

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Т. В. ЕФИМОВСКАЯ, А. А. ЛАНИН, Я. Г. ШЕРМАЗАНИАН,
В. В. ШАХПАРОНИАН, М. Г. ШЕКОЯН, Г. С. СМОКОВДИНА

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СОЛНЕЧНОЙ
УСТАНОВКИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ТУГОПЛАВКИХ МАТЕРИАЛОВ В
ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СРЕДЕ (НА ПРИМЕРЕ БЕТА-ГЛИНОЗЕМА)

Высокоглиноземистые алюминаты щелочных и щелочно-земельных металлов, называемые обычно бета-глиноземом, применяются как твердые электролиты для изготовления сепараторов ячеек электрохимических элементов преобразователей энергии. Определяющим фактором использования бета-глинозема является способность свободного перемещения щелочных ионов в кристаллической решетке под действием электрического поля.

Анализ литературных данных по этой группе соединений дает однозначное представление об их термической неустойчивости. Так, в натриевом и калиевом бета-глиноземе при нагреве свыше 1300°C в восстановительной среде начинается процесс улетучивания окиси щелочного металла, ведущий к перестройке решетки бета-фазы в решетку корунда. С повышением температуры процесс усиливается, и при 1700°C наступает полный переход в корунд. В инертной среде разложение алюминатов натрия и калия происходит в несколько раз медленнее, чем в восстановительной, а в окислительной — натриевый бета-глинозем разлагается при температуре порядка 1800°C [1].

Нами, в Армянском отделении ВНИИТ в городе Ереване, в процессе экспериментальных исследований, проводимых на высокотемпературной солнечной установке по получению твердого электролита на основе бета-глинозема, обнаружена значительная устойчивость его в окислительной среде (на воздухе) при температурах плавления (2000—2050°C).

Как известно, солнечные установки с зеркальными параболическими отражателями прожекторного типа позволяют вести нагрев концентрированной лучистой энергией до высоких температур в условиях, исключающих как влияние электрических и магнитных полей, так и взаимодействие с материалом нагревателей, имеющие место при использовании других нагревательных устройств. Эксперименты проводились на солнечной установке непосредственного слежения за солнцем с зеркалом диаметром 1,5 м, оборудованной необходимой технологической оснасткой и автоматическими системами управления и контроля, описанными ранее в [2].

Для исследований был взят натриевый и калиевый бета-глинозем, полученный несколькими методами: синтезированный плавлением в ду-

говой печи, полученный твердофазным синтезом спеканием в среде аргона при температуре 1800°C , а также синтезированный непосредственно из смеси исходных компонентов плавлением на солнечной установке.

Цилиндрические образцы диаметром 20 мм и высотой 4–6 мм изготавливались прессованием при удельном давлении $800\text{--}1000\text{ кг/см}^2$. Образец бета-глинозема закреплялся в металлическом контейнере на подложке из того же материала, выставлялся торцом в фокальную зону концентратора и подвергался облучению. В экспериментах предельная продолжительность времени экспозиции была определена по скорости образования корунда; во всех случаях интенсивное разложение наблюдалось в начале облучения, а при выдержках свыше 15 минут переход бета-фазы в корунд становится настолько незначительным, что изучение его не представляет интереса. Исследования, в основном, проводились при времени облучения 2, 5, 10 и 15 минут; в каждой серии экспериментов процесс контролировался при выдержке 30 минут.

Процесс термообработки можно характеризовать следующим образом: с подачей лучистого потока происходит быстрый нагрев до плавления материала (при этом оплавление поверхности наступлет моментально, а формирование полости расплава продолжается 30–40 сек); выдержка подачи лучистого потока не ведет к изменению размеров и геометрии полости, а приводит к увеличению размеров зерен бета-глинозема; резкое охлаждение от температуры плавления на воздухе, в результате моментального перекрытия лучистого потока быстродействующим отсекателем, не приводит к разрушению образца и образованию трещин в материале.

Процесс плавления наблюдался визуально. Одновременно в нескольких точках в массе материала термомпарами велся контроль температур с регистрацией на самопишущем приборе. Мощность концентрированного лучистого потока поддерживалась на постоянном уровне с точностью 3%. Эксперименты проводились при значении прямой солнечной радиации более 800 вт/м^2 ; среднее значение в течение всего цикла исследований составляло 950 вт/м^2 .

Образцы после плавления подвергались исследованиям под микроскопом в проходящем и отраженном свете и рентгенографическому анализу с целью определения фазового состава бета-глинозема.

Как показали исследования, при плавлении бета-глинозема в солнечной установке имеет место неполное его термическое разложение. При этом, натриевый глинозем разлагается значительно меньше, чем калиевая разновидность; при выдержке до 30 минут содержание корунда в натриевом глиноземе не превышает 5%, в калиевом—50%.

Неполное разложение бета-глинозема в условиях лучистого нагрева на воздухе при температуре плавления обусловлено высокой скоростью процесса нагрева, способствующей сохранению состава материала, так как ведущее к образованию корунда улетучивание щелочей

имеет место в незначительной степени и не по всей массе материала, и только с поверхности образца.

Результаты проведенных нами исследований сведены в табл. 1.

Таблица 1

Состав материала	Способ получения исходного материала	Выдержка материала в расплаве, мин	Количество образовавшегося корунда, в %	
			петрографический анализ	рентгенструктурный анализ
$K_2O \cdot 11Al_2O_3$	синтез плавлением (в дуговой печи)	2	30	30
		5	30	30
		10	50	50
		15	50	50
$Na_2O \cdot 11Al_2O_3$	то же	2	5	не обнаружен
		5	5	не обнаружен
		10	10	8
		15	10	10
$Na_2O \cdot 11Al_2O_3$	синтез в твердой фазе (в среде аргона)	2	1	не обнаружен
		5	3	не обнаружен
		10	5	не обнаружен
		15	5	не обнаружен
$Na_2O \cdot 11Al_2O_3$	синтез плавлением из смеси компонентов (на солнечной установке)	2	1	не обнаружен
		5	3	не обнаружен
		10	5	6
		15	5	6

Как видно из таблицы, данные петрографического анализа хорошо согласуются с рентгенографическими.

Интересно отметить выявленные при кристаллооптическом изучении образцов, после их термической обработки, особенности механизма разложения. Корунд при разложении не выделяется в свободном состоянии, а образует псевдоморфозы по кристаллам бета-глинозема, отчетливо видимые на приводимой фотографии (рис. 1). Зарождение центров кристаллизации корунда начинается вдоль базальной плоскости кристаллов, и дальнейший рост зерна происходит за счет перестройки близлежащих ячеек исходной кристаллической решетки в результате углубления зоны улетучивания щелочей. Образование новой фазы протекает в зависимости от ориентировки кристаллической решетки исходной фазы. Зерна корунда имеют характерную бочковидную и пирамидальную форму, обусловленную высокой степенью идиоморфизма.

Приведенные исследования термического разложения бета-глинозема показали большие возможности применения высокотемпературной солнечной установки для изучения поведения тугоплавких материалов в окислительной среде в широком диапазоне температур в условиях, обеспечивающих высокую чистоту проведения процесса нагрева и плавления.



Рис. 1. Кристаллизация и рост зерен корунда во бета-глиноземе: ув. 200 \times , никели X

Осуществленный с высокой скоростью режим нагрева бета-глиноземов до плавления показал, по крайней мере в отношении натриевой разновидности, что предположение о термической неустойчивости бета-глиноземов, основанное на процессах, осуществляемых обычными методами нагрева, подлежит пересмотру.

Всесоюзный ордена Трудового Красного Знамени
научно-исследовательский, проектно-конструкторский
и технологический институт источников тока (ВНИИИТ) Поступило 18. IV. 1973.

Տ. Վ. ԵՅԻՄՈՎՍԿԱՅԱ, Ա. Ա. ԼԱՎԻՆ, ՅԱ. Տ. ՇԵՐՄԱԶԱՆՅԱՆ,
Վ. Վ. ՇԵՐՄԱԶԱՆՅԱՆ, Ե. Ե. ՇԵՆՈՅԱՆ, Գ. Ս. ՍԵՐՈՎՅԱՆ

ՈՒՐՁԻ ԶԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ԱՐԵՎԱՅԻՆ ԿԱՅԱՆՔԻ ՕԳՏԱԿՈՐԾՈՒՄԸ
ԴԵՎՈՐԱԶԱԿ ՆՅՈՒԹԻՐԸ ՕՔՍԻԳԱՅՐԱՆ ԸՆԶԱՎԱՅՐՈՒՄ ՈՒՍՈՒՄԵԱՍԻՐԵԼՈՒ
ՀԱՐԱՐ (ԲԵՏԱ-ԿԱՎԱԶՈՂԻ ՈՐԻՆԱԿԻ ՎՐԱ)

Ա մ փ ո փ ո ս մ

Հողվածում բերված են նատրիումական և կալիումական բետա-կավա-
նոդերի ջերմային տարրալուծման հետազոտությունների արդյունքները, ո-
րոնք ստացվել են բարձր ընդհատաբանային արևային կայանքում հայելիա-
Յուլյ է տրված, որ այի միջավայրում ճառագայթային տարացման մեկուղի
հայելիա մինչև 30 րոպե պահելու տեղություն զեպրում բետա-կավանոդը

տարրալուծվում է ոչ լրիվ. նատրիումական տարատեսակի զգալիորեն քիչ է
ննջակա տարրալուծման, քան կալիումականը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Букун Н. Г., Ланин А. А., Пивник Е. Д., Укше Е. А. Обзор «Твердые керамические электролиты на основе полиалюминатов». «Электротехническая промышленность», серия «Электротехнические материалы», вып. 16-17, М., 1971.
2. Лидоренко Н. С., Чижик С. П., Шермякина Я. Т., Шахпаровян В. В., Ефимова-ская Т. В., Ланин А. А., Люцирева Л. А., Шулякова С. П. Получение прозрачной двуокиси циркония в высокотемпературной солнечной установке. «Известия АН Арм. ССР (серия Т. Н.)», т. XXV, № 4, 1972.