

Коррозионная стойкость сплавов V – Ga и V – Ti – Cr в литии

**И. В. Боровицкая, И. Е. Люблинский, В. В. Парамонова, С. Н. Коршунов,
А. Н. Мансурова, М. М. Ляховицкий, М. Ю. Жарков**

Исследована коррозионная стойкость в жидком литии высокой чистоты (азот и углерод менее $1 \cdot 10^{-3}$ масс.%) ванадиевых сплавов (V – 1,86 Ga, V – 3,4 Ga – 0,62 Si, V – 4,81 Ti – 4,82 Cr) в сравнении с чистым ванадием. Коррозионные испытания проводили в статических изотермических условиях при температуре 600 °С в течение 400 ч. Установлено, что при выдержке в литии ванадий и его сплавы практически не растворяются, причем основным механизмом их взаимодействия с жидким металлом в данном случае является перенос кислорода из исследуемых материалов в литий. Обнаружены также следы коррозионного воздействия на поверхности материалов, что выражается в появлении границ зерен и линий скольжения после выдержки сплавов в литии.

Ключевые слова: ванадиевые сплавы, коррозионная стойкость, литий.

The corrosion resistance of vanadium alloys (V – 1,86 Ga, V – 3,4 Ga – 0,62 Si, V – 4,81 Ti – 4,82 Cr) in the liquid high purity lithium (carbon and nitrogen less than $1 \cdot 10^{-3}$ wt.%) in comparison with the pure vanadium has been studied. Corrosion tests were carried out in the static isothermal conditions at the temperature of 600 °C during 400 hours. It was established that vanadium and its alloys are practically insoluble when exposed to lithium, oxygen transfer from materials into the lithium being main mechanism of their interaction with the liquid metal in this case. Traces of corrosion effect on the surface morphology after exposure to lithium were also found, resulting in the appearance of grain boundaries and slip lines.

Key words: vanadium alloys, corrosion resistance, lithium.

Введение

Для ряда концептуальных проектов термоядерных реакторов, базирующихся на комплексном использовании лития как теплоносителя и для воспроизводства трития (например, для реактора ДЕМО) в качестве основного конструкционного и функционального материала рассматриваются ванадиевые сплавы [1 – 3]. И, хотя среди них сплав V – 4Ti – 4Cr представляет наибольший интерес, разрабатывают и исследуют также другие композиции ванадиевых сплавов, в частности, сплавы системы V – Ga, где особого внимания заслуживают сплавы с небольшими добавками кремния (V – Ga – Si), который используют для повышения механических свойств [4 – 6]. Кроме того известно, что в титане, в отличие от галлия и кремния, образуется радионуклид ^{39}Ar с длительным периодом полураспада, что имеет значение при утилизации облученных сплавов.

Одним из важных свойств, определяющих в значительной мере работоспособность данного класса материалов при продолжительной эксплуатации в ТЯР, является их коррозионная стойкость в теплоносителях. Основным недостатком ванадия и сплавов на его основе является чувствительность их свойств к неметаллическим примесям (O, N, C), которые содержатся в жидких щелочных металлах [7, 8].

Цель данной работы — исследование коррозионной стойкости в литии ванадиевых сплавов V – 1,86 Ga, V – 3,4 Ga – 0,62 Si и V – 4,8 Ti – 4,82 Cr в сравнении с чистым ванадием.

Методика эксперимента

В качестве основного исходного материала при выплавке сплавов использовали ванадий марки ВНМ1, для легирования сплавов использовали

Составы и механические свойства ванадия и его сплавов

№	Состав сплавов (по хим. анализу), ат. %*	Предел текучности, $\sigma_{0,2}$, МПа	Предел прочности, σ_B , МПа	Относительное удлинение, δ , %	Относительное сужение, φ , %
1	V	225	279	23,1	98,3
2	V – 1,86 Ga	281	335	28,1	98,55
3	V – 3,4 Ga – 0,62 Si	413	454	23,5	90,6
4	V – 4,81 Ti – 4,82 Cr	411	499	25,6	97,1

*Образцы исследованных сплавов содержали примеси внедрения, масс. %: O — 0,025; N — 0,03; C — 0,021.

электролитический хром, йодидный титан, высококочистые галлий и монокристаллический кремний. Сплавы выплавляли в дуговой печи с нерасходуемым электродом в атмосфере химически чистого аргона. Составы и механические свойства исходных листовых образцов при испытаниях на растяжение при температуре 20 °С представлены в табл. 1.

Сравнивая представленные в таблице данные можно сказать, что сплав V – Ga – Si практически не уступает по своим прочностным свойствам сплаву V – Ti – Cr, сохраняя при этом высокую пластичность. Однако суммарное содержание легирующих элементов в сплаве V – Ga – Si составляет всего около 4 ат. %, а в сплаве V – Ti – Cr — 10 ат. %. Более низкий суммарный процент легирующих элементов в сплавах системы V – Ga – Si имеет положительное значение. Это особенно важно для уменьшения возникающих в процессе облучения в ядерных реакторах радиоактивных элементов — трансмутантов, поскольку их количеством и составом будет определяться общая активность сплавов и быстрота ее спада после эксплуатационного периода.

Перед проведением исследований на коррозионную стойкость материалов в литии холоднодеформированные (на ~30%) образцы в форме пластин размером не более 20 × 10 × 2 мм отжигали при 1000 °С в течение 1 ч. Поверхность материалов полировали в реактиве 20% H₂SO₄ + 80% этилового спирта.

Испытания на коррозионную стойкость проводили в статических изотермических условиях в ампулах из сплава V – 9Cr, которые заправляли литием марки ЛЭ-1 с исходным содержанием примесей азота, кислорода и углерода на уровне 0,02 – 0,03 масс. %, и затем герметизировали сваркой в атмосфере аргона. Ампулы помещали в защитные контейнеры из нержавеющей стали, которые герметизировали сваркой в атмосфере аргона и помещали в печь.

Схема проведения экспериментов приведена на рис. 1. Сначала ампулы с образцами выдерживали в позиции 1 (рис. 1) при температуре 800 °С в течение 40 ч. Образцы в этом случае находились в аргоне, а литий контактировал с геттером (Zr). При этом

содержание примесей азота и углерода в литии снижалось до уровня $<1 \cdot 10^{-3}$ масс. %.

Затем ампулы извлекали из печи, переворачивали и выдерживали в позиции 2 при температуре 600 °С в течение 400 ч. При этом образцы контактировали с литием высокой чистоты.

Твердость материалов определяли методом Викерса путем измерения микротвердости (H_{μ}) на приборе 401/402 MVD и методом непрерывного индентирования, который более известен как метод кинетической твердости [9, 10]. В первом случае измерения проводили с помощью индентора, имеющего форму квадратной алмазной пирамидки с углом у вершины 136°, при нагрузке на него $P = 50$ г на исходных образцах и на образцах, выдержанных в литии, а также на поперечных шлифах после выдержки в жидком литии. Во втором случае

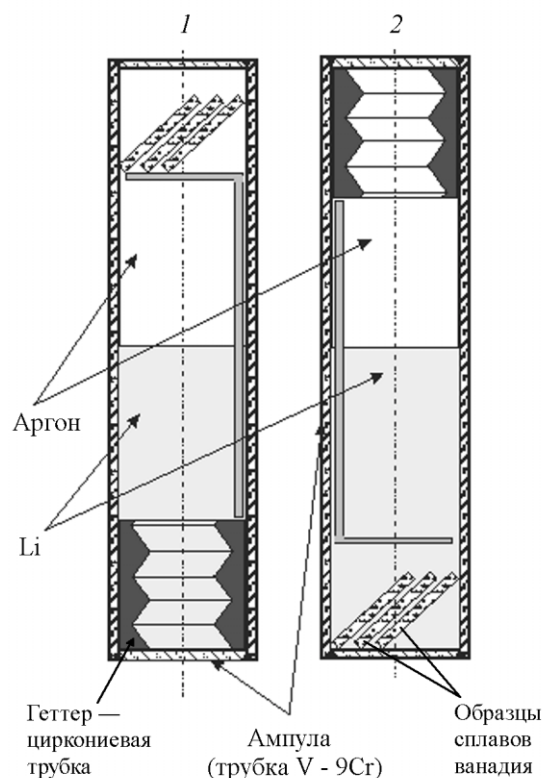


Рис. 1. Схема проведения коррозионных испытаний.

использовали прибор Nanotest, где в процессе внедрения индентора (трёхгранной алмазной пирамидки Берковича) в исследуемый материал непрерывно регистрировали нагрузку на индентор — P (в данном случае от 10 до 6000 мН) и глубину вдавливания индентора — h , что позволило анализировать поверхностный слой толщиной от 400 до 16000 нм. Далее с помощью специальной компьютерной программы (метод Оливера – Фарра [10]) диаграмма вдавливания $P = f(h)$ конвертируется в функцию твёрдость-глубина. В этом случае величина твердости, выраженная в ГПа, соответствует ее значению, измеренному на строго определенной глубине погружения индентора.

Топографию поверхности образцов исследовали до и после выдержки в литии в оптическом металлографическом микроскопе Neophot и в сканирующем электронном микроскопе JSM-35CF. Взвешивание образцов проводили на аналитических лабораторных весах ВЛР-200, точность измерения на которых составляет $5 \cdot 10^{-5}$ г.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Результаты исследования коррозионных свойств сплавов, выдержанных в литии, оцененные по данным изменения массы образцов и характеру изменения их микротвёрдости, приведены в табл. 2 и на рис. 2, 3.

Как видно из табл. 2, после выдержки в литии образцы почти всех сплавов (кроме сплава V – 1,86 Ga) имеют потерю массы в пределах от 0,28 до 0,5 мг/см². Для сплава V – 1,86 Ga наблюдается привес 0,16 мг/см². Такие значения изменения массы образцов показывают, что в условиях проведенных испытаний материалы практически не подвержены коррозии в литии [11 – 13]. Из табл. 2 также следует, что микротвёрдость поверхности образцов после выдержки в литии незначительно уменьшается по сравнению с исходным состоянием, за исключением сплава V – Ti – Cr, где твердость несколько увеличивается. Ранее при испытаниях на коррозионную стойкость в Li с более высоким содержанием примесей внедрения, также

наблюдалось образование более упрочнённого поверхностного слоя для сплавов, содержащих титан, что связывали с образованием на поверхности пленки нитрида титана [11].

Согласно [11 – 13], полученные данные являются результатом протекания трёх процессов: поглощения сплавами азота и углерода из лития; поглощения кислорода литием из сплавов; растворения компонентов сплавов в жидком литии. Поскольку растворимость ванадия и важнейших компонентов его сплавов достаточно мала (особенно, если учесть тот факт, что растворимость компонентов сплавов в литии уменьшается с понижением содержания в нем азота [11], а это как раз наш случай), то наибольшее значение имеет обмен примесями внедрения между ванадиевыми сплавами и литием. Этот процесс в основном определяется коэффициентами равновесного распределения примесей внедрения в системе жидкий металл – сплав, а также теплотами образования оксидов, нитридов, карбидов и более сложных соединений [13]. В соответствии с данными [13] коэффициент равновесного распределения кислорода в системе жидкий металл (Li) – ванадий (сплав) значительно меньше единицы, поэтому ванадий и его сплавы будут отдавать кислород литию, тем более, что оксид лития имеет более отрицательную теплоту образования, чем оксиды ванадия. В то же время коэффициент равновесного распределения азота в этой системе значительно превышает единицу, и он будет поглощаться сплавом, что согласуется с теплотами образования нитридов лития, ванадия и легирующих элементов сплава. Увеличение микротвёрдости образцов после выдержки в литии в основном обусловлено их насыщением примесями азота, так как насыщение ванадиевых сплавов азотом идёт приблизительно в шесть раз активнее, чем углеродом [12]. При этом одновременно имеет место перенос кислорода (диффузионная подвижность которого на порядок выше, чем азота) из материалов в литий, что приводит к очистке сплавов от кислорода и вызывает снижение микротвёрдости и уменьшение массы. Таким образом, данные, представленные в табл. 2 (уменьшение массы образцов и снижение

Таблица 2

Изменение веса мишеней и микротвердости поверхностных слоев ванадия и его сплавов, выдержанных в Li при 600 °С в течение 400 ч

№	Состав сплавов, ат.%	Изменение массы, мг/см ²	$H_{ц}$, МПа, ($P = 50$ г)	
			исходный	После коррозионных испытаний
1	V	–0,28	1000	770
2	V – 1,86 Ga	+0,16	1230	1120
3	V – 3,4 Ga – 0,62 Si	–0,5	1860	1580
4	V – 4,81 Ti – 4,82 Cr	–0,44	1730	1810

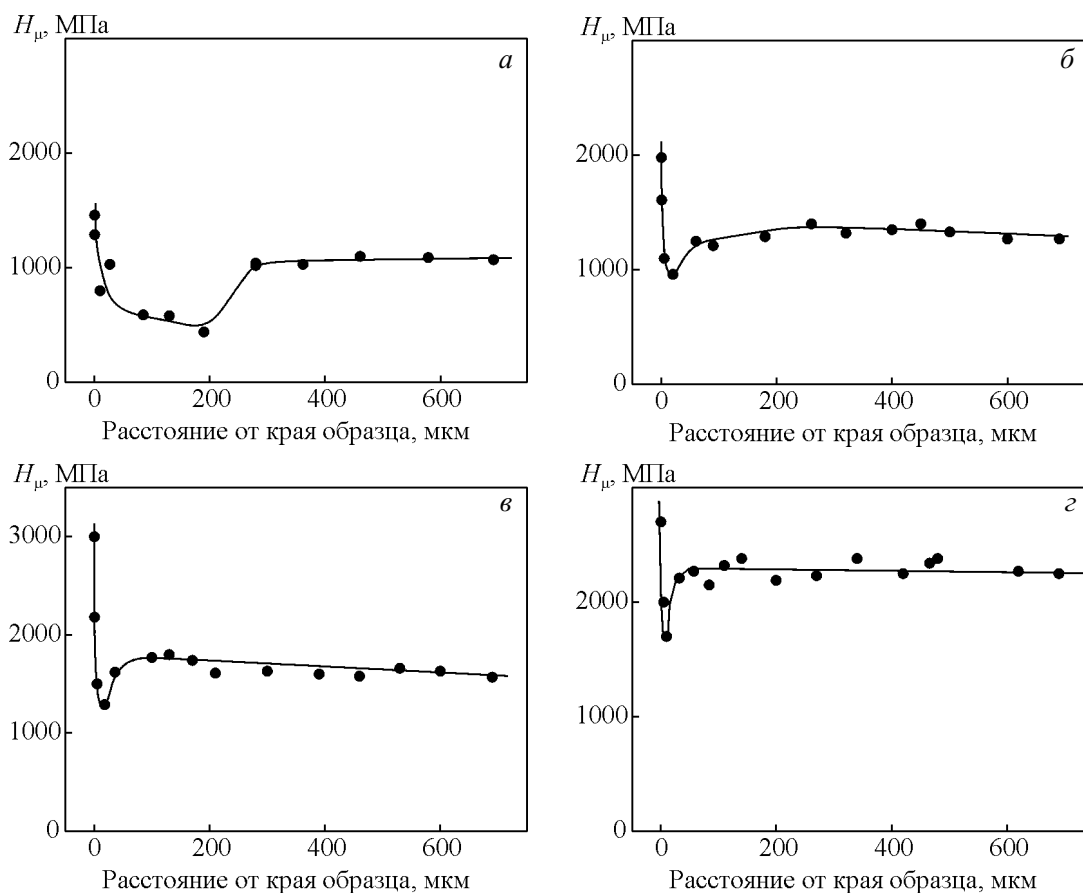


Рис. 2. Распределения микротвердости по поперечному сечению образцов ванадия и его сплавов после выдержки в Li 600 °С, 400 ч: а – V; б – V – 1,86 Ga; в – V – 3,4 Ga – 0,62 Si, з – V – 5 Ti – 5 Cr.

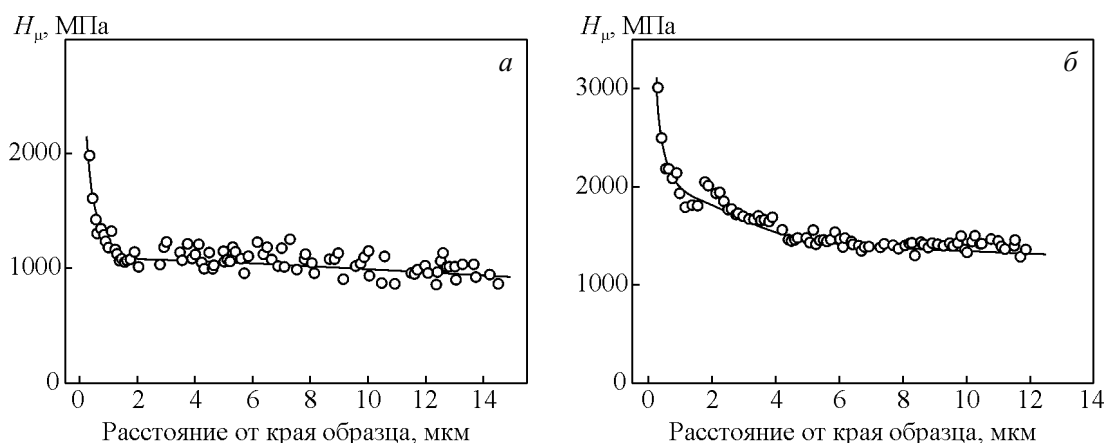


Рис. 3. Распределение кинетической твердости по глубине поверхностного слоя сплавов: V-1,86Ga (а), V-3,4Ga-0,62Si (б) после коррозионных испытаний в литии при температуре 600 °С в течение 400 ч.

микротвёрдости), свидетельствуют о незначительном насыщении поверхности образцов азотом и углеродом, что, вероятно, связано с их низким содержанием в литии, а также о том, что основным процессом, происходящим при взаимодействии исследуемых

материалов с жидким литием высокой чистоты, в наших экспериментах является перенос кислорода из металла в жидкий литий.

Коррозионную стойкость исследованных сплавов, с учётом отмеченных процессов, можно оценить

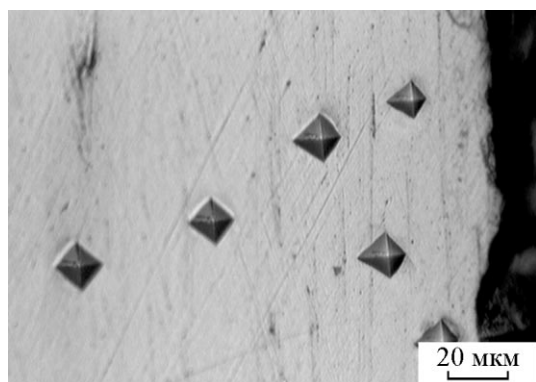


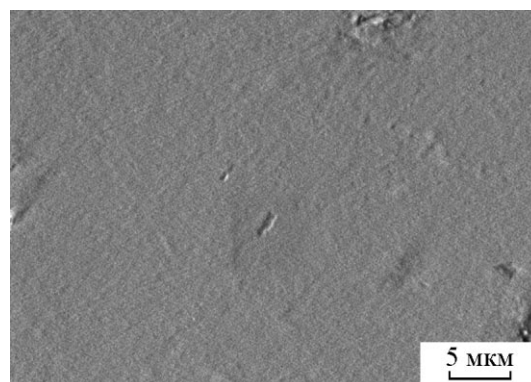
Рис. 4. Искажение формы отпечатков от алмазной пирамидки вблизи края образца V – 5 Ti – 5 Cr после испытаний в Li при 600 °С, 400 ч.

не только по изменению массы образцов, но и по уровню их поверхностного насыщения примесями внедрения. Степень насыщения примесями оценивали по изменениям микротвёрдости в поверхностных слоях мишеней. На рис. 2 представлены результаты измерения H_{μ} по поперечному сечению различных образцов, полученные с помощью микротвердомера 401/402 MVD. Стоит отметить, что первые три точки на этих распределениях для V и сплавов получены с помощью прибора Nanotest (о чём подробнее будет сказано далее). На полученных кривых можно наблюдать зону с пониженной микротвердостью, причем её протяженность колеблется от 30 до 50 мкм для сплавов и достигает ~200 мкм для ванадия.

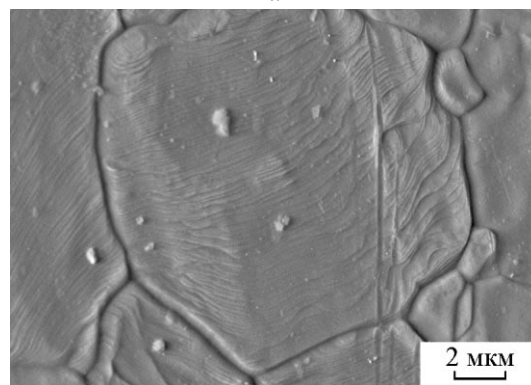
Типичные распределения H_{μ} в поверхностных слоях толщиной до 20 мкм, полученные на приборе Nanotest, представлены на рис. 3.

Анализ рис. 3 показывает, что в узкой приповерхностной зоне для всех исследуемых образцов наблюдается повышенная микротвердость, связанная, по-видимому, с образованием тонкой, плотной пленки (типа оксидов, карбидов, оксинитридов и т. д.). Ее образование может быть вызвано взаимодействием на поверхности встречных потоков примесей внедрения друг с другом, с ванадием и другими компонентами сплавов. Можно предположить, что на этой глубине еще заметную роль играет поглощение сплавами азота и углерода, тогда как на больших глубинах будет преобладать процесс отдачи ванадием кислорода литию. За этой зоной следует область с пониженной микротвердостью, что, вероятно, обусловлено уходом из нее кислорода (рис. 2).

При измерениях микротвердости по поперечному сечению у края образцов наблюдалось



a



б

Рис. 5. Типичные топографии поверхности образцов V – 5 Ti – 5 Cr до (а) и после (б) выдержки в Li при температуре 600°С, в течение 400 ч.

искажение формы отпечатков от индентора (рис. 4), что не позволяло точно определить данным методом значения H_{μ} на глубинах менее 20 мкм. Поэтому на распределениях твёрдости на рис. 2 для первых трех точек были использованы значения H_{μ} , полученные на приборе Nanotest. Искажённые формы отпечатков подтверждают высокие значения твёрдости в слое толщиной менее 20 мкм, полученные с помощью метода непрерывного индентирования (рис. 3).

При исследовании топографии поверхности выдержанных в литии материалов обнаружены также следы коррозионного воздействия лития, выражающиеся в появлении границ зёрен и линий скольжения, которые появляются, возможно, из-за напряжений, возникающих в поверхностных слоях сплавов при образовании оксинитридной пленки (рис. 5).

Выводы

1. По изменению массы образцов установлено, что исследованные материалы (V, V – 1,86 Ga, V – 3,4 Ga – 0,62 Si и V – 5 Ti – 5 Cr) практически не подвержены растворению в литии высокой чистоты при температуре 600°С и выдержка 400 ч.

2. Показано, что основным процессом при взаимодействии исследуемых сплавов с жидким литием высокой чистоты (содержание примесей азота и углерода $<1 \cdot 10^{-3}$ масс.%) является перенос содержащегося в них кислорода в литий.

3. Показано, что ванадиевый сплав с добавкой кремния (V – 3,4 Ga – 0,62 Si) по коррозионной стойкости в литии практически не уступает сплаву V – 5 Ti – 5 Cr, что подтверждает перспективность его исследования и дальнейшей разработки в качестве конструкционного и функционального материала в ядерной энергетике.

4. Коррозионное воздействие лития на морфологию поверхности исследуемых материалов выражается в проявлении границ зерен и появлении линий скольжения.

Работа выполнена при поддержке проекта по программе фундаментальных исследований ОХНМ РАН “Создание новых металлических, керамических стекло-, полимерных и композиционных материалов”, проект “Радиационно-стойкие малоактивируемые конструкционные металлические материалы для ядерной энергетики”.

Литература

1. Субботин М.К., Курбатов Д.К., Филимонова Е.А. Обзор состояния исследований демонстрационных термоядерных реакторов в мире. ВАНТ, сер. Термоядерный синтез, 2010, вып. 3, с. 55 – 74.
2. Chen J.M., Chernov V.M., Kurtz R.J., Muroga T. Overview of the vanadium alloy researches for fusion reactors. Proceeding of 14th International Conference on Fusion Reactors Materials (7 – 12 September 2009, Sapporo, Japan). Journal of Nuclear Materials. 2011, v. 417, p. 289 – 294.
3. Юхильчук А.А. Актуальные задачи тематики “Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами”. ВАНТ, сер. Термоядерный синтез, 2009, вып. 3, с. 49 – 55.
4. Иванов Л.И., Дедюрин А.И., Савватеев Н.Н., Боровицкая И.В. Перспективы применения сплавов системы ванадий-галлий в термоядерной энергетике. Перспективные материалы, 1995, № 5, с. 37 – 40.
5. Dediurin A.I., Platon Yu.M., Zakharova M.I., Borovitskaja I.V., Artemov N.A. Effect of neutron irradiation on swelling, elastic modulus and thermal conductivity of V – Ga alloys. Journal of Nuclear Materials, 1998, v. 258 – 263, p. 1409 – 1413.
6. Иванов Л.И., Платов Ю.М., Дедюрин А.И., Боровицкая И.В., Люблинский И.Е., Вертков А.В., Колотов В.П. Исследование малоактивируемых сплавов для ядерной энергетике на основе диаграммы состояния V – Ga – Si. Перспективные материалы, 2005, № 1, с. 31 – 36.
7. Елисеєва О.И. Взаимодействие ванадиевых сплавов с жидким натрием в статических условиях. ВАНТ, сер. Термоядерный синтез, 2011, вып. 2, с. 3 – 20.
8. Евтихин В.А., Люблинский И.Е., Коржавин В.М. Жидкий литий и ванадиевые сплавы в проекте ИТЕР. Перспективные материалы, 1995, № 6, с. 38 – 42.
9. Головин Ю.И. Наноиндентирование и его возможности. М.: Машиностроение, 2009, 312 с.
10. Oliver W.C., Pharr G.M. An improved technique for determination hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. J. Mater. Res., 1992, v. 7, no. 6, p. 1564 – 1583.
11. Михайлов В.Н., Евтихин В.А., Люблинский И.Е., Вертков А.В., Чуманов А.Н. Литий в термоядерной и космической энергетике XX I века. М.: Энергоатомиздат, 1999, 527 с.
12. Люблинский И.Е. Литий в энергетическом термоядерном реакторе. ВАНТ. сер. Термоядерный синтез, 2006, с. 3 – 26.
13. Дедюрин А.И., Люблинский И.Е., Боровицкая И.В. Коррозионная стойкость в литии сплавов V – Ga. Металлы, 1998, № 3, с. 71 – 74.

Статья поступила в редакцию 12.02.2014 г.

Боровицкая Ирина Валерьевна — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, специалист в области металловедения. E-mail: sytr@imet.ac.ru.

Люблинский Игорь Евгеньевич — Открытое акционерное общество “Красная Звезда”, кандидат технических наук, начальник отдела, доцент Национального исследовательского университета МИФИ, специалист в области инженерно-физических и материаловедческих проблем атомной энергетике. E-mail: lyublinski@yandex.ru.

Парамонова Валентина Владимировна — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, научный сотрудник, специалист в области металловедения. E-mail: symp@imet.ac.ru.

Коришунов Сергей Николаевич — Федеральное государственное бюджетное учреждение Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, кандидат физико-математических наук, руководитель лаборатории, специалист в области физико-химических и радиационных проблем материаловедения. E-mail: skorshun@nfi.kiae.ru.

Мансурова Анжелика Николаевна — Федеральное государственное бюджетное учреждение Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, специалист в области физико-химических и радиационных проблем материаловедения. E-mail: ang.2008@mail.ru

Ляховицкий Марк Матвеевич — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, старший научный сотрудник, кандидат технических наук, специалист в области теплофизики, материаловедения и молекулярной акустики. E-mail: mark.oldmark@gmail.com.

Жарков Михаил Юрьевич — Открытое акционерное общество “Красная Звезда”, ведущий инженер, аспирант МИЭМ НИУ ВШЭ, специализируется в области инженерно-физических проблем атомной энергетики. E-mail: MG-dist@yandex.ru.