

CeN 薄膜表面 Cr 和 Ti 抗氧化涂层的制备与性能研究

罗凯 肖易 蒋琬玉 贾永峰 蒋玉苹 曹林洪* 符亚军
(西南科技大学材料与化学学院 绵阳 621000)

Preparation and Properties Research of Cr and Ti Oxidation Resistant Coatings on the Surface of CeN Thin Films

LUO Kai, XIAO Yi, JIANG Wanyu, JIA Yongfeng, JIANG Yuping, CAO Linhong*, FU Yajun
(School of Materials and Chemistry, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621000, China)

Abstract A 2 μm thick CeN film was prepared on a single-crystal silicon substrate using direct current magnetron sputtering, and the oxidation behavior of CeN in ambient air was investigated. Given the susceptibility of CeN to react with oxygen in the atmosphere, leading to degradation and decomposition, various thicknesses of Ti or Cr anti-oxidation coatings were deposited on CeN to enhance its oxidation resistance. The results revealed that Ti/CeN composite films were damaged and detached when exposed to ambient air for a short time. In contrast, a 2.4 μm Cr film covered on 2 μm CeN film can effectively extend the storage time of CeN in ambient air. Finally, the oxidation mechanism of the CeN and anti-oxidation layer composite films were discussed.

Keywords Magnetron sputtering, Cerium nitride, Antioxidant coating

摘要 采用直流磁控溅射在单晶硅基底上制备了 2 μm 厚的氮化铈(CeN)薄膜,并研究了 CeN 在大气环境中的氧化行为。鉴于 CeN 在大气环境中容易与氧气反应而劣化分解这一问题,在 CeN 上沉积了不同厚度的钛(Ti)或铬(Cr)抗氧化涂层以提高其抗氧化性能。实验结果表明,Ti/CeN 复合薄膜在大气环境中暴露较短时间内就会起皮脱落;2.4 μm Cr/2 μm CeN 复合薄膜可以有效地延长 CeN 在大气环境中的存放时间。最后,探讨了 CeN 与抗氧化层复合薄膜的氧化机理。

关键词 磁控溅射 氮化铈 抗氧化涂层

中图分类号: TB383

文献标识码: A

doi: 10.13922/j.cnki.cjvst.202312002

核能因其具有清洁高效的特点而被认为是现代社会最有前途的能源之一^[1]。在探讨下一代核反应堆燃料时,氮化铈(UN)由于其具有低热膨胀^[2]、高裂变密度^[3]、良好的热导率^[4]、高熔点^[5]以及与大多数潜在包层和冷却剂材料的兼容性等特性,而作为事故容错燃料备受关注^[6-7]。然而,尽管 UN 在许多方面具有潜力,但由于其具有一定的化学毒性和放射性^[8-9],在实验室直接进行 UN 实验存在一定的安全风险,并且成本较高。为了降低研发成本并减少对研究人员和环境的潜在伤害。通常可以考虑寻找一些理化性质与 UN 相近的替代材料进行探索,以降低成本、提高安全性,这将可能为核能技术的可持续发展铺平道路^[10-11]。

由于稀土元素铈(Ce)的价电子层结构与铀(U)相似,Ce 被认为是模拟 U 的较为理想的材料之一^[12-15]。迄今为止,国内外已展开了大量利用 Ce 模拟 U 的相关研究。Stennett^[16]利用 CeO₂代替二氧化铀(UO₂),进行 UO₂ 粉体的致密化行为研究;罗丽珠等^[17]研究探讨了利用金属 Ce 模拟替代铀元素 U 的可行性,分析认为金属 Ce 与 U 的氧化过程相似,即金属 Ce 与 U 的氧扩散方式相同,且二者有基本相同的表面氧化层结构;Logan Joyce 等^[18]利用 CeN 模拟了 UN 的烧结,利用一种快速加热系统极大程度的减少了 CeN 烧结过程中的氧化,制备的 CeN 球团致密度高且结构均匀。综上所述,已有大量研究证明 Ce 可以有效的替代 U 进行模拟研究。

收稿日期: 2023-12-04

基金项目: 四川省自然科学基金项目(23NSFTD0044); 中广核委托项目

* 联系人: E-mail: hyclh@yeah.net

与此同时,CeN 的理化性质在多个方面都与 UN 表现出良好的相似性。这些相似性包括熔点(UN 为 2757℃,CeN 为 2480℃^[19])、热膨胀系数(UN 为 $7.481\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$,CeN 为 $30\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ ^[20])、表面氧化过程以及氧化层结构^[18]等,CeN 也是用于模拟 UN 的良好候选材料^[21]。但是,由于 CeN 的化学性质非常活泼,这对 CeN 的研究和使用都造成了极大的困难。宛悦等^[22]研究了在 CeN 在大气环境下的氧化行为,发现 CeN 薄膜与氧气接触后短时间内便会粉化脱落。梁威等^[23]对 Ce 基片表面进行了氮化改性以提高 Ce 的抗腐蚀性能,但发现 CeN 本身便极易氧化,故在氮化处理后的样品表面进一步沉积陶瓷抗氧化层氮化钛(TiN),得到的复合薄膜有着良好的抗氧化性能。为了促进 CeN 模拟 UN 的研究,利用制备抗氧化膜层的方法来改善 CeN 薄膜的氧化腐蚀问题,以增强其在环境中的稳定性。

钛(Ti)和铬(Cr)由于其优异的性质,例如高机械强度^[24]、出色的热稳定性^[25]、在极端条件下良好的耐腐蚀性^[26]和内在的生物相容性,是生物医学、航空航天和许多工业应用中用作散装或涂层的重要候选材料^[27-28]。本文的研究将采用磁控溅射技术制备 CeN 薄膜,并利用磁控溅射在其表面制备 Cr

和 Ti 金属抗氧化膜层,研究这些膜层对 CeN 薄膜抗氧化性质的影响。探讨抗氧化膜层对 CeN 薄膜氧化行为的影响规律和机制。通过这项工作,希望为 CeN 模拟 UN 的研究以及相关应用提供有价值的参考。

1 实验部分

为了获得高质量的 CeN 薄膜和 Ti/Cr 抗氧化层,采用了一套超高真空磁控溅射镀膜系统,如图 1 所示。真空腔内的真空度保持在 $5\times 10^{-6}\text{ Pa}$ 以下,通入超纯氩气(99.999%)和超纯氮气(99.999%),采用直流磁控溅射在单晶硅(Si)衬底上制备 CeN。在 CeN 溅射完成之后,不打开真空室的情况下,继续在 CeN 上原位沉积 Ti/Cr 膜。详细制备参数见表 1。

2 结果与讨论

2.1 CeN 薄膜的制备

在不同溅射功率条件下制备的 CeN 薄膜 XRD 谱图如图 2 所示,所有样品均在暴露大气 10 min 内完成测试。将 XRD 图谱与 CeN 的标准 PDF 卡片(PDF#89-5220)和 CeO₂ 标准 PDF 卡片(PDF#43-1002)进行比较发现溅射功率从 50 W 到 200 W,XRD 图谱都仅存在 28.5°一个峰,28.5°处的峰对应

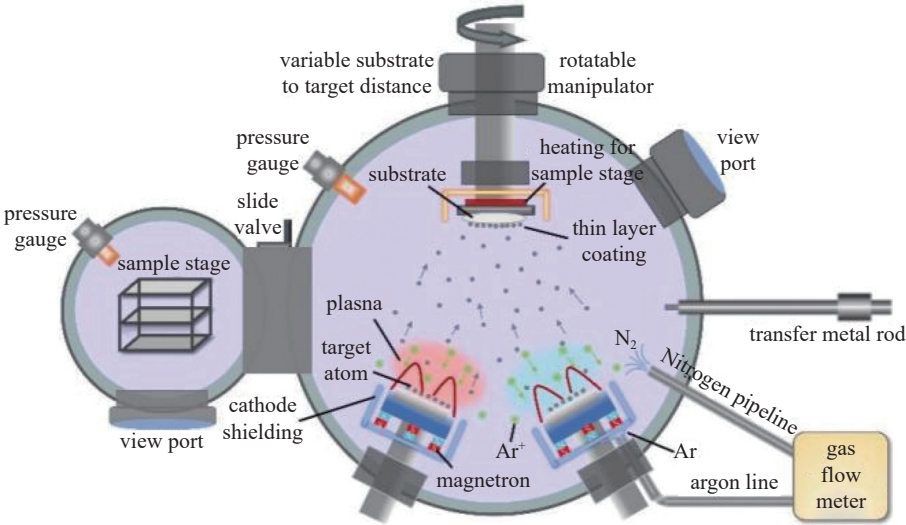


图1 超高真空磁控溅射原理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of magnetron sputtering

表 1 制备参数

Tab. 1 Preparation parameters

样品	靶材	薄膜厚度/ μm	溅射功率/W	氩气流量/(mL/min)	氮气流量/(mL/min)	工作气压/Pa	靶基距/cm
CeN	Ce	2	200	28	2	0.35	12
Ti	Ti	0.02/0.2/0.6/1.2/2.4	150	28	/	0.3	12
Cr	Cr	0.02/0.2/0.6/1.2/2.4	150	28	/	0.3	12

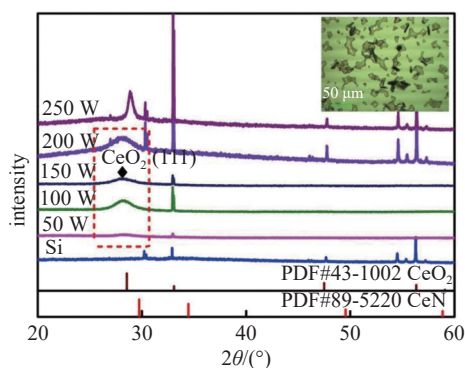


图2 不同溅射功率条件下制备的 CeN 薄膜 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of CeN films prepared under different sputtering power conditions

于 CeO_2 的 (111) 面,但随着功率升高到 250 W,特征峰明显右移至 29.1° ,这个峰对应于 CeN 的 (111) 面。

将 CeN 薄膜从真空室取出后,迅速放置在光学显微镜下观察。观察结果如图 2 插图所示,仅仅过去 5 min,薄膜便已完全氧化损坏。

2.2 Ti 抗氧化涂层的制备与性能

在单晶 Si 基底上研究了 Ti 单层薄膜的沉积工艺。为了模拟真实 U 部件表面实际沉积温度要求,作者在常温下制备了 Ti 膜,并选取 50 W、150 W 和 250 W 的溅射功率分别溅射 1 h 制备了 Ti 薄膜。其 XRD 图谱如图 3(a) 所示,当溅射功率为 50 W 时,

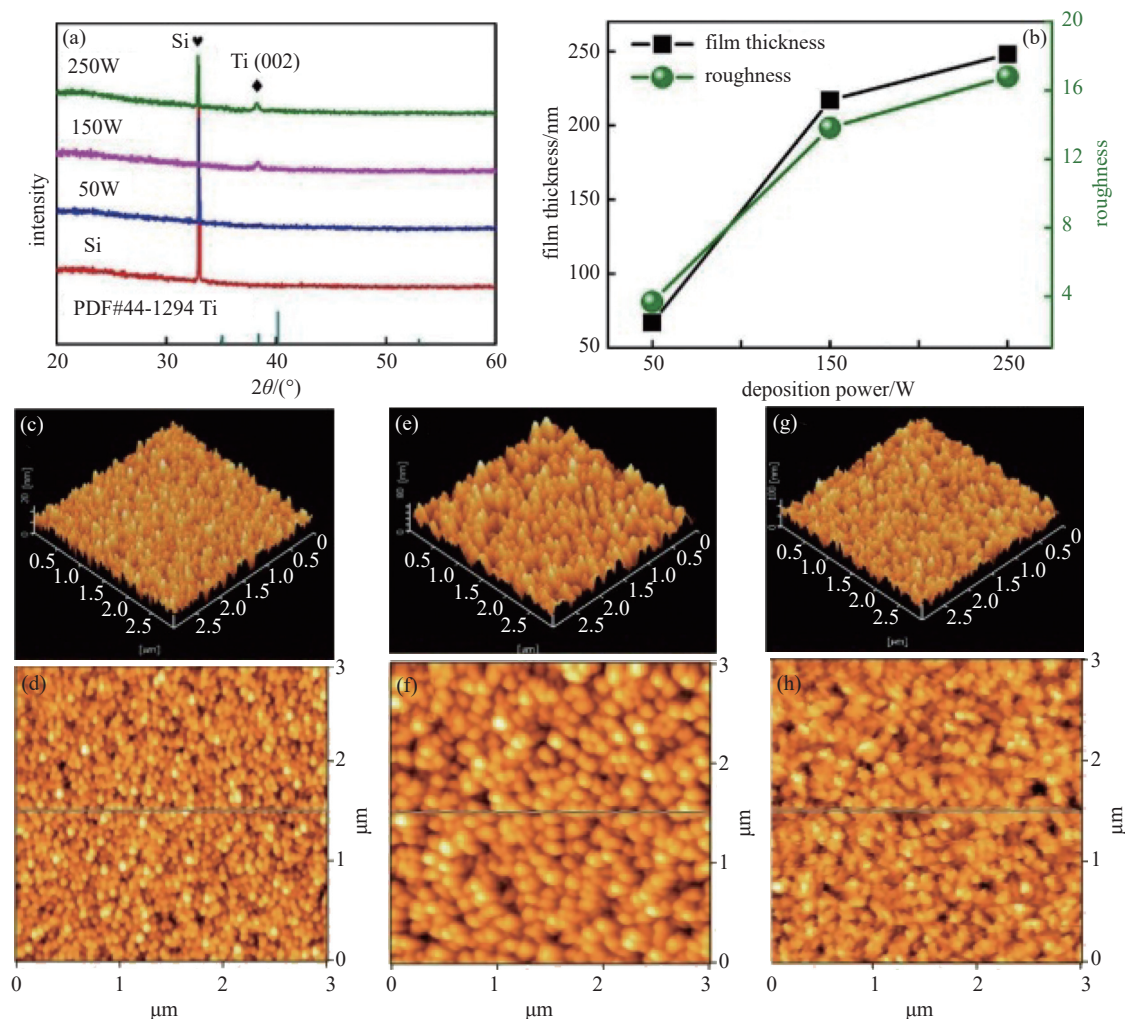


图3 Ti 薄膜 XRD 和 AFM 图。(a) 50 W、150 W、250 W 功率下制备的 Ti 薄膜的 XRD 图谱,(b) 50 W、150 W、250 W 功率下制备的 Ti 薄膜的表面粗糙度和厚度变化曲线。(c)和(d)、(e)和(f)、(g)和(h)分别对应 50 W、150 W、250 W 功率下制备的 Ti 薄膜的表面和 3D AFM 图像

Fig. 3 XRD and AFM images of Ti thin films. (a) XRD pattern of Ti thin films prepared at power levels of 50 W, 150 W and 250 W, (b) surface roughness and thickness variation curves of Ti thin films prepared at power levels of 50 W, 150 W and 250 W. (c) (d), (e) (f) and (g) (h) correspond to the surface and 3D AFM images of Ti thin films prepared at 50 W, 150 W and 250 W power, respectively

由于功率太低薄膜呈无定形态, XRD 图像中没有属于薄膜的衍射峰;而在 150 W 和 250 W 时,除 38.4° 的 Ti (002) 衍射峰外,未出现其他峰,表明此时薄膜沿(002)择优取向生长。

随着沉积功率的改变,薄膜的表面形貌和粗糙度同样发生了非常明显的变化。样品在不同沉积功率下的表面形貌如图 3(c)、(e)和(g)所示。当沉积功率为 50 W 时,样品表面均匀分布有小坑,但小坑深度较浅,薄膜整体较为均匀;当功率增加到 150 W 时,薄膜表面少量晶粒异常长大,导致粗糙度明显增加;当沉积功率继续增大到 250 W,样品较平整,无明显缺陷或大晶粒,但表面逐渐呈砂砾状,粗糙度增大,可能的原因是较大的功率导致薄膜的生长速率较快,从而导致其粗糙度增加。当沉积功率从 50 W 升高到 250 W 的过程中,表面粗糙度变化分别为 3.672 nm、13.82 nm 和 16.8 nm,如图 3(b)所示。由于 Ti 薄膜的溅射速率与薄膜粗糙度几乎呈正相关,考虑到最终需要微米级抗氧化层和尽可能低的粗糙度,最终选取 150 W 的功率制备 CeN 的抗氧化涂层。

采用 150 W 功率在 CeN 表面原位制备了不同厚度的 Ti 膜,在光学显微镜下观察其氧化过程,如图 4 所示。观察发现,所有样品在暴露大气后均出现了破损。如图 4(a)(b), 20 nm Ti/2 μm CeN 复合薄膜在接触空气后迅速粉化,其氧化速度甚至远快于单层的 CeN 薄膜。这可能是由于溅射的 Ti 抗氧化层在较薄时薄膜中存在少量的针孔,从而容易吸附空气中的氧气,对 CeN 的氧化起到一定的促进作用^[29-30]。如图 4(c)-(f)所示, 200 nm Ti/2 μm CeN 和 600 nm Ti/2 μm CeN 复合薄膜,薄膜表面尚未出现明显氧化现象时,薄膜界面处开始碎裂分解,并迅速扩散至整个薄膜。可能是当薄膜整体较为完好时,薄膜还有着较高的硬度,此时薄膜界面处的氧化导致结构被破坏,最后导致大面积碎裂。1.2 μm Ti/2 μm CeN 复合薄膜在接触空气后表面出现大量细密的小孔,且在 30 min 后薄膜表面出现大量隆起,且峰顶处有孔洞形成。由于 Ti 薄膜的表面存在空隙,这将利于氧气的进入从而导致 CeN 被氧化。而氧化过程中释放的氮原子又因为 Ti 薄膜表面氧化形成了致密的 TiO₂ 被困在氧化层内或界面处,从而产生气孔或分层,导致薄膜表面形成大量隆起^[31]。而 2.4 μm Ti/2 μm CeN 复合薄膜随着在空气中暴露

时间的增加,表面从光滑平整逐渐变得粗糙,并生成少量孔洞,且薄膜也出现了轻微起伏。室温下制备的金属 Ti 薄膜无法对 CeN 薄膜起到有效的保护,可能主要是由于制备温度较低,薄膜的整体致密度较差,且 Ti 本身容易吸附空气中的氧气,从而导致了底层 CeN 的氧化。

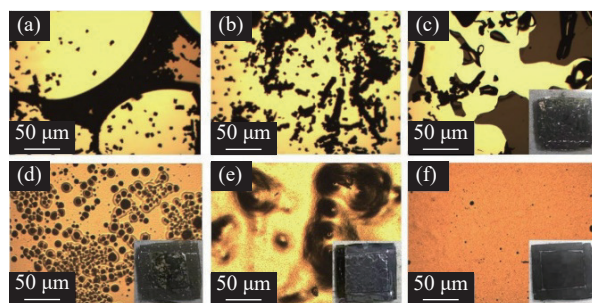


图4 Ti/CeN 复合薄膜的光学显微镜和宏观图像。(a)、(b) 为 20 nm Ti/CeN 复合薄膜在光学显微镜下 1 min 内连续拍摄图像;(c)(d)(e)(f)为 200 nm Ti/CeN、600 nm Ti/CeN、1.2 μm Ti/CeN 和 2.4 μm Ti/CeN 复合薄膜在大气环境中暴露 30 min 光学显微镜图像和宏观图像

Fig. 4 Optical microscopy and macroscopic images of Ti/CeN composite thin films. (a) and (b) show the images of 20 nm Ti/CeN composite thin film taken under an optical microscope for 1 minute, (c) (d) (e) (f) 200 nm Ti/CeN, 600 nm Ti/CeN, 1.2 μm Ti/CeN and 2.4 μm Ti/CeN composite films exposed to atmospheric environment for 30 minutes

2.3 Cr 抗氧化涂层的制备与性能

同样的,首先在 Si 基底上制备了 Cr 单层薄膜,分别选用了 50 W、150 W 和 250 W 这三种溅射功率分别溅射 1 h, Cr 的 X 射线衍射图谱如图 5(a)所示。可以看到,三种功率下的 Cr 薄膜都只有 44.39° 一个特征峰,与 Cr 的 PDF# 06-0694 比对一致。提高沉积功率后, Cr 的沉积速度提高,导致 Cr 厚度明显增加,所以在增加溅射功率后, Cr 的衍射峰显著增强。

为了更好的研究 Ti 和 Cr 作为 CeN 抗氧化层的区别,同样使用了原子力显微镜对 Cr 薄膜进行了表征,如图 5(c)-5(h)所示。相较于 Ti 薄膜, Cr 薄膜表面要更为平整致密,且在增加功率之后,粗糙度也只是略有增加。可能是因为 Cr 的溅射速率约 3 倍于 Ti 的溅射速率,较快的溅射速率可以在同样的时间内获得更厚的抗氧化层,如图 5(b)所示,这也使得 Cr 在工业上有更广阔的运用。考虑到最终

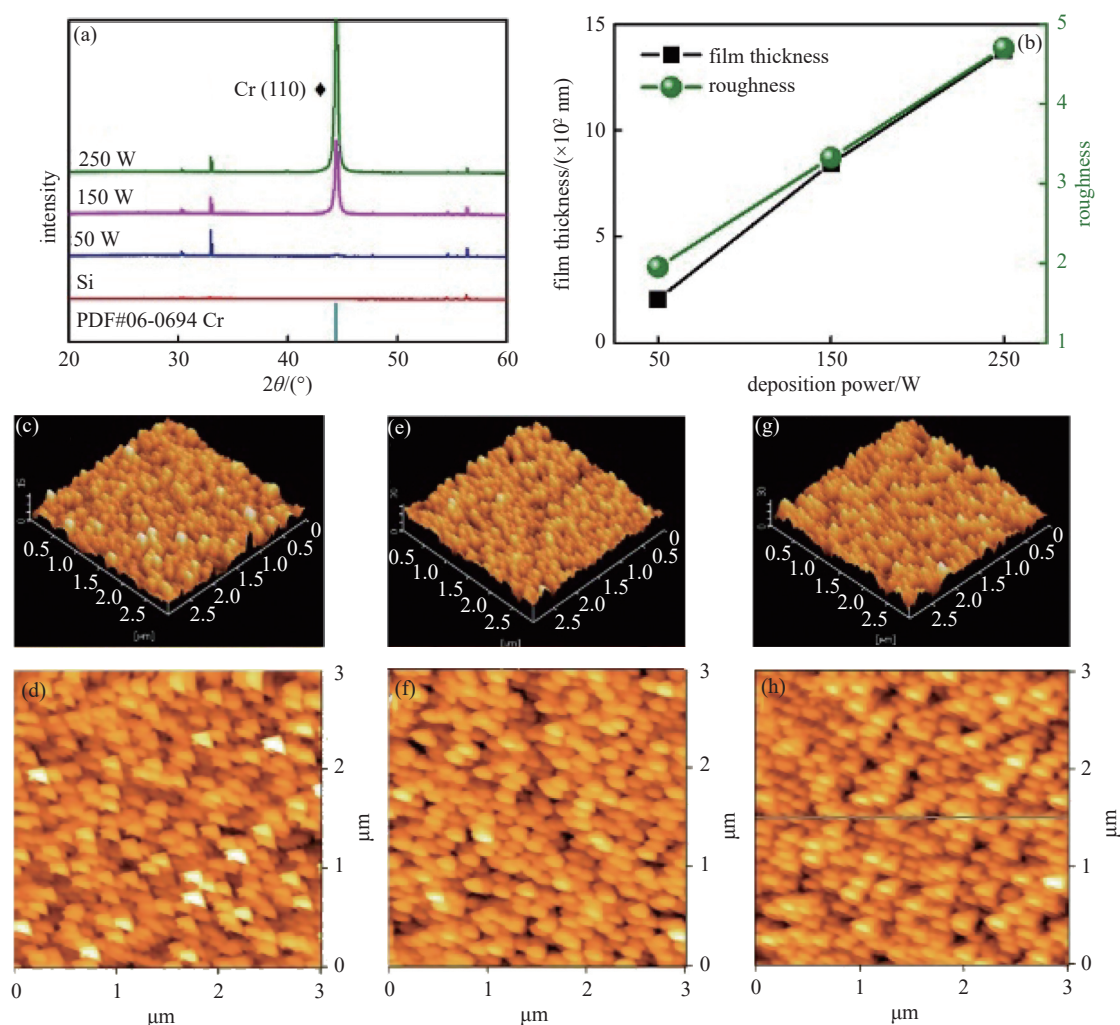


图5 Cr 薄膜 XRD 和 AFM 图。(a)为 50 W、150 W、250 W 功率下制备的 Cr 薄膜的 XRD 图谱, (b)为 50 W、150 W、250 W 功率下制备 Cr 薄膜表面粗糙度和厚度变化曲线, (c)(d)、(e)(f)、(g)(h)分别是 50 W、150 W、250 W 功率下制备的 Cr 薄膜的表面和 3D AFM 图像

Fig. 5 XRD and AFM images of Cr thin films. (a) shows the XRD patterns of Cr films prepared at 50 W, 150 W and 250 W power, (b) the surface roughness and thickness change curves of Cr films were prepared at 50 W, 150 W and 250 W power, (c) (d), (e) (f) and (g) (h) are surface and 3D AFM images of Cr films prepared at 50 W, 150 W and 250 W power, respectively

需要较厚的抗氧化层,同时也需要抗氧化层有比较低的粗糙度,所以本文后续 Cr 薄膜沉积过程均采用溅射功率 150 W 条件制备。

利用磁控溅射在 CeN 上制备了不同厚度的 Cr 抗氧化层,在保持 CeN 厚度不变的情况下,分别制备了 5 种厚度的 Cr 抗氧化层,即 20 nm Cr/2 μ m CeN、200 nm Cr/2 μ m CeN、600 nm Cr/2 μ m CeN、1.2 μ m Cr/2 μ m CeN 和 2.4 μ m Cr/2 μ m CeN,分析比较 5 种样品的抗氧化性能,希望获得对 CeN 保护效果最优的薄膜体系。

图 6 给出了磁控溅射沉积制备的不同厚度的 Cr/CeN 双层复合薄膜的 X 射线衍射图谱,所

有样品均在接触空气后 10 min 内测试。可以看到随着溅射时间的增加, Cr 的(110)衍射峰有着明显的增强,由于变量仅仅是溅射时间,推测衍射峰增强的主要贡献是来源于厚度的增加。图 6(b)是 5 组 Cr/CeN 复合样品的 20°~35°的 X 射线衍射图谱的局部放大图,从 20 nm 到 1.2 μ m 的 Cr/CeN 复合薄膜可以看出,样品的衍射峰从一开始的 CeO₂ (111)面逐渐向 CeN 的(111)面移动,而 2.4 μ m 的 Cr/CeN 抗氧化层在 25°到 30°未出现任何峰,可能是由于此时 Cr 膜太厚,削弱了 CeN 的衍射信号。

图 7 为在 CeN 上沉积不同厚度的 Cr 薄膜表面的光学显微镜图片和实物照片。从图 7(a)中可以

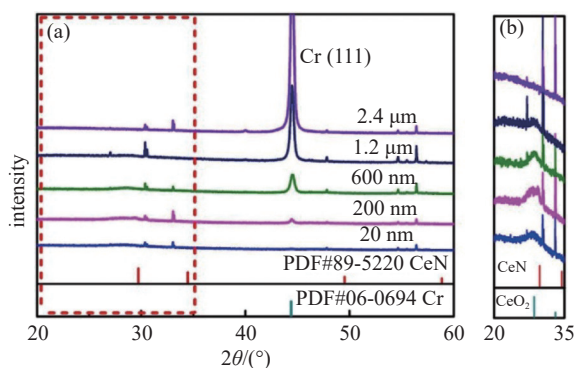


图6 Cr/CeN 复合薄膜 XRD 图。(a)不同厚度制备的 Cr/CeN 复合薄膜 XRD 谱图, (b)不同厚度制备的 Cr/CeN 复合薄膜局部缩放 XRD 谱图

Fig. 6 XRD pattern of Cr/CeN composite thin films. (a) XRD patterns of Cr/CeN composite films prepared with different thicknesses. (b) local scaling XRD patterns of Cr/CeN composite films prepared with different thicknesses

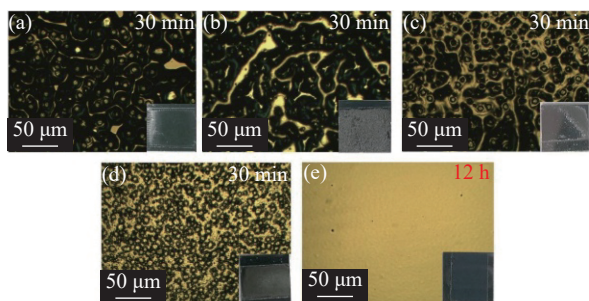


图7 Cr/CeN 复合薄膜的光学显微镜和宏观图像。(a)、(b)、(c)、(d)分别是 20 nm、100 nm、600 nm、1.2 μm Cr/2 μm CeN 复合薄膜暴露大气 30 min 的光学显微镜图像和宏观图像, (e)为 2.4 μm Cr/2 μm CeN 复合薄膜暴露大气 12 h 后的光学显微镜图像和宏观图像

Fig. 7 Optical microscopy and macroscopic images of Cr/CeN composite thin films (a), (b), (c) and (d) are optical microscope images and macro images of 20 nm, 100 nm, 600 nm, 1.2 μm Cr/2 μm CeN composite films exposed to the atmosphere for 30 minutes, respectively, (e) optical microscope images and macroscopic images of 2.4 μm Cr/2 μm CeN composite films exposed to atmosphere for 12 hours

看出, 20 nm 的 Cr/2 μm CeN 复合薄膜在 30 min 时, 表面就已出现大量细密的凸点。且薄膜表面已开始大面积起皮脱落, 基片表面仅残余少量薄膜。而 200 nm Cr/2 μm CeN、600 nm Cr/2 μm CeN、1.2 μm Cr/2 μm CeN 复合薄膜在 30 min 后, 薄膜表面都出现了大量细密的气孔, 从宏观图片也可以看到, 薄

膜此时已发生不同程度脱落。2.4 μm Cr/2 μm CeN 复合薄膜可以在大气环境中存放 12 h 而不发生明显变化, 如图 7(e) 所示。

为进一步探究 2.4 μm Cr/2 μm CeN 复合薄膜的氧化行为, 对 Cr/CeN 复合膜的截面和表面进行了 SEM 测试, 如图 8 所示。与单独溅射 Cr 相比, Cr/CeN 复合薄膜中 Cr 的表面形貌要稍显稀疏, 从截面看复合薄膜有着清晰的界面, 且 CeN 形貌成无定形状态, Cr 有着明显的柱状生长形貌, 这样氧分子可能从这些空隙中进入薄膜内部, 从而导致 CeN 的失效。基于以上分析, 提出了一种 CeN 复合薄膜一种可能的氧化机制, 如图 9 所示, 由于复合薄膜中 Cr 不够致密的表面形貌使其无法形成致密的保护层以阻止氧气进入, 而氧气从薄膜的间隙中进入后首先与 CeN 薄膜表面发生物理吸附, 随之 CeN 薄膜与氧反应生成 Ce 氧化物, O 原子取代了 N 原子后, 形成的氧化物 (CeO_2) 与 CeN, 使薄膜内部出现大量的晶格畸变, 体系混乱度增加, 稳定性降低。同时被氧取代的过量的氮原子可以积累沿晶界迁移, 结合形成氮气, 最后导致表面气孔的形成。

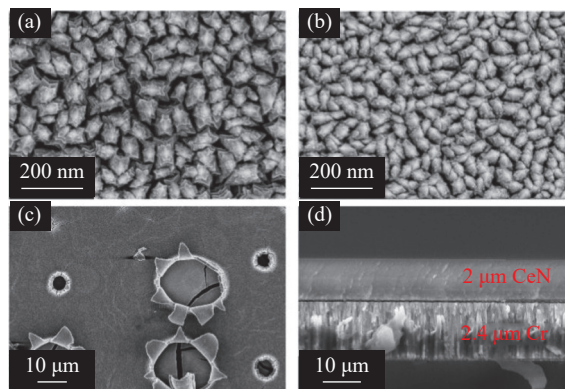


图8 Cr/CeN 复合薄膜 SEM 图。(a)2.4 μm Cr/2 μm CeN 复合薄膜表面形貌, (b)Si 基片上沉积 Cr 表面形貌, (c)、(d)大气环境中暴露 12 h 后 2.4 μm Cr/2 μm CeN 表面和截面形貌

Fig. 8 SEM image of Cr/CeN composite films. (a) Surface morphology of 2.4 μm Cr/2 μm CeN composite film, (b) the surface morphology of Cr deposited on Si substrate, (c), (d) surface and cross section morphology of 2.4 μm Cr/2 μm CeN after exposure to atmospheric environment for 12 hours

3 结论

本文通过磁控溅射在 CeN 表面沉积 Ti 或 Cr

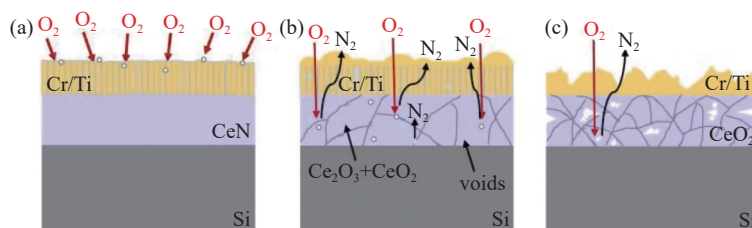


图9 CeN 复合薄膜氧化机理示意图 (a)、(b)、(c)为随着与氧气接触时间增加,薄膜发生的变化

Fig. 9 Schematic diagram of oxidation mechanism of CeN composite film (a) (b) and (c) represent the changes that occur in the thin film as the contact time with oxygen increases

薄膜,研究其对 CeN 薄膜氧化的保护作用。在 CeN 上沉积 Ti 抗氧化层,由于 Ti 对氧的吸附作用强,当 Ti 薄膜较薄时,Ti 可能会加快 CeN 与氧气的反应;而当 Ti 薄膜较厚时,Ti 粗糙的表面无法有效的阻挡氧气进入,故在 CeN 表面沉积 Ti 不能有效提高 CeN 的抗氧化性能。在 CeN 上沉积 Cr 抗氧化层,当 Cr 层较薄时依然无法使 CeN 在大气环境中长期保存;当在 $2\text{ }\mu\text{m}$ CeN 上沉积 $2.4\text{ }\mu\text{m}$ Cr 薄膜可以使 CeN 在大气中存放超过 12 h,成功提高了 CeN 的抗氧化性能。本文的结果也表明,通过进一步提高 Cr 抗氧化涂层的致密度和厚度将有利于实现对 CeN 薄膜的有效保护,从而为 CeN 模拟 UN 的研究提供支撑。

参 考 文 献

- [1] Murray R L, Holbert K E. Nuclear energy: an introduction to the concepts, systems, and applications of nuclear processes (7th edition)[M]. Amsterdam: Elsevier, 2015.
- [2] Hayes S L, Thomas J K, Peddicord K L. Material property correlations for uranium mononitride: I. Physical properties[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1990, 171(2-3): 262-270
- [3] Besmann T M, Ferber M K, Lin H T, et al. Fission product release and survivability of UN-kernel LWR TRISO fuel[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2014, 448(1-3): 412-419
- [4] Suzuki Y, Arai Y. Thermophysical and thermodynamic properties of actinide mononitrides and their solid solutions[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1998, 271-273: 577-582
- [5] Olson W M, Mulford R N R. The decomposition pressure and melting point of uranium mononitride[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1963, 67(4): 952-954
- [6] Youinou G J, Sen R S. Impact of accident-tolerant fuels and claddings on the overall fuel cycle: a preliminary systems analysis[J]. *Nuclear Technology*, 2014, 188(2): 123-138
- [7] Karoutas Z, Brown J, Atwood A, et al. The maturing of nuclear fuel: past to accident tolerant fuel[J]. *Progress in Nuclear Energy*, 2018, 102: 68-78
- [8] Osaka M, Miwa S, Tachi Y. Simple fabrication process for CeO₂-MgO composite as surrogate for actinide-containing target for use in nuclear fuel[J]. *Ceramics International*, 2006, 32(6): 659-663
- [9] Tennery V J, Botts J L. The chemical characterization of uranium nitrides[J]. *Nuclear Technology*, 1972, 13(3): 264-272
- [10] Zhang Y J, Lan J H, Wang C Z, et al. Theoretical investigation on incorporation and diffusion properties of Xe in uranium mononitride[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(11): 5783-5789
- [11] Lawrence Bright E, Rennie S, Siberry A, et al. Comparing the corrosion of uranium nitride and uranium dioxide surfaces with H₂O₂[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2019, 518: 202-207
- [12] Castano C E, O'Keefe M J, Fahrenholtz W G. Cerium-based oxide coatings[J]. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2015, 19(2): 69-76
- [13] Fahrenholtz W G, O'Keefe M J, Zhou H F, et al. Characterization of cerium-based conversion coatings for corrosion protection of aluminum alloys[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2002, 155(2-3): 208-213
- [14] Dabalà M, Armelao L, Buchberger A, et al. Cerium-based conversion layers on aluminum alloys[J]. *Applied Surface Science*, 2001, 172(3-4): 312-322
- [15] Roleček J, Foral Š, Katovský K, et al. A feasibility study of using CeO₂ as a surrogate material during the investigation of UO₂ thermal conductivity enhancement[J]. *Advances in Applied Ceramics: Structural, Functional and Bioceramics*, 2017, 116(3): 123-131
- [16] Stennett M C, Corkhill C L, Marshall L A, et al. Preparation, characterisation and dissolution of a CeO₂ analogue for UO₂ nuclear fuel[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2017, 518: 202-207

- 2013, 432(1-3): 182–188
- [17] Fronzi M, Soon A, Delley B, et al. Stability and morphology of cerium oxide surfaces in an oxidizing environment: a first-principles investigation[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2009, 131(10): 104701
- [18] Joyce L, Xie Y. A rapid sintering method for cerium nitride pellet: a uranium mononitride surrogate[J]. *Ceramics*, 2022, 5(4): 1009–1018
- [19] O'Dell K D, Hensley E B. The decomposition pressure, congruent melting point and electrical resistivity of cerium nitride[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1972, 33(2): 443–449
- [20] Schram R P C, Boshoven J G, Cordfunke E H P, et al. Enthalpy increment measurements of cerium mononitride, CeN[J]. *Journal of alloys and compounds*, 1997, 252(1-2): 20–23
- [21] Bayoğlu A S, Lorenzelli R. Oxygen diffusion in fcc fluorite type nonstoichiometric nuclear oxides MO_{2+x} [J]. *Solid State Ionics*, 1984, 12: 53–66
- [22] Wan Y, Yi T M, Fu Y J, et al. Structure and oxidation properties of CeN thin films prepared by DC reactive magnetron sputtering[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 381: 125168
- [23] Chen D F, Mei D, Li Y Q, et al. Protective nature of cerium-based oxides coating against Mg corrosion in Hanks' balanced salt solution[J]. *Corrosion Science*, 2023, 219: 111255
- [24] Boyer R R. An overview on the use of titanium in the aerospace industry[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 1996, 213(1-2): 103–114
- [25] Brunette D M, Tengvall P, Textor M, et al. Titanium in medicine: material science, surface science, engineering, biological responses and medical applications[M]. Berlin: Springer, 2001
- [26] Shoesmith D W, Ikeda B M, LeNeveu D M. Modeling the failure of nuclear waste containers[J]. *Corrosion*, 1997, 53(10): 820–829
- [27] Idriss H. Surface reactions of uranium oxide powder, thin films and single crystals[J]. *Surface Science Reports*, 2010, 65(3): 67–109
- [28] Chen H, Wang X M, Zhang R Q. Application and development progress of Cr-based surface coatings in nuclear fuel element: I. Selection, preparation, and characteristics of coating materials[J]. *Coatings*, 2020, 10(9): 808
- [29] Lin C, Song Y, Cao L X, et al. Oxygen reduction catalyzed by Au-TiO₂ nanocomposites in alkaline media[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(24): 13305–13311
- [30] Lv X W, Tao L M, Cao M L, et al. Enhancing photoelectrochemical water oxidation efficiency via self-catalyzed oxygen evolution: a case study on TiO₂[J]. *Nano Energy*, 2017, 44: 411–418
- [31] Wang T, Chen Z, Wang G Q, et al. Microstructure evolution of polycrystalline Ti₂AlN MAX phase film during post-deposition annealing[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, 38(15): 4892–4898