

А.А. ПИСАРЕВ^{1*}, А.В.ВЕРТКОВ²

¹ Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

² АО «Ордена Ленина Научно-исследовательский и конструкторский институт
энерготехники имени Н.А. Доллежалея» (АО НИКИЭТ)
aapisarev@mephi.ru

СМАЧИВАНИЕ ЛИТИЕМ МЕТАЛЛОВ, ОБРАЩЕННЫХ К ПЛАЗМЕ

Одним из материалов, который рассматривается как материал, обращенный к плазме в установках термоядерного синтеза (УТС), является литий, который имеет ряд замечательных свойств, способствующих улучшению режимов работы УТС. Одно из направлений использования лития в УТС является создание дивертора или лимитера с жидким литием, текущим по поверхности приемной пластины. Принципиальной проблемой при создании таких систем является смачиваемость больших поверхностей металлов жидким литием. В настоящей работе представлен анализ факторов, которые влияют на смачиваемость металлов литием.

Все экспериментальные и расчетные данные свидетельствуют о том, что смачивание литием улучшается при увеличении температуры подложки, например [1-5]. Критический угол смачивания 90° необработанной поверхности металлов достигается при $280-360^\circ\text{C}$. Наименьший угол смачивания у Ni и молибденового сплава TZM, наибольший – у W. Нержавеющая сталь находится в середине этого диапазона.

Смачивание может изменяться даже в процессе экспериментов [5-7]. Это может быть связано с разложением окислов на поверхности металлов.

Улучшение смачивания достигается в результате прогрева подложки и вакуумной камеры [4] для их обезгаживания, что уменьшает вероятность химических реакций лития с газами. После интенсивного прогрева литий может смачивает поверхность сразу после расплавления.

Покрытие поверхности образца литием перед экспериментом кажется наиболее эффективным методом увеличения смачиваемости [3,4,8]. При высокой температуре литий реагирует с окислами на поверхности и кроме того новая порция лития смачивает уже не поверхность подложки, а поверхность лития. Нанесение свежей пленки лития на SS, Mo, TZM, W, Ta перед нанесением капли лития делало поверхность литиефильной при всех температурах, начиная с температуры плавления [3,4]. Расчеты методом молекулярной динамики [8] также показали, что диффузия лития на монослое лития идет быстрее. Очистка поверхности литием при высокой температуре может быть эффективным способом улучшения смачивания.

Покрытие поверхности пленками Au, Ag, Al, ZnO, TiO₂ и Al₂O₃ улучшает смачиваемость всех металлов [1]. Наименьший угол смачивания при покрытии Au. Всего 7 нм золота уменьшает контактный угол со 146° до 51° при 215°С. А 30 нм золота уменьшают его примерно до 15-20°. Невыясненным является вопрос о том, останется ли смачивание прежним после растворения пленки.

Окисление подложки ухудшает смачивание даже в хорошем вакууме [2,3,4,9,10]. Это связывают в том числе с взаимодействием лития с окислом металла с образованием Li₂O [4] на поверхности лития. Хранение образца в плохом вакууме после плазменной очистки [3,10] или после нанесения свежей пленки лития [3,4] приводило к ухудшению смачиваемости. Это связывалось с окислением поверхности. Окисление поверхности SS, Mo, W после обработки лазером на воздухе делало изначально литиефильные при высокой температуре (320 С, 325 С и 360С соответственно) поверхности литиефобными [2]. Образец [9] спеченный искровым методом из порошков вольфрама и циркония, также был сильно окислен и не смачивается литием.

Образование химических соединений на поверхности капли лития ухудшает смачивание [4,3,1,10]. В плохом вакууме ($>10^{-1}$ Pa), особенно в присутствии воды, образуются Li₂O, LiOH, Li₃N и Li₂CO₃ [4]. При высокой температуре и ухудшении вакуума до 3.5×10^{-3} Pa на капле образуется твердая оболочка, которая препятствует смачиванию даже при 400С[4]. Если первоначально литиефильная поверхность лития, нанесенного на подложку, окисляется, то смачиваемость драматически ухудшается, несмотря на хороший вакуум [3,4]. Так в [10] поверхность лития становилась литиефобной даже в вакууме 10^{-6} - 10^{-5} торр при 270°С. Взаимодействие лития с ZnO, Al₂O₃, TiO₂ приводит к образованию Li₂O и ухудшению смачиваемости [1].

Таким образом, взаимодействие лития с оксидами на поверхности с одной стороны улучшает смачиваемость за счет удаления оксидной пленки с поверхности металла, а с другой стороны ухудшает смачиваемость за счет образования твердых соединений лития. Литий с высокой концентрацией примесей хуже раскисляет поверхность.

В [11] исследовали смачивание соединений лития, которые образовывались в результате химических реакций с газами. Критическая температура смачивания поверхности нитрида и оксида лития Li₃N и Li₂O меньше, чем поверхности W, Mo, SS [11]. Критическая температура смачивания Li₂CO₃ - в середине диапазона углов для этих металлов [11].

Обработка Mo, TZM, W, SS, Ta в плазме тлеющего разряда в аргоне или неоне приводит к улучшению смачивания [3,4]. У разных металлов

уменьшение критической температуры смачивания разное. У стали оно маленькое (всего 15°), а у молибдена большое (80°): Влияние чистки связывают с удалением окисного слоя.

Наноразмерное текстурирование ухудшает смачивание [12,2,1]. Волнистая структура с расстоянием между волнами 100-500 нм на поверхности SS, Mo, W имеет худшую смачиваемость [2,12]. Критическая температура на SS и Mo и увеличилась на 83°С и на 77°С в [12], а все поверхности, обработанные лазером в [2] оказались литиефобны во всем диапазоне температур. Угол смачивания увеличивается с уменьшением периода между волнами нанометровых размеров. Смачиваемость поверхности никелевой пены с размерами пор примерно 500 мкм [1] хуже, чем гладкой поверхности никеля. Невьясненным, однако, является вопрос о том, связано ли это с текстурированием или окислением поверхности.

Микроразмерное текстурирование улучшает смачивание [4,10,9]. Канавки поперечными размерами порядка единиц -десятков мкм способствуют растеканию жидкого лития вдоль них за счет капиллярных сил. В [4] на поверхности SS316L с помощью лазера делали сетку желобков (50 мкм в ширину, 100 мкм в глубину и интервалом 120 мкм) в двух перпендикулярных направлениях. Хорошая смачиваемость достигалась сразу после температуры плавления (90° при 200°С и 35° при 325°С). В экспериментах по течению лития создание канавок микрометровых размеров поперек направления течения [9] способствовало более равномерному в поперечном направлении течению лития. Смачиванию способствует пористая поверхность. Перколяция лития в пористый вольфрам (плотность 70% поры 1 – 5 мкм) происходит быстро при всех температурах 250°С - 375°С в условия вакуума 10^{-6} - 10^{-5} торр без всякой очистки [10]. В противоположность [10], эксперименты [9] с пористым образцом, спеченным из порошков вольфрама и циркония, показали, что образец не смачивается литием в вакууме $(1-5) \times 10^{-7}$ торр даже после облучения ионами Ar, и это объяснялось окислением при спекании. Роль желобков и пористой поверхности связана с капиллярным эффектом в них, который был продемонстрирован в экспериментах по поднятию лития из расплава по поверхности образца [13,6]. В [13] использовались пластины SS316L и TZM с желобками порядка 25 мкм, а в [6] использовался образец вспененного молибдена (поры до 500 мкм, доля пор 80% объема).

Коррозия металла приводит к загрязнению капли лития, что ухудшает смачиваемость [4]. В [4] показано, что при контакте лития с нержавеющей сталью при 330°С×1320 часов литий взаимодействует с Cr₂O₃, а оставшийся

хром растворяется в литии и образуется карбид хрома Cr_xC_y .

Для улучшения равномерности смачивания поверхности текущим слоем жидкого лития предпринимались различные меры [14,15,9]. В [15] поверхность лимитера EAST предварительно смачивалась литием в камере загрузки при 500°C . В [14] на EAST поверхность лимитера имела горизонтальную микрокапиллярную структуру. Перед пуском лития пластина прогревалась 12 часов при 400°C и потом обрабатывалась в тлеющем разряде. В [9] анализировалось влияние температуры подложки, прогрева, текстурирования поверхности, покрытия литием. Хороший результат показала гравировка желобков изогнутой дугообразной форма поперек направления течения с размерами порядка мкм, так что на краях пластины желобки находились под углом к направлению течения. Принимались меры по предотвращению химических реакций с литием и по очистке лития от твердых продуктов реакции. Вся система прогревалась и поддерживалась при 350°C во время экспериментов. Пластина в [9] поддерживалась при $350^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$, то есть выше температура смачивания необработанной поверхности. Для обеспечения смачиваемости при низком потоке лития, проводилось пять предварительных пусков лития при повышенной температуре и повышенном потоке лития, после чего температура и поток лития понижались до рабочих величин. В результате этих процедур литий смочил 97.32% поверхности [9]. Это можно объяснить очисткой поверхности стали во время предварительных пусков. После выдержки 20 дней после первой серии экспериментов [9] пластина окислилась и степень покрытия снизилась до 84%, примерно как на EAST.

Из описанных в литературе экспериментов можно сделать вывод, что для обеспечения равномерности смачивания и течения лития полезным может быть следующее

- Предварительный прогрев всей системы для обезгаживания при $300\text{-}400^\circ\text{C}$
- Поддержка высокого вакуума ($<10^{-6}$ мбар)
- Очистка поверхности пластины в разряде перед нанесением лития (в аргоне и водороде для травления и раскисления)
- Покрытие поверхности пластины литиефильными металлами (несколько нм Au, Ni,...)
- Микротекстурирование поверхности с характерными размерами 10-100 мкм (желобки, пористый верхний слой, КПС)
- Покрытие поверхности пластины литием перед пуском лития

- Тренировочные пуски лития при повышенной температуре и повышенном потоке лития перед рабочими пусками.
- Очистка лития и установка фильтров для твердых осадков в литиевой петле

Литература

- [1] J. Wang, H. Wang, J. Xie, et al, Energy Storage Materials 14 (2018) 345–350,
- [2] S. Hammouti, B. Holybee, M. Christenson, et al. J. of Nucl. Mater. 508 (2018) 237-248,
- [3] P. Fifiis, A. Press, W. Xu, et al., Fusion Engineering and Design 89 (2014) 2827–2832,
- [4] G.Z. Zuo, J. Ren, X.C. Meng, et al, Fusion Engineering and Design 137 (2018) 420–426,
- [5] C.C. Addison, The Chemistry of the Liquid Alkali Metals, John Wiley & Sons Ltd., New York, 1984.
- [6] M.A. Jaworski, C.Y. Lau, D.J. Singh, et al. J. of Nucl. Mater. 378 (2008) 105–109 ,
- [7] C. López Pérez, T. Marchhart, A. Marin, et al. Nuclear Materials and Energy 37 (2023) 101525,
- [8] S. Xu, X. Fan, C. Gu, et al., J. of Nucl. Mater. 539 (2020) 152345,
- [9] J.-C. Yang, B.-Q. Liu, Y.-F. Huang, et.al., Fusion Engineering and Design 189 (2023) 113489,
- [10] A. Kapat, J.P. Allain, F. Bedoya, K.B. Woller, Fusion Engineering and Design 178 (2022) 113087,
- [11] S.A.Krat, A.S.Popkov, Yu.M.Gasparyan, et. al., Fusion Engineering and Design 117 (2017) 188-203,
- [12] M. Szott, P. Fifiis, K. Kalathiparambil, et al. 2015 IEEE 26th Symposium on Fusion Engineering (SOFE) (2015).
- [13] T.F. Lin, T.A. Palmer, K.C. Meinert, et al., J. of Nucl. Mater. 433 (2013) 55–65,
- [14] G. Zuo, J. Hu, R. Maingi, et. al., Nucl. Fusion 59 (1) (2018), 016009.
- [15] J.S. Hu, G.Z. Zuo, J. Ren, et. Al., Nucl. Fusion 56 (2016) 046011