

Рис. 8. Распределение температуры на внутренней поверхности твэла при сверхкритических параметрах теплоносителя

Последнее соображение хорошо иллюстрируется рис. 9б. На нем хорошо видно, что в области выходной камеры, в районе необогреваемого участка твэльного пучка, восходящий поток теплоносителя имеет вращательную составляющую скорости, что объясняется кроме того, и сильной затесненностью верхней камеры. Картины линий тока, приведенные на рис. 9в и г, также иллюстрируют факт сильного влияния входной и выходной камер.

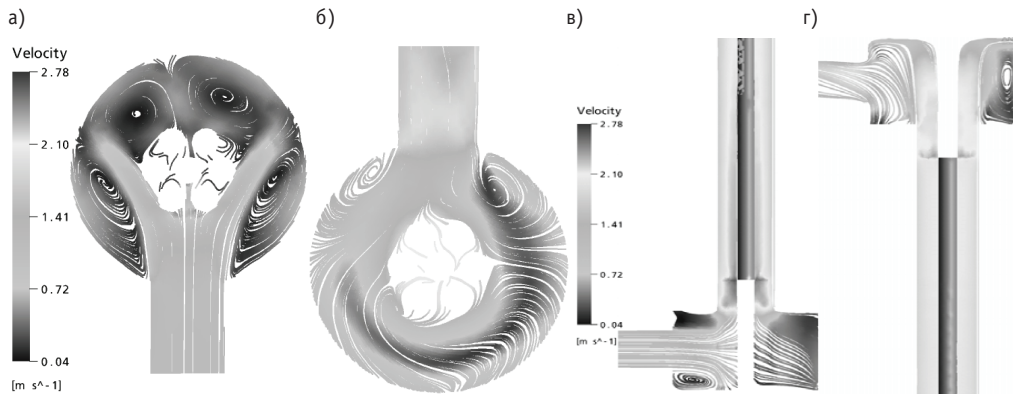


Рис. 9. Картина линий тока: а) – нижняя камера; б) – верхняя камера; в) – нижняя камера вид сбоку; г) – верхняя камера вид сбоку

## ВЫВОДЫ

Выполненные расчеты позволяют сделать следующие выводы:

- в опытах достаточно сильно проявляется влияние верхней и нижней камер на движение теплоносителя в твэльном пучке; по мнению авторов, уменьшить их влияния можно было бы удлинением медных стержней (поз. 19 рис. 1);
- данные расчета и эксперимента для докритического режима течения фреона-12 хорошо совпадают в области за второй дистанционирующей решеткой;

- расчетный код удовлетворительно описывает экспериментальные данные.
- «аномальное» распределение температур в районе третьей дистанционирующей решетки можно объяснить влиянием сильно затесненной верхней камеры.

### **Литература**

1. *Cheng X, Kuang B, Yang Y.H.* Numerical analysis of heat transfer in supercritical water cooled flow channel//Nuclear Engineering and Design. – 2007. – 237. – P. 240-252.
2. *Misawa N., Yoshida H., Tamai H., Takase K.* Numerical analysis of heat transfer test of supercritical water in a tube using the three-dimensional two-fluid model code/Proceedings of the 16th International Conference on Nuclear Engineering. ICONE16-48690 (May 11-15, 2008, Orlando, Florida, USA).
3. *Кириллов П.Л., Опанасенко А.Н., Пометько Р.С., Шелегов А.С.* Экспериментальное исследование теплообмена на пучке стержней при сверхкритических параметрах фреона-12/Препринт ФЭИ-3075, 2006.
4. *Пометько Р.С., Опанасенко А.Н., Шелегов А.С.* Теплообмен при сверхкритических параметрах теплоносителя в пучке стержней//Известия вузов. Ядерная энергетика. – 2010. – №2. – С. 142.
5. *Горбань Л.М., Пометько Р.С., Хрящев О.А.* Моделирование теплоотдачи на воде сверхкритического давления фреоном/Препринт ФЭИ-2110. – Обнинск: ФЭИ, 1990.
6. Официальный сайт: [www.ansys.com](http://www.ansys.com).

Поступила в редакцию 12.10.2011

## ЗАЩИТА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ФРЕОНОВ В АЭС ТИПА «БРЕСТ»

Е.А. Орлова\*, В.В. Алексеев\*, В.Г. Жмурин\*, С.А. Загребаев\*,  
М.А. Орлов\*\*, Я.Н. Ширшов\*\*, А.Н. Волов\*, И.Ю. Торбенкова\*,  
П.И. Тычинский\*\*, М.С. Арсентьев\*\*\*, Е.Ю. Прохорова\*\*\*

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

\*\*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва

\*\*\*Обнинский институт атомной энергетики НИЯУ МИФИ, г. Обнинск



Показана принципиальная возможность формирования защитного покрытия из  $MgF_2$  на сталях ферритно-мартенситного и аустенитного классов при их контакте с жидким магнием и газообразным тетрафторидом кремния  $SiF_4$ . Изгиб образцов сталей на  $135^\circ$  не привел к растрескиванию поверхностной пленки, что свидетельствует о пластичности и плотном сцеплении покрытия из  $MgF_2$  с поверхностью стали.

**Ключевые слова:** фреоны, фторид магния, тетрафторид кремния, техногенные отходы.

**Key words:** freons, magnesium fluoride, silicon tetrafluoride, technogenic waste.

Применение фторсодержащего фреона в качестве теплоносителя во втором контуре реакторных установок на быстрых нейтронах с тяжелым (свинцовым) жидкометаллическим теплоносителем типа БРЕСТ позволяет существенно снизить в нем давление и тем самым повысить безопасность реакторных установок. Однако существует возможность уменьшения стабильности фреона, находящегося в контакте с кремнистой сталью, применяемой для теплообменного оборудования таких реакторных установок, а также обеднения поверхности стали по кремнию вследствие образования газообразного соединения  $SiF_4$ . Для предотвращения взаимодействия кремния, содержащегося в стали, с фреоном предложен метод формирования на поверхности стали защитного покрытия из  $MgF_2$ . Метод позволяет формировать фторидные покрытия на поверхности сталей ферритно-мартенситного и аустенитного классов.

На основании термодинамического расчета с использованием стандартных значений характеристик индивидуальных веществ [1–4] показано, что изменение изобарно-изотермического потенциала реакций фреонов с  $MgF_2$  имеет положительное значение, т.е. покрытия из фторида магния устойчивы в контакте с фреонами в интервале температур 300–1000 К. Реакция образования фторида магния при взаимодействии Mg и  $SiF_4$  имеет отрицательное значение изобарно-изотерми-

© Е.А. Орлова, В.В. Алексеев, В.Г. Жмурин, С.А. Загребаев, М.А. Орлов, Я.Н. Ширшов, А.Н. Волов, И.Ю. Торбенкова, П.И. Тычинский, М.С. Арсентьев, Е.Ю. Прохорова, 2012

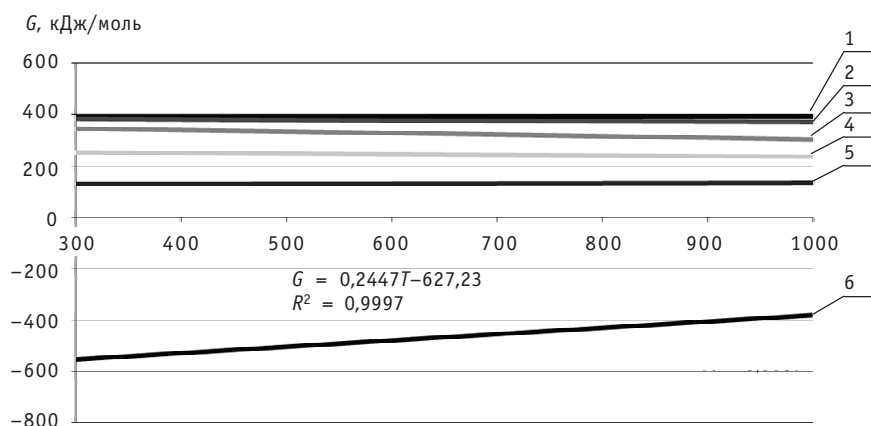


Рис. 1. Изменение изобарно-изотермического потенциала реакций образования  $MgF_2$  из магния и тетрафторида кремния и взаимодействия фторида магния с фреонами: 1 –  $1/2MgF_2 + C_2F_6 = C_2F_4 + 1/2Mg + 1/2Cl_2$ ; 2 –  $MgF_2 + CF_3Cl = CF_3Cl + Mg$ ; 3 –  $1/2MgF_2 + CF_3Cl = CF_2Cl_2 + 1/2Mg + 1/2Cl_2$ ; 4 –  $1/2MgF_2 + CF_3Cl = CF_2Cl + 1/2Mg$ ; 5 –  $1/2MgF_2 + CF_2Cl = CF_3Cl + 1/2Mg$ ; 6 –  $2Mg + SiF_4 = 2MgF_2 + Si$

ческого потенциала, т.е. существенно смещена в сторону образования  $MgF_2$  (рис. 1). Соединение  $MgF_2$  устойчиво против взаимодействия с кислородом.

В работах [5, 6] представлены результаты исследований по формированию на сталях в атмосфере  $SiF_4$  покрытия  $MgF_2$  с предварительно нанесенным слоем магния. Они показали, что не весь нанесенный слой магния вступает во взаимодействие с  $SiF_4$ , и под покрытием из  $MgF_2$  наблюдается подслой из чистого магния. В настоящей работе разработан метод, позволяющий наносить покрытие из  $MgF_2$  без предварительного формирования подслоя из магния.

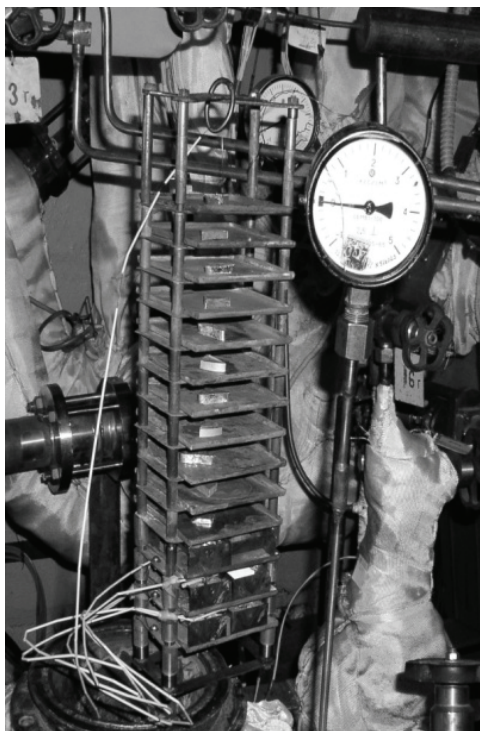
Исследования взаимодействия  $Mg$  с  $SiF_4$ , а также нанесение покрытия из  $MgF_2$  на поверхность сталей 10X15H9C3Б1, 10X18H10Т, 10X9HСМФБ и 16X12ВМСФБР проводили на установке, показанной на рис. 2.

Установка состояла из двух рабочих участков и располагалась в герметичном боксе. На первом рабочем участке (РУ-1) осуществлялось взаимодействие  $Mg$  с  $SiF_4$  с образованием покрытий на поверхности сталей. Для этого на устройстве с поддонами (рис. 2) размещались образцы сталей и куски твердого магния. Температура изменялась по высоте устройства от 1073 К (в нижней части) до 713 К (в верхней части). Образцы сталей располагали на втором и третьем снизу поддонах. Нанесение покрытия осуществляли путем подвода расплавленного магния к поверхности стали с помощью специально разработанной системы под давлением газообразного  $SiF_4$ .

Газообразный  $SiF_4$  получали термической диссоциацией кремнефторида натрия ( $Na_2SiF_6$ ) во втором рабочем участке (РУ-2). Первая порция выделяющихся из  $Na_2SiF_6$  газов содержала более 70 %  $CO_2$ , и была удалена вакуумной отгонкой по запатентованной технологии [7]. Выделившийся из  $Na_2SiF_6$  в РУ-2 газ подавали в РУ-1. Кинетика взаимодействия  $Mg$  с  $SiF_4$  определялась накоплением  $SiF_4$  в РУ-1.

Компьютерная регистрация давления и температуры в рабочих участках, предназначенных для взаимодействия  $SiF_4$  с магнием (РУ-1) и выделения  $SiF_4$  из  $Na_2SiF_6$  при термической диссоциации последнего (РУ-2), представлена на рис. 3.

Исследования образцов реагентов и сталей после охлаждения и вскрытия рабочего участка РУ-1 показали, что куски нерасплавленного магния частично прореагировали с  $SiF_4$  с образованием на поверхности  $MgF_2$ , а расплавленный магний, подпитывающий поверхность образцов сталей, полностью преобразовался в  $MgF_2$  (табл. 1).



Устройство до испытаний



Устройство после испытаний

Рис. 2. Устройство для исследования взаимодействия Mg с SiF<sub>4</sub>

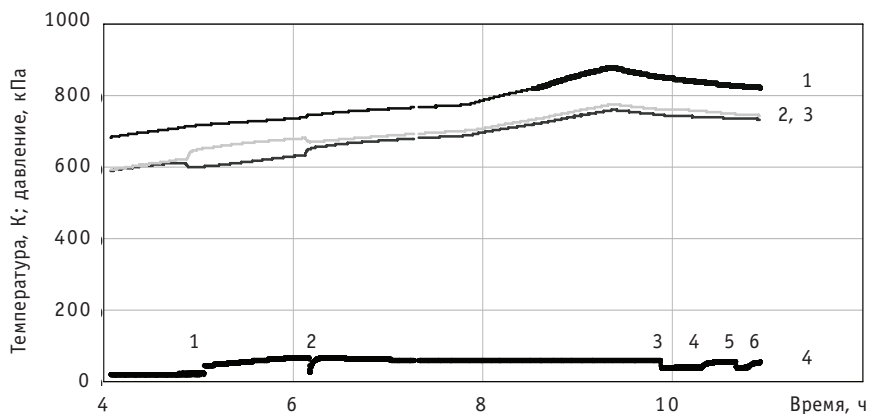


Рис. 3. Компьютерная регистрация давления и температуры в рабочих участках PY-1 и PY-2: 1 – температура PY-1 у дна; 2 – температура PY-2 в середине; 3 – температура PY-1 в середине; 4 – давление газа в PY-2; 0-1 – разогрев PY-1 и PY-2, накопление SiF<sub>4</sub> в PY-2; 1-2 – перетекание газа из PY-2 в PY-1; 2 – вакуумирование системы; 2-3, 3-4, 5-6 – перетекание SiF<sub>4</sub> из PY-2 в PY-1, реакция SiF<sub>4</sub> с магнием; 4, 6 – накопление в PY-2 SiF<sub>4</sub>

На поверхности образцов сталей, контактировавших с магнием под давлением SiF<sub>4</sub>, образовалось покрытие серого цвета. При рентгеноструктурном анализе в кобальтовом излучении поверхности образцов сталей 10X15H9C3Б1 и 16X12BMCФБР после такого контакта обнаружены линии основы стали, фторида магния (MgF<sub>2</sub>) и дополнительно Mg<sub>2</sub>Si на аустенитной стали, а гравиметрические измерения показали увеличение массы образцов (табл. 1).

Таблица 1

**Рентгеноструктурный и гравиметрический анализы образцов магния и стали после контакта с  $\text{SiF}_4$** 

№ образца	Вид образца	Максимальная температура испытаний, К	Среднее увеличение массы, $\text{кг}/\text{м}^2$	Фазовый состав поверхности
2	РУ-1, подставка № 13 (снизу) – кусок Mg под давлением $\text{SiF}_4$	713		$\text{MgF}_2$ , Mg
3	РУ-1, подставка № 5 (снизу) – порошок Mg под давлением $\text{SiF}_4$			$\text{MgF}_2$ , Mg, $\text{Mg}_2\text{Si}$ , Si, $\text{SiO}_2$
5	РУ-1, подставка № 2 (снизу) – сталь 16X12ВМСФБР, контактирующая с Mg с помощью специально разработанной системы под давлением $\text{SiF}_4$	1073	0,00315	Me-alpha, $\text{MgF}_2$
6	РУ-1, подставка № 3 (снизу) – сталь X15Н9СЗБ1, контактирующая с Mg с помощью специально разработанной системы под давлением $\text{SiF}_4$	>923	0,01255	Me-alpha, Me-gamma, $\text{MgF}_2$ , $\text{Mg}_2\text{Si}$

Образцы сталей исследовали на растровом электронном микроскопе CamScan с применением метода рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Количественный анализ в точках (указанных на рис. 4) покрытия, образовавшегося на поверхности образца из стали 16X12ВМСФБР, контактировавшего с магнием под давлением  $\text{SiF}_4$ , приведены в табл. 2. Результаты электронно-микроскопических исследований показывают, что на поверхности стали 16X12ВМСФБР, контактировавшей с магнием под давлением  $\text{SiF}_4$ , сформировалось сплошное однородное покрытие, содержащее магний и фтор в соотношении, близком к стехиометрии  $\text{MgF}_2$ , а также кремний и кислород в соотношении, близком к стехиометрии  $\text{SiO}_2$ . Металл под покрытием (в точке 7) содержит железо, хром, вольфрам, молибден, ванадий, ниобий и кремний в соотношении, близком к исходному составу стали 16X12ВМСФБР. Толщина покрытия, образовавшегося на стали 16X12ВМСФБР, в основном, составляет 3–10 мкм, в отдельных местах она достигает до 15 мкм.

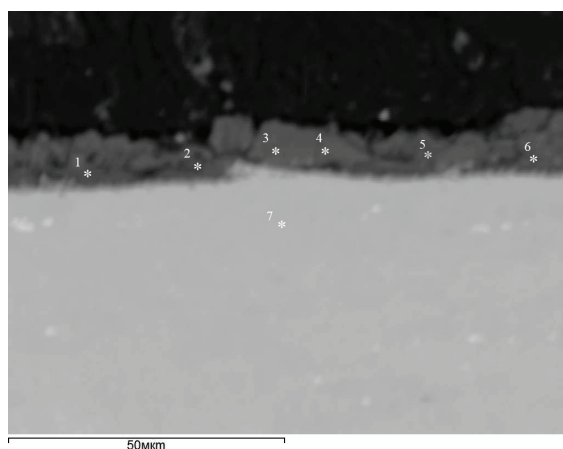
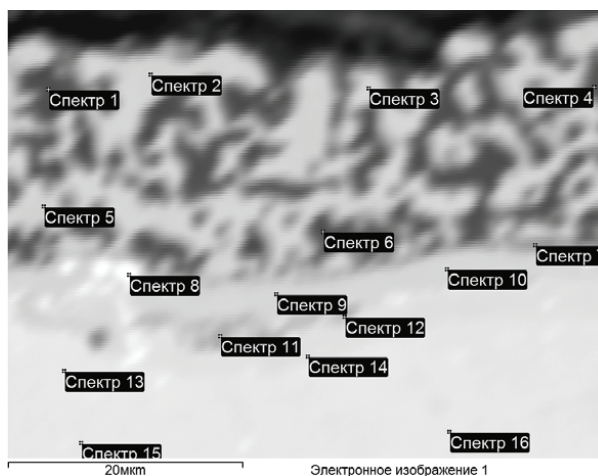
Рис. 4. Образец из стали 16X12ВМСФБР после испытания в контакте с Mg и  $\text{SiF}_4$  ( $\times 1000$ )

Таблица 2

**Количественный анализ по точкам (к рис. 4) образца из стали 16X12ВМСФБР, контактирующей с магнием под давлением SiF<sub>4</sub> (атомные %)**

Спектр	O	F	Mg	Si	Mn	Fe	V	Cr	Ni	Mo	W
1	8,2	61,3	21,6	7,8	0,1	0,8					
2	15,3	55,6	21,0	6,8	0,0	1,3					
3	3,4	53,8	33,8	8,7	0,0	0,2					
4	3,1	54,2	33,5	8,9	0,0	0,2					
5	13,5	52,4	25,6	8,0	0,1	0,6					
6	18,2	48,2	23,8	7,4	0,0	2,4					
7				1,9	0,5	83,8	0,4	11,9	0,5	0,3	0,5

На рисунке 5 представлено изображение покрытия, образовавшегося на поверхности стали 10X15Н9СЗБ1, контактирующей с магнием под давлением SiF<sub>4</sub>, на различных участках образца. Покрытие имеет сложную структуру. Вблизи его наружной поверхности наблюдается прерывистый темный слой, под которым отмечаются участки как темного, так и светлого цвета. Количественный анализ покрытия (табл. 3) в точках, указанных на рис. 5, показывает, что темный внешний слой и темные участки под ним содержат магний и фтор в соотношении, близком к стехиометрии MgF<sub>2</sub>, а в светлых участках наблюдается повышенное содержание кремния и пониженное никеля по сравнению с составом стали.

Рис. 5. Образец из стали X15Н9СЗБ1 после испытания в контакте с Mg и SiF<sub>4</sub> (×2000)

Толщина покрытия на стали 10X15Н9СЗБ1 составляет 5–15 мкм, в отдельных местах она доходит до 20 мкм.

Образцы сталей 10X9НСМФБ 16X12ВМСФБР ферритно-мартенситного класса и 10X15Н9СЗБ1 аустенитного класса были подвергнуты изгибу вплоть до 135°. Изгиб образцов сталей на 135° не привел к растрескиванию или отслоению поверхностной пленки. Прочностные свойства покрытия не являются существенными, т.к. прочность изделия определяется свойствами и размерами конструкционного материала.

Таблица 3

**Количественный анализ по точкам  
(к рис. 5) образца из стали X15H9C3B1,  
контактирующей с магнием под давлением SiF<sub>4</sub>**

Спектр	O	F	Mg	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Nb
1	1,4	69,0	24,9	0,5	0,7	0,0	3,5		
2				17,0	11,1	1,0	70,0	1,3	
3			1,2	17,7	10,7	0,8	68,4	1,3	
4		63,8	26,3	1,4	1,0	0,1	5,3	2,1	
5				17,3	10,6	0,7	70,3	1,2	
6		66,3	25,4	1,0	1,1	0,1	6,1		
7	22,2	0,0	13,6	12,0	30,9	0,7	19,5	1,0	
8	0,0	0,0	0,0	10,9	13,8	0,0	45,2	0,0	30,0
9				16,8	13,3	0,9	67,7	1,1	
10			0,7	16,7	9,7	0,8	71,0	1,1	
11	5,0		0,5	12,9	11,6	0,9	67,6	1,4	
12				13,5	14,7	0,8	69,0	1,8	0,2
13				4,1	14,0	0,7	70,5	9,7	
14				6,4	13,5	0,0	74,5	5,6	
15				4,2	13,6	0,6	71,7	9,8	
16				4,3	14,7	0,8	70,3	9,7	

Из результатов вышеуказанных исследований видно, что на поверхности сталей 16X12ВМСФБР, 10Х9НСМФБ ферритно-мартенситного класса и 10Х15Н9С3Б1 аустенитного класса сформировалось покрытие из фторида магния, устойчивое к изгибу вплоть до 135°. При этом практически весь магний, прореагировал с газообразным SiF<sub>4</sub>.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Работа проведена в обоснование возможности формирования защитных покрытий на поверхности сталей, контактирующей с фторсодержащим теплоносителем.

Предложен оригинальный метод формирования фторидных покрытий состава MgF<sub>2</sub> на поверхности кремнистых сталей ферритно-мартенситного и аустенитного классов посредством обеспечения контакта с жидким магнием и газообразным тетрафторидом кремния SiF<sub>4</sub>. Покрытие MgF<sub>2</sub> предотвращает взаимодействие содержащегося в сталях кремния с фреонами, предлагаемыми к использованию в реакторных установках на быстрых нейтронах с тяжелым (свинцовым или свинцово-висмутовым) теплоносителем.

Данные гравиметрических измерений, рентгеноструктурного анализа, рентгеноспектрального микроанализа и испытаний на изгиб свидетельствуют о формировании на поверхности сталей пластичного, хорошо сцепленного со сталью слоя фторида магния, устойчивого к изгибу вплоть до 135°. Для практического использования предложенного метода формирования покрытия из MgF<sub>2</sub> на поверхности сталей потребуются дальнейшие исследования свойств покрытия и доработка технологии его нанесения.



**Авторы приносят благодарность С.Н. Бозину и А.В. Башкину за предоставленный материал.**

**Поисковая научно-исследовательская работа проведена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг.**

### **Литература**

1. Термодинамические свойства индивидуальных веществ/*Под ред. В.П. Глушко.* – М.: Наука, 1982.
2. *Рябин В.А., Остроумов М.А.* Термодинамические свойства веществ – Л.: Химия, 1977.
3. *Верятин У.Д., Маширев В.П., Рябцев Н.Г.* Термодинамические свойства веществ/*Под ред. А. П. Зефирова.* – М.: Атомиздат, 1965.
4. *Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л.* Справочник термодинамических величин. – М.: Атомиздат, 1971.
5. *Орлова Е.А., Орлов В.В., Цикунов В.С., Алексеев В.В., Жмурин В.Г., Орлов М.А., Загребаев С.А., Абрамов В.Я., Бозин С.Н., Башкин А.В., Ширишов Я.Н.* Метод формирования защитных покрытий на поверхности стали, контактирующей с фторсодержащим теплоносителем [Электронный ресурс]/Сб. докладов Межведомственного семинара «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в быстрых реакторах» 20-22 октября 2010 г. – Обнинск: ГНЦ РФ-ФЭИ, 2010 – С. 381-390 (CD-ROM).
6. *Орлов В.В., Орлова Е.А., Алексеев В.В., Цикунов В.С., Абрамов В.Я., Бозин С.Н., Башкин А.В., Жмурин В.Г., Загребаев С.А.* Метод формирования защитных покрытий на поверхности стали, контактирующей с фторсодержащим теплоносителем/Препринт № 3184. – Обнинск: ГНЦ РФ-ФЭИ, 2010.
7. Патент RU №2415809. Способ получения кремния/*Е.А. Орлова, В.В. Алексеев, Ф.А. Козлов, А.П. Сорокин, А.В. Дробышев, М.А. Орлов, В.Г. Жмурин, И.И. Засорин, С.А. Загребаев, И.Ю. Торбенкова.* – №2008140198; заявл. 13.10.08. Оpubл. 10.04.2011. Бюл. № 10.

Поступила в редакцию 7.10.2011

**УДК 621.039.534**

*The protection of steel surface at use of freon in NPP such as «BREST» | E.A. Orlova, V.V. Alexeev, V.G. Gmurin, S.A. Zagrebaev, M.A. Orlov, Ya.N. Shirshov, A.N. Volov, I.Yu. Torbenkova, P.I. Tyichinskiy, M.C. Arsentev, E.Yu. Prochorova; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetica» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) – Obninsk, 2012. – 7 pages, 3 tables, 5 illustrations. – References, 7 titles.*

Using fluorine-containing freon as a coolant in the second contour of fast reactors with heavy liquid-metal coolant of BREST type allows considerably decrease pressure and rise safety. There is a possibility of decreasing stability of freon which contacts with steel with raised content of silicon, using in heat-exchange equipment of such reactors and impoverishment of steel surface by silicon owing to formation of gaseous connection of silicon with fluorine of  $\text{SiF}_4$ .

Fundamental opportunity of formation of sheeting  $\text{MgF}_2$  on steels of ferrite-martensite and austenite classes contacting with liquid magnesium and gaseous silicon tetrafluoride shown. The bending of steel samples on  $135^\circ$  has not resulted to bursting of a surface film. That testifies to plasticity and dense coupling of  $\text{MgF}_2$  covering with a surface of steel.

**УДК 621.039.534.25**

*Calculation of Permeability Parameters for Fibrous Porous Materials | N.N. Titarenko, P.A. Dvornikov, S.N. Kovtun, A.V. Pavlov, N.G. Roshchin, E.L. Matveev; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetica» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) – Obninsk, 2012. – 9 pages, 5 illustrations. – References, 33 titles.*

We have studied the recent publications in area of simulation of heat convection in a porous cylindrical layer. The calculation methods of determining the permeability factors for fibrous thermal insulation materials are considered. Comparison of calculation and experimental data for power plants pipelines thermal insulation operating in a wide range of temperatures is given.

**УДК 620.172.254**

*Isotropic Deformation Hardening Alloy E110 at Statistic and High Rate Magnetic-Pulsed Deformation | P.V. Fedotov, L.P. Loshmanov, A.V. Kostyuhina, E.A. Olevsky; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetica» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) – Obninsk, 2012. – 7 pages, 1 table, 4 illustrations. – References, 21 titles.*

The Results of alloy E110 tests in the strain rate range  $2,4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  to  $1 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$  at room temperature are presented. The experimental data were received by means magnetic -pulsed and standart quasistatistical methods of loading in interval of rate deformation  $2,4 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ – $1 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$ . The dependence flow stress from the true deformation (to  $\sim 1,2$ ) ring, tubular and segmental specimens made from fuel tube  $\varnothing 9,1-7,73 \text{ mm}$ , as well as cylindrical samples are determined. Ring, tubular and segmental specimens have the same texture, but their deformation is carried out in different directions. Cylindrical samples have an another texture. Such tests give possibility to estimate the Influence of texture deformation and direction deformation on the deformation hardening of alloy. The Generalized equation of flow stress from the true deformation was offered with take into account the particular experimental results and the earlier elaborate Universal Model of Zr-Alloys plastic straining. On the base of the statistical analysis of experimental data and this Equation it was be shown that deformation hardening alloy is isotropically, i.e. does not depend on the texture of deformation alloy.