

硅酸钙与钠及钠蒸气的相容性研究

张金权 许咏丽 龙 斌

(中国原子能科学研究院 北京 102413)

摘要 中国实验快堆主容器上方旋塞采用硅酸钙制品作为绝热材料, 该材料存在与钠蒸气以及液态钠接触的可能性。通过开展硅酸钙绝热材料在高温钠、钠蒸气环境中的腐蚀实验, 并对实验后样品进行表面形貌、剖面形貌以及导热性能测量等观察分析, 以评估该材料与高温钠和钠蒸气环境的相容性能。结果表明: 硅酸钙在液态钠和钠蒸气中不发生激烈的化学反应; 液态钠和钠蒸气对硅酸钙的作用仅发生在表层, 硅酸钙材料内部的颜色及形貌与试验前没有区别, 未见钠的渗入, 也未见任何裂纹或破损; 试验后硅酸钙材料的热导性能与试验前基本相同, 液钠和钠蒸气对硅酸钙的绝热性能基本没有影响。硅酸钙表现出较好的抗钠腐蚀性能。

关键词 快堆, 硅酸钙绝热材料, 相容性, 钠腐蚀

中图分类号 TL344

DOI: 10.11889/j.0253-3219.2020.hjs.43.090605

Investigation on the compatibility of calcium silicate thermal insulation with sodium and sodium vapor

ZHANG Jinquan XU Yongli LONG Bin

(China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

Abstract [Background] Calcium silicate products were used as thermal insulation for China Experimental Fast Reactor (CEFR) cock, which might in contact with sodium vapor and liquid sodium. [Purpose] This study aims to investigate the compatibility of calcium silicate thermal insulation with sodium and sodium vapor. [Methods] First of all, gloves box purified by argon circulating and static testing facility of high temperature sodium were employed to build a test platform. The tests of the compatibility of calcium silicate insulation with high temperature sodium vapor and sodium at 250 °C for duration ranges from 3 min to 1 500 h. After the test, some examinations include surface morphology analysis, cross section morphology analysis and thermal conductivity were performed. [Results] The results show that there is no fierce reaction occurred between calcium silicate insulation with sodium and sodium vapor. Variations of color and appearance only appear on the surface of the samples, not inside the sample. During the fabrication process of the insulation post-test, the samples do not become brittle or soft. The thermal conductivity of the samples remains constant before and after the test, sodium and sodium vapor have no effect on the thermal insulation property of samples. [Conclusions] The calcium silicate has good resistance to sodium and sodium vapor corrosion.

Key words Fast reactor, Calcium silicate insulation, Compatibility, Sodium corrosion

中国实验快堆内部课题

第一作者: 张金权, 男, 1982年出生, 2011年于中国原子能科学研究院获硕士学位, 研究领域为快堆材料与钠相容性、结构材料与铅铋合金相容性等

通信作者: 龙斌, E-mail: binlong@ciae.ac.cn

收稿日期: 2020-05-06, 修回日期: 2020-06-04

Supported by China Experimental Fast Reactor

First author: ZHANG Jinquan, male, born in 1982, graduated from China Institute of Atomic Energy with a master's degree in 2011, focusing on compatibility of sodium fast reactor materials with sodium, compatibility of structural materials with LBE etc.

Corresponding author: LONG Bin, E-mail: binlong@ciae.ac.cn

Received date: 2020-05-06, revised date: 2020-06-04

硅酸钙绝热材料一般是由硅藻土、石灰、石棉、水玻璃等压制而成,具有不燃烧、耐腐蚀、无毒、无味、加工性好、成本低的优点,广泛用于高温设备热力管道的保温和隔热^[1-3]。在工业绝热材料中,硅酸钙绝热材料以其很小的导热系数^[1,4]受到普遍青睐。中国实验快堆(China Experimental Fast Reactor, CEFR)主容器旋塞的绝热材料经过筛选采用了硅酸钙绝热材料,它不仅与钠蒸气直接接触,也存在着与液态钠接触的可能性。在这样的使用工况下,硅酸钙绝热材料是否会与液钠及钠蒸气相互作用,性状发生变化,其导热系数或散热系数是否会因此发生变化,使其绝热性能降低等问题均是CEFR旋塞设计中需要关注的重要问题,也是预防和缓解反应堆发生严重事故需解决的问题^[5]。

国内未见对硅酸钙绝热材料与液态金属钠及钠蒸气相容性相关方面开展试验研究或成果报道。国外研究表明预处理的无机物纤维、氧化铝-二氧化硅无机物型材料在343℃的温度与钠是明显相容的^[6-8],国外无其他硅酸钙保温材料与钠相容性直接相关数据发表。因此,为确保硅酸钙绝热材料在快堆的安全应用,开展硅酸钙绝热材料与钠及钠蒸气

相容性试验研究非常必要。硅酸钙绝热材料与钠及钠蒸气相容性研究成果可作为快堆有关部件安全分析的凭证之一,对快堆的安全运行和安全检查都将起到重要作用。

1 实验方法

1.1 设备

本研究采用的氩气循环净化手套箱装置,高温钠静态试验装置示于图1。其功能如下:1)氩气循环净化手套箱为核级高纯钠制备、高温静态罐长周期试验定期取放样品以及开展样品在钠中短周期试验的场所;2)高温钠静态试验装置由温度控制柜、井式坩埚电阻炉、氩气净化系统等组成,可保证高温静态罐在高纯氩气气氛中试验;3)高温静态罐为螺栓密封可拆卸式试验釜,用于开展样品在高温钠中多个时间段的长周期试验,在手套箱中可完成快速拆卸密封盖、取放样品。井式坩埚电阻炉具有稳定的恒温区域,高温静态罐置于其恒温区域;加热高温静态罐后,其内部液态钠产生饱和钠蒸气。

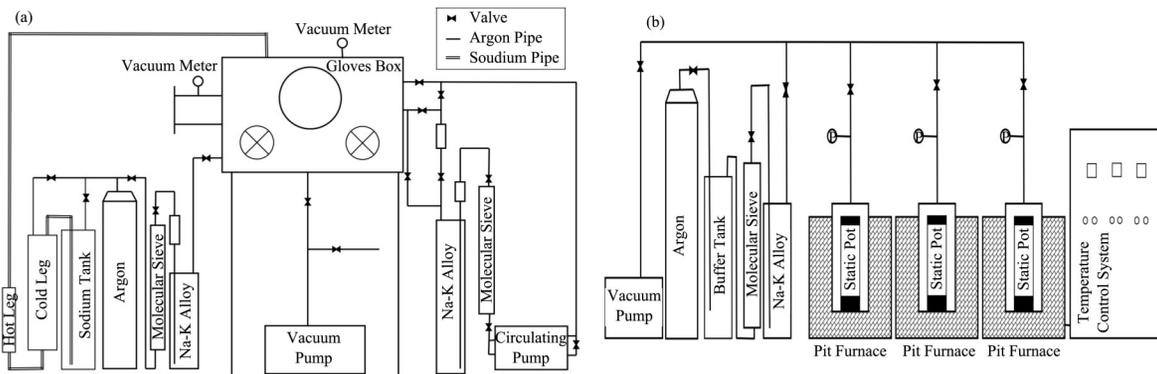


图1 试验装置 (a) 氩气循环净化手套箱, (b) 高温钠静态试验装置

Fig.1 Testing platform (a) Gloves box purified by argon circulating, (b) Static testing facility of high temperature sodium

1.2 样品

实验所用硅酸钙绝热材料由第一重型机械厂生产,该材料与CEFR实际使用的材料相同,材料的各项性能均符合硅酸钙绝热材料的国标要求^[4]:

1) 杂质成分含量(wt.%)

Na^+ : 0.17%, Cl^- : 0.016%, F^- : 0.041%, SiO_4^{2-} : 0.41%, 含湿量: 2.5%。

2) 物理性能

密度: $265 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 热导率(25℃): $0.059 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$, 收缩率(860℃, 16h): 0.6%。

将硅酸钙绝热材料加工成尺寸为 $80 \text{ mm} \times 30 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ 的试样,硅酸钙绝热材料加工后的样

品宏观外貌见图2。



图2 样品的宏观外貌

Fig.2 Macroscopic appearance of samples

1.3 实验参数

硅酸钙与高温钠及钠蒸气相容性试验的参数和条件如下:

1) 高温液态钠

试验温度:250 °C; 试验时间:3 min、0.5 h、24 h;
钠中氧含量: $\leq 20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; 钠中碳含量: $\leq 20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

2) 高温钠蒸气

试验温度:250 °C; 试验时间:24 h、120 h、360 h、
720 h、1 500 h。

实验后样品进行表面外观检查及剖面形貌分析,采用X射线衍射方法(X-ray Diffraction, XRD)分析样品表面反应产物的成分和结构,根据《建筑材料导热系数和热扩散系数瞬态平面热源测试法》采用瞬态平面热源法和混合法测试其导热性能(包括热导率、热扩散率及比热容等)。

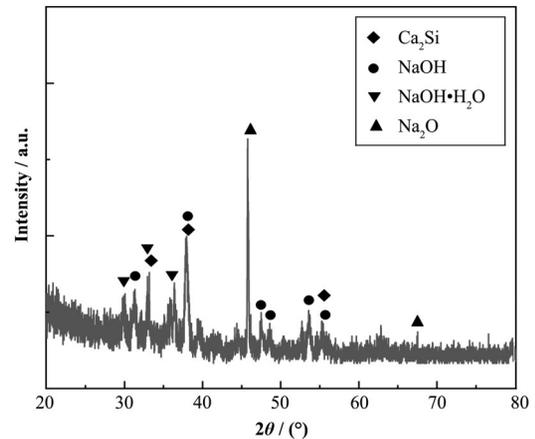


图4 硅酸钙试样表面的白色剥落物X射线衍射图谱
Fig.4 XRD patterns of reaction product of samples with sodium

2 主要结果及讨论

2.1 硅酸钙与250 °C钠的相容性

2.1.1 表面形貌

图3为硅酸钙绝热材料在250 °C钠中浸泡不同时间后,样品的宏观形貌。由图3,在高温钠中浸泡约3 min后,硅酸钙样品表面没有出现任何气泡、裂纹以及溶化等破损现象,表明硅酸钙与钠在短时间没有发生反应(图3(a))。

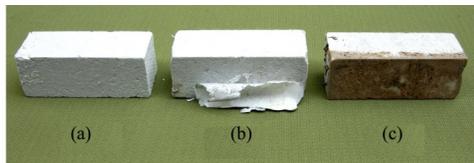


图3 硅酸钙试样在250 °C钠中试验后的表面形貌
(a) 3 min 试验后, (b) 0.5 h 试验后, (c) 24 h 试验后

Fig.3 Macroscopic appearance of sodium samples at 250 °C
(a) 3 min post-tests, (b) 0.5 h post-tests, (c) 24 h post-tests

经过0.5 h的高温钠浸泡后,硅酸钙样品表面与钠接触的部分有一薄层金属钠均匀附着,但是表层出现了膜层剥落的现象(图3(b)),剥落层厚度约为0.2 mm。表层出现剥落的原因可能是因为表面附着的钠被氧化,表层的钠与大气中的水和氧形成过氧化钠和氢氧化钠等物,因而从硅酸钙表面剥落下来。表层剥落后的硅酸钙表面仍为白色,未见裂纹或破损,可见,在此情况下钠对硅酸钙试样的作用仅发生在表面。

硅酸钙试样在250 °C液钠中试验0.5 h后,试样在空气中暴露几分钟后出现附着层剥落。白色剥落物的X射线衍射分析示于图4,根据XRD分析表明其主要成分为氧化钠、氢氧化钠、硅化钙等的混合物,为金属钠与大气中氧及水的反应产物。

硅酸钙试样在250 °C液钠中试验24 h后,样品表面未见钠的附着,但样品表面变色,呈棕色(图3

(c)),将试样放置于空气中也未见有表层剥落,这可能是随着浸泡时间的延长,附着的液钠和硅酸钙发生反应而改变了样品表面的颜色。试验后硅酸钙样品虽然发生了颜色的改变,但其表面未见任何裂纹或破损,样品整体保持完好。对实验后液态钠的表面观察发现,在液态钠表面漂浮一层黑色物质,下层的钠依旧保持银亮色。

2.1.2 样品的剖面形貌

为了确定液态钠是否向硅酸钙基体内部浸润和渗透,将在250 °C钠中浸泡24 h后的硅酸钙样品切开,观察其断面形貌(图5)。由图5,试验后样品剖面未见变色,也没有发生开裂和破损现象,实验前后硅酸钙样品内部的颜色及形貌没有任何变化。这说明经24 h的高温钠浸泡实验,钠与硅酸钙的相互作用仅发生在表层。

2.1.3 样品的热物理性能

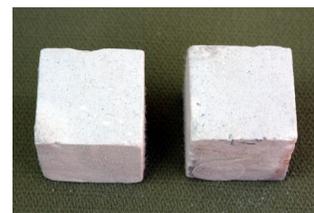


图5 硅酸钙在液态钠中试验24 h后的切面形貌
Fig.5 Cross section appearance of samples post-test in sodium at 250 °C for 24 h

采用瞬态平面热源法测试了高温液钠试验前后的硅酸钙试样热导率、热扩散率及比热容(表1)。结果表明:在相同的设备及测试方法下,无论在钠中浸泡时间长短,硅酸钙材料的热导率、热扩散率以及比热容等物理性能与原始样品相比基本没有变化。

表1 250 °C钠试验后的硅酸钙试样热导性能(25 °C)
Table 1 Thermal conductivity of samples post-test in sodium at 250°C (25 °C)

试验时间 Test time	热导率 Thermal conductivity / W·(m·K) ⁻¹	热扩散率 Thermal diffusivity / mm ² ·s ⁻¹	比热容 Heat capacity / MJ·m ⁻³ ·K ⁻¹
试验前 As-received	0.083	0.35	0.24
3 min	0.083	0.36	0.23
0.5 h	0.085	0.37	0.23
24 h	0.084	0.35	0.24

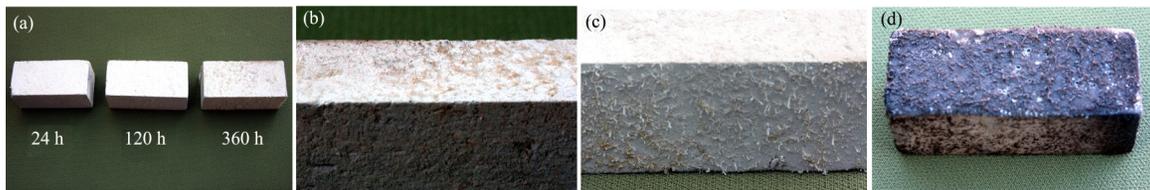


图6 硅酸钙在气相钠中试验后的外观形貌
(a) 24 h、120 h、360 h 试验后, (b) 360 h 试验后, (c) 720 h 试验后, (d) 1 500 h 试验后

Fig.6 Macroscopic appearance of samples post-test in sodium vapor at 250 °C
(a) 24 h, 120 h, 360 h post-tests, (b) 360 h post-tests, (c) 720 h post-tests, (d) 1 500 h post-tests

2.2.2 样品的剖面形貌

钠蒸气中试验不同时间的硅酸钙试样切面形貌如图7所示。所有样品内部仍为白色,与原始样品基本一致。样品断面未见钠的渗入和任何裂纹或破损,显示了良好的抗钠蒸气侵入性能。在钠及钠蒸气中试验后,尽管样品表面有所区别,但所有样品试验后剖面仍表现一致,没有显著差异。

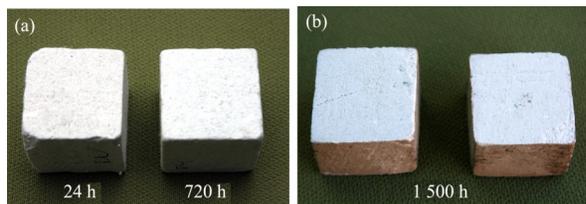


图7 硅酸钙在气相钠中试验后的切面形貌
(a) 24 h、720 h 试验后, (b) 1 500 h 试验后

Fig.7 Cross section appearance of samples post-test in sodium vapor at 250 °C
(a) 24 h, 720 h post-tests, (b) 1 500 h post-tests

2.2.3 样品热物理性能

同样,采用瞬态平面热源法对测试了高温钠蒸气试验前后的硅酸钙试样热导率、热扩散率及比热容等热物理参数,测试分析结果列于表2。表中数据表明,试验后所有样品的热导率、热扩散率及比热容与试验前的样品相比基本没有变化。暴露时间的长短也对其热物理性能参数没有明显影响。硅酸钙样品无论是在钠中还是钠蒸气中试验后,热导率、热扩散率等物理性能与原始样品基本一致,无显著

2.2 硅酸钙与250 °C钠蒸气的相容性

2.2.1 样品的表面形貌

硅酸钙样品在钠蒸气中试验后表面形貌示于图6。从图6可见,正对着钠蒸气上升的试样表面纤维状组织显露,长度1~2 mm。随着在钠蒸气中暴露时间的增加,样品表面沉积的纤维状钠愈加明显(图6(c))。若将样品置于大气环境下,轻轻吹动即可吹掉纤维状组织。在钠及钠蒸气中试验后样品表面形貌有所差别,硅酸钙样品在钠蒸气中试验后表面纤维组织显露,在液态钠中试验后并未观察到。钠蒸气对样品的作用是否深入内部,将通过进一步观察分析解答。

变化。

表2 经250 °C钠蒸气试验后的硅酸钙试样热导性能(25 °C)
Table 2 Thermal conductivity of samples post-test in sodium vapor at 250 °C (25 °C)

试验时间 Test time	热导率 Thermal conductivity / W·(m·K) ⁻¹	热扩散率 Thermal diffusivity / mm ² ·s ⁻¹	比热容 Heat capacity / MJ·m ⁻³ ·K ⁻¹
试验前 As-received	0.083	0.35	0.24
24 h	0.083	0.37	0.22
120 h	0.085	0.35	0.24
360 h	0.085	0.36	0.24
720 h	0.083	0.38	0.22
1 500 h	0.081	0.36	0.23

3 结语

本项目通过开展硅酸钙绝热材料与高温钠、钠蒸气在250 °C各时间段的相容性实验,并对实验后的样品开展相关分析,得出以下结论:

1) 在本试验条件下,硅酸钙在高温液态钠和钠蒸气中无明显的化学反应,也没有异常化学物质产生,对高温钠和钠蒸气保持了较好的化学相容性。

2) 高温液钠和钠蒸气对硅酸钙材料的作用仅发生在表层,未见钠向基体的渗入,也未见明显的开裂和破损。

3) 在本试验条件下, 试验后硅酸钙试样的热导性能与试验前基本相同, 高温液钠和钠蒸气对硅酸钙的热导率、热扩散率和比热容等热物理性能基本没有影响。

总之, 本实验所用硅酸钙材料表现出较好的抵抗高温液态钠及钠蒸气腐蚀性能。

参考文献

- 1 张一公. 常用工程材料选用手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 1998: 697-699.
ZHANG Yigong. Handbook of common engineering materials selection[M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 1998: 697-699.
- 2 刑芳. 石化装置中常用保温材料的介绍[J]. 山东化工, 2018, 47: 114-115. DOI: 10.19319/j.cnki.issn.1008-021x.2018.11.050.
XING Fang. Introduction of Insulation materials commonly used in petrochemical plants[J]. Shandong Chemical Industry, 2018, 47: 114-115. DOI: 10.19319/j.cnki.issn.1008-021x.2018.11.050.
- 3 张寿国, 谢红波, 李国忠. 硅酸钙保温材料研究进展[J]. 建筑节能, 2006, 34(189): 28-30. DOI: 10.3969/j.issn.1673-7237.2006.05.014.
ZHANG Shouguo, XIE Hongbo, LI Guozhong. Research advances in calcium silicate insulation material[J]. Building Energy Efficiency, 2006, 34(189): 28-30. DOI: 10.3969/j.issn.1673-7237.2006.05.014.
- 4 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T10699-2015: 硅酸钙绝热制品[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of China. GB/T10699-2015: Calcium silicate thermal insulation[S]. Beijing: Standards Press of China, 2015.
- 5 王瑞英, 冯文东, 王韶伟, 等. NACPADS 及其在核事故后果评价中的应用[J]. 核技术, 2018, 41(3): 030603. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2018.hjs.41.030603.
WANG Ruiying, FENG Wendong, WANG Shaowei, *et al.* Nuclear accident consequence prediction and assessment system and its applications[J]. Nuclear Techniques, 2018, 41(3): 030603. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2018.hjs.41.030603.
- 6 Milich W, King E C. Sodium reactivity tests-fiberfrax insulation[C]. USAEC file No. NP-1401, Mine Safety Appliances Co., 1955.
- 7 Tarpinian M. Effect of molten sodium on thermal insulation specimens[C]. USAEC Report NAA-SR-Memo-1171, North American Aviation, Inc., 1954. DOI: 10.2172/4263537.
- 8 Milich W, Andrews R C, King E C. Performance tests of thermal insulation for sodium piping[C]. USAEC file No. NP-5613, Mine Safety Appliances Co., 1954.