

Совместимость ванадия и сплава V – 4 Ti – 4 Cr с расплавом натрий – калий эвтектического состава

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

С помощью уравнений координационно-кластерной модели (ККМ) проведен расчет температурной зависимости растворимости ванадия в расплаве натрий – калий эвтектического состава с различным содержанием кислорода в диапазоне температур 400 – 800 °С. Показано, что влияние примеси кислорода на растворимость ванадия в большей степени проявляется в области более низких температур. Для оценки возможности практического использования сплавов V – Ti – Cr в контакте с расплавом Na – K проведены исследования стойкости образцов сплава V – 4 Ti – 4 Cr в эвтектике Na – K в статических изотермических условиях при температурах 600 и 800 °С длительностью 200 и 500 ч. Эксперименты показали, что сплав V – Ti – Cr обладает высокой коррозионной стойкостью в расплаве натрий – калий эвтектического состава в статических изотермических условиях.

Ключевые слова: координационно-кластерная модель, уравнение Гиббса – Дюгема; ванадиевые сплавы; расплав натрий – калий.

Введение

Успешное развитие перспективных областей энергетики во многом зависит от использования современных конструкционных материалов. Учитывая, что в настоящее время в России освоено производство сплавов ванадия и их полуфабрикатов (лист, плита, трубы), превосходящих стали по жаропрочности, имеющих более низкую удельную массу, хорошую технологичность и совместимость со щелочными металлами, быстрый спад наведенной нейтронным излучением радиоактивности, то их можно рекомендовать как в качестве конструкционных материалов узлов космических ядерных энергетических установок вместо традиционных нержавеющей сталей аустенитного класса, так и конструкционных материалов термоядерных энергетических систем [1].

Ранее активно исследовали коррозионное взаимодействие ванадия и его сплавов с жидким натрием и калием для использования в космической ядерной энергетике [2 – 4]. Однако совместимость

наиболее исследованного и изученного на настоящее время сплава V – 4 Ti – 4 Cr с эвтектическим расплавом 22,8 % Na – 77,2 % K¹ экспериментально не изучали.

Цель настоящей работы — проведение предварительной экспериментальной оценки коррозионной совместимости сплава V – 4 Ti – 4 Cr с эвтектическим расплавом 22,8 % Na – 77,2 % K и проведение расчетно-теоретической оценки влияния примеси кислорода на совместимость этих материалов.

Термодинамическая модель

Предварительная оценка физико-химических параметров, знание которых необходимо при исследовании процессов взаимодействия нелегированного ванадия и сплавов на его основе с расплавом Na – K эвтектического состава может быть проведена с использованием моделей металлических расплавов [5].

¹Здесь и далее в тексте статьи, если специально не оговаривается, то символ % обозначает масс. %.

Известно [2, 6], что стойкость ванадия и его сплавов в жидком натрии и калии в значительной степени зависит от содержания примеси кислорода в жидком металле.

Расчетная оценка растворимости ванадия в расплаве Na – K эвтектического состава в присутствии примеси кислорода может быть проведена с использованием математического аппарата координационно-кластерной модели (ККМ) [7].

Предварительно необходимо, например, с помощью модели псевдорегулярных растворов [8], получить температурную зависимость растворимости чистого ванадия в эвтектике Na – K в отсутствие примеси кислорода. Следует отметить, что использование модели псевдорегулярных растворов для системы Na – K вполне оправдано, о чем свидетельствует близость значений электроотрицательностей компонентов².

В настоящей работе всем величинам, относящимся к кислороду, будет присваиваться индекс 4, а другим компонентам, входящим в состав расплава, будут соответствовать в качестве индексов 1 для Na, 2 для K и 3 для V.

Ниже приводится общая схема, используемая для проведения вычислений. Допустим, что в расплаве двух легкоплавких металлов A_1 и A_2 растворен металл A_3 , являющийся компонентом конструкционного материала. Воспользовавшись моделью псевдорегулярного раствора [8] для трехкомпонентной системы, можно записать

$$\ln \gamma_{3(III)} = \frac{\left[E_{13}^* x_1^2 + E_{23}^* x_2^2 + x_1 x_2 (E_{13}^* + E_{23}^* - E_{12}^*) \right]}{RT}, \quad (1)$$

где $\gamma_{3(III)}$ — коэффициент активности A_3 в тройной жидкометаллической системе $A_1 - A_2 - A_3$; x_1, x_2 — молярные доли компонентов в расплаве; $E_{12}^*, E_{23}^*, E_{13}^*$ — парные энергии взаимодействия для жидкой фазы (для E_{12}^* необходимо учитывать зависимость от состава расплава). В случае разбавленных растворов (в нашем случае это растворы ванадия в натрии, калии и расплаве Na – K) парные энергии взаимодействия описываются уравнениями следующего вида

$$E_{13}^* = a_{13} + \bar{a}_{13}T \text{ и } E_{23}^* = b_{23} + \bar{b}_{23}T,$$

где $a_{13}, \bar{a}_{13}, b_{23}, \bar{b}_{23}$ — постоянные коэффициенты.

²В работе [9] показано, что использование модели псевдорегулярных растворов для бинарных систем, компоненты которых имеют близкие значения электроотрицательности, приводит к удовлетворительному соответствию расчетных и экспериментальных данных. По шкале Л. Полинга электроотрицательность калия равна 0,8, а натрия 0,9.

В случае, когда кроме металлических компонентов расплав содержит примесь кислорода, для расчета коэффициента термодинамической активности кислорода в тройном металлическом расплаве Na – K – V использовали ККМ растворов основные положения которой подробно изложены в работах [7, 10]. Эффективность использования данной модели для получения термодинамических характеристик неметаллического компонента в многокомпонентном металлическом расплаве показана в работах [11, 12].

Предполагается, что атомы кислорода в расплаве трех металлов Na, K и V занимают позиции внедрения с координационным числом z . Каждый атом кислорода в расплаве в качестве ближайших соседей имеет j атомов Na, k атомов K и l атомов V ($l = z - j - k$).

Расплав содержит $(z + 1)(z + 2)/2$ видов таких конфигураций, которые называются кластерами³ и

$$\text{обозначаются } O \left[(Na)_j (K)_k (V)_l \right].$$

С учетом отношения атомных радиусов элементов рассматриваемой системы и на основании анализа, проведенного для других расплавов содержащих кислород, в настоящей работе будем полагать, что атомы кислорода занимают в “квазирешетке” жидкого металла октаэдрические пустоты с координационным числом $z = 6$.

Получив с помощью уравнения (1) температурную зависимость коэффициента термодинамической активности ванадия в тройном металлическом расплаве Na – K – V, для нахождения коэффициента активности ванадия в четырехкомпонентной системе Na – K – V – O можно воспользоваться методикой, приведенной в [14]. В этой работе для получения математической зависимости растворимости ванадия в жидком расплаве натрия – калия в зависимости от содержания кислорода при данной температуре, использовали алгоритм, основанный на интегрировании уравнения Гиббса – Дюгема. Для математического упрощения расчетной процедуры, необходимо перейти от молярных долей компонентов в расплаве к величинам, представляющим собой отношение молярной доли растворенного компонента к молярной доле растворителя

³ При этом необходимо учитывать, что в расплаве атомы находятся в непрерывном движении, поэтому имеет смысл говорить об усредненной в течение некоторого времени τ конфигурации атомов. Для кластеров разумная оценка времени усреднения лежит в диапазоне $\tau_0 < \tau < \tau_D$ (τ_0 — период колебаний атома в положении равновесия; τ_D — время “оседлой жизни” атома). По данным [13] использовали следующие оценки времени $\tau_0 \approx 10^{-13}$ с и $\tau_D \approx 10^{-11}$ с.

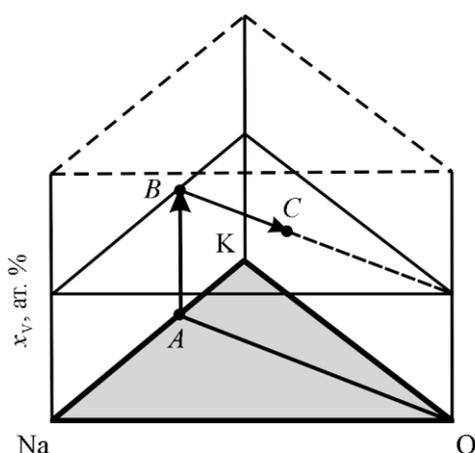


Рис. 1. Интегрирование уравнения Гиббса – Дюгема: путь интегрирования ABC.

$$\begin{aligned}
 y_K &= 1; \\
 y_{Na} &= \frac{x_{Na}}{1 - x_{Na} - x_V - x_O}; \\
 y_V &= \frac{x_V}{1 - x_{Na} - x_V - x_O}; \\
 y_O &= \frac{x_O}{1 - x_{Na} - x_V - x_O}.
 \end{aligned} \quad (3)$$

Интегрирование уравнения Гиббса – Дюгема проводили вдоль пути ABC (рис. 1)

$$\begin{aligned}
 \ln \gamma_{V(Na-K-V-O)} &= \ln \gamma_{V(Na-K-V)} + \\
 &+ \left[\int_0^{y_V} \frac{\partial \ln \gamma_V}{\partial y_V} dy_V \right]_{y_O=0} + \left[\int_0^{y_O} \frac{\partial \ln \gamma_V}{\partial y_O} dy_O \right]_{y_V=y_V^*}, \quad (4)
 \end{aligned}$$

где $\gamma_{V(Na-K-V-O)}$ — коэффициент активности ванадия в системе Na – K – V – O; $\gamma_{V(Na-K-V)}$ — коэффициент активности ванадия в системе Na – K – V; y_V^* — значение концентрационной переменной, соответствующее пределу растворимости ванадия в расплаве Na – K эвтектического состава при данной температуре и содержании примеси кислорода.

В дальнейшем, учитывая низкие значения x_V (менее $5 \cdot 10^{-3}$ мольных долей), можно принять $\partial \ln \gamma_V / \partial y_V \approx 0$ и первым интегралом в правой части (4) пренебречь. Если ограничиться рассмотрением системы за промежутки времени, относящиеся к начальной стадии взаимодействия твердого ванадия с расплавом Na – K эвтектического состава (когда образованием Na_3VO_4 можно пренебречь), то

для нахождения равновесной концентрации ванадия в жидком двойном расплаве с заданным содержанием кислорода можно воспользоваться уравнением

$$x_{V(Na-K-V-O)} = \frac{1}{\gamma_{V(Na-K-V-O)}}. \quad (5)$$

В случае разбавленных растворов коэффициент термодинамической активности растворенного компонента может быть описан зависимостью следующего вида

$$\gamma = \exp \left(A + \frac{B}{T} \right). \quad (6)$$

Исходные термодинамические данные для расчета коэффициентов термодинамической активности растворенного компонента приведены табл. 1.

Таблица 1

| Параметры температурной зависимости (6) коэффициентов активности элементов в расплавах | | | | |
|--|------------|--------|--------|----------|
| Элемент | Система | A | B, K | Источник |
| V | Na – V | -9,29 | 28300 | [15] |
| V | K – V | 2,15 | 10350 | [6] |
| Na* | Na – K | -0,065 | 209 | [16] |
| K* | Na – K | -0,015 | 48,4 | [16] |
| O | Na – O | 14,85 | -44072 | [17] |
| O | K – O | 17,29 | -41750 | [17] |
| O | Na – K – O | 16,57 | -44531 | [16] |

* По данным работы [16], несмотря на то, что раствор Na – K является концентрированным, $\gamma_{Na(Na-K)}$ и $\gamma_{K(Na-K)}$ также описываются зависимостью вида (6).

Так как необходимые нам значения коэффициента термодинамической активности кислорода в жидком ванадии получены для существенно более высокой области температур (свыше 1910 °C) чем та, которая представляет практический интерес, то для оценки этого параметра было использовано уравнение, предложенное в работе [18]

$$RT \ln \frac{\gamma_{O(Na)}}{\gamma_{O(V)}} = \left[\Delta H_{298}^o(Na_2O) - \Delta H_{298}^o(V_2O_5) \right], \quad (7)$$

где $\Delta H_{298}^o(V_2O_5)$ и $\Delta H_{298}^o(Na_2O)$ — стандартные энтальпии образования оксидов металлов.

Как следует из результатов расчета, представленных на рис. 2, растворимость ванадия в значительной степени определяется содержанием кислорода в расплаве Na – K эвтектического состава. Влияние кислорода на растворимость ванадия в основном проявляется в области более низких температур, что представляется логичным с точки зрения фундаментальных термодинамических закономерностей. Как известно, с учетом роли энтропийного фактора, в большинстве термо-

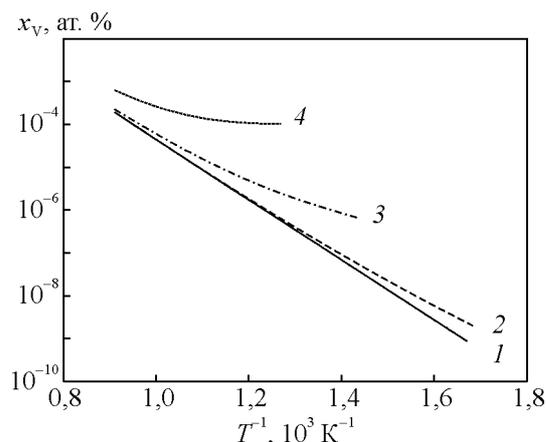


Рис. 2. Результаты расчета температурной зависимости растворимости ванадия в расплаве натрия – калия с различным содержанием кислорода: 1 – менее $1 \cdot 10^{-4}$ ат. % кислорода; 2 – $5 \cdot 10^{-3}$ ат. %; 3 – $5 \cdot 10^{-2}$ ат. %; 4 – $2,5 \cdot 10^{-1}$ ат. %.

динамических систем с повышением температуры тенденция к упорядочению ослабевает. Основанием для такого обобщающего утверждения можно считать экспериментально установленные факты, свидетельствующие об увеличении минимальной концентрации неметаллической примеси в щелочном металле, необходимой для образования тройных оксидов и нитридов металлов с участием щелочного металла при повышении температуры расплава [19, 20].

Несмотря на то, что растворимость ванадия в эвтектическом расплаве натрия – калия экспериментально не определяли, авторы сочли необходимым привести результаты измерения этой характеристики в расплаве калия с различным содержанием кислорода при 823°C по данным работы [6] (табл. 2).

Таблица 2

| | Содержание кислорода, ат. % | | |
|--|-----------------------------|------|------|
| | $4,9 \cdot 10^{-3}$ | 0,61 | 1,22 |
| Растворимость ванадия, 10^{-4} ат. % | 4 | 23 | 61 |

Как следует из приведенных данных (табл. 2) в расплаве калия растворимость ванадия при 823°C в значительной степени определяется количеством кислорода растворенного в жидком металле.

Экспериментальные результаты

Для предварительной оценки возможности практического использования сплава V – 4 Ti – 4 Cr в контакте с расплавом Na – K была инициирована программа экспериментальных исследований. На первом этапе исследовали стойкость образцов сплава V – 4 Ti – 4 Cr в эвтектике Na – K в статических изотермических условиях при температурах 600 и 800°C длительностью 200 и 500 ч. Трубчатые образцы сплава V – 4 Ti – 4 Cr $\varnothing 16 \times 1$ мм и высотой 15 мм содержали $4,67 \pm 0,56\%$ хрома, $4,10 \pm 0,14\%$ титана, $0,09 \pm 0,04\%$ алюминия и $0,23 \pm 0,04\%$ кремния (состав определен по результатам измерения распределения химического состава по сечению 10 образцов с шагом 15 – 30 мкм), концентрацию неметаллических примесей экспериментально не определяли, но по паспортным данным в исходных материалах содержалось 0,01 – 0,02 % кислорода. Состав исследованных образцов по всем контролируемым элементам приведен в табл. 3.

Образцы нелегированного ванадия марки ВнМ-1 размером 10×10 мм изготавливали из листа толщиной 1 мм. Испытания в среде жидкого металла проводили в ампулах $\varnothing 20 \times 1$ мм высотой 60 мм, изготовленных из сплава V – 9 Cr с донышками из нелегированного листового ванадия, то есть практически в гомогенных условиях, как это и может быть реализовано в условиях реальной теплообменной системы.

Химический состав образцов нелегированного ванадия и сплава V – 9 Cr специально не определяли.

Заправку жидкого металла в ампулы проводили из заправочной емкости при комнатной температуре в герметичном боксе в среде высокочистого аргона (ГОСТ 10157-79), прошедшего дополнительную очистку геттерированием циркониевой стружкой при $\sim 800^\circ\text{C}$. В каждую ампулу заливали $4,0 \pm 0,5$ г жидкого

Таблица 3

| Химический состав образцов сплава V – 4 Ti – 4 Cr | | | | | | | |
|---|------|------|------|------|------|------|------|
| Концентрация элемента, % | | | | | | | |
| O | Ti | Cr | Al | Si | Fe | Nb* | V |
| $\leq 0,02$ | 4,67 | 4,10 | 0,09 | 0,23 | 0,33 | 2,64 | ост. |

* Относительно высокое содержание ниобия объясняется повышенным содержанием этого элемента в исходном ванадии, используемом для производства сплава V – 4 Ti – 4 Cr. Данный сплав изготавливается в ОАО “Гиредмет” и на него отсутствует ГОСТ.

металла. Герметизацию ампул проводили аргоно-дуговой сваркой в атмосфере инертного газа.

Поскольку одним из существенных факторов, влияющих на совместимость ванадиевых сплавов с жидкими Na и K, является наличие в исследуемой системе примеси кислорода, испытания проводили в эвтектике Na – K с содержанием кислорода $5 \cdot 10^{-3} \%$ (исходное содержание примеси кислорода в заправленном жидком металле) и в эвтектике с содержанием примеси кислорода $< 1 \cdot 10^{-3} \%$. Испытания образцов ванадия в жидком металле с пониженным содержанием примеси кислорода проводили так называемым методом “переворота” [21], когда на первом этапе длительностью 50 ч при $800 \text{ }^\circ\text{C}$ эвтектика Na – K контактировала с геттером, а образцы в это время находились в атмосфере аргона над зеркалом жидкого металла в той же испытательной ампуле. После завершения процесса очистки жидкого металла ампулы переворачивали и образцы, таким образом, приводились в контакт с очищенным жидким металлом. Дальнейшие испытания проводили по тем же режимам (600 и $800 \text{ }^\circ\text{C}$ длительностью 200 и 500 ч), что и для систем с более высоким содержанием кислорода в жидкометаллической среде. В качестве геттера использовали цирконий, который по имеющимся данным [6, 17], является эффективным геттером кислорода по отношению к Na и K. Содержание примеси кислорода в расплаве Na – K исходного состава и после процесса геттерирования контролировали дистилляционным методом [22]. Чувствительность метода составляла $\sim 1 \cdot 10^{-3} \%$, относительная погрешность — не более 20%. Контролировали содержание примеси кислорода в жидком металле исходного состава и металле прошедшем процесс геттерирования по указанному выше режиму. После завершения коррозионных испытаний содержание кислорода в жидком металле не определяли.

Параллельно с испытаниями в жидком металле проводили испытания образцов в среде чистого аргона, который подвергали геттерированию циркониевой стружкой в процессе термической выдержки.

После коррозионных испытаний образцы извлекали в инертной атмосфере из жидкого металла, остатки которого были удалены с их поверхности водяным паром и затем промывкой в этиловом спирте, после чего их исследовали. Была проведена гравиметрия образцов, исследована структура и химический состав их поверхности и приповерхностных слоев, определены профили микротвердости по сечению.

Было установлено, что максимальное увеличение массы образцов сплава V – 4 Ti – 4 Cr наблюдали

после испытаний при температуре $800 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 500 ч и не превышало $0,6 \text{ мг/см}^2$, образцы нелегированного ванадия в этих условиях показали убыль массы не более $0,2 \text{ мг/см}^2$. При температуре $600 \text{ }^\circ\text{C}$ изменения массы образцов составило соответственно не более 0,4 и $0,1 \text{ мг/см}^2$. Эти незначительные по абсолютной величине изменения массы в условиях проведенных испытаний могли быть связаны с растворением компонентов сплавов в жидком

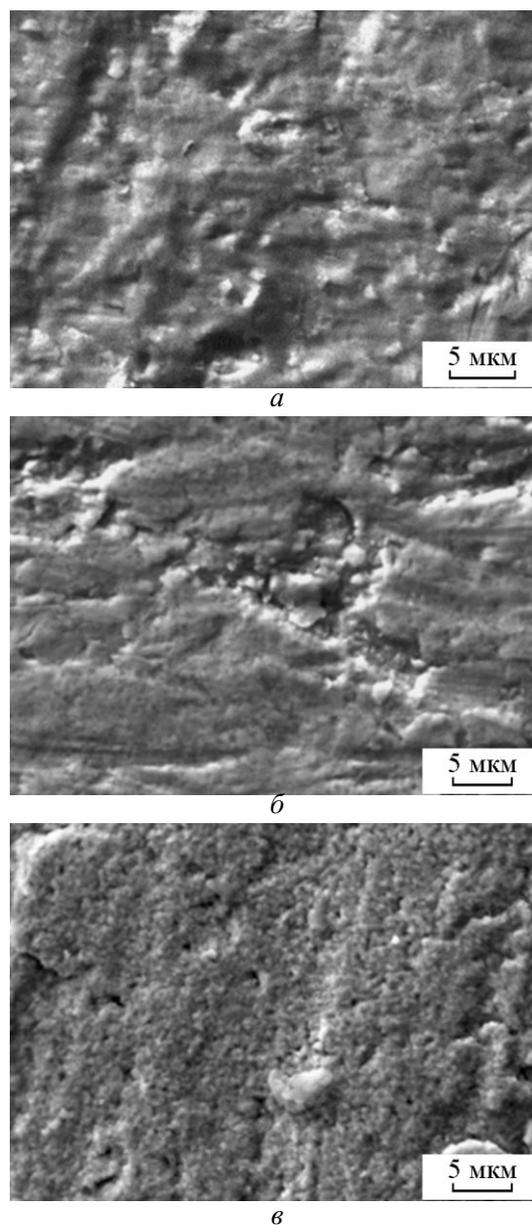


Рис. 3. Рельеф поверхности образцов сплава V – 4 Ti – 4 Cr: а – в исходном состоянии, б – после испытаний при $800 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 500 ч в среде аргона, в – в среде эвтектики Na – K.

металле, их концентрационным переносом через жидкую фазу между образцами различного химического состава (V , $V - 9 Cr$, $V - 4 Ti - 4 Cr$) перераспределением примеси кислорода в исследуемой системе. Тот факт, что сплав, легированный титаном, в отличие от нелегированного ванадия показал увеличение массы, косвенно свидетельствует о повышенной геттерной способности по отношению к кислороду по сравнению с нелегированным ванадием и сплавом $V - 9 Cr$. Поскольку заметных различий в характере изменения массы образцов от исходного содержания примеси кислорода в эвтектике $Na - K$ не зафиксировано, можно предположить, что заметную роль в балансе перенесенных масс мог сыграть кислород, растворенный в материале ампулы.

Проведенные исследования показали, что химический состав образцов сплава $V - 4 Ti - 4 Cr$ по сечению не изменился и в пределах погрешности был идентичен химическому составу поверхности, контактировавшей с жидким металлом вне зависимости от условий испытаний. Растровый электронно-микроскопический анализ показал, что воздействие жидкого металла вызвало лишь незначительное изменение рельефа поверхности образцов (рис. 3).

Профили микротвердости образцов ванадиевого сплава измеренные стандартным методом на твердомере ПМТ-3 не показали роста или снижения этой характеристики в приповерхностных слоях образцов.

Таким образом, изменения характеристик образцов практически не зависели от условий испытаний и были незначительны по абсолютной величине. В первом приближении полученные результаты свидетельствуют о высокой коррозионной стойкости сплава $V - 4 Ti - 4 Cr$ в расплаве эвтектики $Na - K$ в статических изотермических условиях.

К сожалению, на основании проведенных экспериментов, не удалось провести сопоставление данных эксперимента с результатами теоретических расчетов. В условиях статических изотермических испытаний, когда отсутствовали условия для сколь угодно значительного переноса массы ванадия в системе, из результатов гравиметрического анализа следует, что масса образцов ванадиевого сплава изменялась незначительно. И, таким образом, не удалось проследить зависимость изотермического переноса массы ванадия от содержания кислорода в эвтектическом расплаве.

Для того, чтобы оценить влияние растворенного кислорода на коррозионные процессы в жидком эвтектическом расплаве, следующим этапом предусмотрены испытания образцов сплава $V - 4 Ti - 4 Cr$ в конвекционном потоке жидкого металла в ампуле

из того же сплава объемом $\sim 0,5$ литра при температурах $500 - 650$ °C.

Заключение

Используя математический аппарат ККМ расплавов, получены уравнения для расчета температурной и концентрационной зависимости растворимости ванадия в эвтектическом расплаве натрия – калий. Эти результаты позволяют предсказать интенсификацию процесса массопереноса ванадия в расплаве “натрий – калий” эвтектического состава с примесью кислорода в неизотермической теплообменной системе.

Проведенные эксперименты в статических изотермических условиях показали, что сплав $V - 4 Ti - 4 Cr$ обладает высокой коррозионной стойкостью в расплаве “натрий – калий” эвтектического состава. По данным гравиметрического анализа, электронной микроскопии, а также результатов измерения микротвердости, можно сделать вывод о том, что характеристики образцов, подвергшихся воздействию жидкометаллического расплава, практически не зависели от концентрации примеси кислорода в жидком металле и были незначительны по абсолютной величине. Дальнейшим шагом в исследовании совместимости ванадиевых сплавов с эвтектикой $Na - K$ должны быть испытания в неизотермических условиях.

Заключение о том, насколько справедливы данные о влиянии примеси кислорода на растворимость ванадия в расплаве $Na - K$, полученные с помощью ККМ, можно будет сделать на основании результатов коррозионных испытаний в гетерогенных условиях. Эксперименты, в которых в ампулах с расплавом будут одновременно с образцами $V - 4 Ti - 4 Cr$ присутствовать образцы никеля, в настоящее время находятся в стадии реализации.

Статья подготовлена в рамках выполнения базовой части государственного задания ФГБОУ ВПО “МГИУ” на 2014 год (код проекта 3094).

Литература

1. Михайлов В.Н. и др. Литий в термоядерной и космической энергетике XXI века. М.: Энергоатомиздат, 1999, 528 с.
2. Fuels and materials development program quarterly progress report for period ending December 31, 1968, Compiled by P. Patriarca, Edited by D. J. Rucker, Report of Oak Ridge National Laboratory ORNL-4390, Oak Ridge, Tennessee, USA, May 1969. Alkali-Metal Corrosion Studies, p. 85 – 112.

3. Fuels and materials development program quarterly progress report for period ending September 30, 1968, Compiled by P. Patriarca W. O. Harms, Edited by D. J. Rucker, Report of Oak Ridge National Laboratory ORNL-4350, Oak Ridge, Tennessee, USA, February 1969. Alkali-Metal Corrosion Studies, p. 85 – 138.
4. Fuels and materials development program quarterly progress report for period ending June 30, 1968, Compiled by P. Patriarca W. O. Harms, Edited by D. J. Rucker, Report of Oak Ridge National Laboratory ORNL-4330, Oak Ridge, Tennessee, USA, November 1968. Alkali-Metal Corrosion Studies, p. 75 – 150.
5. Люпис К. Химическая термодинамика материалов. Пер. с англ. М.: Металлургия, 1989, 503 с.
6. Stecura S. Solubilities of vanadium, titanium, and zirconium in liquid potassium. Report NASA TN D-5093. 1969, 19 p.
7. Saboungi M.-L., Caveny D., Bloom I. et al. The coordination cluster theory: Extension to multicomponent systems. Metallurgical Transactions A, 1987, v. 18A, p. 1779 – 1783.
8. Падерин С.Н., Филиппов В.В. Теория и расчеты металлургических систем и процессов. М.: МИСИС, 2002, 334 с.
9. Кауфман Л., Бернштейн Х. Расчет диаграмм состояния с помощью ЭВМ. М.: Мир, 1972, 326 с.
10. Krasin V.P. Application of solution models for the prediction of corrosion phenomena in liquid metals. Liquid Metal Systems: Material Behavior and Physical Chemistry in Liquid Metal Systems 2. N.Y.: Plenum. 1995, p. 305 – 308.
11. Красин В.П., Союстова С.И., Люблинский И.Е. Координационно-кластерная модель для расчета константы Сивергса растворов водорода в расплавах системы Pb – Bi – Li. Перспективные материалы, 2010, № 3, с. 38 – 43.
12. Красин В.П., Союстова С.И. Анализ взаимодействий в расплавах Na – Nb – O с помощью координационно-кластерной модели. Перспективные материалы. 2013, № 8, с. 40 – 44.
13. Островский О.И., Григорян В.А., Вишкарев А.Ф. Свойства металлических расплавов. М.: Металлургия. 1988, 304 с.
14. Schuhmann R. Solute interactions in multicomponent solutions. Metallurgical Transactions B. 1985, v. 16, No. 12, p. 807 – 813.
15. Кузин А.Н., Люблинский И.Е., Бескорвайный Н.М. Расчет линий ликвидуса в системах щелочной металл – переходный металл со стороны щелочного металла. Расчеты и экспериментальные методы построения диаграмм состояния. М.: Наука. 1985, с. 113 – 118.
16. Zhang J., Kapernick R. Oxygen chemistry in liquid sodium-potassium systems. Progress in Nuclear Energy. 2009, v. 51, p. 614 – 623.
17. Natesan K. Influence of nonmetallic elements on the compatibility of structural materials with liquid alkali metals. Journal of Nuclear Materials. 1983, v. 115, No. 3, p. 251 – 262.
18. Jacob K.T., Alcock C.B. Quasichemical equations for oxygen and sulphur in liquid binary alloys. Acta Metallurgica. 1972, v. 20, No. 2, p. 221 – 232.
19. Cavell I.W., Nicholas M.G. Some observations concerned with the formation of sodium chromite on AISi 316 exposed to oxygenated sodium. Journal of Nuclear Materials, 1980, v. 95, p. 129 – 144.
20. Bell G.E., Abdou M.A., Tortorelli P.F. Experimental and analytical investigations of mass transport processes of ¹²Cr – ¹MoVW steel in thermally-converted lithium system. Fusion Engineering and Design, 1989, v. 8. p. 421 – 427.
21. Баландин Ю.Ф., Марков В.Г. Конструкционные материалы для установок с жидкометаллическими теплоносителями. Л.: Судпромгиз, 1961, 208 с.
22. Кунин Л.Л., Маликова Е.Д., Чапъжников Б.А. Определение кислорода, углерода, азота и водорода в щелочных и щелочноземельных металлах. М.: Атомиздат, 1972, 176 с.

References

1. 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.
2. Rucker D. J. Fuels and materials development program quarterly progress report for period ending December 31, 1968, Compiled by P. Patriarca, Report of Oak Ridge National Laboratory ORNL-4390, Oak Ridge, Tennessee, USA, May 1969. Alkali-Metal Corrosion Studies, pp. 85 – 112.
3. Rucker D. J. Fuels and materials development program quarterly progress report for period ending September 30, 1968, Compiled by P. Patriarca W. O. Harms, Report of Oak Ridge National Laboratory ORNL-4350, Oak Ridge, Tennessee, USA, February 1969. Alkali-Metal Corrosion Studies, pp. 85 – 138.
4. Rucker D. J. Fuels and materials development program quarterly progress report for period ending June 30, 1968, Compiled by P. Patriarca W. O. Harms, Report of Oak Ridge National Laboratory ORNL-4330, Oak Ridge, Tennessee, USA, November 1968. Alkali-Metal Corrosion Studies, pp. 75 – 150.
5. Lupis C.H.P. Chemical thermodynamics of materials. New York : North Holland, 1983, 581 p.
6. Stecura S. Solubilities of vanadium, titanium, and zirconium in liquid potassium. Report NASA TN D-5093. 1969, 19 p.
7. Saboungi M.-L., Caveny D., Bloom I. et al. The coordination cluster theory: Extension to multicomponent systems. Metallurgical Transactions A. 1987, vol. 18A, pp. 1779 – 1783.
8. Paderin S.N., Filippov V.V. *Teoriya i raschety metallurgicheskikh sistem i protsessov* [Theory and calculations of metallurgical systems and processes]. Moscow, MISIS Publ., 2002, 334 p.

9. Kaufman L., Bernsteyn Kh. *Raschet diagramm sostoyaniya s pomoshchyu EVM* [Computer calculation of phase diagrams]. Moscow, Mir publ., 1972, 326 p.
10. Krasin V.P. Application of Solution Models for the Prediction of Corrosion Phenomena in Liquid Metals. Liquid Metal Systems: Material Behavior and Physical Chemistry in Liquid Metal Systems 2. N.Y.: Plenum. 1995, pp. 305 – 308.
11. Krasin V.P., Soyustova S.I., Lyublinsky I.E. Koordinatsionno-klasternaya model dlya rascheta konstanty Siverts rastvorov vodoroda v rasplavakh sistemy Pb – Bi – Li. Perspektivnye materialy [Coordination-cluster model to calculate Sieverts constants for hydrogen solutions in Pb – Bi – Li melts]. *Perspektivnye materialy - Advanced materials*. 2010, no. 3, pp. 38 – 43.
12. Krasin V.P., Soyustova S.I. Analiz vzaimodeystvy v rasplavakh Na-Nb-O s pomoshchyu koordinatsionno-klasternoy modeli [Analysis of Na-Nb-O melts interaction by coordination-cluster model]. *Perspektivnye materialy - Advanced materials*. 2013, no. 8, pp. 40 – 44.
13. Ostrovsky O.I., Grigoryan V.A., Vishkarev A.F. *Svoystva metallicheskih rasplavov* [Properties of metal melts]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1988, 304 p.
14. Schuhmann R. Solute interactions in multicomponent solutions. Metallurgical Transactions B. 1985, vol. 16, no. 12, pp. 807 – 813.
15. Kuzin A.N., Lyublinsky I.E., Beskorovayny N.M. *Raschet liny likvidusa v sistemakh shchelochnoy metall – perekhodny metall so storony shchelochnogo metalla. Raschety i eksperimentalnye metody postroyeniya diagramm sostoyaniya* [Calculation of liquidus lines in alkali metal – transition metal systems from alkali metal side. Calculations and experimental methods of diagrams constructing]. Moscow, Nauka Publ., 1985, pp. 113 – 118.
16. Zhang J., Kapernick R. Oxygen chemistry in liquid sodium–potassium systems. Progress in Nuclear Energy. 2009, vol. 51, pp. 614 – 623.
17. Natesan K. Influence of nonmetallic elements on the compatibility of structural materials with liquid alkali metals. Journal of Nuclear Materials. 1983, vol. 115, no. 3, pp. 251 – 262.
18. Jacob K.T., Alcock C.B. Quasichemical equations for oxygen and sulphur in liquid binary alloys. Acta Metallurgica. 1972, vol. 20, no. 2, pp. 221 – 232.
19. Cavell I.W., Nicholas M.G. Some observations concerned with the formation of sodium chromite on AISi 316 exposed to oxygenated sodium. Journal of Nuclear Materials. 1980, vol. 95, pp. 129-144.
20. Bell G.E., Abdou M.A., Tortorelli P.F. Experimental and analytical investigations of mass transport processes of ¹²Cr – ¹MoVW steel in thermally-converted lithium system. Fusion Engineering and Design. 1989, vol. 8, pp. 421 – 427.
21. Balandin Yu.F., Markov V.G. *Konstruksionnye materialy dlya ustanovok s zhidkometallicheskimy teplonositelyami* [Structural materials for installations with liquid metal coolants]. Leningrad, Sudpromgiz Publ., 1961, 208 p.
22. Kunin L.L., Malikova Ye.D., Chapyzhnikov B.A. *Opredeleniye kisloroda, ugleroda, azota i vodoroda v shchelochnykh i shchelochnozemelnykh metallakh* [Determination of oxygen, carbon, nitrogen, and hydrogen in alkali and alkaline earth metals]. Moscow, Atomizdat Publ., 1972, 176 p.

Статья поступила в редакцию 28.01.2014 г.

Семенов 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, старший научный сотрудник, начальник отдела, НИЯУ МИФИ, доцент, специалист в области инженерно-физических и материаловедческих проблем термоядерной и космической энергетики. E-mail: lyublinski@yandex.ru

Красин Валерий Павлович — ФГБОУ ВПО “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, 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.

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

Потапова Антонина Евгеньевна — ОАО “Красная звезда” (г. Москва), старший научный сотрудник, специалист в области инженерно-физических проблем космической энергетики.

Compatibility of vanadium alloys with molten sodium – potassium eutectic composition

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

Using equations of coordination cluster model the calculations of temperature dependence of vanadium solubility in molten sodium – potassium eutectic composition with different oxygen content have been carried out in the temperature range 400 – 800 °C. It is shown that the effect of oxygen impurity on vanadium solubility is more pronounced at lower temperatures. To evaluate the possibility of practical use of V – Ti – Cr alloys in contact with molten Na – K, corrosion tests of V – 4 Ti – 4 Cr alloy were conducted in eutectic Na-K melt in static isothermal conditions at temperatures 600 and 800 °C and duration of 200 and 500 hours. The experiments have shown that the V – 4 Ti – 4 Cr alloy has a high corrosion resistance in Na – K eutectic composition in the static isothermal conditions.

Keywords: coordination cluster model, the Gibbs – Duhem equation, vanadium alloys, molten sodium-potassium

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. 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 reserch worker.