

УДК 537.9; 546.34; 546.811.121; 532.64; 532.696.1; 532.6; 532.696; 669.787

## СМАЧИВАЕМОСТЬ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ 12Х18Н9Т ЖИДКИМ ОКОЛОЭВТЕКТИЧЕСКИМ СПЛАВОМ ОЛОВО–ЛИТИЙ

© 2024 г. Б. Б. Алчагиров<sup>1, \*</sup>, О. Х. Канаметова<sup>1, \*\*</sup>, В. Н. Лесев<sup>1</sup>,  
Р. Х. Дадашев<sup>2</sup>, Ф. Ф. Дышекова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Кабардино–Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия

<sup>2</sup>Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова РАН, Нальчик, Россия

\*E-mail: boris@alchagirov.ru

\*\*E-mail: kyasova16@mail.ru

Поступила в редакцию 05.10.2023 г.

После доработки 01.02.2023 г.

Принята к публикации 04.12.2023 г.

В работе методом большой лежащей капли на образцах высокой чистоты с использованием автоматизированной экспериментальной установки измерены температурные зависимости краевых углов смачиваемости  $\theta(T)$  поверхности нержавеющей стали 12Х18Н9Т сплавом лития на основе олова состава Sn + 15 ат. % Li. Установлено наличие пороговой температуры смачивания, равное около 1050 К, при которой углы смачивания начинают резко уменьшаться, достигая почти нулевых значений. По результатам анализа полученных результатов предполагается, что пороговые температуры смачиваемости на зависимостях  $\theta(T)$  в основном обусловлены началом процессов заметного взаимодействия и растворения легирующих элементов в стали 12Х18Н9Т с компонентами сплава – жидкими оловом и литием.

DOI: 10.31857/S0040364424020088

### ВВЕДЕНИЕ

Выбор облицовочных тугоплавких материалов для токамаков термоядерных реакторов, которые необходимы для удержания в вакуумной камере плазменного шнура магнитными полями для обеспечения условий, требуемых для протекания управляемого термоядерного синтеза, т.е. способных выдерживать повышенные температуры и мощные излучения, является одной из важных проблем для успешного развития термоядерной энергетики. Изготовленные из нержавеющей сталей, вольфрама, молибдена или сплавов тугоплавких металлов облицовочные защитные пластины первых стенок ядерных энергетических установок (ЯЭУ), непосредственно обращенные к плазме, без дополнительной защиты не позволяют с достаточной надежностью обеспечить условия, необходимые для их эксплуатации. Альтернативой твердым пластинам оказалась практическая реализация концепции об использовании жидкого металла в виде непрерывно текущей пленки по поверхностям, которая обладает, в отличие от твердых покрытий, самовосстанавливающимися свойствами. В связи с этим смачиваемость поверхностей тугоплавких металлов и реакторных сталей жидкими сплавами лития с оловом в настоящее время вызывает

повышенный интерес, поскольку они обладают удачным набором физико-химических свойств, что делает их привлекательными для использования в качестве жидкометаллического компонента капиллярно-пористых систем ядерных энергетических установок, тепловых труб и т.д. [1–8].

Действительно, по сравнению с чистым жидким литием, с которого и началась реализация идеи использования жидких металлов при проектировании внутрикамерных компонентов токамаков, сплавы системы Li–Sn характеризуются более низкими давлениями пара (на несколько порядков ниже, чем у чистого лития) [9, 10]. Это может позволить повысить максимально допустимую температуру при эксплуатации сплавов Li–Sn в термоядерных реакторах в условиях воздействия удерживаемой в них плазмы. Сплав с содержанием около 15–20 ат. % лития в олове имеет примерно такую же химическую активность, что и известный пожаробезопасный теплоноситель Pb–17Li – немаловажный фактор в пользу возможного выбора сплавов системы Sn–Li для ЯЭУ. Так, сплавы системы Sn–Li могут стать альтернативой чистому литию, хотя существуют обстоятельства, требующие дополнительных исследований этих сплавов. Одной из таких проблем является агрессивность жидкого олова и его литийсодержащих сплавов при применении в области высоких

температур, поскольку они начинают реагировать с нержавеющей стали с образованием различных интерметаллидов и инициируют эрозию поверхностей защитных пластин ЯЭУ, приводящую к необходимости периодической (примерно через каждые два года) замены их на новые [11–14]. В частности, согласно [11], коррозия аустенитной стали SUS316 (Fe–18Cr–12Ni–2Mo) в чистом олове и сплаве SnLi<sub>20</sub> (при температуре испытания 873 К в течение 750 ч выдержки) приводит к растворению легирующих элементов стали в расплавах и образованию реакционного слоя FeSn, FeSn<sub>2</sub>. Вместе с тем сплавы олова с литием в жидком состоянии изучены намного меньше, чем их чистые компоненты. Особенно это относится к проблемам смачиваемости сплавами олова и лития поверхностей тугоплавких материалов, таких как вольфрам, молибден, реакторные стали и др., для которых должна быть обеспечена надежная равномерная смачиваемость как в статических, так и в динамических условиях проточного течения пленки жидкометаллических расплагов в лимитерах токамаков и первых стенок защитных пластин ЯЭУ. При плохой смачиваемости имеет место проблема формирования жидкой пленки, которая должна течь стабильно и полностью покрывать поверхность защитных пластин [15, 16]. Поэтому на первый план выходит исследование краевых углов смачивания  $\theta$ , которые являются одной из наиболее чувствительных характеристик состояния поверхностей материалов и весьма эффективны при изучении процессов, происходящих на межфазных границах [17–19].

Таким образом, без детального изучения и понимания физикохимии межфазного взаимодействия жидких металлов с поверхностями материалов невозможно успешно использовать литий и его сплавы с оловом в качестве защитного покрытия поверхностей пластин первых стенок ЯЭУ, тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) и тепловых труб и т.д.

В данной работе ставится задача изучения температурной зависимости краевых углов смачивания  $\theta(T)$  жидким сплавом олова с литием (Sn + 15 ат. % Li) поверхности высоколегированной стали аустенитного класса марки 12X18H9T.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Измерения температурных зависимостей краевых углов смачивания  $\theta(T)$  сплавом Sn<sub>85</sub>Li<sub>15</sub> поверхности стали 12X18H9T проводились на авто-

матизированной экспериментальной установке методом лежащей капли с погрешностью около 1–1.5 угловых градусов в зависимости от абсолютных значений углов  $\theta$  [20, 21].

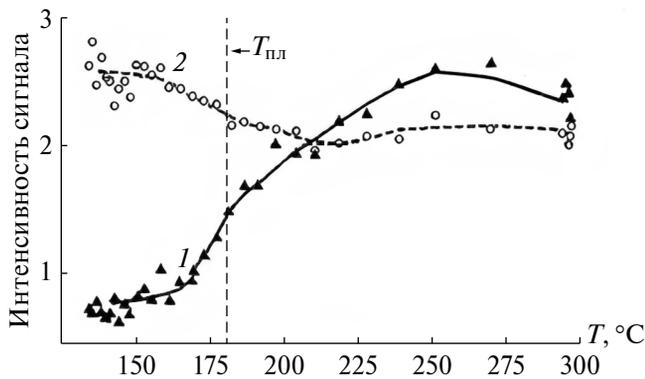
Для приготовления сплава (Sn + 15 ат. % Li) в качестве исходных образцов-компонентов использовались металлы заводских поставок. Олово марки ОВЧ-000 по ГОСТ 860-75 (99.9995% Sn) перед началом экспериментов ввиду его достаточной чистоты подвергался лишь фильтрации при температуре 1300 К в условиях сверхвысокого вакуума. Содержания примесей: мышьяк – 0.0001%, железо – 0.0001%, медь – 0.00001%, свинец – 0.00005%, висмут – 0.000005%, сурьма – 0.00005%, цинк – 0.00003%, алюминий – 0.0003%, галлий – 0.00005%, серебро – 0.000005%, золото – 0.00001%, кобальт – 0.00001%, никель – 0.000001%, индий – 0.000001%.

Металлический литий марки ЛЭ-1 (99.9% Li), считающийся достаточно чистым, часто применяется в экспериментах (табл. 1). Однако в соответствии с паспортными данными о примесном составе лития марки ЛЭ-1 в нем содержатся поверхностно-активный (по отношению к литию) натрий, к тому же в наибольшем количестве среди остальных примесей (0.04 мас. % Na), а также еще более активный калий (0.005 мас. % K). Адсорбционная активность примесей натрия и калия приводит к повышению содержания и растворению в литии крайне нежелательных газовых примесей – кислорода, азота, диоксида углерода, а также паров воды и др., хорошо обнаруживаемых современными электронно-спектроскопическими методами анализа [22–25]. Данные примеси способны оказывать существенное влияние на температурные зависимости смачиваемости и другие поверхностные свойства металлов и сплавов, понижая надежность получаемых результатов и искажая их [26–29].

Действительно, согласно [22], процесс сегрегации и выхода кислорода ( $I$ ) на поверхность лития (2) зависит от температуры и усиливается с ее повышением (рис. 1), в результате чего содержание кислорода на поверхности жидкого лития становится существенно выше, чем в твердом состоянии. Как видно на рис. 1, при повышении температуры до 265°C (533 К) присутствие кислорода на поверхности возрастает в два раза. Положение осложняется тем, что при температурах экспериментов по изучению смачиваемости  $\theta(T)$ , когда литий или его сплавы с оловом (Sn<sub>85</sub>Li<sub>15</sub>) находятся

**Таблица 1.** Химический состав металлического лития марки ЛЭ-1 (ГОСТ 8774-75) (массовая доля примесей, %)

Литий	Натрий	Калий	Кальций	Железо	Алюминий	Окись кремния	Азот нитридный	Магний	Марганец
99.9	≤0.04	≤0.005	≤0.03	≤0.005	≤0.003	≤0.01	≤0.05	≤0.02	≤0.001



**Рис. 1.** Температурные зависимости интенсивности сигнала от кислорода (*I*) на поверхности образца Li чистотой 99.9% и от поверхности лития (*2*), полученные методом низкоэнергетической ионно-отражательной спектроскопии (зондирующий пучок  $\text{He}^+$  с энергией 500 эВ) [22].

в жидком состоянии (при  $T = 550\text{--}600$  К), т.е. выше температуры ликвидуса, содержание кислорода в литии достигает максимальных значений [22].

В связи с этим процедуру очистки образцов лития технической чистоты марки ЛЭ-1 следует признать в настоящее время не только желательным, но и обходимым этапом подготовки к экспериментам по изучению лития и сплавов с его участием. Поэтому с целью получения для настоящих экспериментов образцов лития более высокой чистоты после извлечения из заводской упаковки с защитной смазкой литий подвергался дополнительной многоступенчатой очистке. Она состоит из принудительной фильтрации через молибденовые микронные сетки, обязательной последующей термической дистилляции лития (через паровую фазу) в условиях сверхвысокого вакуума, по ходу которой очищенный литий (99.98%) “отгоняется” в ампулу из молибдена или вольфрама, в которой он конденсируется. Для получения вакуума используется безмасляный сверхвысоковакуумный откачной пост на базе магнито-разрядных диодных насосов марки НМД-0.16М, позволяющих обеспечивать предельное разрежение порядка  $5 \times 10^{-8}$  Па [30].

Степень эффективности очистки по описанной схеме контролируется по изменению работы выхода электрона (РВЭ) Li заводской марки ЛЭ-1 до и после завершения процедуры очистки. В частности, в сравнении с РВЭ исходного лития технической чистоты (2.35 эВ) она обычно повышается на 15% (до 2.70 эВ) [31–33].

**Таблица 2.** Химический состав нержавеющей стали 12Х18Н9Т

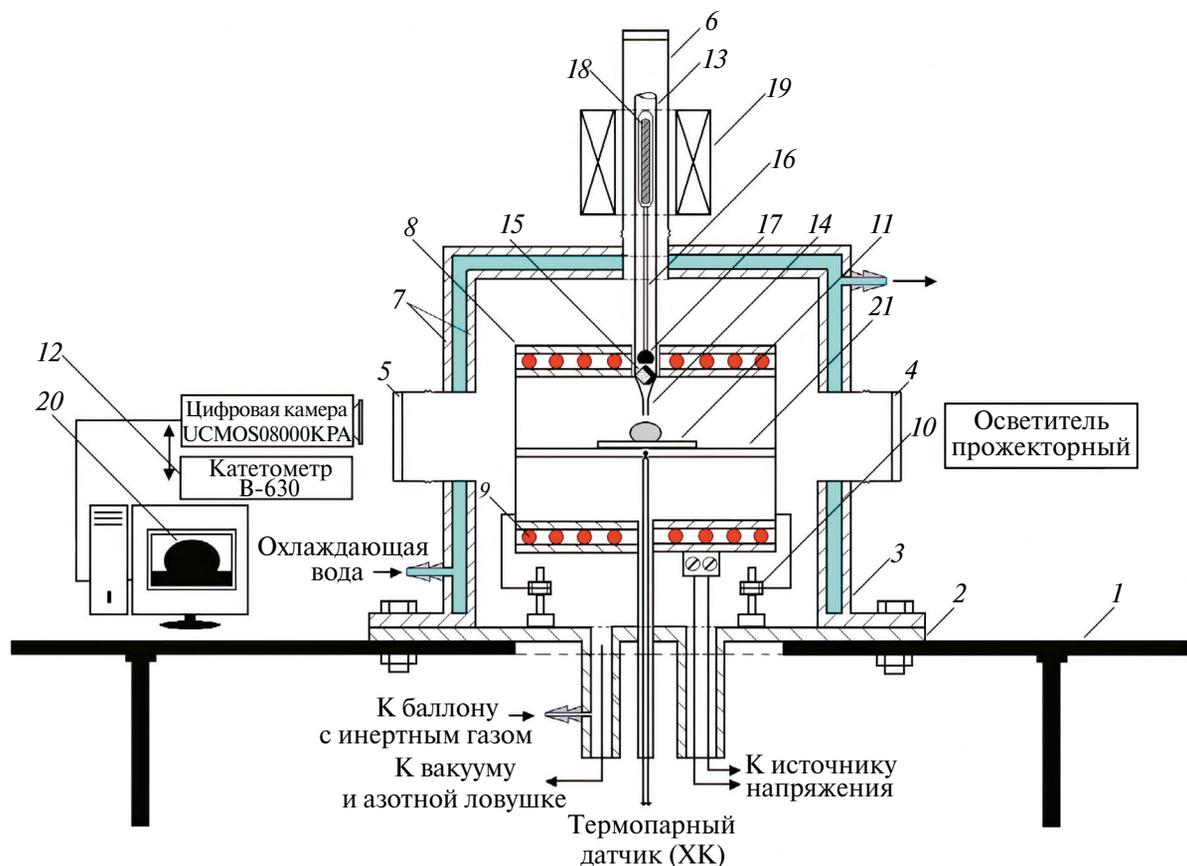
Марка стали	C	Si	Mn	S	Mo	Cr	Ni	Ti	Cu	P	Fe
12Х18Н9Т, данная работа	$\leq 0.12$	$\leq 0.8$	$\leq 2.0$	$\leq 0.02$	$\leq 0.5$	17.0–19.0	8.0–9.5	0.6–0.8	$\leq 0.30$	$\leq 0.035$	~70
SS 316, [13]	$< 0.08$	$< 1.0$	$< 2.0$	0.03	2.0–3.0	16.0–18.0	12.0–18.0	–	–	0.044	~70

Заключительный этап подготовки образцов к экспериментам — сплавление очищенных компонентов и гомогенизация получаемых сплавов легкоплавкого класса *p*-металлов с литием и другими щелочными металлами (в том числе и  $\text{Li}_{15}\text{Sn}_{85}$ ) — является также не простым, так как между компонентами в жидком сплаве могут возникать сильные взаимодействия, приводящие к образованию различных атомных группировок типа кластеров [34, 35]. В таких случаях процесс гомогенизации сплавов иногда занимает время, исчисляемое десятками часов и даже суток [36–38]. В противном случае использование в экспериментах плохо гомогенизированных, не достигших равновесных состояний жидких сплавов может привести к получению ошибочных результатов — появлению ложных экстремумов и других аномалий на температурных зависимостях исследуемых физико-химических свойств. Подобные ситуации особенно часто возникают при изучении гистерезисных явлений смачиваемости в зависимости от циклического повышения с последующим понижением температуры и т.п. [26, 39–41].

Поверхности подложек из стали 12Х18Н9Т (химический состав приводится в табл. 2) шлифовались и полировались по стандартной технологии с использованием паст ГОИ (Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова, г. Санкт-Петербург).

Перед измерениями температурных зависимостей краевых углов смачивания  $\theta(T)$  загрузочный бункер и подложки, размещенные и отъюстированные внутри стальной водо-охлаждаемой вакуумной камеры (рис. 2), подвергаются отдельной дегазации при температурах  $\sim 1200\text{--}1300$  К, т.е. превышающие на 100 К ожидаемые максимальные температуры измерений  $\theta(T)$ .

Используемая методика и процедура подготовки исследуемых образцов обеспечивает снятие механических напряжений, которые могли возникнуть в процессе шлифовки и полировки поверхностей подложек. Температура образцов измерялась термопарой ТХА типа К (хромель–алюмель), ЭДС которой фиксировалась электронным вольтметром типа G-1202.010. Постоянство нулевой температуры холодного спая контролировалось с точностью  $0 \pm 0.01^\circ\text{C}$ , а температура подложки с каплей расплава — в пределах от  $\pm 0.2$  К в низкотемпературной области измерений и до  $\pm 1$  К при  $T \sim 1000$  К.



**Рис. 2.** Экспериментальная установка для изучения краевых углов смачивания  $\theta(T)$  поверхностей твердых тел жидкометаллическими расплавами: 1 – массивный стол; 2 – стальная плита для вакуумного колпака 3; 4–6 – плоские оптические окна; 7 – водоохлаждаемая “рубашка”; 8 – высокотемпературная печь; 9 – танталовый нагреватель; 10 – регулируемые по высоте стойки-ножки печи; 11 – подложка из стали 12X18Н9Т; 12 – катетометр В-630 для юстировки подложки; 13 – заправочный бункер; 14 – капилляр; 15 – образец исследуемого сплава ( $\text{Sn}_{85}\text{Li}_{15}$ ); 16 – штук-затвор; 17 – кончик штока; 18 – металлический стержень в вакуумированной стеклянной “рубашке”; 19 – электромагнит; 20 – видеоизображение исследуемой лежащей капли металлического расплава  $\text{Sn}_{85}\text{Li}_{15}$ ; 21 – керамическая пластина для размещения стальной подложки и юстировки системы “подложка–капля” [21].

Финишная термовакuumная обработка сплава и подложки перед посадкой капли на подложку 11 проводилась отдельно, непосредственно под колпаком измерительной камеры. После ее завершения жидкий сплав  $\text{Sn}_{85}\text{Li}_{15}$  через капилляр 14 (диаметром не более 0.5 мм) “выкапывался” по методике [21], и капля приводилась в контакт с поверхностью исследуемой стальной подложки. Видеокадры начального и ряда промежуточных этапов показаны на рис. 3.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

Температурная зависимость краевых углов смачивания  $\theta(T)$  поверхности стали 12X18Н9Т жидким оловом изучена в интервале от 533 до 923 К. Полученные после математической обработки данные о температурной зависимости краевых углов смачивания графически представлены на рис. 4.

В области температур от 533 до 853 К наблюдается монотонное уменьшение углов смачивания от  $120^\circ$  до  $110^\circ$ , которое происходит по линейному закону. Дальнейшее повышение температуры до 860 К приводит к резкому уменьшению углов смачивания от  $100^\circ$  до  $40^\circ$  и далее – почти до нулевых значений. Таким образом, на температурной зависимости смачиваемости жидким оловом поверхности стали 12X18Н9Т экспериментально обнаружена пороговая температура, равная около 870 К.

Для объяснения пороговой температуры смачивания на полученной зависимости  $\theta(T)$  можно исходить из того, что взаимное растворение твердых и жидких металлов и фундаментальные процессы коррозионного взаимодействия, протекающие на межфазных границах раздела конструкционных материалов с жидкими металлами, лежат в основе практически всех процессов и определяют их характер, в том числе и смачиваемости [7, 8, 11, 12]. В этих и других работах

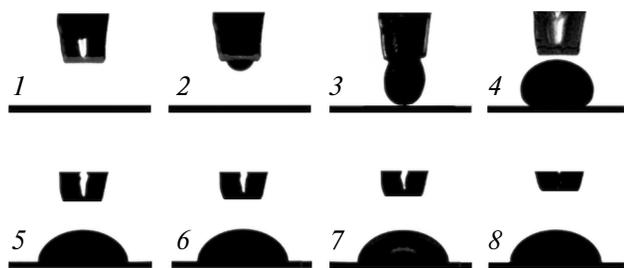


Рис. 3. Видеокадры “мягкой” посадки капли жидкого сплава Sn<sub>85</sub>Li<sub>15</sub> (1–4) на поверхность реакторной стали 12X18H9Т и ряда промежуточных этапов (5–8) ее смачивания [21].

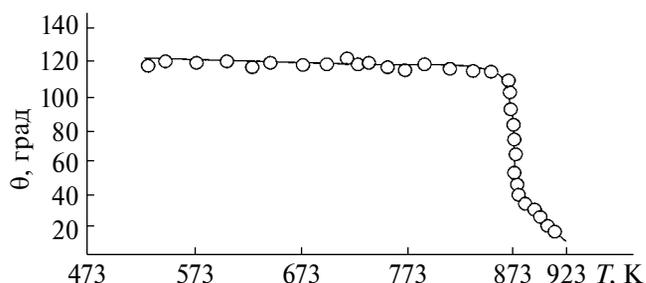


Рис. 4. Температурная зависимость краевого угла смачивания  $\theta(T)$  жидким оловом поверхности стали 12X18H9Т.

приведены сведения о содержащихся в большинстве марок нержавеющей стали легирующих элементов, которые в процессе смачивания начинают растворяться в жидком олове при температурах от 600°C (870 K) и выше (табл. 3). Из их совокупного анализа следует, что определенная здесь пороговая температура смачиваемости оловом поверхности стали 12X18H9Т фактически совпадает с началом растворимости олова в легирующих элементах стальной подложки.

Поэтому представляется возможным предположить, что пороговая температура смачиваемости связана с началом процесса заметного растворения легирующих элементов стали 12X18H9Т в жидком олове. Здесь следует отметить, что приведенные в [12] сведения о том, что углы смачивания  $\theta$  конструкционных сталей жидким оловом примерно равны 30°–40°, вероятно, требуют дополнительного уточнения (при каких температурах, к каким маркам сталей они относятся, в каких работах они были получены т.п.), поскольку

в [12] не указаны источники информации о  $\theta(T)$ , приведенные в табл. 3.

В литературе обсуждаются возможные причины появления на зависимостях  $\theta(T)$  пороговых температур смачиваемости (не редко также называемых рядом авторов КТС – критическими температурами смачивания). Согласно [11, 42, 43], пороговая температура смачиваемости связана с присутствием окислов на межфазных границах жидких металлов с поверхностью твердых тел и химическими реакциями с их участием в процессе смачивания, поскольку при невысоких температурах поверхности металлов и реакторных сталей обычно покрыты окисными пленками, не смачиваемыми жидкими металлами. Действительно, в [11, 42, 43] методами сканирующей электронной микроскопии и фотоэлектронной спектроскопии были изучены изменения химического состава, структуры и толщины оксидных пленок при термической обработке поверхности сталей. Оказалось, что на отполированных поверхностях

Таблица 3. Температурные границы совместимости конструкционных материалов с жидкими металлами и сплавами [12]

Жидкий металл	Конструкционные материалы	Температурный предел совместимости, °С
Литий	Ферритные и ферро-магнитные стали	800
	Аустенитные стали	700
	Ванадиевые сплавы	900
	Молибденовые сплавы	1200
	Вольфрамовые сплавы	1500
	Угол смачивания $\theta \sim 0^\circ$	
Олово	Растворение большинства конструкционных материалов при смачивании	$T > 600^\circ\text{C}$
	Сплавы Mo и W совместимы с жидким оловом	$T > 1000^\circ\text{C}$
	Угол смачивания $\theta \sim 30^\circ\text{--}40^\circ$	
Сплав Li–Sn	Температурный предел совместимости большинства конструкционных материалов ниже, чем для чистого олова	
	Сплавы вольфрама и молибдена совместимы с жидким сплавом LiSn	$T > 1000^\circ\text{C}$
	Краевой угол смачивания $\theta \sim ?$ (возможно, $< 30^\circ$ )	

мартенситной стали с содержанием легирующего элемента хрома 7.5 мас. % оксидные пленки при комнатной температуре имеют толщину 2–3 нм, которые с повышением температуры начинают разрушаться. При этом компонентом стали, определяющим степень стабильности оксидной пленки, оказался оксид хрома, начинающий при 870 К рекомбинировать в вакууме с хромом согласно химической реакции  $\text{Cr} + \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{CrO}$ , т.е. с образованием летучего оксида. Поэтому в области температур 870–920 К на поверхности происходят процессы разрушения оксида хрома, приводящие к уменьшению углов смачивания стали жидким металлом, т.е. к улучшению смачиваемости. Эти результаты были подтверждены также и в специальных экспериментах [44], показавших, что термическая обработка поверхности стали в вакууме ( $10^{-4}$  Па) приводит к утоньшению пленки оксида хрома до 1.2 нм.

По другой версии [43], уменьшение краевого угла при взаимодействии окисленной поверхности нержавеющей стали с оловом объясняется образованием непрерывного слоя интерметаллических соединений  $\text{FeSn}_2$  и  $\text{CrSn}_2$ , которое возможно путем диффузии реагирующих компонентов через тонкий оксидный слой. К подобному выводу о том, что несмачиваемость поверхностей твердых тел при невысоких температурах обусловлена наличием оксидной пленки на границе раздела “жидкий металл – поверхность твердого тела”, пришли несколько ранее авторы фундаментальной работы [45].

**Смачиваемость в системе “сталь 12X18H9T – расплав Sn + 15 ат. % Li”.** Измерение температурной зависимости  $\theta(T)$  смачивания поверхности стали 12X18H9T жидким сплавом Sn + 15Li осуществлялось в интервале температур от 573 до 1100 К. После начала медленного, а затем быстрого уменьшения краевых углов смачивания  $\theta(T)$  по мере повышения температуры, видеофиксация профиля капли исследуемого сплава продолжалась в непрерывном режиме ускоренной съемки. При этом температура системы “жидкая капля

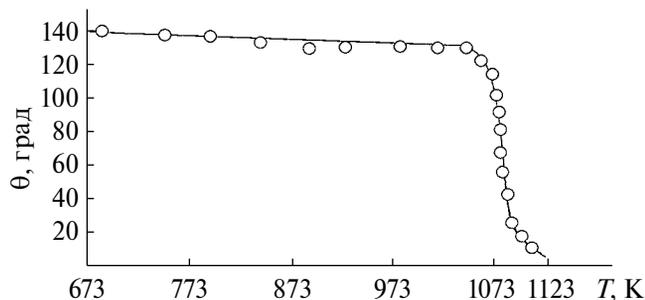


Рис. 5. Температурная зависимость краевого угла смачивания поверхности стали 12X18H9T жидким сплавом Sn + 15 ат. % Li.

$\text{Sn}_{85}\text{Li}_{15}$  – твердая подложка” оставалась практически постоянной, а процесс быстрого уменьшения угла  $\theta(T)$  продолжался в течение нескольких минут (рис. 5).

Краевой угол смачивания  $\theta$  поверхности стали 12X18H9T расплавом  $\text{Sn}_{85}\text{Li}_{15}$  в начале измерений (при  $T = 670$  К) составил около  $140^\circ$ , а затем в течение первого часа монотонно уменьшался по линейному закону, достигнув значения  $\theta = 130^\circ$  при температуре  $\sim 1030$  К. Дальнейшее повышение температуры привело к резкому уменьшению угла смачивания  $\theta$ , которое завершилось смачиванием поверхности стальной подложки 12X18H9T. Таким образом, в системе “сталь 12X18H9T – расплав Sn + 15 ат. % Li” обнаружена пороговая температура смачивания, которая составила около 1050 К.

В литературе [12] имеется информация о том, что содержащиеся в большинстве нержавеющих сталей легирующие элементы начинают растворяться в жидком сплаве  $\text{Sn}_{85}\text{Li}_{15}$  при более низких температурах, чем в чистом олове, табл. 3. Согласно [12, 14], хромоникелевые стали аустенитного класса устойчивы в жидком литии до  $\sim 550^\circ\text{C}$  (850 К), а при температурах выше 870 К содержащиеся в конструкционных материалах легирующие элементы начинают растворяться в жидком литии и олове (рис. 6). Это означает, что определенная в данной работе пороговая температура смачиваемости расплавом Sn + 15 ат. % Li стали 12X18H9T (около 1050 К) совпадает с началом взаимной растворимости олова и лития с легирующими элементами подложки (табл. 3). Эти результаты подтверждают предположение о том, что пороговая температура смачиваемости в системе “сталь 12X18H9T – расплав Sn + 15 ат. % Li” обусловлена началом процесса растворения легирующих элементов стали 12X18H9T в олове и литии.

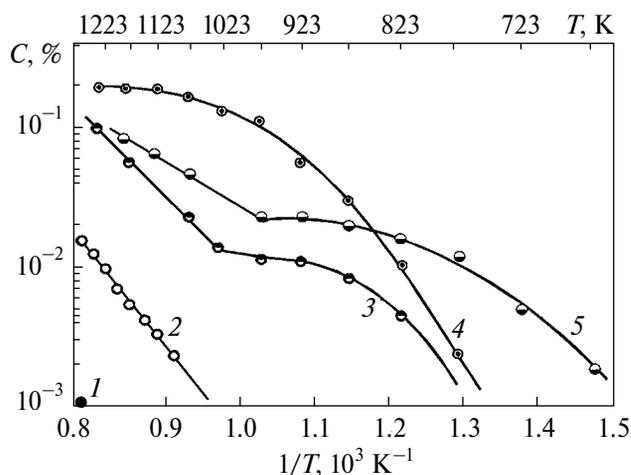


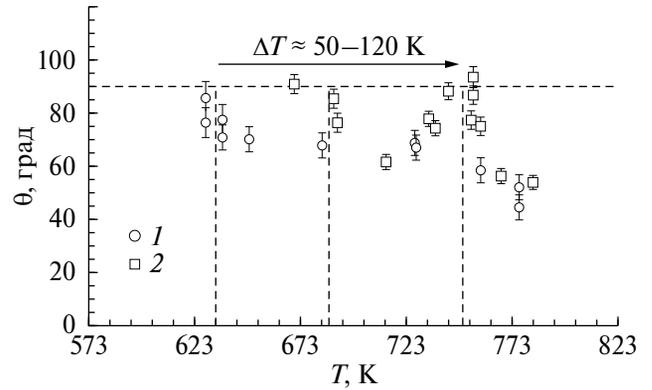
Рис. 6. Растворимость компонентов нержавеющей стали X18H10T в литии: 1 – Fe; 2, 4 – Cr; 3, 5 – Ni; 1–3 – литий высокой чистоты; 4, 5 – литий с 0.5% примеси азота [20, 29, 46].

Вместе с тем большой интерес представляет сравнение настоящих результатов с экспериментальными данными о смачиваемости стали 12Х18Н9Т сплавами олова с литием. К сожалению, в литературе удалось обнаружить лишь работу [13], в которой изучалась температурная зависимость  $\theta(T)$  для поверхности стали марки SS 316 жидким сплавом состава Sn<sub>70</sub>Li<sub>30</sub> (рис. 7). Заметим, что составы легирующих элементов в обеих марках сталей практически совпадают (табл. 2).

Как видно на рис. 5 и 7, сравниваемые данные  $\theta(T)$  существенно различаются: в [13] температурный порог смачиваемости оказался равным 630 К, тогда как в данной работе получено значение 1050 К.

При обсуждении причин несовпадения результатов  $\theta(T)$  с данными [13] следует, во-первых, иметь в виду, что химические составы нержавеющей сталей, использованных для изучения здесь (12Х18Н9Т) и авторами [13] (SS 316), все-таки немного различаются по содержанию в них основных легирующих элементов: по никелю – на 7% и молибдену – на 2–3% (табл. 2). Во-вторых, для объяснения возможных причин расхождения данных следует обратить внимание также на двухфазное состояние капли расплава Sn<sub>70</sub>Li<sub>30</sub> на подложке при “низких” температурах. Действительно, согласно фазовой диаграмме состояния системы литий–олово, температура ликвидуса для сплава состава Sn<sub>70</sub>Li<sub>30</sub> равна 400°С (673 К), тогда как в [13] приводятся данные по краевому углу смачивания при более низких температурах – вплоть до 300°С (рис. 7), т.е. для капли, состоящей из твердого промежуточного соединения LiSn и расплава переменного состава. В-третьих, как отмечается в [13], “загрязнение сплава, по-видимому, сильно повлияло на характеристики смачиваемости материалов, понижая существенно их температуру смачивания”.

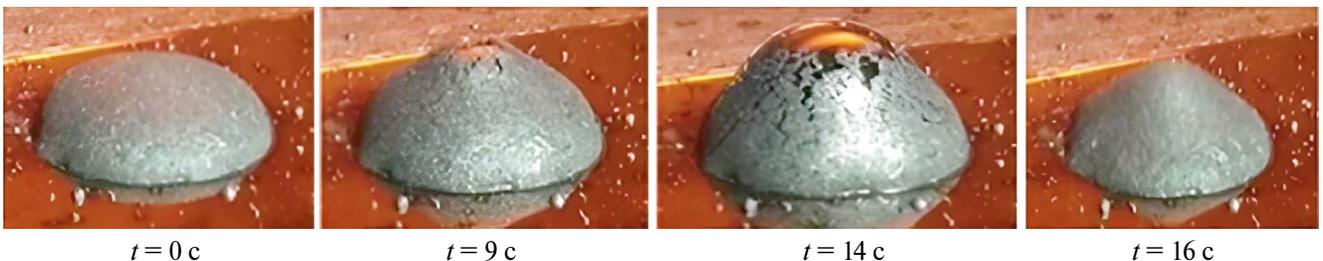
В [13] были проведены анализы современными методами диагностики состава стальных подложек с помощью масс-спектрометрии вторичных ионов, изучена межфазная граница между подложками и сплавом Sn<sub>70</sub>Li<sub>30</sub> сканирующей электронной, рентгеновской и 3D-лазер-



**Рис. 7.** Температурная зависимость смачиваемости жидким сплавом Sn<sub>70</sub>Li<sub>30</sub> поверхности стали 316 SS [13]; горизонтальная штриховая линия – температура начала смачивания, когда  $\theta(T)$  становится меньше 90°, вертикальные – соответствующие им температуры для свежего (1) и переплавленного (2) образцов жидкого сплава Sn<sub>70</sub>Li<sub>30</sub>.

ной микроскопии. Они показали, что признаки коррозии, вызванные кластерами литий–хром и интерметаллической смесью железо–олово, появились на нержавеющей стали SS 316 после трехчасового воздействия на нее сплавом Sn<sub>70</sub>Li<sub>30</sub> при температурах около 820 К. Наконец, и это главное, возникают сомнения в степени надежности методики и технологии экспериментов, использованных в [13], поскольку из капли расплава Sn<sub>70</sub>Li<sub>30</sub> произошел внезапный выброс пузырька газа, отчетливо прослеживаемый на видеокадрах, снятых за первые 15 с после начала экспериментов (рис. 8).

Особое внимание обращает на себя состояние вершины капли расплава Sn<sub>70</sub>Li<sub>30</sub> на девятой и 14-й секундах с начала экспериментов (рис. 8). Видимо, имело место сильное окисление поверхности капли по причинам использования недостаточно очищенной защитной атмосферы в перчаточном боксе, в которой был подготовлен сплав Sn<sub>70</sub>Li<sub>30</sub> в [13], и/или непосредственно в самой измерительной камере, в которой осуществлялись измерения  $\theta(t)$ . Об этом свидетельствует “расступившаяся” толстая пленка оксидов, обнажившая в момент выброса газового пузырька из капли вершинную часть зеркально-чистой поверхности капли [13].



**Рис. 8.** Видеоизображения лежащей на поверхности стали марки 316 SS капли расплава Sn<sub>70</sub>Li<sub>30</sub> в зависимости от времени  $t$  при измерениях  $\theta(t)$  [13].

Таким образом, следует строго соблюдать требования о необходимости проведения процедур тщательной очистки лития и его сплавов на всех ее этапах – от подготовки компонентов, их сплавления и гомогенизации, вплоть до окончания измерений углов смачиваемости. Упущения в учете возможных негативных влияний на качество экспериментов станут впоследствии причиной недостаточной надежности получаемых данных о краевых углах смачиваемости [18, 47–50]. В итоге основанные на них выводы исследований  $\theta(T)$  могут оказаться ошибочными.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показано, что исследования смачиваемости жидкими сплавами системы олово–литий поверхностей нержавеющей стали и тугоплавких металлов находятся на самом начальном этапе.

2. В системе “сталь 12X18H9T – расплав Sn + 15 ат. % Li” обнаружена пороговая температура смачиваемости (1050 K), при которой краевой угол  $\theta(T)$  начинает резко уменьшаться от 130 до 10 угловых градусов.

3. По мнению авторов, пороговая температура смачиваемости и ее величина на зависимости  $\theta(T)$  в основном обусловлена началом процессов заметного взаимного растворения и взаимодействия легирующих элементов в стали 12X18H9T с компонентами жидкого сплава – оловом и литием.

4. Несмотря на значительные успехи, достигнутые за двухсотлетнюю историю изучения смачиваемости и адгезионного взаимодействия в системах “поверхность твердого тела – смачивающая жидкость”, многие проблемы в данной области исследований остаются не до конца решенными. В их числе существует настоятельная необходимость продолжения и интенсификации прецизионных измерений смачиваемости в системах с участием лития, выяснения причин появления пороговых температур смачивания и их обоснования.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Красин В.П., Союстова С.И. Термодинамические параметры сплавов литий–олово, важные с точки зрения их использования в токамаках // ТВТ. 2019. Т. 57. № 2. С. 212.
2. Weeks J.R. Lead, Bismuth, Tin, and Their Alloys as Nuclear Coolants // Nucl. Eng. Des. 1971. V. 15. P. 363.
3. Теплофизические свойства материалов ядерной техники: Учеб. спр. пособ. / Под ред. Кириллова П.Л. 2-е изд., перераб. и доп. М.: ИздАт, 2007. 200 с.
4. Fütterer M.A., Aiello G., Barbier F., Giancarli L., Poitevin Y., Sardain P., Szczepanski J., Li Puma A., Ruvutu-so G., Vella G. On the Use of Tin–Lithium Alloys as Breeder Material for Blankets of Fusion Power Plants // J. Nucl. Mater. 2000. V. 283. P. 1375.
5. Loureiro J.P.S., Tabares F.L., Fernandes H., Silva C., Gomes R., Alves E., Mateus R., Pereira T., Alves H., Figueiredo H. Behavior of Liquid Li–Sn Alloy as Plasma Facing Material on ISTTOK // Fusion Eng. Des. 2017. V. 117. P. 208.
6. Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б. Анализ смачивания как эффективный метод изучения характеристик покрытий, поверхностей и происходящих на них процессов (Обзор) // Заводская лаборатория. (Диагностика материалов). 2010. Т. 76. № 9. С. 27.
7. Vertkov A., Lyublinski I., Zharkov M., Mazzitelli G., Apicella M.L., Iafrati M. Liquid Tin Limiter for FTU Tokamak // Fusion Eng. Design. 2017. V. 117. P. 130.
8. Красин В.П., Союстова С.И. Термодинамическая оценка стабильности металлических и керамических материалов в бинарном расплаве Sn–20% Li // ТВТ. 2020. Т. 58. № 3. С. 365.
9. Sharafat S., Ghoniem N. Summary of Thermo-physical Properties of Sn, and Compounds of Sn–H, Sn–O, Sn–C, Sn–Li, and Sn–Si and Comparison of Properties of Sn, Sn–Li, Li, and Pb–Li // APEX Study University of California, Los Angeles. UCLA-UCMER-00-31 Report, 2000. 57 p.
10. Anderl R.A., Jenson D.D., Kessinger G.F. Vaporization Properties of the Sn–25 at. % Li Alloy // J. Nuclear Mater. 2002. V. 307. P. 739.
11. Kondo M., Ishii M., Muroga T. Corrosion of Steels in Molten Gallium (Ga), Tin (Sn), and Tin Lithium Alloy (Sn–20Li) // Fusion Eng. Design. 2015. V. 98. P. 2003.
12. Вертков А.В., Люблинский И.Е. Опыт разработки жидкометаллических элементов, обращенных к плазме стационарного токамака (Обзор) // ВАИТ. Сер. Термоядерный синтез. 2017. Т. 40. № 3. С. 5.
13. De Castro A., Moynihan C., Stemmley S., Szott M., Andruczyk D., Ruzic D.N. Exploration of Sn70Li30 Alloy as Possible Material for Flowing Liquid Metal Plasma Facing Components // Nucl. Mater. Energy. 2020. V. 25. P. 100829.
14. Tazhibayeva I., Ponkratov Y., Lyublinsky I., Gordienko Y., Vertkov A., Tulubayev Y., Orzagaliyev N. Study of Liquid Tin–Lithium Alloy Interaction with Structural Materials of Fusion Reactor at High Temperatures // Nucl. Mater. Energy. 2022. V. 30. P. 101.
15. Meng X., Zuo G., Sun Zh., Xu W., Huang M., Xu Ch., Qian Y., Hu W., Hu J.S., Deng H.Q. Совместимость молибдена, вольфрама и нержавеющей стали 304 с жидким литием в высоком вакууме // Физика плазмы. 2018. Т. 44. № 7. С. 579.
16. Yang J.C., Qi T.Y., Liu B.Q., Ni M.J. Experimental Study on Liquid Metal Film Flows Related with Nuclear Fusion Engineering // 5th Int. Symp. Liquid Metals for Fusion. Moscow, Russia. September, 2017. P. 57.
17. Drelich J.W., Boinovich L., Chibowski E., Volpe C.D., Hołysz L., Marmur A., Siboni S. Contact Angles: History of over 200 Years of Open Questions // Surface Innovations. 2019. V. 8. № 1–2. P. 3.
18. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976. 232 с.
19. Емельяненко А.М. Смачиваемость межфазных границ как индикатор их свойств и состояния //

- Физикохимия поверхности и защита материалов. 2008. Т. 44. № 5. С. 453.
20. Yin F., Su X., Li Z., Wang J. Thermodynamic Assessment of the Li–Sn (Lithium–Tin) System // *J. Alloys Compounds*. 2005. V. 393(1). P. 105.
  21. Алчагиров Б.Б., Дышекова Ф.Ф., Коков З.А., Кясова О.Х., Таова Т.М., Бесланеева З.О., Хоконов Х.Б. Экспериментальная установка для изучения смачиваемости жидкометаллическими расплавами поверхностей твердых тел // *Изв. РАН. Серия физическая*. 2017. Т. 81. № 5. С. 703.
  22. Bastasz R., Whaley J.A. Surface Composition of Liquid Metals and Alloys // *Fusion Eng. Design*. 2004. V. 72. № 1–3. P. 111.
  23. Furukawa T., Hirakawa Ya., Kondo H., Kanemura T., Wakai Ei. Chemical Reaction of Lithium with Room Temperature Atmosphere of Various Humidities // *Fusion Eng. Design*. 2015. V. 98. P. 2138.
  24. Аухотов О.Г., Магкоев Т.Т., Аухотова И.Б. Исследование влияния облучения ионами азота на состояние поверхности лития // *Физика твердого тела*. 2023. Т. 65. Вып. 3. С. 513.
  25. Ricci E., Novacovich R., Ratto M., Arato E. Surface Properties of Molten Metal – Oxygen Systems: Theoretical Tools // *Transactions JWRI, Osaka: Osaka University*, 2001. V. 30. Spec. Iss. P. 179.
  26. Каплун А.Б. О причинах аномалий физических свойств металлических расплавов. // *Изв. вузов: Черная металлургия*. 1985. № 7. С. 30.
  27. Дадашев Р.Х. Термодинамика поверхностных явлений. М.: Физматлит, 2007. 280 с.
  28. Алчагиров Б.Б., Хоконов Х.Б., Чочаева А.М. Расчеты адсорбции компонентов, состава и толщины поверхностных слоев бинарных металлических растворов. Нальчик: КБГУ, 2004. 58 с.
  29. Люблинский И.Е., Вертков А.В., Евтихин В.А. Физико-химические основы использования лития в жидкометаллических системах термоядерного реактора // *ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез*. 2007. № 4. С. 13.
  30. Алчагиров Б.Б., Гонов С.Ж., Дадашев Р.Х., Калажков Х.Х., Дышекова Ф.Ф. Получение и измерение вакуума. Грозный–Нальчик: Изд-во ЧГУ, 2015. 127 с.
  31. Ибрагимов Х.И., Корольков В.А. Работа выхода электрона в физико-химических исследованиях расплавов и твердых фаз на металлической основе. М.: Металлургия, 1995. 272 с.
  32. Алчагиров Б.Б., Шнитко Г.Н., Архестов Р.Х., Куршев О.И. Температурная зависимость РВЭ лития // *Физика и технология поверхности*. Нальчик: КБГУ, 1990. С. 117.
  33. Алчагиров Б.Б., Афаунова Л.Х., Дышекова Ф.Ф., Архестов Р.Х. Работа выхода электрона лития. Состояние исследований // *ЖТФ*. 2015. Т. 85. Вып. 2. С. 135.
  34. Прохоренко С.В. Структура и физические свойства околоравновесных литиевых расплавов. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Львов: ЛГУ им. И. Франко, 1996. 18 с.
  35. Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение // Тезисы докл. XV конф., Нижний Новгород, 26–29 мая 2015 / Под ред. Чурбанова М.Ф. Н. Новгород, 2015. 208 с.
  36. Чунтонов К.А., Орлов А.Н. Методические аспекты смешения сплавов, содержащих щелочные металлы // *Высокочистые вещества*. 1989. № 2. С. 100.
  37. Natesan K., Ruther W.E. Fabrication and Properties of a Tin–Lithium Alloy // *J. Nuclear Mater.* 2002. V. 307. P. 743.
  38. Ампульное устройство для получения образцов сплава олово–литий. КЗ. (Казахстан). № 6918 (G01N1/31 (2006.01), G01N1/38 (2006.01)). Бюллетень № 9, 04.03.2022.
  39. Баум Б.А., Тягунов Г.В., Барышев Е.Е., Целев В.С. Равновесные и неравновесные состояния металлических расплавов // *Фундаментальные исследования физикохимии металлических расплавов*. М.: ИКЦ Академкнига, 2002. 469 с.
  40. Третьякова Е.Е. Поверхностное натяжение микронеднородных расплавов // *Физические свойства металлов и сплавов*. Межвуз. сб. Екатеринбург: УПИ, 1991. Вып. 7. С. 99.
  41. Сумм Б.Д. Гистерезис смачивания // *Соросовский образовательный журнал*. 1999. № 7. С. 98.
  42. Protsenko P., Terlain A., Jeymond M., Eustathopoulos N. Wetting of Fe–7.5% Cr Steel by Molten Pb and Pb–17Li // *J. Nuclear Mater.* 2002. V. 307. P. 1396.
  43. Prozenko P., Terlain A., Traskine V., Eustathopoulos N. The Role of Intermetallics in Wetting in Metallic Systems // *Scr. Mater.* 2001. V. 45. P. 1439.
  44. Проценко П.В. Смачивание поверхности и границ зерен тугоплавких металлов легкоплавкими расплавами. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 2002. 24 с.
  45. Eustathopoulos N., Nicholas M., Drevet B. Wettability at High Temperatures // *Pergamon Materials Series*. Oxford: Elsevier, 1999. P. 187.
  46. Pashechko M., Vasylyv C. Solubility of Metals in Low-melting Melts // *Zeitschrift für Metallkunde*. 1997. Bd. 88. Hf 6. S. 484.
  47. Jeppson D.W., Ballif J.L., Yuan W.W., Chou B.E. Lithium Literature Review: Lithium’s Properties and Interactions. Hanford Engineering Development Lab., 1978. 116 p.
  48. Progress in Surface Membrane Science / Eds. Cadenhead D.A., Danielli J.F. V. 14. N.Y.: Acad. Press, 1981. P. 353.
  49. Найдич Ю.В., Журавлев В.С. О методике определения степени смачивания твердых тел металлическими расплавами // *Адгезия расплавов: сб. науч. тр.* / Под ред. Еременко В.Н., Найдич Ю.В. Киев: Наукова думка, 1974. С. 32.
  50. Heib F. Statistische Kontaktwinkelanalysen mit der High-precision Drop Shape Analysis (HPDSA): Grundlegende Prinzipien und Anwendungen. Dissertation zur Erlangung des Grades des Doktors der Naturwissenschaften der Naturwissenschaftlich. Saarbrücken, 2016. 240 s.