

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

С.А. Никулин
С.Н. Вотинков
А.Б. Рожнов

Ванадиевые сплавы для ядерной энергетики

Монография



ИЗДАТЕЛЬСКИЙ ДОМ

Москва 2014

УДК 669.292
Н65

Рецензент

д-р техн. наук, проф. *С.В. Добаткин*
(ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН)

Никулин, С.А.

Н65 Ванадиевые сплавы для ядерной энергетики : моногр. /
С.А. Никулин, С.Н. Вотинков, А.Б. Рожнов. – М. : Изд. Дом
МИСиС, 2014. – 206 с.
ISBN 978-5-87623-766-8

В монографии изложены сведения о ванадии и его сплавах – перспективных для использования в ядерной энергетике. Рассмотрен комплекс физико-механических, коррозионных свойств, радиационной стойкости ванадиевых сплавов, рассматриваемых в качестве конструкционных материалов (КМ) твэлов и других элементов активной зоны реакторов на быстрых нейтронах в различных условиях эксплуатации, в том числе в условиях облучения при повышенных температурах в контакте с жидкометаллическим теплоносителем. Особое внимание уделено сплавам ванадия системы V–Ti–Cr, а также многослойным материалам на основе сплавов V–4 %Ti–4 % Cr и V–10 % Ti–5 % Cr, плакированных ферритной коррозионностойкой сталью (типа X17), как материалов, наиболее удовлетворяющих предъявляемым требованиям для работы в активной зоне быстрых реакторов нового поколения. Кроме сведений о свойствах данных сплавов приводятся технологические основы производства изделий из них. Отмечены преимущества ванадиевых сплавов в сравнении с другими материалами и анализируются перспективы их использования в ядерной энергетике.

Монография может быть полезна научным сотрудникам, занимающимся исследованиями и разработкой конструкционных материалов, работникам промышленности, интересующимся вопросами производства и применения ванадиевых сплавов, а также аспирантам и студентам, специализирующимся в области материаловедения и технологии материалов.

УДК 669.292

ISBN 978-5-87623-766-8

© С.А. Никулин,
С.Н. Вотинков,
А.Б. Рожнов, 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
Введение.....	7
Список сокращений	10
1. Ванадий и его сплавы	11
1.1. История открытия. Общие сведения	11
1.2. Физико-химические свойства ванадия и его сплавов	13
1.3. Легирование ванадия и свойства ванадиевых сплавов.....	13
1.3.1. Диаграммы состояния	15
1.3.2. Влияние легирования на физические свойства.....	18
1.3.3. Влияние легирования на кратковременные механические свойства	25
1.3.4. Ползучесть и длительная прочность	37
1.3.4.1. Определение характеристик ползучести и длительной прочности	37
1.3.4.2. Ползучесть и длительная прочность ванадиевых сплавов	43
1.4. Влияние примесей на механические свойства сплавов ванадия	50
1.4.1. Влияние кислорода, азота, углерода.....	50
1.4.2. Влияние водорода	54
1.4.2.1. Растворимость водорода в ванадии и образование водородсодержащих фаз	54
1.4.2.2. Водородное охрупчивание.....	56
2. Ванадиевые сплавы для активной зоны атомных реакторов	64
2.1. Ядерно-физические свойства	64
2.2. Влияние облучения на структуру и механические свойства сплавов.....	71
2.2.1. Радиационное охрупчивание и распухание конструкционных материалов	75
2.2.2. Изменение структуры и свойств ванадиевых сплавов при облучении	79
2.2.2.1. Структура и механические свойства.....	79
2.2.2.2. Радиационное распухание	92
2.2.2.3. Радиационная ползучесть	98

2.3. Коррозионная стойкость. Взаимодействие с жидкометаллическим теплоносителем и топливом	100
2.3.1. Механизмы взаимодействия с ЖМТ	100
2.3.2. Коррозия в натрии и других ЖМТ.....	104
2.3.3. Коррозия в других средах	106
2.3.4. Совместимость сплавов ванадия с топливными композициями.....	111
2.4. Перспектива использования ванадиевых сплавов в ядерной энергетике	112
3. Технологические основы получения изделий из ванадиевых сплавов	121
3.1. Получение ванадия и его сплавов	121
3.1.1. Виды ванадийсодержащего сырья	121
3.1.2. Основные способы извлечения ванадия из сырья	125
3.1.3. Получение феррованадия	128
3.1.4. Получение металлического ванадия и его сплавов	130
3.1.5. Краткая характеристика мирового рынка ванадия	138
3.1.6. Области применения ванадия и его сплавов	142
3.2. Деформационно-термическая обработка ванадиевых сплавов	144
3.3. Получение многослойных металлических материалов на основе ванадиевых сплавов	150
3.3.1. Основы производства слоистых металлических материалов	150
3.3.2. Получение изделий из трехслойного материала «сталь–ванадиевый сплав–сталь»	167
3.4. Сварка ванадиевых сплавов.....	183
3.5. Охрана труда при производстве ванадия	189
Библиографический список	193

Предисловие

Выбор авторами темы монографии, посвященной ванадиевым сплавам, обусловлен необходимостью создания новых конструкционных материалов для ответственных изделий активной зоны атомных энергетических реакторов на быстрых нейтронах, способных работать в режиме замкнутого топливного ядерного цикла. Ванадиевые сплавы при условии их защиты от коррозии в жидком металле, являются перспективными материалами для таких применений. В связи с дальнейшим развитием атомной энергетики России на основе включения в энергетический комплекс реакторов на быстрых нейтронах нового поколения, анализ современного состояния знаний в области материаловедения ванадия является весьма своевременным.

Монография включает три основные главы: первая посвящена общим сведениям о ванадии и сплавах на его основе; во второй главе обсуждаются свойства ванадиевых сплавов, важных для их работы в активной зоне атомных реакторов; в третьей главе описываются технологические основы получения сплавов ванадия и изделий на их основе, включая технологию получения тонкостенных трехслойных труб на основе ванадиевых сплавов и коррозионно-стойких сталей для оболочек твэлов реакторов на быстрых нейтронах.

В монографии изложены сведения о комплексе физико-механических, коррозионных свойств, радиационной стойкости ванадиевых сплавов, рассматриваемых в качестве конструкционных материалов элементов активной зоны (прежде всего, твэлов) реакторов в различных условиях эксплуатации, в том числе, в условиях облучения при повышенных температурах в контакте с жидкометаллическим теплоносителем. Особое внимание уделено сплавам ванадия системы V–Ti–Cr, а так же многослойным материалам на основе сплавов V–4 % Ti–4 % Cr и V–10 % Ti–5 % Cr, защищенных ферритной коррозионностойкой сталью (типа X17), как материалов в наибольшей степени удовлетворяющих предъявляемым требованиям для работы в активной зоне БР нового поколения. Кроме сведений о свойствах данных сплавов представлены технологические основы производства изделий из них.

В монографии использованы как результаты современных исследований по ванадиевым сплавам, опубликованные в последние годы, так и уникальные сведения о них, опубликованные много лет назад в

СССР и за рубежом, но практически не вошедшие в современные отечественные и зарубежные обзоры, что делает данную монографию особенно ценной и интересной для современного поколения ученых и специалистов.

В монографии приводится достаточно много интересных и полных данных о радиационных свойствах ванадиевых сплавов, что в монографиях по ванадию, опубликованных более 30 лет назад, освещалось крайне недостаточно. Также большое внимание уделяется технологическим основам получения изделий из ванадиевых сплавов и анализируется опыт и последние достижения в этом направлении.

Авторы монографии признательны коллегам-специалистам из многих организаций, работающих в области реакторного материаловедения, принимавших участие в совместных со специалистами НИТУ «МИСиС» работах по созданию и исследованию материалов для атомной энергетики. Коллектив авторов также выражает большую благодарность аспиранту кафедры металловедения и физики прочности НИТУ «МИСиС» Т.А. Нечайкиной за помощь в подготовке данной монографии.

Введение

Значительные природные ресурсы ванадия, уникальный комплекс физико-химических и механических свойств делают его перспективным для создания конструкционных материалов (КМ) различного назначения.

В монографиях и публикациях, посвященных тугоплавким металлам и сплавам ванадия, изданных в России и за рубежом [1–8] в 60–80-х годах прошлого века, отмечались наиболее перспективные области применения ванадиевых сплавов – атомная, авиационная и ракетная техника, технические сверхпроводники. Сегодня ванадий широко используется во всем мире в металлургии в качестве легирующего элемента при производстве качественных сталей. На основе ванадия созданы материалы для первой стенки термоядерного реактора (ТЯР) и технических сверхпроводников. Однако использование ванадиевых сплавов в ядерной технике, несмотря на их уникальный комплекс свойств (высокую радиационную стойкость, жаропрочность и др.) крайне ограничено.

Интерес к ванадиевым сплавам как материалам для ядерной энергетики объясняется тем, что наиболее важными свойствами ванадия являются низкое сечение захвата быстрых нейтронов, высокая радиационная стойкость и высокое сопротивление ползучести при температурах до 700 °С. Однако использование сплавов ванадия в качестве материала элементов активных зон, в частности оболочек теплоделяющих элементов (ТВЭлов), реакторов на быстрых нейтронах (БР) оказалось проблематичным из-за ряда особенностей их свойств в различных условиях работы, в том числе, связанных с низкой коррозионной стойкостью в жидкометаллических средах «реакторной» частоты из-за катастрофического растворения в присутствии кислорода в теплоносителе. Так, эксперименты в Англии и СССР показали полную непригодность ванадиевых сплавов для работы в реакторах с натриевым теплоносителем [9, 10]. Лишь в конце 80-х годов прошлого века отмечено возобновление серьезного интереса к ванадиевым сплавам, используемым в качестве КМ для ТЯР [10–13]. В 1990–2000-е годы ванадиевые сплавы, в частности сплавы системы V–Ti–Cr, активно исследовались в связи с проблемами создания ТЯР и ядерных установок космического назначения. Этот интерес был обусловлен тем, что ванадиевые сплавы являются единственным материалом, удовлетво-

ряющим критерию спада наведенной активности, т.е. являются «малоактивируемыми сплавами» [14–16].

Развитие ядерной энергетики на современном этапе требует создания и ввода в эксплуатацию нового поколения ядерных энергетических реакторов, прежде всего, БР. Включение таких реакторов в общий атомный энергетический комплекс России позволит на практике реализовать технологии замкнутого ядерного топливного цикла (ЗЯТЦ), обеспечить потребности страны в энергоресурсах и повышение эффективности использования природного урана и отработавшего ядерного топлива.

Вовлечение в топливный цикл ядерной энергетики реакторов на быстрых нейтронах требует создания твэлов, обладающих соответствующими служебными характеристиками. Ключевой становится проблема создания КМ оболочек твэлов, который должен обладать комплексом механических и технологических свойств, совместимостью с теплоносителем и топливным материалом, а также стабильностью свойств при нейтронном облучении. Комплекс свойств выбранного материала должен гарантировать возможность изготовления высококачественных особо тонкостенных труб и других полуфабрикатов, комплектующих твэлы, поглощающие элементы (пэлы) и тепловыделяющая сборка (ТВС), а также возможность массового изготовления надежных изделий. Одной из ключевых задач является создание КМ для ответственных элементов активной зоны реакторов нового поколения, поскольку для обеспечения работы реакторов в режиме ЗЯТЦ требуется достижение существенно более высокого выгорания топлива в сравнении с достигнутым в настоящее время уровнем.

Новые эксплуатационные условия составных частей активных зон (прежде всего повышенные рабочие температуры оболочек твэлов – более 700 °С при уровне накопления радиационных повреждений более 150 сна) требуют повышения требований к КМ.

В качестве КМ в активной зоне БР нашли широкое применение аустенитные и феррито-мартенситные стали.

Совокупность возникающих в реакторных условиях явлений – вакансионного распухания и охрупчивания, радиационной ползучести – ограничивает работоспособность применяемых реакторных сталей и не позволяет обеспечить требуемые значения глубоких выгораний и при этом гарантировать надежную работу активной зоны в ЗЯТЦ.

Возросшие требования показывают необходимость создания новых КМ, способных обеспечить требуемые эксплуатационные харак-

теристики конструктивных элементов активных зон (прежде всего, твэлов), для работы в условиях БР нового поколения.

Несмотря на относительно большой объем накопленных исследователями экспериментальных данных о свойствах ванадиевых сплавов, многие аспекты исследований их свойств применительно к созданию КМ и технологий промышленного производства из них изделий (в частности, тонкостенных труб для оболочек твэлов) для использования в ядерной энергетике, остаются мало изученными.

Основные общие данные о физико-химических свойствах ванадия и других тугоплавких металлов, о характере взаимодействия ванадия с другими элементами, его сплавах и областях применения опубликованы в монографиях российских ученых Е.М. Савицкого, В.В. Барона, Ю.В. Ефимова, Г.С. Бурханов, К.Б. Поваровой [1, 2], вышедших в свет более трех десятилетий назад. За рубежом, несмотря на значительный интерес к этим материалам для ядерной энергетике наиболее обобщенные данные о ванадии опубликованы лишь в немногочисленных работах [3, 6, 8, 11].

Сегодня, как и 30 лет назад, приоритет в области разработки и исследований ванадиевых сплавов для ядерной энергетике остается за российскими учеными.

Это обстоятельство побудило авторов впервые обобщить результаты исследований ванадиевых сплавов как перспективных КМ для ядерной энергетике. Приведенный в книге сравнительный анализ комплекса свойств ванадиевых сплавов и многослойных материалов на их основе со свойствами других КМ, уже широко применяемых и предлагаемых к использованию для элементов активной зоны реакторов, показывает перспективность использования ванадиевых сплавов для оболочек твэлов БР, работающих в режиме ЗЯТЦ.

Перспективность сплавов ванадия для этих применений отмечена экспертами в разработанных по заданию ГК «Росатом» Технологических дорожных картах «Комплекс мероприятий по обеспечению конструкционными материалами проектов БР нового поколения (в период до 2030 г.)» в 2009 г. и «Мероприятия по совершенствованию существующих и созданию новых конструкционных материалов и технологий производства изделий из них для активных зон БР нового поколения» в 2010 г.

Список сокращений

- КМ – конструкционный материал
- БР – реактор на быстрых нейтронах
- ТЯР – термоядерный реактор
- ЗЯТЦ – замкнутый ядерный топливный цикл
- ВТРО – высокотемпературное радиационное охрупчивание
- НТРО – низкотемпературное радиационное охрупчивание
- ЖМТ – жидкометаллический теплоноситель
- ТВЭЛ – тепловыделяющий элемент
- ПЭЛ – поглощающий элемент
- ТВС – тепловыделяющая сборка
- РАО – радиоактивные отходы
- ВДП – вакуумная дуговая печь
- ЭЛП – электронно-лучевая печь

1. Ванадий и его сплавы

1.1. История открытия. Общие сведения

Ванадий (V) – химический элемент V группы периодической таблицы Д.И. Менделеева под номером 23 с атомной массой ~ 50,75 был открыт в 1830 г. шведским химиком Н. Сефстромом. Причастными к этому открытию следует считать и мексиканского химика А. Дель Рио, а также немецкого химика Ф. Вёлера и шведского химика Й. Берцелиуса. Впервые металлический ванадий был выделен английским химиком Г. Роско в 1869 г.

Й. Берцелиус в письме к Ф. Вёлеру от 28 января 1831 г. рассказал историю открытия ванадия. История эта оказалась довольно необычной и не последнюю роль в ней сыграла характерная отличительная способность элемента – это его способность образовывать соли, окрашенные в самые различные цвета [17].

В Мексике, близ селения Цимапан, были найдены залежи свинцовой руды и в 1801 г. образец ее попал в руки профессора минералогии из Мехико А. Дель Рио. Исследователь, будучи неплохим аналитиком, изучил образец и пришел к выводу, что в нем содержится новый металл, похожий на хром и уран. Затем А. Дель Рио получил несколько соединений металла, каждое было окрашено по-своему. Поразившись этому обстоятельству, ученый предложил для нового элемента название «панхромий» (от греческого слова, означающего «окрашенный в разные цвета», но вскоре изменил его на другое – «эритроний» – соответствующее греческое слово означает «окрашенный в красный цвет»). Причиной послужило то, что многие соли нового элемента приобретали при нагревании красную окраску. Имя А. Дель Рио было малоизвестно европейским химикам, и, услышав о его результатах, они отнеслись к ним с сомнением. Да и сам мексиканский минеролог потерял уверенность. Изучая эритроний далее, он фактически «закрыл» свое открытие, заявив, что этот элемент просто-напросто хромат свинца. И в Европу был отправлен текст новой статьи А. Дель Рио, озаглавленной «Открытие хрома в свинцовой руде из Цимапана». Ее образец проанализировал в 1809 г. А. Колле-Декоти из Парижа и подтвердил ошибочное мнение мексиканского профессора. Ошибочное потому, что А. Дель Рио действительно открыл ванадий.

Трудно установить причины его неуверенности в достигнутых результатах. В 1832 г. после вторичного обнаружения ванадия А. Дель Рио писал в учебнике по минералогии, что наблюдавшийся им некогда металл был вовсе не хромом, а ванадием. Но честь открытия ванадия принадлежит не А. Дель Рио, а шведскому химику Н. Сефстрему.

Это он выделил из железной руды, добытой в руднике Таберг, небольшое количество нового элемента, но тем самым Н. Сефстрем доставил немалое огорчение Ф. Вёлеру. Незадолго до того, как открытие нового элемента было предано гласности, Ф. Вёлер изучал ту самую свинцовую руду из Цимапана, в которой 30 лет назад А. Дель Рио обнаружил эритроний. Ф. Вёлер, как сообщил он в письме Ю. Либиху 2 января 1831 г., уже нашел в этой руде кое-что новое. Однако, работая с парами фтороводорода, Ф. Вёлер отравился и на несколько месяцев прекратил всякую деятельность. Можно представить себе его досаду, когда он узнал об открытии Н. Сефстрема. Й. Берцелиус утешал своего коллегу и друга. Он писал, что химик, открывший способ искусственного получения органического вещества (Ф. Вёлер синтезировал мочевины. — *Авт.*), вполне может отказаться от притязаний на приоритет открытия нового элемента, поскольку можно открыть десять неизвестных элементов при такой же затрате ума. Й. Берцелиус и Н. Сефстрем дали новому элементу название «ванадий» (в честь древнескандинавской богини красоты Ванадис). На русском языке название «ванадий» было введено в употребление Г.Й. Гессом. Ф. Вёлер между тем довел до конца свое исследование мексиканской руды и окончательно доказал, что в ней содержится именно ванадий, а не хром, как полагал А. Дель Рио. Впоследствии этот минерал получил название «ванадинит» и был обнаружен в разных частях Земли. Й. Берцелиус и Н. Сефстрем продолжили изучение ванадия, причем они пришли к выводу об аналогии ванадия с хромом. Они же безуспешно пытались приготовить элемент в металлическом состоянии. Одно время казалось, что ученые принимали за металл либо оксид ванадия, либо его нитрид. Завершающий этап в открытии ванадия связан главным образом с деятельностью английского химика Г. Роско. В 1860-х годах он детально изучил химию ванадия и показал, что этот элемент не является аналогом хрома и урана. Напротив, считал он, ванадий, с одной стороны, подобен ниобию и танталу, а с другой – во многом похож на элементы группы фосфора. В 1869 г. Г. Роско сумел приготовить металлический ванадий. Работы этого ученого высоко

ценил Д.И. Менделеев, считая, что они сыграли важную роль в подготовке открытия Закона периодичности.

1.2. Физико-химические свойства ванадия и его сплавов

Ванадий, как и его соседи по VA группе периодической системы – ниобий и тантал, имеет объемно-центрированную кубическую (ОЦК) кристаллическую решетку с параметром решетки $a = 0,3024$ нм. Температура плавления ванадия $1917\text{ }^\circ\text{C}$ – самая низкая для металлов из «тугоплавкой группы». Природный ванадий состоит из двух изотопов V_{51} (99,75 %) и V_{50} (99,25 %). Искусственно получены радиоактивные изотопы ванадия, важнейший из них V_{48} имеет период полураспада $T_{1/2} = 16$ дней.

В табл. 1.1 представлены физические свойства ванадия и некоторых других тугоплавких металлов, при сравнении с которыми ванадий имеет ряд особенностей: относительно малый удельный вес, малые коэффициент термического расширения, модуль Юнга (E) и сдвига (G), но более высокие значения коэффициентов Пуассона (μ) и теплопроводности (χ).

Следует отметить, что в различных источниках существует большой разброс значений указанных характеристик, связанный с «чистотой» ванадия по примесям внедрения (главным образом по кислороду, водороду, азоту). Например, коэффициент Пуассона колеблется от 0,26 до 0,36 [5, 18, 19]. Этот факт необходимо учитывать при анализе свойств сплавов на основе ванадия.

1.3. Легирование ванадия и свойства ванадиевых сплавов

Относительно высокая температура плавления ванадия, слабая температурная зависимость модулей упругости, высокие значения энергии активации самодиффузии, малое сечение захвата быстрых нейтронов, хорошая совместимость с жидкометаллическим теплоносителем и ядерным топливом позволяют создавать сплавы на основе ванадия – перспективные для использования в активной зоне реакторов на БР.

Для использования ванадия в качестве КМ и обеспечения комплекса требуемых свойств его необходимо легировать.

Сравнительные характеристики атомных и физических свойств металлов

Характеристика металла	Металлы									
	V	Nb	Ta	Mo	W	Ti	Cr	Fe		
Атомный номер	23	41	73	42	74	22	24	26		
Атомная масса, а.е.м.	50,942	92,906	180,948	95,94	183,85	47	51,996	55,84		
Атомный объем, $10^6 \text{ см}^3/\text{моль}$	8,35	10,83	10,88	9,42	9,54	10,8	7,23	7,09		
Атомный радиус, нм	1,34	1,45	1,46	1,39	1,41	0,145	0,128	0,126		
Кристаллическая решетка	ОЦК	ОЦК	ОЦК	ОЦК	ОЦК	ОЦК	ОЦК	ОЦК	ОЦК	ГЦК
Параметр решетки, нм	0,302	0,329	0,331	0,315	0,316	$a = 0,295$ $c = 0,468$	0,288	$a = 0,286$ $c = 0,364$		
Электроотрицательность	1,6	1,23	1,5	2,16	2,3	1,5	1,6	$a = 2,40$ $c = 1,7$		
Температура плавления, °С	1917	2487	2996	2610	3410...3380	1670	1900	1535		
Температура кипения, °С	3392	4742	5458	5687	5900	3169	2200	2872		
Температура рекристаллизации, °С	900	1150	1350	1200	1500	600	450	900		
Плотность (25 °С), кг/м ³	6100	8600	16 600	10 200	19 300	4510	7200	7870		
Коэффициент терм. расширения, $10^{-6}, 1/^\circ\text{C}$	8,7...9,6	7,1...8,3	6,3...6,7	5,1...5,8	4,4...4,6	8,5	7,0	12,5		
Теплопроводность (600 °С), Вт/(м·К)	33	63	67	117	125	20	89	80		
Модуль сдвига G , ГПа	47	37,5	7	122	135	35...53	73...110	82		
Модуль Юнга E , ГПа	140	97	185	325	400	112	290	210		
Коэффициент Пуассона μ	0,36	0,39	0,35	0,30	0,29	0,3	–	0,243...0,31		
Микроскопическое сечение захвата тепловых нейтронов, 10^{-24} см	4,5	1,1	21,3	2,5	19,2	5,6	2,9	2,8		

Требования к свойствам особенно высоки, когда сплавы ванадия рассматриваются для работы в качестве КМ элементов активных зон БР (прежде всего твэлов). Безопасная работа таких элементов в реакторах нового поколения для работы в режиме ЗЯТЦ должна быть гарантирована при температурах оболочек твэлов более 600...650 °С и при уровне накопления радиационных повреждений более 150 сна.

В таких условиях КМ должны обладать:

- высокой прочностью и стабильностью механических свойств при циклическом изменении температуры и рабочих механических напряжений;
- высокой стойкостью к воздействию агрессивных сред;
- высокой радиационной стойкостью, т.е. минимальной склонностью к радиационным повреждениям: охрупчиванию, распуханию, ползучести;
- достаточной технологичностью изготовления оболочки твэл (деформируемость, свариваемость и т.п.) в условиях промышленного производства.

Обеспечение всех перечисленных свойств требует комплексного подхода к выбору легирующих элементов при создании сплавов ванадия.

1.3.1. Диаграммы состояния

Тугоплавкие металлы, как правило, легируют в целях либо уменьшения склонности к хрупкому разрушению при пониженных температурах, либо повышения прочностных характеристик, особенно жаропрочности.

Как известно, сходство межатомных расстояний (диаметров атомов в кристаллической решетке) и электронных формул способствует образованию твердых растворов. Это нашло свое выражение в давно сформулированных требованиях выбора легирующих элементов: совпадение благоприятного объемного фактора с благоприятным электрохимическим фактором Юм–Розери, сходство волновых функций валентных электронов и числа так называемых свободных электронов [20].

Атомный радиус элемента является одной из основных характеристик, определяющих его поведение в сплавах и соединениях. Сходство или различие атомных радиусов в значительной степени определяется сходством или различием электронного строения.

Радиус атома ванадия ($1,34 \text{ \AA}$) незначительно отличается от радиуса атомов многих других элементов (рис. 1.1), поэтому он является эффективным растворителем для большинства металлических элементов, что позволяет получить сплавы на его основе с разнообразными свойствами. Параметр решетки твердого раствора на основе ванадия при легировании другими элементами может, как увеличиться, так и уменьшиться (рис. 1.2). Следует отметить, что большинство легирующих добавок упрочняет ванадий [5, 6, 15, 20, 21].

Ванадий, как и другие тугоплавкие металлы, чаще всего легируют тугоплавкими же металлами VA и VIA групп Периодической системы. Эти элементы расположены достаточно близко в Периодической системе и поэтому, имея близкие атомные радиусы, преимущественно образуют между собой непрерывные ряды твердых растворов или ограниченные растворы большой протяженности. В табл. 1.2 приведены значения растворимости различных элементов в ванадии [21]. Ванадий образует непрерывные ряды твердых растворов с α -железом, β -титаном, ниобием, танталом, хромом, молибденом и вольфрамом [23], поэтому именно эти элементы наиболее подходят для легирования ванадия.

Таблица 1.2

Растворимость элементов в ванадии [7, 23]

Элемент	Растворимость при 1000 °С, %	Элемент	Растворимость при 1000 °С, %	Элемент	Растворимость при 1000 °С, %
Nb, Cr, Mo, W	100	Al, Au	28	Hf	2
Ti	95	Pt	25	Si	0,5...2,5
Re	85	Sn	18	Be, N	1
Mn	52	Ga	12...13	Mg	0,8
Fe, Ir, Os	36...38	Co	8	B	0,43
Ru	35	Cu	7,5	C	0,1
Ta	27...35	Ni	7	O	0,1
Pd	30	Zr	6		

На рис. 1.3 [22] показаны диаграммы состояния систем ванадия с основными элементами, используемыми для его легирования. Из табл. 1.2 и рис. 1.3 видно, что в системах V–Ti, V–W, V–Cr существует широкая область твердых растворов и это позволяет создавать однофазные сплавы.

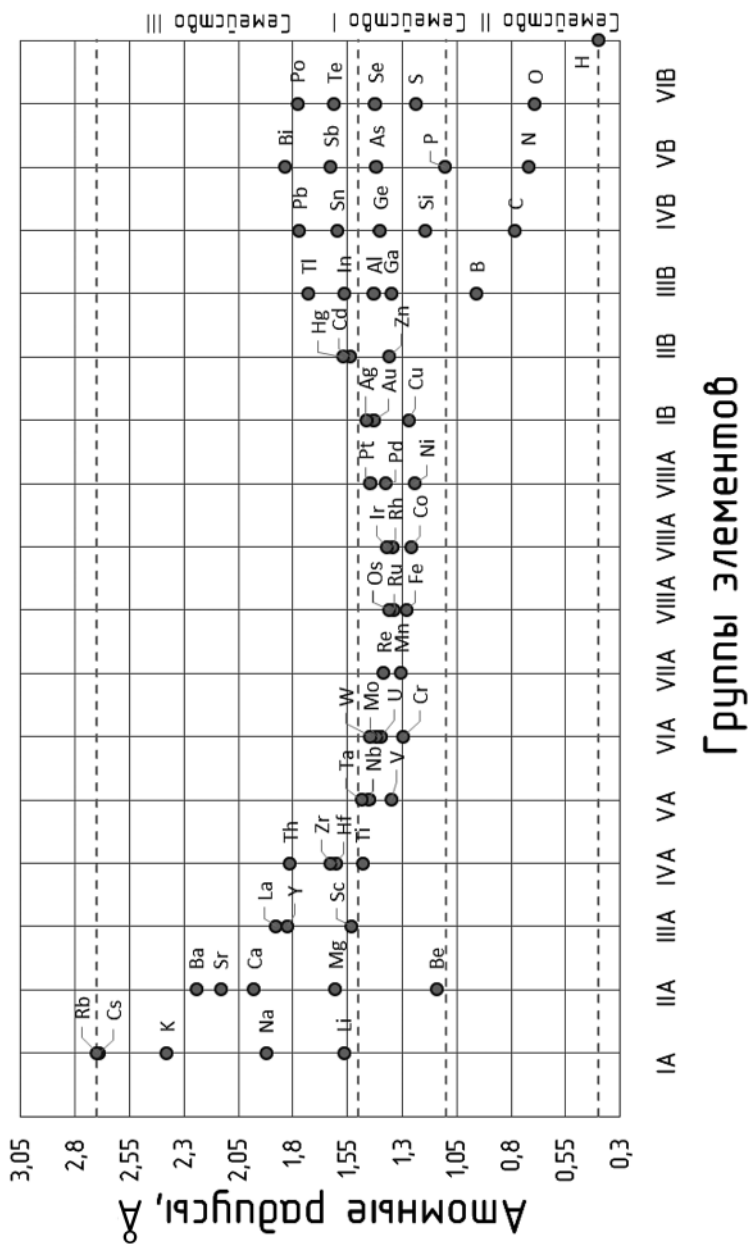


Рис. 1.1. Атомные радиусы химических элементов

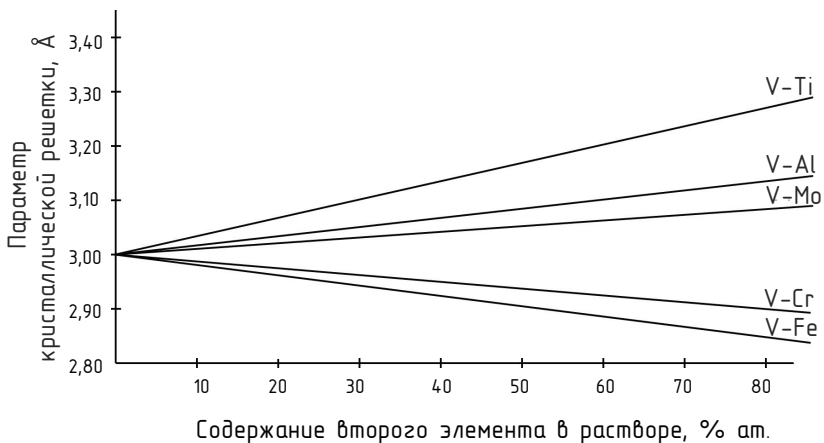


Рис. 1.2. Параметры кристаллической решетки некоторых твердых растворов на основе ванадия [21]

В связи с проблемами ядерной энергетики интерес к ванадию и возможным сплавам на его основе возник во второй половине XX в. (в силу его ядерно-физических и физико-механических свойств). Разработка и исследования сплавов на основе ванадия, практически, сосредоточилась на сплавах системы V–Ti–Cr, так как только сплавы этой системы могут удовлетворять требованиям, предъявляемые к КМ предполагаемых и использованных в активной зоне высокотемпературных ядерных реакторов и ТЯР. Поэтому в дальнейшем обсуждаются данные, касающиеся в первую очередь сплавов этой системы.

1.3.2. Влияние легирования на физические свойства

Наиболее важными физическими характеристиками КМ для оболочек твэлов и других деталей активной зоны являются: поперечное сечение поглощения нейтронов; плотность; теплопроводность (и электропроводность); температура плавления (а также температура рекристаллизации – разупрочнения); температура кипения, упругость пара; коэффициент термического расширения; теплоемкость; аллотропия и объемные изменения при фазовых превращениях.

Анализируя влияние элементов на физические свойства ванадия, следует иметь в виду следующие моменты.

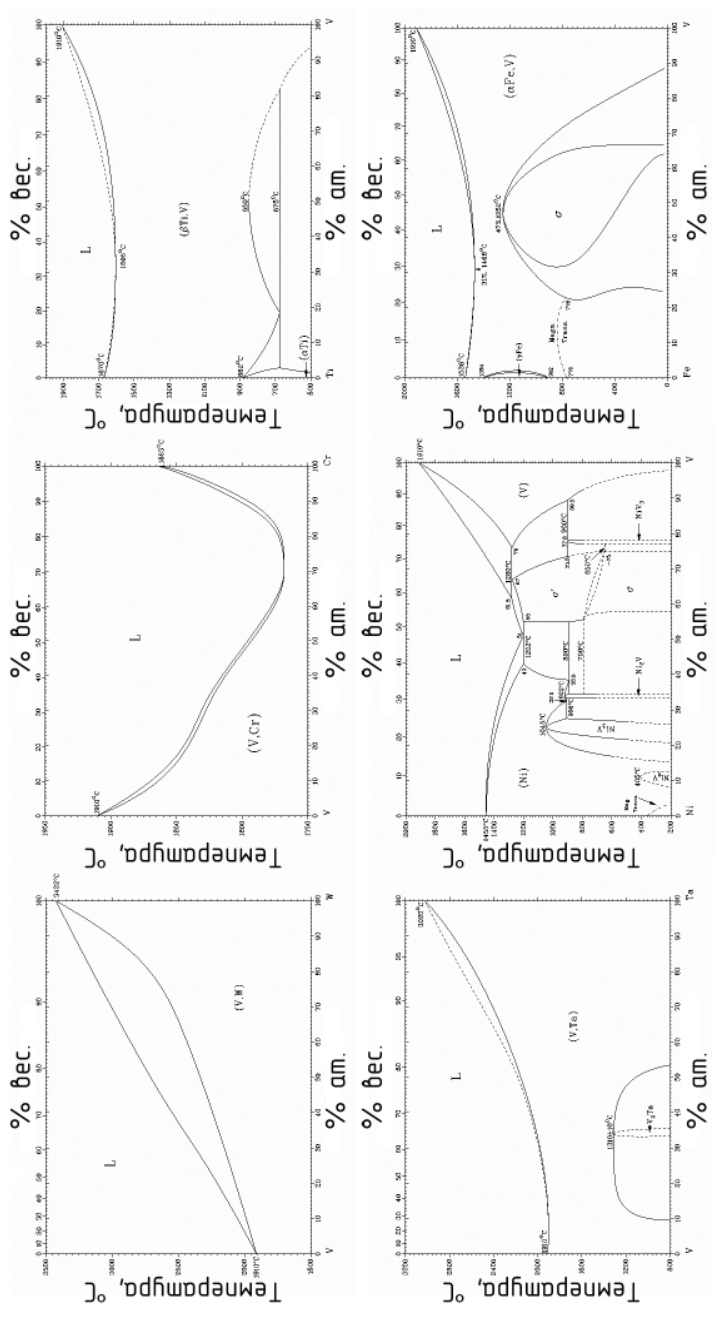


Рис. 1.3. Диаграммы состояния систем ванадия с основными элементами используемыми для его легирования

В связи с тем что величины поперечных сечений поглощения быстрых нейтронов у большинства металлов близки по абсолютной величине и на порядки меньше, чем соответствующие сечения для тепловых нейтронов, чаще говорят о сечениях для тепловых нейтронов.

Плотность КМ атомных реакторов оценивается так же, как и любых КМ: чем она меньше, тем легче, дешевле и удобнее в эксплуатации детали и конструкции из них.

Высокая теплопроводность материалов твэлов необходима во всем диапазоне рабочих температур. Необходимо также иметь представление об изменении теплопроводности по мере роста дозы облучения материала в реакторе.

Электропроводность сама по себе не представляет существенного интереса для реакторостроения, однако экспериментально она определяется гораздо проще и быстрее, чем теплопроводность. Измерение электропроводности может использоваться на практике для ориентировочного определения теплопроводности в силу наличия количественной взаимосвязи между электро- и теплопроводностью чистых металлов и сплавов (соотношение Видемана – Франца-Лоренца, согласно которому $\lambda/\sigma t = \text{const} = L$, где L – число Лоренца, равное $(2...3) \cdot 10^{-8}$ Вт·Ом/°C² для металлов и $(2,5...3,5) \cdot 10^{-8}$ Вт·Ом/°C² для сплавов), где λ – теплопроводность, σ – предел текучести, t – температура [19, 20].

Температура плавления является важнейшей характеристикой материала, так как с одной стороны она определяет возможный диапазон его рабочих температур, а с другой – позволяет в какой-то степени предвидеть поведение материала оболочки твэла в аварийной ситуации прекращения обтекания его теплоносителем. С температурой плавления связан температурный интервал рекристаллизации, определяющий температурный диапазон разупрочнения материала.

Наряду со значениями температуры плавления материалов большую роль играют температуры аллотропических превращений у тех металлов, которым свойственна аллотропия. При аллотропическом (фазовом) превращении происходит изменение объема, которое может вызвать большие напряжения и деформации в материале. Обычно температура такого превращения является верхней границей практической применимости материала. Кроме того, при перестройке кристаллической решетки изменяются механические свойства металла, например, может резко уменьшаться его прочность и пластичность. Если деталь из такого металла находится под напряжением, при-