

СОДЕРЖАНИЕ

ЯДЕРНАЯ ЭНЕРГЕТИКА ВЛИЦАХ. PERSONALIA	Б.А. Шматко Научная школа академика В.И. Субботина.....	3
ТЕХНОЛОГИЯ НАТРИЯ И СПЛАВА НАТРИЙ-КАЛИЙ	А.Л. Шимкевич Флуктуационная теория примесной микронеоднородности жидкометаллических теплоносителей..... В.М. Поплавский, Р.П. Баклушин, В.Н. Иваненко Натриевый теплоноситель в технологии быстрых реакторов..... М.Н. Арнольдov, М.Н. Ивановский, В.А. Морозов, С.С. Плетенец Водород и сплавы натрия и калия..... В.В. Алексеев, Ф.А. Козлов, Ю.И. Загоруйко, Н.Д. Краев Массоперенос никеля и хрома в циркуляционном натриевом контуре..... Н.Д. Краев Коррозия и массоперенос конструкционных материалов в натриевом и натрий-калиевом теплоносителях..... И.В. Пышин Диффузионная модель межкристаллитной коррозии сталей в щелочных металлах..... С.Н. Скоморохова, Э.Е. Коновалов, О.В. Старков, Е.А. Кочеткова, В.С. Копылов, Т.В. Полетахина, Е.М. Трифанова Обезвреживание радиоактивных отходов щелочных металлов переработкой в щелочной раствор и отверждением в геоцементный камень..... В.А. Иванов, В.А. Соловьев Основные этапы исследований по коррозии в жидких металлах.....	6 17 24 33 40 49 56 65
ТЕХНОЛОГИЯ СПЛАВА СВИНЕЦ-ВИСМУТ	А.Л. Шимкевич, Б.А. Шматко О физико-химическом подобии жидкометаллических циркуляционных контуров..... Н.И. Логинов Электромагнитные расходомеры для эвтектического сплава свинец-висмут.. Б.Ф. Громов, Г.С. Ячменев, А.Е. Русанов Кислородное ингибирование конструкционных материалов в расплавах эвтектики свинец-висмут и свинца.....	69 78 87
ТЕХНОЛОГИЯ ЛИТИЯ	М.Н. Арнольдov, А.В. Копылов, И.В. Орехов, В.В. Петухов, Е.А. Янович Литий в проблеме солнечных нейтрино..... Г.Я. Новикова, В.В. Петухов Извлечение микроколичеств бериллия из водных растворов лития Г.Я. Новикова, В.В. Петухов, Е.А. Янович, В.Э. Янц Разработка высокоэффективного метода регистрации низкой активности ${}^7\text{Be}$ в литиевом детекторе солнечных нейтрино.....	95 101 109
ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ЭНЕРГИИ	Б.А. Шматко Термоэлектрохимический преобразователь энергии на керамическом электролите $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ И.И. Засорин, М.Н. Ивановский, А.В. Морозов Об особенностях технологии натриевых теплотрубных систем	114 121

CONTENTS

PERSONALIA. HISTORY	B.A. Shmatko Scientific school of the Academician V.I. Subbotin3
TECHNOLOGY OF SODIUM AND SODIUM-POTASSIUM ALLOY	A.L. Shimkevich Fluctuation Theory of Microheterogeneity of Liquid Metal Coolants6 V.M. Poplavsky, R.P. Baklushin, V.N. Ivanenko Sodium Coolant in the Fast Reactor Technology17 M.N. Arnoldov, M.N. Ivanovski, V.A. Morozov, S.S. Pletenets Hydrogen and Sodium-Potassium Alloys24 V.V. Alekseev, F.A. Kozlov, Yu.I. Zagorulko, N.D. Kraev Chromium and Nickel Mass Transfer in a Circulating Sodium Loop33 N.D. Kraev Corrosion and Mass Transfer of Structural Materials in Sodium and Sodium-Potassium Coolants40 I.V. Pyshin The Diffusion Model of Intergranular Corrosion of Steels in Alkali Metals49 S.N. Skomorokhova, E.Ey. Konovalov, O.V. Starkov, E.A. Kochetkova, V.S. Kopylov, T.V. Poletakhina, E.M. Triphanova Neutralization of a Radioactive Wastes of Alkali Metals by Processing into Alkaline Solution and Solidification in Geocement56 V.A. Ivanov, V.A. Solovjev The Basic Stages of Examinations of Corrosion in Liquid Metals65
TECHNOLOGY OF LEAD-BISMUTH ALLOY	A.L. Shimkevich, B.A. Shmatko On Physicochemical Similarity of Liquid Metal Loops69 N.I. Loginov Electromagnetic Flowmeters for Lead-Bismuth Eutectic Alloy78 B.F. Gromov, G.S. Yachmenev, A.Eu. Rusanov Oxygen Inhibition of Structural Materials in Melts of Lead-Bismuth Eutectic and Lead87
TECHNOLOGY OF LITHIUM	M.N. Arnoldov, A.V. Kopylov, I.V. Orehov, V.V. Petuhov, Eu.A. Janovich Lithium in the Problem of Solar Neutrino95 G.Ja. Novikova, V.V. Petuhov Extraction of Microquantities of Beryllium from Aqueous Solutions of Lithium101 G.Ya. Novikova, V.V. Petuhov, Eu. A. Janovich, V.E. Janz Development of the High Efficiency Method of Registration of Low Activity ${}^7\text{Be}$ in Lithium Detector of the Solar Neutrino109
TRANSFORMATION OF ENERGY	B.A. Shmatko Termoelectrochemical Converter Based on Ceramic Electrolyte $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$114 I.I. Zasorin, M.N. Ivanovski, A.V. Morozov On the Specific Features of the Sodium Heat Pipe System Technology121

**Академику РАН
В.И. Субботину
80 лет**



**Редакционная коллегия журнала
и Обнинская теплофизическая школа
академика В.И. Субботина
желают юбиляру
дальнейших творческих успехов**

НАУЧНАЯ ШКОЛА АКАДЕМИКА В.И. СУББОТИНА

При разработке и создании ядерных реакторов на быстрых и промежуточных нейтронах была успешно выполнена комплексная программа исследований по теплофизике, гидродинамике и технологии жидкометаллических теплоносителей. Исследования проводила большая группа высококвалифицированных специалистов Физико-энергетического института под руководством Валерия Ивановича Субботина. Группа Субботина при поддержке академика А.И. Лейпунского стала наиболее крупной в России теплофизической школой.

Выдающиеся организаторские способности позволили В.И. Субботину внести существенный вклад в становление ГНЦ РФ-ФЭИ в период освоения ядерной энергетики, создать ряд новых научных направлений в теплофизике ядерных реакторов, среди которых выделяются три основополагающих:

- физическая химия и технология жидкометаллических теплоносителей;
- теплообмен и гидродинамика активных зон ядерных реакторов;
- прецизионный мониторинг качества жидкометаллических теплоносителей.

Важнейший вклад академика Субботина и его научной школы в освоении ядерных технологий состоит в том, что быстрые реакторы с жидкометаллическими теплоносителями рассматриваются мировым сообществом как основа энергетики будущего.

Освоение жидкометаллических теплоносителей базируется на разработанных школой Субботина наукоемких технологиях, основой которых являются фундаментальные физико-химические исследования металлических расплавов.

Настоящий юбилейный выпуск журнала посвящен только этому направлению исследований в рамках комплексной проблемы технологии, коррозии и массопереноса в жидкометаллических теплоносителях. Уникальные научные труды В.И. Субботина и его школы стали опорой для всех специалистов, работающих в ядерной энергетике [1-13].

Научной школой академика Субботина было освоено и внедрено в промышленность три жидкометаллических теплоносителя: натрий, сплавы натрия-калий и свинец-висмут.

Эвтектический сплав натрия-калия (22/78) охлаждал около четырех десятков космических ЯЭУ типа "Бук" с термоэлектрическим преобразователем энергии и термоэмиссионные преобразователи "Топаз" наряду с многочисленными наземными реакторными стендами.

Теплоноситель "свинец-висмут" (45/55) для ЯЭУ освоен только в нашей стране. Это крупное национальное достояние России. Было создано около 10 реакторных установок с этим теплоносителем для атомных субмарин класса "Альфа", имеющих рекордные тактико-технические характеристики. За создание АПЛ со свинцово-висмутовым теплоносителем академик В.И. Субботин удостоен Ленинской премии.

Теплофизики ФЭИ под руководством В.И. Субботина внесли определяющий вклад в освоение натрия как теплоносителя реакторов на быстрых нейтронах и создание энергоустановок БР-5, БР-10, БОР-60, БН-350 и БН-600.

Теплофизической школе академика В.И. Субботина принадлежат пионерские работы по

- освоению лития как теплоносителя для перспективных космических энергоисточников с рабочими температурами до 1100°C;
- освоению цезия как рабочего тела в термоэмиссионных преобразователях;
- изучению паров калия в жидкометаллических турбоагрегатах;
- разработке технологии жидкометаллических тепловых труб и др.

Фундаментальный характер проводимых исследований, вскрытие сущности физических явлений, их всестороннее и глубокое изучение – отличительная черта работ науч-

ной школы академика Субботина. Он активно продвигал перспективных молодых ученых, поддерживая их самостоятельность и независимость суждений. Это позволило ему сформировать школу мирового класса.

Соратники и ученики удовлетворены тем, что Валерий Иванович полон сил, новых научных идей и планов. Они желают ему крепкого здоровья, дальнейших творческих успехов, не останавливаясь на достигнутом и сделать свою школу академической.

Профессор Б.А. Шматко

СПИСОК МОНОГРАФИЙ ЮБИЛЯРА

1. Субботин В.И. Размышления об атомной энергии. - С-Петербург, 1995.
2. Теплофизические проблемы ядерной техники: Сб. научн. трудов МИФИ /Под ред. В.И. Субботина. - М.: Энергоатомиздат, 1987.
3. Расчетные и экспериментальные методы в теплофизике ядерных реакторов: Сб. статей/Под ред. В.И. Субботина. - М.: Энергоатомиздат, 1982.
4. Вопросы теплофизики ядерных реакторов: Сб. статей/Под ред. В.И. Субботина. - М.: Атомиздат, 1981.- Вып. 10.
5. Вопросы теплофизики ядерных реакторов: Сб. статей/Под ред. В.И. Субботина. - М.: Атомиздат, 1980. - Вып. 9.
6. Субботин В.И. и др. Решение задач реакторной теплофизики на ЭВМ. - М.: Атомиздат, 1979.
7. Субботин В.И. и др. Структура турбулентного потока и механизм теплообмена в каналах. - М.: Атомиздат, 1978.
8. Субботин В.И. и др. Испарение и конденсация металлов. - М.: Атомиздат, 1976.
9. Субботин В.И. и др. Гидродинамика и теплообмен в атомных энергетических установках. - М.: Атомиздат, 1975.
10. Кризис теплообмена при кипении в каналах: Сб. статей/Под ред. В.И. Субботина. - Обнинск, 1974.
11. Вопросы теплофизики ядерных реакторов: Сб. статей/Под ред. В.И. Субботина. - М.: Атомиздат, 1971.
12. Субботин В.И. и др. Физико-химические основы применения жидкометаллических теплоносителей. - М.: Атомиздат, 1970.
13. Субботин В.И. и др. Теплообмен при кипении металлов в условиях естественной конвекции. - М.: Наука, 1969.

ФЛУКТУАЦИОННАЯ ТЕОРИЯ ПРИМЕСНОЙ МИКРОНЕОДНОРОДНОСТИ ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕЙ

А.Л. Шимкевич

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

Показано, что структура многокомпонентных систем демонстрирует явные признаки развитой микронеоднородности (2-10 нм) в надликвидусной области диаграммы состояния. Динамические свойства таких расплавов указывают на устойчивость трансляционной компоненты в атомной динамике растворителя и преимущественно колебательный тип движения примесных атомов.

Кроме фундаментальных аспектов, полученные результаты имеют прикладное значение. Они уточняют представления о форме существования примесей в жидкометаллических теплоносителях, определяют характер массопереноса при кристаллизации избыточных фаз, обосновывают примесную микронеоднородность жидкометаллических теплоносителей.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы в теории фазовых переходов предложены методы [1-4], позволяющие существенно продвинуться в решении структурных задач жидких растворов. Они основаны на использовании потенциала Ландау [5]. Хотя реализация этих схем сопряжена с возникновением противоречий [6], накопленные в настоящее время многочисленные сведения о физических свойствах различных расплавов являются гарантом такого подхода к решению структурных задач и базой для удачной параметризации потенциала Ландау.

Обычно этот потенциал представляют в виде функционала обобщенных переменных системы [3]. Для жидкого состояния в качестве таковых выбирают параметры локального порядка, выражающие органическую связь между микро- и макроскопическими формами реализации системы [2]. Наиболее эффективным методом описания структурных переходов в ней является вариационное исчисление функционала параметров порядка [4, 7].

Различают топологический и композиционный (или химический) порядок. Под первым понимают упорядочение атомов безотносительно к сорту частиц. Второй характеризуется пространственной корреляцией разноименных атомов [8] и является предметом детального изучения при исследовании расплавов в состояниях микрорасслоения или кластеризации [9, 10].

Как показывает анализ свойств различных физических систем [11], параметризация потенциала Ландау не может быть произвольной. Слабая зависимость структуры жид-

кости от температуры при фиксированной плотности металлических и ионных расплавов, жидких полупроводников и диэлектриков, имеющих разные силы притяжения [12], указывает на определяющую роль потенциала отталкивания в формировании жидкого состояния. Этот вывод подтверждается механическими моделями Бернала [13], результатами молекулярно-динамических исследований [14] и теорией Борна [15]. Согласно последней, плавление вещества происходит, когда его плотность уменьшается до некоторого критического значения. Поэтому, для описания микронеоднородных расплавов потенциал Ландау должен зависеть не только от композиционного параметра порядка (ПП), но и от взаимодействующего с ним флуктуационного поля плотности жидкости. Так, в работе [16] показано, что включение второй обобщенной переменной в потенциал Ландау приводит к решениям, выражающим термодинамически устойчивое состояние бинарной системы с элементами икосаэдрического упорядочения атомов. Однопараметрическая модель такого решения не дает [17].

Таким образом, актуальной задачей становится исследование двухпараметрической модели функционала слабозадействующих флуктуаций плотности и компонентного состава бинарной системы.

КОРРЕЛЯЦИЯ ФЛУКТУАЦИЙ ПЛОТНОСТИ И КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ

Для системы $A_{1-x}B_x$, в которой средняя концентрация примесного компонента $x = n_2 / (n_1 + n_2)$, а n_i - плотность числа частиц i -го сорта ($i = 1, 2$), потенциал Ландау F может быть представлен в виде [3]:

$$F = \int_V d^3r f(\Delta_i, \nabla \Delta_i, n, x) + F_0(n, x), \quad (1)$$

где f - плотность свободной энергии Гельмгольца; $\Delta_i = n_i - \bar{n}_i$ - флуктуации плотности числа частиц i -го сорта; ∇ - градиент; $\bar{n} = \overline{n_1 + n_2}$ - средняя плотность числа частиц в системе; $F_0 = F(\Delta_i = 0)$; V - объем системы.

Рассматривается надликвидусная область фазовой диаграммы двойной системы при $x \ll 1$. В таком случае при разложении $f(\Delta_i)$ в ряд Тейлора по параметрам Δ_i достаточно ограничиться членами третьего порядка малости по Δ_i : Δ_1^3 , $\Delta_1^2 \Delta_2$ и $\Delta_1 \Delta_2^2$, дающими к F_0 поправки второго и третьего приближений теории возмущений. Членом Δ_1^4 можно пренебречь, т.к. выше линии ликвидуса коэффициенты при Δ_i^2 в разложении $f(\Delta_i)$ строго больше нуля. Таким образом, не ограничивая общности задачи, имеем [18]:

$$f = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} \Delta_1^2 + 2 \frac{\partial \mu_1}{\partial n_2} \Delta_1 \Delta_2 + \frac{\partial \mu_2}{\partial n_2} \Delta_2^2 \right) + \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial n_1^2} \Delta_1^3 + 3 \frac{\partial^2 \mu_1}{\partial n_1 \partial n_2} \Delta_1^2 \Delta_2 + 3 \frac{\partial^2 \mu_1}{\partial n_2^2} \Delta_1 \Delta_2^2 \right) + \frac{K_{11}}{2n} (\nabla \Delta_1)^2 + \frac{K_{12}}{n} (\nabla \Delta_1 \cdot \nabla \Delta_2) + \frac{K_{22}}{2n} (\nabla \Delta_2)^2, \quad (2)$$

где $\mu_i(T, n, x) \equiv \left(\frac{\partial f}{\partial n_{i,v}} \right)$ - химический потенциал i -го компонента; T - температура Кель-

вина в энергетических единицах; $K_{ik} = 2J_{ik}(r_0) r_0^2 z$; $J_{ik}(r_0)$ - потенциал взаимодействия ближайших соседей сорта i и k ; z - среднее координационное число.

При $x \ll 1$ и короткодействующем парном потенциале $J(r)$ однородное состояние бинарного расплава описывается моделью идеального раствора. Тогда, выражая парциальные химические потенциалы μ_i через x в виде [19]:

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \mu_{10}(T, n) + T \ln(1-x) \\ \mu_2 &= \mu_{20}(T, n) + T \ln x \end{aligned} \quad (3)$$

и диагонализуя квадратичные формы в (2):

$$\begin{aligned} \Delta_1 &= n(a_{11}\varphi + a_{12}\chi) \\ \Delta_2 &= n(a_{21}\varphi + a_{22}\chi) \end{aligned} \quad (4)$$

приводим (1) с точностью до x^2 к виду:

$$\begin{aligned} \Delta F(\varphi, \chi) &= nK_{11} \sqrt{\frac{K_{11}}{\beta T}} \int_{V(\beta T/K_{11})^{3/2}} d^3\rho \left[\frac{a_0^2}{2} \varphi^2 + \frac{b_0^2}{2} (\nabla\varphi)^2 - \frac{a_0^3}{6} \varphi^3 + \right. \\ &\left. + x \left(\frac{c}{2} \chi^2 + \frac{(\alpha_2 - \alpha_1^2)x}{2} (\nabla\chi)^2 + \frac{\lambda}{2} \varphi^2 \chi - \frac{(\alpha_1 - 1)^2 x}{2} \varphi \chi^2 \right) \right], \end{aligned} \quad (5)$$

где $\alpha_1 \equiv K_{12}/K_{11} \sim \alpha_2 \equiv K_{22}/K_{11} \sim 1$; $\gamma \equiv 1 + (\alpha_1 - 1)\beta \geq 0$, $\alpha_0 = 1 + \gamma x$, $\beta_0 = 1 + \alpha_1 \gamma x$,

$c = (1 + (\alpha_1 - 1)^2 \beta x) / \beta$, $\lambda = \alpha_1 - 1 + (\alpha_2 - 1) \gamma x$ и $\beta = \beta \sqrt{\beta T / K_{11}}$.

По определению (4) для $\alpha_i \approx 1$ и $x \ll 1$ имеем $\varphi \approx (\Delta_1 + \Delta_2) / n$, $\chi \approx (\Delta_2 / x - \Delta_1) / n$, т.е. ПП φ является приведенной флуктуацией плотности бинарного расплава, а χ выражает распад первоначально однородной системы на разные по составу микрообласти. Такое явление называется ликвацией [20, 21], т.е. параметр χ носит ликвационный характер, он описывает флуктуационное поле композиционного упорядочения, а φ имеет смысл поля флуктуаций топологического параметра порядка.

Каждое из этих полей можно представить в виде совокупности осцилляций, введенных набором статистически усредненных коллективных мод – фурье-образов (пропагаторов) корреляционных функций топологического и композиционного параметров порядка $\varphi(\beta)$ и $\chi(\beta)$, значения которых определяем из условия минимума функционала $\Delta F(\varphi, \chi)$ [4] в виде вариационных уравнений Эйлера:

$$\begin{aligned} -b_0^2 \nabla^2 \varphi + a_0^2 \varphi - a_0^3 \varphi^2 / 2 &= x \left(-\lambda \varphi \chi + \frac{(\alpha_1 - 1)^2 x}{2} \chi^2 \right) \\ x(\alpha_1^2 - \alpha_2) \nabla^2 \chi + c \chi + \lambda \varphi^2 / 2 &= x(\alpha_1 - 1)^2 \varphi \chi \end{aligned} \quad (6)$$

Используя стандартную диаграммную технику [22], проблему слабого фононного и ликвонного ангармонизма можно свести к решению системы уравнений для собственных энергетических частей [23]. Решая их методом итераций, представим итерационные вклады в виде ряда Неймана из цепочечных графов фейнмановских диаграмм [24, 25].

Тогда для «голового» фононного пропагатора $G_k^0(\varphi)$, определяемого первым уравнением системы (6) без правой части (при $x = 0$), имеем [26]:

$$(a_0^2 + b_0^2 k^2) G_k^0(\varphi) = \frac{a_0^3}{2} F_k[G_\varphi^0(\beta)], \quad (7)$$

где $F_k[G_\varphi^0(\beta)]$ – итерационные процедуры, графически представляемые цепью [25]:

$$\begin{aligned} \text{---} \text{---} \text{---} &= \text{---} \text{---} + \text{---} \text{---} \text{---} + \\ &+ \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} + \dots \end{aligned} \quad (8)$$

которая «сворачивается» в рекуррентную форму [22]:

$$\begin{array}{c} G_k^o(\varphi) \\ \text{---} \end{array} = \begin{array}{c} g_k(\varphi) \\ \text{---} \end{array} + \begin{array}{c} k \quad a_0^3/2 \quad p \quad k \\ \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \\ k-p \quad a_0^3/2 \end{array} \quad (9)$$

и имеет аналитическое решение:

$$G_k^o(\varphi) = (a_0^2 + b_0^2 k^2 - \sum_0(k))^{-1} > 0 \quad (10)$$

при условии $|\sum_0(k)| / (a_0^2 + b_0^2 k^2) < 1$. Здесь $\sum_0(k)$ - собственно энергетическая часть [24]:

$$\sum_0(k) = \frac{a_0^6}{8} \int \frac{d^3 p}{(2\pi)^3} g_p(\varphi) g_{k-p}(\varphi), \quad (11)$$

а функция $g_p(\varphi) = (a_0^2 + b_0^2 p^2)^{-1}$ согласно (7).

Аналогично, из второго уравнения системы (6) без правой части получаем:

$$(c + (\alpha_2 - \alpha_1^2) x k^2) G_k^o(\chi) = -\frac{\lambda}{2} F_k[G_k^o(\beta)]. \quad (12)$$

Графическое решение этого уравнения (для «голого» ликвонного пропагатора) можно представить в рекуррентной форме:

$$\begin{array}{c} G_k^o(\varphi) \\ \text{---} \end{array} = \begin{array}{c} \text{---} \end{array} + \begin{array}{c} k \quad \lambda/2 \quad p \quad k \\ \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \\ k-p \quad \lambda/2 \end{array} \quad (13)$$

а аналитическое решение - в виде:

$$G_k^o(\chi) = (c + (\alpha_2 - \alpha_1^2) x k^2 - \prod_0(k))^{-1} > 0, \quad (14)$$

где $\prod_0(k)$ - фоновая собственно энергетическая часть, определяемая интегралом [24]:

$$\prod_0(k) = \frac{\lambda^2}{8} \int \frac{d^3 p}{(2\pi)^3} G_p^o(\varphi) G_{k-p}^o(\varphi) \quad (15)$$

и удовлетворяющая условию $|\prod_0(k)| / (c + (\alpha_2 - \alpha_1^2) x k^2) < 1$ для $k < 1$.

Решение (14) уравнения (12) определяет пропагатор наведенного ликвонного поля.

В отличие от свободных фононов с пропагатором $G_k^o(\varphi)$, природа которых носит спонтанный характер, ликвоны генерируются фононами принудительно.

Развитием этой идеи является гипотеза «зашнуровки» (бутстрепа) [27], суть которой заключается в следующем. Возникающие за счет слабого ангармонизма фононов флуктуации параметра χ частично деформируют поле φ , «одевая» пропагатор $G_k^o(\varphi)$ собственно энергетической функцией $\sum_1(k)$, определяемой правой частью первого уравнения системы (6):

$$\sum_1(k) = \lambda^2 x^2 \int \frac{d^3 p}{(2\pi)^3} G_p^o(\varphi) G_{k-p}^o(\chi) + \frac{(\alpha_1 - 1)^2 x^4}{8} \int \frac{d^3 p}{(2\pi)^3} G_p^o(\chi) G_{k-p}^o(\chi). \quad (16)$$

Соответственно, графически и аналитически это выражается в виде [26]:

$$\begin{array}{c} G_k(\varphi) \\ \text{---} \end{array} = \begin{array}{c} G_k^o(\varphi) \\ \text{---} \end{array} + \begin{array}{c} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \Sigma_1(k) \end{array} \quad (17)$$

и
$$G_k(\varphi) = [1/G_k^0(\varphi) - \sum_1(k)]^{-1} > 0. \quad (18)$$

Бутстрепирование деформированного ликвонного поля осуществляется заменой функции (10) в интеграле (15) на «одетый» пропагатор (18):

$$\Pi(k) = \frac{\lambda^2}{8} \int \frac{d^3p}{(2\pi)^3} G_p(\varphi) G_{k-p}(\varphi) \quad (19)$$

при условии $|\Pi(k)/(c + (\alpha_2 - \alpha_1^2) \chi k^2)| < 1$, и подстановкой (19) на место $\Pi_0(k)$ в формуле (14).

Для модифицированного пропагатора $G_k(\chi)$ учтем поправку правой части второго уравнения системы (6) в виде $\Pi_1(k)$ при условии $|\Pi_1(k) \cdot G_k^0(\chi)| < 1$:

$$\Pi_1(k) = (\alpha_1 - 1)^2 \chi^2 \int \frac{d^3p}{(2\pi)^3} G_p(\varphi) G_{k-p}^0(\chi). \quad (20)$$

Окончательно получим:

$$G_k(\chi) = [1/G_k^0(\chi) - \Pi_1(k)]^{-1} > 0. \quad (21)$$

Из уравнений (10) – (21) легко найти решение для флуктуаций плотности и компонентного состава системы как функции концентрации примеси χ и параметров модели $(\alpha_1, \alpha_2, \beta)$. Учитывая слабый ангармонизм фононного и ликвонного полей, представим собственные функции гамильтониана (5) плоскими волнами при $k < 1$, что является хорошим приближением вдали от точки фазового перехода:

$$\left. \begin{aligned} G_k^0(\varphi) &= (a + bk^2)^{-1} \\ G_k(\varphi) &= (a_1 + b_1 k^2)^{-1} \\ G_k^0(\chi) &= (u + vk^2)^{-1} \\ G_k(\chi) &= (u_1 + v_1 k^2)^{-1} \end{aligned} \right\}. \quad (22)$$

В этом приближении найдем параметры «одетых» фононного и ликвонного пропагаторов $G_k(\varphi)$ и $G_k(\chi)$ в виде [18]:

$$\left. \begin{aligned} a_1 &= a - \frac{\chi^2}{4\pi v} \left[\lambda^2 / b \left(\sqrt{\frac{a}{b}} + \sqrt{\frac{u}{v}} \right) + (\alpha_1 - 1)^2 \chi^2 / 16\sqrt{uv} \right] \\ b_1 &= b + \frac{\chi^2}{12\pi v} \left[\lambda^2 / b \left(\sqrt{\frac{a}{b}} + \sqrt{\frac{u}{v}} \right)^3 + (\alpha_1 - 1)^2 \chi^2 / 64\sqrt{u^3/v} \right] \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

$$\left. \begin{aligned} u_1 &= u - (\alpha_1 - 1)^2 \chi^2 / 4\pi b_1 v \left(\sqrt{\frac{a_1}{b_1}} + \sqrt{\frac{u}{v}} \right) \\ v_1 &= v + (\alpha_1 - 1)^2 \chi^2 / 12\pi b_1 v \left(\sqrt{\frac{a_1}{b_1}} + \sqrt{\frac{u}{v}} \right)^3 \end{aligned} \right\}, \quad (24)$$

где

$$\left. \begin{aligned} a &= a_0^2 \left(1 - |a_0/b_0|^3 / 64\pi \right) \\ b &= b_0^2 \left(1 + |a_0/b_0|^3 / 768\pi \right) \end{aligned} \right| \quad (25)$$

$$\left. \begin{aligned} u &= c - \lambda^2 / 64\pi \sqrt{a_1 b_1^3} \\ v &= (\alpha_2 - \alpha_1^2) \kappa + \lambda^2 / 768\pi \sqrt{a_1^3 b_1} \end{aligned} \right| \quad (26)$$

Процедура перенормировки (23)–(26) параметров модели (5) осуществляет изоморфное преобразование системы слабо взаимодействующих полей топологического и композиционного параметров порядка в систему свободных и «одетых» фононов и ликвонов с гамильтонианом вида:

$$\Delta F(\varphi, \chi) = nK_{11} \sqrt{K_{11}/\beta T} \cdot \int_{V(\beta T/K_{11})^{3/2}} d^3\rho \left[\frac{a_1}{2} \varphi^2 + \frac{b_1}{2} (\nabla\varphi)^2 + \chi \left(\frac{u_1}{2} \chi^2 + \frac{v_1}{2} (\nabla\chi)^2 \right) \right] \quad (27)$$

при условии $a_1 > 0, u_1 > 0$.

В таком представлении корреляционные функции для параметров топологического и композиционного порядка φ и χ имеют вид [4]:

$$\left. \begin{aligned} G_\varphi(\beta) &= \frac{(\beta T/K_{11})^{3/2}}{n\beta b_1} \cdot \frac{\exp(-|\beta|/\Lambda_\varphi)}{4\pi|\beta|} \\ G_\chi(\beta) &= \frac{(\beta T/K_{11})^{3/2}}{n\beta v_1} \cdot \frac{\exp(-|\beta|/\Lambda_\chi)}{4\pi|\beta|} \end{aligned} \right| \quad (28)$$

где $\Lambda_\varphi = \sqrt{b_1/a_1}$ и $\Lambda_\chi = \sqrt{v_1/u_1}$.

Поскольку выражения (23) получены при условии $k < 1/\Lambda_\varphi^\circ = \sqrt{a/b}$, что эквивалентно $|\overline{\rho}| > \Lambda_\varphi^\circ$, то соотношение $G_\varphi(\beta) \sim |\beta|^{-1}$ справедливо для интервала $\Lambda_\varphi^\circ < |\overline{\rho}| < \Lambda_\varphi$. При $|\overline{\rho}| < \Lambda_\varphi^\circ$ следует заменить $G_k(\varphi)$ на «голый» пропагатор $G_k^\circ(\varphi)$ с параметрами (25).

Таким образом, флуктуационное поле параметра топологического порядка в бинарной неупорядоченной системе характеризуется различным поведением на масштабах, больших и малых по сравнению с Λ_φ° . При $|\overline{\rho}| < \Lambda_\varphi^\circ$ флуктуации плотности оказываются нечувствительными к примесям в расплаве. В интервале $\Lambda_\varphi^\circ < |\overline{\rho}| < \Lambda_\varphi$ жидкая матрица обладает структурной микронеоднородностью, обусловленной наличием примесей, а для $|\overline{\rho}| > \Lambda_\varphi$ такого рода неоднородность нивелируется.

ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ СОСТОЯНИЯ

Два типа структуризации (микрорасслоение и кластеризация) примесей в жидком металле иллюстрируются зависимостями от x для корреляционных радиусов Λ_φ и Λ_χ функций Грина (28), представленными на рис. 1 и 2 в логарифмических координатах. При этом следует иметь в виду, что область применимости флуктуационной теории ограничивается условиями [19]:

$$\left. \begin{aligned} \langle |\varphi|^2 \rangle_{\Lambda_\varphi} \ll 1 \\ \langle |\chi|^2 \rangle_{\Lambda_\chi} \ll 1 \end{aligned} \right\} \quad (29)$$

где квадраты параметров порядка усредняются по соответствующим корреляционным объемам.

Кроме того, необходимыми условиями применимости вышеизложенного являются неравенства (10), (14), (18), (21) и соотношение $x < |1 + (\alpha_1 - 1)2\beta| - 1/4$. Значения β характерны для металлических расплавов.

Из рис. 1 видно, что при $\alpha_1^2 < \alpha_2$ с ростом концентрации примесного компонента радиус корреляции для Λ_φ практически не изменяется, а радиус корреляции композиционного порядка (Λ_χ) увеличивается, что отражает тенденцию к микрорасслоению компонентов бинарной системы. Напротив, в случае $\alpha_2 < \alpha_1^2$ происходит резкое уменьшение радиуса Λ_χ при некотором критическом значении χ_c (рис. 2). Это интерпретируется нами как распад ликвонного поля на локализованные состояния (квазимолекулярные флуктуации компонентного состава) на фоне длинноволновых флуктуаций плотности жидкой матрицы.

Кластеризация примеси в жидкости не имеет особенностей, свойственных фазовым переходам в макросистемах. Речь идет об аналоге такого перехода в микрообъемах, который относится к изменению примесного состояния расплава, т.е. является компонентным фазовым переходом первого рода [28]. Для иллюстрации такого перехода на рис. 3 показан типичный кластер $(K_2O)_n$, полученный при моделировании методом молекулярной динамики ненасыщенного по кислороду расплава калия [29].

МОДЕЛЬ РАСТВОРА ДОПОЛНЕНИЯ

Гипотеза компонентного фазового перехода в бинарной системе А-В [28] предполагает, что атомы примесного компонента (В) образуют флуктуации в виде микровключений $(A_n B)_n$, атомы растворителя (А) в которых ведут себя подобно частицам расплава. Его атомы равномерно распределяются по всем возможным состояниям, включая дополнительные в микровключениях, общее число которых равно $(1 + vx)G_A$. Статистический вес $\Delta\Gamma_A$ растворителя в такой системе определили как

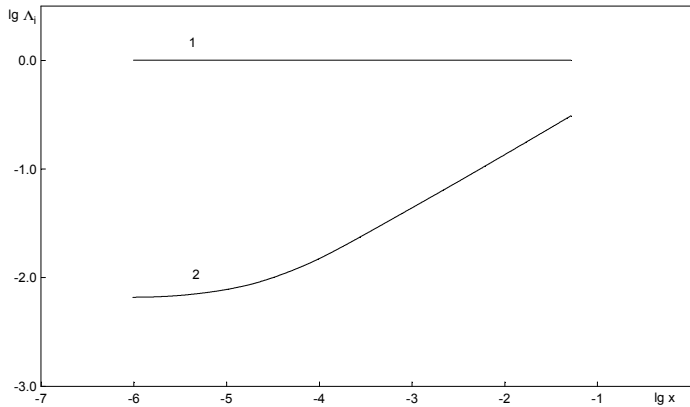


Рис.1. Графики зависимости логарифма корреляционных радиусов Λ_φ (1) и Λ_χ (2) от концентрации примесного компонента при $\alpha_1 = 1.1$, $\alpha_2 = 1.4$ ($\alpha_1^2 < \alpha_2$) и $\beta = 10$

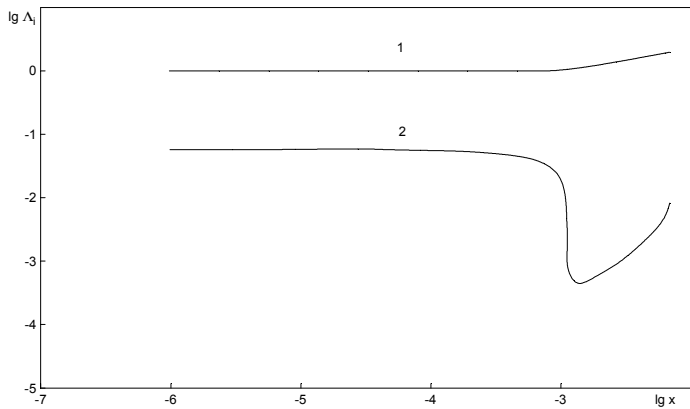


Рис.2. Графики зависимости логарифма корреляционных радиусов Λ_φ (1) и Λ_χ (2) от концентрации примесного компонента при $\alpha_1 = 0.6$, $\alpha_2 = 0.3$ ($\alpha_1^2 > \alpha_2$) и $\beta = 50$

$$\Delta G_A = [(1 + vx)G_A]^{N_A} / N_A! N_B! \quad (30)$$

где v - параметр, имеющий смысл коэффициента стехиометрии соединения условного состава A_vB .

Энтальпия раствора дополнения может быть вычислена простым усреднением по возможным атомным конфигурациям в приближении среднего поля, а энтропия бинарной системы А-В в этом состоянии принимается равной энтропии идеальной смеси. Тогда для свободной энергии ΔF раствора дополнения имеем

$$\Delta F = N_A \varepsilon_A + N_1 \varepsilon_1 + N_2 \varepsilon_2 - T \left[\ln \frac{(zN_A)!}{(zN_A - N_1)! N_1!} + \ln \frac{n^{N_2/vn} (N_A/vn)!}{\left(\frac{N_A - N_2}{vn}\right)! (N_2/vn)!} + \ln \frac{(N_A + vN_2)!}{N_A! (vN_2)!} \right] \quad (31)$$

где N_A - число частиц компонента А; N_1, N_2 - число частиц примесного компонента В в гомогенной части раствора дополнения и гетерофазных микровключениях $(A_vB)_n$, соответственно, причем N_1, N_2 связаны условием $N_1 + N_2 = N_B$; $z = G_A / N_A$; ε_A - теплота конденсации растворителя; ε_1 - теплота гомогенного растворения примеси; ε_2 - энергия связи частиц компонента В в гетерофазных включениях $(A_vB)_n$. Три последних слагаемых в (31), представляя конфигурационную энтропию гомогенного раствора, дисперсной системы и раствора дополнения, определяют следующим образом.

Рис. 3. Кислородный кластер в молекулярно-динамическом численном эксперименте на 10^{-10} сек. расчета: большие кружочки - анионы кислорода, малые - катионы калия

Для гомогенного раствора подсчитывается число способов размещения N_1 частиц в zN_A "узлах" жидкой матрицы. Для дисперсной системы это число определяется путем размещения N_2/vn включений (каждое состоит из vn частиц компонента А) по N_A/vn ячейкам. Третий конфигурационный член в уравнении (31) рассчитывается из (30) как размещение N_A частиц в $(N_A + vN_2)$ ячейках.

Дифференцируя ΔF по N_A, N_1, N_2 в приближении Стирлинга для логарифма факториала, получим выражения для химических потенциалов μ_i компонентов системы А-В в растворе дополнения [18]:

$$\mu_A = \varepsilon_A + T \ln \left[\left(\frac{z(1-x) - x_1}{z(1-x)} \right) \left(\frac{1-x-x_2}{1-x} \right)^{1/vn} \frac{1-x}{1-x+vx_2} \right] \quad (32)$$

$$\mu_1 = \varepsilon_1 + T \ln \frac{x_1}{z(1-x) - x_1} \quad (33)$$

$$\mu_2 = \varepsilon_2 + T \ln \left[\left(\frac{x_2}{1-x-x_2} \right)^{1/vn} \left(\frac{vx_2}{1-x+vx_2} \right)^v \right] \quad (34)$$

где введены обозначения:

$$\left. \begin{aligned} x &\equiv N_B / (N_A + N_B) \\ x_1 &\equiv N_1 / (N_A + N_B) \\ x_2 &\equiv N_2 / (N_A + N_B) \end{aligned} \right\} \quad (35)$$

Исходя из межфазного равновесия примесного компонента в системе $\mu_1 = \mu_2$, с учетом (31) - (35) получим уравнение для расчета зависимости x_2 от $x \ll 1$ в виде:

$$y^{v+1/vn} / (1-y) = Kx^{1-v-1/vn}, \quad (36)$$

где $y = x_2/x$; $K = (vz^{1/v})^{-v} \exp\left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{T}\right)$.

Из (36) следует, что для $v+1/vn > 1$ бинарная система является раствором дополнения во всей области растворения компонента В ($y \cong 1$), что характерно для системы К-О [30].

Совокупность решений уравнения (36) описывает полученные в экспериментах концентрационные зависимости термодинамической активности a_i компонентов двойных систем. Представляя $\mu_i = \mu_{i1} + T \ln a_i$, где μ_{i1} - химический потенциал при $x_i = 1$, получим:

$$a_A = \frac{1-x}{1-x+vx_2} \left[\left(\frac{z(1-x)-x}{z(1-x)} \right)^z \left(\frac{1-x-x_2}{1-x} \right)^{1/vn} \right], \quad (37)$$

$$a_B = \gamma_1 \frac{x_1}{z(1-x)-x_1}, \quad (38)$$

$$a_B = \gamma_2 \left(\frac{vx_2}{1-x+vx_2} \right)^v \left(\frac{x_2}{1-x-x_2} \right)^{1/vn}, \quad (39)$$

где $\gamma_1 = \exp\left(\frac{\varepsilon_1 - \mu_{1B}}{T}\right)$, $\gamma_2 = \exp\left(\frac{\varepsilon_2 - \mu_{1B}}{T}\right)$.

Из равенства (38) и (39) при условии (35) находим зависимости $a_A(x)$ и $a_B(x)$ от концентрации x примесного компонента В в расплаве А при заданных параметрах модели ($z, v, n, \gamma_1, \gamma_2$).

Согласно данным [30], система К-О является раствором дополнения для кислорода в интервале концентраций $0 < x_0 \leq x_S$, где x_S - концентрация насыщения расплава калия оксидом K_2O . Если предположить, что весь кислород содержится в микровключениях $(K_2O)_n$ при $n > 10$, то уравнение (39) упрощается к виду:

$$a_0 = 4\gamma_2 \left(\frac{x_0}{1+x_0} \right)^2. \quad (40)$$

Оценим разность $\varepsilon_2 - \mu_{10}$ в показателе экспоненты γ_2 для кластера $(K_2O)_{13}$, включающего первую координационную сферу кислорода в ГЦК-решетки фазы K_2O . В приближении сферической потенциальной ямы с поправкой на колебательные степени свободы кислорода получаем $\varepsilon_2 - \mu_{10} = 0.36 - 0.25 \cdot (T/10^3)$, эВ [18]. Отсюда для 430 К находим $\gamma_2 = 211.7$. Сравнение значений $a_0(x)$, рассчитанных по формуле (40), и экспериментальных данных [30] иллюстрируется рис. 4, где представлена зависимость термодинамической активности кислорода a_0 от концентрации K_2O .

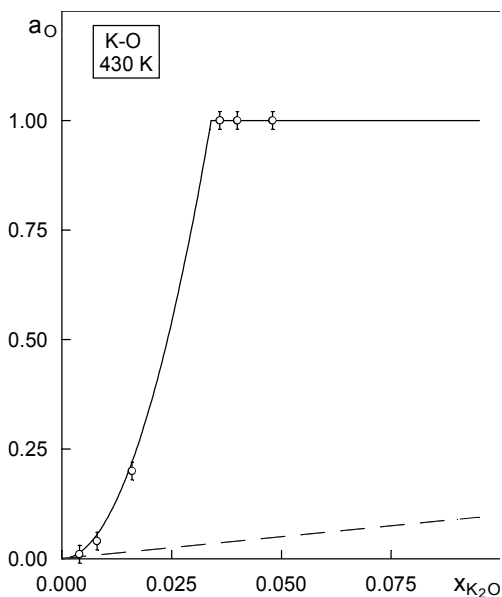


Рис. 4. Концентрационная зависимость активности кислорода в расплаве калия при 430 К: точки - экспериментальные данные [30]; сплошная линия - расчет по формуле (40); пунктирная линия - закон Рауля

ликвонов – статистически средних коллективных мод параметров топологического и композиционного порядка соответственно.

3. Методом “зашнуровки” (бутстрепа) с помощью диаграммной техники получено аналитическое решение вариационных уравнений Эйлера, преобразованных в систему алгебраических уравнений для фурье-образов (пропагаторов) приведенных автокорреляционных функций топологического и композиционного порядка.

4. Для бинарного расплава, склонного к кластеризации разноименных частиц, при некоторой критической концентрации примесного компонента ликвонное флуктуационное поле распадается на локализованные состояния в виде квазимолекулярных флуктуаций компонентного состава на фоне длинноволновых флуктуаций плотности. Радиус корреляции последних заметно увеличивается с ростом концентрации примесных частиц. Все это интерпретируется как компонентный фазовый переход первого рода.

5. Ликвонная локализация в надликвидусной области фазовой диаграммы бинарной системы интерпретируется как переход идеального раствора в промежуточное состояние (раствор дополнения), которое для примесного компонента является двухфазным в виде молекулярного раствора и гетерофазных микровключений, а для растворителя – однофазным в виде жидкой матрицы. Модель раствора дополнения удовлетворительно описывает экспериментальные данные концентрационной зависимости активности компонентов системы К–О.

Список литературы

1. Wilson K.G. Renormalization Group and Critical Phenomena // Phys. Rev. B. - 1971. - V. 4. = №9. - P. 3174.
2. Ма Ш. Современная теория критических явлений. - М.: Мир, 1980.
3. Гуфан Ю.М. Структурные фазовые переходы. - М.: Наука, 1982.
4. Поташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. - М.: Наука, 1982.

Видно, что данные эксперимента удовлетворительно согласуются с результатами расчета. Кроме того, полимера растворимости кислорода в расплаве калия

$$\lg \left(\frac{x_S}{1+x_S} \right) = 0.33 - 770/T, \quad (41)$$

рассчитанная в рамках модели раствора дополнения [31], описывает опытные данные $\lg x_S = 0.29 - 870/T$ в пределах погрешности эксперимента [32].

ВЫВОДЫ

1. Жидкая матрица многокомпонентных систем демонстрирует явные признаки развитой микронеоднородности (2-10 нм).

2. Флуктуации плотности свободной энергии разбавленного раствора удается представить в виде суперпозиции слабо-взаимодействующих фононов и

5. Ландау Л.Д. К теории фазовых переходов: Сб. трудов. - М.: Наука, 1969. - Т.1. - С. 234.
6. Хенн К. Теория перенормировок. - М.: Мир, 1974.
7. Гусев А.И., Ремпель А.А. Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях. - М.: Наука, 1988.
8. Бакай А.С. Поликластерные аморфные тела. - М.: Энергоатомиздат, 1987.
9. Waseda Y. The Structure of Non-Crystalline Materials, Liquids and Amorphous Solids. - N-Y.: McGraw-Hill, 1980.
10. Hoshino K. Theoretical Studies in the Concentration Fluctuation in Liquid Alloys: A Liquid Li-Na Alloy as an Example // High Temp. Mater. and Proces. - 1989. - V.8. - №2. - P.113.
11. Карери Дж. Порядок и беспорядок в структуре материи (пер. с англ.)/Под ред. акад. И.М. Халатникова. - М.: Мир, 1985.
12. Бушман А.В., Фортос В.Е. Модель уравнения состояния вещества // Успехи физических наук. - 1978. - Т.140. - №2. - С. 177.
13. Vernal J.D. The Structure of Liquids // Proc. R. Soc. - 1964. - V. 280A. - P.299.
14. Пастухов В.К. и др. Компьютерное моделирование динамики и структуры жидких металлов. - М.: Наука, 1981.
15. Born M. Thermodynamics of Crystals and Melting // J. Phys. Chem. - 1939. - V.7. - P.591.
16. Mermin N.D. and Troian M. Mean-Field Theory of Quasicrystalline Order // Phys. Rev. Lett. - 1985. - V.54. - №14. - P.1524.
17. Alexander S. and McTague J. Should All Crystals be bcc? Landan Theory of Solidification and Crystal Nucleation // Phys. Rev. Lett. - 1978. - V.41. - №10. - P.702.
18. Шимкевич А.Л. Принципы флуктуационной теории неоднородных расплавов. Автореферат докторской диссертации. - М.: ОИВТАН РАН, 1997.
19. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Статистическая физика. - М.: Наука, 1976. - Ч.1. - Т.5.
20. Андреев Н.С. и др. Явления ликвации в стеклах. - Л.: Наука, 1974.
21. Сидоров В.Е. и др. О структурных превращениях в жидких никелевых сплавах // Расплавы. - 1989. - Т. 3. - №6. - С.83.
22. Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Теоретическая физика. Статистическая физика. - М.: Наука, 1978. - Ч.2. - Т.9.
23. Довгопол С.П. и др. Функция Грина жидких металлов // Теоретическая и математическая физика. - 1979. - Т.41. - №3. - С.378.
24. Ma Sh. et al. Renormalization-Group Methods for Critical Dynamics. 1. Recursion Relation and Effects of Energy Conservation // Phys. Rev. B. - 1974. - V.10. - №1. - P.139.
25. Royen R.P. Scaling Behavior of Second-Order Phase Transitions // Phys. Rev. B. - 1976. - V.13. - №9. - P.4079.
26. Стомахин С.В., Шимкевич А.Л. Флуктуационная теория предкристаллизационных явлений. Фонон-ликвонный бутстреп в бинарном расплаве: Препринт ФЭИ, N 2144, Обнинск, 1990.
27. Чью Дж. Аналитическая теория S-матрицы. - М.: Мир, 1968.
28. Ивановский М.Н. и др. О компонентном фазовом переходе первого рода // Атомная энергия. - 1988. -Т.65. - №5. - С.319.
29. Kuzin V.V. et al. Dynamic Structure of Oxygen in Liquid Potassium Studied by MD Method and Statistical Geometry // J. Non-Crystal. Solids, 1998. (In press).
30. Ivanovsky M.N. et al. The State of Oxygen in Liquid Metals // Liquid Metal Engineering and Technology. - London: BNES, 1984. - V.3. - P.15.
31. Ivanovsky M.N. et. al. Temperature Features of Polymorphic Oxygen State in Steel-Na-K Alloy Circulation System // Proc. 7th Symp. On Space Nuclear Power Systems. - New York: AIP Press, 1990.
32. Simons E.M. et al. Liquid Metal Information Meeting, Gatluburg T.N. CONF. 650411 // Ceramics and Metals. - 1965. - V.10. - P.4500.

Поступила в редакцию 27.05.99.

УДК 621.039.534

НАТРИЕВЫЙ ТЕПЛОНОСИТЕЛЬ В ТЕХНОЛОГИИ БЫСТРЫХ РЕАКТОРОВ

В.М.Поплавский, Р.П.Баклушин, В.Н.Иваненко

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



В статье рассматривается современное состояние использования натрия как теплоносителя в ядерной технологии.

Обсуждаются вопросы, связанные с обеспечением требуемого качества теплоносителя (реакторная чистота), пожарной безопасности. Анализируются экологические аспекты применения натрия, включая радиационную безопасность АЭС.

ВВЕДЕНИЕ

Натрий как теплоноситель всегда привлекал внимание инженеров-разработчиков энергетических и промышленных установок благодаря своим хорошим теплофизическим (высокая теплоемкость и теплопроводность) и технологическим (сравнительно низкая температура плавления и высокая температура кипения при атмосферном давлении, низкая коррозионная активность) свойствам.

Особую актуальность вопросы использования натрия в качестве теплоносителя приобрели в связи с потребностями атомной энергетики.

Как известно, вопрос о выборе теплоносителя для реакторов на быстрых нейтронах является важнейшим. Поэтому на заре развития проблемы ему было уделено много внимания. При анализе возможных теплоносителей взвешивались все аспекты: физические, теплофизические, коррозионные и др. Были подробно изучены водяной пар, газы (особенно гелий), жидкометаллические теплоносители (ртуть, свинец и его сплавы, литий и др.). При этом был принят во внимание весь промышленный опыт использования этих сред.

По комплексу свойств был сделан выбор в пользу натрия, несмотря на хорошо известные его свойства - активное взаимодействие с кислородом воздуха и водой. К тому моменту, когда был сделан окончательный выбор, были сооружены и эксплуатировались несколько экспериментальных установок с использованием ртути и натрий-калия. Этот опыт также говорил в пользу натрия.

Развитые страны, в которых практически одновременно начались исследования по проблеме быстрых реакторов (США, СССР, Англия, Франция) независимо друг от друга пришли к мнению о том, что именно натрий является наиболее оптимальным теплоносителем для быстрых реакторов.

Освоение технологии натрия в быстрых реакторах шло достаточно быстро. В течение менее чем 10 лет во всех странах были подтверждены основные фундаментальные физические, теплофизические, коррозионные и другие свойства натрия и получены первые и весьма обнадеживающие сведения о технологии натрия в условиях эксплуатации и ремонта основного оборудования.

© *В.М.Поплавский, Р.П.Баклушин, В.Н.Иваненко, 1999*

Тем не менее, проводились исследования по поиску альтернативных теплоносителей для быстрых реакторов. Предлагались водяной пар, гелий (проработки закончились на уровне концептуальных исследований), диссоциирующий газ N_2O_4 (исследования были приостановлены после выявившихся серьезных коррозионных процессов в экспериментальной установке), в последнее время - тяжелые теплоносители (свинец и сплав свинец-висмут).

И все же необходимо констатировать, что в настоящее время натрий является единственным теплоносителем, в достаточной степени и успешно освоенным в технологии АЭС с реакторами на быстрых нейтронах.

Ниже рассматривается современное состояние различных аспектов использования натрия как теплоносителя.

ТЕХНОЛОГИЯ НАТРИЕВОГО ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ

Как указано выше, практически все вопросы, связанные с использованием натрия в качестве теплоносителя, к настоящему времени достаточно обоснованы на стендах, прошли многолетнюю отработку в условиях экспериментальных реакторных установок, а затем и АЭС.

В заводских условиях отработана технология получения теплоносителя реакторной чистоты (путем электролиза дешевого и доступного хлористого натрия). Затраты электроэнергии на получение 1 кг натрия не превышают 12,5-13,5 кВт.ч.

Решены вопросы транспортировки натрия с завода-поставщика на АЭС в специальных железнодорожных цистернах объемом около 35 м³. Причем отработаны также меры безопасности при перевозке, включая аварийные ситуации на железнодорожном транспорте.

Созданы и проверены в условиях АЭС технологические процессы приемки и накопления, а также очистки до необходимого уровня значительных количеств натрия, требуемых для заполнения циркуляционных контуров. Так на АЭС БН-600 за 8 мес. было подготовлено 1800 т натрия, при этом максимальная скорость накопления превышала 300 т теплоносителя в месяц.

В натрии содержится в качестве примесей большое количество химических элементов. Однако концентрация большинства из них невелика и они не оказывают существенного влияния на работоспособность оборудования. Исключение составляет небольшая группа примесей, которые требуется контролировать и ограничивать их присутствие. Наиболее важными из неметаллических примесей являются кислород, углерод, водород, азот, из металлических - калий, кальций, свинец, олово, цинк, серебро. Контроль примесей осуществляется как путем отбора проб с последующим химическим анализом, так и различными непрерывными методами. Точность измерения - до сотых и тысячных долей мг/кг. Для очистки натрия от примесей используются простые по конструкции проточные холодные ловушки.

Проблемы коррозии сталей, связанные с использованием в качестве теплоносителя натрия к настоящему времени решены. В зависимости от типа стали, температурных условий и других эксплуатационных параметров скорость коррозии изменяется в пределах 10^{-5} - 10^{-3} мг/см² ч. Это соответствует скорости утонения стенки оборудования, работающего в натриевых контурах АЭС 10^{-4} - 10^{-2} мм/год.

Поддержание натрия в расплавленном состоянии осуществляется системой электрообогрева с автоматическим регулированием заданного температурного режима.

Разработана и проверена на практике в условиях АЭС технология проведения ремонтных работ на оборудовании, контактирующем как с радиоактивным, так и нерадиоактивным натрием. Использование ремонтных защитных скафандров, в которых транспортируется извлекаемое из контуров оборудование, позволяет нейтрализовать воз-

действие радиации. Возгорание натрия (при отсутствии нарушений технологии) исключается применением инертных защитных газов.

Отработаны, наконец, способы уничтожения отходов, отмывки и дезактивации оборудования с использованием воды, водяного пара, парогазовых смесей, легких и тяжелых спиртов и т. д.

ПОЖАРНАЯ ОПАСНОСТЬ НАТРИЯ

Горение натрия может возникать в случае разуплотнения соответствующих контуров и течи натрия из них наружу. Не всякая течь приводит к горению, т.к. температура воспламенения натрия на воздухе 180-200⁰С. Но поскольку рабочие температуры в технологических системах находятся на уровне 300-500 ⁰С, течи при работе АЭС в энергетическом режиме часто сопровождаются загоранием. Поэтому обсуждая опасность такого горения, надо ответить на три вопроса: насколько опасно само горение натрия, какова вероятность больших утечек теплоносителя и есть ли надежные меры для обнаружения и тушения горения.

Параметры натрия как горючего вещества и, для сравнения, некоторых других веществ приведены в табл.1. Из нее видно, что среди горючих веществ натрий занимает одно из последних мест по тепловому эффекту реакции и скорости горения. Температурные эффекты натриевого горения гораздо ниже, чем для обычных горючих веществ [1]. Это снижает разрушительный эффект горения и облегчает его тушение. В частности, при выливах до десятков литров к разлитому и горящему нерадиоактивному натрию можно подойти вплотную и тушить его, засыпая порошковым составом.

Расчетный анализ и длительный опыт эксплуатации натриевых контуров говорят о том, что течи из них являются довольно редким событием. Наиболее частыми причинами течей являются дефекты металла оборудования или трубопроводов, усталостные трещины из-за недостаточной компенсации температурных расширений и ошибки персонала при разогреве систем с замороженным натрием. При этом принципиально важно, что дефекты малы по размерам; такие дефекты часто вообще не приводят к загоранию теплоносителя, т.к. вытекающий натрий окисляется и образовавшиеся окислы закупоривают трещину.

Подчеркнутая выше малость дефектов связана со следующим. Натриевые трубопроводы и корпуса оборудования выполняются из пластичной нержавеющей стали. Толщина стенок такова, что возникающие при рабочих режимах напряжения в несколько раз ниже допустимых. Все соединения выполняются на сварке. Рабочие давления в напорной части контура не превосходят несколько атмосфер, т.е. нет источников энергии, могущих вызвать большой разрыв. С другой стороны, натрий не вызывает заметной коррозии применяемых сталей во всем диапазоне рабочих температур. Все это приводит к весьма низкой вероятности течей натрия.

Таблица 1

Характеристики некоторых горючих веществ

Горючий материал или вещество	Скорость горения, кг/м ² ·ч	Тепловой эффект, кДж/кг
Бензин	160-200	41870
Дизельное топливо	150	41870
Древесина	54	13800
Мазут	126	38700
Резина	40	33500
Натрий	42-63	10900

Крупные течи натрия (разрушения, эквивалентные полному сечению трубопровода) возможны в случае полного и длительного отказа систем контроля и непринятия мер эксплуатационным персоналом, либо при разрушениях здания АЭС от внешних причин. Оценки вероятности таких ситуаций дают значение порядка 10^{-7} 1/реактор.год. Ниже описаны меры, принимаемые для ограничения последствий и в таких маловероятных случаях.

Для обнаружения течи и горения натрия используются устройства, основанные на обнаружении электрического замыкания вытекающим натрием токоведущих проводников электрообогрева, контроле за температурой газовой среды технологических помещений, контроле появления дыма в них с помощью дымоизвещателей, а для систем с радиоактивным натрием - контроле появления аэрозольной радиоактивности в трубопроводах вытяжной вентиляции. Эти системы позволяют надежно обнаруживать факт течи и горения натрия. При формировании сигнала о течи дается команда на автоматическое срабатывание систем, обеспечивающих локализацию горения в пределах аварийного технологического помещения, включение устройств фильтрации аэрозольных продуктов горения, отсечение аварийной натриевой системы.

Пожаротушение натрия обеспечивается, в первую очередь, пассивными средствами, основанными на эффекте самотушения [2]. Используется герметизация помещений, что предотвращает натекание кислорода воздуха извне и обеспечивает снижение концентрации кислорода до огнегасительного значения. Применяются системы сливного пожаротушения, основным элементом которых являются емкости из нержавеющей стали, расположенные под технологическими помещениями, где, в принципе, возможны крупные выливы теплоносителя. Вылившийся натрий расплавляет легкоплавкую мембрану, закрывающую дренажную линию, и самотеком сливается в емкости, где из-за недостатка кислорода гаснет. В других случаях используется система поддонов самотушения. Наконец, возможно применение ручных (огнетушители) или стационарных систем порошкового тушения. Отечественная и мировая практика показала достаточность этих мер.

При натриевом пожаре не происходит разрушения бетонных строительных конструкций и распространения натрия в смежные помещения.

Предотвращение прямого контакта натрия с бетоном обеспечивается облицовкой поверхностей пола и нижней части стен стальными листами. Тепловое воздействие ослабляется слоем теплоизолирующих материалов.

Отметим в заключение, что в общую пожарную опасность АЭС с БН натрий вносит неопределяющий вклад.

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ НАТРИЯ

Эти вопросы сводятся, в основном, к ограничению распространения продуктов горения натрия и предотвращению выбросов продуктов реакции натрия с водой в парогенераторе при нарушении герметичности его поверхности теплообмена.

При горении натрия в атмосфере образуются оксиды, которые затем переходят в гидроксид. Далее, при взаимодействии с углекислым газом воздуха, гидроксид постепенно трансформируется в карбонат. Главную токсическую опасность представляет гидроксид. В связи с этим необходимо принимать меры к ограничению количества образующихся продуктов горения в помещениях натриевых систем и предотвращению их выхода в атмосферу, о чем говорилось выше.

С точки зрения обсуждаемых вопросов процесс взаимодействия натрия с водой при течах в парогенераторах АЭС требует рассмотрения в двух направлениях: предотвращения разрушения элементов натриевого контура из-за аварийного повышения давления в парогенераторе (следствие - горение натрия), и исключение выброса натрия и токси-

чески опасных продуктов реакции натрия с водой в окружающую среду через системы защиты парогенератора.

Проведенный комплекс расчетно-экспериментальных исследований аварийных процессов в парогенераторе натрий-вода позволил к настоящему времени создать надежную систему его защиты [3]. Устройства, входящие в эту систему, своевременно фиксируют малые течи воды в натрий и предотвращают их переход в большие, исключают повышение давления в натриевом контуре сверхдопустимого. Двухступенчатая система сброса и сепарации продуктов реакции, входящая в систему защиты парогенератора, эффективно сепарирует и улавливает жидкие фракции (Na, Na₂O, NaH, NaOH) и сбрасывает водород за пределы парогенераторного бокса.

Опыт около 80 течей, имевших место на парогенераторах отечественных (БН-350, БН-600) и зарубежных ("Феникс", PFR) АЭС, подтвердил правильность и достаточность выбранных технических решений.

НАТРИЙ И РАДИАЦИОННАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ АЭС

В процессе работы БР в теплоносителе первого контура вследствие активации натрия и содержащихся в нем примесей, поступления в теплоноситель продуктов деления, коррозии конструкционных материалов накапливаются различные радиоактивные нуклиды. Радиационная обстановка определяется, в основном, изотопами натрия, цезия и ¹³¹I.

Особенностью натриевого теплоносителя является его способность удерживать летучие радионуклиды. При работе ловушки окислов происходит эффективная очистка теплоносителя от йода и трития. Для очистки от изотопов цезия применяется система, основанная на использовании специального графита.

Основная масса натрия первого контура (95-100%) в проектах современных АЭС с БН находится в баке реактора. Чтобы не допустить оголения активной зоны при маловероятном разуплотнении бака, корпус реактора окружен равнопрочным с ним страховочным кожухом. Таким образом, радиоактивный натрий заключен в сосуд с двойной стенкой.

В некоторых проектах за пределами корпуса реактора располагаются вспомогательные системы. Это устройства контроля и очистки примесей, контроля герметичности оболочек твэл. Маловероятный выход натрия за пределы контура связан с разуплотнением именно этих систем.

При горении натрия I-го контура и сопутствующем отказе локализирующих систем безопасности возможны выбросы радиоактивных натриевых аэрозолей в атмосферу. Были проведены предельные оценки доз облучения населения в результате таких выбросов. Для конкретных условий быстрого реактора типа БН-800 (вылив и горение 1 м³ радиоактивного натрия) эффективная доза за первый год после аварии на расстоянии 20 км от точки выброса составит 0.008 бэр (0.08 мЗв). Согласно НРБ-96 [4], при этом не требуется проведение каких бы то ни было защитных мероприятий.

ОПЫТ ЭКСПЛУАТАЦИИ НАТРИЕВОГО ОБОРУДОВАНИЯ В УСЛОВИЯХ АЭС

Показателем завершенности натриевой технологии является эксплуатационная надежность и безопасность работы оборудования натриевых контуров.

Наиболее характерным в этом плане является опыт эксплуатации АЭС с реактором БН-600. При имевших на установке случаях взаимодействия натрия с водой в парогенераторе и протечках натрия на контурах, безопасность АЭС была полностью обеспечена с помощью вышеупомянутых в статье инженерно-технических решений.

Для течей воды в натрий в парогенераторе можно отметить следующее:

- из 72 модулей течи воды в натрий имели место в 12 (преимущественно в первые годы эксплуатации);
- только в 1 случае блок останавливался из-за того, что перед течью он работал на 2-х петлях;
- только в 3-х случаях останавливалась дефектная петля и мощность реактора снижалась до 67 % от номинала;
- в остальных 8 случаях отключалась дефектная секция; дефектная петля и реактор в целом оставались в работе на номинальной мощности.

Изложенное дает возможность утверждать, что освоена технология, которая нейтрализует обсуждаемый недостаток натрия в условиях его применения в нерадиоактивном втором контуре.

Что касается течей натрия из контуров в помещения, то таких случаев на БН-600 было 27 [5], в том числе 5 из систем с радиоактивным натрием. Объем утечки натрия в 21 случае не превышал 10 л, в трех случаях он был не более 100 л и в трех остальных составлял 300, 650 и 1000 л. В одном случае (31.12.90 г.) при течи натрия через кольцевую сквозную трещину длиной 30 мм штуцера модуля парогенератора из-за пропуска отсечной арматуры диаметром 300 мм количество пролитого натрия составило 650 л. Течь прекратилась через 4 сут. после замораживания натрия в подводящих трубопроводах к секции парогенератора. Процесс утечки и горения натрия протекал достаточно спокойно и не препятствовал действиям персонала.

Наиболее серьезное нарушение было с течью натрия (около 1000 л) на трубопроводе вспомогательной системы очистки натрия I контура диаметром 48 мм, которая произошла 07.10.93г. с выбросом 10.7 Ки натрия-24 в окружающую атмосферу.

Приведенный опыт показывает, что утечка и горение натрия легко обнаруживаются, а их последствия эффективно локализуются даже при больших массовых разливах. Как-либо последствий для металлических или строительных конструкций не обнаружено.

Данные по эксплуатационной надежности натриевого оборудования на отечественных реакторах на быстрых нейтронах приведены в табл.2. Нарботанный ресурс изме-

Таблица 2

Максимальный по данному типу натриевого оборудования ресурс без капитального ремонта (часы)

Установка \ Оборудование	БР-10	БОР-60	БН-350	БН-600
Несменяемое оборудование	150.000	200.000	170.000	120.000
• корпус реактора	300.000	200.000	170.000	120.000
• трубопроводы I к				
Натриевые насосы	170.000 (электромагнитные)	130.000 (механические)	100.000 (механические)	100.00 (механические)
Промежуточные теплообменники	300.000	200.000	170.000	120.000
Парогенераторы	-	Опытные модели разных типов парогенераторов	150.000	105.000

ряется сотнями тысяч часов, что вполне достаточно для обеспечения необходимой работоспособности промышленных АЭС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Основы пожарной теплофизики. - М.: Стройиздат, 1978.
2. *Выломов В.В. и др.* Опыты по тушению больших количеств горящего натрия//Атомная энергия. – 1977. - Т.43. - Вып.4. – С.286.
3. *Поплавский В.М., Козлов Ф.А.* Безопасность парогенераторов натрий-вода. - М.: Энергоатомиздат, 1990.
4. Нормы радиационной безопасности (НРБ-96) . - М.: Госкомсанэпиднадзор России, 1996.
5. *Сараев О.М. и др.* Опыт эксплуатации энергоблока с БН-600//Атомная энергия. – 1996. - Т.80. - Вып.5. - С.330.

Поступила в редакцию 27.05.99.

ВОДОРОД И СПЛАВЫ НАТРИЯ И КАЛИЯ

М.Н.Арнольдov, М.Н.Ивановский, В.А.Морозов, С.С.Плетенец
ГНЦ РФ-Физико-энергетический институт им. А.И.Лейпунского, г.Обнинск



Приведены данные по параметрам растворимости водорода в эвтектическом сплаве натрия и калия и некоторые сведения по системе «натрий-калий-водород». Термодинамический анализ этих данных показывает, что известный разброс значений растворимости, давления диссоциации гидридов, константы Сивертса, главным образом, определяется неопределенностью концентрации кислорода в сплавах. Выбраны эталонные данные и область их применимости в практической технологии.

В 60-е гг. в ФЭИ был выполнен ряд исследований, приведших к освоению натрий-калиевого теплоносителя [1]. Одним из них было изучение растворимости водорода в эвтектическом сплаве натрия и калия. За прошедшие 30 лет значительно изменились представления о природе жидкометаллических растворов, получены новые данные. Однако фундаментальные результаты тех исследований не потеряли ценности и по сей день. Для того, чтобы они не были утеряны и их можно было использовать в дальнейших работах, мы приводим их табличные значения вместе с попыткой проанализировать их несовершенство. Основной упор будет сделан на эвтектический сплав, данные по другим сплавам будут привлекаться по мере необходимости в виде графиков.

Все результаты получены методом горячего объема на однотипных установках, описание которых приведено в работах [2], [3]. Давление водорода измерялось непосредственно над сплавом, за исключением высокотемпературных исследований, где равновесие устанавливалось через никелевую мембрану. Инструментальная погрешность данных, по нашим оценкам, составляла ~10%, [2], однако методические ошибки не определялись, для этого надо бы иметь эталон.

Из общих соображений ясно, что источниками погрешностей, кроме инструментальных, которые могут быть снижены применением более совершенной техники, являются утечки водорода в окружающую среду, неравновесность, дисперсность одной из сосуществующих фаз, которая может изменить число степеней свободы системы за счет влияния поверхностных сил, химическое взаимодействие водорода с элементами, связывающими его в более прочные соединения, чем гидрид изучаемого металла и т.п.

В наших опытах влияние утечек (растворимость в материале контейнера, проникновение в атмосферу) минимизировалось увеличением массы исследуемого металла (1 кг), что снижает отношение поверхности утечек к объему их источника, а также применением защитного слоя (сплав Pb-Bi), не пропускающего водород [3]. В опыте [2] для этого использовалась мешалка, сокращающая время взаимодействия водорода со сплавом и устраняющая влияние неравновесности. Утеч-

ки влияют на измерение величины растворимости S и константы Сивертса ($C_H/\sqrt{P_{H_2}}$), но не на величину давления водорода над насыщенным раствором, поэтому оно измерено наиболее точно. По оценкам проницаемость водорода дала поток не более 10^{-3} ppm Н/ч, растворение в материале контейнера ~ 1 ppm Н.

Неравновесность по температуре составляла ~ 3 К, использовалась для перемешивания металла в опытах [3] и вносила вклад в погрешность измерения температуры $\sim 0,5\%$. Неравновесность давления водорода, особенно при низких температурах, над насыщенным раствором оценивается в $\sim 12\%$: $\lg(P \pm \Delta P)/P = \pm B\Delta T/T^2 = 5\%$, что соответствует $\Delta P/P \sim 12\%$ при 600К, где $B=6000$ - температурный коэффициент в уравнении

$$\lg P_{H_2} = A - \frac{B}{T}. \quad (1)$$

Влияние дисперсности избыточной фазы в жидкометаллическом растворе в настоящий момент не поддается оценке вследствие отсутствия данных по межфазной энергии и размерам частиц твердой фазы. Однако оно проявляется в окрестности точки насыщения и по отклонению от зависимости Сивертса, в принципе, можно найти погрешность оценки растворимости:

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{\sigma}{r}, \quad (2)$$

где σ - межфазная энергия «расплав-твердая частица», r - радиус этой частицы.

Абсолютная величина этого отклонения ΔC может достигать 10-15 ppmН, что в области концентраций ~ 200 ppm составляет неопределенность $5\div 7\%$.

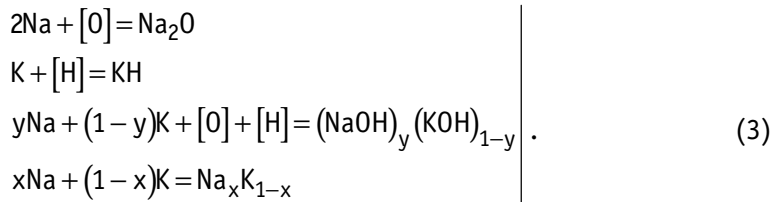
Основное влияние на экспериментальные результаты оказывает взаимодействие водорода с другими примесными элементами, главным образом, с кислородом. Кислород, являясь основной примесью щелочных металлов, всегда присутствует в экспериментальных установках либо в виде истинного раствора в жидком металле, либо в форме дисперсных частиц сложных оксидов, образовавшихся в результате взаимодействия расплава с поверхностными оксидами конструкционного материала [4]. Он образует в натрии, калии и их сплавах весьма устойчивые гидроксиды NaOH и KOH, которые термодинамически являются более прочными, чем гидриды этих металлов NaH и KH.

При термодинамическом анализе влияния кислорода на результаты изучения растворимости водорода в сплавах натрия и калия, главным образом, в эвтектическом сплаве, важно знать, в каких формах находятся продукты реакции натрия и калия с кислородом и водородом. Давно установлено, что кислород в эвтектике находится в форме Na_2O [1]. По данным [5] в системе Na-K-NaOH-KOH гидроксидная фаза является комплексной, состоящей примерно из равных мольных долей NaOH и KOH при эвтектическом составе сплава. Будем придерживаться этой версии. Водород в эвтектическом сплаве по данным [3] и [6] находится в форме гидрида калия KH. Об этом свидетельствует приведенная на рис. 1 диаграмма (изобара) состояния насыщенных растворов водорода в системе Na-K-H при $P=13,3$ кПа [7]. Видно, что гидриды NaH и KH не смешиваются, а образуют эвтектику при $x=0,45$ мольной доли (м.д.) натрия, поэтому с эвтектическим сплавом находится в равновесии гидрид калия.

Следует отметить, что область существования Na_2O в эвтектическом сплаве в некоторых случаях ограничена по температуре ~ 473 К. При более высоких температурах кислород в сплаве находится в равновесии с более сложными формами, зависящими от состава конструкционного материала. Для нержавеющей сталей,

содержащих хром, (X18H10T) - это NaCrO_2 [4]; для никеля, железа - это Na_2O с примесями оксидов никеля и железа. Обычно сложные оксиды имеют термодинамический потенциал ΔG° , который в поле активности кислорода (a_0) представляется линией, близкой к линии $a_0 = \text{const}$. Поэтому всегда можно рассматривать равновесие сплава с кислородом в форме Na_2O , но при $a_0 < 1$. Например, NaCrO_2 соответствует линии $a_0 \sim 10^{-4}$ при активности хрома $a_{\text{Cr}} = 1$.

Рассмотрим подробнее систему Na-K-O-H. Основные реакции этой системы ($x < 0,45$):



Дополнительно

$$\frac{1}{2}\text{H}_2 = [\text{H}]. \quad (4)$$

Решение системы (3) с учетом (4) для водорода имеет вид:

$$\lg\left(\frac{\sqrt{P}}{C_{\text{H}}}\right)_{\text{C}} = \lg\left(\frac{\sqrt{P}}{C_{\text{H}}}\right)_{\text{K}} + \frac{x}{2(1-x)-y} \cdot \frac{\Delta G_0 + \Delta G_{\text{H}} - \Delta G_{\text{OH}}}{\tilde{R}T} - \frac{2-y}{2(1-x)-y} \cdot \frac{\Delta G_{\text{C}}}{\tilde{R}T}, \quad (5)$$

где символами C, K, Na, O, H, OH обозначены величины, относящиеся к сплаву, калию, натрию, Na_2O , KH и гидроксиду, равновесному со сплавом, соответственно;

$$\Delta G_0 \equiv \Delta G_{\text{Na}_2\text{O}}^0 + \tilde{R}T \lg a_0(\text{Na}),$$

$$\Delta G_{\text{H}} \equiv \Delta G_{\text{KH}}^0 + \tilde{R}T \lg a_{\text{H}}(\text{K}),$$

$$\Delta G_{\text{OH}} \equiv y\Delta G_{\text{NaOH}}^0 + (1-y)\Delta G_{\text{KOH}}^0 + \tilde{R}T \lg a_{\text{OH}}(\text{C}),$$

$$\Delta G_{\text{C}} \equiv x\tilde{R}T \lg a_{\text{Na}} + (1-x)\tilde{R}T \lg a_{\text{K}},$$

$$\tilde{R} = 2,3R \text{ - газовая постоянная,}$$

где $a_i = C_i/S_i$, при этом концентрация (i) в чистом компоненте сплава равна концентрации в сплаве, S - растворимость, T - температура в K, P - давление водорода, x, y - мольные доли натрия в сплаве и гидроксиде соответственно.

Свободная энергия образования сплава состава x не зависит от присутствия примесей вследствие незначительной их растворимости. При этом предположении она равна ΔG чистого сплава, в то же время активности компонентов меняются так, что $\Delta G_{\text{C}} = \text{const}$. Однако в процессе экспериментов при малом количестве сплава большие дозы примесей могут изменить состав сплава, вследствие чего изменяется ΔG_{C} .

Для ненасыщенного водородом раствора при $a_0/a_{\text{OH}} = \text{const}$ или $a_0 = \text{const}$, $a_{\text{OH}} = \text{const}$ из уравнения (5) следует, что не соблюдается закон Сиверта:

$$\lg\left(\frac{\sqrt{P}}{C_H}\right)_c = A_1 - \frac{B_1}{T} + \frac{x}{2(1-x)-y} \cdot \lg C_H. \quad (6)$$

Для насыщенного водородом раствора $a_H=1$ давление растет при $C_{OH}=S$ с увеличением концентрации кислорода C_0 :

$$\lg \sqrt{P} = A_2 - \frac{B_2}{T} + \frac{x}{2(1-x)-y} \cdot \lg C_0, \quad (7)$$

$$\lg\left(\frac{\sqrt{P}}{C_H}\right) = A_3 - \frac{B_3}{T} + \frac{x}{2(1-x)-y} \cdot \lg C_0 \quad (8)$$

при $a_{OH}=1$ и $a_0 < 1$. Это отношение увеличивается с ростом концентрации кислорода. Это означает, что кислород уменьшает растворимость водорода в эвтектическом сплаве.

Обозначим

$$K_0 \equiv \frac{x}{2(1-x)-y}. \quad (9)$$

Для эвтектического сплава $x=1/3$, $y=0,5$, $K_0=0,4$, при $y=0$ (KOH) $K_0=0,25$, при $y=1$ (NaOH) $K_0=1$.

Таким образом, в присутствии кислорода линейный закон связи между концентрацией водорода и корнем квадратным из его давления изменяется на степенной, зависящий от состава сплава и гидроксида, давление насыщения растет с увеличением концентрации кислорода, а растворимость падает.

При обработке данных в координатах $\sqrt{P} = f(C_H)$ кривизна сглаживается ввиду того, что это зависимость от общего введенного водорода, а не равновесного (6-8), не связанного с кислородом. Если ввести коэффициент распределения

$$K_p \equiv \frac{C_{OH}}{C_H}, \quad (10)$$

то получим криволинейную зависимость давления от концентрации равновесного водорода C_H

$$\sqrt{P} = f\left(\frac{C_H^0}{1+K_p}\right), \quad (11)$$

$C_H^0 = C_H + C_{OH}$ - общее количество водорода в системе, C_{OH} измеряется в водородных массах, истинная масса OH в 17 раз больше.

Коэффициент распределения находится из экспериментальных данных по формуле:

$$K_p = \left(\frac{C_H^0}{\sqrt{P}}\right) \cdot \left(\frac{d\sqrt{P}}{dC_H}\right)_0 - 1, \quad (12)$$

при этом $(d\sqrt{P}/dC_H)_0$ берется для сплава, насыщенного кислородом.

Рассмотрим полученные экспериментальные данные, приведенные в табл.1 и на рис.2, и сравним их с данными [6], которые примем за эталон. Это исследование [6] проведено весьма совершенно: утечки водорода устранены применением кварцевой ампулы,

Таблица 1

Растворимость (С, ррт) и равновесное давление водорода (Р, кПа) в эвтектическом сплаве натрия и калия

№	Температура, К	Параметры											
1	653	C	3	26	39	56	74	95	116	137			
		P	0,20	1,37	2,16	4,52	7,75	12,37	18,35	25,14			
		C	147	160	173	185	197	207	214				
		P	28,60	33,32	38,44	46,68	47,48	47,22	47,22				
2	653	C	9	17	26	35	44	53	61	70	79	88	
		P	3,38	2,02	2,70	3,03	3,37	3,38	4,39	5,05	5,81	6,16	
		C	97	106	132	158	184	210	235	262	270		
		P	7,14	8,09	12,44	17,02	23,67	31,52	46,62	46,91	50,14		
3	573	C	24	29	35	41	47	56	59				
		P	1,06	1,20	1,40	1,73	2,00	2,26	2,26				
	593	C	58	63	67	72	76	81	84				
		P	3,86	4,12	4,32	4,99	5,05	5,12	5,12				
	617	C	83	90	92	96	101	105	110	114	117		
		P	8,71	9,91	10,37	11,11	12,17	13,03	13,43	13,57	13,57		
	632	C	115	124	128	133	137	139	142	144			
		P	16,56	18,89	19,88	21,21	21,88	21,95	22,08	22,08			
	643	C	142	151	159	164	168	173	177				
		P	27,13	28,33	31,26	32,19	32,72	32,72	32,72				
	653	C	175	179	186	194	199	203	207				
		P	38,30	40,30	43,36	45,35	46,42	46,02	46,02				
4	673	C	8	24	32	42	66	92	160	220	410		
		P	2,46	2,69	3,06	3,59	4,85	7,78	14,36	21,79	56,66		
5	973	C	7	10	18	28	48	103	230	418			
		P	2,46	5,12	8,11	8,11	8,94	12,77	22,08	41,23			

внутри которой - железный контейнер со сплавом; влияние кислорода минимизировано, ибо контейнер отжигался в водороде для устранения оксидов железа, а сплав содержал ~10 ррт O; кроме того, в системе практически отсутствовали такие раскислители, как хром; равновесие между газовой фазой и жидким металлом проверялось по совпадению давления водорода при вводе и удалении одинаковых количеств газа на линии насыщения и т.п.

Приведем эти данные:

$$\begin{aligned}
 573\text{K } S &= 37,8 \text{ ррт}, P_s = 1729 \text{ Па} \\
 603\text{K } S &= 68,4 \text{ ррт}, P_s = 6118 \text{ Па} \\
 673\text{K } S &= 229,3 \text{ ррт}, P_s = 68761 \text{ Па} \\
 \lg S(\text{ppm}) &= 6,69 - 2990/T \\
 \lg P(\text{Па}) &= 14,275 - 6280/T \\
 \lg K_s(\text{ppm}/\text{Па}^{1/2}) &= -0,444 - 240/T.
 \end{aligned}$$

Особенность наших данных в том, что они отражают состояние и поведение водорода в реальных жидкометаллических системах. Таким образом, данные [6] и данные наших экспериментов дополняют друг друга.

На рис.2 приведены результаты пяти опытов, отмеченных цифрами (1-5) в координатах $\sqrt{P_{\text{H}_2}} = f(C_{\text{H}}^0)$.

Опыт 1. 653К. Источник кислорода - поверхностные оксиды контейнера из стали X18N10T, содержание кислорода в сплаве ~10 ррт O. Поверхностный источник

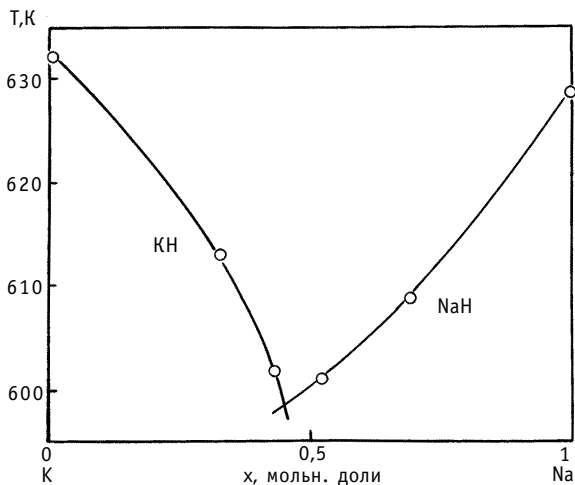


Рис.1. Изобара (13,3 кПа) системы Na-K-H

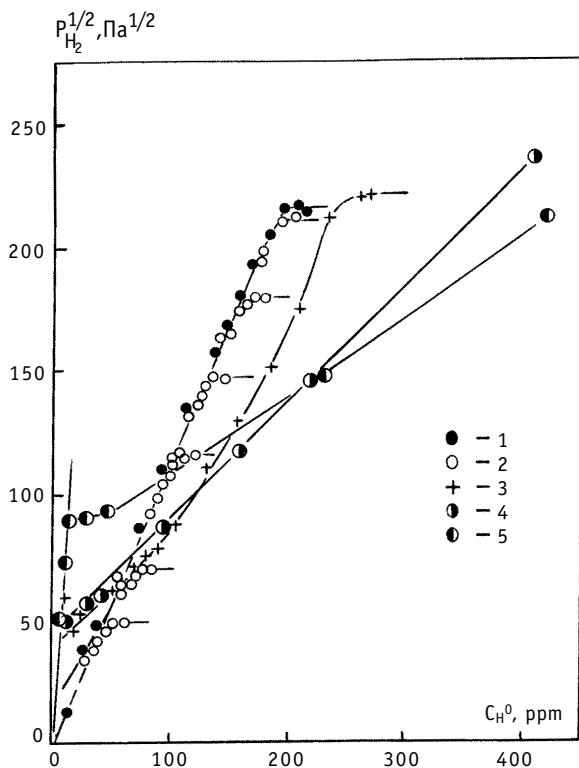


Рис.2. Зависимость давления от концентрации водорода в эвтектическом сплаве; 1-5 - номера опытов

может дать более 500 ppm O, но для его растворения в течение опыта нужен более окисленный жидкий металл.

Опыт 2. 653К. В сплав введено ~1500 ppm O, но его концентрация может быть выше за счет растворения поверхностных оксидов стали, ~2400 ppm O.

Опыт 3. Изотермы 573; 593; 617; 632; 642,5; 653К. Опыт проведен после слива металла предыдущего эксперимента. Загрязнение кислородом оценивается в ~1000ppmO. Оценка проводилась по наклону кривых при низких температурах и отклонению от закона Сиверта для насыщенного кислородом сплава.

Опыт 4. 673К. Источник кислорода не оценивался. Можно полагать, что он больше 2400 ppm O в виду того, что наклон кривой в координатах $\sqrt{P} - C_H^0$ соответствует насыщенному состоянию по кислороду.

Опыт. 5 973К. Повторение эксперимента после откачки водорода; кислорода более 2400 ppm O и, видимо, больше, чем в опыте 4 за счет полного растворения поверхностных оксидов контейнера в предыдущем опыте.

Рассмотрим рис. 2. Кривая 1 демонстрирует отклонение от закона Сиверта при низких и предельных концентрациях водорода с характерным минимумом давления в начале координат. Это можно было бы считать ошибкой эксперимента, если бы

не повторение его в опытах с большими концентрациями кислорода (2, 4, 5). Логично предположить, что отмеченная особенность связана с образованием гидроксида.

Кривая 1 асимптотически приближается к линейной зависимости Сиверта с увеличением концентрации водорода, но около точки насыщения отклоняется от нее, плавно переходя на линию насыщенного состояния. Видимо, это связано с развитием коррозионного процесса и образованием дисперсных частиц оксидов, на которых формируются зародыши гидридной фазы КН. Для чистых систем характерно пересыщение, т.е. максимум на линии насыщения. Именно это отмечено в дан-

ных [6] при 573К и 603К. Такой же характер, как и у кривой 1, имеют кривые 2 и 3 в окрестности насыщенного раствора.

Кривая 2 идентична кривой 1, но имеет линейный участок при низких концентрациях водорода, свидетельствующий согласно [8] о присутствии твердой фазы оксида, $a_0=1$. Перед линейным участком также имеется минимум, но на более высоком уровне давления водорода, а давление насыщения выше, чем в опыте 1, что подтверждает зависимость (7). Асимптота $dC_H^0 / d\sqrt{P}$ в окрестности точки насыщения меньше, чем в опыте 1, в соответствии с (5).

Кривая 3 имеет нелинейные изотермы, давление насыщения меньше, а асимптоту $dC_H^0 / d\sqrt{P}$ для 653К больше, чем в других опытах. В принципе, это объяснимо - в экспериментах 1 и 2 прошел основной коррозионный процесс на стенках контейнера, оксиды растворены в сплаве и частично удалены при сливах металла, т.е. кислорода стало меньше.

Сравнение опытов 1-3 с данными [6] для 653К показывает, что асимптоты $dC_H^0 / d\sqrt{P}$ в области насыщения и константа Сивертса [6] мало чем отличаются, а разность давлений насыщения дает различие в концентрациях кислорода максимум 3 ppm O. Если в [6] $C_0=10$ ppm O, то в конце опытов (1-3) - 12,5 ppm O, 13 ppm O, 12 ppm O, соответственно, т.е. поверхностные оксиды сталей в конце экспериментов были переведены в гидроксидную фазу. Последнее сравнение приведено на рис. 3, на котором нет экспериментальных точек, чтобы выделить изменение давления насыщения. Видно, что отклонение давления от «эталонного» значения уменьшается с увеличением температуры, если при 573К оно составляет 36%, то при 653К - 2%. Это свидетельствует о большой концентрации кислорода при низких температурах. Вследствие такого различия в отклонениях ощутимо меняется и температурный коэффициент в уравнении давления диссоциации гидрида. Это влечет за собой изменение уравнений растворимости и температурной зависимости константы Сивертса.

При нормальной эксплуатации установок таких высоких концентраций водорода, как в экспериментах, не допускается. Они могут появиться только в аварийных ситуациях, тогда как высокие концентрации кислорода реальны, они всегда имеют место на начальных этапах работы установок с жидкими металлами. Приведенные выше результаты указывают на то, что в последнем случае нельзя применять данные [6] по растворимости и зависимости Сивертса для оценки количества примесей в теплоносителе. Они могут быть использованы после очистки теплоносителя и выхода на рабочий режим.

Данные опытов 4 и 5 свидетельствуют о сильной загрязненности теплоносителя кислородом. Основная информация находится на начальном участке изотерм. Эти данные выявили границу существования гидроксида в поле концентраций и давлений водорода (рис.2). Минимумы давления в 4 опытах при разных температурах обозначают эту границу и указывают на то, что при образовании гидроксида в сплаве возможно пересыщение. Эта граница, видимо, слабо зависит от температуры:

$$\frac{\sqrt{P}}{C_H} \approx 6.92 \text{ Па}^{1/2} / \text{ppm} \quad (13)$$

Ее можно интерпретировать как обратную константу Сивертса $1/K_S$ для сплава, насыщенного кислородом. Точки пересечения этой границы с изотермами 573, 593, 653, 673, 973К дают грубую оценку растворимости [ОН] в сплаве в ppm H:

$$\lg S_{OH} \approx 2.06 - \frac{780}{T} \quad (14)$$

Другая оценка по точкам минимума на изотермах:

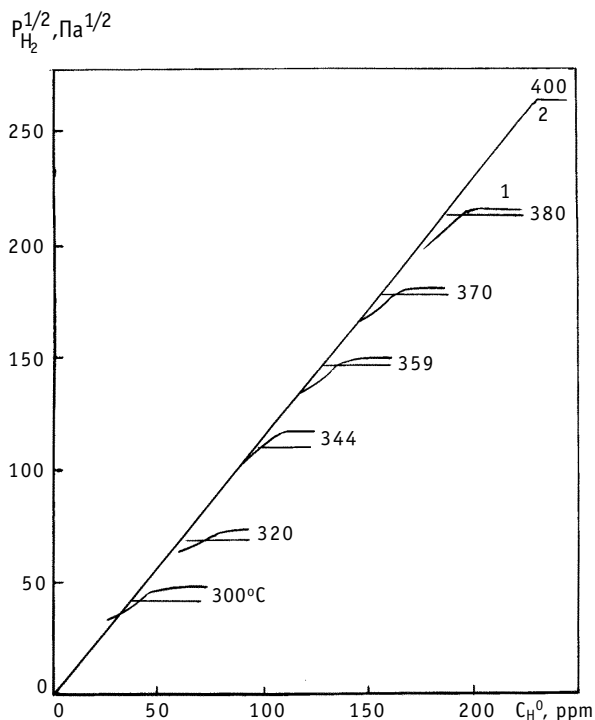


Рис. 3. Сравнение данных [2] и [6]

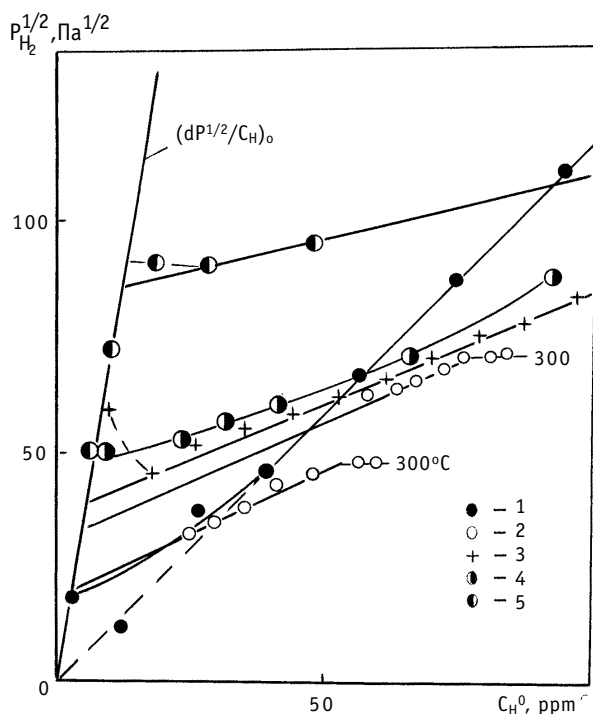


Рис. 4. Зависимость давления водорода от концентрации на начальном участке; 1-5 - номера опытов

данных в отсутствие такового. Проведенные оценки позволили выполнить лишь качественный анализ.

$$\lg S_{O_H} \approx 2.07 - 570/T. \quad (15)$$

В увеличенном масштабе эта часть диаграммы $\sqrt{P} - C_H^0$ приведена на рис. 4.

Итак, мы привели данные по растворам водорода в эвтектическом сплаве натрия и калия и краткий их анализ с позиций термодинамики. Принятая упрощенная модель взаимодействий водорода со сплавом и кислородом не может объяснить все особенности данных, однако основные моменты в рамках такого подхода находят объяснение.

1. Давление диссоциации гидроида в насыщенном растворе увеличивается с ростом концентрации кислорода.

2. Константа Сивертса и растворимость водорода уменьшаются с увеличением концентрации кислорода.

3. В насыщенном кислородом сплаве отношение \sqrt{P}/C_H зависит от концентрации свободного водорода. Эта же зависимость от полного количества водорода может быть линейной.

Все, что касается эвтектического сплава, также справедливо и для других сплавов системы Na-K-N, только в области составов при $x > 0,45$ гидридообразующим элементом становится натрий.

Сравнение приведенных данных с данными [6] лишний раз убеждает в том, что при всей важности эталонных сведений, знание условий эксперимента весьма необходимо. При измерениях параметров состояния водорода в сплаве - это, прежде всего, контроль кислорода. Недостаток наших

Авторы выражают глубокую благодарность академику В.И.Субботину за научное руководство работами по технологии натрий-калиевого теплоносителя.

Список литературы

1. Субботин В.И., Ивановский М.Н., Арнольдов М.Н. Физико-химические основы применения жидкометаллических теплоносителей. - М.: Атомиздат, 1970. - С. 295.
2. Арнольдов М.Н., Ивановский М.Н., Морозов В.А., Плетенец С.С., Субботин В.И. Растворимость газов в эвтектическом сплаве натрия и калия // Атомная энергия. - 1970. - Т. 28. Вып. 1. - С. 18-22.
3. Арнольдов М.Н., Ивановский М.Н., Морозов В.А., Плетенец С.С., Ситников В.В. Растворимость водорода в расплавленном калии // Известия АН СССР. Металлы. - 1973. - № 1. - С. 74-77.
4. Ивановский М.Н., Морозов В.А., Шимкевич А.Л., Шматко Б.А. О термодинамической устойчивости сложных окислов в щелочных металлах // Теплофизика высоких температур. - 1982. - Т. 20. - № 6. - С. 1098-1101.
5. Миткевич Э.М., Шихов Б.А. Изучение реакции взаимодействия KOH-Na-NaOH-K в интервале температур 300-500°C // Журнал неорганической химии. - 1967. - Т. XII. - Вып. 4. - С. 1041-1044.
6. E. Compere, I. Savolinen. The Chemistry of Hydrogen in Liquid-Alkali-Metal Mixtures Useful as Nuclear Reactor Coolants-I. Sodium-Potassium Eutectic // J. of Nuclear Science and Engineering. - 1967. - V. 28. - P. 325-337.
7. Ивановский М.Н., Арнольдов М.Н., Морозов В.А., Моисеева Т.И., Плетенец С.С. Исследование системы натрий-калий-водород // Известия АН СССР. Металлы. - 1980. - № 1. - С. 201-205.
8. Арнольдов М.Н., Ивановский М.Н., Морозов В.А., Плетенец С.С. О формах существования примеси водорода в жидком эвтектическом сплаве натрия и калия // Теплофизика высоких температур. - 1970. - Т. 8. - № 1. - С. 88-92.

Поступила в редакцию 27.05.99.

УДК 621.039.534.63

МАССОПЕРЕНОС НИКЕЛЯ И ХРОМА В ЦИРКУЛЯЦИОННОМ НАТРИЕВОМ КОНТУРЕ

В.В.Алексеев, Ф.А.Козлов, Ю.И.Загоруйко, Н.Д.Краев

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

Р

Приведено описание модели процесса массообмена примесей в охлаждаемых каналах циркуляционного натриевого контура. На высокотемпературном участке экспериментального натриевого стенда выполнены исследования переноса никеля и хрома, образующихся при растворении никеля, хрома и нержавеющей стали в натрии. На основании этих экспериментов получены физические константы, характеризующие массоперенос указанных примесей. Показано, что имеет место взаимное влияние примесей на их массоперенос в натрии.

ВВЕДЕНИЕ

Массоперенос примесей в неизотермических циркуляционных натриевых контурах представляет собой совокупность ряда одновременно протекающих гидродинамических и физико-химических процессов. В местах с повышенной температурой происходит вынос продуктов коррозии конструкционных материалов в натрий, которые затем гидродинамически транспортируются теплоносителем в контуре. При охлаждении натрия в участках с пониженной температурой концентрация растворенных примесей может достигнуть пересыщения, при котором в объеме теплоносителя спонтанно образуются зародыши твердой фазы. Поток вещества на поверхность каналов включает в себя как растворенную примесь, так и частицы, в случае их образования. Для описания процесса массообмена в охлаждаемых каналах нами разработана математическая модель.

МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА МАССОБМЕНА ПРИМЕСЕЙ В ОХЛАЖДАЕМЫХ УЧАСТКАХ ЦИРКУЛЯЦИОННЫХ НАТРИЕВЫХ КОНТУРОВ

Основные положения модели процесса массообмена заключаются в следующем:

- теплоноситель, содержащий растворенные примеси, образует пересыщенный раствор, в результате чего в его объеме в соответствующем сечении канала спонтанно образуются центры кристаллизации (зародыши твердой фазы);
- укрупнение образовавшихся частиц происходит за счет кристаллизации на их поверхности растворенного вещества, а также за счет агрегации соударяющихся частиц;
- на стенках канала могут образовываться отложения за счет кристаллизации растворенного вещества и осаждения частиц;
- учитывается процесс диффузии примеси с поверхности вглубь стенки канала.

Основные допущения:

- образование центров кристаллизации происходит в течение пренебрежимо малого промежутка времени равномерно по сечению канала;

© В.В.Алексеев, Ф.А.Козлов, Ю.И.Загоруйко, Н.Д.Краев, 1999

- частицы и растворенное вещество равномерно распределены по сечению канала за исключением тонкой пристеночной области;
- частицы имеют сферическую форму и одинаковый размер в данном сечении, а при повторном зародышеобразовании присутствуют частицы двух размеров; их размер пренебрежимо мал по сравнению с размерами канала;
- скорость соударения частиц представляется как сумма скоростей соударений, обусловленных броуновской и турбулентной диффузией частиц; все соударения эффективны, если размер частиц не превышает некоторой предельной величины, более крупные агрегаты разрушаются под действием пульсаций скорости натрия;
- температура среды одинакова по сечению канала, в тонкой пристеночной области температура натрия принята равной температуре стенки;
- канал имеет круглую форму;
- режим течения натрия - турбулентный.

Система уравнений, описывающих массообмен с момента образования частиц в потоке натрия, содержит дифференциальные уравнения, определяющие скорости изменения следующих параметров во времени (τ):

- размер частиц примеси (l)

$$dl/d\tau = 2 \beta_p (c_d^f - c_s^f) / \rho_p + \xi (6c_p / (\pi r_p n_0))^{1/3} (1 + \xi \tau)^{-2/3} / 3, \quad (1)$$

где c_d^f и c_s^f - концентрация растворенной примеси и концентрация насыщения, соответствующая температуре потока натрия; c_p - концентрация частиц в натрии; n_0 - число зародышей твердой фазы в единице объема; β_p - коэффициент массообмена растворенной примеси между частицей и потоком натрия; ρ_p - плотность материала частиц; ξ - параметр, характеризующий скорость коагуляции частиц, который рассчитывался на основании [1]:

- концентрация частиц в потоке натрия

$$dc_p/d\tau = c_p (6\beta_p (c_d^f - c_s^f) / (\rho_p l) - 4K/D_c), \quad (2)$$

где D_c - диаметр канала; K - коэффициент отложения частиц на поверхность канала;

- концентрация растворенной примеси в натрии

$$dc_d^f/d\tau = 4 \beta_t (c_d^w - c_d^f) / D_c - 6\beta_p c_p (c_d^f - c_s^f) / (\rho_p l), \quad (3)$$

где, в случае образования отложений на поверхности канала, концентрация растворенной примеси в натрии у стенки равна:

$$c_d^w = (\beta_t c_d^f + K_r \beta_k c_s^w) / (\beta_t + K_r \beta_k), \quad (4)$$

где c_s^w - концентрация насыщения примеси в натрии у стенки; K_r - коэффициент, учитывающий шероховатость поверхности; β_k - константа скорости кристаллизации; β_t - коэффициент массоотдачи растворенной примеси из потока натрия на стенку канала.

При отсутствии отложений, когда примесь интенсивно растворяется в стенке, выражение (4) заменяется на следующее:

$$c_d^w = (Nc_d^f + c_w) / (N + 1/c_s^w), \quad (5)$$

где $N = \beta_t (\pi \tau / D_w)^{0.5} / (2\rho_w)$: c_w - исходная концентрация примеси в материале стенки; D_w - коэффициент диффузии примеси в материале стенки; ρ_w - плотность материала стенки.

Величина коэффициента K рассчитывается в соответствии с полуэмпирической зависимостью, полученной нами для натрия $K = f(u^*, l, T, \rho, \nu)$, где u^* - динамическая скорость потока; T, ρ, ν - температура, плотность и коэффициент вязкости натрия. В явном виде эта зависимость представлена в препринте [2].

Концентрация примеси в натрии, при которой образуются зародыши твердой фазы, рассчитывается по уравнению Томсона:

$$c_d^f/c_s^f = \exp(4\sigma M/(\rho_p l_0 RT)), \quad (6)$$

где l_0 - диаметр зародыша твердой фазы; M - мольный вес примеси; σ - удельная энергия образования поверхности раздела зародыш-расплав; R - газовая постоянная.

Для концентрации насыщения примеси в натрии используется зависимость вида $c_s^f = \exp(a-b/T)$, где a и b - коэффициенты, не зависящие от температуры и определяемые для каждого вида примеси.

Изменение определяемых параметров на входном участке канала, до начала образования зародышей твердой фазы примеси, рассчитывается с использованием уравнения:

$$dc_d^f/d\tau = 4\beta_t(c_d^w - c_d^f)/D_c. \quad (7)$$

Совместное решение уравнений (6), (7) дает значения параметров, соответствующих моменту образования зародышей твердой фазы примеси в натрии.

Поток примеси на поверхность канала рассчитывается по уравнению:

$$I = K c_p + \beta_t(c_d^f - c_d^w). \quad (8)$$

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Схема экспериментального участка представлена на рис.1. Он состоит из нагревателя прямого нагрева 1, теплообменника 4, содержащего массообменную трубку 3, камеры с источником примеси 2, камеры с металлокерамическим фильтром 5 для отбора частиц взвесей. Массообменная трубка имеет диаметр проходного сечения 10 мм и длину 1 м. Материал трубки указан в табл.1.

В качестве источников примеси использовались никелевая или стальная стружка и порошок хрома, которые загружались в камеру 2.

Характеристики источников примесей и условия экспериментов приведены в табл.1. Участок работает следующим образом. Натрий из экспериментального стенда подается в межтрубное пространство теплообменника при температуре 350...450 °С, где подогревается до 630...660 °С, а затем поступает в нагреватель 1, откуда с температурой 750...770 °С подается в камеру источника примеси 2. Из источника примеси натрий подается в массообменную трубку 3, на охлаждаемую поверхность которой переносятся примеси. Температура натрия на входе и выходе из массообменной трубки для каждого опыта указана в табл.1.

После окончания накопления примесей натрий из участка дренировался. Затем участок охлаждался, из него вырезался теплообменник, из которого извлекалась массообменная трубка. Трубка разрезалась на токарном станке на 20 равных частей (длина каждого отрезка составляла 50 мм). В экспериментах по переносу никеля поверхность отрезков с внутренней стороны обрабатывалась раствором азотной кислоты, а полученный раствор анализировался на содержание никеля. Таким образом определялось количество поверхностных отложений. Количество никеля, растворившегося в материале стенки оценивалось по данным рентгено-спектрометрического анализа.

В эксперименте по переносу хрома и продуктов растворения нержавеющей стали использовался также рентгено-спектрометрический метод. Кроме того, для определения суммарного количества перенесенного хрома в каждом отрезке с их внутренней поверхности срезался слой металла толщиной 0,5...1,0 мм, а образовавшаяся стружка анализировалась на содержание металлов-примесей химическим методом.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ, СРАВНЕНИЕ С РАСЧЕТНЫМИ ДАННЫМИ ПО МАССОПЕРЕНОСУ НИКЕЛЯ И ХРОМА В НАТРИИ

Величина среднего потока примеси на поверхность каждого отрезка за время эксперимента рассчитывалась по формуле

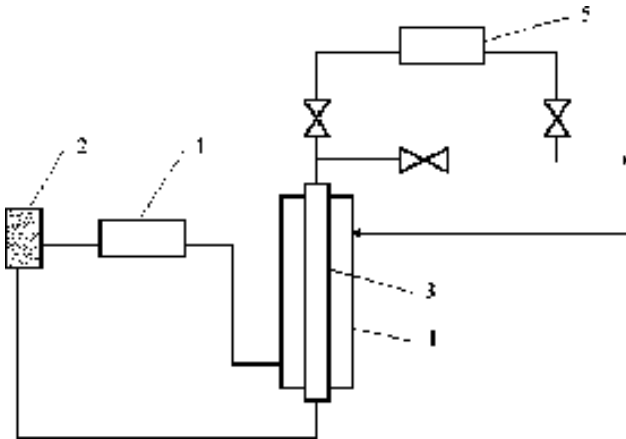


Рис.1. Схема экспериментального участка: 1 - нагреватель; 2 - источник примеси; 3 - тепло- массообменная трубка; 4 - корпус рекуператора; 5 - камера для улавливания частиц

$$w = m/(S\tau), \quad (9)$$

где m - количество примеси, поступившее на поверхность и в материал отрезка (по данным анализов); S - площадь поверхности массообмена отрезка; τ - время накопления примеси.

С целью определения потоков примесей, диффундирующих в стенку канала, анализировалось их содержание в поверхностном слое рентгено-спектрометрическим методом. Согласно этим дан-

Таблица 1

№ опыта	1	2	3	4
Источник примеси	Стружка Ni	Стружка Ni	Порошок Cr	Стружка X18H10T
Поверхность, м ²	0,47	0,47	0,3	0,77
Вес, кг	0,575	0,575	0,641	0,822
Температура натрия, °С:				
в источнике примеси	750	750	760	770
на входе в массообменную трубку	730	730	740	750
на выходе из массообменной трубки	520	420	530	540
Скорость натрия в канале, м/с	1,0	0,58	1,0	1,0
Время накопления примеси, ч	304	321	325	304
Материал тепло-массообменной трубки	X18H10T	X18H10T	X18H10T	сталь 3

ным, рассчитывались коэффициенты диффузии примеси в материале стенки по формуле

$$D_w = \delta^2/(16\tau), \quad (10)$$

где δ - глубина диффузии примеси в материале стенки.

На основании полученных значений D рассчитывались коэффициенты K_d и A_d в уравнении, которое использовалось в расчетах массопереноса примесей

$$D_w = K_d \exp(-A_d/T). \quad (11)$$

По результатам рентгено-спектрометрического определения содержания примесей в материале стенки получены зависимости для расчета коэффициентов диффузии примесей в материале стенки для каждого из четырех опытов (см. табл.2).

Расчет массопереноса никеля и хрома для условий проведенных экспериментов из-за отсутствия точных данных по физическим константам выполнялся методом последовательных приближений. При этом варьировались значения параметров: β_k , l_o , C_s , K_r , D_{Na} (коэффициент диффузии примеси в натрии).

Величина константы скорости кристаллизации никеля и хрома в натрии для всех опытов принималась равной $3 \cdot 10^{-4}$ м/с.

Полученные в расчетах данные по распределению плотности потока примеси по длине канала сравнивались с экспериментальными значениями. При их соответствии считалось, что значения констант подобраны верно. Значения констант, полученные таким образом, приведены в табл.3.

На рис. 2 дана гистограмма потока никеля, осаждающегося на поверхности канала, построенная по данным химических анализов (кривая 1), а также расчетная интегральная кривая 2 для опыта № 1. Поток никеля внутрь стенки здесь не показан.

На участке канала примерно до 0,6 м от входа основная составляющая потока никеля диффундирует в стенку канала.

Первый максимум на кривой 1, по-видимому, связан с достижением величины критического пересыщения натрия никелем, когда в потоке образуются зародыши твердой фазы примеси и частицы начинают осаждаться на стенку канала (на расстоянии 0,4 м от входа). Концентрация растворенной примеси скачкообразно уменьшается при образовании частиц.

На расстоянии примерно 0,65 м от входа в канал достигается повторное критическое пересыщение натрия и дополнительное образование зародышей твердой фазы.

На расстоянии 0,85÷0,90 м от входа расчет показывает наличие третьего скачка концентрации.

При уменьшении скорости потока натрия в канале и неизменных входных условиях скачки потока примеси на стенку смещаются ко входу в канал, при этом расстояние между скачками сокращается (см. опыт №2).

Зависимость для растворимости никеля в натрии, представленная в табл. 3, дает значения концентраций насыщения в 40 раз меньшие, чем это следует из [4], но примерно в 2 большие, чем самые низкие значения, представленные в [5].

Распределение потока хрома по длине канала в опыте №3 имеет четыре явно выраженных максимума (рис.3). Здесь показан суммарный поток хрома на стенку, состоящий из осаждающегося на поверхности и диффундирующего в стенку хрома. Пики на расчетной кривой 2 обусловлены по нашим оценкам резким возрастанием потока хрома в виде частиц, образующихся в пересыщенном потоке натрия. Резкое снижение потоков

Таблица 2

Экспериментальные значения коэффициентов диффузии

№ опыта	Выражение для коэффициента диффузии, м ² /с
1	$9,74 \cdot 10^{-9} \exp(-19475/T)$ при $T > 850$ К ; 0 при $T < 850$ К
2	$4 \cdot 10^{-17}$ при $T > 850$ К ; $10^{14} \exp(-59533/T)$ при $T < 850$ К
3	$3,5 \cdot 10^{-18}$ при $T > 943$ К ; $1,18 \cdot 10^{-7} \exp(-22860/T)$ при $T < 943$ К
4	для никеля $5,27 \cdot 10^{-6} \exp(-23900/T)$ при $T > 790$ К ; 0 при $T < 790$ К для хрома $2,8 \cdot 10^{-16}$ при $T > 910$ К ; $8,88 \cdot 10^{-12} \exp(-9432/T)$ при $T < 910$ К

Примечание: Величина T изменяется в пределах, указанных в табл.1

Таблица 3

Расчетно-экспериментальные значения параметров, характеризующих массоперенос никеля и хрома в натрии

№ опыта	1; 2	3	4	
			никель	хром
Концентрация примеси на входе в канал, кг/м ³	6,2 · 10 ⁻⁵	1,7 · 10 ⁻⁴	9,7 · 10 ⁻⁶	4,28 · 10 ⁻⁵
Размер зародыша твердой фазы, м	4 · 10 ⁻⁹	10 ⁻⁹	4 · 10 ⁻⁹	10 ⁻⁹
Удельная энергия образования поверхности раздела зародыш-расплав, Дж/м ² [3]	0,255	0,274	0,255	0,274
Коэффициент увеличения поверхности за счет шероховатости	1,5	2	2	2
Коэффициент диффузии примеси в натрии, м ² /с	2 · 10 ⁻⁹ при T < 800 К; 9 · 10 ⁻¹¹ T - 7 · 10 ⁻⁸ при T > 800 К	3 · 10 ⁻⁹	2 · 10 ⁻⁹ при T < 800 К; 9 · 10 ⁻¹¹ T - 7 · 10 ⁻⁸ при T > 800 К	3 · 10 ⁻⁹
Растворимость примеси в натрии, млн ⁻¹	e ^(1,077 - 3615/T)	e ^(19,2-20746/T)	e ^(1,077 - 3615/T)	e ^(16,2-20746/T)

хрома в области пиков связано с быстрым укрупнением частиц (при этом коэффициент их осаждения на стенку уменьшается).

Зависимость для растворимости хрома в натрии, приведенная в табл. 3, дает значения концентрации насыщения в 10 раз меньшие, чем это следует из рекомендованного в [5] выражения.

Полученные в опытах 1-3 значения коэффициентов, характеризующих массоперенос никеля и хрома в неизотермическом натриевом контуре, соответствуют случаю присутствия в значительном количестве преимущественно одной примеси в натрии. В кон-

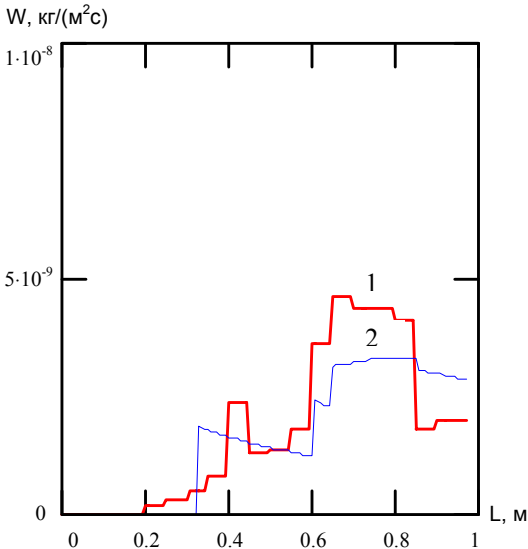


Рис.2. Распределение потоков никеля, осаждающегося на поверхности канала, по его длине при скорости натрия 1 м/с: 1 - по результатам химического анализа отложений; 2 - расчетная кривая

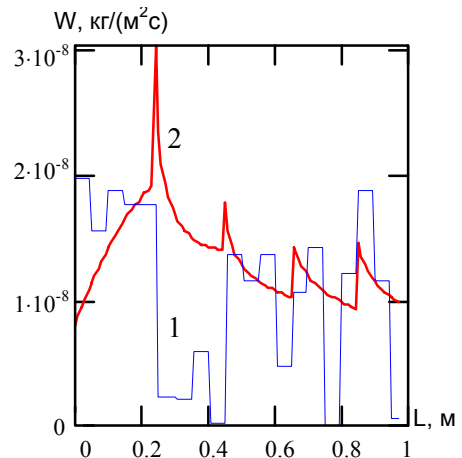


Рис.3. Распределение потоков хрома, осаждающегося на стенках канала, по его длине при скорости натрия 1 м/с: 1 - по результатам химического анализа; 2 - расчетная кривая

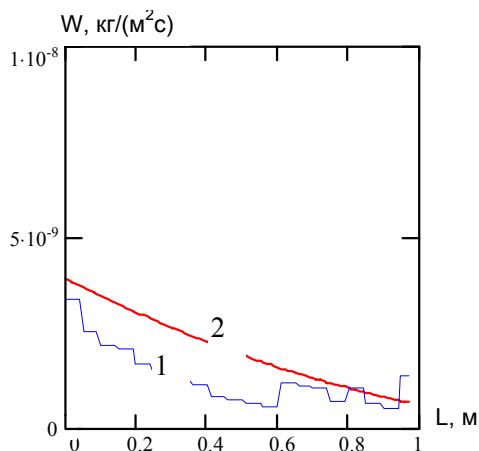


Рис.4а. Распределение потоков никеля, осаждающегося на стенках канала, по его длине при растворении нержавеющей стали в натрии: 1 - по результатам химического анализа; 2 - расчетная кривая

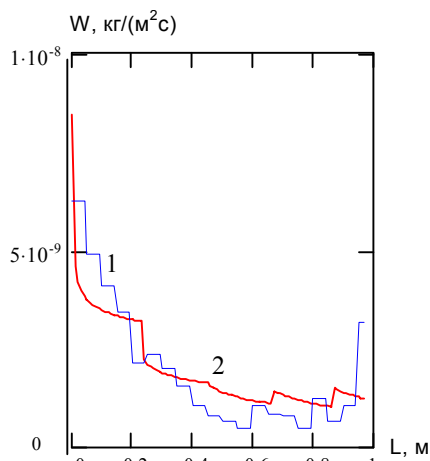


Рис.4б. Распределение потоков хрома, осаждающегося на стенках канала, по его длине при растворении нержавеющей стали в натрии: 1 - по результатам химического анализа; 2 - расчетная кривая

турах из хромоникелевой стали в натрии одновременно в значительных количествах могут присутствовать обе эти примеси. Их взаимное влияние приводит к изменению величины соответствующих констант.

В опыте 4 при растворении стружки стали концентрация никеля и хрома в натрии на входе в канал оценивалась исходя из измеренных значений их концентраций в поверхностном слое материала стенки (4,4 и 12,3% соответственно). Полученные значения концентраций в натрии представлены в табл.3.

Распределение потоков никеля по длине канала в опыте 4 приведено на рис.4а. Сравнение экспериментальной и расчетной кривых показывает, что значения констант, используемые в предыдущем расчете (опыты 1 и 2), не могут применяться в данном случае. Распределение потоков хрома по длине канала в опыте 4 приведено на рис.4б. Соответствие экспериментальной и расчетной кривых имеет место в том случае, если растворимость хрома в натрии уменьшить в 20 раз по сравнению с опытом 3. Возможно, что присутствие в растворе никеля дает эффект снижения растворимости хрома в натрии.

Соответствие распределения потоков на экспериментальных кривых для никеля и хрома (рис.4а, б) свидетельствует о том, что при образовании отложений идет сокристаллизация этих металлов, причем образование максимумов в отложениях определяется поведением хрома, т.к. пересыщение никеля в потоке недостаточное для образования его зародышей как отдельной фазы.

Список литературы

1. Beal S.K. Agglomeration of particles in turbulent flow. WAPD - TM - 904, 1969.
2. Алексеев В.В., Козлов Ф.А., Загоруйко Ю.И., Лихарев В.А., Краев Н.Д. Исследование динамики поведения взвесей в натриевых контурах быстрых реакторов: Препринт ФЭИ-2576. - Обнинск, 1996.
3. Уббелодде А. Плавление и кристаллическая структура. - М.: - Мир, 1969.
4. Claar T.D. Solubilities of metallic elements in liquid sodium. // Reactor Technology. - 1970. - V.13. - № 2.
5. Козлов Ф.А., Загоруйко Ю.И., Богданович Н.Г. и др. Растворимость индивидуальных веществ в натрии: Препринт ФЭИ-510. - Обнинск, 1974.

Поступила в редакцию 27.05.99.

КОРРОЗИЯ И МАССОПЕРЕНОС КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В НАТРИЕВОМ И НАТРИЙ-КАЛИЕВОМ ТЕПЛОНОСИТЕЛЯХ

Н.Д. Краев

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



Обобщен экспериментальный материал по влиянию температуры, скорости потока, концентрации кислорода и продуктов коррозии в натрии и сплаве натрий-калий (22% Na) на коррозионную стойкость различных конструкционных материалов, применяемых в реакторостроении.

ВВЕДЕНИЕ

Конструкционные материалы в ЯЭУ с жидкометаллическими теплоносителями подвержены коррозионному воздействию в условиях радиации и значительных термомеханических нагрузок. Имеющийся экспериментальный материал по коррозионной стойкости конструкционных материалов в жидких щелочных металлах показывает значительный разброс данных [1-6]. Для систематизации и обобщения данных необходимо проанализировать физико-химическую природу элементарных коррозионных процессов, выявить и классифицировать основные факторы, влияющие на развитие коррозии, и установить их взаимосвязь.

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ КОРРОЗИИ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В НАТРИИ

Основными механизмами коррозии сталей в натрии являются физическое растворение компонентов сталей и их химическое взаимодействие с неметаллическими примесями в теплоносителе, например, кислородом [4-9].

Для предсказания направленности процессов коррозии и переноса массы в неизотермической системе необходимо исследовать распределение неметаллических примесей и растворенных элементов вдоль по контуру, а также иметь данные по термодинамическим свойствам химических соединений и компонентов сталей в твердой фазе в зависимости от температуры и состава.

Результаты термодинамических расчетов и экспериментальные данные показывают, что в переносе хрома, железа, титана, циркония, алюминия, кремния, ниобия и др. в жидком натрии примесь кислорода может принимать непосредственное участие. Никель же в натрии реакторной чистоты переносится в атомарном состоянии независимо от концентрации кислорода [10-14].

Процесс растворения твердого тела в жидком металле состоит из двух стадий - кинетической и диффузионной. На первой стадии происходит разрыв связей атомов в кристаллической решетке твердого тела и образование новых связей с атомами раство-

рителя. На второй стадии - перенос растворенных атомов через диффузионный слой растворителя.

Наличие в натрии неметаллических примесей, например, кислорода, интенсифицирует процесс коррозии конструкционных материалов вследствие его химического взаимодействия с элементами, входящими в состав сталей. Поскольку образующиеся на поверхности конструкционных материалов двойные оксиды типа Na_3FeO_4 , NaCrO_2 имеют плохое сцепление с подложкой и удаляются потоком натрия, можно допустить, что они не тормозят протекание прямой реакции. Поэтому суммарная скорость химического взаимодействия зависит от соотношения скоростей подвода кислорода к конструкционному материалу и химической реакции на его поверхности.

Таким образом, как скорость физического растворения компонентов сталей, так и скорость их химического взаимодействия с кислородом зависят от скорости потока теплоносителя. С увеличением скорости потока теплоносителя уменьшается толщина диффузионного слоя, и процесс коррозии переходит из диффузионной области в кинетическую [15-16].

Из экспериментальных данных, представленных на рис.1, видно, что в условиях конкретных экспериментов переход процесса коррозии сталей в кинетическую область завершается в диапазоне скоростей потока $w_n=3,5-6$ м/с.

Скорость коррозии сталей в диффузионной области пропорциональна $w^{0,8}$, в переходной - зависит от соотношения констант скорости реакции на поверхности стали и скорости диффузии, в кинетической области при $w > w_n$ - не зависит от скорости потока (до 10 – 12 м/с). Поскольку в переходной области соотношение между константами при порядке скорости реакции на поверхности стали выше 1 получается очень сложным [16], влияние скорости потока на коррозию сталей с достаточной для практических целей точностью в диапазоне ее значений $w < w_n$ аппроксимируют в виде соотношения

$$J \sim \left(\frac{w}{w_n}\right)^n. \text{ Величины } w_n \text{ и } n \text{ определяют экспериментально.}$$

Исследования показали, что натрий и сплав натрий-калий реакторной чистоты по

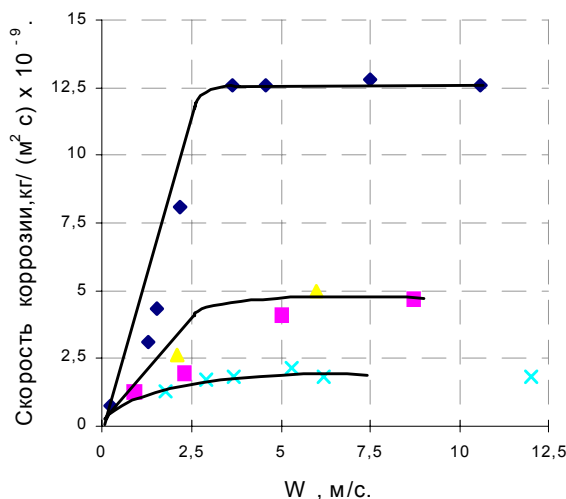


Рис.1. Зависимость коррозии нержавеющей сталей от скорости потока натрия: x – сталь X16H15M3Б, 700°C, $C_{[O]}=12$ мг/кг; \blacklozenge - сталь 316,650°C, $C_{[O]}=25$ мг/кг [17,18]; \blacktriangledown - сталь 316,704°C, $C_{[O]}=5$ мг/кг [19]; \blacktriangle - сталь 316,718°C, $C_{[O]}=10$ мг/кг [19]

отношению к конструкционным материалам характеризуются весьма умеренной агрессивностью. С железом, хромом, никелем, молибденом, ниобием и другими элементами они не образуют интерметаллидных фаз и промежуточных соединений. Растворимость этих элементов в натрии и сплаве натрий-калий невелика [20-21]. Поэтому в изотермических ампулах, изготовленных из однородного материала, коррозионное воздействие натрия на конструкционные материалы незначительно. При достижении концентрации насыщения натрия компонентами сталей коррозия прекращается. Кинетика насыщения описывается уравнением [1]:

$$C = C_s [1 - \exp(-k \frac{F}{V} \tau)], \quad (1)$$

где C_s - концентрация насыщения; F - площадь поверхности конструкционного материала, контактирующая с теплоносителем; V - объем теплоносителя; τ - время; k - константа скорости растворения материала.

В условиях непрерывного отвода продуктов коррозии из зоны взаимодействия при термическом или концентрационном переносе массы коррозионное воздействие жидких металлов на конструкционные материалы не прекращается. Стоками продуктов коррозии в неизотермических системах являются области с относительно низкой температурой, а также конструкционные материалы с более низким химическим потенциалом компонентов.

Перенос массы в многокомпонентных неизотермических системах включает в себя ряд последовательных стадий, скорость протекания которых зависит как от физических и химических свойств системы, так и гидродинамики потока. На горячей стороне установок происходит растворение компонентов сталей и образование сложных химических соединений, которые потоком натрия транспортируются в холодную зону, где происходит их кристаллизация и осаждение. Процессы коррозии конструкционных материалов и осаждения продуктов коррозии взаимосвязаны между собой. Выведение из потока натрия взвеси частиц железа, хрома, никеля, например, холодной ловушкой, увеличивает скорость коррозии сталей [22].

Таким образом, коррозия конструкционных материалов в жидких щелочных теплоносителях является сложным физико-химическим процессом, зависящим от многих факторов.

Экспериментально показано, что на скорость коррозии влияют: температура, перепад и градиент температуры в системе, содержание в теплоносителе кислорода и других неметаллических примесей, скорость потока, гетерогенность системы по материалам, контактирующим с теплоносителем, отношение площади конструкционного материала к объему теплоносителя в горячей и холодной частях системы, концентрация продуктов коррозии в теплоносителе и др. [1,13].

АУСТЕНИТНЫЕ ХРОМОНИКЕЛЕВЫЕ СТАЛИ

Из аустенитных хромоникелевых сталей в атомном реакторостроении широкое применение получили стали 08X18H9, 12X18H12T, 08X16H15M3Б (ЭИ847), 08X16H11M3 и т.д., которые используются в натрии до температур 500-700°C.

Аустенитные хромоникелевые стали относятся к классу селективно растворяющихся материалов, т.к. в их состав входят никель, хром, марганец, кремний, которые имеют более высокую скорость растворения, чем основа сталей - железо. В результате избирательного (селективного) воздействия жидкометаллической среды содержание этих элементов в поверхностных слоях сталей уменьшается, а более труднорастворимых (железа, молибдена, вольфрама) повышается.

Если содержание никеля в поверхностных слоях сталей при температуре испытаний 500-700°C понизится ниже 3,1%, то в них происходит $\gamma \rightarrow \alpha$ - фазовое превращение. В α -фазе диффузионная подвижность компонентов сталей примерно на два порядка выше, чем в аустенитной матрице.

Скорость коррозии сталей складывается из скорости коррозии основы стали - железа, содержание которого на поверхности стали при испытаниях составляет 80-90%, и скорости селективного растворения компонентов сталей - никеля, хрома, марганца, кремния и др.

При содержании кислорода в натрии выше 1-2 мг/кг основной вклад в коррозию железа, по сравнению с физическим растворением, вносит скорость его химического взаимодействия с кислородом, растворенным в натрии [13].

Скорость селективного растворения компонентов сталей практически с самого начала испытаний контролируется скоростью их диффузии в стали. В начальный период испытаний скорость селективного растворения имеет максимальное значение, и

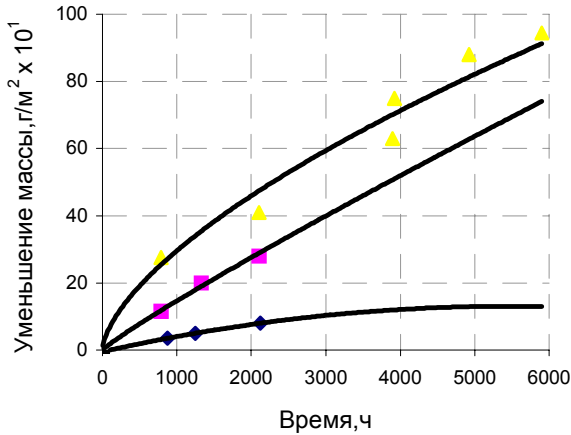


Рис.2. Кинетика коррозии сплава ХН35ВБ в потоке натрия (W=0,6 м/с, C_[O]=5мг/кг): Δ - 900°С; ◻ - 850°С; ◈ - 800°С

с течением времени она уменьшается до постоянного значения, пока не наступит стационарный режим коррозии сталей, который в зависимости от условий наступает через 500-2000 ч испытаний (рис.2). Поэтому при экстраполяции данных по коррозии на длительное время необходимо использовать значения скоростей коррозии, полученные в стационарных режимах. В стационарном режиме вклад различных элементов в общую скорость пропорционален их весовой доле в исходной стали [1].

Скорость коррозии аустенитных хромоникелевых сталей в потоке натрия и натрий-калия (22% мас. Na) в стационарном режиме в зависимости от температуры испытаний, скорости потока при турбулентном режиме течения и содержания кислорода в теплоносителе описывается уравнением (2), которое получено путем статистической обработки всех известных данных [23]:

$$J = J_0 C_{[O]}^m f \exp\left(-\frac{B}{T}\right) \quad (2)$$

где J - скорость коррозии, кг/м²·с; J₀ - предэкспоненциальный множитель, кг/м²·с; C_[O] - концентрация кислорода в теплоносителе, мг/кг; m - порядок химической реакции по кислороду; $f = \left(\frac{W}{W_n}\right)^{0,33}$ при $w < w_n$; $f = 1$ при $w > w_n$; w_n - предельная

скорость теплоносителя, м/с; $B = \frac{Q}{R}$, K; Q - энергия активации процесса коррозии, Дж/моль; R - универсальная газовая постоянная, Дж/град·моль; T - температура, K.

Значения параметров J₀, m, B, w_n для различных марок сталей при испытаниях в натрии и сплаве натрий-калий приведены в табл.1, 2.

Аналогичное уравнение рассматривается в [24]:

$$J = 1,7 \cdot 10^{-6} C_{[O]}^{1,5} \cdot \exp\left(-\frac{9059}{T}\right). \quad (3)$$

Таблица 1

Значения параметров уравнения (2) при коррозии сталей в потоке натрия

Марка стали	J ₀ , кг/(м ² ·с) · 10 ⁻⁴	m	B, K	w _n , м/с	α ₀ , м/с · 10 ⁻⁵
08X16H15M3Б (ЭИ847)	2,3	1,2	12900	4	2,2
08X18H9	1,4			4	2,2
12X18H10T	1,6			4	2,2
08X16H11M3	1,5			4	2,2
00X20H32M3Б	5,6			4	5,0
ХН35ВБ	7,5			6	6,4

Уравнения (2,3) позволяют производить оценку скорости коррозии различных аустенитных хромоникелевых сталей в неизотермическом потоке натрия в интервале температур 350-750°C при скорости потока до 10 м/с, содержании кислорода в натрии (2-100) мг/кг и минимальном содержании продуктов коррозии в потоке теплоносителя.

По мере насыщения потока теплоносителя продуктами коррозии скорость коррозии уменьшается, так называемый эффект "вниз по потоку". С учетом этого эффекта уравнение (2) для натриевого теплоносителя принимает вид:

$$J = J_0 \cdot f C_{[O]}^{1,2} \exp\left(-\frac{12900}{T} - \alpha \frac{F}{G}\right), \quad (4)$$

где $\alpha = \alpha_0 f \cdot C_{[O]}^{1,2}$ - константа скорости коррозии сталей, м/с; α_0 - постоянная, м/с;

F - площадь корродирующей стали, м²; G - расход теплоносителя, м³/с.

Значения постоянной α_0 для разных сталей приведены в табл.1.

В стационарном режиме коррозии равновесная толщина коррозионной зоны (слоя феррита) в аустенитных хромоникелевых сталях типа 316SS, ЭИ847 описывается уравнением [25]:

$$h_\alpha = (D/V) \cdot \ln \left[\frac{(C_{Ni}^0 - C_{Ni}^*)}{(C_{Ni}^0 - C_{Ni}^{\alpha-\gamma})} \right] \quad (5)$$

где h_α - толщина слоя феррита, м; D - коэффициент диффузии никеля в α - фазе, м²/с;

C_{Ni}^* , $C_{Ni}^{\alpha-\gamma}$, C_{Ni}^0 - концентрация никеля на поверхности стали, на границе раздела $\alpha - \gamma$

фаз (3,1%) и в исходной стали, соответственно, % мас.; $v = \frac{J_{ст}}{\rho}$ - скорость движения

поверхности стали вследствие ее коррозии в натрии, м/с; $J_{ст}$ - скорость коррозии стали в стационарном режиме, кг/м².с; ρ - плотность стали, кг/м³.

Зависимость (5) для стали ЭИ847 представлена на рис.3. При построении графиков рис.3 содержание никеля на поверхности стали, согласно экспериментальным данным, приняли равным 2% масс., а коэффициент диффузии никеля в слое феррита определяли по уравнению [25]:

$$D(\text{м}^2/\text{с}) = 1,3 \cdot 10^{-4} \exp\left(-\frac{28207}{T}\right). \quad (6)$$

НИКЕЛЬ И ЕГО СПЛАВЫ

Сплавы на основе никеля имеют более высокие характеристики жаропрочности, чем хромоникелевые стали, технологичны, но обладают недостаточной коррозионной стойкостью в потоке натрия, что ограничивает их применение в реакторостроении. В ЯЭУ с натриевым теплоносителем никель как конструкционный материал исполь-

Таблица 2

Значения параметров уравнения (2) при коррозии сталей в потоке натрий-калия

Марка стали	$J_0, \text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с}) \cdot 10^{-4}$	m	B, K	$w_n, \text{м}/\text{с}$
08X16H15M3Б (ЭИ847)	1,2	0,8	12930	3
12X18H10T	0,8		10790	3
ХН35ВБ	52		14750	6
Х20Н15	0,010		6830	3
Х20Н20	0,16		9000	3
Х20Н30	0,23		8460	3

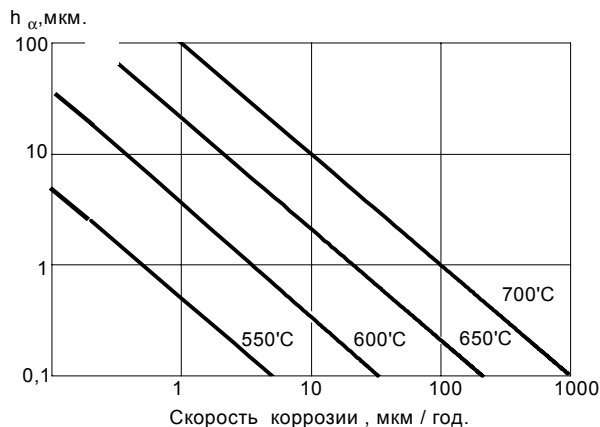


Рис.3. Равновесная толщина коррозионной зоны сталей типа ЭИ-847 в зависимости от скорости коррозии в натрии

зуются при невысоких температурах и ограниченном ресурсе работы, например, для изготовления диафрагм в приборах "Ива", предназначенных для определения содержания водорода в теплоносителе. Перспективно использование никеля в адсорбционных ловушках радиоактивных продуктов коррозии сталей, например, Mn-54, адсорбция которого на никеле значительно выше, чем на других конструкционных материалах, в том числе на нержавеющей хромоникелевых сталях.

Исследования показали, что основным механизмом коррозии никеля и его сплавов в натрии реакторной чистоты является процесс физического растворения, причем переходное значение скорости потока w_p находится в области 12 м/с [18].

Скорость коррозии чистого никеля с учетом эффекта вниз по потоку в зависимости от температуры испытаний и гидродинамики потока описывается уравнением [26-28]:

$$J(\text{кг/м}^2\text{с}) = 13,1 \cdot 10^{-7} \frac{\text{Re}^{0,8} \cdot \text{Sc}^{0,4}}{d_r} \exp\left(-\frac{17418}{T} - \beta \frac{F}{G}\right), \quad (7)$$

где $\text{Re} = \frac{wd_r}{\nu}$ - число Рейнольдса; $\text{Sc} = \frac{\nu}{D_{\text{Ni}}}$ - число Шмидта; $\beta = 0,23 \text{Re}^{0,8} \text{Sc}^{0,4} D_{\text{Ni}}/d_r$ -

константа скорости растворения никеля, м/с; D_{Ni} - коэффициент диффузии никеля в натрии, м²/с; ν - кинематическая вязкость натрия, м²/с; d_r - гидравлический диаметр, м.

Уравнение (7) справедливо в температурной области 400-750°C при турбулентном режиме течения натрия и скоростях потока до 12 м/с.

Величину коэффициента диффузии никеля в натрии оценивали по уравнению

$$D_{\text{Ni}}(\text{м}^2/\text{с}) = 4,2 \cdot 10^7 \exp\left(-\frac{2144}{T}\right), \quad (8)$$

полученному на основе формулы Стокса-Эйнштейна.

Замена в сплавах на основе никеля части никеля на хром (10-12%), легирование хромоникелевой основы молибденом и вольфрамом (до 10-15%), титаном (до 2%) не оказывает существенного влияния на их коррозионную стойкость. Легирование сплавов на основе никеля алюминием (3%) вызывает некоторое уменьшение их скорости коррозии [28].

СПЛАВЫ НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

Исследованиями установлено, что при повышении энергонапряженности и увеличении кампании оболочек твэл из стали ЭИ847 (ЭП172) возникают трудности, связанные с распуханием, охрупчиванием, низкой прочностью стали при температурах выше 700°C, взаимодействием внутренней поверхности оболочки с цезием и другими осколками деления.

В связи с этим проводились работы по созданию оболочек твэл из сплавов на основе тугоплавких металлов (Cr, Mo, Ta, V, Nb).

СПЛАВЫ ХРОМА

К настоящему времени разработан ряд сплавов на основе хрома с достаточным запасом низкотемпературной пластичности. По комплексу механических свойств сплав ВХ-2К превосходит все известные сплавы хрома. Для ВХ-2К предел прочности и текучести при температуре 700°C примерно в 2 раза выше соответствующих значений для стали ЭИ847.

Исследования показали, что при испытаниях сплавов хрома в контурах, изготовленных из аустенитных нержавеющей сталей типа Х18Н10Т, имеет место концентрационный перенос железа на сплавы хрома. Переноса никеля не обнаружено. По мере насыщения поверхности сплавов хрома железом (до 50% мас.) их скорость коррозии уменьшается пропорционально $\tau^{-0.5}$.

Скорость коррозии сплава ВХ-2К в потоке натрия в зависимости от температуры, скорости потока и времени описывается уравнением

$$J(\text{кг/м}^2\text{с}) = 2.7 \cdot 10^5 \cdot w^{0.8} \cdot \tau^{-0.5} \cdot \exp\left(-\frac{24235}{T}\right) \quad (9)$$

где τ - время, с.

Уравнение (9) справедливо в температурной области 700-900°C, скорости натрия до 10 м/с, времени до 5000 ч и содержании кислорода в натрии 5-10 мг/кг.

Результаты испытаний показывают, что хром и его сплавы при температурах до 700°C обладают высокой коррозионной стойкостью, $J=6,1 \cdot 10^{-9}$ кг/м²с (0,03 мм/год). При более высоких температурах сплавы хрома имеют низкую коррозионную стойкость. При 900°C коррозия достигает значений ~1 мм/год.

Сплавы хрома чувствительны к содержанию неметаллических примесей в теплоносителе. В процессе испытаний сплавы поглощают кислород и углерод, что вызывает их низкотемпературное охрупчивание.

НИОБИЙ, ТАНТАЛ, ВАНАДИЙ И СПЛАВЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Коррозионная стойкость ниобия, тантала и ванадия в теплоносителях определяется взаимодействием их с примесями (O, N, C и H). Кроме твердых растворов кислород в этих металлах образует тройные оксиды шпинельного типа. При температуре до 650°C ниобий и тантал образуют модификации типа Na_3MeO_4 , а ванадий при $C_{[O]} > 5$ мг/кг образует соединение Na_4VO_4 , а соединение NaVO_2 - при более низкой концентрации кислорода (0,6-5 мг/кг). Тройные соединения, имея плохое сцепление с основным металлом, отслаиваются в динамических условиях испытаний. По этой причине эти металлы имеют низкую коррозионную стойкость в потоке теплоносителя реакторной чистоты.

Ниобий и его сплавы коррозионно-стойки в статическом натрии до температуры 1250°C при длительности испытаний до 10000 ч и концентрации кислорода в натрии ~600мг/кг. В динамических же условиях ($t=600^\circ\text{C}$, $w=9$ м/с, $C_{[O]}=30$ мг/кг) скорость коррозии ниобия чрезвычайно высока и достигает значений 10 мм/год [6].

Скорость коррозии ниобия и его сплавов в потоке натрия и сплава натрий-калий в зависимости от температуры, концентрации кислорода и скорости потока, соответственно, описываются уравнениями

$$J_{\text{Na}}(\text{кг/м}^2\text{с}) = 6,25 \cdot C_{[O]}^{1,65} \cdot f_{\text{Na}} \exp\left(-\frac{12520}{T}\right), \quad (10)$$

$$J_{\text{Na-K}}(\text{кг/м}^2\text{с}) = 3,21 \cdot 10^{-2} C_{[O]}^{2,8} \cdot f_{\text{Na-K}} \exp\left(-\frac{10420}{T}\right), \quad (11)$$

где $f_{\text{Na}} = \left(\frac{w}{3,5}\right)^{0,5}$ - при $w \leq 3,5$ м/с; $f_{\text{Na}} = 1$ при $w \geq 3,5$ м/с; $f_{\text{Na-K}} = \left(\frac{w}{6}\right)^{0,62}$ при $w \leq 6$ м/с;

$f_{\text{Na-K}} = 1$ при $w > 6$ м/с.

Уравнение (10) справедливо в температурной области 350-650°C, а уравнение (11) - 350-750°C при скоростях потока теплоносителя не выше 10-12 м/с.

Аналогично ведут себя ванадий и тантал. Скорость коррозии ванадия в натрии в температурной области 350-400°C, скоростях потока 0,3-4,66 м/с и содержании кислорода в натрии 2,2 мг/кг описывается уравнением:

$$J(\text{кг/м}^2\text{с}) = 0,92 \cdot f \exp\left(-\frac{9640}{T}\right), \quad (12)$$

где $f = \left(\frac{w}{3,5}\right)^{0,65}$ при $w < 3,5$ м/с; $f = 1$ при $w > 3,5$ м/с.

Скорость коррозии тантала в потоке натрия при температуре 650°C и концентрации кислорода 40 мг/кг составляет 0,76 мм/год [6].

Аналогично поведение тугоплавких металлов этой группы в калии. Во время испытаний образцов из сплава Nb-1% Zr при температуре 900-200°C в течение 2000 ч обнаружена незначительная коррозия в результате взаимодействия с кислородом, растворенном в калии.

Приведенные результаты испытаний показывают, что использование ниобия, ванадия, тантала и их сплавов в качестве конструкционного материала возможно только при глубоком раскислении теплоносителя горячими ловушками из циркония или растворимыми геттерами (литий, магний, барий) до концентраций кислорода 0,1-0,5 мг/кг. Материалы этой группы активно поглощают неметаллические примеси из теплоносителя, что приводит к их охрупчиванию. Если же они в исходном состоянии содержат повышенное содержание кислорода, то становятся проницаемыми для натрия. Это наблюдалось при испытаниях ниобия, содержащем 950 мг/кг кислорода, в потоке натрия при 600°C, а также сплава Nb-1W ($C_{[\text{O}]\text{Nb}} = 600$ мг/кг) в статических условиях при 1266°C [6]. Поэтому к этим металлам и сплавам предъявляются повышенные требования как по содержанию кислорода в исходном состоянии, так и чистоте атмосферы при сварке изделий из этих металлов.

МОЛИБДЕН И ЕГО СПЛАВЫ

Молибден и его сплавы (ВМ-1, ЦМ-6, 4604 и др.) обладают высокой коррозионной стойкостью в натрии до температуры 1200°C в гомогенных по материалам условиях испытаний.

При испытаниях же молибдена и его сплавов в изготовленных из аустенитных хромоникелевых сталей контейнерах и стендах происходит незначительное увеличение массы молибдена за счет его взаимодействия с растворенными компонентами сталей в натрии (никелем, хромом, железом).

При испытаниях в потоке натрия при 900°C, $\tau = 5000$ ч глубина зоны взаимодействия составляет 10-15 мкм, и происходит низкотемпературное охрупчивание молибдена и его сплавов.

При испытаниях молибдена в никелевой ампуле с натрием при 1000-1100°C на поверхности молибдена образуются интерметаллидные соединения в соответствии с диаграммой состояния Mo-Ni.

Автор выражает глубокую благодарность академику В.И.Субботину за постоянное внимание к комплексной проблеме "Технология, коррозия и массоперенос в жидкометаллических теплоносителях".

Список литературы

1. Невзоров Б.А., Зотов В.В., Иванов В.А. и др. Коррозия конструкционных материалов в жидких щелочных металлах / Под ред. Б.А. Невзорова. - М.: Атомиздат, 1977.
2. Бескоровый Н.М., Беломытцев Ю.С., Абрамович М.Д. и др. Конструкционные материалы ядерных реакторов. - М.: Атомиздат, 1972.

3. Баландин Ю. Ф., Горынин И. В., Звездин Ю. И., Марков В. Г. Конструкционные материалы АЭС. - М.: Энергоатомиздат, 1984.
4. Невзоров Б. А. Коррозия конструкционных материалов в натрии. - М., Атомиздат, 1968.
5. Никитин В. И. Физико-химические явления при взаимодействии жидких металлов на твердые. - М.: Атомиздат, 1967.
6. Бескоровайный Н. М., Иолтуховский А. Г. Конструкционные материалы и жидкометаллические теплоносители. - М.: Энергоатомиздат, 1983.
7. Manly W. D. Fundamentals of Liquid Metals Corrosion// Corrosion. - 1956. - V.12. - №7. - P.46.
8. Эпштейн Л. Ф. Коррозия в жидких металлах/В кн: Некоторые вопросы коррозии и теплообмена в жидких металлах (пер. с англ.)/Под ред. Т. Х. Моргуловой. - М.: Госэнергоиздат, 1958. - С.5.
9. Weeks J. R., Klamut C. J. Liquid Metal Corrosion Mechanisms. Journ.: Corrosion of Reactor Materials. - Vienna: JAEA, 1962. - V.1. - P.105.
10. Уикс К. Е., Блок Ф. Е. Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов. - М.: Металлургия, 1965.
11. Shain B. J., Wu P. C. S., Shiotti P. Thermodynamic Properties of the Double Oxides of Na₂O with the Oxides of Cr, Ni, Fe//Journ.: Nucl. Mater. - 1977. - №67. - P.12.
12. Осипов М. М., Старков О. В. Взаимодействие сталей с продуктами реакции натрий-вода. (Расчет термодинамических свойств): Препринт ФЭИ-902. - Обнинск, 1979.
13. Краев Н. Д., Умняшкин Е. В., Старков О. В. и др. Влияние физико-химических параметров на скорость массопереноса в жидких щелочных металлах: Обзорная информация, ФЭИ, ОБ-122. - Обнинск, 1981.
14. Белашенко Д. К. Явления переноса в жидких металлах и полупроводниках. - М.: Атомиздат, 1979.
15. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика (изд. 2). - М.: Физматгиз, 1959.
16. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике (изд. 2). - М.: Наука, 1967.
17. Thorley A. W., Tyzack C. // Proceeding of the Symposium on Alkali Metal Coolants. - Vienna, 1967. - P.97.
18. Thorley A. W., Tyzack C. // Liquid Alkali Metals, BNEC, London. - 1973. - P.257.
19. Roy P., Licina G. J. Interdependence of Various Parameters on Corrosion of Stainless Steel Heat Exchanger Material in Flowing Sodium, ASME 74-PWR-19, 1974.
20. Козлов Ф. А., Загорулько Ю. И., Богданович Н. Г. и др. Растворимость индивидуальных веществ в натрии: Препринт ФЭИ-510. - Обнинск, 1974.
21. Краев Н. Д., Самкотрясов А. Е., Старков О. В. и др. Растворимость металлов и газов в калии, сплавах натрий-калий: Препринт ФЭИ-1132. - Обнинск, 1980.
22. Fidler R. S., Collins M. J. A Review of Corrosion and Mass Transport in Liquid Sodium and the Effects on the Mechanical Properties, Atomic Energy Review. - Vienna: JAEA, 1975. - V.13. - P.3.
23. Краев Н. Д., Зотов В. В., Старков О. В. Влияние скорости потока и содержания кислорода в натрии на коррозию сталей// Kernenergie. - 1978. - Н8. - №21. - С.244.
24. Thorley, Tyzack C., Longson B., Raine A. C. Some Aspects of the Mass Transport Behaviour in Sodium of Steels of Interest to the UK Fast Reactor Programme, -Jn.: Intern. Conf. Liquid Metal Technology in Energy Production, 1976, Pennsylvania, Champion.
25. Casadio S., Saltelli. Computer Simulation of Stainless Steel Corrosion in Liquid Sodium, CNEN-RT/CHY (78) 6.
26. Cheng C. F., Ruther W. E. "Corrosion of Nickel in Liquid Sodium". Corrosion-NACE. - 1972. - Vol.28. - №1. - P.24.
27. Keeton A. R., Bagnall C. "Factors that Affect Corrosion in Sodium, -Jn.: Intern Conf. on Liquid Metal Technology in Energy Production, Richland WA, April 1980.
28. Зотов В. В., Невзоров Б. А., Умняшкин Е. В. Коррозионная стойкость конструкционных материалов./В кн.: Жидкие металлы. - М.: Атомиздат, 1967.

Поступила в редакцию 25.05.99.

ДИФфуЗИОННАЯ МОДЕЛЬ МЕЖКРИСТАЛЛИТНОЙ КОРРОЗИИ СТАЛЕЙ В ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛАХ

И.В. Пышин

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



Смоделирован процесс межкристаллитной коррозии в контурах с жидкометаллическим теплоносителем. Проникновение теплоносителя в конструкционный материал рассматривается на графе, образованном ребрами поликристаллической структуры материала контура.

Коррозионные процессы взаимодействия жидких металлов с конструкционными материалами являются одной из важнейших проблем в области технологии жидкометаллических теплоносителей [1,2]. Высокая, по сравнению с фронтальным растворением, динамика межкристаллитной коррозии сталей, связанной с проникновением теплоносителя в конструкционный материал по границам зерен [2], выдвигает задачу моделирования межкристаллитной коррозии на первый план.

Зеренная структура металла удовлетворительно моделируется плотной упаковкой неправильных выпуклых многогранников [3]. Проникновение теплоносителя в конструкционный материал происходит, в первую очередь, по самому слабому месту зеренной структуры - линиям стыка трех зерен, т. е. по ребрам многогранников. Рассмотрим математическую модель этого процесса.

На рис.1 представлена одна из фаз развития процесса межкристаллитной коррозии. Сплошными линиями показаны межкристаллитные промежутки, заполненные жидким металлом к данному моменту времени, пунктирными - не заполненные промежутки.

Следует отметить, что граф, образованный ребрами многогранников (зерен), вообще говоря, пространственный [4]. Однако, не теряя общности, мы можем проиллюстрировать все дальнейшие рассуждения плоской моделью этого графа (рис.1).

Методы расчета электрических цепей [5] могут быть применены к данной задаче. Как это принято в электротехнике, для рассматриваемого графа будем использовать термины "ветвь" и "узел" вместо терминов "ребро" и "вершина" для многогранников (зерен).

Узлы графа, расположенные на границе конструкционного материала и теплоносителя, назовем внешними узлами и обозначим номером с двумя штрихами: i'' . Вершины зерен внутри конструкционного материала, занятые жидким металлом, назовем внутренними узлами и обозначим номером без штриха: i , а узлы, отмечающие границу коррозионной зоны на ребрах, узлами роста и обозначим номером с одним штрихом: i' .

Рассмотрим процесс, протекающий в узлах роста, более подробно. На рис.2 изображен участок ребра. Вдоль него проведена ось Ox . За начало координат взят ближайший внутренний узел. Точка с координатой x_1' соответствует узлу i' . Участок ребра для $x < x_1'$ заполнен раствором $[Na_2O]_s$ и коллоидным раствором $[NaCrO_2]_s$ в жидком натрии,

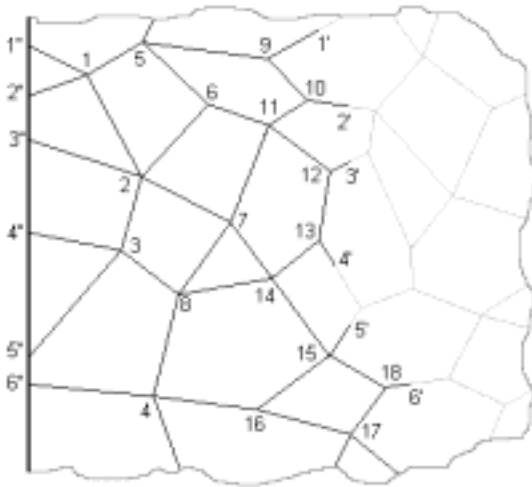
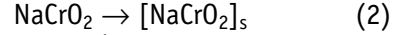
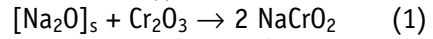


Рис. 1. Схема развития межкристаллитной коррозии
ном направлению координатной оси.

участок $x_i' < x < y_i'$ твердым NaCrO_2 , а участок $y_i' < x$ твердым Cr_2O_3 . Уравнения химических реакций коррозионного процесса имеют вид:



Реакция образования сложного оксида (1) протекает в точке y_i' , а реакция растворения сложного оксида (2) в точке x_i' , таким образом необходимо рассматривать одномерную диффузию $[\text{Na}_2\text{O}]_s$ в жидкофазной ($x < x_i''$) и твердофазной ($x_i' < x < y_i'$) зонах в направлении координатной оси и диффузию $[\text{NaCrO}_2]_s$ в жидкофазной зоне ($x < x_i'$) в направлении, противоположном

Скорость реакции (1) $\left(\frac{\text{моль}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}\right)$ лимитируется диффузией $[\text{Na}_2\text{O}]_s$ через слой NaCrO_2 толщины d_i' и выражается формулой [6]:

$$V_{i'}^{\text{NO}} = \frac{j_0 a}{d_i'} \quad (3)$$

где j_0 - поток $[\text{Na}_2\text{O}]_s$; a - межатомное расстояние в NaCrO_2 . Скорость реакции (2) выражена уравнением [6]:

$$V_{i'}^{\text{NCO}} = k (C_s^{\text{NCO}} - C_{i'}^{\text{NCO}}), \quad (4)$$

где k - коэффициент скорости реакции (2); C_s^{NCO} - концентрация насыщения для $[\text{NaCrO}_2]_s$; $C_{i'}^{\text{NCO}}$ - концентрация $[\text{NaCrO}_2]_s$ в точке x_i' .

Скорость передвижения точки с координатой y_i' , т.е. ее производная по времени, определяется скоростью реакции (1):

$$\dot{y}_i' = \frac{M_{\text{CO}}}{\rho_{\text{CO}}} V_{i'}^{\text{NO}}, \quad (5)$$

где M_{CO} и ρ_{CO} - молярная масса и плотность Cr_2O_3 соответственно.

Скорость изменения толщины d_i' определяется разностью

$$\dot{d}_i' = \frac{2M_{\text{NCO}}}{\rho_{\text{NCO}}} V_{i'}^{\text{NO}} - \frac{M_{\text{NCO}}}{\rho_{\text{NCO}}} V_{i'}^{\text{NCO}}, \quad (6)$$

где M_{NCO} и ρ_{NCO} - молярная масса и плотность NaCrO_2 соответственно.

Подставляя в (5) и (6) выражения для $V_{i'}^{\text{NO}}$ и $V_{i'}^{\text{NCO}}$, а также учитывая, что $x_i' = y_i' - d_i'$, получим окончательно:

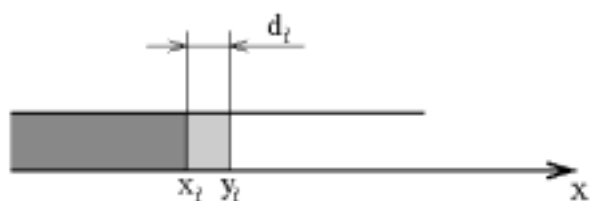


Рис. 2. Процесс коррозии в узле роста

$$\frac{dx_j'}{dt} = \left(\frac{M_{CO}}{\rho_{CO}} - \frac{2M_{NCO}}{\rho_{NCO}} \right) \frac{j_0 a}{d_{j'}} + \frac{M_{NCO}}{\rho_{NCO}} k (C_s^{NCO} - C_{j'}^{NCO}) \quad (7)$$

$$\frac{dx_j'}{dt} = \frac{M_{NCO}}{\rho_{NCO}} \left[\frac{2j_0 a}{d_{j'}} - k (C_s^{NCO} - C_{j'}^{NCO}) \right]. \quad (8)$$

Для решения системы дифференциальных уравнений (7), (8) надо выразить $C_{j'}^{NCO}$ через $t, x_j', d_{j'}$, где t - время, а $j'=1, \dots, n'$ (n' - число узлов роста).

Рассмотрим процессы, происходящие на ветвях, отходящих от узлов роста. Возьмем для примера ветвь [10, 2'], соединяющую узлы 10 и 2' (рис.1). Поскольку распределение концентрации коллоидов $[NaCrO_2]_s$ в расплаве на ветви роста можно считать линейным [6], то поток $[NaCrO_2]_s$ от узла 2' к узлу 10 равен

$$I_{2' \rightarrow 10} = D^{NCO} \frac{C_{2'}^{NCO} - C_{10}^{NCO}}{x_{2'}} S, \quad (9)$$

где D^{NCO} - коэффициент диффузии $[NaCrO_2]_s$ в жидком Na; S - площадь поперечного сечения ветви роста. С другой стороны, из (4) имеем:

$$I_{2' \rightarrow 10} = k (C_s^{NCO} - C_{2'}^{NCO}) S. \quad (10)$$

Приравнявая (9) и (10) получаем уравнение:

$$\left(1 + \frac{kx_{2'}}{D^{NCO}} \right) C_{2'}^{NCO} - C_{10}^{NCO} = \frac{kx_{2'} C_s^{NCO}}{D^{NCO}}, \quad (11)$$

которое можно записать для каждой ветви роста.

Воспользуемся законами Кирхгофа [5], заменив электрические токи на диффузионные потоки, а разности потенциалов - на перепады концентраций.

Согласно первому закону, **алгебраическая сумма диффузионных потоков ветвей, соединенных в узле (внутреннем), равна нулю**. При этом с положительным знаком учитывают диффузионные потоки, направленные от узла, а с отрицательным - направленные к узлу.

Справедливость I закона Кирхгофа для данной задачи вытекает из закона сохранения массы вещества.

Согласно второму закону, **алгебраическая сумма перепадов концентраций на концевых узлах ветвей контура, равна нулю**. При этом с положительным знаком учитывают перепады концентраций, положительные направления которых совпадают с направлением обхода контура, и с отрицательным - противоположные направлению обхода.

При составлении уравнений по этим законам удобно брать в качестве переменных концентрации в узлах. При этом второй закон выполняется тождественно. Рассмотрим, для примера, контур 1, 5, 6, 2 (направление обхода по часовой стрелке, рис.1). Имеем:

$$(C_1^{NCO} - C_5^{NCO}) + (C_5^{NCO} - C_6^{NCO}) + (C_6^{NCO} - C_2^{NCO}) + (C_2^{NCO} - C_1^{NCO}) \equiv 0. \quad (12)$$

Поэтому в дальнейшем используется исключительно первый закон Кирхгофа.

Диффузионный поток $[NaCrO_2]_s$ по ветви $[i, j]$ от узла i к j равен:

$$I_{i \rightarrow j} = D^{NCO} \frac{C_i^{NCO} - C_j^{NCO}}{\lambda_{i,j}} S, \quad (13)$$

где l_{ij} - длина ребра, соединяющего вершины, соответствующие узлам i, j .

По первому закону Кирхгофа для узла 11 на рис. 1 имеем:

$$I_{11 \rightarrow 10} + I_{11 \rightarrow 12} + I_{11 \rightarrow 7} + I_{11 \rightarrow 6} = 0 \quad (14)$$

$$\frac{C_{11}^{NCO} - C_{10}^{NCO}}{\lambda_{11,10}} + \frac{C_{11}^{NCO} - C_{12}^{NCO}}{\lambda_{11,12}} + \frac{C_{11}^{NCO} - C_7^{NCO}}{\lambda_{11,7}} + \frac{C_{11}^{NCO} - C_6^{NCO}}{\lambda_{11,6}} = 0 \quad (15)$$

$$\left(\frac{1}{\lambda_{11,10}} + \frac{1}{\lambda_{11,12}} + \frac{1}{\lambda_{11,7}} + \frac{1}{\lambda_{11,6}} \right) C_{11}^{NCO} - \frac{1}{\lambda_{11,10}} C_{10}^{NCO} - \frac{1}{\lambda_{11,12}} C_{12}^{NCO} - \frac{1}{\lambda_{11,7}} C_7^{NCO} - \frac{1}{\lambda_{11,6}} C_6^{NCO} = 0 \quad (16)$$

Назовем $\frac{1}{\lambda_{i,j}}$ диффузионной проводимостью ветви $[i, j]$. Одним из концов ветви, связанной с внутренним узлом, может быть внешний узел или узел роста, например, ветви $[2'', 1]$ и $[12, 3']$. Тогда проводимости ветвей равны $\frac{1}{\lambda_{2'',1}}$ и $\frac{1}{x_{3'}}$ соответственно.

Концентрации $[NaCrO_2]_s$ во внешних узлах равны концентрациям $[NaCrO_2]_s$ в потоке теплоносителя

$$C_{i''}^{NCO} = C_T^{NCO}. \quad (17)$$

Итак, для каждого внутреннего узла можно записать уравнение вида (16), для каждого узла роста вида (11) и для внешнего узла (17). Эта система линейных алгебраических уравнений замыкает систему дифференциальных уравнений (7), (8), т.е. решая систему (16), (11), (17) относительно концентраций в узлах (достаточно найти только концентрации в узлах роста), мы определяем $C_{j'}^{NCO}$ по $x_{j'}$ ($j'=1, \dots, n'$).

Для удобства дальнейшей алгоритмизации запишем систему (16), (11), (17) в матричной форме, аналогично методике расчета электрических цепей с помощью узловых уравнений [5]:

$$\bar{A} \bar{C} = \bar{P}, \quad (18)$$

где \bar{C} - вектор-столбец переменных, которые требуется определить

$$\bar{C} = (C_1^{NCO}, C_2^{NCO}, \dots, C_n^{NCO}, C_{n+1'}^{NCO}, C_{n+2'}^{NCO}, \dots, C_{n+n'}^{NCO}, C_{n+n'+1''}^{NCO}, C_{n+n'+2''}^{NCO}, \dots, C_{n+n'+n''}^{NCO})^T, \quad (19)$$

n - число внутренних, а n'' - число внешних узлов.

Вектор свободных членов системы имеет вид:

$$\bar{P} = (0, 0, \dots, 0, p_{1'}, p_{2'}, \dots, p_{n'}, C_T^{NCO}, C_T^{NCO}, \dots, C_T^{NCO})^T, \quad (20)$$

где $p_{j'} = \frac{kC_s^{NCO}}{D^{NCO}} x_{j'}$; количество первых, нулевых элементов равно n , а количество последних элементов равных, C_T^{NCO} , равно n'' ; таким образом общее число элементов в векторе есть $n+n'+n''$.

Матрицу \bar{H} системы (18) запишем в блочной форме:

$$\bar{H} = \begin{bmatrix} & \bar{G} & \\ \bar{F} & \bar{A} & \bar{Q} \\ 0 & 0 & \bar{E} \end{bmatrix} \quad (21)$$

и рассмотрим ее внутреннюю структуру. Матрица \bar{G} соответствует уравнениям вида (16). Матрицы \bar{F} , \bar{A} , \bar{Q} - уравнениям вида (11). \bar{E} - единичная матрица соответствует (17). Для наглядности перепишем (21) в развернутом виде:

$$\bar{H} = \begin{bmatrix} \begin{matrix} g_{1,1} & g_{1,2} & K & g_{1,n} & g_{1,n+1'} & g_{1,n+2'} & K & g_{1,n+n'} & g_{1,n+n'+1''} & g_{1,n+n'+2''} & K & g_{1,n+n'+n''} \\ g_{2,1} & g_{2,2} & K & g_{2,n} & g_{2,n+1'} & g_{2,n+2'} & K & g_{2,n+n'} & g_{2,n+n'+1''} & g_{2,n+n'+2''} & K & g_{2,n+n'+n''} \\ K & K & K & K & K & K & K & K & K & K & K & K \end{matrix} \\ \begin{matrix} g_{n,1} & g_{n,2} & K & g_{n,n} & g_{n,n+1'} & g_{n,n+2'} & K & g_{n,n+n'} & g_{n,n+n'+1''} & g_{n,n+n'+2''} & K & g_{n,n+n'+n''} \\ \begin{bmatrix} f_{1',1} & f_{1',2} & K & f_{1',n} \\ f_{2',1} & f_{2',2} & K & f_{2',n} \\ K & K & K & K \\ f_{n',1} & f_{n',2} & K & f_{n',n} \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} a_{1'} \\ a_{2'} \\ \dots \\ a_{n'} \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \dots \\ 0 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} q_{1',1''} & q_{1',2''} & K & q_{1',n''} \\ q_{2',1''} & q_{2',2''} & K & q_{2',n''} \\ K & K & K & K \\ q_{n',1''} & q_{n',2''} & K & q_{n',n''} \end{bmatrix} \\ \begin{bmatrix} 1 \\ & 1 & & \\ & & O & \\ & & & 1 \end{bmatrix} \end{matrix} \end{bmatrix} \quad (22)$$

Из уравнений (16), (11) видно, что:

- элемент g_{ij} матрицы \bar{G} равен сумме проводимостей ветвей, отходящих от внутреннего узла i со знаком "+";
- элемент g_{ij} ($i \neq j$) равен проводимости ветви между узлами i и j , со знаком "-", если они соединены ветвью; если узлы i и j не соединены ветвью, то $g_{ij}=0$. Узел j может быть узлом роста ($n+1' \leq j \leq n+n'$) или внешним узлом ($n+n'+1'' \leq j \leq n+n'+n''$).

Матрица \bar{A} имеет диагональный вид:

$$a_{i'} = 1 + \frac{kx_{i'}}{D_{NCO}}. \quad (23)$$

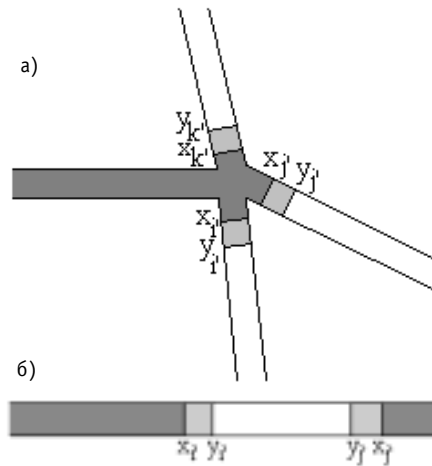
Для матрицы \bar{F} имеем:

- $f_{i'j} = -1$, если узлы i' и j соединены ветвью;
- $f_{i'j} = 0$, если узлы i' и j не соединены ветвью.

Для матрицы \bar{Q} аналогично:

- $q_{i'j''} = -1$, если узлы i' и j'' соединены ветвью;
- $q_{i'j''} = 0$, если узлы i' и j'' не соединены ветвью.

В матрице \bar{Q} имеются элементы, отличные от 0 лишь на начальном этапе, когда есть ветви, непосредственно соединяющие узлы роста и внешние узлы. При этом внутренние узлы отсутствуют ($n=0$), и матрица \bar{H} имеет вид:



$$\bar{H} = \begin{bmatrix} \bar{A} & \bar{\Theta} \\ 0 & \bar{E} \end{bmatrix}. \quad (24)$$

В процессе межкристаллитной коррозии число узлов роста изменяется, и появляются внутренние узлы. При этом изменяется как число дифференциальных уравнений в системе (7), (8), так и число алгебраических уравнений в системе (18). Число внутренних узлов монотонно возрастает, а изменение числа узлов роста является знакопеременной функцией времени,

Рис. 3. Изменение числа узлов, в случаях: а) "ветвления"; б) "смыкания"

вследствие "ветвления" и "смыкания" ветвей, схематично показанных на рис.3.

На рис.3а представлено "ветвление", когда процесс коррозии захватывает новую вершину, от которой отходит m ребер ($m=4$). При этом число внутренних узлов увеличивается на 1, а число узлов роста на $m-2$. Соответственно, число уравнений вида (16) увеличивается на 1, а число уравнений вида (11) на $m-2$. Размерность системы (18) увеличивается на $m-1$. Число дифференциальных уравнений в системе (7), (8) возрастает на $2m-4$ ($m-2$ уравнения вида (7) и $m-2$ уравнения вида (8)).

В случае "смыкания", представленном на рис. 3б, число узлов роста уменьшается на 2, а число внутренних узлов остается без изменений. При этом количество уравнений вида (11) уменьшается на 2, размерность системы (18) также уменьшается на 2, а количество дифференциальных уравнений в системе (7), (8) уменьшается на 4.

Следует отметить, что из-за меняющегося в ходе решения задачи числа уравнений, алгоритмизация данной математической модели довольно сложна. Однако методика решения систем линейных уравнений вида (18) хорошо известна [7] и легко применима в каждом конкретном случае. Решение системы (7), (8) возможно методом Рунге-Кутты [8] и др.

Итак, построена внутренне не противоречивая математическая модель развития коррозионного процесса, происходящего в межкристаллитных промежутках конструкционного материала (стали) при проникновении в них щелочно-металлического теплоносителя (натрия). Изменения топологической структуры межкристаллитных промежутков, происходящие в процессе развития межкристаллитной коррозии, удалось описать с помощью матричной алгебры в форме, удобной для алгоритмизации.

Автор выражает глубокую благодарность д. ф.-м. н. А.Л. Шимкевичу за научное руководство работой.

Список литературы

1. Субботин В.И., Ивановский М.Н., Арнольдов М.Н. Физико-химические основы применения жидкометаллических теплоносителей. - М.: Атомиздат, 1970.
2. Коррозия конструкционных материалов в жидких щелочных металлах. /Под ред. Б.А. Невзорова - М.: Атомиздат, 1977.
3. Загоруйко Ю.И., Козлов Ф.А., Пышин И.В., Шимкевич А.Л. Трехзонная модель межкристаллитной коррозии сталей в натрии: Препринт ФЭИ - 2485. - Обнинск, 1995.

4. Яблонский С.В. Введение в дискретную математику. - М.: Наука, 1979.
5. Теоретические основы электротехники. Основы теории линейных цепей/*Под ред. П.А. Ионкина* - М.: Высшая школа, 1976. - Т.1.
6. Карымов Д.И., Пышин И.В., Шимкевич А.Л. Компьютерное моделирование межкристаллитной коррозии: Препринт ФЭИ - 2678. - Обнинск, 1997.
7. Фаддеев Д.К. и Фаддеева В.Н. Вычислительные методы линейной алгебры. - М.: Государственное издательство физико-математической литературы, 1960.
8. Самарский А.А. Введение в численные методы. - М.: Наука, 1987.

Поступила в редакцию 25.05.99.

ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕРАБОТКОЙ В ЩЕЛОЧНОЙ РАСТВОР И ОТВЕРЖДЕНИЕМ В ГЕОЦЕМЕНТНЫЙ КАМЕНЬ

С.Н.Скоморохова, Э.Е.Коновалов, О.В.Старков, Е.А.Кочеткова, В.С.Копылов, Т.В.Полетахина, Е.М.Трифанова
ГНЦ РФ-Физико-энергетический институт им. А.И. Лейпунского, г. Обнинск



Приведены результаты разработки способа обращения с радиоактивными отходами щелочных металлов, используемых в качестве теплоносителя в ядерных энергетических установках. Способ включает переработку и кондиционирование продуктов переработки для экологически безопасного длительного захоронения. Изложены основные физико-химические процессы, лежащие в основе способа, - диспергирование щелочного металла на инертном носителе, растворение и отверждение в геоцементный камень. Показаны особенности технологической схемы и свойства конечного продукта.

При снятии с эксплуатации ядерных энергетических установок с натриевым или калий-натриевым жидкометаллическим теплоносителем, образуются радиоактивные отходы (РАО) этих металлов с максимальной удельной активностью 10^8 - 10^9 Бк/кг. Долговременная активность этих отходов определяется, главным образом, радионуклидом цезий-137. Наличие в РАО щелочных металлов радионуклида натрия-22, а также незначительных количеств других радионуклидов - продуктов деления и активации существенно не влияет на технологию переработки и локализации продуктов переработки.

Технологические операции обезвреживания РАО щелочных металлов значительно усложняются из-за высокой химической активности, взрыво- и пожароопасности этих отходов. Наибольшее количество таких отходов образуется при снятии с эксплуатации промышленных быстрых реакторов с натриевым теплоносителем.

Выбор технологии обезвреживания РАО щелочных металлов предполагает оценку таких технико-экономических показателей как

- безопасность процесса;
- эффективность, управляемость процесса;
- соответствие санитарно-гигиеническим нормам;
- сложность используемого оборудования;
- доступность и стоимость материалов;
- качество конечного продукта переработки.

© С.Н.Скоморохова, Э.Е.Коновалов, О.В.Старков, Е.А.Кочеткова, В.С.Копылов, Т.В.Полетахина, Е.М.Трифанова, 1999

Современный подход к проблеме переработки радиоактивных отходов выдвигает в качестве основной характеристики технологии вид конечного целевого продукта переработки, подлежащего надежной изоляции от биосферы с сохранением устойчивости под действием природных агрессивных сред. При этом необходимо руководствоваться общепринятыми принципами безопасности и существующими требованиями к отвержденным композициям, связанными с экологически безопасным хранением (захоронением) РАО [1]. Реализация этих требований применительно к РАО щелочных металлов возможна путем синтеза шлакощелочных цементных компаундов на основе полиминерального алюмосиликатного сырья.

Предлагаемый в настоящей работе способ переработки РАО щелочных металлов предполагает осуществление трех основных процессов [2]:

- диспергирование расплава РАО щелочного металла до получения сыпучей дисперсной смеси на твердом, инертном к щелочному металлу носителе (металлургическом шлаке), служащем в дальнейшем одним из основных компонентов вяжущей системы;
- растворение диспергированного щелочного металла с одновременным затворением образующейся вяжущей системы;
- гидратационное твердение вяжущей системы с фиксацией щелочных металлов и радионуклидов цезия в структурах новообразований, формирующихся в твердой цементной матрице.

Процессы диспергирования и затворения реализуются в двух основных операциях технологической схемы (рис.1); гидратационное твердение протекает самопроизвольно в процессе хранения продукта переработки в нормально-влажностных условиях.

Состав и соотношение используемых в названных двух операциях компонентов (инертный носитель, глинистые добавки, РАО щелочного металла, затворяющий раствор), образующих вяжущую систему, определены с таким расчетом, что в результате самопроизвольного гидратационного твердения полученной раствороцементной массы формируется шлакощелочной цементный камень, в состав которого входят новообразования - аналоги пороодообразующих материалов.

ДИСПЕРГИРОВАНИЕ РАО ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

В процессе диспергирования расплава щелочного металла на инертном носителе происходит формирование высокоразвитой поверхности щелочного металла за счет его измельчения и распределения на поверхности частиц инертного носителя, не сопровождающееся химическим превращением щелочного металла.

Использование диспергированного щелочного металла позволяет обеспечивать необходимые кинетические параметры, полноту реакции и производительность основного этапа переработки отходов - затворения вяжущей системы водным щелочным раствором.

В химико-технологической практике процесс диспергирования щелочных металлов на инертных носителях успешно применяется для решения широкого спектра задач. Используют различные способы диспергирования: эжектирование расплава щелочного металла в кислородсодержащую газовую полость [3], в водный щелочной раствор [4], диспергирование в жидких инертных углеводородах [5] и на твердофазных сыпучих носителях [6]. Близким к диспергированию способом является испарение металла с последующим окислением на гранулах твердофазного окислителя [7]. Диспергирование щелочного металла на твердофазном носителе является наиболее разработанным способом. Известно [8], что расплавленный натрий при температуре 100-200°C при диспергировании в инертной атмосфере спонтанно рас-

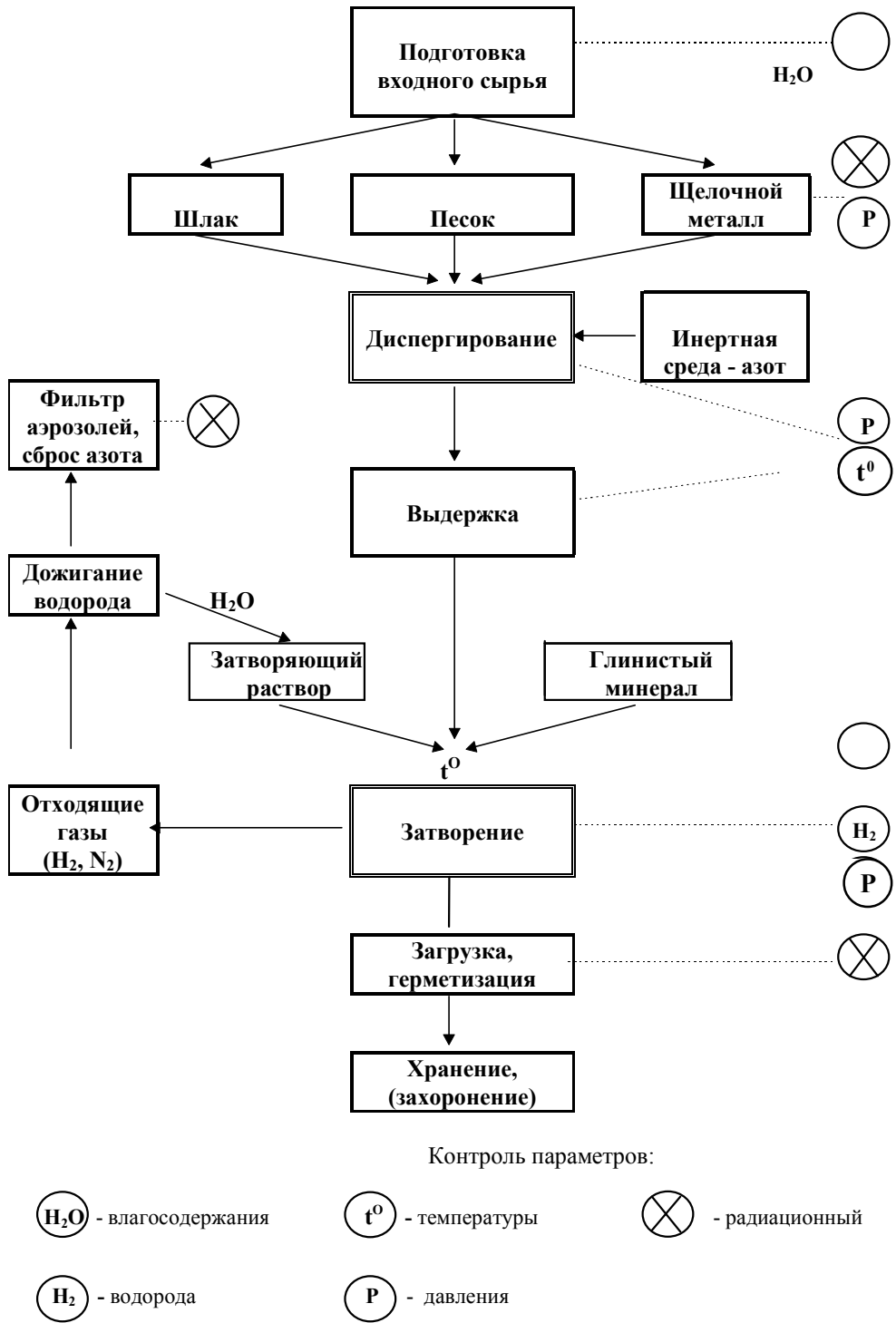


Рис. 1. Технологическая схема процесса переработки и кондиционирования РАО щелочных металлов

пределяется на поверхности инертного твердого вещества в виде тонкой пленки. Такими твердыми веществами могут быть, например, NaCl, Na₂CO₃, Na₂O, уголь, песок, глина, порошок металла, Al₂O₃, SiC. В зависимости от свойств и степени измельчения данные материалы могут поглощать различные количества натрия: от 2 до 30%, сохраняя при этом сыпучие свойства.

В зависимости от способа приготовления диспергированного натрия размеры его частиц существенно различны. Так, натриевый песок имеет размеры частиц $3 \cdot 10^{-3}$ - $3 \cdot 10^{-4}$ м [3]. Тонкодиспергированный натрий на поверхности твердых материалов с высокоразвитой поверхностью может достигать распределения 10^{-6} - 10^{-9} м.

Использование в качестве инертного носителя мелкомолотого металлургического гранулированного шлака позволяет в процессе диспергирования не только подготовить поверхность щелочного металла, но и одновременно решить вопрос формирования вяжущей системы для отверждения продуктов растворения в устойчивый шлакощелочной цементный камень (геоцемент).

Мелкомолотый гранулированный шлак, характеризующийся высокой удельной поверхностью (300-400 м²/кг), представляет собой аморфную смесь оксидов, химически инертных при низких температурах к щелочному металлу. Основной химический состав металлургических шлаков колеблется в пределах, % по массе: SiO₂ - 36-41; CaO - 34-45; Al₂O₃ - 7-17; MgO - 7-11; Fe₂O₃ - 0,4-2; MnO - 0,3-1.

В качестве технического средства для реализации процесса диспергирования был выбран диспергатор барабанного типа, предназначенный для среднего и тонкого помола с частицами размером 2-0,075 мм способом самоизмельчения. Измельчение материала в такой установке происходит под одновременным воздействием раздавливающих, ударных и истирающих усилий со стороны мелющих тел (частиц инертного носителя).

Процесс диспергирования не сопровождается выделением тепла, реализуется при рабочей температуре, близкой к температуре плавления перерабатываемого щелочного металла: $t_{исх.} = 100-120^{\circ}\text{C}$ для натрия; $t_{исх.} = 20-25^{\circ}\text{C}$ для сплава NaK.

Оптимальные соотношения между натрием и инертным носителем подобраны исходя из двух критериев: сыпучести конечного продукта и максимальной емкости по щелочному металлу.

В условиях диспергирования в инертной атмосфере при оптимальном соотношении щелочного металла и шлака образуется сыпучая тонкодисперсная смесь, содержащая до 20% масс. щелочного металла, характеризующаяся размерами частиц:

>1,6 мм	1-3%;	0,6-0,2 мм	23-36%;
1,6-0,6 мм	8-17%;	<0,2 мм	68-44%.

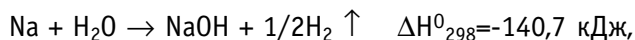
Оптимизация эксплуатационных условий работы диспергатора (состав инертного носителя; степень заполнения диспергатора; скорость и продолжительность вращения) позволяет реализовать процесс диспергирования в полунепрерывном и эффективном режимах.

Введение в состав инертного носителя до 20-30% масс. кварцевого песка повышает эффективность диспергирования и сыпучесть дисперсной смеси. Так, при соотношении шлака, песка и натрия 4:1:1 соответственно, полученная смесь легко транспортируется и сохраняет свою сыпучесть до 14 сут. в условиях хранения на воздухе (при относительной влажности 30-40%). При наличии постоянного перемешивания эта сыпучая смесь легко взаимодействует с реагентами (жидкими или газообразными) практически без диффузионных ограничений, что определяет возможность регулирования скорости взаимодействия.

РАСТВОРЕНИЕ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И ЗАТВОРЕНИЕ ВЯЖУЩЕЙ СИСТЕМЫ

На этапе растворения достигается химическое превращение щелочного металла в щелочь и одновременное формирование алюмосиликатной вяжущей системы.

Процесс сопровождается выделением водорода в газовую фазу и самопроизвольным разогревом реакционной массы за счет экзотермической реакции



и за счет гидратационного взаимодействия компонентов вяжущей системы.

Известно [9], что в жидкофазных процессах, основанных на растворении щелочного металла в крепком каустическом растворе, кинетика процесса лимитируется диффузией в пленке NaOH (продукт реакции) на поверхности частиц щелочного металла. Спокойное течение процесса при использовании высококонцентрированных щелочных растворов (на 2-3% ниже насыщения) представляет собой метастабильное состояние. Резкое повышение температуры, перемешивание раствора приводит к радикальному увеличению скорости процесса.

В тех процессах, где используют распыление через форсунки жидкого металла в объем крепкого каустического раствора [10], по мнению авторов [9], удастся избежать проблемы образования метастабильной пленки. Полная скорость процесса эффективно регулируется скоростью подачи щелочного металла, а не химическими и кинетическими (диффузионными) эффектами. Однако использование распыляющих устройств создает трудности в техническом обслуживании систем, особенно применительно к щелочным металлам, загрязненным продуктами окисления и другими примесями.

Использование диспергированного РАО щелочного металла на твердом инертном носителе решает проблему метастабильной пленки NaOH в процессе растворения щелочного металла, а также устраняет необходимость использования распыляющих устройств.

Процесс регулируется скоростью подачи диспергированного щелочного металла совместно с водой и контролируется содержанием водорода в газовой фазе.

Затворение первой порции дисперсной смеси щелочным раствором и последующее дозирование ее поочередно с водой (затворяющим раствором) проводят с таким расчетом, чтобы процесс окисления щелочного металла постоянно протекал в вязком концентрированном (50-65%) щелочном растворе.

Высокая щелочность реакционной массы, ее пастообразная консистенция за счет присутствия шлака, песка и глинистых компонентов обуславливают "мягкий", управляемый характер процесса затворения. Высокоразвитая площадь реакционной поверхности щелочного металла в виде тонкой пленки на поверхности шлака обеспечивает практически мгновенное окисление щелочного металла при введении его в вяжущую систему (щелочную реакционную массу).

Таким образом, в соответствии с законом Щукарева-Нернста, отражающим особенности гетерогенного растворения

$$dc/dt = DS_x(C_{\text{нас}} - C)/\delta V,$$

предлагаемый процесс реализуется на высокоразвитой площади реакционной поверхности (S_x), при минимальном градиенте концентраций ($C_{\text{нас}} - C$), в вязкой реакционной массе (малая величина коэффициента диффузии D), в условиях активного перемешивания (малая толщина диффузионного слоя δ), что определяет оптимальные кинетические параметры процесса, позволяет осуществлять окисление щелочного металла в регулируемом полунепрерывном режиме.

Проведение процесса затворения в соответствии с предлагаемым способом обеспечивает самопроизвольный разогрев реакционной массы до температуры, близкой к $90-100^{\circ}\text{C}$, что способствует активизации процесса схватывания вяжущей системы и формированию минералоподобных новообразований, прочно удерживающих радионуклиды.

Проведены предварительные эксперименты по использованию в качестве затворяющего раствора модельных систем, имитирующих жидкие радиоактивные отходы (ЖРО) атомных станций, содержащие NaNO_3 , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{NaOH}+\text{KOH}$, Na_3PO_4 , NaCl , сульфатол, Mn_2O_3 , Fe_2O_3 , фильтроперлит с общим солесодержанием 50-300 г/л. Введение ЖРО в затворяющий раствор открывает возможность одновременной переработки двух видов отходов.

ТВЕРДЕНИЕ И СВОЙСТВА ШЛАКОЩЕЛОЧНОГО ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

Химическая природа отходов, их основной радионуклидный состав, уровень удельной активности и наиболее распространенные способы первичной переработки - все это позволяет считать, что наиболее перспективными матричными материалами для иммобилизации продуктов переработки РАО щелочных металлов являются шлакощелочные цементы, в которых одним из основных исходных компонентов вяжущей системы являются растворы соединений щелочных элементов. Основными компонентами шлакощелочного цемента [11, 12] являются мелкомолотые гранулированные металлургические шлаки и соединения щелочных элементов. В состав этих цементов входят также различные добавки и, прежде всего, глинистые компоненты. Шлакощелочной цементный камень (геоцемент) отличается высокой устойчивостью к водным природным агрессивным средам, а, следовательно, и долговечностью [13,14].

Указанные компоненты вяжущей системы формируют в продуктах гидратации водостойкие соединения. Содержащиеся в вяжущем шлаковое стекло и минералы глины начинают взаимодействовать с едкими щелочами одновременно. Однако стекловидные силикаты интенсивнее гидратируются щелочами. На начальной стадии гидратации и твердения шлакощелочных вяжущих формирование структуры геоцементного камня обусловлено, в основном, образованием и кристаллизацией низкоосновных гидросиликатов и гидрогранатов. Щелочные и щелочно-щелочноземельные гидроалюмосиликаты вследствие их более медленной кристаллизации возникают на более поздних стадиях. Образуясь преимущественно в паровом пространстве, они заполняют его и способствуют возникновению прочных кристаллизационных контактов с первичными фазами, а также обуславливают формирование более однородной и плотной структуры [13]. Добавление в вяжущую систему природных или обожженных глин увеличивает наполнение геоцементного камня щелочными элементами в результате взаимодействия глин с едкими щелочами в естественных условиях или при гидротермальной обработке, образуя дополнительное количество кристаллических щелочных гидроалюмосиликатных новообразований. К ним относятся цеолитоподобные фазы типа гидронефелина ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), калиофелита ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), натролита ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), анальцима ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) и мусковита ($\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), которые повышают долговечность геоцементного камня.

Предварительный обжиг глинистых минералов при температуре 873 К и более интенсифицирует этот процесс в естественных условиях твердения, синтезируя водостойкое вещество состава анальцима.

Для образования наиболее водостойкого камневидного вещества, формирующегося в вяжущей системе, содержащей шлак, глинистый минерал и щелочь, необходимо, чтобы в исходном материале молярное отношение между содержащимися щелочью (в пересчете на Me_2O) и оксидом алюминия было бы близко к единице. Продукты вза-

имодействия глинистых частиц с едкими щелочами наряду с продуктами гидратации шлакощелочного вяжущего цементируют песчаные частицы заполнителя. Едкая щелочь, кроме взаимодействия с глинистыми частицами, химически активизирует поверхность песчаных частиц.

Так как глинистые частицы менее интенсивно взаимодействуют со щелочами, процесс их гидратации более продолжителен. В связи с этим геоцементный камень, содержащий радионуклиды цезия и натрия, со временем будет улучшать свои прочностные свойства, устойчивость к природным агрессивным средам и прочность фиксации радионуклидов цезия.

ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ РАО ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Приведенная на рис.1 пооперационная технологическая схема была реализована на экспериментальной установке с одноразовой загрузкой по щелочному металлу до 2 кг.

В качестве основных узлов установка включает:

- диспергатор в виде цилиндрической барабанной мельницы ($L/D=3,3$);
- затворитель в виде бака с мешалкой;
- стыковочный узел, обеспечивающий дозированную подачу дисперсной массы из диспергатора в затворитель;
- электроприводы диспергатора и затворителя с преобразователями частот вращения;
- бункер для исходных сыпучих сред;
- бак для затворяющего раствора;
- мерники-дозаторы жидких и сыпучих сред;
- подводы инженерных коммуникаций (инертный газ, вода);
- анализатор водорода.

Параметры процесса диспергирования:

Начальная температура - $\sim 20^{\circ}\text{C}$ (NaK), 120°C (Na).

Максимальная температура процесса- 40°C (NaK), 135°C (Na)

Оптимальный компонентный состав смеси: РАО щелочного металла -13% масс., шлак - 52% масс., песок - 13% масс., глинистый материал - 22% масс.

Скорость вращения барабана - 75 об/мин.

Максимальная продолжительность вращения - 25 мин.

Полученный продукт диспергирования характеризовался удовлетворительными сыпучестью и однородностью частиц.

Параметры процесса затворения:

Начальная температура процесса - $\sim 20^{\circ}\text{C}$.

Максимальная температура - 100°C .

Концентрация водорода перед сбросом в вентиляцию- до 4% об.

Условия проведения - инертная атмосфера.

Окончание процесса устанавливается по отсутствию H_2 в газовой фазе.

Стандартные образцы, изготовленные из полученной массы геоцементного теста, после твердения характеризуются следующими свойствами:

Плотность образцов геоцементного камня - $1,7-2,0 \text{ г/см}^3$.

Содержание натрия в образцах - $5,6-10,9\%$ масс.

Водотвердое отношение - $0,4-0,6 \text{ л/кг}$.

Механическая прочность на сжатие $\sim 7-19 \text{ МПа}$.

В 1 м^3 конечного продукта переработки может содержаться до 180-200 кг натрия (до 350 кг в пересчете на NaOH).

Исследования водоустойчивости отвержденных образцов показали величину скорости выщелачивания по Cs-137 - 10^{-4} - 10^{-5} г/см².сут.

Характеристики механической прочности и химической устойчивости полученных образцов удовлетворяют нормативным отечественным требованиям и требованиям МАГАТЭ для цементных компаундов.

Безопасность процесса обеспечивается следующими технологическими операциями: контролем водорода; продувкой инертным газом; дожиганием водорода с возвратом образующейся воды, содержащей тритий, в емкость для затворяющего раствора.

К достоинствам предлагаемой технологической схемы следует отнести:

- управляемость и контролируемость процесса;
- низкотемпературный характер технологических операций (<120⁰С);
- использование доступных материалов природного (каолин, песок) и техногенного происхождения (металлургический шлак);
- возможность осуществления процесса в полунепрерывном режиме, без использования крупногабаритного оборудования и операций нагрева и принудительного теплосъема реакционной массы;
- технологическая простота, возможность использования оборудования, имеющего высокую степень заводской готовности, разработанного для процессов цементирования РАО;
- возможность использования жидких радиоактивных отходов (ЖРО) в качестве затворяющего реагента (т.е. перерабатывать сразу два вида радиоактивных отходов);
- получение конечного продукта переработки в компактной форме труднорастворимых соединений, пригодных для экологически безопасного захоронения.

Список литературы

1. Принцип безопасности и технические критерии для подземного захоронения радиоактивных отходов высокого уровня активности // Серия изданий по безопасности №99. Нормы МАГАТЭ по безопасности. Международное агентство по атомной энергии. - Вена, 1990.
2. Положительное решение о выдаче патента № 97113190/25 (013981). Кл. 6 G 21 F 9/28, G 21 F 9/16. Приоритет от 31.07.97.
3. *Ситтиг М.* Натрий, его производство, свойства и применение. - М.: Госатомиздат, 1961. - 142 с.
4. Патент США № 4032614. Заявл. 20.10.75 № 624030, опубл. 28.06.77.
5. Патент Японии № 54-114473. Заявл. 27.02.73 № 20884, опубл. 06.09.79.
6. Патент США № 4234449. Заявл. 30.05.79 № 43855, опубл. 18.11.80.
7. *Коновалов Э.Е., Ластов А.И., Малумян И.В. и др.* Экологически безопасная локализация отходов радиоактивных щелочных металлов // Атомная энергия, 1991. - Т.70. - Вып.5. - С.307-310.
8. *Брауэр Г.* Руководство по неорганическому синтезу. - М.: Мир, 1985. - Т.3.
9. *Lutton Y.M., Colburn R.P., Welch F.* Sodium Removal and Decontamination of LMFBR Components for Maintenance. Atomic Energy Review. - 1980. - V.18. - №4. - P.815-892.
10. *Хаммер Р.Р., Льюис Л.К.* Обработка NaK из реактора EBR-1 с переводом в твердый продукт для хранения / В сб.: Материалы 1 конференции по дезактивации и снятию с эксплуатации радиоактивного оборудования. Е52. ЦНИИ АтомИнформ. - М.: Атомиздат, 1978. - Вып.3. - С.22-29.
11. *Глуховский В.Д.* Избранные труды. - Киев: Будивильник, 1992.
12. *Кривенко П.В., Пушкарева Е.К.* Долговечность шлакощелочного бетона. - Киев: Будивильник, 1993.
13. *Кривенко П.В.* Физико-химические основы долговечности шлакощелочного камня // Цемент. - 1990. - № 11. - С.2-4.

14. Коновалов Э.Е., Старков О.В., Мышковский М.П., Богданович Н.Г. Иммобилизация сорбированного на клиноптилолите Cs-137 в шлако-щелочном цементном камне (геоцементе)// Известия вузов. Ядерная энергетика. - 1997. - № 3. - С.33-35.

Поступила в редакцию 27.05.99.

ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО КОРРОЗИИ В ЖИДКИХ МЕТАЛЛАХ

В.А. Иванов, В.А. Соловьев

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



На основе анализа опубликованных работ систематизирован ход развития предмета коррозии конструкционных материалов в жидких металлах и выделены важнейшие этапы развития исследований.

Выбор конструкционных материалов, обеспечивающих эффективную и безопасную эксплуатацию ядерных энергетических установок (ЯЭУ) и других установок, использующих жидкометаллические теплоносители - актуальная задача материаловедения. Для ее решения важно знать коррозионные свойства конструкционных материалов, контактирующих с жидкими металлами, и их поведение как в нормальных эксплуатационных режимах, так и при аварийных ситуациях. С 50-х гг. по настоящее время накоплен обширный экспериментальный материал по коррозии в жидких металлах, который разбросан по многочисленным статьям в журналах, сборниках, препринтах и отчетах. В настоящее время назрела необходимость в создании экспертной системы по коррозии в жидких металлах и подведении теоретического фундамента под проектируемую базу знаний.

Создание теоретических основ коррозии в жидких металлах возможно по двум направлениям.

Первый - создание теории взаимодействия жидкого металла с поверхностью твердого тела, основываясь на первых принципах (основных законах физики и химии) и атомно-молекулярной структуре как твердого тела, так и жидкого металла. Этот путь представляется в настоящее время длительным, оторванным от практики, и коррозионисты, по-видимому, к нему просто не готовы.

Второй - отталкиваясь от практики коррозионных исследований, выявляя новые закономерности, получать математические зависимости коррозионных процессов, учитывающие основные явления, влияющие на конечный результат. Теоретический уровень коррозионных работ при этом регулярно повышается, что подтверждается публикациями с начала исследований в 50-е годы.

Чтобы выйти на фундаментальные исследования коррозии в жидких металлах полезно рассмотреть развитие исследований во времени [1]. Как и какими темпами достигалось повышение уровня знаний: эмпирический уровень (ЭУ) - теоретический уровень первый (ТУ) - и т. д? Какие связи существовали и существуют между отдельными разделами предмета? Какие методики изучения коррозии являются наиболее прогрессивными? Следовательно, назрела необходимость в системном исследовании этой области знания.

Общий ход развития исследований по коррозии в жидких металлах систематизирован на схеме (рис.1) и может быть прослежен с учетом основных связей.

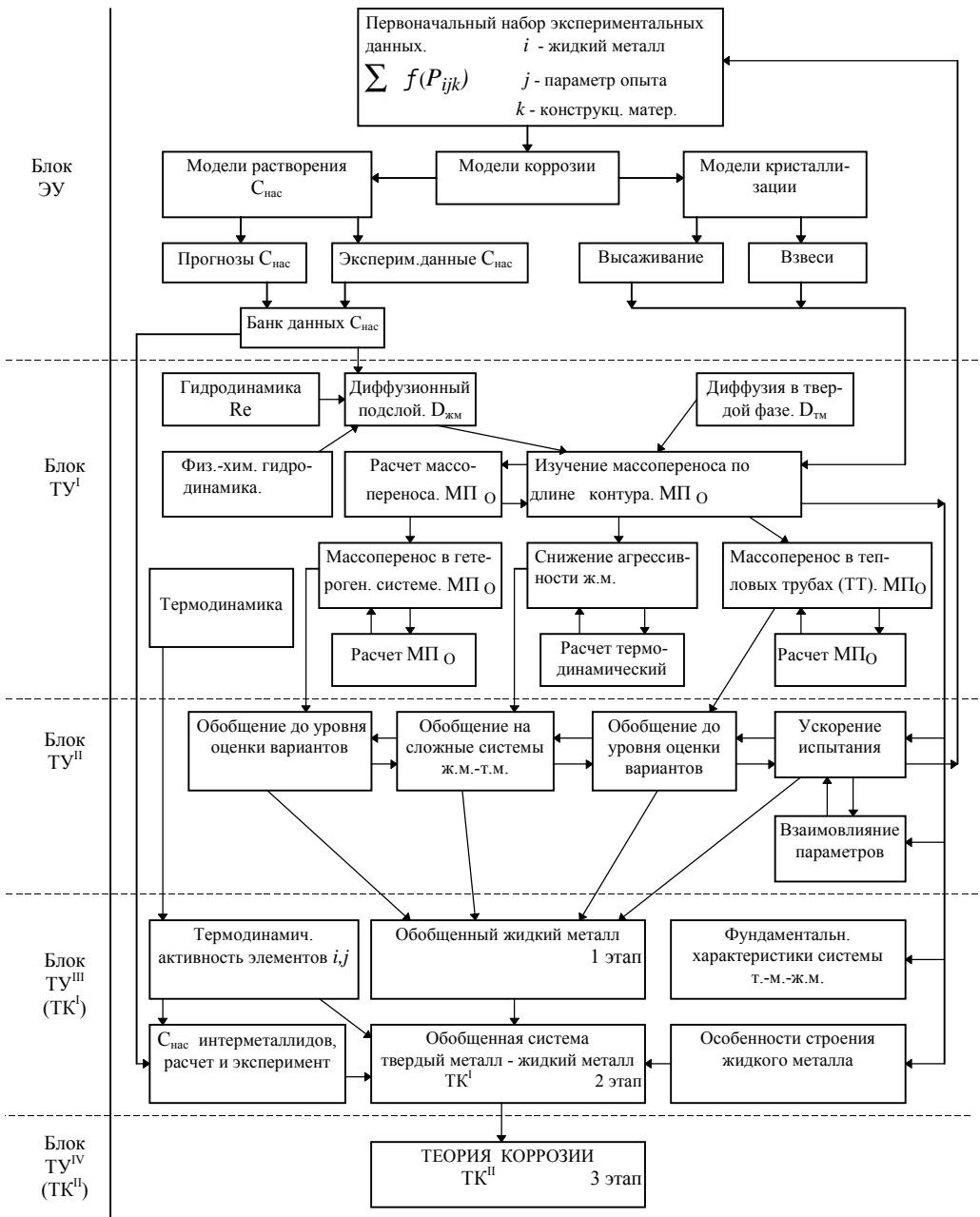


Рис.1. Развитие исследований по коррозии в жидких металлах

Базой первого этапа (ЭУ) явилось получение для различных жидких металлов (натрий, натрий-калий, литий, ртуть, свинец-висмут) зависимостей скорости коррозии (массопереноса) от длительности опыта, его температуры, скорости потока жидкого металла, легирования сталей, содержания неметаллических примесей в жидком металле [2, 3]. При этом исследователи опирались на данные соседних областей знания, в первую очередь, на физическую химию, закономерности диффузии в твердом теле, диаграммы состояния. Но не только привлечение ряда разделов сформировавшихся уже наук придает предмету коррозии признаки научной теории. И сам предмет коррозии в своем развитии использует те или иные научные, теоретические концепции, разрабатывает,

углубляет и продвигает их применительно к новым, своим условиям, новому содержанию.

Переход ко второму этапу (ТУ') связан с тем, что исследователи во главу угла поставили количественные закономерности изучаемых ими процессов и, в первую очередь, закономерности массопереноса как характеристики, в наиболее общей форме отражающей физико-химические основы процесса коррозии [4, 5]. Первые работы ТУ' связаны с применением в коррозионных исследованиях законов гидродинамики, а вскоре - и физико-химической гидродинамики [6].

Основным достижением второго этапа (ТУ') явились исследования массопереноса в целом по замкнутому контуру [7]. Эти исследования позволили связать разрозненные ранее детальные исследования частных вопросов. Именно здесь стали возможны расчеты массопереноса по замкнутому контуру, придающие новое качество результатам исследований. Такой подход позволил с единой точки зрения взглянуть на коррозионные процессы в таких, внешне различающихся случаях, как гетерогенная по конструкционным материалам жидкометаллическая система и жидкометаллические тепловые трубы, и предложить методы расчета массопереноса в них. Эти работы дали также возможность по-новому взглянуть на принципы снижения агрессивности жидких металлов и придали новое качество исследованию кристаллизации и растворения металлических элементов по длине неизотермической системы.

Сложнее оказалось перейти к работам второго теоретического уровня (ТУ''). До сих пор таких работ по жидкометаллической коррозии насчитывается около полутора десятков (из ~1500 сообщений) во всей мировой литературе. Это объясняется, наверное, не только сложностью задачи, но и в меньшей степени неустойчивостью конъюнктуры.

Вопрос об ускоренных испытаниях, на первый взгляд, несколько обособлен от перечисленных ранее, но это не так. На данном уровне (ТУ'') коррозионных исследований вопрос ускоренных испытаний приобретает экспериментально-расчетную обоснованность, фактически только здесь происходит логическая разработка методики ускоренных испытаний. Разработка методологии ускоренных испытаний позволяет осуществить более строгий подход от отдельных разработок по гетерогенному массопереносу, снижению агрессивности теплоносителей, массопереносу в тепловых трубах - к оценке работоспособности гетерогенного по конструкционным материалам контура охлаждения, к оценке работоспособности, например, таких систем как «ниобий - натрий», «свинец - литий - сталь» и т.п., к оценке ресурсной работоспособности тепловых труб.

Уровень работ ТУ''' - третий теоретический уровень работ, вероятно, следует интерпретировать как первый этап (или уровень) развития теории коррозии в жидких металлах (ТК'). Здесь просматривается серия исследовательских разработок высокого (по необходимости) качества.

Первое - это создание модели обобщенного жидкого металла - теплоносителя (с коррозионной точки зрения), включающей особенности физико-химических реакций всех применяемых в настоящее время жидкометаллических теплоносителей от лития до ртути и свинца, а также, по возможности, и тех жидких металлов, которые могут быть использованы в таком качестве: галлий, серебро...

Второе - определение состава (перечня) фундаментальных характеристик коррозионной системы (твердое тело - жидкий металл) и их экспериментально-расчетное получение. Сюда входят: коэффициенты диффузии металлических и неметаллических элементов в жидких и твердых металлах и сплавах; константы массопереноса; константы растворения; активности элементов, составляющих конструкционный материал; активности элементов, составляющих жидкометаллический теплоноситель; данные по растворимости как чистых компонентов, так и сплавов и интерметаллических соединений...

Третье - изучение применительно к поведению теплоносителя в неизотермической системе особенностей структуры жидких металлов и находящихся в них примесей, определяющих кристаллизацию растворенных элементов и функционирование малоатомных образований типа кластеров.

Четвертое - создание, с учетом первых трех позиций, обобщенной модели взаимодействия в системе конструкционный материал - жидкий металл.

Следует отметить, что к блоку ТУ"" (ТК') относятся работы, сущность и направление которых в некоторой степени просматривается уже сегодня, а небольшая часть теоретических исследований выполнена или выполняется.

В настоящее время имеются все условия для создания, по крайней мере, банка данных исследований по коррозии в жидких металлах, который, с одной стороны, - поможет упорядочить экспериментальные сведения, как накопленные в коррозионной лаборатории ФЭИ, так и опубликованные результаты других лабораторий, а, с другой стороны - будет полезным при разработке теории коррозии в жидких металлах. Банк экспериментальных данных и база уже имеющихся знаний позволяет создать хорошую экспертную систему по коррозии в жидких металлах.

Список литературы

1. *Иванов В.А., Соловьев В.А.* Методика развития исследований коррозии в жидких металлах: Препринт ФЭИ - 1751. — Обнинск: ФЭИ, 1985. - 18 с.
2. *Баландин Ю.Ф., Марков В.Г.* Конструкционные материалы для установок с жидкометаллическими теплоносителями. — Л.: Судпромгиз, 1961. - 207 с.
3. *Невзоров Б.А.* Коррозия конструкционных материалов в натрии. — М.: Атомиздат, 1968. - 160с.
4. *Субботин В.И., Ивановский М.Н., Арнольдов М.Н.* Физико-химические основы применения жидкометаллических теплоносителей. — М.: Атомиздат, 1970. - 295 с.
5. *Невзоров Б.А., Зотов В.В., Иванов В.А. и др.* Коррозия конструкционных материалов в жидких щелочных металлах. — М.: Атомиздат, 1977. - 264 с.
6. *Иванов В.А., Старков О.В.* Растворение нержавеющей сталей в потоке лития // Атомная техника за рубежом. - 1979. - №10. - С. 9 - 13.
7. *Ивановский М.Н., Пышин И.В., Шимкевич А.Л.* Математическое моделирование процессов массопереноса в неизотермических циркуляционных контурах с жидкометаллическим теплоносителем. // Кинетическая теория процессов переноса при испарении и конденсации: Материалы международной школы-семинара (Минск, сентябрь 1991). — Минск, 1991. - С. 85 - 87.

Поступила в редакцию 25.05.99.

УДК 621.039.553

О ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОМ ПОДОБИИ ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЦИРКУЛЯЦИОННЫХ КОНТУРОВ

А.Л. Шимкевич, Б.А. Шматко

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



Обсуждается критерий физико-химического подобия циркуляционных контуров Su [1, 2], который для простейшего контура длиной l и диаметром

трубопроводов d имеет вид: $Su = \frac{4l}{3d} Sc^{-2/3} Re^{-1/2}$. Анализируются результа-

ты численных экспериментов по моделированию полей термодинамической активности кислорода в свинцово-висмутовом теплоносителе при наличии потоков компонентов конструкционных материалов. Их сравнение с экспериментальными данными, полученными в неизотермических контурах, обосновывает область допустимых активностей (ОДА) при эксплуатации теплопередающей системы.

ВВЕДЕНИЕ

Принципиальные аспекты выбора теплоносителя для перспективной ядерной энергетики следующего поколения достаточно ясны. Это – высококипящий, негорючий, жидкий металл, исключающий потерю теплоносителя из ядерного реактора и обеспечивающий естественную циркуляцию. Таким теплоносителем является эвтектический сплав свинца и висмута и, в перспективе, жидкий свинец. Вместе с тем, физико-химическое обоснование и экспериментальные данные на сплаве свинец-висмут не могут быть перенесены автоматически на свинец. Это обусловлено, по крайней мере, двумя причинами [3-5].

Одна из них заключается в том, что характер окисления конструкционных материалов в свинце коренным образом отличается от кинетики окисления этих же материалов в эвтектическом сплаве свинец-висмут. Так, например, в экспериментах наблюдается высокоскоростное, практически линейное во времени окисление в свинце сталей перлитного класса, используемых в парогенераторах. Возможно, это связано с образованием тонкодисперсной системы плюмбоферритов в свинце. Если это подтвердится экспериментально, то остро встанет вопрос о выборе материалов контура, что повлечет за собой необходимость создания принципиально других систем защиты от коррозии, очистки контуров и т.д.

Второе обстоятельство, затрудняющее или исключающее перенос данных с одного теплоносителя на другой, обусловлено отсутствием критериев подобия физико-химических процессов в жидкометаллических контурах. Поэтому для анализа процессов коррозии и массопереноса конструкционных материалов в жидкометаллических теплоносителях ЯЭУ и сравнения различных циркуляционных систем введен безразмерный параметр Su [1], который назван в монографии [2] критерием Субботина.

© А.Л. Шимкевич, Б.А. Шматко, 1999

МОДЕЛЬ НЕРАСПАДАЮЩЕГОСЯ МОЛЯ

В общем случае, при расчете массопереноса в циркуляционной системе необходимо решить уравнение конвективного переноса масс [6], которое для контура с характерным размером трубопроводов d и средней скоростью теплоносителя v можно преобразовать к виду [1]:

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} + \frac{v}{d} \left[\frac{\rho}{W} \cdot \nabla' C_i - Sc^{-1} \cdot Re^{-1} \cdot \nabla'^2 C_i \right] = Q_i(\beta, \tau), \tag{1}$$

где $C_i(\beta, \tau)$ - концентрация транспортируемой примеси i -го вида в пространственной точке с радиус-вектором β в момент времени τ , m^{-3} ; $\nabla'(\beta)$ - вектор скорости теплоносителя, $m \cdot c^{-1}$; D_i – коэффициент диффузии примеси i -го вида в жидком металле, $m^2 \cdot c^{-1}$; ∇' - градиент m^{-1} ; $Q_i(\beta, \tau)$ - источник (или сток) i -ой примеси в пространственно-временной точке (β, τ) , $m^{-3} \cdot c^{-1}$; $\rho \equiv \beta/d$, $W \equiv v/v$, $Sc \equiv \nu/D$ - критерий Шмидта; $Re \equiv vd/\nu$ - критерий Рейнольдса.

Для жидкометаллических теплоносителей $Sc \gg 1$ [7]. Поэтому при $Re \gg 1$ можно пренебречь молекулярной диффузией примеси в направлении течения металла. Тогда диффузионный перенос масс в вязком подслое на границе с конструкционными материалами и в твердом теле можно рассматривать как поверхностный источник примеси и представить в виде:

$$Q_{if}(x, \tau) = \frac{dF(x)}{dV} \cdot \frac{D_{iv}}{\delta_D(x)} [C_{if}(x, \tau) - C_{iv}(x, \tau)], \tag{2}$$

где $dF(x)/dV$ – удельная площадь поверхности конструкционных материалов, контактирующих с жидкометаллическим теплоносителем, в зависимости от координаты x , m^{-1} .

Левая часть транспортного уравнения (1) выражает изменение содержания примеси i -го вида в “элементарном” объеме жидкого металла, перемещающемся в потоке теплоносителя, поэтому для такого “нераспадающегося моля” можно записать кинетическое уравнение в форме

$$\frac{dC_{iv}}{d\tau} = \frac{dF(x)}{dV} \cdot \frac{D_{iv}}{\delta_D(x)} [C_{if}(x, \tau) - C_{iv}(x, \tau)]. \tag{3}$$

Если характерное время изменения поверхностной концентрации C_{if} больше времени обращения теплоносителя по контуру $\Delta\tau = \int_0^l (dx/v(x))$, то можно выразить формулой $d\tau=dx/v(x)$ время прохождения “нераспадающимся молям” участка контура длиной dx и преобразовать уравнение (3) к виду:

$$\frac{dC_{iv}}{dx} = \frac{dF(x)}{dV} \cdot St_i(x) \cdot [C_{if}(x) - C_{iv}(x)], \tag{4}$$

где $St_i(x) = D_i / (\delta_D(x) \cdot v(x))$ - диффузионно-динамический критерий Стентона.

Вводя безразмерную координату $\xi = x/l$ (l – длина контура), получаем [1]:

$$\frac{dC_{iv}}{d\xi} = Su_i(\xi) [C_{if}(\xi) - C_{iv}(\xi)], \tag{5}$$

где безразмерный параметр $Su_i \equiv l \cdot St_i \cdot (dF/dV)$ имеет смысл критерия подобия циркуляционных контуров относительно физико-химического состояния примеси i -го вида в

потоке теплоносителя для анализа процессов массообмена и проектирования теплопередающих систем с оптимальными ресурсными характеристиками [2].

Для простейшего контура длиной l с трубопроводом диаметра d число Su_i имеет вид:

$$Su_i = \left(4l/3d\right) Sc_i^{-2/3} Re^{-1/2}. \quad (6)$$

Из уравнения (5) следует, что если число $Su \ll 1$, то распределение примеси по длине контура является изоконцентрационным [8]. Напротив, при $Su \geq 1$ распределение примеси в ядре потока теплоносителя по длине контура заметно отличается от изоконцентрационного.

Учитывая замкнутость циркуляционного контура, критерию Su можно придать также смысл релаксационного числа подобия, обратная величина которого равна числу циклов обращения металла по контуру, необходимых для установления динамического равновесия в системе "конструкционные материалы - теплоноситель".

Если геометрически сложный контур на любом участке (индекс k) можно представить суперпозицией односвязных ветвей m -го вида, между которыми осуществляется обмен теплоносителем, например, пучок труб парогенератора, то гидродинамическим критерием подобия циркуляционных контуров относительно физико-химического состояния примеси является параметр

$$\overline{Su}_i = \sum_{k,m} (Su_i)_{km} (G_{km}/G), \quad (7)$$

где $(Su_i)_{km} \equiv \left(4l_{km}/3d_{km}^{3TM}\right) Sc_i^{-2/3} Re_{km}^{-1/2}$; G - расход теплоносителя по контуру; G_{km} - расход теплоносителя по m -ой ветви k -го участка контура; l_{km} - длина m -ой ветви на k -том участке; Re_{km} - число Рейнольдса для m -ой ветви k -го участка контура.

Таким образом, критерий Su выражает характер стационарного равновесия распределения примеси по длине контура и время релаксации возмущенных примесных состояний в зависимости от гидродинамических факторов циркуляционного контура. В случае жидкометаллических контуров с характерными значениями безразмерных параметров: $l/d \sim 10^3$, $Sc \sim 10^2$, $Re \sim 10^4$, критерий Su , как следует из формулы (6), по порядку величины равен единице. Следовательно, распределение примесей по длине реального жидкометаллического контура может быть неизоконцентрационным. Поэтому при расчете массопереноса в такой системе необходимо учитывать влияние гидродинамики контура в целом.

ОБЛАСТЬ ДОПУСТИМЫХ АКТИВНОСТЕЙ КИСЛОРОДА

На рис.1 представлены расчетные поля термодинамической активности примеси кислорода в экспериментальном неизотермическом свинцово-висмутовом контуре, обусловленные взаимодействием паров воды с расплавом для разных значений отношения P_{H_2O}/P_{H_2} . Такие расчеты важны для диагностики массопереноса в контурах и мониторинга технологических процессов методами активометрии [8-10] при сравнении с данными коррозионных испытаний материалов в жидкометаллических теплоносителях. Эти испытания, как правило, проводятся в несколько стадий и методологически отличаются друг от друга [11]

- Сначала коррозионная стойкость материала оценивается при испытаниях в статических условиях путем выдержки тестируемых образцов в жидком металле при заданной температуре. Определяется равновесная растворимость металла в расплаве.
- На втором этапе исследование коррозионной стойкости проводится в конвекци-

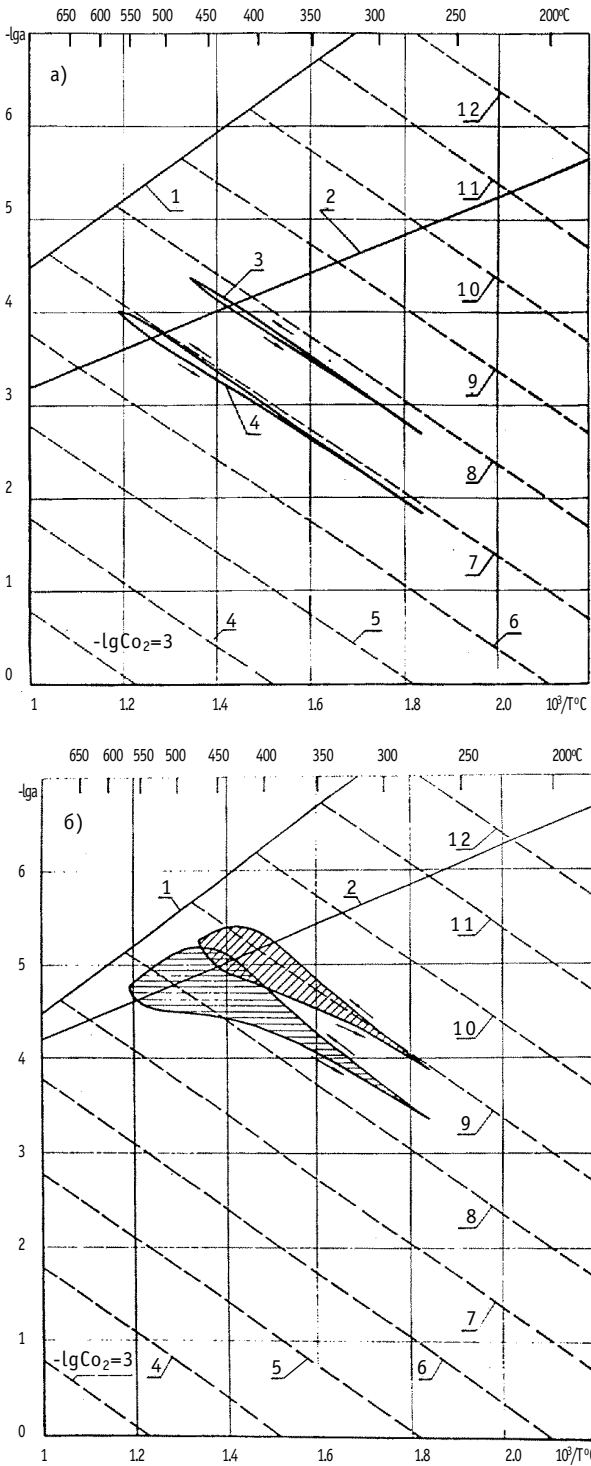


Рис. 1. Расчет полей логарифма активности кислорода в свинцово-висмутовом контуре для двух диапазонов температур: 270-470 °С (3), 270-570 °С (4) и расходе теплоносителя $G = 10^3$ кг/ч. 1 – a_{min} , 2 – равновесная активность кислорода при $P_{H_2O}/P_{H_2} = 10$ (а) и 1 (б)

онных петлях. Методика испытаний отличается заданием перепада температур и наличием конвекции расплава.

Наиболее важными считаются коррозионные испытания (на третьем этапе) в циркуляционных контурах, где имитируются температуры и скорости теплоносителя, характерные для натуральных установок.

Практически на всех этапах испытаний возникают вопросы их адекватности по условиям эксперимента и правомерности использования полученных экспериментальных данных для реакторных установок или сравнимости результатов испытаний на различных стендах и возможного взаимного влияния конструкционных материалов на их коррозионную стойкость в замкнутой циркуляционной системе и др.

Именно поэтому необходима разработка критериев подобия циркуляционных контуров с точки зрения основных физико-химических процессов, протекающих между материалами контура и теплоносителем.

Анализ уравнения (7) показывает, что при имитации реального контура ЯЭУ экспериментальные стенды для коррозионных испытаний должны включать не только весь набор реальных конструкционных материалов, но и их реальное распределение по температурам. Интегральный параметр F/V (отношение площади поверхности материалов к объему теплоносителя) является важной характеристикой подобия контуров, но когда в контуре используется 5–6 разных материалов, определяющую роль играют дифференциальные параметры подобия dF/dV и dV/dT . Поэтому трудно переоце-

нить заслуги профессора И.П. Засорина по внедрению специальных стендов-имитаторов в практику коррозионных испытаний материалов в свинцово-висмутовом теплоносителе. Эти стенды имеют не только полный набор материалов ЯЭУ [11], но и адекватное дифференциальное распределение по температурам dF/dT [3].

Для контроля коррозионных испытаний циркуляционные стенды с теплоносителем свинец-висмут оснащаются приборами-активометрами (рис.2). Эти датчики, как правило, устанавливаются в окрестности максимальной температуры теплоносителя, отвечающей минимальной активности кислорода в неизотермическом контуре.

Отличительной особенностью созданных активометров является высокая термостойкость таблеточных электролитов [9]. Использование жидкометаллического эталонного электрода из висмута, насыщенного кислородом, позволяет снизить поляризацию твердого электролита и таким образом уменьшить рабочую температуру датчика до 280°C в условиях гарантированной погрешности измерений $<10\%$. Промышленные образцы имеют 4 уровня защиты и исключают протечки теплоносителя из контура через корпус датчика при давлениях теплоносителя до 60 атм. В условиях эксплуатации на реакторных петлях с теплоносителем свинец-висмут не отмечено влияния радиационного облучения на метрологические характеристики твердоэлектролитных датчиков кислорода в течение 70 тыс. ч [9].

Рассчитывая на ЭВМ уравнение конвективного переноса масс (5), можно построить распределение концентраций технологических примесей по длине произвольного контура с любыми геометрическими, гидродинамическими и термодинамическими характеристиками, а также распределение потоков компонентов конструкционных сталей, которые взаимодействуют сложным образом с неметаллическими примесями вследствие взаимного влияния различных частей замкнутой циркуляционной системы друг на друга. Наряду с этим, непрерывный контроль термодинамической активности кислорода в теплоносителе свинец-висмут твердоэлектролитными сенсорами позволяет прогнозировать развитие процессов коррозии и массопереноса. Для этого широкое применение нашла диаграмма a_0 -с-Т-Е (активность-концентрация-температура-ЭДС) [2-5, 10, 11].

Такая диаграмма a_0 -с-Т-Е представлена на рис. 3 для активометра с висмутовым электродом сравнения [12]. Она ограничена снизу линией $a_0 = 1$ (насыщение теплоносителя кислородом), а сверху – минимальной активностью кислорода a_{\min} в теплоносителе,

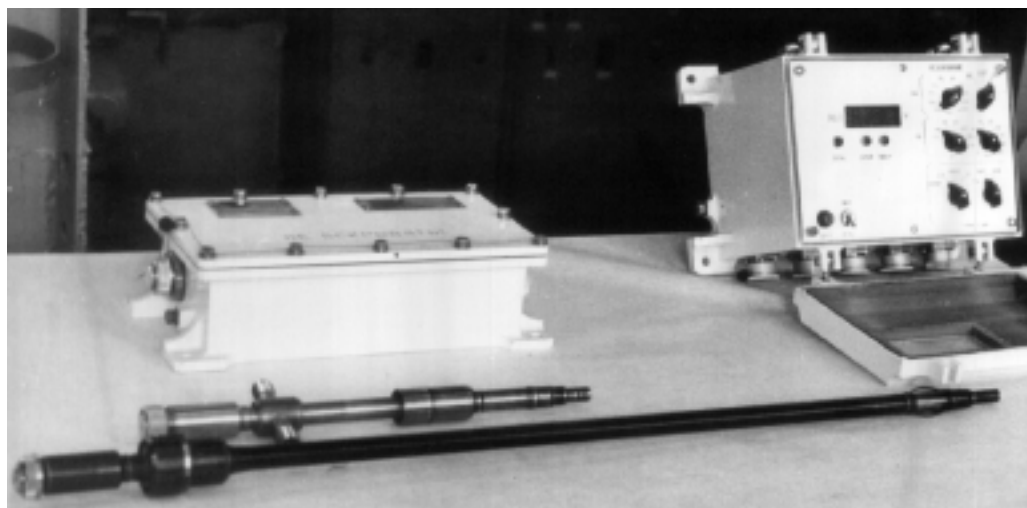


Рис. 2. Промышленный прибор-активометр

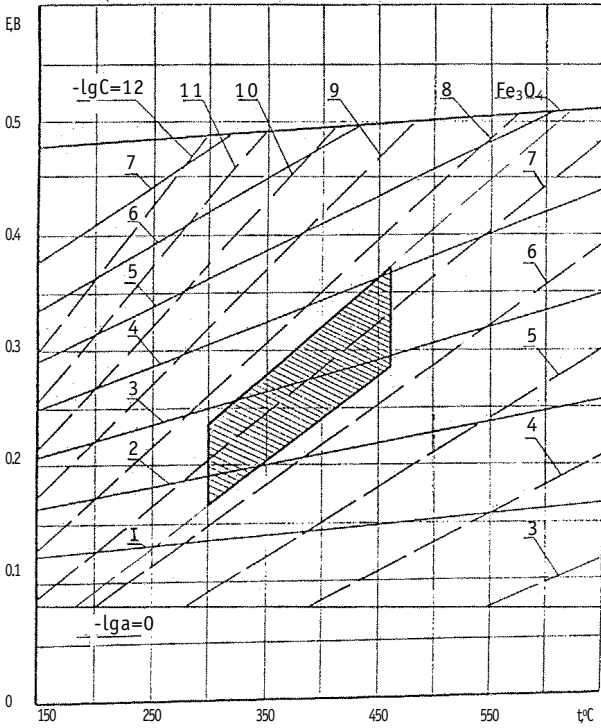


Рис. 3. Область допустимых активностей (ОДА) кислорода, ограниченная на диаграмме a_0 -с-Т-Е изотермами 300 и 470°C и линиями изоконцентрации кислорода при $a_0 = 1$ для минимальной температуры стенки контура $T_{min} = 180^\circ\text{C}$ и $a_0 = a_{min}$ для максимальной температуры стенки контура $T_{max} = 620^\circ\text{C}$

включает как забивание холодных участков контура вследствие кристаллизации оксидов сплава, так и повышенную коррозию материалов контура в условиях $a_0 < a_{min}$, когда теплоноситель не располагает кислородом для формирования оксида железа Fe_3O_4 и "залечивания" дефектных окисных пленок на сталях. Для иллюстрации на рис. 4а показан длительный (~ 1500 ч) период эксплуатации стенда при поддержании актив-

обозначающей равновесие расплава с твердой фазой оксида железа Fe_3O_4 при $a_{\text{Fe}} = 1$. Этот оксид является основой защитных покрытий на сталях. Линии изоконцентрации кислорода представлены через один порядок в диапазоне 10^{-3} ÷ 10^{-12} вес %, а линии изоактивности – в диапазоне 1 ÷ 10^{-7} .

На диаграмме выделена область допустимых активностей (ОДА) кислорода в диапазоне рабочих температур прибора-активометра 300 - 470°C в контуре с предельными температурами 180°C на стенке парогенератора и 620°C на оболочке ТВЭЛ. Сверху ОДА ограничена линией изоконцентрации, опущенной из точки 620°C на линии $a_0 = a_{min}$. Снизу область допустимых активностей ограничена линией изоконцентрации кислорода, восходящей из точки 180°C на линии насыщения сплава $a_0 = 1$.

Поддержание активности кислорода в допустимой области ис-

Таблица 1
Зависимость удельных потоков кислорода от температуры горячей части стенда

$T_{max}, ^\circ\text{C}$	370		500		550		600		660	
Скорость усвоения O_2	$w \cdot 10^3$ г/ч	%	$w \cdot 10^3$ г/ч	%	$w \cdot 10^3$ г/ч	%	$w \cdot 10^3$ г/ч	%	$w \cdot 10^3$ г/ч	%
Весь контур	1,10	100	5,99	100	11,83	100	24,83	100	43,70	100
Горячая зона контура	0,06	5,7	1,26	21,1	3,11	26,3	6,92	27,9	14,08	32,2
Горячие рекуператоры	0,20	18,6	2,22	37,1	4,72	39,9	10,47	42,2	17,87	40,9
Промежуточ. рекуператор	0,24	22,2	1,21	20,2	2,14	18,1	4,32	17,4	6,42	14,7
Холодный рекуператор	0,22	20,3	0,51	8,5	0,62	5,3	0,85	3,4	1,04	2,4
$\bar{q}, \text{г/м}^2\text{ч}$	$0,05 \cdot 10^{-3}$		$0,93 \cdot 10^{-3}$		$2,29 \cdot 10^{-3}$		$5,09 \cdot 10^{-3}$		$10,35 \cdot 10^{-3}$	

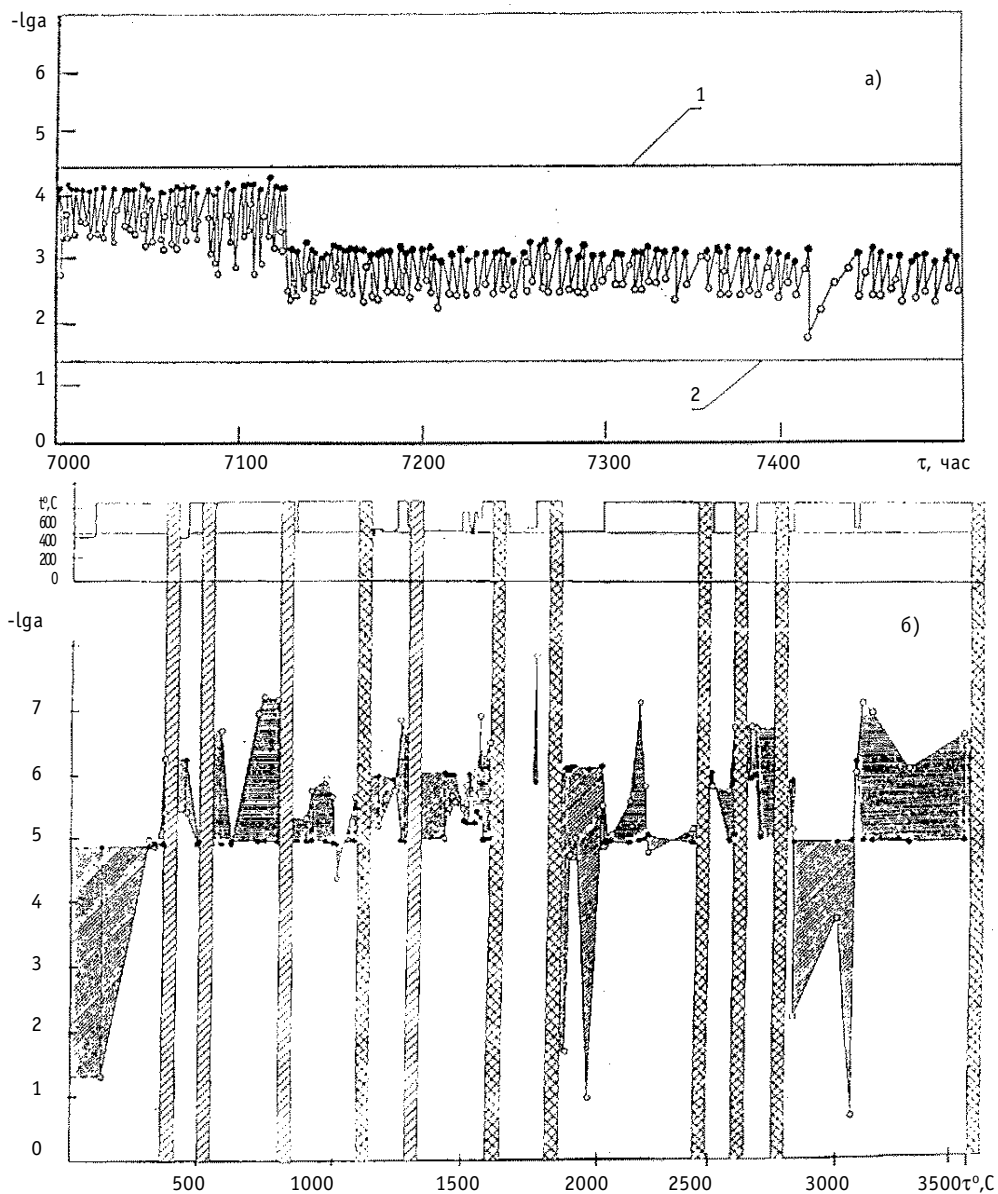


Рис. 4. Экспериментальная зависимость логарифма активности кислорода и температуры от времени эксплуатации стенда при поддержании активности кислорода между верхним (1) и нижним (2) пределами ОДА (а): • - подача кислорода в ванну насоса, и при проведении "предельного эксперимента" (б): • - минимально-допустимая активность кислорода; ■ - положительный перепад окислительного потенциала; ▨ - отрицательный перепад окислительного потенциала теплоносителя; ▩ - остановки стенда, несвязанные с проливом теплоносителя через стенки контура; ▧ - остановки стенда, связанные с проливом теплоносителя через стенки контура

ности кислорода в оптимальной области с помощью впрысков газообразного кислорода над ванной центробежного насоса [10].

Ниже в табл.1 приведена зависимость удельных потоков кислорода ($г/м^2 \cdot ч$) от температуры горячей части стенда. Холодная часть стенда поддерживалась при постоянной температуре $260^{\circ}C$, контур был изготовлен из стали ЭИ-732 и предварительно за-пассивирован при температурах $300-400^{\circ}C$.

Напротив, при раскислении теплоносителя ниже допустимого уровня активности происходит интенсивное коррозионно-эрозионное разрушение сталей. Так, на рис. 4б показана динамика поведения материалов контура в случае глубокого водородного раскисления сплава свинец-висмут в циркуляционном стенде [13].

ВЫВОДЫ

1. Критерий Субботина Su выражает характер стационарного распределения примеси по длине контура и время релаксации возмущенных примесных состояний в зависимости от гидродинамических факторов циркуляционного контура.

2. Необходимым условием нормальной эксплуатации циркуляционных стендов с тяжелым теплоносителем является их оснащение приборами-активометрами. Датчики, как правило, устанавливаются в области максимальной температуры теплоносителя, где наблюдается минимальная активность кислорода в неизотермическом контуре.

3. Непрерывный контроль термодинамической активности кислорода в теплоносителе твердоэлектродными сенсорами позволяет прогнозировать развитие процессов коррозии и массопереноса. Для этого широкое применение нашла диаграмма a_0 - c - T - E (активность-концентрация-температура-ЭДС).

4. Поддержание активности кислорода в допустимой области исключает как забивание холодных участков контура вследствие кристаллизации оксидов сплава, так и повышенную коррозию материалов контура в условиях $a_0 < a_{\min}$, когда теплоноситель не располагает кислородом для формирования оксида железа Fe_3O_4 и "залечивания" дефектных оксидных пленок на сталях.

5. Напротив, при раскислении теплоносителя ниже допустимого уровня активности существенно возрастает вероятность коррозионно-эрозионных повреждений материалов, особенно в местах возмущения потока теплоносителя.

Список литературы

1. *Ивановский М.Н., Морозов В.А., Шимкевич А.Л., Шматко Б.А.* Моделирование процессов массопереноса в жидкометаллических контурах: Препринт ФЭИ-1269, 1982.
2. *Таланчук П.М., Шматко Б.А., Заика Л.С., Цветкова О.Е.* Полупроводниковые и твердоэлектродные сенсоры. - Киев: Техника, 1992.
3. *Громов Б.Ф., Субботин В.И., Тошинский Г.И.* Применение расплавов эвтектики свинец-висмут и свинца в качестве теплоносителя ЯЭУ//Атомная энергия. - 1992. - Т.73. - №1. - С.19.
4. *Громов Б.Ф., Шматко Б.А.* Физико-химические свойства расплавов свинец-висмут// Ядерная энергетика. - 1996. - №4. - С. 35.
5. *Громов Б.Ф., Шматко Б.А.* Окислительный потенциал расплавов свинец-висмут// Ядерная энергетика. - 1997. - №6. - С. 14.
6. *Ландау Л.Д., Лившиц Е.М.* Механика сплошных сред. - М.: ГИТЛ, 1954.
7. *Чиркин В.С.* Теплофизические свойства материалов. - М.: ГИФМЛ, 1959.
8. *Шимкевич А.Л., Шматко Б.А.* Моделирование физико-химических процессов в свинцово-висмутовых контурах. Тяжелые жидкометаллические теплоносители в ядерных технологиях: Тезисы докладов.- Обнинск: ФЭИ, 1998.
9. *Блохин В.А. и др.* Опыт создания и эксплуатации твердоэлектродных активометров кислорода в теплоносителе свинец-висмут. Тяжелые жидкометаллические теплоносители в ядерных технологиях: Тезисы докладов. - Обнинск: ФЭИ, 1998.
10. *Шматко Б.А., Блохин В.А., Шимкевич А.Л.* Диагностика коррозии и контроль технологических процессов методами активометрии в теплоносителе свинец-висмут. Тяжелые жидкометаллические теплоносители в ядерных технологиях: Тезисы докладов. - Обнинск: ФЭИ, 1998.
11. *Беломытцев Ю.С., Громов Б.Ф., Рыжков А.Н., Русанов А.Е.* Опыт создания и выбора конструктивных материалов и защитных покрытий для ЯЭУ с теплоносителем свинец-висмут/ Вкн. : ГНЦРФ-ФЭИ им. А.И. Лейпунского - 50 лет. - Обнинск: ФЭИ, 1996. - С. 334.

12. *Блохин В.А., Бudyлов Е.Г.* Жидкометаллические электроды сравнения для датчиков кислорода: Тез. докл. межотраслевой конференции МАЭП СССР, ФЭИ "Теплофизика-91", 12-15 ноября 1991. Исследование жидких металлов в народном хозяйстве: Тезисы докладов. - Обнинск, 1993. - С. 129.

13. *Шматко Б.А., Логинов Н.И., Русанов А.Е., Шимкевич А.Л.* Концепция бескислородной технологии тяжелых теплоносителей. Тяжелые жидкометаллические теплоносители в ядерных технологиях: Тезисы докладов. - Обнинск: ФЭИ, 1998.

Поступила в редакцию 25.05.99.

ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ РАСХОДОМЕРЫ ДЛЯ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СПЛАВА СВИНЕЦ-ВИСМУТ

Н.И. Логинов

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



Рассматриваются методы исключения влияния контактного электрического сопротивления между эвтектическим сплавом свинец-висмут и стенкой трубопровода из нержавеющей стали, препятствующего применению широко известных электромагнитных расходомеров для измерения расхода этого сплава. Предлагаются конструкции расходомеров, позволяющие реализовать рассмотренные методы и обеспечивающие погрешность измерения расхода 2,5...5%. Сообщается о методе измерения самого контактного сопротивления. Впервые публикуются экспериментальные данные о величине контактного сопротивления и его зависимости от температуры и концентрации кислорода в сплаве.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее распространенных методов измерения расхода жидких металлов, применяющихся в качестве теплоносителей в экспериментальных и энергетических установках, является электромагнитный метод, в основе которого лежит закон электромагнитной индукции Фарадея. При движении электропроводной среды в магнитном поле в этой среде индуцируется электродвижущая сила, пропорциональная скорости ее движения.

Освоение жидкометаллических теплоносителей потребовало разработки приборов для измерения скорости и расхода. Уже с 1950 г. в Физико-энергетическом институте начались работы по созданию электромагнитных расходомеров для натрия, калия, эвтектического сплава натрий-калий, ртути, эвтектического сплава свинец-висмут, а затем и лития [1-5].

Теоретические основы электромагнитного метода измерения расхода изложены во множестве публикаций. Здесь достаточно указать книгу Дж. Шерклифа [6].

Простейшее устройство электромагнитного расходомера показано на рис.1. Выходным сигналом такого устройства является электрическое напряжение, снимаемое с помощью электродов, присоединяемых к трубопроводу в точках "в" и "г". Это напряжение равно

$$U_{вр} = 2B\bar{W}R \frac{2R/R_1}{1 + R^2/R_1^2 + (R_k\sigma_c/R + \sigma_c/\sigma_{ж})(1 - R^2/R_1^2)}, \quad (1)$$

где В- магнитная индукция, \bar{W} - средняя по сечению скорость, R- внутренний радиус трубопровода, R_1 - наружный радиус трубопровода, σ_c - электропроводность стенки

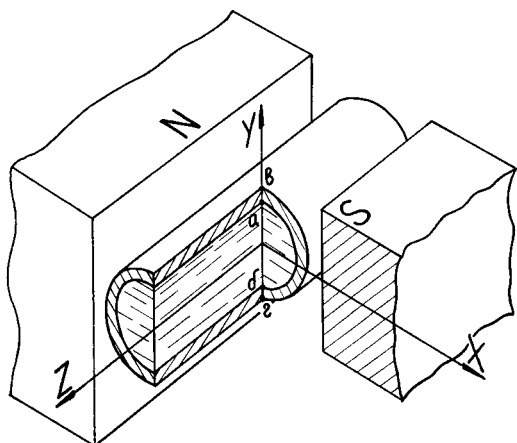


Рис. 1. Схематическое устройство расходомера

нец, эвтектический сплав свинца с висмутом, плохо смачивают сталь и окисные пленки на ее поверхности, поэтому между жидкостью и стенкой трубопровода имеется контактное сопротивление. Численное значение этого сопротивления достаточно велико и, что особенно важно, зависит от многих условий (температура, состояние поверхности, примеси в жидком металле и др.). В связи с этим применение простейших электромагнитных расходомеров (рис.1) для этих металлов практически невозможно, т.к. погрешность измерения расхода может превышать 100%.

ПОПЫТКИ СТАБИЛИЗАЦИИ КОНТАКТНОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ

Первые работы по измерению расхода сплава свинец-висмут, выполненные в начале 50-х гг., были направлены на стабилизацию контактного сопротивления. Многочисленные попытки повышения стабильности работы расходомеров этим путем можно разделить на три группы: улучшение смачиваемости стенки трубопроводов, введение электродов в жидкий металл, развитие поверхности электрода и стабилизация контактного сопротивления.

С целью улучшения смачиваемости внутреннюю поверхность канала расходомера тщательно обрабатывали и облуживали оловом. Такие расходомеры работали стабильно (как, например, на натрии), но срок их службы был мал. Приблизительно через 500 ч работы олово смывалось сплавом свинец-висмут и начиналась нестабильная работа с большими и непредсказуемыми погрешностями. Однако и 500 ч стабильной работы давали возможность выполнить определенные экспериментальные работы с контролируемым расходом.

Введение электродов в жидкий металл первоначально было рассчитано на то, что выходное напряжение в жидкости может быть больше, чем на стенке, и поэтому падение напряжения на контактом сопротивлении, сохраняясь по абсолютной величине, относительно уменьшится, следовательно, уменьшится и погрешность, связанная с ним. Таким образом появилась конструкция электрода, основу которой составляла молибденовая проволоочка диаметром около 1 мм, впаянная стеклом в коваровую втулку. Коваровую втулку можно было либо варивать в канал расходомера, либо уплотнять по типу "шар-конус".

Расходомеры с такими электродами работали весьма устойчиво и обеспечивали воспроизводимость показаний (на одной и той же установке) 2,5..5% при температуре сплава свинец-висмут до 350°C. Основным недостатком таких электродов была недостаточная механическая прочность. Тем не менее эти расходомеры широко использова-

трубопровода, $\sigma_{ж}$ - электропроводность жидкости, $R_{к}$ - контактное сопротивление на границе жидкости и стенки. Если не считать контактного сопротивления, то все величины, входящие в правую часть формулы (1), являются постоянными для конкретного расходомера, и, следовательно, измеряемое напряжение $U_{вг}$ пропорционально средней скорости жидкости или ее объемному расходу.

Щелочные металлы, как правило, достаточно хорошо смачивают нержавеющую сталь, и контактное сопротивление равно нулю. Однако целый ряд металлов, таких, как ртуть, галлий, сви-

лись на теплофизических и материаловедческих стендах со сплавом свинец-висмут. Их градуировку производили обычно при температуре 270..330°C с погрешностью ±3% и устанавливали на исследовательских стендах в холодной части контура, где температура была примерно той же, что и при градуировке. Бывали случаи повторной градуировки таких расходомеров после 1..3 тыс. ч работы, и, если электроды не были повреждены, наблюдалась воспроизводимость градуировки с указанной выше точностью. Если градуировка не воспроизводилась, то извлекали электроды и, как правило, наблюдали повреждение внутреннего стеклянного спая на одном или обоих электродах. Нередко после замены электродов градуировка снова воспроизводилась.

Позднее В.Н. Супруновым и А.К. Паповянцем были разработаны и успешно использовались аналогичные электроды с изоляцией на основе ситалла, более простые по конструкции и более надежные.

В работе [2] впервые получена и приведена формула для выходного напряжения расходомера с учетом контактного сопротивления для расходомера с электродами, введенными в поток жидкости.

$$U_{аб} = 2\overline{BWR} \frac{1 + R^2/R_1^2 + (R_k \sigma_c / R)(1 - R^2/R_1^2)}{1 + R^2/R_1^2 + (R_k \sigma_c / R + \sigma_c / \sigma_{ж})(1 - R^2/R_1^2)} \quad (2)$$

Сравнение формул (1) и (2) показывает, что характер зависимости $U_{вг}$ и $U_{аб}$ от контактного сопротивления различен: $U_{аб}$ увеличивается с ростом R_k , а $U_{вг}$ уменьшается.

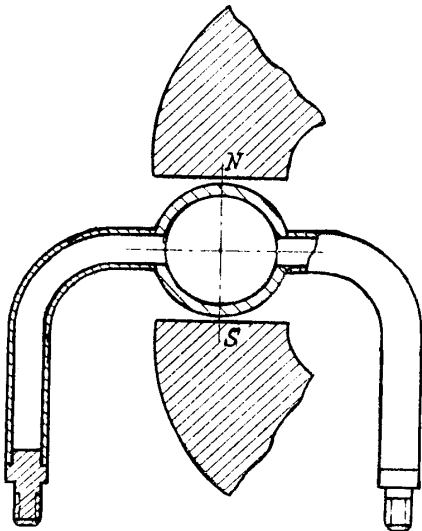


Рис.3. Преобразователь с трубчатыми электродами

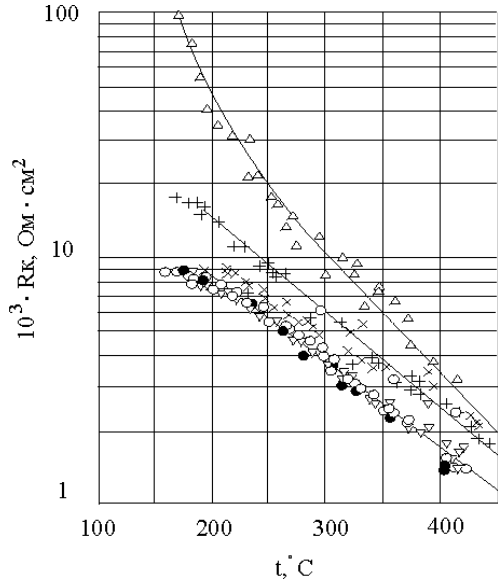


Рис. 2. Зависимость контактного сопротивления от температуры. Концентрация кислорода: ∇ - 0,04 ppm; o - 0,1 ppm; • - 0,2 ppm; x - 0,40 ppm; + - 1,0 ppm; Δ - 2,0 ppm

Расходомер с введенными в жидкость электродами, установленный в холодной части контура, в сочетании с расходомером обычной конструкции, установленным на экспериментальном участке с изменяющейся температурой, позволили измерить контактное сопротивление между движущимся сплавом свинец-висмут и стенкой трубопровода из нержавеющей стали и впервые исследовать экспериментально зависимость контактного сопротивления от температуры, скорости движения и концентрации кислорода в сплаве [2].

Зависимость от температуры при различной концентрации кислорода в сплаве показана на рис.2.

Конструктивная ненадежность электродов со стеклом вынуждала искать другие решения, которые позволили бы применять электромагнитные расходомеры и в реакторных установках, в частности, при тепловых испытаниях твэл. С этой целью были созданы расходомеры с трубчатыми электродами (рис.3). Идея трубчатых электродов состояла в том, чтобы увеличить поверхность контакта жидкого металла и электрода и создать условия, при которых контактное сопротивление у электрода оставалось бы неизменным. Электроды представляли собой трубки из нержавеющей стали диаметром 8х1мм или 10х1мм, герметично приваренные одним концом к каналу расходомера и герметично заваренные с другого конца пробками из той же стали. Трубки были прогнуты вниз и назад по ходу жидкого металла так, что они были постоянно заполнены как при горизонтальном, так и при вертикальном положении канала расходомера. Длина трубок составляла около 150 мм, их концы выходили за слой теплоизоляции и всегда оставались холодными. Поэтому сплав свинец-висмут был там всегда заморожен на некоторой длине. Это должно было обеспечивать стабильный, хотя и не идеальный контакт.

На этой основе совместно с НИИТеплоприбор были созданы и успешно эксплуатировались расходомеры МР-51А и МР-52А для линии возврата протечек ГЦН первого контура реакторных установок атомных подводных лодок. В ФЭИ была также создана серия расходомеров с трубчатыми электродами для петлевых реакторных испытаний твэл в ИАЭ им.И.В. Курчатова и в НИИАР, для линии возврата протечек ГЦН реакторных и экспериментальных стенов.

Опыт использования этих расходомеров неоднозначен. Многие из них работали весьма успешно и стабильно, другие давали существенные погрешности при изменении условий, приводящих к изменению контактного сопротивления.

Расчетно-теоретический анализ работы таких расходомеров, а также и расходомеров с электродами, введенными в поток жидкого металла, позволил разработать и реализовать несколько методов измерения расхода сплава свинец-висмут.

Прежде чем излагать эти методы, сделаем следующее замечание.

Необходимо различать контактное сопротивление между жидким металлом и стенкой канала расходомера и контактное сопротивление между жидким металлом и электродом, введенным в жидкий металл. Обозначим первое из них $R_{кв}$, второе - $R_{кэ}$. В формуле (1) присутствует только $R_{кв}$, и это естественно, т.к. контакта электрода с жидким металлом нет (электроды присоединены к стенке в точках "в" и "г"). Но и в формуле (2) $R_{кэ}$ тоже отсутствует. Дело в том, что формула получена теоретически и определяет индуцированную разность потенциалов между точками "а" и "б" независимо от того, измеряется эта разность или нет каким-либо способом.

Если ввести в точки "а" и "б" электроды, не имеющие непосредственного контакта со стенкой, то при измерении $U_{аб}$ компенсационным методом, т.е. с помощью потенциометра, а не вольтметра, ток в измерительной цепи отсутствует. Значит, отсутствует и падение напряжения на $R_{кэ}$, как, впрочем, и на подсоединительных проводах. Поэтому при повреждении внутреннего стеклянного спая электрода, когда жидкий металл создает контакт между провололочкой, коваровой втулкой и стенкой, контактное сопротивление влияет на выходной сигнал расходомера.

МЕТОД СТУПЕНЧАТОЙ СТЕНКИ

Рассмотрим некоторые возможности, заложенные в формулах (1) и (2) [7]. Контактное сопротивление между жидким металлом и стенкой канала влияет на выходной сигнал постольку, поскольку оно изменяет шунтирующее действие стенки. При $R_{кв}=0$ шунтирующее действие стенки максимально, при этом напряжение в жидкости $U_{аб}$ и на стенке $U_{вг}$ минимально. При $R_{кв} \rightarrow \infty$ между жидким металлом и стен-

кой полностью нарушается электрический контакт и напряжение на стенке стремится к нулю. Это означает, что простейший преобразователь (рис.1) вообще не работоспособен, т.к. в случае сплава свинец-висмут $R_k\sigma_c/R$ может изменяться в диапазоне 0,1..100. Зато шунтирующее действие стенки отсутствует и $U_{аб}$ имеет максимальное значение, соответствующее течению в неэлектропроводной трубе. Но преобразователь с электродами, введенными в поток, тоже может значительно изменять свои показания. Даже у тонкостенного расходомера ($R/R_1 \approx 0,9$) выходной сигнал изменяется от 0,9 до 1, т.е. на 10%, в указанном выше диапазоне изменения контактного сопротивления. В практических конструкциях $R/R_1 \approx 0,8$ и изменения выходного сигнала могут быть еще больше.

Далее, шунтирующее действие стенки тем больше, чем она толще, тем больше и влияние R_k на $U_{вр}$. Следовательно, два преобразователя, имеющие различную толщину или различную электропроводность стенок, т.е. различный коэффициент шунтирования, будут в разной степени чувствительны к контактному сопротивлению. Из сопоставления показаний двух таких преобразователей, находящихся в одинаковых условиях, можно определить истинное значение расхода. Но два преобразователя трудно поместить в совершенно одинаковые условия. Необходимо обеспечить одинаковую чистоту поверхности, одинаковую температуру и т.д., поэтому целесообразно объединить эти преобразователи в один – преобразователь со ступенчатой стенкой.

Преобразователь представляет собой трубопровод, имеющий два смежных участка, отличающиеся друг от друга наружным диаметром и толщиной стенки. На каждом участке трубопровода имеются электроды, присоединенные к наружной поверхности. Трубопровод и обе пары электродов находятся в воздушном зазоре магнитной системы, создающей поперечное магнитное поле. Внутренний диаметр и внутренняя поверхность трубопровода одинаковы как на тонкостенном, так и на толстостенном участке, скорость и расход жидкости через оба участка также одинаковы. Одинакова и магнитная индукция в поперечных сечениях трубопровода, где находятся электроды. Электроды расположены сравнительно близко друг от друга (на расстоянии 1-2 диаметров трубы), и поэтому температурные условия их тоже одинаковы.

Рассмотрим работу преобразователя. В соответствии с формулой (1) напряжение на тонкостенном участке равно

$$U_1 = 2WBR \frac{2R/R_1'}{1 + R^2/R_1'^2 + (R_k\sigma_c/R + \sigma_c/\sigma_{ж}) \left(1 - R^2/R_1'^2\right)}, \quad (3)$$

а на толстостенном участке

$$U_1 = 2WBR \frac{2R/R_1''}{1 + R^2/R_1''^2 + (R_k\sigma_c/R + \sigma_c/\sigma_{ж}) \left(1 - R^2/R_1''^2\right)}, \quad (4)$$

где R' и R'' - наружные радиусы тонкостенного и толстостенного участков соответственно. Если U_1 и U_2 измерены, то в уравнениях (3) и (4) содержатся только две неизвестные величины (\bar{W} и R_k), определить которые позволяет совместное решение этих уравнений. Выражение для скорости получается следующим:

$$\bar{W} = \frac{1}{2BR(K_1/U_1 - K_2/U_2)}, \quad (5)$$

где

$$K_1 = \frac{R_1' R_1''^2 - R^2}{R R_1''^2 - R_1}, \quad K_2 = \frac{R_1'' R_1'^2 - R^2}{R R_1''^2 - R_1}. \quad (6)$$

В формулы (5) и (6) не входит контактное сопротивление, и, следовательно, средняя скорость и расход жидкости однозначно определяются по измеренным значениям U_1 и U_2 . С помощью данного преобразователя можно одновременно с расходом определить и значение контактного сопротивления в соответствии с соотношением

$$\frac{R_k \sigma_c}{R} = \frac{U_2 R_1'' \left[1 + \frac{R^2}{R_1''^2} + \frac{\sigma_c}{\sigma_{ж}} \left(1 - \frac{R^2}{R_1''^2} \right) \right] - U_1 R_1' \left[1 + \frac{R^2}{R_1''^2} + \frac{\sigma_c}{\sigma_{ж}} \left(1 - \frac{R^2}{R_1''^2} \right) \right]}{U_1 R_1' - U_2 R_1''}. \quad (7)$$

Знание контактного сопротивления может представлять самостоятельный интерес, т.к. в ряде случаев позволяет судить о состоянии поверхности трубопровода и о содержании примесей в теплоносителе.

При практическом осуществлении рассматриваемого преобразователя нужно иметь в виду, что электроды тонкостенного и толстостенного участков должны быть разнесены на некоторое расстояние. Это связано с тем, что формулы (3) и (4) справедливы для преобразователей, далеко отстоящих и не влияющих друг на друга. Можно считать, что области потока, удаленные от электродов более чем на 1,5 диаметра вверх и вниз по течению, не оказывают влияния на чувствительность преобразователя (сравните концевые эффекты). Вероятно, взаимное электрическое влияние будет незначительным, если разнести в преобразователе электроды вдоль потока более чем на 3 диаметра. Это значит, что суммарная протяженность поля должна быть равной 6 диаметрам. Но это необходимо только в том случае, когда желательнее получить расчетным путем надежные характеристики преобразователя. В тех случаях, когда имеется возможность провести градуировку, эти требования можно не выдерживать, при этом значения коэффициентов K_1 и K_2 в формуле (5) будут отличаться от значений в формуле (6) на некий постоянный коэффициент, который следует определить по результатам градуировки.

Тем не менее преобразователь обладает существенным недостатком, ограничивающим область его применения. При больших значениях контактного сопротивления напряжения, снимаемые электродами, будут довольно малы, что может вызвать определенные затруднения при их измерении. Кроме того, в знаменателе формулы (5) стоит разность сравнительно близких по значению величин, что при их малости может дать большую погрешность в вычисленном результате. Поэтому преобразователь можно эффективно использовать лишь при умеренных значениях контактного сопротивления ($R_k \sigma_c / R \approx 1$).

ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЬ С ТРУБЧАТЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ

Электродные трубки (рис.3) приварены к наружной поверхности стенки, и если бы их внутренняя полость была заполнена изолятором, то напряжение на их заглушенных концах равнялось бы $U_{вг}$. Жидкий или частично замороженный металл в трубках имеет контакт с потоком в канале, и если бы электродные трубки были неэлектропроводны, кроме заглушек, то напряжение на них равнялось бы $U_{а6}$. Фактически мы имеем некое параллельное соединение двух источников напряжения $U_{а6}$ и $U_{вг}$; т.к. напряжение в жидкости $U_{а6}$ возрастает с увеличением контактного сопротивления, а $U_{вг}$ уменьшается, то напряжение, измеряемое на концах трубчатых электродов, должно слабее зависеть от R_k , чем каждое в отдельности.

Аналитическое решение задачи и вывод формулы для измеряемого напряжения практически невозможны, поэтому в [7] применен метод эквивалентной электрической схемы расходомера.

Эквивалентная схема преобразователя с трубчатыми электродами представлена на рис.4; здесь E - ЭДС, индуцируемая в жидкости; R_B - внутреннее сопротивление источника ЭДС, т.е. сопротивление жидкого металла; R_K - контактное сопротивление между жидкостью и стенкой; R_C - сопротивление стенки преобразователя, шунтирующее ЭДС; $R_{TЭ}$ - сопротивление электродной трубки; $R_{жЭ}$ - сопротивление жидкости в электродной трубке; $R_{кЭ}$ - контактное сопротивление между жидкостью (или замерзшим теплоносителем) и заглушкой электрода;

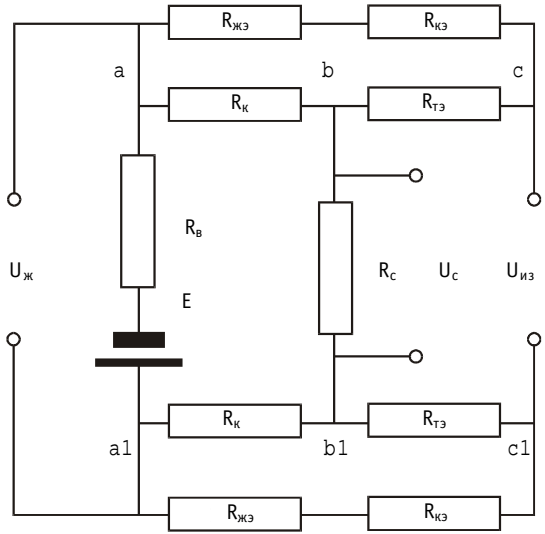


Рис.4. Эквивалентная электрическая схема преобразователя с трубчатыми электродами

и $U_{из}$ - напряжение на концах трубчатых электродов, измеряемое вторичным прибором.

Из схемы можно определить:

$$U_{из} = U_ж - U_{ac} - U_{a1c1} = U_ж \frac{R_{TЭ}}{R_{кЭ} + R_{жЭ} + R_{TЭ}} + U_c \frac{R_{кЭ} + R_{жЭ}}{R_{кЭ} + R_{жЭ} + R_{TЭ}}. \quad (8)$$

Этот результат анализа схемы показывает, что выходное напряжение преобразователя с трубчатыми электродами определяется как напряжением в жидкости, так и напряжением на стенке. А поскольку эти напряжения имеют взаимно противоположный характер изменения с ростом контактного сопротивления, то зависимость $U_{из}=f(R_K)$ должна быть более слабой, чем $U_c=f(R_K)$.

Сопротивления $R_{жЭ}$ и $R_{TЭ}$ можно легко вычислить по известным геометрическим размерам электродных трубок и удельным сопротивлением измеряемой жидкости и материала трубки. Контактное сопротивление, вообще говоря, неизвестно. Однако его значение можно сделать достаточно малым по сравнению с $(R_{жЭ} + R_{кЭ})$, например, путем облуживания пробки. Поэтому положим $R_{кЭ} = 0$. Учитывая, что $R_{TЭ} = \rho_T l_{TЭ} / S_{TЭ}$, а $R_{жЭ} = \rho_{жЭ} l_{жЭ} / S_{TЭ}$, и, считая, что длина столба жидкости в электроде $l_{жЭ}$ равна длине электродной трубки $l_{TЭ}$, получаем из (8):

$$U_{из} = \frac{U_ж + U_c (R_{нЭ}^2 / R_{вЭ}^2 - 1) \rho_{ж} / \rho_m}{1 + (R_{нЭ}^2 / R_{вЭ}^2 - 1) \rho_{ж} / \rho_m}, \quad (9)$$

где $R_{нЭ}$ и $R_{вЭ}$ - наружный и внутренний радиусы электродной трубки, т.к. $U_ж$ и U_c зависят от контактного сопротивления (в соответствии с (1) и (2)), то и зависит от контактного сопротивления, хотя и слабее, чем U_c .

Попытаемся теперь выяснить условия, при которых $U_{из}$ не зависело бы от $R_{кЭ}$. Это будет в том случае, когда

$$\frac{dU_{из}}{d(R_K / \rho_c R)} = 0.$$

Продифференцировав (1) и (2), получим после преобразований

$$\frac{R_{нз}}{R_{вз}} = \sqrt{1 + \frac{\rho_{т.}}{\rho_{с}} \cdot \frac{1 - R^2/R_1^2}{2R/R_1}} \quad (10)$$

Итак, для того, чтобы выходное напряжение преобразователя с трубчатыми электродами не зависело от контактного сопротивления, необходимо выбрать размеры электродной трубки в соответствии с соотношением (10). Этот результат объясняет, почему применение трубчатых электродов не всегда давало желаемый эффект.

Если трубчатые электроды изготовлены из того же материала, что и основной трубопровод, то $\rho_{т.} = \rho_{с}$ и формула несколько упрощается. Подставляя найденное оптимальное отношение размеров электродных трубок в (9), получаем выражение для выходного напряжения преобразователя

$$U_{из} = 2\bar{W}BR \frac{2R/R_1}{2R/R_1 + (\rho_{ж}/\rho_{с})(1 - R^2/R_1^2)} \quad (11)$$

т.е. $U_{из}$ действительно не зависит от $R_{к.}$

Для выполнения полученного соотношения размеров приходится брать довольно тонкостенные электродные трубки, а именно:

R/R_1	0,95	0,90	0,85	0,80	0,75	0,70	0,65	0,60
$R_{нз}/R_{из}$	0,975	0,951	0,927	0,904	0,878	0,856	0,832	0,808

Если по условиям прочности или по другим, например, конструкционным, соображениям нельзя брать слишком тонкую стенку, то следует провести расчет размеров преобразователя в обратном порядке: сначала выбрать минимальную допустимую толщину стенки электродов, а затем по соотношению определить размеры основного трубопровода.

Напомним, что формула получена на основе анализа эквивалентной схемы, являющейся лишь некоторым приближением к действительности. Поэтому справедливость ее должна быть проверена довольно большим числом экспериментов с преобразователями различных, но удовлетворяющих формуле размеров на различных жидкометаллических средах и в широком диапазоне изменения контактного сопротивления. К настоящему времени таких экспериментальных данных еще почти нет, но можно с уверенностью сказать, что соблюдение условия, если и не приведет к полному избавлению от влияния контактного сопротивления, то значительно снизит это влияние.

МЕТОД ДВУХ НАПРЯЖЕНИЙ

Напряжение, возникающее в жидкости, и напряжение на стенке использованы, вообще говоря, в преобразователе с трубчатыми электродами. Однако решение получено не строгим математическим путем, а методом анализа эквивалентных электрических схем, поэтому рассмотрим строго следующий метод измерения расхода. Допустим, что в одном и том же преобразователе измерены одновременно напряжение в жидкости $U_{ж}$ и в стенке $U_{с}$. Тогда совместное решение уравнений (1) и (2), содержащих две неизвестные величины \bar{W} и $R_{кэ}$, позволит найти эти величины. В соответствии с [7] имеем:

$$\frac{R_{к} \sigma_{с}}{R} = \frac{U_{ж}}{U_{с}} \cdot \frac{2R/R_1}{1 - R^2/R_1^2} - \frac{1 + R^2/R_1^2}{1 - R^2/R_1^2} \quad (12)$$

$$\bar{W} = \frac{1}{2BR} \left(U_{ж} + U_{с} \frac{\sigma_{с}}{\sigma_{ж}} \cdot \frac{1 - R^2/R_1^2}{2R/R_1} \right) \quad (13)$$

Формулы (12) и (13) служат основой для создания преобразователя расхода с коаксиальными электродами, работающего с использованием двух напряжений, конструкция которого описана в [7].

Расходомер с электродами описанной конструкции успешно испытан на сплаве свинец-висмут в течение около 1500 ч.

Коаксиальные электроды могут иметь и другую конструкцию. В частности, успешно использовались гермовводы на основе ситалла. Недостатком таких гермовводов является большой диаметр корпуса, что приводит к усреднению напряжения на стенке по некоторой поверхности и к отличию его численного значения от теоретического.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования и разработки в области электромагнитных расходомеров для жидких металлов, выполненные в ГНЦ РФ-ФЭИ на протяжении многих лет, в целом обеспечили потребности экспериментальных теплофизических, технологических и материаловедческих стендов, реакторных петель и некоторых реакторных установок в измерении расхода сплава свинец-висмут с погрешностью 2...5 %.

Разработанные методы измерения расхода сплава свинец-висмут и других металлов, плохо смачивающих стенку трубопровода, таких, как свинец, ртуть, галлий и других, рекомендуются для практического применения.

Автор приносит глубокую благодарность академику РАН В.И. Субботину за постоянную поддержку исследований по технологии свинцово-висмутового теплоносителя и в том числе исследований в области измерения расхода.

Список литературы

1. Кириллов П.Л., Колесников В.Д., Кузнецов В.А., Турчин Н.М. Приборы для измерения давления, расхода и уровня расплавленных щелочных металлов // АЭ. – 1960. - Т.9. - Вып.3. – С.173-181.
2. Гуцин Г.И. Электромагнитный метод измерения расхода сплава свинец-висмут. Кандидатская диссертация, 1961.
3. Гуцин Г.И., Логинов Н.И., Субботин В.И. Измерение профиля скорости электромагнитным методом // Вопросы магнитной гидродинамики. - Рига: Зинатне. – 1963. - Вып.3. - С.287-307.
4. Корнилов В.П., Логинов Н.И. Влияние скоростного профиля на выходное напряжение электромагнитного измерителя скорости с цилиндрическим магнитом // Магнитная гидродинамика. – 1978. - №1. - С.121-124.
5. Михин В.И., Жуков А.В., Ушаков П.А. Некоторые вопросы теоретического обоснования магнитного метода измерения скоростей в каналах сложной формы: Препринт ФЭИ-406. - Обнинск, 1973.
6. Шерклиф Дж. Теория электромагнитного измерения расхода. - М.: Мир, 1965.
7. Логинов Н.И. Электромагнитные преобразователи расхода жидких металлов. - М.: Энергоиздат, 1981. - С.15-38.

Поступила в редакцию 27.05.99.

УДК 530.1:536.4

КИСЛОРОДНОЕ ИНГИБИТИРОВАНИЕ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В РАСПЛАВАХ ЭВТЕКТИКИ СВИНЕЦ-ВИСМУТ И СВИНЦА

Б.Ф.Громов, Г.С.Ячменев, А.Е.Русанов

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

Р

Рассмотрены вопросы пассивационной защиты конструкционных материалов в ТЖМТ в зависимости от концентрации O_2 , растворенного в жидкометаллической среде. Показано, что при поддержании концентрации O_2 , растворенного в теплоносителе, на определенном уровне стали пассивируются. На их поверхности формируется защитная окисная пленка, которая существенно повышает коррозионную стойкость материала. Наиболее эффективное влияние на защитные свойства окисных пленок оказывает легирование сталей кремнием (~1÷3% масс).

Материаловедческие исследования по обоснованию выбора конструкционных материалов применительно к ЯЭУ с ЖМТ были развернуты в ФЭИ по инициативе профессора В.С.Ляшенко.

Проблема разработки и обоснования выбора конструкционных материалов применительно к ЯЭУ с Pb-Vi теплоносителем оказалась более сложной, чем для ЯЭУ с натриевым теплоносителем [1].

Уже на начальном этапе исследований было установлено, что Pb и, особенно, Vi, отличаются высокой коррозионной агрессивностью относительно металлов, сталей и сплавов.

Было показано, что хромоникелевые стали аустенитного класса имеют более низкую коррозионную стойкость, чем безникелевые стали перлитного, ферритного и ферритно-мартенситного классов. Это обоснованно связывалось с существенно большей растворимостью Ni в Pb и особенно в Vi по сравнению с Fe и Cr.

В большинстве исследований допустимая рабочая температура по параметру коррозионной стойкости в расплавах Pb, Vi и эвтектики Pb-Vi в условиях термического переноса масс была определена на уровне 400°C для хромоникелевых сталей аустенитного класса и 450°C для хромистых сталей ферритного и ферритно-мартенситного классов. Вместе с тем было показано, что хромоникелькремнистые стали (типа 1X20N14C2) и хромокремнистые стали (17 и 12%Cr) при испытаниях в потоке сплава Pb-Vi в контурных условиях при перепаде температур сохраняют коррозионную стойкость до температуры 600°C.

Разброс экспериментальных данных по коррозионной стойкости сталей одного и того же, или близких составов, в идентичных условиях термического переноса масс выходил за пределы обычного рассеяния результатов, и, по существу, не имел удовлетворительного объяснения. Наиболее резко разброс экспериментальных данных проявил-

© **Б.Ф.Громов, Г.С.Ячменев, А.Е.Русанов, 1999**

ся при легировании сталей кремнием. В одних опытах стали, легированные кремнием (~1÷3% масс), обладали существенно большей коррозионной стойкостью, чем бескремнистые стали. В других опытах не было обнаружено сколько-нибудь заметного повышения коррозионной стойкости сталей при их легировании кремнием.

В связи с нестабильностью результатов по коррозии начались исследования защитных антикоррозионных покрытий на сталях применительно к оболочкам твэл. Положительные результаты в этом направлении были получены, в частности, при азотировании, термодиффузионной бериллизации и молибденировании.

Антикоррозионная защита сталей посредством азотирования тонкостенных оболочек твэл не нашла практического применения в связи с их охрупчиванием при использовании разработанной технологии.

Защита оболочек твэл из хромоникелевой стали ЭИ211 (1X20N14C2) посредством бериллизации была разработана ВНИИНМ и внедрена в ЯЭУ с Pb-Vi теплоносителем в реакторном стенде 27/ВТ.

Основным недостатком поверхностной бериллизации, которая производилась как с внешней, так и внутренней поверхности оболочки твэл, была диффузия бериллия из покрытия с соответствующим охрупчиванием тонкостенной оболочки. В связи с этим обстоятельством в последующих разработках активных зон для ЯЭУ с повышенными параметрами технология антикоррозионной защиты оболочек твэл посредством бериллизации не применялась.

Из всех исследованных антикоррозионных покрытий оболочек твэл наиболее высокие защитные свойства показало молибденирование по технологии, разработанной УФИ. Это обусловлено, в первую очередь, минимальной растворимостью молибдена как в Pb, так и в Vi. Однако молибденирование, как метод антикоррозионной защиты конструкционных материалов оболочек твэл в сплаве Pb-Vi не нашел практического применения, т.к. молибден не обладает сопротивляемостью окислению кислородом, содержащимся в Pb-Vi сплаве. Вместе с тем практика эксплуатации масштабных циркуляционных установок показала, что обеспечить в них глубокую очистку теплоносителя Pb-Vi от кислорода и постоянное поддержание жидкометаллической среды в раскисленном состоянии является сложной технической проблемой.

Систематические исследования влияния растворенного O_2 на коррозионную стойкость сталей в Pb-Vi теплоносителе были начаты в 1961 г. в коррозионной лаборатории ФЭИ (Б.А.Невзоров).

Фундаментальной основой для рассмотрения растворенного в среде O_2 , как потенциального ингибитора коррозии в расплавах тяжелых металлов (Pb, Vi, сплав Pb-Vi), были известные термодинамические данные о низком сродстве к кислороду Pb, Vi сравнительно с традиционными компонентами сталей и легирующими элементами [2]. Исключение здесь составляет только никель - основной компонент хромоникелевых сталей аустенитного класса, сродство которого к O_2 также выше, чем у Pb и Vi, однако эта величина соизмерима со сродством к кислороду свинца [2].

На основе экспериментальных результатов был сделан важный для практики вывод, что при поддержании концентрации O_2 , растворенного в жидкометаллической среде, на определенном уровне ($c_i \geq c_{min}$) на поверхности сталей самопроизвольно формируется и поддерживается защитная окисная пленка со структурой Me_3O_4 , Me_2O_3 , где Me - Fe, Cr, Si и другие компоненты стали с высоким сродством к кислороду. При этом c_{min} - минимальная концентрация растворенного O_2 , при которой сталь пассивируется в жидкометаллической среде и сохраняет высокую коррозионную стойкость.

Ввиду инертности окисной пленки относительно жидкометаллической среды, ее хорошего сцепления с матрицей и способности к (кислородному) залечиванию дефектов,

она изолирует поверхность стали от прямого контакта с агрессивной жидкометаллической средой. Соответственно, когда обеспечивается пассивация стали в жидкометаллической среде, т.е. формирование на ее поверхности за счет реакции с растворенным O_2 защитной окисной пленки, коррозионная стойкость материала резко повышается (табл.1, поз.1).

Для характеристики коррозионного поведения стали в ситуации, когда на ее поверхности формируется защитная окисная пленка, был введен новый (применительно к ЖМТ) термин - пассивное состояние материала. Для характеристики поведения стали, когда уровень концентрации растворенного в среде Pb-Bi кислорода недостаточен для формирования на ее поверхности защитной окисной пленки и коррозия стали развивается беспрепятственно (по традиционному механизму физического растворения в жидких металлах), был принят термин - активное состояние материала.

При устойчивой пассивации сталей в среде Pb-Bi-O ($c_i > c_{min}$) коррозионное воздействие сплава на материал ограничивается лишь эффектом переноса компонентов сталей через окисную пленку, что не приводит к заметному ухудшению свойств стали при ее эксплуатации при рабочих температурах. В ситуации, когда концентрация O_2 , растворенного в жидкометаллической среде, недостаточна для пассивации стали ($c_i < c_{min}$), ввиду высокой коррозионной агрессивности сплава Pb-Bi материал подвергается значительной коррозии (табл.1, поз.5-11). Коррозионная стойкость сталей здесь определяется растворимостью основных компонентов стали и их влиянием на защитные свойства окисной пленки. Кроме области устойчивой пассивации сталей в сплаве Pb-Bi, когда стали не подвергаются коррозии, и области активного состояния материала, когда коррозия приобретает интенсивный фронтальный характер, имеется промежуточная область так называемой неустойчивой пассивации. В области неустойчивой пассивации защитная окисная пленка формируется только на части поверхности стали и коррозия, соответственно, имеет очаговый (местный) характер.

Величина c_{min} является эмпирической характеристикой. Пассивация материала в среде Pb-Bi-O зависит не только от концентрации растворенного кислорода, но и от таких факторов как состав стали, температура, неизотермичность системы, гидродинамика потока сплава и длительность эксплуатации [3]. Например, нержавеющие 12%Cr-Si стали ферритного и ферритно-мартенситного классов имеют более широкую область пассивации сравнительно с нержавеющими хромоникелькремнистыми сталями аустенитного класса, ввиду присутствия в составе последних никеля, который отличается существенно большей растворимостью в сплаве Pb-Bi, чем железо и хром. Так, при испытании в контуре сталей типа ЭИ852 и ЭП823 концентрация кислорода в среде оказалась достаточной для их устойчивой пассивации (табл.3, поз.2). Для стали ЭП302, которая также испытывалась в этой кампании, указанная концентрация O_2 оказалась недостаточной для ее устойчивой пассивации в жидкометаллической среде. В связи с неполной пассивацией сталь ЭП302 подвергалась коррозии очагового характера глубиной ~120 мкм.

Как отмечено выше, ранее в ряде опытов было показано, что даже при минимальном легировании традиционных сталей кремнием (~1-2% масс) может быть достигнуто существенное повышение их коррозионной стойкости.

Было показано, что кремний существенно повышает защитные свойства окисных пленок, формируемых в среде Pb-Bi-O (табл.1, поз.1-4). Соответственно, при прочих равных условиях достигается значительное расширение области пассивации сталей, как по параметру минимальной концентрации O_2 , так и по диапазону рабочих температур. Вместе с тем было показано, что в ситуации глубокого раскисления теплоносителя ($c_i < c_{min}$), когда пассивация сталей, легированных кремнием, не достигается, кремний не

Таблица 1
Коррозионная стойкость сталей в сплаве Рb-Vi в конвекционных сварных ампулах $\Delta t=650-250^{\circ}\text{C}$ в зависимости от концентрации O_2 , растворенного в жидкометаллической среде

№ пп	Кислородный режим испытаний	C_i	$t_{\text{раб.}}$, °C	τ , час	Сталь	Состояние поверхности материала после испытания	Скорость коррозии, мм/год
1.	Постоянная подпитка сплава кислородом при растворении окисла РbO	$C_i \geq C_{\text{min}}$	650	500, 1000, 1500, 2000	ЭИ732(0X20Н14С2) ЭИ888(0X12Н14С4Б) ЭП302(1X15Н9С3Б) ЭИ853(2X17Б2МС2) ЭИ852(1X13М2С2) ЭП549(1X12Н2М3С2Б)	Пассивное состояние: окисление поверхности стали	Коррозии не обнаружено
2.	"	"	"	1000	Армко-железо	Активное состояние: интенсивная коррозия фронтального характера	2,8
3.	"	"	"	"	1X18Н10Т	"	5,7
4.	"	"	"	"	1X13М2 2X17Б2М	"	3,8
5.	H_2 восстановление исходного сплава	$C_i < C_{\text{min}}$	"	"	Армко-железо	"	2,7
6.	"	"	"	500, 1000, 1500	1X18Н10Т	"	5,8
7.	"	"	"	"	1X13М2 2X17Б2М	"	4
8.	"	"	"	"	ЭИ732	"	5,7
9.	"	"	"	"	ЭИ888	"	4
10.	"	"	"	"	ЭП302	"	3,5
11.	"	"	"	"	ЭИ853, ЭИ852, ЭП549	"	3,3

Примечание. Определение концентрации O_2 в сплаве Рb-Vi проводилось по методу H_2 восстановления проб среды с точностью $\sim 2 \cdot 3 \cdot 10^{-5}$ %масс.

оказывает сколько-нибудь существенного влияния на процесс растворения сталей (табл.1, поз.5-11).

Экспериментальные данные по влиянию растворенного O_2 на коррозионную стойкость сталей в сплаве Pb-Vi посредством формирования на их поверхности защитных окисных пленок (табл.1) позволили в целом дать удовлетворительное объяснение существенного разброса данных по коррозионной стойкости сталей в Pb,Vi и сплаве Pb-Vi, который отмечался в ранних работах.

Так, при испытании сталей в циркуляционных неизотермических стендах и реакторных петлях, выполненных ранее, отмечалась их высокая коррозионная стойкость (табл.2, поз.1-6). Вместе с тем при испытании этих сталей в конвекционных ампулах, в условиях контактного подслоя Pb-Vi в твэл и т.д. отмечалась их интенсивная коррозия. Анализ указанных экспериментальных данных и дополнительные опыты показали следующее. Причиной интенсификации коррозии при испытании сталей в конвекционных ампулах было то, что концентрация O_2 в сплаве Pb-Vi в условиях высокой герметичности указанных устройств и неблагоприятного отношения V/S была недостаточной для пассивации сталей ($c_i < c_{min}$). Причиной высокой коррозионной стойкости сталей при испытании в стендах, реакторных петлях и т.п. системах было неконтролируемое попадание O_2 в контур из атмосферы при разгерметизациях, наладке установок, их ремонтах, недостаточной очистке исходного сплава от кислорода и т.д. Благодаря указанным натечкам O_2 в контур пассивационный кислородный режим теплоносителя ($c_i > c_{min}$) при указанных испытаниях обеспечивался автоматически (табл.2, поз.1-6). Тем не менее, в отдельных экспериментах по изучению влияния растворенного O_2 на коррозионную стойкость сталей в сплаве Pb-Vi было показано, что в ситуации высокой герметизации нового жидкометаллического контура раскисление теплоносителя происходит до величины $c_i < c_{min}$, когда коррозия сталей, вследствие их перехода в активное состояние, существенно интенсифицируется (табл.2, поз.7).

Таким образом, кислород, растворенный в тяжелых жидких металлах (Pb, Vi, сплавы Pb-Vi) следует рассматривать как пленочный ингибитор коррозии сталей. В известном смысле, он является естественным ингибитором коррозии, т.к. в виде примеси кислород присутствует как в исходной среде, так и попадает в контур при неполном вакуумировании системы, абсорбции его на поверхности контура из защитного газа, при ремонтах, связанных с разгерметизацией, течах воды в парогенераторах и т.д.

Важно отметить, что защита сталей от коррозии в тяжелых жидких металлах посредством кислородного ингибирования, в том числе с использованием предварительного оксидирования, принципиально отличается от традиционных способов антикоррозионной защиты сталей, например: бериллизации, азотирования, молибденирования, карбидных покрытий и т.д. Так экспериментально было показано, что появление тех или иных дефектов в традиционном защитном покрытии приводит к развитию коррозии в зонах обнажения матрицы - при концентрациях O_2 , вообще говоря, достаточных для пассивации стали в жидкометаллической среде: $c_i > c_{min}$ (табл.2, поз.8). Причиной этого, наряду с отсутствием первичной окисной пленки, является несовместимость (чужеродность) указанных покрытий с пассивационной средой Pb-Vi-O. Из-за структурного и фазового несоответствия окисной пленки и покрытия не может сформироваться целостное, структурно-однородное, оксидное покрытие на всей поверхности стали. Очевидно, что в ситуации, когда концентрация O_2 , растворенного в жидкометаллической среде, недостаточна для пассивации незащищенной стали ($c_i < c_{min}$), традиционные защитные покрытия замедляют коррозию сталей.

При защите сталей от коррозии посредством кислородного ингибирования в среде Pb-Vi-O, в том числе при использовании технологии предварительного оксидирова-

Коррозионная стойкость стали 1X13M2C2 в неизотермическом потоке сплава Pb-Bi

№ № пп	Установка	Режим испытаний				τ, часы	Состояние поверхности после испытаний
		t _{раб.} , °C	V м/с	C _i	t _{min} в контуре		
1.	Лабораторный стенд УМ-1	640-680	1,8-3	C _i ≥ C _{min}	450-500	1056-7672	Пассивация (окисление) поверхности стали Жидкометаллической коррозии не обнаружено
2.	Лабораторный стенд УМ-2	560	1	-"	260	1000-5150	
3.	Стенд УМ-1, УМ-2 Сумма кампаний: τ ₁ =7672ч, τ ₂ =5150ч	640-680 560	1,8-3 1	-"	450-500 260	Στ=12822	
4.	Реакторная петля ПМ-6	560	2	-"	320	4100	
5.	Реакторная петля ПМ-7	600	2,2	-"	350	1870	
6.	Реакторная петля ПМ-8	620	2	-"	330	4000	
7.	Лабораторный стенд ЦУ-1	550	2,2-2,5	C _i < C _{min}	260	308	Активное состояние: интенсивная коррозия фронтального характера h=120мкм (скорость коррозии 3,4 мм/год)
8.	Конвекционная петля Сталь ЭИ852 с защитным Cr-Mo покрытием	570	0,1	C _i ≥ C _{min}	190	1650	Сквозная коррозия трубок Ø12x0,4мм в зонах защитного покрытия. В зонах сохранения покрытия коррозии матрицы не обнаружено
	Сталь ЭИ852 с защитным покрытием из карбида хрома	620	-"	-"	250	2800	-"
	-"	-"	-"	-"	-"	-"	-"
	Сталь ЭИ852 без защитного покрытия	570	-"	-"	190	1650	Пассивация (окисление) поверхности стали, коррозии не обнаружено

Примечание. Анализ сплава Pb-Bi на содержание O₂ проводился по методу водородного восстановления проб среды с точностью ~2±3·10⁻⁵% масс.

ния, в ситуации повреждения окисной пленки на стали (например, из-за деформации, истирания, эрозии и т.д.) в процессе эксплуатации в пассивационном режиме происходит залечивание дефектов окисного покрытия за счет реакции с растворенным в среде кислородом.

Определение ингибирующей роли O₂, растворенного в жидкометаллической среде, и возможность существенного расширения области пассивации сталей в сплаве Pb-Bi при их легировании кремнием, дало основу для применения кремнийсодержащих сталей в Pb-Bi теплоносителе при высоких рабочих температурах. Путем обеспечения пассивационного кислородного режима теплоносителя Pb-Bi удастся повысить рабочую температуру эксплуатации в неизотермическом контуре 12%Cr-Si сталей ферритно-мартенситного класса (типа ЭИ852, ЭП823) до 620-650°C, а хромоникелькремнистых сталей аустенитного класса (типа ЭП302) до ~550-600°C.

Таблица 3

Коррозионная стойкость 12%Cr-Si сталей в неизотермическом циркуляционном Pb-Bi контуре в условиях пассивационного кислородного режима теплоносителя ($C_i \geq C_{min}$).

№ пп	Перепад температуры по контуру, °C	Режим испытаний		Длительность испытания, ч	Результаты исследования после испытаний
		$t_{раб.}$, °C	V м/с		
1.	600-280	600	1,8-2	5000;12000	Пассивация (окисление) поверхности образцов сталей; коррозии не обнаружено.
2.	620-260	620	2,1-2,7	5500	
3.	650-250	650	1;4	3500	
4.	650-350	650	2,2-3,5	5580	

В депассивированном (активном состоянии) указанные стали при испытании в условиях термического переноса масс сохраняют удовлетворительную коррозионную стойкость только до температуры 450 и 400°C соответственно.

Разработка и внедрение в практику нового метода измерения концентрации (активности) O_2 , растворенного в сплаве Pb-Bi, (Pb) - метода электрохимической ячейки - позволили с высокой точностью и надежностью контролировать кислородный режим теплоносителя во всем диапазоне концентраций O_2 , представляющем практический интерес.

Направление пассивационной защиты сталей в ТЖМТ в рамках концепции кислородного ингибирования приобрело цельный и законченный характер после разработки и внедрения на установках с Pb-Bi теплоносителем датчиков для определения концентрации (активности) растворенного кислорода. Эти твердоэлектродные приборы были созданы под научным руководством проф. Б.А. Шматко. Использование метода электрохимической ячейки позволило проводить измерение концентрации O_2 в жидкометаллической среде на установках с Pb-Bi теплоносителем дистанционно и в непрерывном автоматическом режиме.

В научном плане использование этого метода дает возможность точно определить область пассивации сталей в Pb-Bi в зависимости от ряда таких факторов как состав стали, рабочая температура, перепад температур в контуре, длительность эксплуатации и т.д. В частности, было установлено, что по параметру пассивируемости, и, соответственно, сохранению высокой коррозионной стойкости в свинце-висмуте на первом месте среди 7-12% хромистых сталей ферритно-мартенситного класса находятся 12%Cr-Si стали. Стали типа ЭИ852 и ЭП823 сохраняют высокую коррозионную стойкость в потоке Pb-Bi теплоносителя при температуре 600-650°C в течение до 12000 ч (табл.3).

Аналогичные результаты по коррозионной стойкости сталей ЭИ852 и ЭП823 были получены при их испытаниях в потоке свинца при поддержании пассивационного кислородного режима теплоносителя [4].

Принимая во внимание достигнутый уровень разработки технологии кислородного ингибирования сталей в жидкометаллических контурах, посредством поддержания пассивационного кислородного режима теплоносителя Pb-Bi и Pb в процессе эксплуатации, этот метод антикоррозионной защиты сталей может быть рекомендован для материалов I контура ЯЭУ с Pb-Bi и Pb теплоносителями перспективных реакторных установок с ТЖМТ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Применение технологии кислородного ингибирования посредством поддержания пассивационного кислородного режима теплоносителя, а также использование легирования сталей кремнием позволяет на 150-200°C повысить рабочую температуру их эксплуатации в ЯЭУ с Pb-Bi и Pb теплоносителями.

2. Наилучшую пассивируемость и, соответственно, коррозионную стойкость при кислородном ингибировании показали 12%Cr-Si стали типа ЭИ852 и ЭП823. При поддержании пассивационного кислородного режима в Pb-Bi теплоносителе указанные стали сохраняют высокую коррозионную стойкость при температурах до 650°C в течение 12 000 ч испытаний.

Список литературы

1. Громов Б.Ф., Субботин В.И., Тошинский Г.И. Применение расплавов эвтектики свинец-висмут и свинца в качестве теплоносителя ЯЭУ// Атомная энергия.-1992.-Т.73.- №1.- С.19-24.
2. Крестовников А.Н., Владимиров А.П. и др. Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций. - М.: Металлургиздат, 1963.
3. Ячменев Г.С., Русанов А.Е., Громов Б.Ф., Беломытцев Ю.С., Скворцов Н.С., Демидонков А.П. Проблемы коррозии конструкционных материалов в свинцово-висмутовом теплоносителе: Доклад на отраслевой конференции по тяжелым теплоносителям. - Обнинск, 1998.
4. Бабошин А.В., Зверев И.Ф., Иванькин О.А., Кононюк М.Х., Шитов В.Н., Ячменев Г.С. Коррозионная стойкость конструкционных материалов в неизотермическом потоке расплава свинца. Доклад на межотраслевой конференции "Теплофизика-91". - Обнинск, 1991.

Поступила в редакцию 27.05.99.

УДК 669.884:539.12

ЛИТИЙ В ПРОБЛЕМЕ СОЛНЕЧНЫХ НЕЙТРИНО

М.Н.Арнольдov*, А.В.Копылов, И.В.Орехов**, В.В.Петухов**,
Е.А.Янович****

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

** Институт ядерных исследований РАН, г.Троицк

Р

Обсуждаются вопросы детектирования солнечных нейтрино промежуточных энергий с помощью металлического литиевого детектора. Рассматриваются возможности выделения на фильтрах бериллия-7, образующегося при взаимодействии нейтрино с литием, приводится схема прототипа литиевого детектора, перечисляются задачи, которые должны быть решены на прототипе детектора.

Исследование солнечных нейтрино является актуальной задачей современной физики. Основной целью этих исследований является получение экспериментального доказательства, что нейтрино имеет массу и лептонное число не сохраняется. В этом случае должны наблюдаться осцилляции нейтрино, т.е. переход нейтрино из одного типа (электронные нейтрино) в другой тип (мюонное или тау-нейтрино). Получение этого доказательства имело бы фундаментальное значение, т.к. означало бы выход за пределы так называемой "стандартной модели", т.е. открытие новой физики. Интерес к этой проблеме значительно возрос в настоящее время, т.к. недавно в эксперименте Суперкамиоканде в Японии были получены свидетельства возможных осцилляций мюонных нейтрино, рождающихся при распаде пи-мезонов, генерированных в атмосфере Земли космическими лучами. Дефицит мюонных нейтрино, наблюдаемый в этом эксперименте, объясняется их переходом в тау-нейтрино на пути от места их рождения до детектора. Эксперименты с солнечными нейтрино позволяют исследовать осцилляции нейтрино электронных. Привлекательность этих экспериментов объясняется тем, что вследствие большого расстояния между Землей и Солнцем, а также сравнительно низкой энергии нейтрино здесь обеспечивается необычайно высокая чувствительность: такие эксперименты способны почувствовать массу нейтрино в диапазоне от 10^{-11} до 10^{-3} эВ.

В настоящее время в мире работают четыре детектора солнечных нейтрино, планируется ввести в строй еще два. Существующие детекторы имеют огромную массу рабочего вещества мишени. Так, черенковский детектор Суперкамиоканде в Японии имеет массу 50 тыс. м³ воды, детектор Садбери в Канаде использует в качестве мишени 1000 м³ тяжелой воды, окруженной многометровой защитой из обычной воды. В ближайшие несколько лет результаты, полученные на этих установках, существенно продвинут исследования в этом направлении. Однако ввиду необычайной сложности экспериментов по регистрации солнечных нейтрино погрешности измерений все еще настолько велики, что не позволяют с достаточной надежностью получить однозначную интерпретацию полученных данных. Для дальнейшего существенного продвижения в этом направлении необходимо сделать следующий шаг, имеющий принципиальное зна-

© М.Н.Арнольдov, А.В.Копылов, И.В.Орехов, В.В.Петухов, Е.А.Янович, 1999

чение, а именно: измерить эффект от рер-нейтрино. Этот источник дает монохроматическую линию в спектре солнечных нейтрино и поток рер-нейтрино практически не зависит от модели Солнца. В светимости Солнца эта линия является своего рода “стандартной свечой” и поэтому измерение ее интенсивности станет прорывом в этом направлении исследований. Литиевый детектор является единственным на настоящий момент (и на ближайшие пять - десять лет), который способен решить эту задачу. В этом - важность программы постановки этого эксперимента.

Захват нейтрино в литиевом детекторе идет на изотопе ${}^7\text{Li}$, в результате образуется ${}^7\text{Be}$, имеющий период полураспада 53.3 сут. Вследствие высокого сечения реакции захвата нейтрино а также высокого (92 %) содержания изотопа ${}^7\text{Li}$ в естественном литии, этот детектор имеет уникально малую массу: 10 т (~20 м³). Оцениваемая точность измерений при этом составляет 10% за один год наблюдений. Для сравнения можно указать, что такая точность получена на хлорном детекторе массой 600 т за 25 лет измерений.

В качестве мишени будет использован металлический литий. Какие-либо другие соединения лития практически исключаются по соображениям фона. Так, например, наличие водорода приводит к большому фону по каналу (α p, pn), здесь альфа-частицы образуются при распаде ${}^{238}\text{U}$, ${}^{226}\text{Ra}$, ${}^{232}\text{Th}$, которые всегда присутствуют в виде примеси. Наличие вещества с большим атомным весом, чем у лития, приводит к высокому фону по каналу фрагментации ядер мюонами космических лучей. Чтобы решить эти проблемы нужно использовать сверхчистые материалы с концентрацией примесей U, Th на уровне 10^{-11} г/г и размещать установку под землей на слишком большую глубину - около 5000 м водного эквивалента. Все это трудно реализуемо.

Следует отметить, что в настоящее время имеется значительный опыт работы с расплавленным металлическим литием*, в том числе по его глубокой очистке и контролю чистоты, вместе с тем, извлечение ${}^7\text{Be}$ из металлического лития представляет собой сложную технологическую задачу. Это объясняется крайне малым количеством образующегося за время экспозиции ${}^7\text{Be}$: несколько десятков (до сотни) атомов на 10 тыс. кг лития. Однако здесь следует иметь в виду, что перед экспозицией в мишень вводится в виде носителя примерно 1 мкг бериллия. Одним из удобных способов внесения носителя представляется использование бериллиевой бронзы, которая легко растворяется в расплавленном литии. В процессе извлечения литий перемешивается, чем обеспечивается необходимая гомогенность. Коэффициент извлечения измеряется путем сравнения количества извлеченного бериллия с количеством, внесенным в качестве носителя. Измерения проводятся с помощью химических анализов концентрированных растворов.

Предполагаемый в настоящее время технологический процесс наработки ${}^7\text{Be}$ и его выделения из металлического лития состоит из следующих этапов.

1. Внесение носителя в расплавленный литий, перемешивание расплава.
2. Экспозиция детектора в течение трех месяцев до получения близкого к равновесному количества ${}^7\text{Be}$. В течение этого этапа литий может находиться в детекторе в твердом состоянии при температуре окружающей среды.
3. Выделение бериллия из лития на фильтре. На этом этапе литий в детекторе расплавляется и прогревается до температуры около 300 °С, затем прокачивается через холодильник и через фильтр, на котором бериллий (его соединения) задерживается вследствие уменьшения растворимости соединения бериллия при уменьшении температуры.

4. Осадок на фильтре, содержащий бериллий, подвергается химической обработке, конечной целью которой является концентрирование фильтрата и получение субстан-

* Эти работы велись по инициативе и под руководством академика РАН В.И. Субботина

ции, наиболее пригодной для изготовления абсорбера криогенного детектора с внедренными атомами извлеченного ${}^7\text{Be}$. О работах, проведенных в ИЯИ РАН по этому этапу, см. статью Г.Я.Новиковой и В.В.Петухова в этом же номере журнала.

5. Измерение количества атомов ${}^7\text{Be}$ с помощью криогенного детектора.

Как видно, предлагаемая технология основывается на отфильтровывании осадка, содержащего бериллий, на специальном фильтре. Рассмотрим возможности и особенности этой технологии.

Растворимость бериллия в литии мало исследована. Имеется сообщение [1] о том, что при 1273 К она составляет 0,22 % масс. (0,17 % ат.), кроме того, только в статье [2] приводится зависимость для растворимости бериллия в литии от температуры:

$$\log N_{\text{Be}} = -1,0 - 1190/T,$$

где N - в мольных долях. Эта зависимость была построена всего лишь по трем снятым температурным точкам: 773, 973 и 1073 К. Наименьшую растворимость в литии, согласно данным [3], имеют некоторые металлы, приведенные в табл.1. В ней же для сравнения приведены данные для бериллия по работам [1] и [2].

Таблица 1
Растворимость некоторых металлов в литии (атом. доли)

Металлы	Температура, К	
	$T_{\text{пл лития}} (459 \text{ К})$	1273
Молибден	$2 \cdot 10^{-26}$	$4 \cdot 10^{-8}$
Ниобий	$2 \cdot 10^{-25}$	$6 \cdot 10^{-8}$
Вольфрам	$5 \cdot 10^{-29}$	$3 \cdot 10^{-9}$
Тантал	$2 \cdot 10^{-26}$	$2 \cdot 10^{-8}$
Железо	$2 \cdot 10^{-20}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Ванадий	$4 \cdot 10^{-19}$	$9 \cdot 10^{-6}$
Титан	$9 \cdot 10^{-16}$	$6 \cdot 10^{-5}$
Кобальт	$2 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Бериллий [1]		$1,7 \cdot 10^{-3}$
Бериллий [2]	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-2}$
Be_3N_2	$1 \cdot 10^{-50}$	$2 \cdot 10^{-22}$

Из данных, приведенных в таблице, видно, что растворимость бериллия в литии относительно высока даже при температуре вблизи точки плавления лития. Поэтому нарабатываемый за счет солнечных нейтрино за время экспозиции в детекторе бериллий скорее всего будет находиться в растворенном состоянии как в жидком, так и в твердом литии. По этой причине представляется маловероятным, что его удастся высадить на фильтре при охлаждении лития. Однако бериллий является химически активным металлом, бинарные соединения которого термодинамически значительно прочнее соответствующих бинарных соединений лития. Поэтому бериллий в том малом количестве, которое находится в литии, будет находиться в связанной форме, в виде бинарных соединений типа оксида, нитрида, карбида. Рассмотрим эти формы.

Одними из основных примесей в литии являются неметаллические, или, так называемые, газовые примеси - кислород, азот, углерод и водород. Их количество зависит от скорости поступления, скорости очистки и некоторых других факторов. В литии, очищенном с помощью холодных ловушек, это количество приблизительно соответствует концентрации насыщения при температуре выхода лития из холодной ловушки, которая немного превышает температуру замерзания лития; в табл.2 приведены эти концентрации [4].

Таблица 2

Концентрации примесей на выходе из холодной ловушки, 10^{-3} % масс

Примесь	Кислород	Азот	Углерод	Водород
Концентрация	1-2	1-5	0,5	2-4

Эти примеси находятся в литии в форме оксида Li_2O , нитрида Li_3N , карбида Li_2C_2 и гидрида LiH . По-видимому, возможно также существование и сложных оксидных форм. Присутствующий в литии бериллий взаимодействует с этими соединениями, образуя, соответственно, оксид BeO , нитрид Be_3N_2 , карбид BeC . Гидрид бериллия в литии не образуется из-за более высокой термодинамической прочности гидрида лития [4].

В работе [2] анализируются формы, в которых может пребывать бериллий в избытке лития в присутствии примесей кислорода, углерода, азота. На основании анализа термодинамических данных в ней делается вывод о том, что из соединений BeO , Be_2C , Be_3N_2 , BeCO_3 , $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ и $2\text{BeO} \cdot \text{Li}_2\text{O}$ в интервале температур 500-1000 К стабильным в литии является только нитрид лития Be_3N_2 . Его растворимость в литии по тем же данным может быть подсчитана по формуле

$$\log N_{\text{N}}^2 \cdot N_{\text{Be}}^3 = -5.7 - 20300/T,$$

где N - мольные доли. Результаты расчета также приведены в табл.1. Видно, что с большой вероятностью бериллий в форме Be_3N_2 в количествах порядка нескольких десятков мкг будет находиться в нерастворенной форме. При этом можно ожидать, что нитрид бериллия также в нерастворенной форме будет находиться и при температуре 573 К ($N = 7.10^{-42}$ мольн. доли). Это значит, что практически во всем интервале температур в детекторе, нитрид бериллия будет пребывать в избыточной фазе. В свою очередь, это приводит к определенным трудностям выделения нарабатываемого ${}^7\text{Be}$, т.к. у него имеется возможность выпасть в осадок в любой точке детектора и не обязательно на фильтре. В принципе, при достаточно продолжительном времени непрерывной фильтрации лития осадок нитрида бериллия переместится в самое холодное место литиевого тракта. Однако, т.к. растворимость Be_3N_2 в литии очень мала, поток нитрида бериллия, определяемый разностью концентраций насыщения при температурах фильтра и основной массы лития, будет также очень мал.

Приведенные выше рассуждения, безусловно, требуют экспериментальной проверки, т.к., во-первых, данные по растворимости нитрида бериллия в литии основаны на явно недостаточном материале, и, во-вторых, при столь низких концентрациях примеси механизм ее поведения в растворе может существенно отличаться от механизма для больших концентраций.

В исследовательских работах [5], [6], проведенных в Институте ядерных исследований (ИЯИ РАН), было показано, что бериллий извлекается из металлического лития. Таким образом, принципиально этот метод работает, однако необходимо выполнить большой комплекс работ, чтобы продемонстрировать надежную извлекаемость бериллия в геометрии, близкой к геометрии реальной установки, и отработать всю технологическую цепочку от момента внесения носителя в металлический литий до изготовления абсорбера криогенного детектора с внедренными атомами извлеченного ${}^7\text{Be}$. С этой целью в ИЯИ РАН разработан и изготовлен прототип литиевого детектора (ПЛД) [7]. Установка состоит из шести одинаковых секций (см. рис.1), соединенных друг с другом по литию и газу. Пять из них заполнены литием, шестая пустая. Для наработки ${}^7\text{Be}$ предусмотрен центральный канал, куда помещается Pu-Be источник быстрых нейтронов. Планируется также работа с ${}^7\text{Be}$, нарабатанном протонами от космических лучей. На начальном этапе предполагаются исследования с мерными образцами бериллия, коэффициент извлечения будет измеряться только по результатам химических анализов.

После экспозиции литий расплавляется и передавливается из заполненной секции в пустую через охлаждаемый фильтр. В освободившуюся секцию передавливается также через фильтр литий из соседней заполненной секции и т.д. по очереди. Фильтрат каждой из секций растворяется в водно-спиртовой смеси, бериллий экстрагируется в органическую фазу, концентрируется и передается для определения количества бериллия. Общая масса лития в ПЛД - 300 кг. Принципиальным моментом является то, что данная конструкция установки позволяет циклически и многократно пропускать литий через фильтры, при этом не происходит перемешивания лития до фильтрации с литием после фильтрации, что значительно ускоряет процедуру извлечения бериллия (в идеале, если бериллий не высаживается на стенках, вместо экспоненциальной кривой извлечения получается линейная зависимость).

Поскольку необходима загрузка в ПЛД чистого лития, предполагается подключение его к литиевому циркуляционному контуру в ГНЦ РФ-Физико-энергетического института. Контур имеет в своем составе холодную ловушку для очистки лития и средства контроля чистоты лития (устройство для отбора проб лития и пробоотборник-дистиллятор). С помощью этих средств литий может быть очищен от неметаллических и основных металлических примесей, а также аттестован на их содержание. Очистку предполагается производить при организации циркуляции одновременно через контур и подключенный к нему ПЛД. Это позволит, в частности, очистить поверхности ПЛД, контактирующие с литием, от адсорбированных примесей.

Основные задачи литиевой технологии, которые должны быть решены с помощью циркуляционного стенда и ПЛД, следующие:

- сформулировать требования к исходной чистоте лития, загружаемого в ПЛД, а также обеспечить выполнение этих требований путем разработки технологии подготовки и очистки лития и аттестации его качества;
- выбрать наиболее оптимальный метод извлечения ^7Be из лития; пока апробировано фильтрование; однако могут оказаться перспективными и альтернативные методы, к которым могут быть отнесены, например, сорбционные методы; они пока еще совершенно не развиты применительно к литию, но для других металлических расплавов демонстрируют хорошие результаты;
- обосновать выбор фазового состояния лития в детекторе во время экспозиции: твердое или расплав;

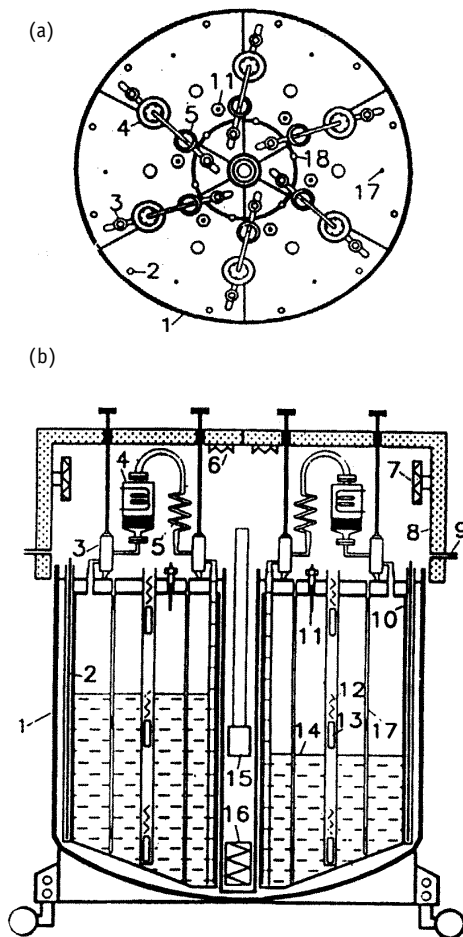


Рис.1. Схема литиевого детектора: 1 - внешняя оболочка; 2 - нагреватель; 3 - клапаны для жидкого лития; 4 - ловушки; 5 - теплообменники; 6 - термодатчики; 7 - нагреватели; 8 - термоизоляция; 9 - входные и выходные воздушные трубки; 10 - секции с литием; 11 - индикатор уровня; 12 - термодатчики; 13 - нагреватели; 14 - расплавленный литий; 15 - нейтронный источник; 16 - нагреватель; 17 - каналы для термодатчиков

- отработать режимы извлечения бериллия из лития (температура и скорость фильтрации), обеспечивающие максимальный коэффициент извлечения, а также выбрать наиболее оптимальную температуру основного объема лития;

- выбрать конструктивные параметры штатного детектора, в том числе, материал и соотношение объема и поверхности детектора, имея в виду, что достаточно развитая поверхность, с которой контактирует литий, может оказаться эффективным адсорбентом для бериллия.

Завершение этой работы позволит приступить к созданию полномасштабного детектора солнечных нейтрино на 10 т лития.

Академик В.И. Субботин является инициатором и вдохновителем работ по технологии литиевого теплоносителя в СССР. Авторы искренно благодарят его за научное руководство этими работами.

Список литературы

1. *Borgsted H.U., Mathews C.K.* Applied Chemistry of the Alkali Metals. New York and London: Pentium Press, 1987. 282 p.

2. *Migge H.* Thermodynamic Stability of Ceramic Materials in Liquid Metals illustrated by Beryllium Compounds in Liquid Lithium. // *Jour. Nucl. Materials.* – 1981. - № 103&104. - P. 687-692.

3. *Грязнов Г.М., Евтихин В.А., Завяльский Л.П. и др.* Материаловедение жидкометаллических систем термоядерных реакторов. - М.: Энергоатомиздат, 1989. - 240 с.

4. *Субботин В.И., Ивановский М.Н., Арнольдов М.Н.* Физико-химические основы применения жидкометаллических теплоносителей. - М.: Атомиздат, 1970.

5. *Веретенкин Е.П., Гаврин В.Н., Янович Е.А.* // *Атомная энергия.* – 1985. - Т.58. - С.65-66.

6. *Гаврин В.Н. и Янович Е.А.* // *Известия АН СССР (физическая секция).* – 1987. - №6. - С.51-52.

7. *Даньшин С.Н., Зацепин Г.Т., Копылов А.В. и др.* Проблема солнечных нейтрино и радиохимический литиевый детектор // *Физика элементарных частиц и атомного ядра.* – 1997. - Т.28. - Вып.1. - С.5-12.

Поступила в редакцию 25.05.99.

УДК 621.039.534

ИЗВЛЕЧЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ БЕРИЛЛИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЛИТИЯ

Г.Я. Новикова, В.В. Петухов

Институт ядерных исследований РАН, г. Москва



Измерение потока солнечных нейтрино с помощью радиохимического детектора на основе лития является одним из наиболее важных и перспективных с точки зрения физики экспериментов. Обусловленность выбора металлического лития в качестве мишени для нейтрино, а также основные технологические проблемы этого детектора рассмотрены в работе [1]. В статье исследуются химические проблемы, связанные с извлечением бериллия из лития после фильтрования последнего.

ПОВЕДЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ В ЛИТИИ ПРИ ФИЛЬТРАЦИИ

Как известно, низкотемпературная фильтрация является распространенным методом очистки жидких щелочных металлов от азота, кислорода и некоторых металлов. Таким образом, ловушка, помимо извлеченного бериллия и части оставшегося на фильтре лития, будет содержать соединения азота, кислорода и ряда других элементов. Так, например, при концентрации нитрида лития в литии на уровне 0.001 в результате передавливания жидкого металла (50 кг) из одной секции в другую при температуре 200°C, на фильтре-ловушке будет собрано около 30 г нитрида лития. Совместно с нитридом лития на фильтре концентрируется и бериллий, что было показано в работах [2,3]. Но при извлечении микроколичеств бериллия порядка 1-50 мкг из 10 т лития важно влияние примесных элементов. Предварительно было исследовано [4] - как ведут себя эти элементы при фильтрации. Исследование проводилось на установке объемом 1 л, изготовленной из нержавеющей стали, внутренняя поверхность была защищена молибденовой фольгой. В качестве фильтра использовалась мелкая танталовая стружка. Анализ примесных элементов в литии проводился с помощью атомно-эмиссионного спектрометра BAIRD-PS-4 (Нидерланды). Условия анализа и характеристики прибора представлены в работе [5]. Анализировались водные растворы лития. Концентрация по литию не превышала 1.5 г/л, т.к. в противном случае присутствие лития мешает определению других элементов. Результаты трех последовательно проведенных фильтраций представлены в табл.1.

Видно, что для большинства исследованных металлов (кроме Ва) фильтрация не приводит к заметному снижению их концентрации в литии, поэтому количество примесных элементов, сопутствующих извлеченному при фильтрации бериллию, будет определяться количеством лития, задержанным на ловушке в результате смачивания.

© Г.Я. Новикова, В.В. Петухов, 1999

Таблица 1

Содержание примесных элементов в литии до и после фильтрации

Элемент	До фильтрации	После 1 фильтрации	После 2 фильтрации	После 3 фильтрации
Ni	5.1	<1	2.5	1.2
Cu	1.1	1.2	0.95	1.1
Mn	0.1	0.08	<0.1	0.07
Ba	230	160	37	25
Fe	1.4	4.8	4.2	1.5
Mg	2.4	1.5	2.3	1.3
Al	<2	<1	3.7	0.41
Zn	1.7	3.6	1.8	2.3
Cr	1.4	1.48	0.35	0.07

ПРОЦЕДУРА РАСТВОРЕНИЯ ЛИТИЯ С ФИЛЬТРА

Второй этап извлечения заключается в растворении содержимого холодной ловушки и приготовлении раствора для проведения дальнейшей жидкостной экстракции. Растворение осуществляется в тщательно контролируемых условиях на отдельном, специально оборудованном стенде. Перед началом растворения воздух из ловушки откачивается и заполняется аргоном. Затем в ловушку подается этиловый спирт, охлажденный до температуры порядка 0°C. Это позволяет проводить начальную стадию реакции с достаточно низкой скоростью; по мере растворения к спиртовому раствору прибавляется дистиллированная вода и соляная кислота для нейтрализации образующегося гидроксида лития, поскольку растворимость хлорида лития в воде (78,5 г) и в спирте (3,8 г) намного выше соответствующей растворимости гидроксида лития (12,8 г в воде и 0,2 г в спирте) [6]. Исходя из ожидаемого количества лития в одной ловушке (около 100 г), растворимости хлорида лития и плотности насыщенного раствора, объем раствора с одной ловушки будет порядка 0,5 л.

ЭКСТРАКЦИЯ БЕРИЛЛИЯ ИЗ ЛИТИЕВЫХ РАСТВОРОВ

Для экстракции бериллия из хлоридно-литиевых растворов был выбран раствор ацетилацетона (НАА) в хлороформе. Предварительные исследования показали, что коэффициент распределения ацетилацетона между органической и водной фазой зависит от pH раствора и концентрации лития. На рис.1 представлена зависимость коэффициента распределения ацетилацетона для чистой воды и раствора хлорида лития с концентрацией 10,5 моль/л, откуда видно, что в случае литиевого раствора коэффициент распределения ацетилацетона выше, чем в случае чистой воды, а спад кривой распределения начинается при меньших pH. Очевидно, что падение коэффициента распределения связано с появлением заряженных частиц, которые не переходят в неполярный органический растворитель. В случае воды заряженные ионы появляются вследствие диссоциации ацетилацетона, которая усиливается с ростом pH, а в случае литиевых растворов образуются заряженные комплексы лития с анионами ацетилацетона, появление которых объясняется малым радиусом и большим кулоновским притяжением иона лития. Определение коэффициента распределения лития, который оказался равным 10^{-4} , подтверждает эту точку зрения. (Анализ лития проводился на пламенно-эмиссионном спектрофотометре; распределение ацетилацетона исследовалось с помощью УФ-спектрофотометра). Таким образом, литий не будет переходить в

хлороформ при экстракции ацетилацетоном. Бериллий образует более устойчивое соединение с ацетил-ацетоном по сравнению с литием и легко будет замещать последний в ацетилацетонатном комплексе (константы нестойкости ацетилацетоната бериллия и ацетилацетоната лития равны, соответственно, $2,35 \times 10^{-15}$ и 6×10^{-4} [7]). Для определения оптимальных условий экстрагирования бериллия была определена эффективность экстракции в зависимости от pH водного раствора (рис.2).

Все исследования проводились с использованием бериллия, меченого изотопом ^7Be . Эффективность экстракции подсчитывалась по формуле:

$$E = \frac{(d \Delta V_{\text{орг.}} / V_{\text{вод.}}) / (d \Delta V_{\text{орг.}} / V_{\text{вод.}} + 1),$$

где d - коэффициент распределения бериллия, $d = J_{\text{орг.}} / J_{\text{вод.}}$, где $J_{\text{орг.}}$, $J_{\text{вод.}}$ - удельная активность органической и водной фаз, $V_{\text{орг.}}$, $V_{\text{вод.}}$ - объем органической и водной фаз.

Из рис.2 видно, что эффективность экстракции бериллия из литиевых растворов близка к 100% при pH=4,5-11 (pH измерены после установления равновесия, мольное отношение бериллия к ацетилацетону равно 1:100).

Одновременно с изучением зависимости экстракции от pH водного раствора исследовалась адсорбция бериллия на стекле и фторопласте. Результаты этих исследований представлены в табл.2. Видно, что адсорбция бериллия на фторопласте существенно меньше, чем на стекле и почти не зависит от pH. Следовательно, все работы с растворами, содержащими бериллий, должны вестись во фторопластовой посуде.

Известно, что ацетилацетон является хорошим экстрагентом не только для бериллия, но и для ряда других металлов. Чтобы предотвратить ацетилацетонатную экстракцию сопутствующих бериллию элементов, необходимо вводить в раствор дополнительные комплексообразователи, связывающие эти элементы. Для этой цели наилучшим образом подходит этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) и ее соли - динатриевая (трилон-Б) и диаммониевая, поскольку комплексы многих металлов с ЭДТА (кроме бериллия) более устойчивы, чем с ацетилацетоном [8,9]. Нами исследовалась экстракция примесных элементов, содержащихся в литии, в присутствии трилона-Б и без него и показано, что при наличии трилона-Б только алюминий экстрагируется в органическую

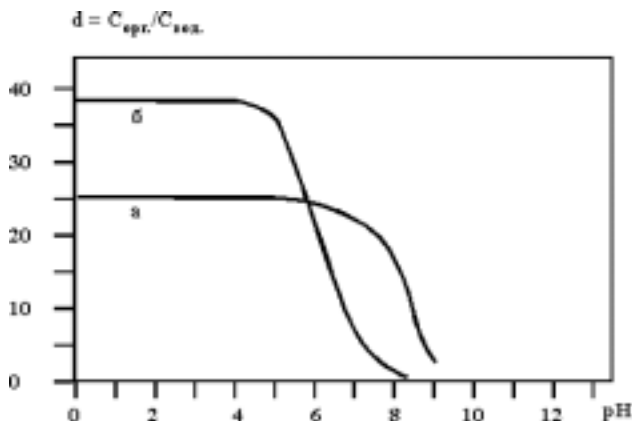


Рис.1. Зависимость коэффициента распределения ацетилацетона от pH раствора: а) для чистой воды; б) для раствора хлорида лития с концентрацией 10,5 моль/л

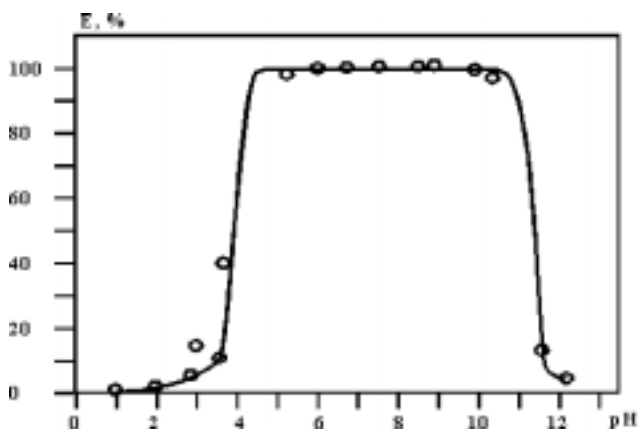


Рис.2. Зависимость эффективности экстракции бериллия от pH раствора

Таблица 2

Значения адсорбции на стекле и фторопласте в зависимости от pH раствора

N	pH	стекло, %	фторопласт-4, %
1	2.2	1.3	0.1
2	3.5	1.0	0.1
3	4.4	0.5	0.07
4	6.2	4.0	0.1
5	8.4	7.2	1.25
6	9.8	10.0	
7	11.8	24.0	0.7
8	12.4	22.8	0.2
9	12.9	4.7	0.2

фазу в заметных количествах (табл.3).

Для лучшей очистки, а также уменьшения объема органической фазы после экстракции следует проводить реэкстракцию, а потом опять повторять экстракцию. Реэкстракцию следует осуществлять концентрированной соляной кислотой при соотношении органической и водной фаз равным 1:5. Потерь бериллия при этом не наблюдается.

Дальнейшие стадии извлечения и очистки бериллия зависят от того, какой способ регистрации единичных атомов ^7Be будет использован. Рассматривались два способа регистрации ^7Be :

- с помощью пропорционального счетчика [10];
- с помощью низкотемпературного калориметра [11].

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЕТУЧЕСТИ СОЕДИНЕНИЙ БЕРИЛЛИЯ

При детектировании ^7Be в пропорциональном счетчике требуется перевести бериллий в наиболее летучее соединение и вести счет распадов при той температуре, при которой это соединение будет находиться в парообразном состоянии. Количество носителя - стабильного изотопа бериллия определяется в этом случае объемом счетчика и давлением насыщенного пара выбранного соединения. Как известно, наиболее лету-

Таблица 3

Экстракция примесных элементов ацетилацетоном в присутствии трилона-Б и без него (мг)

Элемент	До экстракции	Реэкстракт с трилоном-Б	Реэкстракт без трилона-Б	После экстракции с трилоном-Б	После экстракции без трилона-Б
Be		0.00185	0.00163		
Cu	0.025		0.006	0.017	
Mn	0.027		0.0004	0.024	0.024
Ba	59.95	0.012	0.97	56.56	57.80
Fe	1.63	0.0055	1.32	1.61	0.42
Mg	0.21	0.001	0.006	0.22	0.20
Mo	6.62	0.034	0.153	7.11	7.53
Al	0.90	0.15	0.60	0.67	0.12
Zn	0.167	0.006	0.007	0.23	0.27
Cr	0.1	0.004	0.008	0.082	0.060

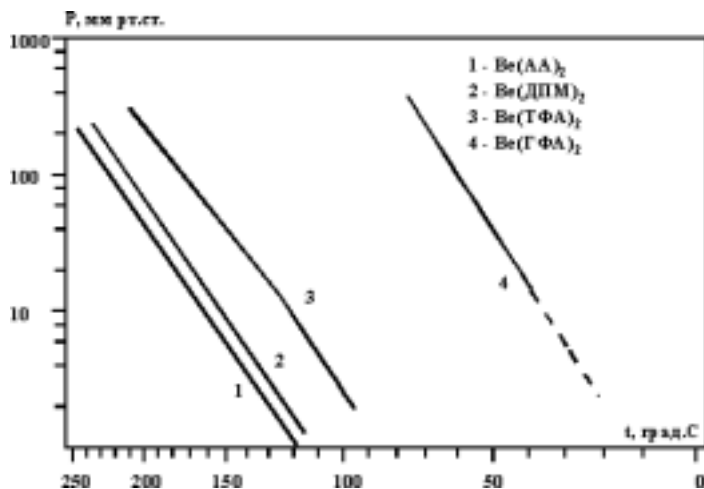


Рис.3. Зависимость давления насыщенных паров β-дикетонатов бериллия от температуры: 1 - Ве(АА)₂; 2 - Ве(ДПМ)₂; 3 - Ве(ТФА)₂; 4-Ве(ГФА)₂

компенсационным методом с помощью кварцевого манометра Бурдона ложечного типа на установке, описанной в работе [15] и прокалиброванной по давлению насыщенных паров бензойной кислоты. На рис.3 представлена зависимость давления насыщенных паров этих соединений от температуры.

Из рисунка видно, что самым летучим из этих соединений является Ве(ГФА)₂. Однако получение этого комплекса связано с большими трудностями, чем остальных β-дикетонатов, т.к. вследствие своей сильной гидролизуемости Ве(ГФА)₂ не может быть получен простой экстракцией из водных растворов. Оптимальным с точки зрения летучести и легкости получения является Ве(ТФА)₂, поэтому при экстракции бериллия из водных растворов, первые экстракции надо вести с ацетилацетоном, как более дешевым реагентом, а последнюю проводить с помощью хлороформного раствора трифторацетилацетона.

ПРИМЕНЕНИЕ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ ОЧИСТКИ И КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА БЕРИЛЛИЯ

Заключительная стадия очистки и количественный анализ бериллия осуществляются с использованием газо-адсорбционного хроматографа. Перед хроматографированием органический растворитель и избыток β-дикетона откачивается под вакуумом при температуре не выше 50°C, а затем β-дикетонат бериллия при 110-130°C возгоняется на специальную ловушку с коаксиальными кранами, которая потом используется для ввода его в хроматограф. На стадии возгонки происходит дополнительная очистка от менее летучих примесей, таких как β-дикетонаты железа, титана и других металлов, которые не возгоняются при этой температуре. Поскольку газо-адсорбционный хроматограф предназначен для ввода жидких или газообразных продуктов, был сконструирован специальный узел ввода для твердых образцов. Ловушка с возогнанным на нее β-дикетонатом бериллия подсоединялась к камере испарителя и нагревалась до температуры последней, а газовый поток подводился к ней от места ввода газовых образцов. Для хроматографической очистки применялись колонки длиной 2 м и внутренним диаметром 2 мм, заполненные хромосорбом W-LAS с 5% апиэзона-N. Условия хроматографирования следующие: температура испарителя и детектора (катарометр) - 200°C, скорость газа-носителя (ге-лий) - 50 мл/мин, температура колонок задавалась по программе: T₁=50°C (5 мин), R=39,9 град/мин, T₂=130°C(0 мин),R=39,9 град/мин, T₃=175°C (3 мин)-для Ве(АА)₂ или T₃=135°C для Ве(ТФА)₂. Программирование тем-

чими из стабильных соединений бериллия являются β-дикетонаты [12]. Нами была исследована термодинамика процессов парообразования следующих β-дикетонатов бериллия: ацетилацетоната Ве(АА)₂, дипивалоилметаната Ве(ДПМ)₂, трифторацетилацетоната Ве(ТФА)₂, и гексафторацетилацетоната Ве(ГФА)₂. Результаты представлены в работах [13,14]. Давление пара измеряли

пературы позволяет наилучшим образом избавиться от следов β -дикетона и воды, которые могут присутствовать в возогнанном образце. Сбор пропущенного через хроматограф β -дикетоната бериллия осуществляется на такую же ловушку, подсоединенную к препаративной приставке хроматографа. Для записи и обработки хроматограмм используется SP-410 Computing integrator фирмы Spectra-Physics. Проведенные исследования показали, что потерь бериллия при хроматографировании и детектировании не наблюдается, т.е. не происходит необратимой сорбции на колонке и разрушения β -дикетоната на нитях катарометра. Эффективность сбора на ловушку после хроматографирования составляет 97%. Эффективность определялась путем повторного присоединения ловушки с собранным на нее после хроматографирования β -дикетонатом бериллия к испарителю и сравнения полученной хроматограммы с предыдущей. Хроматографический анализ дублировался анализом на атомно-эмиссионном спектрометре BAIRD-PS-4, в этом случае бериллий с ловушки предварительно смывался концентрированной соляной кислотой. Результаты двух видов анализа оказались идентичными. Таким образом, применение хроматографа на последней стадии извлечения и очистки бериллия позволяет одновременно проводить и его анализ непосредственно перед возгонкой β -дикетоната в пропорциональный счетчик. Возможности регистрации ${}^7\text{Be}$ с помощью пропорционального счетчика оценивались в работе [10].

ОЧИСТКА И КОНЦЕНТРАЦИЯ БЕРИЛЛИЯ ДЛЯ КРИОГЕННОГО ДЕТЕКТОРА

В настоящее время разрабатывается методика детектирования распадов ${}^7\text{Be}$ с помощью микрокалориметра, работающего при сверхнизких температурах [11]. В этом случае к соединениям бериллия предъявляются совершенно другие требования. Они должны иметь низкую теплоемкость и малую молярную массу. Таким требованиям удовлетворяют оксид и карбид бериллия. Синтез последнего связан с большими трудностями по сравнению с оксидом.

Очистка с использованием газовой хроматографии

Для получения оксида бериллия можно воспользоваться вышеописанной методикой, добавив к ней несколько новых стадий:

- собранный после хроматографа β -дикетонат бериллия смыть с ловушки этиловым спиртом;
- спирт выпарить при комнатной температуре;
- добавить небольшое количество 6М раствора соляной кислоты и высушить при температуре 250°C для удаления остатков органики;
- добавить меньшее количество 6М HCL и высушить при температуре 180°C;
- к остатку добавить минимально возможное количество 0,2М азотной кислоты;
- перенести полученный раствор на абсорбер и нагреть до температуры разложения нитрата бериллия;

Очистка бериллия с использованием жидкостной ионообменной хроматографии

Поскольку при использовании этого способа регистрации ${}^7\text{Be}$ нет необходимости в выделении и очистке β -дикетоната бериллия, вместо газо-адсорбционной хроматографии можно использовать жидкостную ионообменную хроматографию.

Благодаря очень малому ионному радиусу и большому размеру гидратированного иона, бериллий сравнительно слабо сорбируется катионитами из слабокислых растворов и весьма легко вымывается растворами более концентрированных кислот [16].

Исследовалась методика выделения микроколичеств Be из водных растворов, содержащих литий, с использованием катионита AG-50Wx8 фирмы Bio-Rad на последней стадии извлечения. Исследования проводились с помощью изотопа ${}^7\text{Be}$, который был по-

лучен путем облучения LiF протонами. Облученный кристаллик LiF массой 104 мг был растворен при нагревании в концентрированной HNO_3 и затем азотная кислота была выпарена досуха. К сухому остатку добавлено 5 мл деионизованной воды и 300 мкл азотно-кислого раствора бериллиевой бронзы с концентрацией по бериллию 30 мкг/мл для внесения носителя - стабильного изотопа Be в количестве 9 мкг. Активность полученного раствора составляла 3338,6 расп./сек. Вначале проводилась экстракция бериллия 0,1 М раствором ацетилацетона в хлороформе с предварительным введением аммиачного раствора ЭДТА для связывания иона меди, присутствующего в бронзе (0,32 мг ЭДТА растворялось в 0,5 мл конц. раствора аммиака), рН раствора доводилось до 8 с помощью раствора аммиака. Экстракцию повторяли 5 раз с продолжительностью каждой экстракции 3 мин. при соотношении объемов 1 : 1. Активность органической фазы после 1-ой, 2-ой, 3-ей, 4-ой и 5-ой экстракции равна, соответственно, 2365,0; 593,7; 223,3; 25,3; 12,5 расп./сек. Общая эффективность экстракции составила 96,45% (цвет водной фазы остался голубым, что говорит о том, что медь не экстрагировалась в органический растворитель). Далее объединяем все органические фазы в одну и проводим реэкстракцию бериллия в водную фазу концентрированным раствором соляной кислоты при соотношении органической и водной фаз 5:1. Реэкстракцию повторяем 2 раза. Активность водной фазы после 1-ой и 2-ой реэкстракции равна, соответственно, 1970,6 и 1025,6 расп./сек. Общая эффективность реэкстракции после двух реэкстракций составила 93%. Затем реэкстракт выпариваем в тefлоновом стакане досуха с добавлением в конце 1 мл концентрированной HNO_3 и смываем сухой остаток дважды 5 мл 0,2 М HNO_3 . Активность раствора после 1-го и 2-го смывания равна, соответственно, 2677,0 и 132,5 расп./сек. Далее пропускаем этот водный раствор ($V=10$ мл, 0,2 М HNO_3) через тefлоновую колонку (диаметром 0,7 см и длиной 4 см), наполненную катионитом марки AG-50Wx8 (200-400 mesh) фирмы Bio-Rad (в водородной форме). Активность раствора после пропускания через катионит была на уровне фона, следовательно, весь ^7Be остался на катионите.

Десорбцию бериллия с катионита осуществляли более концентрированными растворами азотной кислоты. При этом оказалось, что только при использовании концентрированной HNO_3 происходит заметная десорбция ^7Be . Так, после последовательного пропускания 3-х порций концентрированной HNO_3 (по 5 мл каждая) через катионит активность этих порций составила, соответственно, 1507,6; 808,8; 203,3 расп./сек., но при использовании концентрированной азотной кислоты одновременно с бериллием будут смываться ионы более тяжелых металлов, сорбционная способность которых выше, чем у бериллия; т.е. в этом случае бериллий будет очищаться только от щелочных металлов, которые первоначально не сорбировались на катионите из слабокислых растворов. Очевидно, требуется подобрать более селективный сорбент для бериллия (возможно более макропористый, чем AG-50Wx8), который позволял бы смывать бериллий малыми порциями разбавленных кислот, не затрагивая остальных катионов. Следует подчеркнуть, что при использовании низкотемпературного калориметра в качестве детектора ^7Be , очень жесткие требования предъявляются к чистоте реактивов на последних стадиях извлечения, при испарении этих реактивов не должно оставаться абсолютно никаких примесей (вода должна быть деионизована, а азотная кислота дополнительно перегнана под вакуумом в тefлоновой посуде).

Результаты проведенных исследований, связанных с методом регистрации ^7Be с помощью низкотемпературного калориметра, носят предварительный характер. Дальнейшие исследования по отработке окончательной технологической цепочки с использованием криогенного детектора ^7Be являются плановой текущей работой.

В заключение авторы выражают благодарность А.В.Копылову и Е.А.Яновичу за плодотворные обсуждения и редакцию статьи.

Список литературы

1. Арнольдов М.Н. и др. Литий в проблеме солнечных нейтрино // Известия вузов. Ядерная энергетика. - 1999. - №3.
2. Веретенкин Е.П., Гаврин В.Н., Янович Е.А. // Атомная энергия. - 1985. - Т.58. - С.65-66.
3. Гаврин В.Н. и Янович Е.А. // Известия АН СССР (серия физическая). - 1987. - №6. - С.51-52.
4. Бакулина Н.И., Гребенюк Л.И., Новикова Г.Я., Тимофеев П.В., Янович Е.А. Концентрирование и очистка микроколичеств бериллия из литиевых растворов: Препринт ИЯИ АН СССР, П-688, 1991.
5. Гаврин В.Н., Пономаренко С.В., Тимофеев П.В., Янович Е.А. Определение содержания бериллия в литии с помощью атомно-эмиссионного спектрометра: Препринт ИЯИ АН СССР, П-0603, 1989.
6. Ланская Н.Г., Новикова Г.Я., Руденко Н.П., Севастьянов А.Н. Скорость растворения металлического лития в некоторых водно-органических растворах: Препринт ИЯИ, П-689, 1991.
7. Sary J., Hladky E. // Anal. Chim. Acta. - 1963. - V.28. - P.227.
8. Talanta. - 1968. - V.15. - P.87.
9. Journal Phys. Chem. - 1960. - V.64. - P.487.
10. Гаврин В.Н., Захаров Ю.И., Петухов В.В. Регистрация ^7Be в пропорциональном счетчике: Препринт ИЯИ. П-0544. 1987.
11. Galeazzi M. et al. Phys. Lett. B398, 187, 1997.
12. Соколов Д.Н. Газовая хроматография хелатов металлов. - М., 1981.
13. Гринберг Я.Х., Петухов В.В., Новикова Г.Я. и др. // Ж.Ф.Х. - 1987. - Т. LXI. - №11. - С.2894-2897.
14. Гринберг Я.Х., Лазарев В.Б., Петухов В.В., Новикова Г.Я., и др. Доклады Академии наук СССР. - 1987. - Т.297. - №3. - С.633-637.
15. Гринберг Я.Х. и др. // Ж.Ф.Х. - 1986. - Т. LX. - №6. - P.1386-1389.

УДК 669.884:539.12

РАЗРАБОТКА ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОГО МЕТОДА РЕГИСТРАЦИИ НИЗКОЙ АКТИВНОСТИ ${}^7\text{Be}$ В ЛИТIEВOM ДЕТЕКТОРЕ СОЛНЕЧНЫХ НЕЙТРИНО

Г.Я.Новикова, В.В.Петухов, Е.А.Янович, В.Э.Янц

Институт ядерных исследований РАН, г. Москва



В статье описан метод регистрации низкоактивного изотопа ${}^7\text{Be}$, нарабатываемого в литиевом детекторе солнечных нейтрино, с помощью высокотемпературного пропорционального счетчика. Показано, что при наработке ${}^7\text{Be}$ от ядерно-активной компоненты космических лучей ожидаемая скорость счета существенно превышает фон.

При разработке прототипа литиевого детектора (ПЛД) солнечных нейтрино [1] была рассмотрена возможность использования высокотемпературного пропорционального счетчика для проведения измерений распадов ${}^7\text{Be}$ на стадиях отработки технологии извлечения микроколичеств бериллия из лития и измерения скорости образования ${}^7\text{Be}$ в 300 кг лития (масса лития в ПЛД) от ядерно-активной компоненты космических лучей на уровне моря. Ожидаемая скорость образования ядер ${}^7\text{Be}$ составляет около 0.5 ат. ${}^7\text{Be}$ /сек. Эта величина получена в результате пересчета измеренной скорости образования ${}^{37}\text{Ar}$ в 1 т перхлорэтилена [2] с учетом множественности, сечения (p,n) реакции, а также эффекта самоэкранировки. Поскольку в процессе отработки технологии необходимо измерять активность ${}^7\text{Be}$ после нескольких последовательно проведенных извлечений, нужна система счета, позволяющая измерять активность ${}^7\text{Be}$ на уровне нескольких десятков распадов в час. Использовать для этой задачи сцинтилляционный детектор не представляется возможным ввиду его низкой эффективности (такой детектор регистрирует гамма-квант с энергией 0.478 МэВ, который имеет выход всего лишь 10%). Пропорциональные счетчики позволяют регистрировать активность с эффективностью, близкой к 100%, если энергия Оже-электронов выше 1 кэВ, при этом фон счетной системы может быть достигнут нескольких событий в сутки при хорошо отлаженной дискриминации фона по форме импульса.

При распаде ${}^7\text{Be}$ путем электронного захвата, испускается Оже-электрон с энергией 53 эВ. В 10% случаев распад идет через возбужденное состояние ${}^7\text{Li}$ с испусканием γ -кванта с энергией 477 КэВ. Чтобы зарегистрировать электроны столь малой энергии, атомы бериллия должны находиться внутри пропорционального счетчика в газообразном соединении. К сожалению, стабильных при комнатной температуре газообразных соединений бериллия не существует. В то же время β -дикетонаты бериллия имеют достаточно высокое давление насыщенных паров и ста-

бильны в диапазоне 100-200°C. В статье [3] приведены результаты измерений давления насыщенных паров ряда β-дикетонатов бериллия в зависимости от температуры. Среди этих соединений наилучшими характеристиками с точки зрения использования в пропорциональном счетчике обладают ацетилацетонат и трифторацетилацетонат бериллия. Однако, использование трифторацетилацетоната бериллия, может приводить к уменьшению эффективности регистрации электронов столь низкой энергии из-за возможного их прилипания к электроотрицательным атомам фтора, входящим в состав комплекса. В данной работе приведены результаты, полученные с использованием комплекса на основе ацетилацетоната бериллия $\text{Be}(\text{AA})_2$.

Синтез соединения $\text{Be}(\text{AA})_2$ очень прост и высокоэффективен (выход близок к 100%) [4]. Бериллий из водной фазы (солянокислый раствор, pH=5-6) с помощью ацетилацетона экстрагируется в органическую фазу (хлороформ). После вакуумной отгонки хлороформа на дне колбы остается порошкообразный осадок $\text{Be}(\text{AA})_2$. Последующая сублимация при температуре порядка 100-120°C на холодную поверхность трубки приводит к очистке комплекса бериллия. Затем очищенный $\text{Be}(\text{AA})_2$ возгоняется в пропорциональный счетчик.

В статье [5] приведен спектр, полученный от распадов ^7Be и продемонстрирована принципиальная возможность использования $\text{Be}(\text{AA})_2$ в высокотемпературном пропорциональном счетчике. Конструкция счетчика представляет собой служащий в качестве охранного электрода внешний металлический корпус, отделенной от изготовленного из железа зонной плавки катода фторопластовой трубкой. Корпус счетчика соединяется со стеклянным краном при помощи высокотемпературного клея. В нашей работе для измерения спектров распада ядер ^7Be и определения эффективности регистрации атомов бериллия были применены цельные кварцевые пропорциональные счетчики, которые имели много меньший мертвый объем (около 1%) и допускали нагрев до 400°C. Здесь представлены результаты, полученные на счетчике со вставным катодом, изготовленным из феррохрома без охранных электродов. Внутренний диаметр катода - 6 мм, длина - 40 мм. Анодом служила вольфрамовая нить диаметром 20 мкм. Объем счетчика составлял 1.5 см³.

Ввод $\text{Be}(\text{AA})_2$ во внутренний объем пропорционального счетчика осуществлялся следующим образом. Предварительно прогретый под вакуумом при температуре 300°C счетчик соединялся с трубкой, содержащей очищенный $\text{Be}(\text{AA})_2$. После откачки промежутка между трубкой и счетчиком он открывался, а его верхняя часть охлаждалась до температуры -76°C. Для охлаждения использовался сухой лед (твердая углекислота), остальная часть сборки нагревалась до 150°C. При этих условиях $\text{Be}(\text{AA})_2$ возгонялся и высаживался в верхней части кварцевого счетчика. Затем вся система охлаждалась до комнатной температуры и происходило наполнение пропорционального счетчика рабочим газом, в качестве которого использовался изобутан. Первые измерения, проведенные с радиоактивным $\text{Be}(\text{AA})_2$ показали, что он активно реагирует с витоновой прокладкой, которая служила в качестве уплотнения вакуумного крана счетчика. Поэтому в дальнейшем все измерения проводились при отпаянном кране. Чтобы в месте перепайки не произошло разложение рабочего газа, он предварительно конденсировался в противоположном конце счетчика. Вымораживание изобутана достигалось погружением верхней части счетчика в сосуд Дьюара с жидким азотом. При температуре жидкого азота (-196°C) изобутан находится в твердой фазе.

Для исследования фона в одноэлектронной области при комнатной температуре были проведены измерения с пропорциональными счетчиками, изготовленными из различных материалов и помещенными в колодец кристалла $\text{NaI}(\text{Tl})$ Ø200x200

мм. Фон измерялся в режимах с отбором событий по времени нарастания импульса (ADP), антисовпадений с событиями на NaI(Tl) и совпадений с γ -квантом с энергией 477 КэВ (табл.1).

Таблица 1

Фон пропорциональных счетчиков в области одноэлектронных импульсов при комнатной температуре

Счетчик	Материал катода	Напряжение, В	Время сут.	Давление Торг	Скорость счета полная, имп./сут.	Скорость счета NaI+ADP, имп./сут.	Совп. NaI, имп.
Yn1	C	1700	5.2	350	12.3 ± 1.5	9.8 ± 1.3	0
		1530	2.0	200	98.2 ± 7.0	75.6 ± 6.1	1
Fe41	FeCr	1700	8.8	350	43.8 ± 2.2	38.3 ± 2.0	0
		1500	3.0	200	68.6 ± 4.8	54.1 ± 4.2	0
Fe5	Fe	1400	0.7	100	177.7 ± 15.5	149.0 ± 14.2	1
		1500	2.8	200	94.0 ± 5.7	70.3 ± 5.0	0
AD2	Al	1800	1.9	350	188.3 ± 10.0	155.7 ± 9.1	1

Из табл.1 видно, что в режиме $e^- - \gamma$ совпадений для счетчика Fe41 (катод из железа зонной плавки) фон составляет менее 0.1 имп./сут.

Для определения эффективности регистрации электронов при распаде ${}^7\text{Be}$ в виде $\text{Be}(\text{AA})_2$ в пропорциональном счетчике использовался метод совпадений между регистрацией Оже-электрона, испускаемого при каждом распаде ядра ${}^7\text{Be}$ и γ -квантом с энергией 477 КэВ, вылетающем при переходе с возбужденного на основной уровень ядра ${}^7\text{Li}$ в 10 % случаев. На рис.1 приведена схема соответствующей установки.

Для регистрации γ -квантов использовался кристалл NaI(Tl) размером

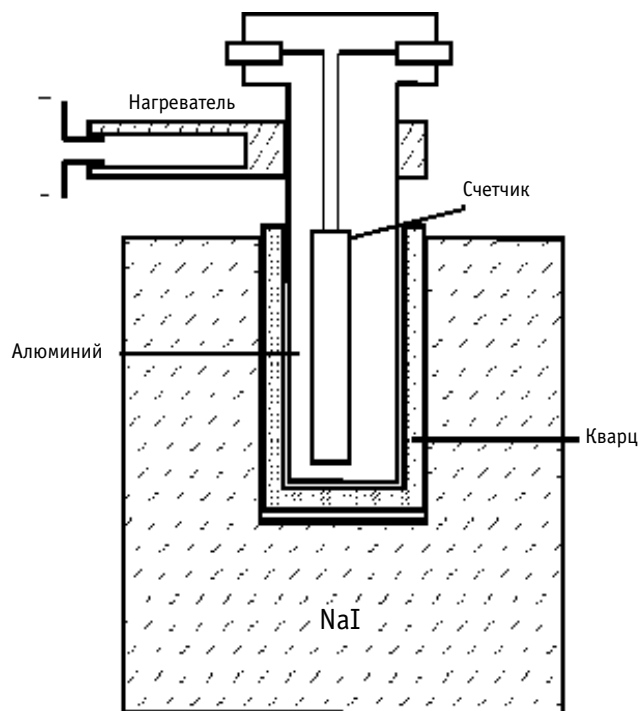


Рис. 1. Схема установки для регистрации распадов ${}^7\text{Be}$ в пропорциональном счетчике

кристалл NaI(Tl) размером $\varnothing 150 \times 150$ мм с колодцем $\varnothing 60 \times 100$ мм. Для фиксации совпадений со счетчиком использовалась область под фотопиком (2 FWHM). Эффективность регистрации под фотопиком для данного кристалла составила 66%. Временной интервал, в течение которого регистрировались совпадения между γ -квантом и электроном был равен 20 мксек. Фон NaI(Tl) в области фотопика составлял 5 имп./сек. Внутри колодца был установлен тонкостенный кварцевый сосуд Дьюара, служащий для предохранения кристалла от нагрева. Внутри него был помещен алюминиевый контейнер с пропорциональным счетчиком. Температура счетчика повышалась за счет нагрева алюминиевого контейнера.

Нихромовая спираль, находящаяся во внутренней полости медного теплопровода, служила для нагрева. На спираль подавалось напряжение от источника постоянного тока. Мощность нагревателя составляла 100 Вт. Для контроля температуры счетчика внутри цилиндра была установлена термopара хромель-алюмель. Для уменьшения гамма-фона от окружающей среды кристалл NaI(Tl) был окружен вольфрамовой защитой (общая толщина 24 мм) и двумя листами свинца (толщиной по 10 мм). Для калибровки счетчика в режиме одноэлектронных импульсов использовалась ртутная ультрафиолетовая лампа. Свет от УФ лампы поступал во внутренний объем счетчика через специальное калибровочное окно в катоде.

Собственный фон счетчика в области одноэлектронных импульсов составляет около 0.03 имп/сек. Нагрев счетчика до температуры 180°C привел к возрастанию фона в этой области до уровня 2 имп./сек. Фон, измеренный в режиме совпадений составил около 1 имп./ч. При этом вероятность случайных совпадений оценивается в величину менее, чем 0.01 имп./ч. В табл.2 приведены результаты измерений эффективности регистрации электронов с энергией 53 эВ от распада ^7Be в за-

Таблица 2

Зависимость эффективности регистрации распадов ^7Be от температуры нагрева счетчика

Температура, °C	Эффективность, %
20	0.3
40	0.4
70	3
110	25
160	41
180	50

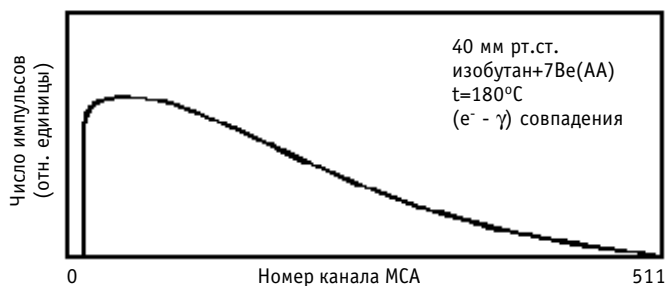
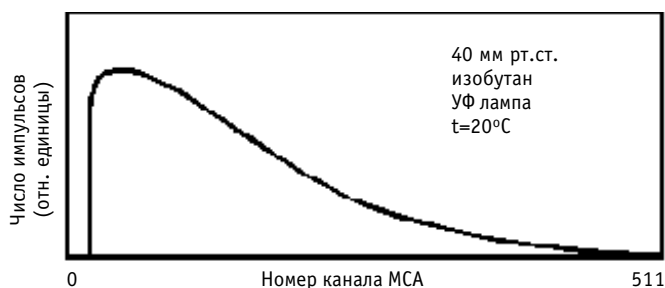


Рис.2. Спектры одноэлектронных импульсов в пропорциональном счетчике

висимости от температуры счетчика. В качестве носителя было использовано 10 мкг Be в виде Be(AA)₂, рабочий газ - изобутан при давлении 40 мм рт.ст. Эффективность регистрации рассчитывалась как отношение скорости счета, измеренной в режиме совпадений, к скорости счета γ -квантов с энергией 477 КэВ в области под фотопиком.

Спектры от ультрафиолетовой лампы и распада ^7Be , набранные при температуре 180°C, приведены на рис.2.

Дальнейшее повышение температуры, вплоть

до 250°C, не привело к увеличению эффективности.

Сделаем оценку возможности использования высокотемпературного кварцевого счетчика для измерения скорости образования ядер ${}^7\text{Be}$ от ядерно-активной компоненты космических лучей. При скорости образования около 0.5 ат. ${}^7\text{Be}$ /сек. в 300 кг лития в случае экспозиции, равной одному периоду полураспада (53.6 дн.) и эффективности извлечения 0.9, эффективности регистрации электронов 0.5 и γ -квантов 0.66, ожидаемая скорость счета в режиме совпадений составит около 0.3 имп./мин. Эта величина дает существенное превышение над фоном (1 имп./ч) и позволяет рассматривать высокотемпературный счетчик в качестве возможного детектора при регистрации достаточно низкой активности ${}^7\text{Be}$.

В заключение авторы выражают благодарность А.В.Копылову и Ю.И.Захарову за плодотворные обсуждения и редакцию статьи.

Список литературы

1. *Даньшин С.Н., Зацепин Г.Т., Копылов А.В. и др.* Физика элементарных частиц и атомного ядра. - 1997. - Т.28. - Вып.1. - С.5-12.
2. *Копылов А.В.* Кандидатская диссертация, ИЯИ АН СССР, 1984.
3. *Гринберг Я.Х., Петухов В.В., Новикова Г.Я. и др.* //Ж.Ф.Х.- 1987. - Т.LXI. - №11. - С. 2894-2897.
4. *Гринберг Я.Х., Лазарев В.Б., Петухов В.В., Новикова Г.Я., и др.* Доклады Академии наук СССР. - 1987. - Т.297. - №3. - С.633-637.
5. *Новикова Г.Я., Петухов В.В.* Извлечение микроколичеств бериллия из водных растворов лития//Известия вузов.Ядерная энергетика. - 1999. - №3.
6. *Barabanov I.R., Gavrin V.N., Zakharov Yu.I., Zatsepin G.T.* "Neutrino-77", Proc.Intern.Conf., (BaksanValley, 18-24 June, 1977).- 1977. - V.1. - P.71.

Поступила в редакцию 25.05.99.

ТЕРМОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЬ ЭНЕРГИИ НА КЕРАМИЧЕСКОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$

Б.А. Шматко

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



Представлены расчетные характеристики автономного термоэлектрохимического энергоисточника $W_{\text{эл}}=0.5$ кВт с прямым преобразованием тепловой энергии в электрическую на основе керамического твердоэлектролитного преобразователя с натрием в качестве рабочего тела и теплоносителя. КПД энергоисточника с газовым подогревом достигает ~20 % при рабочем диапазоне температур 973 – 600 К.

ВВЕДЕНИЕ

Термоэлектрохимические преобразователи энергии (ТЭХП) [1, 2] являются электрогенераторами прямого преобразования энергии с помощью твердоэлектролитных мембран. Преобразователи на основе натрий-бета-глинозема ($\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$) с проводимостью по ионам натрия [3] имеют ряд преимуществ перед другими преобразователями энергии, например, термоэмиссионными или термоэлектрическими.

Верхняя температура ТЭХП $T_2=900\text{--}1100$ К может быть обеспечена источниками тепла, основанными как на сжигании основных органических топлив, так и на солнечном или ядерном нагреве. Нижняя температура ТЭХП $T_1=400\text{--}700$ К освоена в натриевой технологии, при этом КПД преобразователя достигает 20–30%, поэтому ТЭХП на натрий-бета-глиноземе рассматривается как перспективный энергоисточник для автономных потребителей в диапазоне мощностей 0.5–50 кВт как в наземной, так и космической энергетике [4 – 6]. Экспериментальные образцы электрогенерирующих элементов и их сборок позволяют получать удельные мощности до 0.75 Вт/см² при температурах 700 – 800°С в течение до 2 тыс. ч [6 – 15].

Создание ТЭХП на натрии связано с разработкой технологии керамики $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ - нового уникального по свойствам материала с катионной проводимостью по Na^+ и заданным уровнем электропроводности ($\rho \cong 1$ ом·см), а также с разработкой надежного обратимого электрода на катоде преобразователя.

ВОЛЬТАМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

На рис.1 представлена принципиальная схема натриевого ТЭХП. Электрохимический блок генератора тока представляет собой герметичную камеру, разделенную на две части с помощью твердоэлектролитной керамической мембраны из $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$. Одна часть камеры – высокотемпературная – заполнена жидким натрием, является изотермичной и поддерживается вместе с керамической мембраной при температуре в диапазоне $T_2=900\text{--}1100$ К. При этих температурах равновесное давление паров натрия составляет $P_2=5\cdot 10^3\text{--}6\cdot 10^4$ Па.

© **Б.А. Шматко, 1999**

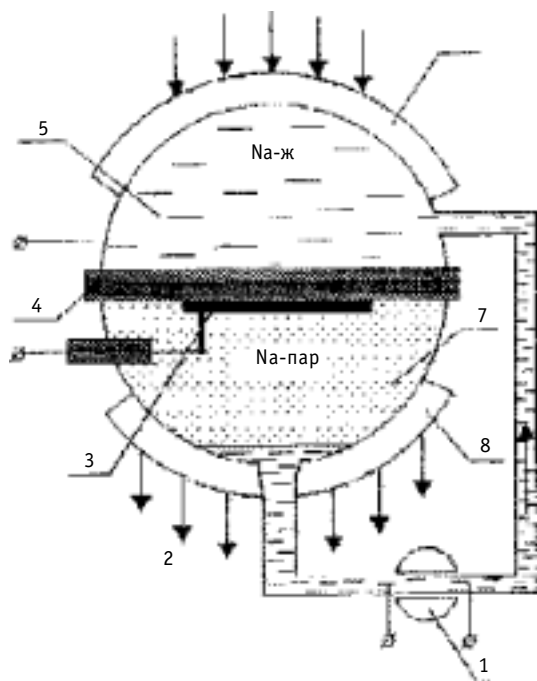


Рис.1. Принципиальная схема натриевого ТЭП:
 1 - электромагнитный насос; 2 - сборник конденсата;
 3 - катод; 4 - твердый электролит; 5 - жидкий натрий;
 6 - подогреватель натрия; 7 - пары натрия;
 8 - конденсатор паров натрия

Другая часть камеры – низкотемпературная – находится при температурах $T_1 = 400-700$ К и наполнена парами натрия при парциальных давлениях $P_1 = 2 \cdot 10^{-4} - 10^2$ Па. Стенки этой части камеры являются холодильником-конденсатором для паров натрия. Жидкий натрий из конденсатора возвращается в зону высоких температур с помощью электромагнитного насоса, установленного на холодной стороне ТЭП.

Таким образом, рабочим телом в тепловой машине является натрий. Он не расходуется, а только изменяет свое агрегатное состояние “жидкость-пар”. Со стороны парового пространства электролит снабжен высокопористым электродом с электронной проводимостью, например, из молибдена или нитрида титана.

Перенос заряда через мембрану происходит в виде катионов натрия, ионизация которого происходит в жидкометаллическом аноде по реакции



Практически на твердоэлектролитной мембране с катионной проводимостью осуществляется процесс изотермического расширения рабочего тела – натрия – от давления P_2 до P_1 с подводом тепла, а на электродах мембраны формируется ЭДС. Закон превращения тепловой энергии в электрическую на твердоэлектролитной мембране выражается уравнением

$$RT \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{nFE}{\bar{t}} \quad (2)$$

где \bar{t} - среднее ионное число переноса твердого электролита, n – число электронов в реакции (1), F - число Фарадея, E - ЭДС элемента (1), R - универсальная газовая постоянная, T – температура электролита.

Соотношение (2) при $\bar{t}=1$ известно как уравнение Нернста для ЭДС гальванических элементов.

Вольтамперную характеристику (ВАХ) натриевого твердоэлектролитного преобразователя при $\bar{t}=1$ можно представить в виде*:

$$U = \frac{RT_2}{e} \ln \left[\frac{P_2}{P_1} \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{0.5} \right] - \frac{RT_2}{e} \ln \left[1 + (2+x) \cdot \frac{4I}{e\gamma V} \right] - Ir_0 \quad (3)$$

* Основные идеи ТЭП ранее были представлены в работе Шматко Б.А., Иевлевой Ж.И., Милованова Ю.В., Жеребцова В.А., Белугина В.А. Натриевый бароэлектрохимический генератор тока. Техническое предложение. Обнинск: ФЭИ, 1992, инв. № 44-26/631. - С.24.

где U, I - напряжение (В) и плотность генерируемого тока (A/cm^2), e - заряд электрона, γ, \bar{v} - плотность и средняя скорость атомов насыщенных паров натрия при температуре T_1 , r_0 - электросопротивление мембраны с электродом и токосъемником, приходящееся на единицу поверхности электрода электрогенерирующего элемента; x - безразмерный параметр, пропорциональный газодинамическому сопротивлению пористого электрода.

На рис.2 представлена расчетная ВАХ, при $x=0$ для мембраны толщиной $\delta=1$ мм при $T_2=973$ и $T_1=500, 600$ К. Для сравнения там же представлены экспериментальные данные при $T_1=500$ К [7].

Видно, что расчетная ВАХ "идеального" электрода согласуется с данными эксперимента. При этом КПД электрохимического преобразователя ограничен поляризацией катода при протекании тока по реакции (1) и находится на уровне 70 %.

СХЕМА МОНОБЛОЧНОГО ТЭХП

Рассмотрим простейший моноблочный генератор тока мощностью 0.5 кВт на основе керамических пробок диаметром 20 мм и высотой 150 мм с рабочими температурами $T_2=700^\circ C$ и $T_1=330^\circ C$. Выберем на рис. 2 в качестве рабочей точки электрогенерирующего элемента плотность тока $0.3 A/cm^2$, тогда генерируемая удельная электрическая мощность составит $W = 0.17$ Вт/см², что существенно ниже предельной генерируемой мощности 0.48 Вт/см². Мощность одного элемента составит 16.4 Вт, а сборка из 20 шт. последовательно соединенных элементов обеспечит 325 Вт при напряжении 12 В. Две параллельные сборки электрогенерирующих элементов обеспечат заданную проектную мощность 500 Вт при следующих ВАХ: $I = 0.3 A/cm^2, U = 0.58$ В.

На рис. 3 представлена конструктивная схема моноблочного энергоисточника. Он состоит из контура электрохимических преобразователей и системы подогрева электрогенерирующих элементов с помощью натриевого испарительного термосифона.

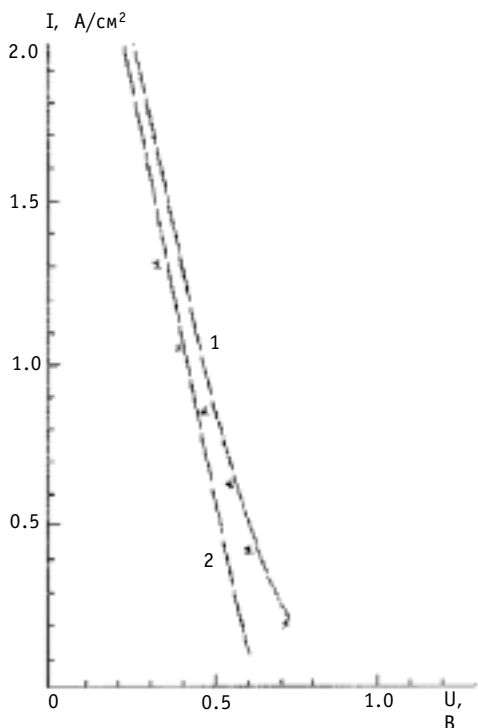


Рис.2. Вольтамперная характеристика ТЭХП: 1 - $T_1=500$ К, $T_2=973$ К; 2 - $T_1=600$ К, $T_2=973$ К; х - экспериментальные данные [7] при $T_1=500$ К

Подогрев камеры с жидким натрием до температуры кипения в термосифоне может осуществляться стандартной газовой горелкой (2) с КПД не ниже 70%. В автономную полость термосифона и контур электрогенерирующих элементов загружается небольшое количество (до 1 кг) натрия. Керамические пробки (6) обогреваются излучением корпуса термосифона (3), который, в свою очередь, нагревается изнутри парами натрия. В контуре ТЭХП пары натрия конденсируются на внутренней стенке камеры-конденсатора (5) с воздушным охлаждением (9) путем естественной конвекции.

Жидкий натрий находится внутри керамических пробок и, расширяясь через мембрану-электролит, испаряется, а затем конденсируется на внутренней поверхности камеры (5). Стекающий жидкий натрий электромагнитным насосом (1) возвращается в коллектор и через разделяющие трубки поступает в электрогенерирующие элементы.

Оценим КПД ТЭХП. Уравнение теплового

баланса для сборки электрохимического преобразователя запишем в виде:

$$Q=Q_1+Q_2+Q_3+iU, \tag{4}$$

где Q – тепловая мощность, подводимая к элементам преобразователя; Q_1 – тепловая мощность на подогрев натрия от температуры T_1 до T_2 ; Q_2 – тепловая мощность, уносимая натрием, испаряющимся с пористого электрода элементов; Q_3 – потери мощности, которые включают радиационные за счет теплопроводности по конструкциям и омические потери; iU – электрическая мощность, генерируемая элементами. Мощность Q_1 определяется соотношением $Q_1=G \cdot c_p(T_2-T_1)$, где G – расход натрия (кг/с), а c_p – теплоемкость натрия (Дж/кг·К). Мощность Q_2 определяется уравнением $Q_2=G \cdot r$, где r – теплота испарения натрия (Дж/кг).

Расход натрия через поверхность одного элемента определим из уравнения:

$$G_1 = \frac{S_1 \cdot I \cdot M}{e}, \tag{5}$$

где S_1 – поверхность одного элемента (см²), $M = 23 \cdot 1.66 \cdot 10^{-27}$ кг – атомная масса натрия, $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ К – заряд электрона, I – плотность тока (А/см²).

Радиационные потери тепла с поверхности элементов составляют

$$Q_4 = \epsilon_n \cdot \sigma (T_2^4 - T_1^4) S, \tag{6}$$

где $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8}$ Вт/м²К⁴ – постоянная Стефана-Больцмана; ϵ_n – приведенная степень черноты системы из двух поверхностей: излучающей на конденсатор поверхности S всех элементов и внутренней поверхности воздушного конденсатора паров натрия S_2 :

$$\epsilon_n = \left[\frac{1}{\epsilon_1} + \frac{S}{S_2} \left(\frac{1}{\epsilon_2} - 1 \right) \right]^{-1}, \tag{7}$$

где ϵ_1, ϵ_2 – степень черноты электролита и конденсатора.

В расчетах принималось $\epsilon_1 = 0.8$, а степень черноты конденсатора варьировалась в пределах от 0.02 до 0.1. Степень черноты минимальна ($\epsilon_2 = 0.02$), когда поверхность конденсатора полностью покрыта пленкой натрия. Если сплошной пленки нет, то ϵ_2 увеличивается, растут радиационные потери и снижается КПД генератора тока.

Другие потери незначительны (< 10%) по сравнению с радиационными потерями при температуре электрогенерирующих элементов 700 – 800°С. Из расчетов следует, что вынесенный из зоны нагрева конденсатор позволит уменьшить радиационные потери и, соответственно, увеличить КПД преобразователя. Однако при этом увеличиваются весо-габаритные характеристики моноблока выше 15 кг/кВт.

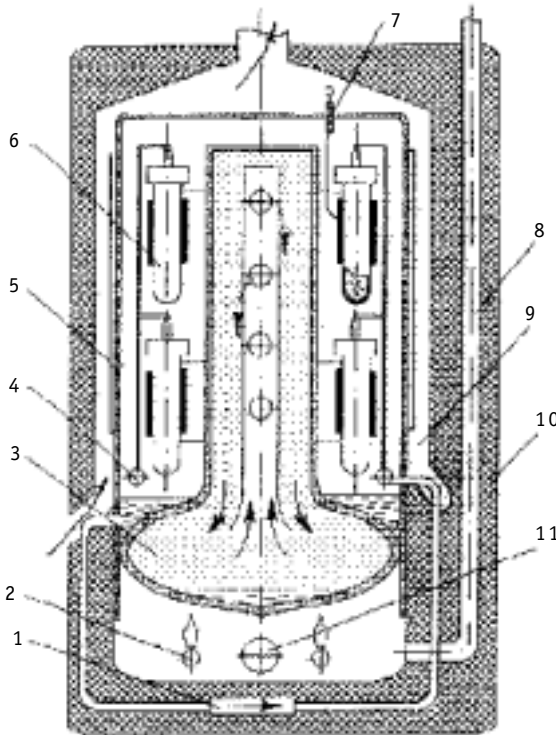


Рис.3. Конструктивная схема моноблочного натриевого ТЭП: 1 – электромагнитный насос; 2 – газовая горелка; 3 – натриевый термосифон; 4 – коллектор жидкого натрия; 5 – камера ТЭП; 6 – электрогенерирующий элемент; 7 – токосъемник; 8 – газоход продуктов сгорания; 9 – воздушный конденсатор; 10 – теплоизоляция; 11 – воздуховод

Расчетные характеристики ТЭХП

Наименование параметров	Температура элементов 973 К; температура конденсатора 600 К				Температура элементов 1073 К; температура конденсатора 600 К	
Плотность тока $I, A/cm^2$	0.3	0.4	0.6	0.8	0.2	0.3
Напряжение, $U, В$	0.58	0.54	0.50	0.46	0.75	0.73
Электрическая мощность с единицы поверхности $W,$ $Вт/см^2$	0.17	0.22	0.3	0.37	0.15	0.22
Электрическая мощность одной трубки, Вт	16.4	21	28	35	14	21
Электрическая мощность сборки* из 20 элементов, Вт	328	420	560	700	283	420
Расход Na в сборке, кг/с	$0.135 \cdot 10^{-3}$	$0.18 \cdot 10^{-3}$	$0.27 \cdot 10^{-3}$	$0.36 \cdot 10^{-3}$	$0.09 \cdot 10^{-3}$	$0.135 \cdot 10^{-3}$
Тепловая мощность на подогрев Na в сборке, Вт	63	85	127	169	53	80
Тепловая мощность, уносимая испаряющимся из сборки Na , Вт	547	729	1094	1458	356	535
Плотность теплового потока радиационных потерь с поверхности трубок, $Вт/м^2$	$\epsilon = 0.8$ $1.09 \cdot 10^3$ при $\epsilon_2 = 0.002$ $(5.21 \cdot 10^3$ при $\epsilon_2 = 0.1)$				$\epsilon_1 = 0.8 \quad \epsilon_2 = 0.02$ $1.70 \cdot 10^3$	
Мощность радиационных потерь из сборки, Вт	82 (393)*				128	
Полная тепловая мощность, подводимая к сборке, Вт	1020 (1330)	1316 (1627)	1863 (2174)	2409 (2720)	820	1163
КПД преобразования, %	32 (25)	32 (26)	30 (26)	29 (26)	34.5	36
Плотность теплового потока с поверхности термосифона, $Вт/м^2$	$2.16 \cdot 10^4$ ($2.82 \cdot 10^4$)	$2.79 \cdot 10^4$	$3.95 \cdot 10^4$	$5.11 \cdot 10^4$	$1.74 \cdot 10^4$	$2.47 \cdot 10^4$
Температура термосифона, К	1096 (1126)	1125	1173	1216	1152	1181

* цифра без скобок соответствует $\epsilon_2 = 0.02$, в скобках - $\epsilon_2 = 0.1$

КПД генератора тока определяется соотношением:

$$\eta = \frac{iU}{Q}. \tag{8}$$

Результаты расчетов составляющих теплового баланса, температур и КПД для представленного на рис.3 преобразователя приведены в табл.1.

Анализ расчетных результатов показывает, что при рабочей температуре 700°C для рассматриваемой конструкции ТЭХП с проектной мощностью 500 Вт необходимо иметь ВАХ с $I = 0.3 A/cm^2$ и $U = 0.58 В$. При этом электрическая мощность составляет 660 Вт. Эта точка расположена в области максимального КПД при температурах $T_2 = 973 К$ и $T_1 = 600 К$, достигающего 32 %.

Увеличить КПД преобразователем до 36 % можно путем перехода на рабочую температуру $T_2 = 1073 К$. Расчетные характеристики ТЭХП при $T_2 = 1073 К$ и $T_1 = 600 К$ пред-

Таблица 2

Основные параметры ТЭХП

Параметр	Значение
Электрическая мощность, Вт	660
Тепловая мощность, подводимая к элементам, Вт	2040
КПД преобразования, %	2
Напряжение, В	24
Расход Na в элементах преобразователя, кг/с	$0.27 \cdot 10^{-3}$
Температура конденсатора, К	600
Температура элементов преобразователя, К	973
Температура термосифона, К	1096
Плотность осевого теплового потока в термосифоне, Вт/м ²	$2.6 \cdot 10^5$
Эффективность топки, %	70
Полный КПД ТЭХП, %	22

ставлены также в табл.1.

Основные параметры с выбранными ВАХ сведены в табл. 2. Внешнее оребрение корпуса конденсатора позволяет с помощью естественной конвекции воздуха снять ~ 2 кВт тепла и направить его на отопление, поддерживая при этом температуру конденсатора $T_1=600$ К.

В случае водяного охлаждения конденсатора снижение температуры T_1 вплоть до 380 К приводит к повышению КПД преобразователя в соответствии с уравнением Касикова [2]:

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} \cdot \frac{E}{U}. \quad (9)$$

ЭЛЕКТРОГЕНЕРИРУЮЩИЕ ЭЛЕМЕНТЫ ТЭХП

Накопленный мировой опыт разработки ТЭХП с натрием в качестве теплоносителя и рабочего тела показывает, что создание стабильного и слабополяризуемого пористого катода на керамике Na-β"-Al₂O₃ является такой же сложной технологической проблемой, как и создание кондиционного твердого электролита в виде пробирок.

При разработке и создании эффективного катода в электрогенерирующих элементах ТЭХП особое внимание следует уделять 3-слойным, составным электродам [2]. Такой электрод состоит из высокопористого (пористость ≥70% с размером пор менее 5 мкм) тонкообразующего покрытия непосредственно на керамике, токосъемника, например, из никелевой ваты (войлока) и перфорированной никелевой трубки, обеспечивающей как токосъем на катоде, так и защиту керамики-электролита от виброударных нагрузок.

Наилучшие ВАХ получены на следующих катодных материалах-покрытиях: карбид титана, нитрид титана, сплавы молибдена и вольфрама.

В заключение отметим, что разработки серно-натриевых аккумуляторов для электромобилей на основе твердого электролита Na-β"-Al₂O₃ с рабочей температурой 300°C существенно стимулировали освоение технологии этого материала [16, 17]. Разрабатываются также новые перспективные материалы с проводимостью как по катионам натрия, например, насикон (Na_{1+x}Zr₂Si_xP_{3-x}O₁₂, где 0 ≤ x ≤ 3), так и по катионам других щелочных металлов (Cs⁺, K⁺ и Li⁺) [3].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный комплексный анализ физико-технических и технологических характеристик преобразователей подтверждает возможность создания автономных энергоис-

точников на основе прямого преобразования тепловой энергии в электрическую в термоэлектрехимических натриевых преобразователях энергии с твердым электролитом из натрий-бета-глинозема. Отличительной особенностью моноблочных генераторов тока на основе испарительных натриевых термосифонов с воздушным охлаждением является сравнительно низкая температура преобразователя 700 - 800°C и КПД на уровне 20–30%, что позволяет использовать широкий спектр топлив в качестве первичного источника энергии и создавать энергоустановки мощностью до 50 кВт с удельными весовыми характеристиками на уровне $10 \div 15$ кг/кВт.

В рамках конверсии технологий щелочно-металлических теплоносителей ЯЭУ представляется перспективным создание ряда унифицированных бесшумных энергоустановок мощностью 0.5; 1; 2; 4; 8 и 16 кВт для народного хозяйства и, особенно, для фермеров России, использующих доступные виды топлив, например, биогаз.

В настоящее время РКК “Энергия” и ФЭИ начаты проработки ТЭХП мощностью $W_{эл} = 10$ кВт с солнечным нагревом для космической станции “Альфа”. Со стороны РАН работами руководит академик В.И. Субботин.

Список литературы

1. Квасников Л.А., Тазетдинов Р.Г. Регенеративные топливные элементы. - М.: Атомиздат, 1978. - С.168.
2. Субботин В.И., Шматко Б.А. и др. Термоэлектрехимический преобразователь энергии на керамическом протонике $BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_3$. Препринт ФЭИ – 2658, Обнинск: ФЭИ, 1997. - С. 26.
3. Бурмакин Е.И. Твердые электролиты с проводимостью по катионам щелочных металлов. - М.: Наука, 1992. - С. 250.
4. Weber N. A thermoelectric device based on beta-alumina solid electrolyte. *Energi Conversion.*, 1974.- № 1. - P. 1 – 8.
5. Kummer J.T., Weber N. US patent., 1968. - № 3. 458356.
6. Bonston C.P., Cole T., Jones R., Ewell R. Experimental and systems studies of the alkali metal thermoelectric Converter for aerospace power// *J.Energy.* -1983. - V. 7. - № 5. - P. 442 – 448.
7. Cole T. Thermoelectric energy Conversion with Solid electrolytes, *Seiuce.* -1973. - V. 221. - №4514. - P. 915 – 920.
8. Novak R.F., McBride J.R., Hunt T.K. at al. Development of a 1 kWe sodium heat engine. *Proc. 23 IECEC.* - N.Y., 1988. - V.1. - P. 219 – 225.
9. Williams R.M. at al. High power density performance of WPt and WRh electrodes in the alkali metal thermoelectric converter// *I.Elektrochem. Soc.* . - 1989. - V. 136. - №3. - P. 893 – 894.
10. Williams R.M. at al. Lifetime studies of high power rhodium/tungsten and molibdenum electrodes to application to AMTEC (alkali metal thermal-to-electric converter). *Proc. 25 IECEC.* - N.Y., 1990. - V.2. - P. 418 – 419.
11. McBride I.R., Novak R.F. at al. Advances in design and performance of SHF system components. *Proc. 24 IECEC.* - N.Y., 1989. - V.2. - P. 683 – 688.
12. Hunt T.K., Novak R.F. at al. Test results in a kilowatt-scale sodium heat engine. *Proc. 25 IECEC.* - N.Y., 1990. - V.2. - P. 420 – 425.
13. Hunt T.K. at al. Engineering development for sodium heat engine system. *Proc. 26 IECEC, v. 2, N.Y., 1991, p. 445 – 460.*
14. Williams R.M. at al. Advances in high temperature components for AMTEC. *Proc. 26 IECEC.* - N.Y., 1991. - V.5. - P. 450 – 455.
15. Tanaka K., Masuda T., Negishi A. Performance characteristics and thermal desing of alkali metal thermoelectric conversion system. *Proc. 25 IECEC.* - N.Y., 1990. - V.2. - P. 402 – 406.
16. Шматко Б.А., Голубков С.П., Таланчук П.П. Теоретические основы реверсивных кислородных насосов на твердоэлектролитных мембранах. *Электрохимия.* - М.: РАН, 1992. - Т. 28. - № 4. - С. 761 – 778.
17. Садуорс Д.Ж., А. ТИЛЛЦ Серно-натриевые аккумуляторы. - М.: Мир, 1988. - С. 672.

Поступила в редакцию 25.05.99.

УДК 669.536.422

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: $Fe(Fe_{2-x}Cr_x)O_4$, где $x=0$ - на границе «оксид-газ», $x=2$ - на границе «металл-оксид». Такой состав характерен для низкотемпературного окисления. При $T>700K$ и $P_{O_2} < 10^{-5}$ Па на поверхности образуется оксид хрома Cr_2O_3 [8].

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

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

где ρ_{Ox} , ρ_{Na} , ρ_c - плотность оксида, натрия и стали, $кг/м^3$; M_0 - г-атомный вес кислорода, $M_0=16$; μ_{Ox} - молекулярный вес оксида Me_mO_n , обычно $n=4$; h - толщина КПС, м; g - удельная масса КПС при $k=1$, $кг/м^2$; k - коэффициент сжатия.

Так, например, при $d=8 \cdot 10^{-6}$, $h=5 \cdot 10^{-3}$, $g=0,3$, $\rho_{Ox}=5 \cdot 10^3$, $\rho_{Na}=10^3$, $\rho_c=7,8 \cdot 10^3$, $\mu_{Ox}=232$ (Fe_3O_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 O_2 , H_2 , N_2 , C, Si и сталей типа X18H10 (304SS).

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

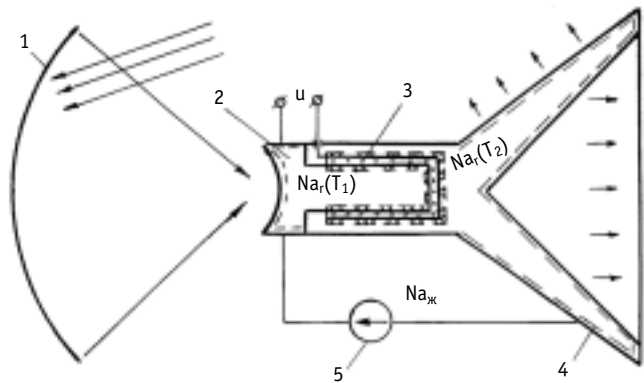


Рис.1. Схема теплотрубной системы ТЭХП с солнечным концентратором энергии: 1- концентратор; 2 - светоприемник; 3 - ТЭХП; 4 - холодильник-излучатель; 5 - насос

Таблица 1

Концентрация примесных элементов в стали X18H10T

Элем.	Формула, % масс	Концентрация, % масс	Род данных	Лит.
O ₂	$C_{O_2} = 0,0225 + 6,7 \cdot 10^{-4} \cdot C_C^{-1}$	$(3,1-3,4) \cdot 10^{-2}$, $C_C = 0,08$	расчет	9
	$C_{O_2} = 0,0233 + 8,4 \cdot 10^{-4} \cdot C_C^{-1}$	$(2,8-3,1) \cdot 10^{-2}$, $C_C = 0,12$	расчет	9
H ₂	$\lg(C_H / \sqrt{P_{H_2}}) = -7,329 - 1188/T, \left(\%H / \text{Па}^{1/2} \right)$	$(3,2-3,2) \cdot 10^{-4}$	производство расчет*	9
N ₂	$\lg(C_N / \sqrt{P_{N_2}}) = -7,331 - 3686/T, \left(\%N / \text{Па}^{1/2} \right)$	$(6,6-7,6) \cdot 10^{-2}$	производство	9
		$(2-4) \cdot 10^{-2}$, (продувка Ar) $5 \cdot 10^{-2}$	производство средняя расчет** по данным	9 9 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) $a_C = 7,7 \cdot 10^{-3}$ (936K)	расчет**(304SS) по данным расчет (304SS)	11 11
Si	$\lg a_{Si} = -5,4 + 500/T$	0,5-1	производство оценка 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 Cr₂N и Me₂₃C₆; 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:

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

где C₀₁ - концентрация кислорода в стали. Этот источник может дать 40 ppm O для k=2, h=5·10⁻³ м, g=0,3 кг/м².

Источник кислорода в корпусе трубы будет

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

где δ_c - толщина стенок трубы. При тех же условиях этот источник дает ~1000 ppm O при δ_c=2·10⁻³ м.

Оценим ширину щели между зернами Δ и удельную поверхность выхода кислорода в натрий f. Для этого надо знать средний размер зерна a, концентрацию кислорода в стали C₀ и плотности оксида ρ_{ox} и зерна стали ρ_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^2 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 зернами соотношение потоков кислорода из КПС и стенки равно ~ 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 ΔC_{O_1} вклад ΔC_{O_2} в общую загрязненность 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 ΔC_{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 ~ 1000 ppm O.

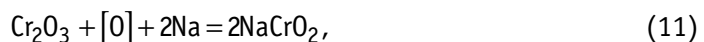
Это идеализированная схема. Ее следует рассматривать с коэффициентом ~ 10 ввиду различия в размерах зерен, неправильной их формы, неравномерности распределения оксидов и т.п. Это может дать уменьшение источника на $\sim 2,5$ ppm, что не изменяет существа проблемы.

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 673К или непрерывная промывка. Экспериментально установлено, что при $T > 673\text{К}$ 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 NaCrO_2 необходима определенная концентрация кислорода, которая определяется уравнением [15]:

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

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 1000К эта концентрация составляет $C_0 \geq 10$ ppm O. Кинетически этот процесс - диффузионный. Для оценки времени очистки составим уравнение баланса:

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

(12)

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

D_{ox} - коэффициент диффузии оксида NaCrO_2 ; $\frac{\partial C_0}{\partial x}$ - градиент концентрации кисло-

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

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

$$D_{\text{ox}} = D_0 \cdot \frac{r_0}{r_{\text{ox}}} , \tag{13}$$

где r_0, r_{ox} - радиус атома (иона) кислорода и молекулы 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

$$\frac{\partial C_0}{\partial x} = \frac{\Delta C_0}{x} , \tag{14}$$

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

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

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	τ, 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:

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

где P_m - проницаемость водорода; V_c - объем дегазуемой 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 ₂	H ₂ O	CO ₂	Fe	Cr	C	
2	0	0	0	0	1	CH ₄
1	0	1	0	0	0	2OH+C
0	1	0	1	0	0	FeO+H ₂
0	3	0	0	2	0	Cr ₂ O ₃ +3H ₂
0	0	1	0	0	1	2CO
0	0	3	0	4	0	2Cr ₂ O ₃ +3C

Подразумеваем, что система является матрицей соответствующих химпотенциалов

Решение для активности хрома на поверхности реакции будет

$$\varphi = \lg \frac{a_{Cr}}{\sqrt{a_{Cr_2O_3}}} = \frac{0,5\Delta G_{Cr_2O_3}^0 - 0,3\Delta G_{CO}^0 - 1,2\Delta G_{OH}^0 + 0,3\Delta G_{CH_4}^0}{2,3RT} + 0,3 \lg \frac{P_{CH_4}}{P_{CO}P_{OH}^4}, \quad (20)$$

где P_i в атм, ΔG_i⁰ взяты из [17].

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

При 1100К a_{Cr} = √a_{Cr₂O₃} = 0,4, a_{Cr₂O₃} = 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_{вак}~10⁻⁴ Па показали, что для получения металлического блеска необходима температура 1350К.

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/см²с), lgv=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 H₂~85%, CO~10%, CH₄~0,5%, OH~0,1%

T, K	φ	
	P _{вак} =10 ⁻⁴ Па	P _{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)

Металл	Критическое давление, P_c ; ΔT , К	Давление пара металла, Па; ΔT , К	Давление пара оксида, Па; ΔT , К
Fe	$\lg P_c = 9,02 - 15352/T$ 1360÷1812К, [18]	$\lg P_{Fe} = 11,96 - 20480/T$ 1360÷1600К, [17]	$\lg P_{FeO} = 14,56 - 27016/T - 5,5 \cdot 10^{-4}T$ 843÷3000К, [17]
Ni	$\lg P_c = 9,02 - 16047/T$ 1300÷1725К, [18]	$\lg P_{Ni} = 12,27 - 21500/T$ 1400÷1580К, [17]	$\lg P_{NiO} = 15,2 - 25500/T - 7,76 \cdot 10^{-4}T + 7,21 \cdot 10^{-8}T^2$ 298÷1000К, [17]
Cr	$\lg P_c = 11 - 14720/T$ 1160÷2176К, [19]	$\lg P_{Cr} = 12,06 - 19420/T$ 1350÷2000К, [17]	$\lg P_{CrO} = 10,55 - 23256/T$ 1690÷1930К, [17]

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

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

Отсюда

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

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_2O и C

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

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», $P_{вак} = 10^{-4}$ Па

T, К	P_c , Па	P_{O_2} , Па
400	$2,5 \cdot 10^{-26}$	$4 \cdot 10^{-14}$
600	$6,7 \cdot 10^{-14}$	$9 \cdot 10^{-9}$
800	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$5,1 \cdot 10^{-6}$
1000	$6,3 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$
1200	0,2	$3,1 \cdot 10^{-3}$
1400	12,5	$1,9 \cdot 10^{-2}$

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 ,

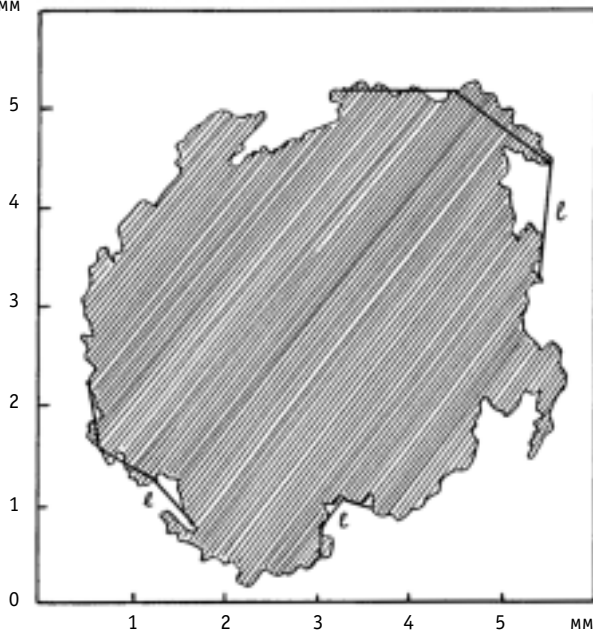


Рис.2. След капли натрия на подложке X18H10T, $\tau=90$ сек, 870 К; $\times 20$

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

где $a \ll l \ll d$, 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

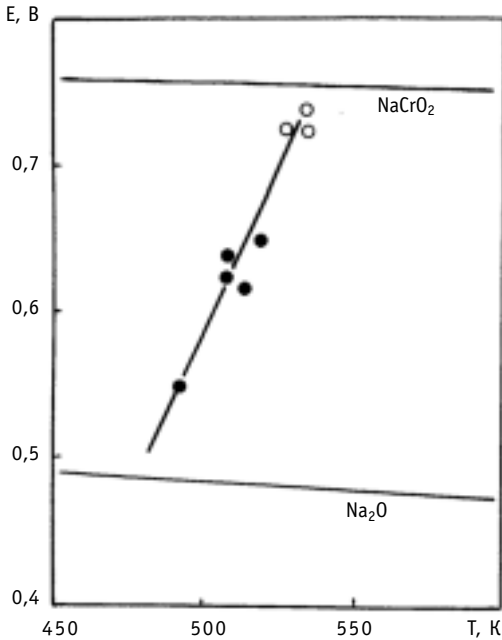


Рис.3. Точки смачивания натрием КПС из X18H10T с различной толщиной оксидных пленок: о - $\delta < 10$ нм, Cr_2O_3 ; • - $\delta \sim 100-500$ нм, Fe_3O_4

$\frac{dL}{dt} \approx 2 \cdot 10^{-5}$ м/с при 870K и концентрации кислорода в натрии ~ 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 $\sim 10^{-10}$ м²/с, или размеру броуновских частиц ~ 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 (рис.3).

смачивает 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-

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., Вишкарев 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 Ус.-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. *Алчагилов 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 межкристаллитной 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.

ABSTRACTS OF THE PAPERS

УДК 530.1: 536.4

Fluctuation Theory of Microheterogeneity of Liquid Metal Coolants \A.L. Shimkevich; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) - Obninsk, 1999. - 11 pages, 4 illustrations. - References, 32 titles.

A theory of the nonheterogeneous melts based on the calculus of variations of the Landau two parameters potential as a functional for density and composition fluctuations of a binary system is presented in this paper. Using diagram technique and "bootstrap" method, the Green functions for these fluctuations are obtained and their correlation radii are analyzed as a function of impurity concentration and model parameters.

It is shown that such the system in some conditions is characterized by impurity microheterogeneity.

УДК 621.039.534

Sodium Coolant in the Fast Reactor Technology \V.M. Poplavsky, R.P. Baklushin, V.N. Ivanenko; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) - Obninsk, 1999. - 7 pages, 2 tables. - References, 5 titles.

The modern state of usage of sodium as coolant for NPP is considered. It is shown that the problems of technology of the sodium coolant, fire safety and quenching of sodium fires, interaction of sodium with water in steam generators, ecological and radiation safety are successfully solved. Methods of solution problems are briefly discussed.

УДК 621.039.534.6

Hydrogen and Sodium-Potassium Alloys \M.N. Arnoldov, M.N. Ivanovski, V.A. Morozov, S.S. Pletenets; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) - Obninsk, 1999. - 9 pages, 1 table, 4 illustrations. - References, 8 titles.

Autors data on solubility of hydrogen in the sodium-potassium eutectic alloy and an analysis of oxigen influence on hydrogen solubility parameters in the sodium-potassium system is presented in this paper. The standard data is determined.

УДК 621.039.534.63

Chromium and Nickel Mass Transfer in a Circulating Sodium Loop \V.V. Alekseev, F.A. Kozlov, Yu.I. Zagorulko, N.D. Kraev; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) - Obninsk, 1999. - 7 pages, 3 tables, 5 illustrations. - References, 5 titles.

Description of the model of impurities massexchange in cooled channels of the circulating sodium loop is given. On the hightemperature section of experimental sodium loop the examinations of transfer of nickel and chromium formed by dissolution of nickel, chromium and stainless steel in sodium are made. On the basis of these experiments physical constants describing the mass transfer of the impurities depending on dissolving materials are obtained. Mutual influence of the impurities on their mass transfer in sodiums is shown.

УДК 541.15

Corrosion and Mass Transfer of Structural Materials in Sodium and Sodium-Potassium Coolants \N.D. Kraev; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) - Obninsk, 1999. - 9 pages, 2 tables, 3 illustrations. - References, 28 titles.

Experimental results on the influence of temperature, flow velocity, oxygen and corrosion product concentration in sodium and sodium-potassium (22% sodium) coolants on corrosion resistance of various reactor materials is generalized in this paper.

УДК 621.039.533 : 519.55

The Diffusion Model of Intergranular Corrosion of Steels in Alkali Metals \I.V. Pyshin; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) - Obninsk, 1999. - 7 pages, 3 illustrations. - References, 8 titles.

The process of intergranular corrosion in loops with liquid metal coolant has been simulated. The coolant penetration to a structural material is considered at edge graph of the polycrystalline structure of a loop material.

УДК 621.039.7 (088.8)

Neutralization of a Radioactive Wastes of Alkali Metals by Processing in Alkaline Solution and Solidification in Geocement \S.N.Skomorokhova, E.Ey.Kononov, O.V.Starkov, E.A.Kochetkova, V.S.Kopylov, T.V.Poletakhina, E.M.Triphanova; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika"

(Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) - Obninsk, 1999. - 9 pages, 1 illustration. - References, 14 titles.

Results of development of the method of processing radioactive wastes of alkali metals used as the coolant in NPP are given. The method includes processing and conditioning of the products of processing for the ecologically safe long-time burial. Dispersion of an alkali metal on the solid inert carrier, dissolution and low baking into geocement stone are described. The features of the technological procedure and properties of a final product are shown.

УДК 621.039.53

The Basic Stages of Examinations of Corrosion in Liquid Metals \V.A. Ivanov, V.A. Solovjev; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) - Obninsk, 1999. - 4 pages, 1 illustration. - References, 7 titles.

The development stages of the corrosion of structural materials in liquid metals is classified and the prediction of essential works necessary for the development of an expert system and for the formulation of theoretical principles of the liquid metal corrosion is made.

УДК 621.039.553

On Physicochemical Similarity of Liquid Metal Loops \A.L. Shimkevich, B.A. Shmatko; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) - Obninsk, 1999. - 9 pages, 1 table, 4 illustrations. - References, 13 titles.

Derivation of the criterion of physicochemical similarity of circulating systems based on the solution of a nonuniform transport equation for technological impurities in the liquid metal coolants is shortly considered. The behaviour of a thermodynamic activity of oxygen in nonisothermal loops with the lead-bismuth coolant investigated by monitoring method is discussed. The accent is made on Permissible Activity Domain (PAD) related to normal operation of loops with lead-bismuth coolant.

УДК 681.128:538.4

Electromagnetic Flowmeters for Lead-Bismuth Eutectic Alloy \N.I. Loginov; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) - Obninsk, 1999. - 9 pages, 4 illustrations. - References, 7 titles.

Some methods of elimination of influence of contact electric resistance between a liquid lead-bismuth alloy and a stainless steel pipe on accuracy of measurement by the electromagnetic flowmeters are considered.

The constructions of the flowmeter permitting to realize these methods and providing the accuracy of flow measurement with an error 2,5...5% are offered. The method of measurement of the contact resistance is proposed, and experimental data on the contact resistance as a function of temperature and concentration of oxygen in alloy are published for the first time.

УДК 530.1:536.4

Oxygen Inhibition of Structural Materials in Melts of Lead-Bismuth Eutectic and Lead \B.F. Gromov, G.S. Yachmenev, A.Eu. Rusanov; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) - Obninsk, 1999. - 8 pages, 3 tables. - References, 4 titles.

Experimental data related with influence of the concentration of dissolved oxygen on corrosion resistance of steels in a lead-bismuth alloy of an eutectic composition and in the lead melt are represented. It is shown, that at fixed concentration of oxygen dissolved in coolant steel is passivated: the protective oxide film Me_3O_4 , Me_2O_3 (where Me - Fe, Cr, Si etc. - the steel components with high affinity to oxygen) forms on its surface. The oxide film essentially hampers the action of aggressive liquid-metal medium on a material. The most effective influence on protective properties of an oxide film renders a steel doping of steel with silicon (~1÷3 % by mass).

УДК 669.884:539.12

Lithium in the Problem of Solar Neutrino \M.N. Arnoldov, A.V. Kopylov, I.V. Orehov, V.V. Petuhov, Eu.A. Janovich; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) - Obninsk, 1999. - 6 pages, 2 tables, 1 illustration. - References, 7 titles.

The problems of detection of the solar neutrino of intermediate energies by means of the metallic lithium detector is discussed in the paper. The possibility of extraction the product of neutrino-lithium interaction, i.e. beryllium-7 from lithium, by filtering of lithium at temperature close to its melting temperature are described.

УДК 621.039.534

Extraction of Microquantities of Beryllium from Aqueous Solutions of Lithium \G.Ja. Novikova, V.V. Petuhov; Editorial

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 ^7Be 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 ^7Be 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 ^7Be forming from nuclear-active cosmic ray component exceeds the background one.

УДК 541.135 – 537.311

Thermoelectrochemical Converter Based on Ceramic Electrolyte Na- β - Al_2O_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 solid electrolyte 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.

НАШИ АВТОРЫ

В.В. Алексеев – к.т.н., ведущий научный сотрудник ГНЦ РФ-ФЭИ. Область научных интересов – технология жидкометаллических теплоносителей.

М.Н. Арнольдов – д.т.н., профессор, главный научный сотрудник ГНЦ РФ-ФЭИ. Область научных интересов – физическая химия жидкометаллических теплоносителей, измерительная техника и метрология.

Р.П. Баклушин – ведущий научный сотрудник ГНЦ РФ-ФЭИ. Область научных интересов – расчет и конструирование ЯЭУ.

Б.Ф. Громов – д.ф.-м.н., профессор, советник директора, научный руководитель направления транспортных установок ГНЦ РФ-ФЭИ.

И.И. Засорин – инженер ГНЦ РФ-ФЭИ. Область научных интересов – технология жидкометаллических теплоносителей.

В.Н. Иваненко – старший научный сотрудник ГНЦ РФ-ФЭИ. Область научных интересов – пожаробезопасность ЯЭУ.

М.Н. Ивановский – д.т.н., профессор, главный научный сотрудник ГНЦ РФ-ФЭИ. Область научных интересов – технология жидкометаллических теплоносителей.

Э.Е. Коновалов – к.х.н., ведущий научный сотрудник ГНЦ РФ-ФЭИ.

А.В. Копылов – к.ф.-м.н., начальник лаборатории Института ядерных исследований РАН. Область научных интересов – физика элементарных частиц.

В.С. Копылов – инженер-технолог ГНЦ РФ-ФЭИ.

Е.А. Кочеткова – начальник лаборатории ГНЦ РФ-ФЭИ.

Н.Д. Краев – к.т.н., ведущий научный сотрудник. Область научных интересов – коррозия конструкционных материалов в щелочных жидкометаллических теплоносителях.

А. В. Морозов – инженер, аспирант ГНЦ РФ-ФЭИ. Область научных интересов – технология жидкометаллических теплоносителей.

В. А. Морозов – старший научный сотрудник ГНЦ РФ-ФЭИ. Область научных интересов – технология жидкометаллических теплоносителей.

Г.Я. Новикова – научный сотрудник ИЯИ РАН. Область научных интересов – радиохимия.

И.В. Орехов – к.ф.-м.н., старший научный сотрудник ИЯИ РАН. Область научных интересов – физика элементарных частиц.

В.В. Петухов – научный сотрудник ИЯИ РАН. Область научных интересов – физика элементарных частиц.

С.С. Плетенец – инженер ГНЦ РФ-ФЭИ. Область научных интересов: технология жидкометаллических теплоносителей.

Т.В. Полетахина – инженер-технолог ГНЦ РФ-ФЭИ.

В.М. Поплавский – заместитель директора ГНЦ РФ-ФЭИ. Область научных интересов – расчет и конструирование ЯЭУ.

И.В. Пышин – научный сотрудник ГНЦ РФ-ФЭИ. Область научных интересов: математическое моделирование физико-химических процессов в технологии жидкометаллических теплоносителей.

А.Е. Русанов – к.т.н., заместитель директора отделения по науке. Область научных интересов – разработка и обоснование выбора конструкционных материалов для ЯЭУ с ЖМТ, термоядерных и мишенных установок.

С.Н. Скоморохова – старший научный сотрудник ГНЦ РФ-ФЭИ.

О.В. Старков – д.х.н., начальник отдела ГНЦ РФ-ФЭИ.

Е.М. Трифанова – инженер-технолог ГНЦ РФ-ФЭИ.

Б.А. Шматко – д.т.н., профессор, главный научный сотрудник ГНЦ РФ-ФЭИ. Область научных интересов – физическая химия жидкометаллических теплоносителей, твердоэлектrolитные преобразователи энергии и информации.

Е.А. Янович – научный сотрудник ИЯИ РАН. Область научных интересов – физика элементарных частиц.

В.Э. Янц – научный сотрудник ИЯИ РАН. Область научных интересов – физика элементарных частиц.

Г.С. Ячменев – к.т.н., старший научный сотрудник. Область научных интересов – коррозия и защита конструкционных материалов.

OUR AUTHORS

V.V. Alexeev – Cand.Sci. (Engineering), leading researcher of the State Scientific Centre of Russian Federation-Institute of Physics and Power Engineering (SSC RF-IPPE). Scientific interests - technology of liquid metal coolants.

M.N. Arnoldov - Dr.Sci. (Engineering), Professor, head researcher of the SSC RF-IPPE. Scientific interests - physical chemistry of the liquid metal coolants, measuring technique.

R.P. Baklushin - leading researcher of the SSC RF-IPPE. Scientific interests - NPP design, construction and operation.

B.F. Gromov - Dr.Sci. (Phys.–Math.), Professor, adviser of the director, scientific head of the division of transport installations of the SSC RF-IPPE.

V.N. Ivanenko - senior researcher of the SSC RF-IPPE. Scientific interests - NPP fire safety.

M. N. Ivanovski - Dr.Sci. (Engineering), Professor, head researcher of the SSC RF-IPPE. Scientific interests - technology of the liquid metal coolants.

Eu.A. Janovich - researcher of the Institute of Nuclear Research of the Russian Academy of Science (INR RAS). Scientific interests - physics of elementary particles.

V.E. Janz - researcher of the INR RAS. Scientific interests - physics of elementary particles.

E.Ye. Konovalov - Cand.Sci. (Chem.), leading researcher of the SSC RF-IPPE.

E.A. Kochetkova - head of laboratory of the SSC RF-IPPE.

A.V. Kopylov – Cand.Sci. (Phys.–Math.), head of laboratory of the INR RAS. Scientific interests - physics of elementary particles.

V.S. Kopylov - engineer of the SSC RF-IPPE.

N.D. Kraev - Cand.Sci. (Engineering), senior researcher. Scientific Interests - corrosion of structural materials in alkali liquid metal coolants.

A.V. Morozov - engineer, post-graduate student of the SSC RF-IPPE. Scientific interests - technology of the liquid metal coolants.

V.A. Morozov – senior researcher of the SSC RF-IPPE. Scientific interests - technology of the liquid metal coolants.

G.Ja. Novikova – researcher of the INR RAS. Scientific interests – radiochemistry.

I.V. Orehov - Cand.Sci. (Phys.–Math.), researcher of the INR RAS. Scientific interests - physics of elementary particles.

V.V. Petukhov - researcher of the INR RAS. Scientific interests - physics of elementary particles.

S.S. Pletenets - engineer of the SSC RF-IPPE. Scientific interests - technology of the liquid metal coolants.

T.V. Poletakhina - engineer of the SSC RF-IPPE.

V.M. Poplavsky - Deputy Director of the SSC RF-IPPE. Scientific interests - NPP design, construction and operation.

I.V. Pyshin - researcher of the SSC RF-IPPE. Scientific interests - mathematical modelling of physical-chemical processes in liquid metal technology.

A.Eu. Rusanov - Cand.Sci. (Engineering), deputy director of department of the SSC RF-IPPE. Scientific interests - development and justification of choice of structural materials for NPP with liquid metal coolants, thermonuclear and targets installations.

B.A. Shmatko – Dr.Sci. (Engineering), Professor, head researcher of the SSC RF-IPPE. Scientific interests - physical chemistry of the liquid metal coolants, solid electrolyte converters of energy and information.

S.N. Skomorochova - senior researcher of the SSC RF-IPPE.

O.V. Starkov - Dr.Sci. (Engineering), head of department of the SSC RF-IPPE.

E.M. Triphanova - engineer of the SSC RF-IPPE.

G.S. Yachmenev - Cand.Sci. (Engineering), senior researcher. Scientific interests - corrosion and protection of structural materials.

I.I. Zasorin – engineer of the SSC RF-IPPE. Scientific interests - technology of liquid metal coolants.