



**Приложение 4:**

**Исследование фазовых диаграмм многокомпонентных систем кориума и продуктов его взаимодействия с материалами АЭС (CORPHAD)  
Фаза №2**

---

**01/07/03 – 25/02/05**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТРОЙНЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ  
СИСТЕМА  $UO_x - ZrO_2 - FeO_y$**

<b>Название проекта</b>	Исследование фазовых диаграмм многокомпонентных систем кориума и продуктов его взаимодействия с материалами АЭС. (CORPHAD, №1950.2)
-------------------------	---

<b>Заказчик</b>	МНТЦ
-----------------	------

<b>Спецификация файла</b>	CORPHAD/RCP-0404r
---------------------------	-------------------

<b>Место выполнения проекта</b>	ФГУП Научно-Исследовательский Технологический Институт им. А.П. Александрова Агентства Российской Федерации по Атомной энергии. Россия, 188540, г. Сосновый Бор Ленинградской области, НИТИ
---------------------------------	---

<b>Руководитель проекта</b>	Имя	Ю.Н. Анискевич
-----------------------------	-----	----------------

Подпись	
---------	--

Дата	февраль, 2005
------	---------------

**Авторы**

д.т.н., проф. В.Б. Хабенский

д.т.н. С.В. Бешта

к.т.н. В.С. Грановский

д.х.н., чл.-корр. РАН В.В. Гусаров

В.И. Альмяшев

С.А. Витоль

Е.В. Крушинов

д.т.н., проф. Ю.Б. Петров

к.т.н. С.Ю. Котова

к.т.н. А.А. Сулацкий

к.т.н. И.В. Кулагин

к.т.н. Д.Б. Лопух

к.т.н. А.Ю. Печенков

к.х.н. Л.П. Мезенцева

В.Г. Близнюк

В.Р. Булыгин

Е.М. Беяева

Е.К. Каляго

Н. Е. Каменский

Р.А. Косаревский

А.В. Лысенко

А.П. Мартынов

В.В. Мартынов

Е.В. Шевченко

А.А. Чертков

С.К. Кучаева

Н.А. Ломанова

В.Ф. Попова

**СОДЕРЖАНИЕ**

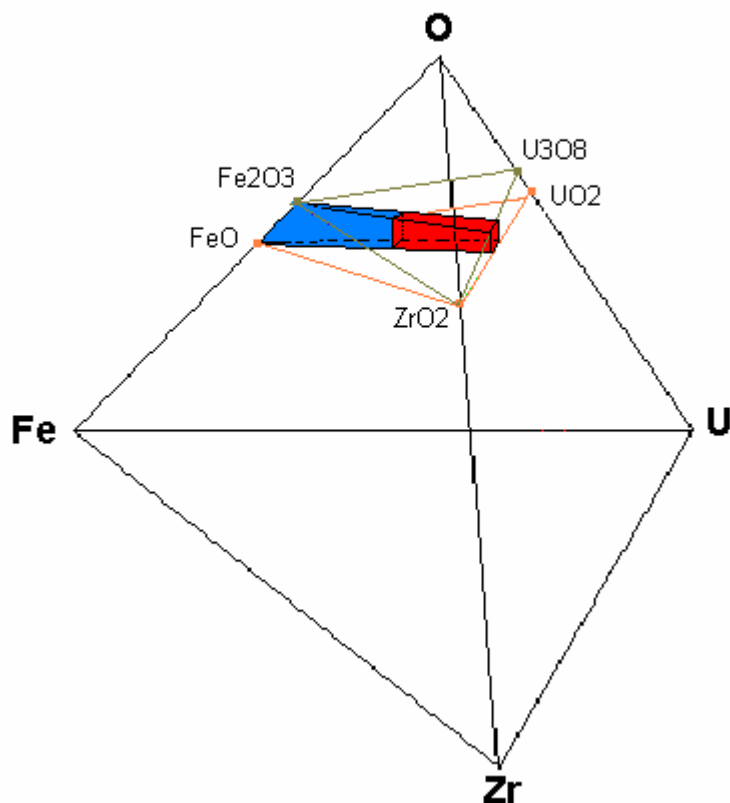
<b>ВВЕДЕНИЕ</b>	<b>5</b>
<b>1. СХЕМА УСТАНОВКИ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ</b>	<b>7</b>
<b>2. ПРОВЕДЕНИЕ VPA IMCC ИССЛЕДОВАНИЙ. ЭКСПЕРИМЕНТЫ CORD 25-27, 31</b>	<b>8</b>
2.1. Анализ исходных шихтовых материалов	8
2.2. Термодинамический прогноз и спецификация экспериментов	9
2.3. Процедуры экспериментов	11
<b>3. ПОСТ-ТЕСТ АНАЛИЗ</b>	<b>15</b>
3.1. Химический анализ	15
3.2. Материальные балансы опытов	16
3.3. SEM/EDX анализ	17
3.4. Дифференциально-термический анализ	30
<b>4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ</b>	<b>36</b>
<b>5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b>	<b>38</b>
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ</b>	<b>39</b>

## Введение

Настоящая работа проводится по проекту МНТЦ CORPHAD для уточнения фазовых диаграмм систем на основе кориума и продуктов его взаимодействия с материалами АЭС и посвящена экспериментальным исследованиям диаграммы плавкости системы  $UO_x - ZrO_2 - FeO_y$ .

Следует отметить, что система  $UO_x - ZrO_2 - FeO_y$  является базовой для описания процессов при протекании тяжелой аварии.

На рис. 1 представлено концентрационное поле композиций, характерных для внутри и внекорпусного кориума (атомное отношение  $U/Zr=0.8-1.3$ ,  $FeO_y \sim 30$  масс.%). Для оптимизации базы данных по фазовым диаграммам кориума и прогноза процессов взаимодействия кориума с материалами, содержащими железо, цирконий и их оксиды, процессов при кристаллизации кориума, важно знать тройные эвтектические точки и предельную растворимость компонентов друг в друге, если в системе имеются твердые растворы.



**Рис. 1. Концентрационное поле композиций, характерных для внутри и внекорпусного кориума**

В литературе имеются весьма ограниченные данные по указанной системе. Фазовые равновесия в этой системе в узком интервале концентраций были изучены в рамках СИТ проекта [1], а также в рамках проекта МНТЦ №64 “Разработка ловушки расплава ядерного реактора на основе диоксидциркониевого бетона”. Для реакторного применения важными являются две области диаграммы, одна – с низким кислородным потенциалом, характерная

для состояния расплава при «кислородном голодании», и другая – для полностью окисленного кориума.

При выполнении первого этапа работ по проекту CORPHAD [2] нами были исследованы квазибинарные системы  $UO_2 - FeO$  и  $ZrO_2 - FeO$ , характерные для низкого кислородного потенциала.

Эти же системы в воздушной атмосфере ранее были исследованы различными авторами [3,4] и по ним имеется некоторая информация.

Фазовая диаграмма  $UO_2 - ZrO_2$  является хорошо изученной. Известно, что в ней при высоких температурах наблюдается неограниченная взаимная растворимость компонентов. Однако при снижении температуры примерно до  $1600^\circ C$  растворимость становится ограниченной и существует в весьма узких концентрационных интервалах. [5].

Прогнозные расчеты тройной эвтектики системы  $UO_x - ZrO_2 - FeO_y$  для низкого кислородного потенциала и экспериментальные результаты, полученные в воздушной атмосфере [6], давали разные по концентрации области существования тройной эвтектической точки.

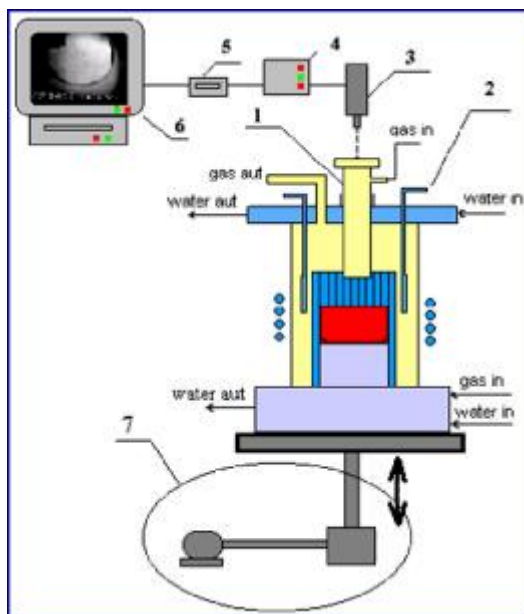
В отчете представлены описание и основные результаты экспериментов, выполненных по проекту и направленных на исследование тройной оксидной системы  $UO_x - ZrO_2 - FeO_y$  в инертной атмосфере и на воздухе и определение состава и температуры тройной эвтектики. Эксперименты выполнены в НИТИ, г. Сосновый Бор, и в лаборатории физикохимии наноразмерных систем ИХС РАН, г. Санкт-Петербург.

#### **Целями работы являлись:**

- Определение температуры плавления и состава тройных эвтектик в воздушной и инертной атмосферах.
- Определение предельной растворимости компонентов в образующихся твердых растворах.

## 1. Схема установки и методика экспериментов

Эксперименты проводили на установке Расплав-3, использующей метод индукционной плавки в холодном тигле (ИПХТ). Схема печи представлена на рис.2.



1 – шахта пирометра; 2 – перемещаемый водоохлаждаемый электромагнитный экран; 3 – пирометр, совмещенный с видеокамерой; 4 – информационно-измерительная система; 5 – устройство врезки результатов измерений в видеокдры; 6 – монитор/видеомагнитофон; 7 – привод вертикального перемещения тигля

**Рис. 2. Схема печи**

Наблюдение за поверхностью ванны расплава осуществляли с помощью системы видеорегистрации поверхности расплава ((5) на рис.2), совмещенной с пирометром (3) и обеспечивающей врезку с частотой 50 Гц значений измеренной температуры и положения пятна визирования пирометра в каждый кадр видеопоследовательности, регистрируемой с помощью видеокамеры (3) и видеомагнитофона (6). Температуру поверхности расплава измеряли пирометром спектрального отношения RAYTEK MR1-SC. Видеокамера регистрировала на поверхности расплава область, ограниченную диаметром шахты равным 22 мм. Размер пятна визирования пирометра составлял примерно 6 мм. Внутренний размер холодного тигля 38 мм. Невидимая область представляла кольцо шириной 8 мм вблизи стенки тигля.

Для определения состава исходного расплава производили отбор пробы. Затем обеспечивали локальное охлаждение свободной поверхности, перегретой в основном объеме ванны расплава, и измеряли температуру ликвидуса расплава. Это достигалось с помощью перемещаемого вдоль вертикальной оси тигля водоохлаждаемого электромагнитного экрана (рис.2, (2)), установка которого в рабочее положение относительно предварительно перегретой ванны обеспечивало снижение температуры расплава только в пределах тонкого поверхностного слоя и не приводило к изменению состава расплава. Особенности этой методики представлены в [7].

Формирование слитка эвтектического состава производили путем кристаллизации расплава в условиях, близких к равновесным, путем медленного (5-10 мм/час) непрерывного перемещения тигля с расплавом относительно индуктора с помощью привода вертикального перемещения тигля (рис.2, (7)). При такой технологии последней кристаллизуется самая легкоплавкая жидкость, т.е. жидкость эвтектического состава. Физико-химический анализ проб из зоны слитка, где происходила кристаллизация последних порций расплава, позволяет определить состав эвтектики. Из этой зоны слитка также производили отбор проб

для определения эвтектической температуры методом дифференциально-термического анализа.

После проведения вышеперечисленных исследований определялся примерный состав и температура тройных эвтектик. Далее проводились дополнительные эксперименты, в которых состав исходной загрузки печи соответствовал примерному составу эвтектик, а процедура повторяла предшествующие эксперименты. Таким образом, при кристаллизации формировалась большая эвтектическая область, а физико-химический анализ проб из этой области позволяет определить состав эвтектики с погрешностью 1-2 масс.%.

## 2. Проведение VPA IMCC исследований. Эксперименты CORD 25-27, 31

### 2.1. Анализ исходных шихтовых материалов

При подготовке к экспериментам компоненты шихты – диоксид урана и оксид железа (II) – были проанализированы на содержание основного вещества и примесей.

Содержание металлического железа  $Fe^0$  определяли медно-сульфатным методом [8,9].

Содержание  $Fe(II)$  и  $Fe(III)$  определяли фотоколориметрическим методом с ортофенантролином [10-12].

Кроме того, в порошке диоксида урана термogrавиметрическим методом было определено отношение кислорода к урану, которое составило 2.0 для экспериментов CORD 25, 26, 31 и 2.24 – для CORD27 [13]. Диоксид урана с отношением кислорода к урану 2.24 был введен в шихту для более быстрого установления равновесия расплава с газовой атмосферой при парциальном давлении кислорода равном 0.21 атм.

Состав компонентов шихты представлен в таблице 1.

Табл. 1. Состав компонентов шихты

Компоненты	Содержание основного вещества, %	Примеси, масс. %	Примечание
$UO_2$ порошок, дисперсность <200 мкм	>99.0	$Fe < 0.03$ ; $As < 0.0003$ ; $CuO < 0.01$ ; фосфаты <0.002; хлориды <0.003.	Паспортные данные, термогравиметрия
$UO_{2.24}$ порошок, дисперсность <50 мкм	>99.0	$Fe < 0.03$ ; $As < 0.0003$ ; $CuO < 0.01$ ; фосфаты <0.002; хлориды <0.003.	Паспортные данные, термогравиметрия
$ZrO_2$ порошок, дисперсность <100 мкм	$(ZrO_2 + HfO_2)$ >99.3	$Al_2O_3 < 0.03$ ; $Fe_2O_3 < 0.05$ ; $CaO < 0.03$ ; $MgO < 0.02$ ; $SiO_2 < 0.2$ ; $TiO_2 < 0.1$ ; $P_2O_5 < 0.15$ ; $(Na_2O + K_2O) < 0.02$ .	Паспортные данные
$FeO$	67.68	$Fe_2O_3 - 30.86$ ; $Fe - 0.57$	По результатам химического анализа
$Fe_2O_3$	>98.1	Сульфаты <0.4; $Cu < 0.006$ ; $(K + Na) < 0.032$ ; $(Ca + Mg) < 0.068$ ; $Si < 0.04$ ; $N < 0.001$	Паспортные данные
$Fe$	>99.9	$Si - 0.0005$ ; $Mg - 0.0001$ ; $Cu - 0.0001$ ; $Ni - 0.019$ ; $Pb - 0.0001$ ; $Zn - 0.00028$	Паспортные данные



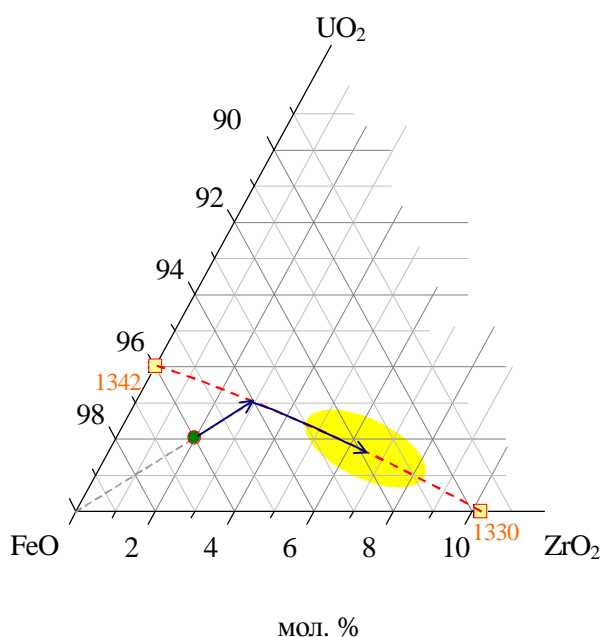
## 2.2. Термодинамический прогноз и спецификация экспериментов

Всего было проведено 4 эксперимента, их спецификация представлена в таблице 2. Предварительно был проведен термодинамический расчет состава тройной эвтектики для исследуемой системы как в воздушной, так и в инертной атмосферах.

### Система $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2\text{-FeO}$ в инертной атмосфере

Прогноз для опыта в инертной атмосфере (рис.3) проведен по имеющимся данным о системах, бинарные эвтектики которых были определены ранее [7,14].

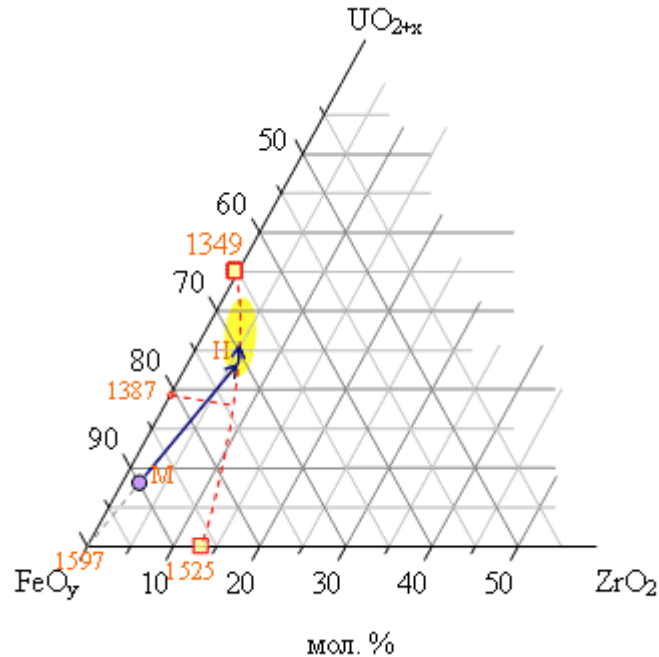
Исходная загрузка печи была составлена таким образом, чтобы ее состав находился в зоне первичной кристаллизации оксида железа (II). В процессе кристаллизации расплава такого состава сначала должен начать выпадать тугоплавкий компонент (т.е. FeO), в области первичной кристаллизации которого находится фигуративная точка системы. Затем при пересечении этой фигуративной точки системы пограничной кривой (кривая вторичного выделения) должна начаться совместная кристаллизация FeO и твердого раствора на основе  $(\text{U,Zr})\text{O}_2$  (кристаллизация эвтектического типа), при этом состав системы смещается вдоль пограничной кривой до тройной эвтектики. В последнюю очередь кристаллизуется тройная эвтектика. Таким образом, в этом эксперименте предполагалось получить ядро тройной эвтектики, которое необходимо было отделить от остального слитка и исследовать методами ДТА, ВПА на микропечи Галахова и SEM/EDX для точного определения его состава и температуры плавления (эвтектики).



**Рис. 3. Прогноз состава тройной эвтектической точки (выделено желтым): точка на диаграмме – прогноз исходного состава загрузки; - - - - прогноз пограничных кривых; 1342 и 1330°C - температуры двойных эвтектик в системах  $\text{UO}_2\text{-FeO}$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-FeO}$  соответственно**

### Система $\text{UO}_{2+x}\text{-ZrO}_2\text{-FeO}_y$ на воздухе

Прогноз состава тройной эвтектики этой системы в воздушной атмосфере (рис. 4) проведен по данным о составах бинарных эвтектик, взятых из справочной литературы [15, 4].



**Рис. 4.** Прогноз состава тройной эвтектической точки (выделено желтым): точка на диаграмме – прогноз исходного состава загрузки; - - - – прогноз пограничных кривых; 1349 и 1525 °C - температуры двойных эвтектик в системах  $\text{UO}_{2+x}\text{-FeO}_y$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-FeO}_y$  соответственно; М – область существования  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  со структурой магнетита; Н - область существования  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  со структурой гематита

Специфика проведения экспериментов на воздухе состоит в том, что при кристаллизации расплава, содержащего оксиды железа, в системе появляется дополнительный процесс – взаимодействие  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  с кислородом с образованием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Температура окисления  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  до  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  для чистых веществ соответствует температуре 1387 °C, но так как кинетика полного превращения неизвестна, в экспериментах была дана примерно 1-2 часовая выдержка расплава ниже указанной температуры, с целью установления химического равновесия.

Исходные композиции для загрузки печи определялись таким образом, чтобы их состав лежал в области первичной кристаллизации  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Спецификации экспериментов представлены в таблице 2.

Табл. 2. Спецификация экспериментов CORD 25, 26, 27, 31

CORD	Содержание, масс.% /мол.%							Масса загрузки, г.	Атмосфера в печи
	UO <sub>2</sub>	UO <sub>2,24</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Fe	Геттер (Fe)	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
25	6.8/1.9	-	2.9/1.8	9.0/11.9	1.0/1.3	80.3/83.1	-	287.2	Ar
26	22.5/14.1	-	2.5/3.4	1.7/5.0	-	-	73.3/77.4	300.0	Air
27 <sup>1)</sup>	-	58.6/42.3	1.9/3.1	2.4/8.6	-	-	37.1/45.9	332.6	Air
31 <sup>2)</sup>	21.1/6.7	-	6.8/4.7	6.6/10.1	1.0/1.5	64.5/77.0	-	304.7	Ar

<sup>1)</sup> Начальный состав загрузки для данного эксперимента был определен по результатам эксперимента CORD26 (на воздухе)

<sup>2)</sup> Начальный состав загрузки для данного эксперимента был определен по результатам эксперимента CORD25 (в инертной среде).

### 2.3. Процедуры экспериментов

Все процедуры экспериментов были подобны, их краткое описание приведено в таблицах 3-6.

Табл. 3. Процедура эксперимента CORD25 в инертной атмосфере

Время от начала эксперимента, сек	Событие
-300-0	Предстартовая продувка печи аргоном при расходе 10 л/мин.
0-905	Стартовый нагрев, формирование ванны расплава и измерение ее глубины (примерно 50 мм), и донного гарнисажа (примерно 2 мм). Температура поверхности расплава составила примерно 1412°C.
905-1650	Перемещение электромагнитного экрана и трехкратное измерение температуры ликвидуса методом ВПА ИПХТ (рис. 5, T <sub>liq</sub> =1348°C), отбор пробы расплава.
1650-2420	Выдержка расплава, перемещение тигля вниз (примерно 10 мм.) до фиксирования реакции генератора на это перемещение (изменение анодного тока). <sup>1)</sup>
2570-23170	Включение привода вертикального перемещения тигля со скоростью 9 мм/час.
23171	Выключение ВЧ нагрева. Кристаллизация слитка в аргоне и студка до полного остывания. Температура последней порции жидкости, измеренная пирометром, составила примерно 1330°C.

<sup>1)</sup> - Индикатором кристаллизации в условиях ИПХТ является уменьшение анодного тока лампы генератора. Поэтому для исключения вытяжки слитка без кристаллизации проводилось предварительное перемещение тигля с расплавом относительно индуктора.

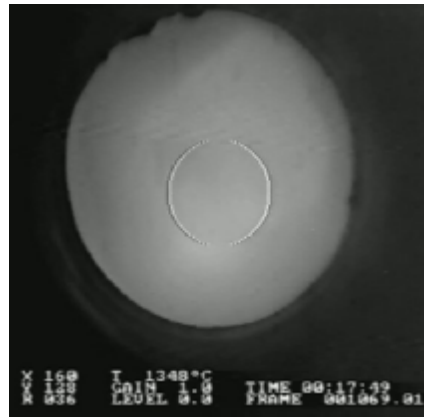


Рис. 5. Видеофрагмент поверхности расплава при проведении измерений температуры ликвидуса расплава

Табл. 4. Процедура эксперимента CORD26 на воздухе

Время от начала эксперимента, сек	Событие
0-1093	Стартовый нагрев, формирование ванны расплава и измерение ее глубины (примерно 40 мм), и донного гарнисажа (примерно 2 мм). Температура поверхности расплава составила примерно 1630°C.
1093-2800	Перемещение электромагнитного экрана и трехкратное измерение температуры ликвидус методом ВПА ИПХТ (рис. 6, $T_{liq} = 1537^\circ\text{C}$ ), отбор пробы расплава.
2800-2914	Выдержка расплава, перемещение тигля вниз (примерно 14 мм) до фиксирования реакции генератора на это перемещение (изменение анодного тока).
2977-10490	Включение привода вертикального перемещения тигля со скоростью 9 мм/час.
10490	Отключение привода вертикального перемещения тигля.
10500-12300	Выдержка оставшегося расплава при температуре примерно 1400°C, для насыщения расплава кислородом.
12300-13500	Включение привода вертикального перемещения тигля со скоростью 9 мм/час.
13506	Выключение ВЧ нагрева. Кристаллизация слитка и охлаждение до полного остывания.

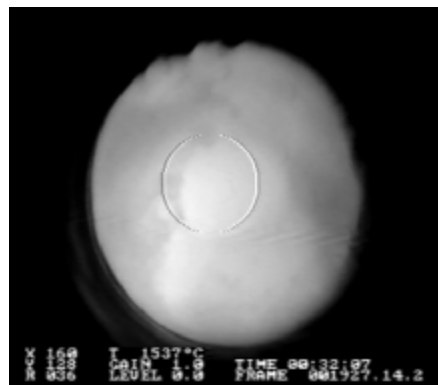
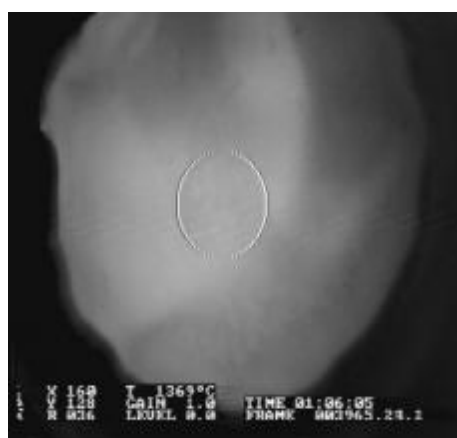


Рис. 6. Видеофрагмент поверхности расплава при проведении измерений температуры ликвидуса расплава

По условиям проведения эксперимента температура поверхности ванны расплава начального состава составила 1630°C. При данной температуре в воздушной атмосфере Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> теряет кислород в значительных количествах. Попытки снизить температуру поверхности уменьшением вводимой в расплав мощности приводило к кристаллизации расплава на дне ванны. Поэтому вытяжку слитка начали вести при высокой температуре ванны расплава. Температура последней наблюдаемой жидкости составила примерно 1400°C. Таким образом, в процессе выдержки расплава для насыщения его кислородом воздуха температура, необходимая для перехода Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1385°C) достигнута не была. Для создания необходимых условий существования расплава, обогащенного кислородом, был изменен состав начальной загрузки печи и проведен дополнительный эксперимент CORD27.

**Табл. 5. Процедура эксперимента CORD27 на воздухе**

Время от начала эксперимента, сек	Событие
0-3200	Стартовый нагрев, формирование ванны расплава и измерение ее глубины (примерно 40 мм), и донного гарнисажа (примерно 1.5 мм). Температура поверхности расплава составила примерно 1520°C.
3200-4170	Перемещение электромагнитного экрана, измерение температуры ликвидуса методом ВПА ИПХТ (рис. 7, T <sub>liq</sub> =1369°C), отбор пробы расплава.
4170-4340	Выдержка расплава, перемещение тигля вниз (примерно 14 мм) до фиксирования реакции генератора на это перемещение (изменение анодного тока).
4380-7840	Включение привода вертикального перемещения тигля со скоростью 9 мм/час.
7840-10200	Отключение привода вертикального перемещения тигля. Выдержка расплава при температуре поверхности ванны расплава примерно 1350-1370°C для насыщения расплава кислородом. Самопроизвольная постепенная кристаллизация оставшейся жидкости.
10204	Выключение ВЧ нагрева. Кристаллизация слитка и охлаждение до полного остывания. Температура последней порции жидкости, измеренная пирометром, составила примерно 1340°C.

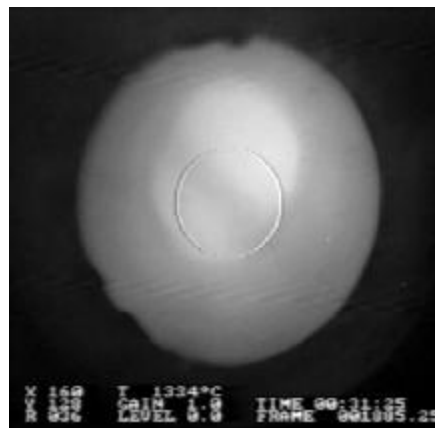


**Рис. 7. Видеофрагмент поверхности расплава при проведении измерений температуры ликвидуса расплава**

Эксперимент CORD31 проводили с целью уточнения состава эвтектики. Начальный состав загрузки печи был выбран исходя из результатов SEM/EDX анализа эвтектической зоны слитка эксперимента CORD25.

**Табл. 6. Процедура эксперимента CORD31 в инертной атмосфере**

Время от начала эксперимента, сек	Событие
0-755	Стартовый нагрев, формирование ванны расплава и измерение ее глубины (примерно 47 мм), и донного гарнисажа (примерно 5 мм). Температура поверхности расплава составила примерно 1520°C.
755-2157	Перемещение электромагнитного экрана, измерение температуры ликвидуса методом ВПА ИПХТ (рис. 8, $T_{liq} = 1334^{\circ}\text{C}$ ), отбор пробы расплава.
2157-2450	Выдержка расплава, перемещение тигля вниз (примерно 14 мм) до фиксирования реакции генератора на это перемещение (изменение анодного тока)
2710-19800	Включение привода вертикального перемещения тигля со скоростью 9 мм/час.
19800	Выключение ВЧ нагрева. Кристаллизация слитка в аргоне и охлаждение до полного остывания. Температура последней порции жидкости, измеренная пирометром, составила примерно 1330°C. Выключение ВЧ нагрева. Кристаллизация слитка.



**Рис. 8. Видеофрагмент поверхности расплава при проведении измерений температуры ликвидуса расплава**

Более низкая по сравнению с CORD25 температура ликвидуса исходного состава расплава, измеренная в этом эксперименте, указывает на то, что стартовый состав был ближе к составу тройной эвтектики.

### 3. Пост-тест анализ

Комплекс физико-химических исследований был проведен для определения состава и температуры эвтектики, изучения характера кристаллизации из расплава и предельной растворимости компонентов друг в друге.

#### 3.1. Химический анализ

Пробы расплава из экспериментов CORD-25-27, 31 и пробы, выколотые из закристаллизованных слитков, были проанализированы на содержание  $Fe^0$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $U^{4+}$  и  $U^{6+}$ .

При приготовлении проб для анализа все работы вели в атмосфере аргона. Пробы дробили до размера зерна менее 50 мкм.

Содержание металлического железа  $Fe^0$  определяли медно-сульфатным методом.

Метод основан на замещении меди металлическим железом при обработке навески порошка кориума раствором серноислой меди [8,9]. Ионы  $Fe^{2+}$ , эквивалентные  $Fe_{мет.}$ , оттитровывают раствором двуххромовокислого калия в присутствии окислительно-восстановительного индикатора дифиниламиносульфоната натрия.

Метод позволяет определить содержание металлического железа в порошковых пробах кориума при содержании железа в них более 0.1 масс.%.

Содержания  $Fe(II)$  и  $Fe(III)$  определяли фотоколориметрическим методом с ортофенантролином, который предназначен для определения содержания оксидов железа в пробах урансодержащего кориума без отделения урана [10]. Диапазон измеряемых концентраций железа 0.4-400 мг/дм<sup>3</sup>. Суммарная относительная ошибка метода не превышает  $\pm 3\%$  отн. при условии, что измеряемые оптические плотности лежат в интервале 0.2-0.6.

Метод основан на реакции ортофенантролина с ионами двухвалентного железа в области pH 3-9 с образованием комплексного соединения, окрашенного в оранжево-красный цвет. Окраска развивается быстро при pH 3.0-3.5 в присутствии избытка фенантролина и устойчива в течении нескольких дней. Определяют массовую концентрацию железа общего, восстанавливая трехвалентное железо до двухвалентного гидроксиламином в кислой среде и выполняют прямое определение двухвалентного железа. Количество трехвалентного железа находят расчетным путем по разности между содержаниями железа (II) и общего железа [11,12].

Методика определения  $U^{4+}$ ,  $U^{6+}$  с реагентом арсеназо III предназначена для определения микроколичеств урана в образцах без отделения урана с чувствительностью 0.04 мкг/мл [16, 17].

Метод позволяет определить отдельно содержание четырехвалентного урана и общее содержание урана в растворе. Восстановление шестивалентного урана до четырехвалентного проводится в среде 4 N HCl гранулированным металлическим цинком. Количество шестивалентного урана находят расчетным путем по разности между содержаниями урана (IV) и общего урана.

Результаты определения  $Fe^0$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $U^{4+}$  и  $U^{6+}$  представлены в таблице 7.

В таблице 8 представлены составы проб для экспериментов CORD-25-27, рассчитанные по результатам химического анализа.

Табл. 7. Результаты химического анализа образцов из экспериментов CORD-25-27, 31

CORD	Проба	Fe <sup>0</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	U <sup>4+</sup>	U <sup>+6</sup>
		масс. %				
25 (Ar)	Проба расплава	3.4	56.4	6.0	7.0	не обн.
26 (Air)	Проба расплава	0	16.9	23.5	27.7	не обн.
27 (Air)	Проба верх слитка.	не опр.	11.6	9.8	30.2	28.2
	Проба расплава	0	15.6	8.5	41.1	11.5
31 (Ar)	Проба верх слитка.	0.3	44.7	6.2	13.5	не обн.

<sup>1)</sup> – Проба, выколота из эвтектической области слитка.

Табл. 8. Составы проб экспериментов CORD-25-27, 31

CORD	Проба	FeO <sub>y</sub>		UO <sub>x</sub>	
		y	Содержание, масс.%/мол. %	x	
25 (Ar)	Проба расплава	1.04	85.4/92.0	7.9/2.3	2.00
26 (Air)	Проба расплава	1.31	55.6/67.1	31.4/14.8	2.00
27 (Air)	Проба расплава	1.21	32.4/55.0	60.2/32.9	2.22
	Проба верх слитка.	1.26	29.1/52.0	67.5/41.7	2.48
31 (Ar)	Проба верх слитка.	1.10	70.9/82.2	15.3/4.9	2.00

В пробах экспериментов проведенных в инертной атмосфере обнаружено металлическое железо, что указывает на стехиометрирование оксида железа в форме Fe<sub>0.95</sub>O.

В пробах экспериментов проведенных в воздушной атмосфере (например, CORD27) отмечено насыщение кислородом расплава в процессе его выдержки.

В табл.9 представлены погрешности проведенных анализов.

Табл. 9. Погрешности анализов

Элемент	Погрешность, отн. %	Метод определения
Fe <sup>+2</sup> , Fe <sup>+3</sup> , U <sup>+4</sup> , U <sup>+6</sup>	5	Фотоколориметрический
Fe <sup>0</sup>	10	Медно-сульфатный

### 3.2. Материальные балансы опытов

Для составления материальных балансов экспериментов исходные компоненты шихты и продукты плавки были взвешены с точностью до 0.1 г.

Результаты массовых балансов экспериментов CORD25-27, 31 приведены в таблице 10.



Табл. 10. Материальный баланс CORD 25-27, 31

CORD	Введено в расплав, г		Собрали, г	
	УО <sub>2</sub>	Σ	Слиток	Σ
25	UO <sub>2</sub>	19.6	Слиток	262.4
	ZrO <sub>2</sub>	8.4	Проба расплава	10.5
	Fe	28.6	С зонда	3.2
	FeO	230.6	Просыпи	10.1
	Σ	<b>287.2</b>	Σ	<b>286.2</b>
	Дебаланс		<b>1.0</b>	
26 (на воздухе)	UO <sub>2</sub>	67.5	Слиток	193.8
	ZrO <sub>2</sub>	7.5	Проба расплава	11.7
	Fe	5.0	Настыли	64.7
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	220.0	С зонда	16.2
	Σ	<b>300.0</b>	Σ	<b>301.6</b>
	Дебаланс		<b>+1.6</b>	
27 (на воздухе)	UO <sub>2,24</sub>	194.7	Слиток	303.9
	ZrO <sub>2</sub>	6.5	Проба расплава	2.8
	Fe	8.1	Просыпи	12.7
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	123.3	Настыли	16.1
	Σ	<b>332.6</b>	Σ	<b>335.5</b>
	Дебаланс		<b>+2.9</b>	
31	UO <sub>2</sub>	64.2	Слиток	295.0
	ZrO <sub>2</sub>	20.7	Проба расплава	1.2
	FeO	196.7	С зонда	1.4
	Fe	23.1	Просыпи	6.1
	Σ	<b>304.7</b>	Σ	<b>303.7</b>
	Дебаланс		<b>1.0</b>	

Вес закристаллизованных слитков и незначительные величины дебалансов экспериментов (кроме CORD26) указывают на полноту плавления исходных веществ и репрезентативность проведенных исследований. Пост тест анализ слитка CORD26 не проводился.

### 3.3. SEM/EDX анализ

Определение микроструктуры и элементного состава образцов проводилось методами сканирующей электронной микроскопии (SEM) и электронно-зондового микроанализа (EDX).

Исследование образцов методом электронной микроскопии осуществлялось на сканирующем электронном микроскопе АВТ-55. Элементный анализ выделенных участков образцов проводился с помощью микрозондовой приставки Oxford Link.

Для каждого образца проводилась съемка спектральной характеристики, по которой определялся его интегральный состав и состав каждой разделенной фазы. Количественный анализ проводили путем сравнения интенсивностей спектров эталонного (особо чистые, специальным образом подготовленные вещества) и исследуемого образца. Используемые эталоны U, Zr, Cr, Fe, Si, Ca, Ni входят в комплект микрозондовой приставки фирмы Link.

Предел уверенного определения элемента зависит от его порядкового номера в периодической системе Менделеева и колеблется от 0.3 масс.% до 0.5 масс.%. Обнаружение меньших количеств элементов является ненадежным.

EDX-анализатор на микроскопе АВТ-55 нечувствителен к легким элементам (в частности к кислороду), поэтому определение кислорода на этом приборе осуществлялось по дефициту массы и погрешность определения кислорода составляет ~5 масс.%.

Слитки после экспериментов разрезали по оси, и из половинки или четвертинки подготавливали аншлифы. Далее под микроскопом проводилось сканирование аншлифа для нахождения зоны тройной эвтектики и осуществлялся анализ сосуществующих там фаз.

В связи с тем, что в эксперименте CORD26 расплав не был выдержан при температуре, соответствующей окислению  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  до  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , аншлиф из слитка не подготавливали и его анализ не проводили.

## CORD25

На рис. 9 представлен аншлиф слитка из опыта CORD25 с помеченными областями исследования. Зона тройной эвтектики была обнаружена в областях 8 и 9. На рис. 10-14 представлены микрофотографии выделенных областей с 1 по 10.

Избыток металлического железа выкристаллизовался как на дне ванны в виде тонких чередующихся с  $\text{FeO}$  слоев, направленных перпендикулярно фронту роста кристаллов (область 10, точка P1 на рис 14), так и в эвтектической зоне в виде островных включений округлой формы (рис. 12, точка P4).

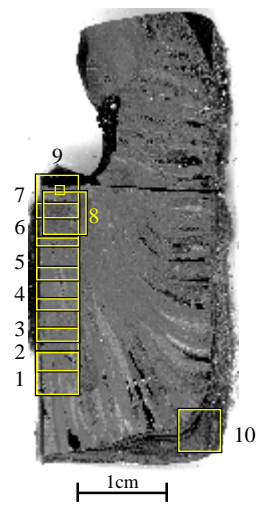
По характеру кристаллизации эвтектической зоны и прилегающих к ней областей видно, что вначале выпадала тугоплавкая фаза  $\text{FeO}$  (рис. 12 точка P2). Затем началась вторичная кристаллизация  $\text{FeO}$  и твердого раствора  $\text{UO}_2(\text{ZrO}_2, \text{FeO})$  (рис. 12, точка P3). После чего начиналась кристаллизация тройной эвтектики (рис. 12, площадь SQ2).

Из литературных данных и наших исследований известно, что в субсолидусной области  $\text{UO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  образуют ограниченные твердые растворы и  $\text{FeO}$  частично растворяется в каждом из них. Следовательно, в субсолидусной области тройной системы следует ожидать появления  $\text{FeO}$  и твердых растворов  $\text{UO}_2(\text{ZrO}_2, \text{FeO})$  и  $\text{ZrO}_2(\text{UO}_2, \text{FeO})$ .

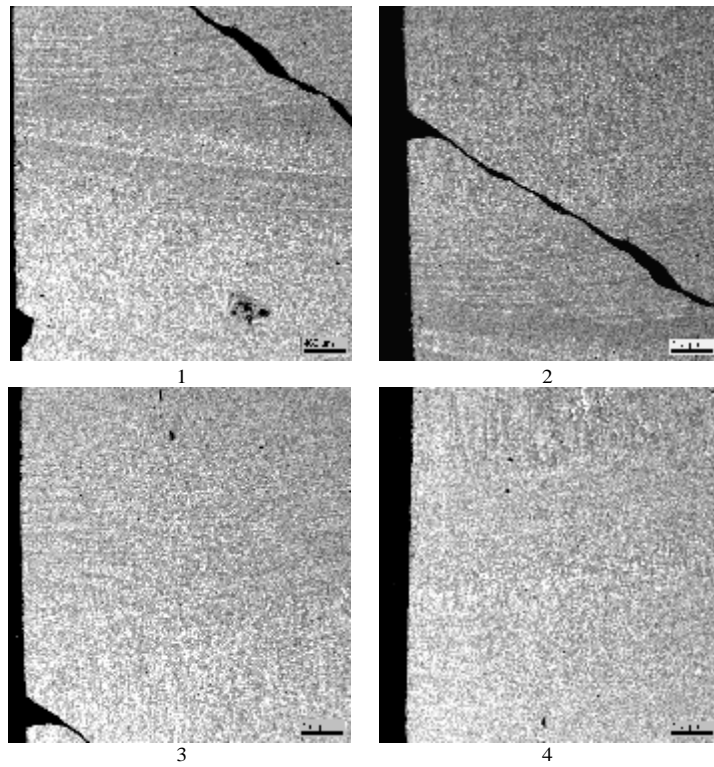
Кристаллы твердых растворов, образовавшихся в субсолидусной области, примыкающей к эвтектике, имеют маленькие размеры (рис 12, точки P1 и P3), поэтому их анализ дает существенное завышение содержания  $\text{FeO}$ . Однако в области 9, соответствующей медленному охлаждению расплава (рис. 13, точка P1), кристаллы твердых растворов удалось вырастить до размера, достаточного для проведения EDX анализа без существенного влияния окружающей их фазы  $\text{FeO}$ .

Из SEM/EDX анализа следует, что растворимость  $\text{FeO}$  в твердом растворе на основе  $\text{U}(\text{Zr})\text{O}_2$  в субсолидусной области составляет ~10 мол.% (3 масс.%) (рис. 13, точка P1). В то же время растворимость  $\text{FeO}$  в твердом растворе  $\text{Zr}(\text{U})\text{O}_2$  зафиксирована не была из за малого размера закристаллизованной фазы (рис. 13, точка P2).

Примерный состав тройной эвтектики соответствует ~7 мол.%  $\text{UO}_2$ , 5 мол.%  $\text{ZrO}_2$  и 88 мол.%  $\text{FeO}$  (21.4 масс.%  $\text{UO}_2$ , 6.9 масс.%  $\text{ZrO}_2$  и 71.7 масс.%  $\text{FeO}$ ), что хорошо согласуется с прогностическими оценками положения зоны тройной эвтектики (см. рис. 12, область SQ2). Несмотря на это, сама область закристаллизованной тройной эвтектики оказалась недостаточно обширной для корректного анализа.



**Рис. 9. Вид темплета CORD25 с выделенными областями исследования**



**Рис. 10. Микрофотографии 1, 2, 3 и 4 областей слитка CORD25**

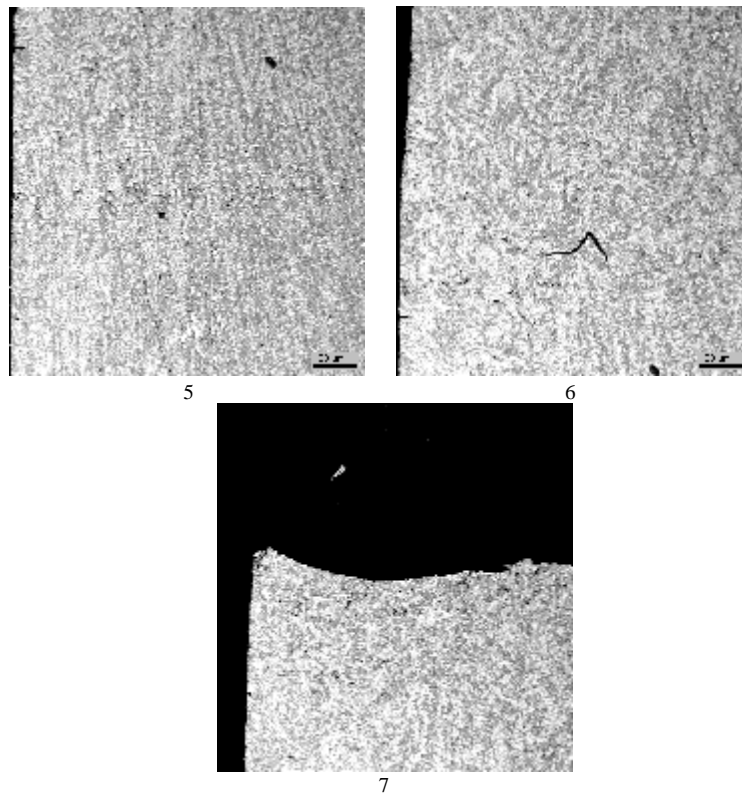
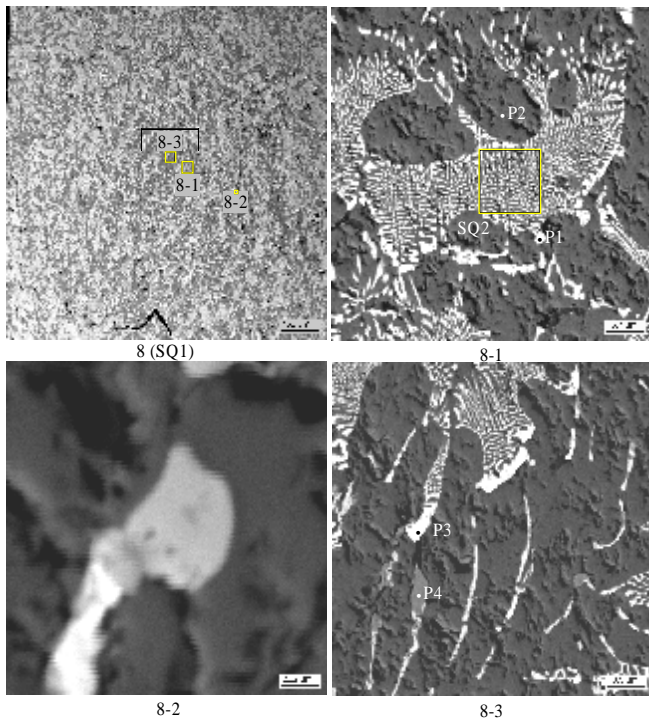


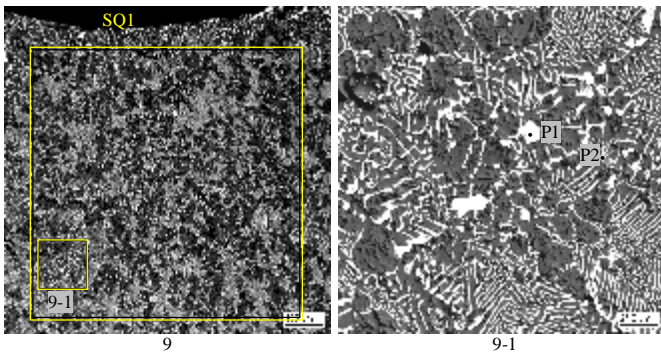
Рис. 11. Микрофотографии областей 5, 6 и 7 слитка CORD25



		№	UO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	FeO
<b>SQ1</b>	масс. %		11.81	6.2	81.99
	мол. %		3.54	4.07	92.39
<b>SQ2</b>	масс. %		21.38	6.89	71.73
	мол. %		6.98	4.93	88.08
<b>P1</b>	масс. %		49.08	12.94	37.98
	мол. %		22.29	12.88	64.83
<b>P2</b>	масс. %		-	0.68	99.32
	мол. %		-	0.4	99.6
<b>P3</b>	масс. %		84.58	9.65	5.77
	мол. %		66.37	16.60	17.03

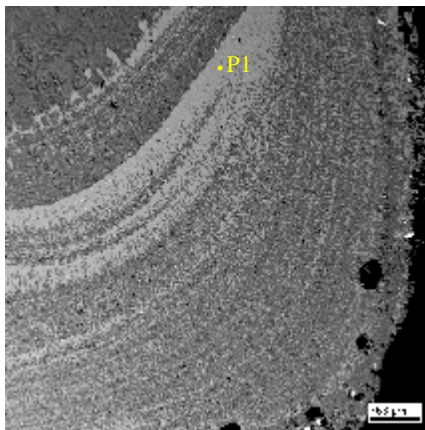
		№	U	Zr	Fe
<b>P4</b>	масс. %		0.95	3.15	95.90
	мол. %		0.23	1.97	97.81

Рис. 12. Микрофотографии области 8 (зона тройной эвтектики) слитка CORD25.  
Данные EDX-анализа



№		UO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	FeO
SQ1	масс. %	12.07	5.69	82.24
	мол. %	3.62	3.74	92.65
P1	масс. %	92.08	4.86	3.06
	мол. %	80.62	9.33	10.05
P2	масс. %	29.71	47.14	23.15
	мол. %	13.50	46.95	39.55

Рис. 13. Микрофотографии области 9 (зона тройной эвтектики) слитка CORD25.  
Данные EDX анализа



№		Fe
P1	масс. %	100
	мол. %	100

Рис. 14. Микрофотографии области 10 слитка CORD25. Данные EDX-анализа

### CORD27

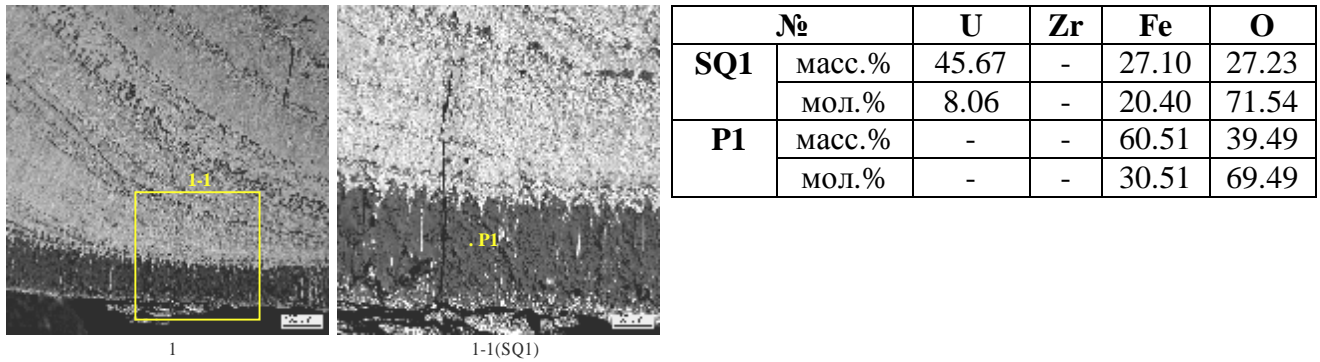
Состав исходной загрузки тигля выбран близко к расчетной эвтектической области, что подтверждается характером кристаллизации слитка. На рис. 15 представлен аншлиф слитка из опыта CORD27 с выделенными областями исследования.



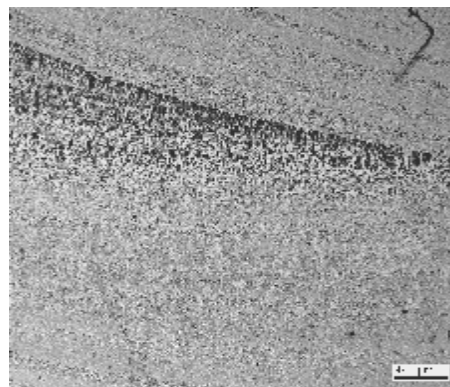
Рис. 15. Вид темплета CORD27 с выделенными областями исследования



На рис. 16-22 представлены микрофотографии перенумерованных областей, а также результаты EDX анализа.

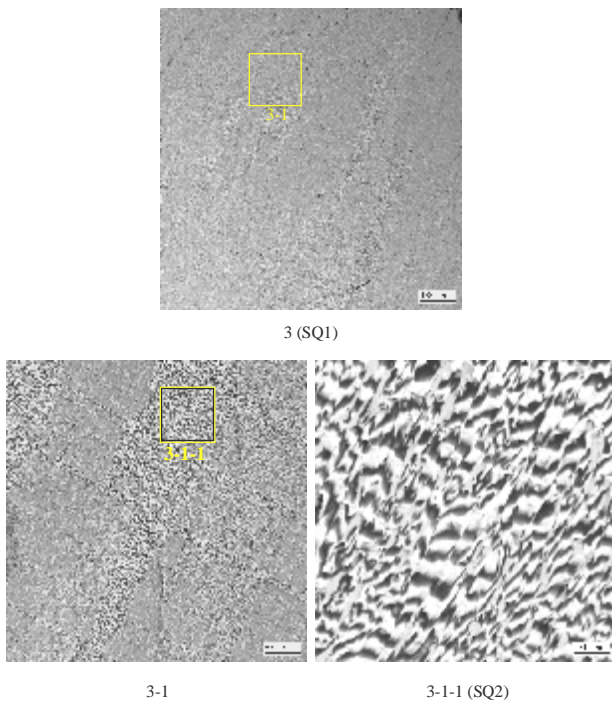


**Рис. 16. Микрофотографии области 1 темплета CORD27. Данные EDX-анализа**



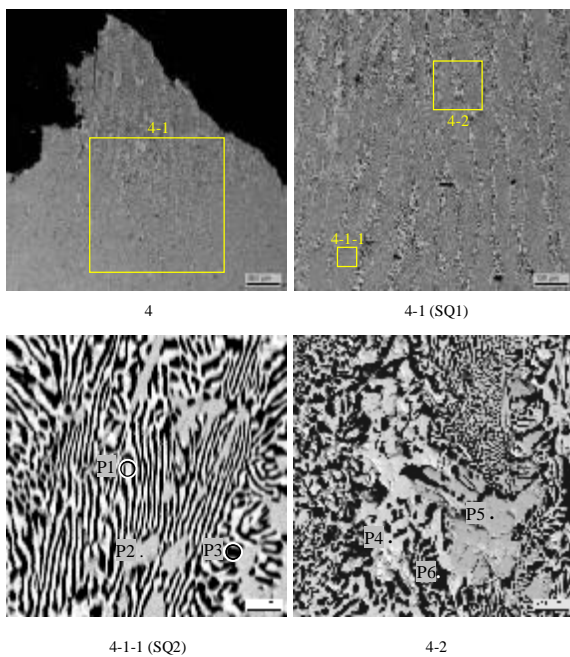
2

**Рис. 17. Микрофотографии области 2 темплета CORD27**



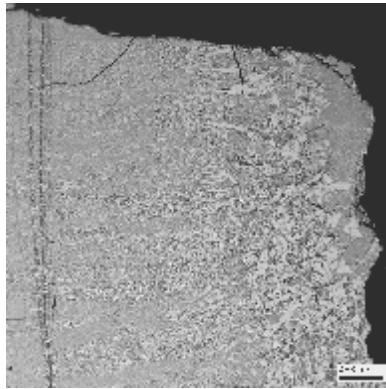
№		U	Zr	Fe	O
<b>SQ1</b>	масс.%	44.65	1.34	23.57	30.44
	мол.%	7.42	0.58	16.70	75.29
<b>SQ2</b>	масс.%	47.97	1.27	24.99	25.78
	мол.%	8.86	0.61	19.68	70.85

Рис. 18. Микрофотографии области 3 темплата CORD27. Данные EDX-анализа



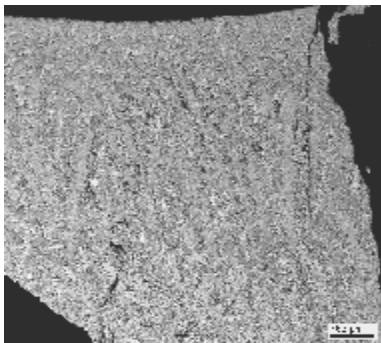
№		U	Zr	Fe	O
<b>SQ1</b>	масс.%	46.38	1.25	24.01	28.37
	мол.%	8.08	0.57	17.83	73.53
<b>SQ2</b>	масс.%	46.48	1.30	24.33	27.89
	мол.%	8.18	0.60	18.24	72.98
<b>P1</b>	масс.%	24.01	1.09	48.01	26.89
	мол.%	3.80	0.45	32.40	63.35
<b>P2</b>	масс.%	58.63	5.38	11.58	24.42
	мол.%	12.08	2.89	10.17	74.86
<b>P3</b>	масс.%	13.61	1.43	52.92	32.04
	мол.%	1.89	0.52	31.34	66.25
<b>P4</b>	масс.%	72.17	0.32	0.56	26.96
	мол.%	15.15	0.18	0.50	84.18
<b>P5</b>	масс.%	60.73	3.11	11.21	24.95
	мол.%	12.45	1.66	9.79	76.09
<b>P6</b>	масс.%	1.53	0.62	58.04	39.37
	мол.%	0.18	0.19	29.56	69.99

Рис. 19. Микрофотографии области 4 темплата CORD27. Данные EDX-анализа



5

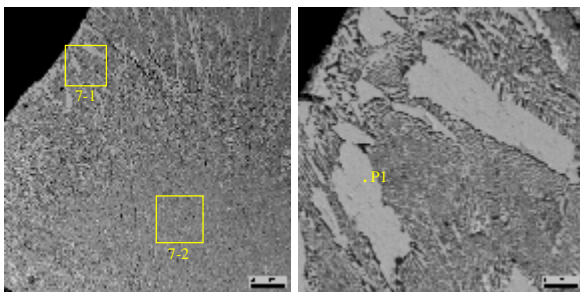
Рис. 20. Микрофотографии области 5 темплетта CORD27



6 (SQ1)

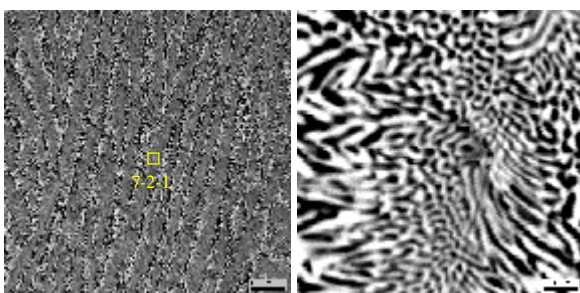
№		U	Zr	Fe	O
SQ1	масс. %	42.60	1.04	23.89	31.44
	мол. %	6.90	0.44	16.50	75.78

Рис. 21. Микрофотографии области 6 темплетта CORD27. Данные EDX-анализа



7

7-1



7-2 (SQ1)

7-2-1 (SQ2)

№		U	Zr	Fe	O
SQ1	масс. %	49.17	1.09	24.47	25.26
	мол. %	9.24	0.54	19.6	70.62
SQ2	масс. %	50.49	1.23	24.55	23.83
	мол. %	9.85	0.63	20.33	69.19
P1	масс. %	60.57	3.74	11.32	24.37
	мол. %	12.59	2.03	10.03	75.35

Рис. 22. Микрофотографии области 7 темплетта CORD27. Данные EDX-анализа

Характер микроструктуры зон 3-7 свидетельствует об эвтектическом характере кристаллизации фаз. Это подтверждается близостью валовых составов зон (рис. 18, площади SQ1, SQ2; рис. 19, площади SQ1, SQ2; рис. 22, площади SQ1, SQ2).



На основании данных EDX анализа тремя фазами, формирующими указанную микроструктуру, являются серая, белая и черная фазы (по контрасту изображений на электронных микрофотографиях).

Серая фаза, анализируемая в точке P5 (рис. 19) и в точке P1 (рис. 22) имеет высокое содержание урана, железа и кислорода и небольшое количество Zr. Состав позволяет предполагать образование твердого раствора на основе соединения  $UFeO_4$ , которое было обнаружено ранее в работах [18,19]. Твердый раствор  $U(Zr)FeO_4$  наблюдается в виде зерен с характеристическим размером около 30-50 мкм во внеэвтектической области кристаллизации (рис 19, область 4-2, точка P5; рис. 22, область 7-1, точка P1) и в виде более мелкодисперсных зерен – размером до 10 мкм, в области эвтектической кристаллизации расплава (рис 19, область 4-1-1, точка P2).

Белая фаза представляет собой твердый раствор оксидов циркония и железа на основе оксидов урана (рис. 19, точка P4). Предельная растворимость оксида железа в твердом растворе  $UO_{2+x}(ZrO_2, FeO_y)$  в субсолидусной области определена как 3.2 мол. % (в пересчете на  $FeO_{1.5}$ , рис. 19, точка P4).

Черная фаза является оксидом железа (рис. 19, точки P6).

Для структурной идентификации фаз был использован метод рентгенофазового анализа (РФА). С целью анализа была отобрана проба из области 7 (рис. 15). РФА показал наличие не трех, а четырех фаз: 1) на основе  $\alpha\text{-}Fe_2O_3$ , 2) на основе оксида  $U_3O_8$  (по всей вероятности твердый раствор  $U_3O_8(ZrO_2, Fe_2O_3)$ ); 3) на основе оксида  $U_3O_7$  (по всей вероятности твердый раствор  $U_3O_7(ZrO_2, Fe_2O_3)$ ) и 4) на основе  $UFeO_4$  (по всей вероятности твердый раствор  $U(Zr)FeO_4$ ) (рис. 23). Последняя фаза идентифицирована, несмотря на наложение основных рефлексов на рефлексы фазы на основе оксида  $U_3O_8$  по рефлексам на углах 46 и 62 (рис. 23).

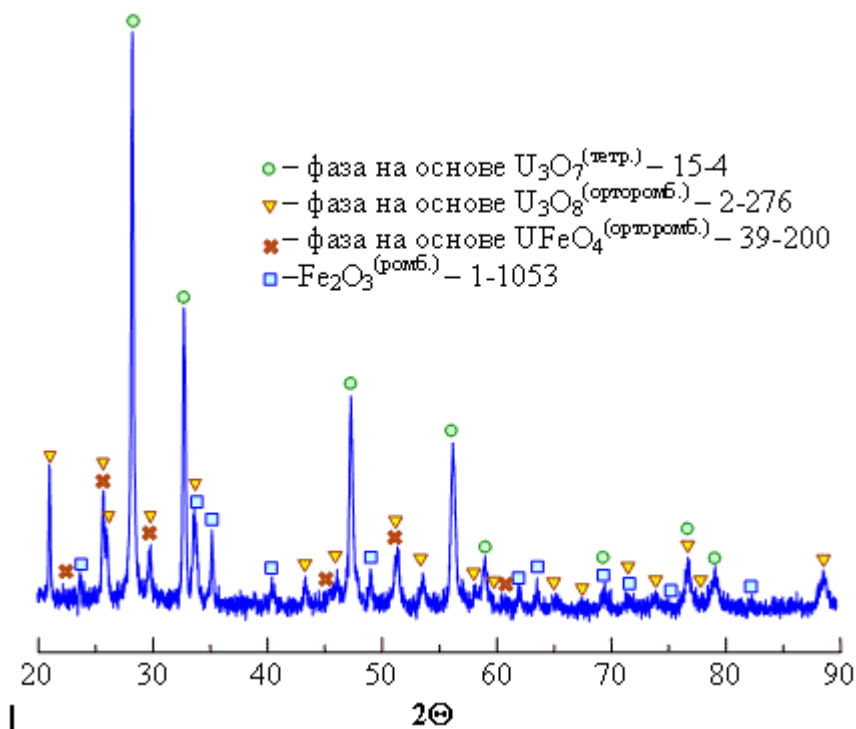


Рис. 23. Дифрактограмма пробы из эвтектической области слитка ( $Cu_{K\alpha}$ -излучение)

Образование большого количества твердого раствора на основе  $U_3O_7$  – низкотемпературной и менее чем  $U_3O_8$  насыщенной кислородом фазы (рис. 23), вероятнее всего связано с разложением в твердой фазе дефектного по кислороду и железу твердого раствора на основе соединения  $U(Zr)FeO_4$  до  $Fe_2O_3$  и твердого раствора на основе  $U_3O_7$ . Данное предположение помимо высокого содержания фазы на основе  $U_3O_7$  позволяет объяснить небольшое относительно положения исследуемого состава в концентрационном треугольнике  $Fe_2O_3$ - $UFeO_4$ - $UO_2$  содержание  $UFeO_4$ . В пользу этого предположения говорят также и SEM изображения зерен твердого раствора на основе соединения  $UFeO_4$  (рис. 19, область 4-2). Можно заметить по границам зерен и внутри зерна белые и черные выделения, могущие быть результатом его разложения.

В качестве ремарки отметим отсутствие  $ZrO_2$  в нижней зоне темплета (рис. 15, область 1), которое связано с процедурой эксперимента: в начале плавки была сформирована ванна из  $UO_{2.24}$  и  $Fe_2O_3$  (рис. 16, область SQ1), а затем в нее был введен  $ZrO_2$ .

### CORD31

На рис. 24 представлен аншлиф слитка из опыта CORD31 с выделенными областями исследования. На рис. 25-33 представлены микрофотографии выделенных участков.

Следует отметить, что, в отличие от эксперимента CORD25, здесь начинает выкристаллизовываться на дне ванны тугоплавкая фаза твердого раствора на основе  $UO_2$  (рис. 27, область 3). Это свидетельствует о том, что фигуративная точка системы находится в области первичной кристаллизации твердого раствора на основе  $UO_2$ . Во всех остальных исследованных областях темплета зафиксирована эвтектическая структура, что говорит о близости состава к тройной эвтектике. Наиболее обширные зоны кристаллизации тройной эвтектики были обнаружены в областях темплета 1 и 5 (рис. 24), расположенных в области усадочной раковины слитка. Трудно различимый фазовый контраст сосуществующих твердых растворов на основе  $UO_2$ , с одной стороны, и на основе  $ZrO_2$ , с другой, – создал определенные трудности в их идентификации.

Как и в случае эксперимента CORD25, была обнаружена растворимость  $FeO$  в обоих типах твердых растворов. Первый – на основе  $UO_2(ZrO_2, FeO)$  (рис. 28, точки P1, P2, P3), второй – на основе  $ZrO_2(UO_2, FeO)$  (рис. 25, точки P5 и P6). Предел растворимости для первого твердого раствора соответствует  $8 \pm 2$  мол.%  $FeO$ . Для второго твердого раствора из-за малого размера зерен достоверно определить предел растворимости не представляется возможным, однако можно оценить его как  $\sim 20$  мол.%  $FeO$ . В связи с особенностями кристаллизации твердого раствора в системе  $UO_2$ - $FeO$  можно предполагать, что предел растворимости твердого раствора на основе  $UO_2$  за счет его распада на  $U(Zr)O_2$  и  $FeO$  может быть значительно выше.

Уточненный состав тройной эвтектики – 3.6 мол.%  $UO_2$ , 4.9 мол.%  $ZrO_2$  и 91.5 мол.%  $FeO$  (11.8 масс.%  $UO_2$ , 7.4 масс.%  $ZrO_2$  и 80.8 масс.%  $FeO$ ) (рис. 28, область SQ1) – хорошо согласуется с прогностическими оценками положения зоны тройной эвтектики (рис. 3).

Данные, полученные при исследовании области тройной эвтектики слитка эксперимента CORD-25, демонстрируют небольшое завышение концентрации  $UO_2$  по сравнению с данными эксперимента CORD-31. Связано это с тем, что при анализе зоны тройной эвтектики слитка эксперимента CORD-25 были захвачены крупные кристаллы твердого раствора на основе  $UO_2(ZrO_2, FeO)$  (рис. 12, область 8-1, площадь SQ2).

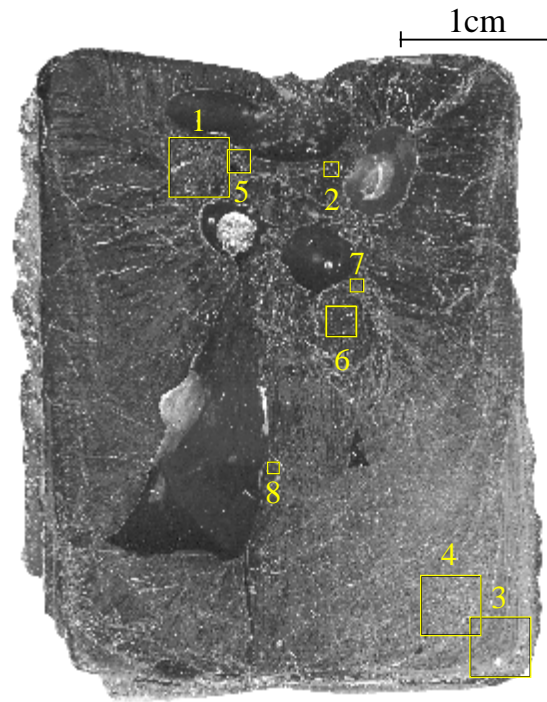
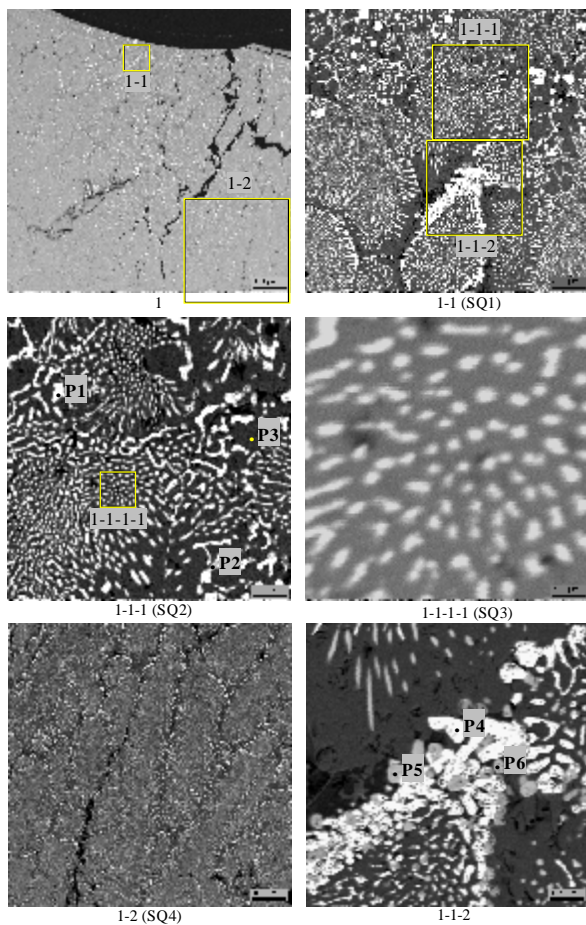
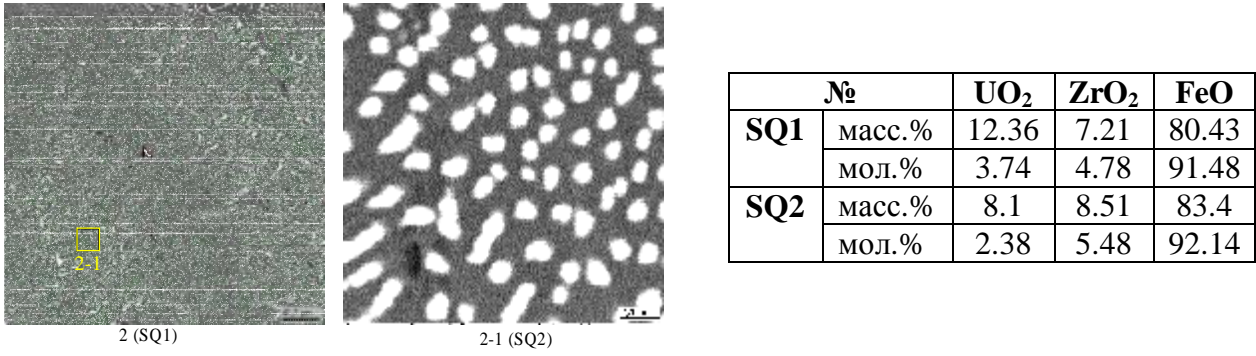


Рис. 24. Вид темплетта CORD31 с выделенными областями исследования

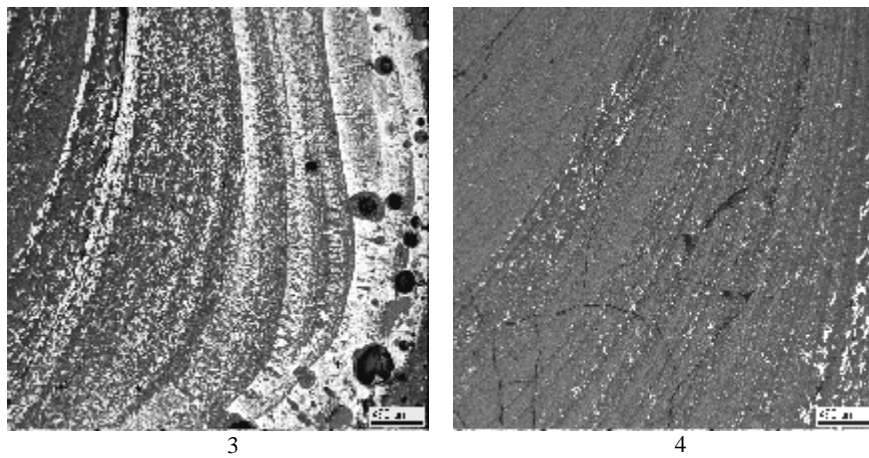


№		UO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	FeO
SQ1	масс.%	13.04	7.22	79.74
	мол.%	3.97	4.82	91.22
SQ2	масс.%	11.57	7.04	81.4
	мол.%	3.47	4.63	91.89
SQ3	масс.%	10.61	8.1	81.29
	мол.%	3.18	5.32	91.51
SQ4	масс.%	13.00	6.50	80.50
	мол.%	3.94	4.32	91.74
P1	масс.%	49.89	6.04	44.07
	мол.%	21.81	5.79	72.4
P2	масс.%	21.6	29.67	48.73
	мол.%	8.01	24.1	67.89
P3	масс.%	-	-	100
	мол.%	-	-	100
P4	масс.%	91.09	5.32	3.58
	мол.%	78.37	10.04	11.59
P5	масс.%	40.25	49.71	10.04
	мол.%	21.53	58.27	20.19
P6	масс.%	38.10	50.70	11.20
	мол.%	19.92	58.08	22.00

Рис. 25. Микрофотография области 1 темплетта CORD31. Данные EDX-анализа

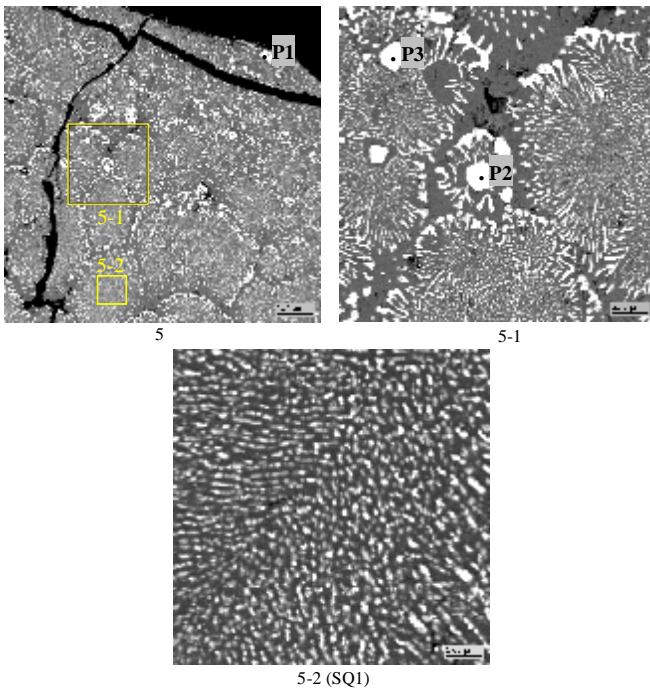


**Рис. 26. Микрофотография области 2 темплета CORD31. Данные EDX-анализа**



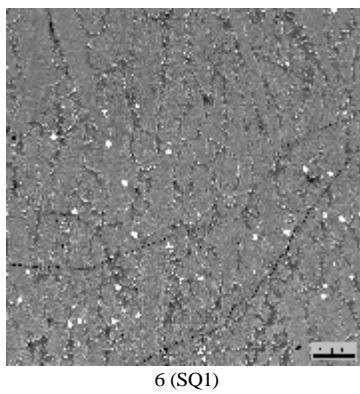
**Рис. 27. Микрофотографии областей 3 и 4 темплета CORD31**





№		UO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	FeO
<b>SQ1</b>	масс. %	11.79	7.38	80.83
	мол. %	3.55	4.88	91.57
<b>P1</b>	масс. %	87.82	10.11	2.07
	мол. %	74.58	18.82	6.61
<b>P2</b>	масс. %	90.69	6.77	2.54
	мол. %	78.81	12.89	8.30
<b>P3</b>	масс. %	88.65	7.82	3.53
	мол. %	74.47	14.40	11.14

Рис. 28. Микрофотография области 5 темплета CORD31. Данные EDX-анализа



№		UO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	FeO
<b>SQ1</b>	масс. %	13.85	6.55	79.60
	мол. %	4.23	4.38	91.39

Рис. 29. Микрофотография области 6 темплета CORD31. Данные EDX-анализа

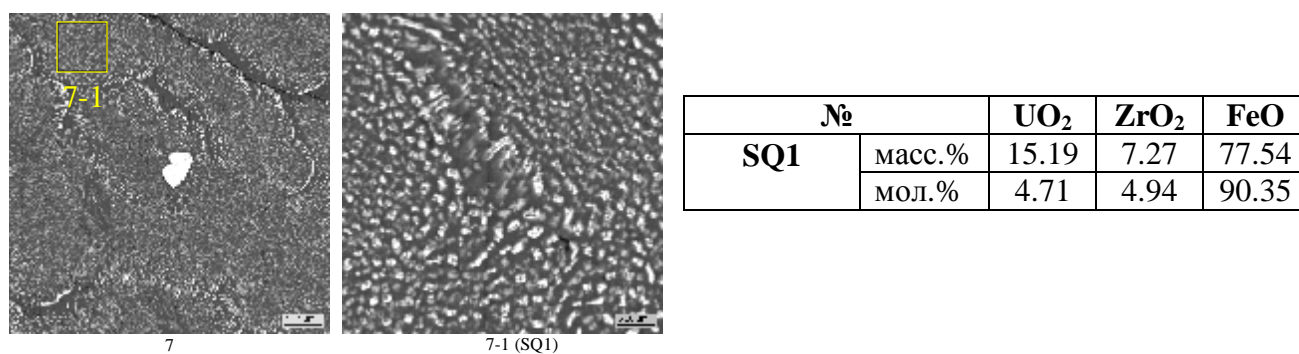


Рис. 30. Микрофотография области 7 темплета CORD31. Данные EDX-анализа

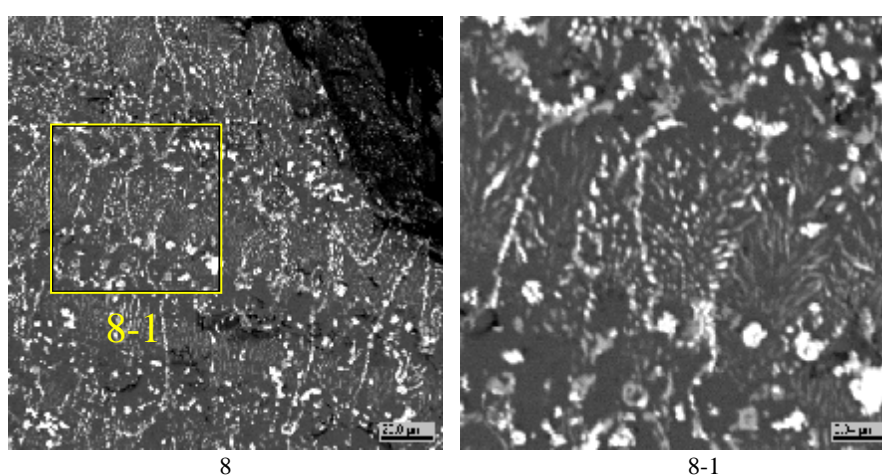


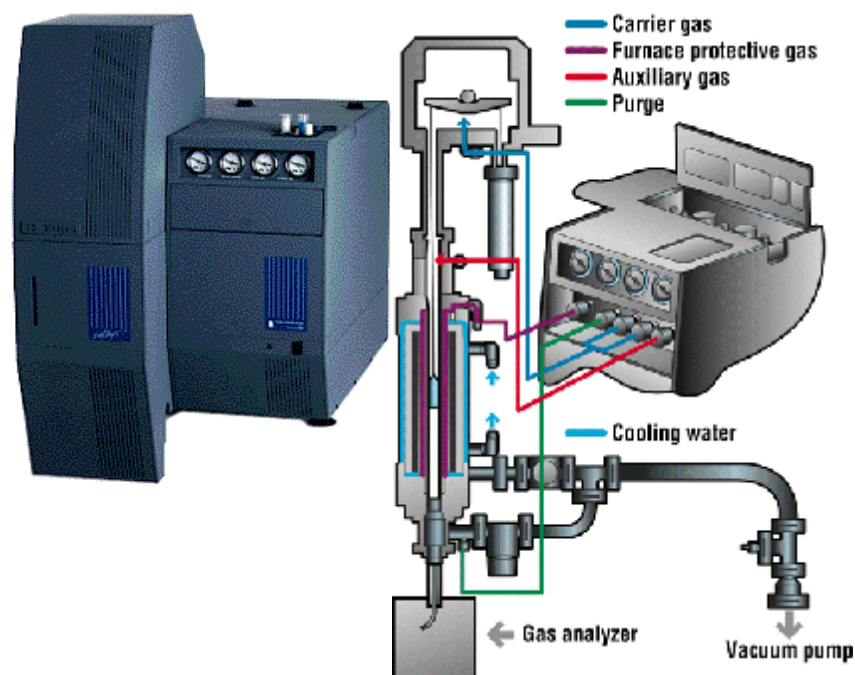
Рис. 31. Микрофотография области 8 темплета CORD31

### 3.4. Дифференциально-термический анализ

Анализ порошкообразных фрагментов, подготовленных из областей кристаллизации тройных эвтектик, проводили на анализаторе SETSYS Evolution-2400 (рис. 32), который позволяет изучать термическое поведение веществ в широком температурном интервале – от 196 до 2400°С. Погрешность определения температуры фазовых переходов данного прибора составляет  $\pm 5^\circ\text{C}$ .

Газонепроницаемая экспериментальная ячейка позволяет получать кривые ДСК, ДТА, ТГ-ДСК и ТГ-ДТА как в вакууме, так и в различной атмосфере (воздух, аргон, гелий, углекислый газ), что необходимо при исследовании систем, содержащих элементы, степень окисления которых зависит от парциального давления кислорода.

Программное обеспечение SETSOFT позволяет управлять прибором и производить сбор данных и их обработку.



**Рис. 32. Внешний вид прибора SETSYS Evolution-2400**

Температуру солидуса (в нашем случае температуру тройной эвтектики) определяли по началу эндотермического эффекта при нагреве образца и по началу экзотермического эффекта при охлаждении образца. Различия в значениях температур солидуса на нагреве и при охлаждении связаны с возможным взаимодействием образца с материалом тигля, поэтому более достоверным следует считать значение, полученное при нагреве образца.

### **CORD25**

На рис. 33-35 представлены кривые DTA образца CORD25. Проба для анализа была выколота из зоны 7 (рис. 9, 11).

Условия проведения анализа: масса пробы  $\approx 9$  мг; газ носитель – гелий; расход газа носителя – 4 мл/мин; тип термопары – В (Pt-30%Rh vs. Pt - 6% Rh); скорость нагрева – 5°C/мин. Материал тигля –  $Al_2O_3$ .

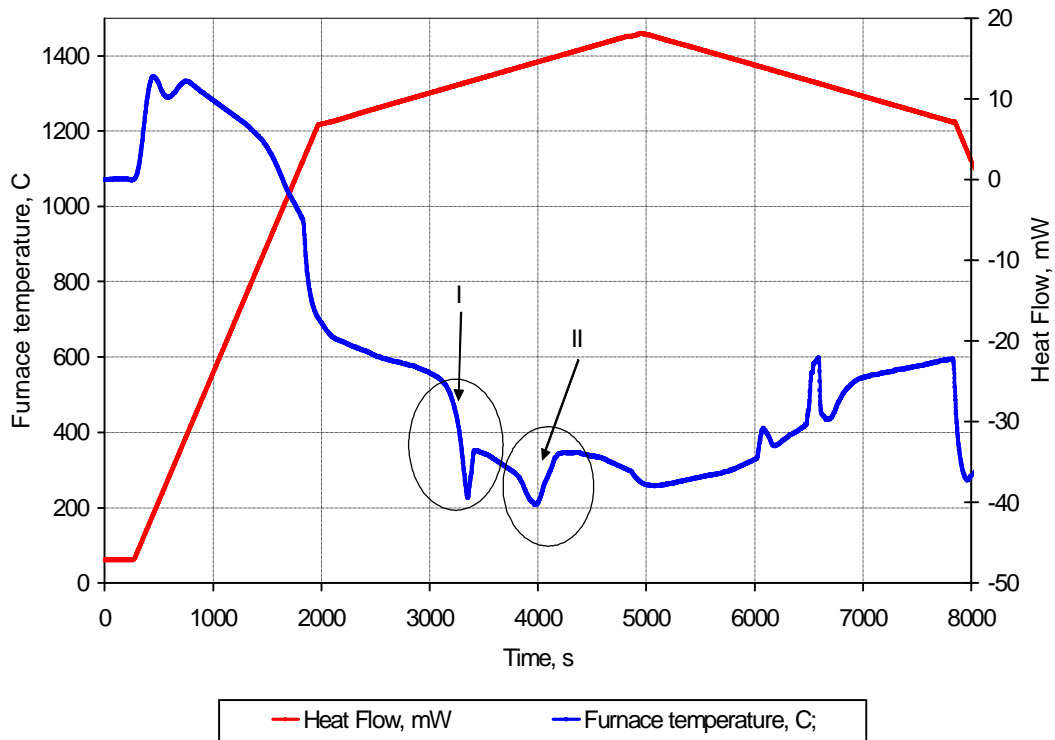


Рис. 33. Термограмма пробы CORD25

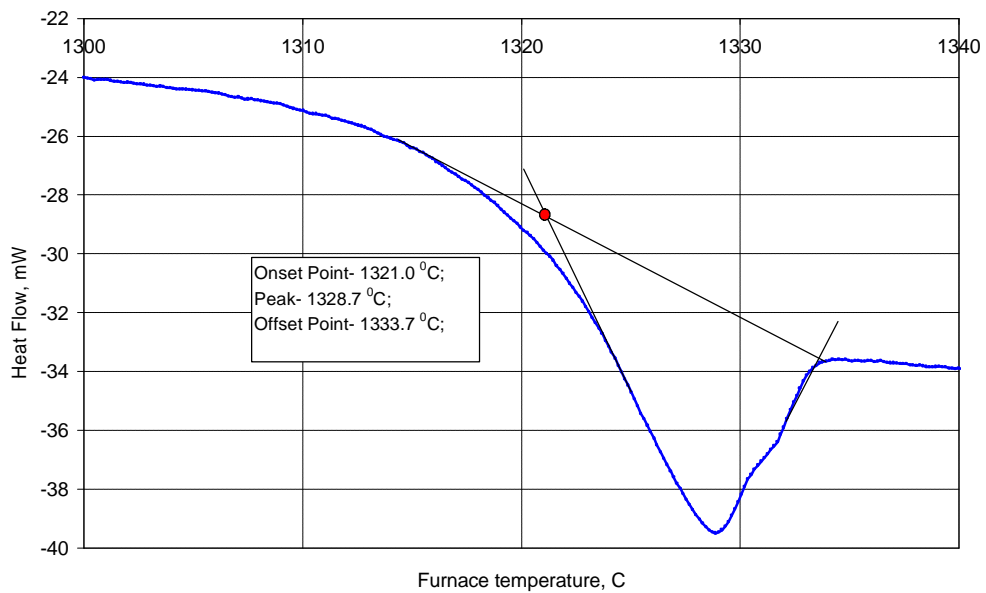
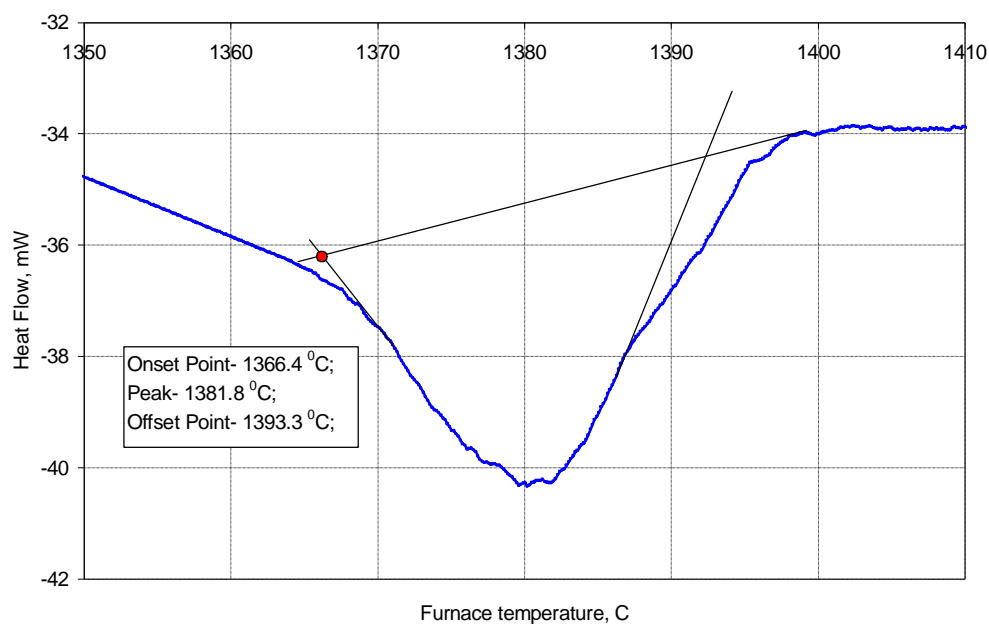


Рис. 34. Термограмма пробы CORD 25 – увеличенный фрагмент I (при нагревании)





**Рис. 35. Термограмма пробы CORD 25 – увеличенный фрагмент II (при нагревании)**

Из рис. 33 видно, что в интервалах температур 1321–1334°C и 1366–1393°C наблюдаются два четко выраженных эндотермических эффекта. Первый эффект соответствует солидусу тройной системы, в данном случае тройной эвтектике, второй – ликвидусу образца данного состава. Наличие двух эффектов свидетельствует о том, что состав образца не точно соответствует составу тройной эвтектики системы  $UO_2$ - $ZrO_2$ - $FeO$ .

Для определения температуры начала эффектов была выбрана базовая линия «linear from first to last point», затем проведены касательные линии к боковым сторонам пика. Пересечение касательной линии, проведенной к ветви кривой эффекта, с базовой дало в первом случае температуру 1321°C ( $T_{sol}$ ), второй пик на линии нагрева соответствует температуре ликвидус 1393°C ( $T_{liq}$ ).

## CORD27

На рис. 36 и 37 представлены кривые DTA образца CORD27. Проба для анализа была выколота из зоны 6 (рис. 15, 21).

Условия проведения анализа: масса пробы≈10 мг; газ носитель – воздух; тип термопары – В (Pt-30%Rh vs. Pt - 6% Rh); скорость нагрева–5°C/мин. Материал тигля – $Al_2O_3$ .

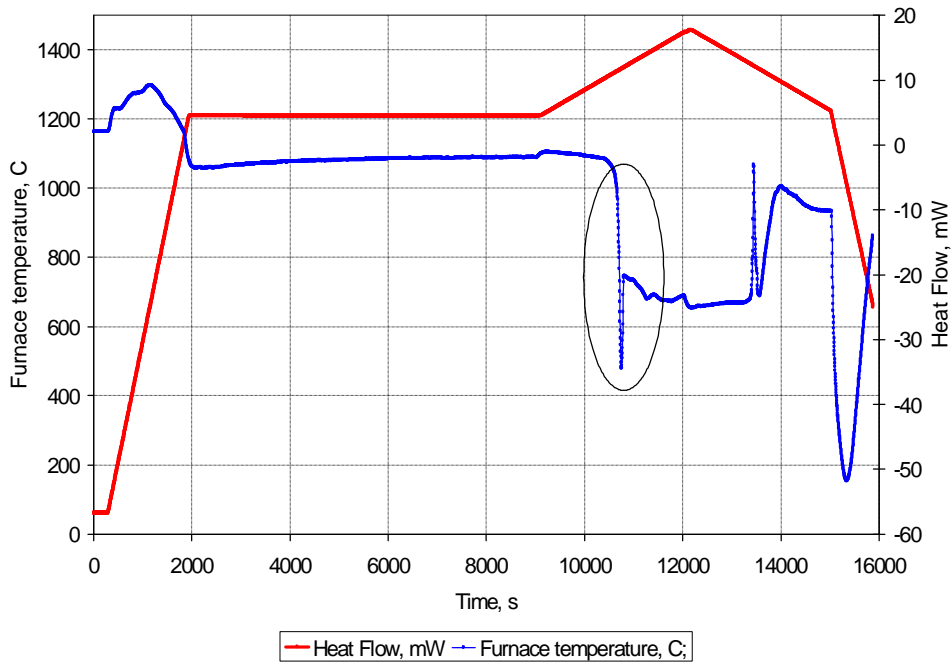


Рис. 36. Термограмма пробы CORD27

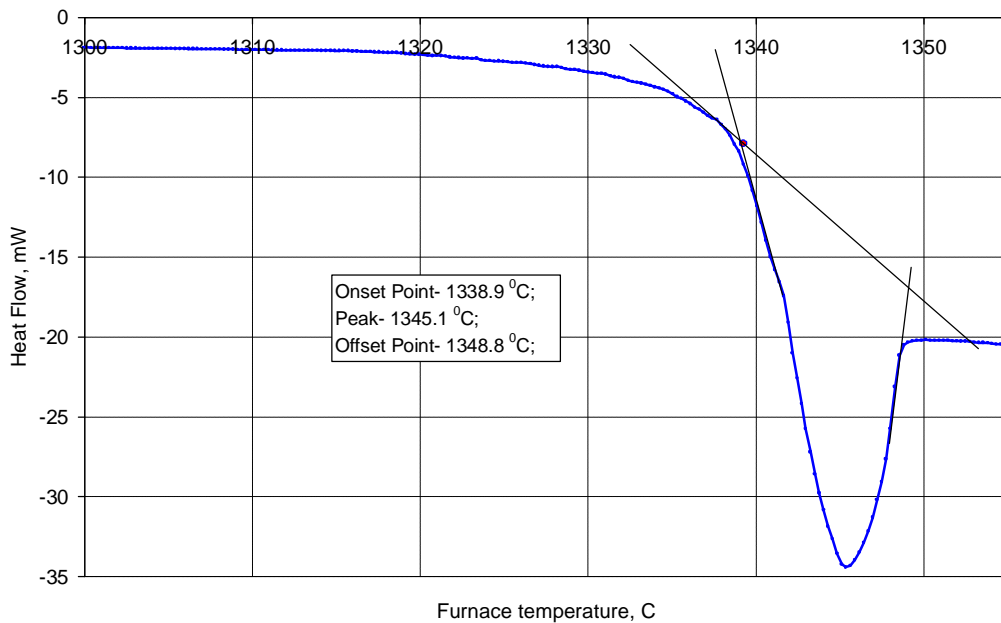


Рис. 37. Термограмма пробы CORD 27 – увеличенный фрагмент I (на нагреве)

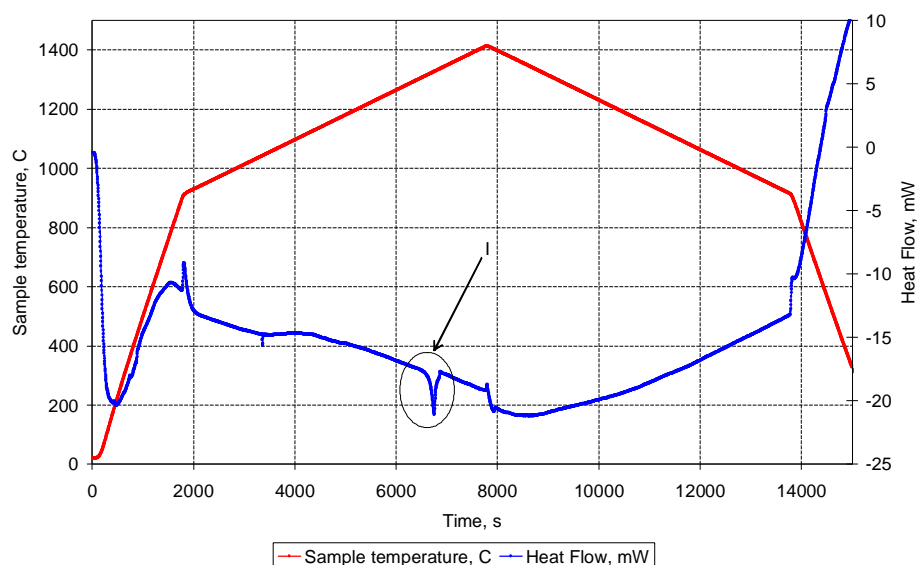
Наличие на термограмме образца CORD27 только одного эндотермического эффекта (рис. 36) свидетельствует о том, что проба соответствует эвтектическому составу системы  $UO_{2+x}$ - $ZrO_2$ - $FeO_y$  для воздушной атмосферы.

По пересечению касательной линии к боковой ветви эффекта с базовой («linear from first to last point») была определена температура тройной эвтектики, которая составила 1339°C.

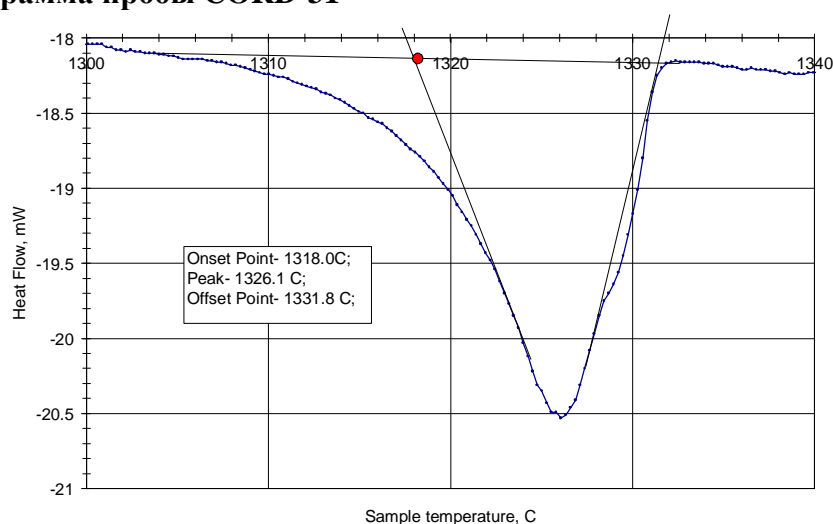
### CORD-31

На рис. 38 и 39 представлены кривые DTA образца CORD31.

Условия проведения анализа: масса пробы  $\approx 7$  мг; Газ носитель - гелий; расход газа носителя – 4 мл/мин; скорость нагрева  $-5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ ; тип термопары - В (Pt-30%Rh vs. Pt - 6% Rh). Материал тигля –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



**Рис. 38. Термограмма пробы CORD-31**



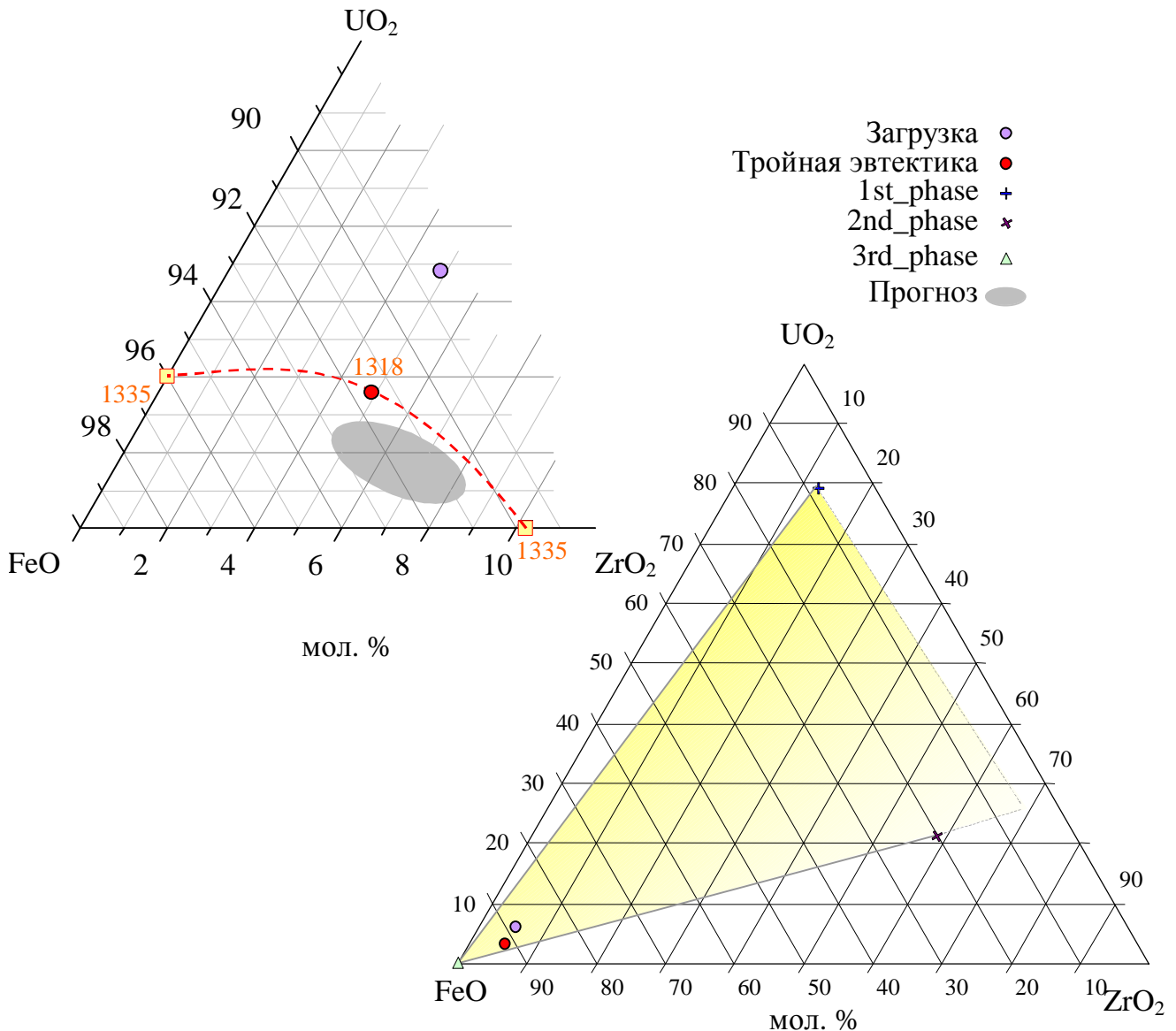
**Рис. 39. Термограмма пробы CORD 31 – увеличенный фрагмент I (на нагреве)**

SEM/EDX анализ слитка эксперимента CORD-31 не показал областей, значительно отличающихся по составу от эвтектического. Следует обратить внимание на то, что пик при нагреве образца представляет из себя два наложенных друг на друга эндотермических эффекта, второй из которых вероятнее всего является ликвидусом.

По пересечению касательной линии к ветви кривой термоэффекта с базовой была определена температура солидуса (тройной эвтектики), которая составила  $1318^{\circ}\text{C}$ .

## 4. Обсуждение результатов

Эксперименты, проведенные в инертной атмосфере (CORD-25, CORD-31), позволили определить состав и температуру тройной эвтектики в системе  $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2\text{-FeO}$ , а также состав кристаллизующихся фаз. Полученные данные обобщены на рис. 40. Как видно, состав тройной эвтектики оказался близок к прогнозируемому. Точка тройной эвтектики лежит в частном треугольнике, образованном закристаллизованными в системе фазами  $\text{FeO}$  и твердыми растворами на основе  $\text{UO}_2(\text{ZrO}_2, \text{FeO})$  и на основе  $\text{ZrO}_2(\text{UO}_2, \text{FeO})$  (рис. 25, точки P4 и P5, а ее температура ниже температуры двойных эвтектик в системах  $\text{UO}_2\text{-FeO}$  и  $\text{ZrO}_2\text{-FeO}$  [7,14]. То и другое подтверждает достоверность полученных результатов.



**Рис. 40. Концентрационный треугольник системы  $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2\text{-FeO}$  с нанесенными экспериментальными точками (эксперименты CORD-25, CORD-31)**

Анализ результатов эксперимента, проведенного на воздухе (CORD-27), позволил определить фазовый ( $\text{U}_3\text{O}_8(\text{ZrO}_2, \text{Fe}_2\text{O}_3)$ ,  $\text{U}_3\text{O}_7(\text{ZrO}_2, \text{Fe}_2\text{O}_3)$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{U}(\text{Zr})\text{FeO}_4$ ) и валовый состав (32 мол.%  $\text{UO}_{2+x}$ , 2.1 мол.%  $\text{ZrO}_2$  и 65.9 мол.%  $\text{FeO}_{1.5}$ ) эвтектических структур. В

массовых процентах этот состав будет: 61.04 масс.%  $UO_{2+x}$ , 1.74 масс.%  $ZrO_2$  и 37.22 масс.%  $Fe_2O_3$ .

ДТА позволил определить температуру солидуса этих структур, которая оказалась равной  $1339^\circ C$ . Сопоставляя это значение с эвтектическими температурами бинарных эвтектик  $UO_{2+x}-FeO_y$  и  $ZrO_2-FeO_y$ , равными соответственно 1349 и  $1525^\circ C$  [3, 4], мы констатируем, что полученное значение является минимальным из исследованных.

Значительным аргументом является то обстоятельство, что исследуемый состав приходится на линию пересечения поверхностей ликвидуса в системе  $UO_{2+x}-ZrO_2-Fe_2O_3$ , показанную в прогностической диаграмме (рис. 4).

Указанные факты свидетельствуют в пользу того, что состав 32 мол.%  $UO_{2+x}$ ; 2.1 мол.%  $ZrO_2$  и 65.9 мол.%  $FeO_{1.5}$  соответствует тройной эвтектике с температурой кристаллизации  $1339^\circ C$ . Полученные данные обобщены на рис. 41. Из трех проанализированных эвтектических зон наиболее представительной является структура рис. 22, SQ2.

Относительно составов предельных твердых растворов  $U_3O_7(ZrO_2, FeO_y)$  и  $U_3O_8(ZrO_2, FeO_y)$ , входящих в эвтектику, заметим, что определенное заключение может быть сделано относительно лишь одного из них. Причиной этого является то обстоятельство, что разделение этих двух твердых растворов невозможно SEM/EDX методом по причине неуловимого контраста между этими фазами.. Содержание оксида железа в одном из этих твердых растворов - 3.2 мол. % (в пересчете на  $FeO_{1.5}$  рис. 19, точка P4).

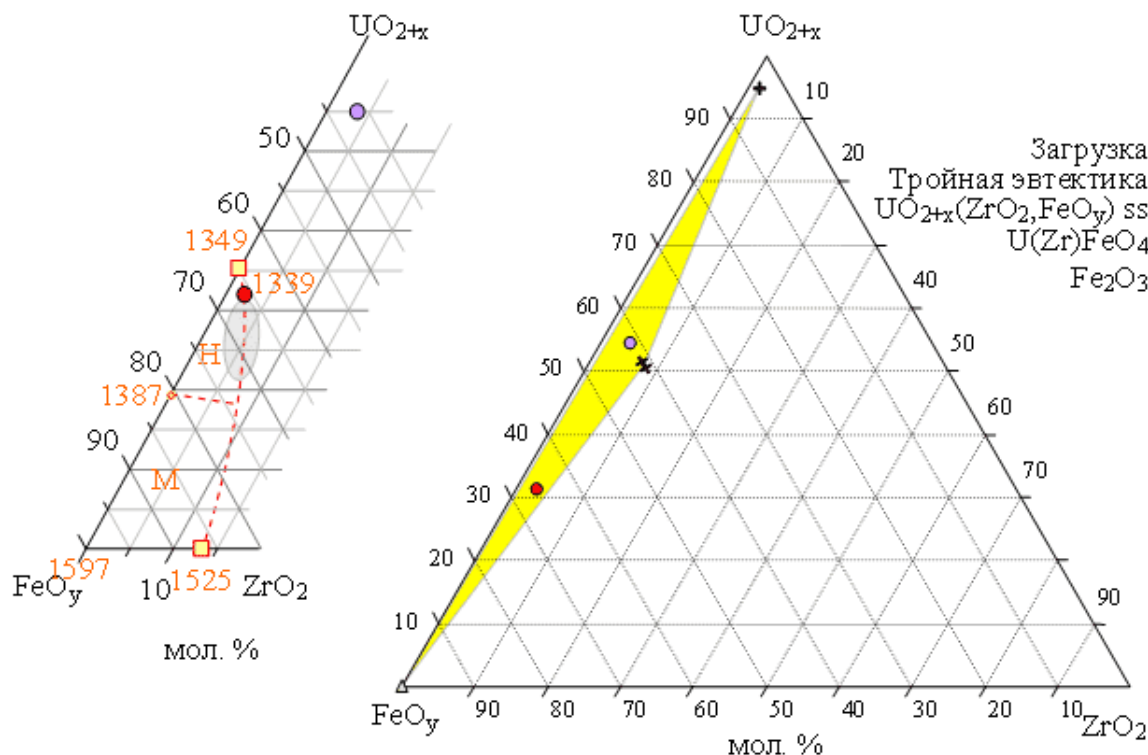


Рис. 41. Концентрационный треугольник системы  $UO_{2+x}-ZrO_2-FeO_y$  с нанесенными экспериментальными точками (эксперимент CORD-27)

## 5. Заключение

- Определены состав и температура эвтектики в системе  $\text{UO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{FeO}$  в инертной атмосфере, соответствующие 3.6 мол.%  $\text{UO}_2$ , 4.9 мол.%  $\text{ZrO}_2$  и 91.5 мол.%  $\text{FeO}$  (11.8 масс.%  $\text{UO}_2$ , 7.4 масс.%  $\text{ZrO}_2$  и 80.8 масс.%  $\text{FeO}$ ) и  $1318 \pm 5^\circ\text{C}$ .
- В этой системе определена предельная растворимость  $\text{FeO}$  в фазе на основе  $\text{UO}_2(\text{ZrO}_2, \text{FeO})$ , равная  $8 \pm 2$  мол.% ( $2.5 \pm 1$  масс.%)  $\text{FeO}$ . Для твердого раствора на основе  $\text{ZrO}_2(\text{UO}_2, \text{FeO})$  предел растворимости  $\text{FeO}$  можно оценить как  $\sim 20$  мол.%  $\text{FeO}$ . Следует отметить, что в связи с особенностями кристаллизации данной системы возможно занижение предела растворимости  $\text{FeO}$ , особенно в твердом растворе на основе диоксида урана.
- Определены состав и температура эвтектики в системе  $\text{UO}_{2+x} - \text{ZrO}_2 - \text{FeO}_{1.5}$  в воздушной атмосфере, соответствующие 32 мол.%  $\text{UO}_{2+x}$ , 2.1 мол.%  $\text{ZrO}_2$  и 65.9 мол.%  $\text{FeO}_{1.5}$  (61.04 масс.%  $\text{UO}_{2+x}$ , 1.74 масс.%  $\text{ZrO}_2$  и 37.22 масс.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) и  $1339 \pm 5^\circ\text{C}$ .
- Определена предельная растворимость  $\text{FeO}_y$  в твердом растворе  $\text{UO}_{2+x}(\text{ZrO}_2, \text{FeO}_y)$  равная  $3.2 \pm 0.8$  мол.%  $\text{FeO}_y$ .
- Следует отметить существенное изменение эвтектического состава и температуры, а также предельной растворимости оксидов железа при изменении кислородного потенциала в рассматриваемой системе оксидов.

## Список используемой литературы

1. New Experiments on the Interaction of  $ZrO_2$  Material with Corium Melts and Phase Diagram Points in  $UO_2$ -Based Systems. CIT Project Report, Corium Interactions and Thermochemistry, In-Vessel Cluster, INV - CIT(99)-P037, December 1999.
2. Phase diagrams for multicomponent systems containing corium and products of its interaction with NPP materials (CORPHAD) ISTC Project 1950.2. Work Plan, 2003.
3. Торопов Н.А. и др. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов, т. 5, стр. 289 (система  $Fe_3O_4-UO_{2+x}$  – воздушная среда - первоисточник Riley B. // Trans. Amer. Nucl. Soc., V.12, P. 543-544, 1969).
4. Торопов Н.А. и др. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск первый, двойные системы, издание второе, дополненное, стр. 468. (система  $Fe_3O_4-ZrO_2$  – воздушная среда - первоисточник Jones T.S., Sh.Kimura, A.Muan. // Journ. Amer. Ceram. Soc., 50, №3, 137, 1967).
5. Торопов Н.А. и др. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск первый, двойные системы, издание второе, дополненное, стр. 669-672.
6. S.V.Bechta, V.B.Khabensky, E.V.Krushinov, S.A.Vitol, D.B.Lopukh, A.Yu.Petchenkov, A.P.Martynov, I.V.Kulagin, "Investigations of interaction of corium with zirconium dioxide concrete", Proc. of Applied Research Workshop "Safety Issues of NPP with WWER", September 12-14, 2000, St. Petersburg.
7. Investigation of binary oxidic systems. System  $UO_2-FeO$ . ISTC PROJECT № 1950.2. Annual progress report. First year, 2004.
8. Федоров А.А. Новые методы анализа металлических порошков и шлаков. М.: Metallurgy, 1972.
9. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. Т.1,2. М.: Мир, 1979.
10. Марков В.К. и др. Уран. Методы его определения. М.: Атомиздат, 1964.
11. ГОСТ 4011-72. Вода питьевая. Методы измерения массовой концентрации общего железа.
12. Сендел Е. Колориметрические методы определения следов металлов. М.: Мир, 1964.
13. Т.М. Florence- Analytical methods in the nuclear fuel cycle/ Vienna: IAEA, 1972. 2. Методы определения отношения O/U в достехиометрическом диоксиде урана. Радиохимия, т.36, вып.3, 1994.
14. Investigation of binary oxidic systems. System  $ZrO_2-FeO$ . ISTC PROJECT № 1950.2. Annual progress report. First year, 2004.
15. Торопов Н.А. и др. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов, том5, стр.289 (система  $UO_2-Fe_3O_4-O$  – воздушная среда - первоисточник Evans W. D. J., White J. // Trans. Brit. Ceram. Soc., V.63, N 12, P. 705-724, 1964).
16. Торопов Н.А. и др. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов, том5, стр.289 (система  $UO_2-Fe_3O_4-O$  – воздушная среда - первоисточник Evans W. D. J., White J. // Trans. Brit. Ceram. Soc., V.63, N 12, P. 705-724, 1964).
17. Рябчиков Д.И., Сенявин М.М. Аналитическая химия урана. М.: АН СССР. 1962.
18. Лукьянов В.Ф., Савин С.Б., Никольская И.В. Фотометрическое определение микроколичеств урана с реагентом арсеназо III. ЖАХ., XV, вып.3. 1960.
19. Hoekstra, H., Marshall R. // Adv. Chem. Ser., 211, 1967.
20. Тресвятский С.Г., Кушаковский В.И. // Атомная энергия. 1960. Т.8, вып. 1, С.56-58.