

XX СИМПОЗИУМ ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ (HIGHRUS-2023)

УДК: 621,539.184

ХИМИЧЕСКИЕ ТРАНСПОРТНЫЕ РЕАКЦИИ И МОДЕЛИРОВАНИЕ
ПОВЕДЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ КЕРАМИК В ТОКАМАКЕ Т-11М
С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ПОДТВЕРЖДЕНИЕМ НА
ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОМ ФАРФОРЕ¹

© 2024 г. Н. Т. Джигайло^{а, *}, В. Б. Лазарев^а, С. В. Мирнов^а, А. Н. Щербак^а

^аАО «ГНЦ РФ «ТРИНИТИ», Москва, Россия

*e-mail: lvt@triniti.ru

Поступила в редакцию 23.10.2023 г.

После доработки 23.10.2023 г.

Принята к публикации 05.11.2023 г.

Исследованы химические транспортные реакции (ХТР), протекающие во внутрикамерном пространстве токамака Т-11М при использовании элементов электроизоляционной керамозащиты на основе электротехнического фарфора (ЭТФ). Показано, что механизмы протекания ХТР, их преобладающие продукты и зоны накопления последних зависят от компоновки – наличия или отсутствия экранировки из стальной фольги элементов керамозащиты. Установлено, что экранирование защитных внутрикамерных ЭТФ-элементов не подавляет ХТР полностью, но приводит к смене его механизма. Таким образом, керамозащита, выполненная из ЭТФ или корунда (Al_2O_3), даже будучи снабженной стальной экранировкой, не исключает попадание в поток плазмы элементов с высокими значениями Z (Al и Si). В случае использования ЭТФ стальная экранировка способна осложнить ситуацию, обусловив дополнительную эмиссию железа, образующего летучий силицид. Показано решающее значение двух факторов при выборе оптимальной металлоксидной керамики: расположения соответствующего металла в ряду Бекетова и его летучести. Расчеты последней проводили с использованием современного программного обеспечения на основе уравнения Клапейрона-Клаузиуса. Периклазовая (MgO) и литийоксидная (Li_2O) керамики рекомендованы как оптимальные для внутрикамерных элементов электроизоляционной защиты.

Ключевые слова: химические транспортные реакции (ХТР), токамак Т-11М, электроизоляционная керамика, электротехнический фарфор (ЭТФ), ряд Бекетова, уравнение Клапейрона–Клаузиуса, летучесть

DOI: 10.31857/S0044453724060126, EDN: PXIDVZ

ВВЕДЕНИЕ

Основной задачей для достижения максимальных параметров плазмы и сокращения количества срывов разряда является уменьшение потока примесей со стенок камеры и внутренних элементов конструкции токамака в плазменный разряд. Излучение примесей в разряде может существенным образом снизить время удержания энергии плазмы, повысить порог или полностью уменьшить вероятность зажигания термоядерной реакции. При этом продукты эрозии материалов стенки и адсорбированных на ней примесных атомов из остаточного вакуума поступают в плазму и охлаждают ее за счет тормозных и рекомбинационных радиационных потерь, которые пропорциональны Z^2 в первом

и Z^4 во втором случае (где Z – атомный номер примесного элемента) [1].

В формировании примесей определенную роль играет защитная керамическая сборка, которая закрывает уязвимые внутренние элементы конструкции токамака и непосредственно подвергается воздействию плазмы. Поскольку компонентом, специально вводимым в разреженную атмосферу камеры токамака Т-11М, является литий, то моделирование поведения керамики должно учитывать:

- химизм взаимодействия конкретной керамики с элементарным литием как в отсутствие ($T \approx 250–300^\circ C$, $P \approx 1 \times 10^{-4}$ Па), так и в условиях плазмы ($T \approx 1–2$ эВ, $P \approx 1 \times 10^{-2}$ Па);
- показатели летучести (характеризуемые как давление насыщенных паров) продуктов взаи-

¹ Иркутская обл., пос. Чара, 3–7 июля 2023 года.

модействия керамики с литием при вышеуказанных условиях в отсутствие и при наличии плазмы;

- возможность протекания химических транспортных реакций (ХТР), обусловленных взаимодействием продуктов восстановления керамики с материалами стенок камеры токамака и лимитера или с осевшим на них металлическим литием [2];
- значения Z у потенциальных продуктов восстановления керамики элементарным литием.

В настоящей работе исследовано поведение электротехнического фарфора (ЭТФ) при его использовании в качестве материала элементов защитной керамосборки, а также смоделировано поведение трех видов керамики металлоксидного (Me_xO_y) типа: алюмо- (Al_2O_3), магний- (MgO) и литийоксидной (Li_2O).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поведение ЭТФ при работе токамака Т-11М изучали при двух режимах эксплуатации внутрикамерных элементов: “жестком” (когда поток плазмы непосредственно воздействует на элементы керамозащиты) и “мягком” (с экранированием ЭТФ фольгой из стали марки 12Х18Н10Т, толщиной около 0,3 мм). С этой целью анализировали наслоения, образующиеся на лимитере, самих защитных элементах из ЭТФ а также осаждения во внутрикамерном пространстве.

Наслоения, снятые с лимитера, измельчали с использованием лабораторной посуды из агата. Подготовку проб проводили методом квартования [3]. Далее пробы исследовали рентгеновским энергодисперсионным микроанализом (ЭДМ) на растровом электронном микроскопе (РЭМ) марки “Zeiss EVO MA 10” (производство фирмы “Carl Zeiss Microscopy GmbH”, ФРГ) с приставкой “EDX Bruker Flash 1090” (“Bruker Physik AG”, ФРГ). Фазовый состав определяли рентгенофазовым анализом (РФА) на рентгеновском дифрактометре “ДРОН-8” (производство фирмы АО “ИЦ “Буревестник”, г. Санкт-Петербург).

Для проведения анализов следующими методами: фотометрия пламени (ФП), прямое кислотно-основное титрование (ПКОТ), колориметрическое и седиментационное тестирование, пробы (навески) помещали в мерные стаканы из закаленного стекла, растворяли в кипящем (100°C) дистилляте, добавляя его по 100 мл к каждой навеске.

Фотометрию пламени, основанную на анализе интенсивности спектральных линий, осуществляли на стандартном пламенном анализаторе (фотометре) марки “ПФА-378” (производство фирмы ООО “ЮНИКО-СИС”, г. Санкт-Петербург) с диапазоном измерений для лития 0.5–100.0 мг/л.

Прямое кислотно-основное титрование проводили с использованием стандартного раствора 0.1 н. соляной кислоты (HCl, “ос.ч.”) и кислотно-основного индикатора метилового оранжевого, “ч.д.а”.

Результаты, полученные методами ФП и ПКОТ, усредняли по трем параллельным измерениям. Для колориметрических тестов на общий аммиак (ΣC_{NH_3}) в водных растворах использовали стандартную сине-зеленую колориметрическую шкалу, калиброванную под методику [4, 5]. Для седиментационных тестов на ацетилен с образованием ацетиленида серебра (I) применяли 0.1 н. раствор нитрата серебра ($AgNO_3$, “ч.д.а”).

Проведены анализы проб следующих наслоений, снятых с лимитера:

1) полученных в условиях пусков при “жестком” режиме и окислившимся на воздухе (без разделения на внешний и внутренний слой);

2) полученных в условиях пусков при “мягком” режиме (экранировании внутрикамерных элементов) и соответствующих внешнему слою наслоений;

3) полученных в условиях пусков при “мягком” режиме (экранировании внутрикамерных элементов) и соответствующих внутреннему (более глубокому) слою, непосредственно примыкавшему к лимитеру.

Сбор осажденных частиц во внутрикамерном пространстве осуществили после всех пусков (проведенных как при “жестком” режиме, так и с экранированием) по усовершенствованной методике [6]. Собранные частицы разделили на две группы по цвету – беловатые и темно-серые. Пробоподготовку и изучение каждой группы частиц проводили отдельно с применением всех вышеупомянутых методов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Эксперименты, проведенные без экранирования электроизоляционной керамозащиты (“жесткий” режим работы).

После пусков, проведенных в условиях “жесткого” режима работы, на стальном лимитере, извлеченном из камеры токамака Т-11М, наблюдали поверхностный золотисто-бронзовый слой, под которым располагались наслоения от рыжего и коричневатого до темно-серого цвета – вблизи стальной поверхности извлеченного лимитера.

Кроме того, зафиксировано пожелтение и потемнение изначально белого ЭТФ, сборка из полых цилиндрических элементов которого служит для защиты электропроводящего контура внутри камеры токамака. ЭТФ содержит ~70 мас. % SiO_2 , ~25 мас. % Al_2O_3 и ~5 мас. % прочих оксидов (K_2O , Na_2O , Fe_2O_3 и др.) [7].

Таблица 1. Соотношение соединений и элементов в составе наслоений, образовавшихся на поверхности лимитера в токамаке T-11M

Соединение	W_i	$W(\text{Li})_i$	$\varphi_i(\text{Li})_i$	$W(\text{Li})_i$	$\varphi_i(\text{Li})_i$
	мас. %				
Li ₂ O	28.6	46.5	13.3	0.0	0.0
LiOH	15.7	29.0	4.6	0.0	0.0
Li ₂ CO ₃	15.1	18.8	2.8	0.0	0.0
LiOH·H ₂ O	14.2	16.5	2.3	0.0	0.0
Al ₂ O ₃	26.3	0.0	0.0	52.9	13.9
Итого	100.0	—	23.0	—	13.9

Примечание. Расшифровка обозначений, использованных в табл. 1, дана далее по тексту.

Отмечены многочисленные твердые (не поддающиеся скальпелю) сферические вкрапления серо-белого цвета, покрывшие внешнюю поверхность как керамики, так и металлического держателя.

Электроизоляционная защитная сборка, обеспечивающая изоляцию проводов, идущих к термопаре типа “хромель-копель” [8], также выполнена из ЭТФ (~70 мас. % SiO₂, ~25 мас. % Al₂O₃). В отличие от рассматриваемой сборки, она скрыта технологическими элементами конструкции токамака, поэтому оперативный внешний осмотр ее состояния после пусков затруднен.

Отметим, что на воздухе происходило изменение окраски (посерение и потемнение) поверхностных золотисто-желтых наслоений, снятых с лимитера. Элементный состав слоев, определенный после их окисления на воздухе, включал в себя следующие химические элементы: Li, Al, C и O, а рентгенофазовый анализ (РФА) показал содержание следующих соединений (в порядке убывания): оксида лития (Li₂O); оксида алюминия (Al₂O₃); гидроксида лития (LiOH); карбоната лития (Li₂CO₃); моногидрата гидроксида лития (LiOH·H₂O) в соотношении, приведенном в табл. 1, которое определяли по интенсивностям главных пиков на рентгенограммах [9]:

Ниже приведены пояснения к расчету данных, представленных в табл. 1.

1. Содержание Li (как и Al) в каждом соединении определяли на основе соответствующих стехиометрических формул, зная атомные массы каждого из элементов.

2. Вклад каждого соединения в общее (средневзвешенное) содержание (мас. %) Li (как и Al) в наслоениях, снятых с лимитера, определяли по формуле:

$$\varphi_i(\text{Э}) = W_i \times W(\text{Э})_i / 100\%, \quad (1)$$

где Э – Li или Al, $\varphi_i(\text{Э})_i$ – вклад каждого (*i*-го) соединения в общее (средневзвешенное) содержание

(мас. %) Li (или Al) в наслоениях, W_i – содержание (мас. %) *i*-го соединения в наслоениях, $W(\text{Э})_i$ – содержание (мас. %) Li (или Al) в каждом (*i*-м) соединении.

3. Общее (средневзвешенное) содержание (мас. %) элементарного Li (как и Al) в наслоениях определяли, как сумму таких вкладов, вносимых всеми соединениями:

$$\varphi(\text{Э}) = \sum_i \varphi_i(\text{Э}), \quad (2)$$

где Э – Li или Al.

Содержание Al₂O₃ в образовавшихся наслоениях – высокое (26.3 мас. %, что соответствует 13.9 мас. % в пересчёте на элементарный Al). Отметим, что присутствие Al (элемента с большим порядковым номером *Z*) в камере токамака нежелательно с точки зрения стабильности и характеристик плазмы. Поэтому было решено провести изучение фазового состава и выяснить механизм появления алюминия в камере токамака.

Зная (табл. 1) средневзвешенные содержания элементов лития (23.0 мас. %) и алюминия (13.9 мас. %) в наслоениях, определим их молярное (стехиометрическое) соотношение:

$$\text{Al:Li} = \left(\frac{\varphi(\text{Al})}{A(\text{Al})} \right) : \left(\frac{\varphi(\text{Li})}{A(\text{Li})} \right) = \left(\frac{13.9}{26.98} \right) : \left(\frac{23.0}{6.94} \right) \approx 1:6, \quad (3)$$

а принимая во внимание погрешность количественного РФА-метода [10], средние стандартные отклонения (S_p) при применении которого составляют: 10% при содержании определяемой фазы от 10 до 20 мас. % (LiOH; Li₂CO₃; LiOH·H₂O) и 8% при содержании определяемой фазы от 20 до 40 мас. % (Li₂O; Al₂O₃), получаем:

$$\text{Al:Li} = 1:(6 \pm 1), \quad (4)$$

что, с высокой вероятностью, соответствует интерметаллиду со стехиометрическим составом AlLi₅.

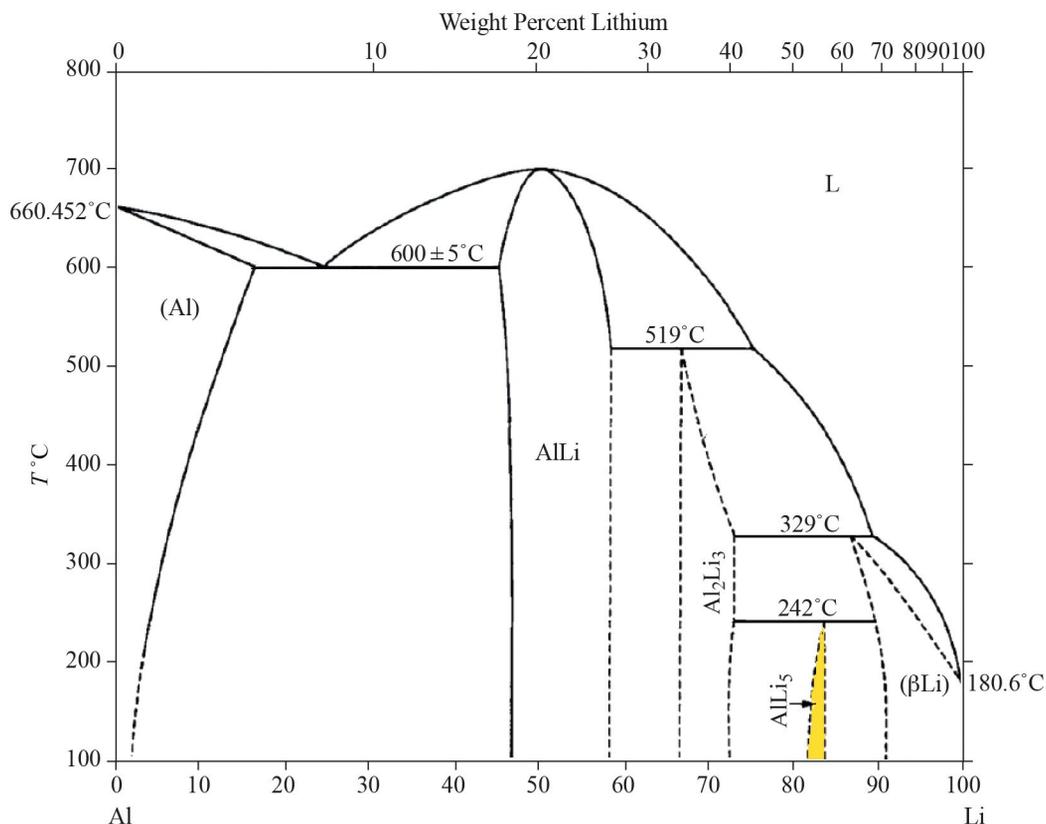


Рис. 1. Фазовая диаграмма состояния в системе Li – Al по данным исследования Массальски и Мюррея: по оси абсцисс – ат. (мол.) % Li, по оси ординат – температура в °С. Область существования фазы AlLi_5 выделена нами.

Последний, согласно данным авторитетного справочного издания Массальски и Мюррея [11] по фазовым диаграммам бинарных сплавов (на которое ссылается и ряд новейших исследований, например, [12]), образуется при мольной (атомной) доле Li от 82 до 84 ат. % в его бинарном сплаве с Al и при температуре, не превышающей 242°C (рис. 1), что примерно соответствует температуре в камере токамака в отсутствие плазмы (табл. 2).

Отметим тот факт, что интерметаллид AlLi_5 обладает золотисто-бронзовым цветом [12–14], в отличие от иных интерметаллидов Li_xAl_y , для которых, как правило, характерны серо-стальная ($\beta\text{-AlLi}$, согласно [12]), темно-серая (AlLi , согласно [15]) или металлически-серая (Al_2Li_3 , по данным [16]) окраски (рис. 2).

Существует ряд научных работ, посвященных исследованию условий образования, стехиометрии и свойств алюминиево-литиевых интерметаллидов [11–18], что, в первую очередь, связано с их присутствием в составе новейших алюминиево-литиевых сплавов, которые постепенно вытесняют “традиционные” алюминиево-магниевые сплавы в качестве основы гражданского и военного

Таблица 2. Физические параметры камеры токамака

Параметр	Без плазмы	С плазмой
T	250–300°C (~550 K)	1–2 эВ
P , Па	$\sim 1 \times 10^{-4}$	$\sim 1 \times 10^{-2}$

Обозначения: T – температура, P – давление.

авиа- и ракетостроения [18–19]. Основными алюминиево-литиевыми интерметаллидами являются соединения состава $\text{Al}_x\text{Li}_y:\text{Al}_3\text{Li}$ [18], AlLi и Al_2Li_3 [11–12, 15–16, 18], Al_4Li_9 [15–18] и AlLi_5 [11–14]. На состав образующихся в системе Li–Al интерметаллидов, в основном, влияют два фактора [11–12, 14–16, 18]: (1) мольное соотношение элементарного Li к элементарному Al и (2) температура системы, что и отображает фазовая диаграмма состояния, представленная на рис. 1.

Сотрудники Самарского университета, изучавшие микрокристаллическую структуру алюминиево-литиевого сплава В-1461 в поляризованном свете, идентифицировали три группы микрочастиц (голубые, оранжевые и желтые), различавшихся по

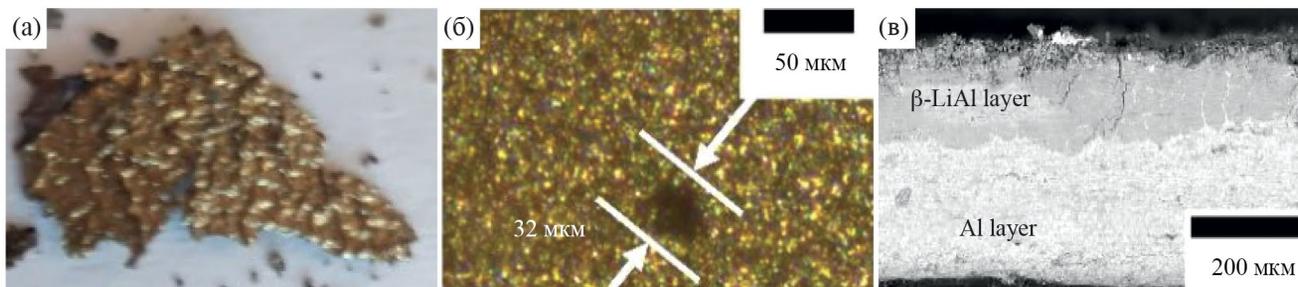


Рис. 2. Сопоставление внешнего вида наслоений верхнего слоя из настоящей работы (а) с микрофотографиями двух интерметаллидов: AlLi₅ (б) и срез слоя β-AlLi над Al (в), полученных в работе [12].



Рис. 3. Ряд активности металлов.

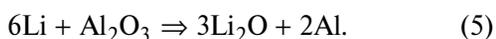
своим физико-механическим свойствам и, очевидно, по соотношениям Al:Li [20].

Постараемся найти объяснение имеющимся фактам. В вакуумной камере токамака Т-11М находятся элементы электроизоляции, выполненные из ЭТФ, содержащего ≈25 мас. % Al₂O₃. ЭТФ подвергается воздействию элементарного лития, инжектированного в полость камеры токамака.

В ряду электрохимических напряжений металлов (ряд Бекетова) литий располагается гораздо левее алюминия [21] (рис. 3).

Отметим, что и вне растворов – в твердой и газовой фазах – закономерность, представленная на рис. 3, в целом, сохраняется. В основе данного ряда – различие в стандартных потенциалах окисления-восстановления металлов, которое носит фундаментальный характер и обусловлено строением их атомов [22].

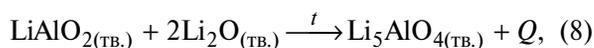
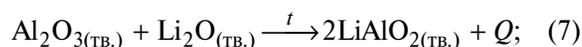
Следовательно, литий способен восстанавливать элементарный алюминий из его окисленных форм (солей и оксида). При этом сам литий окисляется до оксида:



Установлено [17], что металлический литий, нагретый в тиглях из Al₂O₃ в вакууме до 800 К (527°C), полностью вступает в реакцию с материалом тигля.

Реакция является экзотермической, при этом восстановленный Al способен давать с избытком лития интерметаллид состава Li₉Al₄, а образующийся оксид лития с Al₂O₃ – темно-коричневые шпинели состава α/β-Li₅AlO₄ и LiAlO₂, идентифицированные с помощью рентгеновского порошкового дифракционного анализа. Данный факт прекрасно согласуется со справочными данными [23] о рассыпании изделий из корунда (Al₂O₃) в порошок темного цвета всего лишь после 5-минутной экспозиции в парах металлического лития при 2000–2500°C.

Считаем, что образование шпинелей состава Li₅AlO₄ и LiAlO₂ обусловило изменение цвета ЭТФ с белоснежного до наблюдаемого под действием инжектированного в газовую фазу лития (Li_(г.)):

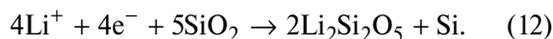
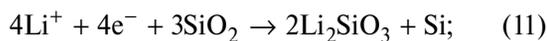
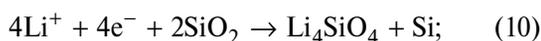
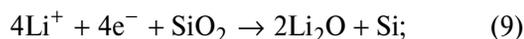


а многочисленные твердые, не поддающиеся скальпелю сферические включения серо-белого цвета, покрывшие внешнюю поверхность керамики и металлического держателя, – это не что иное, как застывшие микрокапли элементарного алюминия

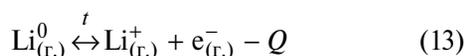
(восстановленного литием до металла), поверхность которых окислилась и покрылась пассивирующей пленкой Al_2O_3 , придающей им такой цвет.

Рассмотрим возможность взаимодействия диоксида кремния с элементарным литием. Во-первых, относительная электроотрицательность кремния (1.9 [24]), являющегося неметаллом, выше, чем у металлов лития (1.0 [24]) и даже алюминия (1.6 [24]), а значит, восстановление SiO_2 элементарным Li представляется еще более термодинамически выгодным, чем восстановление Al_2O_3 . Во-вторых, в ЭТФ содержится больше SiO_2 (~70 мас. %), чем Al_2O_3 (~25 мас. %). [7]

Согласно недавним исследованиям (Национальный университет Кордовы, Аргентина [25]), восстановление SiO_2 элементарным Li приводит к образованию следующих продуктов:



Авторы [25] установили возможность восстановления SiO_2 ионизованным литием в присутствии эквимольного количества электронов, наравне с неионизованным Li^0 . Отметим, что элементы защитной керамической сборки не попадают непосредственно в зону воздействия плазменного шнура, поэтому могут подвергаться воздействию неионизованного лития ($\text{Li}_{(г.)}^0$), обладающего высоким восстановительным потенциалом. Согласно данным [26], потенциал ионизации лития – самый высокий среди всех элементов главной подгруппы I группы и равняется 5.39 эВ, что превышает соответствующий параметр плазмы, приведенный в табл. 2, и свидетельствует о том, что процесс ионизации лития:



имеет динамический равновесный характер и абсолютно не может быть смещен вправо даже в самой плазме. Более того, по мере выбытия неионизованного лития, расходующегося на восстановление ЭТФ до алюминия и кремния, равновесие процесса ионизации должно сдвигаться влево, в соответствии с принципом Ле-Шателье. В экспериментальной работе [27] даже в области плазменного шнура выявлено значительное присутствие неионизованного Li^0 , который детектировали при помощи высокоскоростных цветных оптических камер Ваumer HXG20C по красному свечению,

соответствующему линейчатому излучению нейтрального лития (LiI , 670.7 нм). Аналогичные рассуждения тем более справедливы для восстановленных литием элементарных Al и Si, обладающих большими значениями электроотрицательностей.

Рассмотрим возможность взаимодействия восстановленных Al^0 и Si^0 , образовавшихся в условиях “жесткого” режима работы, т.е. при избытке газобразного лития, вступившего в контакт с поверхностью ЭТФ в количестве, достаточном как для восстановления SiO_2 (9)–(12), так и Al_2O_3 (6).

Мольное соотношение химических элементов Al и Si в ЭТФ составляет:

$$[\text{Al}]:[\text{Si}] = \frac{2\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)}{M(\text{Al}_2\text{O}_3)} \cdot \frac{\omega(\text{SiO}_2)}{M(\text{SiO}_2)}, \quad (14)$$

где $\omega(\text{Al}_2\text{O}_3) \approx 25$ мас. %, $\omega(\text{SiO}_2) \approx 75$ мас. % – содержание соответствующих оксидов [7], $M(\text{Al}_2\text{O}_3) = 101.96$ г/моль и $M(\text{SiO}_2) = 60.09$ г/моль – их молярные массы, а множитель 2 учитывает наличие двух атомов Al в его оксиде.

Подставив данные в (14), получим мольное соотношение двух основных химических элементов в ЭТФ:

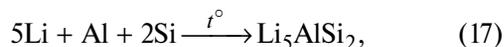
$$[\text{Al}]:[\text{Si}] \approx 1:2.5. \quad (15)$$

Несмотря на мнение [28] о том, что алюминий и кремний неспособны образовывать силициды, а только эвтектику, доказано [29–32] существование по меньшей мере двух таких силицидов – метастабильного Al_2Si [29] и термически стойкого (способного выдерживать температуры свыше 2050°C [30]) AlSi_2 . Последний является коммерчески-доступным продуктом [31–32] и используется для нанесения термостойких покрытий. Цвет AlSi_2 – черный [31], что, наряду с окрасом шпинелей состава $\alpha/\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ и LiAlO_2 , может объяснять изменение цвета защитных элементов из ЭТФ.

Расход восстановленных литием Al и Si можно объяснить, как образованием дисилицида алюминия:



так и фаз Цинтля состава Li_5AlSi_2 [33] при реакциях, обусловленных избытком лития:



Как видно из уравнений реакций (16) – (18), восстановленные литием Al и Si расходуются в мольном соотношении 1:2, что, с учетом

соотношения (15), должно, на первый взгляд, приводить к полному связыванию Al при сохранении некоторого количества свободного Si.

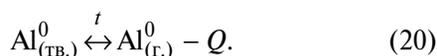
Примем, однако, во внимание уравнения реакций (9) – (12), из которых только (9) соответствует полной конверсии SiO₂ в Si, а остальные соответствуют переходу 1/2 (10), 1/3 (11) и 1/5 (12), причем процессы (11) и (12) являются преобладающими [25]. Отметим, что процессы (7) и (8), в свою очередь, снижают конверсию Al₂O₃ в Al, но они являются вторичными относительно реакции (6) и не снижают значимо выход восстановленного Al⁰.

Приняв степень конверсии SiO₂ в Si равной от 1/5 (12) до 1/3 (11), скорректируем соотношение (15) для восстановленных литием форм алюминия и кремния:

$$[Al^0]:[Si^0] = 1:[2.5 \times (\frac{1}{5} - \frac{1}{3})] = 1:(0.5 - 0.8), \quad (19)$$

откуда следует, что восстановленный Si⁰ израсходуется полностью, но останется избыток Al⁰.

Можно предположить протекание процесса массопереноса образовавшегося элементарного алюминия от керамических узлов к поверхности стального лимитера вследствие его перехода в газовую фазу:



Рассмотрим такую возможность. Согласно базе данных Национального института стандартов и технологий [34], температура кипения элементарного алюминия – (2793 ± 4) К. На первый взгляд, это слишком высокая температура для заметного протекания процесса его испарения в условиях температур, характерных для камеры токамака (250–300°С, или 523–573 К), по крайней мере, при отсутствии плазмы:

Следует, однако, принять во внимание, что в присутствии плазмы с энергиями частиц 1–2 эВ расчетная температура составляет:

$$T = E/k, \quad (21)$$

где $E = 1 \text{ эВ} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ Дж}$ – энергия, $k = 1.381 \times 10^{-23} \text{ Дж/К}$ – постоянная Больцмана, откуда:

$$T = (1 - 2) \times 1.602 \times 10^{-19} / 1.381 \times 10^{-23} = 11600 - 23200 \text{ К} [35], \quad (22)$$

что значительно выше, чем температура, достаточная для вскипания образовавшегося элементарного алюминия.

Для оценки давления насыщенного пара алюминия при его присутствии в системе в элементарном

виде при указанной температуре в отсутствие плазмы можно применить ряд эмпирических зависимостей – таких, как уравнение Антуана, например [36, 37]:

$$\lg P = 14.465 - 17342 / T - 0.7927 \lg T, \quad (23)$$

где P , бар; T , К.

Данное уравнение справедливо при температурах ниже температуры плавления алюминия (660°С, или 933.5 К).

Отсюда получаем, что давление насыщенных паров алюминия при $T \approx 550 \text{ К}$ составляет:

$$P(550 \text{ К}) \approx 1 \times 10^{-19} \text{ бар} \approx 1 \times 10^{-14} \text{ Па}, \quad (24)$$

или $\sim 1 \times 10^{-8}\%$ от общего давления ($\sim 1 \times 10^{-4} \text{ Па}$) в системе.

Если воспользоваться классическим уравнением Антуана и его параметрами, приведенными в [34] для алюминия (P , бар; T , К):

$$\lg P = A - [B / (T + C)], \quad (25)$$

где A , B и C соответственно равны 5.73623, 13204.109 и -24.306 [34], то получим то же самое значение: $P(550 \text{ К}) = \sim 1 \times 10^{-19} \text{ бар}$, или $\sim 1 \times 10^{-8}\%$ от общего давления ($\sim 1 \times 10^{-4} \text{ Па}$) в системе.

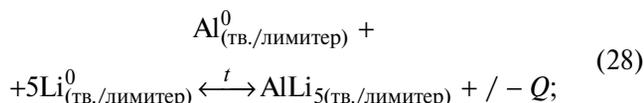
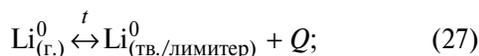
Наконец, зная энтальпию кипения алюминия (284.1 кДж/моль [34]), его температуру кипения (2520°С [34]) при нормальном давлении (101 325 Па), по уравнению Клапейрона–Клаузиуса [38] можно оценить температуру кипения Al при заданном давлении (0.0001 Па), в том числе через специальные расчетные программы [39], см. рис. 4.

Расчетная оценка температуры кипения Al по уравнению Клапейрона–Клаузиуса при $\sim 1 \times 10^{-4} \text{ Па}$ составила 763°С, т.е. на ~ 500 градусов выше, чем реальная температура в полости токамака при отсутствии плазмы.

Таким образом, массоперенос восстановленного элементарного алюминия происходит, в основном, при наличии плазмы, так как при ее отсутствии вакуума в $\sim 1 \times 10^{-4} \text{ Па}$ все-таки недостаточно ни для вскипания восстановленного литием алюминия, ни для создания заметного парциального давления его паров.

Имеет место протекание химической транспортной реакции (ХТР) [2], когда образовавшиеся при наличии плазмы пары элементарного Al конденсируются на стальных поверхностях лимитера, взаимодействуя с накапливающимся там же элементарным Li, образуя интерметаллиды состава Al_xLi_y, среди которых, очевидно, превалирует AlLi₅, в пользу чего свидетельствует как атомарное (молярное) соотношение Al и Li в соскобах наслонений с извлеченного лимитера, так и характерный

золотисто-бронзовый цвет их верхних слоев (рис. 2). Можно предположить следующие процессы массопереноса:



Теоретически возможно образование интерметаллидов Al_xLi_y на поверхностях керамических узлов (тем более, работа [17] прямо указывает на такую возможность) с их последующим массопереносом на лимитер через газовую фазу в виде молекул ($\text{Al}_x\text{Li}_y_{(г.)}$). Трудно, однако, представить, что такое возможно без диссоциации молекул интерметаллидов.

Вышеприведенные процессы соответствуют определению ХТР как гетерогенных обратимых реакций с участием газовой фазы, с помощью которых осуществляется перенос вещества (восстановленного металлического (элементарного) алюминия) из одной части системы (с поверхности керамических узлов) в другую (на поверхность лимитера), если между этими частями имеет место разность температур или давлений [2] (что справедливо для нашего случая).

ХТР нашли широкое применение в технологии получения сверхчистых веществ, особенно – металлов [2], но в нашем конкретном случае они наносят вред нормальному функционированию токамака. Помимо ухудшения характеристик плазмы из-за попадания в нее паров алюминия, на керамических поверхностях происходят процессы необратимого связывания инжестрированного лития за счет образования шпинелей с оксидом алюминия, что влечет выбывание Li из циркуляции и нарушение его внутрикамерного баланса. Возможно, это объясняется химическим связыванием инжестрированного в систему элементарного Li в шпинели состава Li_5AlO_4 и LiAlO_2 [17] и в фазы Цинтля состава Li_5AlSi_2 [33] на алюмокерамических узлах.

Тот факт, что на лимитере, под внешним золотисто-бронзовым слоем, ближе к поверхности стали, находятся налеты темного и темно-коричневого цвета, сходные с окрашиванием алюмооксидной керамики, можно также объяснить присутствием вышеуказанных литий-алюминиевых шпинелей, тем более, что в первой из них (Li_5AlO_4) атомарное соотношение $[\text{Li}]:[\text{Al}] = 5:1$, как и в интерметаллиде

BOILING POINT CALCULATOR

Below enter the pressure of known boiling point

Above enter a pressure to calculate the boiling point

CLEAR

CHOOSE

Below enter the boiling point under this pressure

 [°C]
 [°C]

or

Above enter a pressure to calculate the boiling point

CLEAR

CHOOSE

above enter a boiling point to calculate the pressure

CALIBRATION

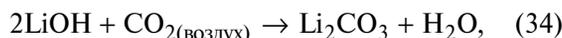
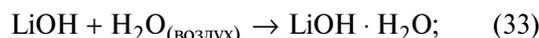
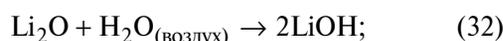
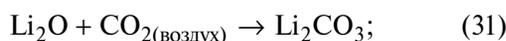
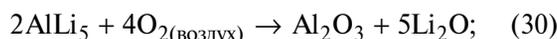
heat of evaporation equals about [kJ/mol]

- Any pressure unit can be used. The result will be displayed in the same units.
- The results are only **roughly evaluated** and can sometimes differ a bit from their real values.

Рис. 4. Оценка значения $T_{\text{кип.}}(\text{Al})$ при $P \sim 1 \times 10^{-4}$ Па с помощью специальной расчетной программы, использующей уравнение Клапейрона–Клаузиуса, энтальпию кипения вещества и калибровку по известному соответствию $P - T_{\text{кип.}}$ [39].

AlLi_5 , что не противоречит полученному соотношению (5).

Изменение окраски внешнего золотисто-бронзового слоя (посерение и потемнение) обусловлено процессами окисления интерметаллида AlLi_5 компонентами влажного воздуха, в соответствии со следующей схемой:



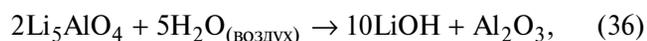
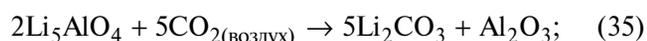
что прекрасно согласуется с тем, что основной недостаток новейших алюминиево-литиевых сплавов, содержащих интерметаллиды состава Al_xLi_y , по сравнению с “классическими” алюминиево-магниевыми, заключается в их большей склонности к коррозии [12–13, 16, 18], причем термодинамическая стабильность интерметаллида падает с увеличением в нем доли лития [18]. Так, для быстрого окисления Al_2Li_3 требуется непосредственный

Таблица 3. Количественные оценки содержаний индивидуальных веществ в наслоениях с лимитера, полученные на основе данных РФА

Химическая формула соединения и его молярная масса (<i>M</i>)	Содержание соединения по сторонам		Доля (%) атомов Li в химическом соединении
	мас. %	мол. %	
Li ₂ O (29.88 г/моль)			
Внешняя сторона	79.5	76.8	83.2
Внутренняя сторона	74.6	76.9	79.4
Обе стороны – усредненно	77.1	76.8	81.3
Li ₂ C ₂ (37.90 г/моль)			
Внешняя сторона	9.1	6.9	7.5
Внутренняя сторона	19.8	16.1	16.6
Обе стороны – усредненно	14.5	11.4	12.1
LiOH (23.95 г/моль)			
Внешняя сторона	7.0	8.4	9.1
Внутренняя сторона	3.2	4.1	4.2
Обе стороны – усредненно	5.1	6.3	6.7
Li ₂ CO ₃ (73.89 г/моль)			
Внешняя сторона	2.4	0.9	1.0
Внутренняя сторона	1.8	0.8	0.8
Обе стороны – усредненно	2.1	0.8	0.9
LiH + LiD (~8.45 г/моль)			
Внешняя сторона	2.0	6.8	7.4
Внутренняя сторона	0.6	2.2	2.3
Обе стороны – усредненно	1.3	4.6	4.8

контакт с водой [16], а введенный в состав силуминового сплава интерметаллид AlLi₅ окисляется на воздухе за 1 ч, маркером чего является изменение окраски сплава со светло-серой с бледно-желтым оттенком на темно-серую [13].

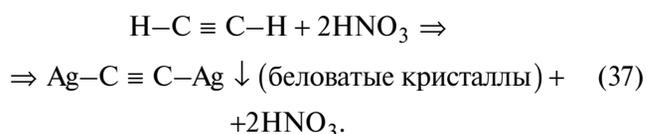
В отличие от интерметаллидов Al_xLi_y, разложение литий-алюминиевых шпинелей не требует кислорода, но приводит к тем же продуктам (табл. 1), впоследствии регистрируемым методом рентгенофазового анализа:



при этом LiOH, образующийся по реакции (36), вступает далее в реакции (33), (34).

Эксперименты, проведенные с экранированием электроизоляционной керамосборки после пусков, проведенных в условиях экранирования керамосборки, наслоения, образовавшиеся на лимитере снимали скальпелем. Навески растворялись с выделением удушающего газа, который обладал нехарактерным для аммиака запахом. Колориметрические

тесты на NH₃/NH₄⁺ – отрицательные, седиментационные тесты с раствором нитрата серебра на ацетилен (C₂H₂) – положительные (помутнение раствора, выпадение осадка ацетиленида серебра):



Сделано предположение, что удушающий газ – ацетальдегид (CH₃CHO) [40], в который частично перешел ацетилен по реакции Кучерова [41] под воздействием кипящего дистиллята и в присутствии примесей переходных металлов [42], в частности – следов соединений вольфрама [43].

Рентгенофазовый анализ подтвердил отсутствие выделяющих аммиак нитрида лития (Li₃N) и его гидрированных производных (имида и амида – Li₂NH и LiNH₂) и, напротив, показал присутствие ацетиленида лития (Li₂C₂) в исследованных наслоениях (табл. 3). При этом, судя по промежуточным значениям межплоскостных расстояний, гидрид лития представляет собой, смесь прототида и дейтерида лития (LiH и LiD); для расчетов по (38) использовали их усредненную молярную массу.

Таблица 4. Количественные оценки содержания лития (W_{Li} , мас. %) в наслоениях с лимитера, полученные на основе данных РФА, ФП и ПКОТ

Объект	Внешняя сторона наслоений			Внутренняя сторона наслоений			Обе стороны – усредненно		
	РФА (1),(2)	ФП	ПКОТ	РФА (1),(2)	ФП	ПКОТ	РФА (1),(2)	ФП	ПКОТ
W_{Li} , мас. %	44.4	43.4	47.0	43.7	43.1	51.1	44.1	43.3	49.1

Таблица 5. Оценка доли (%) атомов Li в форме Li_2C_2 от $\sum Li$ по (41), исходя из сопоставлений содержания (%) Li, определенного методами ПКОТ, РФА и ФП

Объект	Внешняя сторона наслоений	Внутренняя сторона наслоений	Обе стороны – усредненно
%Li(ПКОТ) vs. %Li(РФА)	5.9	16.9	11.4
%Li(ПКОТ) vs. %Li(ФП)	8.3	18.6	13.4

Таблица 6. Содержания (мас. %) иных химических элементов, помимо Li, определённые методами ФП (Са) и ЭДМ

Объект	Внешняя сторона наслоений	Внутренняя сторона наслоений	Обе стороны – усредненно
W_{Ca} (ФП)	0.5	0	0.3
W_{Ca} (ЭДМ)	0.62 ± 0.05	0.28 ± 0.04	0.45 ± 0.05
W_{Ba} (ЭДМ)	0.28 ± 0.02	0.07 ± 0.01	0.18 ± 0.02
W_S (ЭДМ)	0.30 ± 0.04	0.09 ± 0.03	0.20 ± 0.04
W_{Si} (ЭДМ)	0.44 ± 0.03	0.19 ± 0.02	0.32 ± 0.03
W_{Fe} (ЭДМ)	0.84 ± 0.05	0.20 ± 0.03	0.52 ± 0.04
W_{Cr} (ЭДМ)	0.09 ± 0.03	0	0.05 ± 0.02
W_W (ЭДМ)	0.22 ± 0.04	0	0.11 ± 0.03

Мольную долю (мол. %) i -го химического соединения – X_i – в каждом слое рассчитывали по формуле:

$$\chi_i = \frac{\frac{W_i}{M_i}}{\sum_i \left(\frac{W_i}{M_i} \right)} \times 100\%, \quad (38)$$

Где W_i – содержание (мас. %) i -го соединения в слое, M_i – молярная масса (г/моль) i -го соединения, а долю (%) атомов Li в форме i -го компонента в указанном слое – по формуле:

$$\frac{\chi_i \times N(Li)_i}{\sum_i [\chi_i \times N(Li)_i]} \times 100\%, \quad (39)$$

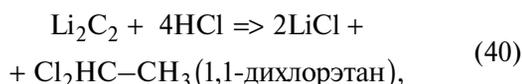
где $N(Li)_i$ – число атомов лития в i -м соединении.

На основании данных табл. 3, по формулам (1), (2), определили содержание (мас. %) Li как на каждой стороне, так и усредненно (табл. 4). Основанные на РФА расчеты сопоставили (табл. 5) с данными, полученными методами ФП (фотометрии пламени) и ПКОТ (прямого кислотно-основного титрования).

В табл. 6 сведены данные о других элементах, содержание которых в наслоениях определяли методами ФП (Са) и энергодисперсионного микроанализа – ЭДМ (Ca, Fe, S, Ba, W, Si, Cr).

В табл. 3 показано различие в содержании ацетиленида лития, которое оказалось в 2.2 раза выше во внутреннем (непосредственно примыкающем к КПС) слое, чем во внешнем, тогда как содержание кислородсодержащих форм лития (Li_2O , $LiOH$, Li_2CO_3) и его гидридов (LiH + LiD), напротив, заметно выше во внешнем слое. Такие различия выглядят вполне очевидно.

Данные о содержании (мас. %) Li_2C_2 в слоях, полученные методом РФА и представленные в табл. 3, подтверждаются разностями содержаний Li как химического элемента, определенного различными методами (табл. 5): с одной стороны – ПКОТ, с другой стороны – ФП и расчет на основе данных РФА по уравнениям (1), (2). В отсутствие Li_3N (и его гидрированных производных), такие различия можно объяснить лишь протеканием следующей суммарной реакции в ходе ПКОТ:



из которой следует, что на 1 моль атомов лития в форме ацетиленида уходит 2 моль-эквивалента HCl. Поэтому, например, регистрируемое содержание (мас. %) лития в ацетилениде, определенное по методу ПКОТ (73.2 мас. %), вдвое превысит реальное (36.6 мас. %), тогда как результаты спектральных методов будут близки к последнему. Отсюда следует, что относительную долю (%) атомов Li, присутствующих в форме Li_2C_2 , от общего количества атомов лития в образце ($\sum \text{Li}$) можно оценить по формуле:

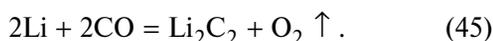
$$\frac{\% \text{Li(ПКОТ)} - \% \text{Li(спектр.)}}{\% \text{Li(спектр.)}} \cdot 100\%, \quad (41)$$

где $\% \text{Li(ПКОТ)}$ – содержание (мас. %) лития в образце, определенное методом ПКОТ, а $\% \text{Li(спектр.)}$ – содержание (мас. %) лития в образце, полученное спектральным методом (ФП или по формулам (1),(2) на основе данных РФА). Относительные доли атомов лития, присутствующего в образцах в форме ацетиленида, представлены в табл. 5 на основе расчета по (41).

Образование ацетиленида лития обусловлено взаимодействием элементарного лития как с углеродом аустенитной стали 12X18H10T [44, 45], из которой изготовлена сетка для закрепления вольфрамового “войлока”, так и с цементитом (Fe_3C), входящим в ее состав [23]:



а также двумя другими реакциями [46]:



Процесс (45) объясняет, почему содержание таких элементов, как хром, железо и вольфрам, оказалось выше во внешней, а не во внутренней стороне наслоений см. табл. 6.

Это связано с протеканием ХТР, на первой стадии которых происходит образование высоколетучих карбониллов:



далее распадающихся под воздействием плазмы во внешней (более высокотемпературной) области формирующихся наслоений на атомарный металл и монооксид углерода [47]. Последний, предположительно, вступает в реакцию (45) с элементарным литием, способствуя дальнейшему разложению карбониллов за счет сдвига равновесия по принципу Ле-Шателье.

Отметим, что Cr и W (входящие в состав конструкционных материалов лимитера – стали 12X18H10T [44–45] и “вольфрамового войлока”, но не в состав шихты ЭТФ [7]) найдены только во внешней части наслоений, а Fe, Si, S (присутствующие как в составе стальной части лимитера, так и в составе шихты ЭТФ) и Ba, Ca (входящие только в состав шихты ЭТФ) обнаружены по всей толщине наслоений, с преобладанием в их внешней части (табл. 6).

Это обстоятельство можно объяснить протеканием ХТР, сопровождающейся массопереносом восстановленных парами лития элементов, входящих в состав ЭТФ (Si, Fe, S, Ba и Ca). Как видно из рис. 3, Fe, Ca и Ba расположены правее Li в ряду Бекетова, что делает возможным их восстановление из оксидных форм элементарным литием по типу реакции (5). Восстановление сульфатов, содержащихся в некотором количестве в составе ЭТФ, до летучей серы или сульфидов парами лития также вполне предсказуемо вследствие самой высокой относительной электроотрицательности (Э.О.) серы (2.58 [24]) среди всех детектированных в системе элементов.

Что касается восстановления кремния из его диоксида по реакциям (9–12), то данный процесс – основная причина деградации защитной ЭТФ-керамики в условиях ограничения доступа к ее поверхности паров элементарного лития. Поскольку разность относительных Э.О. у кремния и лития (1.9–1.0 = 0.9) в 1.5 раза выше, чем у алюминия и лития (1.6–1.0 = 0.6) [24], то в условиях дефицита элементарного лития последний расходуется преимущественно на реакции (9)–(12), а не на реакцию (6).

То, что элементарный кремний, образующийся на поверхности электроизоляционной керамоборки в условиях ее экранирования стальной фольгой, активно вовлечен в протекание внутрикамерных ХТР, подтверждается анализом осажденных частиц во внутрикамерном пространстве (табл. 7, 8).

Таблица 7. Сравнительный химический анализ двух групп частиц, собранных во внутрикамерном пространстве токамака, по содержанию в них лития (W_{Li})

Параметр	Группа беловатых частиц	Группа темно-серых частиц
W_{Li} (во всех химических формах), мас. %:		
По данным ФП	22	12
По данным РФА с расчетом по (1), (2)	26	18

Таблица 8. Сравнительный химический анализ двух групп частиц, собранных во внутрикамерном пространстве токамака, по компонентам фазового состава и содержанию (W) в них ряда элементов (Fe, Si и Al)

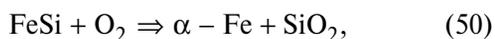
Параметр	Группа беловатых частиц	Группа темно-серых частиц
Компоненты фазового состава (по РФА), в том числе:		
Li_3N (и его гидрированные производные)	LiOH , Li_2CO_3	LiOH , Li_2CO_3 , Li_2O , SiO_2 , Fe (простое вещество)
Li_2C_2	отсутствуют	отсутствуют
W_{Fe} (во всех химических формах; по ЭДМ), мас. %	отсутствует	отсутствует
W_{Si} (во всех химических формах; по ЭДМ), мас. %	~0	11.8
W_{Al} (во всех химических формах; по ЭДМ), мас. %	~0	6.7
	следы	~0

Анализ данных табл. 7, 8 позволяет предположить, что образование и накопление во внутрикамерном пространстве частиц первой группы (беловатых) происходило при пусках в условиях “жесткого” режима пусков (без экранирования), а частиц второй группы (темно-серых) – при пусках, осуществляемых в условиях экранирования защитной керамосборки стальной фольгой.

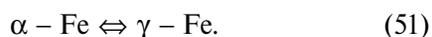
Мольное соотношение элементов железа и кремния в усредненной пробе темно-серых частиц, рассчитанное на основе данных табл. 7, 8 по формуле, аналогичной (3), составило:

$$\text{Fe}:\text{Si} \approx 1:1 \quad (49)$$

что соответствует самому термостойкому [48] из всех бинарных соединений железа и кремния – моносилициду железа (FeSi). Последний, однако, способен окисляться под воздействием кислорода воздуха [49]:



а образующееся при этом α -железо способно переходить в γ -форму, с которой находится в равновесии [49]:

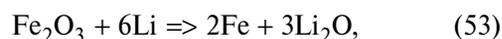


Вышеприведенные данные позволяют сделать вывод, что при экранировании защитной ЭТФ-керамосборки стальной фольгой на ее поверхности

в условиях недостатка лития происходит образование восстановленного кремния, который связывается с элементарным железом преимущественно в моносилицид:



Источником элементарного железа при этом может выступать как ЭТФ, шихта которого содержит оксид железа(III) [7], способный к литийтермическому восстановлению:



так и собственно сталь экранирующей фольги, так как расстояние от нее до элементов керамозащиты – совсем невелико (~5–10 см) и легко преодолимо для атомов железа при их эмиссии из стали.

Критичным является то обстоятельство, что летучесть моносилицида железа, рассчитанная с использованием справочных данных [50–51] и программного обеспечения [39], оказалась гораздо выше летучести элементарных железа [52–53] и кремния [53–54] по отдельности (табл. 9).

Таким образом, экранирование ЭТФ-керамозащиты стальной фольгой приводит к тому, что, вместо эмиссии во внутрикамерное пространство алюминия ($Z = 13$), происходит одновременная эмиссия кремния ($Z = 14$) и железа ($Z = 26$), причем при температуре на ~200 градусов ниже, чем требуется при аналогичном давлении для эмиссии алюминия (рис. 4 и табл. 9).

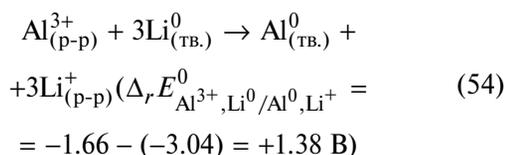
Таблица 9. Оценка значений $T_{\text{кип}}$ Fe, Si и FeSi при $P \sim 1 \times 10^{-4}$ Па с помощью специальной расчетной программы, использующей уравнение Клапейрона–Клаузиуса, энтальпию кипения вещества и калибровку по известному соответствию $P - T_{\text{кип}}$. [39]

Параметр	Fe	Si	FeSi
$T_{\text{кип}}$. (1 атм. / 101 325 Па), °C	2861 [52]	3265 [54]	2355 [50]
$\Delta H_{\text{кип}}$, кДж/моль	415.5 [53]	450.0 [53]	220.1 (с дисс.) [51]
$T_{\text{кип}}$. (1×10^{-4} Па) (по [39]), °C	1089	1229	586

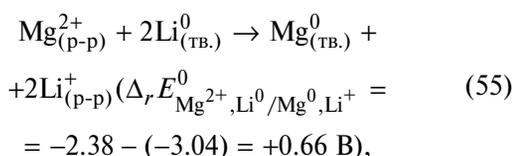
Потенциально-интересными представляются следующие две альтернативы использованию как ЭТФ, так и корунда (Al_2O_3) в качестве материала защитной керамосборки:

1. Периклазовая керамика (~99% MgO). Огнеупорные материалы из оксида магния [55] являются отличной заменой корундовой (алюмооксидной) керамики, так как работают при более высокой температуре, имеют высокую стойкость к кислотам, газам, щелочным и водным средам, а также обладают хорошими электроизолирующими свойствами на предельных температурах.

В нашем случае важным является следующее обстоятельство. Хотя в ряду активности металлов (рис. 3) магний следует непосредственно за алюминием, при переходе от пары $\text{Al}^{3+}/\text{Al}^0$ к паре $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}^0$ стандартный электродный потенциал (СЭП) падает очень резко с -1.66 до -2.38 В (на 0.72 В). При этом для пары Li^+/Li^0 СЭП составляет -3.04 В, что всего лишь на 0.66 В меньше, чем у $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}^0$, хотя Li и Mg разделяют четыре металла (рис. 3) [22, 56–57]. Таким образом, для процесса:



разность СЭП ($\Delta_r E^0$) в $1.38/0.66 = 2.1$ раза выше, по сравнению с процессом:



что дает основания полагать, что реакция:



протекает гораздо медленнее и менее глубоко, чем (5).

Более точная оценка требует термодинамических расчетов и сопоставления энергий Гиббса обеих реакций (5) и (56) по формуле:

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S, \quad (57)$$

где $\Delta_r G$, $\Delta_r H$ и $\Delta_r S$ – соответственно, энергия Гиббса (Дж/моль), энтальпия (Дж/моль) и энтропия реакции (Дж/(моль К)), а T – абсолютная температура (К). Для максимально корректной оценки следует учесть специфическую гетерофазность процесса (газообразное состояние лития), а также поправочный коэффициент ΔC_p на реальную температуру для энтальпии, в соответствии с законом Кирхгофа. [58]

Согласно справочным данным [23], периклазовая керамика практически не подвержена коррозии в парах лития (в условиях 15-минутной экспозиции при $2000 \div 2500^\circ\text{C}$), что подтверждается современным исследованием [59] о малой вероятности образования солеобразных литий-магневых шпинелей. Возможно лишь образование смешанных оксидов состава $\text{Li}_x\text{Mg}_{(1-0.5x)}\text{O}$. При этом при 500°C MgO не взаимодействует с Li_2O , а для взаимодействия при 950°C смеси оксидов требуется от 24 до 36 ч [59].

Таким образом, возникновение проблемы необратимого химического связывания и выбытия из системы инжектированного в нее Li вследствие процесса шпинелеобразования на поверхности периклазовой керамики с участием Li_2O , потенциально образующегося по реакции (56), маловероятно.

В случае значимого протекания реакции (56) заметным недостатком MgO-керамики может оказаться то, что $T_{\text{кип.}}(\text{Mg})$ – значительно более низкая, чем $T_{\text{кип.}}(\text{Al})$ (табл. 10). Однако даже в этом случае то обстоятельство, что $Z(\text{Mg}) < Z(\text{Al})$, может компенсировать этот недостаток, вследствие меньшего влияния магния на характеристики плазмы.

2. Литийоксидная керамика (~99% Li_2O), применение которой упомянуто в работах [65–66], выглядит изящным решением, позволяющим принципиально устранить риск взаимодействия инжектированного элементарного лития с материалом керамики, несмотря на крайнее левое положение Li в ряду активности металлов (рис. 3). Использование всех остальных керамических материалов (даже имеющих вид $\text{Li}_x\text{Э}_y\text{O}_z$, где Э = Zr, Si, Ta, Ti, Al или Pb, перечисленных в [65–66]) связано

Таблица 10. Сопоставление термических параметров устойчивости ($T_{пл.}$) 4 видов керамики – ЭТФ, Al_2O_3 , MgO и Li_2O и потенциальных продуктов их восстановления литием ($T_{пл.}$, $T_{кип.}$) при 1 атм (101 325 Па)

Керамика	$T_{пл.}, ^\circ C$	Продукт восстановления керамики литием (Li)	$T_{пл.}, ^\circ C$	$T_{кип.}, ^\circ C$
ЭТФ (70 мас. % SiO_2 + +25 мас. % Al_2O_3)	~1 600 [7]	Si – при недостатке Li (в условиях экранирования)	1 414 [60]	3 265 [60]
		Al – при избытке Li («жесткая компоновка»)	660,3 [34]	2 520 [34]
Al_2O_3	2 052 [61]	Al	649 [63]	1 090 [63]
MgO	2 827 [62]	Mg	–	–
Li_2O	1 438 [64]	–	–	–

с принципиальной возможностью восстановления менее активных элементов (Э) инжестрированным литием до их свободных форм, интерметаллидов лития или его силицидов.

К основным недостаткам литийоксидной керамики относят ее неустойчивость (“набухание”) под воздействием нейтронного излучения [66], охрупчивание под воздействием радиационного и термического воздействия [65] при использовании в качестве материала для бланкетов, а также очевидную малую устойчивость к парам воды [66]. Кроме того, она уступает алюмо- и магнийоксидным керамикам с точки зрения термической устойчивости ($T_{пл.}$), см. табл. 10.

Следует, однако, отметить, что радиационно-термические нагрузки, приходящиеся на элементы защитной керамической сборки, несопоставимо меньше таковых в случае применения керамики в роли бланкетного материала (даже пассивного), а химическая устойчивость приобретает ключевую роль. Соответственно, и требования, предъявляемые к керамике, используемой для изоляции, должны быть иными.

ВЫВОДЫ

Использование в камере токамака Т-11М в качестве материала электроизоляционной защитной сборки ЭТФ (в отсутствие экранирования – при “жестком” режиме) или алюмооксидной керамики приводит к образованию элементарного алюминия, который загрязняет плазму. Алюминий переносится по камере токамака плазменным потоком, оседая на стальных поверхностях и образуя интерметаллиды с литием. На керамических поверхностях литий необратимо связывается, образуя шпинели с оксидом алюминия и выходя из системы.

При использовании ЭТФ с экранированием электроизоляционной сборки стальной фольгой образуется элементарный кремний, который, взаимодействуя с железом, образует летучий моносилицид состава $FeSi$, способный к эмиссии во

внутрикамерное пространство даже в отсутствие пусков и приводящий к загрязнению плазмы сразу двумя элементами с высокими значениями Z . Потенциально-интересными представляются 2 альтернативы: периклазовая и литийоксидная керамика.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мирнов С.В.* Физические процессы в плазме токамака. М.: Атомиздат, 1983. С. 70.
2. *Девярых Г.Г., Еллиев Ю.Е.* Введение в теорию глубокой очистки веществ. М.: Наука, 1981. Гл. 2. С. 25.
3. *Большова Т.А., Брыкина Г.Д., Гармаш А.В. и др.* Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения. / Под ред. Ю.А. Золотова. М.: Высш. школа, 2004. С. 66.
4. *Hansen P.A., Nielsen V.* // J. Biol. Chem. 1939. V. 131. P. 309.
5. *Roskam R.Th., Langen D.* // Anal. Chim. Acta. 1964. V. 30. P. 56.
6. *Zhang K., Ding R., Peng J. et al.* // Plasma Sci. and Techn. 2021. V. 23. № 7. P. 075. <https://doi.org/10.1088/2058-6272/ac0491>
7. *Богородицкий Н.П., Пасынков В.В., Тареев Б.М.* Электротехнические материалы. Изд.6-е, перераб. Л.: Энергия, 1977. 352 с.
8. <https://elektrolife.ru/typy-termopar-i-ih-parametry/>.
9. *Хабас Т.А., Вакалова Т.В., Громов А.А., Кулинич Е.А.* Рентгенофазовый анализ. Методические указания. Томск: изд-во Томского политехнич. ун-та, 2007. 40 с.
10. *Сидоренко Г.А., Борискин В.П., Масалович Н.С. и др.* Классификация по категориям точности методов фазового анализа минерального сырья и допустимые погрешности (допуски) при их реализации. Методические указания № 36. М.: Научный совет по методам минералогических исследований (НСОММИ) при ВИМС им. Н.М. Федоровского, 1994. С. 5.

11. *Massalski T.B., Murray J.L., Bennett L.H., Baker H.* Binary Alloy Phase Diagrams. Ohio, Metals Park: American Society for Metals, 1986. V. 2. 2224 p.
12. *Zheng T.* Mechanisms of Phase Transformations in Aluminum Anodes for Lithium-based Batteries. Ph.D. thesis. The Hong Kong Polytechnic University, Department of Electrical Engineering – Hong Kong, 2020. 163 p.
13. *Özaydin O., Kaya Y., Dişpınar D.* // *La Metallurgia Italiana* (Int. J. of Ital. Associat. for Metallurgy). 2021. № 11/12 (Nov./Dec.). P. 19.
http://www.aimnet.it/la_metallurgia_italiana/2021/novembre-dicembre/ozayd%C4%B1n.pdf
14. *Belov N.A., Eskin D.G., Aksenov A.A.* Multicomponent Phase Diagrams. Applications for Commercial Aluminum Alloys. Amsterdam; Boston: Elsevier Sci., 2005. 424 p.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-044537-3.X5000-8>
15. *Ye K., Zhang M.L., Chen Ye et al.* // *Metall. & Mater. Trans. B*. 2010. V. 41. Iss. 3. P. 691.
<https://doi.org/10.1007/s11663-010-9354-8>
16. *Tebbe K.-F., v. Schnering H.G., Rüter B., Rabeneck G.* // *Z. für Naturforschung B* (J. of Chem. Sci.). 1973. V. 28b. P. 600.
<https://doi.org/10.1515/znb-1973-9-1010>
17. *Konys J., Borgstedt H.U.* // *J. Nucl. Mater.* 1985. V. 131. Iss. 2–3. P. 158.
[https://doi.org/10.1016/0022-3115\(85\)90454-4](https://doi.org/10.1016/0022-3115(85)90454-4)
18. *Yu H.-l., Duan X.-h., Ma Yo.-j., Zeng M.* // *Chin. J. of Chem. Phys.* 2012. V. 25. No. 6. P. 659.
<https://doi.org/10.1088/1674-0068/25/06/659-665>
19. <http://rareearth.ru/ru/pub/20180702/04001.html>
20. *Chaplygin K.K., Voronin S.V.* // Int. Conf. “Scanning Probe Microscopy” (“SPM-2018”). Ekaterinburg, Russia. 26–29 August 2018. P. 108.
https://elar.urfu.ru/bitstream/10995/80816/1/978-5-9500624-1-4_2018_077.pdf
21. Справочник химика. Том 3. Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы. / Под ред. Б.П. Никольского и В.А. Рабиновича. 2-е изд., перераб. и дополн. М., Л.: Химия, 1965. 1008 с.
22. *Петрова Л.Г., Тимофеева Г.Ю., Демин П.Е., Косачев А.В.* Основы электрохимической коррозии металлов и сплавов. / Под общ. ред. Тимофеевой Г.Ю. М.: МАДИ, 2016. 148 с.
23. *Михайлов В.Н., Евтихин В.А., Люблинский И.Е. и др.* Литий в термоядерной и космической энергетике XXI века. М.: Энергоатомиздат, 1999. С. 343.
24. *Полинг Л.* Общая химия. М.: Мир, 1974. 846 с.
25. *Lener G., Otero M., Barraco D.E., Leiva E.P.M.* // *Electrochim. Acta*. 2018. V. 259. P. 1053.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.10.126>
26. *Глинка Н.Л.* Общая химия. 24-е изд. Л.: Химия, 1985. 702 с.
27. *Васина Я.А., Джурик А.С., Пришвицын А.С. и др.* // *ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез*. 2020. Т. 43. Вып. 3. С. 47.
28. http://aluminium.atomistry.com/aluminium_silicide.html.
29. *Gordeeva I., Kolotova L., Starikov S.* // *Scripta Materialia*. 2022. V. 210. Article No. 114481.
30. <http://dfgdnc.cn/wwwen/e/action/ShowInfo.php?classid=12&id=116>.
31. <https://www.nanotrunk.com/aluminum-silicide-alsi2-powder-p00122p1.html>.
32. *Smith M.G. (Sr.), Mann D.C.* Data Storage Card, Having a Non-Magnetic Substrate and Data Surface Region and Method for Using Same. US Patent. 2005. № 6, 857, 569 B1. P. 10.
33. *Zürcher S.* Systematic Investigations on the Transition from Zintl Phases to Intermetallics. Doctor of Natural Sciences thesis. Zürich: Swiss Federal Institute of Technology (ETH), the Institute of Inorganic Chemistry, 2001. Dissertation ETH Nr. 14248. 215 p.
34. <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7429905&Mask=4> (NIST Chemistry WebBook, SRD69, Aluminum)
35. <https://www.physics.nist.gov/cuu/Constants/index.html> (Коэффициенты преобразования эквивалентов энергии, основанные на рекомендациях Комитета по данным для науки и техники (CODATA) Международного совета по науке (ISC) от 2010 г.)
36. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84th ed. / *Lide D.R.* (Ed.-in-Ch.). Boca Raton: CRC Press. 2003. Section 4. Properties of the Elements and Inorganic Compounds; Vapor Pressure of the Metallic Elements. P. 4.
37. *Alcock C.B., Itkin V.P., Horrigan M.K.* // *Canad. Metallurgic. Quarterly* (Canad. J. of Metallurgy & Materials Sci.). 1984. V. 23. Iss. 3. P. 309.
<https://doi.org/10.1179/cmqr.1984.23.3.309>
38. <https://socratic.org/questions/how-do-you-calculate-boiling-point-at-different-pressures>
39. <http://www.trimen.pl/witek/calculators/wrzenie.html>
40. https://бмэ.орг/index.php/УКСУСНЫЙ_АЛЬДЕГИД.
41. *Кучеров М.Г.* // *СПб.: Журн. Русск. физ.-хим. общ.* 1881. Т. 13. Вып. 8. С. 542.
42. *Реутов О.А., Куриц А.Л., Бутин К.П.* Органическая химия. В 4-х частях. Часть 1. 2-е изд. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2005. С. 500.
43. *Alothman A.A.* The Synthesis and Applications of Tungsten and Vanadium Oxides/Oxyhydroxides in Both Bulk and Nanoparticulate Forms. Chem. Ph.D. thesis. Oklahoma: the Oklahoma State University, the Faculty of the Graduate College, 2016. 233 p.
44. ГОСТ 5632–2014. Нержавеющие стали и сплавы коррозионно-стойкие, жаростойкие и жаропроч-

- ные. Марки (с Изм. № 1).
<http://docs.cntd.ru/document/1200113778>
45. Электронная страница сайта производителя стали – ООО “Воткинский завод термического обоработования”.
<http://vzto.ru/materials/12h18n10t.html>
 46. *Tucker S.A., Moody H.R.* // *J. of Am. Chem. Soc.* 1911. V. 33. No. 9. P. 1478.
<https://doi.org/10.1021/ja02222a004>
 47. *Кошан М., Gunn J.P., Lunt T. et al.* // *Rev. Sci. Instrum.* 2013. V. 84. Iss. 7. P. 073501.
<https://doi.org/10.1063/1.4812341>
 48. *Шевко В.М., Сержанов Г.М., Бадикова А.Д., Умеева Р.А.* // *Межд. журн. прикл. и фундамент. иссл.* 2014. № 10 (ч. 3). С. 41.
<https://applied-research.ru/ru/article/view?id=6022>
 49. *Nikolaychuk P.A.* // *Chem. Problems.* 2019. No. 2 (17). P. 155.
<https://cyberleninka.ru/article/n/thermodynamic-assessment-of-chemical-and-electrochemical-stability-of-iron-silicides>
 50. <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=9881>
 51. https://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?joules=1&allow_more_atoms=&brutto=FeSi&volno=6&letter=+&allow_no_ions=&no=1789&allow_additional_elements=&tabno=42&show=termodata&pg=0
 52. <https://www.nuclear-power.com/iron-melting-point-boiling-point/>
 53. *Desai P.D.* // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1986. V. 15. No. 3. P. 967. <https://doi.org/10.1063/1.555761>
 54. <https://uwaterloo.ca/chemistry/international-year-chemistry/periodic-table-project/silicon>
 55. <http://thermocomponents.ru/catalog/tekhnicheskaya-keramika/izdeliya-iz-periklazovoy-keramiki-mgo-do-2300s/>
 56. *Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А.* *Физическая химия.* – 3-е изд., перераб. и доп. М.: Металлургия, 1976. С. 233.
 57. *Иванов М.Г., Нечаев А.В.* *Свойства металлов.* Екатеринбург: Изд-во УрФУ, 2014. Приложение. Табл. 5. С. 164.
 58. *Коробов М.В.* *Физическая химия. Часть 1.* М.: Изд-во МГУ (проект “teach-in”), 2016. С. 76. <https://teach-in.ru/file/synopsis/pdf/physical-chemistry-part-1-M-3.pdf>
 59. *Hasbu S.N.H.* *Synthesis and Characterization of Lithium-Substituted of Magnesium Oxide.* *Appl. Chem. B. Sc. (Hons.) thesis.* Shah Alam: MARA University of Technology, the Faculty of Applied Sciences, 2010. 5 p.
 60. <https://www.rsc.org/periodic-table/element/14/silicon>
 61. <https://www-s.nist.gov/m-srmors/certificates/742.pdf> (NIST Certificate for Standard Reference Material 742 – Aluminum Oxide. Pyrometric Standard.)
 62. *Pajczkowska A., Reiche P., Klimm D. (auth.)* *Encyclopedia of Materials: Science and Technology.* The 2nd ed. / Cahn R.W. (Ed.-in-Ch.) Oxford: Pergamon Press, 2001. Chapter “MgO, MgAl₂O₄, α -Al₂O₃, LiAlO₂, LiGaO₂, NdGaO₃, and SrLaGaO₄: Bulk Growth”. P. 5572.
<https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/00974-8>
 63. <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7439954&Mask=FFF#Thermo-Phase> (NIST Chemistry WebBook, SRD69, Magnesium)
 64. *Lamoreaux R.H., Hildenbrand D.L.* // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1984. V. 13. No. 1. P. 151.
<https://doi.org/10.1063/1.555706>
 65. *Тажигаева И.Л., Кульсартов Т.В., Кенжин Е.А. и др.* // *ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез.* 2008. Т. 31. Вып. 1. С. 3.
http://vant.iterru.ru/vant_2008_1/1.pdf
 66. *Van der Laan J.G., Reimann J., Fedorov A.V. (auth.)* *Comprehensive Nuclear Materials.* The 2nd ed. / Konings R.J.M., Stoller R.E. (Ed.-in-Ch.) Amsterdam; London: Elsevier Sci., 2020 (last v.), 2016 (for v 6). V. 6. Chapter “6.05 – Ceramic Breeder Materials” (Subchapter “6.05.3.1 Base Properties”). P. 114.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.00733-5>