УДК 541.124:546.881+546.33

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВАНАДИЕВЫХ СПЛАВОВ С ЖИДКИМ НАТРИЕМ В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

О.И. Елисеева (Физико-механический институт имени Г.В. Карпенко НАН Украины, Львов, Украина)

Систематизированы и обобщены результаты исследований коррозионной стойкости ванадия, бинарных (V—Ti, V—Cr), тройных (V—Ti—Cr) и модифицированных (Zr, Si) сплавов ванадия в статическом натрии при температуре 700 °С. Тесты проведены в натрии с высоким начальным содержанием кислорода (5000 и 500 млн⁻¹) в течение 500 ч и в натрии с постоянной концентрацией кислорода (30 и 15 млн⁻¹) в течение 500, 1000, 1500 и 2000 ч. Установлены закономерности влияния легирующих элементов на коррозионную стойкость ванадия. Рассмотрены механизмы окисления на различных стадиях взаимодействия сплавов ванадия с натрием.

Ключевые слова: коррозионная стойкость, натрий, ванадий, сплавы ванадия, механизм окисления.

INTERACTION OF VANADIUM ALLOY WITH LIQUID SODIUM IN STATIC CONDITIONS. O.I. YELISEYEVA. Corrosion behavior of pure vanadium, binary (V—Ti, V—Cr), triple (V—Ti—Cr) and modified (by Zr or Si) alloys in liquid sodium at 700 °C were investigated. Corrosion tests were conducted in the static sodium melt with high initial content of oxygen (5000 and 500 ppm⁻¹) for 500 h and under constant oxygen concentration in sodium (30 and 15 ppm⁻¹) for 500, 1000, 1500 and 2000 h. The regularity of individual and simultaneous influence of alloying elements on the corrosion resistance of vanadium was determined. The mechanisms of vanadium alloys oxidation in the oxygen-containing melt depending on time of contact are proposed.

Key words: Corrosion resistance, sodium, vanadium, vanadium alloys, oxidation mechanism.

ВВЕДЕНИЕ

Ванадиевые сплавы рассматриваются как перспективные конструкционные материалы для активных зон ядерных и термоядерных реакторов с жидкометаллическими теплоносителями (литий, натрий). Применение сплавов ванадия обусловлено рядом их преимуществ по сравнению с ферритно-мартенситными сталями (малая активированность, более высокая жаропрочность и др.). Основным недостатком ванадия и сплавов на его основе является чувствительность свойств к неметаллическим примесям (кислороду, углероду, азоту), содержащимся в жидких щелочных металлах. Согласно термодинамической оценке ванадий поглощает из натрия кислород, азот и углерод [1—3]. Из указанных примесей наиболее опасен кислород, что обусловлено высокой растворимостью кислорода в натрии и его диффузионной подвижностью в ванадии [4]. В литературе имеются отдельные данные о влиянии титана и хрома на коррозионную стойкость ванадия в натрии [5—10]. Однако проведенные исследования недостаточны для понимания процессов окисления, особенно с учётом содержания кислорода в жидком металле.

В предлагаемой статье систематизированы и обобщены результаты исследований взаимодействия ванадия, бинарных (V—Ti, V—Cr) и тройных (V—Ti—Cr) сплавов, а также сплавов, модифицированных цирконием и кремнием, с жидким натрием с различным содержанием кислорода. Рассмотрены механизмы окисления на различных стадиях взаимодействия сплавов с натрием.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ КОРРОЗИОННЫХ ИСПЫТАНИЙ

Образцы сплавов ванадия размещали в ампуле из армо-железа или из аустенитной стали X18H10T (Fe—18Cr—10Ni—Ti), внутреннюю поверхность которой покрывали молибденовой фольгой для предотвращения массопереноса. Ампулы заливали натрием в барокамере в атмосфере очищенного аргона при температуре 600 и 380 °С. При таких условиях концентрация кислорода в натрии $C_{[O]}^{Na}$, рассчитанная по формуле [6]

$$\lg C_{[O]}^{Na} = 2,62 - 2600/T \quad (1)$$

(T — температура натрия, К), обеспечивает начальное содержание атомов кислорода 5×10^3 (Na-1) и 5×10^2 (Na-2) млн⁻¹. Ампулы герметизировали сваркой в барокамере и выдерживали в печи при температуре 700 °С в течение 500 ч. При проведении длительных испытаний (1000, 1500 и 2000 ч) в ампулы добавляли смесь из порошков оксидов ниобия, диссоциация которых обеспечивала при температуре выдержки 700 °С постоянную концентрацию кислорода 30 (Na-3) и 15 (Na-4) млн⁻¹ [11].

Залитые расплавом ампулы герметизировали в барокамере, помещали в защитные контейнеры из нержавеющей стали и выдерживали при температуре 700 °С в течение 500 ч. После выдержки образцы про-

мывали в воде, бутаноле и тщательно высушивали. Нужно отметить, что спустя некоторое время после операций очистки выдержанных в натрии образцов на их поверхности появлялся белый порошок гидрооксида натрия. Повторная очистка приводила к дополнительному уменьшению их массы. Этот факт косвенно свидетельствует о проникновении натрия в образцы ванадия и сплавов V—Ti во время выдержки.

Характер взаимодействия кислорода с твёрдым металлом определялся профилями микротвёрдости, на которых определяли следующие контрольные точки:

- H_c — твёрдость сердцевины сплава;
- H_{10} — твёрдость приповерхностного слоя на глубине 10 мкм;
- $l_{0,2}$ — глубину проникновения кислорода в сплав, на которой микротвёрдость на 0,2 ГПа выше твёрдости сердцевины H_c ;
- l_4 — глубину, которая отвечает твёрдости 4 ГПа и характеризует зону хрупкого разрушения на фрактограммах.

Специальные образцы с V-образным концентратором напряжений разрушались ударом копра в вакуумной камере оже-спектрометра, и изучались поверхности излома. Распределение компонентов в твёрдом металле определяли по оже-спектрам, полученным в различных точках поверхности излома.

КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ НЕЛЕГИРОВАННОГО ВАНАДИЯ В КИСЛОРОДСОДЕРЖАЮЩЕМ НАТРИИ

Образцы нелегированного ванадия испытывали в натрии с различным содержанием кислорода. Для объяснения результатов привлекали термодинамические подходы и оценки кинетики насыщения образцов кислородом.

Структура и свойства ванадия после длительной выдержки в натрии. Согласно данным общего химического анализа после выдержки ванадия в натрии различной чистоты содержание примесей (O, N, C) в образцах повышалось (табл. 1).

Таблица 1. Изменение массы (Δm) и концентрация примесей (O, N, C) в образцах ванадия после выдержки в расплаве натрия с различной концентрацией кислорода ($C_{[O]}^{Na}$) при температуре 700 °С

Расплав и режим испытаний	$C_{[O]}^{Na}$, млн ⁻¹	Время, ч	Δm , г/м ²	Концентрация примеси в ванадии, ат. %		
				O	N	C
Исходный	—	0	—	0,090	0,008	0,022
Na-1, нестационарный	5000	500	-0,25	3,220	0,210	1,290
Na-2, нестационарный	500	500	+3,18	0,340	0,058	1,120
Na-3, стационарный	30	500	+10,50			
Na-4, стационарный	15	500	+7,30	0,338	0,008	0,041
		1000	+34,00	0,353	0,012	0,050

Рис. 1. Профили микротвёрдости и структура ванадия после выдержки при 700 °С в течение 500 ч в расплавах Na-1 (1), Na-2 (2), Na-3 (3), Na-4 (4): — — — твёрдость ванадия в исходном состоянии

Наиболее ощутимо увеличивалась примесь кислорода. Существенное повышение углерода в образцах наблюдалось только после выдержки в Na-1 и Na-2, что, возможно, связано с использованием железной ампулы. Из-за низкой растворимости и диффузионной подвижности в ванадии при температуре 700 °С углерод и азот осаждаются в основном в приповерхностных слоях образцов, кислород же диффундирует глубже. Профили микротвёрдости свидетельствуют о сквозном насыщении образцов кислородом после 500 ч выдержки в натрии различной чистоты (рис. 1).

Твёрдость сердцевины образцов после выдержки возрастает с увеличением кислорода в натрии. После выдержки ванадия в Na-1 и Na-2 в приповерхностных слоях окислялись границы зёрен (фото на рис. 1). Неровная поверхность образцов и потери массы после выдержки в Na-1 (см. табл. 1) свидетельствуют также о частичной потере поверхностных продуктов коррозии, состоящих согласно [1—3, 12] из оксидов Na_4VO_4 , $NaVO_2$.

Для приближения режима испытаний к реакторным условиям использовали ампульный метод с источником кислорода, что позволяло поддерживать постоянную концентрацию кислорода в натрии на уровне 30 млн^{-1} (Na-3) и 15 млн^{-1} (Na-4).

После выдержки образцов в этих расплавах на протяжении 500 ч поверхность ванадия оставалась ровной и гладкой, без следов коррозионных повреждений. Профили микротвёрдости свидетельствуют о сквозном насыщении образцов кислородом (см. рис. 1, кривые 3, 4). Увеличение времени выдержки до 1000, 1500 и 2000 ч сопровождается увеличением массы образцов (рис. 2, а) и потемнением их поверхности.

После коррозионных испытаний образцы подвергали растяжению при комнатной температуре (см. рис. 2). Видно, что с увеличением времени выдержки образцы упрочняются и теряют пластичность (см. рис. 2, б). Причём прочность (кривые 1, 2) и твёрдость (кривая 4) ванадия в основном повышаются в течение 500 ч, дальнейшее увеличение времени выдержки не влияет на величину этих характеристик. Пластичность же (кривая 3) последовательно снижается (от 40% в исходном состоянии до нуля после 1500 ч выдержки).

Фрактографические исследования и оже-спектральный анализ поверхности излома образца с надрезом также свидетельствуют об охрупчивании ванадия и проникновении компонентов расплава в образцы (рис. 3).

По периметру поверхности излома чётко видна блестящая полоса толщиной 5–10 мкм. Высокая концентрация и кислорода, и углерода в оже-спектрах этого участка говорит о возможном образовании хрупкой оксикарбидной плёнки (см. рис. 3, спектр 1). Присутствие линий натрия и его типичных примесей (S, Cl) фиксируется на глубине до 130 мкм. Вместе с тем в спектрах, полученных от боковой поверхности образца, пик натрия вообще отсутствует. Такой результат связан с частичным удалением натрия при очистке образцов в воде и бутаноле. В оже-спектрах центральных участков, помимо ванадия, доминирует линия кислорода (см. рис. 3, спектр 2), что подтверждает сквозное насыщение образца кислородом и согласуется с высокой твёрдостью его сердцевины (см. рис. 1, кривые 3, 4). На поверхности излома виден типичный для хрупкого транскристаллитного разрушения речной узор (см. рис. 3). При объединении хрупких фрагментов (фасеток скола) появляются гребни отрыва, что свидетельствует о существенной пластической микродеформации. При неблагоприятной ориентации соседних зёрен переход магистральной трещины через границу сопровождается появлением вертикальных трещин с гладкими блестящими берегами (фото на рис. 3). Такие фрагменты с расслоением часто встречаются на поверхности излома ванадия после выдержки в натрии и типичны для тугоплавких металлов с высоким содержанием растворённых примесей внедрения [13].

Рис. 2. Кинетика прироста массы (а) и изменение механических свойств ванадия (б) после выдержки образцов в расплаве Na-4 при 700 °C: 1 — предел прочности; 2 — условный предел текучести; 3 — пластичность; 4 — твёрдость сердцевины образцов

Рис. 3. Оже-спектры, полученные с различных участков поверхности излома образца ванадия после выдержки в расплаве Na-3 при 700 °C в течение 500 ч: 1 — участок у края образца; 2 — участок в центральной части

Приведённые экспериментальные данные (рост концентрации кислорода в образцах, профили микротвёрдости, фрактографические особенности излома) свидетельствуют о том, что механизм взаимодействия ванадия с расплавом в основном сводится к насыщению твёрдого металла кислородом. В таком случае равновесную концентрацию неметаллической примеси в твёрдом металле определяют с помощью коэффициента распределения K при условии, что реальная концентрация этой примеси в расплаве значительно меньше предельной растворимости. При испытании образцов в расплаве Na-4 ($C_{[O]}^{Na} = 15 \text{ млн}^{-1}$, $T = 700 \text{ }^\circ\text{C}$, $K = 3 \cdot 10^3$) равновесная концентрация кислорода в ванадии составляет $C_{[O]равн}^V = 4,5 \cdot 10^4 \text{ млн}^{-1}$. Тогда кинетика насыщения образца ванадия толщиной h с начальным содержанием кислорода $C_{[O]}^V$ описывается выражением [4]

$$\frac{C - C_0^V}{C_{[O]равн}^V - C_0^V} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)} \exp \left[-(2n+1)^2 \frac{\pi^2}{4} \frac{Dt}{h^2} \right] \cos \left(\frac{2n+1}{2} \frac{x}{h} \right). \quad (2)$$

Из расчёта вытекает, что в заданных условиях интенсивное насыщение ванадия кислородом происходит в течение 200—250 ч. Дальнейшее увеличение времени выдержки не должно приводить к существенному росту концентрации кислорода в образцах. Однако экспериментально вместо ожидаемого снижения скорости окисления наблюдается почти линейный прирост массы образцов (см. рис. 2, а). Это говорит о том, что механизм взаимодействия компонентов в системе V—Na[O] более сложен и, несмотря на низкую концентрацию кислорода в расплаве (15 млн^{-1}), не ограничивается одним растворением кислорода в ванадии.

Обобщая известные экспериментальные и теоретические результаты изучения взаимодействия газовых и жидкометаллических сред с тугоплавкими металлами, можно выделить следующие особенности:

- при насыщении тугоплавких металлов V—А-группы кислородом образуются субоксиды или α' -фаза — упорядоченный твёрдый раствор, который характеризуется благоприятным расположением атомов кислорода в октаэдрических пустотах ОЦК-решётки [4, 14, 15];
- увеличение содержания кислорода в субоксидах ванадия расширяет температурный интервал их стабильности (от 510 для V_8O до $1185 \text{ }^\circ\text{C}$ для V_2O) [4];
- при контакте ванадия с натрием реакторной чистоты образуется оксид V_2O [1, 3];
- в присутствии α' -фазы жидкие щелочные металлы проникают в тугоплавкую матрицу путём реакционной диффузии с образованием тройных оксидов. Эти соединения характеризуются существенным отклонением от стехиометрии из-за дефицита жидкометаллического компонента. Поэтому жидкий металл быстро проникает к фронту реакции. Температура $600 \text{ }^\circ\text{C}$ считается наиболее благоприятной для проникновения жидкого металла в твёрдый [12, 16];
- в натрии реакторной чистоты ($C_{[O]}^{Na} = 5 \text{ млн}^{-1}$) на поверхности образцов ванадия образуются оксиды типа Na_4VO_4 , в более чистом расплаве ($0,6\text{—}0,5 \text{ млн}^{-1}$) — оксиды типа $NaVO_2$ [2, 5, 12].

Эти обобщающие выводы и проведённые исследования кинетики окисления ванадия в расплаве натрия с постоянным источником кислорода позволяют представить механизм взаимодействия твёрдого металла со средой следующим образом. Взаимодействие происходит в два этапа:

— сначала ванадий работает как геттер, поглощая кислород из жидкого натрия. На этом этапе натрий играет роль транспортной среды по доставке кислорода и сам не принимает участия во взаимодействии с твёрдым металлом. Высокая скорость отвода кислорода в глубину матрицы предотвращает образование субоксидов в матрице и, как следствие, сложных соединений на границе «твёрдый металл—жидкий металл». По мере повышения концентрации кислорода в ванадии скорость отвода кислорода в глубину матрицы уменьшается. Это создаёт условия для появления в приповерхностных слоях субоксидов (α' -фазы), которые локализуются, в первую очередь, на структурных дефектах с повышенным содержанием кислорода;

— проникновение натрия в ванадий по механизму реакционной диффузии с образованием ванадатов натрия типа $Na_xV_yO_z$. С образованием нового продукта коррозии доступ кислорода к металлу облегчается, α' -фаза охватывает новые объёмы металла, и дальше процесс повторяется. В результате ванадий окисляется по квазилинейному закону и поглощает больше кислорода, чем при обычном насыщении, описываемом уравнением (2).

Термодинамический критерий коррозионной стойкости ванадия в расплаве натрия разной чистоты. Проанализируем равновесное состояние системы V—O при контакте ванадия с расплавами натрия разной чистоты. Для этого необходимо сравнить рассчитанные температурные зависимости равновесных концентраций кислорода $C_{[O]_{\text{равн}}}^V$, которые устанавливаются при контакте ванадия с расплавами Na-1, Na-2, Na-3, Na-4 (рис. 4, кривые 1—4), с кривой максимальной растворимости кислорода в ванадии $C_{[O]_{\text{макс}}}^V$ при температуре T (°C) [4]:

$$C_{[O]_{\text{макс}}}^V = 1,20 - 515/T. \quad (3)$$

Из пересечения кривых следует, что при установлении равновесия реализуются разные условия состояния твёрдого раствора V[O]. Если $C_{[O]_{\text{равн}}}^V > C_{[O]_{\text{макс}}}^V$, то при установлении равновесия твёрдый раствор V[O] окажется пересыщенным. Это приведёт к выделению низших оксидов ванадия и, как следствие, проникновению натрия в твёрдый металл. При $C_{[O]_{\text{равн}}}^V < C_{[O]_{\text{макс}}}^V$ ванадий поглощает кислород из расплава без образования оксидной фазы и проникновение натрия не происходит. Поскольку величина $C_{[O]_{\text{равн}}}^V$ обратно пропорциональна температуре, то повышение температуры контакта и чистоты расплава расширяет область коррозионной стойкости ванадия в натрии.

Более наглядно взаимосвязь между средой и состоянием твёрдого металла продемонстрирована на рис. 5 в виде карты образования оксидных соединений и реализации механизмов взаимодействия ванадия с жидким натрием в зависимости от концентрации кислорода в расплаве и температуры контакта.

Диаграмма ограничена сверху линией максимальной растворимости кислорода в натрии $C_{[O]_{\text{макс}}}^{\text{Na}}$. Прямая $C_{[O]_{\text{ок}}}^{\text{Na}}$ построена по точкам пересечения концентрационных линий на рис. 4. Это предельная концентрация кислорода в натрии, при превышении которой реализуется условие окисления ванадия ($C_{[O]_{\text{равн}}}^V > C_{[O]_{\text{макс}}}^V$). По данным работы [1] на карту нанесена также температурная зависимость концентрации кислорода в расплаве натрия $C_{[O]_{\alpha'}}^{\text{Na}}$, при превышении которой наблюдали образование субоксидов (α' -фазы) в ванадии и ниже которой кислород растворяется в ванадии без образования оксидных фаз.

Сравним описанные экспериментальные результаты исследований коррозии ванадия в расплавах натрия разной чистоты при темпера-

Рис. 4. Температурная зависимость предельной растворимости кислорода в ванадии $C_{[O]_{\text{макс}}}^V$ и равновесных концентраций кислорода в ванадии $C_{[O]_{\text{равн}}}^V$, устанавливаемых при контакте с натрием различной чистоты по кислороду: 5 (1), 15 (2), 30 (3) и 500 млн⁻¹ (4)

Рис. 5. Карта образования оксидных соединений и реализации механизмов коррозионного поражения ванадия при контакте с натрием разной чистоты: $C_{[O]_{\text{макс}}}^{\text{Na}}$ — линия максимальной растворимости кислорода в натрии; $C_{[O]_{\text{ок}}}^{\text{Na}}$ — предельная концентрация кислорода в натрии, при превышении которой ванадий окисляется; $C_{[O]_{\alpha'}}^{\text{Na}}$ — концентрация кислорода в расплаве натрия, при превышении которой образуется α' -фаза

туре 700 °С с проведённой термодинамической оценкой фазового состояния ванадия. На рис. 5 видно, что при температуре 700 °С содержание кислорода в расплавах Na-1, Na-2, Na-3 явно превышает предельную концентрацию, необходимую для окисления ванадия. Это означает, что насыщение ванадия кислородом должно сопровождаться образованием оксидов ванадия (V_yO_z). Если при этом состояние расплава приближается к насыщенному ($C_{[O]}^{Na} \rightarrow C_{[O]_{\max}}^{Na}$), то конденсация комплексов $[NaO]$ на окисленную поверхность образцов приведёт к реакции образования ванадатов натрия $[NaO] + V_yO_z \rightarrow Na_xV_yO_z$. Действительно, в расплавах Na-1 и Na-2 наблюдали фронтальную коррозию образцов с образованием и частичным отслоением окалины и катастрофическое охрупчивание матрицы.

В расплаве Na-4 (15 млн^{-1}) выполняется условие $C_{[O] \alpha'}^{Na} < C_{[O]}^{Na} < C_{[O]_{\max}}^V$. Это означает, что при установлении равновесия в твёрдом металле должна выделяться α' -фаза и натрий может селективно проникать в ванадий по местам сегрегации этой фазы. После 500-часовой выдержки образцов в Na-4 фронтальной коррозии не наблюдали, но после более длительной выдержки образцы катастрофически охрупчивались, при этом их прочность не возрастала (см. рис. 2, б), что, возможно, связано с выделением хрупких субоксидов по всему сечению образца.

Теперь проанализируем температурную зависимость коррозионной стойкости ванадия при контакте с натрием высокой чистоты (например, $C_{[O]}^{Na} = Na_{\text{реакт}} = 5 \text{ млн}^{-1}$). При уменьшении температуры испытаний разность между реальной концентрацией $C_{[O]}^{Na}$ и предельной растворимостью $C_{[O]_{\max}}^{Na}$ уменьшается, т.е. концентрация комплексов $[NaO]$ в расплаве возрастает. Если $T < 520$ °С, то выполняется условие $C_{[O]}^{Na} > C_{[O]_{\max}}^{Na}$, при котором возможно окисление ванадия. Оба эти фактора (рост концентрации комплексов NaO в расплаве и образование оксидов ванадия) способствуют протеканию твердофазной реакции $V_yO_z + [NaO] \rightarrow Na_xV_yO_z$ и появлению коррозионного продукта на границе раздела «жидкий металл—твёрдый металл». Однако с уменьшением температуры замедляются также все диффузные процессы, а значит и процессы насыщения твёрдого металла кислородом, т.е. тот самый фактор, который увеличивает термодинамический стимул, создаёт кинетический барьер на пути к его реализации. Принимая во внимание этот факт, низкотемпературную область диаграммы можно характеризовать как зону «кинетической» коррозионной стойкости системы $V-Na[O]$. Можно высказать предположение, что именно противодействие термодинамического и кинетического факторов обуславливает существование температуры максимального проникновения жидких металлов в твёрдые (600 °С), определённой экспериментально во многих работах [9, 18]. В температурном интервале 520—700 °С выполняется условие $C_{[O]}^{Na} > C_{[O] \alpha'}^{Na}$, что способствует появлению α' -фазы и селективному проникновению натрия в ванадий. Повышение температуры ($T > 700$ °С) стабилизирует твёрдый раствор $V-O$ и уменьшает вероятность проникновения натрия в ванадий.

Установленный механизм взаимодействия натрия с ванадием позволяет сформулировать условие коррозионной стойкости последнего: натрий не проникает в ванадий, если концентрация кислорода в расплаве не превышает $C_{[O] \alpha'}^{Na}$.

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ ВАНАДИЯ В КИСЛОРОДСОДЕРЖАЮЩЕМ НАТРИИ

Из диаграммы, показанной на рис. 5, видно, что максимальная концентрация кислорода в расплаве натрия, обеспечивающая стабильность структуры и свойств ванадия, лежит значительно ниже уровня $5-10 \text{ млн}^{-1}$, который обеспечивается реальными техническими средствами очистки натрия в контуре. Поэтому следует проанализировать дополнительные возможности повышения коррозионной стойкости ванадия путем легирования хромом и титаном.

На рис. 6 показана температурная зависимость равновесной концентрации кислорода в натрии, при которой начинается окисление ванадия (кривая 1), хрома (2) и титана (3). Расчёты показывают, что в широком температурно-концентрационном интервале хром не окисляется в натрии. Образование оксидов хрома возможно лишь в интервале 600—700 °С в натрии с высоким содержанием примеси (в частности, в расплаве Na-1). В свою очередь, низкая растворимость кислорода в хrome [4] препятствует его переходу из расплава в твёрдый металл. В отличие от хрома и ванадия концентрационная линия титана (кривая 3 на рис. 6) лежит ниже линий ванадия (кривая 1) и хрома (кривая 2) и уровня кислорода в реальных расплавах натрия. Поэтому при контакте со всеми указанными расплавами натрия титан будет поглощать кислород и окисляться.

Приведённые на рис. 6 расчёты равновесных концентраций кислорода указывают на два основных пути повышения коррозионной стойкости ванадия путём легирования:

- легирование хромом с целью снижения термодинамической активности ванадиевой матрицы по отношению к неметаллическим компонентам расплава;
- легирование титаном с целью образования поверхностного оксидного слоя, замедляющего кинетику насыщения матрицы кислородом.

Поскольку сплавы системы V—Cr образуют непрерывный твёрдый раствор [17], то при легировании ванадия хромом термодинамические характеристики последнего аддитивно передаются сплаву. Поэтому при легировании хромом можно не только снизить чувствительность сплава к присутствию кислорода в натрии, но и снизить предельную растворимость кислорода в матрице. Последнее может привести к образованию субоксидных фаз в сплаве V—Cr на стадии разных технологических операций (прокат, термическая обработка в вакууме, сварка и др.) и в дальнейшем сделать сплав уязвимым для проникновения натрия.

При легировании ванадия титаном прогнозировать коррозионное поведение сплавов сложно из-за отсутствия надёжных диаграмм состояния системы V—Ti—O. Исследование некоторых физических свойств композиций V—Ti—O [18] и сравнение с похожими системами [19] свидетельствуют о сложной зависимости растворимости кислорода в ванадии при легировании титаном. При добавках титана до 5—10% ат. растворимость кислорода в ванадии резко снижается вследствие образования стабильных оксидов TiO₂. При более высокой концентрации титана растворимость кислорода в сплаве возрастает из-за увеличения размера межузлий в ОЦК-решётке. По данным работы [18] заметное увеличение растворимости кислорода в сплаве начинается, если содержание титана в ванадии превышает 20% ат. С учётом изложенной информации можно предположить, что незначительные добавки титана (до 5%) будут лишь ухудшать коррозионную стойкость ванадия в натрии, поскольку диффузионное насыщение матрицы кислородом будет протекать по типу внутреннего окисления без образования защитного слоя на поверхности образцов. Ситуация может резко измениться лишь при более высоком легировании, когда титана достаточно для формирования приповерхностного защитного слоя, ограничивающего насыщение матрицы кислородом. Наконец, при равном содержании титана и хрома следует ожидать образования коррозионных продуктов на поверхности образцов.

С целью выявления роли титана и хрома на коррозионную стойкость ванадия провели испытания бинарных V—Ti, V—Cr и тройных V—Ti—Cr-сплавов в натрии разной чистоты.

Коррозионные свойства ванадий-титановых сплавов. Составы сплавов V—Ti и условия испытаний даны в табл. 2. Все коррозионные тесты проведены при температуре 700 °С.

Таблица 2. Изменение массы (г/м²) образцов сплавов V—Ti после выдержки в расплаве натрия разной чистоты при температуре 700 °С в зависимости от содержания титана в сплаве

Условия испытаний	Расплав	$C_{[O]}^{Na}$, млн ⁻¹	Время, ч	Содержание титана в сплаве, ат. %					
				5	10	20	30	40	50
Нестационарный режим	Na-1	5000	500		+5	+6	+20		
	Na-2	500	500		+16	+19	+25

Рис. 6. Температурная зависимость равновесной концентрации кислорода в натрии, необходимой для окисления ванадия (1), хрома (2) и титана (3): $C_{[O]}^{Na}$ — предельная растворимость кислорода в натрии; — — концентрация кислорода в различных расплавах натрия

Стационарный режим	Na-3	30	500			+40		+35	+42
			1000					+45	
	Na-4	15	500					+80	
			1000					+168	
			1500					+210	
			2000	+290	+225	+232	+252	+260	

Расплавы с высоким начальным содержанием кислорода (Na-1, Na-2). Результаты гравиметрических исследований после выдержки образцов в обоих расплавах свидетельствуют о последовательном увеличении их массы с ростом содержания титана в сплаве (см. табл. 2) [22]. Это означает, что легирование ванадия титаном способствует поглощению кислорода из натрия. В расплаве Na-1 (с наибольшим содержанием кислорода) прирост массы меньше, чем у образцов, испытанных в более чистом расплаве (Na-2), что может быть связано с ощутимыми потерями поверхностного продукта коррозии в Na-1.

Результаты измерений микротвёрдости свидетельствуют о неравномерном распределении кислорода по сечению образцов, как это показано на примере сплава V—20Ti (рис. 7).

Общая тенденция изменения характеристик взаимодействия сплавов V—Ti с натрием ($l_{0,2}$, l_4 , H_{10}), определённых на профилях твёрдости, показана на рис. 8. Из приведённых зависимостей следует, что глубина зоны внутреннего окисления l_4 (см. рис. 8, а) и диффузионного проникновения кислорода $l_{0,2}$ (см. рис. 8, б) резко уменьшается с увеличением содержания титана от 5 до 20%, после чего влияние титана ослабевает (сплавы с 30—50% титана).

Рис. 7. Изменение микротвёрдости по сечению образцов сплава V—20Ti после выдержки в расплавах Na-1 (а) и Na-2 (б) при температуре 700 °C в течение 500 ч

Рис. 8. Толщина зоны внутреннего окисления l_4 (а), глубина проникновения кислорода $l_{0,2}$ (б), микротвёрдость (в) приповерхностного слоя H_{10} (кривые 1—3) и сердцевины образцов H_c (кривая 4) после выдержки сплавов V—Ti в Na-1 (кривые 1), Na-2 (кривые 2) и Na-3 (кривые 3) (5 — исх.) при $T = 700$ °C в течение 500 ч

С увеличением содержания титана последовательно уменьшается также твёрдость приповерхностного слоя H_{10} (см. рис. 8, в, кривые 1, 2). Твёрдость же сердцевины образцов H_c после выдержки в натрии практически не отличается от твёрдости исходных образцов и только в высоколегированных сплавах незначительно увеличивается (см. рис. 8, в, кривая 4). С уменьшением концентрации кислорода в натрии влияние титана на упомянутые характеристики взаимодействия снижается.

Фрактографические исследования, оже-спектральный анализ поверхности излома образцов с надрезом и микрорентгеноспектральный анализ поперечных шлифов свидетельствуют о том, что после коррозионных испытаний в сплавах формируются, по крайней мере, три зоны с различным составом и структурой (рис. 9).

Зона I — наружный слой с высокой твёрдостью (10 ГПа), насыщенный углеродом и кислородом (см. рис. 9, в). В этой зоне зафиксировано также присутствие натрия и, возможно, азота (линии N и Ti в оже-спектрах перекрываются). Основным механизмом разрушения зоны — хрупкий транскристаллитный скол с типичным «ручьистым узором» (см. рис. 9, б).

Зона II с повышенным содержанием кислорода и твёрдостью 4—6 ГПа представляет собой зону внутреннего окисления (ЗВО). Поверхность разрушения здесь более развита. Фрагменты скола имеют разную ориентацию. Между фасетками появляются многочисленные гребни отрыва, что объясняется способностью матрицы релаксировать напряжения в вершине трещины (см. рис. 9, б). Такой характер разрушения типичен для сплавов, упрочнённых мелкодисперсными частицами, когерентно связанными с матрицей [13].

Согласно теории продвижение фронта внутреннего окисления в зависимости от времени t описывается параболическим законом [20]

$$x = 2\gamma (D_O t)^{1/2}, \quad (4)$$

где γ — безразмерная величина, которая зависит от коэффициента диффузии кислорода D_O , коэффициента диффузии легирующего элемента D_B , его концентрации C_B в сплаве и концентрации кислорода на поверхности металла $C_{[O]}^{\text{пов}}$. Если принять, что

при температуре 700 °С титан практически неподвижен и справедливо условие $D_B/D_O \ll C_{[O]}^{\text{пов}}/C_B \ll 1$, то $\gamma \approx [C_{[O]}^{\text{пов}}/2n C_B^0]^{1/2}$, где n — коэффициент стехиометрии в оксиде VO_n . Тогда

$$x = [(2 C_{[O]}^{\text{пов}} D_O t)/\gamma C_B^0]^{1/2}. \quad (5)$$

При $C_{[O]}^{\text{пов}} = C_{[O]}^{\text{Na}} = 0,05\%$ ат. и $D_{[O]}^V = 7,6 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ получаем для сплавов V-10, V-20 и V—30Ti расчётную глубину внутреннего окисления x 85, 60 и 50 мкм соответственно. Однако расчётные данные не совпадают с величиной l_4 , которая характеризует упрочнённую зону внутреннего окисления. Экспериментально определённые значения l_4 для упомянутых сплавов после выдержки в Na-2 значительно меньше и составляют 32, 28, 25 мкм (см. рис. 8, а). Намного лучше расчёты согласуются с глубиной проникновения кислорода в сплавы $l_{0,2}$: 74, 53 и 43 мкм (см. рис. 8, б). Расхождение экспериментальных и расчётных значений связано с невыполнением условия постоянства концентрации кислорода на границе раздела «твёрдый металл—расплав». Истощение запаса кислорода в Na-2 приводит к падению его концентрации на границе раздела. В результате оксиды в зоне окисления растворяются, что ведёт к увеличению глубины проникновения кислорода $l_{0,2}$. Это предположение подтверждается металлографическими исследованиями: в

Рис. 9. Поверхность разрушения (а, б) и изменение относительной интенсивности линий элементов в оже-спектрах (в) после выдержки сплава V—20Ti в Na-2 при 700 °С в течение 500 ч, увеличение 200 (а), 2000 (б): 1 — I_0/I_v ; 2 — $I_{\text{Ti+N}}/I_v$; 3 — I_C/I_v ; 4 — I_{Na}/I_v

зоне окисления наблюдается чередование тёмных и светлых полос (рис. 10), что типично для процесса внутреннего окисления в условиях переменной концентрации кислорода или температуры [20].

Рис. 10. Структура приповерхностных слоёв сплавов V—5Ti (а), V—10Ti (б), V—20Ti (в) и V—30Ti (г) после выдержки в Na-1 при 700 °С в течение 500 ч ($\times 500$)

В зоне III характер разрушения совершенно другой. В основном сплав разрушается вязко по механизму слияния микропустот (см. рис. 9, а). На фоне картины вязкого разрушения матрицы наблюдаются фрагменты межзёрненного расслоения. Возможно, такая фрактографическая картина возникает из-за присутствия продольных мелкозернистых полос, оставшихся в структуре сплава после вакуумного отжига. Третья зона не содержит примесей, привнесённых натрием, и, по сути, является зоной долома вязкой матрицы после остановки хрупкой трещины, прошедшей через упрочнённые зоны образца.

Итак, после испытаний в натрии с высоким начальным содержанием кислорода (Na-1 и Na-2) в бинарных сплавах V—Ti образуется зона внутреннего окисления, которая препятствует сквозному насыщению матрицы кислородом. Зона проникновения кислорода уменьшается с увеличением титана в сплаве и минимальна у сплава V—20Ti (~40 мкм). Дальнейшее увеличение содержания титана способствует более глубокому насыщению и повышению твёрдости сердцевины образцов. В условиях нестационарных испытаний истощение запаса кислорода в натрии приводит к снижению концентрации на границе раздела «твёрдый металл—расплав». В таких условиях оксидный слой теряет свою стабильность и становится источником кислорода для сердцевины сплава.

Для устранения нестационарности условий более продолжительные испытания проводили в натрии с постоянно действующим источником кислорода.

Коррозионные тесты сплавов V—Ti в натрии с источником кислорода (Na-3 и Na-4). Тесты показали, что после 500-часовой выдержки в расплавах Na-3 и Na-4 образцы сплавов V—10Ti, V—20Ti по внешнему виду не отличались от исходных. Образцы сплавов V—40Ti и V—50Ti приобретали бледно-золотистый цвет, типичный для оксинитридов титана. Поверхность нелегированного титана становилась чёрной, «бархатистой». После длительной выдержки (2000 ч) в расплаве Na-4 поверхность всех образцов становилась шероховатой и имела разные оттенки — от тёмно-серого (ванадий, низколегированные сплавы) до насыщенного чёрного (высоколегированные сплавы, титан). Результаты измерения массы образцов сведены в табл. 2. Общая тенденция — увеличение прироста массы образцов с увеличением содержания титана в сплаве. Однако состояние поверхности образцов говорит о возможных коррозионных потерях. Поэтому использовать прирост массы для оценки кинетики процесса не корректно.

Для выявления кинетических особенностей окисления изучали распределение микротвёрдости на поперечных шлифах сплава V—40Ti после разных выдержек в Na-4 (рис. 11, а).

После 500 ч контакта твёрдость сплава на глубине до 30 мкм составляла 8—9 ГПа (кривая 1). С увеличением времени выдержки (1000, 1500 и 2000 ч) на всех профилях микротвёрдости чётко фиксируется максимум, который последовательно смещается к центру образца. Твёрдость наружного слоя столь же последовательно снижается (см. рис. 11, а, кривые 2—4). Результаты оже-спектрального и микрорентгено-спектрального анализа свидетельствуют о присутствии натрия в наружном разупрочнённом слое. В отличие от нестационарных испытаний в расплаве Na-1 после выдержки в Na-4 твёрдость сердцевины образцов сплава не изменялась.

Используя данные изменения профилей твёрдости сплава V—40Ti после разных выдержек (см. рис. 11, а), можно представить кинетику описанного процесса в виде диаграммы (рис. 12, а).

Линия l_4 (построена по точкам l_4 на нисходящей ветви профилей твёрдости 1—4 на рис. 11, а) описывает кинетику продвижения фронта окисления, т.е. продвижения высокопрочной зоны в глубь ванадиевой матрицы. Линия l_8 описывает смещение максимумов на тех же профилях твёрдости. Наконец, линия l_4' (построена по точкам l_4' на восходящей ветви профилей 2—4) описывает продвижение зоны деградации, т.е. зоны с низкой твёрдостью, в которую проникает натрий.

Диаграмма (см. рис. 12, а) позволяет выявить следующие кинетические особенности окисления сплава V—40Ti в Na-4:

- продвижение фронта внутреннего окисления и рост зоны деградации подчиняются линейному закону;
- после выдержки 1000, 1500 и 2000 ч толщина упрочнённого слоя сплава постоянна и составляет ~80 мкм;
- существует определённый латентный период (~750 ч), на протяжении которого зона деградации отсутствует и натрий не проникает в сплав;
- изменение прироста массы образцов отклоняется от линейной зависимости при $t > 1000$ ч, что связано с коррозионными потерями наружного слоя.

При одинаковых условиях испытаний кинетика роста упрочнённой зоны и зоны деградации должна зависеть от состава сплавов V—Ti. Для определения влияния титана образцы сплавов V—5Ti, V-10, V-20 и V-30 выдерживали на протяжении 2000 ч

Рис. 11. Изменение профилей микротвёрдости образцов сплавов V—40Ti (а) и V—20Ti—10Cr (б) в зависимости от времени выдержки в расплаве Na-4 при температуре 700 °C: 1 — 500; 2 — 1000; 3 — 1500; 4 — 2000 ч

Рис. 12. Кинетика изменения фазового состояния образцов сплавов V—40Ti (а), V—20Ti—10Cr (б) после испытаний в расплаве Na-4 при температуре 700 °C: l_4 — глубина фронта внутреннего окисления; l_8 — глубина максимума твёрдости; l_4' — глубина проникновения натрия; Δm — изменение массы образцов

Рис. 13. Профили микротвёрдости образцов бинарных сплавов V—Ti (1 — V—5Ti; 2 — V—10Ti; 3 — V—20Ti; 4 — V—30Ti; 5 — V—40Ti) (а) и многокомпонентных сплавов на основе ванадия (1 — V—3Ti—10Cr—1Zr—0,3C; 2 — V—5Ti—8Cr—1Si—0,5Zr—0,2C; 3 — V—20Ti—10Cr—1Si; 4 — V—30Ti—1Zr—0,3C; 5 — V—30Ti—3Zr) (б) после контакта с расплавом Na-3 в течение 2000 ч при температуре 700 °С

туре 600 °С. После 500 ч выдержки ванадий насыщался кислородом насквозь, а сплавы подвергались внутреннему окислению. С ростом содержания титана твёрдость зоны внутреннего окисления сплавов увеличивалась (9, 10 и 13 ГПа), а её глубина, наоборот, уменьшалась (200, 120 и 30 мкм). Твёрдость сердцевин образцов не изменялась. Рентгеновские исследования свидетельствовали о появлении в окисленной зоне новой фазы (Ti, V)O с ГЦК-решёткой. Существенное отличие результатов [5] заключается в том, что сплавы в контакте с натрием подвергались исключительно внутреннему окислению. В наших же исследованиях, помимо зоны окисления, возникал наружный разупрочнённый слой с натрием. Сравнение наших условий испытаний и работы [5] убеждает, что, во-первых, наружный слой с низкой твёрдостью появляется не сразу, а со временем, когда толщина зоны внутреннего окисления достигает критической толщины (см. рис. 12, а). Во-вторых, начало деградации зоны внутреннего окисления ускоряется при повышении температуры контакта или концентрации оксидообразующих элементов (кислорода в натрии и титана в сплаве).

Поскольку в наружный слой проникает натрий, то возникает вопрос, является ли натрий причиной снижения твёрдости в зоне окисления? Либо, наоборот, проникновение натрия во внутренне окисленный сплав является следствием каких-либо структурных превращений под влиянием температуры и времени выдержки? Для ответа на эти вопросы можно привлечь известные работы по изучению фазового состава сплавов V—Ti и подобных систем (Nb—Zr, Ta—Hf и др.) в присутствии кислорода. Эти исследования можно разделить на две группы согласно способу введения кислорода.

В первой группе исследований кислород вводится в сплав заранее в виде лигатуры или отжигая тонкие фольги или проволоки в разреженном кислороде [21, 22]. После высокого отжига ($\sim 0,8 T_{пл}$) сплавы охлаждают, фиксируя состояние пересыщенного раствора (V—Ti—O, Nb—Zr—O и др.), а затем проводят старение при более низких температурах ($0,3\text{—}0,4 T_{пл}$). После старения твёрдость образцов повышается. Эффект упрочнения зависит от температуры нагрева и концентрации кислорода в сплаве. Например, максимальное упрочнение сплава V—4Ti—4Cr зафиксировано после выдержки при 700 °С [21].

в расплаве Na-4. Профили микротвёрдости сплавов после выдержки представлены на рис. 13, а.

Как и ожидалось, профили микротвёрдости у сплавов совершенно разные. Профиль изменения твёрдости сплава V—5Ti (см. рис. 13, а, кривая 1) свидетельствует о его сквозном внутреннем окислении, когда твёрдость сердцевин образцов повышается до 6,4 ГПа. При этом твёрдость, в том числе у поверхности, остаётся высокой (10 ГПа), что свидетельствует о не взаимодействии окисленного сплава с натрием. Повышение концентрации титана до 10% (кривая 2) приводит к уменьшению зоны внутреннего окисления до 190 мкм. При этом твёрдость внешнего слоя по-прежнему остаётся высокой. Увеличение содержания титана до 20 и 30% приводит к уменьшению зоны внутреннего окисления при одновременном снижении твёрдости наружных слоев до 4 ГПа (см. рис. 13, а, кривые 3, 4). Наконец, в сплаве V—40Ti максимум твёрдости расположен ещё дальше от края, чем в сплавах V-20 и V—30Ti, а внешний деградировавший слой с натрием самый широкий и обладает самой низкой твёрдостью (кривая 5).

Механизм взаимодействия сплавов V—Ti с натрием. Полученные результаты о поведении сплавов системы V—Ti в кислородсодержащем натрии во многом согласуются с результатами [5]. Образцы V, V—5Ti, V—10Ti, V—20Ti тестировали в проточном натрии с примесью кислорода (5 млн^{-1}) при темпера-

С помощью электронной микроскопии установили, что при этой температуре в сплаве выделяются ультрадисперсные частицы с очень высокой плотностью. Выдержка при более высокой температуре приводила к коагуляции частиц и разупрочнению ванадиевой матрицы. Выдержка сплавов с разным содержанием кислорода (при $T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$) показала, что наибольшая плотность выделений наблюдается при концентрации кислорода $180\text{--}240\text{ млн}^{-1}$. При большей концентрации частицы коагулируют, прочность сплава уменьшается [21]. Подобные результаты получены при исследовании аналогичных сплавов: Nb—Hf—O [22], Ta—Hf—O [23]. Итак, согласно литературным данным пересыщенные твёрдые растворы (V—Ti—O, Nb—Hf—O, Ta—Hf—O) обладают склонностью к старению. В частности, старение сплава V—Ti—O наиболее эффективно протекает вблизи температуры $700\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Во второй группе проанализируем результаты исследований внутреннего окисления сплавов (V—Ti, Nb—Zr, Ta—Hf) в газах с низким парциальным давлением кислорода. Здесь существенное значение имеет температура окисления $T_{\text{ок}}$. Если обработку проводят при высокой температуре ($T_{\text{ок}} = 0,6\text{--}0,8 T_{\text{пл}}$), то наблюдают классическое внутреннее окисление: диффузия кислорода сопровождается реализацией равновесного состояния в каждый момент времени, т.е. на линии фронта реакции выделяются стабильные частицы оксидов легирующего активного металла [20]. В условиях низкотемпературного насыщения ($T_{\text{ок}} = 0,3\text{--}0,4 T_{\text{пл}}$) легирующий металл практически неподвижен. Поэтому диффузия кислорода сопровождается образованием пересыщенного твёрдого раствора с последующим формированием ультрадисперсных пластинчатых оксидов, строго ориентированных и когерентно связанных с ОЦК-решёткой базового металла. При этом твёрдость матрицы существенно увеличивается из-за возникших в ней упругих напряжений [24—26]. Фактически при низкотемпературном насыщении сплавов ванадия кислородом создаётся такая же неравновесная структура, как и после обработки «высокотемпературный отжиг + старение при $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ». Разница в том, что при поступлении кислорода извне процесс старения охватывает не весь объём образца, как при обычной термической обработке, а только ту его часть, где прошёл фронт окисления и создан пересыщенный раствор.

В общем случае по сечению можно наблюдать разное структурно-фазовое состояние сплава, соответствующее разным этапам распада пересыщенного раствора: твёрдый раствор на фронте продвижения кислорода (начало дисперсионного твердения), формирование оксидных кластеров в слоях, расположенных ближе к поверхности (максимальное упрочнение), распад структуры и коагуляция оксидов в наружных слоях (снижение твёрдости).

Из изложенного следует, что при контакте сплавов V—Ti с кислородсодержащим натрием падение твёрдости в зоне, граничащей с жидким металлом, связано с природной склонностью сплава V—Ti—O к старению, а не с проникновением натрия. Точнее, распад твёрдого раствора, потеря когерентности и коагуляция оксидной фазы определяют проникновение натрия в зону окисления. Возможный механизм проникновения натрия в сплав — это реакционная диффузия с образованием сложных оксидов: $\text{Na} + (\text{TiO})' \rightarrow \text{Na}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$. С появлением наружного дефектного слоя ($\text{V} + \text{Na}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$) (см. рис. 12, а) концентрация кислорода на обеих границах (I_4 и I_4') повышается, что обеспечивает продвижение фронта окисления вглубь сплава. При этом на границе I_4' зона окисления деградирует. Получается что, упрочнённый слой $\text{V} + \text{TiO}'$ не может расти — он имеет постоянную толщину $\sim 80\text{ мкм}$. Линейное продвижение фронта говорит о том, что контролирующей стадией является скорость реакций на межфазных границах, а не диффузионный контроль.

Подобное явление (линейное продвижения фронта внутреннего окисления с сохранением постоянной толщины упрочнённого слоя) наблюдалось в [6]. После разных выдержек сплава V—20Ti в натрии ($650\text{ }^{\circ}\text{C}$) толщина упрочнённого слоя всегда оставалась постоянной ($\sim 50\text{ мкм}$), а потери массы подчинялись линейному закону.

В заключение можно сказать, что идея создания барьерного слоя, способного защитить сплавы V—Ti от насыщения сплавов кислородом и проникновения натрия, не оправдана. При контакте с натрием низколегированные сплавы (5—10 Ti) подвергаются сквозному внутреннему окислению с соответствующим ростом прочности и падением пластичности. Высоколегированные сплавы (10—40 Ti), подвергаясь окислению и старению, становятся проницаемыми для натрия и теряют как прочность, так и пластичность.

Влияние хрома на взаимодействие ванадия с натрием (сплавы V—Cr). После 500-часовой выдержки в расплаве натрия с высоким начальным содержанием кислорода (Na-1, Na-2) бинарные сплавы V—Cr демонстрируют тем меньший прирост массы, чем больше хрома в сплаве. Судя по изменению микро-

твёрдости сердцевины образцов, увеличение содержания хрома до 10% эффективно подавляет насыщение матрицы кислородом (рис. 14).

Более высокое легирование хромом нецелесообразно [9]. С увеличением содержания кислорода в расплаве насыщение образцов и образование продуктов коррозии на поверхности интенсифицируются. Так, после контакта с Na-1 на поверхности образцов образуется довольно толстая (~10 мкм) рыхлая оксидная плёнка (фото на рис. 14). После выдержки образцов в более чистом расплаве (Na-2) оксиды вообще отсутствуют (сплавы V—20Cr, V—30Cr) или формируется очень тонкая плёнка (сплавы V—5Cr, V—10Cr). В приповерхностной зоне низколегированных сплавов оксидная фаза выделяется по границам зёрен, у высоколегированных зернограницное окисление отсутствует.

Результаты экспериментальных исследований коррозионной стойкости бинарных сплавов V—Cr в натрии подтверждают справедливость термодинамической оценки, когда легирование ванадия хромом снижает равновесную концентрацию кислорода в твёрдом металле при контакте с натрием (см. рис. 6). Сплавы окисляются только при контакте с натрием, который содержит 5000 млн⁻¹ кислорода (Na-1). У сплавов с высоким содержанием хрома наблюдается фронтальная коррозия (на поверхности). Понижение содержания хрома приводит к переходу от поверхностного окисления к выделению оксидных фаз вдоль зёрен. В натрии с меньшим содержанием кислорода 500 млн⁻¹ (Na-2) высоколегированные хромом сплавы практически не окисляются.

Коррозионное поведение сплавов V—Ti—Cr. Хром подавляет «getterные» свойства ванадия, однако при наличии в сплаве титана эффективность защитного действия хрома может снизиться.

В натрии с высоким содержанием кислорода (Na-1 и Na-2) провели испытания сплавов V—Ti—Cr в течение 500 ч [25, 26]. Результаты исследования образцов (состояние поверхности, изменение массы, глубины проникновения кислорода) нанесены на тройные диаграммы V—Ti—Cr (рис. 15).

Рис. 15. Характеристика поверхности (а), изолинии прироста массы (Δm , г/м²) (б), глубина проникновения кислорода ($l_{0.2}$, мкм) (в, г) сплавов системы V—Ti—Cr после выдержки в Na-2 (а, б, в) и Na-1 (г): I — блестящая металлическая поверхность; II — светлая блестящая плёнка; III — тёмная воронёная плёнка; IV — тёмная матовая плёнка [25]

После выдержки в Na-2 поверхность образцов сплавов V—Ti—Cr различалась по цвету. Сплавы, обогащённые хромом (область I на рис. 15, а), сохраняли металлическую блестящую поверхность. Сплавы области II были покрыты светлой, а области III — чёрной блестящей оксидной плёнкой. Сплавы, прилегающие к стороне ванадий—титан, имели чёрную шероховатую поверхность (область IV). Примерно такое же расположение имеют изолинии прироста массы образцов Δm (см. рис. 15, б). Прирост массы минимален у сплавов стороны V—Cr (~ 6 г/м²) и последовательно увеличивается до 20 г/м² при приближении изолиний к стороне V—Ti.

Анализ изменения глубины проникновения кислорода в сплавы V—Ti—Cr (см. рис. 15, в) показывает, что с увеличением суммарного количества легирующих элементов (Ti + Cr) происходит существенное понижение глубины проникновения кислорода $l_{0,2}$. Эта характеристика достигает минимальной величины (20 мкм) при суммарном содержании титана и хрома 40—50% ат. При увеличении концентрации кислорода в натрии (расплав Na-1) глубина проникновения кислорода $l_{0,2}$ увеличивается, однако характер её зависимости от содержания титана и хрома сохраняется (рис. 15, г). После выдержки образцов в Na-1 практически все образцы были покрыты тёмными матовыми плёнками, состоящими, согласно данным рентгеновского дифракционного анализа, из оксидов NaTiO₄, NaTiO₂ и NaVO₄. Если сравнить изолинии глубины проникновения кислорода $l_{0,2}$ в сплавы после испытаний в Na-2 и Na-1 (см. рис. 15, в, г), то можно заключить, что с увеличением содержания легирующих элементов (Ti + Cr) чувствительность сплавов к чистоте натрия уменьшается.

В натрии с источником кислорода (Na-4) провели длительные испытания сплава V—20Ti—10Cr. Закономерности изменения профилей твёрдости после выдержки в течение 500, 1000, 15000 и 2000 ч (см. рис. 11, б) свидетельствуют о существенном уменьшении зоны внутреннего окисления этого сплава по сравнению со сплавом V—40Ti (см. рис. 11, а). Сравнение кинетических диаграмм сплавов V—20Ti—10Cr (см. рис. 11, б) и V—40Ti (см. рис. 11, а) показывает, что при наличии хрома наблюдается тенденция к замедлению продвижения фронта окисления. Существенно уменьшается также глубина деградировавшего наружного слоя. Так, за 2000 ч в сплаве V—40Ti под действием натрия деградирует 57% оксидированной зоны, а в сплаве с хромом — лишь 23% (см. рис. 12, а, б).

Положительная роль хрома видна при сравнении профилей твёрдости образцов разных сплавов, тестированных в Na-4 в течение 2000 ч (рис. 16).

Контакт с расплавом приводит к сквозному насыщению ванадия кислородом, в результате чего твёрдость образца по всему сечению повышается до 5 ГПа (кривая 1). Легирование ванадия хромом (сплав V—10Cr, кривая 2) полностью подавляет насыщение кислородом — твёрдость сплава после выдержки в натрии не изменяется. Легирование ванадия титаном (сплав V—20Ti, кривая 3) приводит к образованию упрочнённой зоны внутреннего окисления на глубине до 155 мкм, внешняя сторона которой деградирует под влиянием температуры, времени и окружающей среды. Суммарное легирование ванадия титаном и хромом (сплав V—20Ti—10Cr, кривая 4) позволяет уменьшить зону внутреннего окисления до 80 мкм, т.е. почти вдвое по сравнению со сплавом V—20Ti (кривая 3), и замедлить распад структуры в наружном слое.

Модифицирование сплавов V—Ti—Cr активными добавками (Zr, Si) не оказывает существенного влияния на коррозионное поведение сплавов в натрии и подтверждает установленную закономерность о положительной роли хрома.

Так, сплавы с низким содержанием титана V—3Ti—10Cr—1Zr—0,3C и V—5Ti—8Cr—1Si—0,5Zr—0,2C (см. рис. 13, б, кривые 1 и 2) после выдержки в Na-4 ведут себя подобно бинарным

Рис. 16. Влияние легирования на распределение микротвёрдости в образцах сплавов ванадия после контакта с расплавом Na-4 в течение 2000 ч при температуре 700 °C: 1 — V; 2 — V—10Cr; 3 — V—20Ti; 4 — V—20Ti—10Cr

сплавам V-5 и V—10Ti (см. рис. 12, *a*, кривые 1 и 2). В этих сплавах зона внутреннего окисления характеризуется высокой твёрдостью (5—6 ГПа) и достигает 360 и 240 мкм (кривые 1 и 2). Действие циркония и кремния аналогично действию титана — эти активные элементы принимают участие в образовании зоны внутреннего окисления. Возможно также, что их влияние нивелировано взаимодействием с присутствующим в сплаве углеродом и образованием карбидной фазы на стадиях технологических обработок.

Высокое содержание титана (20, 30%) способствует уменьшению зоны внутреннего окисления и появлению внешнего разупрочнённого слоя в модифицированных сплавах (см. рис. 13, *б*, кривые 3, 4, 5). Из всех исследованных сплавов сплав V—20Ti—10Cr—1Si демонстрирует наилучшие защитные свойства (кривая 3). Вывод же о влиянии циркония и кремния на окисление сплавов следует из сравнения глубины расположения максимума твёрдости в разных сплавах (табл. 3): модифицирование этими элементами позволяет незначительно уменьшить зону внутреннего окисления сплавов с высоким содержанием титана.

Таблица 3. Влияние кремния и циркония на глубину расположения максимума твёрдости (l_8) в сложнелегированных сплавах ванадия

Сплав	l_8 , мкм
V—20Ti—10Cr	80
V—20Ti—10Cr—1Si	60
V—30Ti	120
V—30Ti—3Zr	105

В соответствии с изменением структурного и фазового состояния сплавов после контакта с натрием изменяются их механические свойства (рис. 17).

Увеличение продолжительности выдержки сопровождается понижением прочности и пластичности образцов, что обусловлено образованием хрупкой приповерхностной зоны с низкой твёрдостью.

Рис. 17. Изменение прочности (*a*), условного предела текучести (*б*) и пластичности (*в*) образцов сплавов ванадия в зависимости от времени выдержки в Na-3 при температуре 700 °C: 1 — V—40Ti; 2 — V—20Ti—10Cr; 3 — V—15Ti—10Cr—0,05Y

Наибольший эффект падения прочности и пластичности присущ сплаву V—40Ti (см. рис. 17, *a*, *б*, *в*, кривые 1), поскольку при двухстороннем окислении почти половина образца (440 мкм) превращена в дефектный оксидный слой, в который проникает натрий (кривая 5 на рис. 13, *a*). Легирование хромом (сплавы V—20Ti—10Cr, V—15Ti—10Cr—0,05Y) ведёт к уменьшению зоны окисления и соответствующему сохранению прочности и запаса пластичности (см. рис. 17, кривые 3, 2).

Полученные результаты свидетельствуют о повышении коррозионной стойкости ванадия при совместном легировании титаном и хромом. Положительное влияние обеспечивается благодаря влиянию термодинамического и кинетического факторов.

Во-первых, по мере развития процесса внутреннего окисления концентрация титана в твёрдом растворе V—Ti—Cr уменьшается, а относительное содержание хрома, наоборот, повышается. Изменение состава твёрдого раствора в пользу хрома способствует снижению термодинамической активности ванадиевой матрицы.

Во-вторых, находясь в твёрдом растворе, хром снижает растворимость кислорода в ванадиевой матрице, что стабилизирует образующий-

ся приповерхностный слой из оксидов титана и замедляет кинетику насыщения. В итоге суммарное легирование ванадия титаном и хромом приводит к более чем просто аддитивному уменьшению глубины проникновения кислорода в сплав, а также снижает его чувствительность к чистоте жидкого натрия.

ВЫВОДЫ

Исследована коррозионная стойкость нелегированного ванадия и его сплавов (V—Ti, V—Ti—Cr, модифицированных Zr и Si) в статическом натрии. Тесты проведены при температуре 700 °C в расплавах с высоким начальным содержанием кислорода 5000 (Na-1) и 500 (Na-2) млн⁻¹ и в натрии с постоянной концентрацией кислорода 30 (Na-3) и 15 (Na-4) млн⁻¹. Установлены закономерности влияния легирующих элементов на кинетику взаимодействия ванадия с расплавами разной чистоты.

Нелегированный ванадий во всех расплавах натрия подвергается сквозному насыщению кислородом, охрупчивается и теряет пластичность. Кинетика окисления описывается квазилинейной зависимостью, что связано с проникновением натрия в зону окисления. Максимальная концентрация кислорода в натрии, обеспечивающая стабильность структуры и свойств ванадия, лежит значительно ниже уровня 5—10 млн⁻¹, обеспечиваемого реальными техническими средствами очистки натрия в контуре.

Легирование ванадия титаном ухудшает коррозионную стойкость. Возможность создания барьерного слоя на основе оксидов титана, способного защитить сплавы V—Ti от насыщения кислородом и проникновения натрия, по-видимому, не реализуется. При контакте с натрием низколегированные сплавы (5—10Ti) подвергаются сквозному внутреннему окислению с соответствующим ростом прочности и падением пластичности. Высоколегированные сплавы (10—40 Ti), подвергаясь окислению и старению, становятся проницаемыми для натрия и теряют как прочность, так и пластичность.

Легирование ванадия хромом (до 10%) снижает чувствительность сплава к присутствию кислорода в натрии. Сплав V—10Cr практически не поглощает кислород и не образует поверхностных продуктов коррозии, если содержание кислорода в натрии не превышает 500 млн⁻¹. Более высокое содержание хрома нецелесообразно. Поскольку сплавы системы V—Cr образуют непрерывный твёрдый раствор, то при легировании ванадия хромом термодинамические характеристики последнего аддитивно передаются сплаву. Поэтому легирование хромом не только упрочняет сплав, но и уменьшает его чувствительность к присутствию кислорода в натрии. Однако нужно учесть, что при легировании хромом снижается также растворимость кислорода в матрице. Последнее может привести к образованию субоксидных фаз в сплаве на стадии разных технологических операций (прокат, термическая обработка в вакууме, сварка и др.) и сделать его уязвимым для проникновения натрия.

REFERENCES

1. **Natesan K.** Influence of non-metallic elements on the compatibility of structural materials with liquid alkali metals. — J. Nucl. Mater., 1983, vol. 14, pp. 316—321.
2. **De Van J.H., Bagnal C.A.** A perspective of corrosive behaviour of lithium and sodium — liquid metal engineering and technology. — London: BNES. 1984, vol. 3, pp. 65—72.
3. **Chopra O.K., Smith D.L., Tortorelly P.P. et al.** Liquid metal corrosion. — Fusion Technology, 1985, vol. 8, pp. 1956—1969.
4. **Fromm E., Gebkhardt E.** Gases and carbon in metals. Trans. from Germ. — M.: Metallurgiya (Metallurgy), 1980. 712 p. (in Russian).
5. **Borgstedt H., Schneider W.** Rontgenbeuguntersuchungen an inneren oxydationszonen in Natriumkorrodierten Vanadium-Titan Legierungen. — J. Nucl. Mater., 1970, vol. 37, № 1, pp. 114—117.
6. **Kluh R.L., De Van J.H.** Effect of oxygen in sodium of vanadium and vanadium-titanium alloys. — J. Less-Common Metals, 1970, vol. 22, pp. 389—398.
7. **Ammon R.L.** Vanadium and vanadium alloys compatibility behavior with lithium and sodium at elevated temperatures. — Intern. Metals Rev., 1980, vol. 25, № 5—6, pp. 255—268.

8. **Dedyurin A.I., Gomofov L.I., Lyutyy E.M., Bobyk P.I.** Internal oxidation of vanadium-titanium alloys when exposed to liquid sodium with oxygen admixture. — *Fiz.-Khim. mekhanika materialov* (Phys.-Chem. of materials mechanics), 1986, № 4, pp. 83—88 (in Russian).
9. **Lyutyy E.M., Bobyk P.I., Gomofov L.I., Dedyurin A.I.** Corrosive influence of sodium of different purity on the structure and properties of vanadium alloys. — *Fiz.-Khim. mekhanika materialov* (Phys.-Chem. of materials mechanics), 1987, № 1, pp. 35—40 (in Russian).
10. **Eliseeva O.I., Bobyk P.I.** Corrosion resistance of vanadium alloys in sodium and lithium. — In coll.: All-Union conference «Radiative forcing on the fusion reactors materials». Leningrad, 18—20 Sept. 1990. Abstracts. — L., 1990, pp. 289—290 (in Russian)
11. **Bobyk P.I., Lyutyy E.M., Gomofov L.I., Dedyurin A.I.** Method of testing of metals and alloys on corrosion resistance in liquid alkali metals. A.c. USSR № 1455287. Bulletin № 4, 30.01.1989 (in Russian).
12. **Beskorovaynyy N.M., Ioltukhovskiy A.G.** Structural materials and liquid metal coolants. — M.: Energoatomizdat, 1983. 168 p. (in Russian)
13. **Trefilov V.I., Moiseev V.M.** The dispersed particles in refractory metals. — Kiev: Nauchnaya mysl' (Scientific thought), 1978. 238 p. (in Russian).
14. **Dekanenko V.M., Vavilova V.V.** Conditions and mechanisms of suboxides formation in the tantalum-oxygen system.—Proceedings of USSR AS. Inorg. materials, 1973, vol. 9, № 11, pp. 1957—1963 (in Russian)
15. **Dekanenko V.M., Vavilova V.V.** Conditions and mechanisms of suboxides formation in the niobium-oxygen system. — Proceedings of USSR AS. Inorg. materials, 1973, vol. 8, № 1, pp. 1957—1962 (in Russian).
16. **Natesan K.** Interaction between structural materials and liquid metals at elevated temperatures. — *Met. Trans.*, 1975, № 6, pp. 1143—1153.
17. **Khansen G., Anderko K.** Structures of binary alloys. Vol. 2. — M.: Metallurgiya (Metallurgy), 1962, pp. 617—1488 (in Russian).
18. **Dedyurin A.I., Zakharova M.I., Borovitskaya I.V., Artemov N.A.** — *Metally (Metals)*, 1996, № 5, pp. 146—152 (in Russian).
19. **Phase diagrams** of metallic systems. — M.: VINITI (All-Russian Institute for Scientific and Technical Information of Russian Academy of Sciences), 1973, issue XIX, p. 229 (in Russian).
20. **Kiparisov S.S., Levinskiy Yu.V.** Internal alloys oxidation and nitration. — M.: Metallurgiya (Metallurgy), 1979. 200 p. (in Russian).
21. **Heo N.J., Nagasaka T., Muroga T., Matsui H.** Effect of impurity levels on precipitation behavior in the low-activation V—4Cr—4Ti alloys. — *J. Nucl. Mater.*, 2002, № 307—311, pp. 620—624.
22. **Taylor A., Doyle N.J.** The Solid-solubility of oxygen in Nb and Nb-rich, Nb—Hf, Nb—Mo and Nb—W alloys. Part II: The Ternary System Nb—Hf—O. — *J. of the Less-Common Metals*, 1967, vol. 13, pp. 331—337.
23. **Liu C.T., Inouye H., Carpenter R.W.** — *Metall Trans.*, 1973, vol. 4, p. 1839—1850.
24. **Korotaev A.D., Tyumentsev A.N., Sukhovarov V.F.** Dispersed strengthening of refractory metals. — Novosibirsk: Nauka (Science). Siberian branch, 1989. 211 p. (in Russian).
25. **Yeliseyeva O., Muroga T., Suzuki A., Yao Z., Lukyanenko A.** Charging of V—4Cr—4Ti by oxygen to create in-situ insulator coating. — *J. Nucl. Mater.*, 2007, vol. 367—370, p. 1160—1164.
26. **Natesan K., Uz M.** Oxidation performance of V—Ti—Cr alloys. — *Fusion Engineering and Design*, 2000, № 51—52, pp. 145—152.

AUTHORS

Yeliseyeva O.I. G. V. Karpenko Physical-Mechanical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, Nauchnay st. 5, 79053 Lvov, Ukraine.

Received 17 March 2011

Problems of Atomic Science and Technology
Ser. Thermonuclear Fusion, 2011, issue 2, pp. 3—20.