

УДК 621.315.612:553.65

ИСПЫТАНИЕ СТОЙКОСТИ КОРУЦДОВОЙ КЕРАМИКИ В ЖИДКОМ СПЛАВЕ КАЛИЯ С ПАТРИЕМ

*Н. И. Колосова, Ф. Я. Харитонов, Г. И. Циблина,
Н. С. Костюков, В. П. Голубев*

Приводится краткий обзор стойкости различных изоляционных материалов в среде жидких щелочных металлов. Изложены результаты исследований по разработке технологии изготовления образцов из керамических материалов с высоким содержанием Al_2O_3 . Описываются испытания изготовленных образцов в жидком сплаве калия с натрием при температурах 400 и 700° С.

Применение жидкометаллических теплоносителей в энергетических установках связано с рядом сложных проблем, многие из которых до настоящего времени не нашли достаточно полного решения. Одной из этих проблем является выбор конструкционных материалов для работы при высоких температурах в парах и расплавах щелочных металлов [1—6].

В ряде случаев бывает необходимо электроизолировать отдельные узлы установок. Наличие электроизоляционных материалов, обладающих высокой механической прочностью и стойкостью в среде щелочных металлов, существенно расширило бы возможности измерительной аппаратуры, применяемой при эксплуатации установок с жидкометаллическими теплоносителями.

Коррозионная стойкость керамических материалов в среде щелочных металлов зависит от химического и фазово-минералогического состава, а также от их структуры [2]. Большинство керамических материалов состоит из стеклофазы и кристаллической фазы.

В проведенных ранее исследованиях наблюдавшееся разрушение стекол при температуре свыше 500° под действием натрия и калия объясняется [3—6] присутствием в стеклах окислов кремния и других легко восстановимых окислов (Fe_2O_3 , PbO , ZnO и др.). Известно, что для протекания реакций между компонентами достаточно, чтобы выделение тепла было большим, чем 1 ккал/г-ат, так как $T\Delta S < 1$ ккал/г-ат в связи с тем, что значение ΔS обычно меньше трех энтропийных единиц на 1 г-атом [7].

Ориентировочные данные относительно поведения высокоогнеупорных окислов можно получить, сопоставляя теплоту образования окисла огнеупора с теплотой образования окисла щелочного металла. Если теплота образования окисла металла, для Na_2O равная 99,5 ккал/г-ат, меньше теплоты образования огнеупорного окисла, то возможно восстановление огнеупорного материала расплавленным металлом [8]. Воздействие на керамические материалы при высокой температуре расплавленного натрия [9] оценивалось визуально (табл. 1).

В ряде других работ показано, что фарфор разрушается под действием натрия и калия. Устойчивыми в тех же средах при температуре 800° С оказываются изделия из Al_2O_3 , ZrO_2 и MgO [4]. Взаимодействие калия с Al_2O_3 начинается при температурах выше 800° С, в этих же условиях изделия из ZrO_2 не реагируют с калием [10]. Образцы из окиси магния (монокристалл) показали удовлетворительную стойкость в натрии при 816° С в течение 100 час. Глубина коррозии таких образцов была равной 0,025 мм, изменение веса 2%, изменение размера 1%. Хорошие результаты получены также при испытании образцов из шпинели $MgAl_2O_4$ и окиси самария (21% пористости) в течение 1000 час., а также образцов (пористостью 10%) из редкоземельных окислов (45—49,5% Sm_2O_3 , 22,5—

Таблица 1

Материал	Условия испытания		Изменение веса образцов, %	Вид образцов после испытаний	Степень коррозии
	т-ра, °С	время выдерживания, час.			
MgO (пористость 12%)	940	168	+1,2	Образцы разбухают	Сильная
MgO (монокристалл)	925	168	-0,02	Поверхность чистая	Практически не корродировали
Al_2O_3 (пористость 6%)	940	168	—	Образцы распадаются	Сильная
Al_2O_3 (синтетический сапфир)	900	168	-1,0	Поверхность чистая	Небольшая
Шпинель синтетическая ($MgO \cdot 3,5 Al_2O_3$)	925	168	-100,0	Образцы полностью растворились	
Двуокись циркония (пористость 23%)	890	168	-100,0	Образцы разрушились	

27% Gd_2O_3 , остальное — другие редкоземельные окислы) в течение 500 час. [11].

Отмечена высокая коррозионная стойкость образцов из окиси бериллия, полученных горячим прессованием, в среде жидкого натрия при температурах 655—815° С. Испытания в экспериментальном авиационном реакторе в потоке медленно текущего натрия [12] при 600° С показали стойкость очень плотной и хорошо спекшейся окиси бериллия. Описаны случаи, когда окись бериллия в этих условиях разрушалась [13].

Корундовая керамика является материалом с весьма высокими диэлектрическими, механическими и термическими свойствами. Чистоокисная глиноземистая керамика состоит в основном из кристаллической фазы (корунда) и незначительной части стекловидной фазы или другого кристаллического вещества вследствие наличия примесей (минерализаторов) в исходном сырье или введения добавок модификаторов. Характер кристаллизации этого основного вещества, размеры отдельных кристаллов и сочетание их с примесями или стекловидным веществом и определяют важнейшие свойства корундового материала.

Существующие способы спекания корундовых изделий имеют тот недостаток, что часто приводят к ухудшению диэлектрических свойств, прочности при повышенных температурах, коррозионной стойкости и других свойств. Наиболее ценным сочетанием свойств обладает чистый корунд с минимальным содержанием примесей или содержащий незначительные количества некоторых добавок (MgO , TiO_2 , Cr_2O_3).

Исходные материалы и технология изготовления образцов для испытания

С целью сравнительного изучения стойкости корундовых материалов в сплаве натрия — калия были выбраны три массы на основе глинозема: 1) с добавкой 3% борного стекла, соответствующего эвтектике системы $\text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (материал ГБ-7); 2) с добавкой 0,6% окиси магния (корундовый микролит МК, известный в промышленности как минералокерамика ЦМ-332), 3) из окиси алюминия, без добавок (материал А-1).

В качестве исходного материала был использован технический глинозем Г-00 по ГОСТ 6912-54 с содержанием Al_2O_3 99,4%, а в качестве основных примесей 0,53% окислов щелочных металлов и 0,06% Fe_2O_3 .

Таблица 2

Химический состав и микроструктура корундовых материалов

Материал	Химический состав, %						
	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	B_2O_3	Na_2O
ГБ-7 *	97,09	0,92	0,08	0,90	—	0,92	0,09
Микролит **	99,34	0,05	—	0,03	0,58	—	следы
А-1 ***	99,74	0,05	—	—	0,08	—	0,10

* Мелкозернистая, преобладающий размер зерен 3 — 10 мк. Показатель преломления корунда $N_g = 1,769$, $N_p = 1,746$, стекла 1,510. Размер пор 3 — 5 мк. Количество стеклофазы около 10 — 15%.

** Мелкозернистая, однородная. Кристаллы корунда и прожилки стекла. Средний размер кристаллов корунда 3 — 6 мк. Показатель преломления $N_g = 1,760$, $N_p = 1,746$. Количество стеклофазы около 3%.

*** Однородная. Крупные кристаллы корунда ($N_p = 1,754$, $N_g = 1,760$) размером от 6 — 10 до 30 — 45 мк. Тонкие прожилки стекла с $N = 1,583$ около 1%.

Для приготовления материалов микролита и А-1 глинозем подвергался предварительному обжигу в слабовосстановительной среде пламенной печи при температуре 1450—1500°С с выдержкой при конечной температуре 2 часа, а для материала ГБ-7 предварительно смешивался всухую в течение 6 час. с добавкой 1% борной кислоты.

Для приготовления материала А-1 обожженный глинозем подвергался мокрому помолу в течение 60 час. в шаровой мельнице с корундовой футеровкой без добавок, а для микролита — с добавкой химически чистого шестиводного хлористого магния из расчета 0,6% MgO в материале. Материал ГБ-7 изготовлялся из 97 вес.% обожженного с борной кислотой глинозема и 3% стекла, сваренного при 1200°. Совместный помол глинозема и стекла производился всухую в шаровой мельнице с корундовой футеровкой мелющими телами из микролита.

Изготовление образцов для испытаний из трех выбранных масс производилось известным методом горячего литья под давлением из термопластичных шликеров. Для приготовления литейных шликеров из указанных масс в порошкообразные смеси вводились добавки поверхностноактивных веществ — олеиновой кислоты и воска по 0,5—1,0%, а также парафина. Суммарное содержание связки в микролите и А-1 составило около 15%, а в материале ГБ-7 — около 11%.

Отливка образцов из вакуумированных шликеров производилась на литейной установке при следующих параметрах литья: температура шликера от 65 до 80°С, давление сжатого воздуха 2,5—3,5 ат, время выдержки от 30 до 60 сек.

Частичное удаление связки и утильный обжиг образцов, изготовленных методом горячего литья, осуществляли в засыпке из глинозема при

1300° С, остаточное содержание связки не превышало 1,0%. Образцы из материала ГБ-7 обжигались до плотного состояния при 1540° С, остальные — при 1750° с выдержкой во всех случаях 1 час. Химический состав и микроструктура исследованных материалов приведены в табл. 2.

Для оценки степени воздействия указанной среды до и после испытаний по единой методике определялись следующие свойства керамических образцов: водопоглощение, объемный вес, удельный вес, пористость (открытая, закрытая, общая), предел прочности при статическом и ударном изгибе и вес образцов. Определялись также термостойкость, коэффициент линейного расширения, удельное объемное электрическое сопротивление и электрическая прочность образцов до испытаний. Определения водопоглощения и объемного веса производились по ГОСТ 2409-53 методом гидростатического взвешивания с точностью до $\pm 0,01$ г/см³, удельный вес определялся пикнометрическим методом по ГОСТ 2211-43.

Общая, открытая и закрытая пористости определялись расчетом, исходя из данных, полученных для водопоглощения, удельного и объемного весов. Определение предела прочности при статическом изгибе производилось в соответствии с методикой ГОСТ 5458-64 по схеме трех точек при расстоянии между опорами 50 мм на образцах диаметром 7 ± 1 мм и длиной 65—70 мм на разрывной машине РМ-500, при ударном — на таких же образцах на маятниковом копре МК-0,5; измерения удельного объемного электрического сопротивления и коэффициента линейного термического расширения производились по ГОСТ 5458-64.

Термическая стойкость оценивалась на цилиндрических образцах диаметром и высотой 30 ± 2 мм и диаметром внутреннего отверстия 10 ± 1 мм, величиной перепада температур (воздух — вода), при котором на образцах появлялись трещины, обнаруживаемые прокраской в растворе эозина.

Содержание основных компонентов сплава определялось перхлоратным методом [14, 15] в бутиловом спирте. Исходный сплав содержал 79% К и 21% Na, содержание кислорода 0,1 вес. %.

Результаты испытаний керамических материалов в жидком сплаве калия с натрием

Часть образцов из керамических материалов, представлявших собой цилиндрические стержни диаметром 6—7 мм и длиной 60—70 мм, после испытаний в заданных условиях извлекалась, промывалась в абсолютированном спирте и сушилась.

По истечении 35 час. испытаний при 400° С образцы из материала ГБ-7 характеризуются потерей веса 0,06%, снижением прочности на 20% и величиной водопоглощения в среднем 0,03%.

Свойства образцов из корундовых материалов микролита и А-1, содержание стеклофазы в которых не превышает 3%, практически не изменились после испытаний в аналогичных условиях: потеря веса 0,03%, снижение прочности 5%, водопоглощение отсутствует. По результатам предварительных испытаний были выбраны в качестве более устойчивых материалов микролит и А-1.

Свойства образцов из указанных материалов до и после испытаний в жидком сплаве калия с натрием при температуре 700° С в течение 400 час. приведены в табл. 3. Видно, что образцы характеризуются водопоглощением в пределах 0,03—0,04%, открытой пористостью 0,12—0,14%. Прочность при статическом изгибе образцов снизилась примерно на 10%, по-видимому, в результате происходящих структурных изменений. Об этом свидетельствует тот факт, что потеря веса образцов после испытаний весьма невелика — не превышает 0,01%, т. е. роль химического взаимодействия (растворение) фактически ничтожна. Преобладающим, вероят-

Свойства образцов из корундовых материалов до и после испытаний
в жидкометаллическом сплаве калия с натрием при 700°С в течение 400 час

Показатель	Микролит		А-1	
	до испытаний	после испытаний	до испытаний	после испытаний
Водопоглощение, %	0,00	0,03	0,00	0,04
Объемный вес, г/см ³	3,90	3,72	3,92	3,58
Удельный вес, г/см ³	3,98	3,98	3,98	3,98
Пористость, %:				
общая	2,07	6,54	1,50	10,00
открытая	0,00	0,12	0,00	0,14
закрытая	2,07	6,42	1,50	9,86
Предел прочности при изгибе:				
статическом, кг/см ²	3200	3000	3300	3100
ударном, кгс/см ²	3,5	2,8	3,8	3,2
Термостойкость, °С (перенос температур (воздух — вода))	180	—	180	—
Коэффициент линейного термического расширения в интервале 20—40°С, α·10 ⁶	6,7	—	7,2	—
Удельное объемное электрическое сопротивление при 100°С, ом·см	>2·10 ¹¹	—	>2·10 ¹¹	—
Электрическая прочность, кВ/мм	28	—	30	—

но, является механизм диффузионного старения керамики в агрессивной среде — предмет специального исследования.

Полученные предварительные результаты статических испытаний позволяют сделать заключение о пригодности корундовых материалов микролита и А-1 для изготовления коррозионно стойких деталей электровводов, длительно эксплуатируемых в расплаве Na и K при температуре 700°С.

Описанным выше методом горячего литья под давлением из корундового микролита были изготовлены образцы изделий, которые в настоящее время испытываются в динамических условиях в жидкометаллическом сплаве калия с натрием.

Научно-исследовательский институт высоких температур

Поступила в редакцию
22 X 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. Жидкометаллические теплоносители (Пер. с англ. под ред. А. Е. Шейндлина). ИЛ, 1958.
2. П. А. Андреев, А. В. Канаев, Е. Д. Федорович. Жидкометаллические теплоносители ядерных реакторов. Судпромгиз, 1959.
3. Ю. И. Остроушко, П. Н. Бучихин и др. Литий, его химия и технология. Атомиздат, 1960.
4. А. Ф. Алабышев, К. Я. Грачев и др. Натрий и калий. Госхимиздат, 1959.
5. Ф. И. Шамрай. Литий и его сплавы. Изд-во АН СССР, 1952.
6. Д. Н. Полубоярипов и др. Огнеупоры, № 2, 1964.
7. Б. Ф. Ормонт. Структура неорганических веществ. Гостехтеоретиздат, 1950.
8. А. Н. Новиков. сб. «Физико-химические основы керамики». Промстройиздат, 1956.
9. E. Reed. J. Amer. Chem. Soc., 37, № 3, 146, 1954.
10. С. Г. Тресвятский, А. М. Черепанов. Высокоогнеупорные материалы и изделия из окислов. Metallurgia, 1964.
11. Металловедение реакторных материалов, кн. II. Конструкционные материалы и технологии ТВЭЛов. Госатомиздат, 1962.
12. Металловедение реакторных материалов, кн. III. Материалы замедлителя, отражателя и регулирующих устройств. Госатомиздат, 1962.
13. П. П. Будников, Р. А. Беляев. Ж. прикл. химии, 33, № 9, 1960.
14. L. Silverman, M. Shideler. Anal. Chem., 27, 1660, 1955.
15. В. Ф. Гиллебранд, Г. Э. Лендель. Практическое руководство по неорганическому анализу. Гл. ред. хим. лит-ры, 1935.