

## Коррозионная стойкость сплава V – 4 Ti – 4 Cr в конвекционном потоке эвтектического сплава Na – K

В. В. Семенов, И. Е. Люблинский, В. П. Красин, А. В. Вертков,  
С. И. Союстова, А. Е. Потапова, М. Ю. Жарков

Для оценки коррозионной стойкости сплавов V – Ti – Cr в контакте с расплавом Na – K эвтектического состава проведены исследования совместимости образцов сплава V – 4 Ti – 4 Cr с конвекционным потоком эвтектики Na – K. В испытательной системе, изготовленной из того же ванадиевого сплава, максимальная температура составляла 650 °С и перепад температур — 150 °С, длительность испытаний — 500 ч. Эксперименты показали, что сплав V – 4 Ti – 4 Cr в условиях проведенных испытаний в эвтектике Na – K с исходным содержанием кислорода 0,04 масс.% подвержен значительному массопереносу. Происходит поглощение примеси кислорода твердым металлом из жидкого расплава. Наблюдаемые эффекты согласуются с ранее сделанными заключениями о влиянии примеси кислорода на растворимость ванадия в эвтектике Na – K. При условии ограниченности источника примеси кислорода в коррозионной системе можно ожидать приемлемый уровень коррозионной совместимости сплава V – 4 Ti – 4 Cr с эвтектикой Na – K.

**Ключевые слова:** ванадиевые сплавы, расплав натрий-калий, массоперенос, коррозионная стойкость.

### Введение

Использование легкоплавких жидкометаллических теплоносителей позволило решить задачи практического освоения новых областей ядерной энергетики. Благодаря низкой температуре затвердевания натрий-калиевой эвтектики (22% Na – 78% K)\* этот теплоноситель ранее использовался и все еще рассматривается как перспективный для космических ядерных энергетических установок (КЯЭУ) [1, 2] и благодаря своей технологической освоенности может быть применим в установках термоядерного синтеза [3, 4]. Как для КЯЭУ, так и для термоядерных энергетических систем привлекательным является использование сплавов на основе ванадия и, в частности, хорошо исследованного сплава V – 4 Ti – 4 Cr (ВТХ-8), обладающих высокой жаропрочностью, пониженным уровнем наведенной радиоактивности (“малоактивируемость”), относительно низкой удельной плотностью, потенциально высокой стойкостью

в жидкометаллических теплоносителях [3]. Однако систематических исследований совместимости сплава V – 4 Ti – 4 Cr с эвтектикой Na – K ранее не проводили. В работе [5] приведены результаты исследования совместимости сплава ВТХ-8 и эвтектики Na – K в статических изотермических гомогенных условиях, которые свидетельствуют о высокой коррозионной стойкости ванадиевого сплава в эвтектике с содержанием примеси кислорода  $5 \cdot 10^{-3}$  % при температуре до 800 °С.

Цель данной работы — исследование совместимости выбранного конструкционного материала сплава ВТХ-8 с теплоносителем Na – K в условиях неизотермического потока жидкого металла с повышенным содержанием примеси кислорода.

### Методика эксперимента

Исследования проводили на образцах сплава V – 4 Ti – 4 Cr (ВТХ-8), изготовленных из трубы  $\varnothing 16 \times 1$  мм. Для проведения динамических ампульных испытаний использовали трубу из сплава ВТХ-8

\*Здесь и далее в масс. %.

Таблица 1

Химический состав сплава ВТХ-8

| Материал                            | Содержание элементов, % |      |       |       |      |      |             |             |             |
|-------------------------------------|-------------------------|------|-------|-------|------|------|-------------|-------------|-------------|
|                                     | Ti                      | Cr   | Al    | Fe    | Si   | Nb   | O           | C           | N           |
| ВТХ-8 ( $\varnothing 16 \times 1$ ) | 4,67                    | 4,10 | 0,09  | 0,33  | 0,23 | 2,64 | $\leq 0,02$ | $\leq 0,02$ | $\leq 0,02$ |
| ВТХ-8 ( $\varnothing 50 \times 3$ ) | 4,50                    | 4,21 | 0,005 | 0,008 | 0,02 | 0,1  | $\leq 0,02$ | $\leq 0,02$ | $\leq 0,02$ |

$\varnothing 50 \times 3$  мм. Экспериментальные партии труб  $\varnothing 16 \times 1$  и  $\varnothing 20 \times 1$  мм были изготовлены на опытном производстве ОАО ГИРЕДМЕТ, труба из сплава ВТХ-8  $\varnothing 50 \times 3$  мм — на производственной базе ОАО ВНИИНМ им. А.А. Бочвара. Химический состав материалов приведен в табл. 1.

Коррозионные испытания проводили в конвекционной ампуле из сплава ВТХ-8  $\varnothing 50 \times 3$  мм длиной 300 мм (рис. 1). Ампула была спроектирована и изготовлена таким образом, что жидкий металл в процессе испытаний контактировал только с ванадиевым сплавом, то есть в максимальной степени выполнялось условие гетерогенности системы при проведении испытаний. Ампула при комнатной температуре была заправлена эвтектикой Na – K объемом 280 мл. При заправке из емкости-хранилища жидкий металл пропусклся через фильтр из нержавеющей стали с радиусом пор  $\sim 30$  мкм. Проведенный анализ заправляемого жидкого металла методом вакуумной дистилляции на наличие кислорода, показал, что он содержал 0,040 % кислорода. Эта величина превышает равновесную концентрацию кислорода в эвтектике Na – K при 20 °С, что свидетельствует о наличии в ней мелкодисперсной фракции соединений натрия и калия с кислородом, которая не отделялась фильтрацией. Температура при

испытании у дна ампулы составляла 640 – 650 °С и у поверхности жидкого металла — 490 – 500 °С, длительность испытаний — 500 ч. В соответствии с проведенной оценкой скорость обтекания образцов конвекционным потоком жидкого металла составила 3 – 4 см/с. После завершения экспериментов образцы были извлечены из эвтектики в инертной атмосфере, остатки эвтектики удалены.

Образцы были исследованы стандартными методами гравиметрии (аналитические весы АДВ-200), микрентгеноспектрального анализа на растровом электронном микроскопе ZEISS EVO 50XV с приставкой INCA X-act, рентгеновского фазового анализа на дифрактометре ДРОН-7 и путем измерения микротвердости на твердомере ПМТ-3М при нагрузке на индентер 0,49 Н.

### Экспериментальные результаты

По данным гравиметрии образцов получена зависимость скорости растворения исследованного сплава от температуры (рис. 2). По расчетной оценке температура образцов могла отличаться от измеряемой на 3 – 4 °С.

В “холодной” зоне системы наблюдается увеличение массы образцов, а в “горячей” — растворение.

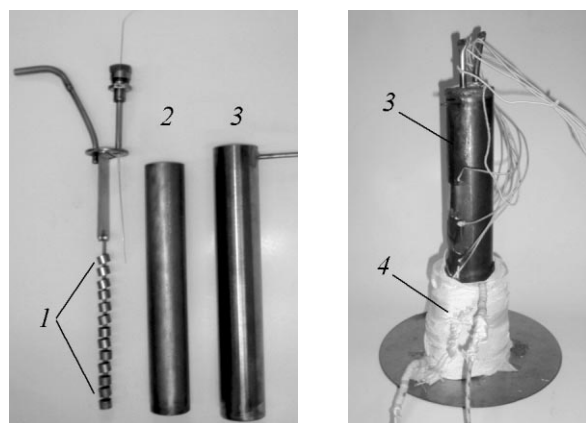


Рис. 1. Ампула для проведения испытаний: 1 — образцы, 2 — ампула из сплава ВТХ-8, 3 — защитный чехол из стали X18H10T, 4 — нагреватель.

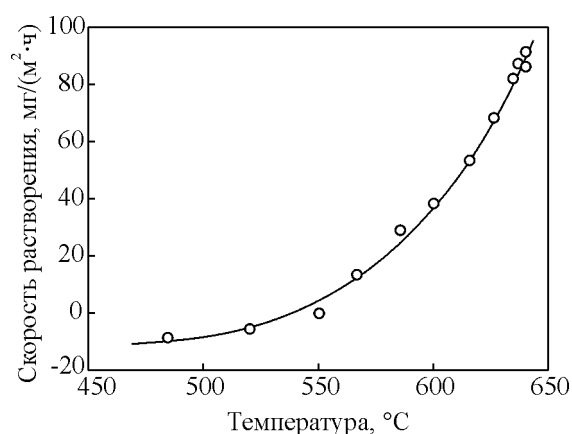


Рис. 2. Температурная зависимость средней за 500 ч скорости растворения сплава ВТХ-8 в конвекционном потоке эвтектического сплава Na – K.

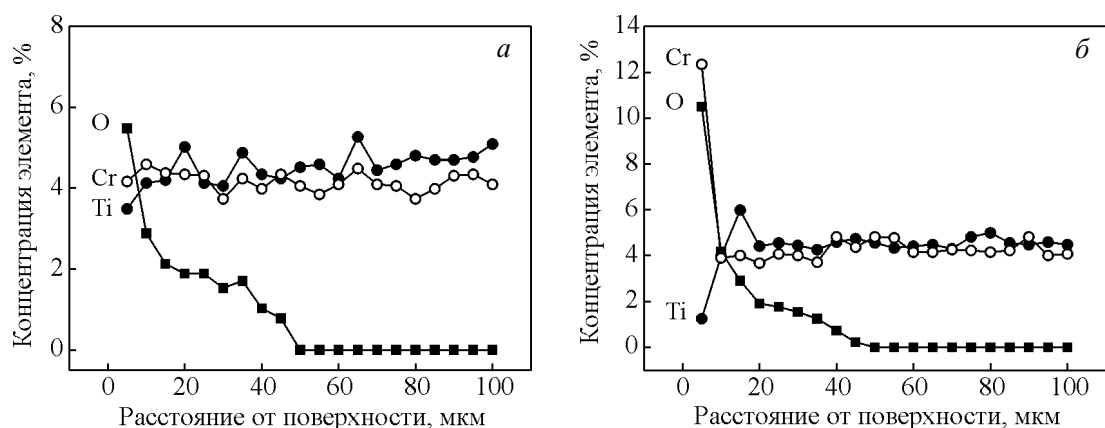


Рис. 3. Распределение концентрации компонентов образцов сплава ВТХ-8, испытанных в конвекционном потоке эвтектики при температурах, °С: а – 520, б – 640.

Скорость процесса переноса массы резко увеличивается с ростом температуры. Так увеличение температуры от 600 до 650 °С ведет к троекратному возрастанию скорости растворения материала.

Для идентификации механизмов коррозии и массопереноса в неизотермической системе с помощью локального микрорентгеноспектрального анализа были изучены концентрационные профили основных компонентов сплава (Ti, Cr) и кислорода по глубине образцов (рис. 3). Видно, что на поверхности образцов образуются тонкие зоны с содержанием кислорода 6–10 %, под которыми находятся слои металла, обогащенные кислородом.

Проведенный рентгеновский фазовый анализ поверхности образцов показал, что и при максимальной и при минимальной температурах испытания на поверхности идентифицированы оксиды ванадия  $\text{VO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ . Оксидных фаз, содержащих хром, которым обогащена поверхность образца, испы-

тывавшегося при минимальной температуре, в пределах чувствительности метода не зафиксировано.

В профилях распределения кислорода по глубине образцов наблюдается плато с концентрацией кислорода 1,5–2,0 %. Это соответствует тому, что в определенной подповерхностной зоне образцов соотношение (в атомных долях) титана и кислорода равно 1:1, что косвенно свидетельствует об образовании в материале оксида титана  $\text{TiO}$ , то есть протекает процесс внутреннего окисления, что видно на рис. 4.

Такое явление наблюдали при исследовании совместимости сплавов системы V – Ti (до 20% Ti) с натрием [3 – 9]. Эти данные согласуются с результатами измерения профиля микротвердости в образцах, испытанных в тех же условиях (рис. 5).

Сравнивая полученные данные по поглощению примеси кислорода образцами сплава ВТХ-8 из эвтектики при конвекционных испытаниях с имеющимися литературными данными можно отметить следу-

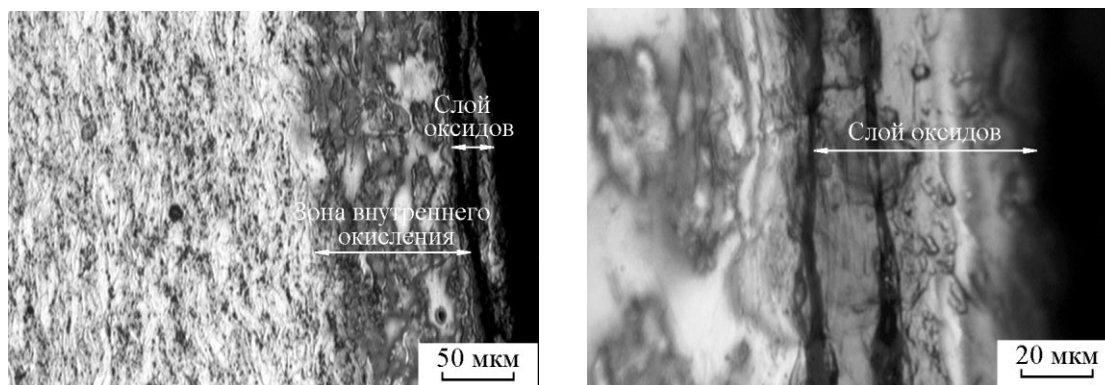


Рис. 4. Микроструктура поперечного среза образца сплава ВТХ-8 после испытаний в конвекционном потоке эвтектики Na – K при температуре 640 °С (травитель  $\text{HF}$ , 1 ч;  $\text{HNO}_3$ , 1 ч;  $\text{H}_2\text{O}$ , 1 ч).

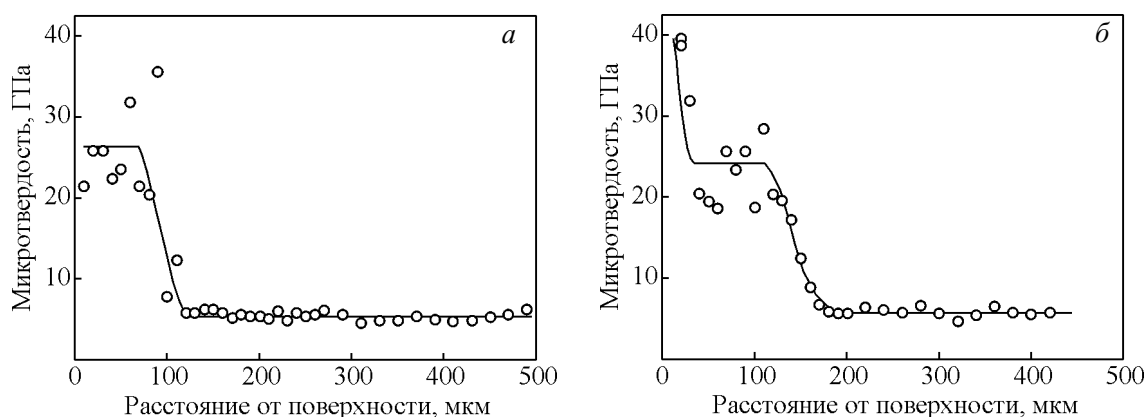


Рис. 5. Распределение микротвердости по сечению образцов сплава ВТХ-8, прошедших испытания при температурах, °С: а – 520, б – 640, в конвекционном потоке эвтектики Na – К с исходным содержанием примеси кислорода  $4 \cdot 10^{-2}$  %.

ющее. В работе [10] приведены данные по взаимодействию сплавов системы V – Ti с потоком натрия, содержащего не более 0,001 % примеси кислорода в процессе испытаний, при температуре 500 и 600 °С в течение 500 ч. Условия испытаний близки к условиям испытаний, реализованных в нашем исследовании. В нашем случае значительным отличием была высокая исходная концентрация кислорода в жидком металле — 0,04 % при отсутствии источника подпитки этой примеси в процессе коррозионных испытаний в замкнутой системе.

Глубина слоя с повышенным содержанием кислорода в образцах сплавов на основе ванадия, испытанных в течение 500 ч при 600 °С в потоке жидкого металла, изменялась в диапазоне от 70 до > 500 мкм в зависимости от концентрации титана в сплаве (от 20 до < 5 масс. %, соответственно) [12]. В нашем исследовании глубина слоя после коррозионных испытаний в конвекционном потоке эвтектики Na – К с исходным содержанием кислорода 0,04 % сплава с концентрацией титана менее 5 % составляла ~ 100 мкм.

Поскольку наличие в сплаве ВТХ-8 4% хрома не вносит определяющего вклада в процесс поглощения кислорода сплавами ванадия, можно предположить, что эвтектика Na – К является в меньшей степени источником кислорода по отношению к ванадиевым сплавам, чем натрий. Это может быть связано с тем, что калий, в отличие от натрия, является активным стоком для примеси кислорода по отношению к металлам VA групп, танталу и ниобию [3 – 10], химическим аналогом которых, с точки зрения взаимодействия с кислородом, является ванадий. Таким образом, можно предположить, что эвтектика

Na – К будет менее коррозионно активной к ванадиевому сплаву не только по уровню растворимости этого материала, но и по степени перераспределения примеси кислорода из жидкого металла в твердый.

## Заключение

Определенная экспериментально скорость растворения и переноса массы исследуемого материала жидким металлом технической чистоты (с исходным содержанием кислорода 0,04%) высока и связана, главным образом, с образованием соединений ванадия, натрия и калия с кислородом, растворимых в жидкометаллической среде. Это явление согласуется со сделанным ранее [5] выводом о сильном влиянии примеси кислорода в расплаве Na – К эвтектического состава на растворимость в нем ванадия. Из полученных данных следует, что в процессе испытаний кислород перераспределяется из жидкой фазы в твердую. Эвтектика Na – К по сравнению с натриевым теплоносителем проявляет тенденцию к подавлению процесса переноса примеси кислорода из жидкой фазы в ванадиевый сплав системы V – Ti – Cr.

Исходя из комплекса полученных данных, можно сделать заключение о приемлемом уровне коррозионной совместимости сплава ВТХ-8 с эвтектикой Na – К, который может повыситься за счет снижения концентрации кислорода в эвтектике в исходном состоянии или в процессе эксплуатации жидкометаллической системы, в которой будет отсутствовать внешний источник примеси кислорода. Уменьшение скорости массопереноса даже при

относительно высоком содержании примеси кислорода в эвтектике Na – K можно обеспечить сокращением максимальной рабочей температуры теплообменной системы. Снижение температуры от 640 до 600 °C приводит к ~3-х кратному ослаблению скорости растворения исследуемого материала.

Для получения конкретных параметров массопереноса, необходимых для надежного прогнозирования ресурсных характеристик теплообменной системы энергетической установки, следует провести коррозионные испытания в эвтектическом расплаве Na – K такой чистоты по примеси кислорода, который будет использован в теплообменной системе конкретной энергетической установки.

*Разделы статьи “Методика эксперимента” и “Заключение” подготовлены в рамках выполнения базовой части государственного задания ФГБОУ ВПО “МГИУ” на 2014 год (код проекта 3094).*

## Литература

1. Арнольдов М.Н., Козлов Ф.А., Логинов Н.И., Сорокин А.П. Жидкометаллические теплоносители для космических ядерных энергетических установок. Сборник трудов конференции “Теплофизика – 2013”, Обнинск: ГНЦ РФ-ФЭИ, 2013, с. 18 – 21.
2. Андреев П.В., Демидов А.С., Ежов Н.И., Федоров М.Ю. и др. Космические ядерные энергоустановки и электроракетные двигатели. Конструкция и расчет деталей. М.: Изд-во МАИ, 2014, 508 с.
3. Михайлов В.Н., Евтихин В.А., Люблинский И.Е. и др. Литий в термоядерной и космической энергетике XXI века. М.: Энергоатомиздат, 1999, 528 с.
4. Lyublinski I.E., Vertkov A.V., Zharkov M.Yu., Semenov V.V., Tazhibaeva I.L. Status of design and experimental activity on module of lithium divertor for KTM tokamak. Fusion Engineering and Design, 2013, v. 88, p. 1862 – 1865.
5. Семенов В.В., Люблинский И.Е., Красин В.П., Вертков А.В. и др. Совместимость ванадия и сплава V – 4 Ti – 4 Cr с расплавом натрия-калий эвтектического состава. Перспективные материалы, 2014, № 7, с. 21 – 29.
6. Whitlow G.A. et al. The effects of exposure to flowing-sodium on vanadium alloys in stainless steel containment, in “Corrosion by liquid metals”. N.Y.: Plenum Press, 1970, p. 115 – 136.
7. Klueh R.L., DeVan J.H. Effect of oxygen in sodium on vanadium and vanadium alloys. J. of the Less-Common Metals, 1970, v. 4, p. 389 – 398.
8. Suzuki T., Noda T., Iwao N., Kainuma T., Watanabe R. Effect of oxygen on V – Nb – Mo, V – Nb – Cr and V – Ti alloys in liquid sodium. J. Nucl. Mater., 1976, v. 62, p. 205 – 212.
9. Borgstedt H.U., Frees G. Oxidation of metals and alloys for cladding of reactor fuel elements by oxygen-containing

- liquid sodium. Proc. of the Fourth Int. Congress on Metallic Corrosion. Houston. Tex. National Association of Corrosion Engineering, 1972, p. 325 – 330.
10. Borgstedt H.U., Frees G. The oxidation of vanadium-base alloys by liquid sodium containing dissolved oxides in temperatures ranging from 500 to 600 °C. Corrosion, 1968, v. 24, no. 7, p. 209 – 213.
11. Devan J.H., Litman A.P., Distefano J.R., Sessions C.E. Lithium and potassium corrosion studies with refractory metals. Proceeding of the symposium on alkali metal-coolants – Corrosion studies and system operating experience, IAEA, Vienna, 28 Nov. – 2 Dec. 1966, p. 675 – 696.
12. Simons E.M., Lagedrost J.F. Mass transfer for TZM alloy by potassium in boiling-refluxing capsules, AEC-NASA liquid metals information meeting held in Gatlinburg, Tennessee, April 21 – 23, 1965, USAEC Rep. CONF-650411, 1966, p. 237 – 271.

## References

1. Arnoldov M.N., Kozlov F.A., Loginov N.I., Sorokon A.P. Zhidkometallicheskie teplonositeli dlya kosmicheskikh yadernykh energeticheskikh ustanovok [Liquid metal coolants for space nuclear power systems]. Proceedings of the Conference Thermal-Physics-2013, Obninsk, PhEI Publ., 2013, pp. 18 – 21.
2. Andreev P.V., Demidov A.S., Ezhov N.I., Fedorov M.Yu. et al. Kosmicheskie yadernye energoustanovki i elektroraketnye dvigately. Konstrukciya i raschet detaley [Space nuclear power sources and electrical rocket engine. Design and calculation of components]. Moscow, MAI Publ., 2014, 508 p.
3. Mikhaylov V.N. et al. Lity v termoyadernoy i kosmicheskoy energetike XXI veka [Lithium in thermonuclear and space energetics of XXI century]. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1999, 528 p.
4. Lyublinski I.E., Vertkov A.V., Zharkov M.Yu., Semenov V.V., Tazhibaeva I.L. Status of design and experimental activity on module of lithium divertor for KTM tokamak. Fusion engineering and design, 2013, vol. 88, pp. 1862 – 1865.
5. Semenov V. V., Lyublinski I. E., Krasin V. P., Vertkov A. V., Sojustova S.I., Zharkov M.Iu., Potapova A.E. Sovmestymost vanadiya i splava V – 4 Ti – 4 Cr s rasplavom natriy-kaliy evtekticheskogo sostava [Compatibility of vanadium alloys with molten sodium – potassium eutectic composition]. Perspektivnye materialy — Advanced materials, 2014, no 7, pp. 21– 29.
6. Whitlow G.A. et al. The effects of exposure to flowing sodium on vanadium alloys in stainless steel containment, in Corrosion by liquid metals, N.Y., Plenum Press, 1970, pp. 115 – 136.
7. Klueh R.L., DeVan J.H. Effect of oxygen in sodium on vanadium and vanadium alloys. J. of the Less-Common Metals, 1970, vol. 4, pp. 389 – 398.
8. Suzuki T., Noda T., Iwao N., Kainuma T., Watanabe R. Effect of oxygen on V – Nb – Mo, V – Nb – Cr and V – Ti

- alloys in liquid sodium. J. Nucl. Mater. 1976, vol. 62, pp. 205 – 212.
9. Borgstedt H.U., Frees G. Oxidation of metals and alloys for cladding of reactor fuel elements by oxygen-containing liquid sodium. Proc. of the Fourth Int. Congress on Metallic Corrosion. Houston. Tex. National Association of Corrosion Engineering, 1972, pp. 325 – 330.
10. Borgstedt H.U., Frees G. The oxidation of vanadium-base alloys by liquid sodium containing dissolved oxides in temperatures ranging from 500 to 600 °C. Corrosion. 1968, vol. 24, no. 7, pp. 209 – 213.
11. Devan J. H., Litman A. P., Distefano J. R., Sessions C.E. Lithium and potassium corrosion studies with refractory metals. Proceeding of the symposium on alkali metal coolants – Corrosion studies and system operating experience, IAEA, Vienna, 28 Nov. – 2 Dec. 1966, pp. 675 – 696.
12. Simons E.M., Lagedrost J.F. Mass transfer for TZM alloy by potassium in boiling-refluxing capsules, AEC-NASA liquid metals information meeting held in Gatlinburg, Tennessee, April 21 – 23, 1965, USAEC Rep. CONF-650411, 1966, pp. 237 – 271.

*Статья поступила в редакцию 19.06.2014 г.*

**Семёнов Владимир Викторович** — ОАО “Красная Звезда” (г. Москва), инженер-технолог, специалист в области материаловедческих проблем термоядерной энергетики. E-mail: darkfenix2006@mail.ru.

**Люблинский Игорь Евгеньевич** — ОАО “Красная Звезда” (г. Москва), кандидат технических наук, начальник отдела, доцент НИЯУ МИФИ, специалист в области инженерно-физических и материаловедческих проблем термоядерной и космической энергетики. E-mail: lyublinski@yandex.ru.

**Красин Валерий Павлович** — ФГБОУ ВПО “Московский государственный индустриальный университет” (“МГИУ”) (г. Москва), доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой, специалист в области материаловедения ядерных энергетических установок. E-mail: vkrasin@rambler.ru.

**Вертков Алексей Викторович** — ОАО “Красная Звезда” (г. Москва), кандидат технических наук, заместитель начальника отдела, специалист в области инженерно-физических и материаловедческих проблем термоядерной и космической энергетики. E-mail: avertkov@yandex.ru.

**Союстова Светлана Игоревна** — ФГБОУ ВПО “МГИУ” (г. Москва), кандидат физико-математических наук, доцент, специалист в области материаловедения ядерных энергетических систем. E-mail: ssi2@mail.msiu.ru.

**Потапова Антонина Евгеньевна** — ОАО “Красная Звезда” (г. Москва), старший научный сотрудник, специалист в области инженерно-физических проблем космической энергетики. E-mail: antoninapotapova@gmail.com.

**Жарков Михаил Юрьевич** — ОАО “Красная Звезда” (г. Москва), ведущий конструктор, специалист в области инженерно-физических и материаловедческих проблем термоядерной и космической энергетики. E-mail: MG-dist@yandex.ru.

## **Corrosion resistance of V – 4 Ti – 4 Cr type alloy in convective flow of Na – K eutectic**

**V. V. Semenov, I. E. Lyublinski, V. P. Krasin, A. V. Vertkov, S. I. Soyustova,  
A. E. Potapova, M. Yu. Zharkov**

Corrosion resistance of V – Ti – Cr type alloy to Na – K eutectic melt have been evaluated from experiments on Na – K convective flow effect on V – 4 Ti – 4 Cr samples. Tests were performed during 500 hours in homogeneous system from the structural material identical to the samples at the maximal temperature of flowing eutectic of 650 °C and temperature difference of 150 °C. A significant mass transfer from hot to cold region was detected for V – 4 Ti – 4 Cr alloy in Na – K melt with initial concentration of oxygen impurity of 0.04%. The main reason of this effect is increase of alloy solubility due to oxygen impurity persorption from the melt. This result is in a good agreement with our earlier experimental investigation of oxygen concentration influence on pure vanadium solubility in Na – K. It is possible to expect an acceptable level of corrosion resistance of V – 4 Ti – 4 Cr alloy in Na – K eutectic at condition of oxygen source limitation.

**Key words:** vanadium alloy, Na – K melt, mass transfer, corrosion resistance.

---

**Semenov Vladimir** — JSC “Red Star”, Moscow, engineer-technolog. E-mail: darkfenix2006@mail.ru.

**Lyublinski Igor** — JSC “Red Star” (Moscow), PhD, senior reserch worker, head of department, National Research Nuclear Universitet MEPhI. Moscow State Industrial University, PhD, associate professor. E-mail: lyublinski@yandex.ru.

**Krasin Valeriy** — Moscow State Industrial University, DrSci (PhysMath), professor, head of department. E-mail: vkrasin@rambler.ru.

**Vertkov Aleksei** — JSC “Red Star”, Moscow, PhD, head of department. E-mail: avertkov@yandex.ru.

**Soyustova Svetlana** — Moscow State Industrial University, PhD, associate professor. E-mail: ssi2@mail.msiu.ru.

**Zharkov Mikhail** — JSC “Red Star”, Moscow, leading designer. E-mail: MG-dist@yandex.ru.

**Potapova Antonina** — JSC “Red Star”, Moscow, senior research worker.