

Приложение 6:

**Исследование фазовых диаграмм многокомпонентных систем
кориума и продуктов его взаимодействия с материалами АЭС**

(CORPHAD)

Фаза №2

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРОЙНЫХ МЕТАЛЛОКСИДНЫХ СИСТЕМ:

СИСТЕМА U-Zr-O

ОТЧЕТ

01/05/06 – 30/11/06

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

Заказчик	МНТЦ
----------	------

Спецификация файла	CORPHAD/RCP-0603r
--------------------	-------------------

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

Руководитель проекта	Имя	Ю.Н. Анискевич
----------------------	-----	----------------

Подпись

Дата	ноябрь, 2006
------	--------------

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.В. Мерзляков
к.х.н.	Л.П. Мезенцева
	В.Г. Близнюк
	В.Р. Булыгин
	Е.М. Беляева
	Е.К. Каляго
	Н. Е. Каменский
	Р.А. Косаревский
	А.В. Лысенко
	А.П. Мартынов
	В.В. Мартынов
	Е.В. Шевченко

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	5
1. ОБЗОР ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ	6
2. МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОПИСАНИЯ УСТАНОВОК.....	23
2.1. Визуальный политермический анализ в холодном тигле	23
2.2. Дифференциальный метод измерения температур ликвидус и солидус в горячем тигле	25
2.3. Визуальный политермический анализ в микропечи Галахова	27
3. ОПИСАНИЕ И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ.....	27
3.1. Анализ исходных шихтовых материалов.....	27
3.2. Матрицы опытов.....	27
3.3. Процедуры экспериментов.....	29
3.4. Пост тест анализ	35
3.4.1. Материальные балансы опытов	35
3.4.2. Плотность оксидной и металлической части слитка корюма.....	36
3.4.3. Химический анализ.....	37
3.4.4. Рентгенофлуоресцентный анализ.....	42
3.4.5. Искровая масс-спектрометрия.....	45
3.4.6. SEM/EDX анализ.....	45
3.4.7. ВПА ИПХТ в холодном тигле.....	109
3.4.8. Измерения температуры ликвидуса и солидуса на установке «Тигель».....	114
3.4.9. Измерения температуры солидуса в микропечи Галахова.....	120
3.4.10. Определение кислорода методом карботермического восстановления	124
4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	127
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	138
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	140

Введение

Настоящее исследование выполнено по проекту МНТЦ CORPHAD для уточнения фазовых диаграмм систем на основе кориума и продуктов его взаимодействия с материалами АЭС. Наличие достоверной информации о фазовых равновесиях в таких системах в значительной степени определяет возможность корректного прогнозирования физико-химических процессов в аварийном реакторе при разогреве и плавлении активной зоны, формировании и эволюции ванны расплава, в том числе при взаимодействии расплава с материалами, ограничивающими его пространственное положение. Анализ степени изученности важных для моделирования тяжелых аварий фазовых диаграмм /1/ показывает, что имеется значительное количество систем, экспериментальные данные по которым недостаточны для достоверного построения фазовой диаграммы.

В числе базовых систем, которые решающим образом сказываются на надежности определения фазовых соотношений во внутрикорпусном кориуме, следует отметить металлооксидную систему U–Zr–O и в частности те ее концентрационные области, которые соответствуют характерному для реакторных установок катионному составу и концентрации кислорода. Исследование этих областей в состоянии, близком к равновесному, возможно только в инертной атмосфере, или атмосфере с регулируемым парциальным давлением кислорода, и только при применении холодноугильной или автотигельной технологии ввиду чрезвычайно высокой химической активности расплавов в интересующей концентрационной области. Помимо рассмотренных особенностей, данная система склонна к расслаиванию /2/. Последнее обстоятельство сильно усложняет как технику приготовления расплава и манипуляции с ним, так и методику исследования. Поэтому имеющиеся экспериментальные данные, особенно в области расслаивания, весьма ограничены и зачастую противоречивы (/2,3/).

Целью работы являлось экспериментальное определение температур ликвидус и солидус рекомендованных коллабораторами проекта CORPHAD композиций, а также определение состава сосуществующих жидкостей в куполе расслаивания. Кроме того, изучались особенности кристаллизации расплавов при различной скорости охлаждения.

Как уже упоминалось, особенности исследуемой системы ограничивают применение традиционных методов термического анализа. Значительное внимание и усилия были уделены разработке предметно-ориентированных методик и соответствующих экспериментальных установок. Новые оригинальные методики /4, 5/, были разработаны в НИТИ и в ИХС РАН. Их описание, вместе с описанием соответствующих установок, представлены в отчете. Для ограниченного ряда составов и свойств удалось выполнить измерения с использованием классических методов и установок, результаты которых подтверждают состоятельность методов.

Для предварительной оценки равновесного состава исследуемых композиций и сопоставления этих результатов с экспериментальными данными были проведены термодинамические расчеты с использованием программы GEMINI-2 и базы данных NUCLEA-05.

1. Обзор опубликованных работ

Система U-Zr-O изучалась многими авторами, но, к сожалению, данные, касающиеся этой системы, весьма противоречивы. В литературе опубликованы несколько фазовых квазибинарных диаграмм, относящихся к различным сечениям этой системы.

Несколько работ посвящено исследованию достаточно узкой области, вблизи сечений $\text{UO}_2 - \text{ZrO}_{0.43}$ (рис. 1.1.) /6/, $\text{UO}_2 - \text{ZrO}_{0.54}$ (рис. 1.2) /7/ и $\text{UO}_2 - \text{ZrO}_{0.51}$ (рис. 1.3) /8/.

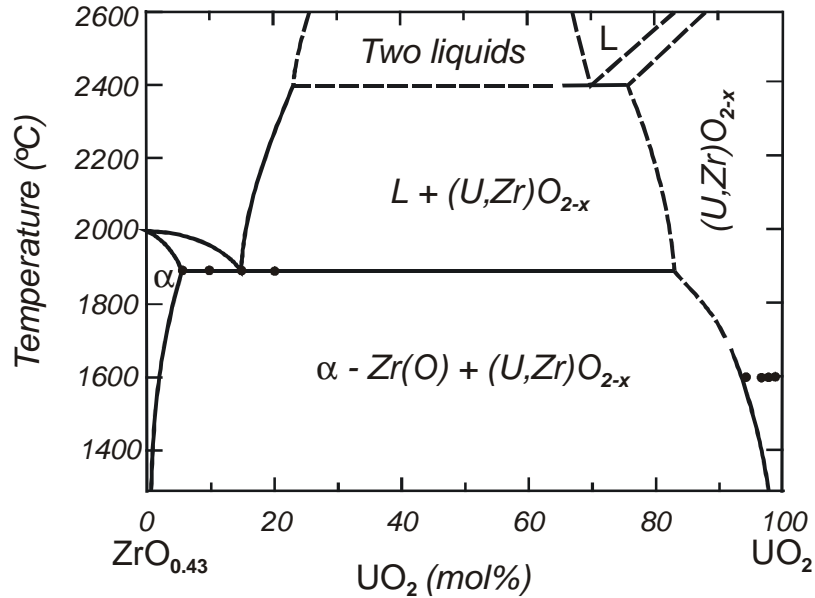


Рис. 1.1. Фазовая диаграмма системы $\text{ZrO}_{0.43} - \text{UO}_2$ по данным работы /6/

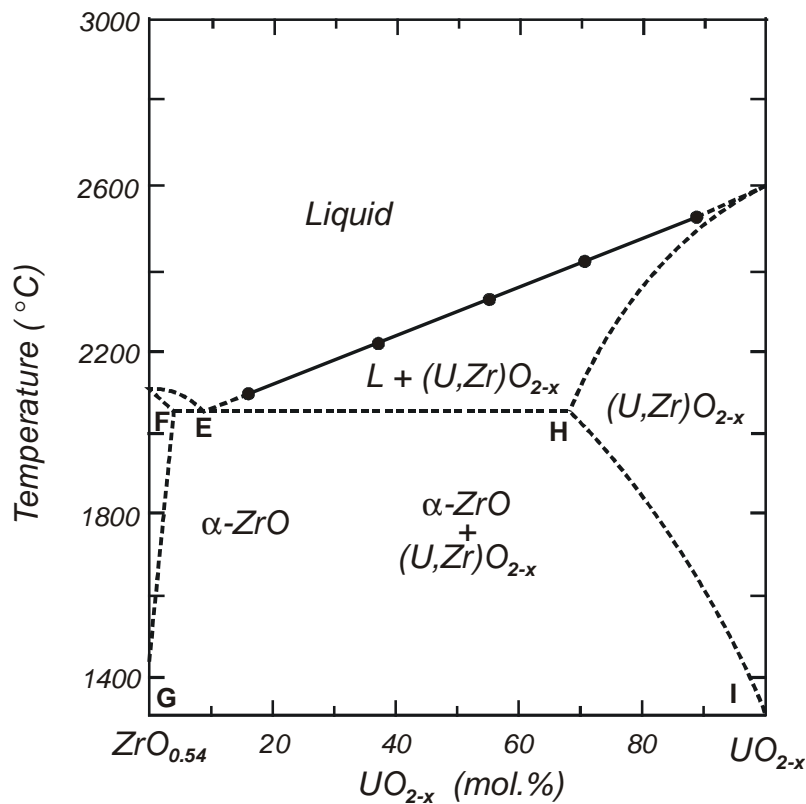


Рис. 1.2. Фазовая диаграмма $\text{ZrO}_{0.54} - \text{UO}_2$ по данным работы /7/

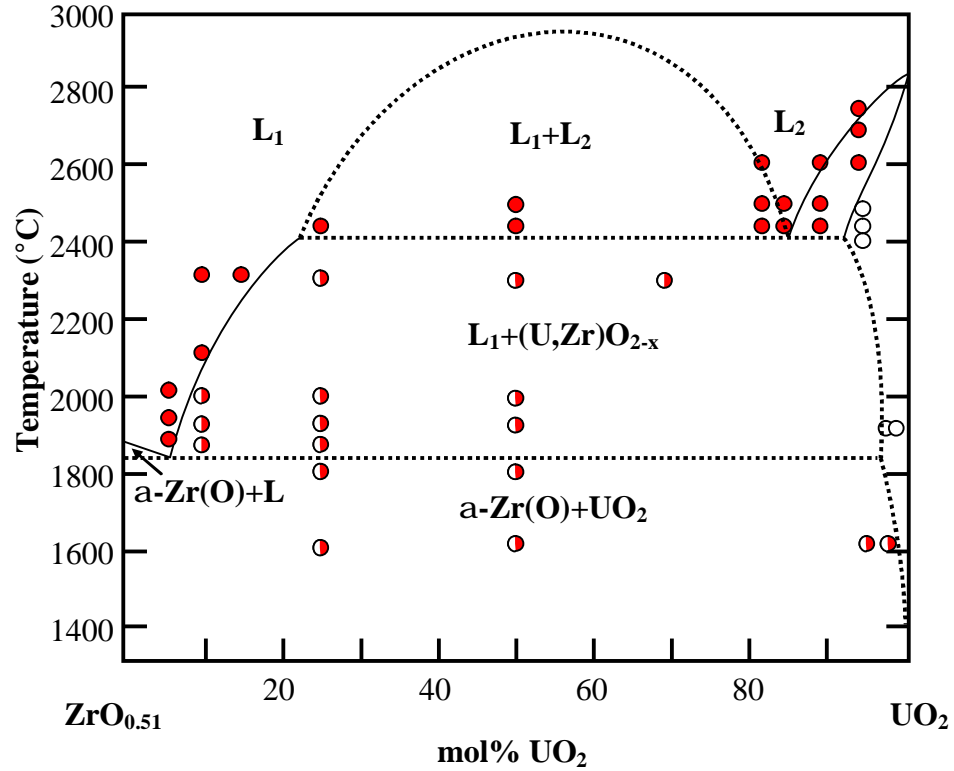


Рис. 1.3. Фазовая диаграмма $\text{ZrO}_{0.51}$ - UO_2 по данным работы /8/

Известна также работа, посвященная изучению квазибинарного разреза Zr-UO_2 /9/, в которой также предполагается существование купола расщавивания в концентрационном интервале от 19 до 80 мол. % UO_2 (рис. 1.4).

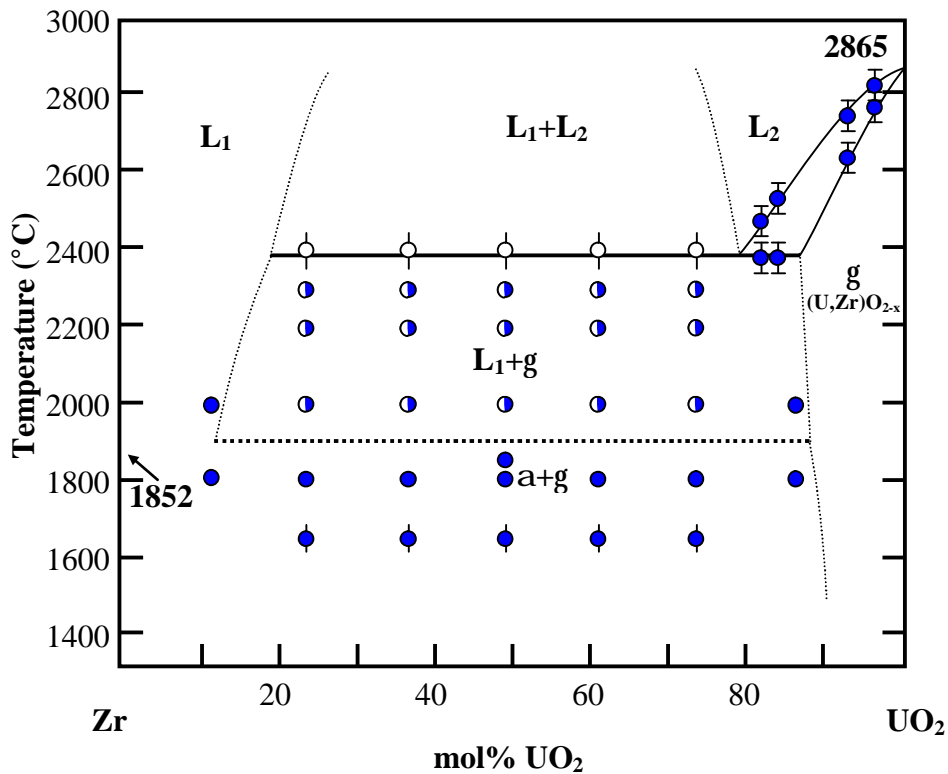


Рис. 1.4. Фазовая диаграмма псевдобинарного сечения Zr-UO_2 по данным работы /9/

Имеется некоторое видимое противоречие в вопросе о существовании расслоения жидкой фазы в расплавленном неокисленном кориуме. Так, для ряда псевдобинарных диаграмм между UO_2 и $\alpha\text{-Zr(O)}$ с различной степенью окисленности циркония предполагается расслоение расплава при температуре монотектики около 2400°C (рис. 1.1.), хотя по результатам, полученным при изучении кинетики растворения оксида урана в расплавленном цирконии, расслоение жидкой фазы не обнаружено /7/ (рис.1.2.). Однако в более ранней работе /8/ Политис предполагал расслаивание в квазибинарном сечении, близком к рассматриваемому в работе /6/. Это противоречие может быть связано с тем, что при очень резких границах купола расслаивания даже небольшое смещение состава может привести к выходу из области расслаивания (рис. 1.5).

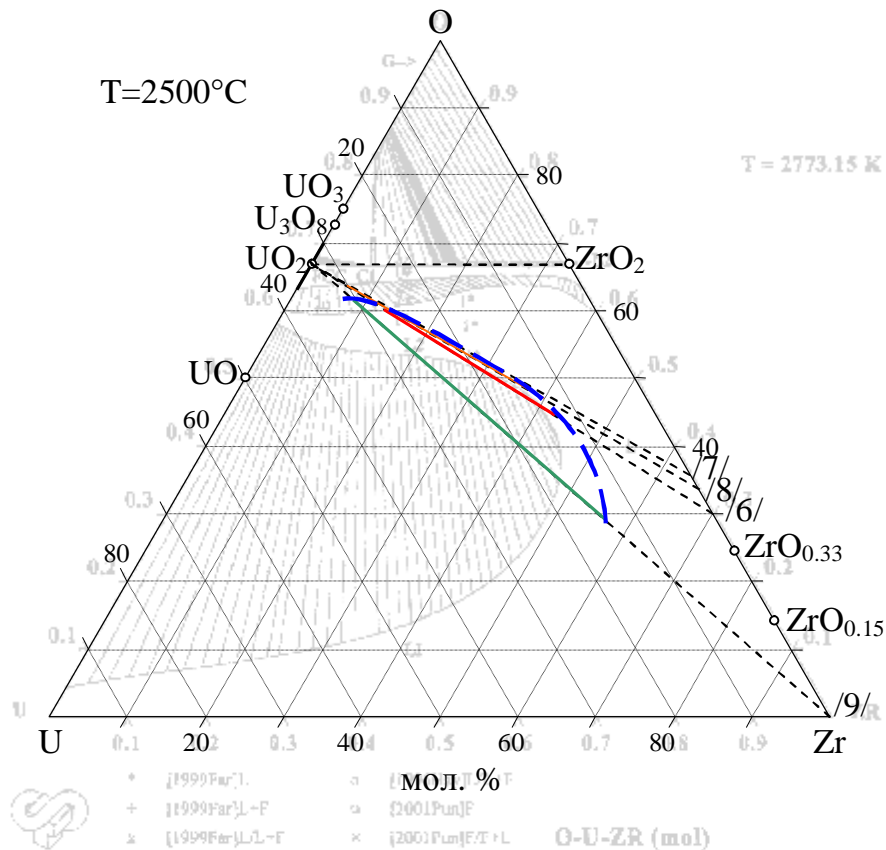


Рис. 1.5. Пояснения к экспериментальным данным, полученным в работах /6-9/

К настоящему времени наибольшее количество работ посвящено изучению двойной системы $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ (см. рис.1.6-1.12) /10-17/, отвечающей по степени окисленности циркония предельному состоянию расплавленного кориума. В этих работах было показано, что при высоких температурах между оксидами урана и циркония существует непрерывная взаимная растворимость. В связи с важностью рассматриваемого сечения для анализа фазовых соотношений в тройной системе U-Zr-O далее приводятся версии фазовых диаграмм с комментариями.

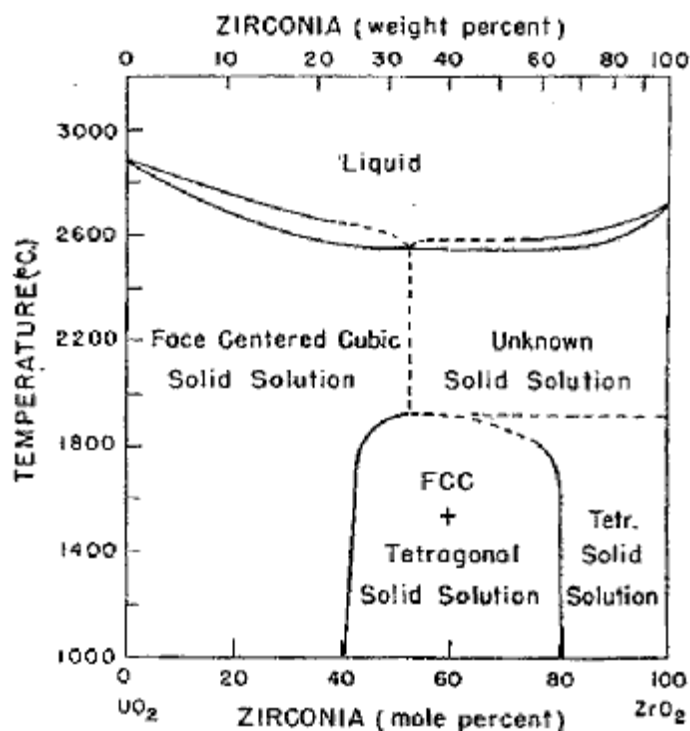


Рис. 1.6. Фазовая диаграмма UO₂-ZrO₂ по данным работы /10/

Первую версию равновесной фазовой диаграммы системы UO₂-ZrO₂ предложили Ламбертсон и Мюллер /10/ (рис. 1.6). Исходными материалами служили UO₂ чистотой, более чем 99.9%, и высокочистый ZrO₂. Спрессованные смеси оксидов отжигали в электрической печи (с атмосферой H₂) в температурном интервале 1600-1750°C. Некоторые смеси подвергали повторному перетиранию, прессованию и отжигу до трех раз. Исследования проводились методами РФА и химического анализа. В системе UO₂-ZrO₂ новых соединений не обнаружено, а выявлены обширные области твердых растворов. Было установлено, что кубический твердый раствор на основе UO₂ простирается вплоть до 53 мол. % ZrO₂. Параметры решетки этого твердого раствора изменяются от 5.46 до 5.32 Å в зависимости от увеличения содержания ZrO₂. Границы существования тетрагонального твердого раствора на основе ZrO₂, по мнению авторов работы, лежат в пределах от 53 до 100 мол. % ZrO₂. В работе высказывается предположение, что ZrO₂ имеет полиморфную форму, отличную от моноклинной или тетрагональной, при температуре выше 1900°C.

Попытка уточнить высокотемпературную часть субсолидусной области была предпринята в работе /11/. Смесь оксидов UO₂ и ZrO₂ прессовали в высокоплотные таблетки и нагревали в атмосфере аргона при 2300°C в Zr тиглях, закалку производили до комнатной температуры. Основным методом исследования служил РФА (высокотемпературный дифрактометр Seiger). По мнению автора, принципиально новыми особенностями диаграммы, по сравнению с данными работы /10/, являются наличие непрерывного твердого раствора выше 1950°C и существование границы между тетрагональной и моноклинной фазами ZrO₂ (рис. 1.7). Автор обнаружил, что в системе UO₂-ZrO₂ при 2300°C существует гомогенная фаза, простирающаяся от 0 до 100 мол. % ZrO₂. Кристаллическая структура этой фазы изменяется непрерывно от кубической для UO₂ до тетрагональной для ZrO₂. При температуре выше 2300°C структура остается кубической для образцов с содержанием ZrO₂ 53-54 мол. %, а с большим содержанием ZrO₂ – тетрагональной.

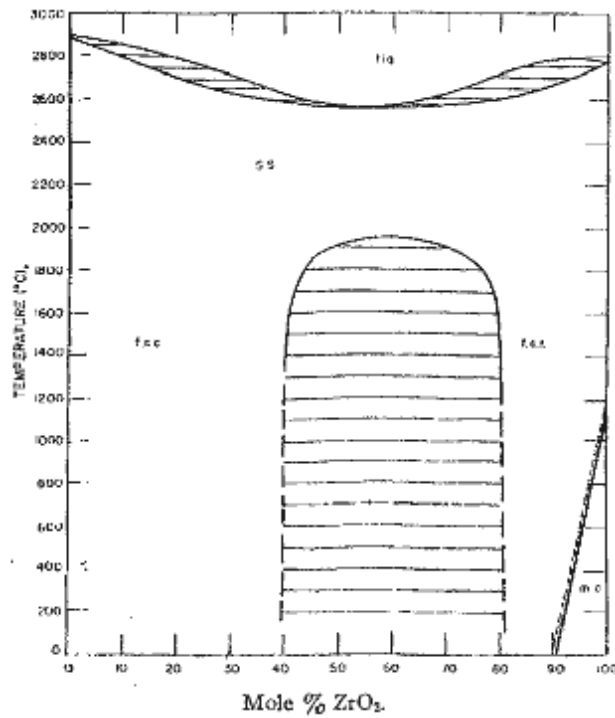


Рис. 1.7. Фазовая диаграмма $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ по данным работы /11/

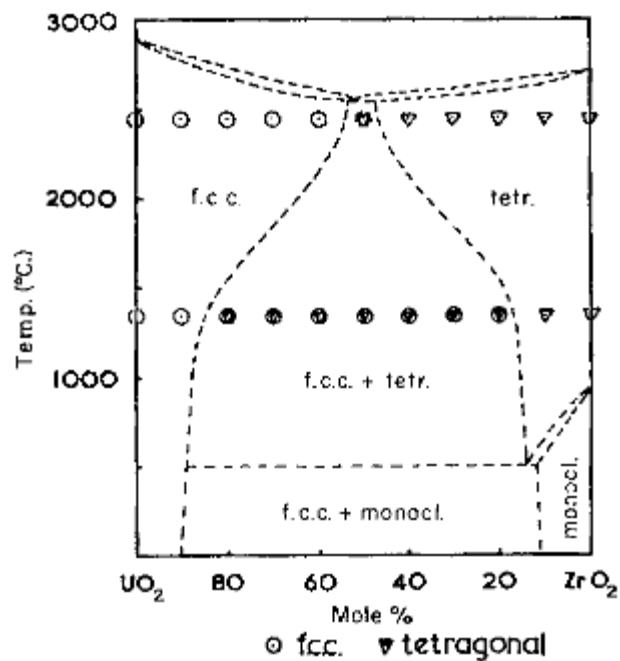


Рис. 1.8. Фазовая диаграмма $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ по данным работы /12/

Систематическое исследование субсолидусной области системы $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ было проведено Эвансом в работе /12/. При построении фазовой диаграммы Эванс опирался на некоторые данные работы /10/ и на свои экспериментальные данные. В качестве исходных компонентов служили высокочистый UO_2 и нестабилизированная моноклинная форма ZrO_2 (свободная от оксида кальция). Смеси данных оксидов прессовали в таблетки и плавляли в атмосфере гелия в солнечной печи, после чего подготовленные таким образом образцы выдерживали в печах с гелиевой атмосферой в течение 250 ч. при 1350°C . После чего образцы охлаждали вместе с печью от 1350°C до 1100°C (за 15 мин.), от 1100°C до 900°C (за 29 мин.) и от 900°C до 700°C (за 62 мин.). Окончательно образцы удалялись из

печи после 18 часов с начала охлаждения. Методом исследования служил РФА (дифрактометр Norelco, $\text{CuK}\alpha$ -излучение). В системе $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ подтверждено существование обширных областей твердых растворов на основе каждого компонента и в высокотемпературной области около эвтектики обнаружена очень узкая двухфазная область (рис. 1.8). Твердые растворы: гранецентрированный кубический и гранецентрированный тетрагональный соответственно на сторонах UO_2 и ZrO_2 равновесной диаграммы. При температуре ниже эвтектической (2550°C) в UO_2 растворяется около 45 мол. % ZrO_2 и наоборот. При 1350°C растворимость ZrO_2 в UO_2 уменьшается и становится менее 15 мол. %. Тетрагональная форма ZrO_2 не может быть стабилизирована добавлением UO_2 ; переход тетрагональной фазы ZrO_2 в моноклинную в обогащенном твердом растворе имеет место в интервале температур от 940°C до комнатной.

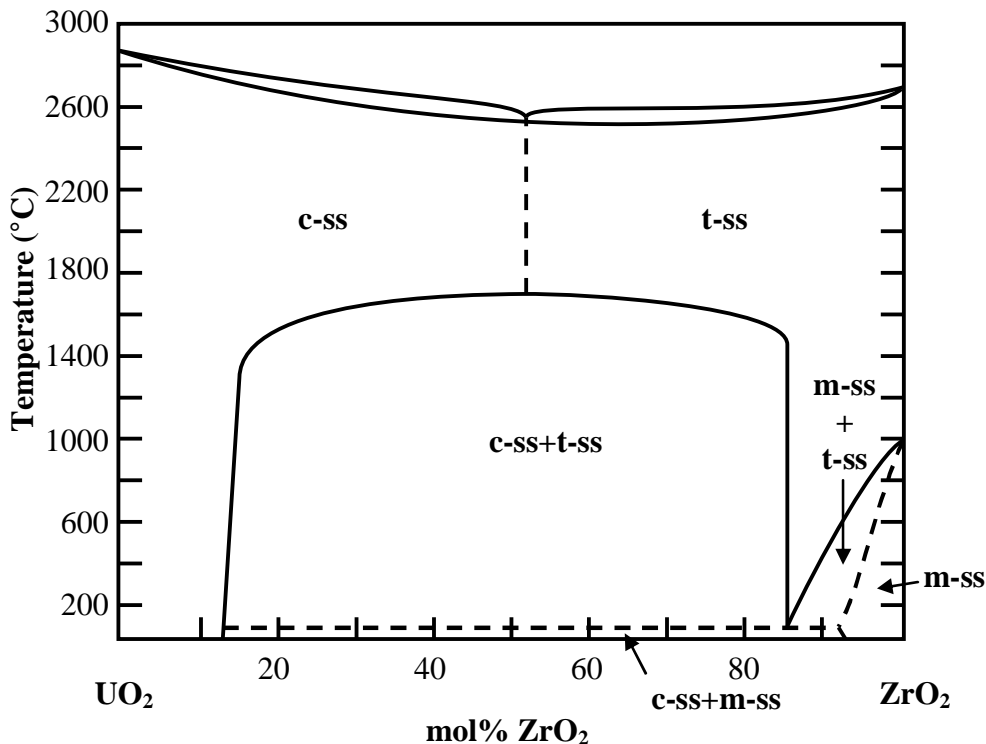


Рис. 1.9. Фазовая диаграмма $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ по данным работ /13, 14/

Авторами работ /13, 14/ предложена диаграмма состояния системы $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$, отличающаяся от версий /10/ и /11/ протяженностью двухфазной области (рис. 1.9). Система изучена на образцах, приготовленных плавлением в электродуговой печи в атмосфере химически чистого аргона спрессованных смесей порошков оксидов. Плавленные образцы подвергались отжигу в печи с вольфрамовым нагревателем и закалялись выбрасыванием их из зоны нагрева на водоохлаждаемый поддон печи. Наиболее полезным для уточнения диаграммы состояния оказался микроструктурный анализ, дополнивший данные рентгенофазового анализа, особенно в области, богатой ZrO_2 . Результаты РФА, дополненные микроструктурными исследованиями, позволили показать, что область существования двух твердых растворов, тетрагонального и кубического, простирается от 13.5 до 86 мол. % ZrO_2 при температурах от 100 до $1400\text{-}1500^\circ\text{C}$ и почти не зависит от температуры. Методом дилатометрии были определены температуры полиморфного превращения твердых растворов на основе диоксида циркония, обусловленного переходом ZrO_2 из моноклинной модификации в тетрагональную и обратно. UO_2 снижает температуру полиморфного превращения диоксида циркония от 1040°C для чистого ZrO_2 до 140°C для образца, содержащего 14

мол. % UO_2 . Уточнены границы существования твердых растворов. Подтверждено, что UO_2 образует с ZrO_2 непрерывный ряд твердых растворов, имеющих кубическую структуру UO_2 в интервале концентраций от 0 до 51.3 мол. % ZrO_2 и тетрагональную структуру ZrO_2 – в интервале концентраций от 51.3 до 100 мол. % ZrO_2 ; ниже 1675°C твердый раствор распадается на два раствора – один, богатый UO_2 , при комнатной температуре содержащий 13.5 мол. % ZrO_2 , а другой, богатый ZrO_2 – 86 мол. % ZrO_2 . Добавка UO_2 к диоксиду циркония снижает температуру полиморфного превращения ZrO_2 , однако, стабилизировать тетрагональную модификацию ZrO_2 диоксидом урана практически невозможно, т.к. при 100°C тетрагональный твердый раствор распадается с образованием моноклинной ZrO_2 .

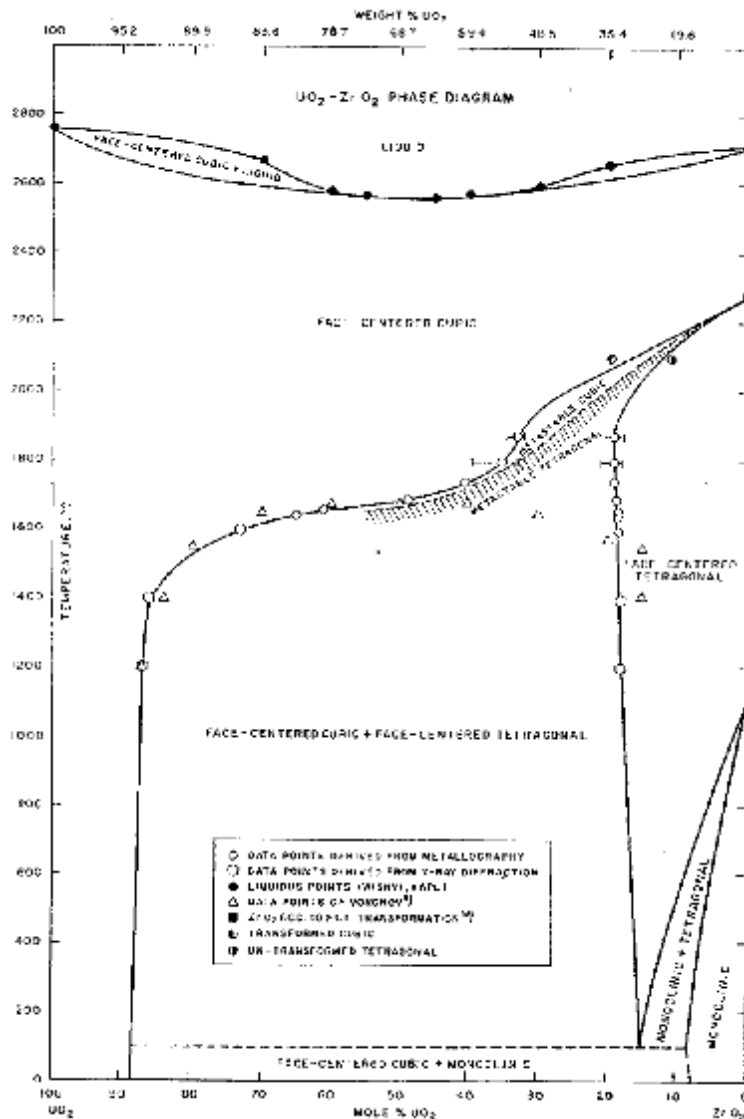


Рис. 1.10. Фазовая диаграмма UO_2 - ZrO_2 по данным работы /15/

В работе /15/ предложен вариант фазовой диаграммы UO_2 - ZrO_2 на основании собственных данных, позаимствованных из работ /11/ и /14/ в твердофазной области ниже 1200°C и ликвидусных точек из неопубликованных данных Wisnyi L.G. (Knolls Atomic Power Laboratory). Исходными материалами служили UO_2 , полученный восстановлением UO_3 , и ZrO_2 , свободный от HfO_2 . Спрессованные смеси отжигали при 1725°C в атмосфере водорода до образования твердых растворов UO_2 - ZrO_2 . Затем измельчали, прессовали в таблетки и выдерживали в течение 72-110 ч при 1725 - 1750°C в атмосфере водорода.

Синтезированные таблетки подвергали отжигу в температурном интервале 1200-2100°C и закалке. Микроструктурное и рентгеновское исследование образцов, отожженных при более низких температурах и закаленных от этих температур (1875-1600°C), позволило ограничить двухфазную область, в которой существуют две тетрагональные фазы с разными параметрами решетки. Одна из них, богатая UO_2 , имеет текстурированную структуру, вторая – равноосную, нетекстурированную. Эти данные о структуре образцов опровергают данные других исследователей о том, что в системе $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ при высокой температуре существует непрерывный переход от кубической структуры UO_2 к тетрагональной структуре ZrO_2 (рис. 1.10).

Фазовая диаграмма системы $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ по мнению авторов работы /15/, характеризуется следующими особенностями:

1. Существует третья полиморфная модификация ZrO_2 с кубической гранцентрированной решеткой; в системе $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ при $T > 2300^\circ\text{C}$ образуется непрерывный твердый раствор от UO_2 до ZrO_2 с кубической структурой.
2. Ниже 2300°C в области, прилегающей к ZrO_2 , существует двухфазная область, в которой находятся в равновесии кубический гранцентрированный твердый раствор, богатый UO_2 , и тетрагональный гранцентрированный твердый раствор на основе ZrO_2 ; при 1690°C эта область простирается от 50 до 19 мол. % UO_2 и с увеличением температуры сужается. Равновесная кубическая фаза закалкой не фиксируется и при охлаждении превращается в метастабильную тетрагональную фазу.
3. Ниже 1660°C двухфазная область резко расширяется, особенно в области, прилегающей к UO_2 ; при 1200°C растворимость ZrO_2 в кубической UO_2 составляет всего лишь 13-14 мол. %, а UO_2 в тетрагональной ZrO_2 – 14-17 мол. %. Тетрагональный твердый раствор претерпевает моноклинные превращения при температуре 140-1040°C, а кубический твердый раствор на основе UO_2 сохраняется вплоть до комнатной температуры.

В работе /16/ изучалась растворимость твердых растворов $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ в расплаве фторидов Li_2BeF_4 в никелевых сосудах в температурном интервале $500\text{-}700^\circ\text{C}$ в атмосфере гелия. По данным /17/, в системе $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ твердые растворы в интервале температуры $500\text{-}700^\circ\text{C}$ являются термодинамически стабильными. Экспериментальные результаты показывают, что из расплава оксидные равновесные фазы выкристаллизовываются не в виде твердых растворов, а в виде почти чистой кубической UO_2 (рубиново-красная фаза) и моноклинной ZrO_2 (бесцветная фаза). Рентгенофазовый анализ подтвердил наличие только чистых UO_2 и ZrO_2 (рис. 1.11).

Высокотемпературная область системы $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ уточнена Боттомлеем и Конкуэль в ИТУ методом лазерного нагрева и измерения характеристических температур высокоскоростной моно- и полихроматической пирометрией (солидуса на нагреве, ликвидуса на охлаждении) /17/ (рис. 1.12).

Как видно из приведенных диаграмм, имеется ряд существенных различий трактовки авторами работ /10-17/ фазовых соотношений в субсолидусной области, а также области вблизи эвтектики (по мнению одних авторов) или азеотропной точки (по мнению других). Сам характер кривой ликвидуса наводит на мысль о существовании под линией солидуса области несмешиваемости твердых растворов, которая должна достаточно близко подходить к солидусу системы (как, например, в /12/). Таким образом, на сегодняшний день даже по наиболее интенсивно изучаемому сечению системы U-Zr-O есть ряд

принципиальных разногласий, каждое из которых может существенным образом повлиять на прогноз фазовых равновесий при уходе в сторону металлических компонентов.

Фазовым соотношениям в системе U-O посвящено огромное число публикаций (см. список литературы на стр. 292-294 в /18/). Многие авторы сходятся на том, что химия системы уран-кислород чрезвычайно сложна вследствие образования оксидов переменного состава и нестехиометрических оксидов. Есть подозрение в существовании гомологического ряда оксидов урана U_nO_{2n+2} , где $n=2\dots4$.

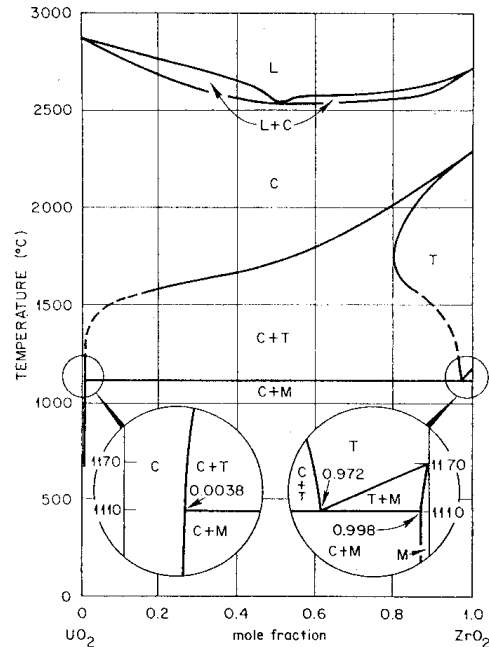


Рис. 1.11. Фазовая диаграмма UO_2-ZrO_2 по данным работы /16/

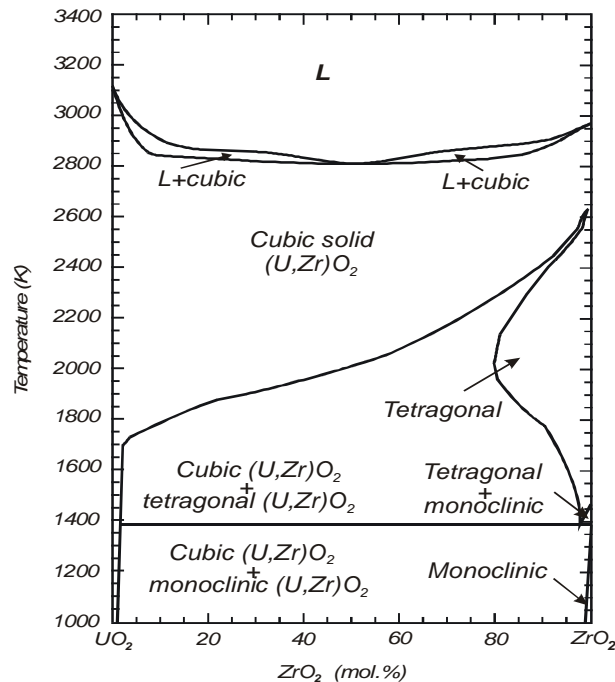


Рис. 1.12. Фазовая диаграмма UO_2-ZrO_2 по данным работы /17/

Наиболее полно субсолидусная область диаграммы состояния приведена в обобщающей работе /19/ (рис. 1.13). После этой работы данные детализировались и уточнялись, но изменения не носили принципиального характера.

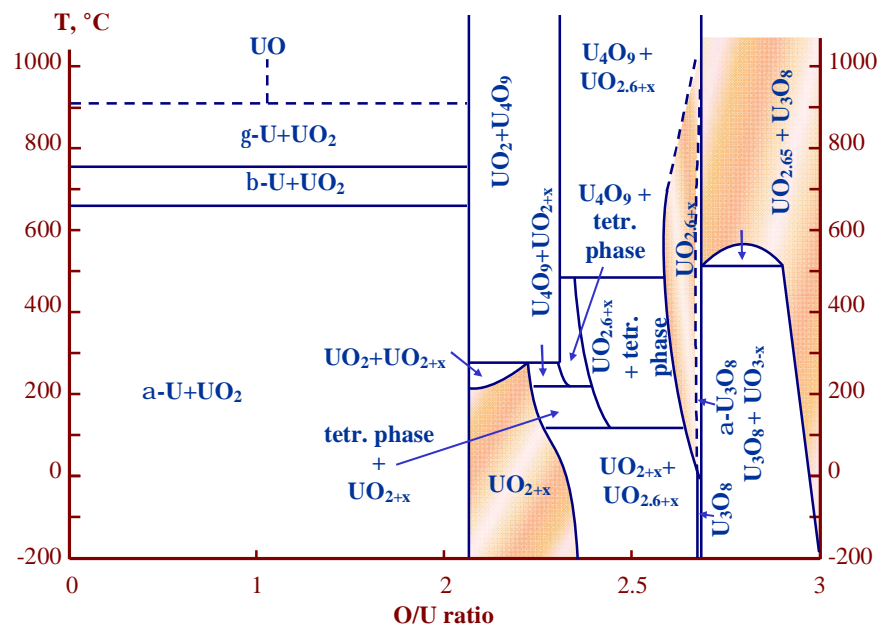


Рис. 1.13. Фазовая диаграмма U-O по данным работы /19/

Высокотемпературная часть системы также привлекала внимание многих исследователей.

На рис. 1.14 представлена диаграмма состояния системы U-UO₂, построенная Эдвардсом и Мартином /20, 21/.

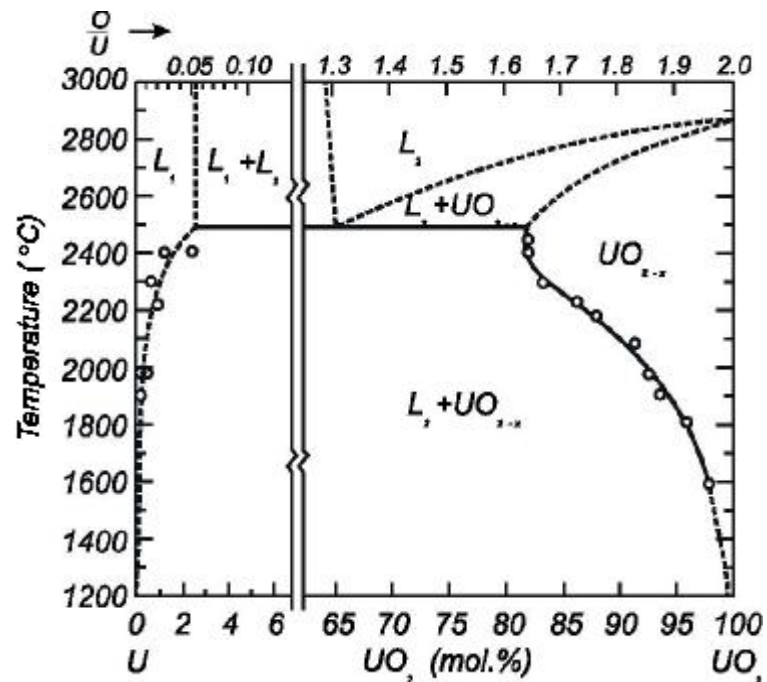


Рис. 1.14. Фазовая диаграмма U-UO₂ по данным работ /20, 21/

Особенность этой диаграммы – расширяющаяся с ростом температуры область нестехиометрического UO_{2-x} и область несмешиваемости в жидком состоянии. Обращает на себя внимание очень низкая растворимость кислорода в жидком уране, например при $2500\text{ }^\circ\text{C}$ растворимость O около 2.6 ат. % (см. по верхней шкале).

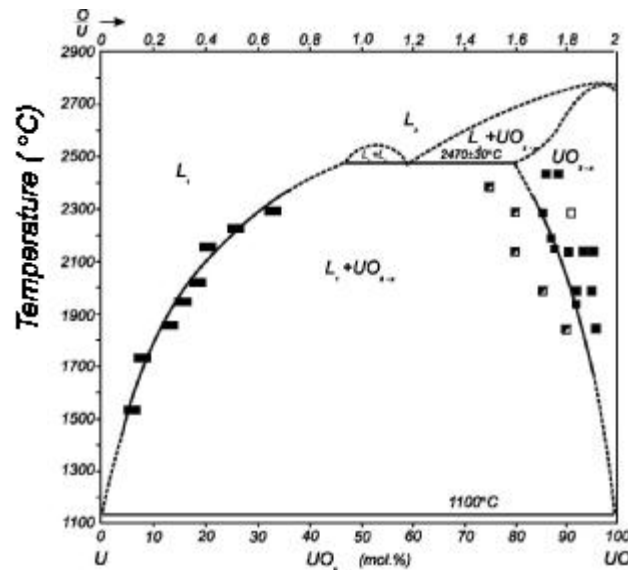


Рис. 1.15. Фазовая диаграмма U-UO₂ по данным работы /22/

Диаграмма состояния системы U-UO₂ (рис. 1.15), построенная по данным Гинье, практически совпадает с рассмотренной выше в области распространения достехиометрического UO₂, но отличается значительной растворимостью O в жидком U, составляющей до 30 ат. % O (см. по верхней шкале) при температуре $2300\text{ }^\circ\text{C}$ /22/.

На диаграмме Эдвардса и Мартина широкая область несмешиваемости двух жидкостей L₁ и L₂ лежит в интервале от 2.5 до 65 мол.% UO₂ и высота купола расслаивания составляет более 500K (рис. 1.14). По диаграмме Гинье и др., протяженность области несмешиваемости по концентрации составляет всего 12 мол.% UO₂, а по температуре около 100K (рис. 1.15). Существенные расхождения экспериментальных данных по величине растворимости кислорода в расплавленном уране на фазовой диаграмме U-UO₂ проявляются в виде различной ширины области несмешиваемости.

Более поздняя работа подтверждает наличие широкой области несмешиваемости /2/ (рис. 1.16).

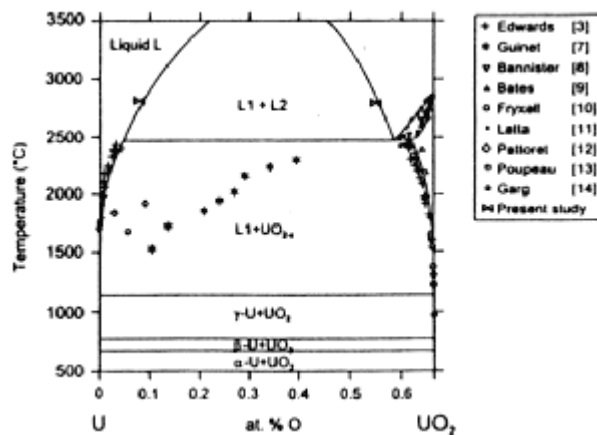


Рис. 1.16. Фазовая диаграмма U-UO₂ по данным работы /2/

Бинарная диаграмма системы Zr-O также изучалась многими авторами (см. список литературы на стр. 187-189 в /18/). Наиболее изученными в системе являются фазы ZrO_2 моноклинной (бадделеит), тетрагональной и кубической модификаций. В литературе сообщается также о существовании твердого раствора Zr в ZrO_2 , твердых растворов кислорода в α -Zr и в β -Zr, фаз Zr_6O и Zr_3O . Данные о существовании фаз ZrO , Zr_2O , Zr_2O_3 вызывают сомнения.

На рис. 1.17 представлены два ранних варианта фазовой диаграммы системы Zr-O, основанные на данных работ /23/ и /24/, преимущественно различающиеся пределом растворимости кислорода в цирконии. В работе /25/ акцент сделан на исследовании кислородной части диаграммы (рис. 1.18).

В конце семидесятых диаграмма была уточнена (эвтектическая точка, пределы растворимости кислорода в цирконии) и получены новые данные в высокотемпературной области со стороны ZrO_2 /26/ (рис. 1.19).

Еще более детальные исследования высокотемпературной области и области твердых растворов кислорода в α -Zr были проведены авторами работы /27/ (рис. 1.20).

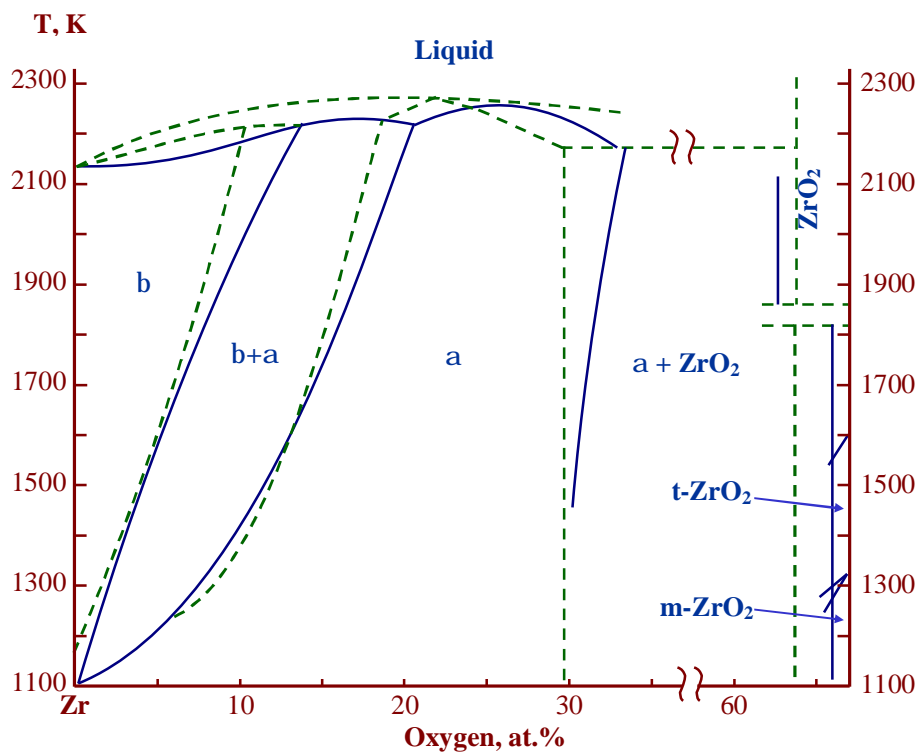


Рис. 1.17. Фазовая диаграмма Zr-O по данным работ /23/ и /24/

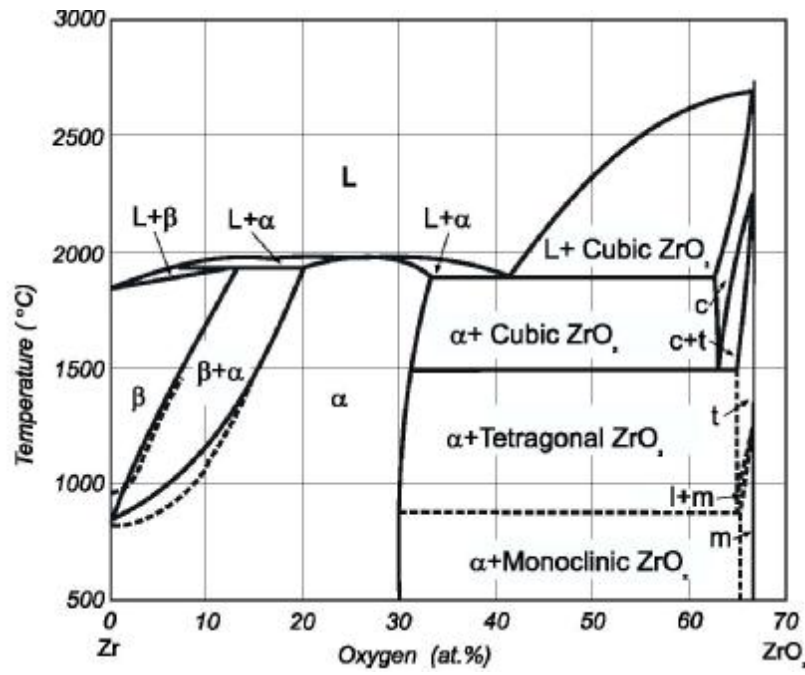


Рис. 1.18. Фазовая диаграмма системы Zr-O по данным работы /25/

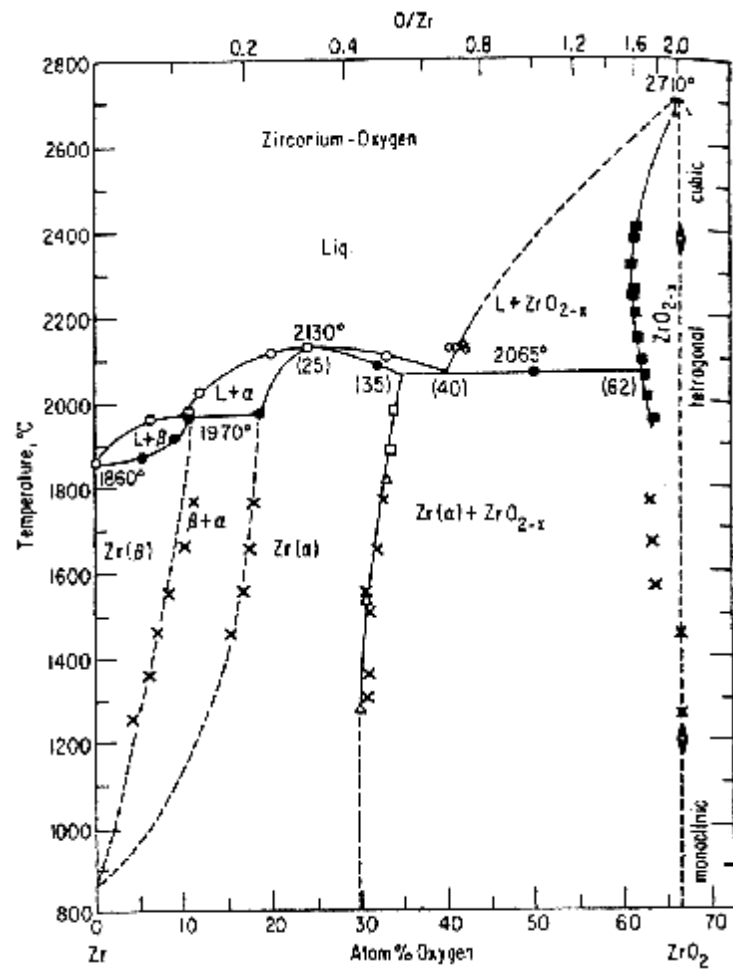


Рис. 1.19. Фазовая диаграмма Zr-O по данным работы /26/

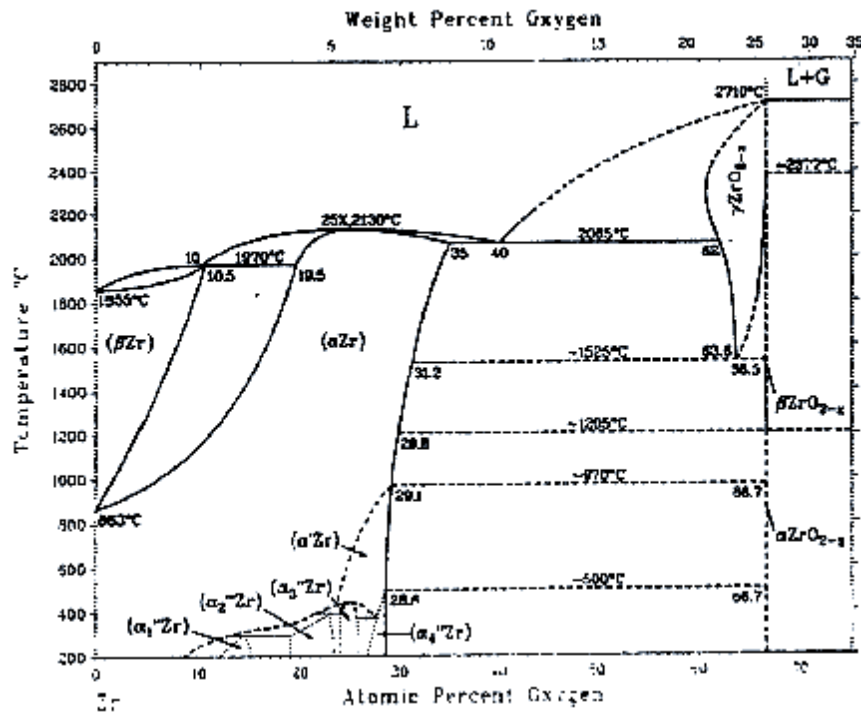


Рис. 1.20. Фазовая диаграмма Zr-O по данным работы /27/

Также хотелось бы отметить работу /28/, авторами которой было проведено термодинамическое моделирование фазовых равновесий в системе Zr-O (рис. 1.21). Особенно важным в этой работе представляется прогнозирование температурных пределов существования соединений Zr_6O и Zr_3O и пределов растворимости в этих соединениях твердого раствора на основе α -Zr.

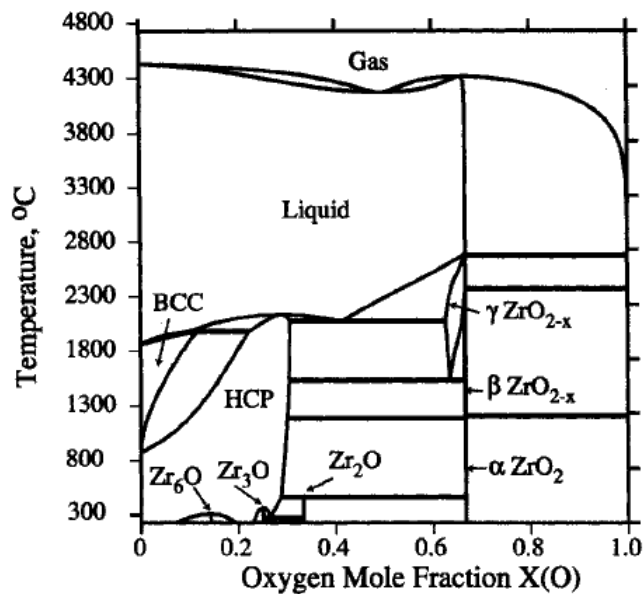


Рис. 1.21. Фазовая диаграмма Zr-O по данным работы /28/

Так же как и в случае систем $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ и U-O , несмотря на проведенные многочисленные исследования, остается ряд вопросов о пределах существования известных фаз в системе и возможности существования фаз, не нанесенных ни на одну из представленных диаграмм.

Бинарная система U-Zr так же являлась предметом многочисленных исследований. Подробный обзор фазовых соотношений в этой системе приведен на стр. 418-421 в /29/. Диаграммы состояния этой системы были построены в работе /30/ (рис. 1.22) и в работе /32/ (рис. 1.23). Следует отметить хорошую согласованность версий диаграммы.

Отметим, что купол расщепления в этой системе не обнаружен. Однако, следует обратить внимание на область несмешиваемости твердых растворов в системе U-Zr , которая потенциально при добавлении третьего компонента может пересечь линию ликвидуса (рис. 1.22 и рис. 1.23). Кроме того, обращает на себя внимание существование единственного соединения в этой системе – фазы δ с широкой областью гомогенности. Следует отметить, что при достаточно высокой концентрации примесных компонентов (кислорода или азота) область гомогенности резко сужается вплоть до исчезновения фазы δ /33/.

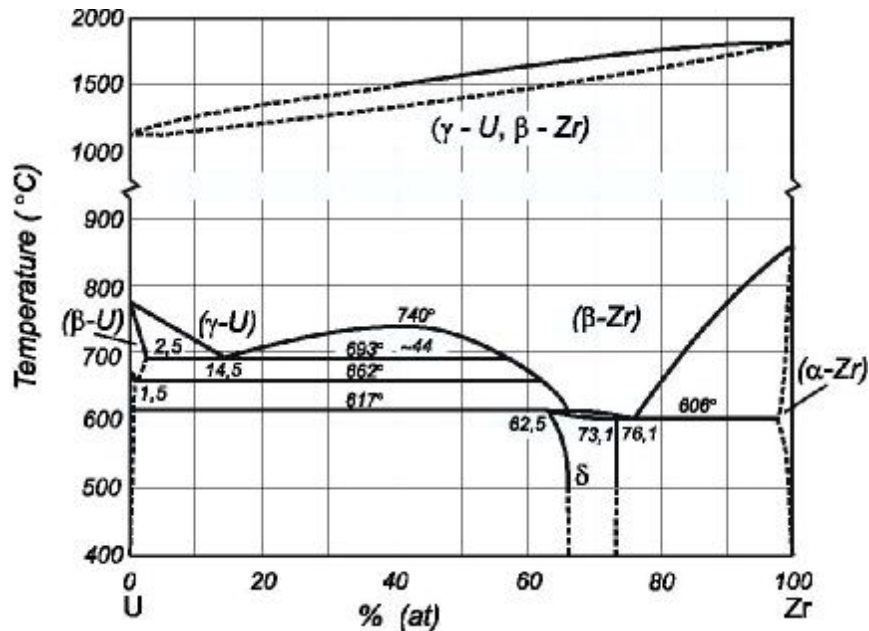


Рис. 1.22. Фазовая диаграмма U-Zr по данным работы /30/

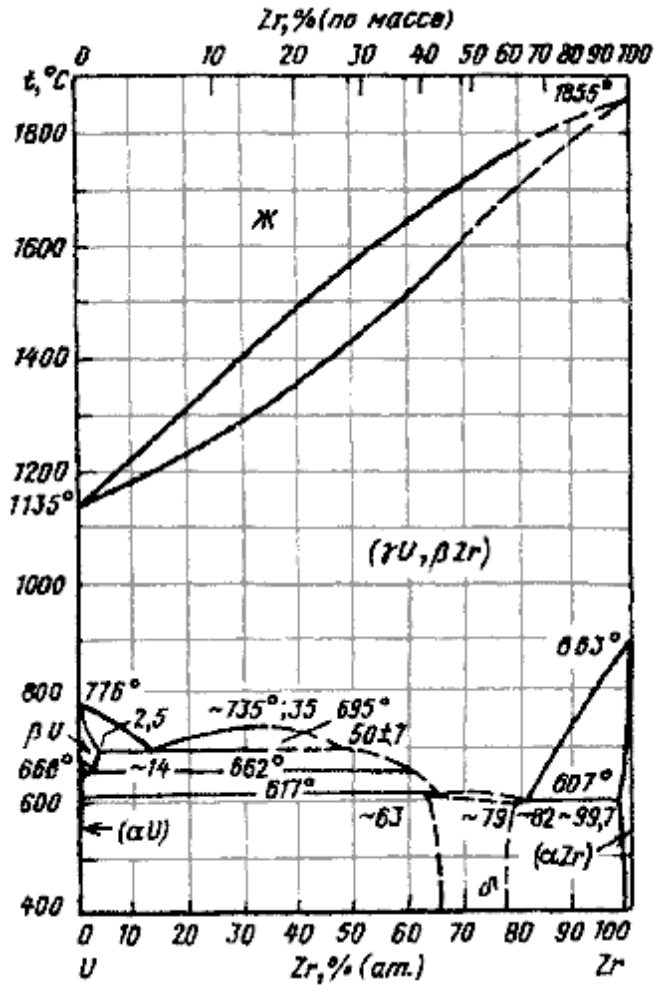


Рис. 1.23. Фазовая диаграмма U-Zr по данным работы /32/

Для анализа экспериментальных результатов и прогнозирования фазовых равновесий в системе U-Zr-O использовали термодинамический код GEMINI-2 и базу данных фазовых диаграмм NUCLEA /34/. На рис. 1.24 по результатам проведенных расчетов приведено изотермическое сечение рассматриваемой тройной системы с нанесенными на него экспериментальными точками по данным опубликованных работ. Анализ данных указывает на необходимость уточнения как границ существования фаз, так и положения границ купола расслаивания, существование которого зафиксировано в работах /2, 6, 8, 9, 20-22/.

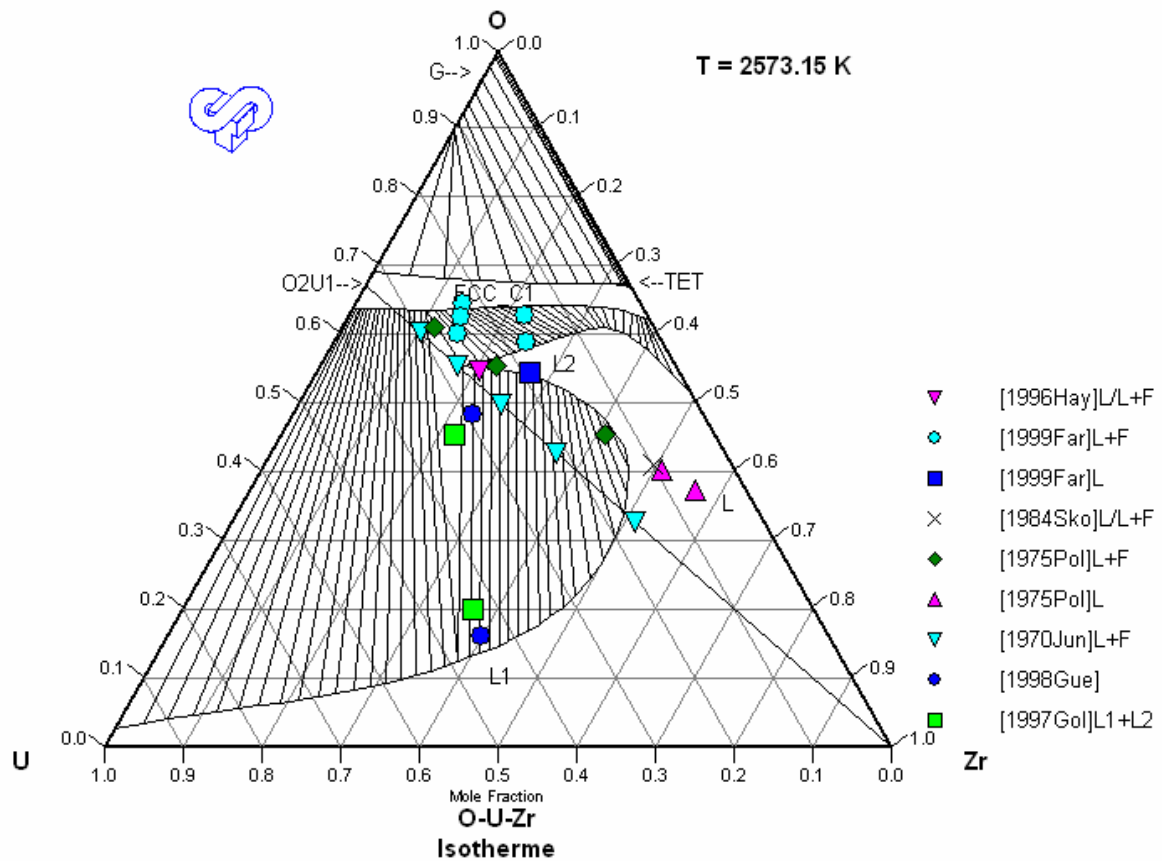


Рис. 1.24. U-Zr-O изотермическое сечение при температуре 2573.15 К

Критический обзор опубликованных данных по фазовым равновесиям в системе U-Zr-O в сравнении с собственными данными представлен в /35/. В работе показано, что купол расслаивания в системе в рассматриваемом изотермическом сечении значительно меньше по площади, чем прогнозируемый (рис. 1.24), и сделан вывод об отсутствии расслаивания для составов с индексом окисленности циркония большим, чем 30 %, характерных для условий тяжелой аварии ВВЭР/PWR/.

2. Методики экспериментов и описания установок

Для исследования металлооксидных систем в качестве базовых применяются оригинальные методики ввиду невозможности проведения исследований классическими методами для всего спектра составов и, особенно, в высокотемпературной области. Однако часть данных, например температуры солидус, могут быть получены классическими методами термоанализа. Использование комплекса методов, взаимно дополняющих друг друга, способствует повышению надежности и точности получаемых результатов.

2.1. Визуальный политермический анализ в холодном тигле

При проведении исследований в бинарных оксидных системах для определения температуры ликвидуса нами была применена оригинальная методика ВПА ИПХТ. Для проведения экспериментов с металлооксидными расплавами была спроектирована и создана установка Расплав-3 на базе высокочастотного лампового генератора ВЧГ7-60/0,066. Претесты показали работоспособность методики и для металлооксидных расплавов.

Особенности методики определения температуры ликвидус для металлооксидных систем заключаются в следующем:

- ванна расплава формируется на тонком водоохлаждаемом дне
- расплав гомогенизируется и выдерживается в перегретом над температурой ликвидус состоянии
- производится измерение глубины ванны расплава и толщины донного гарнисажа
- локальное захлаживание поверхности перегретой ванны осуществляется перемещением ванны расплава вверх относительно индуктора с регистрацией температуры и состояния поверхности (при выходе поверхности ванны расплава из индуктора происходит захлаживание верхних слоев с образованием твердой фазы на поверхности расплава).
- пост тест покадровый просмотр видеопоследовательности и определение минимальной температуры расплава, сосуществующего с зародышами твердой фазы.
- пост тест физико-химический анализ проб расплава и определение их состава (при необходимости).

На рис. 2.1 представлен пример измеренной в эксперименте термограммы с нанесенными на нее изображениями поверхности ванны, а на рис. 2.2 - схема печи.

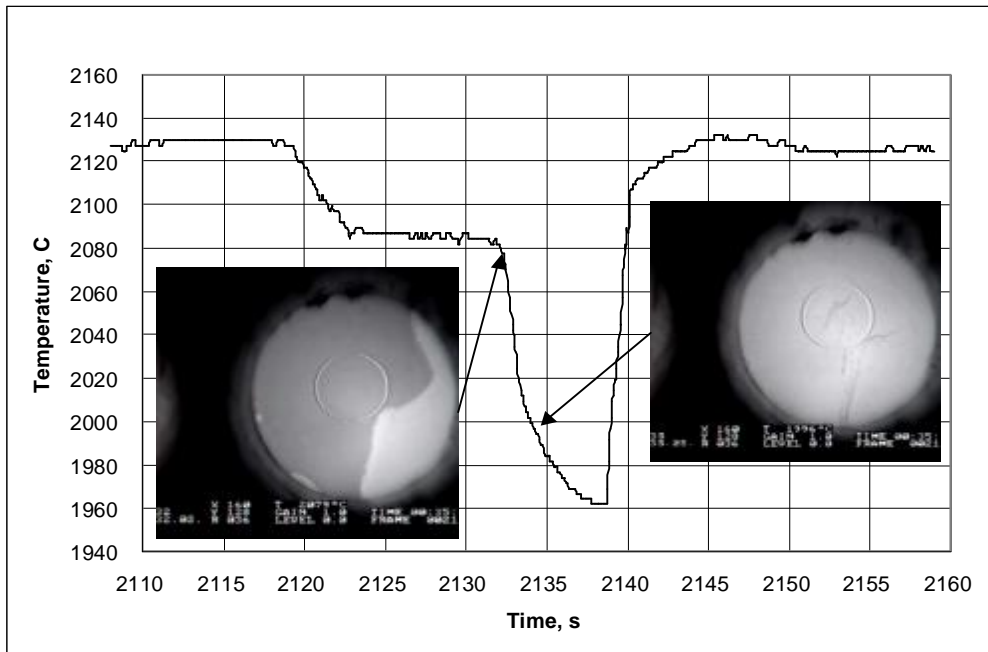


Рис. 2.1. Пример термограммы с видеокадрами поверхности расплава

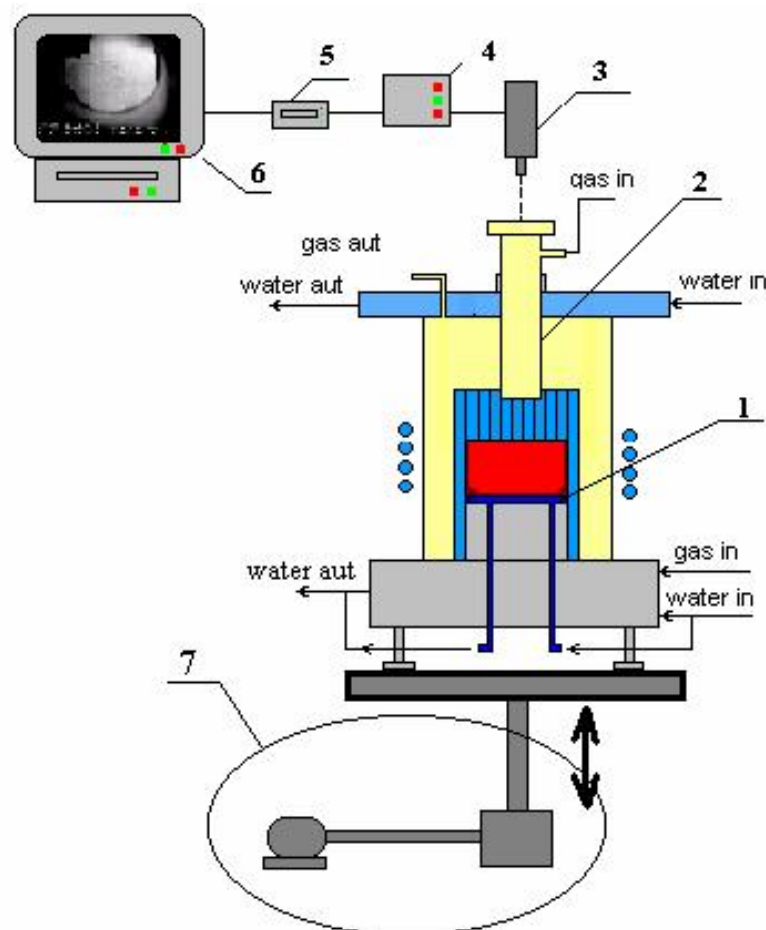


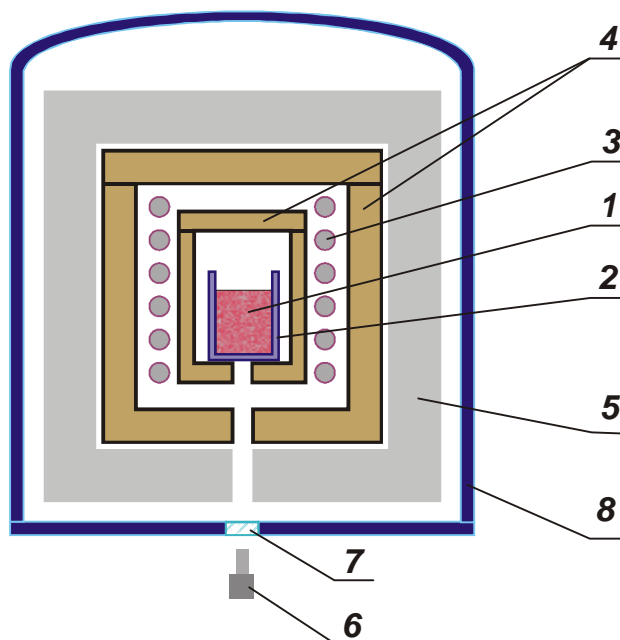
Рис. 2.2. Схема печи

1 – водоохлаждаемый калориметр; 2 – водоохлаждаемая шахта пирометра; 3 – пирометр, совмещенный с видеокамерой; 4 – информационно-измерительная система; 5 – устройство врезки результатов измерений в видео кадры; 6 – монитор/видеомагнитофон; 7 – привод вертикального перемещения тигля.

Наблюдение за поверхностью ванны расплава осуществляли с помощью системы видеорегистрации поверхности расплава ((5) на рис.2.2), совмещенной с пирометром (3), которая обеспечивает врезку с частотой 50 Гц значения 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 поверхности расплава представляла кольцо шириной 8 мм вблизи стенки тигля.

2.2. Дифференциальный метод измерения температур ликвидус и солидус в горячем тигле

Эксперименты проводились на установке «Тигель» (см. рис. 2.3) в Курчатовском институте.



1-Кориум; 2-Тигель; 3-Нагреватель; 4-Термостат; 5-Изоляция; 6-Пирометр;
7-Окно; 8-Камера

Рис. 2.3. Схема установки «ТИГЕЛЬ»

Методика измерения температуры ликвидуса и солидуса специфицированных составов заключается в следующем:

- в тигле наплавляется ванна расплава, которая затем перегревается и гомогенизируется;
- после гомогенизации нагрев отключается и с помощью пирометра измеряется температура остывающего расплава;
- пост тест анализ термограммы с помощью дифференцирования позволяет фиксировать термические эффекты.

При проведении экспериментов источником тепла служил графитовый омический нагреватель (3) с источником питания мощностью 4.5 кВт и частотой 50 герц. Температура измерялась пирометром, разработанным в Институте высоких температур Российской Академии Наук. Пирометр регистрирует излучение в диапазоне длин волн 0.9

÷ 1.1 мкм. Точность измерения температуры оценивается ~ 50°C. Основную погрешность измерений вносит калибровка пирометра.

В качестве загрузки использовались спеченные брикеты кориума и дополнительно в некоторых экспериментах вводили металлический цирконий и мелкодисперсный порошок циркония. Тигли изготовлялись из газофазного вольфрама (эксперименты CD1, 2) и графита, покрытого внутри карбидом циркония ZrC (эксперименты CD3-5). После загрузки кориума тигель сверху закрывался крышкой из вольфрама, тантала или графита.

Хотелось бы отметить, что одной из серьезных проблем является корректный выбор материала тигля, который не должен сильно взаимодействовать с изучаемой кориумной композицией при высоких температурах. Для кориумов с высоким содержанием кислорода (>58 ат.%) хорошо зарекомендовал себя газофазный вольфрам. При снижении концентрации кислорода металлическая компонента кориума начинает активно взаимодействовать с вольфрамом и вольфрамовые тигли становятся непригодными.

Известно, что на ранних этапах развития металлургии циркония использовались графитовые тигли для его плавки. Образующийся на границе графита и расплавленного циркония слой карбида заметно замедляет скорость проникновения углерода в объем расплава. Были проведены испытания графитовых тиглей, изготовленных из графитов различных марок. Кратко результаты этих экспериментов можно сформулировать следующим образом:

- При плотности графита менее 1.6 г/см³ цирконий проникает через графитовую стенку тигля насквозь.
- При плотности графита более 1.7 г/см³ на внутренней поверхности тигля образуется достаточно плотный слой карбида циркония, который позволяет проводить эксперименты в безаварийном режиме.

За температуру ликвидуса или солидуса принимается начало термического процесса на кривой производной температуры по времени от температуры расплава при его охлаждении. На рис. 2.4 представлен пример указанной зависимости.

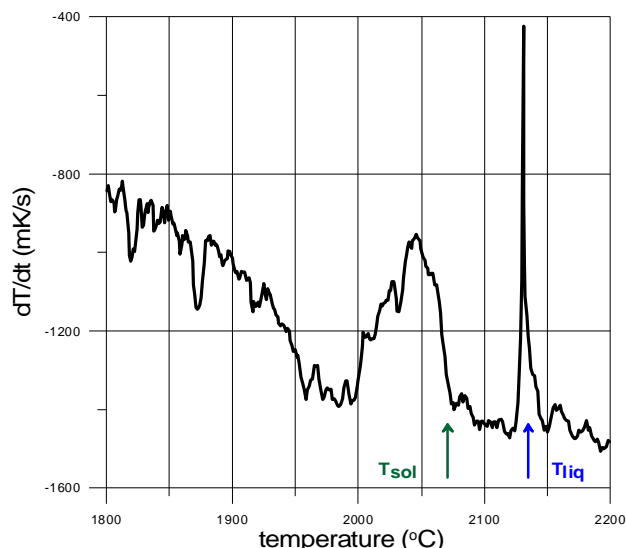


Рис. 2.4 Пример зависимости производной температуры по времени от температуры в эксперименте CD-3

2.3. Визуальный политермический анализ в микропечи Галахова

Определение температуры солидуса проводили также методом визуально-политермического анализа в микропечи Галахова (ВПА МГ) /36/.

Схема микропечи и подробное описание методики проведения исследований представлены в /37/. Для металлооксидных систем из-за взаимодействия проб с держателем (молибден, вольфрам, иридий) измерения температуры ликвидус оказались невозможными. В качестве защитного покрытия методом магнетронного напыления на молибденовые держатели был нанесен слой ZrC, затем держатели были отожжены при температуре 2000°C в течении 1 мин. Эта попытка не привела к заметному положительному результату. Отметим, что для некоторых проб даже результаты измерения температуры солидус оказались некорректными, так как при их нагреве зафиксировано взаимодействие с держателем.

3. Описание и результаты экспериментов

3.1. Анализ исходных шихтовых материалов

При подготовке к экспериментам все компоненты шихты были проанализированы на содержание основного вещества, а в порошке диоксида урана термогравиметрическим методом также было определено отношение кислорода к урану, которое составило 2.0. /38, 39/.

Состав компонентов шихты представлен в табл. 3.1.

Табл. 3.1. Состав компонентов шихты

Компоненты	Содержание основного вещества, %	Примеси, масс. %	Примечание
UO ₂ порошок, дисперсность <200 мкм	UO ₂ >98.9	Zr<0.79; Fe<0.30; As<0.0003; CuO<0.01; фосфаты<0.002; хлориды<0.003.	Паспортные данные, термогравиметрия, РСФА
ZrO ₂ порошок, дисперсность <100 мкм	(ZrO ₂ +HfO ₂) >99.4	Al ₂ O ₃ <0.03; Fe ₂ O ₃ <0.05; CaO<0.03; MgO<0.02; SiO ₂ <0.2; TiO ₂ <0.1; P ₂ O ₅ <0.15; (Na ₂ O+K ₂ O)<0.02.	Паспортные данные
Zr металлический (сплав Nb-1)	Zr >99.0	Nb<1.0	Результаты РСФА
U металлический	U>97.3, в т.ч. U ²³⁸ – 99.72 U ²³⁴ – 0.002; U ²³⁵ – 0.28	Zr<2.7	Результаты РСФА и гамма-спектрометрии

3.2. Матрицы опытов

Матрицы проведенных экспериментов серий CORD и CD, методики которых описаны в разделах 2.1 и 2.2, представлены в табл. 3.2 и 3.3 соответственно.

Табл. 3.2. Матрица опытов серии CORD

Эксперимент	Состав загрузки, ат. %			Масса, г	Цель
	U	Zr	O		
CORD28-I	8	52	40	300.0	Измерения T_{liq} .
CORD28-II	13	43	44	423.9	
CORD29	20	17	63	400.0	
CORD34	22	33	45	446.1	
CORD37	33	27	40	505.2	Измерения T_{liq} , коннды
CORD42	40	25	35	534.9	
CORD41	60	-	40	533.3	

Табл. 3.3. Матрица опытов серии CD

Эксперимент	Состав загрузки, ат. %			U/Zr	Цель
	U	Zr	O		
CD1	22.9	19.1	58.0	1.20	Измерения T_{liq} .
CD2	25.7	15.8	58.5	1.63	
CD3	13.0	43.0	44.0	0.30	
CD4	8.0	52.0	40.0	0.15	
CD5	16.0	36.0	48.0	0.44	

Из данных табл. 3.3 и рис 3.1 видно, что эксперименты серии CD выполнены для составов, которые находятся вблизи сечения, соответствующего квазибинарной диаграмме UO_2 - $ZrO_{0.43}$. Составы из экспериментов серии CORD охватывают широкую область концентраций и находятся вблизи предполагаемой границы купола расслаивания в соответствии с /1/. Для кросс-верификации экспериментальных данных составы двух экспериментов серии CORD (28-I и 28-II) повторяют составы экспериментов серии CD (эксперименты 4 и 3).

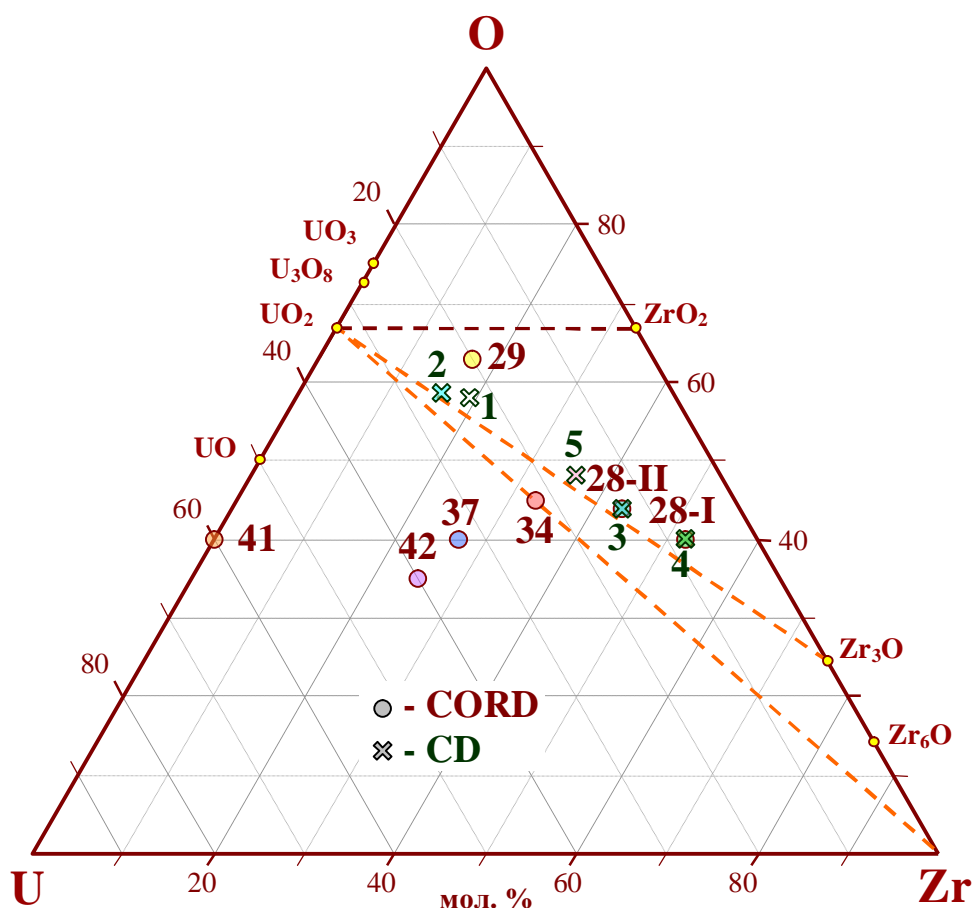


Рис. 3.1. Составы загрузки в экспериментах серии CORD и CD

3.3. Процедуры экспериментов

Практически все процедуры проведения экспериментов серии CORD по определению температур ликвидус были идентичными и включали в себя:

- Подготовку шихтовых материалов и тщательное их перемешивание в среде аргона.
- Загрузку печи специфицированным составом и продувку ее аргоном.
- Наплавление ванны расплава и ее перегрев над температурой ликвидус.
- Измерение глубины ванны расплава и толщины донного гарнисажа.
- Отбор пробы расплава.
- Перемещение тигля с расплавом вверх относительно индуктора для локального охлаждения поверхности перегретой в объеме ванны расплава с видеозаписью. Возврат тигля в исходное положение. Контроль воспроизводимости значений температуры и тепловых потерь в дно и стенки тигля, которые были достигнуты до подъема тигля. Повторение этих операций несколько раз.
- Отключение нагрева, видеозапись поверхности.
- Извлечение из тигля слитка для последующего анализа.

Отметим, что в первых экспериментах CORD28, 29 использовали незначительно отличающуюся технику захлаживания поверхности расплава с помощью передвижного электромагнитного экрана, описанную в /37/.

Так же как и эксперименты серии CORD, эксперименты серии CD, были выполнены единообразно и включали в себя:

- Подготовка брикетов кориума и загрузка их в тигель.
- Наплавление ванны расплава и ее гомогенизация.
- Отключение нагрева, запись термограммы охлаждения расплава.
- Пост тест обработка термограммы.

Ниже приведены краткие комментарии к экспериментам серии CORD.

CORD28-I, II

В процессе проведения опыта были исследованы два состава расплава. Начальный состав загрузки тигля соответствовал CORD28-I. После наплавления и гомогенизации ванны расплава были отобраны пробы расплава и проведены измерения температуры ликвидус. Затем была проведена корректировка состава, соответствующего CORD28-II, посредством введения в ванну расплава необходимых для этого компонентов. После плавления добавок и гомогенизации расплава так же были отобраны пробы расплава и проведены измерения температуры ликвидус. Электрические характеристики высокочастотного генератора в течение всего опыта, а также изменение температуры поверхности расплава представлены на рис. 3.2.

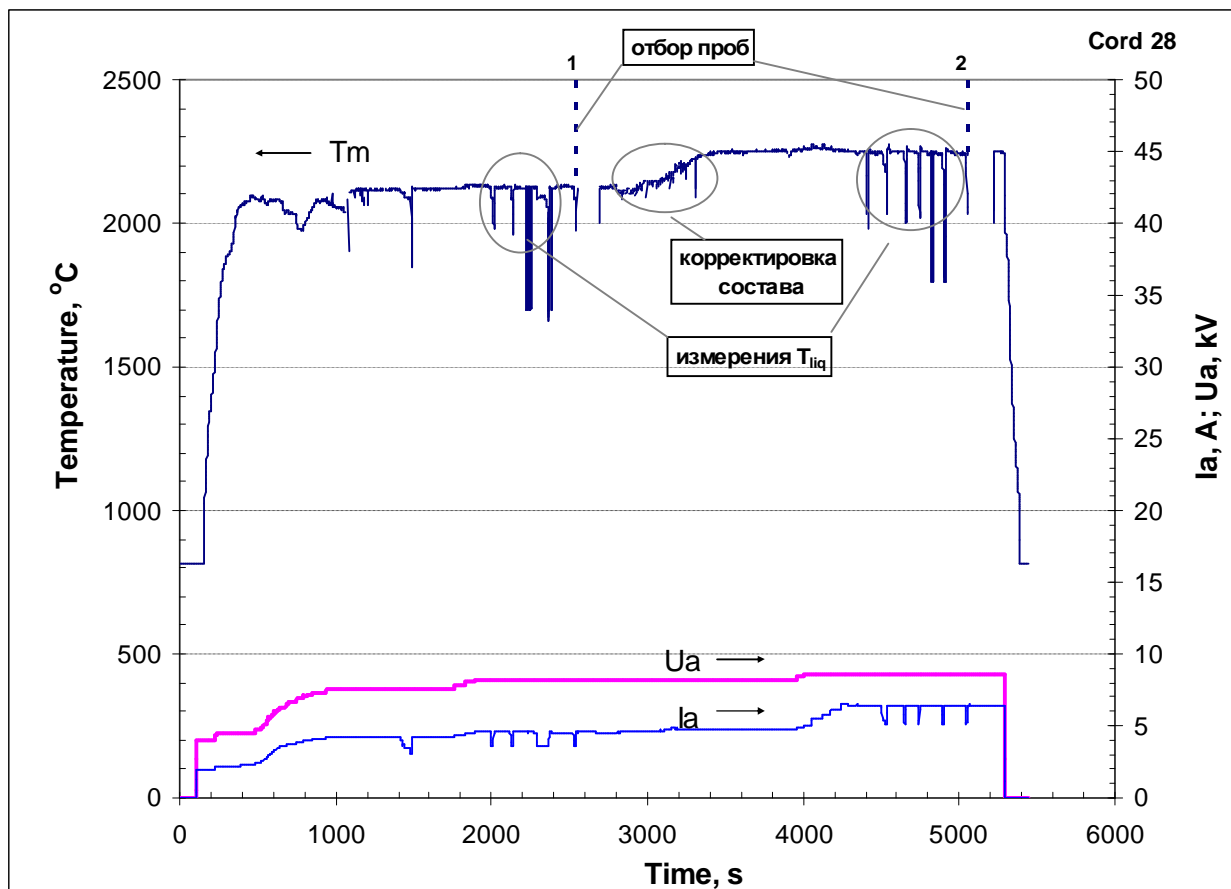


Рис. 3.2. Изменение во времени анодных тока (I_a), напряжения (U_a) и показания пирометра (T_m) в эксперименте CORD28

CORD29

После формирования и гомогенизации ванны расплава была отобрана проба расплава и проведены измерения температуры ликвидус. Электрические характеристики высокочастотного генератора в течение всего опыта, а также изменение температуры поверхности расплава представлены на рис. 3.3.

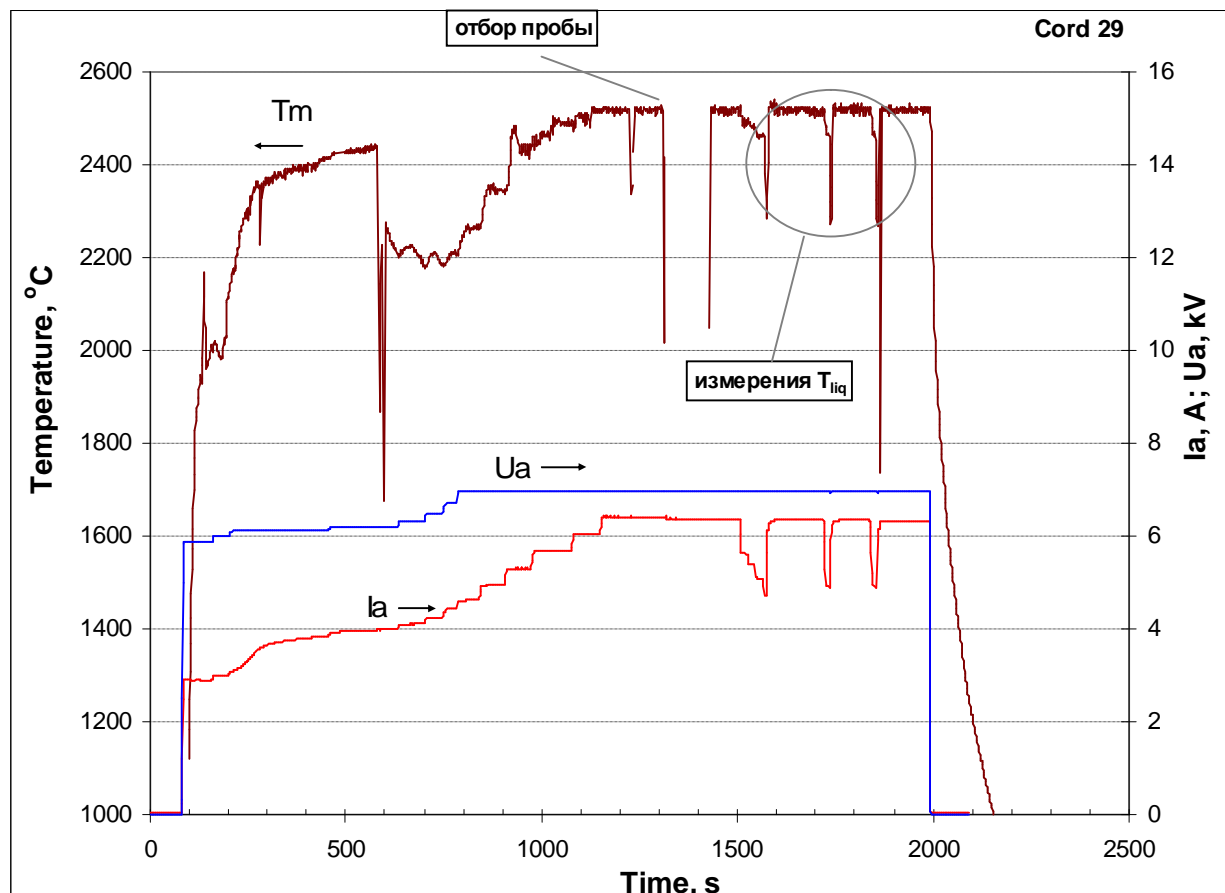


Рис. 3.3. Изменение во времени анодных тока (I_a), напряжения (U_a) и показания пирометра (T_m) в эксперименте CORD29

CORD34

Эксперимент CORD34 был выполнен как бенчмарк с целью кросс-верификации наших результатов с результатами экспериментов ITU /47/, выполненных по проекту ЕС COLLOS методом лазерного импульсного нагрева /48/, и для определения возможного расслаивания расплава, которое было предсказано для этого состава термодинамическим расчетом по программе GEMINI-2.

В процессе проведения эксперимента были отобраны 5 штанговых проб расплава и три раза проведены измерения температуры ликвидус расплава. Электрические характеристики высокочастотного генератора в течение всего опыта, а также изменение температуры поверхности расплава представлены на рис. 3.4. Кристаллизация слитка произведена от температуры 2340°C. Осевой разрез слитка представлен на рис. 3.8 (см. раздел 3.4.3).

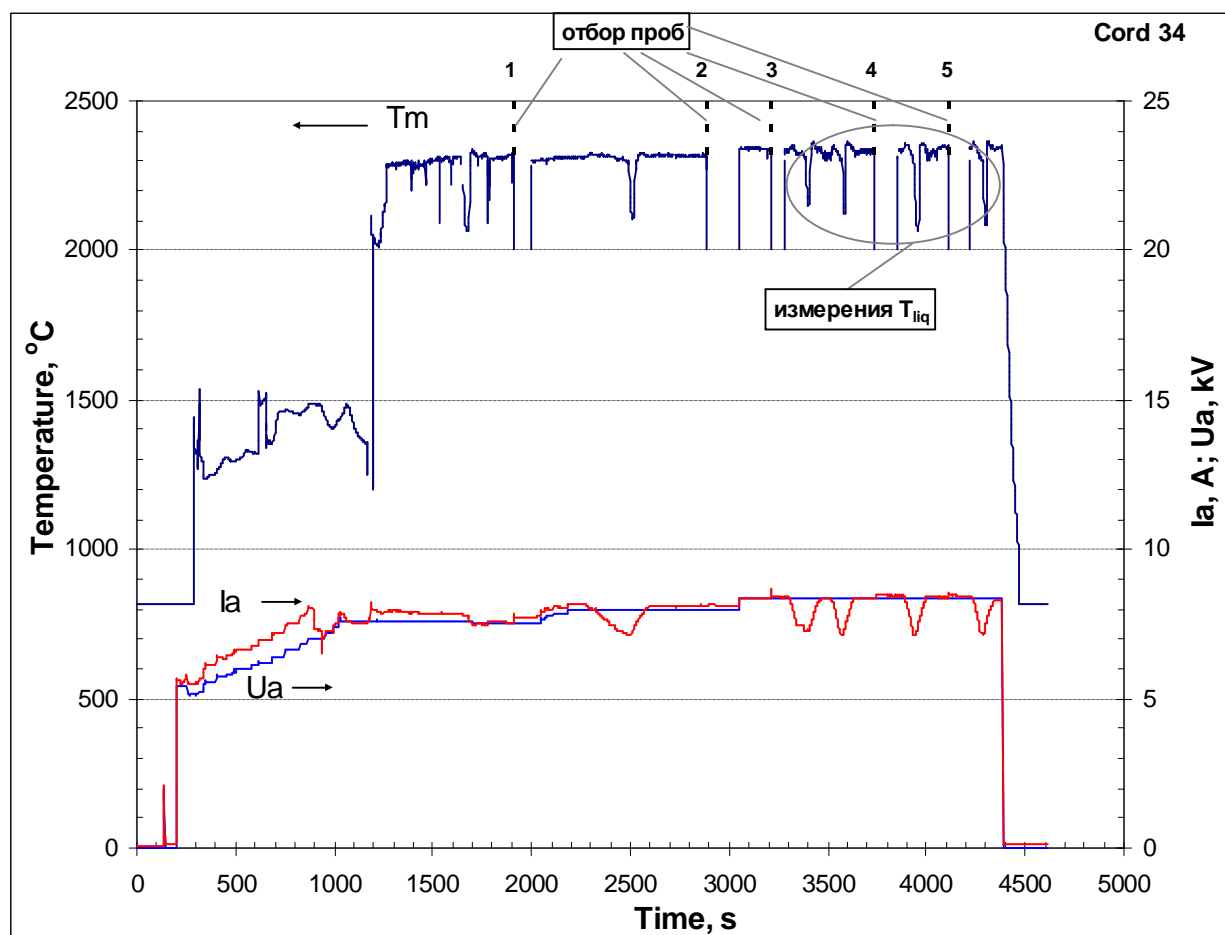


Рис. 3.4. Изменение во времени анодных тока (I_a), напряжения (U_a) и показания пирометра (T_m) в эксперименте CORD34

CORD37

Специфицируемый состав расплава по данным термодинамического прогноза подвержен раслаиванию. После формирования и гомогенизации ванны расплава на ее поверхности наблюдали обычный для оксидных ванн конвективный узор. В процессе эксперимента отобрали две штанговые пробы расплава и два раза произвели измерение температуры ликвидус. Электрические характеристики высокочастотного генератора в течение всего опыта, а также изменение температуры поверхности расплава представлены на рис. 3.5. Кристаллизация расплава произведена от температуры 2370°C . При извлечении слитка из тигля подтвердилось раслаивание в расплаве: слиток распался на две части, массы, которых составили, соответственно: оксидной-198.8г, а металлической-253.7г. Осевой разрез обеих частей представлен на рис. 3.9 (см. раздел 3.4.3).

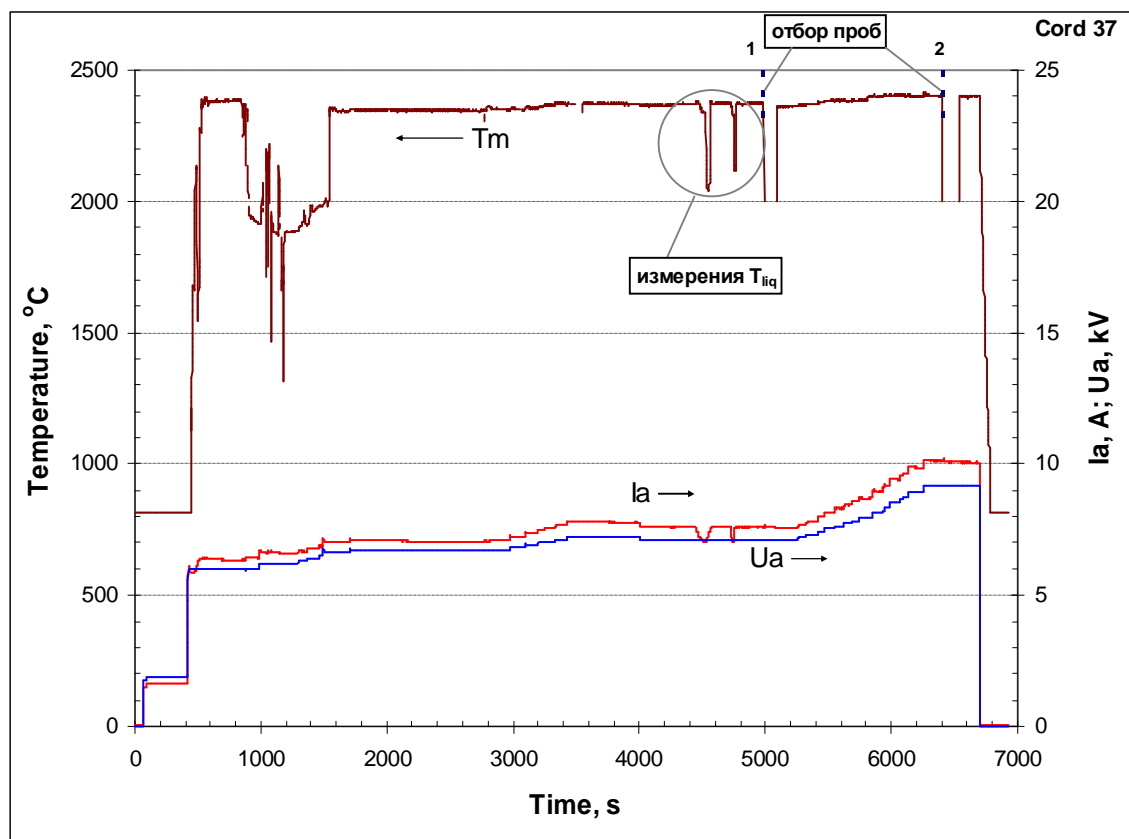


Рис. 3.5. Изменение во времени анодных тока (I_a), напряжения (U_a) и показания пирометра (T_m) в эксперименте CORD37

CORD41

После проведения анализа слитка эксперимента CORD37 было определено, что в ванне расплава произошла стратификация жидкости на два слоя. Верхний оказался окисленным, а нижний - металлизированным.

Для лучшего понимания особенностей раслаивания расплава при ИПХТ и отработки методики определения коннод в куполе был проведен методический эксперимент в более изученной системе U-O. Электрические характеристики высокочастотного генератора в течение всего опыта, а также изменение температуры поверхности расплава представлены на рис. 3.6. Закалка ванны расплава произведена от температуры 2675°C. Осевое сечение слитка представлено на рис 3.10 (см. раздел 3.4.3) и подтверждает раслаивание расплава этого состава.

CORD42

В отличие от CORD37 эксперимент был выполнен с составом с меньшим содержанием кислорода, который предположительно находится в куполе раслаивания. Так же была изменена процедура эксперимента с целью минимизации исследовательских операций для сокращения времени опыта. Пробы расплава не отбирались. Электрические характеристики высокочастотного генератора в течение всего опыта, а также изменение температуры поверхности расплава представлены на рис. 3.7. Закалка ванны расплава произведена от температуры 2480°C. Продольный разрез слитка, представленный на рис 3.11 (см. раздел 3.4.3), подтверждает раслаивание для этого состава.

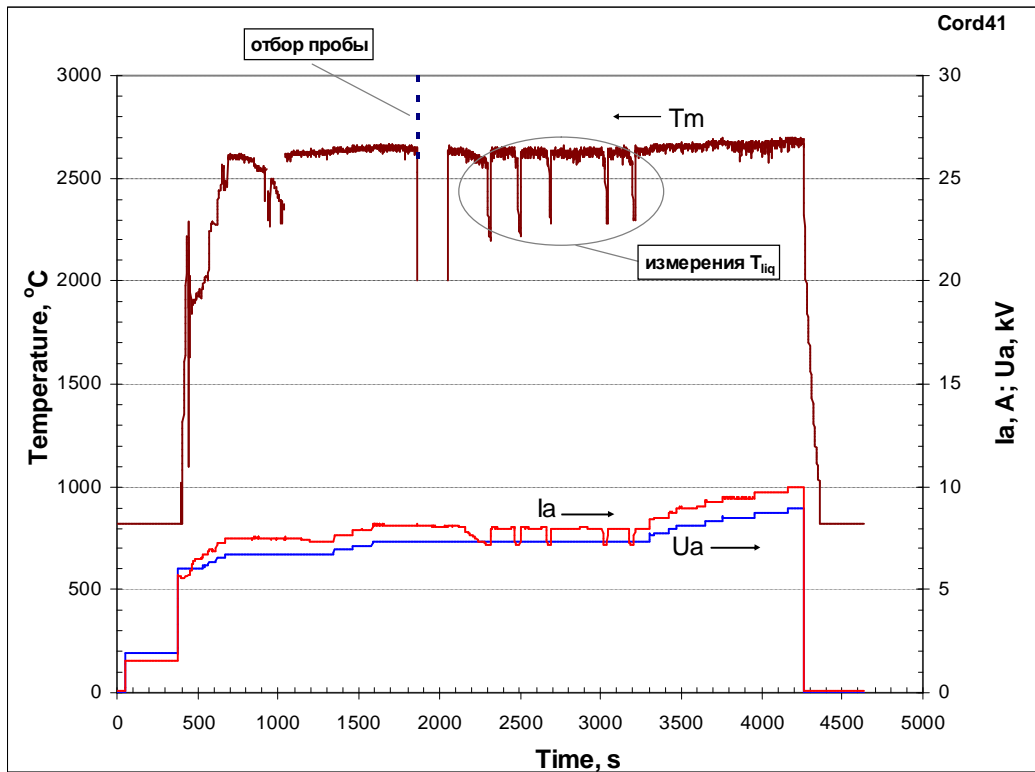


Рис. 3.6. Изменение во времени анодных тока (I_a), напряжения (U_a) и показания пирометра (T_m) в эксперименте CORD41

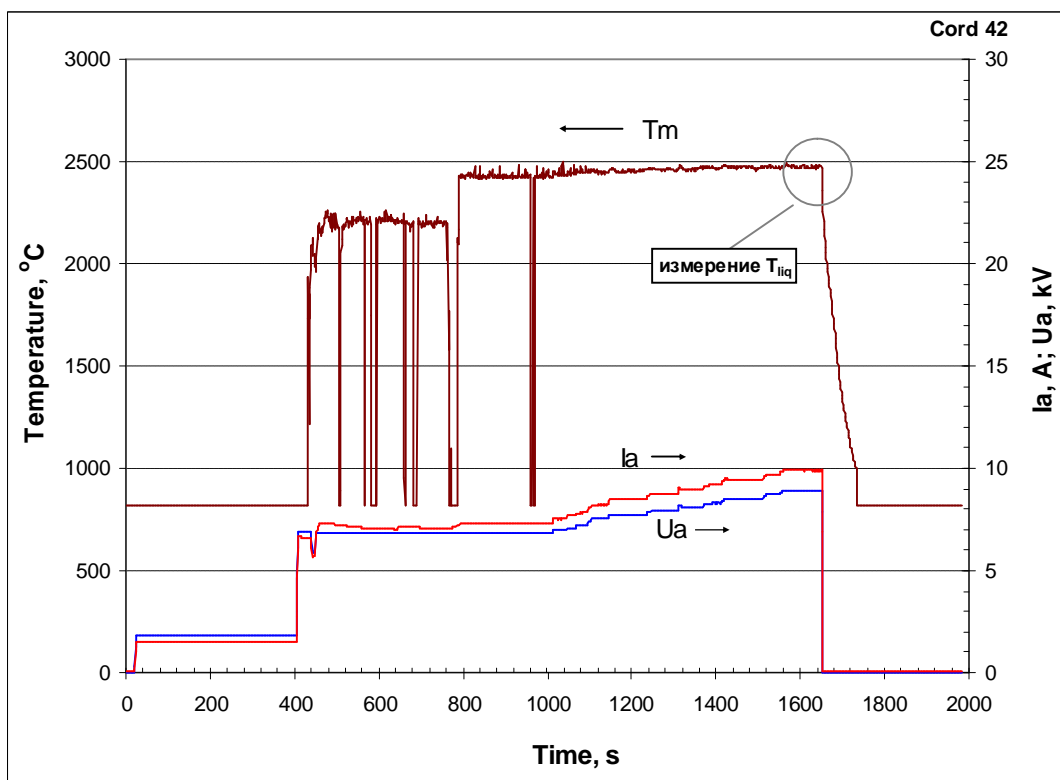


Рис. 3.7. Изменение во времени анодных тока (I_a), напряжения (U_a) и показания пирометра (T_m) в эксперименте CORD42

3.4. Пост тест анализ

Для определения состава сосуществующих жидкостей расплава, а так же для изучения пути их кристаллизации был проведен подробный физико-химический анализ проб расплава и слитков.

3.4.1. 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 CORD28, 29, 34, 37, 41, 42 приведены в табл. 3.3.

Табл. 3.3. Материальные балансы опытов CORD-28, 29, 34, 37, 41, 42

CORD	Введено в расплав, г		Собрали, г	
	28	UO ₂	192.7	Слиток
ZrO ₂		60.9	Штанговые пробы	31.9
Zr		170.3	Проба с зонда	24.8
			Просыпи	11.9
Σ		423.9	Σ	420.9
Дебаланс		3.0		
29	UO ₂	296.4	Слиток ¹⁾	350.0
	ZrO ₂	78.0	Штанговые пробы	12.1
	Zr	25.6	Проба с зонда	5.1
			Просыпи	31.5
	Σ	400.0	Σ	398.7
	Дебаланс	1.3		
34	UO ₂	296.2	Слиток	321.1
	Zr	149.9	Настыли	4.2
			Проба с зонда	26.9
			Просыпи	6.5
			Пробы	87.3
	Σ	446.1	Σ	446.0
Дебаланс	0.1			
37	UO ₂	250.7	Проба с зонда	17.2
	Zr	116.4	Слиток	452.5
	U	138.1	Штанговые пробы	24.0
			Просыпи	11.0
	Σ	505.2	Σ	504.7
	Дебаланс	0.5		
41	U	323.3	Слиток	507.9
	UO ₂	210.0	Штанговая проба	8.4
			Проба с зонда	6.8

			Аэрозоли	2.3
			Просыпи	7.3
	Σ	533.3	Σ	532.7
	Дебаланс	0.6		
42	U	412.0	Слиток ¹⁾	524.5
	Zr	29.6	Проба с зонда	0.5
	ZrO ₂	93.3	Просыпи	9.0
	Σ	534.9	Σ	534
	Дебаланс	0.9		

¹⁾ - слиток взвешен вместе с настылями

Незначительные величины дебалансов экспериментов указывают на репрезентативность проведенных исследований, а небольшие неконтролируемые потери материалов и полнота переплава загрузки тигля подтверждают соответствие среднего состава расплава специфицируемому составу загрузки за вычетом представленных в таблице масс потерь (просыпей) порошков, состав которых известен.

3.4.2. Плотность оксидной и металлической части слитка кориума

Для расчета масс оксидных и металлических частей слитков в экспериментах CORD41, 42, с целью последующего составления поэлементного массового баланса, определяли их пикнометрические плотности, а также вычисляли их объем по площадям на продольном сечении, в предположении осевой симметрии. Расчет вели по формуле 3.1.

$$m = V \cdot r \quad (3.1)$$

где m – масса оксидной или металлической части, г;

V – объем оксидной или металлической части, см³;

r - пикнометрическая плотность оксидной или металлической части, г/см³.

Определение плотности металлической и оксидной частей было проведено по методике /31/. Места отбора проб для анализа указаны на рис. 3.10-3.11. В качестве пикнометрической жидкости использовали спирт этиловый высшей очистки. В табл. 3.4 представлены результаты измерения пикнометрических плотностей оксидных и металлических частей слитков из этих экспериментов, а также их расчетные объемы.

Табл. 3.4. Результаты измерения пикнометрических плотностей оксидных и металлических частей слитков из экспериментов CORD41, 42 и их объемов

CORD	Оксидная часть		Металлическая часть	
	Плотность, г/см ³	Объем, см ³	Плотность, г/см ³	Объем, см ³
41	11.9	26.3	15.4	12.7
42	9.8	18.6	11.4	30.0

Погрешность определения пикнометрической плотности составила $\pm 2\%$.

3.4.3. Химический анализ

Пробы расплава, штанговые пробы и пробы, отобранные из слитков экспериментов CORD28, 29, 34, 37, 41, 42 были проанализированы на содержание $U_{\text{общ}}$ и $Zr_{\text{общ}}$.

На рис. 3.8-3.11 представлены схемы отбора проб в опытах CORD34, 37, 41, 42 для РСФА, химического анализа и искровой масс-спектрометрии.

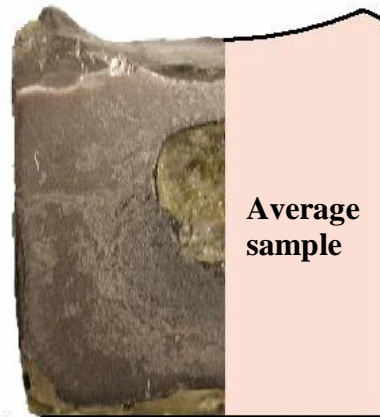
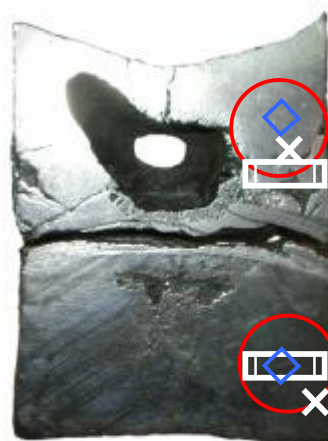
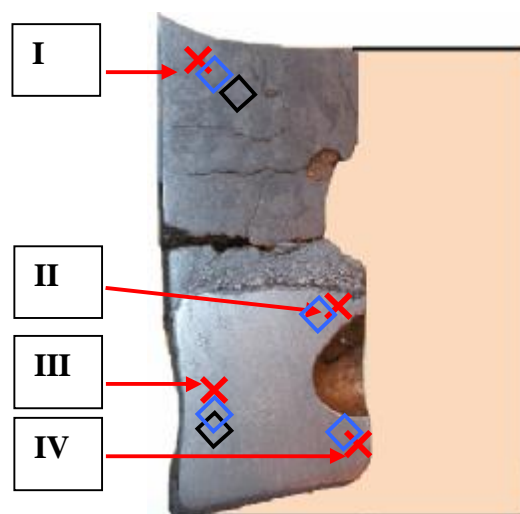


Рис. 3.8. Осевое сечение и схема отбора проб слитка CORD34



- РСФА
- ✕ ХА
- MS
- ◇ КТВ

Рис. 3.9. Осевое сечение и схема отбора проб слитка CORD37



- ✕ Химический анализ
- ◇ Пикнометрическая плотность
- ◇ КТВ

Рис. 3.10. Осевое сечение и схема отбора проб слитка CORD41

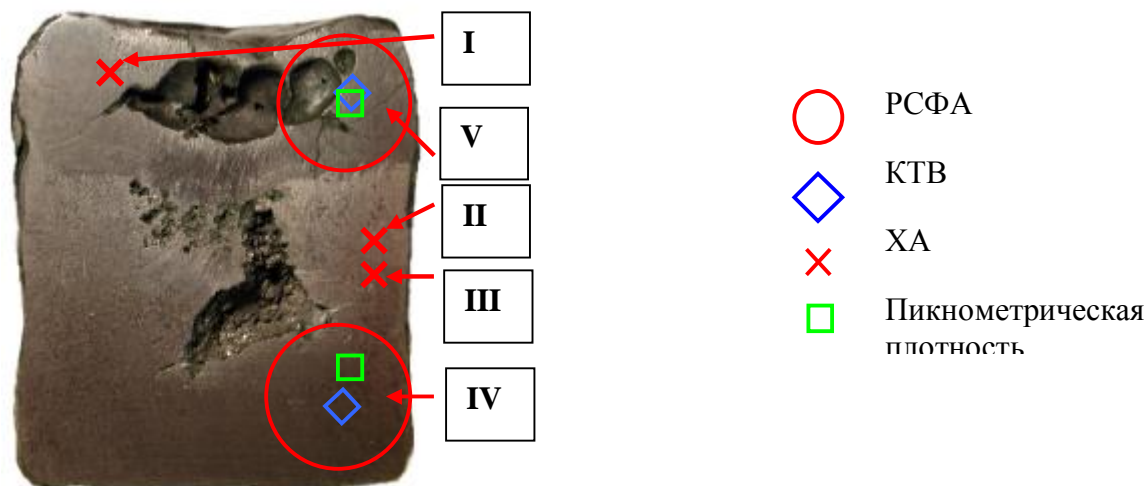


Рис. 3.11 Осевое сечение и схема отбора проб слитка CORD42

Пробы расплава (отобранные ложкой) и штанговые пробы из экспериментов CORD28, 29, 34, 37, слиток из эксперимента CORD29 и половину слитка из CORD34 (рис. 3.8), а также кусочки массой до 100 мг, отобранные из слитков CORD37, 41, 42 (см. рис. 3.9-3.11) измельчали до размера частиц 100 мкм, квартовали, далее измельчали до размера частиц не более 50 мкм и затем анализировали на содержание $U_{\text{общ}}$ и $Zr_{\text{общ}}$. При приготовлении проб для анализа все работы вели в атмосфере аргона.

Пробы из экспериментов CORD28, 29, 34 анализировали по методике, которая заключалась в том, что измельченную навеску кориума массой 0.1г растворяли в смеси концентрированных кислот ортофосфорной и серной (1:2) в токе аргона, а далее общий цирконий в виде Zr^{4+} определяли фотометрическим методом из раствора, с индикатором ксиленоловым оранжевым, а $U_{\text{общ}}$ также фотометрическим методом с реагентом арсеназо III.

Метод определения общего циркония основан на образовании окрашенного комплексного соединения циркония (IV) с ксиленоловым оранжевым в растворе серной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,3 – 0,4 моль/дм³ /40, 41, 42/. Определению циркония не мешают большие количества Mo, W, U, Zn и Ti. Не мешают примеси Fe (до 50 мкг), Pb, Ni, Cu, Th и Ta (>100 мкг) /41, 42/.

Методика определения $U_{\text{общ}}$ с реагентом арсеназо III предназначена для определения микроколичеств урана в образцах без отделения урана с чувствительностью 0.04 мкг/мл /44, 45/.

Для проб из CORD37, 41, 42 была использована новая методика пробоподготовки. Пробы, отобранные из слитка, массой 0.1-0.5г, сплавляли с (3.0±0.5) г пиросульфата калия при температуре (900±25)°C до получения прозрачного плава, который затем растворяли при нагревании в 200-250мл 1М раствора серной кислоты, а далее фотометрическим методом определяли общий цирконий в виде Zr^{4+} с ксиленоловым оранжевым /40, 41, 42/ и $U_{\text{общ}}$ с реагентом арсеназо III/43, 44/.

В табл. 3.5 представлены результаты химического анализа продуктов плавки экспериментов CORD28, 29, 34, 37, 41, 42.

Табл. 3.5. Результаты химического анализа проб CORD28-I, 28-II, 29, 34, 37, 41, 42

CO RD	Проба	Содержание, масс.%			Содержание, ат.%		
		U	Zr	O ¹⁾	U	Zr	O
28	Проба расплава №1 (28-I)	22.5	69.2	8.3	6.9	55.3	37.8
	Проба расплава №2 (28-II)	39.2	52.1	8.7	12.9	44.6	42.5
29	Проба расплава	64.8	20.0	15.2	18.9	15.2	65.9
	Средняя проба слитка	65.0	20.3	14.7	19.3	15.7	65.0
34 ²⁾	Средняя проба слитка	58.7	35.7	5.6	25.0	39.6	35.4
	Штанговая проба №1	56.3	38.0	5.7	23.4	41.3	35.3
	Штанговая проба №2	59.1	не опр.	-	-	-	-
	Штанговая проба №4	59.7	не опр.	-	-	-	-
	Штанговая проба №5	58.1	не опр.	-	-	-	-
37	Проба расплава №1	66.3	25.6	8.1	26.1	26.3	47.5
	Проба расплава №1 (коррекция по кислороду)	66.0	25.5	8.48 ⁶⁾	25.5	25.7	48.8
	Проба расплава №2	67.2	24.7	8.1	26.7	25.6	47.8
	Проба расплава №2 (коррекция по кислороду)	66.9	24.6	8.48 ⁶⁾	26.0	25.0	49.0
	Слиток (верхняя часть)	66.2	25.4	8.4	25.7	25.7	48.5
	Слиток (верхняя часть) (коррекция по кислороду)	66.2	25.4	8.38 ⁶⁾	25.7	25.8	48.5
	Слиток (нижняя часть)	73.6	24.2	2.2	43.4	37.3	19.3
	Слиток (нижняя часть) (коррекция по кислороду)	73.0	23.7	3.30 ⁶⁾	39.7	33.6	26.7
	Слиток (нижняя часть) проба окислена ⁵⁾	U ⁺⁴ =22.3 U ⁺⁶ =40.1	19.7	17.9	16.4	13.5	70.1
	Слиток (нижняя часть) проба окислена ⁵⁾ (коррекция по кислороду)	73.5	23.2	3.3	40.1	33.1	26.8
41 ³⁾	Зона I	91.2	1.1	7.7	43.7	1.4	54.9
	Зона II	97.8	1.3	0.9	85.4	3.0	11.6
	Зона IV	98.3	1.0	0.7	88.3	2.3	9.4
	Зона III	98.5	1.2	0.3	92.8	3.0	4.2

	Усредненное значение зон II, IV, III	98.2	1.17	0.63	88.8	2.7	8.5
42 ⁴⁾	Зона I	70.8	20.9	8.3	28.5	21.9	49.6
	Зона II	81.8	16.1	2.1	52.8	27.1	20.1
	Зона IV (см. рис.3.11) окисленная ⁵⁾	U ⁺⁴ =25.8 U ⁺⁶ =43.0	14.1	17.1	19.1	10.2	70.7
	Зона IV (см. рис.3.11) окисленная ⁵⁾ (коррекция по кислороду)	80.9	17.3	1.8 ⁶⁾	52.9	29.5	17.5

¹⁾- O определен по остатку;

²⁾ - Проба, отобранная на штангу №3 (CORD34), при извлечении ее из тигля окислилась, поэтому анализ пробы не проводили;

³⁾- места отбора проб см. рис. 3.10;

⁴⁾- места отбора проб см. рис. 3.11;

⁵⁾- окисленная металлическая часть;

⁶⁾- кислород задавали по данным КТВ см. табл. 3.50 и перенормировали данные по основным элементам.

В эксперименте CORD34 было отобрано 5 штанговых проб. Химический анализ (определение общего урана) показал, что их состав близок к среднему составу слитка.

Как будет указано далее (в разделе 3.4.4) катионный состав проб определяли методом фундаментальных параметров РСФА. Для уточнения результатов, полученных этим методом, пробы из металлической (нижней) части слитка CORD37 (см. рис. 3.9), и зоны IV из CORD42 (см. рис. 3.11) были окислены. Последующий химический анализ проводили с целью определения стехиометрии урана после окисления. Содержание кислорода в металле, рассчитанное по привесу пробы при прокаливании (окислении) и результатам химического анализа, совпадает с результатами КТВ этих проб.

Используя скорректированные данные по кислороду (см. табл. 3.5) для эксперимента CORD37 был составлен поэлементный баланс, представленный в табл. 3.6. Необходимо отметить, что для металлической части использовались скорректированные данные по окисленному металлу. При расчете поэлементного материального баланса состав пробы с зонда был принят тождественным составу пробы №1.

Табл. 3.6. Поэлементный материальный баланс CORD37 по данным химического анализа.

Элемент	Введено, г ¹⁾	Масса оксидной части слитка, г	Масса металлической части слитка, г	Собранно, г				D, г
				Пробы ²⁾	Оксидная часть, г	Металлическая часть, г	Сумма, г	
U	345.2	198.80	253.70	27.33	131.63	186.46	345.43	+0.25
Zr	119.8			10.38	50.51	58.87	119.75	-0.07
O	28.7			3.49	16.66	8.37	28.53	-0.18

¹⁾ – введено в расплав за вычетом просыпей (m=11.0г) и дебаланса (m=0.5г);

²⁾ – масса пробы №1-9.8г, пробы №2-14.2г, пробы с зонда- 17.2г.

Из табл. 3.6. видно, дебаланс по основным элементам не превышает 0.5г.

В табл. 3.7. приведен поэлементный материальный баланс для эксперимента CORD42. Состав металлической части определяли по зоне IV(металл окисленный) скорректированной по кислороду по данным анализа КТВ, состав оксидной части по кислороду не корректировали, так как содержание кислорода, определенная КТВ в этой части составляет 8.3 масс.%, что совпало с данными химического анализа.

Дебаланс по основным элементам составляет приблизительно 7.5 г (см. табл. 3.7). Возможно, это связано с наличием несимметричных пор в слитке и как следствие большой погрешностью в определении объемов обеих частей слитка.

Табл. 3.7. Поэлементный материальный баланс CORD42 по данным химического анализа.

Элемент	Введено, г ¹⁾	Масса оксидной части слитка, ²⁾ г/плотность, г/см ³	Масса металлической части слитка, ²⁾ г/плотность, г/см ³	Собранно, г			D, г
				Оксидная часть, г	Металлическая часть, г	Сумма, г	
U	400.9	182.0/9.81	343.0/11.42	128.86	279.54	408.39	+7.49
Zr	102.5			38.04	57.29	95.33	-7.17
O	21.7			15.11	6.17	21.28	-0.42

¹⁾ – введено в расплав за вычетом просыпей (m=9.0г) и дебаланса (m=0.9г);

²⁾ – массы оксидной и металлической частей были получены расчетным путем, исходя из плотностей и объемов последних (табл.3.4).

В табл. 3.8. приведен поэлементный материальный баланс для эксперимента CORD41. Состав металлической и оксидной части определяли усредняя составы зон II-IV и зоны I соответственно с коррекцией по кислороду (табл.3.5). Пробы расплава и с зонда были отнесены к оксидной части. Содержание кислорода в оксидной части также корректировали по данным КТВ.

Табл. 3.8. Поэлементный материальный баланс CORD41 по данным химического анализа.

Элемент	Введено, г ¹⁾	Масса оксидной части слитка, ²⁾ г/плотность, г/см ³	Масса металлической части слитка, ²⁾ г/плотность, г/см ³	Собранно, г			D, г
				Оксидная часть, г	Металлическая часть, г	Сумма, г	
U	488.8	327.9/26.3	195.2/12.7	299.60	192.14	491.73	2.90
Zr	10.3			3.61	2.28	5.90	4.40
O	24.0			24.69	0.78	25.47	1.50

¹⁾ – введено в расплав за вычетом просыпей (m=7.3г), дебаланса (m=0.6г) и аэрозолей (m=2.3г);

²⁾ – массы оксидной и металлической частей были получены расчетным путем, исходя из плотностей и объемов этих частей (табл.3.4).

Дебаланс по основным элементам не превышает 4.4 г (см. табл. 3.8), что также связано с наличием поры и, как следствие, погрешностью определения объема.

Полученные дебалансы (см. табл. 3.6-3.8) составляют менее 1% от общей массы загрузки, что говорит о репрезентативности приведенных в табл. 3.5 результатов химического анализа.

3.4.4. Рентгенофлуоресцентный анализ

Элементный анализ продуктов плавки проводили рентгеноспектральным флуоресцентным методом на спектрометре СПЕКТРОСКАН МАКС-GV /45/.

Для РСФА проб расплава из CORD28, 34, 37 и слитков CORD29, 34 подготавливали порошки, которые получали путем измельчения проб до размера частиц не более 50 мкм. Полученные порошковые пробы прессовали в таблетки и далее анализировали.

В CORD37 и 42 для проведения анализа из верхних (окисленных) и нижних (металлизированных) частей слитков были выпилены пробы, представляющие собой плоские шлифованные куски размерами $\sim 10 \times 15 \text{ мм}^2$.

При приготовлении проб для анализа все работы вели в атмосфере аргона.

Для количественного анализа приготовленных проб использовали метод фундаментальных параметров (МФП), выбор которого объясняется в первую очередь отсутствием стандартных (эталонных) образцов с малым содержанием кислорода. Сущность метода заключается в использовании теоретических зависимостей, описывающих физические процессы возбуждения рентгеновской флуоресценции в образце и последующей регистрации этого излучения спектрометром. Данный метод позволяет рассчитать концентрации практически любого набора определяемых элементов в исследуемом образце, не используя никаких образцов сравнения (градуировочных образцов). Неопределяемый на спектрометре кислород задавали по результатам КТВ и далее сумму элементов при расчете приводили к 100%.

Для проверки достоверности результатов, полученных методом МФП, был проведен РСФА окисленных проб, отобранных из слитков CORD37 и 42. Пробы окисляли в течение 4 часов, нагревая их до 1100°C в воздушной атмосфере, далее дробили на вибромельнице до размера частиц $< 50 \text{ мкм}$. Из порошков прессовали таблетки, которые затем анализировали на спектрометре СПЕКТРОСКАН МАКС-GV с калибровкой по оксидным стандартным образцам - эталонам.

Сравнение результатов анализов оксидных частей слитков (окисленных и без окисления) показало их совпадение в пределах погрешности измерений. Для металлических частей слитков это же сравнение показало значительное расхождение результатов до 30% относительных. Такое расхождение может быть связано с отсутствием данных о влиянии, например, расположения атомов в решетке твердого раствора U-Zr на теоретические зависимости, применяемые при МФП. Поскольку метод эталонного РСФА является более точным, при составлении материальных балансов для металлических частей слитков были использованы результаты по окисленным пробам как наиболее достоверные.

В табл. 3.9 приведены результаты анализа проб кориума из экспериментов CORD28, 29, 34, 37,42.

Табл. 3.9. Результаты РСФА проб для экспериментов CORD28, 29, 34, 37,42

CORD	Наименование пробы	Содержание, масс. %			Содержание, ат. %		
		U	Zr	O ¹⁾	U	Zr	O ¹⁾
28	Проба расплава №1 (28-I)	25.0	66.6	8.4	7.7	53.7	38.6

	Проба расплава №2 (28-II)	39.6	51.5	8.9	12.9	43.9	43.2
29	Средняя проба слитка	64.7	21.5	13.8	19.8	17.2	63.0
34²⁾	Средняя проба слитка	57.0	35.2	7.8	21.5	34.7	43.8
	Штанговая проба №1	55.1	37.0	7.9	20.5	35.9	43.7
	Штанговая проба №2	54.6	37.5	7.9	20.2	36.2	43.5
	Штанговая проба №4	56.5	35.5	8.0	21.1	34.5	44.4
	Штанговая проба №5	56.6	35.6	7.8	21.3	35.0	43.7
37	Проба расплава №1	67.7	23.8	8.48	26.4	24.3	49.3
	Проба расплава №2	69.6	22.0	8.48	27.5	22.7	49.8
	Слиток (верхняя часть)	62.5	29.1	8.4	23.7	28.8	47.4
	Слиток (верхняя часть) окисленная ⁵⁾	58.7	25.2	16.1	16.1	18.1	65.8
	Слиток (верхняя часть) окисленная (коррекция по кислороду)	64.1	27.5	8.38	24.6	27.5	47.9
	Слиток (нижняя часть)	65.0	31.7	3.3	33.0	42.0	24.9
	Слиток (нижняя часть) окисленная ⁴⁾	64.8	18.7	16.5	18.0	13.6	68.4
	Слиток (нижняя часть) окисленная (коррекция по кислороду)	75.0	21.7	3.3	41.5	31.3	27.2
42³⁾	Зона IV	72.9	25.3	1.8	44.0	39.8	16.2
	Зона IV окисленная ⁴⁾	69.3	14.4	16.3	19.8	10.8	69.4
	Зона IV окисленная (коррекция по кислороду)	81.3	16.9	1.8	53.4	29.0	17.6
	Зона V	67.9	23.8	8.3	26.8	24.5	48.7
	Зона V окисленная	62.1	20.4	17.5	16.5	14.2	69.3
	Зона V окисленная (коррекция по кислороду)	69.0	22.7	8.3	27.4	23.5	49.0

¹⁾ – кислород задавали по данным КТВ см. табл. 3.50;

²⁾ - Проба, отобранная на штангу №3 (CORD34), при извлечении ее из тигля окислилась, поэтому анализ пробы не проводили;

³⁾- места отбора проб см. рис. 3.11;

⁴⁾- окисленная металлическая часть;

⁵⁾- окисленная оксидная часть.

В CORD28, 29 и 34 (см. табл. 3.9.) составы слитков, а также проб, отобранных в ходе экспериментов, близки к специфицируемым составам, что также подтверждается данными материальных балансов соответствующих экспериментов (массы продуктов, не участвовавших в плавке, составляют менее 1% от общей массы загрузки).

В табл. 3.10 приведен поэлементный материальный баланс по данным РСФА для эксперимента CORD37. При расчете составов оксидной и металлической частей использовали данные по окисленным пробам с коррекцией по кислороду. Проба с зонда была отнесена к пробе №1.

Табл. 3.10. Поэлементный материальный баланс CORD37 по данным РСФА

Элемент	Введено, г ¹⁾	Масса оксидной части слитка, г	Масса металлической части слитка, г	Собранно, г			D, г	
				Пробы ²⁾	Оксидная часть, г	Металлическая часть, г		Сумма, г
U	345.2	198.80	253.70	28.16	127.43	190.39	345.98	+0.80
Zr	119.8			9.55	54.71	54.94	119.20	-0.63
O	28.7			3.49	16.66	8.37	28.53	-0.17

¹⁾ – введено в расплав за вычетом просыпей (m=11.0г) и дебаланса (m=0.5г);

²⁾ – масса пробы №1-9.8г, пробы №2-14.2г, пробы с зонда- 17.2г.

В табл. 3.11 приведен поэлементный материальный баланс по данным РСФА для эксперимента CORD42. Для расчета оксидной и металлической частей использовали данные по окисленным пробам, зоны V и IV (табл. 3.9) соответственно, с коррекцией по кислороду.

Табл. 3.11. Поэлементный материальный баланс CORD42 по данным РСФА

Элемент	Введено, г ¹⁾	Масса оксидной части слитка, ²⁾ г/плотность, г/см ³	Масса металлической части слитка, ²⁾ г/плотность, г/см ³	Собранно, г			D, г
				Оксидная часть, г	Металлическая часть, г	Сумма, г	
U	400.9	182.0/9.81	343.0/11.42	125.6	278.9	404.5	+3.6
Zr	102.5			41.3	57.9	99.2	-3.2
O	21.7			15.1	6.2	21.3	-0.4

¹⁾ – введено в расплав за вычетом просыпей (m=9.0г) и дебаланса (m=0.9г);

²⁾ – массы оксидной и металлической частей были получены расчетным путем, исходя из плотностей и объемов последних (табл.3.4).

Дебаланс по основным элементам не превышает 3.6 г (см. табл. 3.11).

Полученные дебалансы (см. табл. 3.10-3.11) составляют менее 1% от общей массы загрузки.

3.4.5. Искровая масс-спектрометрия

Из слитков CORD34 и 37 были выпилены пробы для определения кислорода и других элементов методом искровой масс-спектрометрии.

Пробы представляли собой прямоугольные призмы размерами примерно $2 \times 2 \times (10 \div 15)$ мм³ (каждая зона была продублирована двумя призмами).

Анализ был выполнен на искровом масс-спектрометре IMS фирмы JEOL (Япония) с двойной фокусировкой и электрорегистрацией масс-спектров.

Предел обнаружения для большинства элементов составил 0.5 мкг/г.

Результаты анализов представлены в табл. 3.12.

Табл. 3.12 Результаты определения элементного состава проб слитка для экспериментов CORD34, 37 методом искровой масс-спектрометрии

CORD		U	Zr	O	Примеси
		масс. %			
34		64.05	32.93	2.88	0.14
37	(верх)	68.00	20.57	2.32	9.11
	(низ)	79.76	17.71	2.44	0.09

Расхождение данных с результатами химического и РСФА анализов, по видимому, связано с микроколичествами пробы при проведении масс-спектрометрии. Эти результаты в дальнейшем не использовали в работе.

3.4.6. SEM/EDX анализ

3.4.6.1. SEM/EDX анализ проб из экспериментов CORD

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 CamScan MV2300. Элементный анализ выделенных участков образцов проводился с помощью микрозондовой приставки Oxford Link Pentafet.

Для каждого образца проводилась съемка спектральной характеристики, по которой определялся его интегральный состав и состав каждой фазы. Количественный анализ проводили путем сравнения интенсивностей спектров эталонного (особо чистые, специальным образом подготовленные вещества) и исследуемого образца. Помимо стандартных эталонов U, Zr, UO₂, ZrO₂ входящих в комплект микрозондовой приставки фирмы Link, для проверки корректности проведения съемки были использованы эталоны собственного приготовления.

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.

Количественная оценка кислорода EDX методом в системах с тяжелыми катионами (U и Zr) является ненадежной по причине существенной (на несколько порядков) разницы в интенсивностях спектральных линий, а также по причине отсутствия эталонов близких по соотношению Me/O к исследуемым составам.

Для уточнения содержания кислорода в металлооксидных композициях была разработана комплексная методика, базирующаяся на использовании следующих данных:

- объемных долей сосуществующих фаз по результатам SEM анализа (в приближении изотропности микроструктуры);
- соотношения катионов в фазах по результатам EDX анализа;
- предположения что плотность фаз близка к плотности стехиометрических фаз (значения плотности компонентов на основании данных проекта PaulingFile /46/, были приняты равными для $UO_2(\text{cubic})=10970 \text{ кг/м}^3$, для $ZrO_2(\text{cubic})=6270 \text{ кг/м}^3$, $Zr_3O=6910 \text{ кг/м}^3$; $U(\text{cub})=19040 \text{ кг/м}^3$; $Zr(\text{cub})=6450 \text{ кг/м}^3$)*;
- допущения, что плотность твердых растворов подчиняется закону аддитивности плотностей составляющих его компонентов;
- известных данных о фазовых равновесиях в бинарных сечениях исследуемой системы;
- предположения несущественного ухода состава системы от заданного (на основании материального баланса опытов).

Уточним, что, если плотность компонента неизвестна, а содержание его в фазе невелико, применялись особые методики оценки массы. Так, для учета растворенного в $\alpha\text{-Zr(O)}$ урана было использовано допущение незначительного изменения мольного объема фазы, и масса в этом случае вычислялась исходя из молекулярной массы твердого раствора $Zr_{3-x}U_xO$ и известного значения плотности для Zr_3O .

Следует отметить, что определение по SEM образам объемных долей сосуществующих фаз имеет ряд существенных ограничений, сильно влияющих на погрешность данного метода. Необходимо, чтобы изображения были накоплены при увеличении, достаточном для четкого разрешения фазовых границ. По этой причине при отборе предпочтение отдавалось SEM изображениям, полученным на больших увеличениях с четко очерченными границами между фазами. Данное ограничение может сильно сказываться на представительности рассчитанного состава по причине малости площади и не давать возможности работать с сильно анизотропными структурами.

Слитки, полученные в экспериментах CORD34, 37, 41, 42 и CD3, 5, разрезали по оси, и из половинки или четвертинки готовили аншлифы. Далее проводился анализ микроструктуры и идентификация сосуществующих фаз.

Микроструктура проб для экспериментов серии CORD представлена на рис. 3.12-3.69, а валовой состав проб – в табл. 3.13-3.47.

Эксперимент CORD28

Из эксперимента CORD28-I, 28-II были проанализированы темплеты, подготовленные из проб расплава, отобранных при измерении температуры ликвидус двух составов. Как первая, так и вторая пробы имеют мелкозернистую структуру, характерную для условия быстрой закалки образца. Основными фазами в закристаллизованном расплаве являются фазы на основе $\alpha\text{-Zr(O)}$ и $(U,Zr)O_{2-x}$. Фазой первичного выделения является, по-видимому, твердый раствор на основе $(U,Zr)O_{2-x}$ (рис. 3.12, 3.13 и табл. 3.13, 3.14). Также отмечают равномерно распределенные по всей плоскости шлифа поры с характерным размером ~5 мкм. Поры сосредоточены в области, обогащенной фазой на основе твердого раствора $\alpha\text{-Zr(O)}$. Последнее обстоятельство и округлые очертания пор дают основание предполагать, что природа их образования связана с выделением избыточного кислорода в процессе кристаллизации $\alpha\text{-Zr(O)}$. Можно

также оценить предел растворимости урана в твердом растворе на основе α -Zr(O), сосуществующем с твердым раствором состава $U_{0.53}Zr_{0.47}O_{2-x}$ при температуре, от которой была произведена закалка – $Zr_{2.84}U_{0.16}O_{1+x}$.

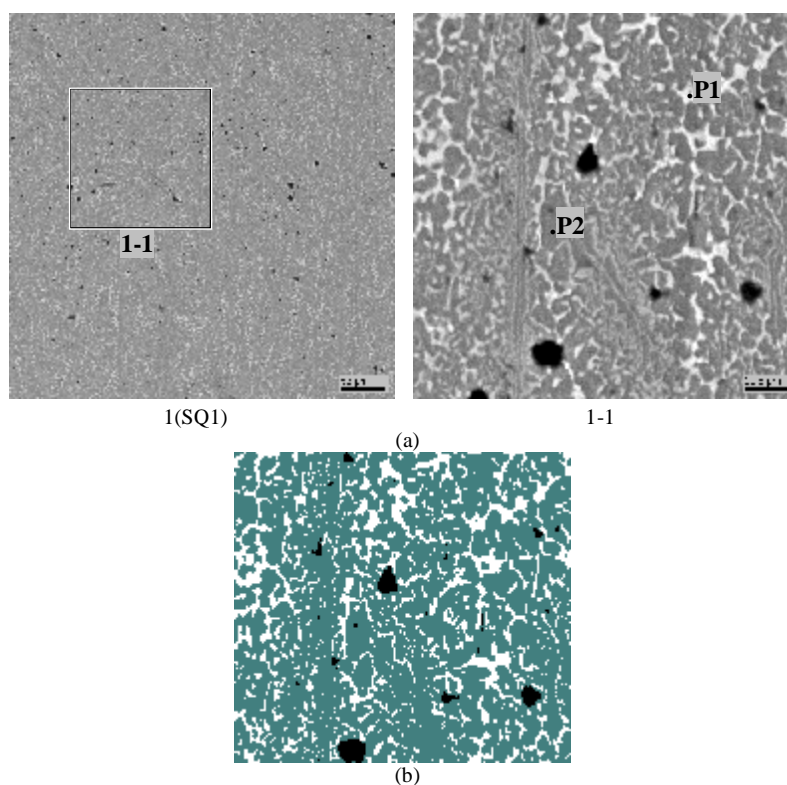


Рис. 3.12. Микрофотографии (а) и сведенное по контрасту к трем оттенкам изображение микроструктуры зоны 1-1 (b) пробы №1 образца CORD28-I

Табл. 3.13. Данные EDX-анализа и данные расчета валового состава пробы №1 образца CORD28-I

		№	U	Zr	O
SQ1	масс. %	28.29	63.63	8.08	
	Мол. %	8.99	52.78	38.23	
	Мол. % MeO _x	14.56	85.44		
SQ1 ^{calc}	масс. %	25.9	66.13	7.97	
	Мол. %	8.17	54.42	37.41	
	Мол. % MeO _x	13.05	86.95		
P1	масс. %	62.34	20.77	16.89	
	Мол. %	16.95	14.74	68.31	
	Мол. % MeO _x	53.5	46.5		
P2	масс. %	11.84	79.22	8.95	
	Мол. %	3.37	58.78	37.85	
	Мол. % MeO _x	5.42	94.58		
P1 ^{calc}	масс. %	64.61	21.53	13.86	
	Мол. %	19.76	17.18	63.06	
P2 ^{calc}	масс. %	12.11	80.96	6.93	
	Мол. %	3.71	64.7	31.59	

Обработка SEM изображения зоны 1-1 (рис. 3.12b) позволила определить объемные доли сосуществующих фаз: поровое пространство – 1.67 об. %, фаза на основе α -Zr(O) (темная фаза) – 76.93 об. %, фаза на основе (U, Zr)O_{2-x} (светлая фаза) – 21.4 об. %.

В качестве кристаллизующихся фаз для оценки валового состава полученных композиций были приняты твердый раствор (U, Zr)O₂ с соотношением катион:кислород как 1:2 и соединение Zr₃O, как наиболее близко отвечающее содержанию кислорода в образующемся твердом растворе Zr_{3-x}U_xO. Количество растворенного урана в последнем определялось исходя из данных, полученных методом EDX (табл. 3.13, P2). Таким образом, предел растворимости урана в фазе Zr_{3-x}U_xO, сосуществующей с твердым раствором U_{0.53}Zr_{0.47}O_{2-x} (табл. 3.13, P1), отнесенный к температуре, от которой была произведена закалка, можно оценить как Zr_{2.85}U_{0.15}O_{1+x}.

На основании данных по плотности и объемной доле сосуществующих в системе фаз получено их мольное отношение: 35.96 мол. % U_{0.53}Zr_{0.47}O₂ и 64.04 мол. % Zr_{2.85}U_{0.15}O_{1+x} (15.77 мол. % U_{0.53}Zr_{0.47}O₂ и 84.23 мол. % Zr_{0.95}U_{0.05}O_{0.33+x}).

Результаты расчета валового состава приведены в табл. 3.13 (SQ1^{calc}).

Используя известные данные о фазовых равновесиях, и зная соотношение катионов в проидентифицированных фазах, можно оценить положение конноды при минимально возможном содержании кислорода в твердом растворе U_xZr_{1-x}O_{2-y}. Так, для эксперимента CORD28-I стехиометрия твердого раствора U_{0.53}Zr_{0.47}O_{1.71} выбрана на основании известной информации о максимальном значении растворимости кислорода в U (63.8 мол. %) /20-22/ и в Zr (61 мол. %) /26-27/ при температуре, от которой производилась закалка. При этом предполагается, что для твердого раствора растворимость кислорода подчиняется линейному закону. В этом случае твердому раствору U_{0.53}Zr_{0.47}O_{1.71} будет противолежать твердый раствор Zr_{2.84}U_{0.16}O_{1±x}, с содержанием кислорода в нем 31.59 мол.% (расчетное мольное соотношение – 26.73 мол.% U_{0.53}Zr_{0.47}O_{1.71} и 73.27 мол.% Zr_{0.95}U_{0.05}O_{0.46}; состав приведен в табл. 3.13, точки P1^{calc} и P2^{calc}). Схема, поясняющая принцип проведения конноды, представлена на рис. 3.13.

Следует отметить хорошее согласование результатов EDX, SEM/плотность и химического анализа (сравни табл. 3.13 SQ1 и SQ1^{calc} и табл. 3.5, проба расплава №1 CORD28-I) и небольшое отклонение состава пробы от исходного состава (табл. 3.2, CORD28-I).

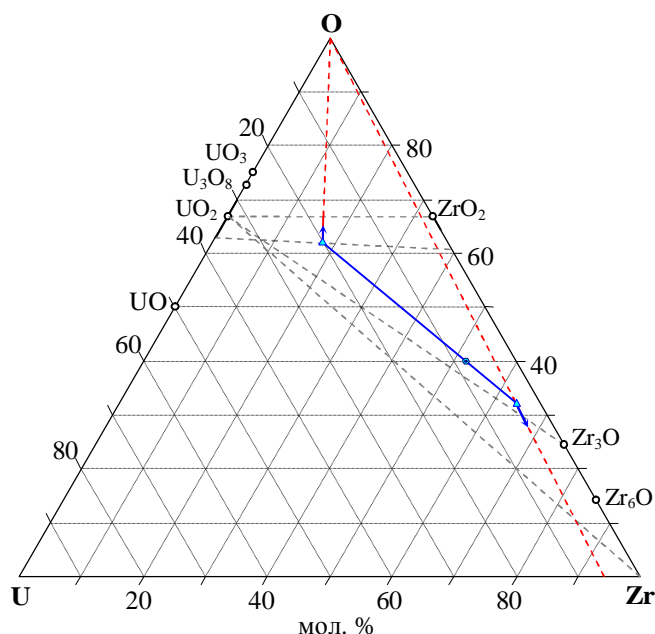


Рис. 3.13. Принцип построения конноды и определения содержания кислорода в металлизированной фазе; стрелками указано направление ошибки при оценке содержания кислорода в сосуществующих фазах на примере CORD28-I)

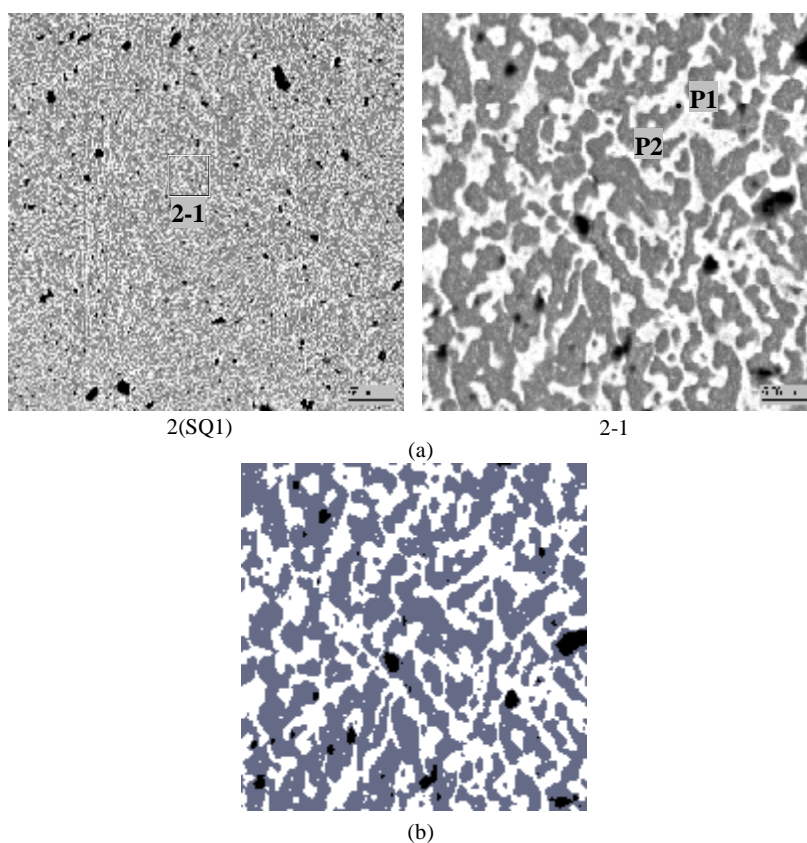


Рис. 3.14. Микрофотографии (а) и сведенное по контрасту к трем оттенкам изображение микроструктуры зоны 2-1 (b) пробы №2 образца CORD28-II

Табл. 3.14. Данные EDX-анализа и данные расчета валового состава пробы №2 образца CORD28-II

	№	U	Zr	O
SQ1	масс. %	40.85	48.23	10.92
	мол. %	12.41	38.23	49.36
	мол. % MeO _x	24.50	75.50	
SQ1 ^{calc}	масс. %	39.82	50.13	10.05
	мол. %	12.44	40.86	46.70
	мол. % MeO _x	23.34	76.66	
P1	масс. %	67.71	16.23	16.06
	мол. %	19.40	12.13	68.46
	мол. % MeO _x	61.52	38.48	
P2	масс. %	11.19	83.46	5.34
	мол. %	3.63	70.60	25.77
	мол. % MeO _x	4.89	95.11	
P1 ^{calc}	масс. %	70.26	16.84	12.90
	мол. %	22.95	14.35	62.70
P2 ^{calc}	масс. %	11.18	83.33	5.49
	мол. %	3.60	70.06	26.34

При обработке SEM изображения зоны 2-1 (рис. 3.14b) были определены объемные доли сосуществующих фаз: поровое пространство – 1.85 об. %, фаза на основе α -Zr(O) – 56.71 об. %, фаза на основе (U, Zr)O_{2-x} – 41.44 об. %.

Результаты расчета валового состава приведены в табл. 3.14 ($SQ1^{calc}$).

Результаты расчетов, аналогичных проведенным для пробы CORD28-I, также приведены в табл. 3.14. Доля оксидированной фазы $U_{0.62}Zr_{0.38}O_{1.83}$ (табл. 3.14, точка P1) согласно расчетной оценке составляет 51.3 мол.%, а металлизированной фазы $Zr_{0.95}U_{0.05}O_{0.28}$ (табл. 3.14, точка P2) – 48.7 мол.%, соответственно.

На рис. 3.15 представлена диаграмма системы U-Zr-O с нанесенными на нее результатами измерения состава и температуры ликвидуса (методом ВПА ИПХТ) экспериментов CORD28-I и 28-II. Можно констатировать неплохую согласованность данных по составу композиций. Отклонение состава, определенного методами SEM/EDX и SEM/плотность, в сторону увеличения содержания кислорода от исходной композиции для CORD28-II возможно связано с непредставительностью площади, по которой проводился анализ (оттеснение в данной зоне твердым раствором на основе $(U,Zr)O_2$ более легкоплавкой фазы на основе твердого раствора $\alpha-Zr(O)$).

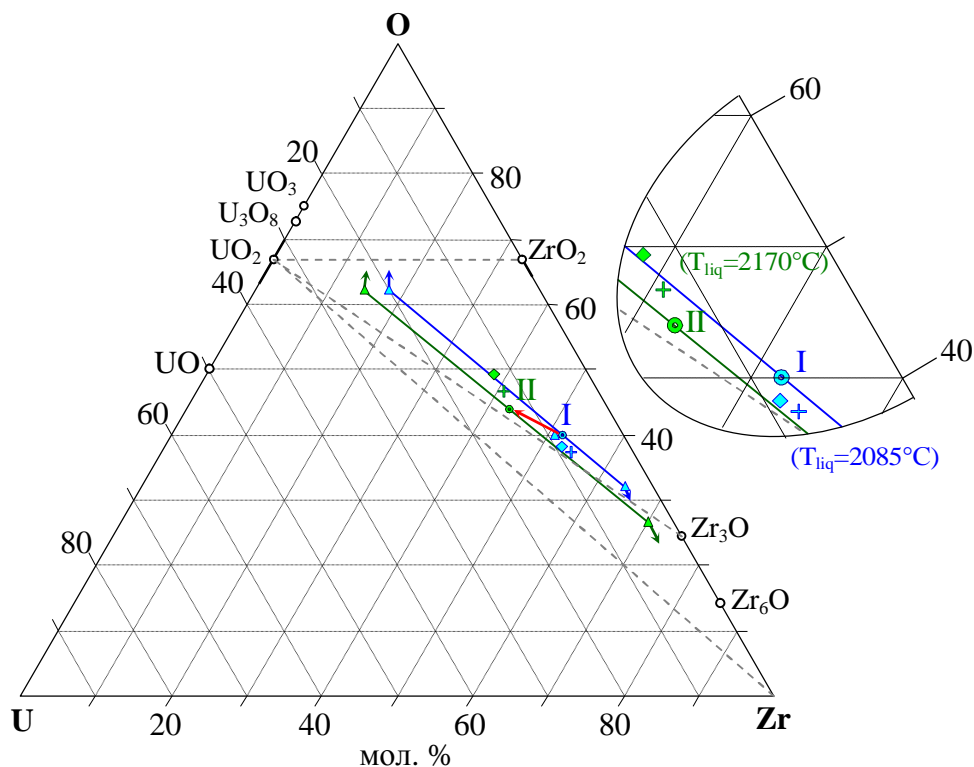


Рис. 3.15. Результаты эксперимента CORD28-I, 28-II: ⊙ - исходный состав, ◇ - SEM/EDX, + - SEM/плотность; △ - концы коннод, определенные на основании данных SEM/EDX, исходного состава загрузки и данных о растворимости кислорода в U и Zr

Эксперимент CORD29

Из эксперимента CORD29 был проанализирован темплет, подготовленный из пробы расплава.

Основной фазой является фаза на основе твердого раствора $(U,Zr)O_{2-x}$ с разным соотношением катионов (рис. 3.16, табл. 3.15, P1-P3). В матрице основной фазы наблюдаются округлые включения фазы на основе твердого раствора $\alpha-Zr(O)$ (табл. 3.15, P4). Пористость исследуемого образца незначительна.

Предел растворимости урана в фазе на основе твердого раствора α -Zr(O), сосуществующей с твердым раствором переменного состава $U_xZr_{1-x}O_2$, отнесенный к температуре, от которой была произведена закалка, можно оценить по данным EDX как $Zr_{2.86}U_{0.14}O_{1+x}$.

Сведение по контрасту к четырем оттенкам SEM изображения зоны 1 (рис. 3.16b) позволило определить объемные доли сосуществующих фаз: поровое пространство – 1.29 об. %, фаза на основе α -Zr(O) – 6.17 об. %, фаза на основе твердого раствора (U, Zr) O_{2-x} содержащая большее количество циркония – 73.65 об. %, фаза на основе твердого раствора (U, Zr) O_{2-x} содержащая меньшее количество циркония – 18.9 об. %.

Результаты расчета валового состава приведены в табл. 3.15 (SQ1^{calc}).

На рис. 3.17 представлена диаграмма системы U-Zr-O с нанесенными на нее результатами измерения состава и температуры ликвидус (методом ВПА ИПХТ) эксперимента CORD29. Различие в отношении катионов, определенном методами SEM/EDX и SEM/плотность, вероятно, объясняется двумя причинами. Во-первых, занижением содержания урана в фазе при определении EDX методом по причине слишком малого характеристического размера фазы, а, во-вторых, непрерывного изменения состава фазы на основе твердых растворов ($U_yZr_{1-y}O_{2-x}$), вследствие которого сведение SEM изображения по контрасту к двум уровням для матричной фазы имеет значительную неопределенность. Вместе с тем, содержание кислорода, оцененное методом SEM/плотность, хорошо согласуется с данными химического и EDX анализов. В целом, данные неплохо согласуются друг с другом.

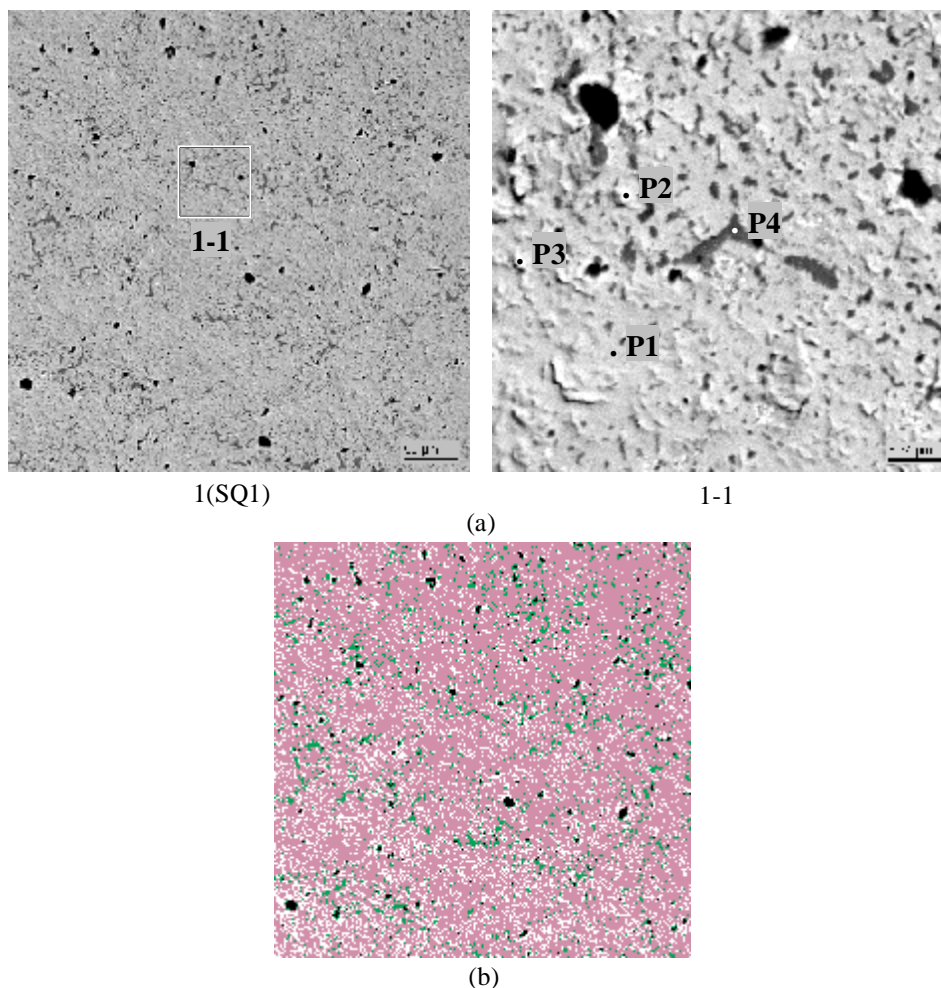


Рис. 3.16. Микрофотографии пробы (а) и сведенное по контрасту к четырем оттенкам изображение микроструктуры зоны 1 (b) пробы образца CORD29

Табл. 3.15. Данные EDX-анализа и данные расчета валового состава пробы образца CORD29

№		U	Zr	O
SQ1	Масс.%	64.63	20.27	15.1
	мол.%	18.89	15.46	65.65
	мол.% MeO _x	55.00	45.00	
SQ1 ^{calc}	Масс.%	62.01	22.87	15.12
	мол.%	17.89	17.22	64.9
	мол.% MeO _x	50.95	49.05	
P1	Масс.%	62.75	21.33	15.92
	мол.%	17.66	15.67	66.67
	мол.% MeO _x	52.99	47.01	
P2	Масс.%	70.84	14.54	14.63
	мол.%	21.7	11.62	66.67
	мол.% MeO _x	65.12	34.88	
P3	Масс.%	71.36	14.10	14.54
	мол.%	21.99	11.34	66.67
	мол.% MeO _x	65.98	34.02	
P4	Масс.%	10.32	81.60	8.08
	мол.%	3.01	61.99	35.00
	мол.% MeO _x	4.62	95.38	

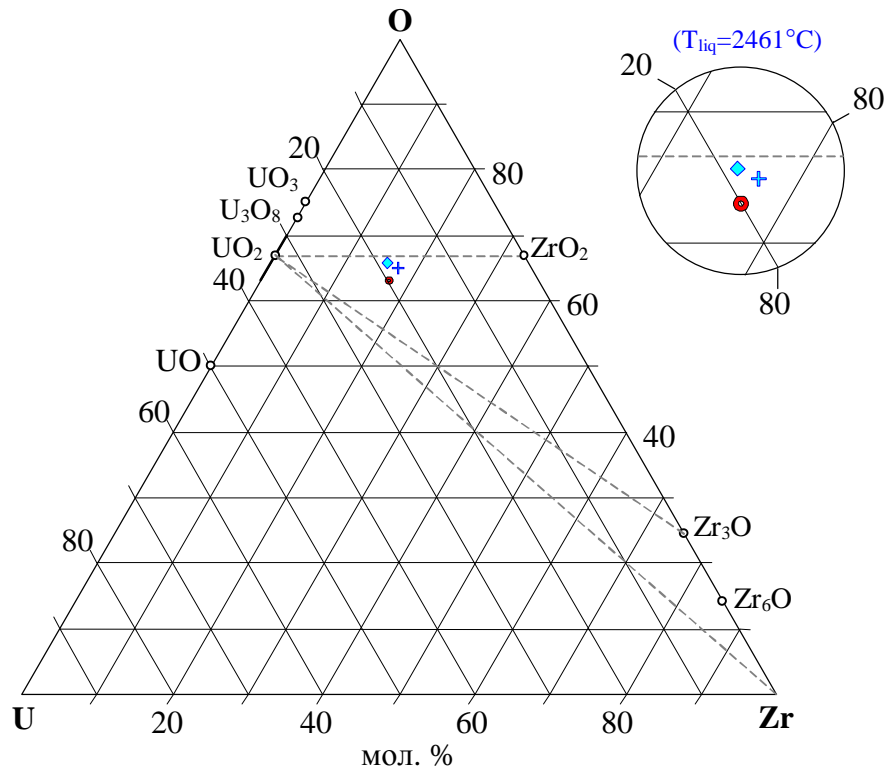


Рис. 3.17. Результаты эксперимента CORD29: ⊙ - исходный состав, ◇ - SEM/EDX, + - SEM/плотность

Эксперимент CORD34

Как уже отмечалось, эксперимент CORD34 выполнялся с целью сравнения экспериментальных данных, полученных по программе COLOSS в ИТУ. Из проб расплава были подготовлены темплеты и выполнен их SEM/EDX анализ (рис. 3.18-3.21). Слиток после кристаллизации был распилен по оси, и из него был также подготовлен темплет (рис. 3.12).

Сравнивая микроструктуру отобранных проб (рис. 3.18) и микроструктуру различных областей слитка (рис. 3.23, 3.24), отметим мелкозернистый дендритный характер штанговых проб, что указывает на кристаллизацию в условиях закалки. Кроме того, они имеют незначительную пористость. Признаков расслаивания расплава данного состава не обнаружено.

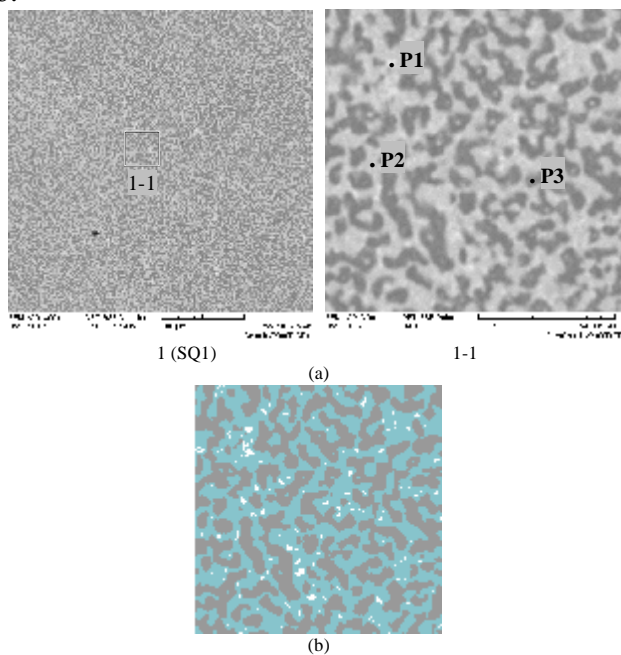


Рис. 3.18. Микрофотографии (а) и сведенное по контрасту к трем оттенкам изображение микроструктуры зоны 1-1 (б) образца, отобранного со штанги №1 эксперимента CORD34

Табл. 3.16. Данные EDX анализа образца, отобранного со штанги №1

		№	U	Zr	O
SQ1	масс.%		54.06	33.28	12.67
	Мол.%		16.41	26.36	57.22
	Мол.% MeO _x		38.37	61.63	
SQ1 ^{calc}	масс.%		57.10	32.88	10.02
	Мол.%		19.56	29.39	51.05
	Мол.% MeO _x		39.96	60.04	
P1	масс.%		87.71	3.09	9.19
	Мол.%		37.72	3.47	58.8
	Мол.% MeO _x		91.57	8.43	
P2	масс.%		79.89	6.72	13.4
	Мол.%		26.92	5.91	67.17
	Мол.% MeO _x		82.02	17.98	
P3	масс.%		17.14	70.72	12.13

	Мол.%	4.48	48.28	47.23
	Мол.% MeO _x	8.50	91.50	

Анализ микроструктуры позволяет сделать заключение о сосуществовании в образце, по крайней мере, трех фаз. Вероятно, одна из них - фаза на основе твердого раствора (U,Zr)O_{2-x}, наиболее тугоплавкая и близкая по составу к UO_{2-x}, объемная доля которой невелика (рис. 3.18а, табл. 3.16, точка P1). Две другие - фаза на основе твердого раствора (U,Zr)O_{2-x}, с бóльшим содержанием Zr (табл. 3.16, точка P2), с отношением кислород:катион близком к 2, и фаза на основе твердого раствора α-Zr(O) (табл. 3.16, точка P3).

Предел растворимости урана в последней фазе, сосуществующей в равновесии с твердым раствором U_{1-x}Zr_xO_{2-y}, отнесенный к температуре, от которой осуществлялась закалка образца (2340°C), можно оценить на основании данных EDX как Zr_{2.74}U_{0.26}O_{1+x}.

Сведение по контрасту к трем оттенкам SEM изображения зоны 1-1 образца, отобранного со штанги №1 (рис. 3.18b), позволило определить объемные доли сосуществующих фаз: фаза на основе α-Zr(O) – 47.28 об. %, фаза на основе твердого раствора (U, Zr)O_{2-x}, содержащая незначительное количество циркония, – 2.22 об. %, фаза на основе твердого раствора (U, Zr)O_{2-x}, содержащая большее количество циркония – 50.5 об. %.

В табл. 3.16 приведен только результат расчета валового состава отобранной пробы (SQ1^{calc}). Достоверной экспериментальной оценки валового состава пробы получить не удалось. Причиной этого является относительно небольшой контраст между закристаллизованными фазами, мелкозернистая структура (трудность определения даже катионного состава) и непрерывная растворимость U, Zr и их оксидных форм друг в друге при высоких температурах.

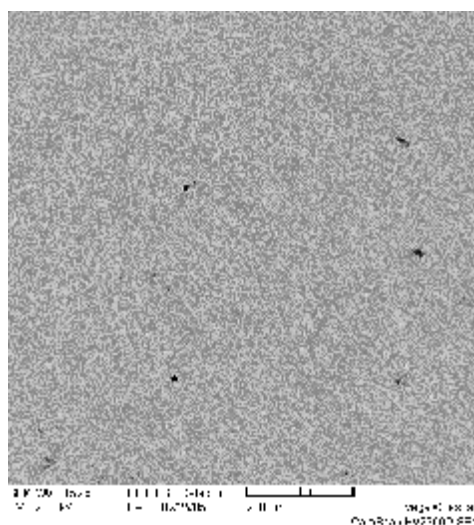


Рис. 3.19. Микрофотография образца, отобранного со штанги №2 эксперимента CORD34

Табл. 3.17. Данные EDX анализа образца, отобранного со штанги №2

№		U	Zr	O
SQ	масс.%	53.37	35.10	11.53
	мол.%	16.87	28.94	54.19
	мол.% MeO _x	36.82	63.18	

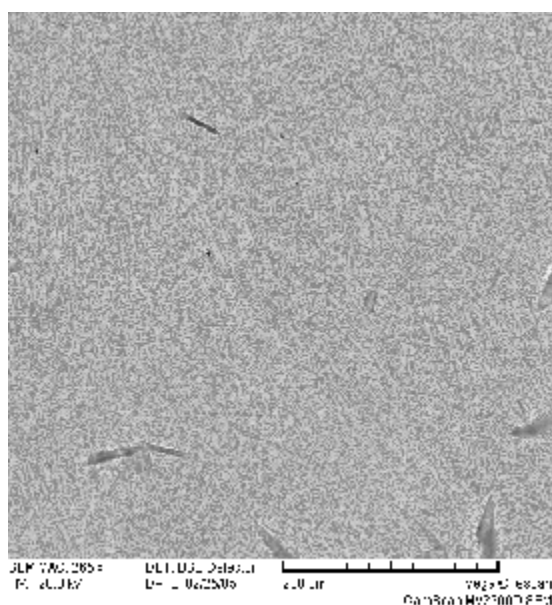


Рис. 3.20. Микрофотография образца, отобранного со штанги №4 эксперимента CORD34

Табл. 3.18. Данные EDX анализа образца, отобранного со штанги №4

№		U	Zr	O
SQ	масс. %	55.70	31.86	12.44
	мол. %	17.20	25.67	57.13
	мол. % MeO _x	40.12	59.88	

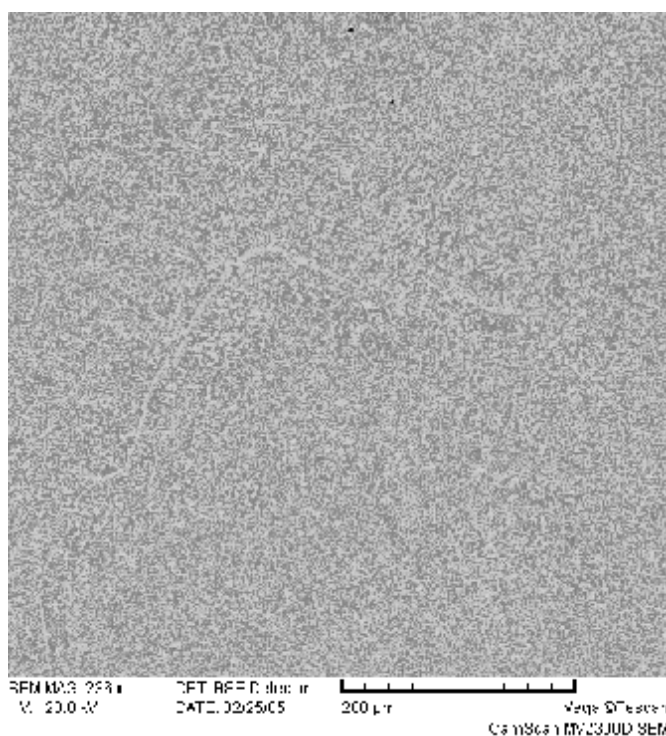


Рис. 3.21. Микрофотография образца, отобранного со штанги №5 эксперимента CORD34

Табл. 3.19. Данные EDX анализа образца, отобранного со штанги №5

№		U	Zr	O
SQ	масс.%	55.41	32.09	12.49
	мол.%	17.05	25.77	57.18
	мол.% MeO _x	39.82	60.18	

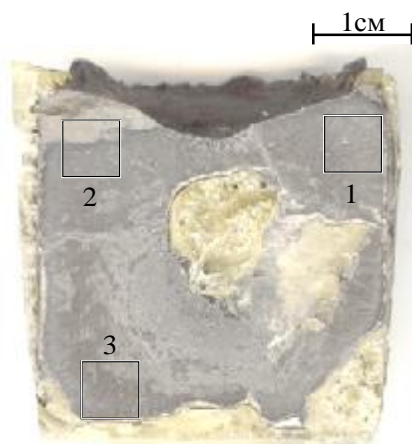


Рис. 3.22. Продольный разрез слитка эксперимента CORD34 с помеченными для SEM/EDX исследования областями

Особенность микроструктуры рассматриваемой фазы (рис. 3.23, область 1-1-2-1) – равномерно распределенные включения более тяжелой фазы (светлые зерна в темных округлых образованиях). Образование этих светлых зерен свидетельствует, по-видимому, о распаде твердого раствора $Zr_{2.74}U_{0.26}O_{1+x}$ в твердой фазе в процессе охлаждения из-за уменьшения предела растворимости урана (табл. 3.20, металлизированный и оксидированный твердые растворы). Вследствие такого явления возможно занижение предела растворимости при анализе фазы, поскольку он проводился в точке, а не по площади (табл. 3.20).

Аналогичный анализ и расчет был проведен для областей 1-1-1 и 1-1-2-1 (рис. 3.23, табл. 3.20), в которых более корректно можно оценить как отношение закристаллизованных в системе зерен твердого раствора на основе α -Zr(O) к матричному твердому раствору UO_2 -ZrO₂ (область 1-1-1, 46.35 об.% на 52.27 об.%, соответственно при общей пористости области 1.38 об.%), так и соотношение фаз в распавшихся твердых растворах (область 1-1-2-1 и рис. 3.23b).

Коррекцию состава по данным SEM области 1-1-2-1 (рис. 3.23b, metallized ss) можно осуществить путем оценки объемного отношения сосуществующих фаз в распавшемся твердом растворе α -Zr(U)(O): оксидированная фаза на основе твердого раствора $Zr_{3-x}U_xO$ – 88.43 об. % (катионный состав взят по точке P3 табл. 3.20) и металлизированная фаза предположительно на основе твердого раствора $U_{1-x}Zr_x$ – 11.57 об.%. Такая оценка валового состава зерен распавшегося твердого раствора приведена в табл. 3.20 (metallized ss). Мольное отношение распавшихся фаз $U_{1-x}Zr_x:Zr_{3-x}U_xO$ – 13.18:86.82 мол.% (в пересчете на $Zr_{1-x}U_xO_{0.33}$).

Как можно заключить из анализа SEM изображения областей 1-1-2 и 1-1-2-1, в матричной фазе со стороны UO_2 -ZrO₂, несмотря на слабый контраст и размытость границ, можно выделить, по крайней мере, три фазы: твердый раствор, наиболее сильно

обогащенный UO_2 (табл. 3.20, точка P1 – 35.07 об.% / 34.28 мол.%); твердый раствор менее обогащенный UO_2 (предположительно, близкий по составу к точке P2 из табл. 3.16 – 59.31 об.% / 59.33 мол.%); небольшое количество твердого раствора со стороны ZrO_2 (табл. 3.20, точка P2 – 5.63 об.% / 6.39 мол.%). Расчетная оценка валового состава зерен распавшегося твердого раствора приведена в табл. 3.20 (oxidized ss).

Пересчет соотношения закристаллизованных зерен к матричному твердому раствору на мольные доли с учетом произведенных расчетов (58.54 на 41.46 мол.%, соответственно) позволяет оценить валовой состав всей смеси (табл. 3.20, SQ1^{calc}).

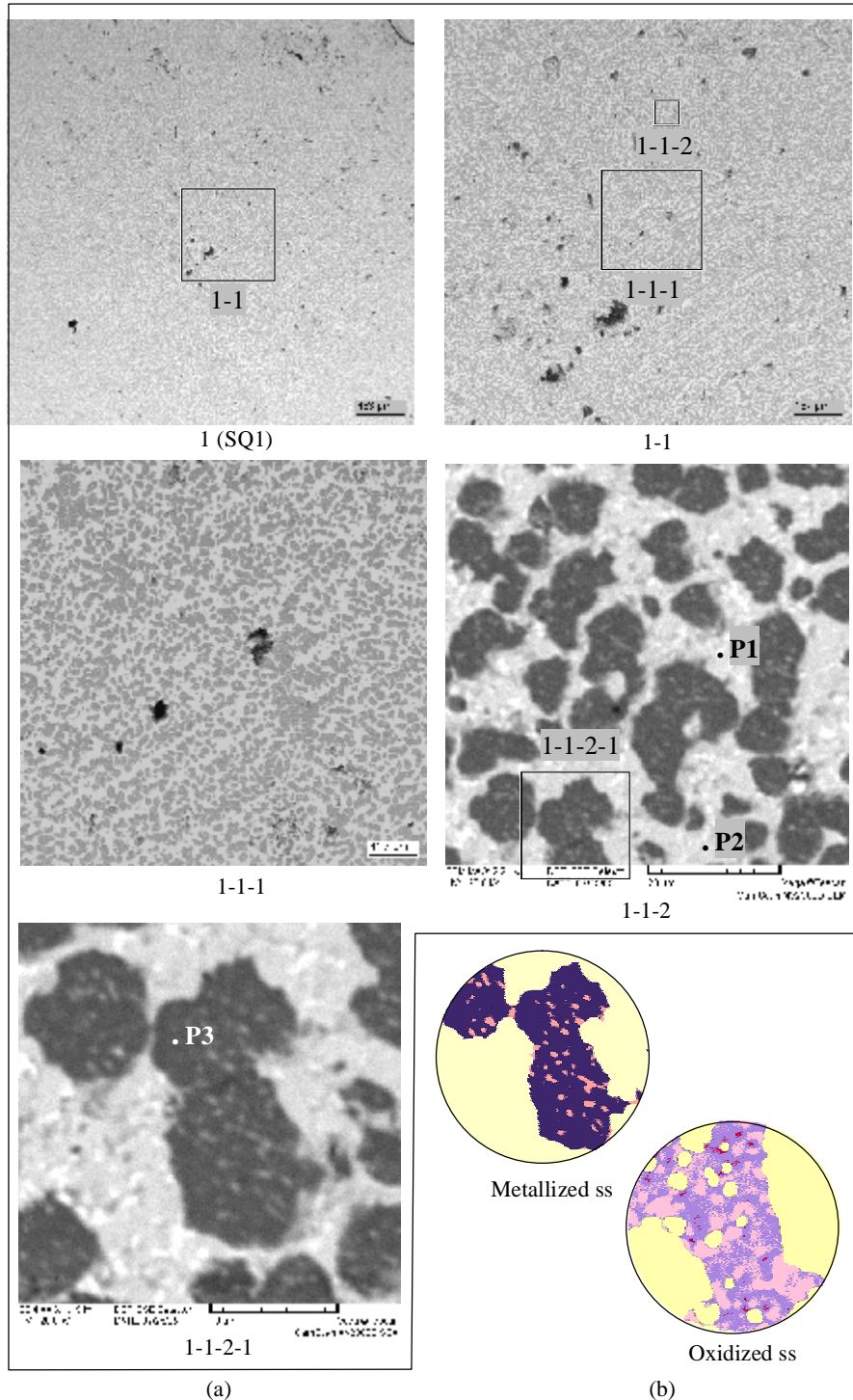


Рис. 3.23. Микрофотографии (а) и сведенное по контрасту к четырем оттенкам изображение микроструктуры зоны 1-1 (б) области 1 слитка CORD34

Табл. 3.20. Данные EDX анализа области 1

№		U	Zr	O
SQ1	масс.%	47.66	38.43	13.91
	мол.%	13.43	28.26	58.31
	мол.% MeO _x	32.22	67.78	
SQ1^{calc}	масс.%	47.03	45.32	7.65
	мол.%	16.85	42.37	40.78
	мол.% MeO _x	28.45	71.55	
P1	масс.%	84.53	2.38	13.09
	мол.%	29.62	2.17	68.21
	мол.% MeO _x	93.16	6.84	
P2	масс.%	40.13	46.02	13.86
	мол.%	10.95	32.78	56.27
	мол.% MeO _x	25.05	74.95	
P3	масс.%	16.22	72.31	11.46
	мол.%	4.32	50.26	45.42
	мол.% MeO _x	7.91	92.09	
Metallized ss	масс.%	25.34	70.58	4.08
	мол.%	9.38	68.17	22.45
	мол.% MeO _x	12.09	87.91	
Oxidized ss	масс.%	80.22	6.66	13.12
	мол.%	27.40	5.93	66.67
	мол.% MeO _x	82.20	17.80	
Metallized	масс.%	25.39	70.71	3.89
	мол.%	9.48	68.89	21.63
	мол.% MeO _x	12.10	87.90	
Oxidized	масс.%	82.18	6.82	11.01
	мол.%	31.16	6.74	62.09
	мол.% MeO _x	82.21	17.79	

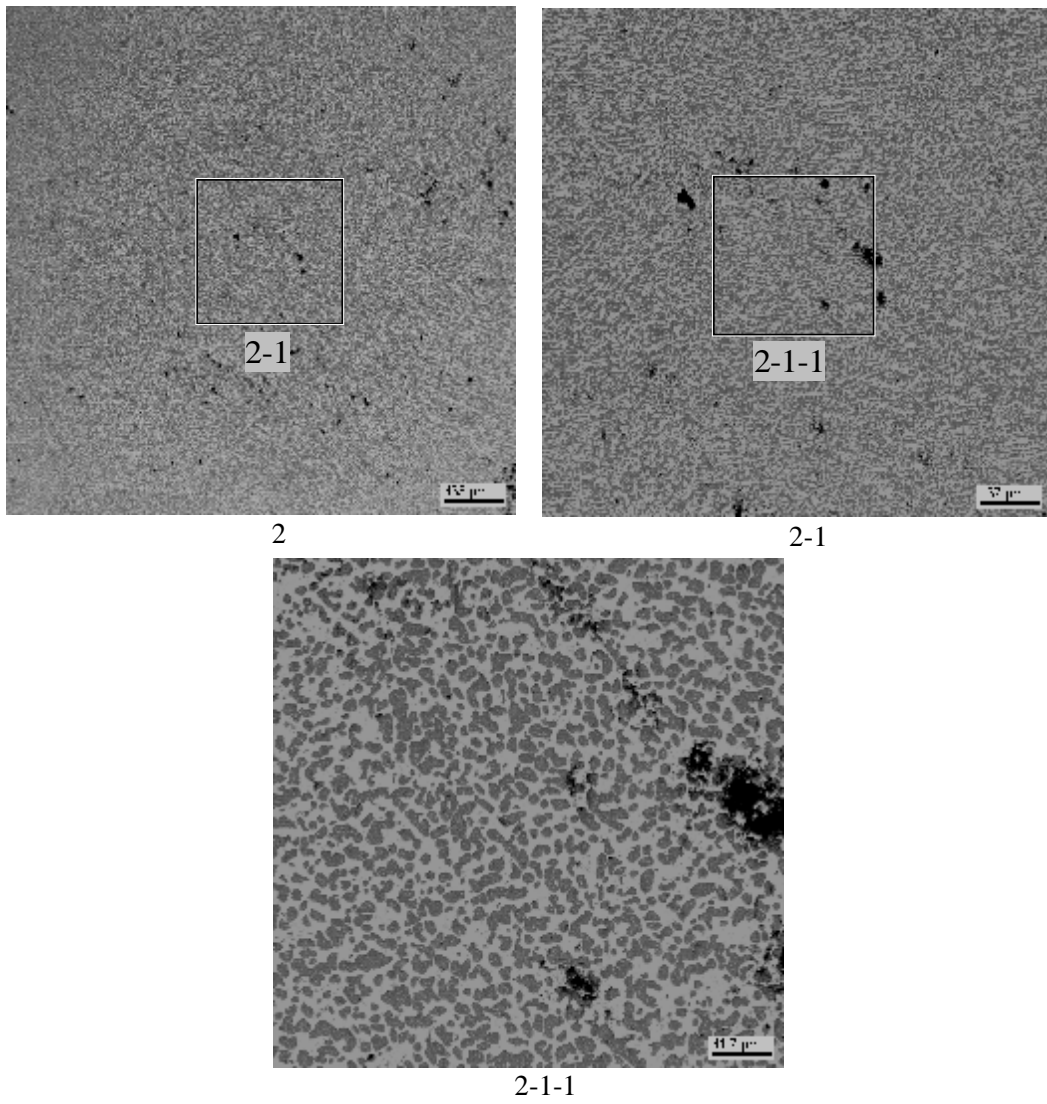


Рис. 3.24. Микрофотографии области 2 слитка CORD34

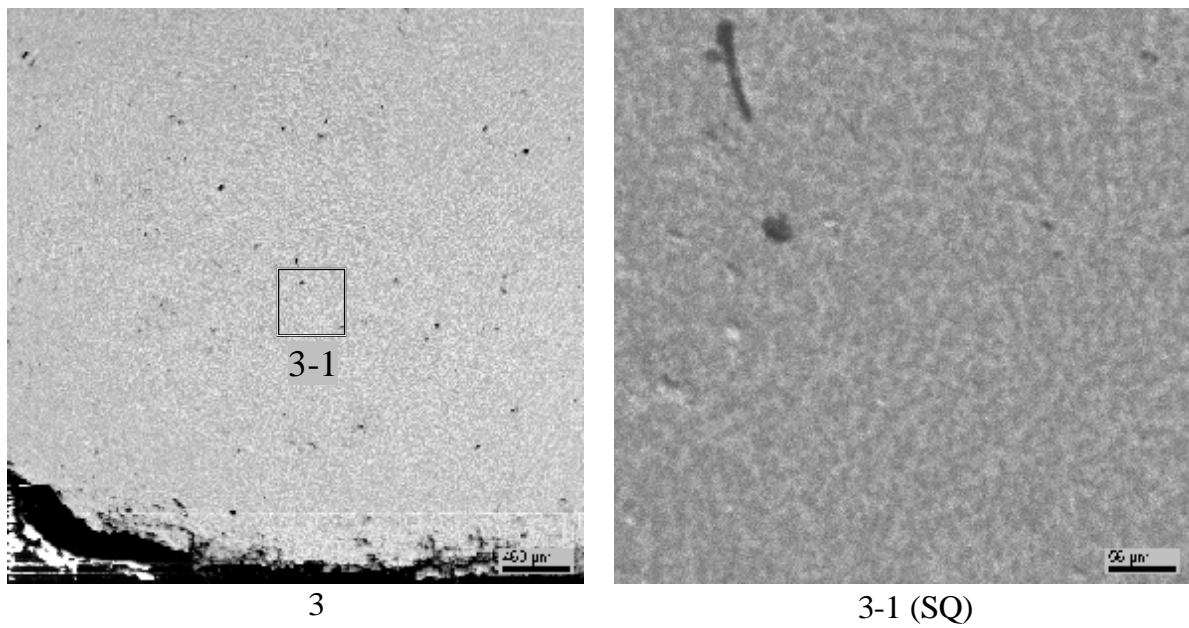


Рис. 3.25. Микрофотографии области 3 слитка CORD34

Табл. 3.21. Данные EDX анализа области 3

№		U	Zr	O
SQ	масс. %	47.92	38.02	14.07
	мол. %	13.45	27.84	58.72
	мол. % MeO _x	32.58	67.42	

Построение конноды осуществлялось в предположении минимального отклонения состава композиции по той же методике, что и в эксперименте CORD28. При построении было использовано отношение катионов, полученное на предыдущем этапе расчетов (metallized ss и oxidized ss). Пределы растворимости кислорода в фазах были определены со стороны твердого раствора UO_2 - ZrO_2 на основании работ /22/ и /26/ (61 мол. % со стороны Zr и 63 мол. % со стороны U при 2300°C). Результаты расчетов и определения состава сосуществующих фаз представлены на концентрационном треугольнике (рис. 3.16, Metallized, Oxidized).

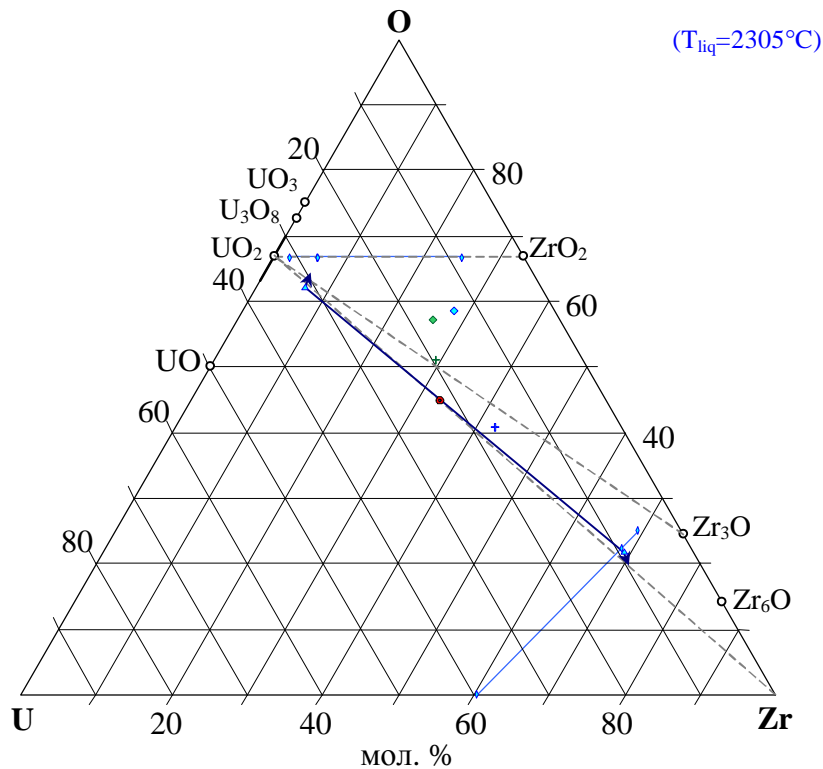


Рис. 3.26. Результаты эксперимента CORD34: © - состав композиции, ◇ - SEM/EDX, + - SEM/плотность, ✧ - рассчитанные методом SEM/плотность линии распада образующихся в системе твердых растворов, △ - концы конноды, вычисленные на основании данных SEM/EDX/плотность, состава композиции и данных о растворимости кислорода в U и Zr.

Синий цвет – анализ слитка, зеленый цвет – анализ проб расплава

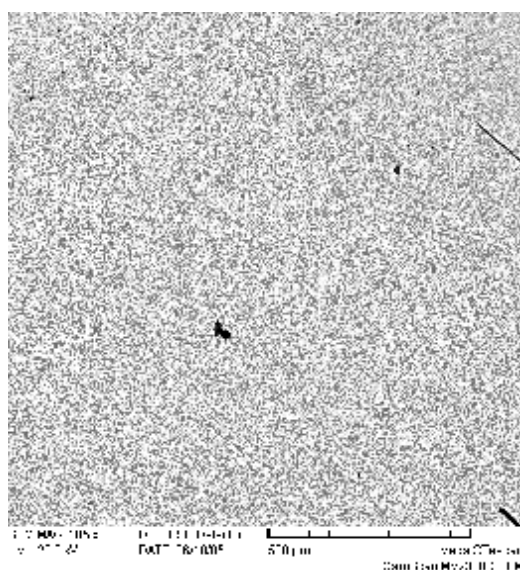
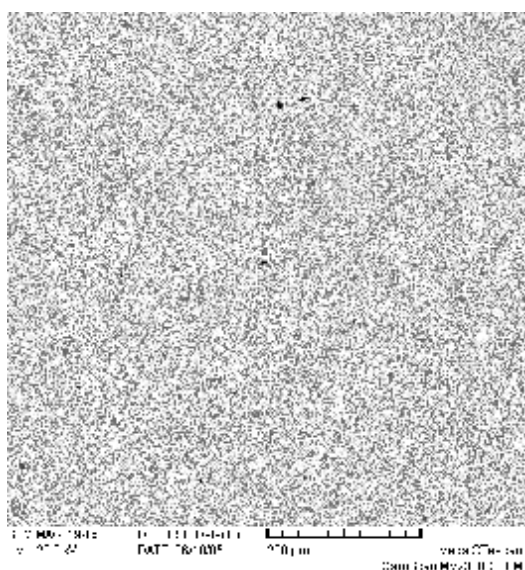
SEM/EDX анализ валового состава закристаллизованного слитка (рис. 3.23, 3.25) свидетельствует об отклонении исходного состава по катионному соотношению от заданного. Данное обстоятельство может быть связано с обеднением кристаллизующегося слитка тугоплавкой компонентой – UO_{2-x} по мере продвижения фронта кристаллизации от

стенки тигля. Об этом же свидетельствует и оценка валового состава методом SEM/плотность (табл. 3.20). Результаты, полученные методами химического анализа и РСФА (табл. 3.5 и 3.9 соответственно), менее сдвинуты в сторону Zr, так как анализ проводился по средней пробе слитка.

Таким образом, несмотря на большой разброс экспериментальных данных, считаем возможным оценить содержание кислорода в сосуществующих фазах на основании имеющихся данных о катионном составе сосуществующих в системе фаз и данных о фазовых равновесиях в системе U-Zr-O (см. главу 1). При этом, как это было продемонстрировано на примере эксперимента CORD34, можно контролировать корректность исходных допущений (рис. 3.26). При проведении подобного расчета снимается вопрос о расслаивании исследуемого состава, поскольку характер наклона конноды в области сосуществования двух жидких фаз должен быть другим.

Эксперимент CORD37

Из проб расплава были подготовлены темплеты и выполнен их анализ (рис. 3.27 и 3.28). Микроструктура проб сильно диспергирована (рис. 3.27, область 1 или рис. 3.28, область 3-1). В некоторых пробах можно наблюдать неоднородные включения округлой формы, что может являться свидетельством расслаивания данной композиции при температуре, от которой осуществлялась закалка проб (рис. 3.27, область 4 и рис. 3.28, области 1 и 3). Идентифицировать составы закристаллизованных фаз методом SEM/EDX в такой мелкодисперсной структуре не представляется возможным. В связи с этим оценка методом SEM/плотность содержания кислорода также невозможна. Более того, в связи со слабой контрастностью изображения (рис. 3.29b) определение объемных долей фаз затруднено (светлая фаза – фаза на основе твердого раствора со стороны UO_2 ~45.68 об.%; серая фаза – фаза, более обогащенная ZrO_2 ~10.96 об.%; темная фаза – фаза на основе α -Zr(U)(O) ~43.37 об.%). Вследствие указанных обстоятельств подобная оценка является приблизительной.



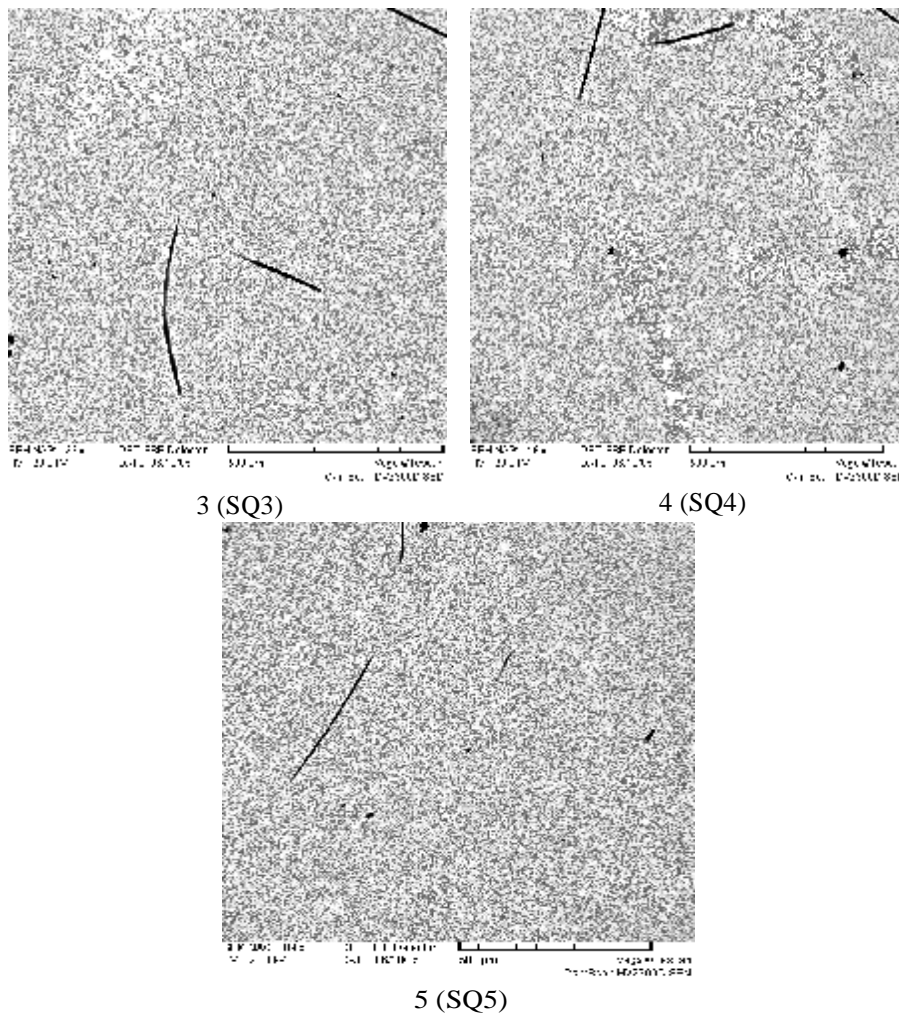
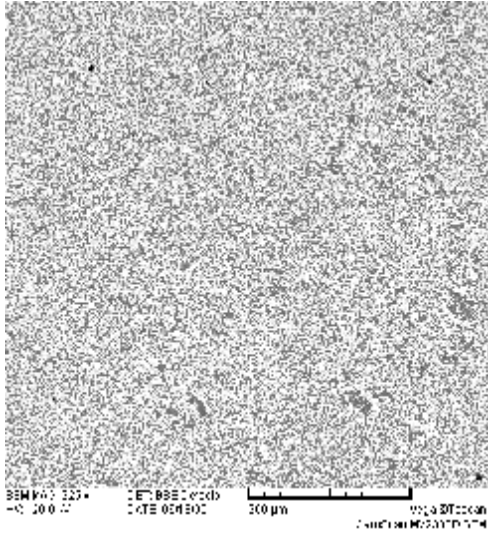


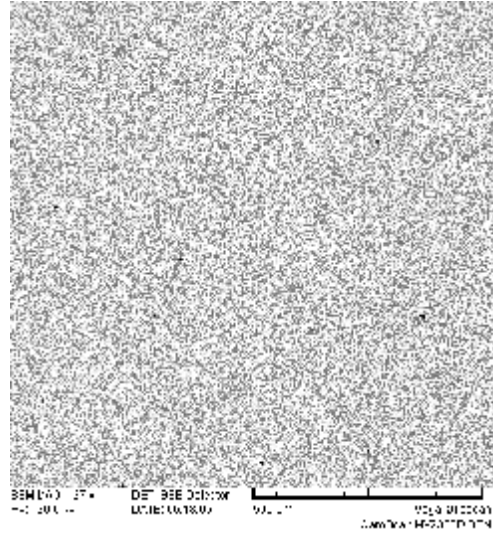
Рис. 3.27. Микрофотографии образцов, отобранных из пробы №1 эксперимента CORD37

Табл. 3.21. Данные EDX анализа образцов, отобранных из пробы №1

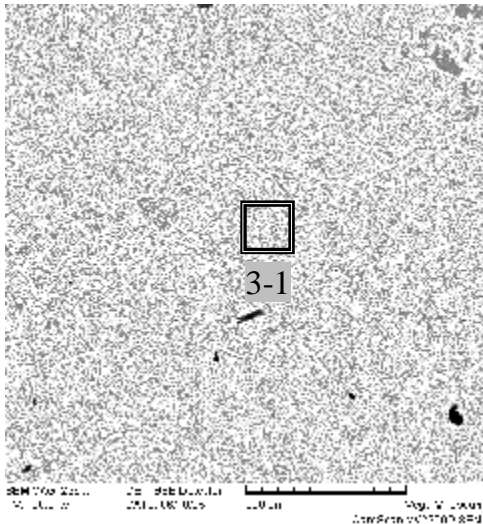
№		U	Zr	O
SQ1	масс. %	63.99	27.33	8.68
	мол. %	24.20	26.97	48.83
	мол. % MeO _x	47.30	52.70	
SQ2	масс. %	62.02	28.36	9.61
	мол. %	22.23	26.53	51.24
	мол. % MeO _x	45.59	54.41	
SQ3	масс. %	62.72	27.35	9.93
	мол. %	22.26	25.32	52.42
	мол. % MeO _x	46.78	53.22	
SQ4	масс. %	63.41	27.62	8.97
	мол. %	23.58	26.79	49.63
	мол. % MeO _x	46.81	53.19	
SQ5	масс. %	62.25	29.07	8.67
	мол. %	23.30	28.40	48.3
	мол. % MeO _x	45.07	54.93	



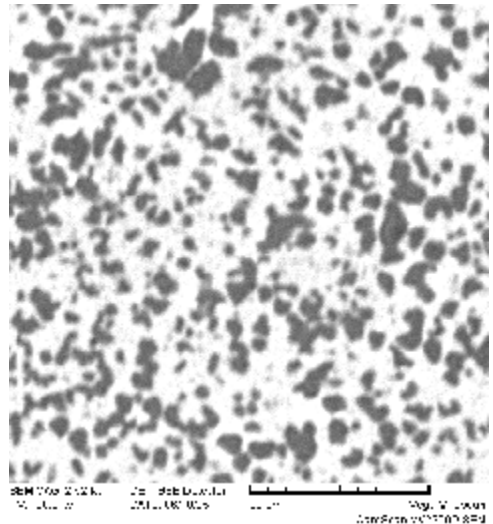
1 (SQ1)



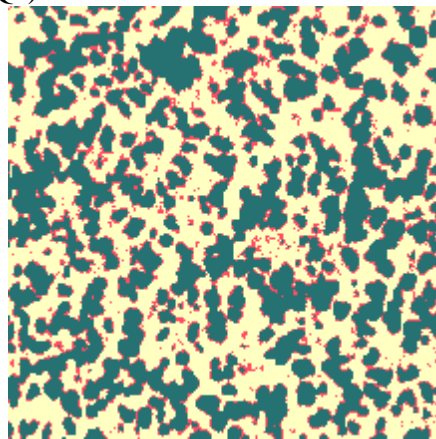
2 (SQ2)



3 (SQ3)



3-1



3-1 (b)

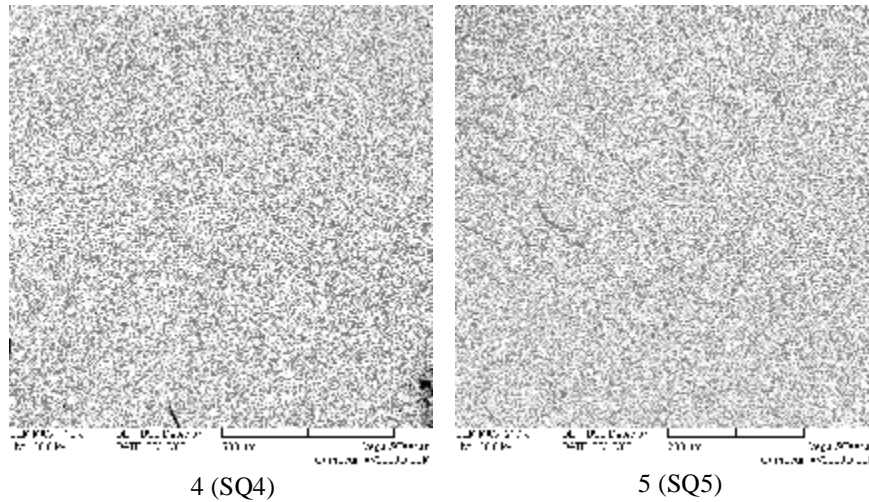


Рис. 3.28. Микрофотографии образцов, отобранных из пробы №2 эксперимента CORD37

Табл. 3.22. Данные EDX анализа образцов, отобранных из пробы №2

№		U	Zr	O
SQ1	масс. %	60.09	30.36	9.55
	мол. %	21.35	28.15	50.49
	мол. %	43.14	56.86	
SQ2	масс. %	59.66	29.56	10.78
	мол. %	20.07	25.96	53.97
	мол. %	43.61	56.39	
SQ3	масс. %	58.83	29.97	11.20
	мол. %	19.37	25.75	54.88
	мол. %	42.93	57.07	
SQ4	масс. %	60.10	30.29	9.61
	мол. %	21.30	28.01	50.69
	мол. %	43.20	56.80	
SQ5	масс. %	58.47	31.09	10.44
	мол. %	19.83	27.51	52.66
	мол. %	41.89	58.11	



Рис. 3.29. Вид продольного разреза слитка эксперимента CORD37

После кристаллизации слиток разделился на две части – верхнюю, массой 198.8 г, и нижнюю, массой 253.7 г.

Изображение верхней части продольного сечения слитка с помеченными для SEM/EDX исследования областями представлено на рис. 3.30, а нижней части продольного сечения слитка на рис. 3.35.

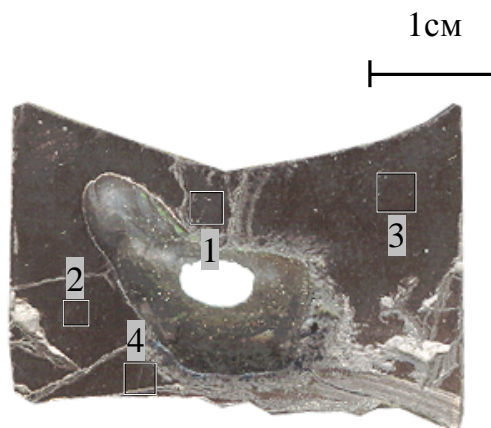


Рис.3.30. Изображение верхней части (а) продольного сечения слитка с помеченными для SEM/EDX исследования областями эксперимента CORD37

Микроструктура верхней части слитка носит дендритный характер кристаллизации по всей исследуемой плоскости шлифа (рис. 3.31-3.34), что свидетельствует о закалочных условиях кристаллизации. Следует также отметить огромную пору в центральной части, составляющую около трети объема верхней составляющей слитка, природа образования которой может быть связана как с усадочными явлениями, так и с газовыделением при кристаллизации расплава. По характеру фазообразования микроструктура подобна микроструктуре, наблюдаемой в эксперименте CORD-34 (сравни 3.22 и 3.31). В дендритообразующем твердом растворе на основе UO_2-ZrO_2 можно наблюдать распад, по крайней мере, на две фазы: фазу, обогащенную UO_2 (рис. 3.31, точка P1) и фазу с меньшим содержанием UO_2 (рис. 3.31, точка P2). Вторично кристаллизующаяся в этом слое фаза – это фаза на основе $\alpha-Zr(U)(O)$, которая при охлаждении, в свою очередь, тоже распадается на две фазы – твердый раствор на основе $\alpha-Zr(U)(O)$ и, предположительно, твердый раствор на основе $U-Zr$ (рис. 3.31, область 1-1b, темная округлая фаза со светлыми включениями).

Расчет объемных отношений сосуществующих фаз (рис. 3.31, 1-1b) осуществлялся отдельно для областей 1, 1-1 (рис. 3.31) и области 3 (рис. 3.33):

- общая пористость – 0.31 об. %,
- дендритная фаза – 65.00 об. % (твердый раствор, обогащенный UO_2 – 9.44 об. %, основной твердый раствор – 89.37 об. %, зерна $\alpha-Zr(O)$ – 1.19 об. %),
- твердый раствор на основе $\alpha-Zr(U)(O)$ – 34.69 об. % (твердый раствор на основе $\alpha-Zr(U)(O)$ – 96.99 об. %, твердый раствор на основе $U-Zr$ – 3.01 об. %)

Для области 2 (рис. 3.32) как более обогащенной тугоплавкой компонентой по сравнению с областями 1 и 3 (рис. 3.31 и 3.33 соответственно):

- общая пористость – 0.10 об. %,
- дендритная фаза – 69.46 об. % (твердый раствор, обогащенный UO_2 – 18.01 об. %, основной твердый раствор – 80.83 об. %, зерна $\alpha-Zr(O)$ – 1.16 об. %),
- твердый раствор на основе $\alpha-Zr(U)(O)$ – 30.44 об. % (твердый раствор на основе $\alpha-Zr(U)(O)$ – 97.22 об. %, твердый раствор на основе $U-Zr$ – 2.78 об. %).

На диаграмму (рис.3.42) нанесены все данные для оценки достоверности результатов расчетов, выполненных по предложенной методике. Катионный состав для твердого раствора на основе U-Zr выбран таким же, как и в эксперименте CORD-34. Мелкие зерна α -Zr(O), закристаллизованные в дендритообразующей фазе, по всей вероятности, корректнее отнести к вторичной фазе на основе α -Zr(U)(O), и, таким образом, скорректировать результат объемных отношений фаз первичной и вторичной кристаллизации для областей 1, 1-1 и 3 (64.43 на 35.57 об. %, соответственно) и для области 2 (68.72 на 31.28 об. %, соответственно). Результаты расчета композиции по методу SEM/плотность представлены на рис. 3.42. Уход катионного состава в сторону урана, вероятно, связан с захватом фазы обогащенной UO_2 при идентификации методом SEM/EDX основной матричной фазы (точка P2 рис.3.31), либо с наличием третьей фазы со стороны ZrO₂-UO₂, слабо контрастирующей с матричной фазой.

По результатам проведенного SEM/EDX исследования нижней части закристаллизованного слитка можно сделать заключение о том, что слиток сильно неоднороден по микроструктуре и составу. В центральной части слитка (рис. 3.40) наблюдаются зерна твердого раствора ZrO₂-UO₂. Этим объясняется сильный разброс данных по катионному отношению при определении состава доступными методами (рис. 3.42). По этим причинам для данного эксперимента невозможно оценить состав композиции, как это было сделано в предыдущих экспериментах, и построение коноды, соединяющей состав сосуществующих жидкостей в данном эксперименте может быть осуществлено лишь косвенно, на основании данных локально выбранных зон.

Вместе с тем, следует отметить некоторые особенности кристаллизации нижней составляющей слитка, позволяющие получить оценочную информацию о соотношении и составе сосуществующих в системе жидкостей.

Анализ микроструктуры металлизированной составляющей позволяет сделать заключение о том, что в данной области фазой первичной кристаллизации, вероятно, выступает твердый раствор (U,Zr)O_{2-x}, сокристаллизующийся с фазой на основе твердого раствора α -Zr(U)(O), который, в свою очередь, распадается в твердой фазе при охлаждении на α -Zr(U)(O) и U-Zr твердый раствор (рис. 3.36, области 1-2-1, 1-2-1-1). При этом определить количество твердого раствора (U,Zr)O_{2-x} по данным SEM/EDX весьма затруднительно в связи с отсутствием различия по контрасту с каплевидными включениями (см. рис. 3.38, область 4). Можно дать лишь субъективную оценку - ~3 об.% данной фазы по рассматриваемой области, в связи с чем, можно утверждать, что уход состава не будет значительным (рис. 3.42).

Наиболее легкоплавкой фазой в данной области является твердый раствор на основе U(Zr) (рис. 3.36, точки P1 и P2, табл.3.26). Измеренное содержание кислорода методом EDX в последней фазе вызывает сомнение, так как не согласуется с известными данными о фазовых равновесиях в системе U-O. Таким образом, если пренебречь растворенным Zr, который в принципе может послужить стабилизатором кислорода в рассматриваемой фазе, наиболее вероятно, что содержание кислорода в ней минимально.

Для оценки валового состава металлизированной составляющей расплава был проведен анализ зоны 1-2-1 (рис.3.36). Отношение фаз в ней определено как 42.14 об.% фазы на основе твердого раствора U(Zr) и 57.86 об.% фазы на основе α -Zr(U)(O) (который, в свою очередь, распадается в твердой фазе на U-Zr твердый раствор – 4.38 об.% и α -Zr(U)(O) – 95.62 об. %). Валовой состав металлизированной составляющей, рассчитанный методом SEM/плотность по зоне 1-2-1 без учета оксидированной составляющей, представлен в табл. 3.26 (область SQ^{metallized}). Рассчитать корректно валовой состав оксидированной фазы в связи с малостью размера для этой области не представляется возможным, однако можно подобный анализ провести для периферийной зоны в области 4 (рис.3.38).

Отношение каплевидных включений к металлизированной составляющей в области 4 по результатам обработки изображения (рис.3.38, 4b) составляет 25.06 на 74.9 об. %. В металлизированной составляющей фазы соотносятся как 60.46 об. % фазы на основе твердого раствора U(Zr) и 39.54 об. % фазы на основе α -Zr(U)(O) (который, в свою очередь, распадается в твердой фазе по данным обработки области 4-1-1b (рис.3.38) на U-Zr твердый раствор – 6.08 об. % и α -Zr(U)(O) – 93.92 об. %). Отношение зерен твердого раствора на основе α -Zr(U)(O) к твердым растворам на основе UO_2 -ZrO₂ как для окисированных капель, закристаллизованных в области 4b (рис.3.38), так и для капли 4-1-1b дает разницу в 0.5 об.%, что может служить доказательством представительности определения объемных отношений и позволяет взять среднюю величину для оценки – 32.22 к 67.78 об. %, соответственно. Отношение твердых растворов UO_2 -ZrO₂ составляет 27.32 об. % для твердого раствора, обогащенного UO_2 и 72.68 об. % для твердого раствора с меньшим содержанием UO_2 . Валовой состав металлизированной и окисированной составляющих, а также суммарный валовой состав зоны 4 (рис.3.38), рассчитанные методом SEM/плотность, представлены в табл. 3.28 (область $SQ^{metallized}$, $SQ^{oxidized}$, SQ^{calc}). Полученные оценочные данные нанесены на концентрационный треугольник и проведена коннода, точность положения которой определяется в большей степени содержанием кислорода и исходных данных о катионном соотношении в сосуществующих фазах, а также приписываемыми рассматриваемым фазам значениями плотности. Природа возникновения эффекта расслаивания в периферийной зоне вероятнее всего связана с эффектом вторичного расслаивания металлизированной фазы в процессе охлаждения расплава до достижения монотектической температуры. При этом валовой состав области 4 (рис.3.38) должен быть близок по составу к металлизированной фазе, существующей в равновесии с окисированной при температуре, откуда была произведена закалка, что позволяет оценить положение конноды при температуре закалки. Таким образом, коннода, построенная на основании данных о верхней составляющей слитка (SQ^{calc} табл.3.23) и данных о валовом составе области 4 (табл.3.28, SQ^{calc}) соответствует температуре, от которой проводилась закалка. Корректно оценить состав системы, как было указано ранее, не представляется возможным. Схема, иллюстрирующая природу вторичного расслаивания, приведена на рис. 3.43.

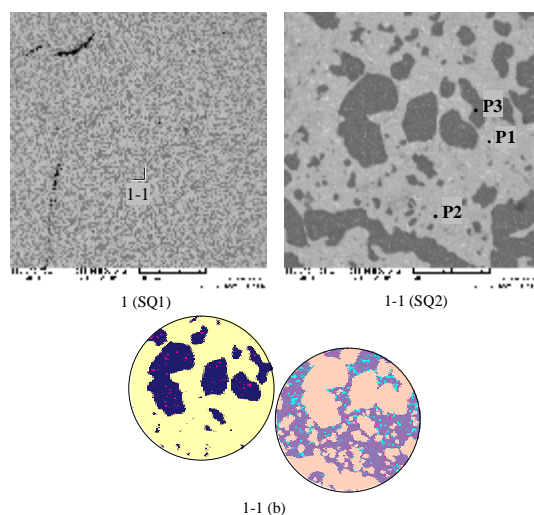


Рис. 3.31. Микрофотографии области 1 слитка COR37

Табл. 3.23. Данные EDX анализа области 1

№		U	Zr	O
SQ1	масс.%	58.16	30.49	11.35
	мол.%	18.97	25.94	55.09

	МОЛ. %	42.23	57.77	
SQ1^{calc}	масс. %	64.95	24.61	10.45
	МОЛ. %	22.82	22.56	54.62
	МОЛ. %	50.29	49.71	
SQ2	масс. %	58.89	30.75	10.36
	МОЛ. %	20.08	27.36	52.55
	МОЛ. %	42.33	57.67	
P1	масс. %	89.26	1.32	9.42
	МОЛ. %	38.33	1.48	60.2
	МОЛ. %	96.29	3.71	
P2	масс. %	84.69	3.39	11.92
	МОЛ. %	31.26	3.26	65.47
	МОЛ. %	90.55	9.45	
P3	масс. %	9.00	84.19	6.81
	МОЛ. %	2.73	66.58	30.69
	МОЛ. %	3.94	96.06	

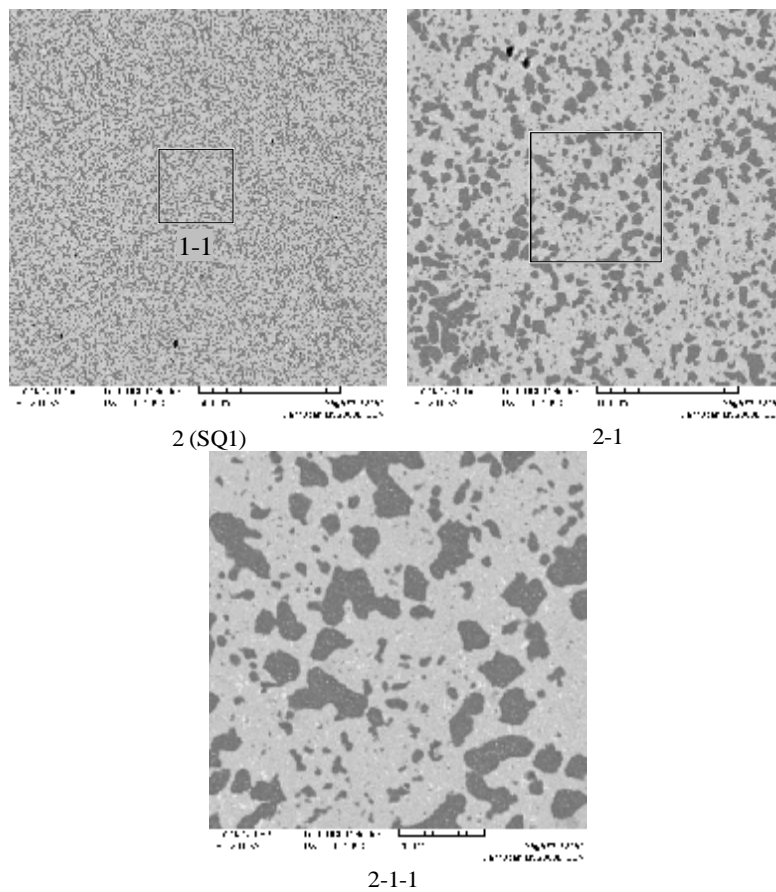
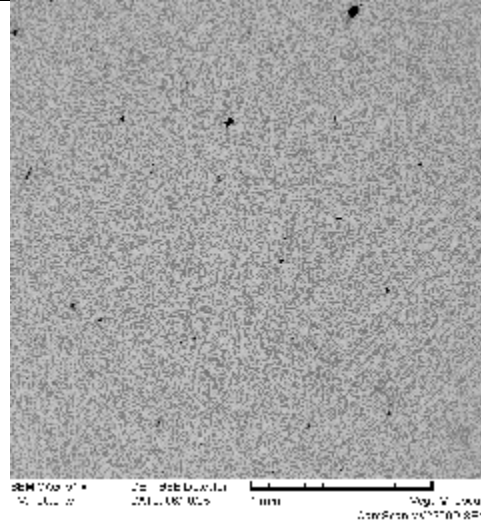


Рис.3.32. Микрофотографии области 2 слитка CORD37

Табл. 3.24. Данные EDX анализа области 2

№		U	Zr	O
SQ1	масс. %	60.12	28.34	11.54
	мол. %	19.67	24.19	56.14
	мол. % MeO _x	44.85	55.15	

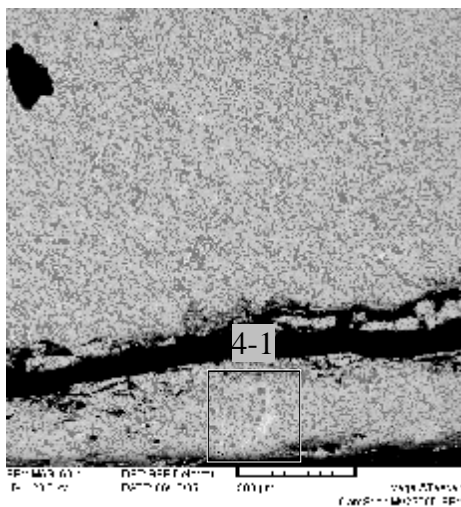


3 (SQ1)

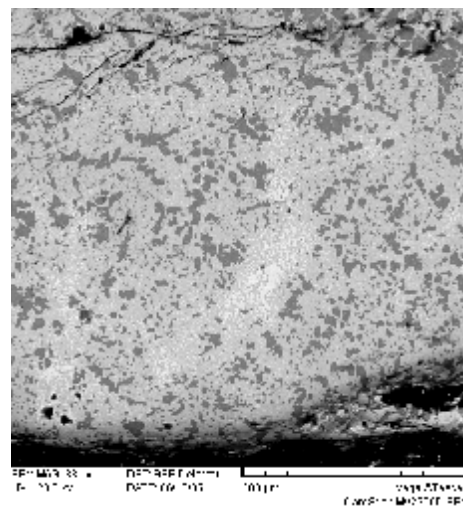
Рис.3.33. Микрофотографии области 3 слитка CORD37

Табл. 3.25. Данные EDX анализа области 3

№		U	Zr	O
SQ1	масс. %	58.23	30.26	11.5
	Мол. %	18.89	25.61	55.5
	Мол. %	42.44	57.56	



4



4-1

Рис. 3.34. Микрофотографии области 4 слитка CORD37

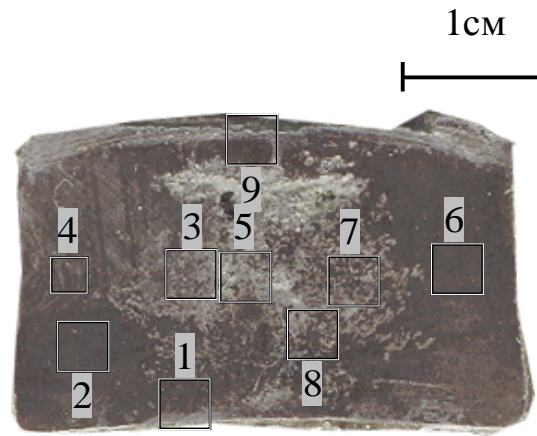
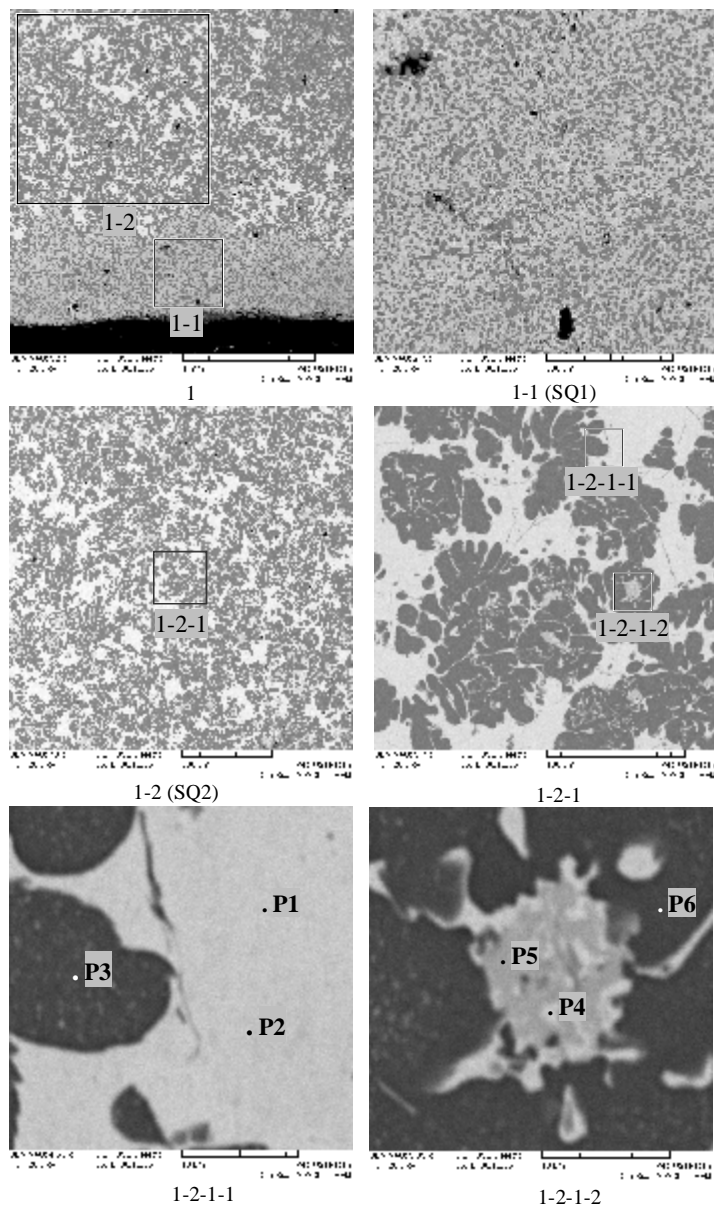
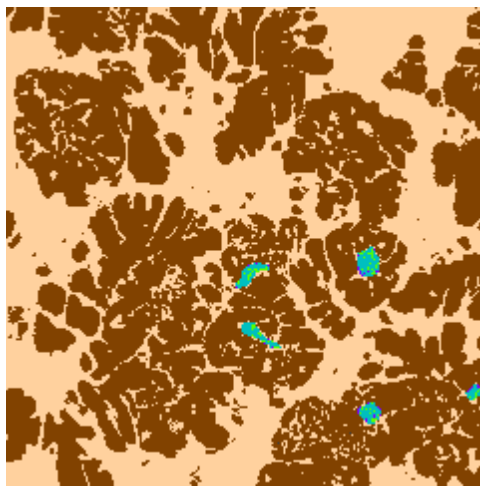
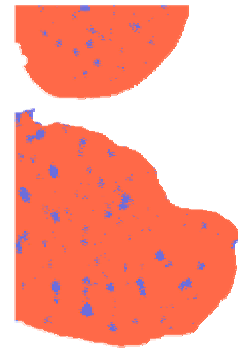


Рис.3.35. Изображение нижней части продольного сечения слитка с помеченными для SEM/EDX исследования областями, эксперимент CORD37





1-2-1 (b)



1-2-1-1 (b)

Рис. 3.36. Микрофотографии области 1 нижнего слоя слитка CORD37

Табл. 3.26. Данные EDX анализа области 1

	№	U	Zr	O
SQ1	масс. %	57.83	32.17	10.00
	мол. %	19.90	28.89	51.21
	мол. % MeO _x	40.79	59.21	
SQ2	масс. %	51.47	41.29	7.24
	мол. %	19.29	40.37	40.34
	мол. % MeO _x	32.33	67.67	
SQ ^{metallized}	масс. %	66.35	31.91	1.74
	мол. %	37.80	47.43	14.77
	мол. % MeO _x	44.35	55.65	
P1	масс. %	89.84	2.85	7.31
	мол. %	43.6	3.61	52.8
	мол. % MeO _x	92.36	7.64	
P2	масс. %	90.35	2.76	6.90
	мол. %	45.14	3.59	51.27
	мол. % MeO _x	92.63	7.37	
P3	масс. %	5.53	88.36	6.11
	мол. %	1.69	70.51	27.79
	мол. % MeO _x	2.34	97.66	
P4	масс. %	90.68	1.00	8.32
	мол. %	41.77	1.20	57.03
	мол. % MeO _x	97.20	2.80	
P5	масс. %	87.74	2.38	9.88
	мол. %	36.42	2.58	61.00
	мол. % MeO _x	93.38	6.62	
P6	масс. %	6.03	86.91	7.06
	мол. %	1.78	67.12	31.09
	мол. % MeO _x	2.59	97.41	

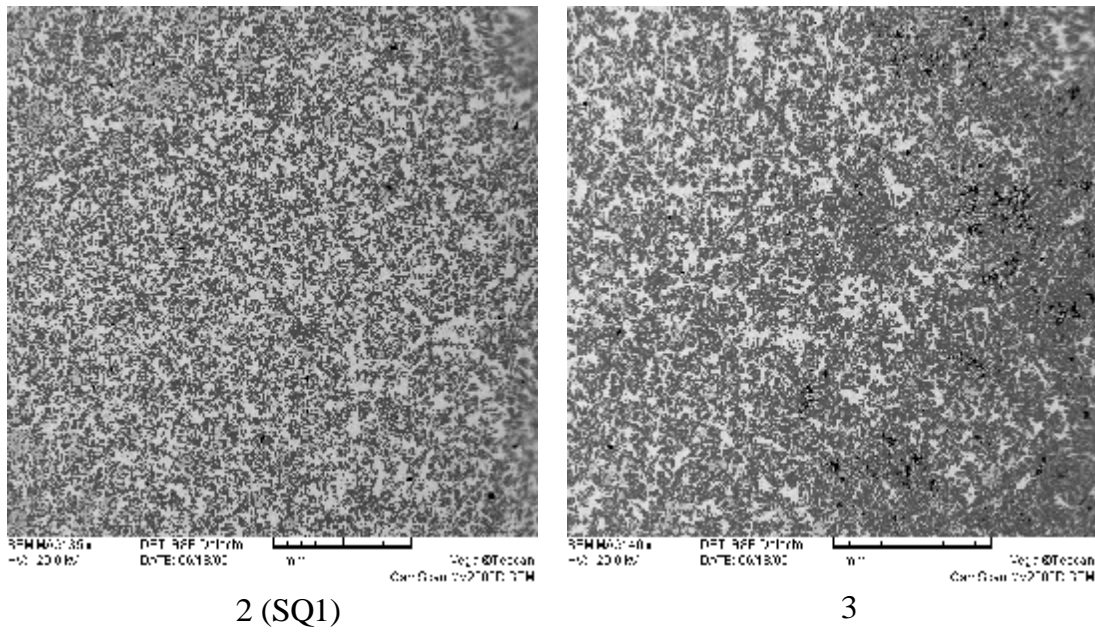


Рис.3.37. Микрофотографии областей 2 и 3 нижнего слоя слитка CORD37

Табл. 3.27. Данные EDX анализа области 2

	N₂	U	Zr	O
SQ1	масс. %	56.01	36.49	7.5
	мол. %	21.31	36.22	42.47
	мол. % MeO _x	37.04	62.96	

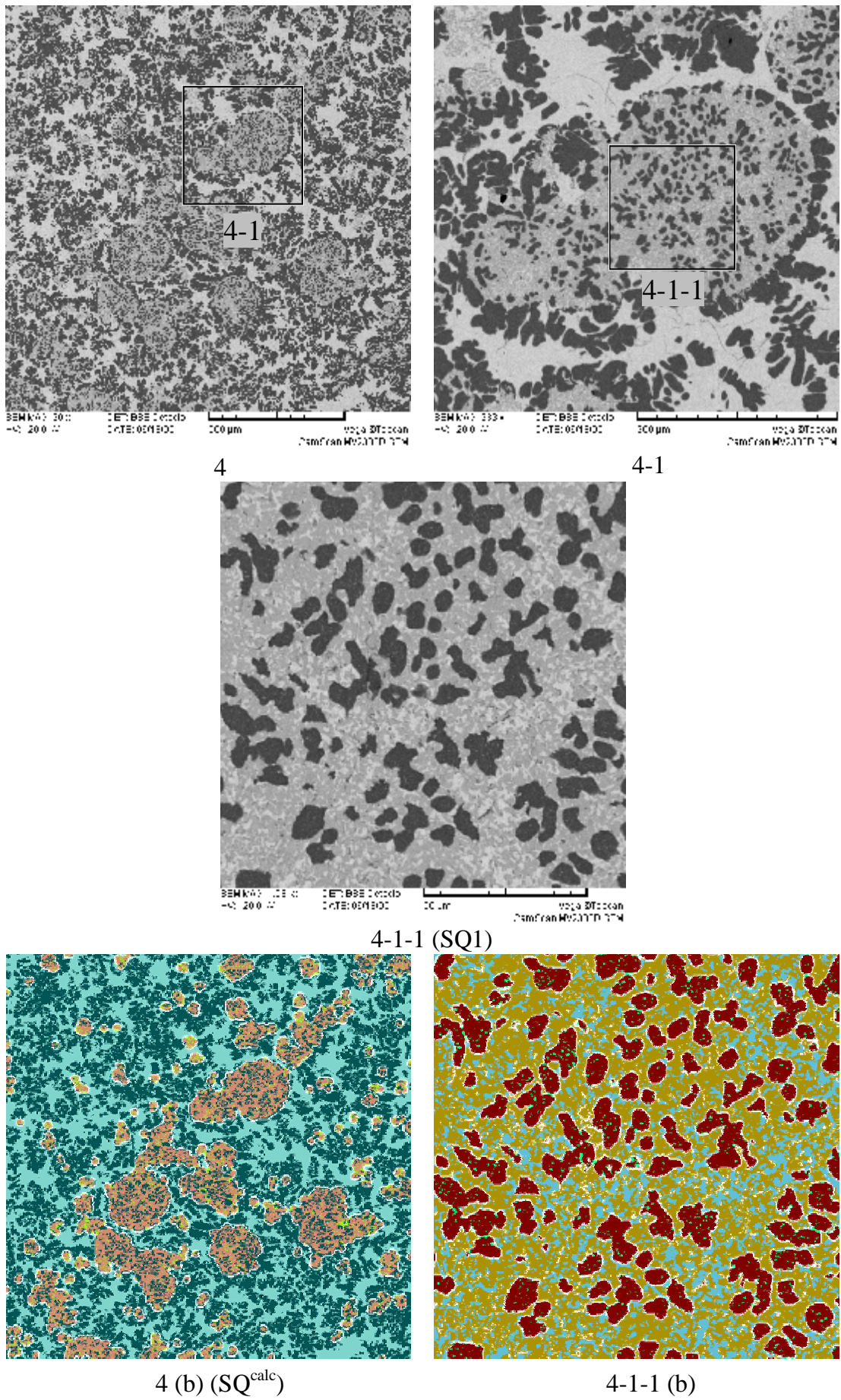


Рис.3.38. Микрофотографии области 4 нижнего слоя слитка CORD37

Табл. 3.28. Данные EDX анализа области 4

№		U	Zr	O
SQ1	масс. %	64.08	26.41	9.50
	мол. %	23.35	25.12	51.53
	мол. %	48.18	51.82	
SQ ^{metallized}	масс. %	64.53	33.65	1.83
	мол. %	35.95	48.91	15.13
	мол. %	42.36	57.64	
SQ ^{oxidized}	масс. %	67.90	21.66	10.44
	мол. %	24.27	20.2	55.53
	мол. %	54.58	45.42	
SQ ^{calc}	масс. %	65.27	31.01	3.71
	мол. %	32.40	40.17	27.43
	мол. %	44.65	55.35	

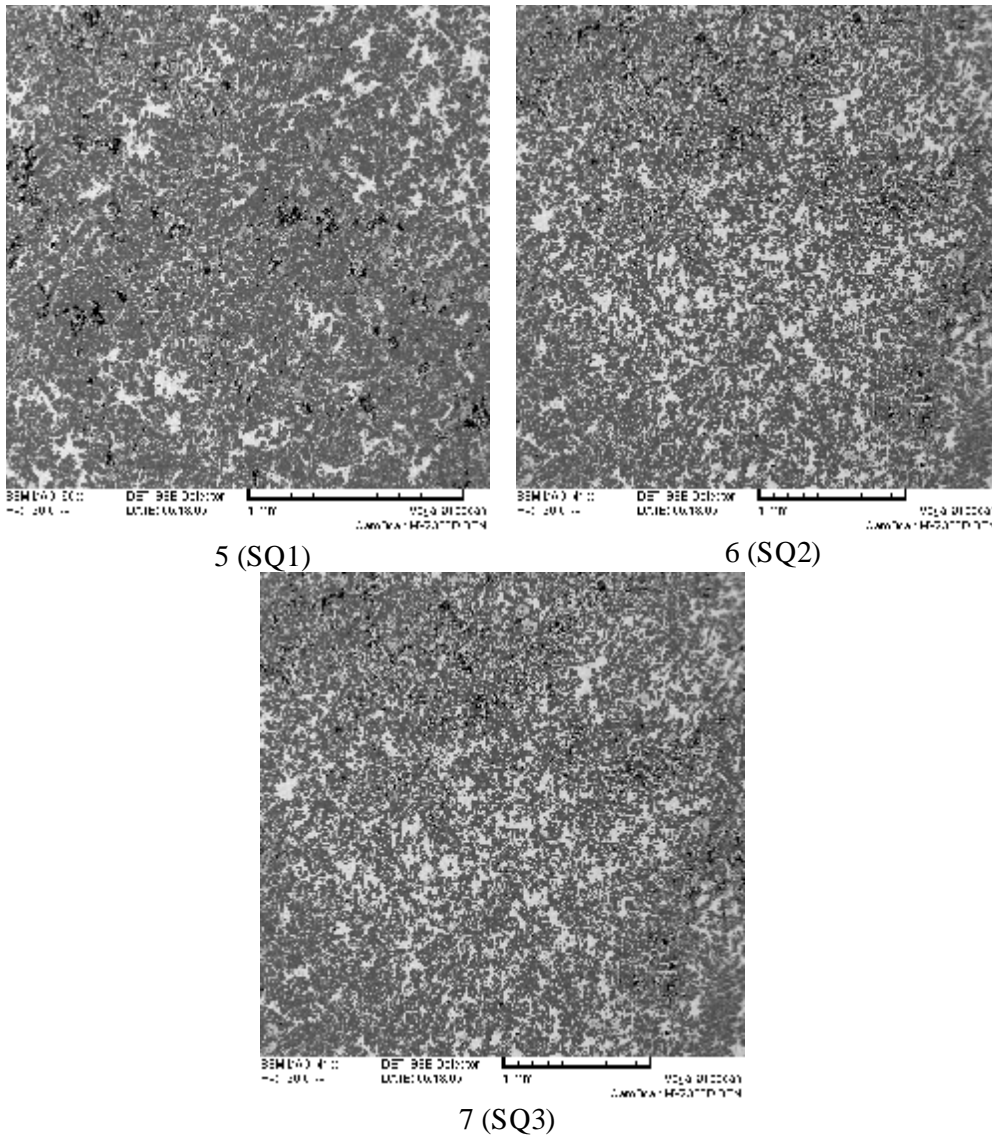


Рис. 3.39. Микрофотографии областей 5-7 нижнего слоя слитка CORD37

Табл. 3.29. Данные EDX анализа областей 5-7

№		U	Zr	O
SQ1	масс. %	40.44	52.34	7.23
	мол. %	14.21	48.00	37.79
	мол. % MeO _x	22.84	77.16	
SQ2	масс. %	50.97	42.11	6.92
	мол. %	19.33	41.66	39.01
	мол. % MeO _x	31.69	68.31	
SQ3	масс. %	45.56	47.64	6.80
	мол. %	16.81	45.86	37.33
	мол. % MeO _x	26.82	73.18	

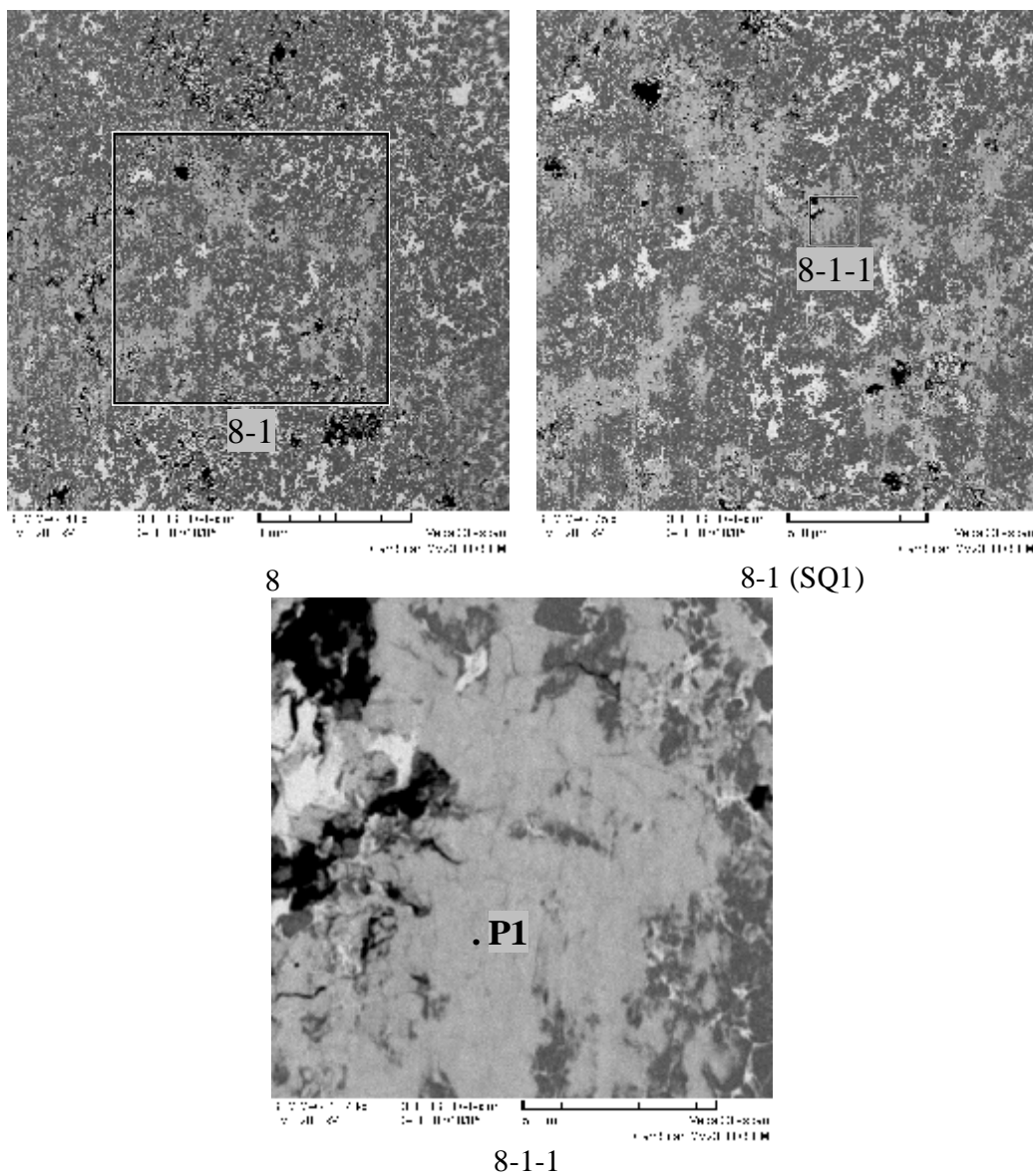


Рис. 3.40. Микрофотографии области 8 нижнего слоя слитка CORD37

Табл. 3.30. Данные EDX анализа области 8

№		U	Zr	O
SQ1	масс. %	43.38	48.96	7.67
	мол. %	15.21	44.79	40
	мол. % MeO _x	25.35	74.65	
P1	масс. %	74.24	13.72	12.05
	мол. %	25.66	12.37	61.97
	мол. % MeO _x	67.47	32.53	

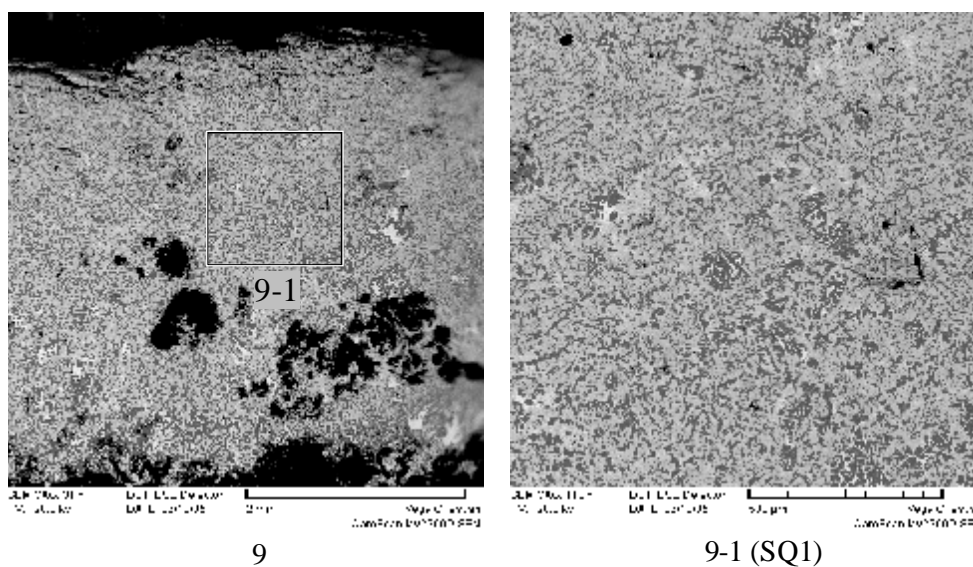


Рис. 3.41. Микрофотографии области 9 нижнего слоя слитка CORD37

Табл. 3.31. Данные EDX анализа области 9

№		U	Zr	O
SQ1	масс. %	62.21	27.24	10.55
	мол. %	21.43	24.48	54.09
	мол. % MeO _x	46.68	53.32	

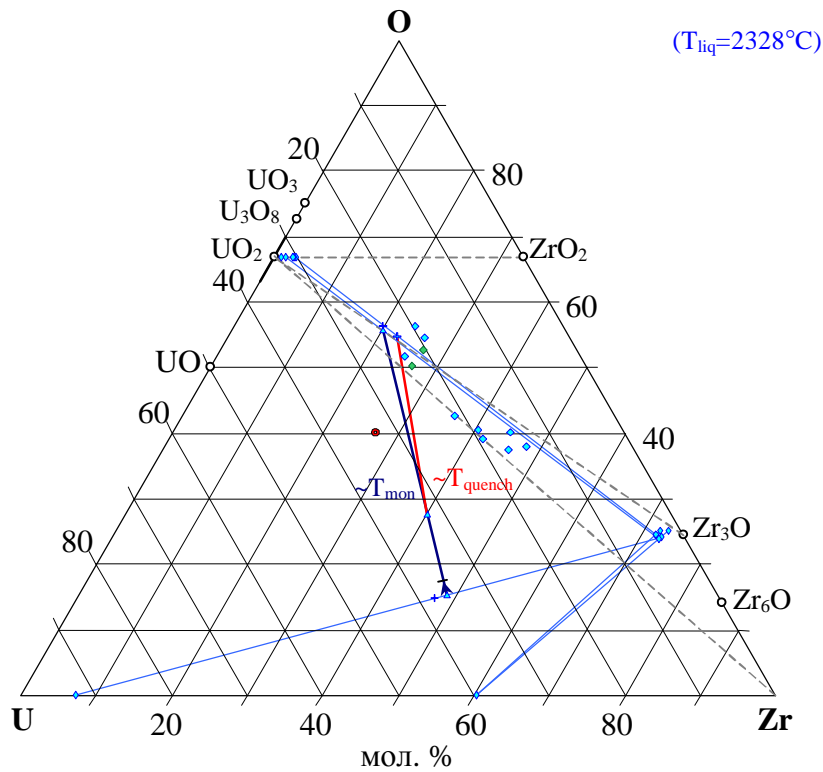


Рис. 3.42. Результаты эксперимента CORD37:

⊙ - состав композиции, ◇ - SEM/EDX, + - SEM/плотность, ◊ - рассчитанные методом SEM/плотность линии распада образующихся в системе твердых растворов, △ - концы коннод, вычисленные на основании данных SEM/EDX/плотность и данных о растворимости кислорода в U и Zr в области 4.

Синий цвет – анализ слитка, зеленый цвет – анализ проб расплава.

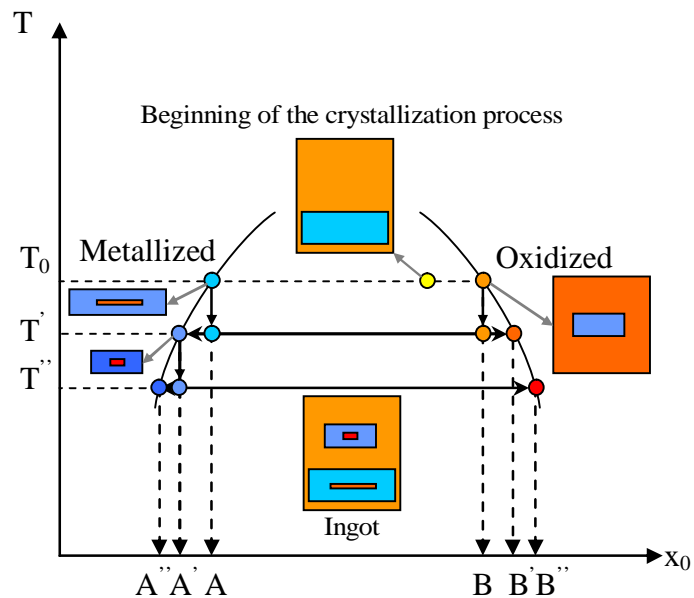


Рис. 3.43. Схема, поясняющая природу вторичного расслаивания

T_0 – температура расплава, T' – температура расплава перед началом кристаллизации; A и B – состав металлического и оксидного расплава в процессе плавки, соответственно; A' и B' – состав металлического и оксидного расплава при температуре T' , соответственно, A'' и B'' – состав металлического и оксидного расплава при температуре T''

Эксперимент CORD41

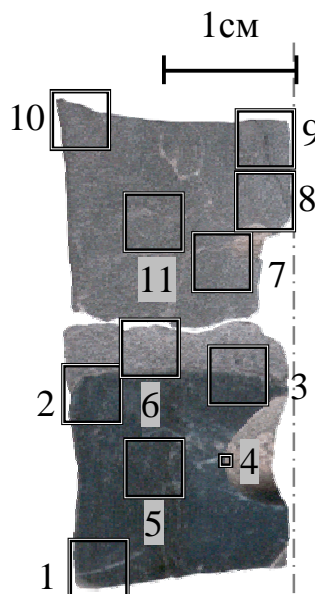


Рис. 3.44. Половина продольного разреза слитка эксперимента CORD41 с помеченными для SEM/EDX исследования областями

Фотография продольного разреза слитка эксперимента CORD41 показывает, что он состоит из двух частей. Верхняя - матовая часть слитка – однородна по всей поверхности шлифа, в то время как в нижней части можно выделить два слоя – матовый, шириной около 3 мм и слой с металлическим блеском (рис. 3.44).

Анализ данного аншлифа проводился на приборе АВТ-55, оснащенным микронзондовой приставкой, нечувствительной к легким элементам.

По результатам анализа можно предположить, что в расплаве сосуществовали два слоя верхний (легкий) оксидированный и нижний (тяжелый) металлизированный. В дальнейшем описании – оксидный и металлический слой.

При охлаждении и кристаллизации этих слоев была сформирована слоистая макроструктура с границей раздела. На расстоянии примерно 2 мм от границы раздела как в оксидном, так и в металлическом слоях зафиксированы металлические и оксидные капли соответственно. Эти капли, по-видимому, являются вторичными выделениями при охлаждении каждого из слоев жидкостей, нагретых, по данным пирометрических измерений поверхности ванны расплава, на 160°C выше температуры монотектики. Концентрирование этих капель у границы, возможно, происходит по причине больших различий в плотности капель и матричной жидкости. Не исключены также, и эффекты конвективной неустойчивости границы раздела двух слоев в виду активного перемешивания расплавов при ИПХТ, и, как следствие, проникновение капель одной жидкости в другую.

Микроструктура, характерная для нижней части металлического слоя, представлена на рис. 3.45 и 3.49. Здесь наблюдается незначительная пористость. Базируясь на известных данных о фазовых равновесиях в системе U-O (рис. 1.14-1.16), можно с достаточной степенью вероятности утверждать, что основную площадь занимает фаза на основе U (табл. 3.32, P1; табл. 3.35, P1; табл. 3.36, P1). Остальные две дендритно закристаллизованные фазы представляют собой твердый раствор на основе UO_2 с небольшой концентрацией ZrO_2 (табл. 3.32, P2) и примесную фазу на основе ZrO_2 (табл. 3.32, P3-P5).

Анализ изображений по площадям 1-1b, 5b и 5-1b (рис. 3.45 и 3.49) позволяет получить усредненную оценку объемных отношений сосуществующих фаз: пористость –

0.28 об. %, примесная фаза на основе ZrO_2 – 0.75 об. %, фаза первичной кристаллизации на основе UO_2 – 4.57 об. %, фаза на основе U – 94.41 об. %. Расчет состава методом SEM/плотность для данной композиции приведен в табл. 3.35, $SQ1^{calc}$.

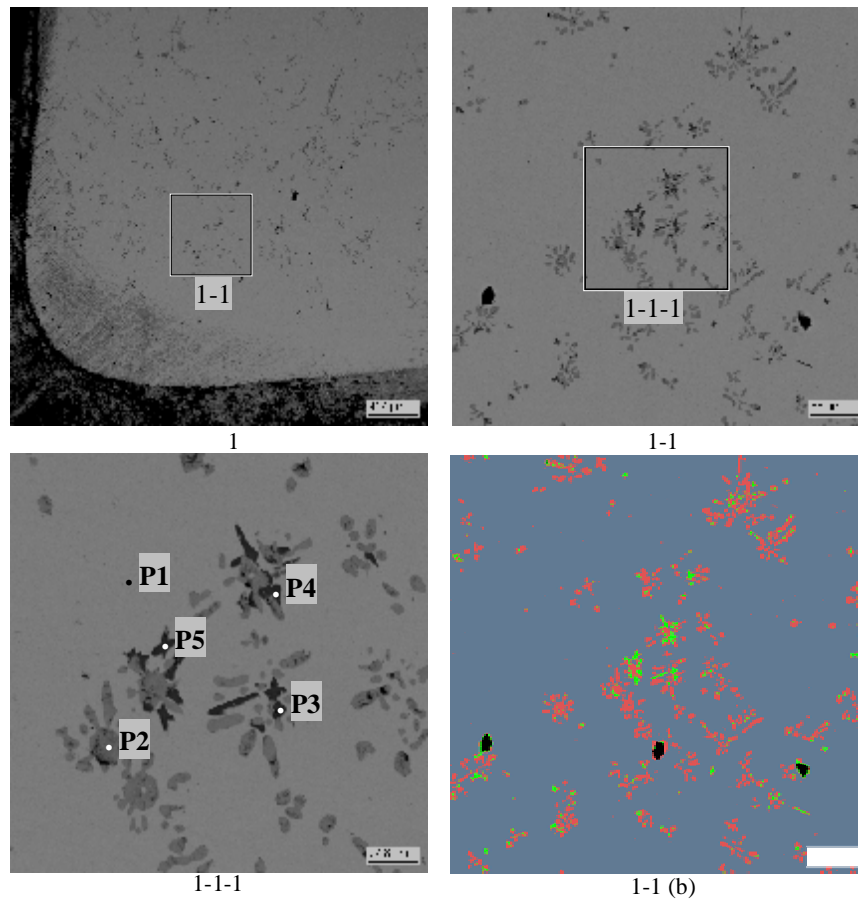


Рис. 3.45. Микрофотографии области 1 нижнего слоя слитка CORD41

Табл. 3.32. Данные EDX анализа области 1

№		U	Zr	~O
P1	масс. %	96.86	-	3.14
	мол. %	67.49	-	32.51
	мол. % MeOx	100	-	
P2	масс. %	81.79	0.39	17.82
	мол. %	23.51	0.29	76.20
	мол. % MeOx	98.76	1.24	
P3	масс. %	24.97	50.68	24.35
	мол. %	4.81	25.46	69.74
	мол. % MeOx	15.88	84.12	
P4	масс. %	27.10	47.52	25.37
	мол. %	5.13	23.46	71.41
	мол. % MeOx	17.94	82.06	
P5	масс. %	24.69	51.62	23.69
	мол. %	4.82	26.32	68.86
	мол. % MeOx	15.49	84.51	

Микроструктура верхней части металлического слоя представлена на рис.3.46, 3.47 и 3.48 областями 2-4 слитка. Данные области интересны для анализа присутствием капель второй (оксидной) жидкости. Для получения более полной информации об этих областях помимо EDX анализа был использован волно-дисперсионный анализ (WDX), проведенный на установке фирмы Camebax (ФТИ им. Иоффе, руководитель группы – М.А.Заморянская).

Калибровка осуществлялась по фазе на основе U. Кислород определялся по дефициту массы. Прибор оснащен системой автоматической стабилизации тока, что обеспечивает хорошую сходимость результатов. Точность определения содержания элементов – 2 отн. %. Позиционирование осуществлялось с помощью оптического микроскопа.

Матричная фаза и фаза внутри округлых оксидных включений в оптическом микроскопе голубая с характерным металлическим блеском (U), округлые оксидные капли желтого цвета. Следует обратить внимание на то обстоятельство, что дендриты на основе UO_2 оптически неотличимы от матричной фазы. Вероятно, различие в оптических свойствах оксидных глобул и дендритно закристаллизованной фазы первичной кристаллизации связано с присутствием в глобулах равномерно распределенных центров другой фазы. В матричной фазе U также видны белесые кристаллы примесной фазы – ZrO_2 (рис.3.46-3.48).

В табл. 3.34 представлены статистически обработанные данные WDX анализа области 2.

На основании данных WDX анализа можно заключить, что состав металлической жидкости (без учета оксидных глобул) близок к составу области SQ1 (рис. 3.47a). Содержание кислорода в данной области (при нормировании на U и O) составляет около 13.51 ат. %. Поскольку дендриты оптически не видны и в связи с этим точность позиционирования невелика, оценить общую погрешность представляется затруднительным. Можно лишь предположить, что она заведомо больше погрешности измерения, которая составляет 5 мол. %.

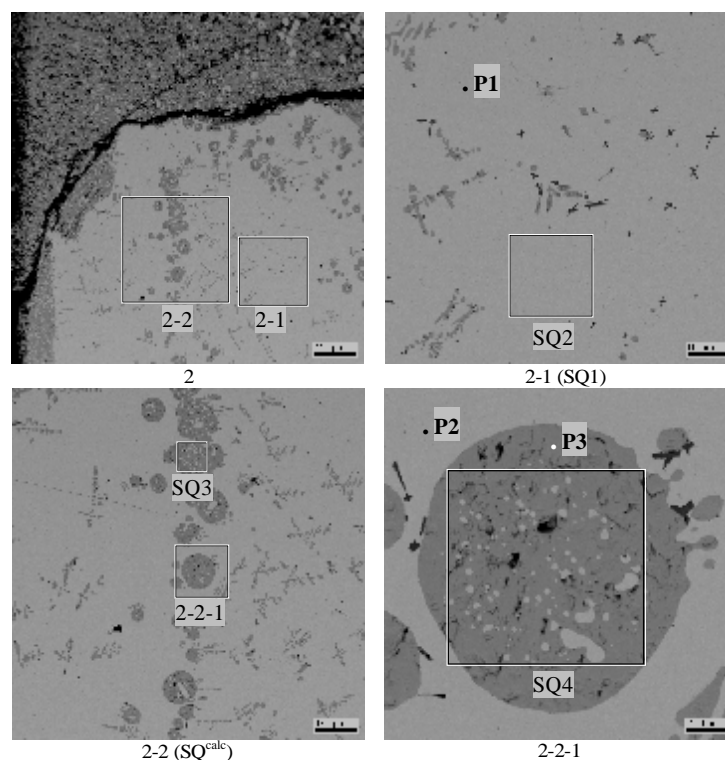


Рис. 3.46. Микрофотографии области 2 нижнего слоя слитка CORD41

Табл. 3.33. Данные EDX анализа области 2

	№	U	Zr	~O
SQ1	масс. %	97.56	0.43	2.02
	мол. %	75.81	0.87	23.33
	мол. % MeOx	98.87	1.13	
SQ2	масс. %	98.96	-	1.04
	мол. %	86.47	-	13.53
	мол. % MeOx	100	-	
SQ3	масс. %	88.68	0.77	10.55
	мол. %	35.81	0.81	63.38
	мол. % MeOx	97.79	2.21	
SQ4	масс. %	86.10	0.76	13.14
	мол. %	30.35	0.70	68.95
	мол. % MeOx	97.75	2.25	
P1	масс. %	98.63	-	1.37
	мол. %	82.87	-	17.13
	мол. % MeOx	100	-	
P2	масс. %	99.04	-	0.96
	мол. %	87.44	-	12.56
	мол. % MeOx	100	-	
P3	масс. %	86.94	0.72	6.32
	мол. %	47.53	1.03	51.44
	мол. % MeOx	97.88	2.12	

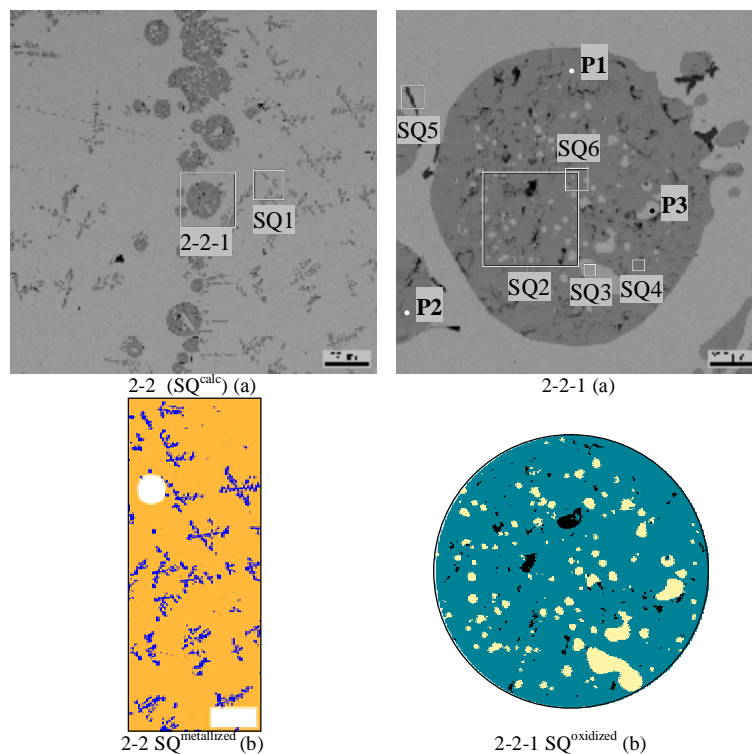


Рис. 3.47. Микрофотографии области 2-2 с помеченными для WDX исследования областями (а) и сведенные по контрасту для анализа методом SEM/плотность (б)

Табл. 3.34. Данные WDX анализа области 2-2 и SEM/плотность области 2

№		U	Zr	~O	Комментарии
SQ1	масс.%	97.94	0.72	1.34	5 измерений, погр. изм. по U 3.7 масс.% (около 5 мол.%) – за счет невидимости дендритов
	мол.%	81.78	1.57	16.65	
	мол.% MeOx	98.12	1.88		
SQ2	масс.%	86.98	1.42	11.60	5 измерений, погр.изм. по U 0.06 масс.% – тут сказывается высокая равномерно распределенная пористость, частично дефицит скомпенсирован фазой на основе U. Эти данные – не ориентир и корректно обсчитать их невозможно
	мол.%	33.04	1.41	65.55	
	мол.% MeOx	95.91	4.09		
SQ3	масс.%	98.99	1.01	-	2 измерения, погр.изм. по U 0.3 масс.% разница с точкой P3 связана с неограниченной растворимостью в U-Zr
	мол.%	97.41	2.59	-	
SQ4	масс.%	87.01	1.32	11.67	4 измерения, погр.изм. по U 0.6 масс.% – также сказывается рыхлость и пористость структуры
	мол.%	32.95	1.30	65.75	
	мол.% MeOx	96.19	3.81		
SQ5	масс.%	98.13	0.76	1.11	2 измерения, погр.изм. по U 0.7 масс.% – чуть большее содержание Zr, чем в SQ1. Меньшее количество кислорода, вероятно из за меньшей площади съемки -> меньшей дефектности поверхности
	мол.%	84.14	1.70	14.16	
	мол.% MeOx	98.02	1.98		
SQ6	масс.%	87.19	1.34	11.47	4 измерения, погр.изм. по U 0.6 масс.%. Хорошее согласование с SQ2, те же проблемы.
	мол.%	33.36	1.34	65.30	
	мол.% MeOx	96.14	3.86		

SQ^{calc}	масс.%	99.26	-	0.74	обработка по площадям 2 и 2-2
	мол.%	90.02	-	9.98	
	мол. % MeOx	100	-		
SQ^{metallized}	масс.%	99.59	-	0.41	Обработка по 3 площадям 2, 2-2 и 2-2b
	мол.%	94.25	-	5.75	
	мол. % MeOx	100	-		
SQ^{oxidized}	масс.%	90.51	-	9.49	Обработка по 2 площадям 2-2 и 2-2-1b
	мол.%	39.05	-	60.95	
	мол. % MeOx		-		
P1	масс.%	88.45	1.14	10.41	6 измерений, погр.изм. по U 0.94 масс.%
	мол.%	35.91	1.21	62.88	
	мол.%	96.75	3.25		
P2	масс.%	88.59	0.78	10.63	5 измерений, погр.изм. по U 0.34 масс.%
	мол.%	35.61	0.82	63.57	
	мол.%	97.75	2.25		
P3	масс.%	99.23	0.77	-	3 измерения, погр.изм. по U 0.38 масс.%
	мол.%	98.02	1.98	-	

Примечание – составы в таблице представлены, как средняя величина. Количество измерений дано в примечании.

Помимо WDX исследования для области 2 выполнен расчет состава металлической жидкости по объемным долям сосуществующих фаз в предположении, что одна фаза – чистый U, а вторая – UO_2 . Общий состав металлизированной жидкости (с учетом оксидных глобул) можно оценить на основании анализа изображений областей 2 и 2-2: U – 89.11 об.%, UO_2 – 10.29 об.%, пористость - 0.61 об.%. Расчетный состав – SQ^{calc} приведен в табл. 3.34. Состав металлизированной жидкости (без учета оксидных глобул) оценен на основании анализа изображений областей 2, 2-2 и 2-2b: U – 93.93 об.%, UO_2 – 5.82 об.%, пористость - 0.25 об.%. Расчетный состав – $SQ^{metallized}$ также приведен в табл. 3.34.

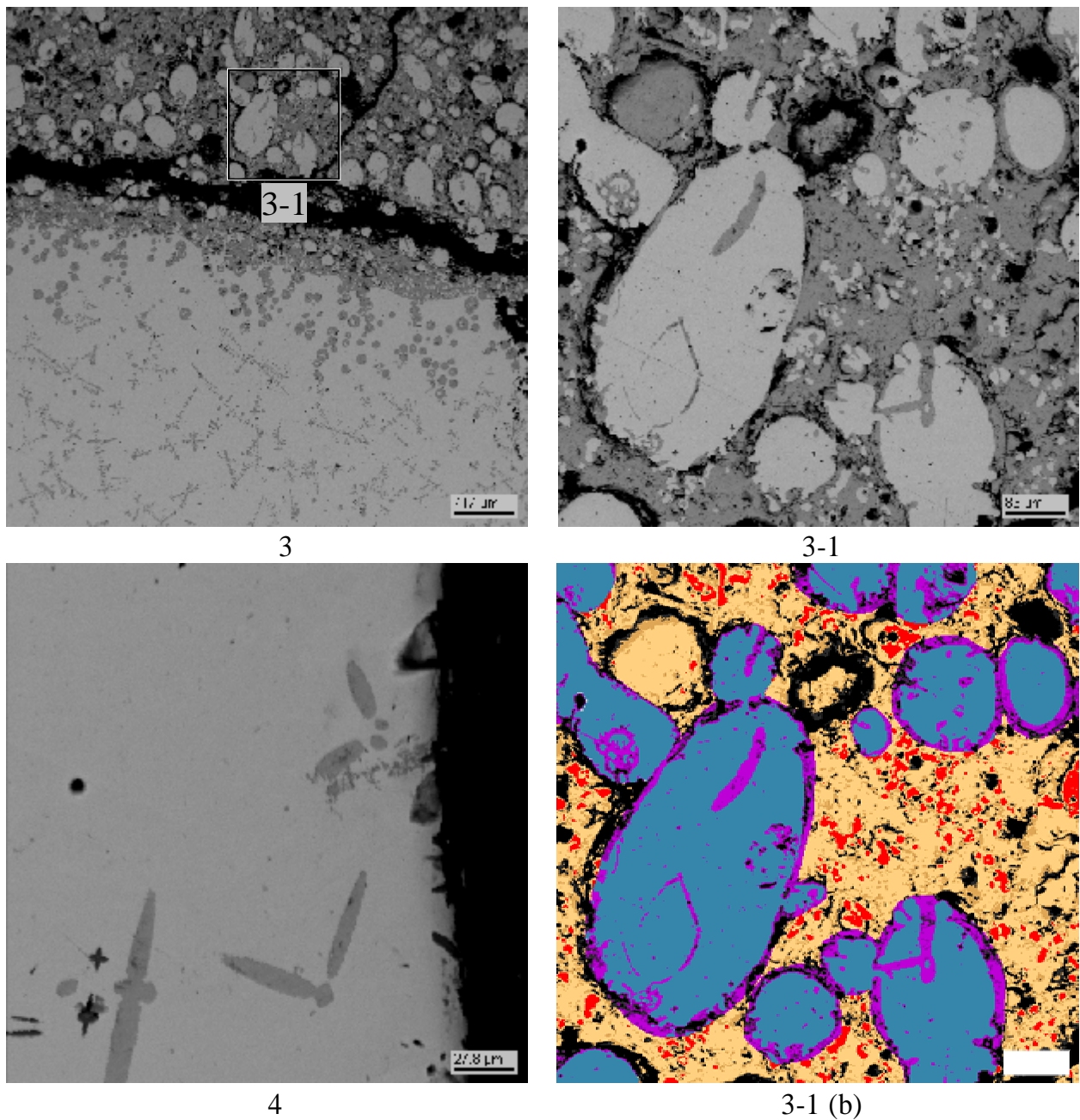


Рис. 3.48. Микрофотографии областей 3 и 4 нижнего слоя слитка CORD41

Состав металлических глобул расположенных в оксидной матрице был так же проанализирован по анализу изображений областей 3 и 6 (рис. 3.48 и 3.50). Общий состав металлических глобул представлен в табл. 3.36 $SQ^{\text{metallized}}$.

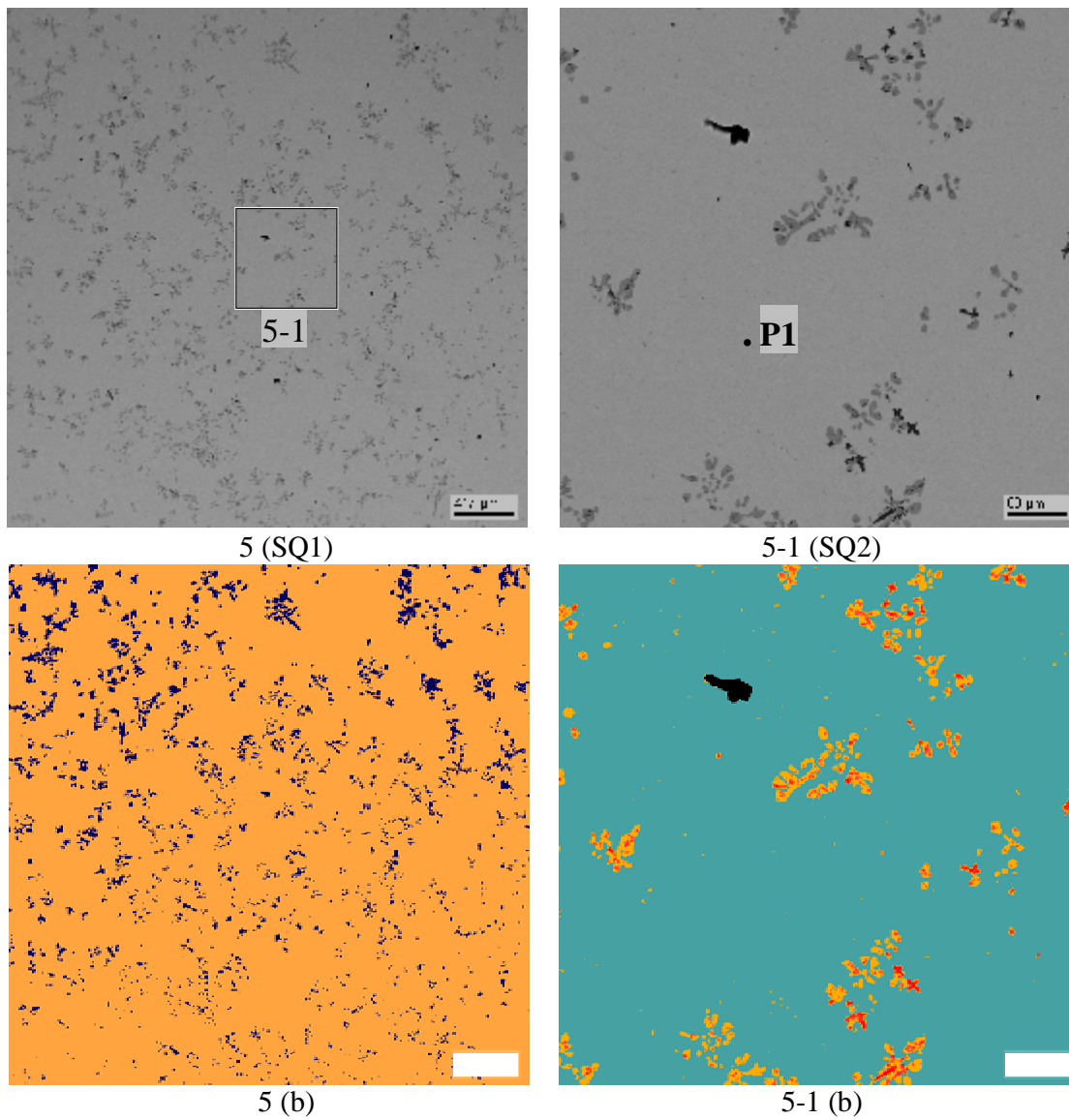


Рис. 3.49. Микрофотографии области 5 нижнего слоя слитка CORD41

Таблица 3.35. Данные EDX анализа области 5

		№	U	Zr	~O
SQ1	масс. %		88.84	0.28	10.87
	мол. %		35.34	0.29	64.36
	мол. % MeOx		99.17	0.83	
SQ1 ^{calc}	масс. %		99.68	-	0.32
	мол. %		95.42	-	4.58
	мол. % MeOx		100	-	
SQ2	масс. %		97.32	0.23	2.45
	мол. %		72.43	0.45	27.12
	мол. % MeOx		99.38	0.62	
P1	масс. %		98.28	-	1.72
	мол. %		79.29	-	20.71
	мол. % MeOx		100	-	

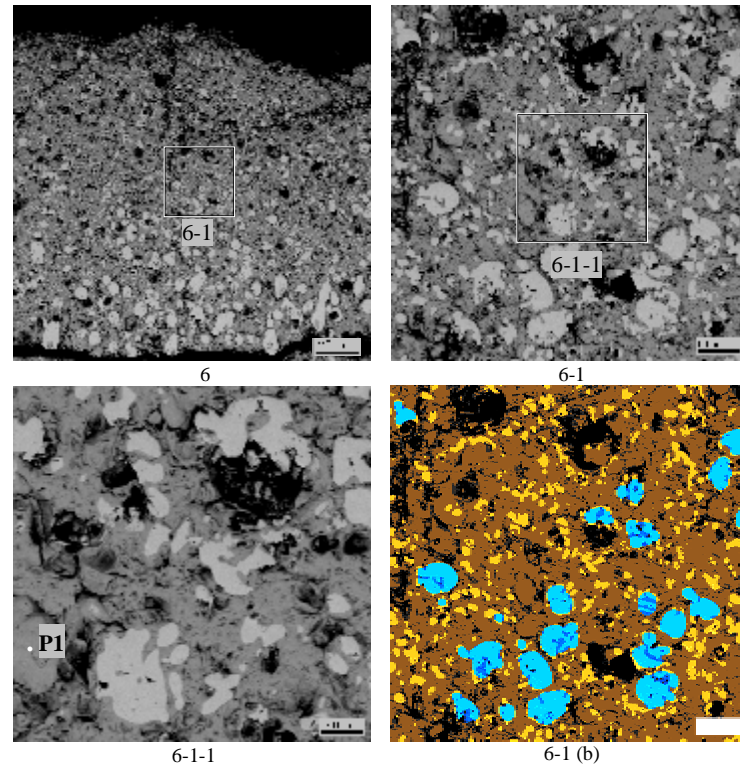


Рис. 3.50. Микрофотографии области 6 нижнего слоя слитка CORD41

Таблица 3.36. Данные EDX анализа области 6 и анализа методом SEM/плотность областей 6 и 3

	№	U	Zr	~O
P1	масс. %	84.60	0.32	15.08
	мол. %	27.31	0.27	72.42
	мол. % MeOx	99.02	0.98	
SQ ^{calc}	масс. %	92.32	-	7.68
	мол. %	44.69	-	55.31
SQ ^{metallized}	масс. %	99.00	-	1.00
	мол. %	86.99	-	13.01
SQ ^{oxidized}	масс. %	90.65	-	9.35
	мол. %	39.44	-	60.56

Микроструктура оксидного слоя представлена на рис. 3.48, 3.50, 3.51-3.55. Оксидная жидкость является в данной системе более тугоплавкой. По достижении температуры монотектики (температура закалки несколько выше температуры монотектики) в результате монотектической реакции оксидная жидкость распадается на диоксид урана и металлическую жидкость, обогащенную ураном ($L_2=UO_{2-x} + L_1$). Основную площадь занимает фаза UO_2 , в матрице которой расположены включения металлического U, что подтверждает монотектический характер кристаллизации. Следует отметить значительную пористость данного слоя. Микроструктура оксидных глобул, расположенных в металлической матрице, соответствует микроструктуре оксидного слоя.

Общий состав оксидированной жидкости можно оценить на основании анализа изображений областей 7-11. Результаты анализа представлены в табл. 3.39 (SQ^{calc}). Помимо этого, был выполнен анализ граничной области между оксидом и металлом. Общий состав оксидированной жидкости с учетом и без учета металлических глобул по

анализу изображений областей 3 и 6 (рис. 3.48, 3.50) методом SEM/плотность, представлен в табл. 3.36 (SQ^{calc} , и $SQ^{oxidized}$, соответственно). Состав окисленной жидкости был так же оценен по составу глобулы 2-2-1b и глобул области 2-2 (рис.3.47): U – 12.34 об.%, UO_2 – 86.29 об.%, пористость - 1.37 об.%. Расчетный состав $SQ^{oxidized}$ приведен в табл. 3.34. По данным WDX исследования для области 2 содержание кислорода в оксидной глобуле не превышает 62.6 ат.%, поскольку пористость данной области приводит к увеличению дефицита массы (рис.3.47, табл.3.34, SQ_2 и SQ_6).

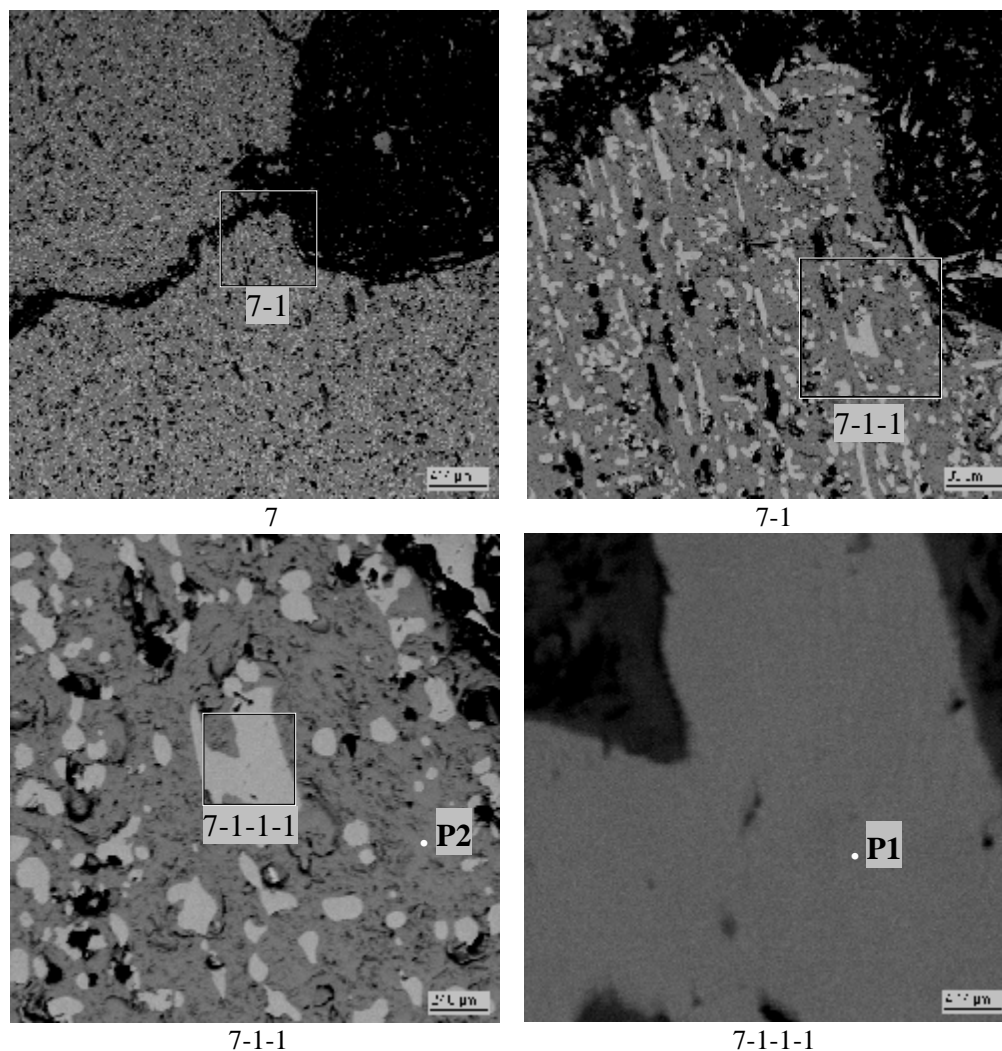


Рис. 3.51. Микрофотографии области 7 слитка CORD41

Таблица 3.37. Данные EDX анализа области 7

		Nb	U	Zr	~O
P1	масс.%		98.26	0.70	1.05
	мол.%		84.97	1.57	13.46
	мол.% MeOx		98.18	1.82	
P2	масс.%		85.72	0.48	13.80
	мол.%		29.33	0.43	70.24
	мол.% MeOx		98.55	1.45	

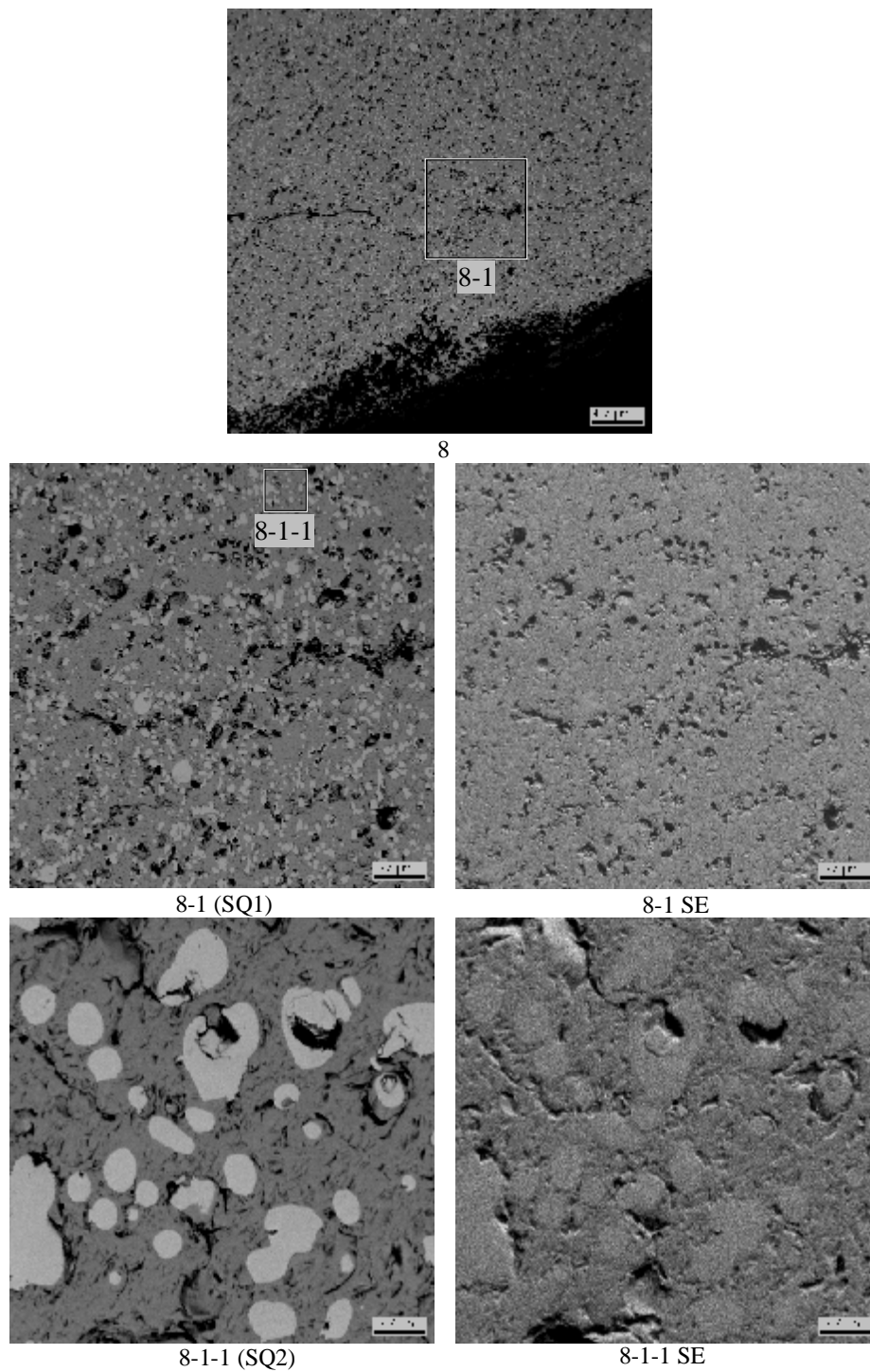


Рис. 3.52. Микрофотографии области 8 слитка CORD41

Таблица 3.38. Данные EDX анализа области 8

№		U	Zr	~O
SQ1	масс. %	77.98	0.80	21.23
	мол. %	19.70	0.53	79.78
	мол. % MeOx	97.40	2.60	
SQ2	масс. %	84.08	0.56	15.37
	мол. %	26.76	0.46	72.78
	мол. % MeOx	98.31	1.69	

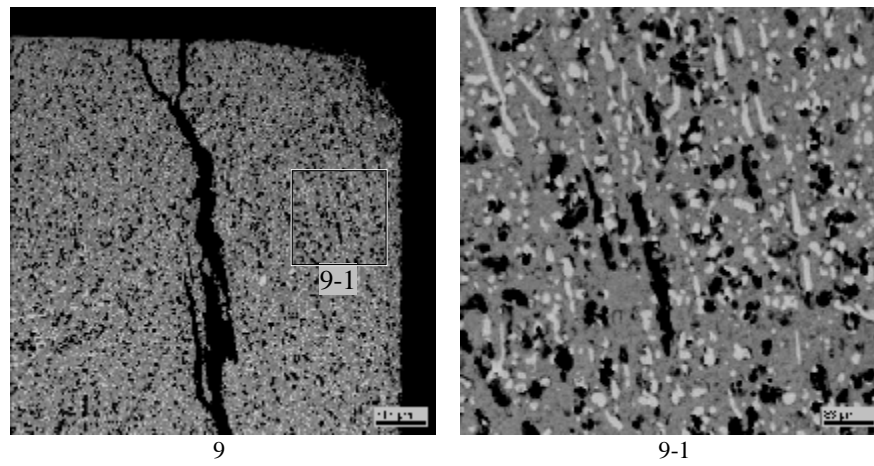


Рис. 3.53. Микрофотографии области 9 слитка CORD41

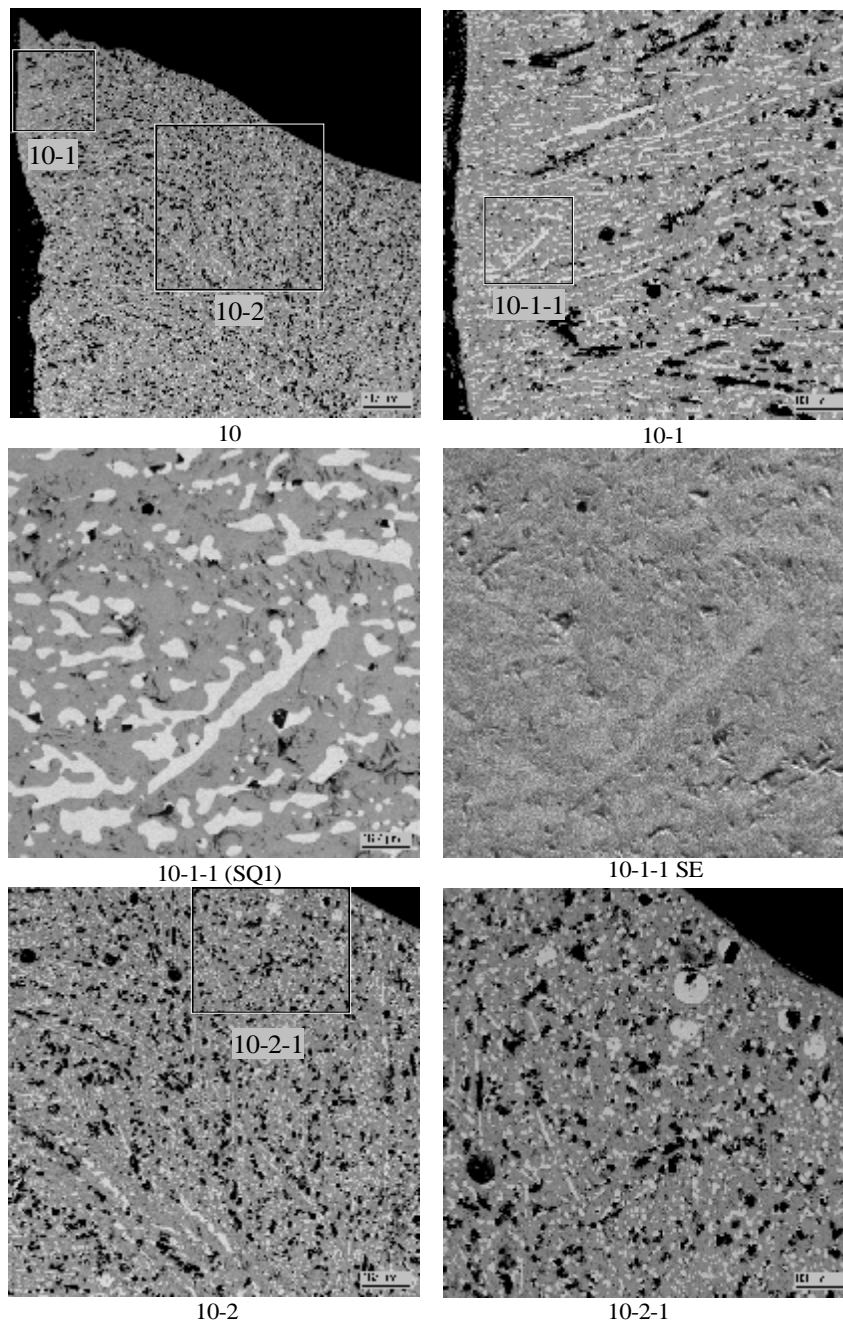


Рис. 3.54. Микрофотографии области 10 слитка CORD41

Таблица 3.39. Данные EDX анализа области 10 и данные анализа SEM/плотность по областям 7-11 (SQ^{calc})

№		U	Zr	~O
SQ1	масс.%	86.98	0.72	12.30
	мол.%	31.99	0.69	67.32
	мол.% MeOx	97.88	2.12	
SQ ^{calc}	масс.%	91.28	-	8.72
	мол.%	41.29	-	58.71

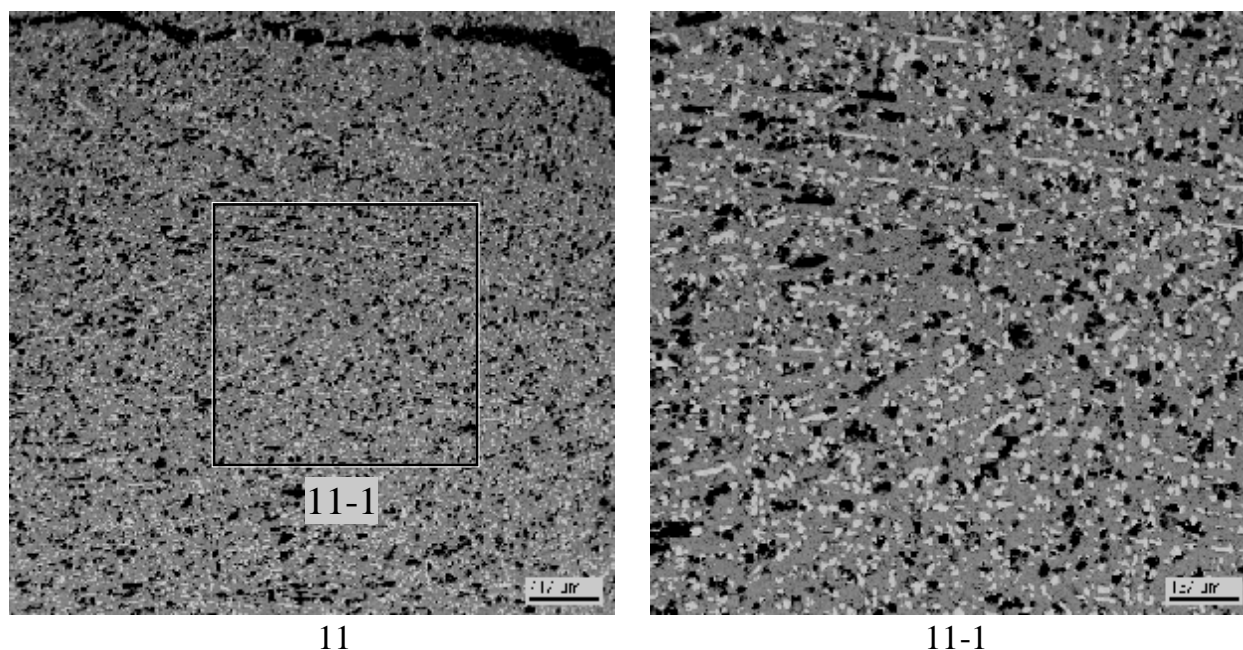


Рис. 3.55. Микрофотографии области 11 слитка CORD41

Анализ микроструктуры и формы капель как оксидных, так и металлических, указывает, что в процессе охлаждения и кристаллизации расплава происходит взаимодействие оксидных твердых капельных выделений (глобул) с металлической жидкостью и металлических жидких капель с твердой оксидной матрицей. При этом определить, где находится граница раздела глобул и матричной фазы весьма затруднительно из-за наличия окаймления, которое для металлических глобул (рис. 3.48 область 3-1) может являться фазой первичной кристаллизации матричной оксидной структуры, а для оксидных глобул (рис.3.47 область 2-2, 2-2-1) может являться фазой первичной кристаллизации матричного металлического расплава. Поэтому результаты анализа состава глобул методом SEM/плотность в наших условиях (в отличие от работы /2/) характеризуются дополнительной неопределенностью.

Если учесть, что условия охлаждения и кристаллизации расплава близки к условиям закалки, а поверхность раздела жидкостей ограничена, то можно предположить, что массообмен между оксидной и металлической жидкостями при их охлаждении и кристаллизации незначителен. Если считать глобулы вторичными выделениями, то составы жидкостей должны быть близки к средним составам соответствующих частей слитка. Определение среднего состава оксидной и металлической части слитка по результатам SEM осложняется наличием слоев с глобулами и необходимостью расчетного

усреднения. Тем не менее, можно утверждать, что искомые средние составы находятся в диапазоне между средними составами слоев с глобулами и слоев, в которых глобул нет. Эти данные нанесены на диаграмму системы U–O (рис.3.56). Из рисунка видно, что наши экспериментальные результаты хорошо согласуются с данными /2/ и подтверждают протяженный купол расслаивания.

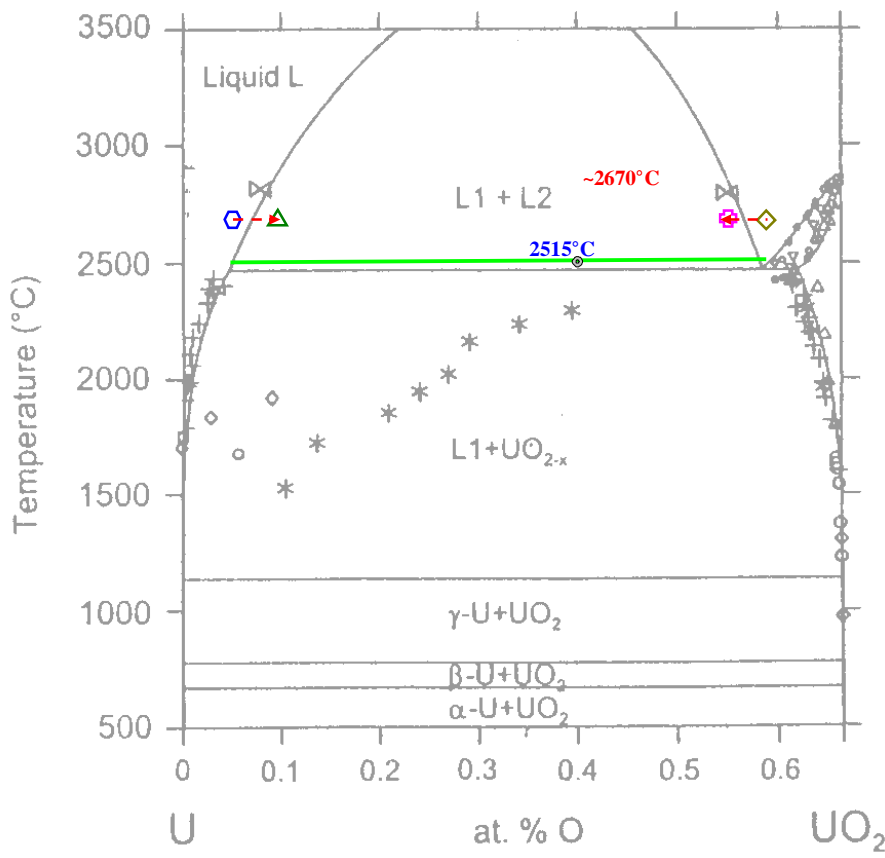


Рис. 3.56. Результаты эксперимента CORD41

металлическая жидкость: ◻ область без глобул табл.3.35 SQ^{calc} (95.42U-4.58O),
△ область с глобулами табл.3.34 SQ^{calc} (90.02U-9.98O)
 оксидная жидкость: ◇ область без глобул табл. 3.39 SQ^{calc} (41.29U-58.71O),
◻ область с глобулами табл.3.36 SQ^{calc} (44.69U- 55.31O)

Эксперимент CORD42

Как отмечалось выше, этот эксперимент был выполнен с большим содержанием металлической компоненты. По фотографии осевого разреза видно, что объем металлизированного слоя больше чем в CORD37. На рис. 3.57 представлен общий вид продольного разреза слитка с помеченными для SEM/EDX исследования областями.

Слиток имеет два слоя – верхний, микроструктура которого отображена на рис. 3.58-3.61, и нижний, микроструктура которого представлена на рис. 3.65-3.69. При этом области 5-7 представляют микроструктуру пограничной области между этими двумя слоями (рис. 3.62-3.64).

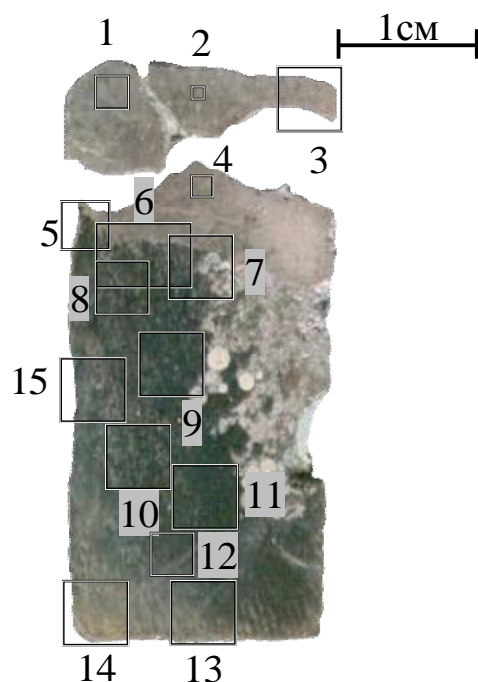


Рис. 3.57. Половина продольного разреза слитка эксперимента CORD42 с помеченными для SEM/EDX исследования областями

Микроструктура верхней части слитка, как и в случае экспериментов CORD34 и CORD37, носит дендритный характер по всей исследуемой области (рис. 3.58), что свидетельствует о кристаллизации в условиях закалки, при этом фазой первичной кристаллизации является фаза на основе твердого раствора $(U,Zr)O_{2-x}$ (табл. 3.40, SQ6). При дальнейшем охлаждении в фазе на основе твердого раствора $(U,Zr)O_{2-x}$ можно наблюдать распад, по крайней мере, на две фазы – фазу, обогащенную UO_2 (рис. 3.58, точки P1, P2 и табл. 3.40) и фазу с меньшим содержанием UO_2 (рис. 3.58, точки P3-P5 и табл. 3.40). Фазой вторичной кристаллизации в этом слое является фаза на основе $\alpha-Zr(U)(O)$ (рис. 3.58, SQ5 и табл. 3.40), которая при охлаждении, в свою очередь, тоже распадается на две фазы: фазу на основе $\alpha-Zr(O)$ с небольшим содержанием урана (рис. 3.58, темная округлая фаза, точки P10-P12 и табл. 3.40) и фазу на основе твердого раствора U-Zr (рис. 3.58, светлые включения в темной округлой фазе, точки P6-P9 и табл. 3.40).

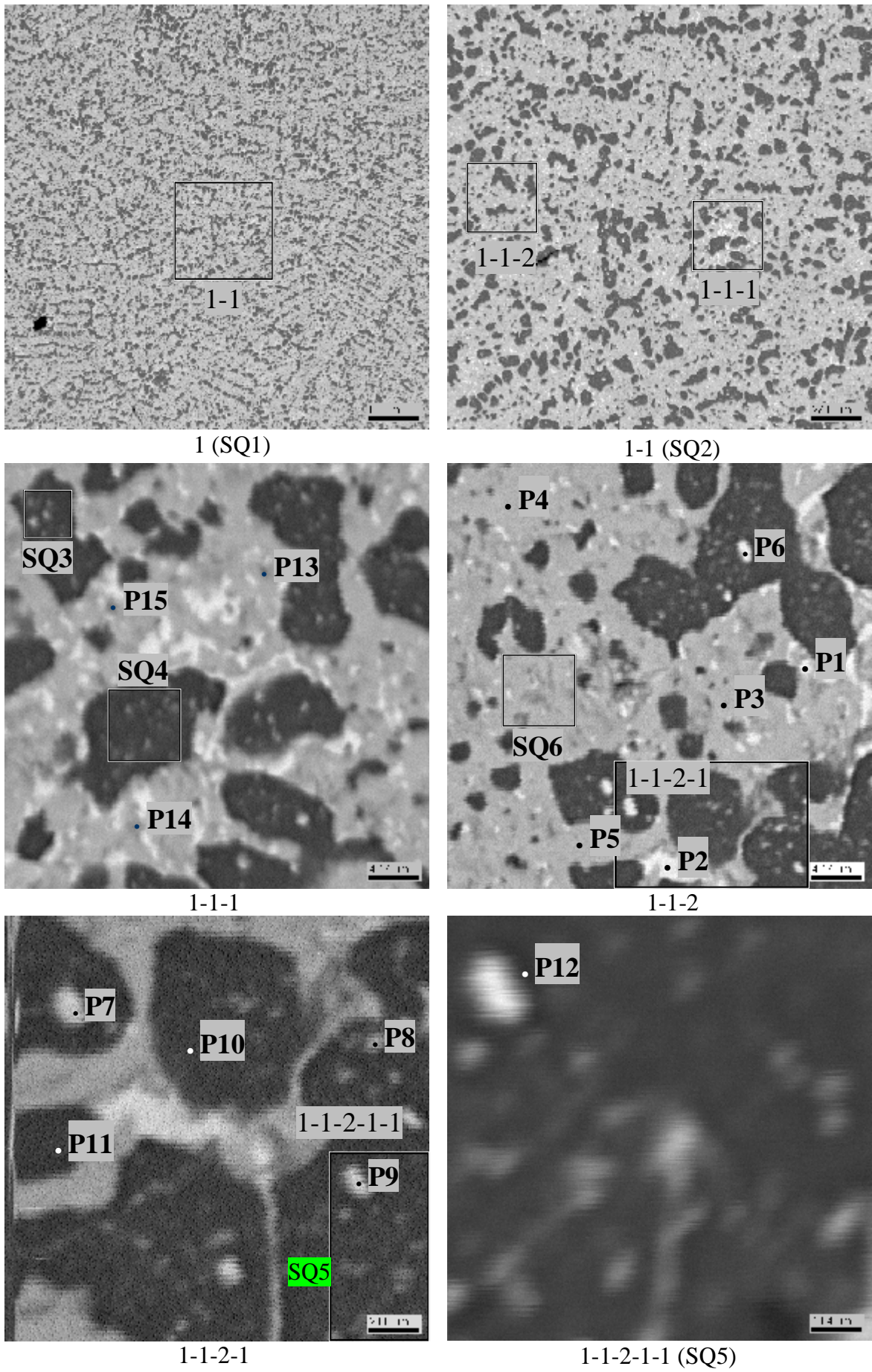


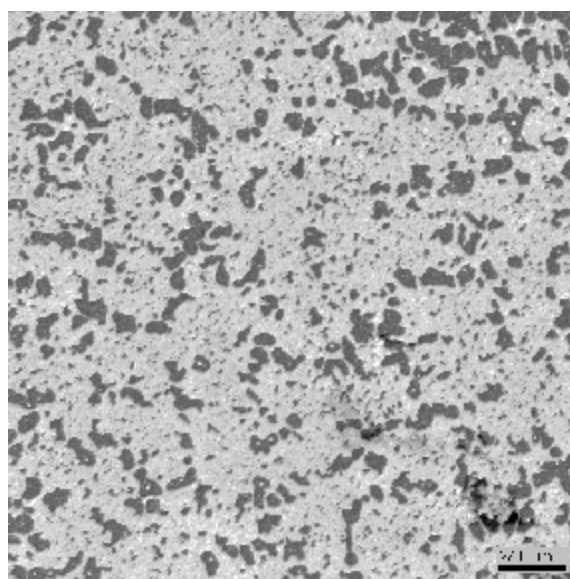
Рис. 3.58. Микрофотографии области 1 слитка CORD42

Таблица 3.40. Данные EDX анализа области 1

	№	U	Zr	~O
SQ1	масс.%	72.24	22.59	5.17
	мол.%	34.71	28.32	36.97
	мол.% MeO _x	55.06	44.94	
SQ2	масс.%	73.33	23.02	3.65
	мол.%	39.06	32.01	28.93
	мол.% MeO _x	54.96	45.04	
SQ3	масс.%	27.88	58.68	13.43
	мол.%	7.32	40.21	52.47
	мол.% MeO _x	15.40	84.60	
SQ4	масс.%	19.06	63.30	17.64
	мол.%	4.27	36.98	58.75
	мол.% MeO _x	10.34	89.66	
SQ5	масс.%	27.54	60.12	12.35
	мол.%	7.48	42.62	49.90
	мол.% MeO _x	14.93	85.07	
SQ6	масс.%	84.85	3.88	11.26
	мол.%	32.32	3.86	63.82
	мол.% MeO _x	89.34	10.66	
P1	масс.%	97.56	2.44	-
	мол.%	93.87	6.13	-
P2	масс.%	98.65	1.35	-
	мол.%	96.56	3.44	-
P3	масс.%	84.86	2.74	12.40
	мол.%	30.70	2.59	66.72
	мол.% MeO _x	92.22	7.78	
P4	масс.%	85.28	4.06	10.66
	мол.%	33.52	4.16	62.32
	мол.% MeO _x	88.96	11.04	
P5	масс.%	86.58	3.53	9.89
	мол.%	35.64	3.79	60.57
	мол.% MeO _x	90.39	9.61	
P6	масс.%	86.19	13.81	-
	мол.%	70.52	29.48	-
P7	масс.%	87.53	12.47	-
	мол.%	72.91	27.09	-
P8	масс.%	24.58	60.54	14.88
	мол.%	6.09	39.11	54.80
	мол.% MeO _x	13.47	86.53	
P9	масс.%	75.64	24.36	-
	мол.%	54.34	45.66	-
P10	масс.%	8.88	67.45	23.67
	мол.%	1.65	32.77	65.57
	мол.% MeO _x	4.80	95.20	
P11	масс.%	9.30	67.50	23.21
	мол.%	1.75	33.18	65.06
	мол.% MeO _x	5.01	94.99	
P12	масс.%	10.18	66.25	23.57
	мол.%	1.91	32.39	65.70

	мол.% MeO _x	5.56	94.44	
P13	масс.%	14.64	61.38	23.97
	мол.%	2.76	30.14	67.11
	мол.% MeO _x	8.38	91.62	
P14	масс.%	9.69	66.05	24.26
	мол.%	1.78	31.74	66.48
	мол.% MeO _x	5.32	94.68	
P15	масс.%	26.54	56.76	16.70
	мол.%	6.27	35.00	58.72
	мол.% MeO _x	15.20	84.80	

В областях 2-4 (рис. 3.59-3.61) наблюдается аналогичная картина.



2 (SQ1)

Рис. 3.59. Микрофотографии области 2 слитка CORD42

Таблица 3.41. Данные EDX анализа области 2

	N₂	U	Zr	~O
SQ1	масс.%	68.42	21.61	9.96
	мол.%	25.06	20.66	54.28
	мол.% MeO _x	54.82	45.18	

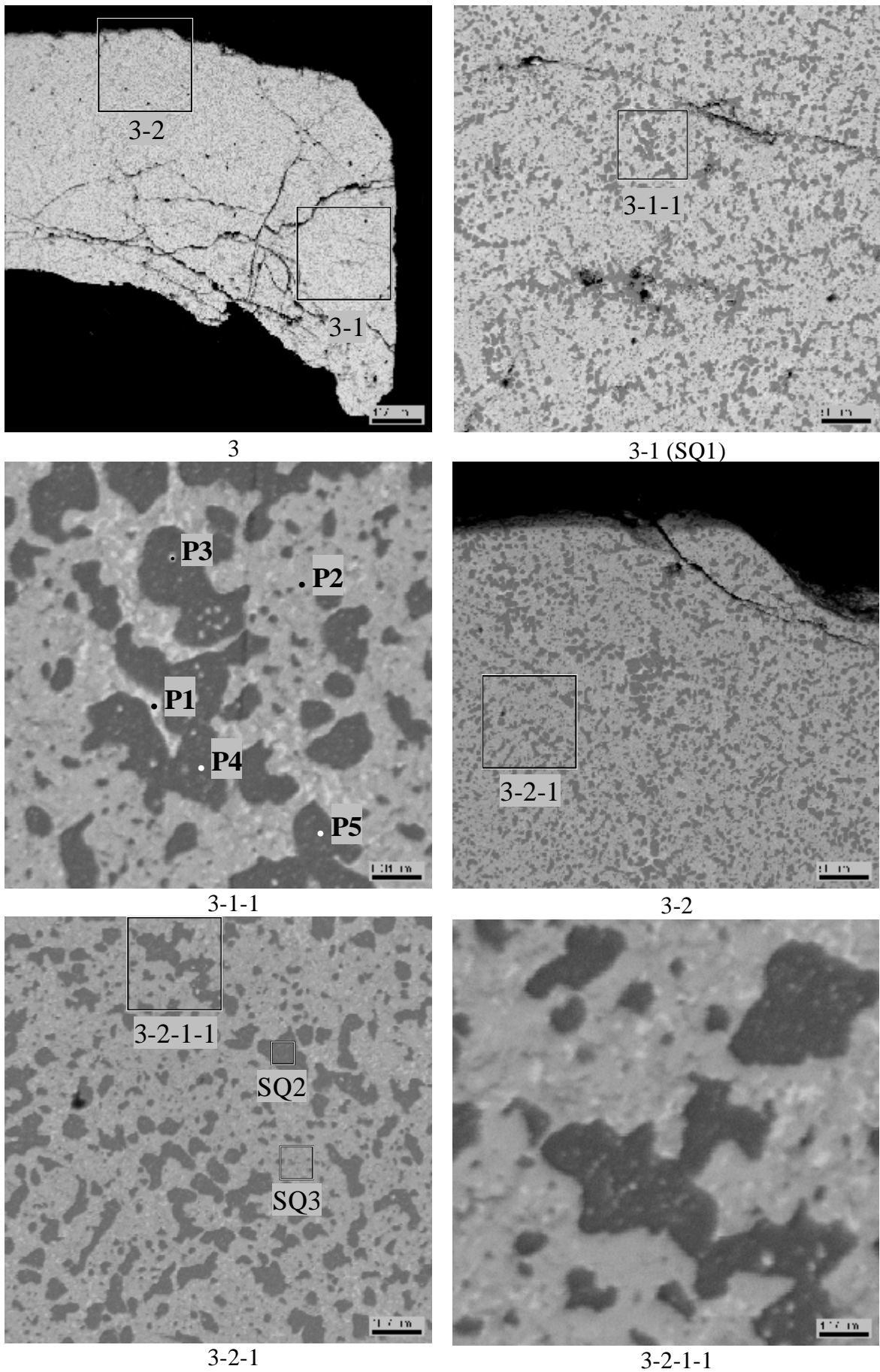
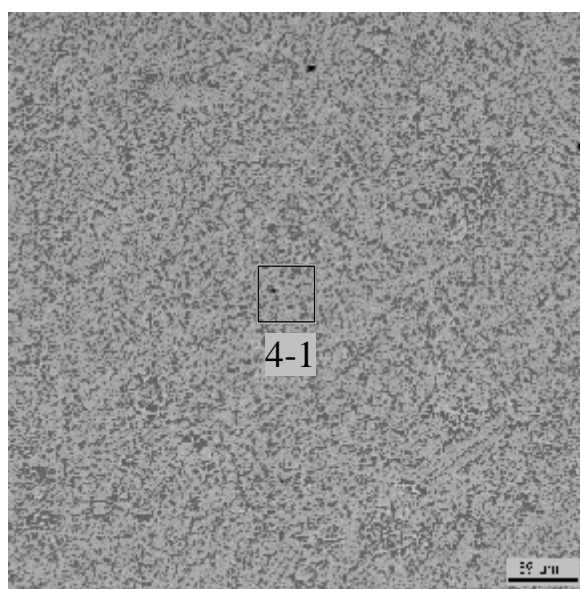


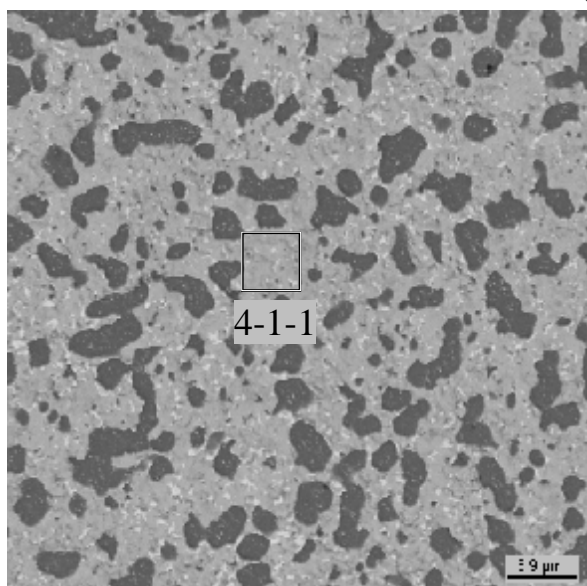
Рис. 3.60. Микрофотографии области 3 слитка CORD42

Таблица 3.42. Данные EDX анализа области 3

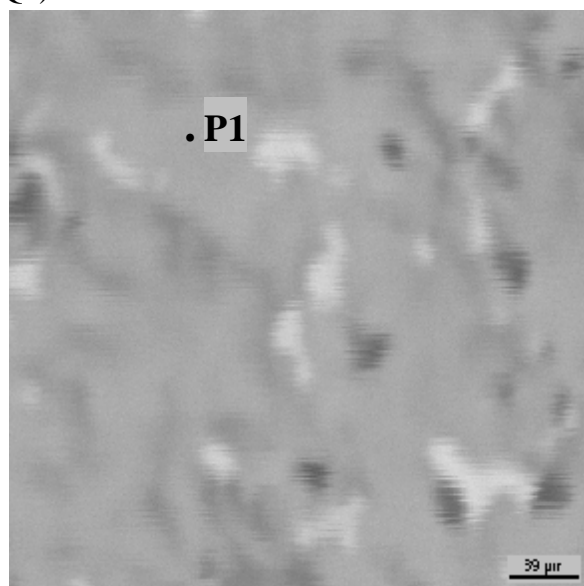
	№	U	Zr	~O
SQ1	масс. %	70.99	22.96	6.05
	мол. %	32.13	27.11	40.76
	мол. % MeO _x	54.23	45.77	
SQ2	масс. %	12.14	65.90	21.96
	мол. %	2.38	33.67	63.96
	мол. % MeO _x	6.60	93.40	
SQ3	масс. %	81.56	7.47	10.97
	мол. %	30.86	7.37	61.77
	мол. % MeO _x	80.72	19.28	
P1	масс. %	97.25	2.75	-
	мол. %	93.14	6.86	-
P2	масс. %	85.24	2.48	12.28
	мол. %	31.07	2.36	66.57
	мол. % MeO _x	92.95	7.05	
P3	масс. %	38.89	55.49	5.62
	мол. %	14.55	54.18	31.27
	мол. % MeO _x	21.17	78.83	
P4	масс. %	18.43	64.14	17.44
	мол. %	4.14	37.59	58.27
	мол. % MeO _x	9.92	90.08	
P5	масс. %	7.22	69.17	23.61
	мол. %	1.34	33.48	65.18
	мол. % MeO _x	3.85	96.15	



4 (SQ1)



4-1 (SQ2)



4-1-1 (SQ3)

Рис. 3.61. Микрофотографии области 4 слитка CORD42

Таблица 3.43. Данные EDX анализа области 4

	№	U	Zr	~O
SQ1	масс. %	73.89	24.43	1.67
	мол. %	45.46	39.22	15.31
	мол. % MeO _x	53.68	46.32	
SQ2	масс. %	74.78	22.61	2.60
	мол. %	43.34	34.20	22.45
	мол. % MeO _x	55.89	44.11	
SQ3	масс. %	84.69	5.88	9.43
	мол. %	35.23	6.38	58.39
	мол. % MeO _x	84.66	15.34	
P1	масс. %	85.43	2.83	11.73
	мол. %	31.95	2.76	65.29
	мол. % MeO _x	92.04	7.96	

Область 5 относится к приграничной области между двумя слоями (рис. 3.62).

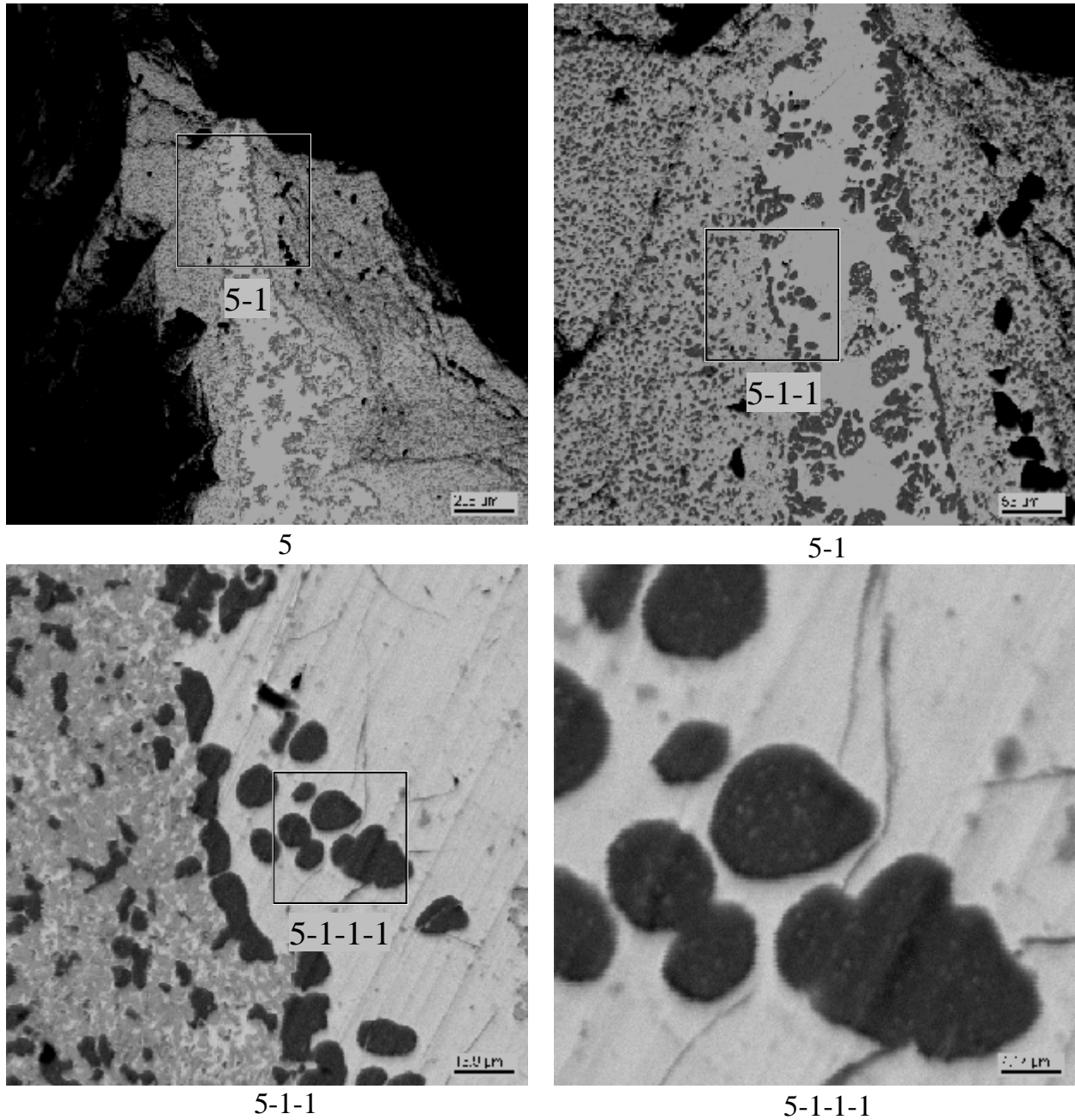
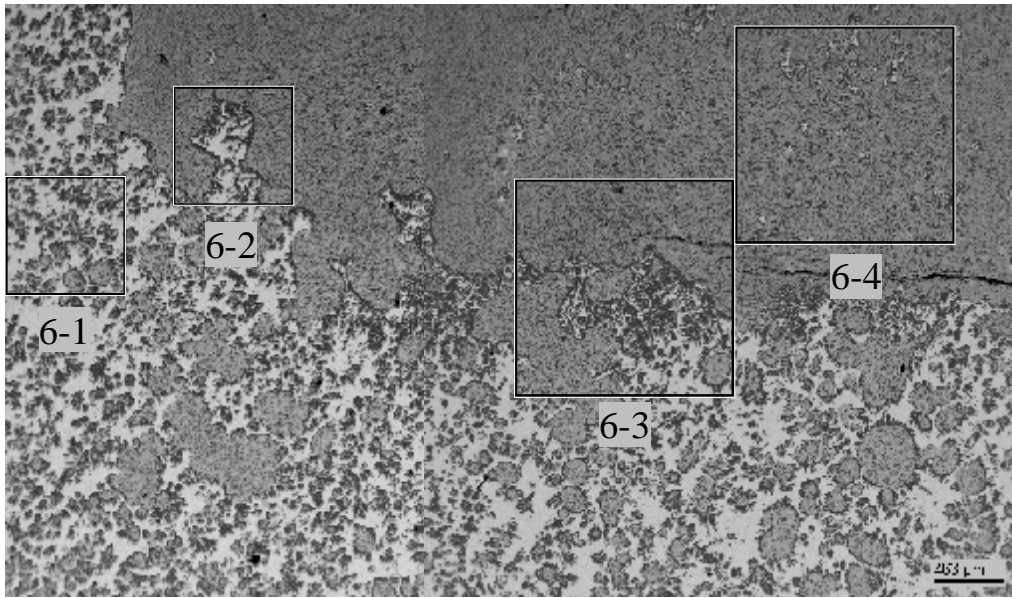
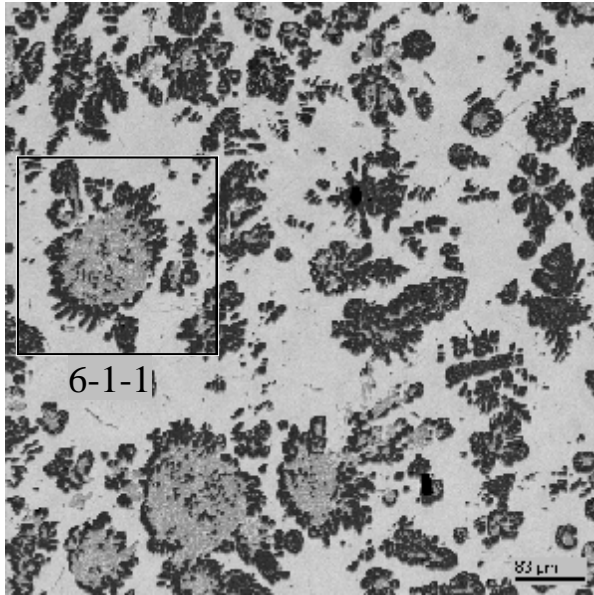


Рис. 3.62. Микрофотографии области 5 слитка CORD42

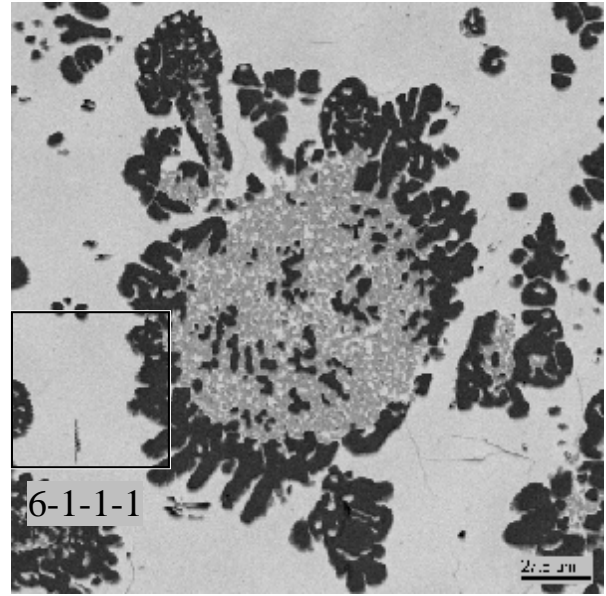
Особенно отчетливо оксидные глобулы в металлической составляющей наблюдаются в приграничной области б нижнего слоя слитка (рис. 3.63, область б-1). Металлизированные глобулы, наблюдаемые в оксидной составляющей слитка более мелкие и форма их более вытянутая (рис. 3.63, область б-4).



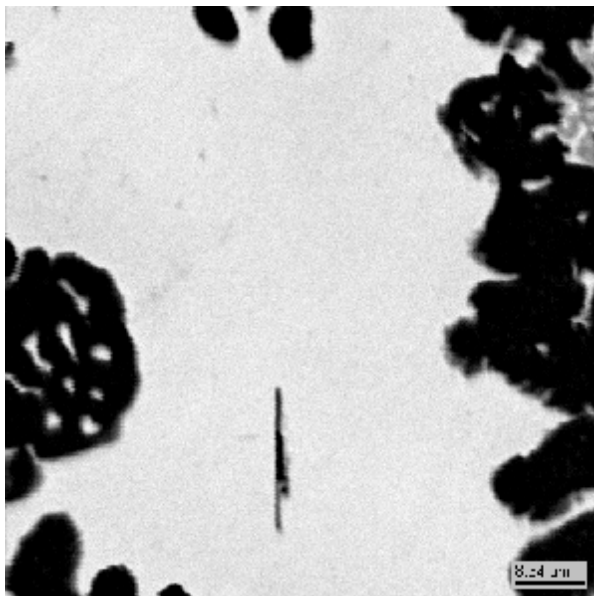
6



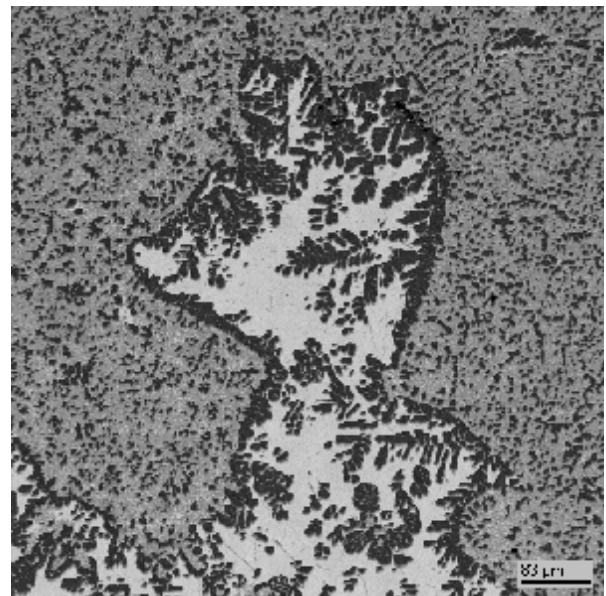
6-1



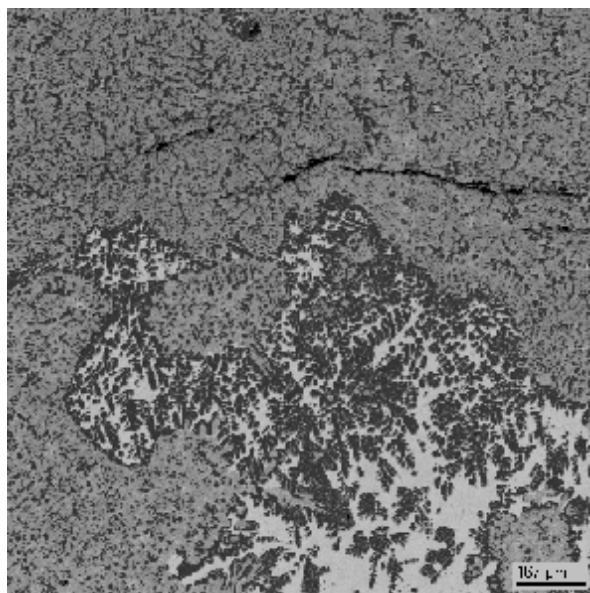
6-1-1



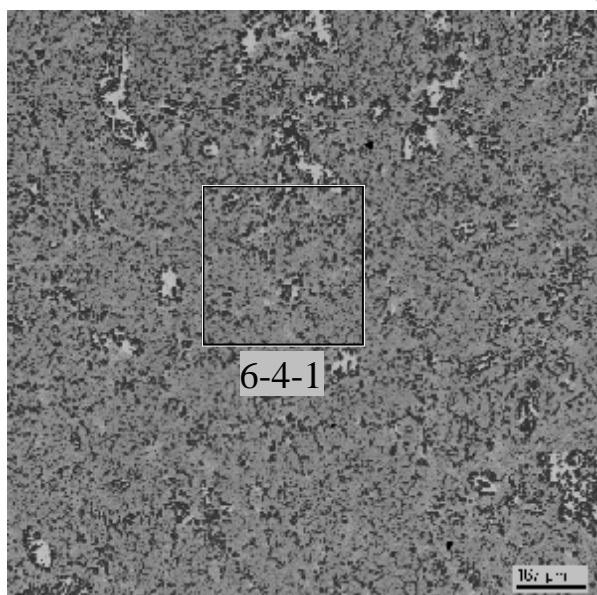
6-1-1-1



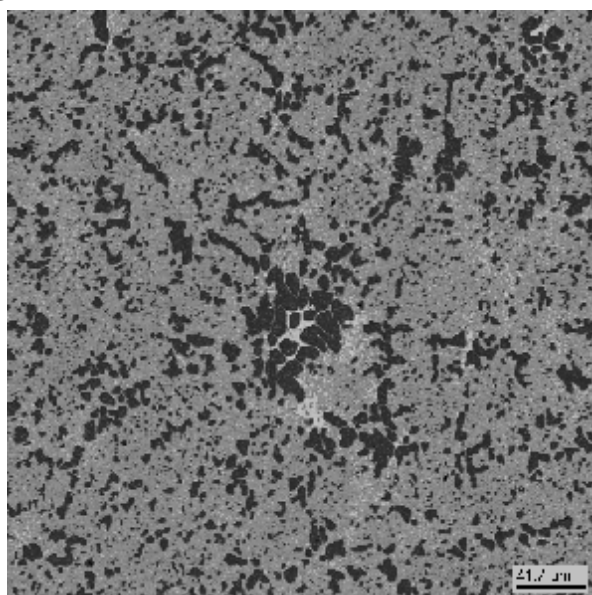
6-2



6-3



6-4 (SQ1)



6-4-1

Рис. 3.63. Микрофотографии области 6 слитка CORD42

Таблица 3.44. Данные EDX анализа области 6

	N₂	U	Zr	~O
SQ1	масс. %	74.35	21.69	3.95
	мол. %	39.18	29.83	31.00
	мол. % MeO _x	56.78	43.22	

В приграничной области 7, так же как и в области 6, зафиксированы оксидные глобулы в металлической матрице и металлические глобулы в оксидной матрице (рис. 3.64).

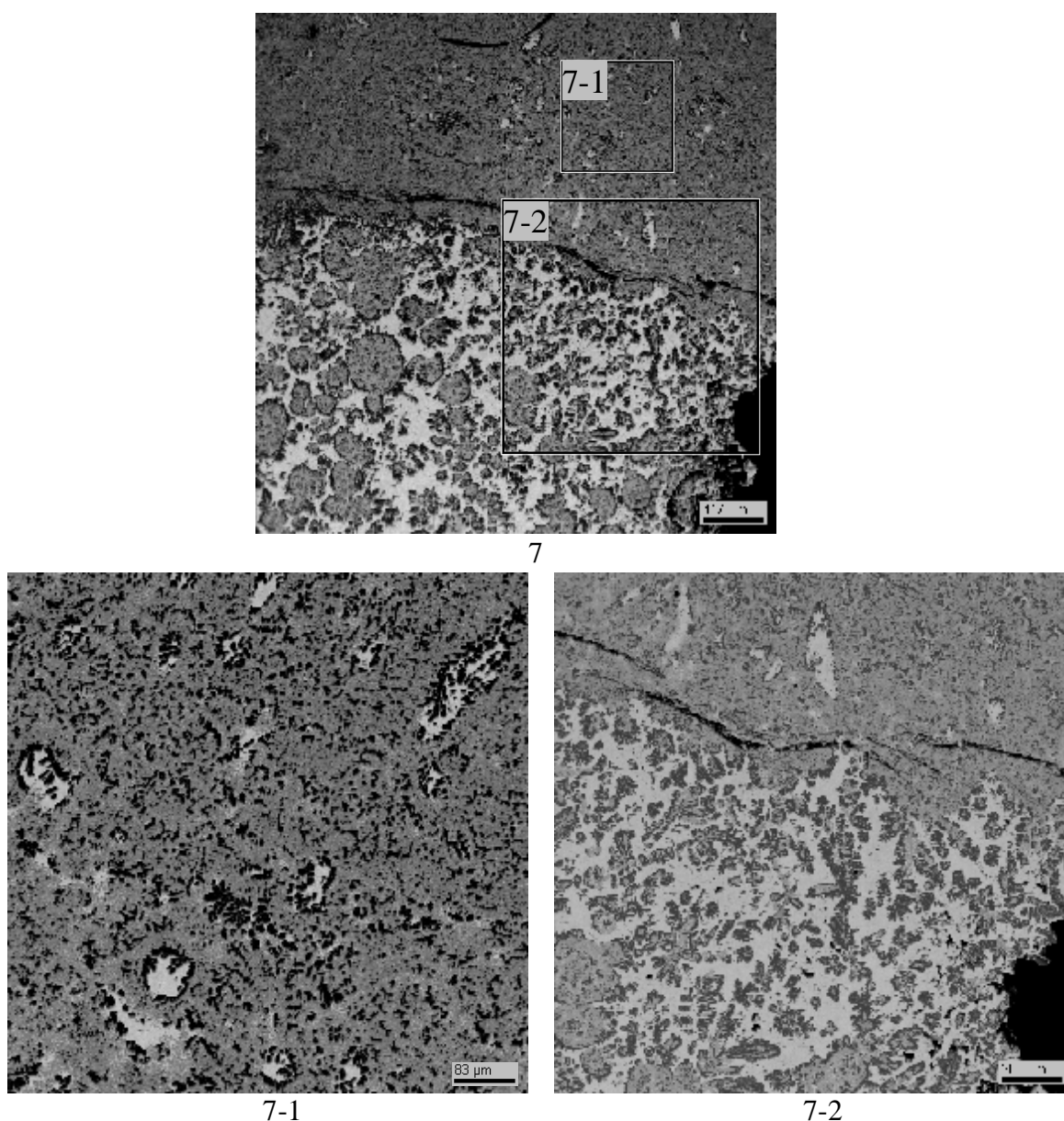


Рис. 3.64. Микрофотографии области 7

Области 8-15 отражают микроструктуру нижнего металлизированного слоя слитка (рис. 3.65-3.69). Практически во всех областях наблюдаются сферические оксидные выделения второй жидкости. Следует отметить значительное отличие валового состава оксидных глобул от валового состава различных областей оксидного слоя слитка, например: рис.3.65, табл. 3.45 области SQ2, SQ3 и рис.3.58, табл. 3.40 область SQ1.

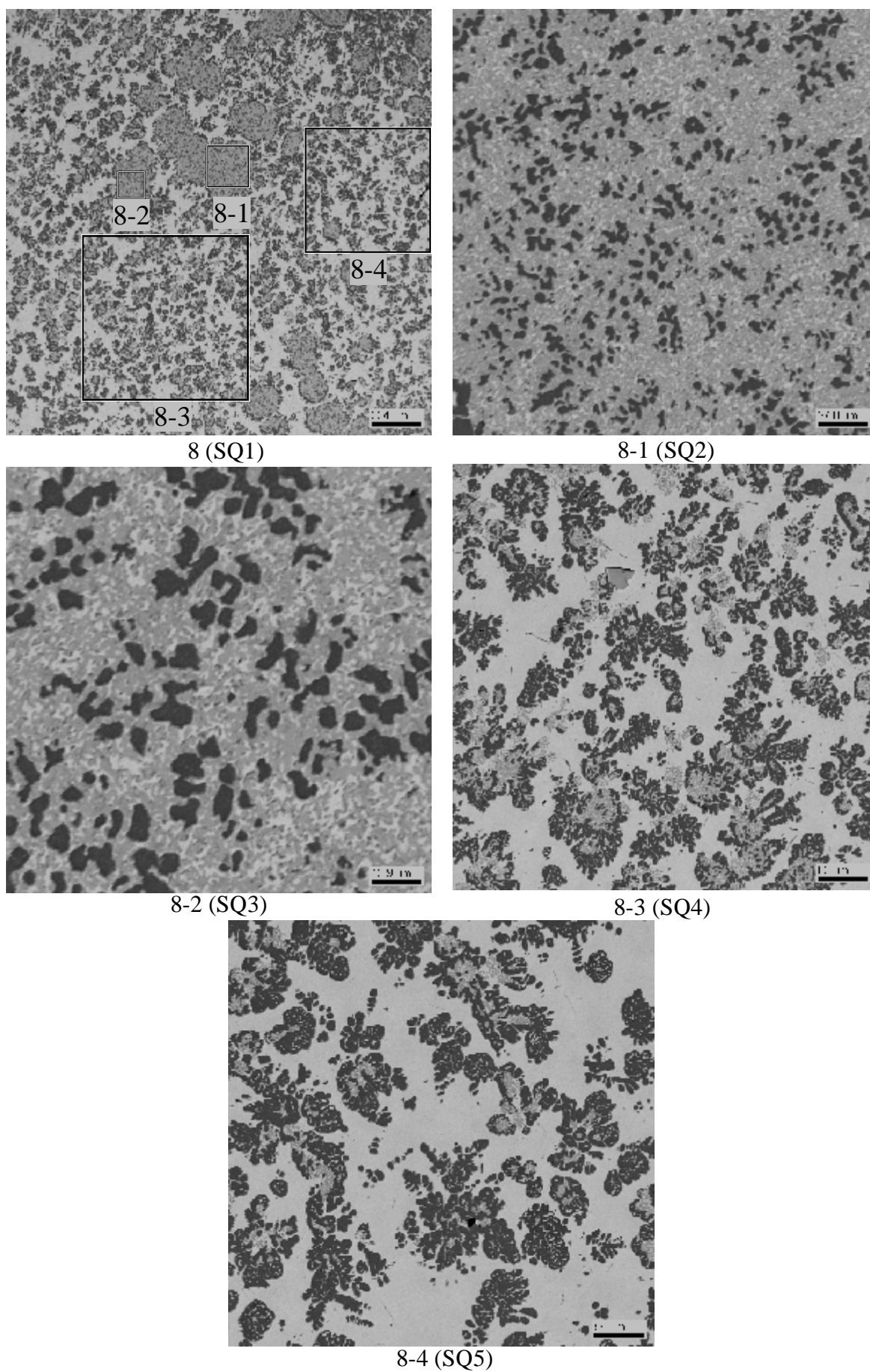


Рис. 3.65. Микрофотографии области 8 слитка CORD42

Таблица 3.45. Данные EDX анализа области 8

№		U	Zr	~O
SQ1	масс. %	73.33	23.35	3.32
	мол. %	39.92	33.16	26.92
	мол. % MeO _x	54.62	45.38	
SQ2	масс. %	80.04	17.52	2.43
	мол. %	49.42	28.23	22.36
	мол. % MeO _x	63.64	36.36	
SQ3	масс. %	78.55	19.06	2.39
	мол. %	47.92	30.35	21.73
	мол. % MeO _x	61.23	38.77	
SQ4	масс. %	75.48	24.52	-
	мол. %	54.12	45.88	-
SQ5	масс. %	74.33	25.67	-
	мол. %	52.60	47.40	-

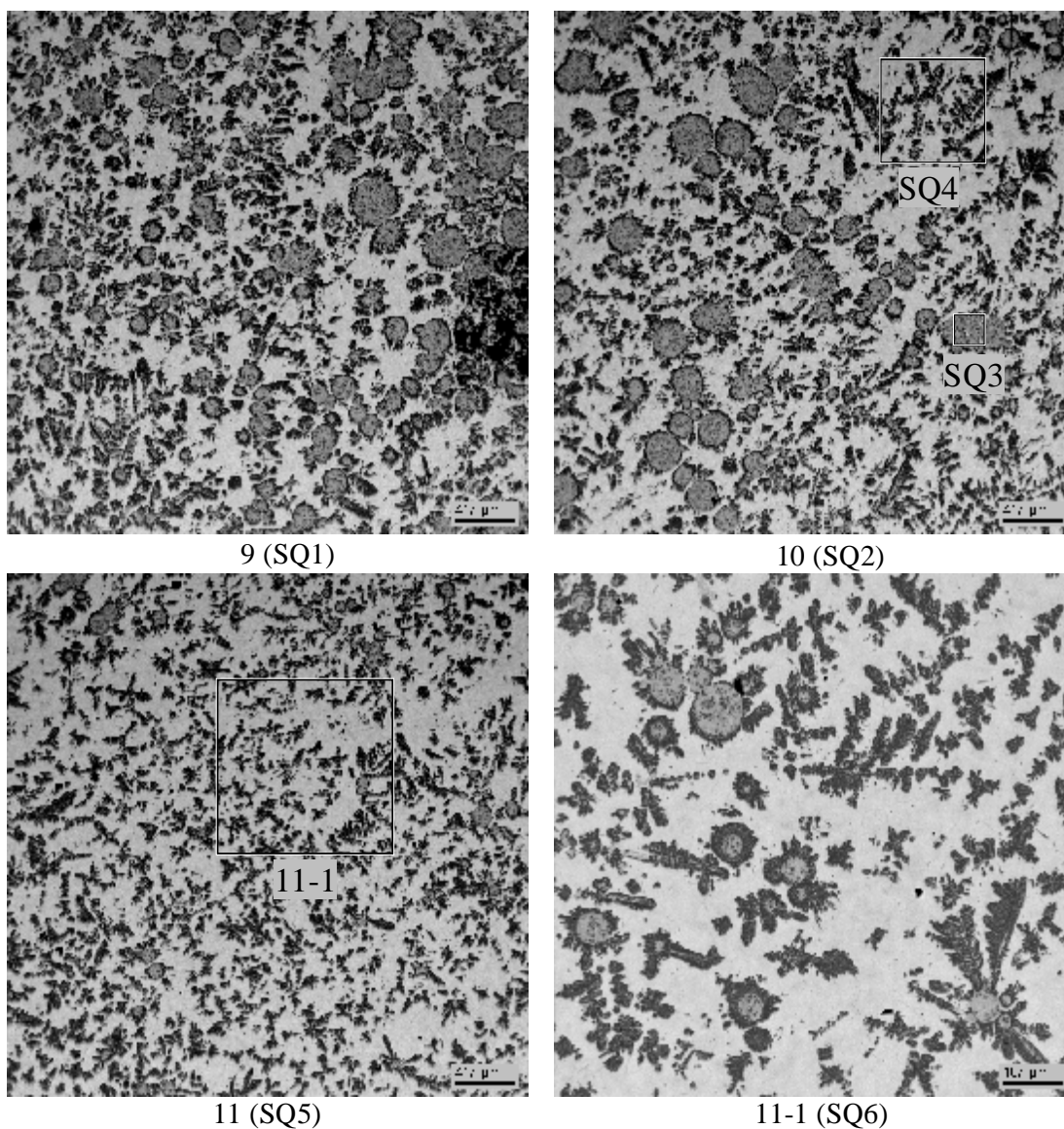


Рис. 3.66. Микрофотографии областей 9-11 слитка CORD42

Таблица 3.46. Данные EDX анализа областей 9-11

№		U	Zr	~O
SQ1	масс. %	72.19	21.01	6.80
	мол. %	31.64	24.03	44.32
	мол. % MeO _x	56.84	43.16	
SQ2	масс. %	71.14	20.62	8.24
	мол. %	28.74	21.74	49.51
	мол. % MeO _x	56.93	43.07	
SQ3	масс. %	80.40	15.91	3.69
	мол. %	45.49	23.49	31.02
	мол. % MeO _x	65.95	34.05	
SQ4	масс. %	78.78	21.22	-
	мол. %	58.72	41.28	-
SQ5	масс. %	74.15	20.28	5.58
	мол. %	35.30	25.19	39.51
	мол. % MeO _x	58.36	41.64	
SQ6	масс. %	78.40	21.60	-
	мол. %	58.17	41.83	-

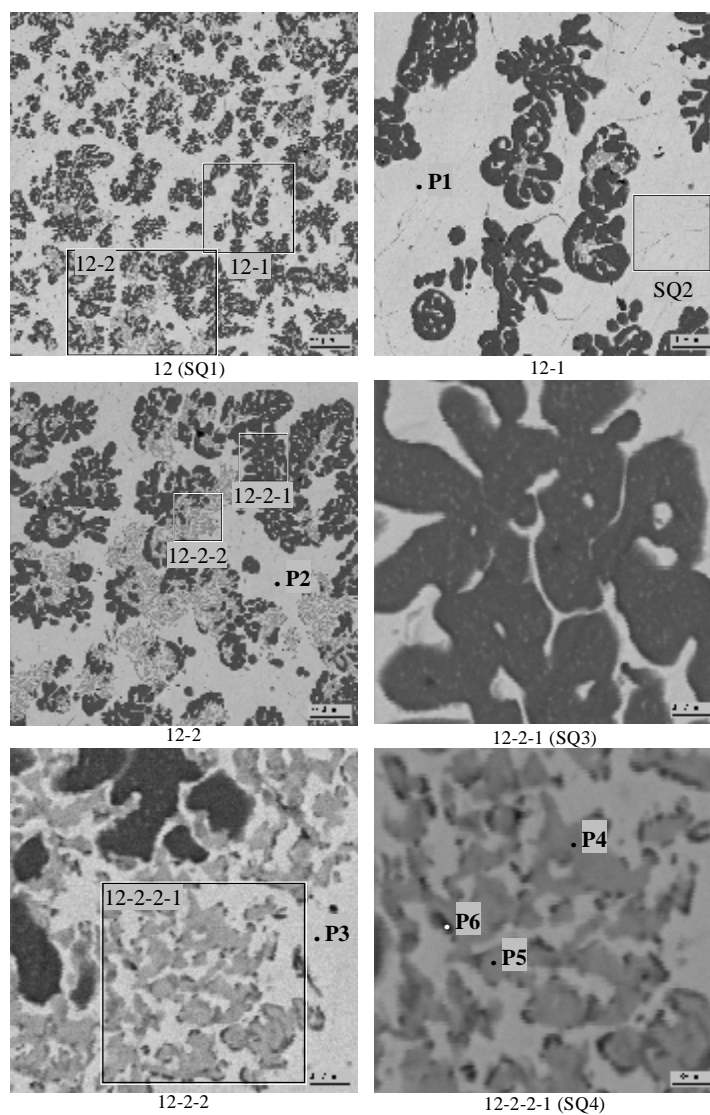


Рис. 3.67. Микрофотографии области 12 слитка CORD42

Таблица 3.47. Данные EDX анализа области 12

	№	U	Zr	~O
SQ1	масс.%	74.86	25.14	-
	мол.%	53.30	46.70	-
SQ2	масс.%	96.13	3.87	-
	мол.%	90.50	9.50	-
SQ3	масс.%	48.68	51.32	-
	мол.%	26.66	73.34	-
SQ4	масс.%	90.89	7.17	1.94
	мол.%	65.67	13.52	20.81
P1	масс.%	96.43	3.57	-
	мол.%	91.18	8.82	-
P2	масс.%	96.07	3.07	0.87
	мол.%	82.13	6.84	11.03
	мол.% MeO _x	92.31	7.69	
P3	масс.%	98.29	1.71	-
	мол.%	95.65	4.35	-
P4	масс.%	84.54	6.86	8.60
	мол.%	36.69	7.77	55.54
	мол.% MeO _x	82.53	17.47	
P5	масс.%	84.58	2.09	13.34
	мол.%	29.32	1.89	68.79
	мол.% MeO _x	93.95	6.05	
P6	масс.%	7.41	69.55	23.04
	мол.%	1.39	34.13	64.48
	мол.% MeO _x	3.92	96.08	

Следует отметить достаточно равномерное распределение фаз в нижнем слое (в отличие от эксперимента CORD37).

В металлизированном слое слитка фазой первичной кристаллизации, вероятно, является твердый раствор (U,Zr)O_{2-x} (табл. 3.47, точки P4, P5). Количество этой фазы в металлизированной жидкости мало. Фазой вторичной кристаллизации является твердый раствор на основе α-Zr(U)(O), который прорастает в форме дендрита на закристаллизованном (U,Zr)O_{2-x}. Последней кристаллизуется жидкость, обогащенная U с небольшим содержанием Zr (табл. 3.47, точки P1-P3)

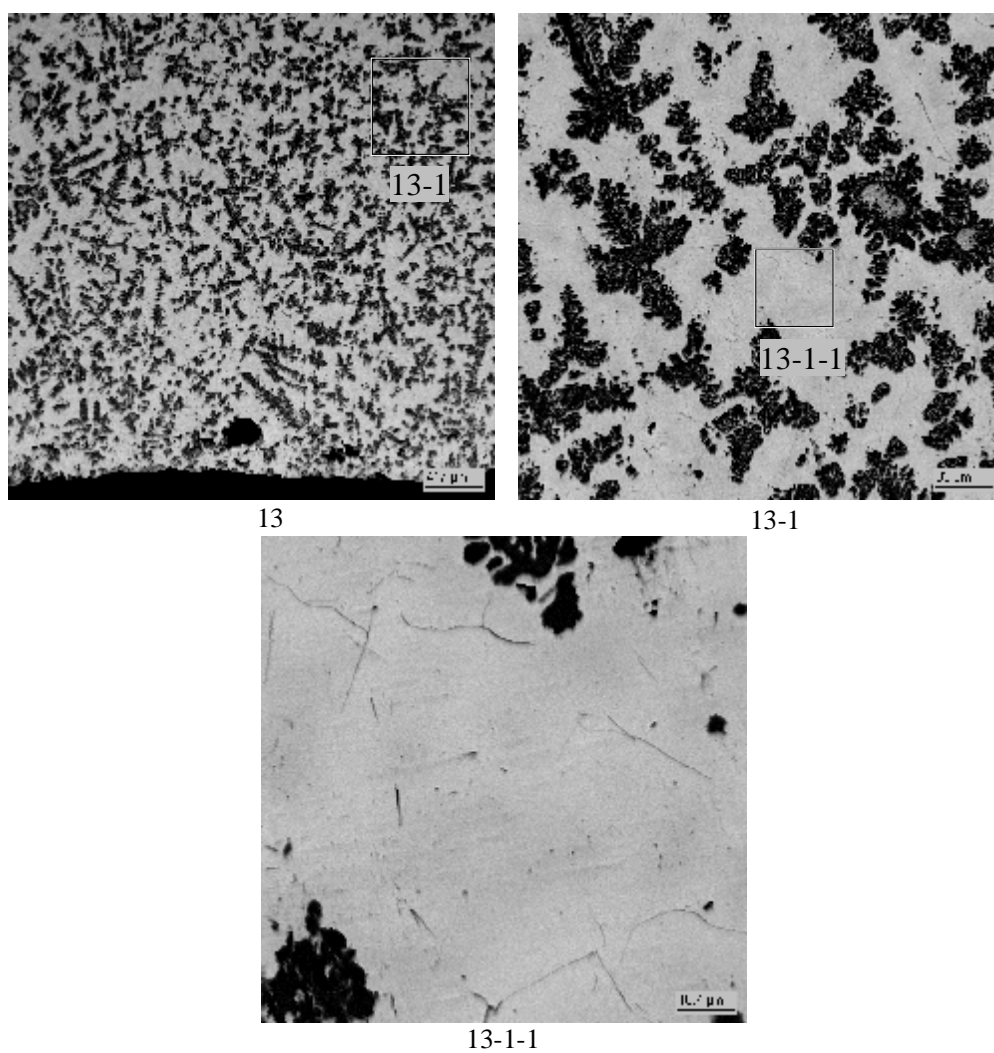


Рис. 3.68. Микрофотографии области 13 слитка CORD42

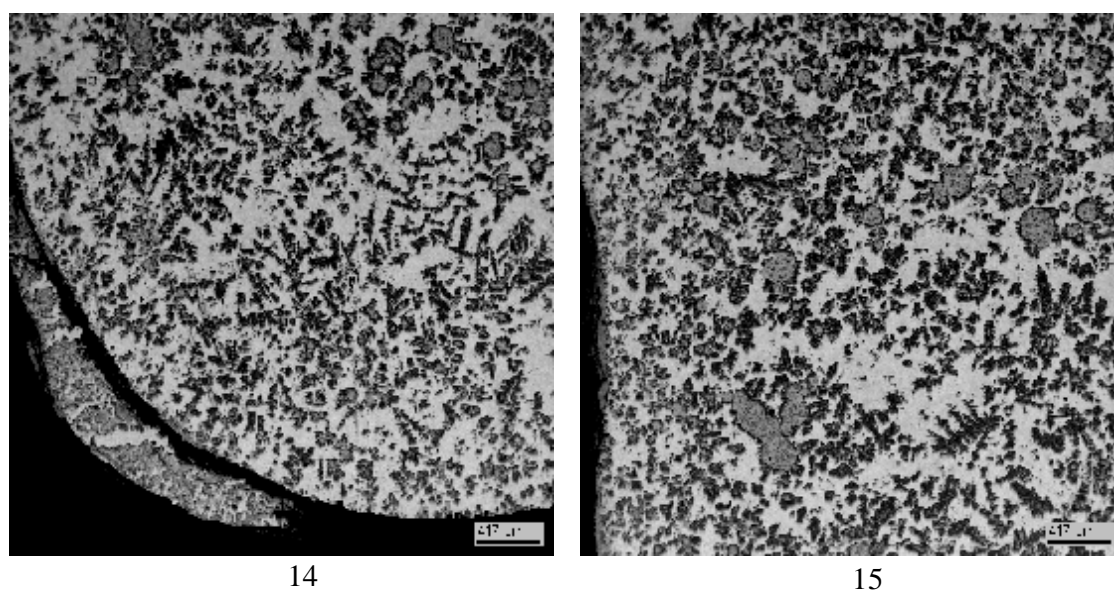


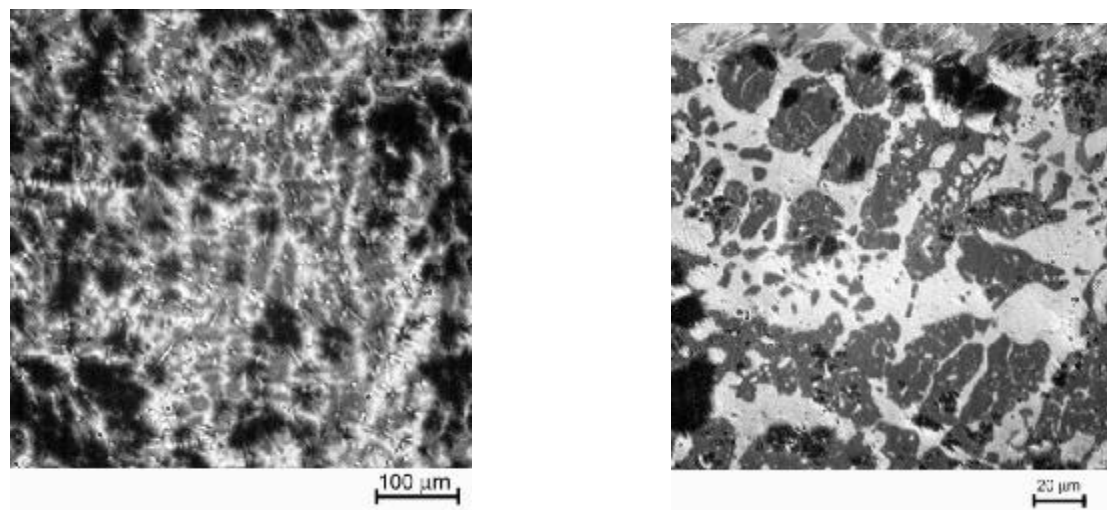
Рис. 3.69. Микрофотографии области 14 и 15 слитка CORD42

В отличие от CORD37, практически во всех областях металлизированного слоя слитка **CORD42** наблюдаются выделения второй жидкости, что может быть связано с большим нагревом ванны расплава выше монотектической температуры.

3.4.6.2 SEM/EDX анализ проб из экспериментов CD

В экспериментах CD были подготовлены темплеты из проб, выколотых из слитков. Микроструктуры проб для экспериментов серии CD представлены на рис. 3.70-3.72, а валовые составы проб – в соответствующих таблицах.

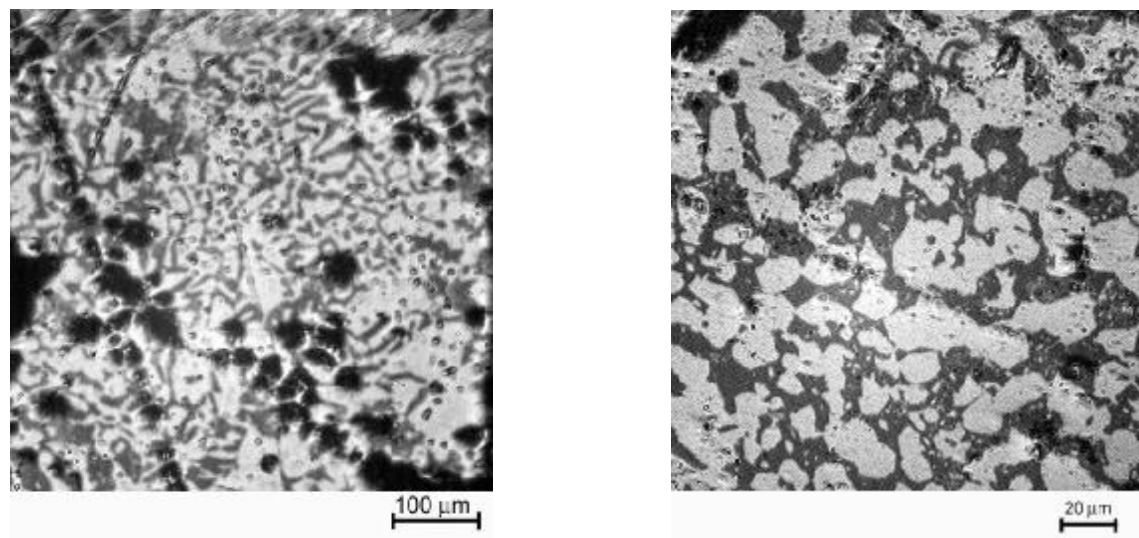
Эксперимент CD3



№		U	Zr	O	C	Nb	Hf
SQ	мол.%	11.25	39.81	47.00	1.57	0.32	0.05

Рис. 3.70. Микрофотографии и данные EDX анализа фрагмента слитка CD-3

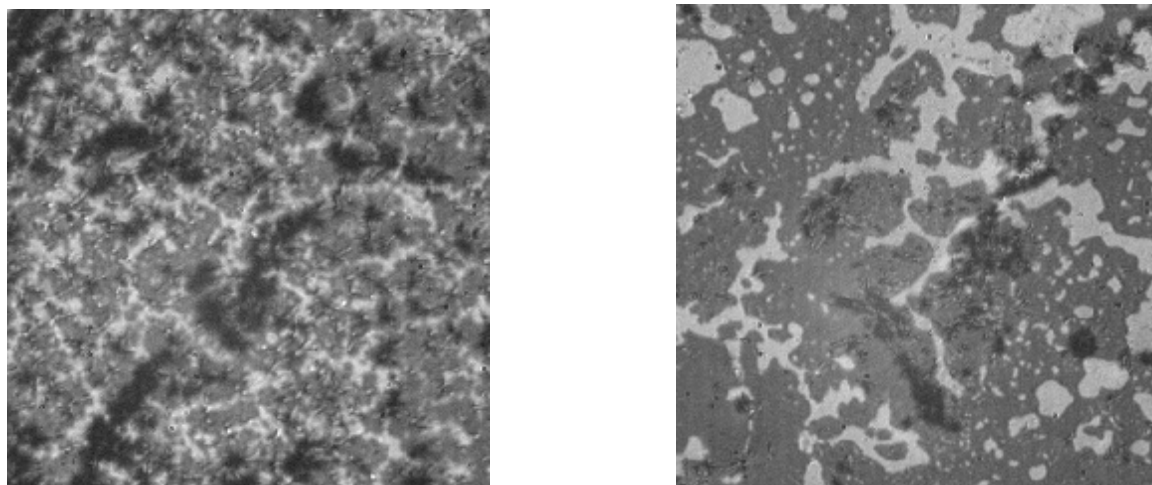
Эксперимент CD4



№		U	Zr	O	C	Nb	Hf
SQ	мол.%	4.69	50.74	42.30	1.75	0.36	0.07

Рис. 3.71. Микрофотографии и данные EDX анализа фрагмента слитка CD-4

Эксперимент CD5



№		U	Zr	O	C	Nb	Hf
SQ	мол.%	16.27	25.22	56.95	0.89	0.63	0.04

Рис. 3.72. Микрофотографии и данные EDX анализа фрагмента слитка CD-5

В результатах анализа отметим содержание углерода в пробах в количестве 1-2 мол.%.

3.4.7. ВПА ИПХТ в холодном тигле.

На рис. 3.73-3.79 и в табл. 3.48 представлены обработка и обобщение данных для экспериментов серии CORD, полученных при исследовании системы U-Zr-O методом ВПА ИПХТ. На рисунках представлены фрагменты термограмм с видеокдрами поверхности расплава в момент измерения температуры ликвидус.

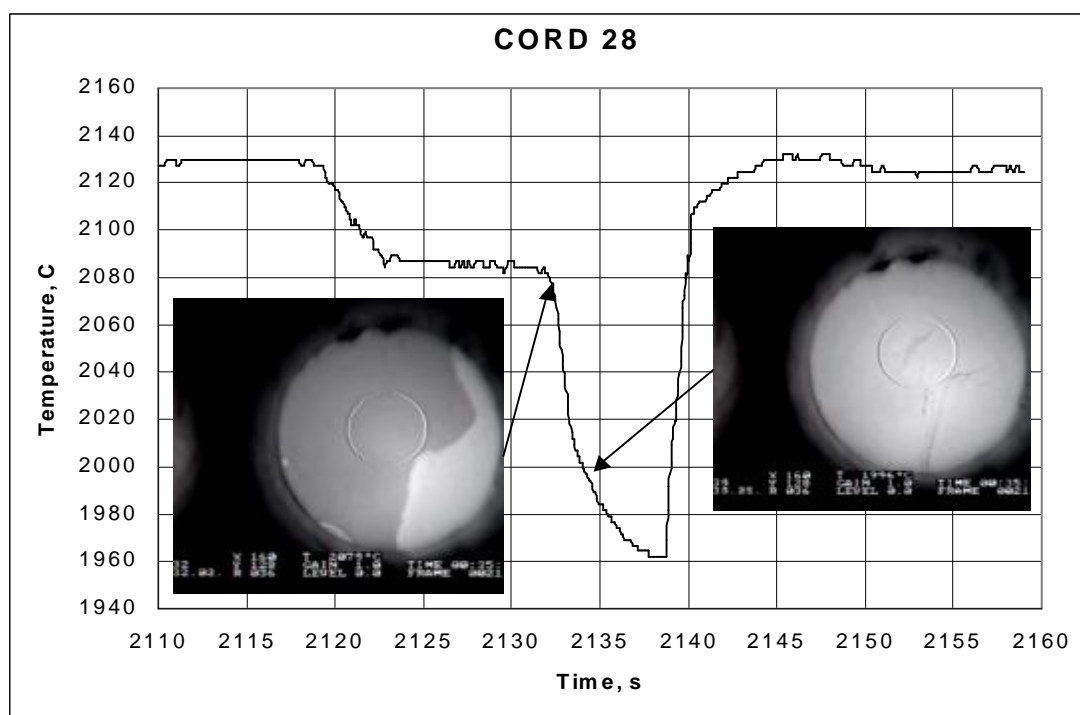


Рис. 3.73. Фрагмент термограммы эксперимента CORD28-I с видеокадрами поверхности расплава

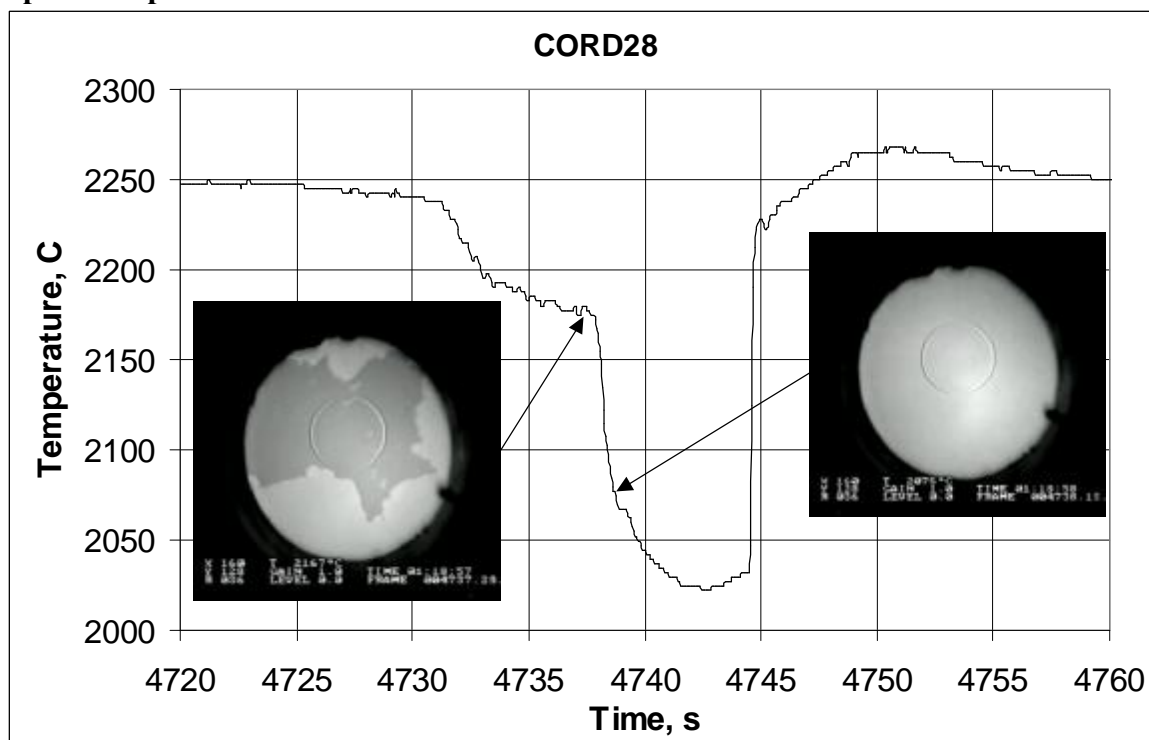


Рис. 3.74. Фрагмент термограммы эксперимента CORD28-II с видеокадрами поверхности расплава

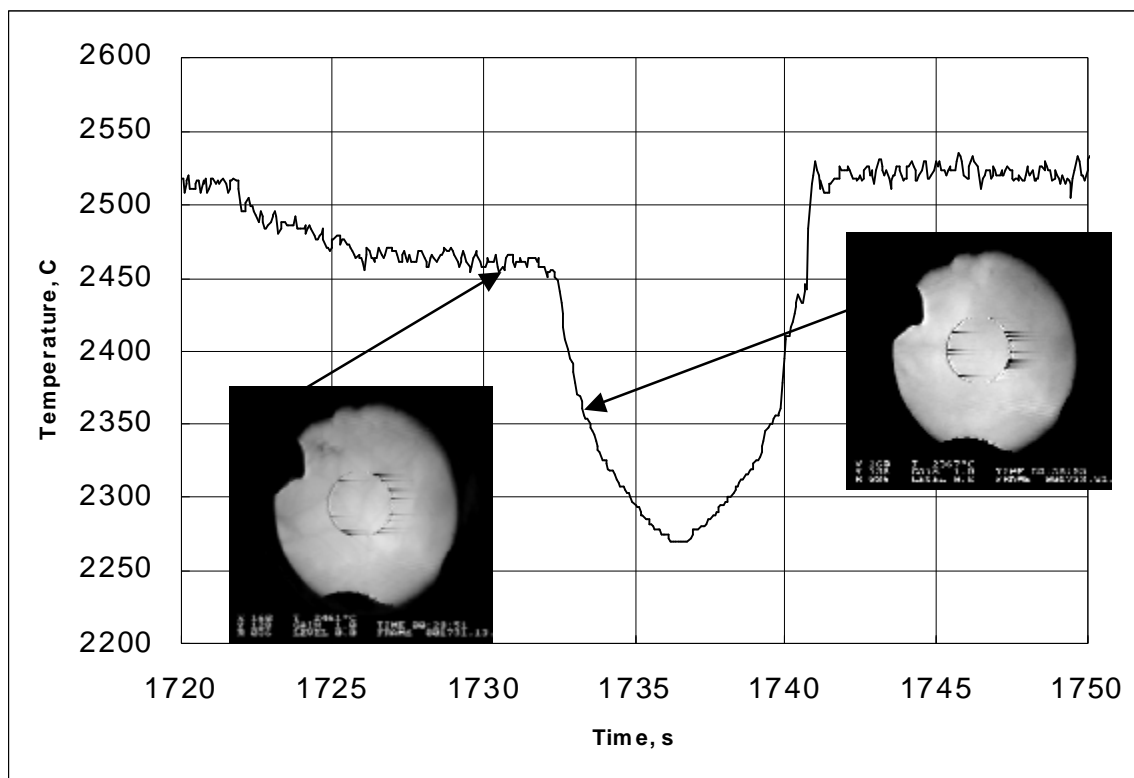


Рис. 3.75. Фрагмент термограммы эксперимента CORD29 с видеокadрами поверхности расплава

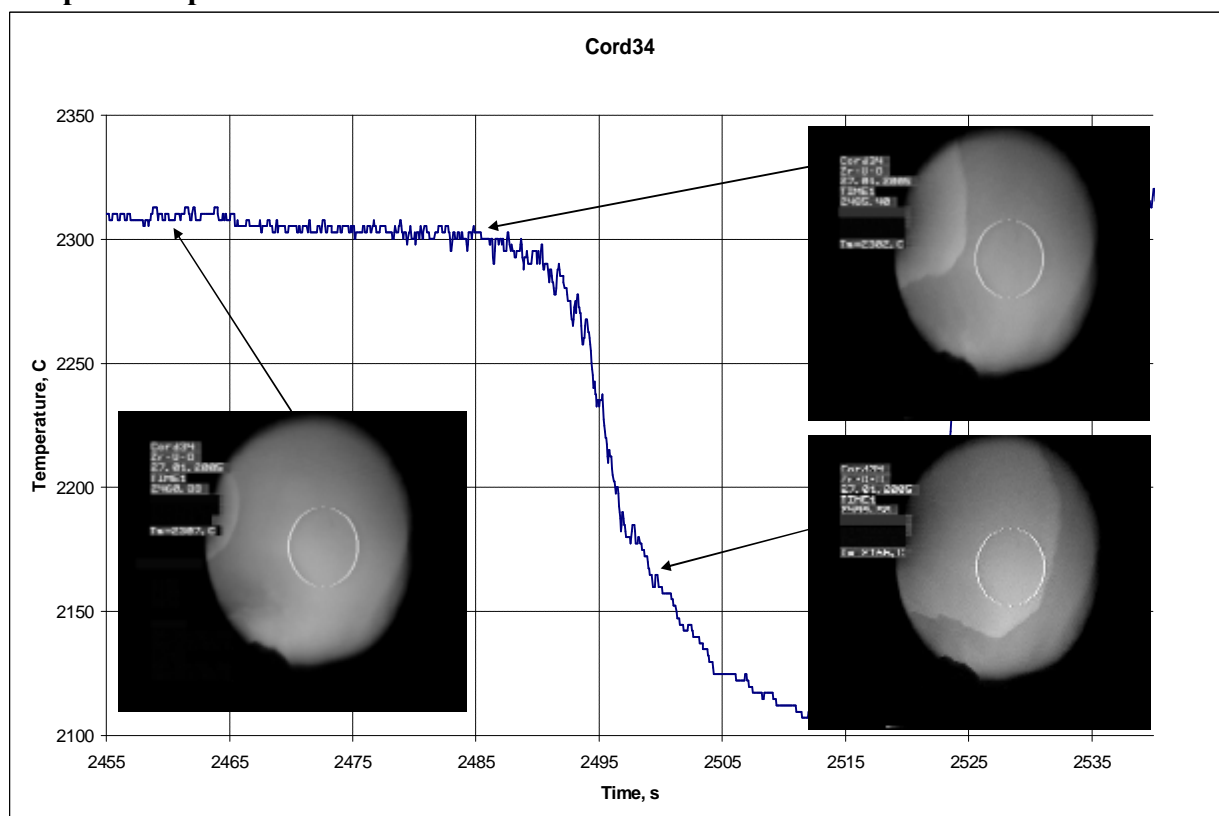


Рис. 3.76. Фрагмент термограммы эксперимента CORD34 с видеокadрами поверхности расплава

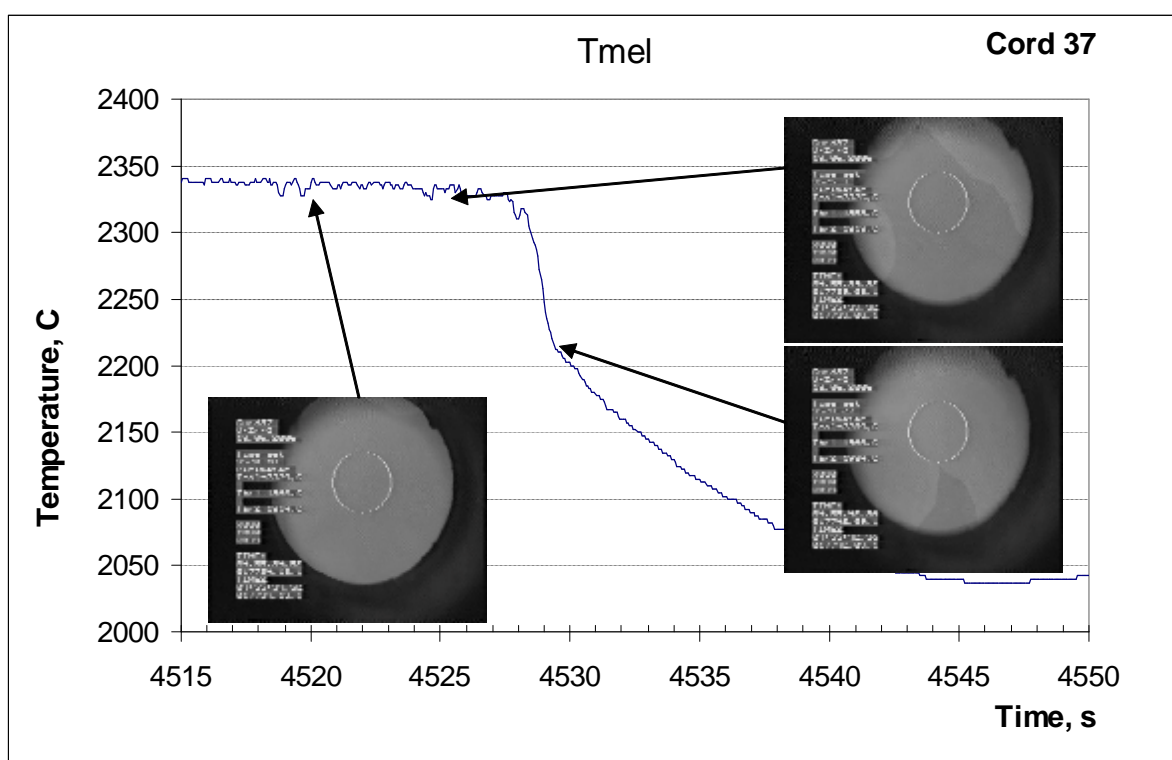


Рис. 3.77. Фрагмент термограммы эксперимента CORD37 с видеокадрами поверхности расплава

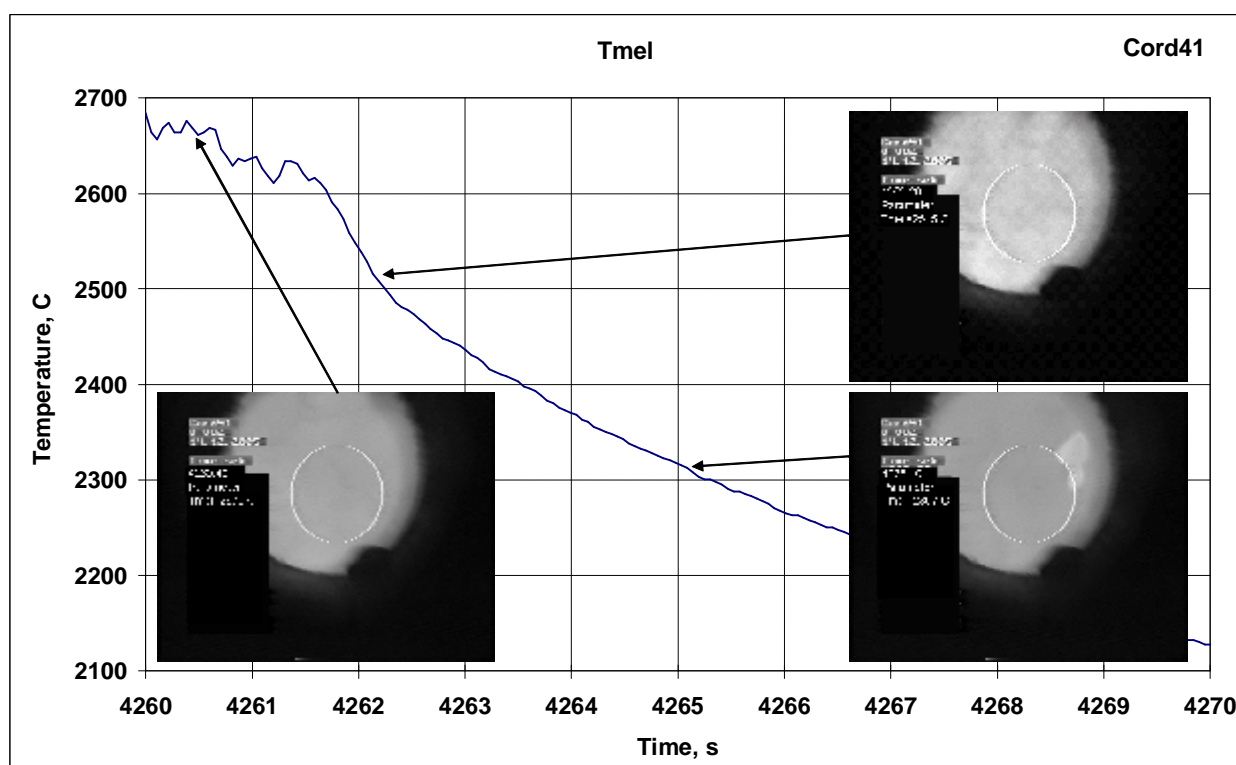


Рис. 3.78. Фрагмент термограммы эксперимента CORD41 с видеокадрами поверхности расплава

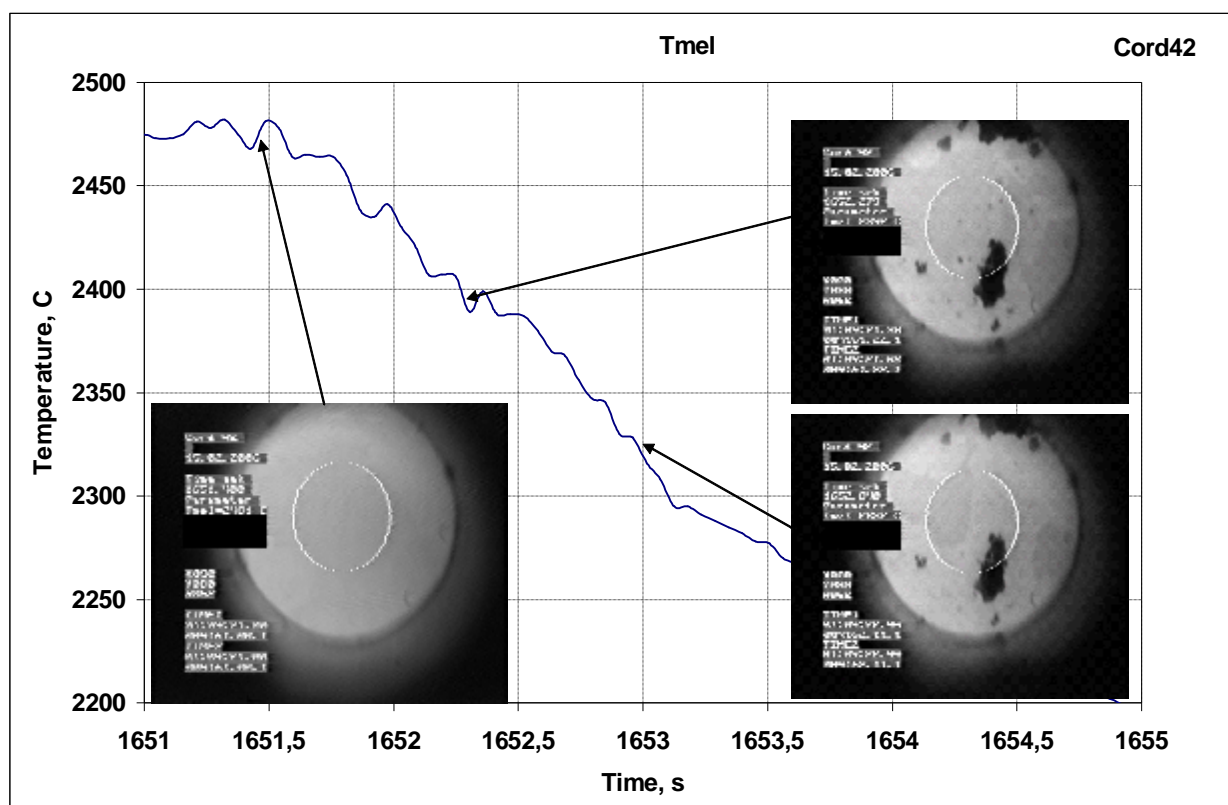


Рис. 3.79. Фрагмент термограммы эксперимента CORD42 с видеокадрами поверхности расплава

Табл. 3.48. Результаты измерений температуры ликвидуса в системе U-Zr-O методом ВПА ИПХТ

Тест	Расчет состава расплава по загрузке с учетом просыпей и дебаланса, ат.%			Состав проб расплава по данным РСФА, ат.%			T_{liq} , °C
	U	Zr	O	U	Zr	O	
CORD28-I	7.7	53.6	38.7	7.7	53.7	38.6	2085
CORD28-II	13.0	43.9	43.2	12.9	43.9	43.2	2170
CORD29	20.0	17.1	63.0	19.8	17.2	63.0	2461
CORD34	22.1	33.8	44.1	21.5	34.7	43.8	2302
							2307
							2305
CORD37²⁾	32.5	29.2	38.3	-	-	-	2326
							2330
CORD41^{1,2)}	56.0	3.1	40.9	-	-	-	2515
CORD42²⁾	40.5	27.0	32.5				2390

¹⁾ при расчете состава расплава по загрузке учитывали 2.3г аэрозолей.

²⁾ По причине расслоения средний состав расплава не может быть определен по пробе верхней жидкости.

3.4.8. Измерения температуры ликвидуса и солидуса на установке «Тигель»

На рис. 3.80-3.92 и в табл. 3.49 представлены обработка и обобщение данных для экспериментов серии CD, полученных при исследовании системы U-Zr-O методом дифференцирования термограмм. На рисунках представлены термограммы экспериментов, их фрагменты и зависимости производной температуры по времени при измерении температуры ликвидуса и солидуса.

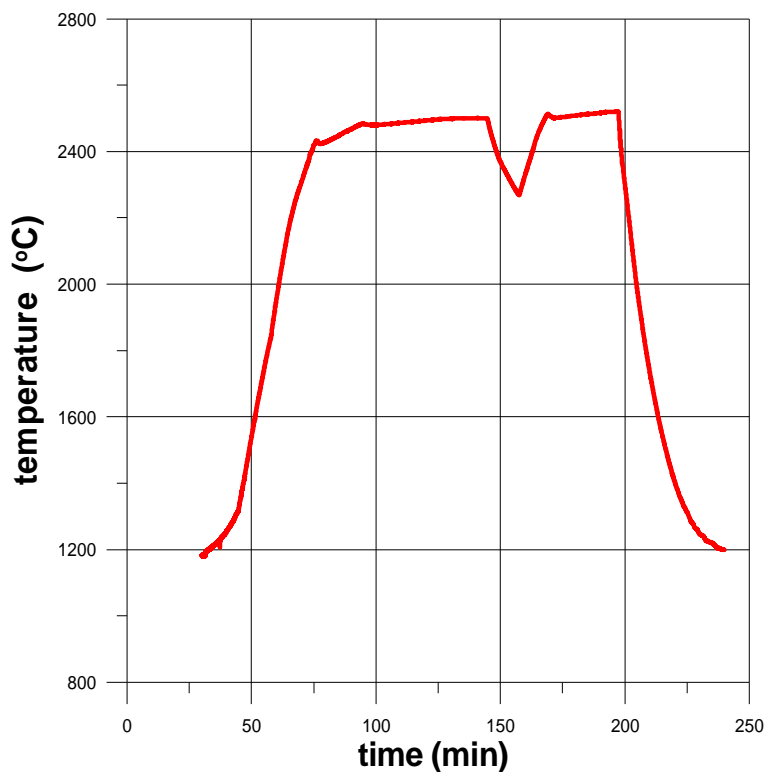


Рис. 3.80. Термограмма эксперимента CD1

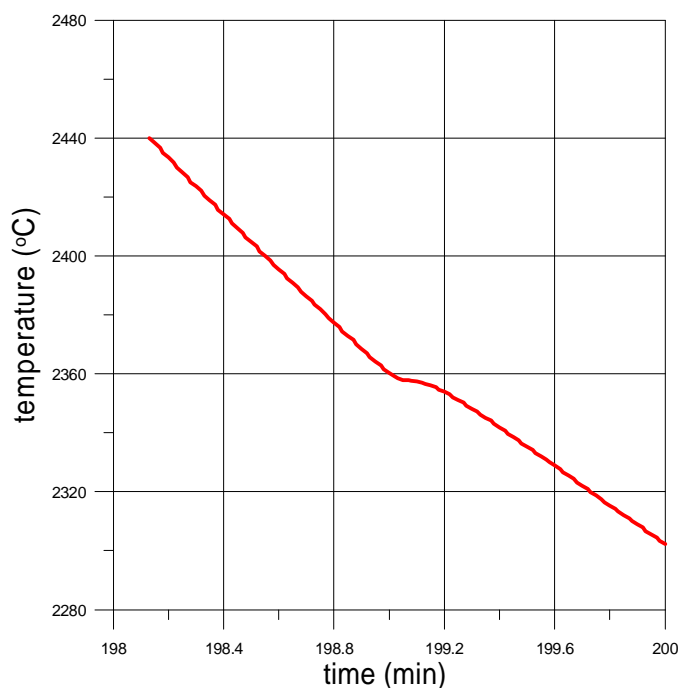


Рис. 3.81. Фрагмент термограммы эксперимента CD1 при охлаждении расплава

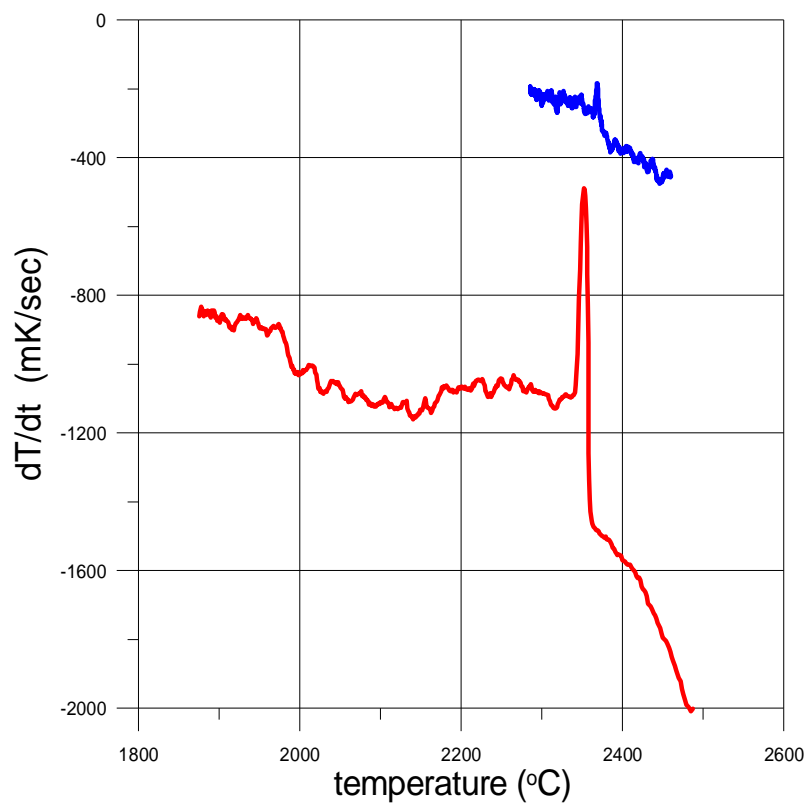


Рис. 3.82. Зависимость производной температуры по времени от температуры для эксперимента CD1

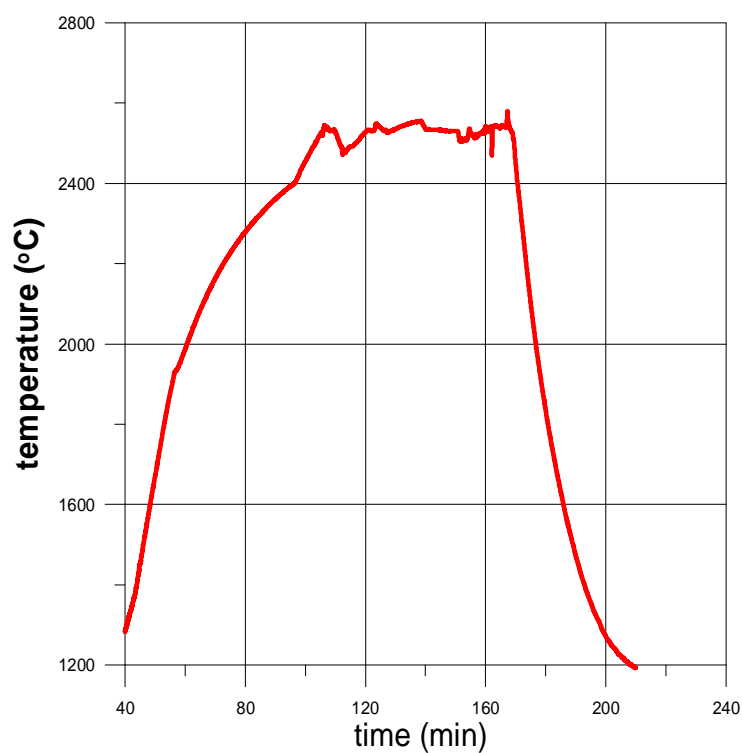


Рис. 3.83. Термограмма эксперимента CD2

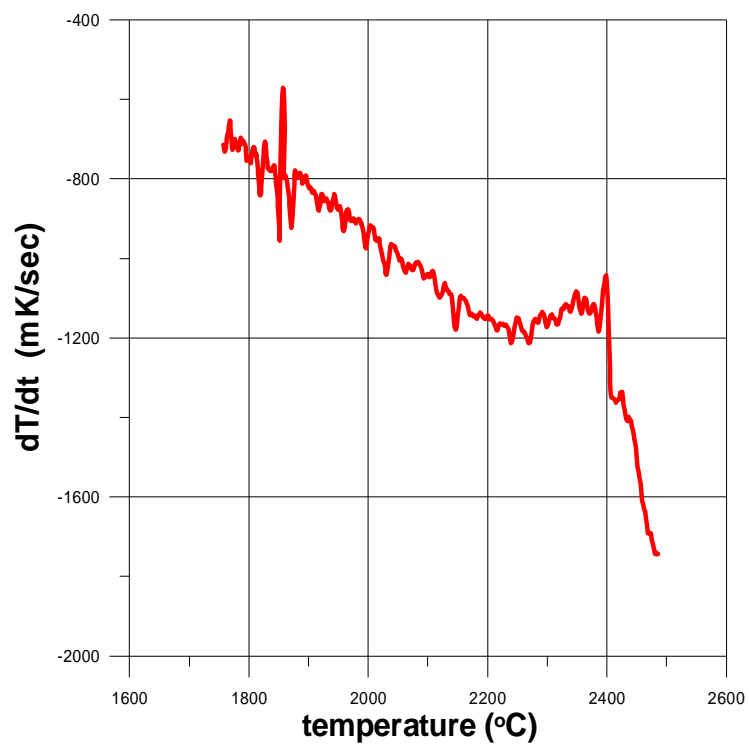


Рис. 3.84. Зависимость производной температуры по времени от температуры для эксперимента CD2

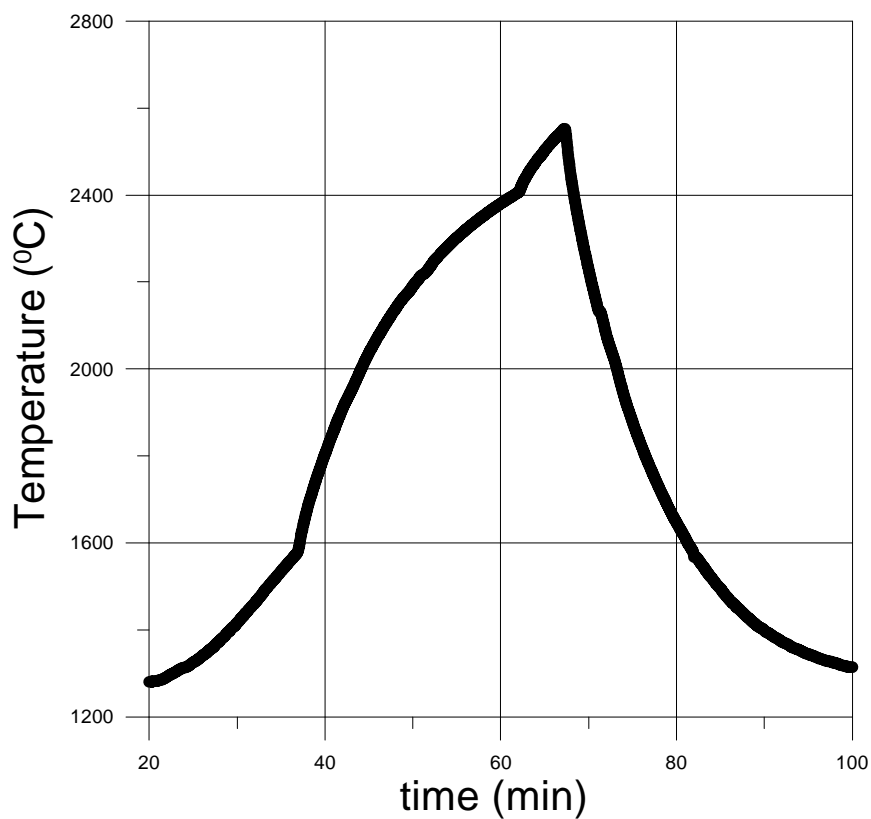


Рис. 3.85. Термограмма эксперимента CD3

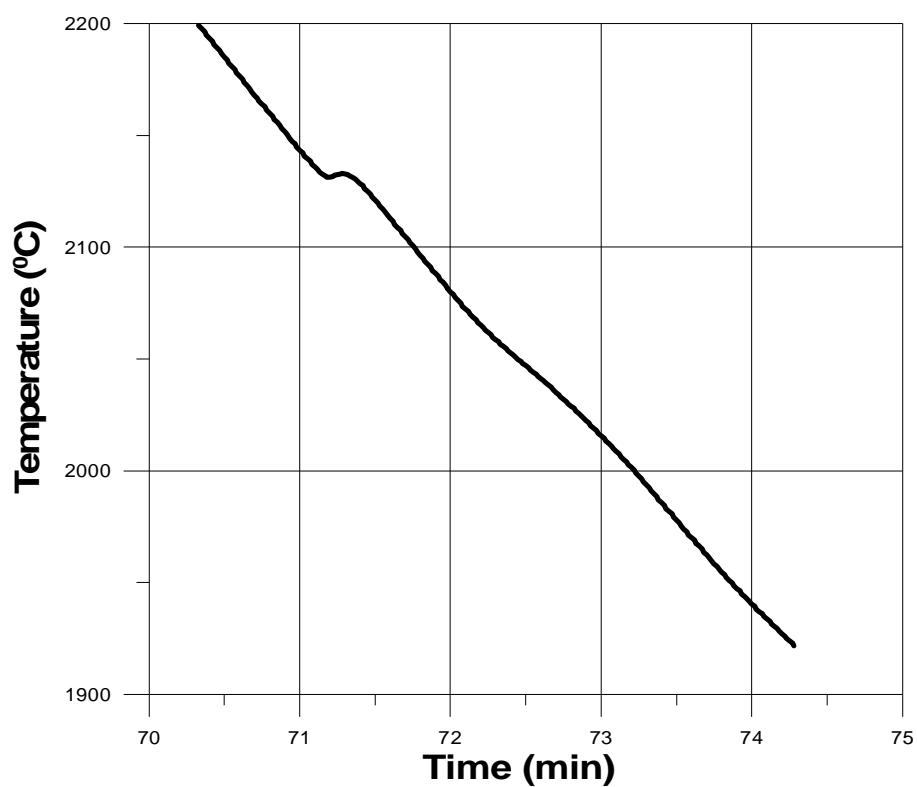


Рис. 3.86. Фрагмент термограммы эксперимента CD3 при охлаждении расплава

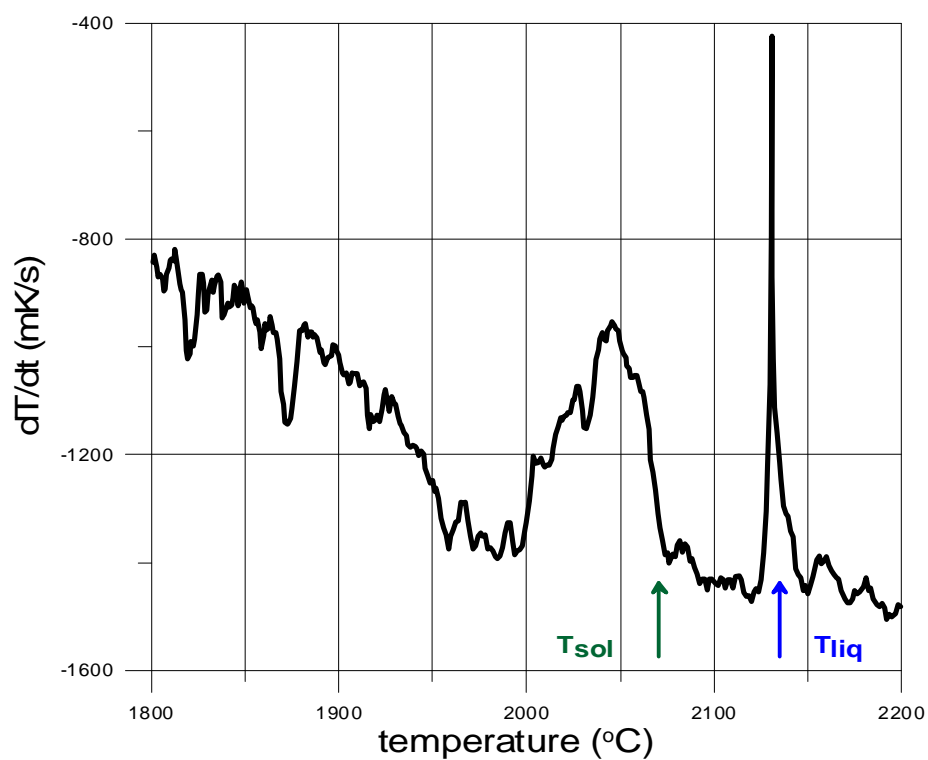


Рис. 3.87. Зависимость производной температуры по времени от температуры для эксперимента CD3

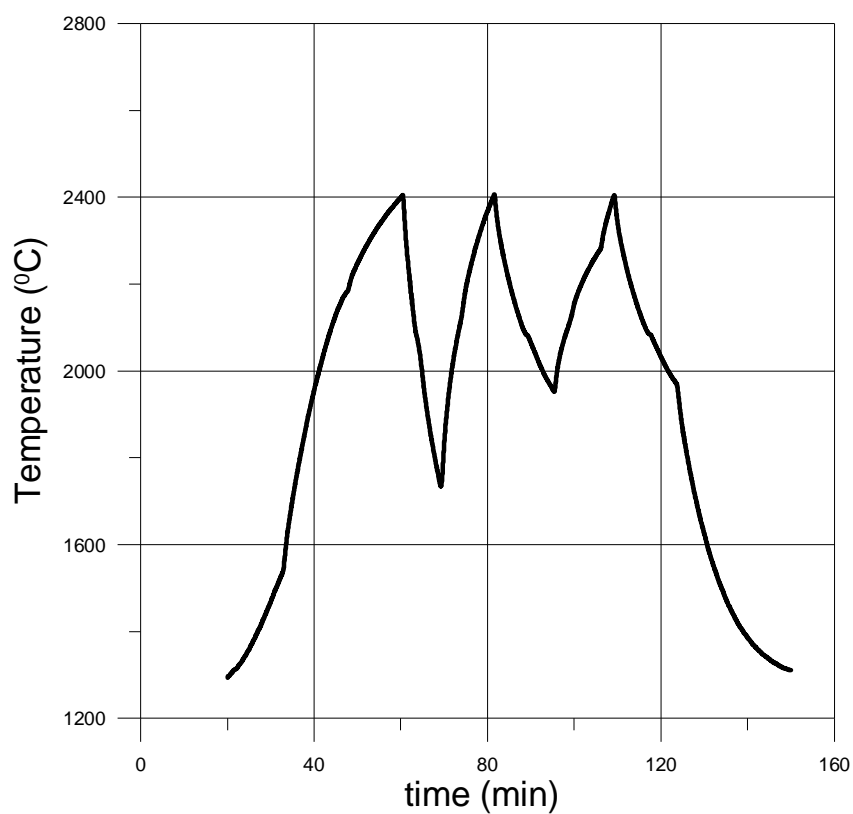


Рис. 3.88. Термограмма эксперимента CD4

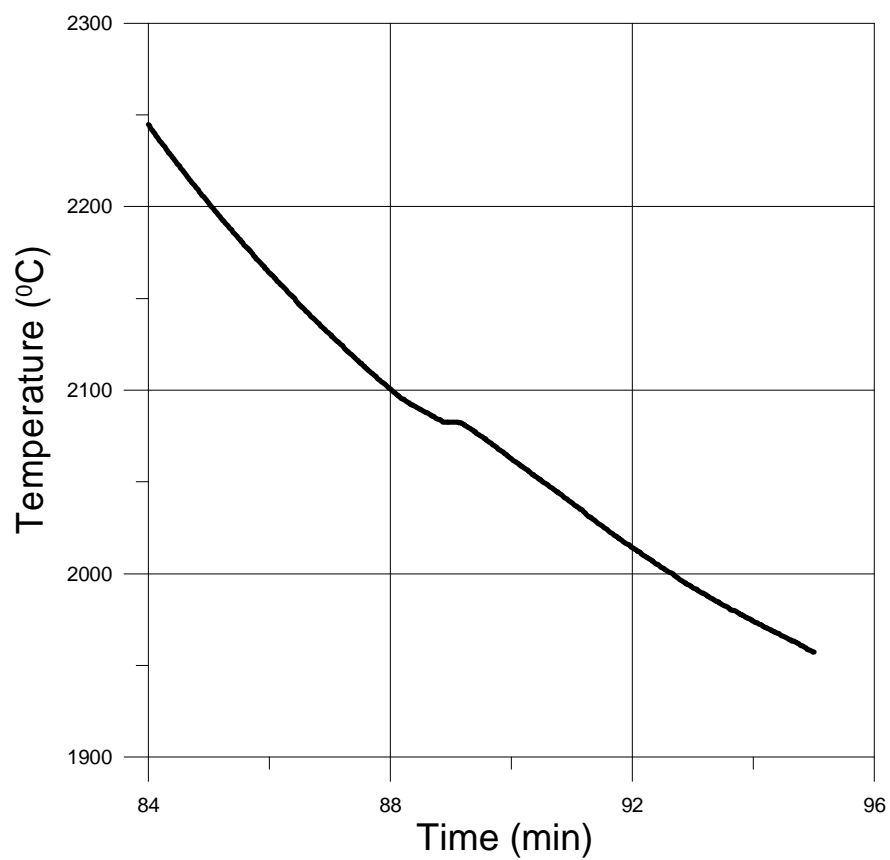


Рис. 3.89. Фрагмент термограммы эксперимента CD4 при охлаждении расплава

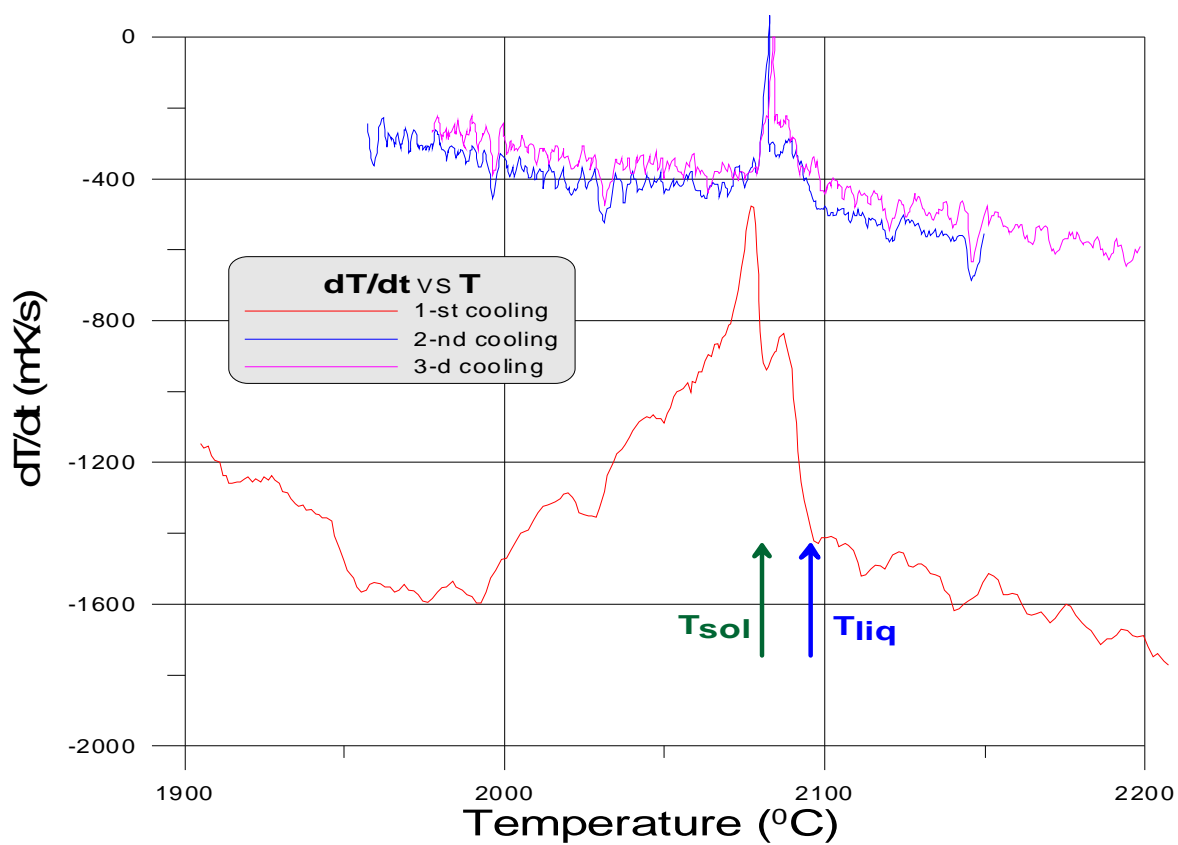


Рис. 3.90. Зависимость производной температуры по времени от температуры для эксперимента CD4

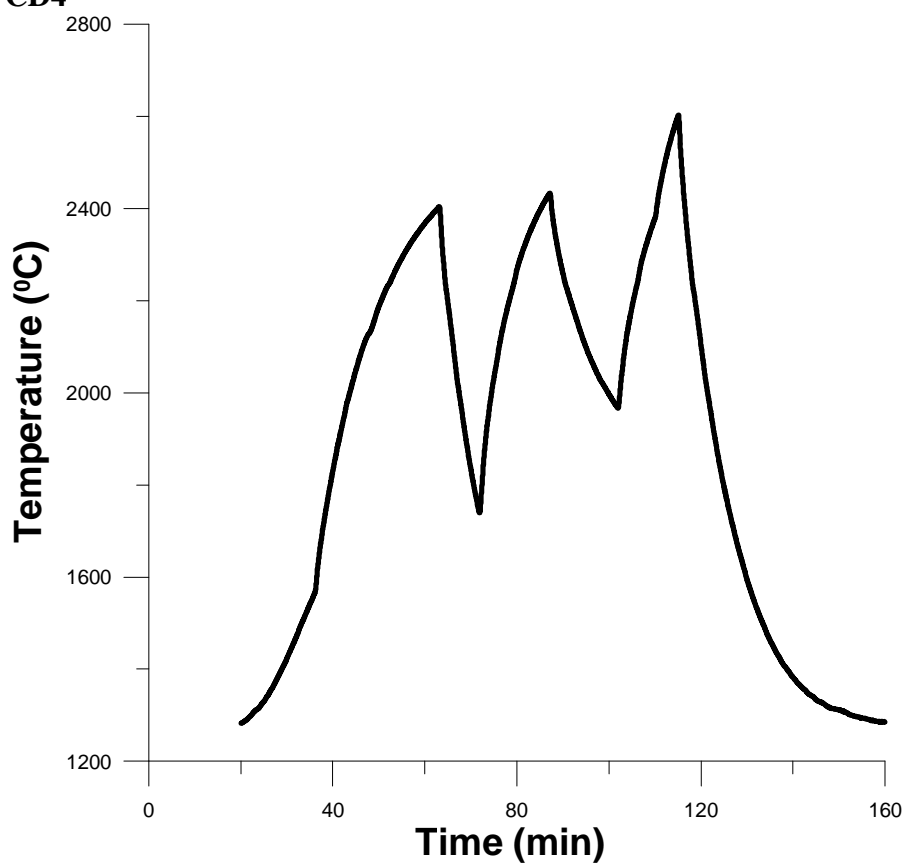


Рис. 3.91. Термограмма эксперимента CD5

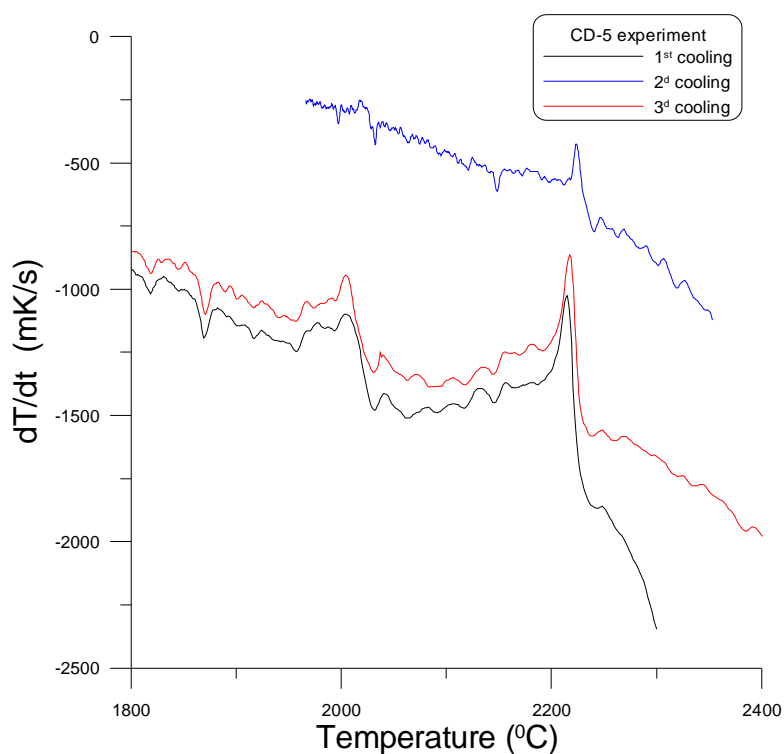


Рис. 3.92. Зависимость производной температуры по времени от температуры для эксперимента CD-5

Табл. 3.49. Результаты измерений температуры ликвидуса в системе U-Zr-O методом дифференцирования термограмм

Тест	Состав расплава по загрузке ¹⁾ , ат.%			T _{sol} , °C	T _{liq} , °C
	U	Zr	O		
CD1	22.9	19.1	58.0	-	2370
CD2	25.7	15.8	58.5	-	2400
CD3	13.0	43.0	44.0	2072	2135
CD4	8.0	52.0	40.0	2085	2100
CD5	16.0	36.0	48.0	2025	2225

¹⁾ - в горячем тигле происходит полное, без потерь, плавление загруженного материала..

Поступление в расплав углерода в незначительных количествах (1-2 мол. %, как показано в разделе 3.4.6.2) практически не влияет на валовой состав, поэтому экспериментальной точке на фазовой диаграмме соответствует состав загрузки тигля.

3.4.9 Измерения температуры солидуса в микропечи Галахова

Как уже было сказано выше, измерение температуры ликвидуса в микропечи Галахова для металл-оксидных систем затруднительно из-за взаимодействия держателя с пробой. Это же обстоятельство оказывает влияние на измерение температуры солидуса, особенно в том случае, когда разница между температурой солидуса и ликвидуса оказывается небольшой. Большую погрешность может также вносить особенность кристаллизации, т.е. микроструктура образца, по которому определяется температура солидуса (распределение фаз в образце, наличие эвтектических зон) и небольшая доля жидкой фазы в образце вблизи точки солидуса.

Эксперимент CORD28-II

На рис. 3.93 представлены фрагменты процесса нагревания и плавления образца в микрпечи Галахова, на которых видна деформация образца, начало плавления, фиксируемое по оплавлению (округлению) уголка анализируемой пробы и интенсивное плавление, когда расплав растекается по держателю (штанговая проба №2).

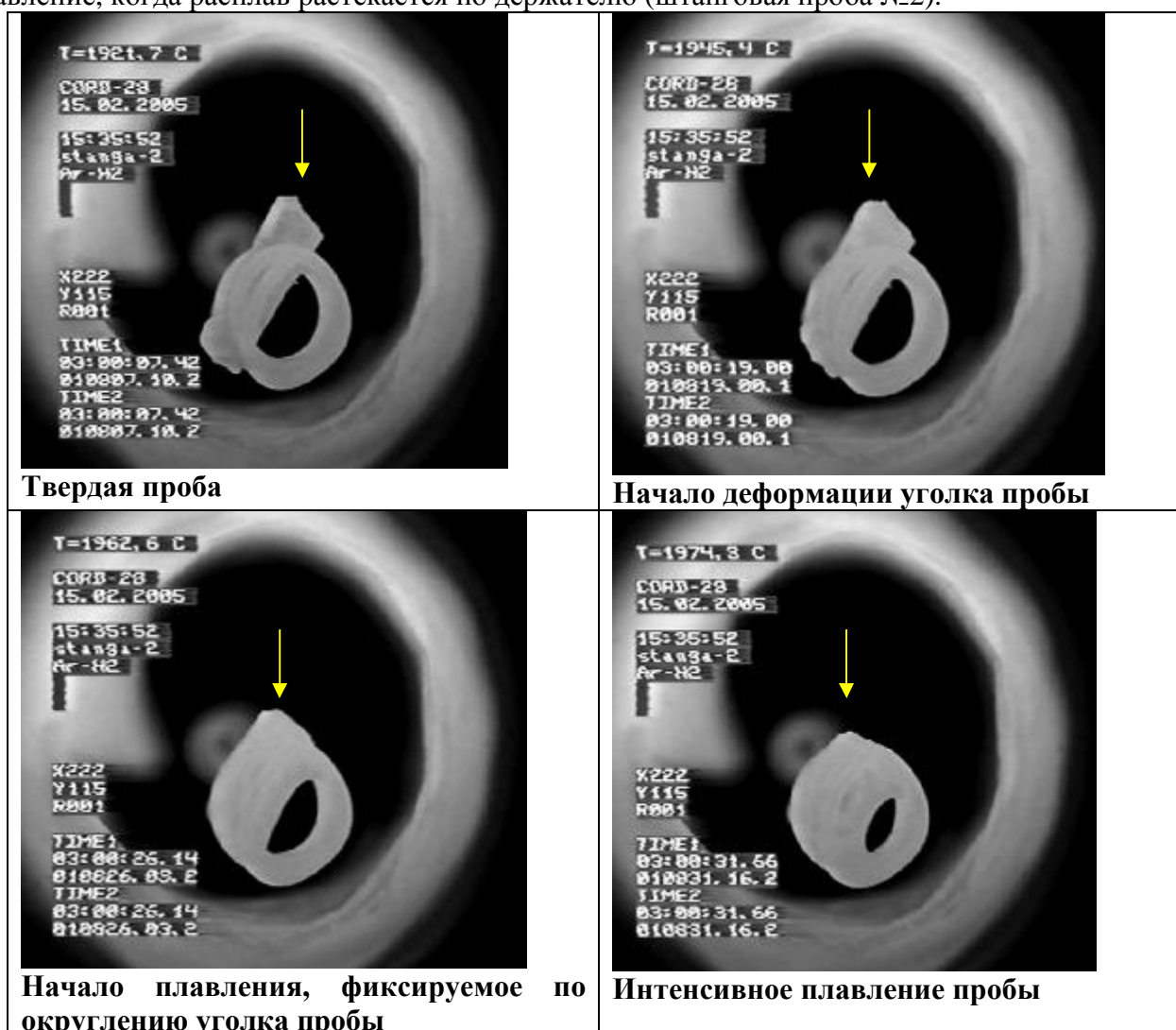


Рис. 3.93. Вид пробы при определении температуры солидуса методом визуально-политермического анализа в микрпечи Галахова для CORD28 (штанговая проба №2)

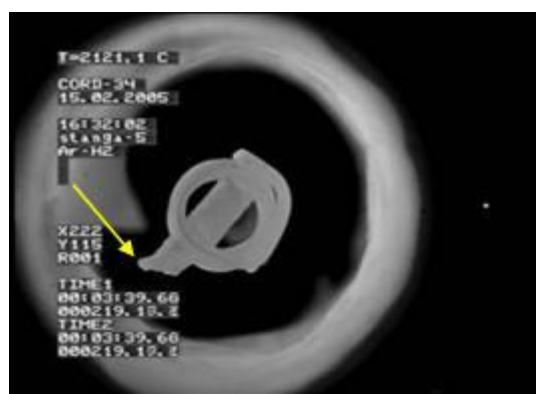
Выбранный для исследования уголок пробы далеко отстоит от держателя, поэтому в процессе визуального анализа ориентировались именно на него. Обращает на себя внимание тот факт, что нижняя (в кадре) часть пробы, примыкающая к держателю, начинает оплаиваться раньше в результате взаимодействия с держателем.

Температура солидуса (начала плавления) для штанговой пробы из эксперимента CORD28-II, определенная методом визуального-политермического анализа в микрпечи Галахова, составила 1945-1962°C. Температура ликвидуса (полного расплавления) образца не определена из-за интенсивного взаимодействия пробы с держателем.

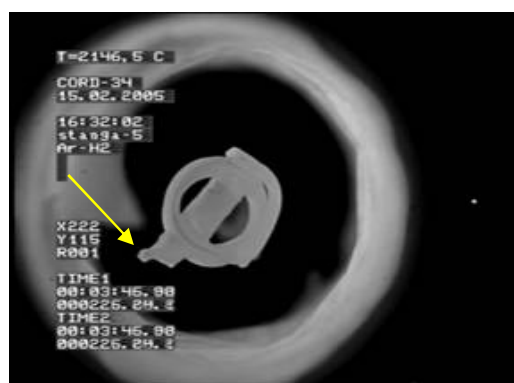
Эксперимент CORD34

На рис. 3.94 представлены фрагменты процесса нагревания и плавления пробы, на которых видно начало деформации (усадки), начало плавления, определяемое по началу

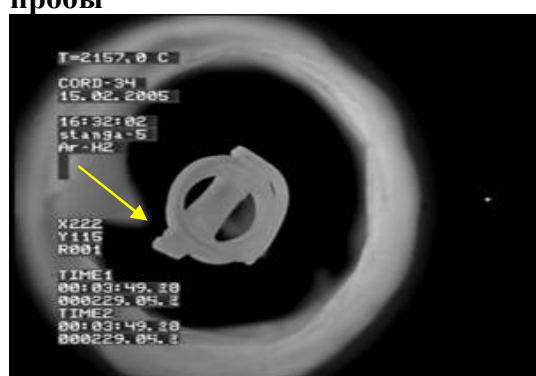
округления уголка анализируемой пробы (штанговая проба №4). Вид анализируемой пробы и держателя после проведения анализа представлен на рис. 3.95.



2121°C – начало деформации уголка пробы



2146°C – визуальное начало плавления



2157°C – полное оплавление уголка

Рис. 3.94. Вид пробы при определении температуры солидуса методом визуально-политермического анализа в микрпечи Галахова для CORD34 (штанговая проба №4)



Рис. 3.95. Вид анализируемой пробы и держателя после проведения анализа для CORD34

Температура солидуса (начала плавления) для штанговой пробы расплава из эксперимента CORD-34, определенная методом визуального-политермического анализа в микрпечи Галахова, составила 2121-2157°C. Температура ликвидуса не определена по причине интенсивного взаимодействия пробы с держателем при нагревании.

Эксперимент CORD37

На рис. 3.96 представлены изображения пробы, на которых видно начало деформации и начало плавления, фиксируемое по оплавлению выступа анализируемой пробы (штанговая проба №1).

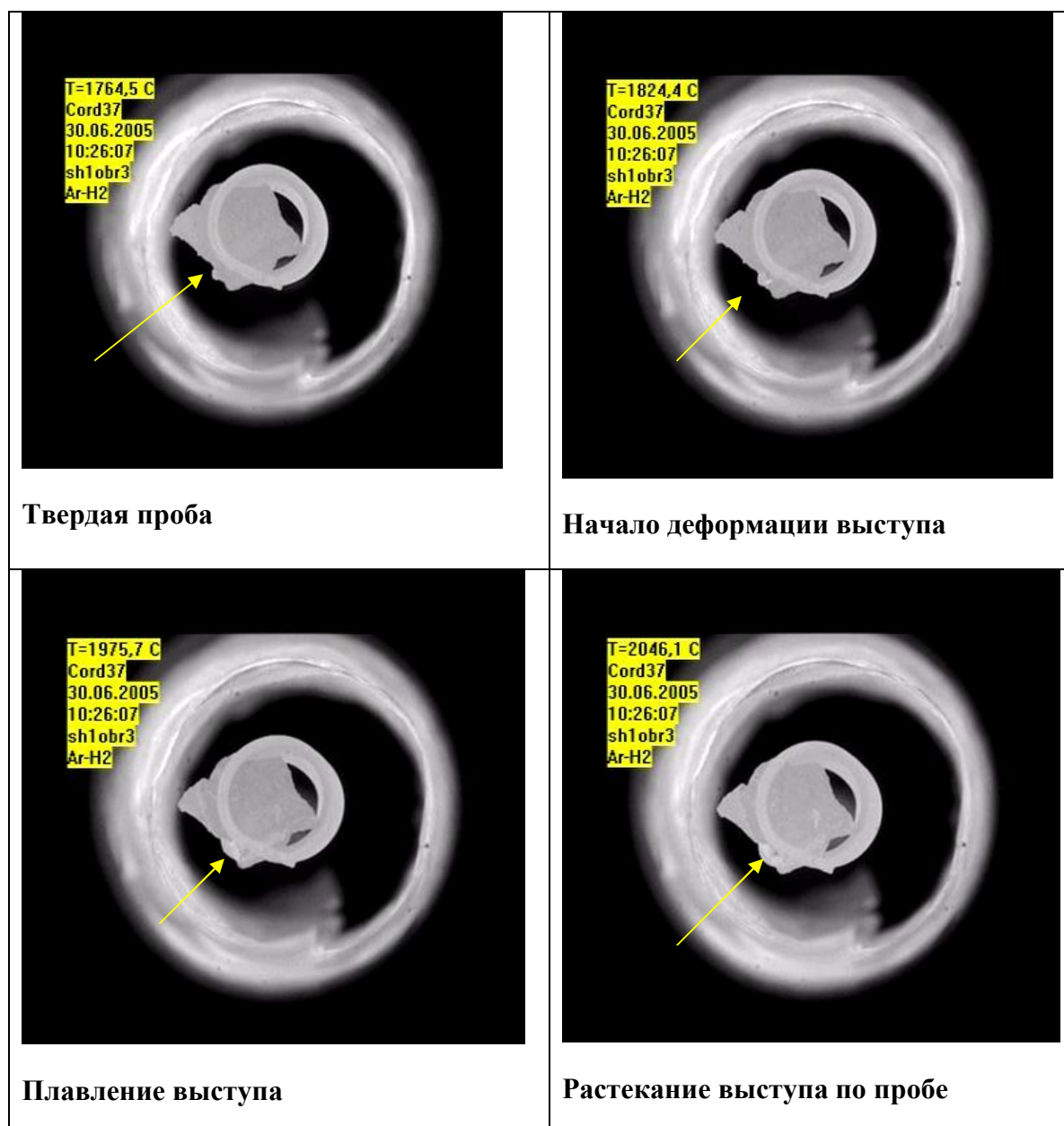


Рис. 3.96. Вид пробы при определении температуры солидуса методом визуально-политермического анализа в микропечи Галахова для CORD37 (штанговая проба №1)

Температура солидуса (начала плавления) для штанговой пробы расплава из эксперимента CORD37, определенная методом визуального-политермического анализа в микропечи Галахова, составила 1824-1860°C.

3.4.10. Определение кислорода методом карботермического восстановления

Для уточнения содержания кислорода в оксидных и металлических частях слитков был проведен анализ проб из них методом КТВ (карботермическое восстановление). Количество кислорода в пробе может быть определено по изменению массы и/или анализом газовой фазы. Начальная масса проб, используемых для анализа составляла ~ 500мг, время выдержки – 1 мин при температуре 2300°С в инертной атмосфере (аргон).

Сущность метода заключается в выделении из расплавленной пробы кислорода в виде окислов углерода (СО – СО₂) при ее восстановлении углеродом тигля с последующими анализом газовой фазы и учетом потери массы. В разработанной методике для анализа каждой пробы применяется индивидуальный тигель из пористого графита. Тигель, вмещающий один образец и ваннообразователь (плавень из никеля), а также графитовый порошок, имеет небольшие размеры (диаметр 10 – 15 мм), поэтому не требует длительной дегазации. Добавка порошкового углерода и плавня позволяют свести к минимуму образование СО₂, улучшить кинетические и термодинамические условия выделения газа из образцов. При анализе некоторых систем было обнаружено, что введение плавня уменьшает полноту восстановления, поэтому такие системы восстанавливались без никелевого плавня. При обеспечении воспроизводимости термограммы нагрева тигля с образцом термограмме референсного тигля точность анализа достаточно высока. Общая блок-схема установки для КТВ приведена на рис. 3.97.

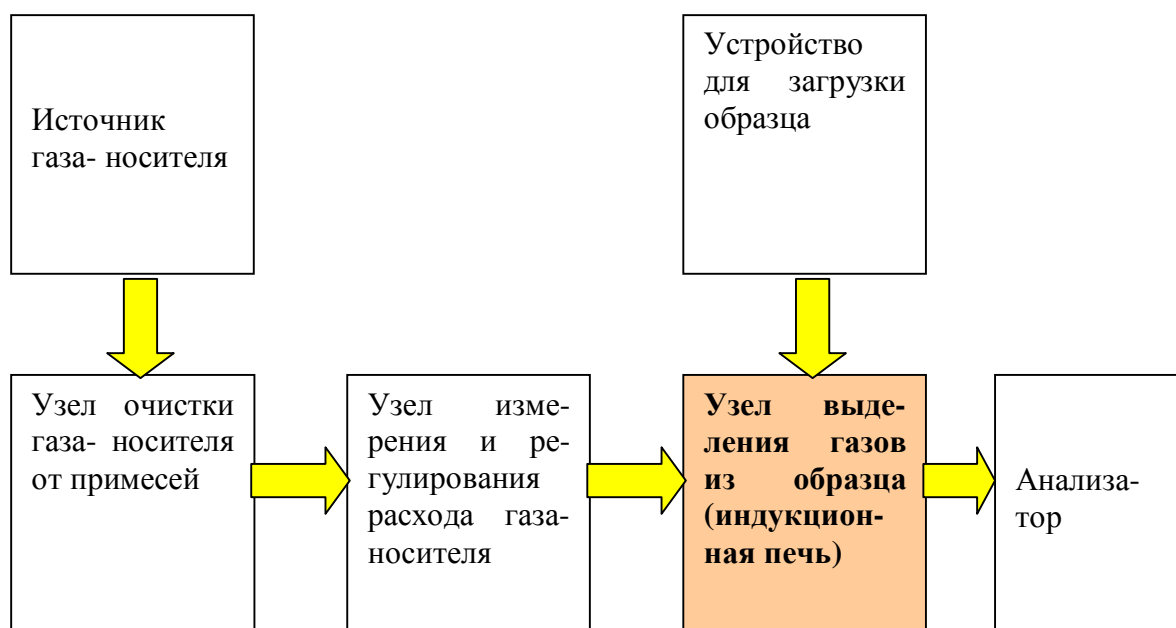


Рис. 3.97. Блок-схема установки для КТВ в токе газа-носителя

Как видно из схемы установка состоит из трех основных частей:

- системы подготовки газа-носителя с узлами очистки и регулирования,
- узла выделения газов из образца (печи) с устройством пробозагрузки,
- газоанализатора.

Для проведения анализов была спроектирована и изготовлена экспериментальная индукционная печь с коаксиальной кварцевой водоохлаждаемой обечайкой, в которую помещался графитовый тигель с пробой, и собрана схема для подвода газа-носителя и

анализа отходящих газов. На рис. 3.98 представлены вид экспериментальной ячейки и графитового тигля, а на рис. 3.99 - схема печи.

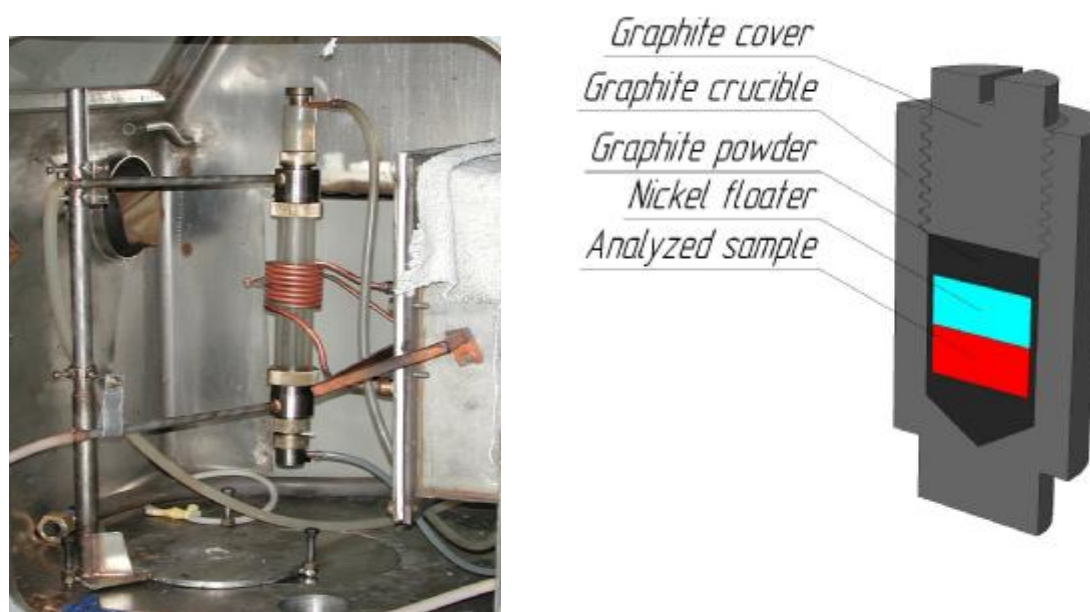
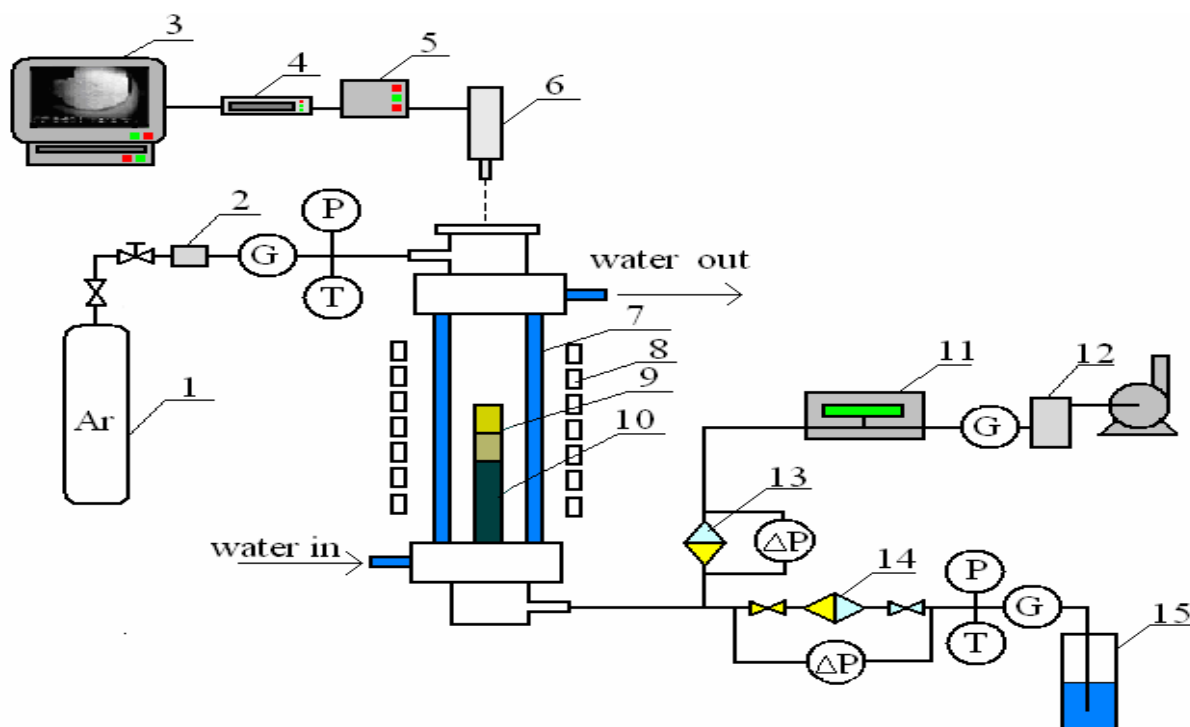


Рис. 3.98. Вид печи для КТВ и графитового тигля в сборе



1- баллон с Ar; 2- блок очистки газа-носителя; 3- монитор/видеомагнитофон; 4- устройство врезки результатов измерений в видео кадры; 5- МССД; 6- пирометр, совмещенный с видеокамерой; 7- водоохлаждаемая кварцевая обечайка печи; 8- индуктор; 9- тигли (рабочий и реперный); 10- держатель тиглей; 11- масс-спектрометр; 12- вакуумный сосуд (ресивер); 13,14- аналитические фильтры Петрянова (АФА); 15- барботер с поглощающим CO_2 раствором.

Рис. 3.99. Схема печи для карботермического восстановления в токе газа-носителя

Процедура анализа включала в себя:

1. Перезагрузку патрона-осушителя для газа-носителя.
2. Взвешивание пробы (около 0,5 г), смешивание ее с порошком углерода (около 30% от массы пробы), засыпку смеси в графитовый тигель с добавлением плавня (Ni) в количестве 30-100% от массы пробы.
3. Взвешивание снаряженного тигля.
4. Дегазацию тигля в камере при давлении около 1 mbar.
5. Загрузку тигля в печь.
6. Герметизацию газового тракта и подключение системы сбора и анализа отходящего газа.
7. Продувку печи газом-носителем в течение 3 мин для удаления воздуха из системы;
8. Быстрый индукционный нагрев пробы до температуры 1400°C;
9. Измерение содержания CO в отходящем газе*;
10. Корректировку наведения на тигель пирометра и видеокамеры;
11. Плавный нагрев тигля до рабочей температуры (2300 - 2550°C);
12. Экспозицию тигля при рабочей температуре в течение 1÷5 мин;
13. Отключение нагрева и охлаждение тигля;
14. Расчет содержания в образце кислорода по дефициту массы с учетом холостого опыта и по количеству CO.

*) по результатам измерений концентрация CO₂ в газе не превышала 2% для всех проб

В табл. 3.50 указаны условия проведения анализа.

Табл. 3.50. Условия проведения анализа

Параметры	Значения
Газ-носитель	Ar
Расход газа- носителя, мл/мин	100÷3000
Конечное содержание примесей в газе-носителе, об. %	менее 10 ⁻³
Рабочая температура тигля, °C	2300÷3000
Время выдержки образца на рабочей температуре, мин	1÷5
Вид пробы	Порошок или кусочки
Плавень (ваннообразователь)	Никель компактный

Точность определения кислорода составляет не более 3 % отн. При расчете дефицита массы после проведения анализа, учитывали потери в массах самого тигля и крышки, а также количество кислорода, содержащееся в металлическом никеле.

В табл. 3.51 представлены результаты измерения концентрации кислорода в пробах из экспериментов CORD37, 41, 42 и их усредненные значения, которые использовались для корректировки составов проб и расчетов поэлементных материальных балансов.

Табл. 3.51. Результаты измерения концентрации кислорода в пробах из экспериментов CORD37, 41, 42

CORD	Проба	Содержание O, масс.%	
		Экспериментальные значения	Усредненные значения
37 ¹⁾	Оксидная часть слитка	8.49, 8.27	8.38 ± 0.11
	Металлическая часть слитка	3.4, 3.2	3.3 ± 0.1
	Проба №2	8.48	8.48 ± 0.1
42 ²⁾	Оксидная часть слитка	8.52, 8.08	8.3 ± 0.22
	Металлическая часть слитка	1.9, 1.7, 2.0, 1.5	1.775 ± 0.225
41 ³⁾	Оксидная часть слитка	7.61, 7.45	7.53 ± 0.08
	Металлическая часть слитка	0.37, 0.34, 0.38, 0.60	0.42 ± 0.17

¹⁾ – место отбора проб для анализа см. рис. 3.9;

²⁾ – место отбора проб для анализа см. рис. 3.11;

³⁾ – место отбора проб для анализа см. рис. 3.10

4. Обсуждение результатов

Состав расплава в экспериментах CD определен по загрузке, так как в горячем тигле происходит полное, без потерь, плавление загруженного материала. Незначительное испарение отдельных компонентов образца в процессе эксперимента также не может привести к заметному изменению состава расплава, масса которого достаточно велика. Отметим определенное по результатам анализа незначительное загрязнение расплава углеродом. По нашему мнению, малые концентрации тугоплавкой углеродосодержащей фазы практически не влияют на результаты термического анализа, поскольку термические эффекты определялись по изменению температуры дна тигля. Как известно из /50/ (см. главу 2.1 Carbon Induced Stratification), углеродсодержащие фазы в расплаве кориума имеют тенденцию к плотностной стратификации и концентрируются в поверхностных слоях расплава.

В экспериментах CORD составы расплава также достаточно близки к составу загрузки. В некоторых экспериментах наблюдается незначительное обеднение состава расплава по сравнению с загрузкой тигля в результате кристаллизации тугоплавкой компоненты (оксида урана) на стенках холодного тигля.

Табл. 4.1. Результаты анализа CORD28, 29, 34, 37, 41, 42

Тест	Проба	U, ат.%			Zr, ат.%			O, ат.%		
		Хими- ческий анализ	РСФА	EDX	Хими- ческий анализ	РСФА	EDX	Хими- ческий анализ	РСФА	EDX
28	Проба расплава №1 (состав I)	6.9	7.7	8.2	55.3	53.7	54.3	37.8	38.6	37.5
	Проба расплава №2 (состав II)	12.9	12.9	12.4	44.6	43.9	40.7	42.5	43.2	46.9
29	Проба расплава	18.9	-	17.9	15.2	-	17.2	65.9		64.9
	Средняя проба слитка	19.3	19.8	-	15.7	17.2	-	65.0	63.0	-
34	Средняя проба слитка	25.0	21.5	16.9	39.6	34.7	42.4	35.4	43.8	40.8
	Штанговая проба №1	23.4	20.5	19.6	41.3	35.9	29.4	35.3	43.7	51.0
	Штанговая проба №2	-	20.2	16.9	-	36.2	29.0	-	43.5	54.1
	Штанговая проба №4	-	21.1	17.2	-	34.5	25.7	-	44.4	57.1
	Штанговая проба №5	-	21.3	17.0	-	35.0	25.8	-	43.7	57.2
37*	Проба расплава №1	25.5	26.4	23.1	25.7	24.3	26.7	48.8	49.3	50.2
	Проба расплава №2	26.0	27.5	20.4	25.0	22.5	27.1	49.0	49.8	52.5
	Слиток (оксидная часть)	25.7	24.6	24.3	25.8	27.5	20.5	48.5	47.9	55.5
	Слиток (металлическая часть)	40.1	41.5	32.4	33.1	31.3	40.2	26.8	27.2	27.4

41	Слиток (оксидная часть)	43.7	-	41.3-44.7	1.4	-	-	54.9	-	55.3-58.7
	Слиток (металлическая часть)	91.6	-	90.0-95.4	2.9	-	-	5.5	-	4.6-10.0
42**	Слиток (оксидная часть)	28.5	26.8	32	21.9	24.5	16.5	49.6	48.7	51.5
	Слиток (металлическая часть)	52.9	53.4	47.4	29.5	29.0	35.9	17.5	17.6	16.7

*) Расчет составов оксидной и металлической частей слитков EDX методом проведен по области 4 рис.3.38, табл. 3.28

**). Расчет составов оксидной и металлической частей слитков EDX методом проведен по области 10 рис.3.66, табл. 3.46

Составы проб из расплава и слитка, определенные различными методами, представлены в табл. 4.1. В данные химического анализа и РСФА включены результаты определения кислорода методом КТВ. Из данных таблицы видно, что:

- Результаты EDX анализа систематически отличаются от данных химического анализа и РСФА. Особенно отчетливо это проявилось для данных по содержанию кислорода. Как уже обсуждалось, это отличие м.б. вызвано как нечувствительностью микрорентгеноспектрального анализа к кислороду, так и сложностью усреднения данных, вызванной заметной микро и макро неоднородностью состава слитков.

- Сравнение данных химического анализа и РСФА показывает их довольно хорошее совпадение в пределах погрешности.

В качестве финальных данных по составу расплава, соответствующему измеренным температурам ликвидуса, использованы результаты РСФА и КТВ по кислороду. Кроме того, было проведено сопоставление измеренных температуры ликвидуса и солидуса с результатами термодинамических расчетов, полученных по программе GEMINI-2 с использованием базы данных NUCLEA-05 (табл. 4.2).

Табл. 4.2. Измеренные и рассчитанные температуры ликвидуса и солидуса для составов из экспериментов CORD28-I,II, 29, 34, 41, 42 и CD-3-5

Эксперимент	Состав, ат.%			Эксперимент		Расчет	
	U	Zr	O	T _{liq} , К	T _{sol} , К	T _{liq} , К	T _{sol} , К
CORD28-I	7.7	53.7	38.6	2358	*	2238	2076
CD4	8.0	52.0	40.0	2373	2358	2231	2092
CORD28-II	12.9	43.9	43.2	2443	2249	2357	1917
CD3	13.0	43.0	44.0	2408	2345	2362	1985
CD5	16.0	36.0	48.0	2498	2298	2426	1988
CORD29	19.8	17.2	63.0	2734	*	2803	2103
CORD34	21.5	34.7	43.8	2578	2423	2470	1703
COLLOS (ITU test)	22.0	33.0	44.0	2550	2550	2486	1703
CORD37	32.5	29.2	38.3	2601	2115	2570	1710
CORD41	56.0	3.1	40.9	2788	-	2690	1440
CORD42	40.5	27.0	32.5	2663	-	2595	1705

*) – измерить не удалось из-за взаимодействия расплава с держателем

Разница между измеренными и рассчитанными температурами ликвидуса невелика и составляет около 100К, а для температуры солидуса она весьма существенна и достигает в некоторых случаях 700К. Это может быть связано с очень незначительной долей

легкоплавкого компонента в образце, что может приводить к высокой погрешности всех используемых методов термического анализа.

Как уже было отмечено, эксперимент CORD34 был выполнен как бенчмарк с целью кросс-верификации наших результатов с результатами экспериментов ITU /47/, выполненных по проекту ЕС COLLOS методом лазерного импульсного нагрева /48/, и для определения возможного расслаивания расплава, которое было предсказано для этого состава термодинамическим расчетом по программе GEMINI-2. Из данных табл. 4.2 и рис. 4.1 следует, что температуры ликвидуса, измеренные различными методами для одного из составов, хорошо совпадают друг с другом и с результатами расчета.

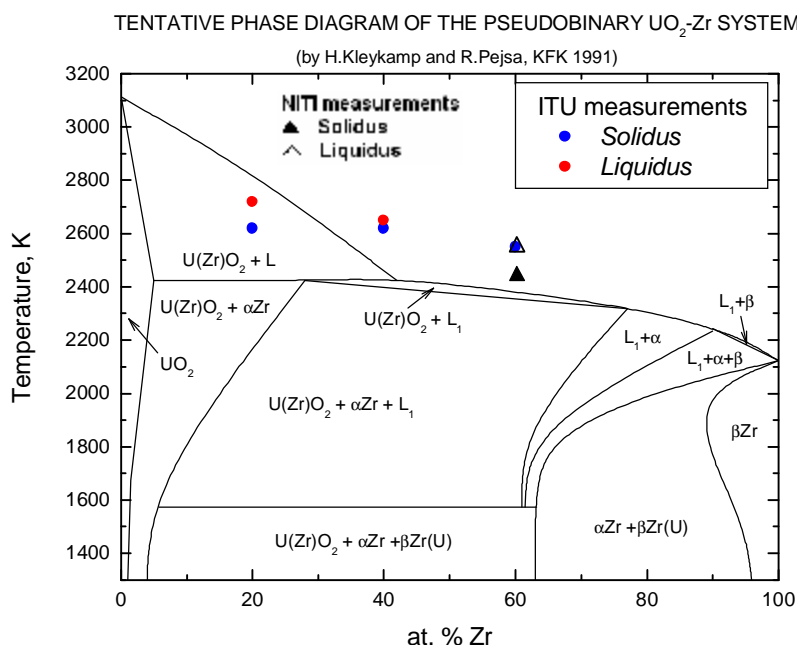


Рис. 4.1 Сравнение результатов проектов CORPHAD и COLOSS друг с другом и с диаграммой Клейкампа /49/

Результаты измерений температуры солидуса, выполненных в микрпечи Галахова для экспериментов CORD, существенно отличаются как от расчетных данных, полученных при использовании кода GEMINI и базы данных NUCLEA, так и от данных известных псевдобинарных диаграмм /8/. Здесь следует учесть, что определенные в настоящем исследовании температуры солидуса могут оказаться как заниженными из-за взаимодействия пробы с держателем в микрпечи Галахова, так и завышенными из-за неоднородности образцов.

Поведение расплава в ходе эксперимента CORD34 после полного плавления загрузки и характер кристаллизации расплава указывают на отсутствие расслаивания. Результаты CORD34, наряду с данными /14/, подтверждают меньшую протяженность купола расслаивания по сравнению с результатами расчета по коду GEMINI.

Для сравнения результаты экспериментов CORD и CD, а также результаты других авторов, у которых составы исходных расплавов лежат вблизи сечения UO_2 - $ZrO_{0.53}$, нанесены на псевдобинарный разрез UO_2 - $ZrO_{0.53}$ (рис. 4.2). Из рисунка видно, что наши

данные подтверждают версию диаграммы этого разреза, предложенную Хайвардом. Температура солидуса, измеренная в экспериментах CD3-5, хорошо совпадает с температурой солидуса на этой диаграмме, а температура ликвидуса отличается на 30-100°C

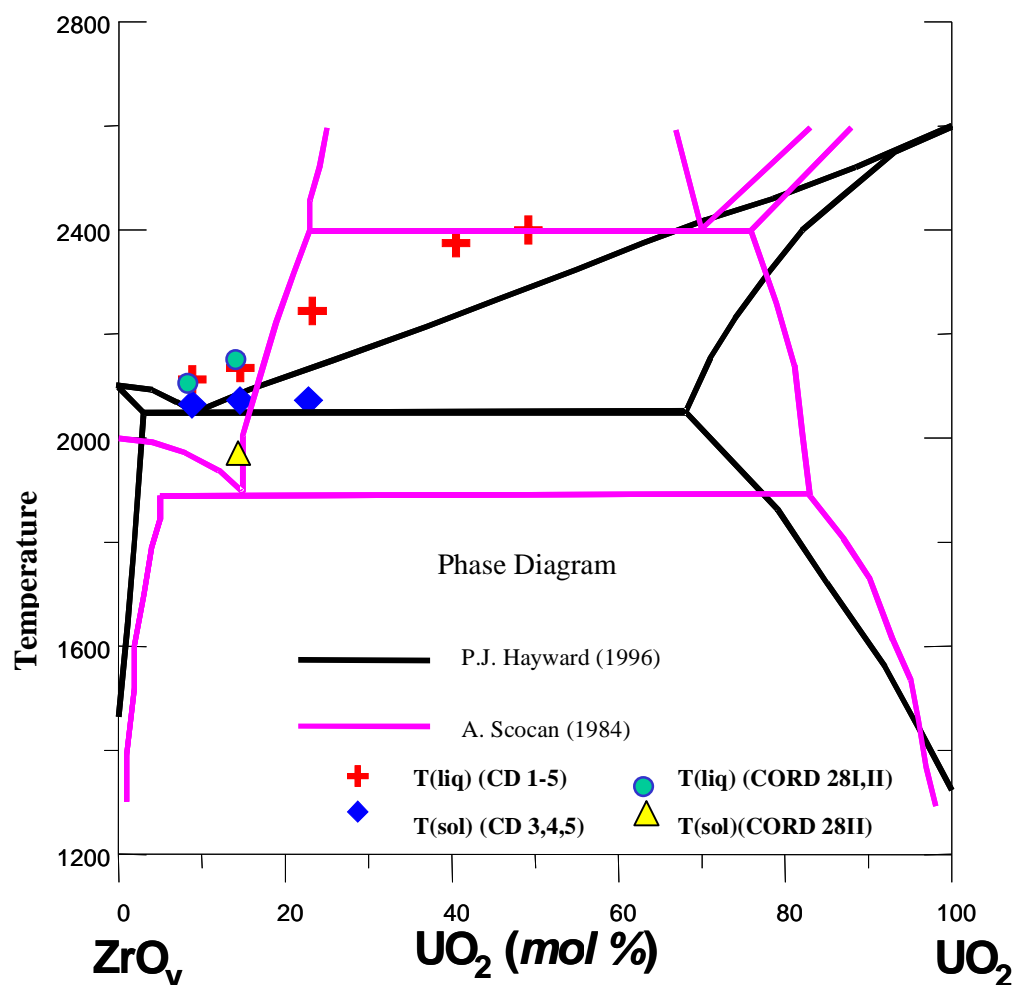


Рис. 4.2. Псевдобинарный разрез UO_2 - $ZrO_{0.53}$ системы U-Zr-O по данным Скокана и Хайварда [6, 7] в сравнении с результатами настоящей работы (табл. 4.2)

Загрузка в эксперименте CORD37 (рис. 4.3) была подобрана так, чтобы состав расплава оказался ближе к центральной части прогнозируемого купола расслаивания. В эксперименте вторая жидкость не была видна на поверхности ванны. Однако результаты анализа микроструктуры как проб, так и слитка – наличие закристаллизованных капель оксидной жидкости внутри металлической и наоборот – подтверждают расслаивание расплава данного состава на две жидкости. Закристаллизованный слиток разделился на две почти равные по объему части. Таким образом, можно утверждать, что в эксперименте произошло расслаивание и гравитационная стратификация жидкостей, одна из которых – верхняя, содержала больше кислорода (в дальнейшем - оксидная жидкость), а вторая содержала существенно меньше кислорода (металлическая жидкость) и располагалась в донной части ванны. В условиях охлаждения, близких к закалочным, составы оксидной и металлической частей слитка, по-видимому, должны быть близки к составам соответствующих расслаиваемых жидкостей. Если это так, то, определив средние составы частей слитка, можно построить конноду, соответствующую температуре, от которой была произведена закалка расплава.

Особенностью кристаллизации стратифицированных слоев (оксидного и металлического) является то, что каждый из них имеет свой путь кристаллизации в

соответствии с диаграммой состояния. Нами установлено, что фазой первичной кристаллизации для обоих слоев является твердый раствор $(U,Zr)O_{2-x}$. В данном случае при охлаждении оксидного слоя ее состав изменяется вдоль линии твердый раствор – исходный состав оксидной жидкости. Этот луч в зависимости от формы поверхности купола может быть касательным к куполу, а может пересекать его (рис.4.3), по-видимому, с одной стороны от критической точки. В первом случае монотектического процесса не будет вовсе, во втором монотектический процесс сопровождается сначала увеличением количества выделяющейся жидкости, а затем ее полным исчезновением (см. схему рис.4.3). Возможно, поэтому в оксидном слое отсутствует классическая монотектическая микроструктура, и различные области слитка могут быть обеднены фазой первичной кристаллизации. При охлаждении металлического слоя, который не является монотектической жидкостью, до температуры монотектики должна выделяться вторая жидкость и затем кристаллизация идет по обычной схеме с выделением фазы первичной кристаллизации.

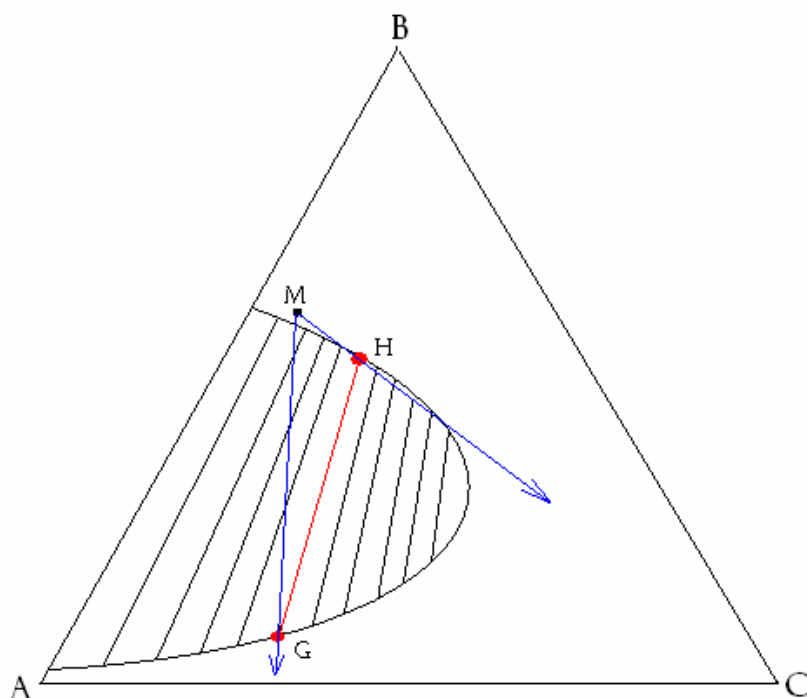


Рис.4.3 Пути кристаллизации расслоенных жидкостей (M – фаза первичной кристаллизации, H,G – соответствующие составы оксидной и металлической жидкостей)

В слитке CORD37 верхняя оксидная часть слитка имеет дендритную, однородную структуру, близкую к микроструктуре слитка из эксперимента CORD34, что возможно указывает на отсутствие монотектического процесса в оксидной жидкости. Фазой первичной кристаллизации является твердый раствор $(U,Zr)O_{2-x}$, а затем кристаллизуется $\alpha-Zr(U)(O)$. Нижняя металлическая часть, также дендритная, где фазой первичной кристаллизации выступает твердый раствор $(U,Zr)O_{2-x}$, вокруг которой в виде дендритов кристаллизуется $\alpha Zr(U)(O)$, и последней застывает твердый раствор U-Zr, обогащенный U. В нижней металлической части наблюдаются каплевидные включения оксидной жидкости, которые выделились при остывании расплава до монотектической температуры. На рис. 4.4 представлены составы сосуществующих жидкостей и направления конноид, определенные различными методами анализа.

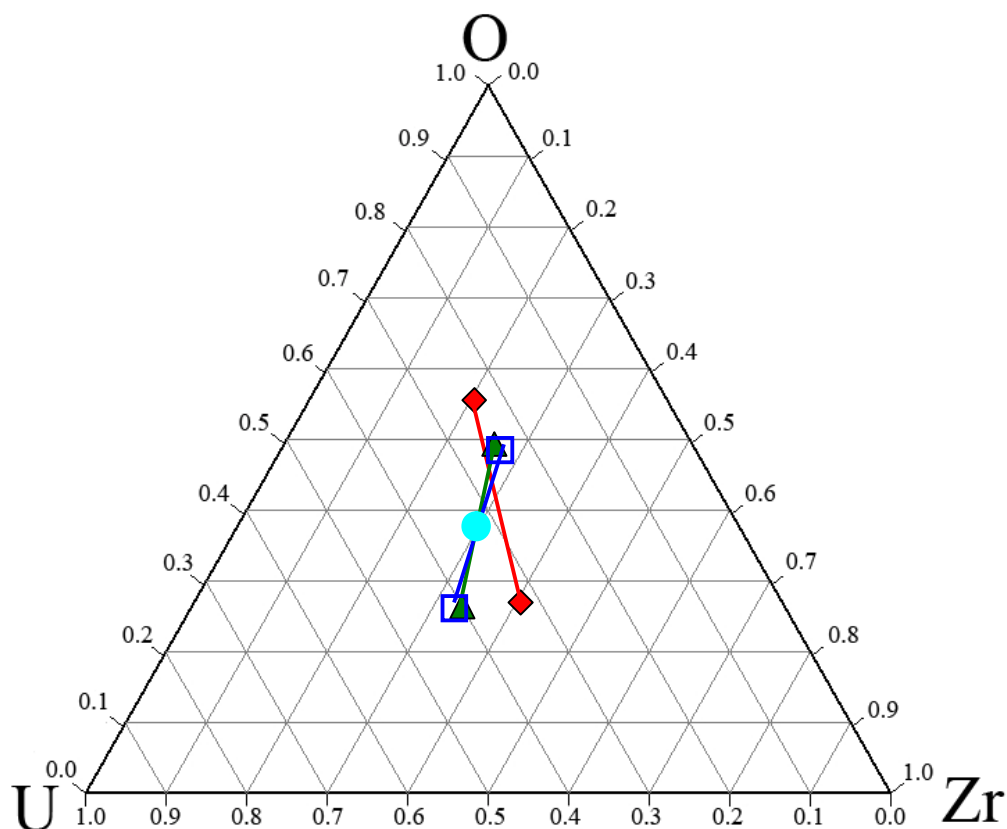


Рис.4.4 Составы сосуществующих жидкостей и направление коннод. \blacklozenge – по данным EDX, \square – по данным РСФА, \blacktriangle – по данным ХА

Можно видеть, что составы оксидной жидкости по катионному соотношению для всех видов анализа практически совпадают. Причем состав оксидной жидкости для EDX анализа определен по среднему составу оксидных капель в металлической матрице, так как состав капель может наиболее адекватно соответствовать составу сосуществующего с металлом оксида. Состав металлической жидкости неоднороден (см. рис. 3.32-3.37). Данные EDX анализа различных областей сильно различаются. Поэтому состав металлической жидкости, определенный методом EDX, может давать существенные погрешности. Данные химического анализа и РСФА, выполненные по большому объему пробы совпадают и, по-видимому, соответствуют среднему составу металлической жидкости. Составы верхней (оксидированной) и нижней (металлизированной) жидкостей, закаленные от температуры 2370°C, приведены в таблице 4.4.

Обсудим результаты эксперимента CORD 41, который проводился как методический. Измеренная температура ликвидуса не противоречит результатам других авторов. Результаты микроанализа слитка – наличие закристаллизованных капель жидкостей – подтверждают расслаивание исследуемого состава расплава. Слиток имеет два слоя – оксидный и металлический, что позволяет утверждать, что в эксперименте произошла плотностная стратификация жидкостей. Составы как оксидной, так и металлической частей слитка, неоднородны из-за концентрирования капель жидкостей на границе раздела. Металлические капли в оксидной жидкости и оксидные в металлической являются результатом вторичных выделений при остывании расплава от 2675°C до монотектической температуры. Для определения состава жидкостей, соответствующих температуре закалки (2675°C), необходимо знать валовые составы каждого из слоев. Поскольку подготовить репрезентативные средние пробы не удалось, был выполнен выборочный анализ различных областей слитка различными методами. Результаты анализа, в общем, соответствуют данным работ [2, 20, 21] и подтверждают наличие широкой области расслаивания. Следует отметить, что используемый в эксперименте

металлический уран содержит некоторое количество циркония в виде примеси, которое может оказывать влияние на распределение компонентов по фазам. По данным химического анализа, Zr в оксидной и металлической жидкости распределяется примерно одинаково. Результирующие данные приведены в табл. 4.3 и на рис.4.5 (концентрации циркония добавлены к урану).

Табл. 4.3. Результаты анализа CORD41 по содержанию кислорода

Наименование пробы	ХА	КТВ	SEM/density
	O, at%		
Оксидная часть слитка без глобул	55.4	54.8	58.7
Оксидная часть слитка с глобулами	-	-	55.3
Оксидная часть слитка среднее	55.8±0.5		
Металлическая часть слитка без глобул	7.0*	5.9	4.6
Металлическая часть слитка с глобулами	11.9**	-	10.0
Металлическая часть слитка среднее	8.4±2.6		

*) Среднее зоны IV и III табл.3.5

**) Зона II табл.3.5

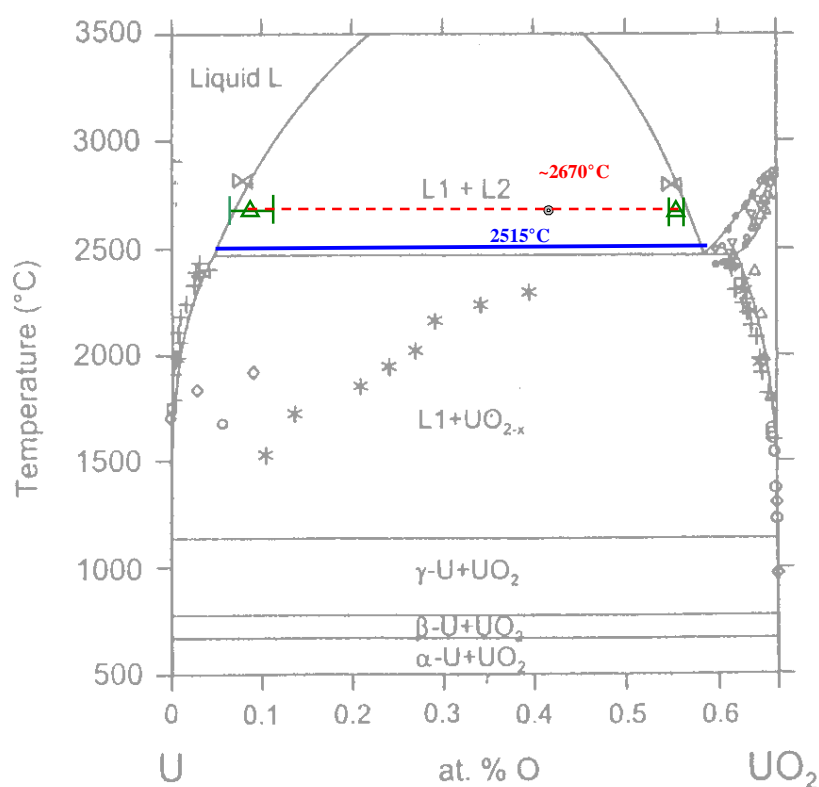


Рис. 4.5. Координаты конноды в системе U-O по результатам эксперимента CORD41

Эксперимент CORD42, так же как и CORD37, проводился с расплавом, находящимся в куполе расслаивания. На основании проведенных исследований можно утверждать, что, как и в случаях CORD37 и CORD41, в эксперименте произошла плотностная стратификация оксидного и металлического слоев. Анализ фаз металлической и оксидной части слитка соответствует фазам, идентифицированным в CORD37. Микроструктура металлической части слитка, в отличие от CORD37, равномерная, причем выделения второй жидкости (оксидной) наблюдаются по всему объему. По-видимому, это связано с большим перегревом расплава над температурой монотектики, чем в CORD37. Закаленные металлические капли в оксидной части слитка зафиксированы вблизи границы раздела двух слоев. По данным микроанализа, состав оксидных капель в металлической матрице значительно отличается от состава областей оксидного слоя слитка. Это может указывать на различие температур оксидного и металлического слоев в момент закалки слитка. Если принять это за истину, то составы сосуществующих жидкостей можно определить по валовому составу металлического слоя слитка и составу закристаллизованных оксидных капель, причем при охлаждении металлической жидкости состав оксидных капель может изменяться. При проведении EDX анализа был использован зонд нечувствительный к кислороду. Результаты анализа оксидных капель и металлического слоя слитка были пересчитаны (табл.4.1) с учетом КТВ проб, отобранных из оксидного и металлического слоев. Данные химического анализа и РСФА, выполненные по большому объему проб, подготовленных из оксидного и металлического слоев слитка, совпадают и значительно отличаются от EDX анализа. На рис. 4.5 представлены составы сосуществующих жидкостей и направления коннод, определенные различными методами анализа.

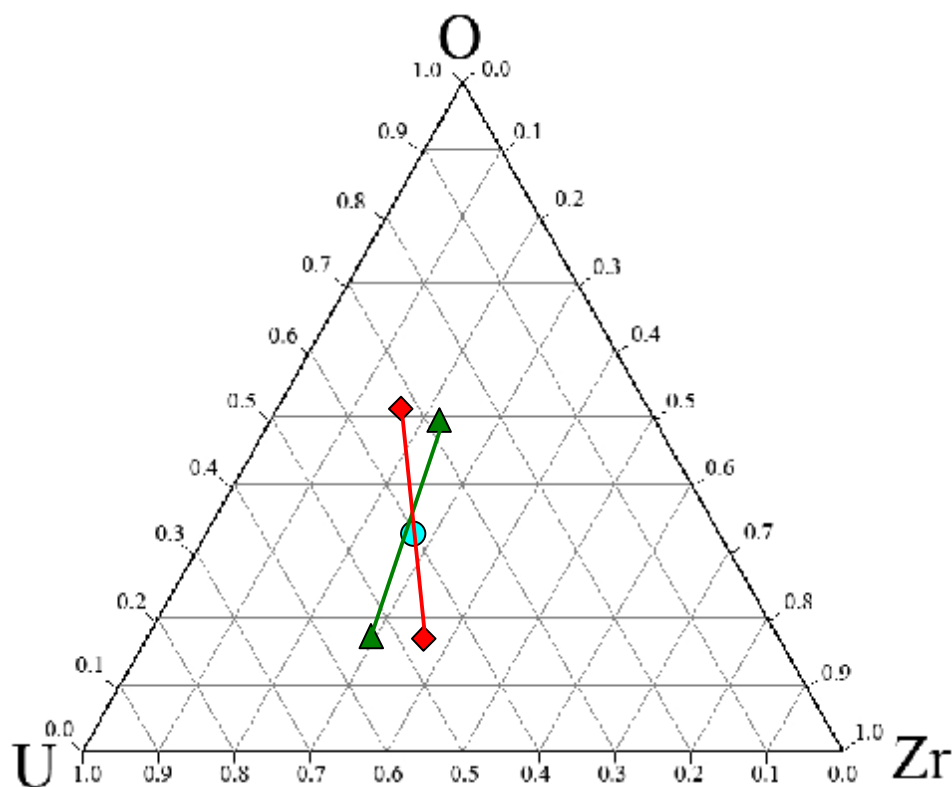


Рис. 4.6 Составы сосуществующих жидкостей и направления коннод: \blacklozenge – по данным EDX, \blacktriangle - по данным РСФА, ХА

Измеренная в эксперименте температура ликвидуса (монотектика) хорошо согласуется с расчетными оценками, проведенными с помощью термодинамического кода GEMINI на основе базы данных NUCLEA (табл. 4.2), температура солидуса отличается примерно на 400К по причинам, обсужденным выше. Состав верхней (оксидированной) и нижней (металлизированной) жидкостей при закалке от 2480°С приведены в таблице 4.4.

Сравнивая результаты анализа состава металлического и оксидного слоев (табл. 4.4), следует отметить хорошее согласование данных по катионному составу исследуемых композиций, полученных различными методами, а также хорошее согласование с результатами термодинамических расчетов, выполненных по программе GEMINI-2 с использованием базы данных NUCLEA-06.

Табл. 4.4 Результаты анализов металлического и оксидного слоев экспериментов CORD37, 42 и термодинамического расчета составов сосуществующих фаз

CORD	Метод анализа	Элемент	Эксперимент		Расчет	
			Оксидная жидкость	Металлическая жидкость	Оксидная жидкость	Металлическая жидкость
			Состав, ат.%			
37	ХА	U	25.7	40.1	24.4	44.6
	РСФА		24.6	41.5		
	среднее		25.2±0.5	40.8±0.7		
	ХА	Zr	25.8	33.1	21.1	41.4
	РСФА		27.5	31.3		
	среднее		26.7±0.9	32.2±0.9		
	ХА	O	47.4	27.2	54.5	14.1
	РСФА		47.9	27.2		
	среднее		48.2±0.3	27.2		
Массовая доля			43.9	56.1	49.6	50.4
42	ХА	U	28.5	52.9	29.5	50.6
	РСФА		26.8	53.4		
	Среднее		27.7±0.9	53.2±0.3		
	ХА	Zr	21.9	29.5	16.2	36.9
	РСФА		24.5	29.0		
	Среднее		23.2±1.3	29.3±0.3		
	ХА	O	49.6	17.6	54.3	12.5
	РСФА		48.7	17.6		
	Среднее		49.2±0.4	17.6		
Массовая доля			34.7	65.3	35.7	64.3

При определении составов сопряженных точек, отвечающих проведенной конноде в куполе расслаивания, основной проблемой являлось определение кислорода в оксидной и, особенно, в металлической части слитка. Наиболее точными, по нашему мнению, являются результаты РСФА, выполненного с доокисленными пробами (см. раздел 3.4.4). Отметим следующие возможные источники неопределенности этих данных:

1. Изменение состава и, в частности, содержания кислорода при охлаждении расплава, его кристаллизации и охлаждения слитка. Несмотря на достаточно высокие скорости охлаждения областей, примыкающих к холодному тиглю при образовании поверхностной корки, имеющей невысокую теплопроводность, расплав капсулируется и скорость охлаждения глубинных слоев уменьшается. В этих условиях могут происходить массообменные процессы как между слоями, так и между расплавом и атмосферой над ним. Однако, сравнивая состав пробы расплава по кислороду с составом оксидной части слитка в эксперименте CORD37 (табл. 4.1), можно отметить, что различие составов по данным РСФА+КТВ составляет примерно 1-2 ат %, т.е. находится в пределах погрешности измерений. Возможный выход кислорода из расплава в газовую фазу проверяли ее анализом. Ни в одном из экспериментов не обнаружено увеличения концентрации кислорода в аргоне при кристаллизации слитка.
2. Термоградиентность системы, т.е. неодинаковые температуры оксидной и металлической жидкостей, может возникать вследствие различия их электропроводностей. Наличие термической неравновесности может оказывать влияние на составы сосуществующих жидкостей. Однако жидкость с меньшей электропроводностью, в которой следует ожидать меньшее энерговыделение – оксидная жидкость, – располагается сверху металлической. Учитывая высокие скорости свободно-конвективного перемешивания расплава в холодном тигле, можно ожидать интенсивной конвективной теплопередачи между слоями, в значительной степени выравнивающей их температуры. К сожалению, в настоящей работе не удалось измерить температуры сосуществующих жидкостей из-за невозможности использовать контактные методы измерения температур для химически агрессивного расплава. Оценки температур слоев могут быть получены расчетно, с использованием имеющегося у нас кода DYMELT, который верифицирован для расплава кориума в рамках проекта МНТЦ METCOR.

Заключение

С использованием различных методов термического анализа определены температуры ликвидуса составов, которые могут быть использованы для оптимизации базы данных NUCLEA. Рекомендуемые данные представлены в таблице 4.5.

Табл. 4.5

Состав, ат.%			T _{liq} , К	Метод измерения
U	Zr	O		
7.7±0.2	53.7±1.6	38.6±1.2	2358±35	ВПА ИПХТ
12.9±0.4	43.9±1.3	43.2±1.3	2443±36	
19.8±1.0	17.2±0.9	63.0±3.1	2734±41	
21.5±0.2	34.7±0.3	43.8±0.4	2578±38	
32.5±0.3	29.2±0.3	38.3±0.4	2601±39	
56.0±0.5	3.1±0.1	40.9±0.4	2788±42	
40.5±0.4	27.0±0.3	32.5±0.3	2663±40	

22.9±0.4	19.1±0.3	58.0±1.1	2643±39	Дифференцирование термограмм
25.7±0.5	15.8±0.3	58.5±1.1	2673±40	
13.0±0.2	43.0±0.8	44.0±0.8	2408±36	
8.0±0.1	52.0±1.0	40.0±0.8	2373±35	
16.0±0.3	36.0±0.7	48.0±0.9	2498±37	

Измеренные температуры солидуса оказались систематически и существенно выше ожидаемых значений, видимо, из-за малого количества жидкой фазы при плавлении проб.

Таким образом, полученные результаты подтверждают корректность моделирования поверхности ликвидуса в системе, но не позволяют подтвердить или опровергнуть результаты расчета температуры солидуса.

Технология ИПХТ оказалась перспективным методом для исследования высокотемпературных расплавов в куполе расслаивания. При достаточном различии плотностей жидкостей происходит образование двухслойной ванны, как правило, с оксидным слоем на поверхности, а при закалке расплава образуется слиток, содержащий оксидированную и металлизированную части. Изучив довольно обширное поле составов, можно утверждать, что купол расслаивания в системе охватывает меньшую область по сравнению с результатами термодинамических расчетов. Более точное изучение границ купола требует существенно большего количества опытов.

Показана, в том числе в более простой системе U-O, работоспособность разработанной новой методики изучения коннод в куполе расслаивания при ИПХТ. Выполненный критический анализ результатов экспериментов и пост тест анализа проб позволяет рекомендовать из общей совокупности следующие данные по коннодам, как наиболее достоверные:

		Состав композиции, ат%/температура закалки,К		
		$U_{0.325}Zr_{0.292}O_{0.383}$ /2643	$U_{0.405}Zr_{0.270}O_{0.325}$ /2753	$U_{0.560}Zr_{0.031}O_{0.409}$ /2948
Состав оксидной жидкости, ат%	U	25.2±1.2	27.7±1.3	43.7±2.1
	Zr	26.7±1.3	23.2±1.1	1.4±0.07
	O	48.2±2.4	49.2±2.4	54.9±2.7
Состав металлической жидкости, ат%	U	40.8±2.0	53.2±2.6	88.8±4.4
	Zr	32.2±1.6	29.3±1.4	2.7±0.1
	O	27.2±1.3	17.6±0.8	8.5±2.5

В заключение отметим, что в работе получен значительный объем информации по характеру кристаллизации различных составов в исследуемой системе. Эта информация может быть использована для уточнения моделей неравновесной солидификации расплавов. Уточненные модели, в свою очередь, могут быть применены для расчета составов жидкостей по имеющимся составам слитков.

Список использованной литературы

1. NUCLEA. Nuclear Thermodynamic Database. Version 2003-01 / Editor B.Cheyne. THERMODYN 2003, P. 17-19.
2. C. Gueneau, V. Dauvois, P. Perodeaud, C. Gonella, O. Dugne. "Liquid immiscibility in a (O,U,Zr) model corium" // J. Nuclear Materials 254 (1998), P. 158-174.
3. P.-Y. Chevalier, E. Fischer, B. Cheynet. "Progress in the thermodynamic modelling of the O-U-Zr ternary system." // Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry 28 (2004) P. 15-40
4. S.V. Bechta, E.V. Krushinov, V.I. Almjashev, S.A. Vitol, L.P. Mezentseva, Yu.B. Petrov, D.B. Lopukh, V.B. Khabensky, M. Barrachin, S. Hellmann, K. Froment, M. Fisher, W. Tromm, D. Bottomley, F. Defoort, V.V. Gusarov.. "Phase diagram of the ZrO₂-FeO system." // J. Nucl. Mater. 348 (2006) P. 114-121.
5. S.V. Bechta, E.V. Krushinov, V.I. Almjashev, S.A. Vitol, L.P. Mezentseva, Yu.B. Petrov, D.B.Lopukh, V.B. Khabensky, M. Barrachin, S. Hellmann, K. Froment, M. Fisher, W. Tromm, D. Bottomley, F. Defoort, V.V. Gusarov. "Phase diagram of the UO₂-FeO_{1+x} system" // J. Nucl. Mater. in press (2006).
6. A. Scocan, 5th Meeting on Thermal Nuclear Reactor Safety, Karlsruhe, Spt. 9-13, 1984, P. 1035-1042.
7. P.J. Hayward, I.M. George, // J. Nucl. Mater. 232 (1996), P. 13-22
8. C. Politis, Report KFK 2167 (1975)
9. E.F. Juenke, J.F. White. Report GEMP-731 (1969).
10. Lambertson W.A., Mueller M.H. Uranium Oxide Phase Equilibrium System: III, UO₂-ZrO₂ // J. Am. Ceram. Soc. 1953 Vol. 36, № 11. P. 365-368.
11. Wolten G.M. Solid Phase Transitions in the UO₂-ZrO₂ system // J. Am. Chem. Soc. 1958. Vol. 80, № 18. P. 4772-4775
12. Evans P.E. The System UO₂-ZrO₂ // J. Am. Ceram. Soc. 1960. Vol. 43, № 9. P. 443-447
13. Воронов Н.М., Войтехова Е.А., Ковалев И.Т. Диаграмма состояния системы двуокись урана - окись циркония / В сб.: Строение сплавов некоторых систем с ураном и торием (Труды Института металлургии им. А.А. Байкова АН СССР). Москва. Госатомиздат. 1961. С. 467-481.
14. Воронов Н.М., Софронова Р.М., Войтехова Е.А. Высокотемпературная химия окислов урана и их соединений / М.: Атомиздат. 1971. 358 с.
15. Cohen J., Schaner B.E. A Metallographic and X-ray Study of the UO₂-ZrO₂ System // J. Nucl. Mater. 1963 Vol. 9, № 1. P. 18-52
16. Baes C.F., Shaffer J.H., McDuffie H.F. UO₂ and ZrO₂ behavior in molten fluorides // Trans. Am. Nucl. Soc. 1963. Vol. 6, № 2. P. 393.
17. P.D. Bottomley, M. Coquerelle. // Nuclear Technology 87 (1989), P.120.
18. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Бондарь И.А. и др. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Вып. 2. Металл-кислородные соединения силикатных систем / Л.:Наука. 1969. 372 с.
19. R.J. Ackermann / ANL-5482, Sept. 14, 1955.
20. A.E.Martin, R.K.Edwards. // J. Phys. Chem. 65 (1965), P. 1788.
21. R.K. Edwards, A.E. Martin. / In: Thermodynamics. IAEA, Vienna, 1966, V.2, P. 423.
22. P. Guinet, H. Vaugoyeau, P.L. Blum. // C. R. Acad. Sci. Paris 263 (1966), P. 17-20.
23. R.F. Domagala, D.J. McPherson. // Trans. AIME, 1954, V. 200, P. 238.
24. E. Gebhardt, H.D. Seghezzi, W. Dürschnabel // J. of Nucl. Mater. 1961, V. 4, №3, P. 241
25. E.Gerhardt, G.Elsner // J. of Nucl. Mat. V.4. (1961), p.255

26. R.J. Ackermann, S.P. Garg, E.G. Rauh. High-temperature Phase Diagram for the System Zr-O // J. Am. Ceram. Soc. 1977. Vol. 60, № 7-8. P. 341-345.
27. J.P. Abriata, J. Barces, R. Versaci. The O-Zr (Oxygen-Zirconium) System // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. P. 116-123.
28. R. Arroyave, L. Kaufman, T.W. Eagar. Thermodynamic Modeling of the Zr-O system // CALPHAD. 2002. V.26. N.1. P. 95-118.
29. Лякишев Н.П., Банных О.А., Рохлин Н.Н. и др. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник. Том. 3. Книга 2 / М.: Машиностроение. 2001. 448 с.
30. B.W. Howlett, A.G. Knapton. / Proc. U.N.Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, 2d Geneva. 1958. P. 104.
31. Бутырин Г.М. Высокопористые углеродные материалы. М.: Химия, 1976.
32. Иванов О.С., Багров Г.Н. / Строение сплавов некоторых систем с ураном и торием. Сб. статей. М.:Госатомиздат, 1961. С. 5-19
33. Бадаева Т.А., Кузнецова Р.И. // Изв. АН СССР. Металлы. 1970. N.2. С. 210-215.
34. Gibbs Energy Minimizer Software. THERMODATA-BP66-38402 Saint Martin D'Herès CEDEX- France.
35. Асмолов В.Г. и др. О существовании области несмешиваемости в системе U-Zr-O// Теплофизика высоких температур, 2004, Т. 42, №2, С. 247-255.
36. Галахов Ф.Я. Высокотемпературная микрочасть для изучения гетерогенных равновесий в системах тугоплавких оксидов.-В кн.:Современные методы исследования силикатов и строительных материалов. М., 1961 с. 178-182.
37. Хабенский В.Б. и др. Исследование фазовых диаграмм многокомпонентных систем урана и продуктов его взаимодействия с материалами АЭС. Фаза 2. Первый год. Годовой технический отчет № 1-1950.2-2004 (Приложение 1. Исследование бинарных оксидных систем. Система UO₂-FeO) // НИТИ
38. Т.М. Florence. Analytical methods in the nuclear fuel cycle / Vienna: IAEA, 1972.
39. Методы определения отношения O/U в достехиометрическом диоксиде урана. // Радиохимия, 1994. Т. 36, № .3. С.
40. ГОСТ 12365-84. Стали легированные и высоколегированные. Методы определения циркония.
41. С.В. Елинсон, Т.И. Нежнова, ... // Заводская лаборатория, 1964. Т. 30, №4.
42. В.Г. Горюшина, Е.В. Романова, Т.А. Арчакова, ... // Заводская лаборатория, 1961, Т. 27, №7.
43. Рябчиков Д.И., Сенявин М.М. Аналитическая химия урана. М.: АН СССР. 1962.
44. Лукьянов В.Ф., Савин С.Б., Никольская И.В. Фотометрическое определение микроколичеств урана с реагентом арсеназо III. ЖАХ., XV, вып.3. 1960.
45. Лосев Н.Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. М.: Наука, 1969.
46. PaulingFile project. Basic Database for Crystal Structures. <http://crystdb.nims.go.jp>
47. M. Sheindlin, W. Heinz, D. Bottomley, D. Knoche, B. Cremer, J. Somers, Further melting point measurements of the Zr-U-O system and their application: / Presentation to the 4th CORPHAD ISTC Project Meeting, RIAR, Dimitrovograd, Russia, September 14, 2004.
48. D. Manara et al. Melting of stoichiometric and hyperstoichiometric uranium dioxide// J. Nucl. Mater. 342 (2005), P. 148-163.
49. H. Kleykamp, R.Pejsa, Tentative phase diagram of the pseudobinary UO₂ – Zr system. KFK 1991
50. Integrated Report: Main Results of the MASCA1 and 2 Projects. Russian Research Centre "KURCHATOV INSTITUTE" OECD MASCA Project. November 2006