的 TEM 结果
Fig. 5 TEM results of MAO-N₂ coating
(a) TEM image and EDS mapping; (b) HRTEM image; (c) SAED patterns

表1 图5(a)所示区域的元素组成

Table 1 Chemical composition of the area presented in Fig. 5(a)					
5(a)					
	C	N	O	Si	Zr
Chemical composition/(%, in atom)	14.05	3.70	45.35	1.58	35.32

2.3 电化学腐蚀行为

图 6(a)展示了两种涂层在 0.1 mol/L LiOH 溶液中的动电位极化曲线,通过 Tafel 外推法拟合得到的腐蚀电位(E_{corr})与腐蚀电流密度(I_{corr})列于表 2。同时,表 2 中列出了阳极和阴极的塔菲尔斜率(分别为 b_a 和 b_c),它们描述了极化曲线在强极化区的线性部分斜率,是表征电极反应动力学的重要参数。通常, E_{corr} 越高代表材料在热力学上越稳定, I_{corr} 越低则代表动力学上腐蚀速率越慢^[22-27]。如表 2 所示,MAO-N₂的腐蚀电位($E_{\text{corr}} = -0.605$ V)相较于 MAO 涂层($E_{\text{corr}} = -0.175$ V)有所负移,而其 I_{corr} (1.61×10^{-8} A·cm⁻²) 较 MAO 涂层的 I_{corr} (5.51×10^{-7} A·cm⁻²) 降低了一个数量级以上。 I_{corr} 大幅下降表明 MAO-N₂涂层的腐蚀速率显著减缓,耐蚀性显著提升。 E_{corr} 的负移则可能源于涂层致密结构对阳极反应的抑制作用,导致腐蚀过程由阴极反应主导,从而引起混合电位负移^[28]。此外,MAO-N₂涂层具有更高的极化电阻($R_p = 1.371 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$),约为 MAO 涂层($R_p = 5.116 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$)的 2.7 倍,进一步证实了其更优异的耐腐蚀性。

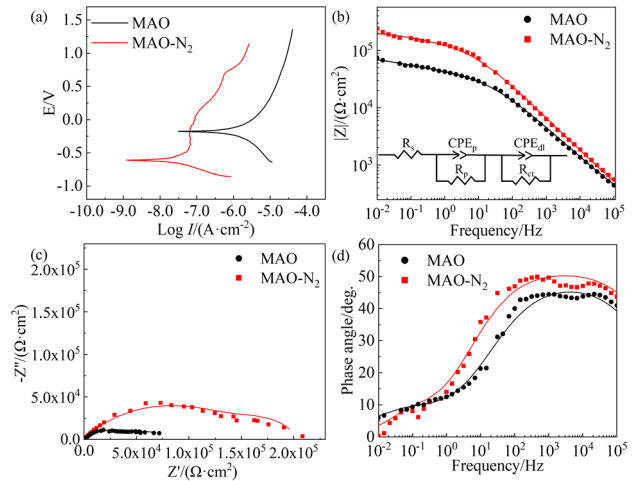


图 6 极化曲线和电化学阻抗谱测试结果
Fig. 6 Results of polarization curve and EIS tests
(a) Potentiodynamic polarization curves; (b) Bode plots of $|Z|$ vs. frequency and the equivalent circuit model; (c) Nyquist plots; (d) Bode plots of phase angle vs. frequency

表2 极化曲线分析结果

Table 2 Polarization analysis					
Coating	E_{corr}/V	$I_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	b_a/V	b_c/V	$R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
MAO	-0.175	5.51E-07	0.1944	-0.2004	5.116E06
MAO-N ₂	-0.605	1.61E-08	0.2287	-0.1576	1.371E07

图 6(b~d)展示了两种涂层的电化学阻抗谱测试结果。Bode 图(图 6(b))显示,MAO-N₂涂层在全频域内的阻抗模值($|Z|$)均高于 MAO 涂层,尤其在 0.01 Hz 低频区表现出更高的 $|Z|$ 值,表明其阻挡腐蚀介质渗透的能力更强。Nyquist 图(图 6(c))呈现两个容抗弧:高频区的容抗弧主要对应电解液在涂层孔隙中的输运过程,而低频区的容抗弧则主要对应涂层/基体界面的电荷转移过程。MAO-N₂涂层的两个容抗弧半径均显著大于 MAO 涂层,说明其腐蚀阻力更大。采用图 6(b)所示的等效电路模型对 EIS 数据进行拟合,相关参数列于表 3。其中, R_s 为溶液电阻, Q_p 和 R_p 共同描述了电解液与涂层多孔结构的相互作用,其中 Q_p 代表孔隙/电解液界面的电容(其指数 n_p ($0 < n_p \leq 1$) 表征该界面的弥散效应,越接近 1,界面越接近理想电容), R_p 代表电解液通过孔隙向内部渗透所遇到的阻力。 Q_{dl} 和 R_{ct} 则对应界面双电层电容(其指数 n_{dl} 的物理意义与 n_p 类似)和电荷转移电阻。拟合结果显示,MAO-N₂涂层的 R_p ($1.54 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$)显著高于 MAO 涂层($4.26 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$),表明腐蚀介质离子更难穿透其致密的涂层结构。同时,MAO-N₂涂层也表现出更高的电荷转移电阻,说明即使有少量介质到达界面,也难以引发腐蚀反应。两者的协同提升,共同证明 MAO-N₂涂层具有更优异的物理阻挡与电化学惰性,是其耐蚀性提高的关

键原因。

MAO-N₂涂层的优异电化学性能源于以下几方面的协同作用: 首先, 氮气氛围抑制了微弧放电过程中的剧烈电弧, 形成孔隙率更低、结构更致密的涂层, 为腐蚀介质渗透提供了有效的物理屏障; 其

次, 涂层与基体结合紧密且无界面微裂纹, 避免了常规 MAO 涂层因界面缺陷引发的局部腐蚀。此外, XPS 与 TEM 分析表明, 氮元素固溶于氧化锆晶格中形成 Zr-O-N 结构, 这种氮掺杂可能通过引入氧空位抑制阴离子迁移, 并提升涂层的化学稳定性。

表3 EIS 数据拟合结果
Table 3 Fitting Results of EIS Data

Coating	$R_s/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$R_p/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$Q_p/(\text{F}\cdot\text{cm}^{-2})$	n_p	$R_{ct}/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$Q_{dl}/(\text{F}\cdot\text{cm}^{-2})$	n_{dl}
MAO	82	0.42E+05	1.83E-06	0.55	3.92E+04	2.91E+03	0.50
MAO-N ₂	82	1.54E+05	9.20E-07	0.58	5.05E+04	3.75E-05	0.75

3 结论

本研究系统对比了锆合金表面常规微弧氧化涂层(MAO)与氮气调控微弧氧化涂层(MAO-N₂)的结构和性能。结果表明, 氮气显著改善了涂层的微观结构与界面结合状态: MAO-N₂涂层孔隙分布更均匀细小, 孔隙率由 MAO 涂层的 12.95%降至 4.96%, 表面粗糙度从 1.51 μm 减小至 1.23 μm, 且与基体结合紧密, 界面处未观察到明显微裂纹。同时, 氮气氛围成功实现氮元素掺杂(原子分数约 3.70%), 并形成 Zr-O-N 键合结构; 氮原子以固溶形式均匀分布在以晶态 m-ZrO₂为主的涂层基体中。结构优化与氮掺杂的协同作用使 MAO-N₂涂层在 0.1 mol/L LiOH 碱性环境中表现出更优异的耐腐蚀性能: 其腐蚀电流密度低至 $1.61\times10^{-8}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 较 MAO 涂层($5.51\times10^{-7}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$)降低一个数量级, 电荷转移电阻亦显著增大, 表明该涂层对腐蚀介质渗透与基体电化学腐蚀具有更优异的抑制能力。

参考文献:

[1] BAIR J, ASLE ZAEEM M, TONKS M. A review on hydride precipitation in zirconium alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 2015, **466**: 12.
[2] HONG X, MA F, ZHANG J, *et al.* Effect of hydride orientation on tensile properties and crack formation in zirconium alloy cladding tubes. *Journal of Nuclear Materials*, 2024, **596**: 155120.
[3] KIM H G, KIM I H, CHOI B K, *et al.* A study of the breakaway oxidation behavior of zirconium cladding materials. *Journal of Nuclear Materials*, 2011, **418(1)**: 186.
[4] JIA Y J, HAN W Z. Mechanisms of hydride nucleation, growth, reorientation, and embrittlement in zirconium: A review. *Materials*, 2023, **16(6)**: 2419.
[5] CHEN S L, HE X J, YUAN C X. Recent studies on potential accident-tolerant fuel-cladding systems in light water reactors. *Nuclear Science and*

Techniques, 2020, **31(3)**: 32.
[6] KURATA M. Research and development methodology for practical use of accident tolerant fuel in light water reactors. *Nuclear Engineering and Technology*, 2016, **48(1)**: 26.
[7] TERRANI K A. Accident tolerant fuel cladding development: Promise, status, and challenges. *Journal of Nuclear Materials*, 2018, **501**: 13.
[8] WANG W, LV K, DU Z, *et al.* Effect of discharge energy on micro-arc oxidation coating of zirconium alloy. *Materials*, 2024, **17(13)**: 3166.
[9] JI R, WANG S, ZHAO X, *et al.* TiO₂-BN/CNTs coating with radiative cooling and reduced friction. *Chemical Engineering Journal*, 2024, **493**: 152802.
[10] JI R, WANG S, ZOU Y, *et al.* Enhanced tribological performance of TiO₂-hBN/CNT double-layer coating by CNT-assisted plasma electrolytic oxidation with nanoparticles addition. *Tribology International*, 2024, **198**: 109885.
[11] LI G, MA F, LIU P, *et al.* Review of micro-arc oxidation of titanium alloys: Mechanism, properties and applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, **948**: 169773.
[12] WANG D, MA C, LIU J, *et al.* Corrosion resistance and anti-soiling performance of micro-arc oxidation/graphene oxide/stearic acid superhydrophobic composite coating on magnesium alloys. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2023, **30(6)**: 1128.
[13] ZHANG J, DAI W, WANG X, *et al.* Micro-arc oxidation of Al alloys: mechanism, microstructure, surface properties, and fatigue damage behavior. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, **23**: 4307.
[14] YAO W, WU L, WANG J, *et al.* Micro-arc oxidation of magnesium alloys: A review. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, **118**: 158.
[15] WANG M, LV K, DU Z, *et al.* Study on growth mechanism and characteristics of zirconium alloy micro-arc oxidation film. *Metals*, 2023, **13(5)**: 935.
[16] LI Z Y, CAI Z B, CUI X J, *et al.* Influence of nanoparticle additions on structure and fretting corrosion behavior of micro-arc oxidation coatings on zirconium alloy. *Surface and Coatings Technology*, 2021, **410**: 126949.

- [17] LI Z Y, CAI Z B, DING Y, *et al.* Characterization of graphene oxide/ZrO₂ composite coatings deposited on zirconium alloy by micro-arc oxidation. *Applied Surface Science*, 2020, **506**: 144928.
- [18] WANG Z G, CHEN W D, YAN S F, *et al.* Optimization of electrical parameters for micro-arc oxidation of zirconium hydride alloy. *Rare Metals*, 2022, **41**(7): 2324.
- [19] WANG Z G, CHEN W D, YAN S F, *et al.* Characterization of ZrO₂ ceramic coatings on ZrH_{1.8} prepared in different electrolytes by micro-arc oxidation. *Rare Metals*, 2022, **41**(3): 1043.
- [20] SHOAEL-RAD V, BAYATI M R, ZARGAR H R, *et al.* In situ growth of ZrO₂-Al₂O₃ nano-crystalline ceramic coatings via micro arc oxidation of aluminum substrates. *Materials Research Bulletin*, 2012, **47**(6): 1494.
- [21] MIRENGHI L, RIZZO A. An accurate quantitative X-ray photoelectron spectroscopy study of pure and homogeneous ZrN thin films deposited using BPDMS. *Applied Sciences*, 2023, **13**(3): 1271.
- [22] CHEN X W, LI M L, ZHANG D F, *et al.* Corrosion resistance of MoS₂-modified titanium alloy micro-arc oxidation coating. *Surface and Coatings Technology*, 2022, **433**: 128127.
- [23] HUANG S Y, CHU Y R, YANG S H, *et al.* Effect of pause time on microstructure and corrosion resistance in AZ31 magnesium alloy's micro-arc oxidation coating. *Surface and Coatings Technology*, 2023, **475**: 130164.
- [24] LI J X, CHEN J X, SIDDIQUI M A, *et al.* Enhancing corrosion resistance and antibacterial properties of ZK60 magnesium alloy using micro-arc oxidation coating containing nano-zinc oxide. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2025, **38**(1): 45.
- [25] LUO Q, YANG S, WANG P, *et al.* Influences of Sr(OH)₂ on the structure and corrosion resistance of micro-arc oxidation coatings formed on TC4 titanium alloy. *Materials and Corrosion*, 2025, **76**(3): 424.
- [26] ZHANG X, ZHANG T, LV Y, *et al.* Enhanced uniformity, corrosion resistance and biological performance of Cu-incorporated TiO₂ coating produced by ultrasound-auxiliary micro-arc oxidation. *Applied Surface Science*, 2021, **569**: 150932.
- [27] WANG Z hu, ZHANG J mei, LI Y, *et al.* Enhanced corrosion resistance of micro-arc oxidation coated magnesium alloy by superhydrophobic Mg-Al layered double hydroxide coating. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2019, **29**(10): 2066.
- [28] LIU B. Electrochemical corrosion behaviour of microarc oxidized film on 2A12 aluminium alloy. *Failure Analysis and Prevention*, 2020, **15**(05): 305.

