

# ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ТЕХНОЛОГИИ НАТРИЕВЫХ ТЕПЛОТРУБНЫХ СИСТЕМ

**И.И.Засорин, М.Н.Ивановский, А.В.Морозов**

*ГНЦ РФ-Физико-энергетический институт им. А.И.Лейпунского, г.Обнинск*



Приведены взгляды авторов на особенности натриевой технологии для тепловых труб. Классификация и оценка источников кислорода в тепловых трубах позволили выявить новый потенциальный источник, определяющий ресурс теплотрубных систем. Выполнен анализ и намечены методики оценки температурного диапазона дегазации сталей в вакууме с восстановительными свойствами и исследований для выработки критериев прогноза ресурса тепловых труб.

## ВВЕДЕНИЕ

Интенсивность теплообмена при испарении и конденсации на порядки выше конвективного [1]. Этот принцип положен в основу работы тепловых труб (ТТ). Тепловыми трубами называют испарительно-конденсационные устройства, в которых производится перенос скрытой теплоты парообразования за счет испарения жидкости в зоне подвода тепла и конденсации ее паров в зоне отвода, а замкнутая циркуляция теплоносителя поддерживается действием капиллярных сил [2]. Температурный диапазон работы ТТ определяется свойствами рабочего тела.

Натриевые ТТ эффективны в диапазоне температур 900-1250К в системах преобразования энергии, например, в солнечно-динамических с преобразователями в виде газовой турбины, двигателя Стирлинга [3] или электрохимических с преобразователями на твердых электролитах с натриевой [4] или водородной [5] проводимостью (ТЭХП). В последних рассеянная энергия солнечного излучения с помощью концентраторов передается на светоприемник, где нагревается натрий. Натрий испаряется из капиллярной структуры (КПС) и подается на один из электродов ТЭХП, проходит в виде ионов через твердый электролит, испаряется на втором электроде и далее конденсируется в холодильнике-излучателе, из которого возвращается в нагреватель в виде жидкости, например, с помощью капиллярного насоса, при этом электрохимический элемент производит электрическую энергию (рис.1).

Для получения высоких теплотехнических характеристик и длительного ресурса необходимо удаление неконденсирующихся газов и тщательная подготовка поверхностей, обеспечивающая полное смачивание КПС и минимум массопереноса внутри ТТ.

Используемые системы заправки ТТ натрием [6] в основном направлены на подавление источника неконденсирующихся газов; очистке поверхностей уделяется меньше внимания. Однако ресурс работы ТТ определяется качеством подготовки поверхностей КПС. Поэтому, чтобы обратить особое внимание на последний момент, в статье излагаются научные основы натриевой технологии тепловых труб.

## ИСТОЧНИКИ ПРИМЕСЕЙ В НАТРИЕВЫХ ТЕПЛОВЫХ ТРУБАХ

Основным источником примесных элементов в ТТ или теплотрубных системах являются конструкционные материалы. Удобно разделить источники на поверхностные, относительно легко удаляемые, и объемные, для которых требуется значительное время.

Поверхностными источниками являются оксидные пленки сталей с адсорбированными газами и влагой. Обычно на сталях толщина оксидных пленок находится в пределах 10-100 нм. Грубое окисление сталей происходит при нагреве в воздухе при высоких температурах. Так, толщина поверхностного оксида на стали X18H10T при 879K (3000 ч) составляет ~0,1 мкм (100 нм), а при 973K (3000 ч) - 1,4 мкм [7]. Состав пленок по толщине неоднороден:  $\text{Fe}(\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_4$ , где  $x=0$  - на границе «оксид-газ»,  $x=2$  - на границе «металл-оксид». Такой состав характерен для низкотемпературного окисления. При  $T > 700\text{K}$  и  $P_{\text{O}_2} < 10^{-5}$  Па на поверхности образуется оксид хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [8].

Поверхностный источник можно оценить, зная смоченную поверхность и толщину оксидной пленки  $\delta$ . Например, для КПС, составленной из проволок диаметром  $d$

$$C_0 = \frac{400 \cdot \delta \cdot n \cdot \rho_{\text{Ox}} \cdot M_0}{d \cdot \rho_{\text{Na}} \cdot \mu_{\text{Ox}} \cdot \left( \frac{h \cdot \rho_c}{k \cdot g} - 1 \right)}, \% \text{ масс} \quad (1)$$

где  $\rho_{\text{Ox}}$ ,  $\rho_{\text{Na}}$ ,  $\rho_c$  - плотность оксида, натрия и стали,  $\text{кг/м}^3$ ;  $M_0$  - г-атомный вес кислорода,  $M_0=16$ ;  $\mu_{\text{Ox}}$  - молекулярный вес оксида  $\text{Me}_m\text{O}_n$ , обычно  $n=4$ ;  $h$  - толщина КПС, м;  $g$  - удельная масса КПС при  $k=1$ ,  $\text{кг/м}^2$ ;  $k$  - коэффициент сжатия.

Так, например, при  $d=8 \cdot 10^{-6}$ ,  $h=5 \cdot 10^{-3}$ ,  $g=0,3$ ,  $\rho_{\text{Ox}}=5 \cdot 10^3$ ,  $\rho_{\text{Na}}=10^3$ ,  $\rho_c=7,8 \cdot 10^3$ ,  $\mu_{\text{Ox}}=232$  ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ),  $n=4$ ,  $k=1$ ,  $\delta=10^{-9}$ , величина  $C_0=5 \cdot 10^{-4} \%$  (5 ppm O). При  $k=2$ ,  $\delta=10^{-7}$ , величина  $C_0=0,1\%$ .

Для других конструкций КПС концентрация кислорода в натрии после растворения поверхностных оксидов может достигать 0,3%. Учитывая, что при работе ТТ все оксиды концентрируются в зоне испарения, объем которой достигает ~30% объема КПС, концентрация кислорода может вырасти до 1%.

Таким образом, без удаления поверхностных оксидов содержание кислорода в зоне испарения достигает недопустимых величин. В конвективных системах допускается не более 5 ppm O.

Объемный источник примесей определяется по данным сертификата на сталь или из экспериментальных данных. В табл.1 собраны доступные сведения и результаты наших оценок по литературным данным для  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ , C, Si и сталей типа X18H10 (304SS).

Водород и кремний ввиду высокой подвижности первого и высокой растворимости второго в элемен-

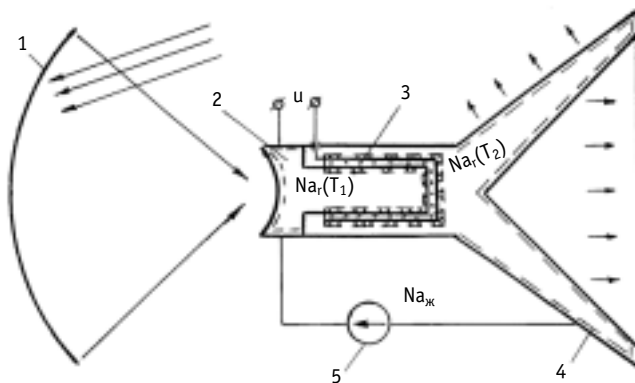


Рис.1. Схема теплотрубной системы ТЭХП с солнечным концентратором энергии: 1- концентратор; 2 - светоприемник; 3 - ТЭХП; 4 - холодильник-излучатель; 5 - насос

Таблица 1

**Концентрация примесных элементов в стали X18H10T**

| Элем.          | Формула, % масс  | Концентрация, % масс                     | Род данных                          | Лит. |
|----------------|--|--|-------------------------------------|------|
| O <sub>2</sub> | $C_O = 0,0225 + 6,7 \cdot 10^{-4} \cdot C_C^{-1}$                                    | $(3,1-3,4) \cdot 10^{-2}$ , $C_C = 0,08$ | расчет                              | 9    |
|                | $C_O = 0,0233 + 8,4 \cdot 10^{-4} \cdot C_C^{-1}$                                    | $(2,8-3,1) \cdot 10^{-2}$ , $C_C = 0,12$ | расчет                              | 9    |
| H <sub>2</sub> | $\lg(C_H / \sqrt{P_{H_2}}) = -7,329 - 1188/T, \left( \% H / \text{Па}^{1/2} \right)$ | $(3,2-3,2) \cdot 10^{-4}$                | производство<br>расчет*             | 9    |
| N <sub>2</sub> | $\lg(C_N / \sqrt{P_{N_2}}) = -7,331 - 3686/T, \left( \% N / \text{Па}^{1/2} \right)$ | $(6,6-7,6) \cdot 10^{-2}$                | производство                        | 9    |
|                |  | $(2-4) \cdot 10^{-2}$ , (продувка Ar)    | производство                        | 9    |
|                |  | $5 \cdot 10^{-2}$                        | средняя                             | 9    |
|                |  |  | расчет***<br>по данным              | 10   |
| C              | $\lg a_C = 1,3813 - 3537,7/T$  | $(8-12) \cdot 10^{-2}$                   | производство                        | 9    |
|                | $\lg a_C = 1,6662 - 3537,7/T$  | $a_C = 4 \cdot 10^{-3}$ (936K)           | расчет**(304SS)                     | 11   |
|                |  | $a_C = 7,7 \cdot 10^{-3}$ (936K)         | по данным<br>расчет (304SS)         | 11   |
| Si             | $\lg a_{Si} = -5,4 + 500/T$  | 0,5-1                                    | производство<br>оценка<br>по данным | 12   |

\* - расчет константы Сиверта (или растворимости водорода при данном давлении в стали X18H10T) проводился с помощью модели для растворимости в многокомпонентных системах со слабым взаимодействием компонентов с использованием данных по растворимости водорода в компонентах сплава [13];

\*\* - данные по растворимости азота и активности углерода относятся к стали, не содержащей титана, сильного нитридо- и карбидообразующего элемента

тах стали могут находиться внутри кристаллов; азот и углерод - частично внутри, частично по границам зерен в виде  $\text{Cr}_2\text{N}$  и  $\text{Me}_{23}\text{C}_6$ ; кислород практически располагается по границам зерен. Поэтому объемный источник кислорода следует разделить на относительно легкодоступный для натрия - кислород КПС и малодоступный - кислород в корпусе трубы.

Источники кислорода в КПС запишем в виде:

$$\Delta C_{O1} = \frac{k \cdot g \cdot C_0}{h \cdot \rho_{Na}}, \%, \quad (2)$$

где  $C_{O1}$  - концентрация кислорода в стали. Этот источник может дать 40 ppm O для  $k=2$ ,  $h=5 \cdot 10^{-3}$  м,  $g=0,3$  кг/м<sup>2</sup>.

Источник кислорода в корпусе трубы будет

$$\Delta C_{O2} = \frac{\delta_c \cdot \rho_c \cdot C_0}{h \cdot \rho_{Na}}, \%, \quad (3)$$

где  $\delta_c$  - толщина стенок трубы. При тех же условиях этот источник дает ~1000 ppm O при  $\delta_c=2 \cdot 10^{-3}$  м.

Оценим ширину щели между зернами  $\Delta$  и удельную поверхность выхода кислорода в натрий  $f$ . Для этого надо знать средний размер зерна  $a$ , концентрацию кислорода в стали  $C_0$  и плотности оксида  $\rho_{ox}$  и зерна стали  $\rho_c$ . В идеализированной схеме кубичес-

ких кристаллов размера  $a$  это составит

$$\Delta = \frac{10^{-2} \cdot C_0 \cdot a \cdot \rho_c \cdot \mu_{ox}}{3 \cdot n \cdot \rho_{ox} \cdot \mu_0}, \text{ м} \quad (4)$$

$$f_{\text{КПС}} = \frac{8 \cdot k \cdot g \cdot \Delta}{\rho_c \cdot d \cdot a}, \quad (5)$$

$$f_c = \frac{\Delta}{2 \cdot a}, \quad (6)$$

где  $f_{\text{КПС}}$ ,  $f_c$  - удельная площадь щелей в стали на 1 м<sup>2</sup> геометрической поверхности КПС и стенки, равной  $L\pi d_T$  ( $L$  - длина трубы,  $d_T$  - диаметр трубы, КПС),  $d$  - диаметр проволоки КПС.

Для рассматриваемого примера при  $a=2 \cdot 10^{-2}$  м, получаем  $f_c=3 \cdot 10^{-4}$ ,  $\Delta=1,2 \cdot 10^{-9}$  м.

При одних и тех же условиях диффузии из щели между зёрнами соотношение потоков кислорода из КПС и стенки равно  $\sim 150$

$$\frac{j_{\text{КПС}}}{j_c} = \frac{f_{\text{КПС}}}{f_c} = \frac{16 \cdot k \cdot g}{\rho_c \cdot d}. \quad (7)$$

За время полного уничтожения источника  $\Delta C_{O_1}$  вклад  $\Delta C_{O_2}$  в общую загрязнённость натрия будет равен

$$\delta(\Delta C_{O_2}) = \frac{C_0 \cdot \rho_c \cdot d}{16 \cdot h \cdot \rho_{Na}}, \quad (8)$$

а степень удаления  $\Delta C_{O_2}$

$$\Psi = \frac{\delta \Delta C_{O_2}}{\Delta C_{O_2}} = \frac{d}{16 \delta_c}, \quad (9)$$

т.е. всего лишь  $2,5 \cdot 10^{-2}\%$  (0,25 ppm O).

Отсюда следует, что в тепловых трубах всегда присутствует постоянный потенциальный источник кислорода  $\sim 1000$  ppm O.

Это идеализированная схема. Ее следует рассматривать с коэффициентом  $\sim 10$  ввиду различия в размерах зёрен, неправильной их формы, неравномерности распределения оксидов и т.п. Это может дать уменьшение источника на  $\sim 2,5$  ppm, что не изменяет существа проблемы.

## ОЧИСТКА ТЕПЛОВЫХ ТРУБ ОТ ПРИМЕСИ КИСЛОРОДА

Прежде всего необходимо удалить основной источник кислорода - поверхностные оксиды. Для этого применяется многократная заливка ТТ натрием с выдержками при температуре выше 673K или непрерывная промывка. Экспериментально установлено, что при  $T > 673K$  стали смачиваются натрием с остаточным углом смачивания  $\theta \sim 30^\circ$  [14]. Последнее означает, что на поверхности стали остался еще оксид хрома. Для переработки его в  $\text{NaCrO}_2$  необходима определенная концентрация кислорода, которая определяется уравнением [15]:

$$\lg C_0(\text{NaCrO}_2) = 4,185 - \frac{3168}{T}, \text{ ppm O}. \quad (10)$$

Это свидетельствует в пользу реакции:



где  $[\text{O}]$  - растворенный в натрии кислород.

Для растворения оксидов из межзеренного пространства также необходимо, что-

бы на поверхности реакции концентрация кислорода была не ниже  $C_0(\text{NaCrO}_2)$  при данной температуре. Например, при 1000K эта концентрация составляет  $C_0 \geq 10$  ppm O. Кинетически этот процесс - диффузионный. Для оценки времени очистки составим уравнение баланса:

$$D_{\text{ox}} \frac{\partial C_0}{\partial x} = 2 \cdot 10^{-2} \cdot \rho_{\text{ox}} \left. \frac{dx}{d\tau} \right|_{\substack{C_0(x) \geq C_0(\text{NaCrO}_2) \\ C_0(0) = C_0(\text{Na})}}$$

(12)

где  $x$  - координата от поверхности ( $x=0$ ) вглубь стали до поверхности реакции;

$D_{\text{ox}}$  - коэффициент диффузии оксида  $\text{NaCrO}_2$ ;  $\frac{\partial C_0}{\partial x}$  - градиент концентрации кисло-

рода в щели;  $\rho_{\text{ox}}$  - плотность твердого оксида;  $\frac{dx}{d\tau}$  - скорость размывания оксида в щели.

Замена  $D_0$  на  $D_{\text{ox}}$  произведена из условия ненакопления продукта реакции в щели. Из соотношения Стокса-Эйнштейна имеем:

$$D_{\text{ox}} = D_0 \cdot \frac{r_0}{r_{\text{ox}}}, \quad (13)$$

где  $r_0$ ,  $r_{\text{ox}}$  - радиус атома (иона) кислорода и молекулы  $\text{NaCrO}_2$ ; если  $D_0 \sim 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ , то  $D_{\text{ox}} \sim 3 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ .

При заданных граничных условиях

$$\frac{\partial C_0}{\partial x} = \frac{\Delta C_0}{x}, \quad (14)$$

где  $\Delta C_0 = C_0(0) - C_0(\text{NaCrO}_2)$ , ppm O, имеем решение (12):

$$\tau = \frac{10^4 \cdot x^2 \cdot \rho_{\text{ox}}}{D_{\text{ox}} \cdot \Delta C_0 \cdot \rho_{\text{Na}}}. \quad (15)$$

Для «кирпичной» кладки зерен рассчитанное время надо увеличить, по крайней мере, в 4 раза.

При увеличении концентрации кислорода в натрии возможна закупорка щелей продуктами реакции, тогда очистка границ может быть еще более заторможена.

Приведенная схема анализа определяет возможный сценарий и требует экспе-

Таблица 2

**Оценка времени очистки границ зерен стали натрием при  $\Delta C_0 = 1$  ppm O,  $\rho_{\text{Na}} = 800 \text{ кг/м}^3$**

| x, м              | $\tau$ , сек                       |   |                                     |
|-------------------|------------------------------------|---|-------------------------------------|
|                   | $D = 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ | $D = 3 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ | $D = 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ |
| $4 \cdot 10^{-6}$ | $10^3$                             | $3,5 \cdot 10^3$                            | $10^4$                              |
| $10^{-4}$         | $6,5 \cdot 10^5$ (180 час)         | $2,2 \cdot 10^6$ (600 час)                  | $6,5 \cdot 10^6$ (1800 час)         |
| $2 \cdot 10^{-3}$ | $2,6 \cdot 10^8$ (8 лет)           | $8,7 \cdot 10^9$ (27 лет)                   | $2,6 \cdot 10^9$ (83 года)          |

риментальной проверки.

## ДЕГАЗАЦИЯ СТАЛЕЙ

Другим важным моментом является удаление неконденсирующихся газов, прежде всего, водорода из ТТ. Зная константу Сивертса и общее содержание водорода в стали  $C_H^0$ , можно с помощью упрощенной модели оценить время выхода 99% газа в вакуум. Полагая, что при дегазации распределение концентрации водорода в стали остается линейным, а поток пропорционален корню квадратному из давления водорода в стали, вычисленному через константу Сивертса при давлении в вакууме  $P_{H_2} = 0$ , получим:

$$\frac{d\sqrt{P_{H_2}}}{\sqrt{P_{H_2}}} = 2 \cdot \frac{P_m \cdot F_c}{K_S \cdot \delta \cdot V_c} d\tau, \quad (16)$$

где  $P_m$  - проницаемость водорода;  $V_c$  - объем дегазлируемой стали;  $F_c$  - поверхность дегазации;  $\delta = \frac{V_c}{F_c}$  - средняя толщина стенки;  $K_S$  - константа Сивертса.

Из (16) имеем:

$$\tau = \frac{K_S}{2 \cdot P_m} \cdot \left( \frac{V_c}{F_c} \right)^2 \cdot \ln \left( \frac{P_{H_2}^0}{P_{H_2}} \right), \quad (17)$$

где  $K_S$  приведено в табл.1, а значение  $P_m$  дано в [16]:

$$P_m = 2,8 \cdot 10^7 \cdot \exp\left(-\frac{65000}{R \cdot T}\right), \text{ моль} / \text{м} \cdot \text{с} \cdot \text{Па}^{1/2} \quad (18)$$

$$E_p = 65000 \text{ Дж} / \text{моль}.$$

Величина  $P_{H_2}^0$  рассчитывается по  $C_H$  и  $K_S$ , тоже приведенным в табл.1. Оценки по соотношению (17) для времени дегазации ТТ близки к опытным данным. Однако отметим, что окисные пленки стали не только уменьшают проницаемость стали по водороду, но и запирают часть газа, поэтому после растворения оксидов в натрии следует ожидать всплеска газовыделения. Этот газ удаляется на последнем этапе подготовки ТТ вместе с частью паров натрия.

Такую же оценку можно сделать и для азота. Он может дать давление в несколько Па, что не влияет на работу ТТ.

Вакуумный отжиг стали с целью удаления водорода может быть окислительным и восстановительным. При низких температурах преобладают процессы окисления, при высоких - восстановление оксидов.

Окислительный потенциал вакуумной атмосферы зависит от ее состава. В «масляном» вакууме при низких температурах преобладают  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ , при высоких -  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$  [16]. Зная состав остаточных газов, например, определив его масс-спектрометром, можно оценить область температур с восстановительными свойствами. Для этого решается система уравнений, учитывающая основные взаимодействия в системе «сталь-вакуум».

Составим матрицу стехиометрических коэффициентов и матрицу-столбец свободных членов - продуктов реакций, которые возможны в рассматриваемой системе.

| H <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O | CO <sub>2</sub> | Fe | Cr | C |   |
|----------------|------------------|-----------------|----|----|---|---|
| 2              | 0                | 0               | 0  | 0  | 1 | CH <sub>4</sub>                                 |
| 1              | 0                | 1               | 0  | 0  | 0 | 2OH+C   |
| 0              | 1                | 0               | 1  | 0  | 0 | FeO+H <sub>2</sub>                              |
| 0              | 3                | 0               | 0  | 2  | 0 | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +3H <sub>2</sub> |
| 0              | 0                | 1               | 0  | 0  | 1 | 2CO   |
| 0              | 0                | 3               | 0  | 4  | 0 | 2Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +3C             |

(19)

Подразумеваем, что система является матрицей соответствующих химпотенциалов

Решение для активности хрома на поверхности реакции будет

$$\varphi = \lg \frac{a_{\text{Cr}}}{\sqrt{a_{\text{Cr}_2\text{O}_3}}} = \frac{0,5\Delta G_{\text{Cr}_2\text{O}_3}^0 - 0,3\Delta G_{\text{CO}}^0 - 1,2\Delta G_{\text{OH}}^0 + 0,3\Delta G_{\text{CH}_4}^0}{2,3RT} + 0,3 \lg \frac{P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{CO}}P_{\text{OH}}^4}, \quad (20)$$

где  $P_i$  в атм,  $\Delta G_i^0$  взяты из [17].

Для конкретного состава остаточных газов и давления  $P_{\text{вак}}$  находится область температур, в которой окисные пленки стали неустойчивы;  $\varphi > 0$ ; результаты расчетов представлены в табл.3.

При 1100K  $a_{\text{Cr}} = \sqrt{a_{\text{Cr}_2\text{O}_3}} = 0,4$ ,  $a_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 0,16$ . Таким образом, при этих условиях поверхность стали занята островками оксидов на ~16% площади.

Проведенные исследования вакуумной очистки КПС из стали X18H10 при  $P_{\text{вак}} \sim 10^{-4}$  Па показали, что для получения металлического блеска необходима температура 1350K.

В работе [18] определено кинетическое условие окисляемости металлов при высоких температурах. Существует критическое давление кислорода, необходимое для окисления поверхности металла:

$$\lg P_c = -10,58 + 0,7 \lg(v_i \cdot T^{0,5}), \text{ Па}, \quad (21)$$

где  $v$  - поток атомов (ат/см<sup>2</sup>с),  $\lg v = a - b/T$ .

Данные по  $v$  приведены в [18] и [19], откуда можно рассчитать  $P_c$ . Такие данные указаны в табл.4 вместе с данными по давлениям паров Fe, Ni, Cr и их оксидов. Определим критическое давление окисления стали X18H10T; т.к. давление пара хрома выше, чем у других компонентов стали, то именно он определяет окисляемость материала. Предположим, что поток атомов в вакуум пропорционален активности хрома в степени 3/2 (на два атома хрома - три атома кислорода). Тогда

Таблица 3  
**Оценка восстановительной области температур для хромоникелевой стали при составе вакуумной атмосферы H<sub>2</sub>~85%, CO~10%, CH<sub>4</sub>~0,5%, OH~0,1%**

| Т, К | $\varphi$                     |                               |
|------|-------------------------------|-------------------------------|
|      | $P_{\text{вак}} = 10^{-4}$ Па | $P_{\text{вак}} = 10^{-6}$ Па |
| 1000 | -5,26                         | -2,86                         |
| 1200 | -1,24                         | +1,16                         |

Таблица 4

Критическое давление кислорода, паров Fe, Ni, Cr и их оксидов (Па)

| Ме-<br>талл | Критическое дав-<br>ление, P <sub>с</sub> ; ΔТ, К  | Давление пара ме-<br>талла, Па; ΔТ, К                | Давление пара оксида, Па;<br>ΔТ, К  |
|-------------|--|--|---|
| Fe          | lgP <sub>с</sub> =9,02–15352/Т<br>1360÷1812К, [18] | lgP <sub>Fe</sub> =11,96–20480/Т<br>1360÷1600К, [17] | lgP <sub>FeO</sub> =14,56–27016/Т–5,5·10 <sup>–4</sup> Т<br>843÷3000К, [17]   |
| Ni          | lgP <sub>с</sub> =9,02–16047/Т<br>1300÷1725К, [18] | lgP <sub>Ni</sub> =12,27–21500/Т<br>1400÷1580К, [17] | lgP <sub>NiO</sub> =15,2–25500/Т–7,76·10 <sup>–4</sup> Т+<br>+7,21·10 <sup>–8</sup> Т <sup>2</sup><br>298÷1000К, [17] |
| Cr          | lgP <sub>с</sub> =11–14720/Т<br>1160÷2176К, [19]   | lgP <sub>Cr</sub> =12,06–19420/Т<br>1350÷2000К, [17] | lgP <sub>CrO</sub> =10,55–23256/Т<br>1690÷1930К, [17]   |

$$\lg P_c(X18H10) = -10,58 + 0,7 \lg \left( v_{Cr} \cdot a_{Cr}^{3/2} \cdot T^{0,5} \right). \tag{22}$$

Для стали 304SS  $\lg a_{Cr} = -0,393 - 122/T$ , [20].

Отсюда

$$\lg P_c(X18H10) = -10,60 - 14848/T + 0,35 \lg T, \text{ Па}. \tag{23}$$

При давлении кислорода в вакууме  $P_{O_2} < P_c$  сталь не может окисляться.

Равновесное давление кислорода в рассматриваемом примере атмосферы можно найти из решений системы (19) для H<sub>2</sub>O и C

$$\lg P_{O_2} = 5 + \frac{2}{5} \cdot \left( \frac{4\Delta G_{OH}^0 + \Delta G_{CO}^0 - \Delta G_{CH_4}^0}{2,3 \cdot R \cdot T} \right) + \frac{2}{5} \lg \frac{P_{CO} \cdot P_{OH}^4}{P_{CH_4}}, \text{ Па}, \tag{24}$$

где давление газов в атм.

Сравнение данных по критическому давлению (23) и равновесному давлению кислорода в вакууме (24) приведено в табл.5, откуда видно, что вакуум становится восстановительным в интервале 800-1000К, точнее при 952К ( $P_{O_2} = P_c$ ). Расхождение в оценке температуры (1350 и 952К) перехода от окислительного к восстановительному вакууму по изменению активности хрома и по давлению кислорода, связано с тем, что первая оценка равновесная, вторая - кинетическая.

Таблица 5

Критическое и равновесное давление кислорода в системе «сталь-вакуум»,  
P<sub>вак</sub>=10<sup>–4</sup> Па

| Т, К | P <sub>с</sub> , Па   | P <sub>O<sub>2</sub></sub> , Па |
|------|-----------------------|---------------------------------|
| 400  | 2,5·10 <sup>–26</sup> | 4·10 <sup>–14</sup>             |
| 600  | 6,7·10 <sup>–14</sup> | 9·10 <sup>–9</sup>              |
| 800  | 1,1·10 <sup>–7</sup>  | 5,1·10 <sup>–6</sup>            |
| 1000 | 6,3·10 <sup>–4</sup>  | 2,4·10 <sup>–4</sup>            |
| 1200 | 0,2                   | 3,1·10 <sup>–3</sup>            |
| 1400 | 12,5                  | 1,9·10 <sup>–2</sup>            |



Приведенный пример показывает, что к предварительной дегазации тепло-трубных систем надо относиться очень внимательно. Можно частично дегазировать сталь, но при этом ее существенно окислить.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Приведенный выше анализ источников кислорода в ТТ показывает, что источник кислорода, заключенный в корпусе трубы, ограничивает их ресурс. При самой тщательной очистке поверхностей, поток кислорода в натрий и межкристаллитное проникновение натрия в сталь будут существовать пока работает ТТ. Этот вопрос экспериментально не исследован.

Проводятся работы по математическому моделированию процесса межкристаллитной коррозии [21], исследовано проникновение натрия в сталь [22], но не исследован важный для ТТ вопрос о выносе продуктов реакции в натрий. Для решения этого вопроса подходящим является метод капли, развитый нами для изучения смачивания капиллярных структур и взаимодействия натрия с поверхностными оксидами стали [23].

Метод состоит в комплексном изучении содержимого капли и следа, оставленного ею на подложке после выдержки их в контакте определенное время и при заданных условиях. Были проведены измерения геометрических характеристик следа; ЭДС гальванического кислородного элемента, контролирующего активность и концентрацию кислорода в капле; распределения компонентов стали в замороженной капле и подложке; распределения продуктов массопереноса на площади следа и др.

На рис.2 представлен след, оставленный каплей натрия на подложке из стали X18H10T, имевшей исходную оксидную пленку толщиной ~100 нм, после выдержки их в контакте 90 сек при 870К. Такое же исследование проведено с временами выдержки 60 и 120 сек.

Граница коррозионной зоны  $L$  имеет фрактальный характер, т.е. обладает свойством самоподобия при изменении масштаба  $l$  ломаной линии, моделирующей границу  $L$ ,

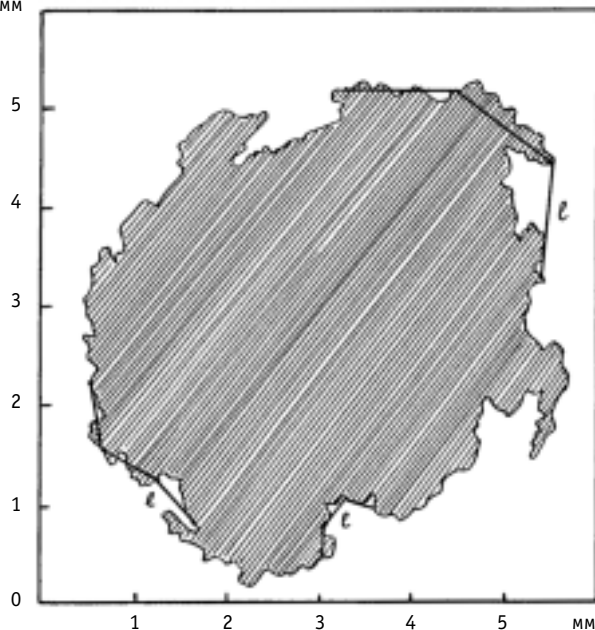


Рис.2. След капли натрия на подложке X18H10T,  $\tau=90$  сек, 870 К;  $\times 20$

$$L(l, \tau) = a \cdot l \cdot [d(\tau)/l]^D, \quad (25)$$

где  $a < l < d$ ,  $d$  - характерный линейный размер коррозионной зоны,  $a$  - минимальный размер, например, размер зерна кристалла,  $D$  - фрактальная размерность, в данном случае равна 1,2, при увеличении размера зоны коррозии со временем  $D$  не меняется.

Фрактальный характер зоны коррозии указывает на то, что лимитирующей стадией процесса является диффузионная кинетика реакции типа (11). Константа скорости ее равна

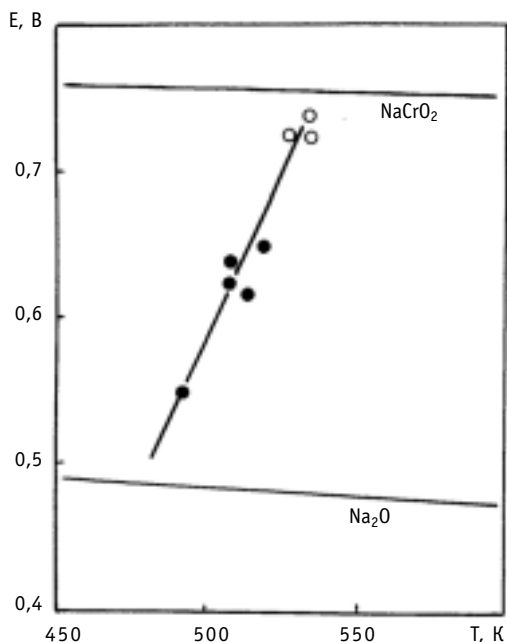


Рис.3. Точки смачивания натрия КПС из X18H10T с различной толщиной оксидных пленок: о -  $\delta < 10$  нм,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; • -  $\delta \sim 100-500$  нм,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

чивает ее (рис.3).

Таким образом, метод капли может быть использован для изучения процесса старения ТТ и выработки методик прогнозирования их ресурса.

Особо отметим необходимость применения активометрии (метод ЭДС) для контроля кислорода в натрии при технологических операциях глубокой очистки, необходимой для увеличения ресурса теплотрубных систем.

Таким образом, ресурсные характеристики натриевых теплотрубных систем существенно зависят от технологии дегазации конструкционных материалов ТТ и технологии подготовки натриевого теплоносителя.

Работами по созданию натриевых теплотрубных систем для преобразователей энергии со стороны РАН руководит академик В.И.Субботин.

### Список литературы

1. Ивановский М.Н., Сорокин В.П., Субботин В.И. Испарение и конденсация металлов. - М.: Атомиздат, 1970. - С. 216.
2. Ивановский М.Н., Сорокин В.П., Ягодкин И.В. Физические основы тепловых труб. - М.: Атомиздат, 1970. - С. 256.
3. Ивановский М.Н., Логинов Н.И., Михеев А.С., Морозов В.А., Шимкевич А.Л. Концентрация теплотрубного светоприемника для солнечно-динамической энергетической системы // Космическая энергетика XXI в. (ядерный аспект): Программа и тезисы докладов Международного семинара (Обнинск-Подольск - 17-20 ноября 1998 г.).
4. Kummer J.T., Weber N. Patent USA. № 3458356. 1968.
5. Субботин В.И., Шматко Б.А., Ружников В.А., Милованов Ю.В., Морозов В.А. Термоэлектрический преобразователь энергии на керамическом протонике  $\text{BaCe}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$ : Препринт ФЭИ-2658. - Обнинск: ГНЦ РФ-ФЭИ, 1967. - С. 20.
6. Ивановский М.Н., Сорокин В.П., Чулков Б.А., Ягодкин И.В. Технологические основы тепловых труб. - М.: Атомиздат, 1980. - С. 160.
7. Быков В.Н., Руденко В.А., Габрианович Д.В. Структурно-кинетические явления на поверхнос-

$\frac{dL}{dt} \approx 2 \cdot 10^{-5}$  м/с при 870K и концентрации кислорода в натрии  $\sim 200$  ppm O.

Послойный масс-спектрометрический анализ замороженной капли на содержание продуктов реакции натрия с поверхностным оксидом стали показал, что концентрационное распределение Fe, Cr, O в натрии таково, что соответствует коэффициентам диффузии  $\sim 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с, или размеру броуновских частиц  $\sim 10$  нм.

Исследование процесса смачивания натрием в разной степени окисленных капиллярных структур в виде металлических сеток и металловолока, выполненное методом капли и ЭДС кислородного элемента показало, что существует линия смачивания в поле диаграммы ЭДС - температура. Чем более окислена сталь (в пленке больше оксидов железа), тем при меньших температурах натрий смачивает ее.

ти сталей и сплавов при взаимодействии с окислительной средой. В сб.: Исследование по материалам для ядерных реакторов с жидкометаллическими теплоносителями. /Под ред. В.Н.Быкова. - Обнинск: ГНЦ РФ-ФЭИ, 1967. - Вып. 1 - С. 64.

8. Акимов А.Г., Мочавариани Г.В. Исследование окисления сплава  $Fe_{0,75}Cr_{0,25}$  с помощью рентгеноэлектронной спектроскопии // Защита металлов. - 1980. - № 1. - С. 32.

9. Бородин Д.И., Быстров С.И., Вишкарёв А.Ф., Степанов В.И. Исследование газонасыщенности нержавеющей сталей // Изв. вузов. Черная металлургия. - 1980. - № 9. - С. 40.

10. Заславский Ю.Б., Рабинович А.Б. Растворимость азота в высоколегированном аустените // Изв. вузов. Черная металлургия. - 1980. - № 9. - С. 12.

11. Pillai S.R., Khatak H.S., Gnanamoorthy J.B. Formation of  $NaCrO_2$  in Sodium System of Fast Reactors and its Consequence on the Carbon Potential // J. of Nuclear Materials. - 1995. - V. 224. - P. 17-24.

12. Junker W.H. Silicon Mass Transfer in Sodium Loops and Resulting Thermal/Hydraulic Effects // In 2nd Int. Conf. of Liquid Metal Technology in Energy Production. Conf. - 800401. P. 1. Uc.-79. Washington. - 1980.

13. Коган Я.Д., Колачев Б.А., Левинский Ю.В., Казимов О.П., Фишгойт А.В. Константы взаимодействия металлов с газами (справочное изд.). - М.: Металлургия, 1987. - С.386.

14. Алчагиров Б.Б. Поверхностное натяжение щелочных металлов и их сплавов // Теплофизика высоких температур. - 1994. - Т. 32. - С. 756.

15. Gnanasekaran and Mathews C.K. Threshold Oxygen Levels in Sodium-Steel Systems // J. of Nuclear Materials. - 1986. - V. 140. - P. 202.

16. Ивановский М.Н., Логинов Н.И., Морозов В.А., Плетенец С.С. Примесное состояние конструкционных материалов натрия и эвтектического сплава натрия и калия: Обзор ФЭИ-0268. - М.: ЦНИИАтоминформ. - 1995. - С. 60.

17. Самсонов Г.В., Борисова А.Л. и др. Физико-химические свойства окислов: Справочник. - М.: Металлургия, 1978. - С. 472.

18. Герасимов А.В., Герасимова В.В., Самойлов А.Г. Скорость испарения металлов в кислородосодержащих средах: Доклады АН СССР. - 1991. - Т. 320. - № 2. - С. 327.

19. Иванов В.Е., Папиров И.Н., Тихвинский Г.Ф., Амоненко В.М. Чистые и сверхчистые металлы. - М.: Металлургия, 1965. - С. 263.

20. Azad A.M., Sreedharan O.M. and Gnanamoorthy J.B. Direct Measurement of Thermodynamic Activities of Metals in an AISI 304 Stainless Steel by Calcium Fluoride EMF Technique // J. of Nuclear Materials. - 1988. - V. 151. - P. 293.

21. Карымов Д.И., Пышин И.В., Шимкевич А.Л. Компьютерное моделирование межкуристаллитной коррозии: Препринт ФЭИ-2678. - Обнинск: ГНЦ РФ-ФЭИ, 1997. - С. 20.

22. Старков О.В. Об особенностях проникновения натрия в сталь: Препринт ФЭИ-1370. - Обнинск: ГНЦ РФ-ФЭИ, 1983.

23. Засорин И.И., Кузин В.В., Морозов В.А., Шимкевич А.Л. Фрактальные свойства кинетики коррозии сталей в натрии: Препринт ФЭИ-2487. - Обнинск: ГНЦ РФ-ФЭИ, 1996. - С. 12.

Поступила в редакцию 27.05.99.

board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) - Obninsk, 1999. - 8 pages, 3 tables, 3 illustrations. - References, 15 titles.

Measuring of the solar neutrino flux using the radiochemical detector on the basis of lithium is one of most important and perspective from the point of view of physics of experiments. From the point of view of chemistry the lithium detector is one of the most complex. A conditionality of choice of metal lithium as a target for neutrino and also the basic technological problems of this detector is discussed in [1]. The chemical problems related to extraction of beryllium from lithium after filtering the latter are investigated in this paper.

#### УДК 669.884:539.12

*Development of the High Efficiency Method of Registration of Low Activity  $^7\text{Be}$  in Lithium Detector of the Solar Neutrino* \G.Ya. Novikova, V.V. Petuhov, Eu. A. Janovich, V.E. Janz; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) - Obninsk, 1999. - 5 pages, 2 tables, 2 illustrations. - References, 6 titles.

The method of detection of low-active  $^7\text{Be}$  isotope formed in the lithium solar neutrino detector by means of high-temperature proportional counter is described in the paper. It is shown that expected counting rate of  $^7\text{Be}$  forming from nuclear-active cosmic ray component exceeds the background one.

#### УДК 541.135 – 537.311

*Thermoelectrochemical Converter Based on Ceramic Electrolyte  $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$*  \B.A. Shmatko; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) - Obninsk, 1999. - 7 pages, 2 tables, 3 illustrations. - References, 17 titles.

Estimated performances of the autonomous thermoelectrochemical energy source  $w=0.5$  kw with direct transformation of a thermal energy into electrical one on the basis of ceramic solidelectrolyte transducer with sodium as a working medium and coolant are represented in the paper. The efficiency of the energy source with gas preheating reaches about 20% within the working range of temperatures 973-600 K.

#### УДК 669.536.422

*On the Specific Features of the Sodium Heat Pipe System Technology* \I.I. Zasorin, M.N. Ivanovski, A.V. Morozov; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) - Obninsk, 1999. - 11 pages, 5 tables, 3 illustrations. - References, 23 titles.

An analysis and classification of data on the impurities source in sodium heat pipes is presented. Special attention is given to the volume source of oxygen in walls of the heat pipes defining resource of the device. An estimation of time of degassing of steel from hydrogen and the method of determination of temperature condition for restoration of oxide layers as well as the experimental method of the prognosis of resource of the heat pipes are considered in the paper.