

УДК 621.793.6

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕГРАДАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ MgO, Al₂O₃ И Si₃N₄ В РАСПЛАВЕ LiCl–KCl С ДОБАВКАМИ (Ce, Nd, U)Cl₃

© 2020 г. Е. В. Никитина^{a, b, *}, Э. А. Карфидов^{a, b}, Н. А. Казаковцева^a^aИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия^bУральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

*e-mail: neekeetina@mail.ru

Поступила в редакцию 12.04.2020 г.

После доработки 25.05.2020 г.

Принята к публикации 12.06.2020 г.

В статье рассматривается деградация керамических материалов на основе оксида магния, оксида алюминия и нитрида кремния в расплаве LiCl–KCl, с добавлением трихлоридов урана, церия и неодима различной концентрации в диапазоне температур 470–650°C. Используются гравиметрический, химико-аналитический, микро-рентгеноспектральный и рентгенофазовый методы анализа. Установлено, что все исследуемые керамические материалы являются химически стойкими в данных расплавах. Большую роль при выборе материала для конструкционных элементов играет пористость керамики. Чем она больше, тем больше прибавка по массе после эксперимента, которая увеличивается с ростом температуры. Керамика на основе оксида магния вступает в реакцию с оксидом алюминия с образованием алюмината магния, что не позволяет их использовать совместно. Лучшие результаты показала керамика на основе нитрида кремния, т.к. она низкопористая и химически устойчива. Введенные в расплав добавки трихлоридов церия и неодима существенного влияния на исследуемую керамику не оказывают.

Ключевые слова: оксид магния, оксид алюминия, деградация керамики, нитрид кремния

DOI: 10.31857/S0235010620050096

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время остро стоит вопрос о подборе материалов для конструирования частей установок, используемых для переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) методом мягкого хлорирования. В данной технологии используются расплавы солей, которые являются крайне агрессивной коррозионной средой, следовательно, необходимо предварительное проведение коррозионных испытаний материалов, и выбор наиболее устойчивых к воздействию высокой коррозионной активности среды, высоких температур, радиации и другим факторам.

Помимо стандартных конструкционных металлических материалов возможно изготовление некоторых частей установки из керамических материалов, например, для конструирования контейнера для расплава в аппарате металлизации, катодной корзины для размещения окисленного ОЯТ и др.

Многообразие и сложность процессов коррозии не позволяет выработать универсально применимые испытания химической стойкости керамики. Если для определения кислотоустойчивости существуют стандартные методы, то для испытания шлако-

устойчивости, стеклоустойчивости и металлоустойчивости единых стандартных методов нет [1].

Для данного исследования деградационных процессов были выбраны три различных керамических материала – на основе оксида магния (стойк к окислению, порист, дорог), оксида алюминия (общепринят и экономически доступен) и нитрида кремния (практически беспорист, склонен к взаимодействию с окислительными средами).

Учитывая исходную разнородность исследуемых керамических материалов, в качестве основного критерия коррозионной стойкости было выбрано изменение массы образцов (гравиметрия) и выход компонентов керамического материала в солевой расплав (по данным атомно-абсорбционного анализа). В качестве дополнительных методов использовались рентгенофазовый, микрорентгеноспектральный методы и спектроскопия комбинационного рассеяния. Фиксировалось также изменение вида образцов. Изменения массы при взаимодействии керамического материала с расплавом хлоридов лития и калия оценивались как “пропитка” керамического материала расплавом.

В работе использовались следующие расплавы LiCl-KCl-nCeCl_3 , LiCl-KCl-nNdCl_3 , LiCl-KCl-nUCl_3 в диапазоне температур 500–670°C, что максимально приближено к реальным рабочим условиям при переработке ОЯТ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы оксида магния и оксида алюминия для исследования коррозии представляли собой керамические пластины неправильной формы толщиной 2–3 мм, площадь образцов составляла от 1.5 до 2.5 см². Образцы нитрида кремния были размером 13.5 × 5 мм, толщиной 1.5 мм. Каждый образец промывали дистиллированной водой и этиловым спиртом, затем сушили при температуре 100–150°C в течение 2–3 часов, затем образцы взвешивали.

Индивидуальные хлориды и трихлориды церия и неодима сушили в кварцевых ячейках под вакуумом при 300°C в течение 3–5 ч. Затем температуру повышали до величины, на 50 градусов превышающей температуру плавления соответствующей соли.

Трихлорид урана готовили металлотермическим восстановлением тетрахлорида урана избытком цинка при 600°C в кварцевой ячейке.

Требуемые для эксперимента солевые электролиты готовили растворением необходимого количества CeCl_3 , NdCl_3 , UCl_3 в расплаве двойной эвтектической смеси LiCl-KCl в инертном боксе. Контейнером для расплава служили тигли из стеклоуглерода марки СУ-2000. Тигель, содержащий навески солевых композиций, помещали в печь, разогревали до 650°C, соответственно, и выдерживали в течение 6 ч. Готовые плавы хранили в сухом инертном боксе Glovebox Systemtechnik GmbH в атмосфере высокочистого аргона.

Навеску предварительно подготовленных солей помещали в алундовый тигель. Туда же помещали образец керамики. Собранную ячейку соединяли с газовакуумной системой и подвергали вакуумированию в течение 10 минут для проверки на герметичность. Затем ячейку помещали в печь и продолжали вакуумирование до достижения заданной температуры. Температура измерялась с помощью термопары хромель-алюмель, помещенной в алундовый чехол. По достижении заданной температуры вакуумирование прекращали, ячейку заполняли аргоном, очищенным от следов влаги и кислорода. В ячейке с помощью газовакуумной системы поддерживали избыточное давление аргона. Образцы выдерживали от 1 до 24 ч. После испытаний образец извлекали из расплава, отмывали в различных режимах (спирт, вода (20–80°C)). Образцы, которые исследовались в урансодержащих солевых системах, отмывали азотной кислотой.



Рис. 1. Внешний вид образцов оксида магния: (а) до эксперимента; (б) после 8 ч выдержки в расплаве LiCl–KCl, с добавлением 1 мол. % NdCl₃; (в) после 8 ч выдержки в расплаве LiCl–KCl, с добавлением 1 мол. % UCl₃ при 500°С.

Поверхность образцов исследовали при помощи сканирующего электронного микроскопа “GEOL SM-5900 LV” с возможностью энергодисперсионного рентгеновского анализа поверхности изучаемого образца и с помощью рентгенофазового анализа проводимого на дифрактометре “Rigaku D/MAX-2200VL/PC”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Все исследуемые керамические образцы выдерживались в расплавах различного состава в течение 1–24 ч. Было установлено увеличение массы образцов из керамики на основе оксидов магния и алюминия за счет пропитки пор расплавом. Цвет образцов после эксперимента так же изменялся, что свидетельствует о химическом взаимодействии (рис. 1).

Образцы MgO вступают в химическое взаимодействие, как с расплавом, так и с материалом тигля, с образованием на поверхности образца алюмината магния, что подтверждает рентгенограмма (рис. 2). Такая тенденция характерна для всех опытов с расплавом LiCl–KCl с добавками как трихлорида церия и неодима, так и хлорида урана. На рис. 3 представлена микрофотография образцов керамики на основе оксида магния, выдержанных 8 часов в чистом расплаве LiCl–KCl, и в расплаве с добавлением 0.1 мол. % трихлорида неодима. На рис. 3б явно видно две фазы – темную и светлую. Спектральный анализ указывает на то, что темная фаза – это алюминат магния, а светлая – оксихлорид неодима, который образовался после отмывки образца в дистиллированной воде. Данные спектрального и рентгенофазового анализа полностью совпадают.

В табл. 1 приведено изменение массы образцов из оксида магния после 20 ч выдержки в KCl–LiCl, с различными добавками в зависимости от температуры.

Добавление в расплав UCl₃ не приводит к увеличению скорости коррозии оксида магния. Выход магния в расплав в зависимости от температуры и концентрации урана приведен в табл. 2.

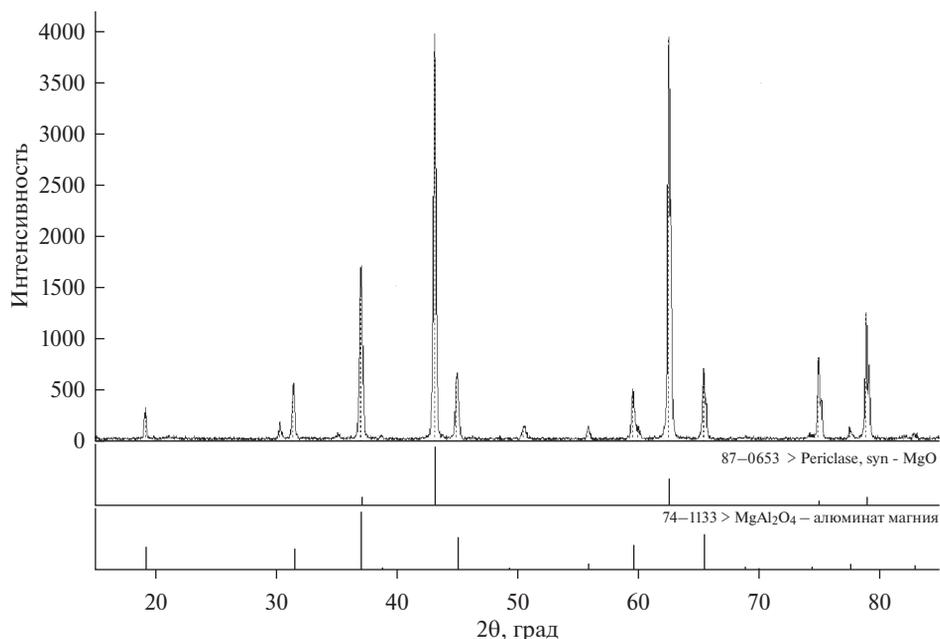


Рис. 2. Рентгенограмма образца из оксида магния, выдержанного 8 часов в контакте со смесью хлоридов лития и калия в корундовом тигле при 500°C.

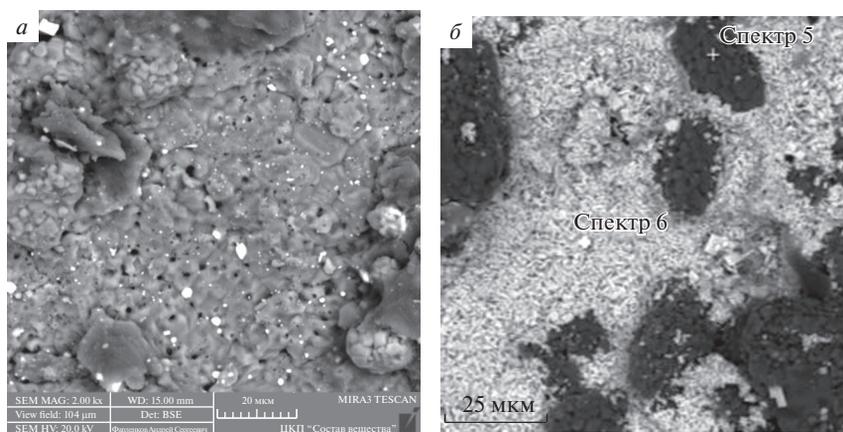


Рис. 3. Микрофотография поверхности электрода из оксида магния, выдержанного 8 часов в расплаве LiCl–KCl при 500°C (а) без добавок; (б) с добавкой 0.1 мол. % трихлорида неодима.

Для оксида алюминия характерны те же закономерности в поведении в расплаве, что и для оксида магния – увеличение массы образца за счет пропитки пор расплавом (табл. 3). Цвет образца после эксперимента с трихлоридом церия и неодима менялся незначительно, что видимо связано с тем, что новых фаз не образуется. Выход алюминия в расплав незначителен во всем диапазоне температур (табл. 2). Отсутствие про-

Таблица 1. Изменение массы образцов из оксида магния в расплаве LiCl–KCl с концентрацией хлоридов церия, неодима и урана 1 мол. %

Добавки	CeCl ₃	NdCl ₃	UCl ₃
температура, °C	Изменение массы образца, %		
450	0	0	–
500	0	0	5.4 ± 0.03
570	+3.85 ± 0.02	+4.73 ± 0.03	–
650	+5.12 ± 0.03	+4.95 ± 0.03	16.7 ± 0.06

Таблица 2. Выход в расплав компонентов керамических образцов в зависимости от температуры и содержания урана

Температура, °C	500	500	650	650
Mg, мг/л	14.90 ± 0.03	19.47 ± 0.09	78.80 ± 0.6	85.92 ± 0.3
Al, мас. %	<0.05	0.39	1.74	0.507
Si, мас. %	1.11	2.10	6.27	2.202
Концентрация UCl ₃ , моль/л · 10 ³	5.91	13.82	5.91	13.82

дуктов взаимодействия оксида алюминия с расплавом подтверждается спектрами комбинационного рассеяния и рентгеном.

На микрофотографии образца из оксида алюминия (рис. 4а) после выдержки образца в расплаве LiCl–KCl с добавлением 1 мол. % CeCl₃ наблюдается однофазная поверхность, приведено распределение элементов на локальных участках образца приведено (рис. 4б).

Добавление в расплав UCl₃ приводит к тому, что образцы оксида алюминия заметно меняют цвет в зависимости от температуры и концентрации трихлорида урана в

Таблица 3. Изменение массы образцов из оксида алюминия в расплаве LiCl–KCl с добавками хлоридов церия, неодима и урана

Добавки	CeCl ₃	NdCl ₃	UCl ₃
температура, К	изменение массы образца, %		
450	+0.08	+0.12	–
500	+0.64	+1.17	+0.85
570	+2.05	+1.86	–
650	+5.38	+4.92	+4.46

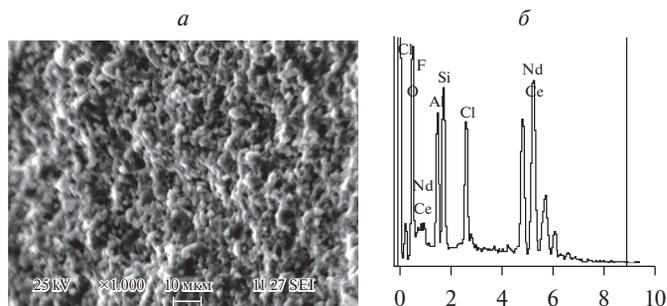


Рис. 4. (а) Микрофотография поверхности и (б) распределение элементов на локальных участках поверхности образца из оксида алюминия, выдержанного 8 часов в расплаве LiCl–KCl с добавкой 1 мол. % трихлорида церия и неодима, при 650°C.

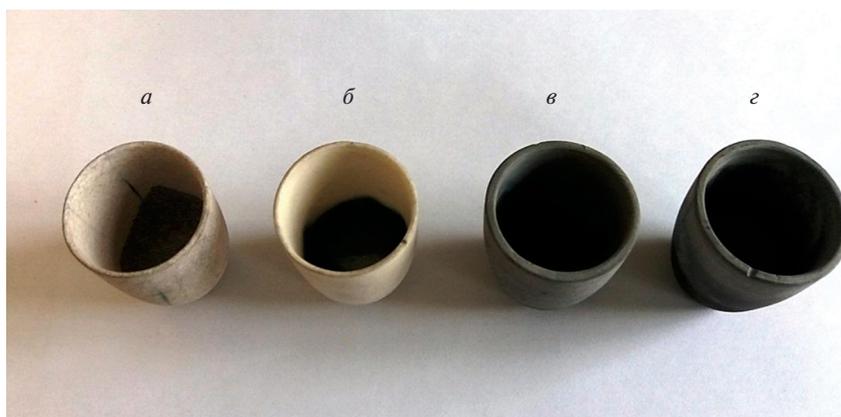


Рис. 5. Внешний вид тиглей после эксперимента с расплавом LiCl–KCl, с добавлением UCl_3 (а) при 500°C, концентрации UCl_3 – $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л; (б) при 500°C, концентрации UCl_3 – $14 \cdot 10^{-3}$ моль/л; (в) при 650°C, концентрации UCl_3 – $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л; (г) при 650°C, концентрации UCl_3 – $14 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

расплаве (рис. 5). При этом масса образцов не уменьшается, а выход алюминия в расплав увеличивается незначительно с ростом температуры и с увеличением концентрации UCl_3 (табл. 2). При этом резко ухудшается структура материала.

На рис. 5 представлены тигли после выдержки в расплаве. Цвет тигля меняется и внутри и снаружи, что свидетельствует о полной пропитке керамического материала расплавом. С увеличением температуры степень пропитки значительно увеличивается.

Керамика из оксида алюминия подвергается деструкции в расплавленных электролитах и не может быть использована в таких средах.

Образцы из нитрида кремния показали наибольшую химическую стойкость во всех расплавах, в том числе с добавлением хлорида урана. Поскольку пористость нитрида кремния очень низкая, прибавка веса после выдержки в расплаве не наблюдалась. Максимальное изменение (уменьшение) массы составило 0.06% при 650°C и при кон-

центрации $UCl_3 - 14 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Образцы после эксперимента с трихлоридом церия, неодима и урана незначительно тускнели, цвет не изменялся. Выход кремния в расплав незначителен во всем диапазоне температур (табл. 2). Отсутствие продуктов взаимодействия нитрида кремния с расплавом подтвердилось методом комбинационного рассеяния.

Концентрация трихлорида урана не влияет на коррозию нитрида кремния. С ростом температуры происходит незначительное (в пределах статистической погрешности измерений) увеличение скорости коррозии нитрида кремния.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование деградации керамических материалов на основе оксида магния, оксида алюминия и нитрида кремния в расплаве хлоридов лития и калия с добавлением трихлоридов церия, неодима и урана, в диапазоне температур 470–650°C, на основании чего можно сделать следующие заключения:

1. Вся исследуемая керамика является устойчивой к химическому действию расплава.
2. Керамические материалы на основе оксида магния и алюминия имеют значительное число пор, и пропитка образцов резко возрастает с увеличением температуры.
3. Изменение массы, а так же выход компонентов керамических образцов из оксида магния и алюминия в расплав увеличивается с ростом температуры и не зависит от добавок солей церия и неодима в расплав.
4. Увеличение концентрации трихлорида урана в расплаве не приводит к увеличению скорости коррозии всех керамических материалов.
5. Нежелательно совместное использование оксида магния и оксида алюминия в связи с образованием алюмината магния.
6. Нитрид кремния стоек к химическому действию расплава. При этом существенным плюсом данного материала является его практически нулевая пористость.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной корпорации по атомной энергии “Росатом” (Государственный контракт № Н.4о.241.19.20.1048 от 17.04.2020, идентификатор 17706413348200000540).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Матренин С.В., Слосман А.И. Техническая керамика. Уч. пособие. Т.: Изд-во ТПУ. 2004.
2. Berroth, K. Silicon nitride ceramics for product and process innovations // *Adv. Sci. Tech.* 2005. **65**. P. 70–77.
3. Munz D., Fett T. *Ceramics: mechanical properties, failure behavior, materials selection*. Springer. 1999.
4. Berroth, K., Prescher T., Schubert J. Silicon nitride for foundry application // 3-rd Drache-Seminar Casting Techniques, May 09–11, Germany.
5. Андриевский, Р.А. Нитрид кремния – синтез и свойства // *Успехи химии*. 1995. **64**. № 4. С. 311–329.
6. Красильников, В.В., Сирота В.В., Иванов А.С., Козлова Л.Н., Лукьянова О.А., Иванисенко В.В. Исследование структуры керамики на основе Si_3N_4 с добавками Al_2O_3 и Y_2O_3 // *Стекло и керамика*. 2014. № 1. С. 17–19.
7. Бакунов В. С., Балкевич В. Л., Власов А. С. *Керамика из высокоогнеупорных окислов*. М.: Металлургия, 1977.
8. Шевченко В.Я. *Введение в техническую керамику*. М.: Наука, 1993.
9. Полубояринова Д.Н. *Химическая технология керамики и огнеупоров*. Стройиздат, 1972.
10. Баринов С.М., Шевченко В.Я. *Прочность технической керамики*. М.: Наука, 1996.
11. Костюков Н.С., Харитонов Ф.Я., Антонова Н.П. *Радиационная и коррозионная стойкость электрокерамики*. М.: Атомиздат, 1973.
12. Gurumoorthy V., Kromp K., Prinz F.B., Bornhauser A.C. Life-time predictions for a ceramics cutting tool material at high temperatures // *J. Mater. Sci.* 1987. **22**. № 7. P. 2051–2057.

RESEARCH OF DEGRADATION PROCESSES OF CERAMICS ON THE BASIS OF MgO, Al₂O₃ AND Si₃N₄ IN THE MELTING OF LiCl–KCl WITH ADDITIVES OF (Ce, Nd, U)Cl₃**E. V. Nikitina^{1,2}, E. A. Karfidov^{1,2}, N. A. Kazakovtseva¹**¹*Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of RAS, Yekaterinburg, Russia*²*Ural Federal University named after First President of Russia B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia*

The article discusses the degradation of ceramic materials based on magnesium oxide, aluminum oxide, and silicon nitride in the LiCl–KCl melt, with the addition of uranium, cerium, and neodymium trichlorides of various concentrations in the temperature range 470–650°C. Gravimetric, chemical-analytical, X-ray spectral and x-ray phase analysis methods were used. It was established that all the studied ceramic materials are chemically resistant in these melts. An important role in the choice of material for structural elements is played by the porosity of ceramics. The larger it is, the greater the increase in mass after the experiment, which increases with increasing temperature. Magnesium oxide-based ceramics react with alumina to form magnesium aluminate, which prevents them from being used together. The best results were shown by ceramic based on silicon nitride, as it is low porous and chemically stable. The cerium and neodymium trichloride additives introduced into the melt do not significantly affect the studied ceramics.

Keywords: magnesium oxide, aluminum oxide, ceramic degradation, silicon nitride

REFERENCES

1. Matrenin S.V., Slosman A.I. *Tekhnicheskaya keramika* [Technical ceramics]. Tutorial. T.: TPU Publishing House. 2004. [In Russian].
2. Berroth, K. Silicon nitride ceramics for product and process innovations // *Adv. Sci. Tech.* 2005. **65**. P. 70–77.
3. Munz D., Fett T. *Ceramics: mechanical properties, failure behavior, materials selection*. Springer. 1999.
4. Berroth, K., Prescher T., Schubert J. Silicon nitride for foundry application // 3-rd Drache-Seminar Casting Techniques, May 09–11, Germany.
5. Andriyevskiy R.A. Nitrid kremniya – sintez i svoystva [Silicon nitride – synthesis and properties] // *Uspekhi khimii*. 1995. **64**. № 4. P. 311–329. [In Russian].
6. Krasil'nikov V.V., Sirota V.V., Ivanov A.S., Kozlova L.N., Luk'yanova O.A., Ivanisenko V.V. Issledovaniye struktury keramiki na osnove Si₃N₄ s dobavkami Al₂O₃ i Y₂O₃ [Study of the structure of ceramics based on Si₃N₄ with additives Al₂O₃ and Y₂O₃] // *Steklo i keramika*. 2014. № 1. P. 17–19. (In Russian).
7. Bakunov V. S., Balkevich V. L., Vlasov A. S. *Keramika iz vysokoogneupornykh okislov* [Ceramics from highly refractory oxides]. M.: Metallurgiya, 1977. [In Russian].
8. Shevchenko V.Ya. *Vvedeniye v tekhnicheskuyu keramiku* [Introduction to technical ceramics]. M.: Nauka, 1993. [In Russian].
9. Poluboyarinova D.N. *Khimicheskaya tekhnologiya keramiki i ogneuporov* [Chemical technology of ceramics and refractories]. Stroyizdat, 1972. [In Russian].
10. Barinov S.M., Shevchenko V.Ya. *Prochnost' tekhnicheskoy keramiki* [The strength of technical ceramics]. M.: Nauka, 1996. [In Russian].
11. Kostyukov N.S., Kharitonov F.Ya., Antonova N.P. *Radiatsionnaya i korroziionnaya stoykost' elektrokeramiki* [Radiation and corrosion resistance of electroceramics]. M.: Atomizdat, 1973. [In Russian].
12. Gurumoorthy B., Kromp K., Prinz F.B., Bornhauser A.C. Life-time predictions for a ceramics cutting tool material at high temperatures // *J. Mater. Sci.* 1987. **22**. № 7. P. 2051–2057.