НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 9, с. 1033–1040

УДК 544.23:543.42

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХРОМОНИКЕЛЕВОЙ СТАЛИ 08Х18Н10Т И МОДЕЛЬНЫХ МАТРИЧНЫХ БОРОСИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2021 г. В. Е. Еремяшев[1, 2, *, **], Д. А. Жеребцов[1], В. Е. Живулин[1], Г. Г. Кориневская[2], А. С. Лебедев[2]

[1]*Южно-Уральский государственный университет, пр. Ленина, 76, Челябинск, 454080 Россия*

[2]*Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО Российской академии наук, Ильменский заповедник, Миасс, Челябинская обл., 456317 Россия*

**e-mail: eremiashevve@susu.ru*

***e-mail: vee-zlat@mail.ru*

Поступила в редакцию 29.03.2021 г.
После доработки 26.04.2021 г.
Принята к публикации 29.04.2021 г.

Методами электронной микроскопии и микрозондового рентгенофлуоресцентного анализа выполнено исследование химических и структурных изменений в зоне высокотемпературного контакта стали марки 08Х18Н10Т и модельных щелочно-щелочноземельных боросиликатных матричных материалов, применяемых при иммобилизации радиоактивных отходов. Установлено, что высокотемпературный контакт с расплавами матричных материалов в значительной степени ускоряет коррозию металла, и в результате коррозии на поверхности стали под слоем стекла происходит сегрегация элементов с образованием зерен железохромистой шпинели и металлического никеля. Слой продуктов окисления имеет морфологию пористой сетки, заполненной боросиликатным стеклом. Толщина данного слоя зависит от химического состава боросиликатного матричного материала, что обусловлено разной растворимостью окисленных компонентов стали и изменением вязкости матричного расплава, определяющей скорость диффузии этих компонентов.

Ключевые слова: иммобилизация, матричные материалы, боросиликатное стекло, металлические контейнеры, химический состав, структура, диффузия, коррозия

DOI: 10.31857/S0002337X21090049

ВВЕДЕНИЕ

Применение метода остекловывания при иммобилизации радиоактивных отходов (**РАО**) предполагает размещение полученных стекломатериалов в металлических контейнерах (канистрах) [1–7]. Процесс заполнения контейнеров и последующего их охлаждения сопровождается достаточно длительным высокотемпературным контактом матричных материалов с внутренней металлической поверхностью контейнеров. Это должно оказывать влияние на химический состав и структуру контактирующих материалов, что в свою очередь влияет на термическую и химическую устойчивость матричных материалов и коррозионную стойкость материала контейнеров при их длительном хранении [8–10]. Данное обстоятельство определяет важность экспериментального исследования состояния и изменения вещества на границе контакта матричных материалов и материала контейнера не только в условиях гидротермального воздействия [11, 12], но и при высокотемпературном взаимодействии [13–16].

Целью данной работы было исследование химических и структурных изменений в зоне высокотемпературного контакта модельных щелочно-щелочноземельных боросиликатных матричных материалов и металлической поверхности, выполненной из стали марки 08Х18Н10Т, используемой для изготовления нагревательного оборудования и контейнеров (канистр) для иммобилизации радиоактивных отходов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов модельных матричных материалов боросиликатной системы $CaO–Na_2O–Al_2O_3–TiO_2–B_2O_3–SiO_2$ выбранных составов (табл. 1) был выполнен из следующих химических реактивов: SiO_2 квалификации “ч.д.а.”, B_2O_3 квалификации “ос. ч.” и химически чистых CaO, Na_2CO_3, Al_2O_3 и TiO_2 плавлением подготовленной

Таблица 1. Состав синтезированных матричных боросиликатных материалов

Образец	Состав, мол. %					
	Na_2O	CaO	TiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	SiO_2
1-NCBS	20	10	2	16	5	47
2-NCBS	25	5	2	16	5	47
3-NCBS	30	–	2	16	5	47
4-NCBS	28	10	2	8	5	47
5-NCBS	33	5	2	8	5	47
6-NCBS	38	–	2	8	5	47

смеси компонентов в платиновых тиглях при 1200–1250°C и быстрым охлаждением (закалкой) полученного расплава по методике, описанной ранее [17–20]. Соотношение химических компонентов в исходной смеси было выбрано на основе анализа данных о среднем химическом составе матричных материалов, применяемых для иммобилизации РАО [3, 6, 7]. Полученные образцы матричных материалов были представлены прозрачными и макроскопически однородными слитками неправильной формы массой 10–15 г.

Для подтверждения химического состава и аморфного состояния синтезированные образцы были исследованы методами рентгенофазового анализа (дифрактометр Rigaku Ultima IV, излучение CuK_α, $2\theta = 10°–70°$), электронной микроскопии и микрозондового рентгенофлуоресцентного анализа на растровом электронном микроскопе JEOL JSM7001F, оснащенном энергодисперсионным рентгенофлуоресцентным спектрометром Oxford INCA X-max 80.

Для исследования высокотемпературного взаимодействия матричных материалов с легированной коррозионностойкой, жаростойкой и жаропрочной хромоникелевой сталью марки 08Х18Н10Т из пластины данной стали были вырезаны шесть кубиков размерами 15 × 15 × 15 мм, в центре которых были высверлены глухие отверстия диаметром 6 и глубиной 6 мм. Данные углубления (контейнеры) были заполнены предварительно измельченным боросиликатным матричным материалом (стеклом) каждого состава. Заполненные контейнеры были помещены в электропечь, нагреты на воздухе до 1050°C и выдержаны при этой температуре в течение 30 мин.

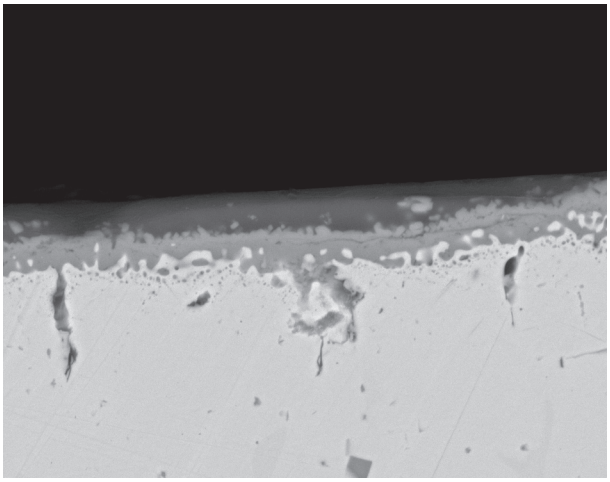

Рис. 1. Слой оксида на свободной поверхности металла (размер изображения 40 × 50 мкм).

После высокотемпературного воздействия контейнеры были извлечены из электропечи, охлаждены до комнатной температуры на воздухе и разрезаны вместе с содержимым вдоль вертикальной плоскости, проходящей через середину углубления. Поверхность полученного среза была отшлифована, отполирована и подготовлена для микроскопического исследования.

Исследование данных шлифов проводилось методами электронной микроскопии и микрозондового рентгенофлуоресцентного анализа на растровом электронном микроскопе JEOL JSM7001F. В результате были получены данные о химическом и фазовом составах поверхностного слоя материала контейнеров и боросиликатных матричных материалов в зоне их контактного высокотемпературного взаимодействия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты рентгенофазового анализа матричных материалов после их синтеза в платиновых тиглях указывают на полностью аморфное состояние вещества, характерное для стекол, полученных быстрым охлаждением (закалкой) расплава. Полученные электронные изображения и карты распределения элементов на поверхности излома этих образцов подтверждают гомогенность вещества и отсутствие признаков кристаллизационных процессов. По данным исследования методом микрозондового рентгенофлуоресцентного анализа также сделан вывод о химической однородности образцов и соответствии их химического состава запланированному (см. табл. 1) с отклонением содержания Na, Ca, Ti и Si не более 2 мол. %.

Согласно анализу, проведенному на растровом электронном микроскопе, химический состав стали, использованной для изготовления контейнеров, соответствует ГОСТ 5949-75 (мас. %): 0.75Al, 0.96Si, 1.42Ti, 18.30Cr, 68.86Fe и 9.71Ni.

На фотографиях полированных поверхностей разрезанных контейнеров видно, что в результате высокотемпературного воздействия матричный материал полностью расплавился, заполнил

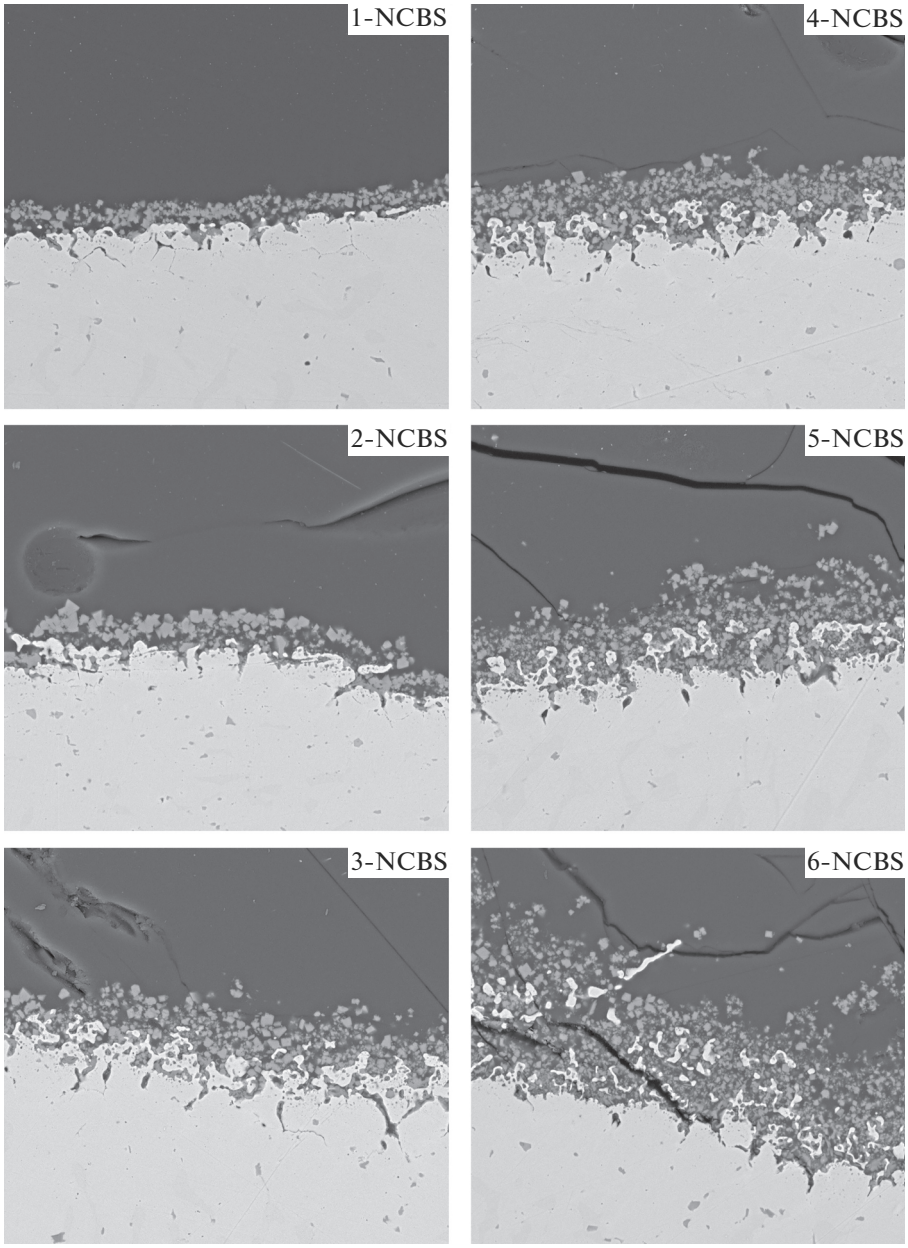

Рис. 2. Морфология зоны контакта стали марки 08Х18Н10Т и матричного материала вблизи мениска (изображения получены в отраженных электронах, размер изображений 80 × 80 мкм).

углубление и при застывании сформировал мениск на поверхности.

При электронно-микроскопическом исследовании поверхности всех металлических контейнеров вне зон контакта с матричным материалом (стеклом) после высокотемпературного эксперимента установлено наличие плотной однородной пленки смешанного оксида типа $(Ni,Fe)(Fe,Cr)_2O_4$ со структурой шпинели толщиной 3–5 мкм (рис. 1). Образование этой пленки обусловлено процессами газовой коррозии металла.

На изображениях, полученных в режиме отраженных электронов в зоне контакта матричного материала с поверхностью металла, хорошо различимы темные участки, соответствующие боросиликатному стеклу, и более светлые области металла (рис. 2, 3). Во всех образцах контактный слой имеет морфологию пористой сетки, заполненной стеклом и состоящей из слабо связанных между собой зерен железохромовой шпинели, а также металлического никеля.

В соответствии с картами распределения элементов (рис. 4, 5), полученными для отдельных

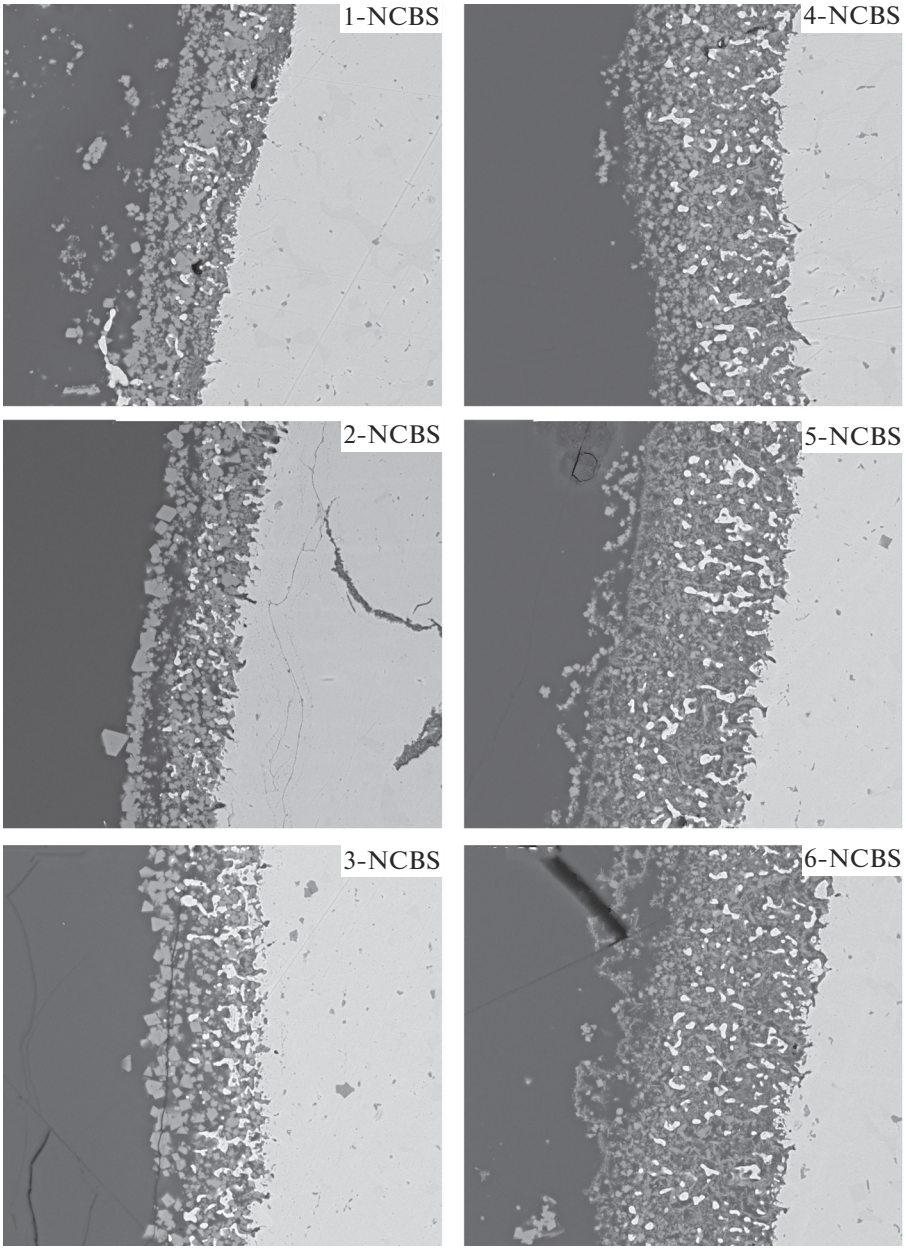

Рис. 3. Морфология зоны контакта стали марки 08Х18Н10Т и матричного материала в донной части контейнера (изображения получены в отраженных электронах, размер изображений 80 × 80 мкм).

участков контактной зоны, катионы Fe^{2+}, Fe^{3+} и Cr^{3+} формируют близкие по составу шпинели $FeCr_2O_4$ и $Fe(Fe,Cr)_2O_4$, зерна которых образуют хорошо ограненные октаэдры. Образование металлического никеля в контактной зоне, по-видимому, является следствием низкой активности кислорода в расплаве, в условиях которой катионы Fe^{2+}, окисляясь до Fe^{3+}, восстанавливают в пристеночном слое катионы Ni^{2+} до металла.

В исследовании [21] показано, что аналогичный процесс имеет место при высокотемпературном взаимодействии боросиликатного расплава со сплавом Инконель 625. Окислительные и диффузионные процессы в данном случае приводят к образованию на поверхности металла игольчатых и кубических кристаллов $(Fe,Ni)Cr_2O_4$ и значительному снижению содержания хрома в металле вблизи границы раздела фаз. Окисленное состояние никеля в данном случае, вероятно, связано с более длительным воздействием и низким содержанием железа [21].

Сравнение толщины слоя шпинелей в разных опытах указывает на то, что на толщину этого пористого слоя продуктов коррозии металла кон-

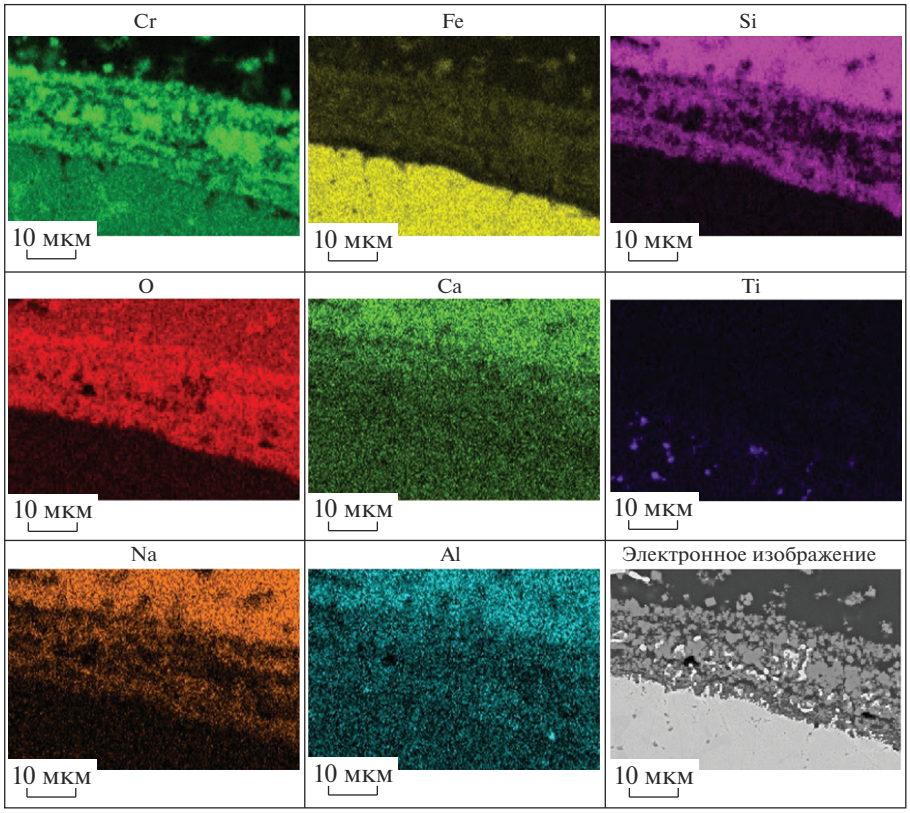

Рис. 4. Карты распределения химических элементов в зоне контакта материала контейнера и матричного материала 1-NCBS вблизи мениска.

тейнеров оказывает влияние химический состав матричного материала. При росте содержания натрия и уменьшении содержания бора в составе стекла наблюдается увеличение толщины этого слоя (рис. 6).

Для области контакта металла и матричного материала, находящейся под слоем стекла вблизи верхней части контейнера (см. рис. 2), толщина пористого слоя железохромовых шпинелей больше, чем для областей вблизи дна контейнера (см. рис. 3), что обусловлено более коротким расстоянием диффузии кислорода.

При сравнении химического состава матричного материала в контейнерах вблизи дна и мениска установлено более высокое содержание железа, хрома и титана в донной части, для которой также зафиксировано снижение содержания натрия и кальция. Повышенное содержание в матричном материале компонентов стали вблизи дна, вероятно, является следствием растворения и диффузии компонентов материала контейнера в боросиликатном расплаве, а также конвекции, при которой более богатые металлом и тяжелые слои расплава опускались на дно.

На скорость этих процессов оказывает влияние вязкость расплава [16], которая, как правило, зависит от соотношения катионов-сеткообразователей и катионов-сеткомодификаторов в расплаве. Поэтому при одинаковой температуре изменение вязкости в данных образцах боросиликатных матричных материалов определяется изменением содержания натрия, бора и кальция. Согласно обобщенным данным по вязкости стекол [22], увеличение содержания натрия значительно сильнее снижает их вязкость, чем рост доли бора и кальция. Очевидно, что по этой причине вязкость синтезированных расплавов и стекол уменьшается от 1-NCBS к 6-NCBS. Это отразилось на разной скорости диффузии кислорода в расплаве и стекле и способствовало изменению скорости коррозии.

Именно диффузия в расплаве матричного материала лимитирует скорость доставки кислорода к окисляемой поверхности, что выразилось в корреляции между толщиной слоя продуктов коррозии и содержанием натрия в стекле (рис. 5). Изменение толщины сформированного слоя продуктов коррозии на поверхности металла, контактирующего со стеклом (особенно вблизи мениска), хорошо коррелирует и со средней концентрацией железа, измеренной в боросиликатном материале после взаимодействия.

На перемешивание компонентов в расплаве определенное влияние также оказывали наблю-

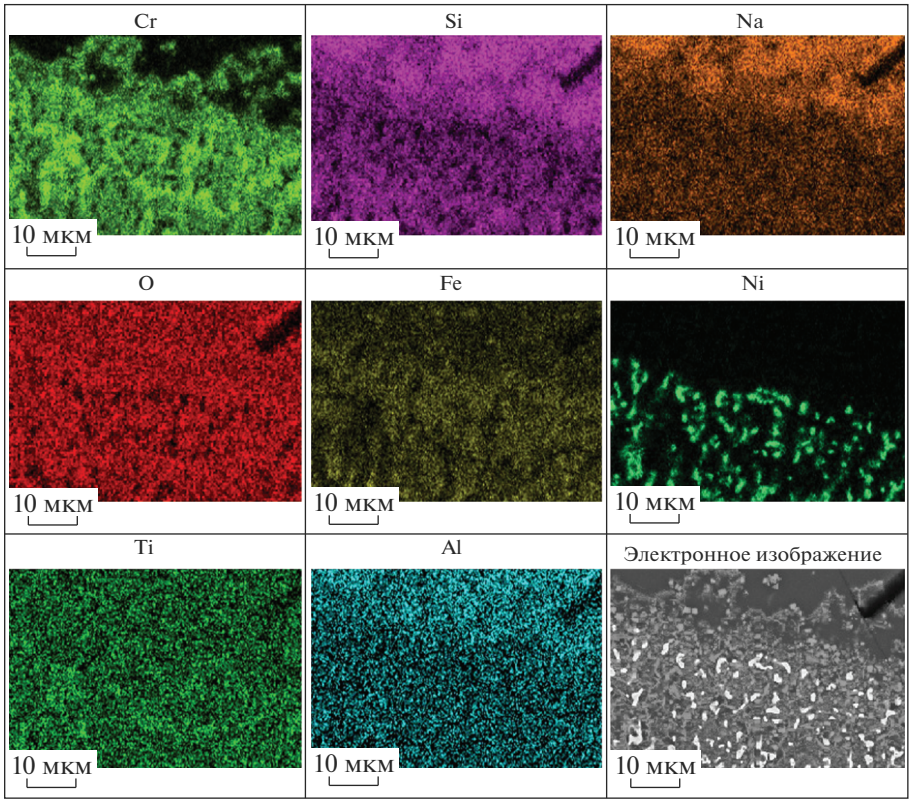

Рис. 5. Карты распределения химических элементов в зоне контакта материала контейнера и матричного материала 6-NCBS вблизи мениска.

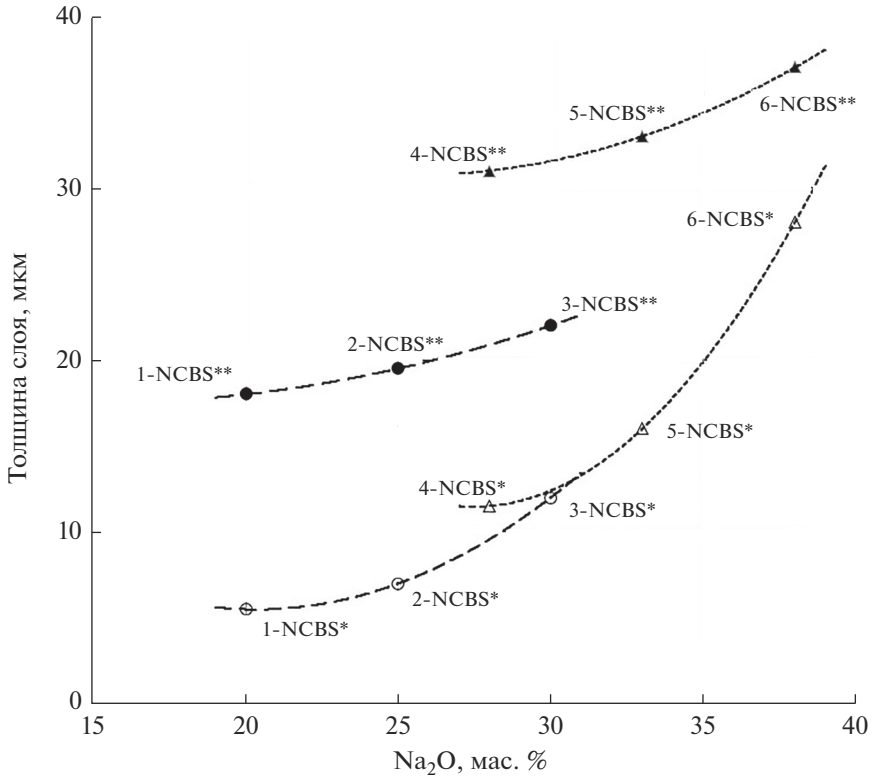

Рис. 6. Толщина пористого слоя продуктов коррозии материала контейнера в зоне контакта с матричным материалом: * – донная часть, ** – вблизи мениска.

даемые в матричном материале пузырьки угарного газа, поднимающиеся со дна вдоль стенок контейнера и образующиеся за счет окисления углерода стали.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Все исследованные расплавы матричных материалов в значительной степени ускоряют коррозию стали марки 08Х18Н10Т в зоне их высокотемпературного контакта. В результате коррозии на поверхности стали под слоем стекла вместо плотной оксидной пленки смешанного оксида типа $(Ni,Fe)(Fe,Cr)_2O_4$ со структурой шпинели, образующейся при окислении на свободной поверхности металла, происходит сегрегация продуктов коррозии с образованием зерен фаз шпинелей $FeCr_2O_4$ и $Fe(Fe,Cr)_2O_4$, а также зерен металлического никеля.

Образующийся в зоне контакта пористый слой продуктов окисления имеет морфологию сетки, заполненной боросиликатным стеклом. Главную роль в образовании данного слоя играет значительная растворимость и диффузия кислорода и окисленных металлических компонентов в расплаве.

Скорость коррозии стальной поверхности определяется вязкостью боросиликатного расплава, которая зависит от его химического состава. Увеличение содержания натрия сильно снижает вязкость расплава, что, несомненно, отразилось в формировании более толстых пористых слоев продуктов коррозии на поверхности металла в зоне его высокотемпературного контакта с матричным материалом. Все эти взаимосвязанные величины показывают, что в данной серии опытов скорость коррозии металла контейнеров под слоем расплава монотонно увеличивается при переходе от матричного материала состава 1-NCBS к материалу состава 6-NCBS.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Челябинской области в рамках научного проекта № 20-43-740005, а также Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках федеральной целевой программы по Соглашению № 075-15-2019-1711 (внутренний номер 05.608.21.0276) от “04” декабря 2019 г. (уникальный идентификатор проекта RFMEFI60819X0276) и темы НИР ГР № АААА-А19-119042590024-1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lee W.E., Ojovan M.I., Stennett M.C., Hyatt N.C.* Immobilization of Radioactive Waste in Glasses, Glass Composite Materials and Ceramics // Adv. Appl. Ceram. 2006. V. 105. P. 3–12. https://doi.org/10.1179/174367606X81669
2. *Caurant D., Loiseau P., Majérus O., Aubin-Chevaldonnet V., Bardez I., Quintas A.* Glasses, Glass-Ceramics and Ceramics for Immobilization of Highly Radioactive Nuclear Wastes // Nova Science Publishers. N.Y. 2009. 445 p.
3. *Donald I.W.* Waste Immobilization in Glass and Ceramic Based Hosts: Radioactive, Toxic and Hazardous Wastes. N.Y.: Wiley, 2010. 507 p.
4. *Vienna J.D.* Nuclear Waste Vitrification in the United States: Recent Developments and Future Options // Int. J. Appl. Glass Sci. 2010. V. 1. № 1. P. 309–321. https://doi.org/10.1111/j.2041-1294.2010.00023.x
5. *Crum J.V., Turo L., Riley B., Tang M., Kossoy A.* Multi-Phase Glass-Ceramics as a Waste Form for Combined Fission Products: Alkalis, Alkaline Earths, Lanthanides, and Transition Metals // J. Am. Ceram. Soc. 2012. V. 95. № 4. P. 1297–1303. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05089.x
6. *McCloy J.S., Goel A.* Glass-Ceramics for Nuclear-Waste Immobilization // MRS Bull. 2017. V. 42. № 3. P. 233–240. https://doi.org/10.1557/mrs.2017.8
7. *Stefanovsky S.V., Skvortsov M.V., Stefanovsky O.I., Nikonov B.S., Presniakov I.A., Glazkova I.S., Ptashkin A.G.* Preparation and Characterization of Borosilicate Glass Waste Form for Immobilization of HLW from WWER Spent Nuclear Fuel Reprocessing // MRS Adv. 2017. V. 2. № 11. P. 583–589. https://doi.org/10.1557/adv.2016.622
8. *King F.* Container Materials for the Storage and Disposal of Nuclear Waste // Corros. 2013. V. 69. № 10. P. 986–1011. https://doi.org/10.5006/0894
9. *McCright R.D.* Metal Container Materials for Nuclear Waste // MRS Bull. 1994. V. 19. P. 39–42. https://doi.org/10.1557/S0883769400048685
10. *Shoesmith D.W.* Assessing the Corrosion Performance of High-Level Nuclear Waste Containers // Corros. 2006. V. 62. № 8. P. 703–722. https://doi.org/10.5006/1.3278296
11. *Guo X., Gin S., Lei P. et al.* Self-Accelerated Corrosion of Nuclear Waste Forms at Material Interfaces // Nat. Mater. 2020. V. 19. № 3. P. 310–316. https://doi.org/10.1038/s41563-019-0579-x
12. *Guo X., Gin S., Liu H. et al.* Near-Field Corrosion Interactions between Glass and Corrosion Resistant Alloys // npj Mater Degrad. 2020. V. 4. P. 1–10. https://doi.org/10.1038/s41529-020-0114-1
13. *Di Martino J., Rapin C., Berthod P., Podor R., Steinmetz P.* Corrosion of Metals and Alloys in Molten Glasses. Part 1: Glass Electrochemical Properties and Pure Metal (Fe, Co, Ni, Cr) Behaviours // Corros. Sci. 2004. V. 46. № 8. P. 1849–1864. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2003.10.024
14. *Di Martino J., Rapin C., Berthod P., Podor R., Steinmetz P.* Corrosion of metals and alloys in molten glasses. Part 2: Nickel and cobalt high chromium superalloys behaviour and protection // Corros. Sci. 2004. V. 46. № 8. P. 1865–1881. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2003.10.025

15. *Mao X.-H., Yuan X.-N., Clive T.B., Tao J., Neil C.H., Michal M., Russell J.H.* Corrosion Behavior of Inconel 601 Alloy in High-Temperature Borosilicate Glass Melts Containing Simulant Nuclear Waste // Trans. Mater. Heat Treat. 2017. V. 38. № 11. P. 92–100. https://doi.org/10.13289/j.issn.1009-6264.2017-0282

16. *Schmucker E., Petitjean C., Panteix P.-J., Martinelli L., Ben Lagha S., Vilasi M.* Correlation between Chromium Physicochemical Properties in Silicate Melts and the Corrosion Behavior of Chromia-Forming Alloy // J. Nucl. Mater. 2018. V. 510. № 11. P. 100–108. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.07.059

17. *Eremyashev V.E., Zherebtsov D.A., Osipova L.M., Danilina E.I.* Thermal Study of Melting, Transition and Crystallization of Rubidium and Caesium Borosilicate Glasses // Ceram. Int. 2016. V. 42. P. 18368–18372. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.08.169

18. *Eremyashev V.E., Zherebtsov D.A., Brazhnikov M.P., Zainullina R.T., Danilina E.I.* Cerium Influence on the Thermal Properties and Structure of High-alkaline Borosilicate Glasses // J. Therm. Anal. Calorim. 2020. V. 139. № 2. P. 991–997. https://doi.org/10.1007/s10973–019–08472–6

19. *Еремяшев В.Е., Миронов А.Б.* Влияние железа на структуру калиевых боросиликатных стекол // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 2. С. 177–181. https://doi.org/10.1134/S0020168515020065

20. *Еремяшев В.Е., Кориневская Г.Г., Букалов С.С.* Титан в структуре щелочных боросиликатных стекол // Стекло и керамика. 2015. № 11. С. 13–16. https://doi.org/10.1007/s10717-016-9798-7

21. *Sengupta P., Mittra J., Kale G.B.* Interaction between Borosilicate Melt and Inconel // J. Nucl. Mater. 2006. V. 350. № 1. P. 66–73. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2005.11.012

22. *Fluegel A.* Glass Viscosity Calculation Based on a Global Statistical Modelling Approach // Glass Technol.: Eur. J. Glass Sci. Technol. A. 2007. V. 48. № 1. P. 13–30.