

Li/V 包层 MHD 绝缘涂层的研究现状与展望

张高伟, 韩文妥, 万发荣

(北京科技大学, 北京 100083)

摘要: 绝缘涂层是解决液态氚增殖剂包层磁流体动力压降 (magnetohydrodynamic pressure drop, MHD) 的一种行之有效的办法。本文着重介绍了应用于 Li/V 自冷系统包层的 CaO, Y₂O₃, Er₂O₃ 和 AlN 等几种候选绝缘涂层的稳定性研究、制备方法。研究表明, 以 Er₂O₃、AlN 等为代表的若干种候选绝缘材料并没有表现出理论上的稳定性, 这使得绝缘涂层的研究重心逐渐从单层绝缘涂层转向了复合绝缘涂层。然而, 目前以“钒合金/绝缘层/金属层”结构为代表的复合绝缘涂层 (如“V-alloy/Er₂O₃/V”等) 虽表现出了较好的稳定性和足够的绝缘性, 但也存在着一些明显的缺点, 如无法实现原位制备及原位修复, 制备工艺难以应用到大型的具有复杂形状的部件等。未来的工作可以着重设计和制备更有应用潜力的双层或多层绝缘涂层。作者提出了“钒合金/金属/绝缘层”结构的复合绝缘涂层, 如“V-alloy/Ti/AlN”, 其优点之一就是有可能实现原位制备和原位修复, 还可能兼具优异的阻氚性能, 因而具有一定的研究意义。

关键词: Li/V 自冷系统包层; MHD 压降; 绝缘涂层; AlN 复合绝缘涂层

中图分类号: TB333

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)01-0348-09

液态锂-钒合金 (Li/V) 自冷系统包层是一种很先进的液态包层类型, 具有抗中子辐照能力强, 能量转换效率高, 结构简单, 氚的提取操作可以设置在堆外等诸多显著优点^[1-4]。然而, 液态金属锂在流动过程中与聚变反应堆中的强磁场相互作用而产生的磁流体动力学压降 (magnetohydrodynamic pressure drop, MHD), 仍是目前制约其发展的一个问题^[5,6]。MHD 压降产生的具体原因为^[5]: 液态金属 (如液态锂或锂铅合金等) 在具有强磁场环境的聚变堆中流动时, 会因切割磁场而产生一个很大的感应电动势, 由于液态金属与接触的导体管壁会形成电流回路, 进而会产生一个阻碍液态金属流动的安培阻力, 如图 1 所示。MHD 压降的存在不仅会直接降低聚变堆的运行效率, 影响液态金属的流速分布和热的传导^[5,7], 还会使管壁承受巨大应力, 从而存在强度问题^[8,9]。理论计算表明, 只要液态金属与管壁之间存在稳定且满足一定电阻率要求的绝缘层, 就可以使得 MHD 压降降低至可接受的范围 (1~2 MPa) 之内^[2,10]。

一般地, MHD 绝缘层的存在形式主要包括以下 2 种:

(1) 通道插件^[11,12] (flow channel insert, FCI), 顾名思义, 通道插件就是由绝缘材料制备的具有流通管道截面形状的管状器件。FCI 在包层通道内的布置如图 2 所示^[13]。这种插件一般由高熔点的 SiC 复合材料

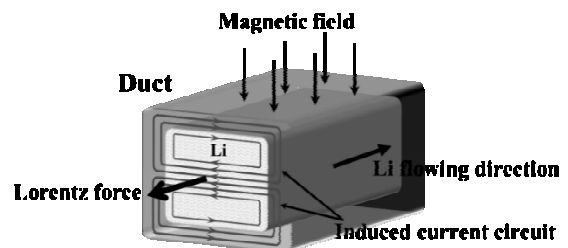


图 1 Li/V 包层中的 MHD 压降产生示意图

Fig.1 Magnetohydrodynamic pressure drop for flowing Li in the blanket channel

制得^[12], 具有稳定性好, 电阻率高, 抗辐照肿胀等突出优点^[14-17]; 然而, SiC 复合材料与液态 Li 的相容性较差^[18,19], 因而主要应用于相容性更好的 LiPb 液态金属包层^[20]。另外, SiC 由于自身硬脆的属性而无法进行塑型加工而只能通过反应烧结、气相沉积等方法获得^[14,21], 目前难以实现原位制备。

(2) 绝缘涂层^[22,23], 是指采用物理或 (和) 化学的方法, 直接在管道内壁制备出具有稳定性好, 电阻率高, 耐液态金属腐蚀等功能的绝缘材料层。与通道插件相比, 绝缘涂层最为明显的优势就是有望通过

收稿日期: 2018-01-09

基金项目: 国家磁约束核聚变能发展专项资助 (2014GB120000)

作者简介: 张高伟, 男, 1987 年生, 博士生, 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083, E-mail: gaoweizh508@163.com

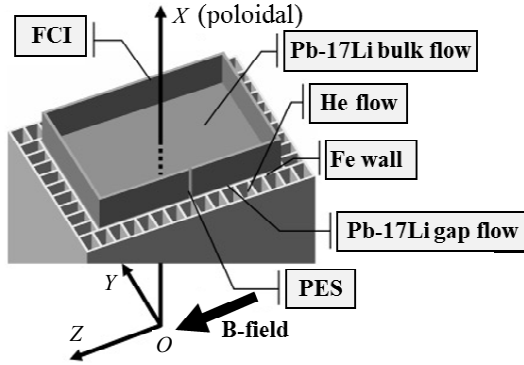


图 2 含 FCI 的 Li-Pb 双冷包层流管道示意图

Fig.2 Typical poloidal dual-cooled blanket channel with FCI^[13]

原位反应来实现绝缘涂层在具有复杂结构的材料表面的原位制备和原位修复^[24,25]。本文主要针对绝缘涂层方面的研究现状进行介绍和分析。

1 绝缘涂层材料的研究概况

对于 Li/V 包层, 其服役温度上限是由包层结构材料钒合金决定的, 为 700~750 °C^[3,26]。液态金属 Li 在如此高的温度区间具有很强的氧化性, 可以溶解绝大部分的材料^[27], 这就要求候选绝缘材料在液态锂中拥有良好的稳定性。此外, 由于聚变反应堆内特殊的服役环境, 绝缘涂层材料还要具备抗高能粒子辐照、低活化性、高热导率等特点^[28]。总结起来, Li/V 包层绝缘涂层材料需要尽量满足以下几个方面的要求^[23, 29]:

- (1) 高温 (700~750 °C) 下与液态锂和基体材料有良好的相容性;
- (2) 服役条件下, 绝缘涂层的电阻率与厚度乘积 (resistivity × thickness) > 100 Ω·cm²;
- (3) 可以实现原位制备, 以适用于内部结构复杂的部件;
- (4) 可以实现原位修复, 以修复在服役过程中产生的缺陷;
- (5) 稳定性好, 主要是指绝缘涂层的稳定性和电阻率受辐照和环境温度变化的影响较小;
- (6) 与基体的热膨胀特性相同或接近, 提高绝缘层/基体的接合质量;
- (7) 有较好的阻氢性能, 以减少氚的损失^[30]并降低氢渗透对基体材料性能的潜在影响^[31,32];
- (8) 环境友好性, 如具有低活化性;
- (9) 材料的实用性, 包括制备工艺简单、成本低廉等;
- (10) 中子特性好, 如中子俘获截面小等。

候选绝缘材料的研究对象主要是一些高熔点的陶瓷类材料^[6, 23, 33], 如碳化物 (SiC, TiC, ZrC 等)、氮化物 (AlN, BN, TiN 等)、氧化物 (Al₂O₃, CaO, Y₂O₃, Er₂O₃ 等) 以及以它们为基础的复杂化合物 (MgAl₂O₄, CaZrO₃, Y₃Al₅O₁₂ 等)。但是, 大部分碳

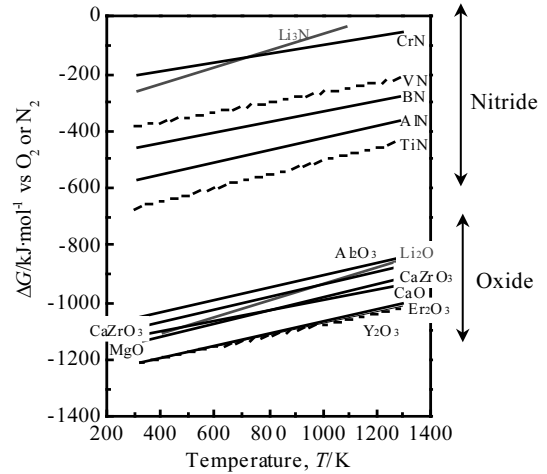


图 3 几种候选氮化物和氧化物绝缘材料的自由能

Fig.3 Free energies (ΔG) of oxide and nitride formation for selected ceramics^[35]

化物和氮化物的电阻率都比较低^[34]或者在液态金属锂中的稳定性差^[27], 只有少数几种材料同时满足这两方面的要求。图 3 是几种候选氧化物及氮化物在液态锂中的自由能随温度变化的情况, 同时反映了它们在液态锂中的相对稳定性 (自由能越低越稳定)。从稳定性的角度来看, 氧化物中最有潜力的材料主要包括 CaO、Y₂O₃ 和 Er₂O₃ 3 种, 而氮化物中则是 AlN 和 TiN; 如果再从电阻率方面加以考量的话, 则要排除掉 TiN^[35], 因为绝缘材料的电阻率需要满足不小于 10⁶ Ω·cm (对应的厚度为 1 μm) 才能满足要求^[24]。图 4 是几种候选绝缘材料在不同温度下的电阻率变化情况。因此, 最有潜力的候选材料为 CaO、Y₂O₃、Er₂O₃ 和 AlN^[36,37]。

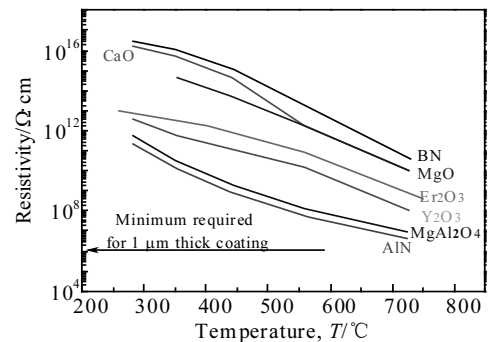


图 4 高电阻率绝缘材料在不同温度下的电阻率变化情况

Fig.4 Electrical resistivity of selected ceramics as a function of temperature^[36,37]

2 候选绝缘材料的稳定性

聚变反应堆的设计寿命长达数年,这就要求绝缘材料需要在液态锂中保持足够的稳定性,而电阻率只需满足要求即可^[38]。绝缘涂层的稳定性会受到包括液态锂的成分变化、温度波动、绝缘涂层本身的纯度和致密性等诸多因素的影响^[39-41],仅以自由能为判断依据是远远不够的,还需要充分的实验来进行检验。下面就 CaO、Y₂O₃、Er₂O₃ 和 AlN 4 种最有潜力的候选绝缘涂层材料在液态锂中的稳定性行为加以分析。

2.1 CaO

CaO 具有理论上的高稳定性、高电阻率等显著特点,是最早被研究的候选材料之一。根据公开报道,美国的阿贡国家实验室最早对 CaO 进行了系统和全面的研究,包括制备方法(如气相沉积法、包埋渗铝法等)、锂中的稳定性、锂中原位制备的可行性等方面^[23, 25, 29, 39, 42-45]。他们的研究表明,在较低的温度区间(300~600 °C) CaO 在液态锂中表现出了良好的稳定性和很高的电阻率,但当实验温度进一步提高到 600 °C 以上时, CaO 涂层和电阻率都会随温度的提高而显著降低^[38, 41]。Pint 等人的研究表明^[41], CaO 在高温液态锂中过大的溶解度是影响其稳定性的主要因素。在液态锂中, CaO 存在着如下的溶解平衡:



研究发现, CaO 的溶解度在 500~700 °C 温度区间会随温度的升高而显著增加,例如纯锂中氧的溶解度在 500 °C 时仅为 0.3% (质量分数),当温度升高到 700 °C 时,氧的溶解度剧增至 2.2% (质量分数);当氧含量固定(500 μL/L)时,纯锂中 Ca 的溶解度由 500 °C 时的 ~0.4% 升高至 700 °C 时的 4.5%。针对这一问题,研究者希望通过在液态锂中加入一定量的 Ca²⁺ 或者 O²⁻ 来达到抑制或降低 CaO 溶解的目的,但效果并不理想。研究者进一步推断,在液态锂中溶解度大的陶瓷材料在锂中的稳定性都不会很好,对于绝缘材料的选择要兼顾自由能和溶解度两个方面的要求。

2.2 Y₂O₃

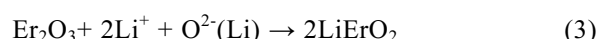
Y₂O₃ 有着与 CaO 接近的自由能和稍低的电阻率^[36]。Terai 等人^[46]研究了分别采用烧结法和等离子体喷涂法制备的 Y₂O₃ 块体和涂层材料在液态锂中的稳定性,实验温度为 500 °C。结果发现,烧结法制得的 Y₂O₃ 表面有深色的 LiYO₂ 层形成,且实验时间越长,上述情况越明显;而对于喷涂法制得的 Y₂O₃ 涂层则在很短时间(150 h)就出现了严重的剥落现象。研究者认为, Y₂O₃ 在强还原性的液态锂环境中很容易失去 O²⁻,并与 Li 接合成更为稳定的新相 LiYO₂, 其反应为:



而 Y₂O₃ 涂层的剥落则主要是由于采用等离子喷涂法制得的涂层的致密度较低造成的,而原材料中含有 Al₂O₃、SiO₂ 等易溶于液态锂的化合物,质地硬脆的 LiYO₂ 新相形成也都是可能的因素。另外,相比 Y₂O₃, LiYO₂ 电阻率更低^[47]。Pint 等人^[41, 48]也发现电子束辅助气相沉积法制备的 Y₂O₃ 涂层会与液态锂反应而在样品表面形成 LiYO₂, 当实验时间较长或温度较高时,涂层的电阻率和完整性也会明显降低。这样看来,研究 LiYO₂ 在液态锂中是否具有足够的稳定性和电阻率则显得十分必要。Nagura 等人^[49]以 Li₂O and Y₂O₃ 为原材料并运用反应合成法和烧结法成功制备了 LiYO₂ 块体材料。随后的实验结果表明,相比 LiYO₂ 在液态锂中的失重并不明显,但会随温度的升高而略有增加。实验中测得的 LiYO₂ 的电阻率较 Y₂O₃ 显著降低,可能无法满足 Li/V 包层的要求。

2.3 Er₂O₃

Er₂O₃ 作为典型的稀土金属氧化物,具有高熔点、高电阻率和高稳定性的特点^[50];此外, Er₂O₃ 还是一种性能优异的阻氚材料^[51, 52]。首先提出将 Er₂O₃ 作为 Li/V 包层候选绝缘材料的是 Pint 等人^[41],他们认为以 Er₂O₃ 等为代表的稀土金属氧化物在高温液态锂中有着(比 CaO)更小的溶解度,且有着与 CaO 接近的自由能,因此,在理论上也会拥有更好的稳定性。他们的实验结果也表明, Er₂O₃ 在 800 °C 的液态锂中浸泡 1000 h 后没有出现明显的失重情况,而是出现了少量的增重,但作者并没有进一步对增重的原因进行分析。Yao 等人^[53-55]通过钒合金表面预先渗氧而后将其浸入含有一定量元素 Er 的液态锂中进行原位反应这一方法成功在钒基合金表面制备出了具有足够高电阻率的 Er₂O₃ 涂层,这表明了 Er₂O₃ 在液态锂中的稳定性以及原位制备 Er₂O₃ 涂层的可行性。Swada 等人^[56]研究了采用射频溅射法制备的 Er₂O₃ 涂层在锂中的稳定性,研究者发现涂层在实验过程中发生了不同程度的剥落,且温度越高剥落的面积越大,当实验温度为 500 °C 时,涂层几乎全部剥落,但研究者认为涂层剥落的部分原因是涂层在清洗过程中其表面残留的锂与水反应所导致的。Nagura 等人^[57]在研究过程中发现, Er₂O₃ 涂层在静置的液态锂中会与 Li 发生反应而在表面生成 LiErO₂ 颗粒,即



且实验温度越高,反应速率也就越快,这可能就是 Er₂O₃ 涂层在锂中增重的原因;另一方面, Er₂O₃ 涂层在流动的液态锂中出现了较为明显的失重现象,分析认为生成物 LiErO₂ 在流动的液态锂中很容易发生剥

落,从而加速了 Er_2O_3 涂层的分解,这种情况在高温、高氧含量、高流速的液态锂中会更加显著^[57,58]。

2.4 AlN

AlN 是最具吸引力的候选材料之一:一方面,AlN 具有高稳定性、高电阻率、优异的抗辐照性能、低廉的制备成本等特点^[23,59];另一方面,AlN 具有实现原位制备和原位修复的巨大潜力^[40,60]。诸多研究表明,当实验温度不超过 500 °C 时,AlN 涂层在液态锂中会表现出良好的稳定性和很高的电阻率;当实验温度进一步升高时,其稳定性和电阻率都会随着温度的升高而降低。Pint 等人^[41]在研究中发现,AlN 涂层在液态锂中的稳定性会因金属钒(V)的存在而显著降低。AlN 在液态锂中存在着与 CaO 类似的电离平衡:



且随着温度的升高,其溶解度也会变大。



然而,当液态锂中存在裸露的金属钒或钒基合金时,钒会与液态锂中的溶质 N 结合而形成更稳定的 VN 而造成 AlN 的分解,且温度越高,影响越明显。实际中,当钒基合金表面的 AlN 涂层出现破损时,钒合金基体中的合金成分 V 和 Ti 都会从液态锂中吸收溶质 N 形成 VN 和 TiN 等产物,从而导致 AlN 涂层的分解。另外,当 Li 中的 O 含量较高时,AlN 会发生下面的反应而生成更稳定的 LiAlO_2 ,即



但研究表明上述反应对 AlN 涂层的电阻率影响较小。

另外,对于采用气相沉积法和热烧结法制备的氮化物(如 AlN)涂层,在制备过程中很容易引入 O、C 等杂质而在基体中形成易与液态 Li 反应的杂质化合物(如 Al_2O_3 等),也会显著影响涂层的稳定性^[39,56,61,62]。一些研究者通过在涂层中添加一定的元素 Y 来消除 O 等杂质带来的影响^[39]。

3 候选涂层材料的制备方法

Y_2O_3 、 Er_2O_3 和 AlN 3 种涂层材料的常用制备方法包括气相沉积法和原位制备法^[42,63,64];而对于 Y_2O_3 、 Er_2O_3 涂层,还可以采用溶胶-凝胶(sol-gel)法^[65,66]。

3.1 气相沉积法

气相沉积法可以分为物理气相沉积法(PVD)和化学气相沉积法(CVD)。物理气相沉积法^[63,64]就是以目标块体材料(如 Er_2O_3 等)为靶材,在预定的温度条件下通过蒸发、溅射等方式在高真空的实验装置腔体内形成蒸气气氛,经过一定时间后目标基体表面就会因沉积而形成具有一定厚度的薄膜。化学气相沉积法^[42,67]是指将含有组成薄膜材料元素的反应原料

的蒸气及反应所需的其它气体引入实验装置的反应室,通过反应物之间的化学反应而在基体表面生成目标薄膜的过程。例如,具有代表性的金属有机物化学气相沉积法^[67](MOCVD)是以 $\text{Er}(\text{IBPM})_3$ 作为前驱体,在一定温度下经蒸发器加热而产生蒸气气流,并会与一同引入反应室内的氧气气流混合并在高温下发生反应,反应产物 Er_2O_3 便会沉积在基体表面而成膜。反应过程中要控制好前驱体蒸气气流与氧气气流的比例、反应温度及反应室压强等因素。

3.2 原位制备法

原位制备法^[25,60]是指液态锂中添加的反应元素(如 N、Al、Er、Ca 等)在设定条件下经自发反应而在浸入的基体材料(如钒基合金)表面生成目标涂层的方法。原位制备法可以广泛应用于复杂结构的内外表面,还可以实现涂层原位修复,因而具有非常大的研究价值和应用前景。目前,绝缘涂层的研究工作主要涉及 CaO 、 Er_2O_3 和 AlN 3 种材料,主要是因为 Ca、Er 和 Al 3 种金属在液态锂中都有一定的溶解度,而金属 Y 由于在液态锂中的溶解度太小无法成功实现 Y_2O_3 的原位制备。另外,氧化物涂层和氮化物涂层的原位制备方法也不相同,下面分别加以介绍。

3.2.1 氧化物涂层(以 Er_2O_3 为例)

氧化物涂层原位制备^[53,55]的首要工作是基体(钒合金)表面渗氧而形成表层富氧区,以作为后续原位反应的氧源。表面渗氧操作一般在高纯惰性气体(如氩气等)的保护气氛中进行,渗氧之后要对基体材料进行必要的退火处理,使得含氧层达到一定的深度,处理温度均为 700 °C。将渗氧基体材料浸入含有 Er 元素的液态锂中进行原位反应,实验温度为 600 °C,待反应一定时间(如 300 h)后便可以在基体渗氧侧表面获得一定厚度的 Er_2O_3 涂层。制备的 Er_2O_3 涂层具有非常高的电阻率,但涂层的生长速度很慢且容易产生裂纹等缺陷。

3.2.2 氮化物涂层(以 AlN 为例)

与 Er_2O_3 不同,AlN 涂层的原位制备并不需要对基体表面预先渗氮,而是直接在锂中添加一定量的 N、Al 等元素(可通过在锂中添加 Li_3N 来提供 N 源),然后在一定条件下进行反应而在目标基体材料表面形成 AlN 涂层。Vertkov 等人的研究表明^[60,68],基体表面预先渗铝以及设置阶梯式温度的反应制度有助于生成高质量的 AlN 涂层。实验中,研究者先将基体材料(钒合金)浸入含有高浓度(5%~15%)铝溶质的液态锂中,在 800 °C 温度下进行表面渗铝步骤,待基体表面得到一定厚度的渗铝层后再将其放入含有溶质 Al(1%~5%)和 N(0.5%~5%)的液态锂中,实验温度

逐步从 600 °C 升高到 800 °C，升温间隔为 50 °C，每次升温后要暂停一段时间（作者并未给出具体时间），最终就能获得原位反应 AlN 涂层。实验制备的 AlN 涂层厚度为 3~4 μm，最高的电阻率为 35~45 Ω·m，与最低要求值 100 Ω·m（对应 1 μm）相差并不多。当然，还需要后续工作来进一步提高涂层的电阻率。

3.3 溶胶-凝胶 (Sol-gel) 法

溶胶-凝胶法^[69]就是以相应的金属醇盐或金属无机盐和相应溶剂等为反应原料（前驱体），将其混合均匀后经水解、化学缩合反应得到凝胶，然后再通过干燥、热处理等处理最终获得目标金属化合物涂层的方法。由于反应原材料（前驱体）有较好的流动性，因而，该工艺可以在具有复杂形状的表面进行成膜。按照具体制备过程的差异，可将其分为旋转涂覆法和移动浸渍法。下面以旋转涂覆法在 316 不锈钢基体表面制备 Er₂O₃ 涂层为例^[70]：以钼羧酸、松脂、乙酸正丁酯、乙酸乙酯以及一些稳定剂和粘度调节剂等原料组成的均匀混合物为前驱体，利用旋转涂膜机将其均匀涂覆在不锈钢基体表面。涂膜机转速为 500~2000 r/min，涂覆时间为 10~30 s。然后，将试样放入干燥炉中，并在 120 °C 温度下干燥 10 min，在此过程中，基体表面的湿润的溶胶体会发生水解、缩聚反应而变成干的凝胶。最后，将试样放入红外加热炉，并分别在不同的高纯气体环境中进行烘烤 1 h，温度参考区间为 400~900 °C，最终获得了厚度约 500 nm 的氧化钼涂层。如果要获得更厚的涂层，可以多次重复涂覆和干燥操作，最后再进行烘烤。然而，由于成膜过程中的反应较为复杂，参数不易控制，涂层容易开裂。

4 复合绝缘涂层的研究与展望

如前分析，尽管单层绝缘材料的制备工艺较为简单，但也存在以下问题：一方面，绝缘材料与液态锂的反应使得其稳定性和绝缘性降低；另一方面，由于厚度的限制，绝缘涂层在制备过程或服役过程中会不可避免地存在或产生缺陷，而这些缺陷很容易受到液态锂的腐蚀，从而加速涂层的分解。这不得不让人怀疑单层绝缘涂层材料的现实可行性，因此，复合绝缘涂层材料的开发工作显得很有必要。目前，已开发和研究的复合绝缘涂层材料都有一个共同特点，其结构可以概括为“substrate/insulator/metal”，如 V-alloy/AlN/Cr、V-alloy/Er₂O₃/V 等：中间绝缘材料层（如 AlN，Er₂O₃ 等）利用自身优异的绝缘特性来降低 MHD 压降效应，而表层金属层（Cr、V 等）则用来隔离液态锂和绝缘材料层，以提高绝缘材料的稳定性，如图 5 所示^[71]。

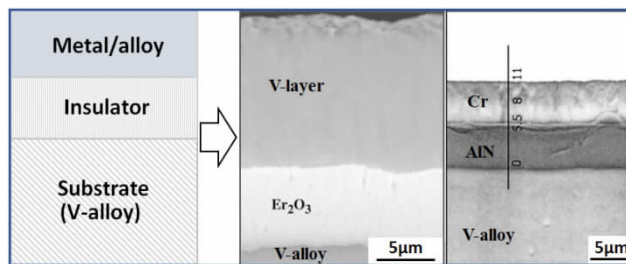


图 5 目前提出和研究的复合（双层）绝缘涂层

Fig.5 Currently investigated “substrate/insulator/metal” structured multilayer insulator coating^[37,71]

金属表层的存在，在一定程度上避免了液态锂对复合绝缘涂层中间绝缘层的直接影响，也使得绝缘材料的选择变得更加灵活，可以选择那些在锂中稳定性稍差但与基体材料和表层金属相容性好的材料，比如 Al₂O₃ 等。此外，这种复合绝缘涂层也存在着其他问题：

1) 复合绝缘层的制备问题。目前，绝缘涂层的制备方法主要为气相沉积法（如 PVD），但是这种方法很难适用于大面积的、形状复杂的表面；而运用这种方法来制备合金层无疑更加困难（相比纯金属，合金在锂中的抗腐蚀性能更好^[72, 73]）。

2) 表层金属层与液态锂的相容性问题。以 V 金属层为例，Pint 等人^[74]研究了采用 EB-PVD 制备的“V-alloy/Y₂O₃/V”复合涂层在液态锂中的稳定性，实验结果表明，金属 V 层在 700 °C 流动的液态锂中放置 2355 h 而没有出现明显失重；但另外的一些研究则给出了不同的结论，例如，Chopra 等人^[73]的实验结果表明，即使在较低温度（427~482 °C）下，纯 V 在流动的液态锂中的失重也很明显。Evtikhin 等人^[75]研究则指出，纯 V 及 V 合金在 700 °C 流动的液态锂中会发生过大的失重行为，而这种行为不受合金及液态锂中成分的影响。当然，实验结果的差异也可能受到了其他因素的影响，如液态锂的成分（C、N 等杂质元素的含量）、液态锂的流速、锂中的温度梯度等。

3) 表层金属层的缺陷修复问题。金属层会受到制备工艺、内应力、温度梯度等因素影响而不可避免地产生缺陷^[48, 76]，如孔洞、裂纹等，这些位置也最容易受到腐蚀的影响，且无法实现修复。

4) 与液态锂相容性好的几种金属，如钒、钛等，都有很大的溶氢能力^[77]，因此，当选用它们作为表层金属层时，还要考虑和评估氢的溶解以及高能粒子辐照等复杂环境条件对其稳定性的影响^[31, 78, 79]。

为了避免出现上述问题,作者提出了结构为“基体材料/金属层/绝缘材料层”的复合绝缘涂层,即将纯金属作为中间层,而将绝缘材料层作为表层。为了可以实现复合涂层的原位制备及修复功能,选择 AlN 为表层绝缘层^[60],而中间金属层的选择则要尽量满足以下几方面的要求:(1) 金属的氮化物在液态锂中的稳定性好^[80],这样可以避免在表层材料出现破损后液态金属对基体进一步的腐蚀;(2) 与钒合金基体(钒合金)和表层绝缘材料(AlN)有较好的匹配性,主要包括热膨胀系数等,以实现较高的连接质量(不同候选结构材料、中间层候选金属以及绝缘材料在一定温度下的热膨胀系数见图 6)^[81];(3) 材料的实用性,如材料资源丰富,制备成本低廉等;(4) 环境友好性,如低中子辐照活化性;(5) 中子特性好,如有尽可能小的中子俘获截面等;(6) 抗辐照性能好,如抗辐照肿胀等。

根据上述几点的要求,作者筛选出了比较有潜力的几种金属,包括钛(Ti),锆(Zr),钽(Ta)等(表 1)^[82-84]。对于诸如 AlN/Ti, AlN/Zr 的层状结构材料^[84-86],较高温度区间(800 °C 以下)的真空热处理会在界面处生成富铝层(如 TiAl₃层、ZrAl₃层)和氮化物层(如 TiN、ZrN 层等)等反应层,这些反应层的形成不仅有助于提高界面的结合强度^[84],还可能具有优异的阻氢性能^[87,88]。

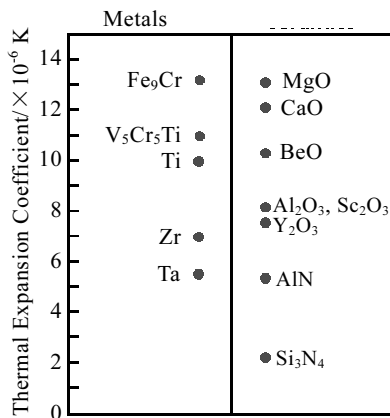


图 6 多种金属材料及陶瓷材料的热膨胀系数(600 °C)
Fig.6 Coefficient of thermal expansion at 600 °C for several potential insulator ceramics and alloys (metals)^[36, 81]

表 1 候选金属的相关物理性质

Table 1 Physical properties of the promising metal candidates^[27, 82-84]

Candidate metals	$M_p / ^\circ\text{C}$	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$L_{ec} / \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$	Lattice type (<800 °C)
Ti	1680	4.54	8.4	hcp α -Ti
Zr	1852	6.49	5.7	hcp α -Zr
Ta	2996	16.65	6.5	bcc

Note: M_p —melting point, ρ —density, L_{ec} —linear expansion coefficient

5 总结

绝缘涂层是解决液态金属表层 MHD 压降的一个行之有效的方法,然而,以 Er₂O₃、AlN 等为代表的候选绝缘材料并没有如理论上那般稳定。作者认为今后的工作应该侧重于以下两个方面:一方面要继续寻找和研究性能更加优异的材料,包括已经涉及但研究的较少的复杂化合物(如 Y₂Ti₂O₇等);另一方面,以现有研究结果为基础加紧对复合绝缘涂层的开发和研究工作。不管是单层还是多层绝缘涂层,实现原位制备和原位修复应该是未来涂层必须具备的特点之一。目前,以“基体材料/绝缘材料层/金属表层”为代表的复合涂层还处于初始研究阶段,也存在着不少的问题,比如制备难度高、难以实现原位制备和原位修复等;而以“基体材料/金属层/绝缘材料层”为代表的新的复合绝缘涂层由于具有实现原位制备和原位修复的潜力以及可能的阻氢性能,为绝缘涂层的研究工作提供了新的方向,具有一定的研究意义。

参考文献 References

[1] Mattas R F, Smith D L, Reed C B *et al.* *Fusion Engineering and Design*[J], 1998, 39-40: 659
 [2] Kirillov I R, Danilov I V, Sidorenkov S I *et al.* *Fusion Engineering and Design*[J], 1998, 39-40: 669
 [3] Gohar Y, Majumdar S, Smith D L. *Fusion Engineering and Design*[J], 2000, 49-50: 551
 [4] Malang S, Mattas R. *Fusion Engineering and Design*[J], 1995, 27: 399
 [5] Barleon L, Casal V, Lenhart L. *Fusion Engineering and Design*[J], 1991, 14: 401
 [6] Malang S, Borgstedt H U, Farnum E H *et al.* *Fusion Engineering and Design*[J], 1995, 27: 570
 [7] Ying A Y, Gaizer A A. *Fusion Engineering and Design*[J], 1995, 27: 634
 [8] Xu Fu(徐 复). *Advances in Mechanics*(力学进展)[J], 1994, 24: 301
 [9] Cuevas S, Picologlou B F, Walker J S *et al.* *International Journal of Engineering and Science*[J], 1997, 35: 505
 [10] Hua T Q, Gohar Y. *Fusion Engineering and Design*[J], 1995, 27: 696
 [11] Malang S, Arheidt K, Barleon L *et al.* *Fusion Technology*[J], 1988, 14: 1343
 [12] Tillack M S, Malang S. *Proceedings of the 17th IEEE/NPSS Symposium on Fusion Engineering*[C]. San Diego, California:

- IEEE, 1997: 1000
- [13] Smolentsev S, Morley N B, Abdou M. *Fusion Science and Technology*[J], 2006, 50: 107
- [14] Riccardi B, Giancarli L, Hasegawa A *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2004, 329-333: 56
- [15] Raffray A R, Jones R H, Aiello G *et al.* *Fusion Engineering and Design*[J], 2001, 55: 55
- [16] Jones R H, Giancarli L, Hasegawa A *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2002, 307-311: 1057
- [17] Snead L L, Nozawa T, Ferraris M *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2011, 417: 330
- [18] Pint B A, Moser J L, Tortorelli P F. *Fusion Engineering and Design*[J], 2006, 81: 901
- [19] Yoneoka T, Tanaka S, Terai T. *Materials Transactions*[J], 2001, 42: 1019
- [20] Noajitra P, Bühler L, Fischer U *et al.* *Fusion Engineering and Design*[J], 2002, 61-62: 449
- [21] Hasegawa A, Kohyama A, Jones R H *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2000, 283-287: 128
- [22] Singh R N. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 1976, 59: 112
- [23] Liu Y Y, Smith D L. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1986, 141-143: 38
- [24] Smith D L, Natesan K, Park J H *et al.* *Fusion Engineering and Design*[J], 2000, 51-52: 185
- [25] Park J H, Kassner T F. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1996, 233-237: 476
- [26] Smith D L, Chung H M, Matsui H *et al.* *Fusion Engineering and Design*[J], 1998, 41: 7
- [27] Hubberstey P, Sample T. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1997, 248: 140
- [28] Chernov V M, Khorasanov G L, Plaksin O A. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1998, 253: 175
- [29] Smith D L, Konys J, Muroga T *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2002, 307-311: 1314
- [30] Perujo A, Forcey K S. *Fusion Engineering and Design*[J], 1995, 28: 252
- [31] DiStefano J R, Van J H D, Rohrig D H *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 1999, 273: 102
- [32] Chen J, Muroga T, Qiu S *et al.* *Journal of Nuclear Materials* [J], 2004, 325: 79
- [33] Heidinger R. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1991, 179-181: 64
- [34] Wang C C, Akbar S A, Chen W *et al.* *Journal of Materials Science*[J], 1995, 30: 1627
- [35] Muroga T, Pint B A. *Fusion Engineering and Design*[J], 2010, 85: 1301
- [36] Smith D L, Park J-H, Lyublinski I *et al.* *Fusion Engineering and Design*[J], 2002, 61-62: 629
- [37] Pint B A, Moser J L, Jankowski A *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2007, 367-370: 1165
- [38] Pint B A, Chitwood L D, Stefano J R D. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2001, 289: 52
- [39] Park J H, Domenico T, Dragel G *et al.* *Fusion Engineering and Design*[J], 1995, 27: 682
- [40] Natesan K, Reed C B, Rink D L *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 1998, 258-263: 488
- [41] Pint B A, Van J H D, DiStefano J R. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2002, 307-311: 1344
- [42] Natesan K, Uz M, Smith D L. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2002, 307-311: 1323
- [43] Smith D L, Park J H, Natesan K. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2002, 307-311: 1405
- [44] Natesan K, Uz M, Wieder S. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2000, 283-287: 1277
- [45] Zeng Z, Natesan K. *Fusion Engineering and Design*[J], 2004, 70: 87
- [46] Terai T, Yoneoka T, Tanaka H *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 1996, 233-237: 1421
- [47] Mitsuyama T, Terai T, Yoneoka T *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 1998, 39-40: 811
- [48] Pint B A, Tortorelli P F, Jankowski A *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2004, 329-333: 119
- [49] Nagura M, Akihiro S, Kazuya S *et al.* *Fusion Engineering and Design*[J], 2010, 85: 1098
- [50] Adachi G-y, Imanaka N. *Chemical Reviews*[J], 1998, 98: 1479
- [51] Koch F, Brill R, Maier H *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2004, 329-333: 1403
- [52] Levchuk D, Levchuk S, Maier H *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2007, 367-370: 1033
- [53] Yao Z, Suzuki A, Muroga T *et al.* *Fusion Engineering and Design*[J], 2005, 75-79: 1015
- [54] Yao Z, Suzuki A, Muroga T *et al.* *Fusion Engineering and Design*[J], 2006, 81: 2887
- [55] Yao Z, Suzuki A, Muroga T *et al.* *Journal of Nuclear*

- Materials*[J], 2004, 329-333: 1414
- [56] Sawada A, Suzuki A, Terai T. *Fusion Engineering and Design*[J], 2006, 81: 579
- [57] Nagura M, Suzuki A, Muroga T *et al.* *Fusion Engineering and Design*[J], 2009, 84: 1384
- [58] Nagura M, Suzuki A, Muroga T *et al.* *Fusion Science and Technology*[J], 2009, 56: 841
- [59] Howlander M M R, Kinoshita C, Shiiyama K *et al.* *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*[J], 2000, 166-167: 159
- [60] Vertkov A V, Evtikhin V A, Lyublinski I E. *Fusion Engineering and Design*[J], 2001, 58-59: 731
- [61] Terai T, Suzuki A, Yoneoka T *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2000, 283-287: 1322
- [62] Suzuki A, Muroga T, Pint B A *et al.* *Fusion Engineering and Design*[J], 2003, 69: 397
- [63] Sawada A, Suzuki A, Maier H *et al.* *Fusion Engineering and Design*[J], 2005, 75-79: 737
- [64] Al-Kuhaili M F, Durrani S M A. *Thin Solid Films*[J], 2007, 515: 2885
- [65] Teowee G, McCarthy K C, McCarthy F S *et al.* *Journal of Sol-Gel Science and Technology*[J], 1998, 13: 895
- [66] Yang J, Chen H, Zhang J *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2011, 205: 5497
- [67] Hishinuma Y, Tanaka T, Tanaka T *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2011, 417: 1214
- [68] Vertkov A V, Evtikhin V A, Lyublinski I E. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1996, 233-237: 452
- [69] Brinker C J, Frye G C, Hurd A J *et al.* *Thin Solid Films*[J], 1991, 201: 97
- [70] Yao Z, Suzuki A, Levchuk D *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2009, 386-388: 700
- [71] Vitkovsky I V, Gorunov A V, Engelko V I *et al.* *Fusion Engineering and Design*[J], 2002, 61-62: 739
- [72] Eliseeva O I, Fedirko V N, Chernov V M *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2000, 283-287: 1282
- [73] Chopra O K, Smith D L. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1988, 155-157: 683
- [74] Pint B A, Pawel S J, Howell M *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2009, 386-388: 712
- [75] Evtikhin V A, Lyublinski I E, Pankratov V Y. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1992, 191-194: 924
- [76] Bühler L. *Fusion Engineering and Design*[J], 1995, 27: 650
- [77] Andrew P L, Pick M A. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1994, 212-215: 111
- [78] Aoyagi K, Torres E P, Suda T *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2000, 283-287: 876
- [79] Chen J M, Qiu S Y, Xu Z Y *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2002, 302: 135
- [80] Eliseeva O I, Fedirko V N, Chernov V M *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2000, 283-287: 1282
- [81] Yaggee F L, Gilbert E R, Styles J W. *Journal of the Less Common Metals*[J], 1969, 19: 39
- [82] Skinner G B, Johnston H L. *The Journal of Chemical Physics*[J], 1953, 21: 1383
- [83] Lu X G, Selleby M, Sundman B. *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*[J], 2005, 29: 68
- [84] Yasumoto T, Yamakawa K, Iwase N *et al.* *Journal of Ceramic Society of Japan*[J], 1993, 101(9): 969
- [85] He X, Yang S, Du Y *et al.* *Physica Status Solidi*[J], 1996, 157: 99
- [86] Yue R, Wang Y, Wang Y *et al.* *Surface and Interface Analysis*[J], 1999, 27: 98
- [87] Forcey K S, Ross D K, Wu C H. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1991, 182: 36
- [88] Tamura M, Eguchi T. *Journal of Vacuum Science and Technology A*[J]: 2015, 33(4): 041 503

Progress and Prospect in the Development of MHD Electrically Insulating Coatings for Li/V Self-cooled Blanket

Zhang Gaowei, Han Wentuo, Wan Farong

(University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Applying an electrically insulating coating on the inner surface of the lithium flowing ducts is a feasible way to effectively mitigate the MHD (magnetohydrodynamic pressure drop) pressure drop for Li/V self-cooled blanket. This paper mainly overviews the present progress and issues of the insulating coatings, including the CaO, Y₂O₃, Er₂O₃ and AlN. Many studies have shown that the single-layer insulator does not perform as stably as theoretically especially at elevated temperatures, so the necessity for development of the multilayer insulators has been stressed. However, the currently investigated “V-alloy/insulator/metal” structured multilayer insulating coating (such as V-alloy/Er₂O₃/V) has some obvious weaknesses, such as the difficulty in realizing the in situ formation and self-healing of the surface metal layer, and the compatibility problem between lithium and the surface metal layer. Then a new V-alloy/metal/insulator structured multilayer insulator such as “V-alloy/Ti/AlN” is proposed, which has the potential to realize the in situ formation and self-healing and probably a new possibility for the development of the insulating coating.

Key words: Li/V self-cooled blanket; MHD pressure drop; insulating coating; AlN multilayer insulating coating

Corresponding author: Wan Farong, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-10-62333724, E-mail: wanfr@mater.ustb.edu.com