



Определение растворимости металлов в литии

Ю. Ф. Бычков, А. Н. Розанов, В. Б. Яковлева

Для оценки стойкости металлов в литии и выяснения механизма коррозии определена растворимость урана, циркония, железа, никеля, титана, молибдена, ниобия и бериллия в литии при температурах 700—1000° С. Установлено, что большой растворимостью (порядка 0,1%) обладают никель и бериллий, небольшой растворимостью (от сотых до тысячных долей процента) — железо, цирконий, титан и уран, а малой растворимостью (менее 10^{-4} %) — ниобий и молибден. Тигли из испытуемого лития в специальном дистилляторе заполнялись дистиллированным литием и герметично запаивались в контейнер в среде аргона. Растворимость исследуемого металла определялась с помощью химического анализа быстро охлажденных расплавов лития после 50—100-часовой выдержки контейнера при заданной температуре. Обнаружено наличие изотермического переноса алюминия, бериллия, циркония, кремния через литий на сталь и железо. В этих условиях предельная растворимость металла в литии достигалась значительно медленнее, чем при отсутствии переноса. Литий можно очищать геттерами — ураном и цирконием, имеющими небольшую растворимость в литии.

Теплофизические свойства лития выше, чем свойства других металлических теплоносителей, поэтому представляет большой интерес изыскание материалов, стойких в литии при высоких температурах.

Для оценки стойкости металлов в литии и выяснения механизма коррозии необходимо знать растворимость в нем различных металлов при разных температурах, т. е. линии ликвидуса диаграмм состояния металлов с литием. В литературе мало данных о растворимости в литии тугоплавких металлов, которые могут быть основой для выбора стойких в литии сплавов. Известно, что после 100-часовой выдержки при 480° С в колеблющихся тиглях из циркония в литии было обнаружено 0,01% циркония, а после испытаний при 760° С — около 1% циркония [1]. Известно также, что хорошей стойкостью в литии при температурах до 800° С обладают хромистые стали, железо, ниобий, молибден и тантал, а хромоникелевые стали устойчивы лишь до 500° С [2].

С магнием, алюминием, кремнием, серебром, платиной, медью и золотом литий образует сплавы при сравнительно низких температурах [3]. В нержавеющей хромоникеле-

вой стали типа ЯО после 40 ч выдержки в литии при 1000° С металлографически отмечено выщелачивание никеля на глубину 0,02 мм, что превратило γ -фазу в поверхностных слоях тигля в α -фазу [4].

В работе [5] изучалось изменение механических свойств, структуры и состава углеродистых, хромистых и хромоникелевых сталей после 230 ч испытания на коррозию в литии при 800° С. Испытания проводились в тиглях из железа «Армко». Хромоникелевые стали, а также хромистые стали с 2% никеля в этих условиях корродировали сильно, а хромистые стали оказались более стойкими. Наиболее стойкой была сталь 1Х12МВ4Б. В работе [6] металлографическим методом и по изменению веса изучалась стойкость нержавеющей сталей, железа, бериллия и тория против коррозии в литии при 300 и 600° С в статических условиях. По данным этой работы наилучшую стойкость показали торий и малоуглеродистая высокохромистая сталь, содержащая 14—18% хрома. Почти такой же высокой была стойкость чистого железа и хромоникелевой стали типа 18-8, легированной ниобием; обычная сталь 18-8 и высокохромистая сталь с 0,6—

0,7% углерода подвергались большей коррозии; еще сильнее корродировали никель и инконель.

Методика исследования и аппаратура. Для определения растворимости в литии использовались тигли из испытуемых метал-

лям направляющими. Оседающий на конденсаторе литий стекал по трем направляющим в три тигля 6, установленные на поду, и заполнял их, а элементы, более летучие, чем литий, конденсировались в холодных частях камеры. Малолетучие элементы оставались в испарителе. Во время дистилляции давление в камере поддерживалось на уровне 10^{-4} — 10^{-3} мм рт. ст. По окончании процесса дистиллятор заполнялся чистым аргоном; содержание примесей в литии после дистилляции снизилось: натрия до 0,02—0,06%, калия—0,015%, железа— $1 \cdot 10^{-4}$ %, магния—0,002% и менее; кремний, никель и хром не были обнаружены.

Заполненные литием тигли помещались в контейнеры из нержавеющей стали Я1-Т, к которым немедленно приваривались крышки в дуговой печи в атмосфере аргона. После такой подготовки контейнеры устанавливались в печи для изотермических выдержек. Тигли из металлов, взаимодействующих при температуре испытания с нержавеющей сталью, изолировались от стали молибденовой лентой, которой они закреплялись в контейнерах.

Поскольку содержание растворенного в литии металла сильно зависело от скорости охлаждения с температуры изотермической выдержки,

то после окончания выдержки контейнеры охлаждались в воде. Это, как было показано непосредственными измерениями, обеспечивало охлаждение расплава лития до температуры затвердевания менее чем за 50 сек.

Содержание элементов, растворенных в литии, определялось калориметрическим методом. Исходными материалами для исследования служили йодидный цирконий 99,9%-ной чистоты, титан марки ТГ-0, переплавленный в стержни диаметром 30—40 мм в дуговой печи МИФИ СМ-3, спеченные брикеты из порошков молибдена и ниобия, железо «Арм-

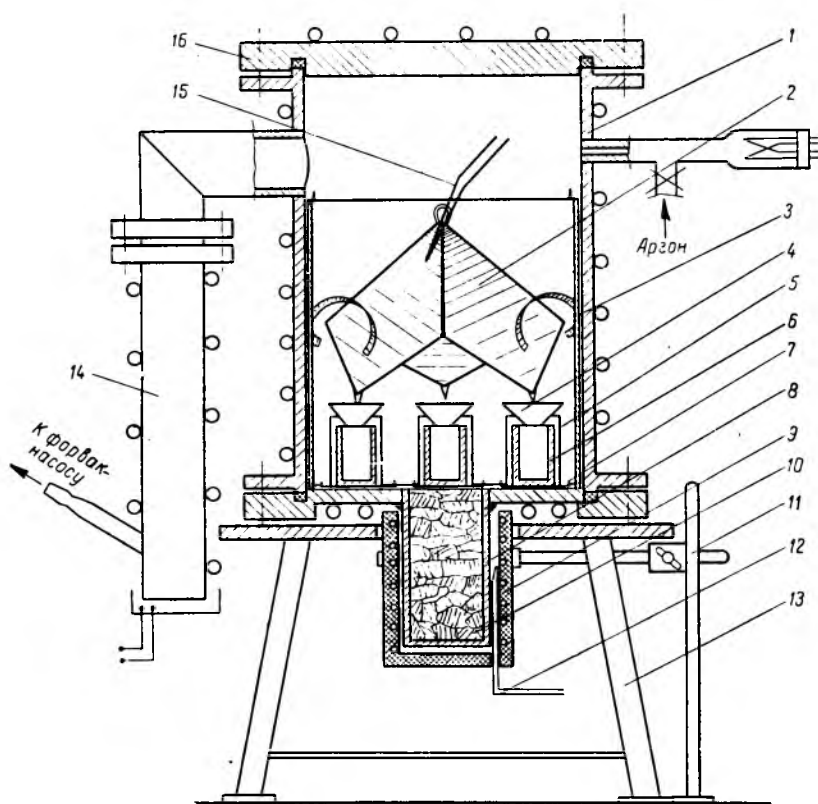


Рис. 1. Схема установки для заполнения тиглей дистиллированным литием:

3—экран, на который конденсируются натрий и калий; 4—воронка; 5—экран; 7—подложка; 11—кронштейн; 12—термобарьер; 13—подставка; 14—диффузионный насос; 15—термометр; 16—крышка (остальные обозначения в тексте).

лов. Внутренняя поверхность тиглей шлифовалась, после чего электролитически полировалась или травилась. Эти тигли в специальном дистилляторе заполнялись свежедистиллированным литием (рис. 1). Электролитический литий 10 загружался в испаритель из нержавеющей стали 8, приваренный к нижнему фланцу вакуумной камеры 1. Тигель нагревался печью 9 до температуры около 800°C . Испаряющийся литий нагревал до 250°C конденсатор 2 из нержавеющей стали (толщиной 1 мм), имеющий форму трехгранной пирамиды с приваренными к гра-

ко», переплавленное и отлитое в вакууме, дистиллированный бериллий, уран, литые, а также полученные выдавливанием из ленты никелевые тигли.

Механические свойства молибдена, ниобия, циркония до и после взаимодействия с литием определялись на микромашине для образцов диаметром 1,2 мм. Свойства других металлов изучались на образцах диаметром 3 мм с рабочей длиной 20 мм.

Изотермический перенос металлов через литий. В начальных опытах использовались

чае, если химическое сродство растворенного металла к материалу тигля больше, чем к литию. В то время как кремний и алюминий, обладающие большим сродством к железу, осаждались из лития, магний, растворенный в литии, на железо не осаждался.

Перенос и осаждение циркония изучались с помощью радиоактивного изотопа Zr^{95} . После 100-часовой выдержки в литии при $900^{\circ}C$ порошка Zr^{95} , завернутого в танталовую фольгу и помещенного в тигель из нержавеющей стали Я1-Т, было обнаружено, что тантало-

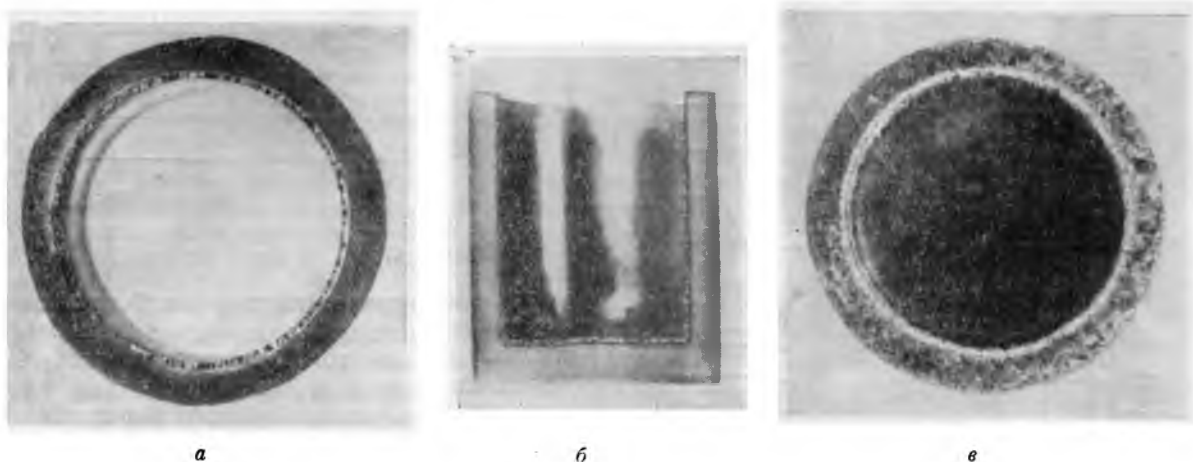


Рис. 2. Макроструктура ($\times 2$) стенок тиглей после изотермического переноса через литий при $1000^{\circ}C$: а—кремния на железо через 40 ч; б—алюминия на железо через 50 ч; в—бериллия на сталь Я1-Т через 400 ч.

тигли из железа «Армко», хромоникелевой стали типа Я1 и хромистой стали типа Ж1, в которые помещались литий и образцы испытуемого металла. После выдерживания при температуре испытания герметизированные сваркой контейнеры, в которые помещались тигли с литием и образцами, охлаждались в воде.

Оказалось, что, если материал тигля отличается от материала образца, могут происходить процессы осаждения металлов из литиевого расплава на стенки тигля. Визуально очень четко обнаруживается осаждение крупных кристаллов кремния на железо (рис. 2, а), алюминия на железо (рис. 2, б) и бериллия на сталь (рис. 2, в). О переносе и осаждении металлов из расплава можно судить также по изменению микротвердости поверхности этих тиглей (рис. 3).

Перенос и осаждение металлов при изотермической выдержке возможны лишь в слу-

вая фольга не стала активной, а тигель, с которым цирконий непосредственно не соприкасался, обладал γ -активностью, соответствовавшей $4 \cdot 10^{-3}$ г циркония. При $800^{\circ}C$ от пластины радиоактивного циркония к тиглю из стали Я1 за 10 ч было перенесено около 10^{-4} г циркония. Это показывает, что при температурах 800 — $900^{\circ}C$ химическое сродство циркония к танталу незначительно, а к железу и никелю, входящим в состав нержавеющей стали, велико. Реагируя с растворенным в литии цирконием, нержавеющая сталь нарушает равновесие, что приводит к дальнейшему растворению циркония и переносу его на стенки тигля. Понятно, что при наличии переноса скорость растворения металлов возрастает.

Концентрация циркония в литии в условиях переноса определялась путем сравнения γ -активности Zr^{95} в определенной навеске лития и радиоактивности известной навес-

ски исходного препарата Zr^{95} . Равномерность распределения циркония проверялась путем измерения радиоактивности разных навесок лития. После выдерживания в тиглях из нержавеющей стали содержание циркония в литии, определенное с помощью Zr^{95} при $900^\circ C$, составляло после 100-часовой выдержки $1-1,4 \cdot 10^{-2}\%$. Эта величина была того же порядка, что и растворимость циркония в литии, определенная химическим методом. Из этих экспериментов следует, в частности, что танталовыми тиглями можно поль-

зовало с увеличением продолжительности выдержки более 50 ч.

За предельную растворимость были приняты величины максимальной растворимости по выходе кривых на плато (рис. 4). Предельная растворимость бериллия достигается значительно медленнее, чем никеля, вследствие того что в первом случае имеет

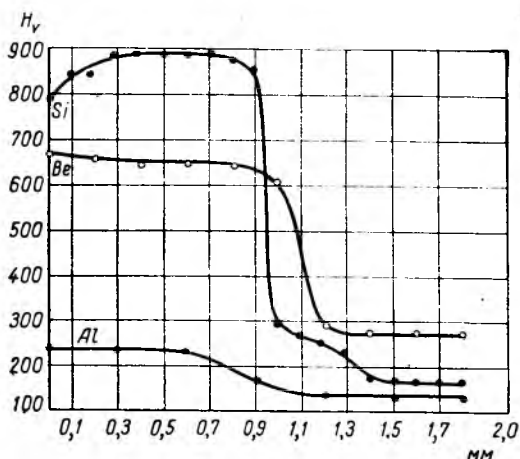


Рис. 3. Микротвердость поверхности тиглей:
○ — тигель из нержавеющей стали; ● — тигель из железа.

зоваться при определении растворимости циркония в литии. В работе [5] наблюдалось науглероживание хромоникелевой стали до 0,6—0,7% углерода, а хромистой — до 1% углерода в результате изотермического переноса при $800^\circ C$ углерода из железного тигля через литий.

Растворимость металлов в литии. Достижение предельной (равновесной) растворимости металлов в литии — довольно длительный процесс. Предельная растворимость достигается лишь через несколько часов. Например, при $750^\circ C$ после 2 ч выдержки содержание никеля в литии оказалось равным 0,33—0,4%, а после 50 и 200 ч выдержки было обнаружено 0,5—0,55% никеля, т. е. предел растворимости, равный 0,5%, достигался за несколько часов. Подобное положение наблюдалось и для других металлов. Содержание бериллия в литии при $1000^\circ C$

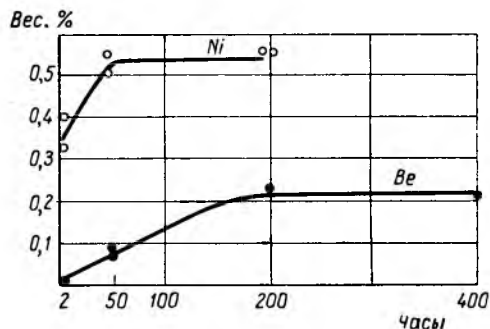


Рис. 4. Кинетика растворения в литии никеля при $750^\circ C$ и бериллия при $1000^\circ C$.

место изотермический перенос бериллия на сталь, снижающий содержание бериллия в литии. Кроме того, скорость растворения бериллия, вероятно, была несколько ниже, так как поверхность образца бериллия оказалась меньше реагирующей поверхности никеля.

При проведении экспериментов по определению растворимости металлы находились в контакте с литием при температуре испытания более 50 ч (обычно 100 ч), т. е. заведомо дольше, чем требуется для достижения равновесия. Результаты определения растворимости нескольких металлов в литии приведены на рис. 4—6 и табл. 1.

Исследование растворимости урана и циркония (рис. 5, 6) в литии дало возможность оценить применение этих металлов в качестве геттеров для очистки лития от химически активных примесей. Было обнаружено, что дистиллированный литий, в котором при $800^\circ C$ выдерживался уран в течение 50 ч (тигель из циркония), после вскрытия контейнера имел блестящую серебристую поверхность, цвет которой совершенно не изменялся в течение более 4 ч, тогда как в других аналогичных случаях литий темнел в течение нескольких минут. Причина такого поведения лития заключалась в том, что уран в этом случае являлся геттером и очищал литий от ряда примесей (вероятно, от

Таблица 1

Растворимость тугоплавких металлов в литии

Металлы	Температура, °С	Растворимость, вес. %
Железо	900	0,01
»	1000	0,02—0,1
»	1200	0,35
Никель	700	0,15
»	750	0,5
»	850	1,36
»	950	3,2
Титан	900	0,014
Молибден	1000	$< 10^{-4}$
»	1200	0,03÷0,1
Ниобий	1000	$< 10^{-4}$
Бериллий	1000	0,25

кислорода, азота), а очищенный геттером литий более коррозионно стоек на воздухе,

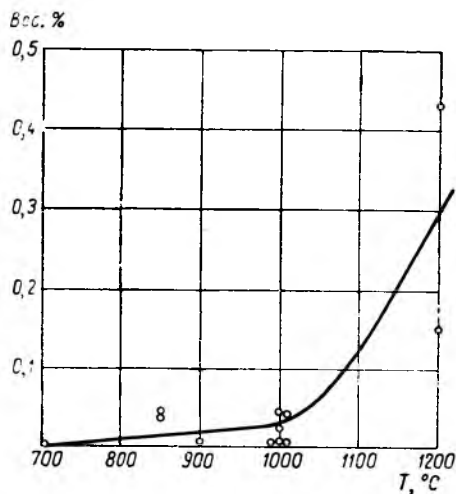


Рис. 5. Растворимость циркония в литии при 700—1000° С.

чем дистиллированный литий. На поверхности циркония, выдержанного в дистиллированном литии, образуется пленка нитрида циркония золотисто-коричневого цвета; это свидетельствует о том, что цирконий также может быть использован для очистки лития. Однако цирконий, титан и их сплавы при одинаковых температурах очищают литий несколько хуже, чем уран, причем уран следует предпочесть другим геттерам вследствие более низкой растворимости его в литии. Цирконий и уран могут быть использо-

ваны в качестве геттеров для очистки лития, поскольку их растворимость в литии низка.

Анализируя данные табл. 1 и рис. 5, 6, можно разделить изученные металлы на следующие группы:

1) металлы с большой растворимостью (порядка 0,1%)—никель, бериллий;

2) металлы с небольшой растворимостью (от сотых до тысячных долей процента)—железо, цирконий, титан, уран;

3) металлы с очень малой растворимостью (менее 10^{-4} %)—ниобий, молибден.

Можно считать, что металлы, вошедшие в первую группу, и сплавы на их основе нестойки в литии. Металлы второй группы и их сплавы могут использоваться в литии при невысоких температурах. Металлы третьей группы, вероятно, годны для использования в среде жидкого лития при высоких температурах. Данные о растворимости, характеризующие стойкость металлов, дополняются результатами механических испытаний их

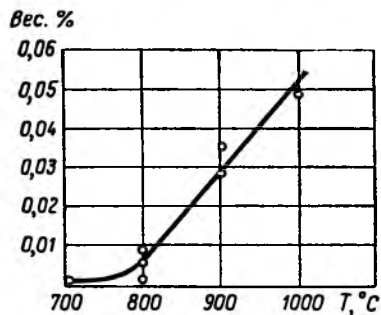


Рис. 6. Растворимость урана в литии при 700—1000° С. Часть определений сделана в тиглях из молибдена.

после выдержки в литии и без лития в одинаковых условиях (табл. 2). Молибден и ниобий после выдержки в литии несколько ухудшили свои пластические свойства, особенно ниобий, прочность которого заметно возросла.

Цирконий стал менее пластичным после выдержки в литии, однако лента циркония, выдержанная в течение 40 ч при 950° С, обладала большой пластичностью: она выдержала 115 гибов с перегибом. Железо, выдержанное в литии, стало весьма пластичным благодаря очистке его литием от некоторых примесей.

В опытах, где металл тигля отличался от металла образцов, наблюдалось большое изменение механических свойств вследствие

Таблица 2

Изменение механических свойств металлов и сплавов после пребывания в литии

Металлы	Материал тигля	Температура, °C	Время выдержки, ч	После выдержки в аргоне без лития			После выдержки в литии		
				предел прочности, кг/мм ²	относительное удлинение, %	относительное сужение, %	предел прочности, кг/мм ²	относительное удлинение, %	относительное сужение, %
Молибден . . .	Молибден . . .	900	220	40	21	40	41	16,4	26
Молибден* . . .	Сталь Я1-Т . . .	950	40	35	13	22	42	1	0,6
Ниобий . . .	Ниобий . . .	900	220	19,3	18,1	47	37	10	16,5
Цирконий . . .	Цирконий . . .	900	220	30,5	—	35	30	11	—
Железо . . .	Железо . . .	900	220	27,7	33,2	80	26,2	42,7	93
Сталь Я1-Т . . .	Сталь Я1-Т . . .	900	220	58	54	78	52	61	81,5
Сталь Ж1 . . .	Сталь Ж1 . . .	900	220	86	14	70	78,3	15	71,5
Сталь Ж1 . . .	Сталь Я1-Т . . .	950	40	—	—	—	36,5	20	61

* Использовался технический литий.

явления переноса. Молибден, испытанный в тигле из стали Я1-Т, стал малопластичным; образцы из стали Ж1, выдержанные в литии при 950° С в тигле из стали Я1-Т, снизили прочность до 36,5 кг/мм² и увеличили относительное удлинение до 20%.

После выдержки хромистой стали типа Ж1 и хромоникелевой стали типа Я1-Т при 900° С в течение 220 ч изменения их свойств были примерно одинаковы: несколько снизился предел прочности и возросла пластичность. Изменений микроструктуры стали Я1-Т после выдержки в литии не наблюдалось. Из результатов испытаний образцов диаметром 3 мм следует, что хромоникелевая сталь, содержащая легкорастворимый в литии элемент — никель, при кратковременных испытаниях в литии до 900° С корродирует не больше, чем хромистая сталь, не содержащая никеля.

После выдерживания хромоникелевой стали Я1-Т (8% никеля) в литии при 900° С

в течение 220 ч содержание основного компонента сплава — железа — в литии составляло 0,01%, т. е. было равно растворимости его в литии при 900° С, а содержание никеля было ниже 10⁻³%, т. е. составляло менее 10% от количества железа, находившегося в литии. После выдерживания лития при 1200° С в течение 5 ч в тигле из той же стали литий содержал 0,34% железа, 0,19% хрома: никеля содержалось менее 10⁻³%. Скорость растворения из стали сильнорастворимого компонента — никеля — в несколько раз меньше, чем скорость растворения чистого никеля (при равенстве поверхностей испытанных образцов). После 220 ч выдержки при 900° С равновесия не достигалось, литий оставался не насыщенным никелем, который продолжал медленно выщелачиваться из стали. Это выщелачивание никеля обнаруживалось металлографическим методом после выдержки в течение 240 ч при 1000° С.

Поступила в Редакцию 9/III 1959 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. B. Lustman, F. Kerze. Metallurgy of Zirconium. New York—Toronto—London, McGraw-Hill Book Co., 1955.
2. Материалы КАЭ США. Ядерные реакторы. Т. II—Техника ядерных реакторов. М., Изд-во иностр. лит., 1957, стр. 236.
3. Ф. И. Шамрай. Литий и его сплавы. М., Изд-во АН СССР, 1952.
4. A. Brasunas. Corrosion, No. 3, 78 (1953).
5. В. С. Ляшенко, В. В. Зотов, В. Е. Андреев, М. Д. Абрамович, В. А. Иванов. Доклад № 2194, представленный на Вторую международную конференцию по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958).
6. W. Wilkinson, F. Yaggee. Attack on Metals by Lithium, US AEC, report ANL-4990, Oak-Ridge, 1950.

