УДК 547.245+ 620.199

Влияние конструкционных материалов на термическое разложение теплоносителя на основе кремнийорганической жидкости ФМ-1

И. М. Яснев, В. С. Гурский

ФГУП «НИТИ им. А. П. Александрова»,
г. Сосновый Бор, Ленинградская область, Россия

Аннотация

В статье приведены результаты исследования термической стабильности кремнийорганической жидкости ФМ-1 в диапазоне температур (280–380) °С, полученные методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Исследовано влияние конструкционных материалов (нержавеющая сталь, титан, алюминий) на характер термической деструкции жидкости ФМ-1. Установлено, что нержавеющая сталь и титан в изученном диапазоне температур не оказывают значимого влияния на процесс термической деструкции ФМ-1. В случае контакта жидкости ФМ-1 с алюминием при температурах выше 340 °С механизм деструкции меняется — увеличивается образование веществ с малыми временами удерживания с одновременным протеканием коррозии алюминия. Совокупность физико-химических свойств кремнийорганической жидкости ФМ-1 (высокие радиационная и термическая стабильность, низкие давление паров и вязкость при рабочих температурах) позволяют рассматривать ее в качестве перспективного теплоносителя ядерной энергетической установки космического назначения.

Ключевые слова: ядерная энергетическая установка, кремнийорганический теплоноситель, термическая деструкция, конструкционные материалы, нержавеющая сталь, титан, алюминий.

UDC 547.245+ 620.199

Influence of structural materials on thermal destruction of organosilicon coolant (FM-1 liquid)

I. M. Yasnev, V. S. Gurskiy

Alexandrov Research Institute of Technology (NITI),
Sosnovy Bor, Leningrad region, Russia

Abstract

The paper presents results of experimental studies on the thermal stability of organosilicon liquid (FM-1) in a temperature range of 280 to 380 °C. The experiments were performed using HPLC method. The effect of structural material (stainless steel, titanium, and aluminum) on the thermal destruction of FM-1 liquid was analyzed. It was demonstrated that stainless steel and titanium had a negligible influence on the process of the liquid destruction in the temperature range from 280 to 380 °C. In case of aluminum, the mechanism of the liquid destruction changed as the temperature rose above 340 °C. Specifically, more substances with small retention times were generated and corrosion of aluminum occurred. The tests have shown that the FM-1 organosilicon liquid has high radiation and thermal stability, low vapor pressure and low viscosity in the operating temperature range. Therefore, it can be considered as a good candidate liquid coolant for use in space reactor plants.

Key words: space propulsion reactor, organosilicon coolant, thermal destruction, structural materials, stainless steel, titanium, aluminum.

Введение

Одной из основных тенденций развития современной космонавтики является увеличение энерговооруженности космических аппаратов, в том числе, с использованием ядерных энергетических установок (ЯЭУ). При этом возникает необходимость использования эффективных методов сброса большого количества тепла, образующегося в процессе их эксплуатации. Применение для сброса избыточного тепла традиционных каркасных холодильников-излучателей с ростом энерговооруженности приводит к значительному увеличению массогабаритных параметров. Одновременно растет их микрометеоритная уязвимость.

В 1982 году в работе [1] был предложен оригинальный способ организации теплообмена в космическом пространстве — капельный холодильник-излучатель (КХИ). Функционирование КХИ основано на радиационном охлаждении специальным образом сформированного мелкодисперсного капельного потока (капельной пелены) теплоносителя при его движении в открытом космическом пространстве от генератора капельной пелены к каплесборнику. Исследования, связанные с разработкой капельных холодильников-излучателей, в течение ряда лет проводятся под руководством ФГУП «Исследовательский центр им. М. М. Келдыша» [2]. В настоящее время работы ведутся в нескольких направлениях — теплофизические расчеты оптимизации конструирования КХИ [3, 4], экспериментальная проверка функционирования КХИ в условиях космического пространства (исследования на орбитальных станциях [5]), синтез теплоносителей для КХИ, обладающих требуемым набором свойств [6, 7].

К основным требованиями, предъявляемым к теплоносителю капельных холодильников-излучателей, относят:

– низкое давление пара (менее 1.3×10^{-5} Па) при рабочей температуре;

– высокую радиационную стабильность;

– низкую вязкость;

– термическую стабильность в условиях эксплуатации;

– совместимость с материалами в контурах КХИ.

В качестве перспективного «низкотемпературного» теплоносителя (диапазон рабочих температур до 185 °С) рассматривается применение кремнийорганических жидкостей, в том числе на основе ионных жидкостей с силоксановыми фрагментами. В настоящее время в наибольшей степени требуемым характеристикам соответствует кремнийорганическая жидкость ФМ-1, основным компонентом которой является 1,3,5–триметил-1,1,3,5,5-пентафенилтрисилоксан (линейный тример Л-3), структура молекулы которого представлена на рис. 1.

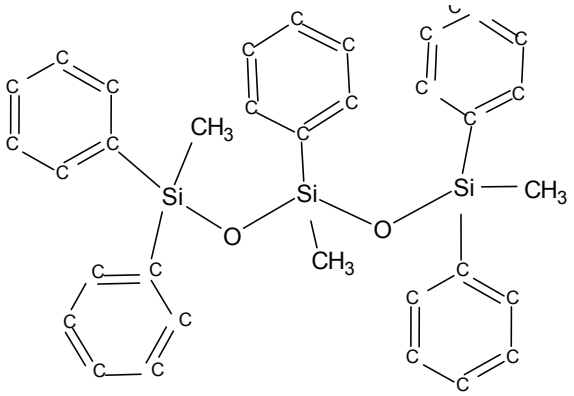

Рис. 1. Структура молекулы 1,3,5–триметил-1,1,3,5,5-пентафенилтрисилоксана

Результаты проведенных ранее исследований термической стабильности жидкости ФМ-1 [8] показали, что жидкость ФМ-1 может быть использована в качестве теплоносителя для отвода низкопотенциального тепла при температурах до 300 °С. При более высоких температурах срок эксплуатации жидкости ограничен из-за ее достаточно интенсивного термического разложения.

Одним из обязательных условий, предъявляемых к любому теплоносителю, является отсутствие взаимодействия между ним и материалами теплового тракта — стенками трубопроводов, запорной арматуры и т.д. Для космической ЯЭУ это требование должно быть особенно жестким ввиду необходимости длительной работы в космосе без возможности оперативного вмешательства.

Результат взаимодействия кремнийорганического теплоносителя с конструкционными материалами может быть двояким. С одной стороны, взаимодействие конструкционных материалов с теплоносителем при повышенных температурах может приводить к интенсификации деструкции теплоносителя [8]. С другой стороны, теплоноситель может вызывать коррозию конструкционных материалов и/или приводить к образованию отложений на теплопередающих поверхностях, что отрицательно сказывается на процессе теплообмена.

Наиболее часто применяемым конструкционным материалом в тепловых трактах теплоносителя является нержавеющая сталь. В то же время материалы, применяемые в космических аппаратах, должны быть одновременно прочными и легкими. Этим требованиям удовлетворяют титан и алюминий. Перечисленные конструкционные материалы и были выбраны в качестве материалов, которые могут контактировать с кремнийорганической жидкостью в процессе ее использования в качестве теплоносителя в космических ЯЭУ.

Методика экспериментов

Эксперименты по термообработке исследуемых образцов проводились в автоклавах, выполненных из нержавеющей стали марки 0Х18Н10Т. Автоклав представлял собой цилиндрический сосуд внутренним диаметром 28 мм высотой 60 мм вместимостью около 30 мл. В автоклавы помещались образцы-свидетели из металлов (нержавеющая сталь 0Х18Н10Т, титан марки ВТ 1–0 или алюминий марки АМг2) и заливалась кремнийорганическая жидкость ФМ-1 в количестве 15–20 см^3. Образцы-свидетели представляли собой диски диаметром 26 мм и толщиной 2 мм. Автоклавы помещались в вакуумный эксикатор, вакуумировались в течение 1 часа (до прекращения «вспенивания» жидкости). Эксикатор заполнялся азотом и в его атмосфере автоклавы герметизировались навинчиванием крышек. Закрытые автоклавы помещались в термостат. Диапазон исследуемых температур — (280–380) °С. Время термообработки автоклавов — от 500 до 1500 часов. Через определенные промежутки времени автоклавы извлекались из термостата и после охлаждения проводился отбор проб для хроматографического анализа и извлечение образцов-свидетелей для микроскопии.

Состав жидкости ФМ-1 в процессе экспериментов определялся методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с использованием хроматографа «Стайер» с УФ-детектором UVV-104V.

Условия хроматографического разделения:

– колонка — Phenomenex Luna C18(2) 5мкм 150x4.6 мм;

– подвижная фаза — ацетонитрил, 100 %;

– объем пробы — 20 мкл, скорость элюирования –1.0 мл/мин;

– детектор — УФ, 254 нм.

Для получения количественной информации об изменениях в составе жидкости ФМ-1 осуществлялась процедура градуировки хроматографа по стандартным образцам. Стандартные образцы компонентов жидкости ФМ-1: линейного тримера Л-3 (основной компонент), линейных димера Л-2 и тетрамера Л-4, циклических тримера Ц-3 и тетрамера Ц-4 (примесные компоненты) были предоставлены производителем жидкости ФМ-1 ФГУП «ГНИИХТЭОС» АО «ГНИИХТЭОС». Дополнительно хроматограф был откалиброван по стандартам бензола и дифенила (низкомолекулярные продукты термической деструкции жидкости ФМ-1). Перечень компонентов, по которым контролировался состав жидкости ФМ-1, приведен в табл. 1.

Таблица 1

Перечень компонентов, по которым контролировался состав жидкости ФМ-1.

Соединение	Ориентировочное время удерживания, мин	Чувствительность мкг /мВ · мин · мл
Линейный тример Л-3	4.9	1.02
Бензол	1.9	1.40
Дифенил	2.2	0.015
Линейный димер Л-2	3.6	1.240
Линейный тетрамер Л-4	6.9	1.00
Циклический тример Ц-3	3.3	0.95

Примечание:

Линейный тример Л-3	1,3,5-триметил-1,1,3,5,5-пентафенилтрисилоксан (основной компонент жидкости ФМ-1);
Линейный тетрамер Л-4	1,3,5,7-тетраметил-1,1,3,5,7,7-гексафенилтетрасилоксан (основной примесный компонент жидкости ФМ-1);
Линейный димер Л-2	1,3-диметил-1,1,3,3-тетрафенилдисилоксан;
Циклический тример Ц-3	1,3,5-триметил-1,3,5-трифенилциклотрисилоксан;
Циклический тетрамер Ц-4	1,3,5,7-тетраметил-1,3,5,7-тетрафенилциклотетрасилоксан.

При разработке методики измерений было установлено, что в выбранных условиях анализа время удерживания циклического тетрамера Ц-4 практически совпадает с временем удерживания, характеризующим самый интенсивный пик на хроматограммах, относящийся к линейному триммеру Л-3, что не позволяет идентификацию при их совместном присутствии. Экспериментально было установлено, что фактор отклика УФ-детектора изученных олигомерных силоксанов (как линейных, так и циклических) практически одинаков. Поэтому малые количества циклического тетрамера Ц-4, содержащиеся в исходной жидкости ФМ-1 (по ТУ — менее 1.5 %) не будут существенно влиять на результат определения содержания линейного тримера в пробах (инструментальная погрешность определения основного компонента больше, чем вклад примеси).

На основании специальных экспериментов была сделана оценка возможной погрешности определения линейного тримера Л-3 (основной компонент), обусловленной вкладом циклического тетрамера Ц-4, который мог бы образоваться после термической деструкции жидкости ФМ-1. Жидкость ФМ-1 состоит из основного компонента — линейного тримера Л-3 (свыше 70 %). Содержание тетрамера Л-4 по техническим условиям не более 30 %). Содержание остальных компонентов существенно меньше и оценивается в десятые-сотые доли процента. Исходя из общепринятых механизмов термической деструкции фенилметилсилоксановых жидкостей [9], основное количество циклического тетрамера Ц-4, получаемого в процессе термодеструкции, может образовываться из линейного тетрамера Л-4 после отрыва у него двух концевых фенильных радикалов и замыкания линейной структуры в цикл. С целью уточнения вклада Ц-4 в возможное изменение площади пика основного компонента Л-3 в процессе эксплуатации жидкости ФМ-1, были проведены эксперименты

по термической деструкции линейного тетрамера Л-4 (жидкость ФМ-2) в тех же условиях, что и ФМ-1. Результаты показали, что образования циклического тетрамера из линейного тетрамера практически не происходит (за 500 часов нагрева ФМ-2 содержание линейного тетрамера увеличилось на величину 35 мкг/мл, что составляет около 0.7%). Таким образом, можно утверждать, что погрешность определения линейного тримера Л-3, обусловленная вкладом циклического тетрамера, образующегося после термической деструкции Л-4 (примесного компонента жидкости ФМ-1) незначительна, и ею можно пренебречь.

Образцы-свидетели после контакта с жидкостью ФМ-1 изучались с использованием микроскопии, в том числе с использованием микроскопа TM-1000 фирмы «HITACHI».

Результаты и обсуждение

Нержавеющая сталь

Основные эксперименты по изучению термической деструкции жидкости ФМ-1 проводились в автоклавах из нержавеющей стали. Для исключения влияния на процесс деструкции поверхности автоклава в работе сравнивались результаты термообработки при 380 °С пробы ФМ-1 в различных условиях:

– в стандартном автоклаве (из нержавеющей стали);

– в стандартном автоклаве с добавлением образца-свидетеля из нержавеющей стали (2-х кратное увеличение площади контакта теплоноситель/ конструкционный материал);

– в стеклянном флаконе, помещенном в автоклав (исключение контакта теплоноситель/ конструкционный материал).

В процессе исследований было установлено, что во всех приведенных выше условиях процесс термодеструкции протекает одинаково. Хроматограммы жидкости ФМ-1, подвергшейся термообработке, представлены на рис. 2.

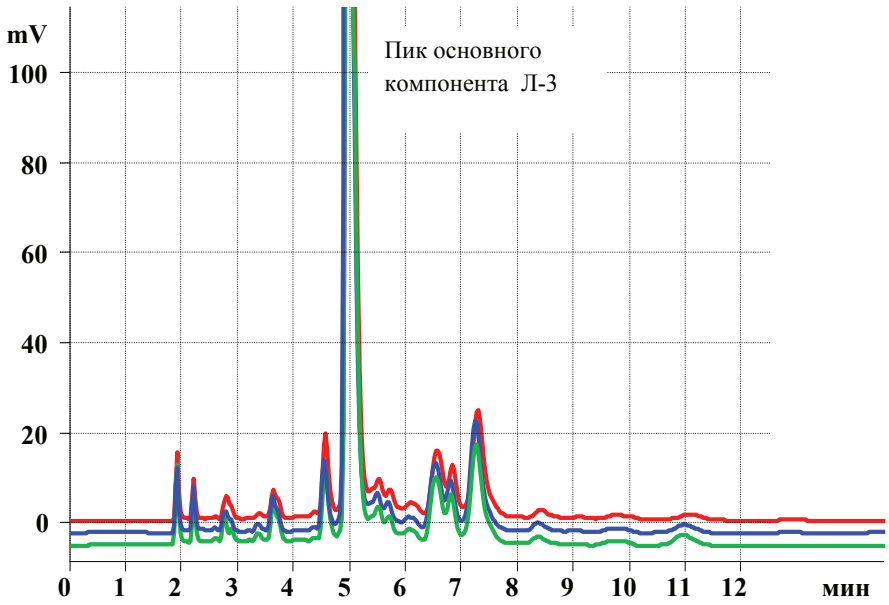

Рис. 2. Хроматограммы жидкости ФМ-1, подвергшейся термическому воздействию (380 °С) в течение 575 часов в атмосфере азота:

красная — в автоклаве, синяя — в автоклаве с образцом-свидетелем, зеленая — в стеклянном флаконе

Как следует из представленных данных, профиль хроматограмм практически идентичен. Концентрации основных компонентов в пределах погрешности измерений одинаковы (табл. 2).

Таблица 2

Концентрации основных компонентов жидкости ФМ-1, подвергшейся термообработке при 380 °С в течение 575 часов

№	Время удерживания, мин	Компонент	Концентрации, мкг/мл			
			исходная жидкость	После термообработки		
				в автоклаве	в присутствии образца-свидетеля	в стеклянном флаконе
1	1.93	бензол	–	83	86	41
2	2.24	дифенил	–	0.58	0.66	0.72
3	3.47	Ц-3	7	23	24	25
4	3.72	Л-2	21	45	54	64
5	5.12	Л-3	4550	3570	3570	3460
6	7.57	Л-4	510	421	411	418

Следов коррозии на образце-свидетеле из нержавеющей стали при контакте с жидкостью ФМ-1 при 380 °С в течение 1450 часов замечено не было.

Полученные результаты позволяют сделать вывод об отсутствии взаимодействия жидкости ФМ-1 с нержавеющей сталью при температуре 380 °С, а также отсутствии влияния нержавеющей стали на скорость разложения жидкости.

Титан

В табл. 3 приведено содержание основного компонента Л-3 жидкости ФМ-1 в пробах с титановым диском и без него при различных условиях термообработки. Как следует из представленных данных, значимых различий в результатах анализа не наблюдается (разница меньше инструментальной погрешности определения).

Таблица 3

Содержание основного компонента в пробах с титановым диском и без него

Условия термообработки	Содержание основного компонента Л-3 (мкг/мл)		Различие,%
	С титановым диском	Без титанового диска	
280 °С, 500 часов	3290	3280	+ 0.2
320 °С, 500 часов	3230	3290	– 1.9
340 °С, 500 часа	3370	3340	+ 1.1
360 °С, 450часа	3190	3280	– 2.7
360 °С, 970 часа	3010	3000	+ 0.4
380 °С, 500 часа	2970	2930	+ 1.2

Внешний вид образцов-свидетелей из титана приведен на рис. 3.

На образцах-свидетелях, подвергшихся термообработке, замечено образование золотистой пленки, которая, вероятно, образуется из продуктов деструкции жидкости ФМ-1 (после термообработки при температурах 340 °С и ниже такой пленки замечено не было). Микроскопическое исследование поверхности (рис. 4) показало, что коррозионных процессов на поверхности образцов-свидетелей не наблюдается.

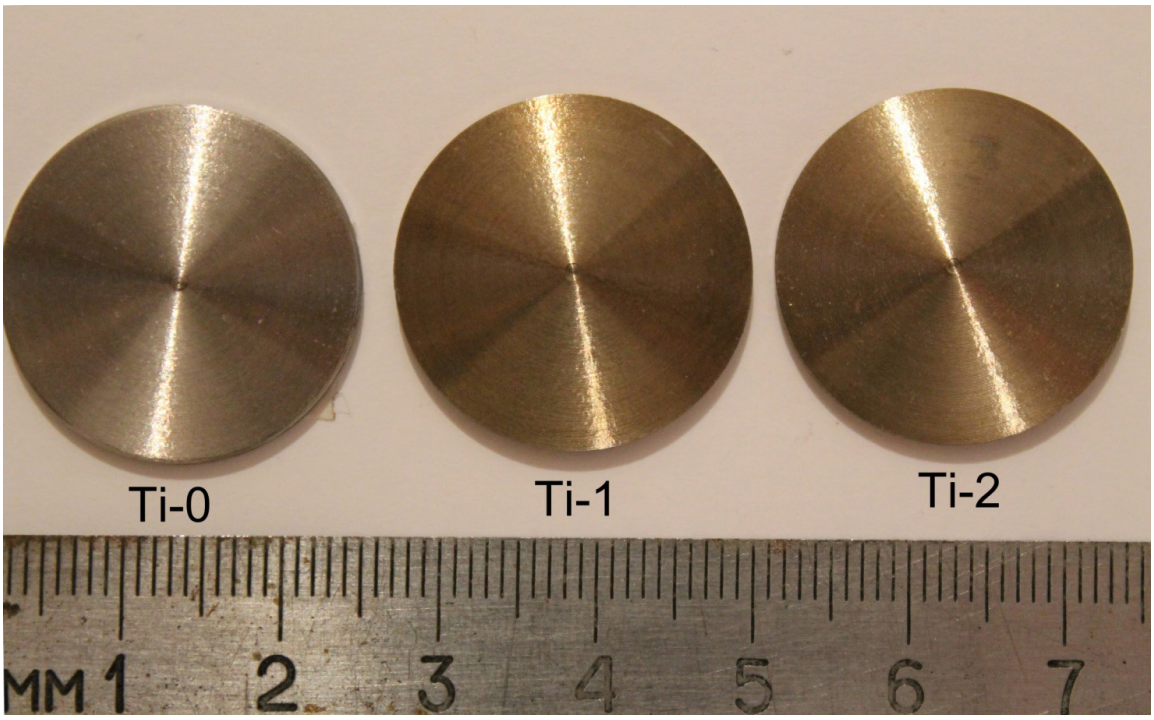

Рис. 3. Образцы-свидетели (титан) после контакта с жидкостью ФМ-1:

Ti-0 — исходный диск (не подвергался термообработке), Ti-1–500 часов при 340 °C + 450 часов при 360 °C, Ti-2–1030 часов при 380 °C

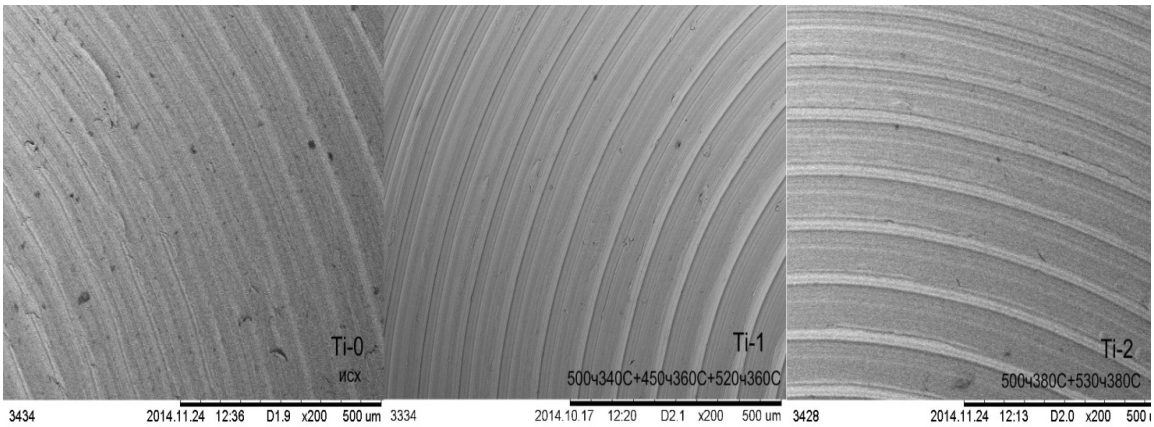

Рис. 4. Вид поверхности образцов-свидетелей из титана (увеличение в 200 раз):

Ti-0 — исходный диск (не подвергался термообработке), Ti-1–500 часов при 340 °C + 450 часов при 360 °C, Ti-2–1030 часов при 380 °C

Полученные результаты позволили сделать вывод об отсутствии взаимодействия титана с жидкостью ФМ-1 во всем диапазоне исследуемых температур, а также отсутствии влияния титана на скорость разложения жидкости.

Алюминий

Установлено, что до температуры 340 °C не происходит взаимодействия алюминия с жидкостью ФМ-1. Хроматограммы исходной и термообработанной жидкости практически не отличаются друг от друга. Визуально признаков коррозии на образцах-свидетелях замечено не было.

При температуре 360 °C поверхность образца-свидетеля из алюминия начинает подвергаться изменениям. На рис. 5 представлены фотографии поверхности дисков из алюминия (1000-кратное увеличение), подвергнутых контакту с жидкостью ФМ-1 при температурах 360 и 380 °C. На фотографиях отчетливо видны следы коррозионных изменений поверхности образцов-свидетелей.

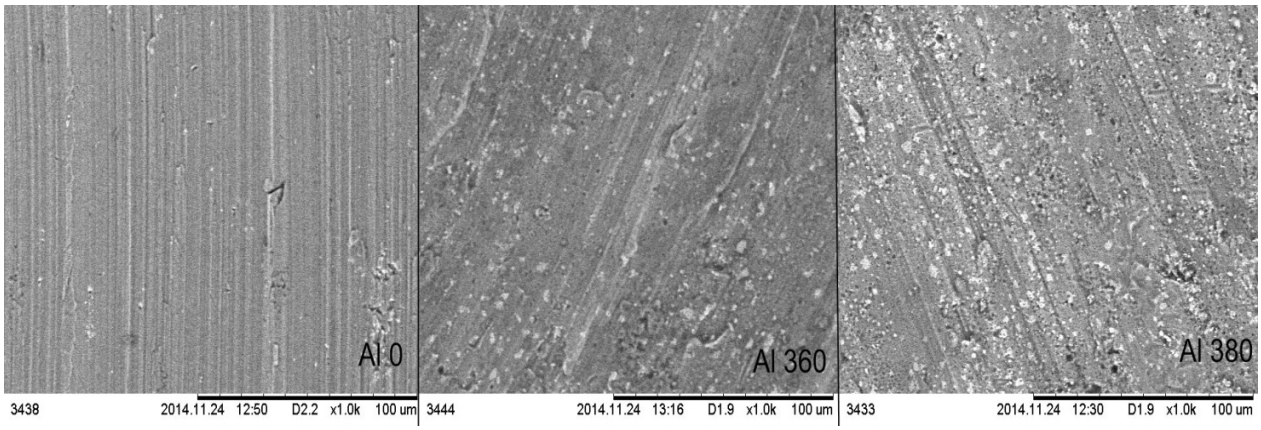

Рис. 5. Поверхность образцов-свидетелей из алюминия (увеличение в 1000 раз):

Al 0 — исходный диск (не подвергался термообработке), Al 360–970 часов при 360 °C, Al 380–1030 часов при 380 °C

Было установлено, что при температуре 380 °C, наряду с коррозией алюминия, последний начинает влиять на процесс термической деструкции жидкости ФМ-1. На рис. 6 представлены хроматограммы жидкости, подвергшейся термообработке (380 °C, 575 часов), при контакте с образцом-свидетелем и без него.

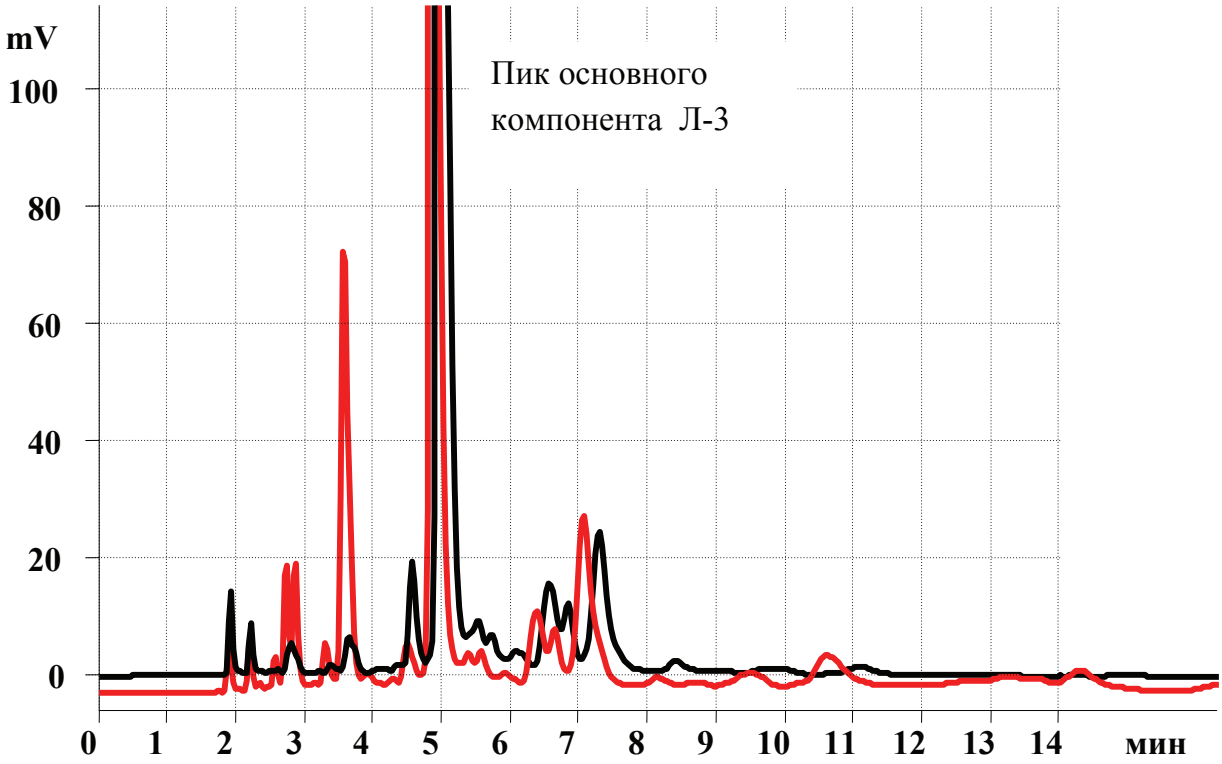

Рис. 6. Хроматограммы жидкости, подвергшейся термообработке (380 °C, 575 часов): черная — без образца, красная — с образцом-свидетелем (алюминий)

В табл. 4 — приведены результаты обработки хроматограмм.

Таблица 4

Концентрации основных компонентов жидкости ФМ-1, подвергшейся термообработке при 380 °С в течение 575 часов

№	Время удерживания, мин	компонент	Концентрации, мкг/мл	
			без алюминия	с алюминием
1	1.93	бензол	83.0	48.0
2	2.24	дифенил	0.6	0.6
3	3.47	Ц-3	22.5	78.0
4	3.72	Л-2	45.0	450
5	5.12	Л-3	3570	2580
6	7.57	Л-4	420	480
7	2.8	Х (отн. ед.,%)	41.0 (0.6%)	113.2 (1.8%)

Примечание: Х — неидентифицированный пик.

Как следует из представленных данных, контакт жидкости с алюминием существенно ускоряет процесс термодеструкции (более резкое уменьшение концентрации основного компонента Л-3). В присутствии алюминия резко увеличиваются пики некоторых слабоудерживаемых веществ, например, линейного димера Л-2 (время удерживания 3.6 минуты) и неидентифицированного компонента Х с временем удерживания 2.8 мин.

Выводы

Обобщая результаты исследований по взаимному влиянию конструкционных материалов и кремнийорганической жидкости ФМ-1 при длительном термическом воздействии, можно констатировать следующее.

Установлено, что нержавеющая сталь и титан при температуре 380 °С не оказывают значимого влияния на процесс разложения ФМ-1, по крайней мере, в течение 1000 часов.

В случае контакта ФМ-1 с алюминием при температуре выше 340 °С механизм термодеструкции меняется — существенно увеличивается образование веществ с малыми временами удерживания. При контакте жидкости ФМ-1 с алюминием при температурах более 340 °С наблюдаются следы коррозии на поверхности образца алюминия в виде раковин.

С учетом того, что «перспективные» теплоносители для КХА на основе ионных жидкостей также содержат силоксановые фрагменты, полученные данные могут быть использованы и для оценки их взаимодействия с изученными в настоящей работе конструкционными материалами.

Совокупность физико-химических свойств кремнийорганической жидкости ФМ-1, таких, как высокие радиационная и термическая стабильность, низкие давление паров и вязкость при рабочих температурах, позволяют рассматривать ее в качестве перспективного теплоносителя ЯЭУ космического назначения.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ФГУП «НИТИ им. А. П. Александрова» Цапко Ю. В. (участие в разработке методики измерений методом ВЭЖХ), Костину М. М., Лазовскому А. П. (электронная микроскопия образцов-свидетелей).

Литература

1. *Mattick A. T.* Liquid droplet radiator an ultralightwelght heat rejection system for efficient energy conversion in space / A. T. Mattick, A. Hertzberg //Acta Astronaut. 1982. № 3. P. 165–172.

2. *Коротеев А. А.* Капельные холодильники-излучатели космических энергетических установок нового поколения / А. А. Коротеев. М.: Машиностроение; Машиностроение-Полет, 2008. 184 с.

3. Оптимальные режимы функционирования бескаркасных космических излучателей с кремнийорганическим сверхвысоковакуумным теплоносителем / Н. В. Бондарева, А. А. Коротеев, А. А. Сафронов, Н. И. Филатов И. И. Шишканов // Известия РАН. Энергетика. 2016. № 5. С. 78–90.

4. *Коротеев А. А*. Влияние структуры капельной пелены на мощность бескаркасных космических излучателей и эффективность энергетических установок / А. А. Коротеев, А. А. Сафронов, Н. И. Филатов. // Теплофизика высоких температур. 2016. Т. 54, № 5. С. 817–820.

5. *Коротеев А. А*. Экспериментальная отработка моделей капельных холодильников излучателей в условиях микрогравитации и глубокого вакуума / А. А. Коротеев, Ю. А. Нагель, Н. И. Филатов // Известия РАН. Энергетика. 2015. № 5. С. 81–89.

6. Сверхвысоковакуумные жидкости для открытых космических систем отвода низкопотенциального тепла / Н. В. Бондарева, А. А. Коротеев, А. В. Лебедев, В. Д. Шелудяков // Вестник МАИ. 2012. Т. 19, № 3. С. 54–61.

7. Синтез и свойства дикатионных ионных жидкостей с силиконовым структурным фрагментом / Л. М. Глухов, В. Г. Красовский, Е. А. Черникова, Г. И. Капустин, Л. М. Кустов, А. А. Коротеев // Журнал физической химии. 2015. Т. 89, № 12. С. 1858–1863.

8. Возможности прикладного использования триметилпентафенилтрисилоксана в качестве теплоносителя для отвода низкопотенциального тепла / А. В. Лебедев, В. Д. Шелудяков, П. А. Стороженко, Ю. В. Цапко, И. М. Яснев, В. С. Гурский, А. Г. Егоров, Л. В. Осетрова // Журнал прикладной химии. 2014. Т. 87, Вып. 10. С. 1480–1486.

9. Олигоорганосилоксаны. Свойства, получение, применение / Соболевский М. В. [и др.]. М.: Химия, 1985. 264 с.