

Приложение 7:

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

(CORPHAD)

Фаза №2

Исследование тройных систем:

Система U-Fe-O

ФИНАЛЬНЫЙ ОТЧЕТ

01/05/06 – 30/11/06

Название проекта	Исследование фазовых диаграмм многокомпонентных систем кориума и продуктов его взаимодействия с материалами АЭС (CORPHAD, фаза 2), №1950.2
-------------------------	--

Заказчик	МНТЦ
-----------------	------

Спецификация файла	CORPHAD/ RCP-0601r
---------------------------	--------------------

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.ф.-м.н.	И.В. Кулагин
к.т.н.	Д.Б. Лопух
к.х.н.	Л.П. Мезенцева
	Е.К. Каляго
	В.В. Мартынов
	А.В. Лысенко
	Р.А. Косаревский
	Е.В. Шевченко
	В.Г. Близнюк
	В.Р. Булыгин
	Е.М. Беяева
	Н. Е. Каменский

СОДЕРЖАНИЕ

1. ОБЗОР ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ	5
2. МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОПИСАНИЕ УСТАНОВОК.....	8
3. ОПИСАНИЕ И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ	8
3.1. Анализ исходных шихтовых материалов	8
3.2. Матрица опытов.....	9
3.3. Процедуры экспериментов.....	9
3.4. Пост-тест анализ	14
3.4.1. Макроструктура слитков.....	14
3.4.2. Плотность оксидной и металлической части слитка кориума.....	15
3.4.3. Материальные балансы опытов.....	16
3.4.4. Рентгенофлуоресцентный анализ.....	16
3.4.5. Химический анализ.....	18
3.5. SEM/EDX анализ	20
3.6. Восстановительное плавление проб кориума в углеродных тиглях (КТВ).....	54
3.7. Дифференциально-термический анализ	54
4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	57
4.1 Измерения температуры ликвидуса и солидуса	57
4.2 Особенности микроструктуры закристаллизованного слитка	58
4.3 Составы оксидной и металлической жидкости в куполе расслаивания	60
5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	61
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	62

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 пространственное положение расплава.

В числе базовых систем, которые решающим образом сказываются на надежности определения фазовых соотношений в кориуме при удержании расплава в корпусе реактора, следует отметить металлооксидную систему U-Fe-O. В виду чрезвычайно высокой химической активности расплавов в интересующей концентрационной области, проведение исследований возможно только в инертной атмосфере, или атмосфере с регулируемым парциальным давлением кислорода. Помимо указанной особенности, эта система, по данным известных бинарных диаграмм, а так же исходя из термодинамических расчетов, склонна к расслаиванию /1/. В литературе отсутствуют экспериментальные данные в интересующей концентрационной области диаграммы. Все эти обстоятельства сильно усложняют как технику приготовления расплава и манипуляцию с ним, так и методику исследования.

Целью работы являлось экспериментальное определение температур ликвидуса и солидуса рекомендованной коллабораторами проекта CORPHAD композиции, а также определение состава сосуществующих жидкостей в куполе расслаивания.

1. Обзор опубликованных работ

Ниже приведены современные варианты фазовых диаграмм трех бинарных систем (рис. 1.1-1.4), образующих исследуемую тройную систему.

По системе U-O мы приводим два типа диаграмм, на самом же деле их опубликованное количество намного больше. На рис. 1.1 представлена диаграмма состояния системы U-UO₂, построенная Эдвардсом и Мартином /2/.

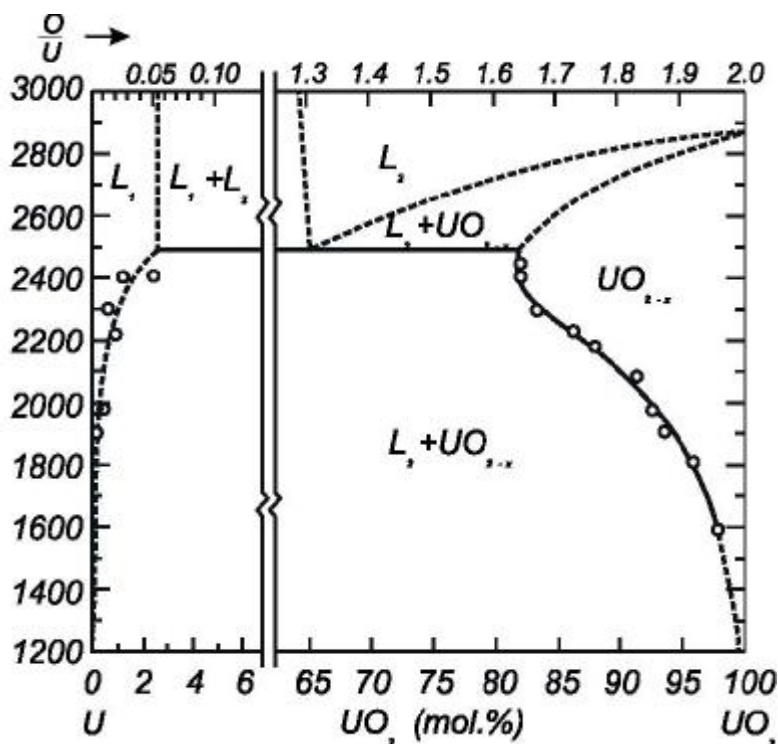


Рис. 1.1. Фазовая диаграмма U-UO₂ по данным /2/.

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 температуре 2500°C растворимость составляет около 4 ат. %.

Второй вариант диаграммы состояния системы U-UO₂ (рис. 1.2), построенной по данным Гинье и др. /3/, практически совпадает с рассмотренной выше диаграммой в области существования нестехиометрического UO_{2-x}, но отличается значительной растворимостью O в жидком U, составляющей до 40 ат. % при температуре 2300°C.

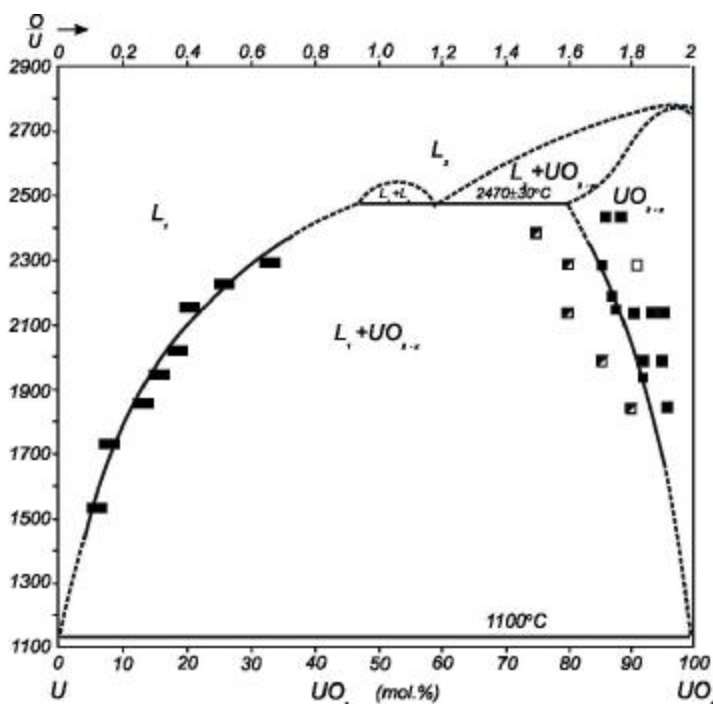


Рис. 1.2. Фазовая диаграмма U-UO₂ по данным /3/

На диаграмме Эдвардса и Мартина (рис. 1.1) широкая область несмешиваемости двух жидкостей L_1 и L_2 лежит в интервале от 2.5 до 65 мол. % UO_2 и температурная протяженность этой области составляет более 500К. По диаграмме Гинье и др. (рис. 1.2) протяженность области несмешиваемости по концентрации составляет всего 12 мол.% UO_2 , а температурный интервал, как предполагают авторы, около 100К. Существенные расхождения в экспериментальных данных по величине растворимости кислорода в расплавленном уране на фазовых диаграммах системы $U-UO_2$ проявляются в виде различной ширины области несмешиваемости.

Бинарная диаграмма системы $U-Fe$ (рис. 1.3) была изучена довольно давно. Она характеризуется образованием двух интерметаллических соединений U_2Fe и U_6Fe и наличием двух эвтектик. Первое соединение, по данным авторов /4/, плавится конгруэнтно при $1235^\circ C$, а второе разлагается при температуре $805^\circ C$. Ход кривой ликвидуса для области диаграммы с концентрацией Fe более 12 масс. % не определен. В системе не наблюдалось взаимной растворимости компонентов.

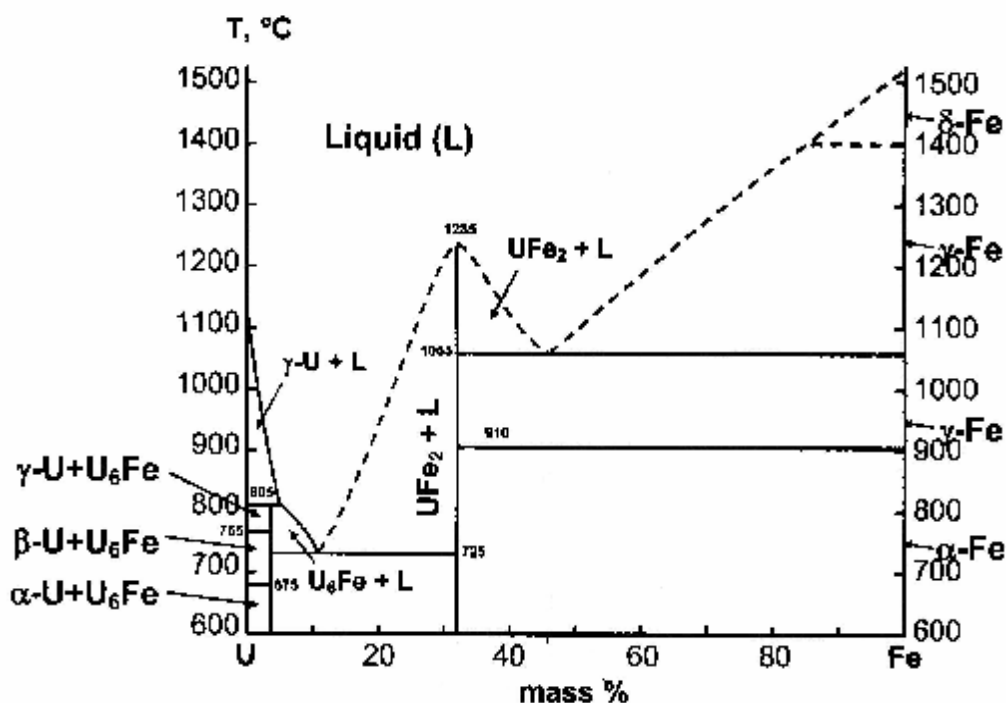


Рис. 1.3. Диаграмма системы уран-железо, по данным /4/

Бинарная диаграмма $Fe-O$ является одной из фундаментальных систем для многих металлургических процессов и довольно хорошо изучена. Высокотемпературные равновесия между металлическим железом и его оксидами наиболее детально изучены в работе /5/. Область распада простирается от 0.4 до 50 ат. % O (рис. 1.4). Отметим незначительную растворимость кислорода в Fe , которая увеличивается при повышении температуры.

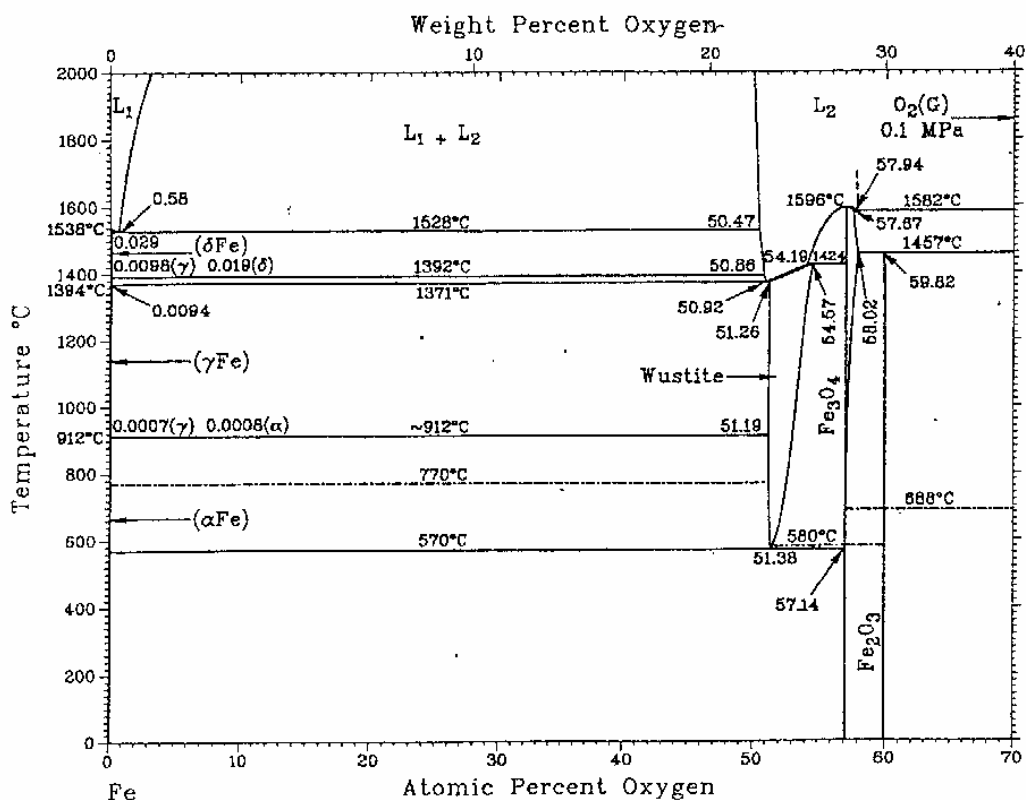


Рис. 1.4. Система Fe-O при давлении 1 атм., по данным /5/

Система Fe-O довольно хорошо изучена и ее диаграмма состояния на данном этапе экспериментальных возможностей не вызывает сомнений, в то время как в диаграммах U-O и U-Fe имеется большое количество неопределенностей. Вследствие этого экспериментальные исследования системы U-Fe-O весьма актуальны.

2. Методики экспериментов и описание установок

Измерения температуры ликвидуса были проведены методом визуального политермического анализа в холодном тигле. Температуру солидуса определяли методом дифференциально-термического анализа на анализаторе фирмы SETARAM. Составы сосуществующих жидкостей определяли по результатам выполненного физико-химического анализа. Описание установок и подробности методик проведения экспериментов представлены в /6/.

3. Описание и результаты экспериментов

3.1. Анализ исходных шихтовых материалов

При подготовке к экспериментам все компоненты шихты были проанализированы на содержание основного компонента, а в порошке диоксида урана термogrавиметрическим методом /7, 8/ было определено отношение кислорода к урану, которое составило 2.24.

Состав компонентов шихты представлен в табл. 3.1.

Табл. 3.1. Состав компонентов шихты для экспериментов

Компоненты	Содержание основного вещества, масс. %	Примеси, масс. %	Примечание
Fe	Fe>99.9	Si-0.0005; Mg-0.0001; Cu-0.0001; Ni-0.019; Pb-0.0001; Zn-0.00028	Паспортные данные
UO _{2.24} порошок, дисперсность <40 мкм	UO _{2.24} >99.0	Fe<0.03; As<0.0003; CuO<0.01; фосфаты<0.002; хлориды<0.003, ZrO ₂ <0.9	Паспортные данные, термогравиметрия, РСФА
U	U>97.0 U ²³⁸ – 99.72 U ²³⁴ – 0.002 U ²³⁵ – 0.28	Zr<2.7 Fe<0.30	Результаты РСФА и гамма-спектрометрии

Следует отметить, что использованный металлический уран содержит металлический цирконий, что может влиять на равновесия в исследуемой системе.

3.2. Матрица опытов

Всего было проведено 2 эксперимента с одинаковой по составу загрузкой печи. Эксперимент CORD40 был повторением эксперимента CORD36 по причинам, которые будут описаны ниже. Состав загрузки печи приведен в табл. 3.2.

Табл. 3.2. Состав загрузки печи для экспериментов CORD36 и CORD40

CORD	U	Fe	O	Масса, г
	масс.%/at.%			
36	90.9/60	7.1/20	2.0/20	632.7
40				602.0

3.3. Процедуры экспериментов

Процедуры проведения экспериментов по определению температур ликвидуса были идентичными и включали в себя:

- Подготовку шихтовых материалов (резка металла и прокаливание порошков) и тщательное их перемешивание в среде аргона.
- Загрузку печи специфицированным составом и продувку ее аргоном.
- Наплавление ванны расплава и ее перегрев над температурой ликвидуса.

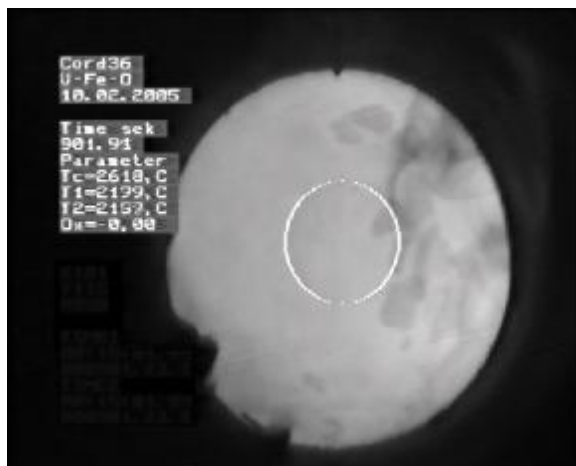
- Измерение глубины ванны расплава и толщины донного гарнисажа.
- Отбор пробы расплава.
- Перемещение тигля с расплавом вверх относительно индуктора (таким образом, осуществляется перемещение ванны расплава выше верхнего витка индуктора, при этом подавляется мениск, характерный для металлооксидных систем, происходит захлаживание верхних слоев расплава с образованием твердой фазы на поверхности расплава).
- Неоднократное перемещение тигля с расплавом на фиксированное положение с видеозаписью образования пленок-корок для определения T_{liq} .
- Отключение нагрева, видеозапись поверхности.
- Извлечение из тигля слитка для последующего анализа.

Ниже приведено краткое описание проведенных экспериментов.

CORD36

После формирования ванны расплава на ее поверхности наблюдали две жидкости. Температуру поверхности расплава измеряли пирометром спектрального отношения RAYTEK MR1-SC. Пирометр производит измерения, как цветовой температуры, так и двух яркостных температур на длинах волн 0.9 и 1.05 μm .

При примерно одинаковой цветовой температуре поверхности ванны расплава на разных жидкостях наблюдали различные яркостные температуры. Это явление позволило произвести оценку коэффициентов черноты “оксидной” и “металлической” жидкостей (в дальнейшем описании без кавычек), которые составили 0.49 и 0.23 соответственно. На рис. 3.1 представлен вид поверхности оксидной, более светлой, части ванны расплава. Цветовая температура составила $T_c=2618^\circ\text{C}$, а яркостные - $T_{\lambda 1}=2199^\circ\text{C}$ и $T_{\lambda 2}=2157^\circ\text{C}$. На рис. 3.2 представлен вид поверхности металлической, более темной, части ванны расплава. Цветовая температура составила $T_c=2651^\circ\text{C}$, а яркостные - $T_{\lambda 1}=1947^\circ\text{C}$ и $T_{\lambda 2}=1886^\circ\text{C}$.



$$e_1 \gg 0.49$$

$$l_1=0.9 \text{ mm}$$

$$l_2=1.05 \text{ mm}$$

Рис. 3.1. Видеофрагмент поверхности ванны оксидного расплава



$$e_1 \gg 0.23$$

$$l_1 = 0.9 \text{ mm}$$

$$l_2 = 1.05 \text{ mm}$$

Рис. 3.2. Видеофрагмент поверхности ванны металлического расплава

Электрические характеристики высокочастотного генератора в течение всего опыта, а также изменение температуры поверхности расплава представлены на рис. 3.3.

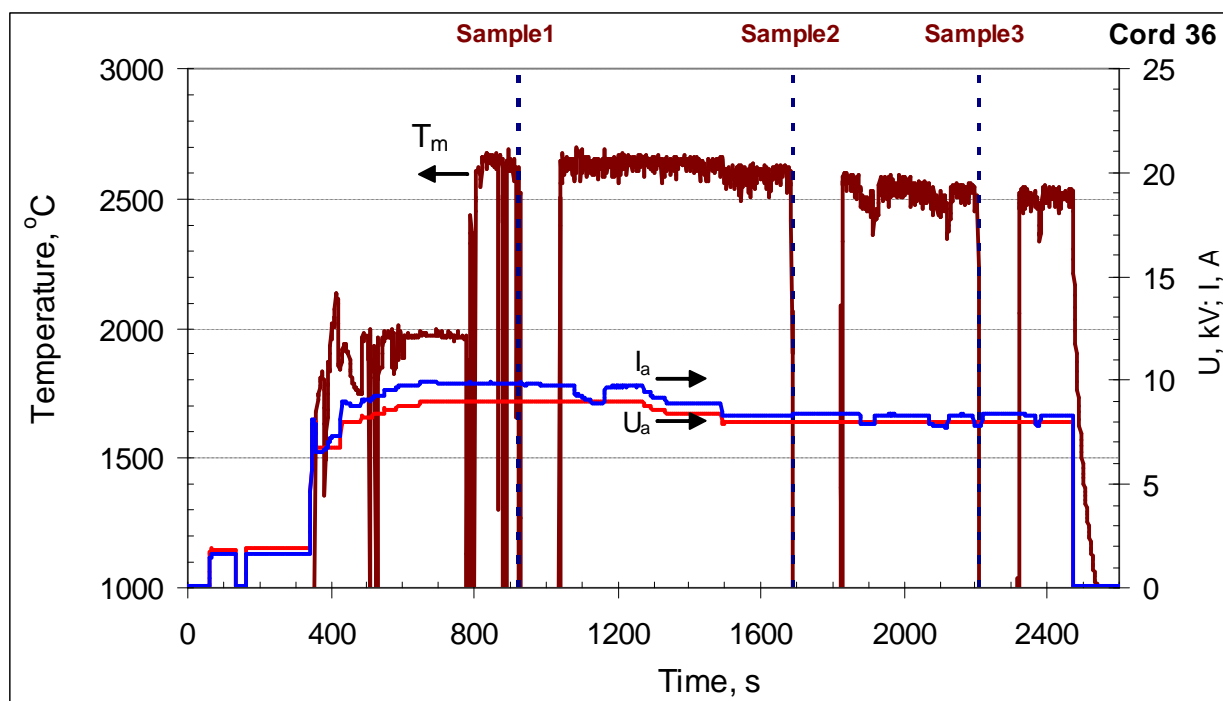


Рис. 3.3. Изменение во времени температуры поверхности расплава (T_m), анодных тока (I_a) и напряжения (U_a)

В ходе теста температуру ликвидус измеряли дважды методом ВПА ИПХТ. Получены значения: 2472°C и 2492°C. На рис. 3.4 представлена термограмма с видеофрагментами поверхности ванны расплава при измерении температуры ликвидуса. Указанный на графике температурный разброс объясняется большим количеством аэрозолей, в частности железа. По причине невозможности сдвух аэрозолей в области визирования пирометра для температуры ликвидуса рекомендовано максимально измеренное значение $T_{liq} = 2492^\circ\text{C}$. В ходе эксперимента были отобраны три штанговые

пробы расплава. Большое количество паров и аэрозолей металлического железа привело к возбуждению плазменного разряда. По этой причине было снижено анодное напряжение, которое привело к снижению мощности, вводимой в расплав и понижению температуры поверхности ванны расплава.

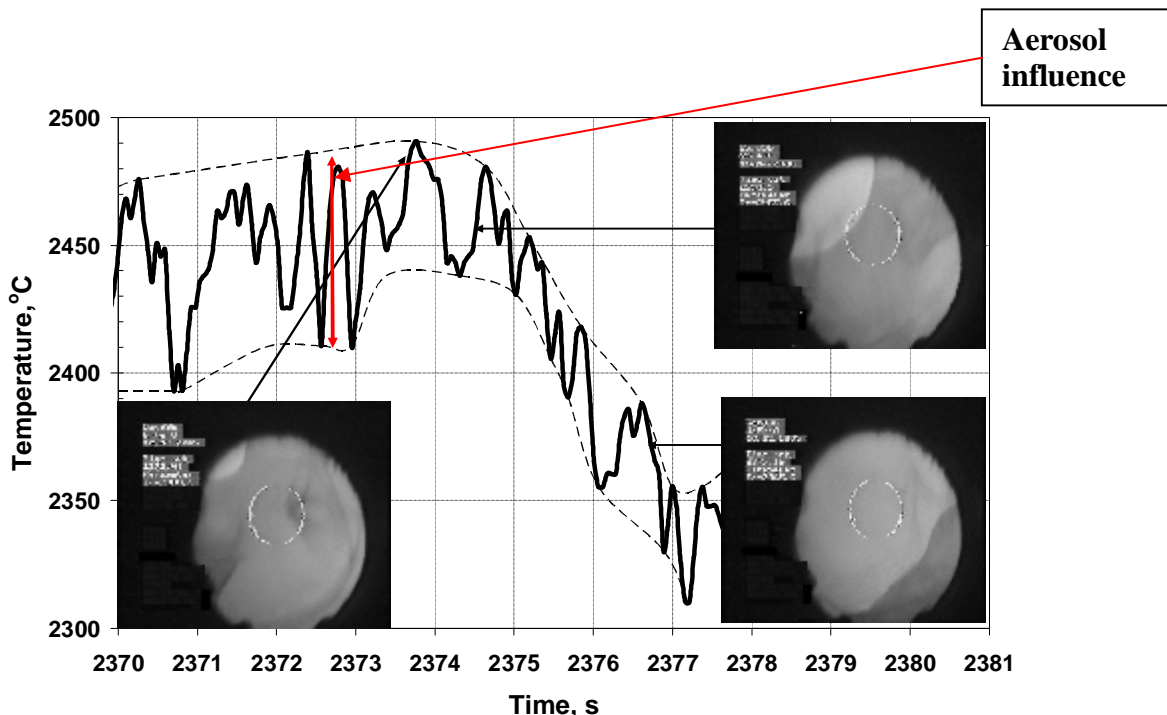


Рис. 3.4. Термограмма с видеофрагментами поверхности ванны расплава

CORD40

После проведения SEM/EDX исследований слитка эксперимента CORD36 и анализа тепловых процессов индукционной системы стало очевидным, что в процессе эксперимента при снижении мощности, вводимой в расплав, произошла кристаллизация тугоплавкой фазы на дне ванны. В связи с этим было принято решение повторить опыт, при этом минимизировать время эксперимента и влияние на расплав, исключив измерения глубины ванны расплава и отбор проб.

Электрические характеристики высокочастотного генератора в течение всего опыта, а также изменение температуры поверхности расплава представлены на рис. 3.5. В процессе проведения опыта, так же как и в CORD36, наблюдали две жидкости на поверхности ванны расплава.

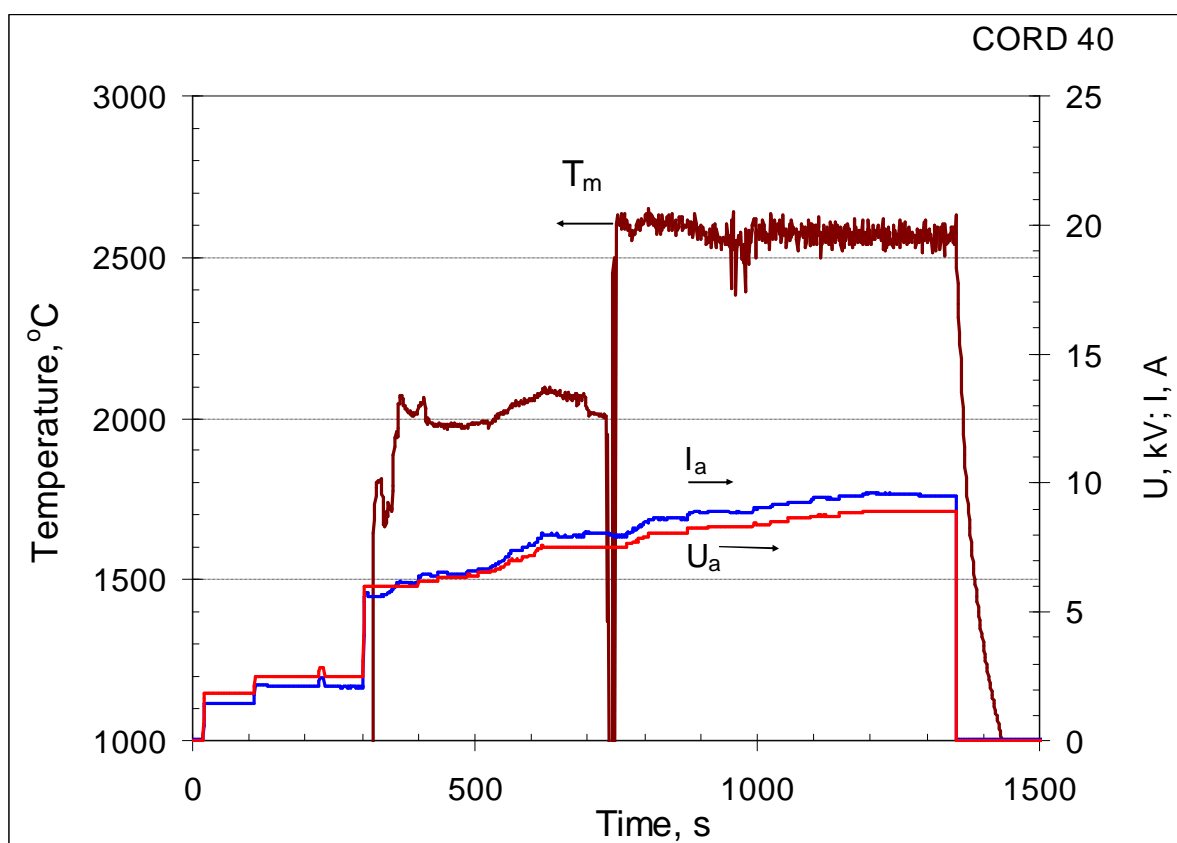


Рис. 3.5. Изменение во времени температуры поверхности расплава (T_m), анодных тока (I_a) и напряжения (U_a)

В процессе проведения эксперимента было выполнено одно измерение температуры ликвидуса. Термограмма с видеофрагментами расплава представлена на рис. 3.6

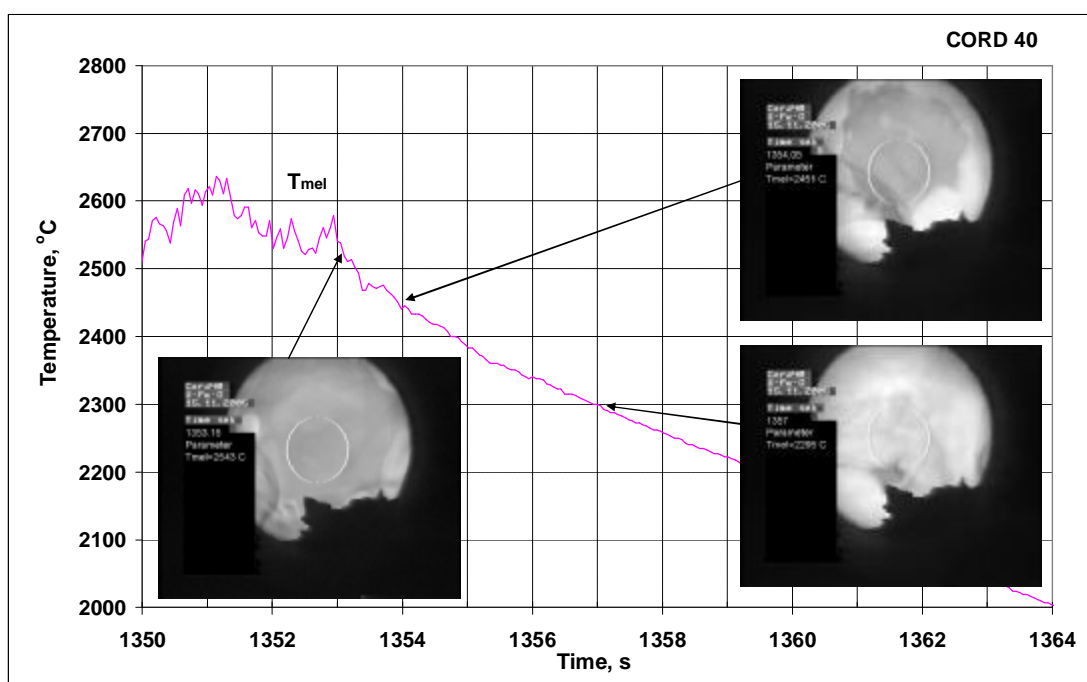


Рис. 3.6. Термограмма с видеофрагментами поверхности ванны расплава

Измеренная температура ликвидуса составила 2515°C. Более высокое измеренное значение температуры ликвидуса по сравнению с CORD36, по-видимому, связано с различием в составе ванны расплава.

3.4. Пост-тест анализ

Для определения состава сосуществующих жидкостей расплава, а так же для изучения пути их кристаллизации был проведен ряд физико-химических исследований.

3.4.1. Макроструктура слитков

При разборке печи после экспериментов слитки извлекали из тигля, делали их продольный разрез, из одной половинки слитка готовили шлиф для дальнейшего проведения SEM/EDX анализа, а из другой (относится только к эксперименту CORD40) отбирали пробы для РСФА, химического анализа, определения пикнометрической плотности и определения содержания кислорода методом карботермического восстановления (КТВ).

На рис. 3.7 представлена фотография продольного разреза слитка из эксперимента CORD36.



Рис. 3.7. Продольный разрез слитка эксперимента CORD36

В эксперименте CORD36 на дне ванны располагался слой, обогащенный UO_2 .

В эксперименте CORD40 оксидная часть располагалась на поверхности ванны в виде тонкого слоя.

На рис. 3.8 представлена фотография продольного разреза слитка из эксперимента CORD40 и схема отбора проб для РСФА, химического анализа, определения пикнометрической плотности и КТВ. На схеме цифрами отмечены номера проб, отобранных для РСФА.

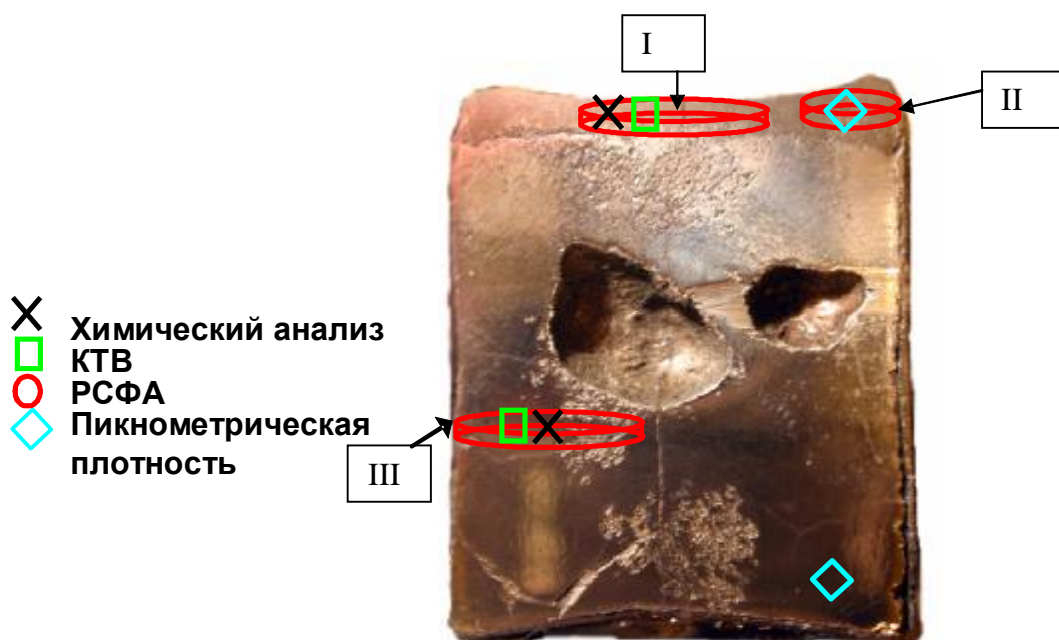


Рис. 3.8. Продольный разрез слитка из эксперимента CORD40 и схема отбора проб

3.4.2. Плотность оксидной и металлической части слитка кориума

Для расчета масс оксидной и металлической частей слитка 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, определенным по продольному сечению. 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, см^3 ;

r - пикнометрическая плотность оксидной или металлической части, $\text{г}/\text{см}^3$.

Определение плотности металлической и оксидной частей было проведено по методике /17/. Места отбора проб для анализа указаны на рис.3.8. В качестве пикнометрической жидкости использовали этиловый спирт высшей очистки.

Пикнометрическая плотность металлической части из эксперимента CORD40 при нормальных условиях составила $15.4 \text{ г}/\text{см}^3$, а объем 34.44 см^3 . Плотность оксидной части - $11.9 \text{ г}/\text{см}^3$, а объем- 3.33 см^3 .

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

3.4.3. 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 CORD36, 40 приведены в табл. 3.3.

Табл. 3.3. Материальные балансы CORD36, 40

CORD	Введено в расплав, г		Собрали, г	
	36	UO _{2,24}	98.4	Слиток
U		489.3	Кориум с зонда	10.3
Fe		45.0	Просыпи	7.5
			Штанговые пробы	49.3
			Аэрозоли	1.3
			Корки	19.4
Σ		632.7	Σ	629.4
Дебаланс	3.3			
40	U	465.4	Слиток	570.0
	Fe	42.8	Просыпи	29.9
	UO _{2,24}	93.8		
	Σ	602.0	Σ	599.9
	Дебаланс	2.1		

Количество аэрозолей, собранных в ходе эксперимента CORD40 не превышало 0.1 г, поэтому в материальном балансе их масса не учитывалась. Незначительные величины дебалансов экспериментов 0.5 и 0.3% соответственно указывают на репрезентативность проведенных исследований.

3.4.4. Рентгенофлуоресцентный анализ

Элементный анализ проб из эксперимента CORD40 проводили рентгеноспектральным флуоресцентным методом на спектрометре СПЕКТРОСКАН МАКС-GV /16/. Как видно из рис. 3.8 в слитке произошло расслоение на оксидную и металлическую части, поэтому для анализа из характерных зон слитка (зона I, II, III) были выпилены пробы, представляющие собой плоские шлифованные пластины размерами ~ 10×15 мм². При приготовлении проб для анализа все работы вели в атмосфере аргона.

Для исследований оксидной части (зона I, II, рис.3.8) применяли специальную подготовку препаратов с использованием методики прессованных таблеток. В качестве градуировочных образцов использовали двухслойные таблетки, приготовленные из смеси оксидов урана и железа, наплавленных в разных соотношениях методом ИПХТ в малом тигле. Результаты анализа оксидной части слитка (зона I, II) см. табл. 3.4.

Для количественного анализа металлической части (зона III, рис.3.8) использовали метод фундаментальных параметров (МФП), выбор которого объясняется в первую очередь

отсутствием градуировочных (эталонных) образцов. 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), при этом сумма элементов при расчете содержаний основных элементов должна составлять 100%. Точность метода безэталонного анализа сплавов и простых смесей достигает 5отн.%. По результатам анализа методом карботермического восстановления (КТВ) содержание кислорода в металлической части слитка (зона III) составило 0.8 ± 0.07 масс.% (см. табл. 3.28). Неопределяемый на спектрометре кислород задавали по результатам КТВ и далее сумму элементов при расчете приводили к 100%. В табл. 3.4 зона III-I приведены данные РСФА металлической части, полученные МФП. Анализ данных показал отличия катионного состава по сравнению с результатами EDX и химического анализа. Для уточнения состава было проведено полное окисление металлической пластины (зона III, рис.3.8). Пробу окисляли в течение 3 часов, нагревая ее до 1100°C в воздушной атмосфере, далее дробили на вибромельнице до размера частиц $<50\text{мкм}$. Из порошка прессовали таблетку, которую анализировали на спектрометре СПЕКТРОСКАН МАКС-GV с применением оксидных градуировочных образцов.. В табл. 3.4 зона III-II приведены данные РСФА окисленной металлической части, а для зоны III эти данные перенормированы с учетом кислорода определенного КТВ.

Табл. 3.4. Результаты РСФА проб для эксперимента CORD40

Проба	Содержание, масс.%				Содержание, ат.%			
	U	Fe	Zr	O ¹⁾	U	Fe	Zr	O
Зона I ²⁾ (без глобул)	88.2	0.8	3.0	8.0	40.4	1.6	3.5	54.5
Зона I ²⁾ (с глобулами ³⁾)	86.6	2.8	2.6	8.0	38.6	5.3	3.0	53.1
Зона I среднее	87.4	1.8	2.8	8.0	39.5	3.5	3.3	53.8
Зона II ²⁾	87.5	1.9	2.6	8.0	39.5	3.6	3.1	53.8
Зона III-I	89.6	8.0	1.6	0.8	64.1	24.4	3.0	8.5
Зона III-II ⁴⁾	77.1	6.5	2.0	14.4 ⁵⁾	23.8	8.5	1.6	66.1
Зона III	89.3	7.6	2.3	0.8	64.2	23.0	4.3	8.6

¹⁾ – кислород был задан по данным анализа КТВ.

²⁾ – см. рис. 3.8.

³⁾ – см. рис. 3.24, область 5-1-2 и табл. 3.21, SQ3.

⁴⁾ – окисленная металлическая часть.

⁵⁾ – по остатку.

Из табл. 3.4 видно, что распределение железа в оксидной части неравномерно, как по высоте слитка, так и по радиусу.

Для составления поэлементного материального баланса (см. табл. 3.5) металлической части использовались отнормированные данные, приведенные в строке - зона III. Оксидную часть брали по усредненным результатам анализа зоны I.

Табл. 3.5. Поэлементный материальный баланс CORD40 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	Собрано, г			D, г
				Оксидная часть, г	Металлическая часть, г	Сумма, г	
U	506.06	39.6/11.9	530.4/15.4	34.93	473.65	508.57	+2.51
Fe	42.80			0.32	40.31	40.63	-2.17
Zr	12.98			1.19	12.20	13.39	+0.41
O	8.16			3.17	4.24	7.41	-0.75

¹⁾ – введено в расплав с учетом просыпей (m=29.9г) и дебаланса (m=2.1г).

²⁾ – массы оксидной и металлической частей были получены расчетным путем, исходя из плотностей и объемов последних (см. раздел 3.4.2).

Дебаланс по урану и железу (см. табл. 3.5) составляет приблизительно ± 2.5 г, что составляет достаточно малую величину и обусловлено погрешностями определения масс оксидной и металлической частей слитка (± 10 г) и погрешностью самого метода.

Погрешность определения РСФА методом содержаний U, Zr и Fe составила 5 отн.%.

3.4.5. Химический анализ

Штанговые пробы расплава из эксперимента CORD36 и пробы, подготовленные из слитка CORD40, были проанализированы на содержание U и Fe.

Штанговые пробы CORD36 были разделены на две части (см. рис. 3.9): верхняя и нижняя, затем каждую из них измельчали до размера частиц 100 мкм, квартовали и далее измельчали до размера частиц не более 50 мкм.

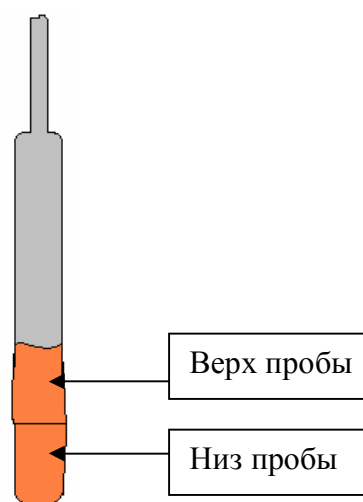


Рис. 3.9. Схема приготовления проб со штанг для химического анализа (CORD36)

Измельченную навеску кориума массой 0.1г растворяли в смеси концентрированных кислот ортофосфорной и серной (1:2) в токе аргона, а далее содержание железа определяли фотоколориметрическим методом с ортофенантролином /9, 10/, а содержание урана – с реагентом арсеназо III /11, 12/.

Из слитка CORD40 нижней и верхней его части для химического анализа отбирались кусочки массой до 0.5г см. рис. 3.8. При приготовлении проб для анализа все работы вели в атмосфере аргона.

Для проб из CORD40 была использована новая методика анализа, которая позволила нам, во-первых, увеличить массу исследуемой пробы, а, во-вторых, предварительно не проводить трудоемкое измельчение до 50 мкм. Пробы, отобранные из слитка, массой 0.1-0.5г, сплавляли с (3.0±0.5)г пиросульфата калия при температуре (900±25)°С до получения прозрачного плава, который затем растворяли при нагревании в 200-250мл 1М растворе серной кислоты. Далее фотоколориметрическим методом определяли содержание железа с ортофенантролином /9, 10/, циркония- с ксиленоловым оранжевым / 13, 14, 15/ и урана- с арсеназо III /11, 12/.

В табл. 3.6 представлены результаты химического анализа проб CORD36, 40.

Табл. 3.6. Результаты химического анализа CORD36, 40

CO RD	Проба	Содержание, масс.%				Содержание, ат.%			
		U	Fe	Zr	O ²⁾	U	Fe	Zr	O
36 ¹⁾	Штанговая проба 1 (верх)	88.2	10.0	-	1.8	56.0	27.0	-	17.0
	Штанговая проба 1 (низ)	74.7	23.9	-	1.4	37.8	51.6	-	10.6
	Штанговая проба 2 (верх)	85.9	13.0	-	1.1	54.5	35.1	-	10.4
	Штанговая проба 2 (низ)	76.9	21.4	-	1.7	39.8	47.2	-	13.0
	Штанговая проба 3 (верх)	85.8	14.0	-	0.2	57.8	40.2	-	2.0
	Штанговая проба 3 (низ)	81.7	15.8	-	2.5	43.9	36.2	-	19.9
40	Слиток (оксидная часть)	92.3	1.0	2.0	4.7	53.8	2.5	3.0	40.7
	Слиток (оксидная часть) ³⁾ <i>коррекция по кислороду</i>	89.1	1.0	1.9	8.0	41.0	2.0	2.3	54.8
	Слиток (металлическая часть)	89.6	7.7	2.1	0.6	65.5	24.0	4.0	6.5
	Слиток (металлическая часть) ³⁾ <i>коррекция по кислороду</i>	89.4	7.7	2.1	0.8	64.0	23.5	3.9	8.5
	Зона III ⁴⁾	U ⁺⁴ = 33.4; U ⁺⁶ = 42.9	Fe ⁺² = 6.0	не опре д.	17.7 (вклю чая Zr)	-	-	-	-

1) –Zr не анализировали

2) -O определен по остатку

3) – кислород был задан по данным анализа КТВ, и данные по основным элементам перенормированы.

4) – окисленная металлическая часть.

Был также проведен химический анализ окисленной металлической пластины (зона III, рис. 3.8), с целью определения конечной степени окисленности урана после окисления образца и подтверждения достоверности результатов РСФА.

Для составления поэлементного материального баланса (табл. 3.7) были использованы данные оксидной и металлической частей, скорректированные по кислороду с учетом КТВ (см. раздел 3.6).

Табл. 3.7. Поэлементный материальный баланс CORD40 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	Собрано, г			D, г
				Оксидная часть, г	Металлическая часть, г	Сумма, г	
U	506.06	39.6/11.9	530.4/15.4	35.29	474.33	509.62	+3.55
Fe	42.80			0.38	40.76	41.15	-1.65
Zr	12.98			0.76	11.12	11.88	-1.10
O	8.16			3.17	4.19	7.36	-0.80

¹⁾ – введено в расплав за вычетом просыпей (m=29.9г) и дебаланса (m=2.1г).

²⁾ – массы оксидной и металлической частей были получены расчетным путем, исходя из плотностей и объемов последних (см. раздел 3.4.2).

Из табл. 3.7. видно, дебаланс по основным элементам не превышает 3г.

Погрешность определения фотоколориметрическим методом содержания U составила 5 отн.%, а Zr и Fe – 3 отн.%.

3.5. SEM/EDX анализ

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

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

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

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

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

Слитки после экспериментов разрезали вдоль оси, и из половинки или четвертинки подготавливали аншлифы. Пробы расплава представляли собой пластинки толщиной 0.5-1.0мм, закаленные на поверхности холодной массивной металлической штанги. Шлифы готовили их поперечным разрезом. Далее под микроскопом проводили сканирование аншлифа и осуществляли анализ сосуществующих там фаз.

CORD36

Результаты SEM/EDX анализов штанговых проб теста представлены на рис. 3.10-3.12 и в табл. 3.8-3.10. Сам слиток с выделенными областями для SEM/EDX анализов представлен на рис. 3.13, а выделенные области и результаты SEM/EDX анализов – на рис. 3.14-3.18 и в табл. 3.11-3.15.

Все пробы имеют мелкозернистую структуру, характерную для условия быстрой закалки образца. В микроструктуре первой пробы зафиксировано небольшое количество более темных округлых включений (рис. 3.10 область 1-1), что может свидетельствовать о наличии расслаивания в расплаве. Наличие двух жидкостей было зафиксировано также визуально в процессе проведения эксперимента. Существование двух жидкостей подтверждается и различием в валовом составе различных областей проб (табл. 3.8).

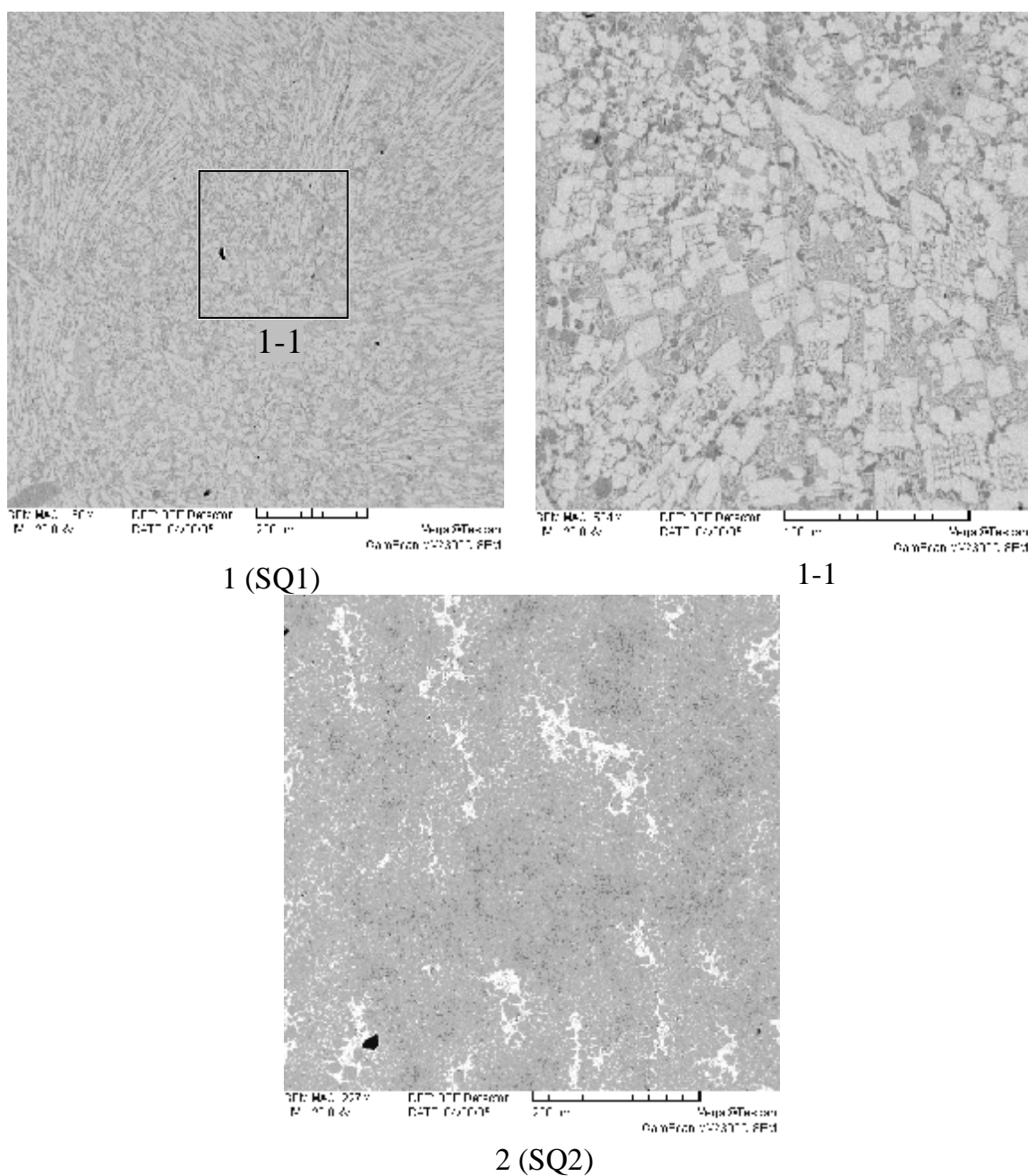


Рис. 3.10. Микрофотографии образцов, отобранных из пробы №1 CORD 36

Табл. 3.8. Данные EDX анализа образцов, отобранных из пробы №1

№		U	Zr	Fe	O
SQ1 верх	масс.%	87.02	1.13	9.55	2.30
	мол.%	52.78	1.79	24.68	20.75
	мол.%	66.60	2.26	31.15	
SQ2 низ	масс.%	67.59	0.77	30.00	1.64
	мол.%	30.46	0.91	57.63	11.00
	мол.%	34.23	1.02	64.75	

Присутствие циркония в образце объясняется его наличием в исходном реактиве U.

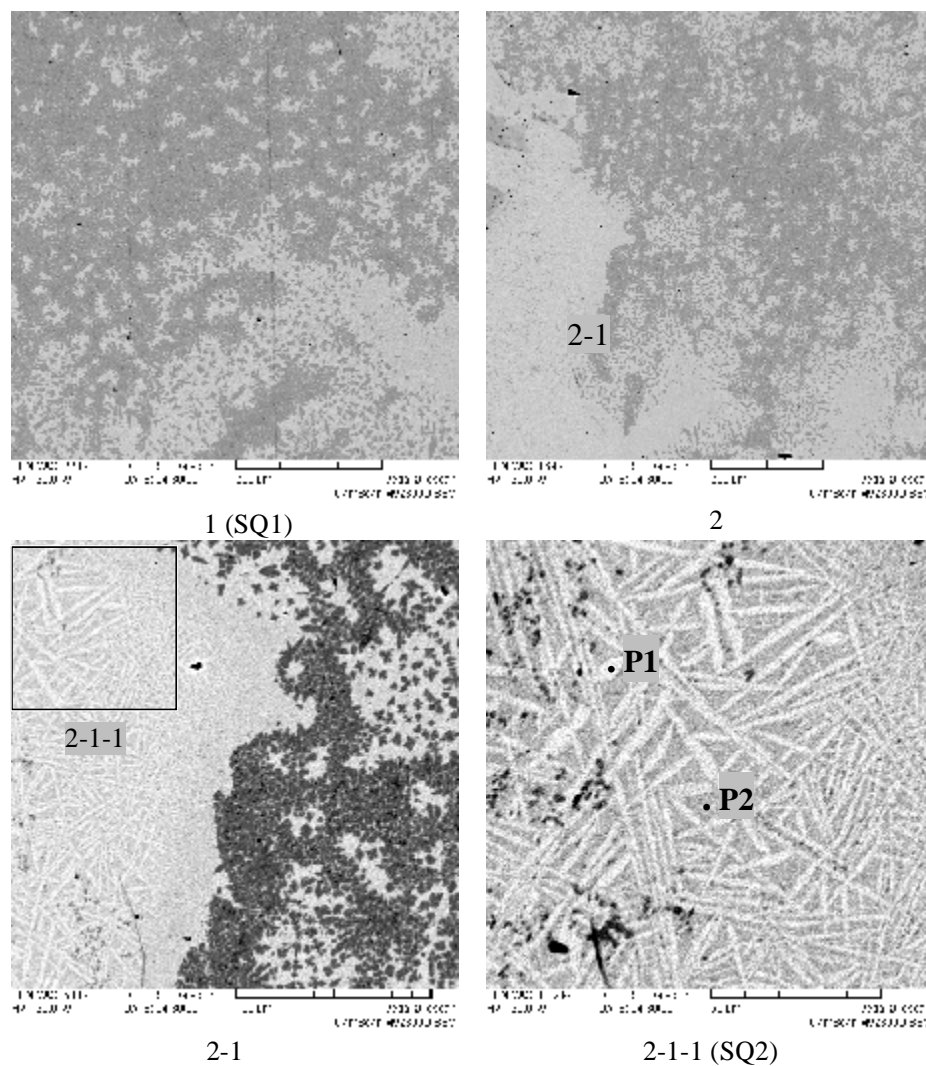
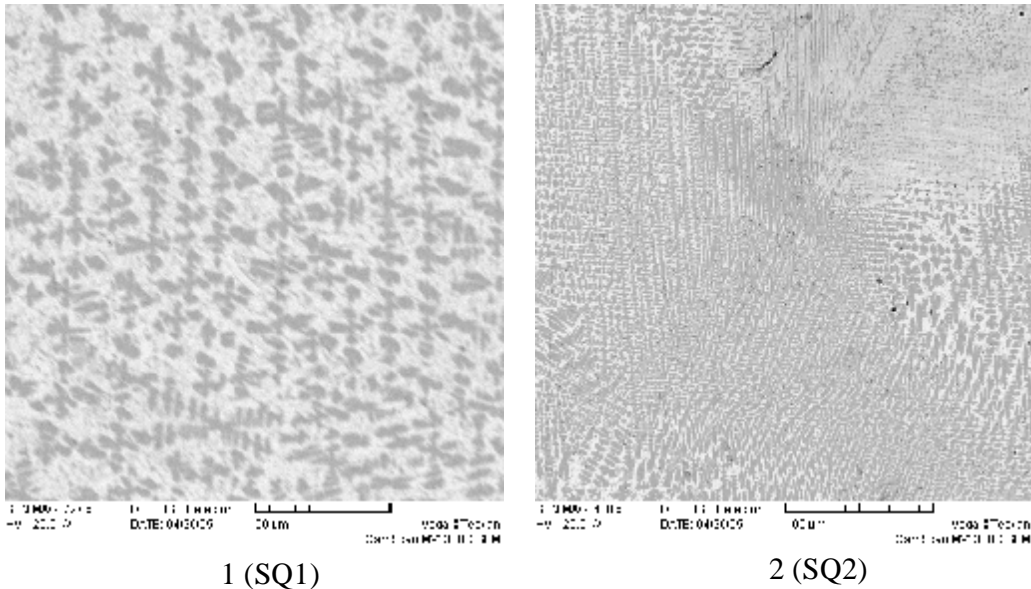


Рис. 3.11. Микрофотографии образцов, отобранных из пробы №2 CORD 36

Табл. 3.9. Данные EDX анализа образцов, отобранных из пробы №2

№		U	Zr	Fe	O
SQ1 верх	масс. %	73.69	0.79	23.77	1.75
	мол. %	36.28	1.01	49.89	12.82
	мол. %	41.61	1.16	57.22	
SQ2 низ	масс. %	87.58	0.75	10.01	1.66
	мол. %	55.82	1.25	27.19	15.74
	мол. %	66.25	1.48	32.27	
P1	масс. %	90.76	1.13	6.93	1.18
	мол. %	64.46	2.09	20.98	12.47
	мол. %	73.64	2.39	23.97	
P2	масс. %	85.47	0.87	12.35	1.31
	мол. %	53.46	1.42	32.93	12.19
	мол. %	60.89	1.62	37.5	



1 (SQ1)

2 (SQ2)

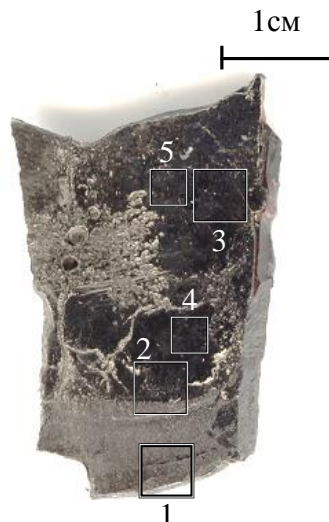
Рис. 3.12. Микрофотографии образцов, отобранных из пробы №3 CORD 36

Табл. 3.10. Данные EDX анализа образцов, отобранных из пробы №3

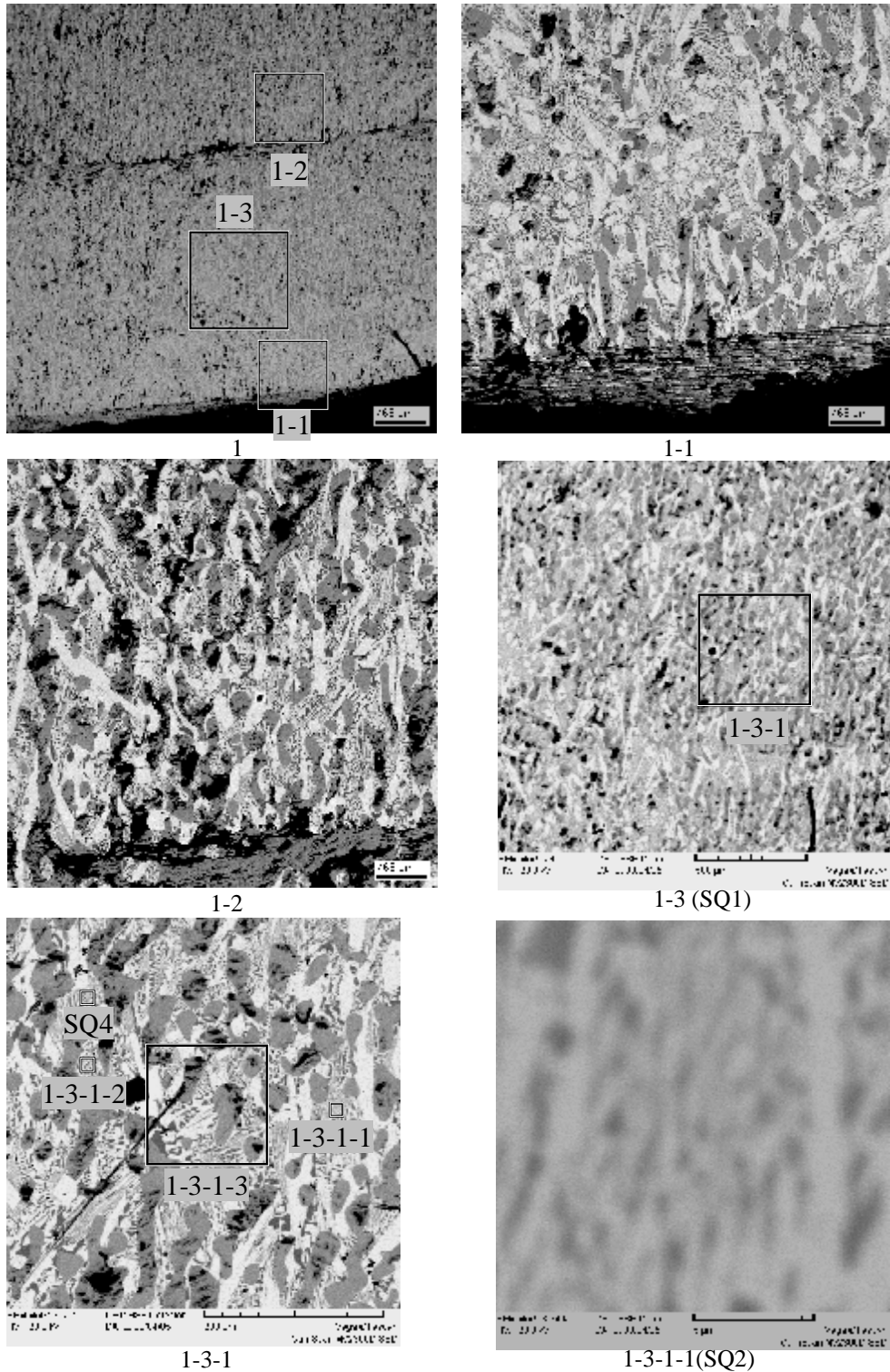
№		U	Zr	Fe	O
SQ1 верх	масс.%	80.36	0.84	17.12	1.68
	мол.%	44.52	1.21	40.42	13.85
	мол.%	51.67	1.41	46.92	
SQ2 низ	масс.%	77.24	0.99	19.14	2.63
	мол.%	38.52	1.29	40.68	19.51
	мол.%	47.86	1.6	50.54	

Все полученные на основании SEM/EDX анализа результаты свидетельствуют о разном характере кристаллизации фаз в выбранных пробах и о разном их соотношении (табл. 3.8-3.10).

На рис. 3.13 указаны области проведения анализа макрошлифа слитка, где видна четкая граница, условно делящая слиток на две части – верхнюю и нижнюю, меньшую по объему.

Рис. 3.13. Осевой разрез слитка эксперимента CORD36 ($T_{\text{лиq}}=2492^{\circ}\text{C}$) с помеченными для SEM/EDX исследования областями

Нижняя часть слитка обогащена округлыми включениями UO_{2-x} (рис. 3.14, табл. 3.11, точки P2, P6) на фоне металлической матрицы. Округлый вид включений указывает на их кристаллизацию с последующим взаимодействием с жидким расплавом. Таким образом, можно предположить, что в момент выключения ВЧ-нагрева этот слой был жидко-твердым. Металлическая матрица состоит, по-видимому, из интерметаллидов UFe_2 , U_6Fe (рис. 3.14, табл. 3.11, точки P3 и P1), а также тонкой структуры, напоминающей эвтектическую (рис. 3.14, область 1-4-2 (SQ6)).



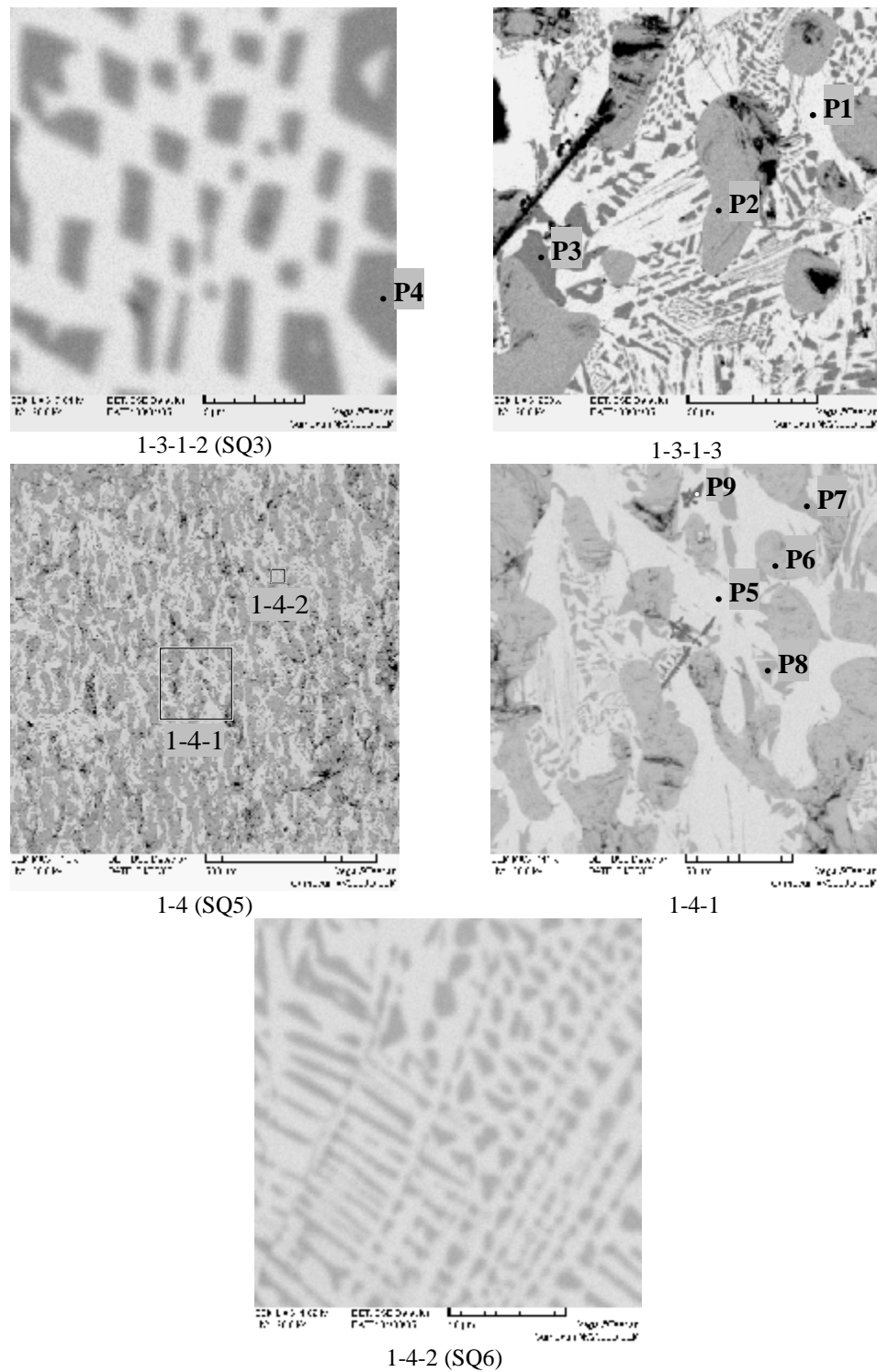


Рис. 3.14. Микрофотографии области 1 нижней части слитка CORD 36

Табл. 3.11. Данные EDX анализа области 1 слитка

№		U	Zr	Fe	O
SQ1*	масс. %	88.34	-	7.57	4.09
	мол. %	48.68	-	17.78	33.53
	мол. %	73.25	-	26.75	
SQ2*	масс. %	87.92	-	10.96	1.12

№		U	Zr	Fe	O
	мол. %	58.11	-	30.88	11.01
	мол. %	65.30	-	34.70	
SQ3*	масс. %	84.37	-	14.07	1.56
	мол. %	50.36	-	35.79	13.85
	мол. %	58.45	-	41.55	
SQ4*	масс. %	84.07	-	14.56	1.37
	мол. %	50.49	-	37.27	12.24
	мол. %	57.53	-	42.47	
SQ5	масс. %	88.45	0.8	6.23	4.52
	мол. %	47.98	1.13	14.4	36.48
	мол. %	75.54	1.78	22.68	
SQ6	масс. %	83.5	1.35	13.71	1.44
	мол. %	50.04	2.11	35.02	12.84
	мол. %	57.41	2.42	40.17	
P1*	масс. %	95.07	-	3.78	1.15
	мол. %	74.11	-	12.56	13.34
	мол. %	85.51	-	14.49	
P2*	масс. %	92.24	-	-	7.76
	мол. %	44.41	-	-	55.59
	мол. %	100	-	-	
P3	масс. %	64.07	2.59	32.28	1.06
	мол. %	28.58	3.01	61.37	7.03
	мол. %	30.74	3.24	66.02	
P4	масс. %	64.21	2.31	32.08	1.40
	мол. %	28.19	2.65	60.02	9.14
	мол. %	31.02	2.91	66.06	
P5	масс. %	83.5	1.35	13.71	1.44
	мол. %	50.04	2.11	35.02	12.84
	мол. %	57.41	2.42	40.17	
P6	масс. %	92.15	0.64	-	7.21
	мол. %	45.83	0.83	-	53.34
	мол. %	98.22	1.78	-	
P7	масс. %	60.78	3.14	34.71	1.37
	мол. %	25.61	3.45	62.34	8.59
	мол. %	28.02	3.78	68.2	
P8	масс. %	61.35	2.62	34.59	1.44
	мол. %	25.88	2.88	62.2	9.04
	мол. %	28.45	3.17	68.38	
P9	масс. %	9.62	89.26	-	1.12
	мол. %	3.71	89.86	-	6.43
	мол. %	3.97	96.03	-	

*) цирконий из расчета исключен.

Следует отметить, что цирконий кристаллизовался в нижней части слитка как в виде отдельных включений (рис. 3.14 и табл. 3.11, точка P9), так и в составе интерметаллидов UFe_2 и U_6Fe в виде твердого раствора.

Микроструктуру верхней части слитка составляют, по-видимому, интерметаллиды UFe_2 , U_6Fe (рис. 3.14 и табл. 3.11, точки P4 и P1) в виде хорошо оформленных зерен и эвтектика между ними (рис. 3.14 и табл. 3.11, область 2-2-1-1(SQ2)).

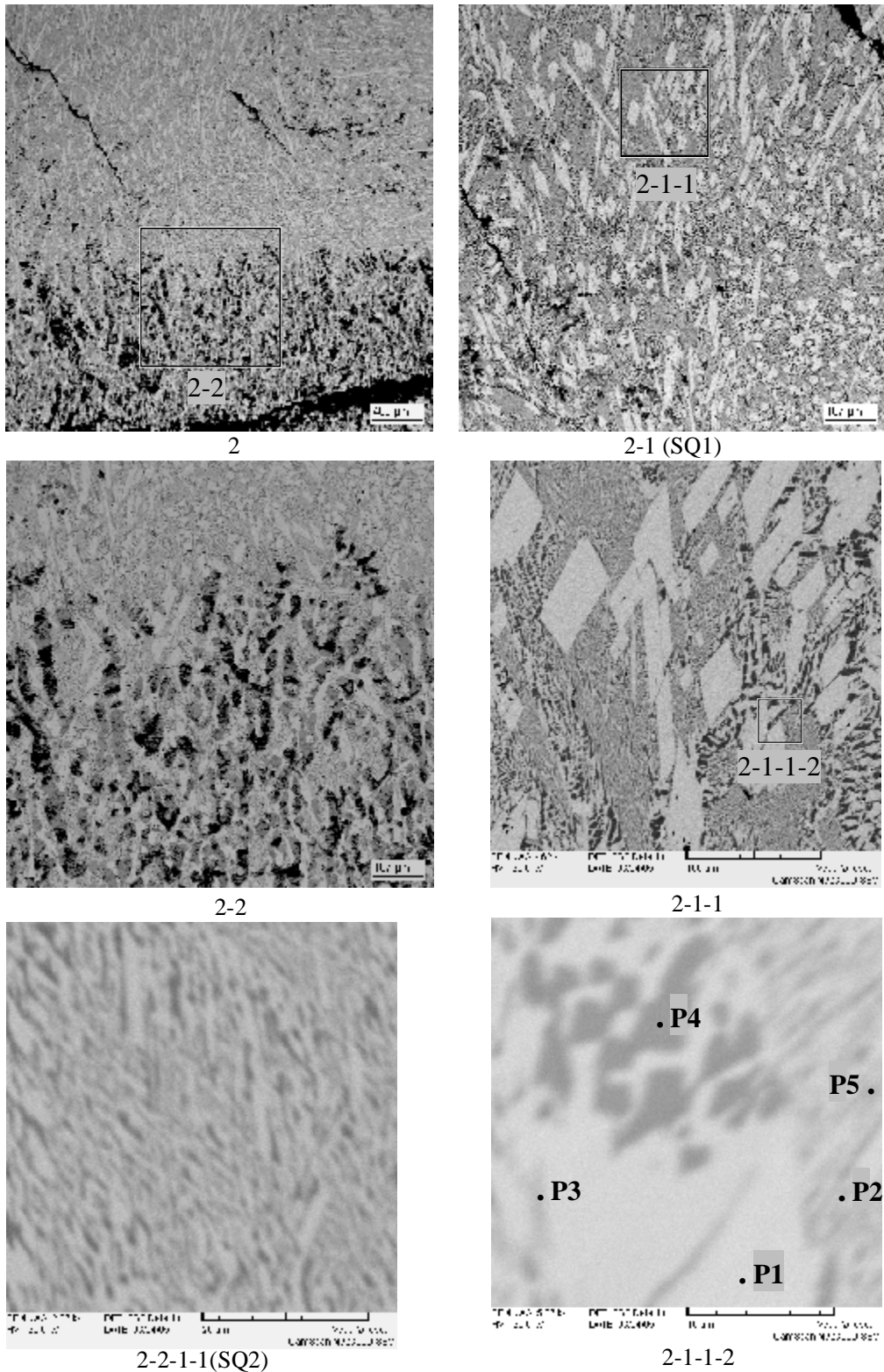


Рис. 3.15. Микрофотографии области 2 верхней части слитка CORD 36

Табл. 3.12. Данные EDX анализа области 2

№		U	Zr	Fe	O
SQ1	масс. %	87.36	0.67	10.39	1.58
	мол. %	55.68	1.11	28.23	14.98
	мол. % MeO _x	65.49	1.31	33.20	
SQ2	масс. %	86.05	1.04	11.59	1.32
	мол. %	54.53	1.72	31.31	12.44
	мол. % MeO _x	62.28	1.96	35.75	
P1	масс. %	94.66	-	3.87	1.47
	мол. %	71.16	-	12.40	16.44
	мол. % MeO _x	85.16	-	14.84	
P2	масс. %	81.68	-	17.02	1.30
	мол. %	47.06	-	41.80	11.14
	мол. % MeO _x	52.96	-	47.04	
P3	масс. %	88.89	3.05	6.67	1.39
	мол. %	60.90	5.45	19.48	14.17
	мол. % MeO _x	70.95	6.35	22.69	
P4	масс. %	62.99	3.12	32.59	1.30
	мол. %	27.46	3.55	60.56	8.43
	мол. % MeO _x	29.99	3.88	66.13	
P5	масс. %	85.07	1.44	12.10	1.39
	мол. %	52.81	2.33	32.02	12.84
	мол. % MeO _x	60.59	2.68	36.73	

Область 3 слитка, представленная на рис. 3.16, располагается примерно в середине верхней его части.

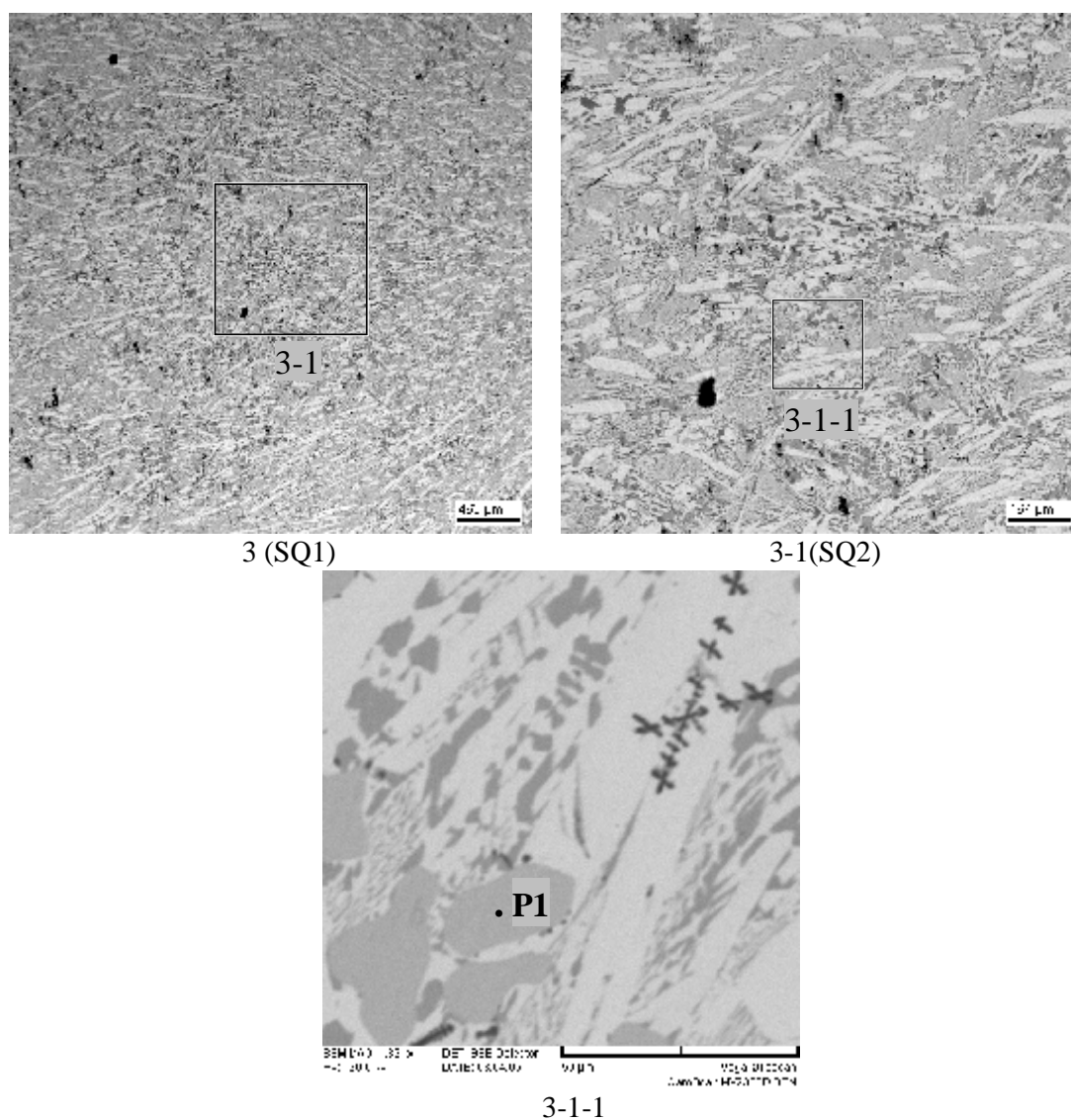


Рис. 3.16. Микрофотографии области 3 верхней части слитка COR36

Табл. 3.13. Данные EDX анализа области 3

№		U	Zr	Fe	O
SQ1	масс. %	88.17	-	10.26	1.57
	мол. %	56.79	-	28.17	15.04
	мол. %	66.85	-	33.15	
SQ2	масс. %	86.71	1.00	10.37	1.92
	мол. %	53.50	1.61	27.27	17.62
	мол. %	64.94	1.95	33.10	
P1	масс. %	91.60	0.63	-	7.77
	мол. %	43.86	0.79	-	55.35
	мол. %	98.24	1.76	-	

В области 3, как и в нижней части слитка, обнаружены округлые включения UO_{2-x} (рис. 3.16 и табл. 3.13, точка P1).

Область 4 верхней части слитка также представляет собой, по-видимому, смесь интерметаллидов UFe_2 , U_6Fe (рис. 3.17 и табл. 3.14, точки P2 и P1) в виде хорошо оформленных зерен и эвтектики между ними (рис. 3.17, фрагменты области 4-1).

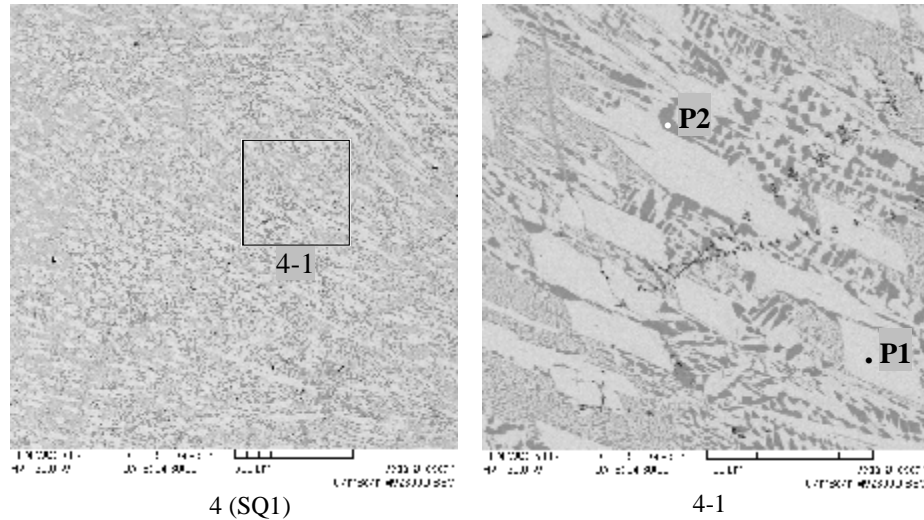
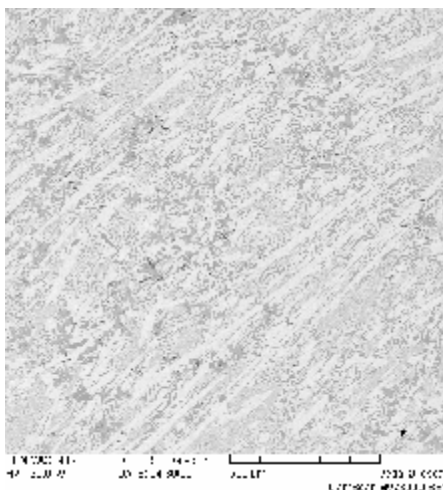


Рис. 3.17. Микрофотографии области 4 верхней части слитка CORD 36

Табл. 3.14. Данные EDX анализа области 4

№		U	Zr	Fe	O
SQ1	масс. %	85.64	1.26	11.45	1.65
	мол. %	52.77	2.03	30.07	15.13
	мол. %	62.18	2.39	35.43	
P1	масс. %	94.5	-	3.89	1.61
	мол. %	69.98	-	12.28	17.74
	мол. %	85.07	-	14.93	
P2	масс. %	61.99	2.42	34.26	1.33
	мол. %	26.48	2.7	62.37	8.45
	мол. %	28.93	2.95	68.13	

Область 5 верхней части слитка представляет собой аналогичную предыдущим картину, только здесь интерметаллид U_6Fe выделяется в виде светлых вытянутых полос (рис. 3.18).



5 (SQ1)

Рис. 3.18. Микрофотография области 5 верхней части слитка CORD 36

Табл. 3.17. Данные EDX анализа области 5

№		U	Zr	Fe	O
SQ1	масс. %	85.14	1.14	11.49	2.23
	мол. %	50	1.75	28.76	19.49
	мол. %	62.11	2.17	35.72	

CORD40

На рис. 3.19 представлен вид осевого разреза слитка с выделенными областями исследований. Здесь хорошо различимы два слоя – верхний и нижний, но в отличие от предыдущего эксперимента (рис. 3.13) нижний слой, более металлизированный, занимает гораздо больший объем.

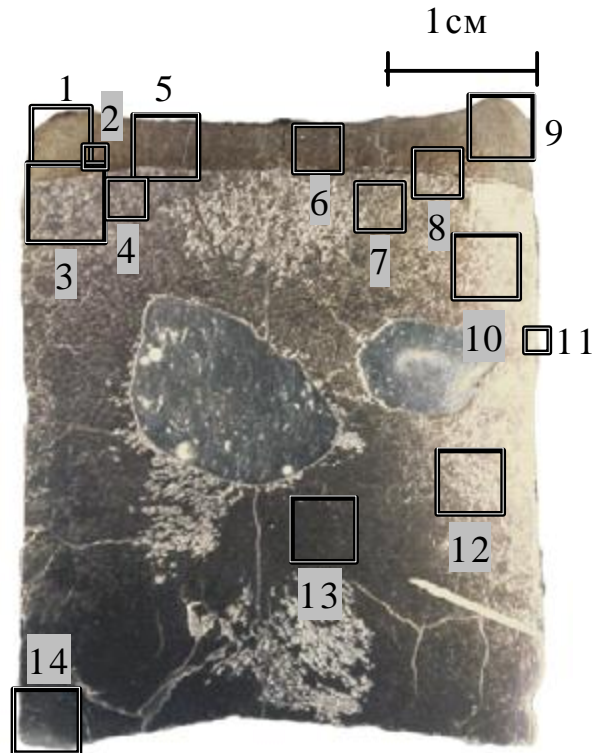


Рис. 3.19. Осевого разрез слитка CORD40 ($T_{liq}=2515^{\circ}\text{C}$) с помеченными для SEM/EDX исследования областями

Результаты SEM/EDX анализа исследуемых областей представлены на рис. 3.19-3.31 и в табл. 3.16-3.26.

В верхней части слитка зафиксирован слой, содержащий большее количество кислорода (окисленный). Микроструктура его отдельных областей представлена на рис. 3.20, 3.21, 3.24, 3.25 и 3.28.

Микроструктура верхней части этого слоя высокопористая (рис. 3.20, области 1-1 и 1-2) и практически идентична микроструктуре, наблюдающейся при монотектическом распаде легкой тугоплавкой жидкости в системе U-O /6 /. Основными фазами этого слоя являются UO_{2-x} и U (рис. 3.20 и табл. 3.16, SQ3, SQ4, точки P1 и P3, соответственно). Железо в этом слое практически отсутствует (рис. 3.20, область 1-1-1 и табл. 3.16, область SQ2). Вместе с тем, в приграничной области наблюдается наличие металлизированных глобул, аккумулирующих около 2 мол. % Fe (рис. 3.24, область 5-1-2 и табл. 3.20, SQ3). Присутствие циркония в образце объясняется его наличием в исходном реактиве U и $\text{UO}_{2.24}$ (см. табл. 3.1)

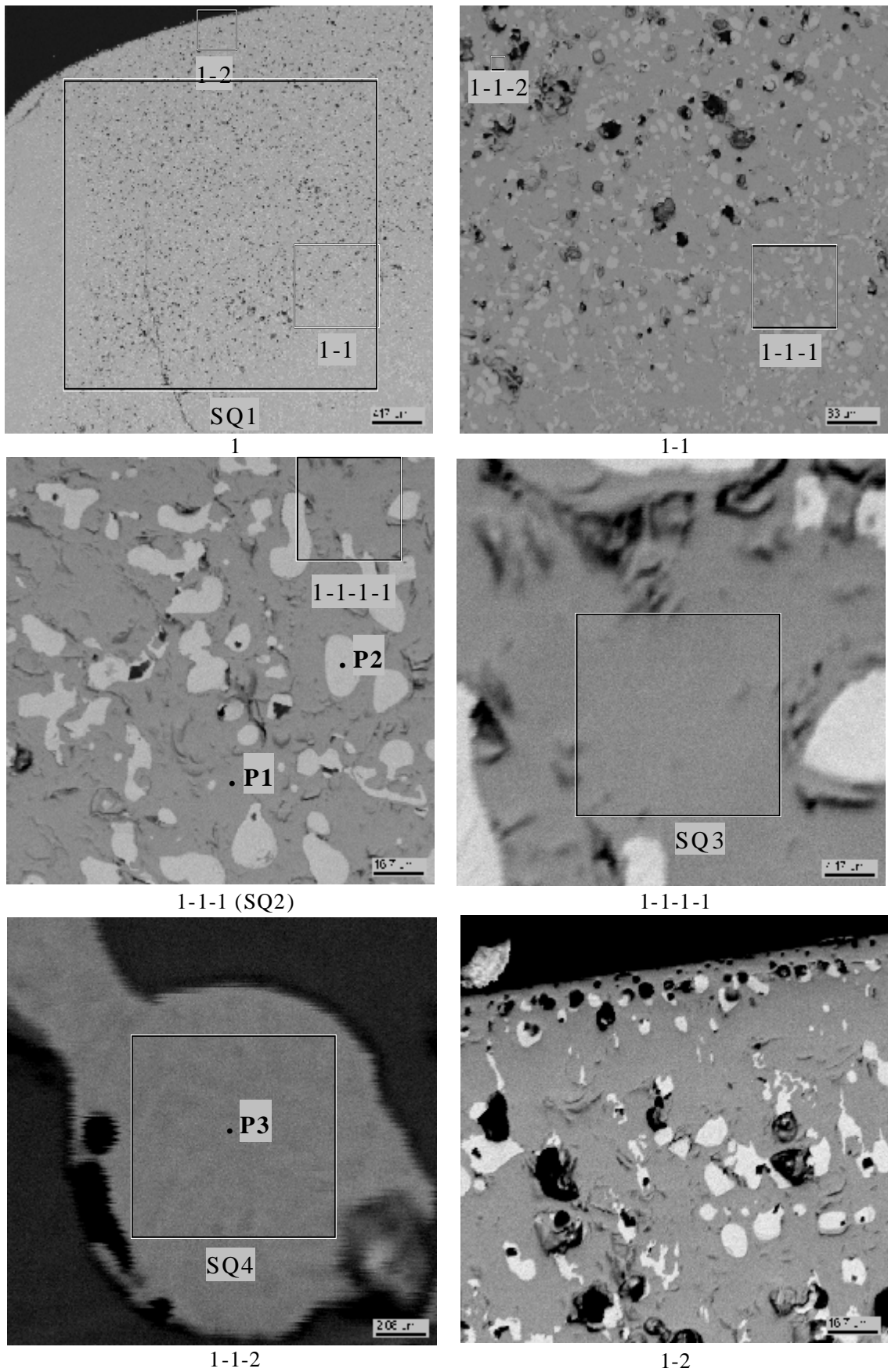
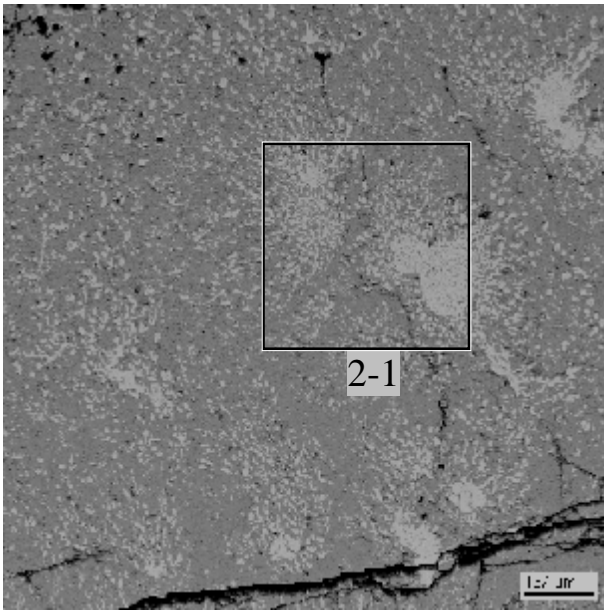


Рис. 3.20. Микрофотографии области 1 верхней части верхнего слоя слитка CORD40; черные округлые образования – поры

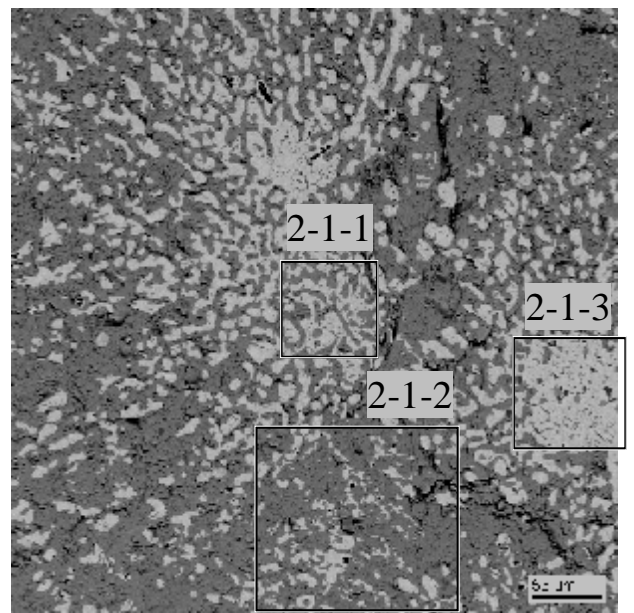
Табл. 3.16. Данные EDX анализа области 1

№		U	Zr	Fe	~O
SQ1	масс.%	84.17	1.61	0.34	13.89
	мол.%	28.40	1.42	0.48	69.70
	мол.% MeO _x	93.72	4.68	1.60	
SQ2	масс.%	85.58	1.54	-	12.88
	мол.%	30.44	1.43	-	68.14
	мол.% MeO _x	95.52	4.48	-	
SQ3	масс.%	87.43	1.00	-	11.57
	мол.%	33.34	0.99	-	65.66
	мол.% MeO _x	97.11	2.89	-	
SQ4	масс.%	91.61	2.23	-	6.16
	мол.%	48.46	3.07	-	48.47
	мол.% MeO _x	94.04	5.96	-	
P1	масс.%	87.30	0.67	-	12.04
	мол.%	32.56	0.65	-	66.79
	мол.% MeO _x	98.05	1.95	-	
P2	масс.%	92.81	0.84	-	6.35
	мол.%	48.97	1.16	-	49.87
	мол.% MeO _x	97.69	2.31	-	
P3	масс.%	98.68	0.75	0.57	-
	мол.%	95.75	1.90	2.34	-

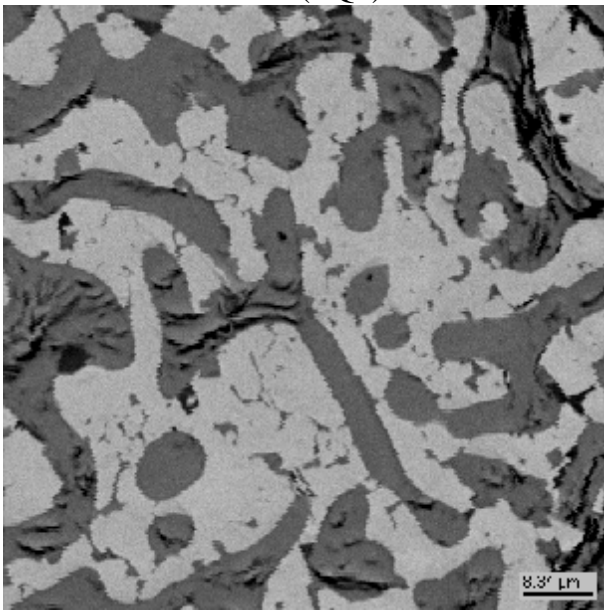
Нижняя часть верхнего оксидированного слоя менее пористая, с глобулами второй жидкости (рис. 3.21, области 2 и 2-1; 3.22, области 5-1-1 и 5-1-2), содержащей, по-видимому, U₆Fe (табл. 3.17, SQ3, точки P2 и P3), небольшое количество UFe₂ (табл. 3.17, точки P9 и P10) и фазу тройного интерметаллического соединения (табл. 3.17, точка P6), образование которого обусловлено присутствием примесного циркония в образце. Такие глобулы могут являться как результатом вторичного выделения из оксидной жидкости при достижении расплавом монотектической температуры (при охлаждении расплава), так и следствием градиента температур в условиях эксперимента /18/.



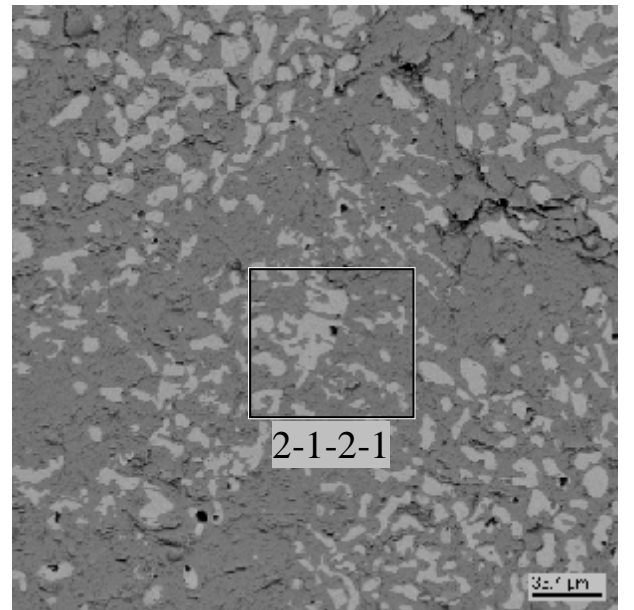
2 (SQ1)



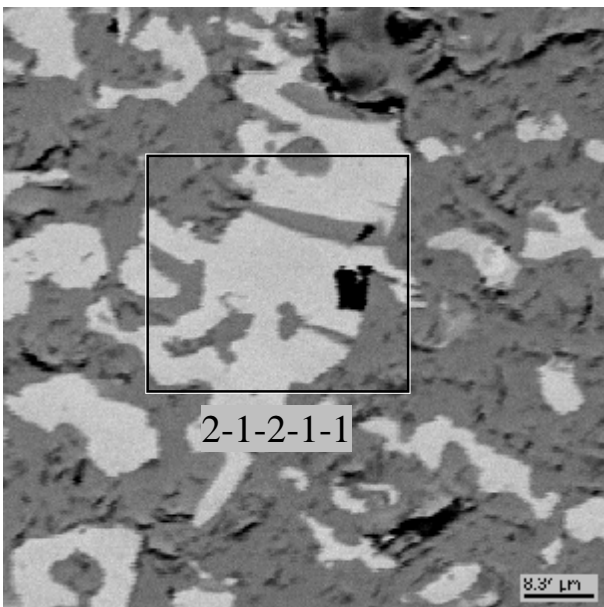
2-1



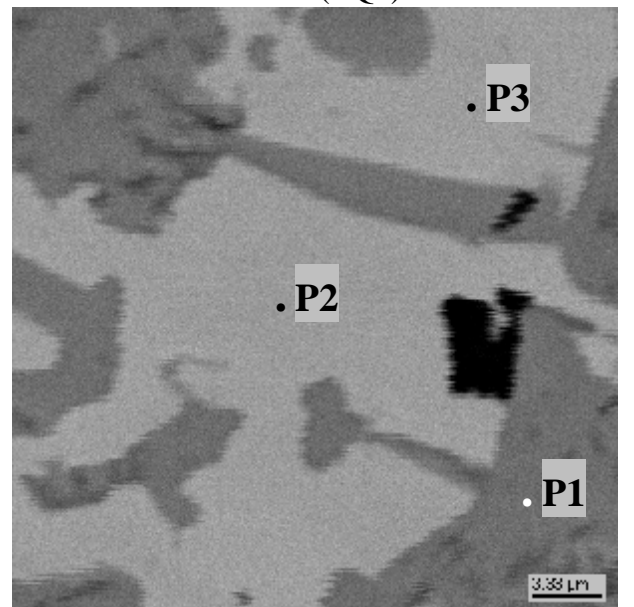
2-1-1



2-1-2 (SQ2)



2-1-2-1



2-1-2-1-1

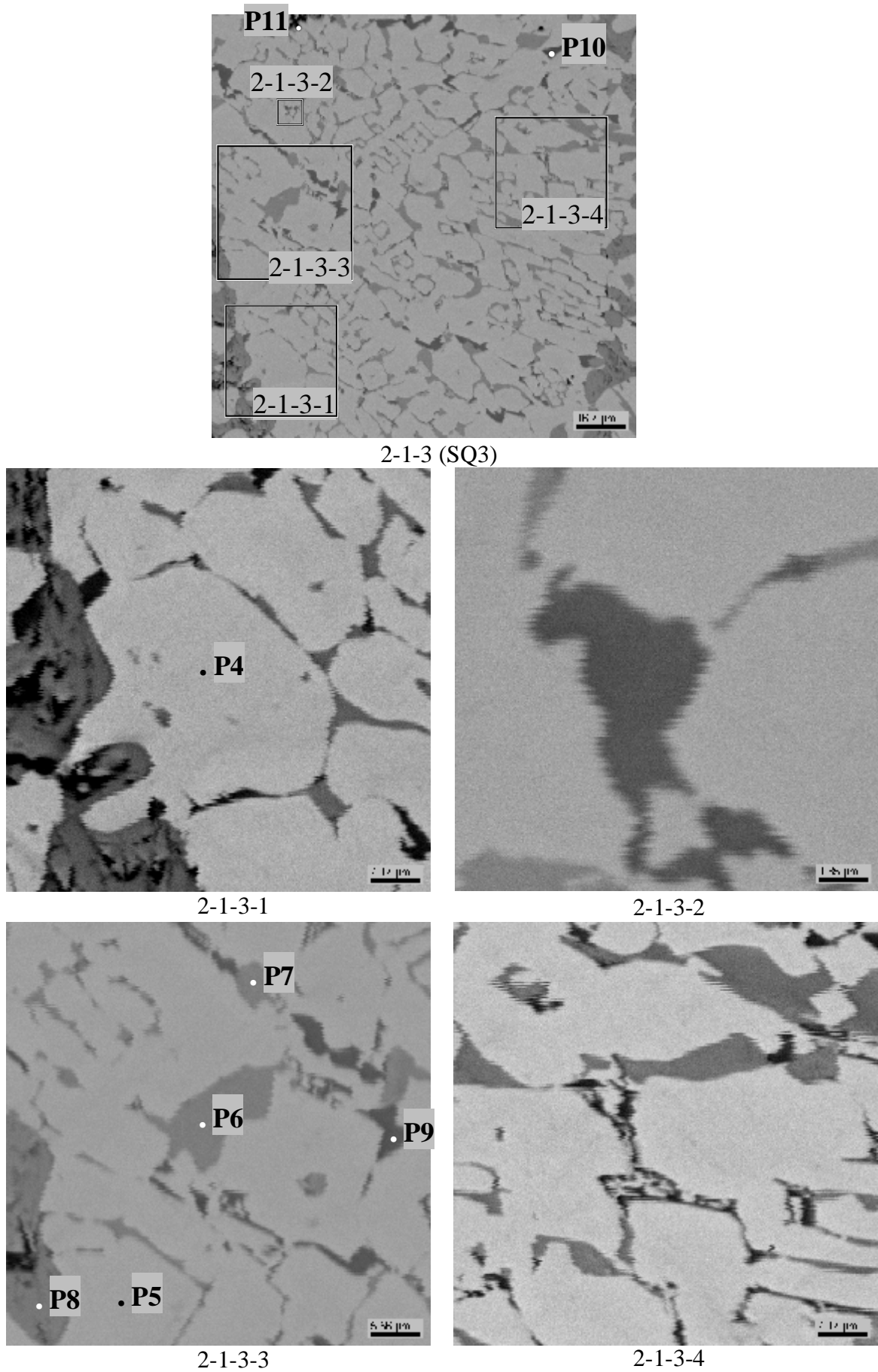


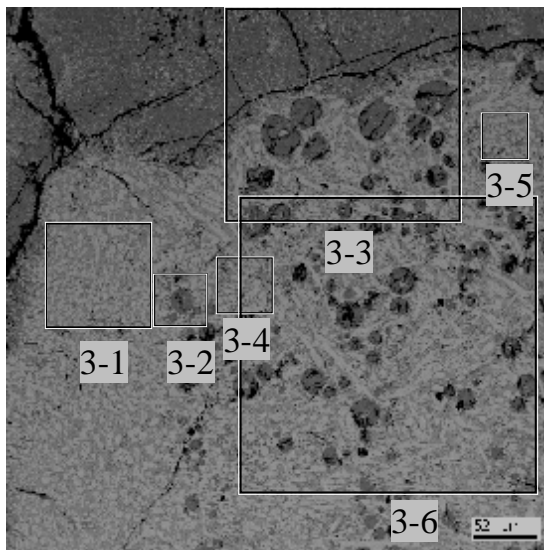
Рис. 3.21. Микрофотографии области 2 нижней части верхнего слоя слитка CORD 40

Табл. 3.17. Данные EDX анализа области 2

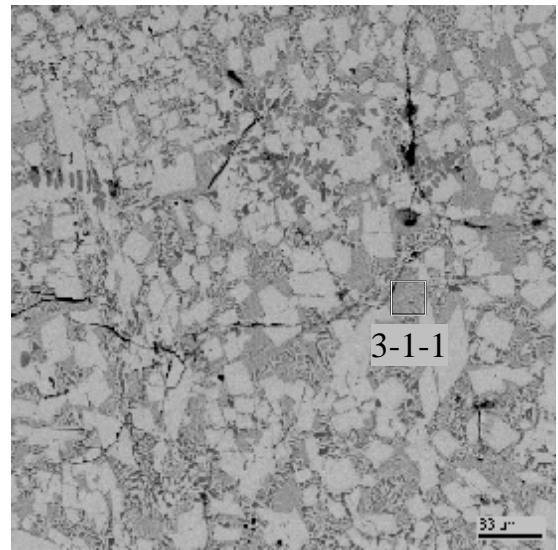
№		U	Zr	Fe	~O
SQ1	масс. %	84.28	1.19	1.51	13.02
	мол. %	29.31	1.08	2.23	67.38
	мол. % MeO _x	89.86	3.30	6.84	
SQ2	масс. %	88.01	1.10	2.07	8.82
	мол. %	38.12	1.24	3.82	56.82
	мол. % MeO _x	88.28	2.87	8.85	
SQ3	масс. %	92.44	1.14	6.42	-
	мол. %	75.29	2.42	22.29	-
P1	масс. %	86.90	1.18	-	11.93
	мол. %	32.49	1.15	-	66.36
	мол. % MeO _x	96.59	3.41	-	
P2	масс. %	95.45	0.50	4.05	-
	мол. %	83.71	1.14	15.15	-
P3	масс. %	95.34	0.48	4.19	-
	мол. %	83.32	1.09	15.59	-
P4	масс. %	95.90	-	4.10	-
	мол. %	84.59	-	15.41	-
P5	масс. %	95.43	0.32	4.25	-
	мол. %	83.43	0.72	15.85	-
P6	масс. %	75.05	7.76	14.41	2.79
	мол. %	37.87	10.21	30.99	20.93
	мол. % MeO _x	47.89	12.92	39.19	
P7	масс. %	74.89	7.62	14.45	3.04
	мол. %	37.16	9.86	30.56	22.42
	мол. % MeO _x	47.90	12.71	39.39	
P8	масс. %	87.01	0.75	-	12.24
	мол. %	32.09	0.72	-	67.19
	мол. % MeO _x	97.81	2.19	-	
P9	масс. %	57.20	6.13	36.66	-
	мол. %	24.93	6.97	68.10	-
P10	масс. %	55.70	7.05	37.25	-
	мол. %	23.92	7.90	68.18	-
P11	масс. %	33.27	52.27	3.21	11.25
	мол. %	9.49	38.89	3.91	47.72
	мол. % MeO _x	18.14	74.39	7.47	

На рис. 3.22 представлена верхняя периферийная часть нижнего слоя слитка с приграничной областью. Видно, что распределение фаз здесь неравномерное. В нижнем

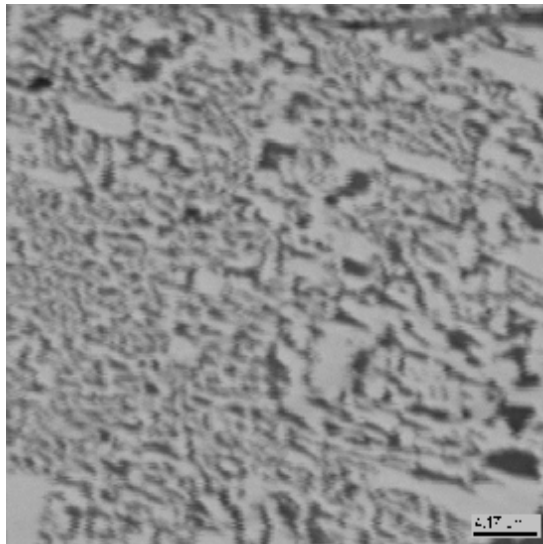
слое приграничной области (3-2, 3-3) наблюдаются глобулы, содержащие UO_{2-x} (табл. 3.18, SQ3, SQ4) и, возможно, U и U_6Fe (анализ в точках не проводился). Таким образом, можно отметить сходство состава глобул в нижнем слое приграничной области с суммарным составом верхнего оксидированного слоя (табл. 3.16, SQ1 и 3.18, SQ4).



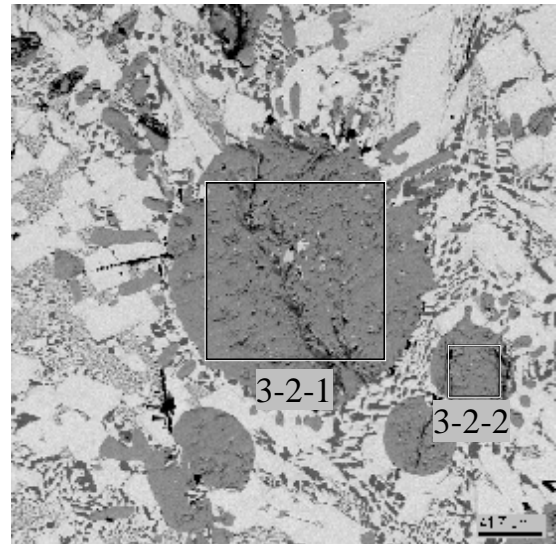
3



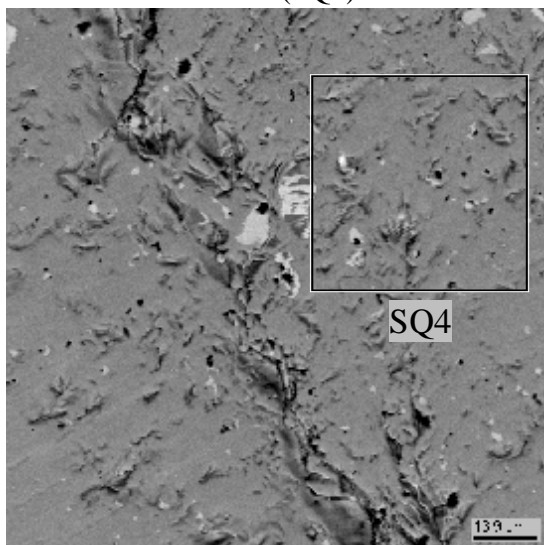
3-1 (SQ1)



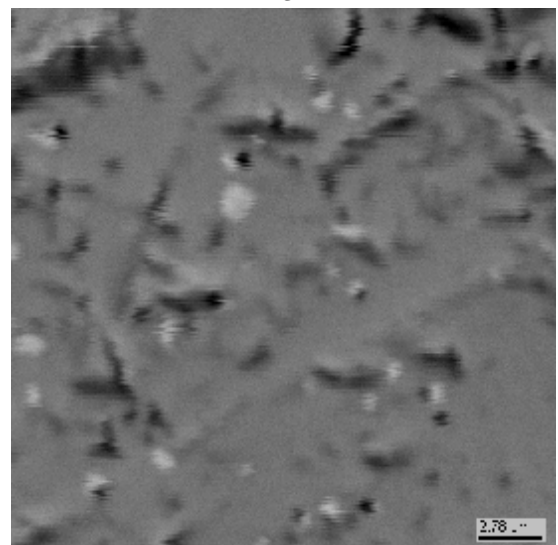
3-1-1 (SQ2)



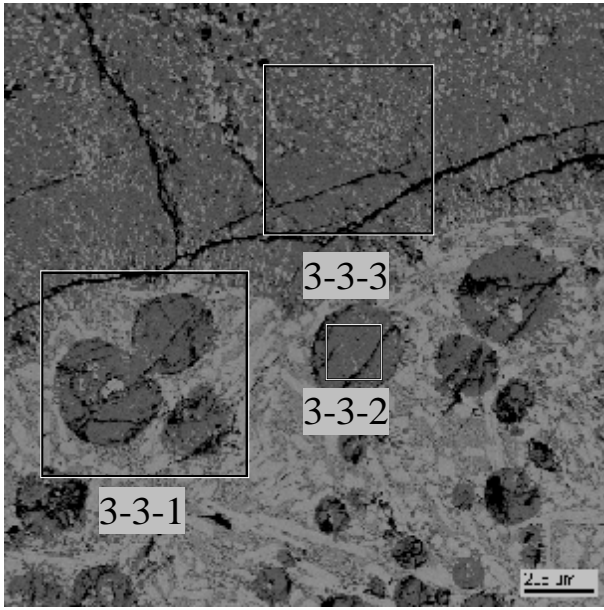
3-2



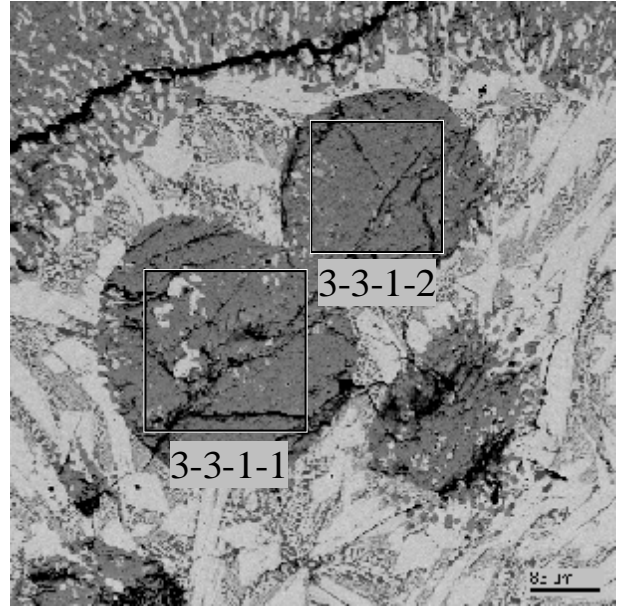
3-2-1 (SQ3)



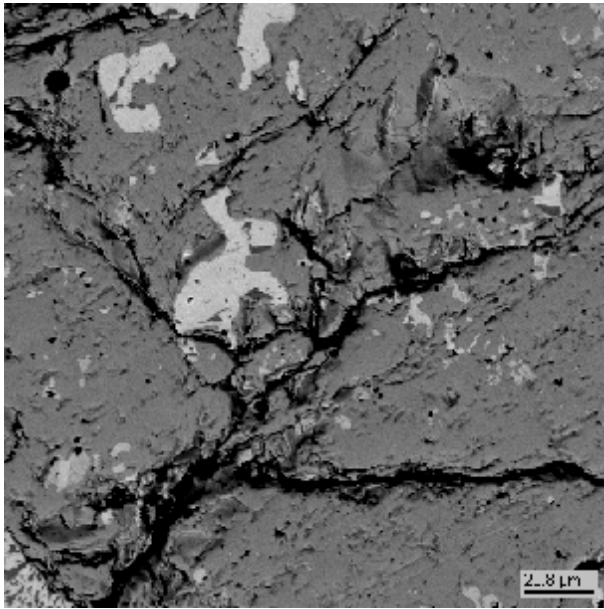
3-2-2 (SQ5)



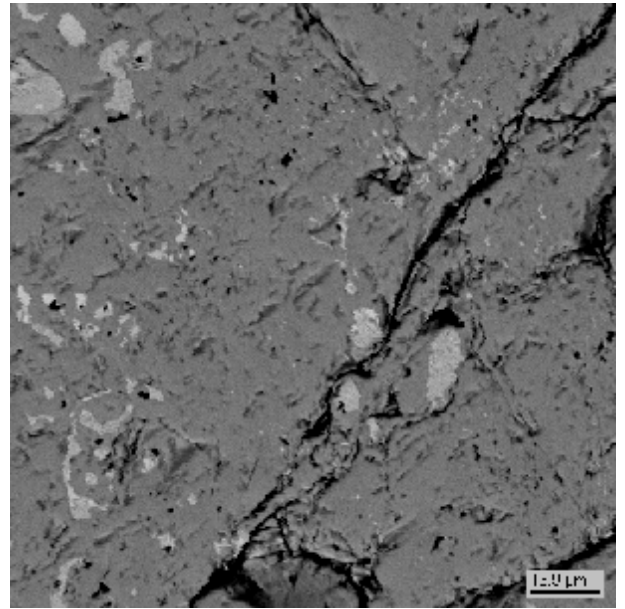
3-3



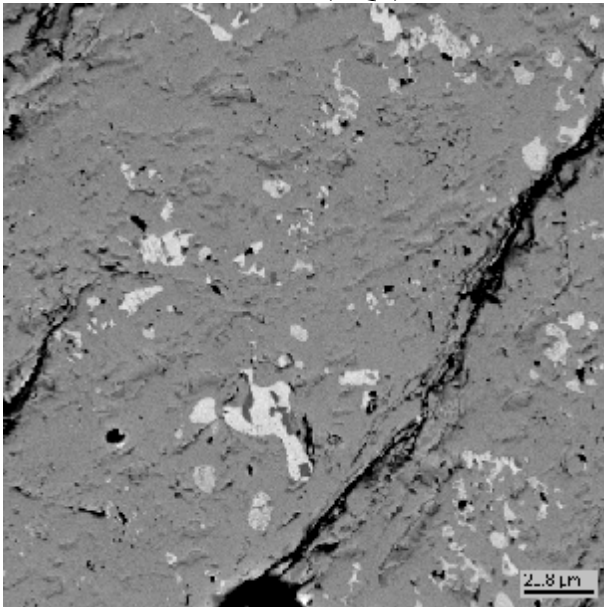
3-3-1



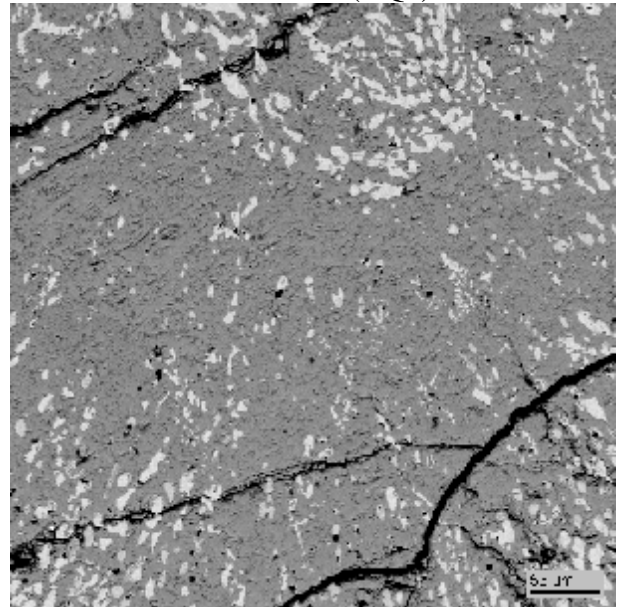
3-3-1-1 (SQ6)



3-3-1-2 (SQ7)



3-3-2 (SQ8)



3-3-3 (SQ9)

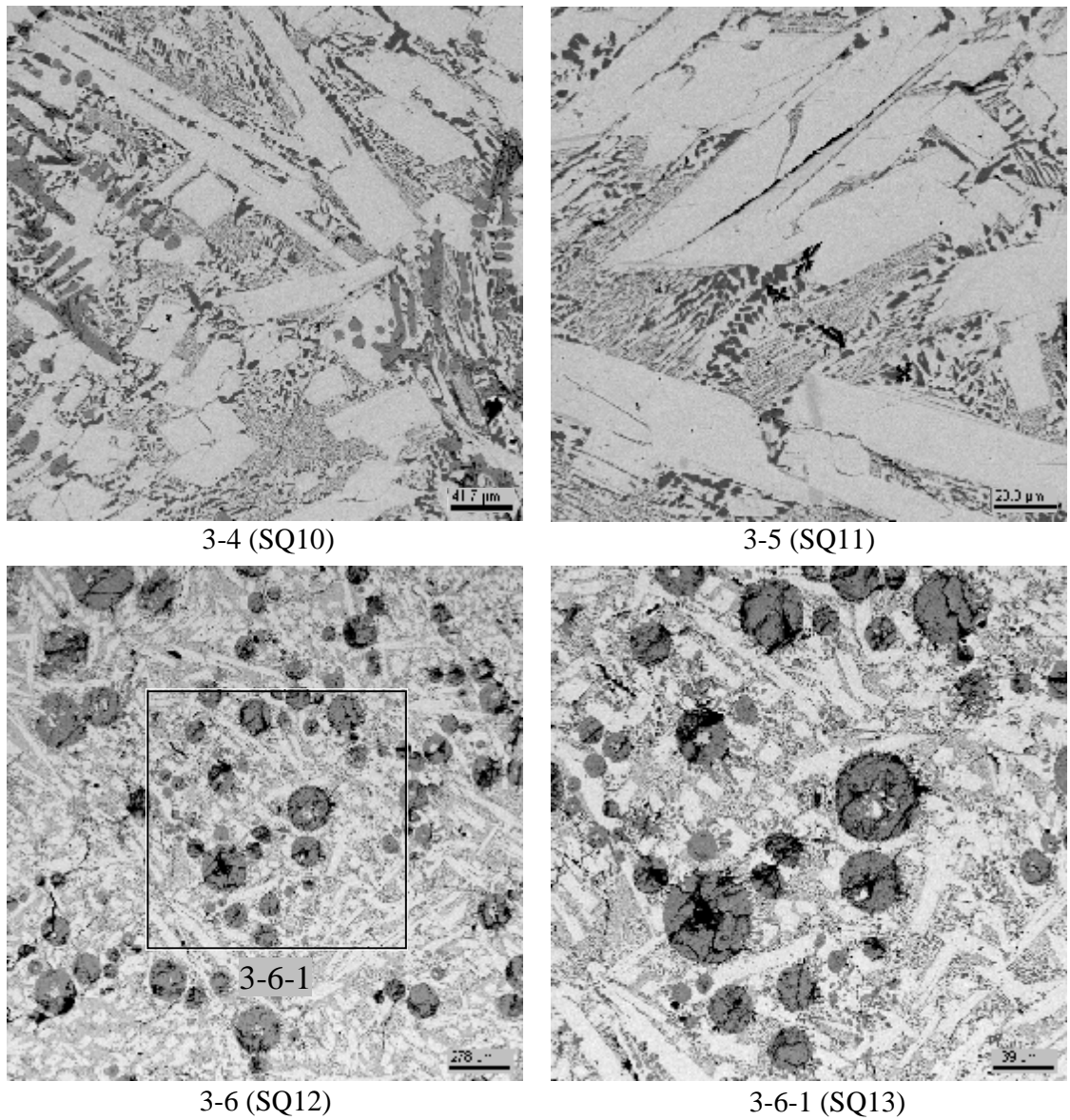


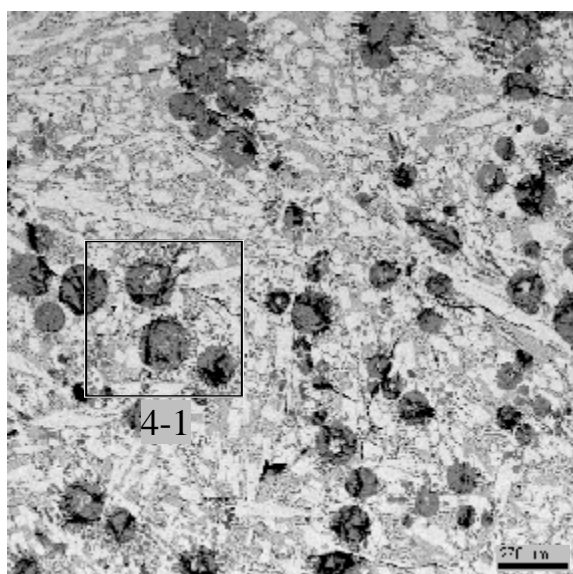
Рис. 3.22. Микрофотографии области 3 нижнего слоя и приграничной области слитка CORD 40

Табл. 3.18. Данные EDX анализа области 3

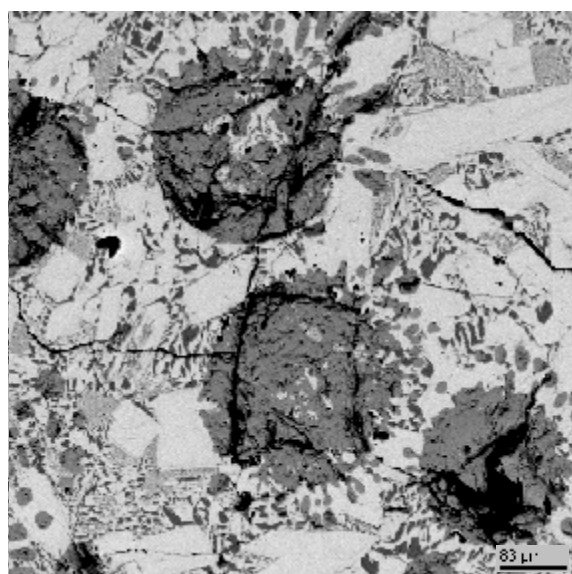
№		U	Zr	Fe	~O
SQ1	масс. %	89.36	0.74	9.90	-
	мол. %	66.95	1.45	31.60	-
SQ2	масс. %	86.12	1.17	12.72	-
	мол. %	60.07	2.12	37.80	-
SQ3	масс. %	87.56	1.42	1.26	9.76
	мол. %	36.21	1.53	2.21	60.05
	мол. % MeO _x	90.62	3.84	5.54	
SQ4	масс. %	86.90	1.44	0.66	10.99
	мол. %	33.81	1.47	1.10	63.62
	мол. % MeO _x	92.95	4.03	3.02	
SQ5	масс. %	87.38	1.43	0.33	10.87
	мол. %	34.38	1.46	0.55	63.61

№		U	Zr	Fe	~O
	мол.% MeO _x	94.46	4.02	1.52	
SQ6	масс.%	83.94	1.08	1.55	13.43
	мол.%	28.64	0.96	2.25	68.15
	мол.% MeO _x	89.91	3.03	7.07	
SQ7	масс.%	85.98	1.32	0.88	11.82
	мол.%	31.96	1.28	1.39	65.37
	мол.% MeO _x	92.29	3.71	4.01	
SQ8	масс.%	85.46	1.47	1.24	11.83
	мол.%	31.59	1.42	1.95	65.04
	мол.% MeO _x	90.36	4.06	5.58	
SQ9	масс.%	86.45	1.23	1.67	10.64
	мол.%	33.88	1.26	2.79	62.07
	мол.% MeO _x	89.31	3.32	7.37	
SQ10	масс.%	90.02	0.83	9.15	-
	мол.%	68.62	1.66	29.73	-
SQ11	масс.%	89.94	0.81	9.25	-
	мол.%	68.40	1.61	29.99	-
SQ12	масс.%	88.12	0.88	8.00	3.00
	мол.%	52.08	1.36	20.14	26.41
	мол.% MeO _x	70.78	1.85	27.37	
SQ13	масс.%	90.21	0.94	8.04	0.81
	мол.%	64.91	1.77	24.66	8.66
	мол.% MeO _x	71.06	1.94	27.00	

Выделенная в слитке область 4 (рис. 3.19) и ее микроструктура, представленная на рис. 3.23, демонстрирует картину, аналогичную предыдущей. Здесь, как и в области 3, наблюдаются глобулы, характерные для верхнего слоя нижней жидкости (рис. 3.22, области 3-3-1 или 3-6-1).



4 (SQ1)



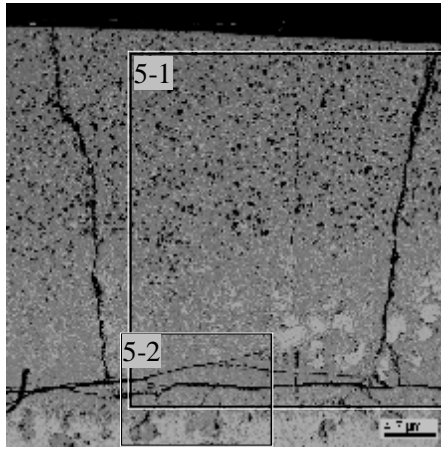
4-1

Рис. 3.23. Микрофотографии области 4 верхней части нижнего слоя слитка CORD 40

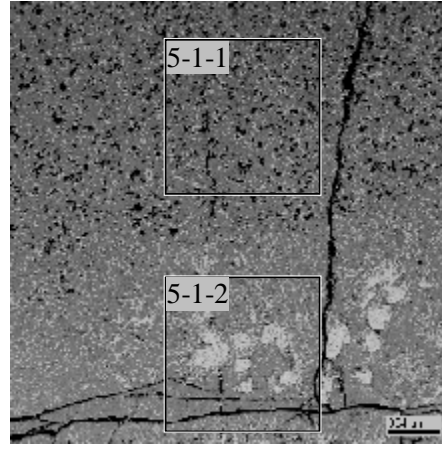
Табл. 3.19. Данные EDX анализа области 4

№		U	Zr	Fe	~O
SQ1	масс.%	87.76	0.88	8.52	2.84
	мол.%	52.03	1.37	21.52	25.09
	мол.% MeO _x	69.45	1.82	28.73	

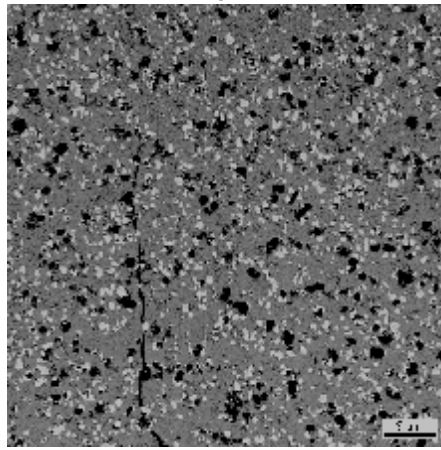
Область 5 слитка целиком захватывает верхний его слой и приграничную область между слоями (рис. 3.24). Здесь хорошо видна верхняя пористая часть слоя, не содержащая железа (табл. 3.20, SQ2), затем приграничная область верхнего слоя с металлизированными глобулами (табл. 3.21, SQ4, SQ5), аккумулирующими до 2 мол % железа, и верхняя часть нижнего слоя с окисидированными глобулами (табл. 3.23, область 5-2, 5-2-1).



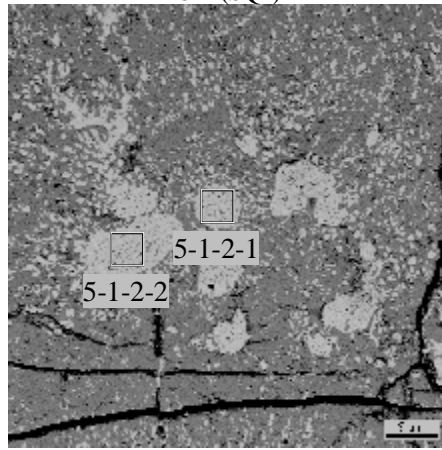
5



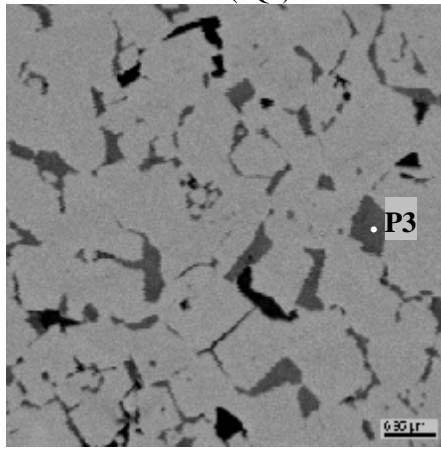
5-1 (SQ1)



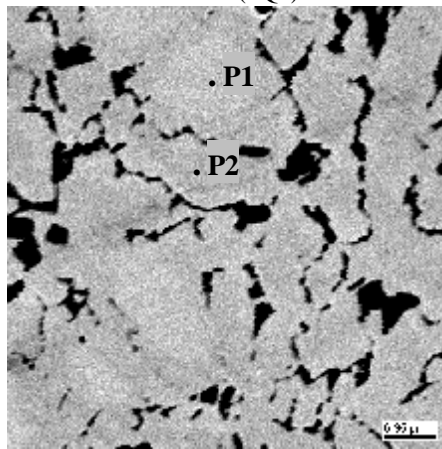
5-1-1 (SQ2)



5-1-2 (SQ3)



5-1-2-1 (SQ4)



5-1-2-2 (SQ5)

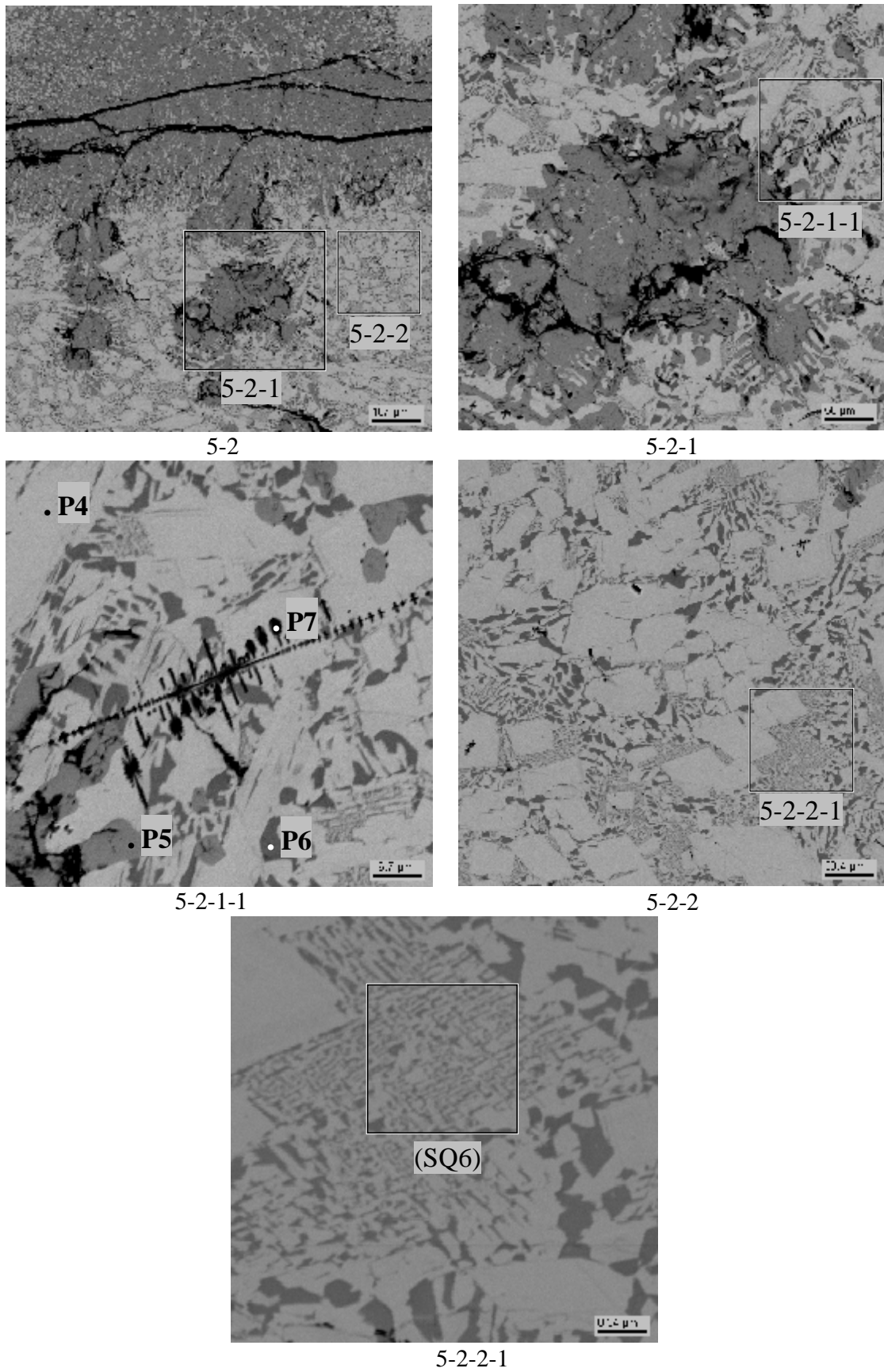


Рис. 3.24. Микрофотографии области 5 верхнего и части нижнего слоев слитка CORD 40

Табл. 3.20. Данные EDX анализа области 5

№		U	Zr	Fe	~O
SQ1	масс.%	73.69	1.20	0.96	24.14
	мол.%	16.74	0.71	0.93	81.61
	мол.% MeO _x	91.06	3.88	5.06	
SQ2	масс.%	82.68	1.38	-	15.93
	мол.%	25.57	1.12	-	73.31
	мол.% MeO _x	95.82	4.18	-	
SQ3	масс.%	86.17	1.23	1.48	11.13
	мол.%	32.99	1.23	2.41	63.38
	мол.% MeO _x	90.08	3.35	6.58	
SQ4	масс.%	92.71	1.47	5.82	-
	мол.%	76.40	3.17	20.44	-
SQ5	масс.%	93.41	1.75	4.84	-
	мол.%	78.76	3.86	17.39	-
SQ6	масс.%	78.43	1.03	11.5	9.04
	мол.%	29.63	1.02	18.52	50.83
	мол.% MeO _x	60.27	2.07	37.67	
P1	масс.%	99.57	0.43	-	-
	мол.%	98.89	1.11	-	-
P2	масс.%	94.92	0.85	4.23	-
	мол.%	82.41	1.91	15.67	-
P3	масс.%	72.99	12.16	14.85	-
	мол.%	43.44	18.89	37.67	-
P4	масс.%	84.15	-	3.69	12.17
	мол.%	29.96	-	5.59	64.45
	мол.% MeO _x	84.27	-	15.73	
P5	масс.%	84.12	0.57	-	15.31
	мол.%	26.84	0.48	-	72.68
	мол.% MeO _x	98.25	1.75	-	
P6	масс.%	58.78	2.92	33.59	4.71
	мол.%	21.02	2.73	51.2	25.05
	мол.% MeO _x	28.04	3.64	68.32	
P7	масс.%	29.38	47.79	1.65	21.18
	мол.%	6.17	26.18	1.48	66.17
	мол.% MeO _x	18.23	77.4	4.37	

Область 6 слитка (рис. 3.25) близка по характеру микроструктуры к области 5. Здесь хорошо видна его пористая верхняя часть, практически не содержащая железа (табл. 3.21, SQ1), и приграничная область с металлизированными глобулами.

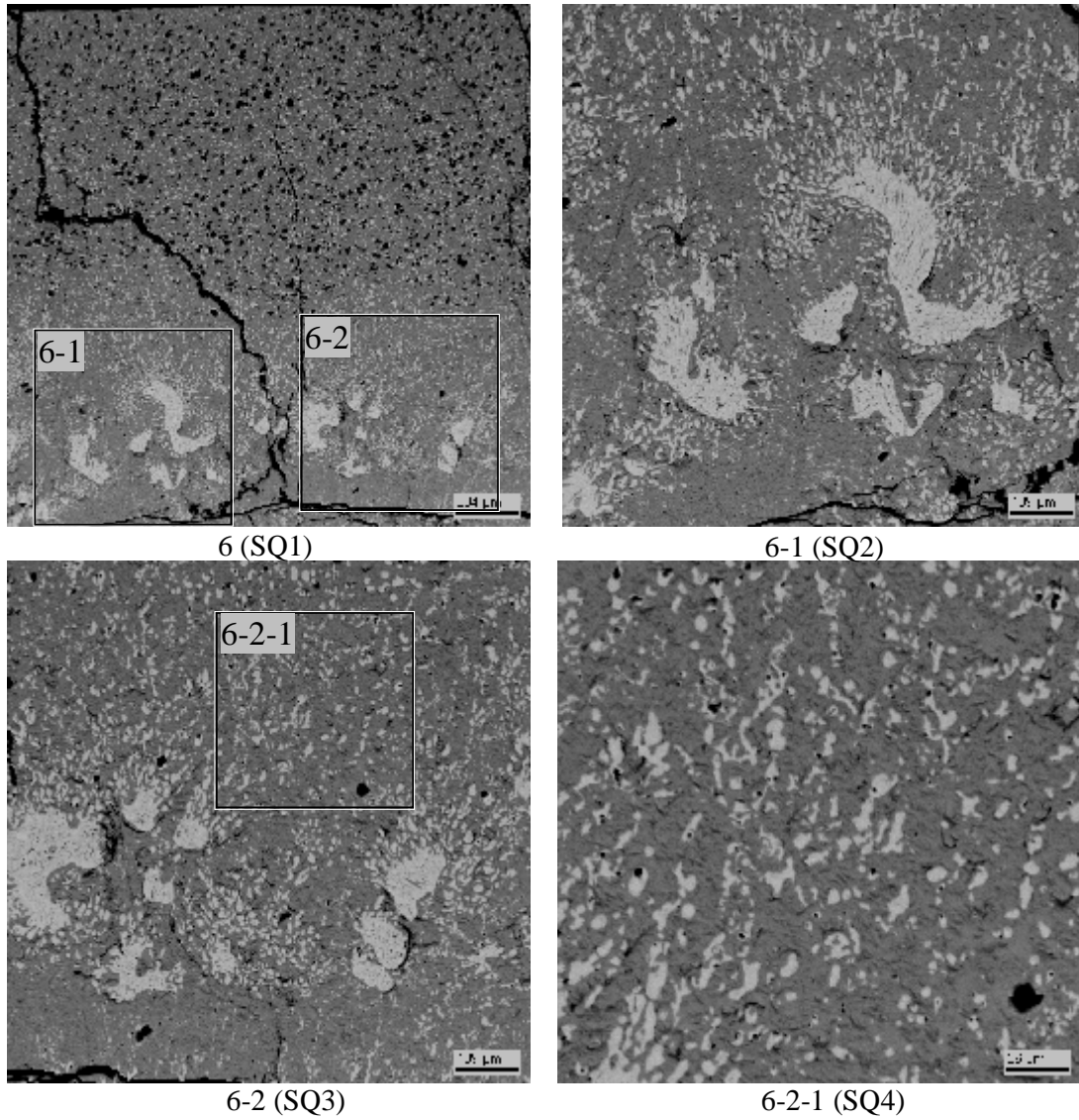
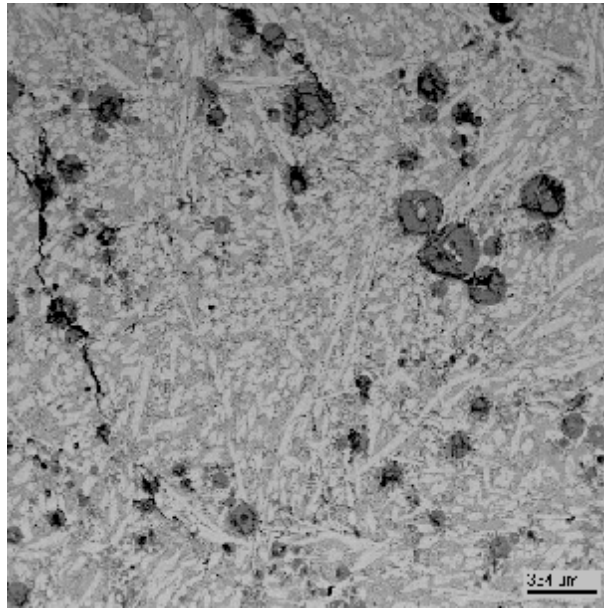


Рис. 3.25. Микрофотографии области 6 верхнего слоя слитка CORD 40

Табл. 3.21. Данные EDX анализа области 6

№		U	Zr	Fe	~O
SQ1	масс.%	68.78	1.13	0.95	29.14
	мол.%	13.50	0.58	0.79	85.12
	мол.% MeO _x	90.77	3.89	5.34	
SQ2	масс.%	87.37	1.23	1.73	9.68
	мол.%	36.12	1.33	3.04	59.51
	мол.% MeO _x	89.21	3.29	7.51	
SQ3	масс.%	85.85	1.38	1.11	11.67
	мол.%	32.07	1.34	1.76	64.83
	мол.% MeO _x	91.18	3.81	5.01	
SQ4	масс.%	89.13	1.12	0.95	8.80
	мол.%	39.26	1.29	1.78	57.68
	мол.% MeO _x	92.75	3.05	4.20	

Область 7 (рис. 3.26) близка по типу микроструктуры к описанным выше областям 3 и 4 слитка (рис. 3.22, 3.23). Это верхняя часть нижнего слоя слитка с оксидированными глобулами.



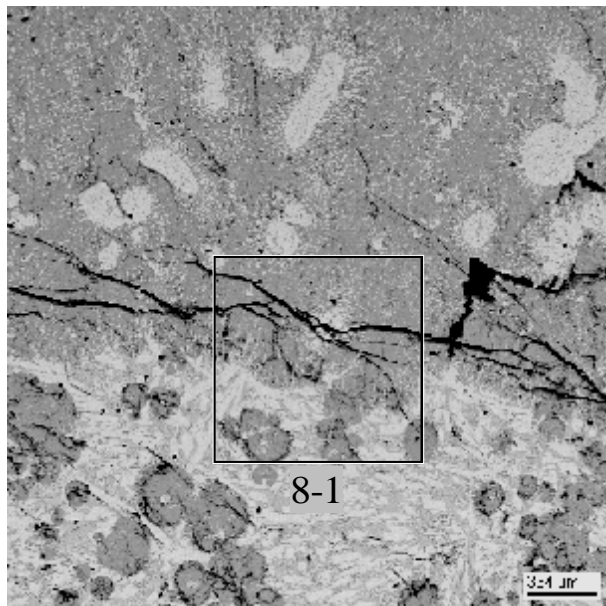
7 (SQ1)

Рис. 3.26. Микрофотографии области 7 нижнего слоя слитка CORD 40

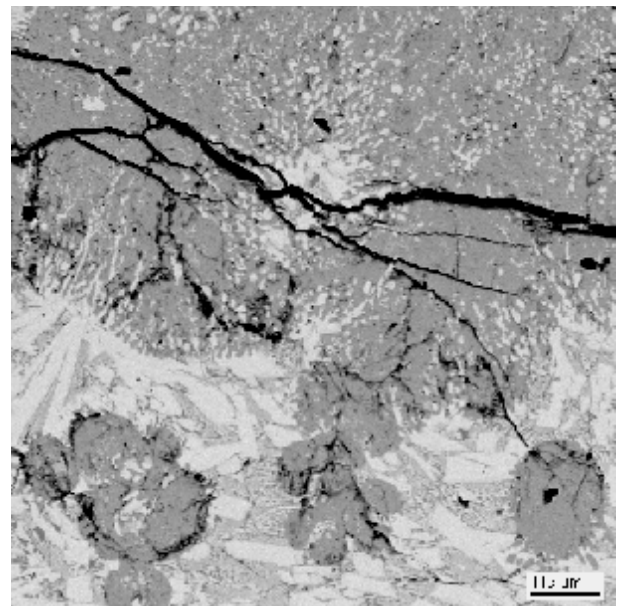
Табл. 3.22. Данные EDX анализа области 7

№		U	Zr	Fe	~O
SQ1	масс. %	85.20	0.78	8.53	5.49
	мол. %	41.51	0.99	17.71	39.79
	мол. % MeO _x	68.94	1.65	29.42	

Область 8 слитка (рис. 3.27) аналогично областям 3–5 и 7 дает представление о микроструктуре приграничной области с фрагментами металлизированных глобул в верхней жидкости и оксидированных глобул в нижней.



8



8-1

Рис. 3.27. Микрофотографии области 8 приграничной области стратифицированного расплава CORD 40

Сравнение состава металлизированных глобул в верхнем слое стратифицированного расплава (рис. 3.21, область 2-1-3 и табл. 3.17, SQ3; рис. 3.24, области 5-1-2-1 и 5-1-2-2 и табл. 3.20, SQ4 и SQ5) с составом областей нижнего слоя слитка (рис. 3.22, область 3-6, табл. 3.18, SQ12; рис. 3.23, область 4, табл. 3.19, SQ1; рис. 3.26, табл. 3.22, SQ1) показывает их обеднение по железу и обогащение по урану.

Область 9 слитка (рис. 3.28) демонстрирует микроструктуру периферийной области окисленного верхнего слоя, содержащего большое количество пор.

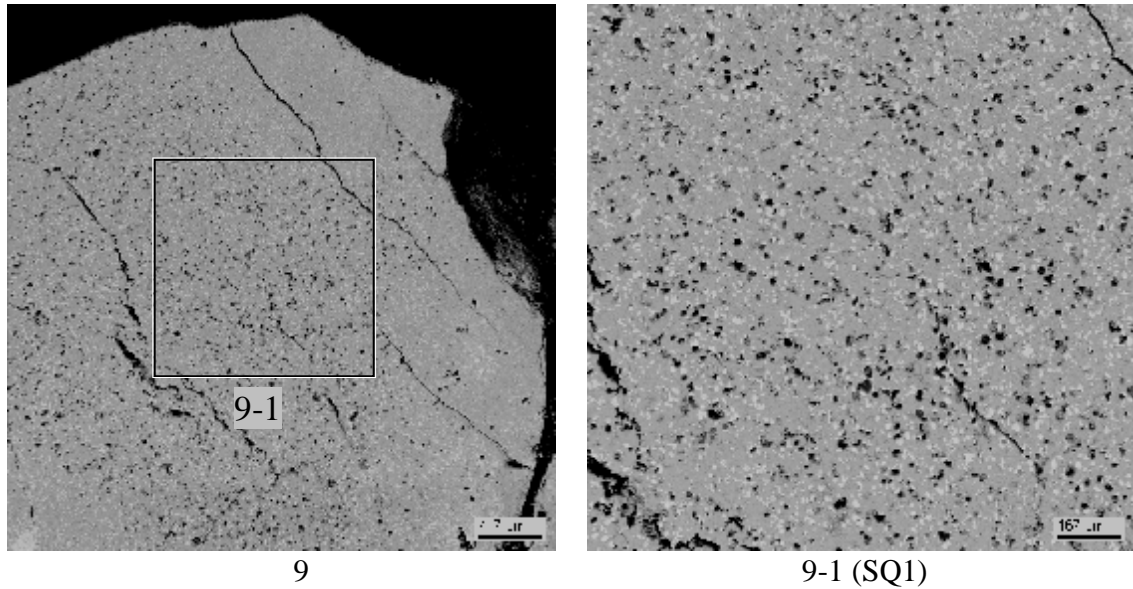


Рис. 3.28. Микрофотографии области 9 в периферийной части верхнего слоя CORD 40

Табл. 3.23. Данные EDX анализа области 9

№		U	Zr	Fe	~O
SQ1	масс.%	83.57	1.37	-	15.06
	мол.%	26.86	1.15	-	72.00
	мол.% MeO _x	95.91	4.09	-	

Область 10 слитка (рис. 3.29) дает представление о микроструктуре периферийной части нижнего металлизированного слоя, содержащего окисленные глобулы.

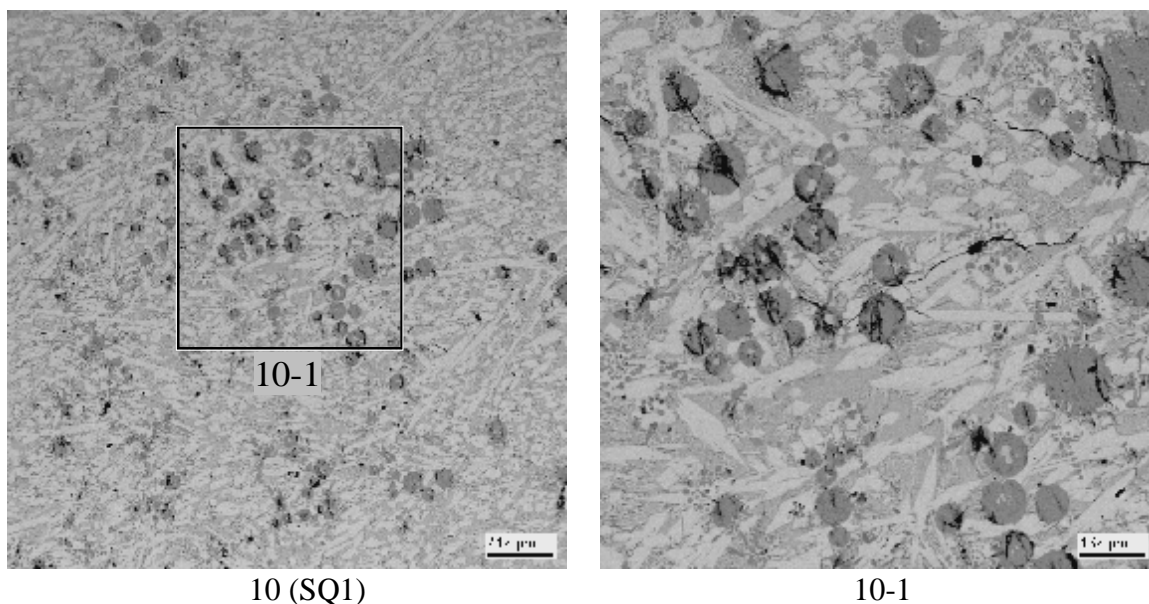


Рис. 3.29. Микрофотографии области 10 периферийной части нижнего слоя CORD 40

Табл. 3.24. Данные EDX анализа области 10

№		U	Zr	Fe	~O
SQ1	масс.%	78.23	0.81	8.05	12.91
	мол.%	25.50	0.69	11.18	62.62
	мол.% MeO _x	68.23	1.84	29.92	

Область 11 демонстрирует микроструктуру наружного края нижнего слоя слитка, а 12 и 13 – более близкие к дну слитка области (рис. 3.30). Здесь хорошо видна довольно равномерная кристаллизация фаз, почти полное отсутствие пор и снижение содержания растворенного кислорода к низу слитка (табл. 3.25)

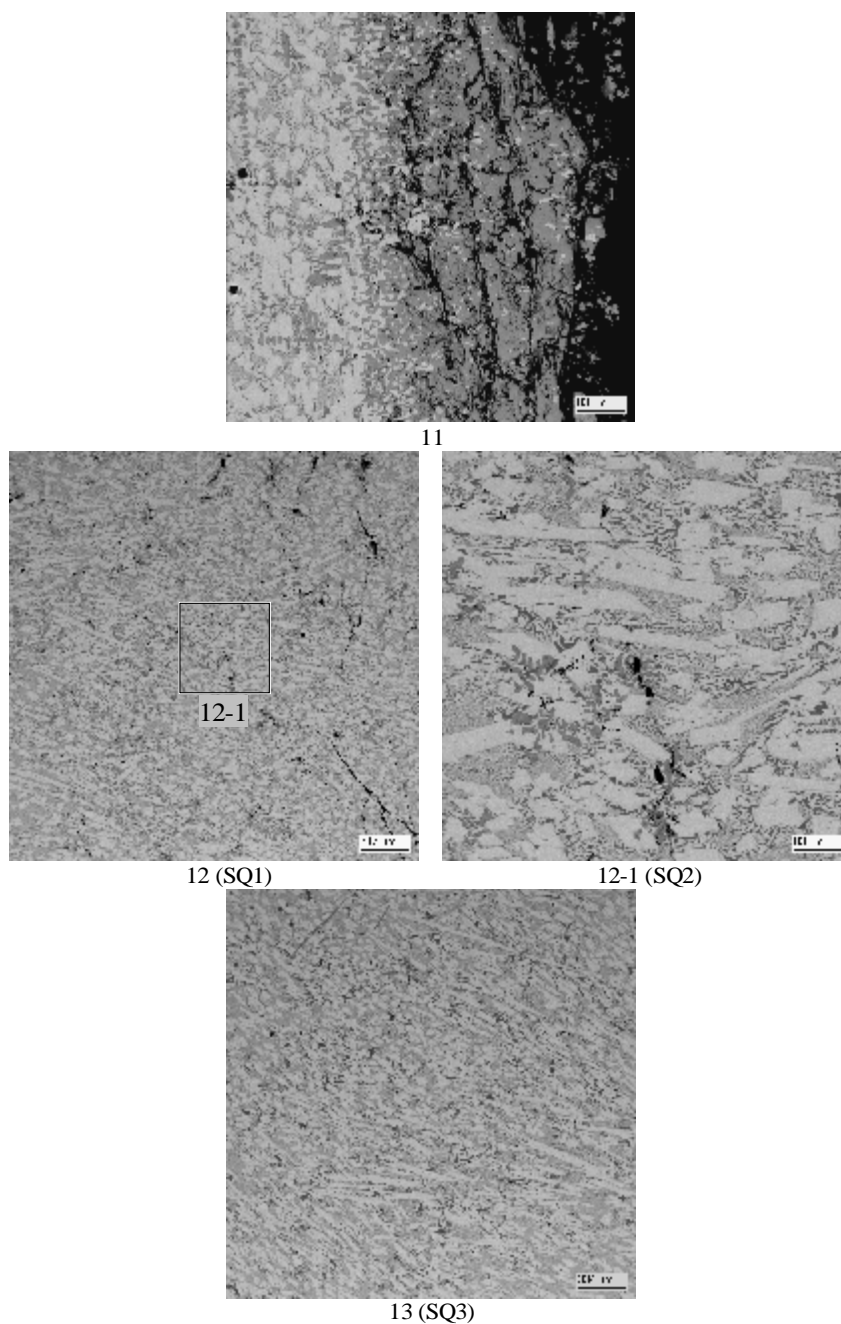


Рис. 3.30. Микрофотографии областей 11, 12 и 13 нижнего слоя слитка CORD40

Табл. 3.25. Данные EDX анализа областей 12, 13

		№	U	Zr	Fe	~O
SQ1	масс. %		80.57	0.87	9.07	9.49
	мол. %		30.67	0.87	14.71	53.75
	мол. % MeO _x		66.32	1.87	31.81	
SQ2	масс. %		85.22	0.85	9.44	4.49
	мол. %		43.83	1.14	20.7	34.33
	мол. % MeO _x		66.74	1.73	31.52	
SQ3	масс. %		87.13	0.90	10.10	1.87
	мол. %		54.34	1.47	26.84	17.34
	мол. % MeO _x		65.74	1.78	32.48	

Область 14 демонстрирует микроструктуру нижнего слоя слитка. Эта область содержит еще меньшее количество растворенного кислорода (табл. 3.26), сохраняя тем самым общую тенденцию.

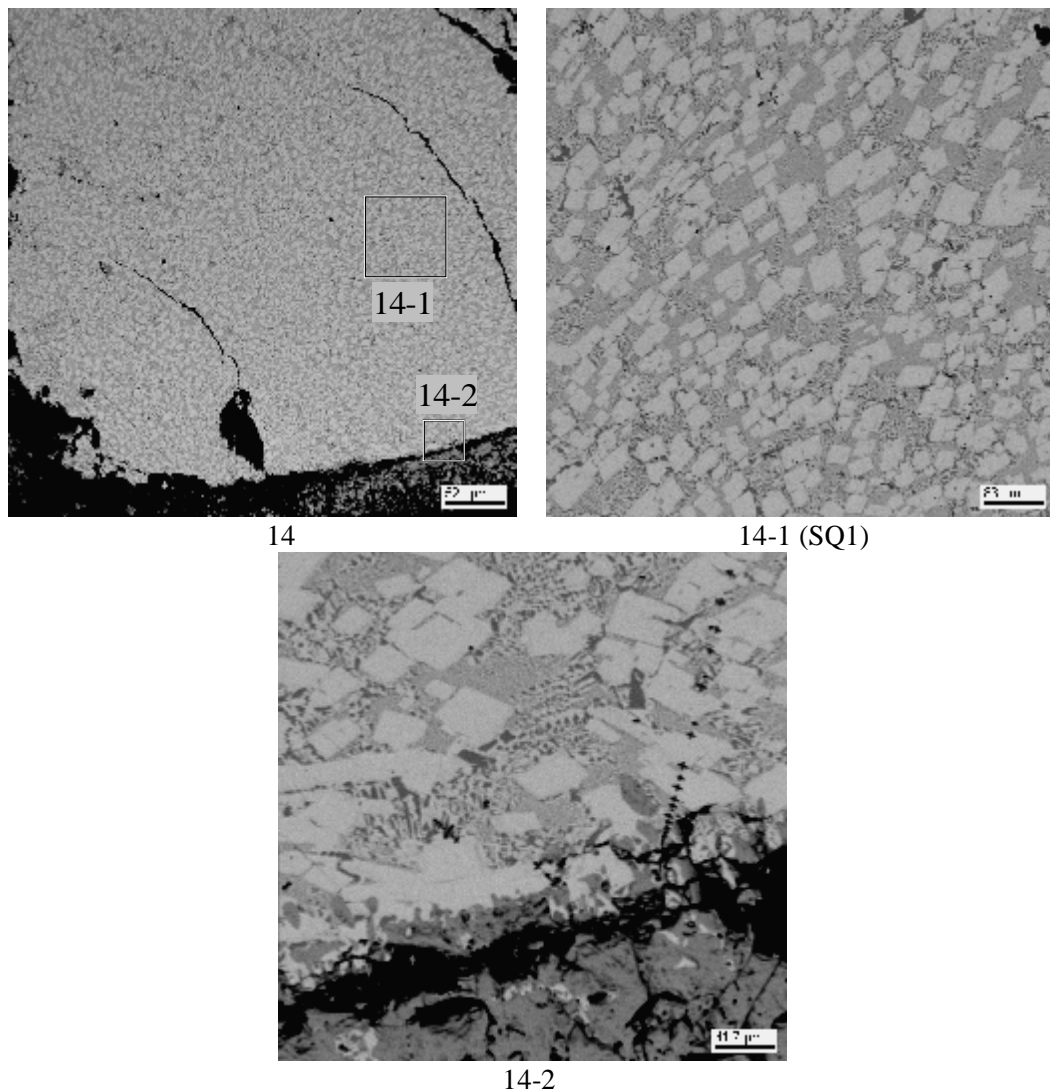


Рис. 3.31. Микрофотографии области 14 нижней области нижнего слоя CORD 40

Табл. 3.26. Данные EDX анализа области 14

№		U	Zr	Fe	~O
SQ1	масс.%	87.65	0.86	9.83	1.65
	мол.%	56.04	1.44	26.79	15.74
	мол.% MeOx	66.51	1.70	31.79	

В целом микроструктуру нижнего слоя составляют по-видимому, интерметаллиды U_6Fe , UFe_2 (табл. 3.20, точка P2 и табл. 3.17, точки P9, P10) и эвтектика между ними (рис. 3.24 и табл. 3.20, SQ6). Вторичные выделения в виде глобул сконцентрированы вверху этого слоя, что может свидетельствовать об их всплытии в процессе кристаллизации матричных фаз. Состав глобул в приграничной области нижнего слоя (рис. 3.22 и

табл.3.18, SQ3, SQ5-8) при усреднении соответствует валовому составу верхнего слоя (рис. 3.24 область 5-1 и табл. 3.20, SQ1).

В табл. 3.27 представлены сводные данные SEM/EDX анализа. Валовые составы металлического и оксидных слоев оценивали, исходя из составов различных областей металлического и оксидного слитков.

Табл. 3.27. Сводные данные SEM/EDX анализа

Liquid	Область исследований	U	Zr	Fe	O
		at.%			
Оксид	область 6 SQ1 рис. 3.25	90.8	3.9	5.3	
	область 5 SQ1 рис. 3.24	91.1	3.9	5.0	
	среднее	90.95	3.9	5.15	
	Коррекция по кислороду*	41.2	1.8	2.3	54.7
Оксидные глобулы в металлической матрице	область 3 SQ3 рис. 3.22	90.6	3.9	5.5	
	область 3 SQ6 рис. 3.22	89.9	3.0	7.1	
	область 3 SQ7 рис. 3.22	92.3	3.7	4.0	
	область 3 SQ8 рис. 3.22	90.4	4.0	5.5	
	среднее	90.8	3.7	5.5	
Металл (область с глобулами)	область 3-6 SQ12 рис. 3.22	70.8	1.8	27.4	
	область 4 SQ1 рис. 3.23	69.5	1.8	28.7	
	область 7 SQ1 рис. 3.26	68.9	1.6	29.5	
	область 10 SQ1 рис. 3.29	68.2	1.8	29.9	
	Область с глобулами среднее	69.3	1.8	28.9	
Металл (область без глобул)	область 12 SQ1 рис. 3.30	66.3	1.9	31.8	
	область 13 SQ3 рис. 3.30	65.7	1.8	32.5	
	область 14 SQ1 рис. 3.31	66.5	1.7	31.8	
	Область без глобул среднее	66.2	1.8	32.0	
	Коррекция по кислороду**	60.8	1.7	29.4	8.1
Металлические глобулы в оксидной матрице	область 5 SQ4 рис. 3.24	76.4	3.2	20.4	
	область 5 SQ5 рис. 3.24	78.7	3.9	17.4	
	область 2 SQ3 рис. 3.23	75.3	2.4	22.3	
	глобулы среднее	76.8	3.2	20.0	

*) - В оксидной части содержание кислорода рассчитано в соответствии с данными /2/ по растворимости кислорода в оксидной жидкости купола раслаивания системы U-O на изотерме 2873K (ат. %, 43U-57O) и с допущением, что кислород связан только с U.

**) - В металлической части содержание кислорода рассчитано в соответствии с данными КТВ табл.3.28 (0.8 масс. %), и с допущением, что кислород связан только с U.

Составы металлического и оксидных слоев, представленные в табл. 3.27, хорошо согласуются с результатами, полученными методами РСФА (табл. 3.4) и химического анализа (табл. 3.6).

3.6. Восстановительное плавление проб кориума в углеродных тиглях (КТВ)

Содержание кислорода в различных областях слитка эксперимента CORD40 определяли методом КТВ (карботермическое восстановление). Схема отбора проб для проведения анализа представлена на рис. 3.8. Сущность метода описана в /6/ и заключается в определении изменения массы пробы и/или количества выделяющихся CO–CO₂ при восстановлении оксидов в расплавленной пробе углеродом. В табл. 3.28 представлены условия проведения измерений и результаты для CORD40.

Табл. 3.28. Условия проведения анализа и результаты для CORD40

Проба	Газ-носитель	Температура, °C	Масса пробы, мг	Время выдержки, мин	Содержание O, масс. %
Оксидная часть слитка (верхняя)	Ar	2500	500	1	7.96, 7.97
Металлическая часть слитка (нижняя)					0.71; 0.79; 0.86

Из табл. 3.28 видно, что содержание кислорода в оксидной части составляет 8.0 ± 0.1 масс. %, а в металлической – 0.8 ± 0.07 масс. %. Данные значения использовались для составления поэлементных материальных балансов, представленных в табл. 3.5-3.7.

Погрешность определения концентрации кислорода карботермическим восстановлением проб составила менее 3 отн. %.

3.7. Дифференциально-термический анализ

Для определения температуры солидуса был применен метод дифференциально-термического анализа (DTA). Из металлической части слитка эксперимента CORD40 был подготовлен образец (рис. 3.8, зона IV). DTA проводили на приборе SETSYS Evolution-2400. Для обработки результатов использовали программное обеспечение SETSOFT 2000.

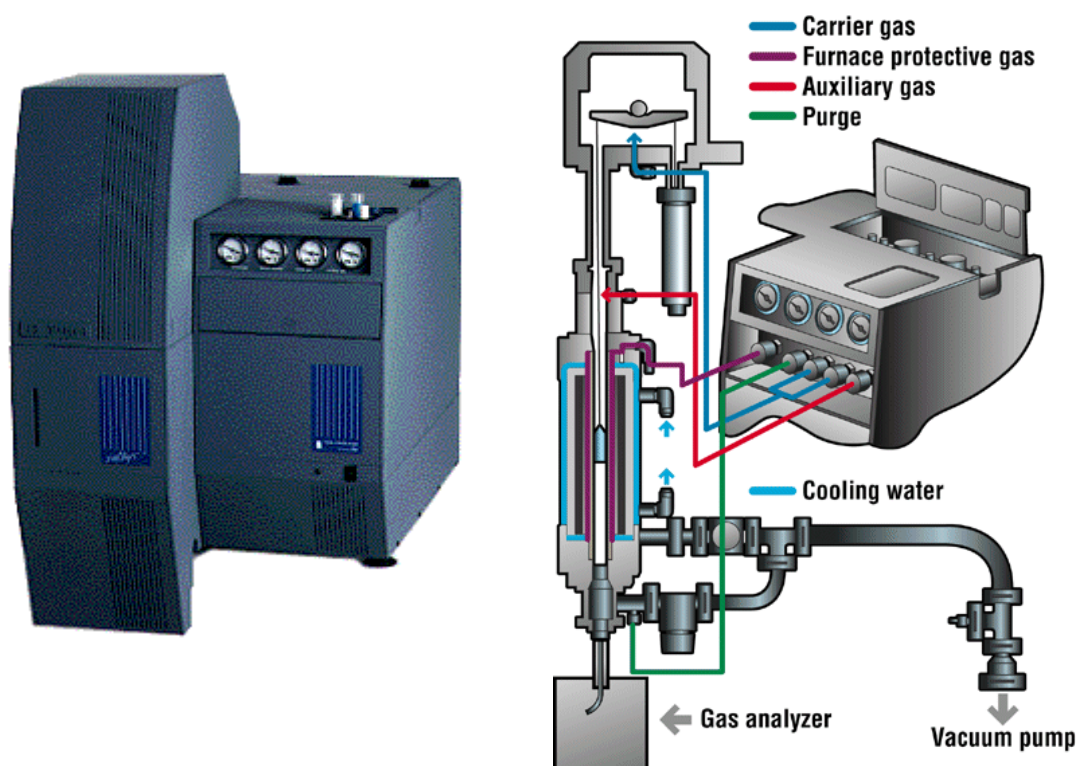


Рис. 3.32. Внешний вид прибора SETSYS Evolution-2400

SETSYS Evolution-2400 (рис. 3.32) охватывает чрезвычайно большой температурный интервал от 196°C до 2400°C и включает DSC, DTA, TG-DTA и TG-DSC измерения. Точность определения температуры $\pm 2.5^\circ\text{C}$. Газонепроницаемая ячейка может быть вакуумированна и позволяет использовать определенную атмосферу (воздух, аргон, гелий, углекислый газ). Такая система дает бесценную информацию относительно проб, чувствительных к окислению.

Условия проведения анализа:

Масса пробы 236.75 мг, материал тигля - Al_2O_3 . Измерительную ячейку перед проведением анализа вакуумировали, а затем наполняли аргоном высокой чистоты. Скорость нагрева составляла 5°C/мин, тип термопары - В (Pt-30%Pt/Rh-6%Rh). Температура солидуса определялась автоматически с помощью программного обеспечения термоанализатора по пересечению касательной к базовой линии.

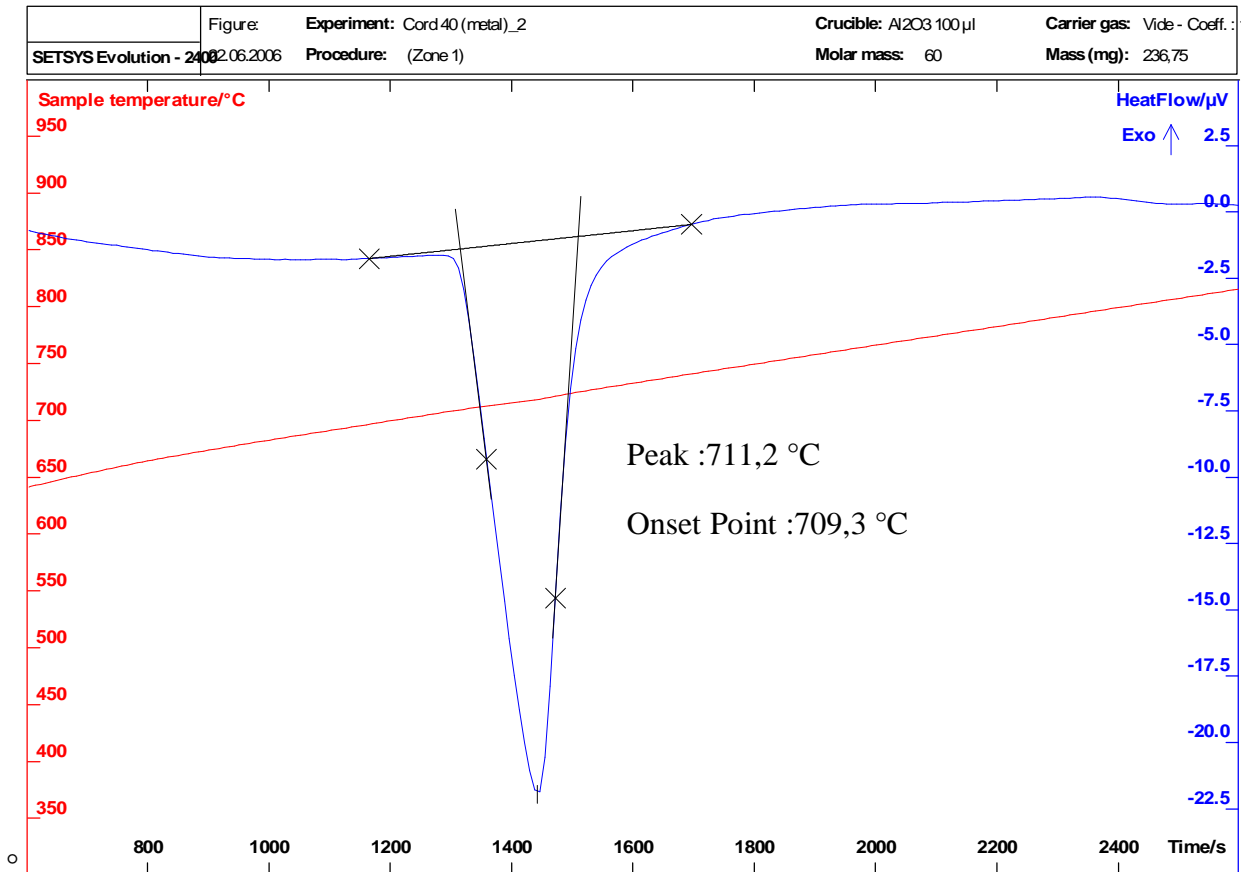


Рис. 3.33. Кривая ДТА на стадии нагрева

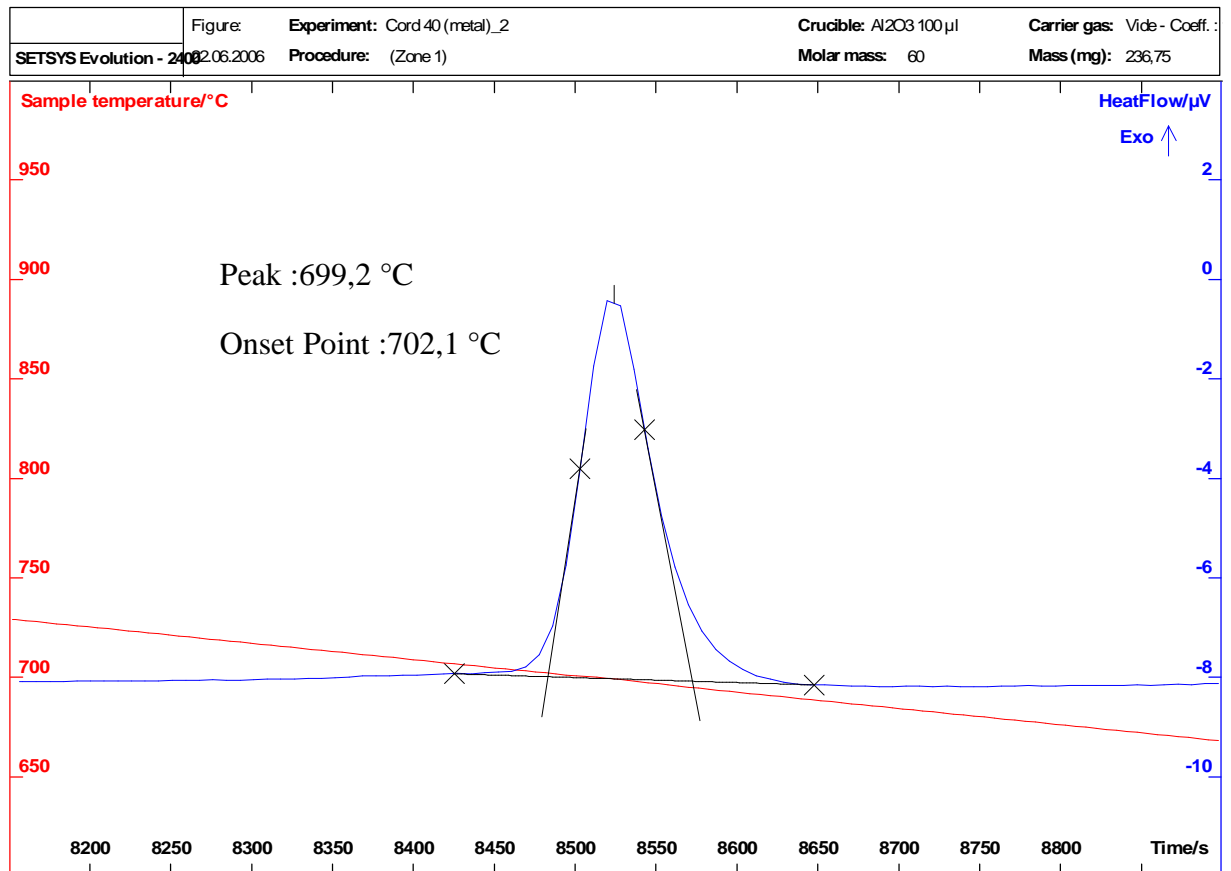


Рис. 3.34. Кривая ДТА на стадии студки

Из рис. 3.33 видно, что измеренная на стадии нагрева образца температура солидуса составляет 709°C , что несколько ниже температуры эвтектики по данным /4/. По-видимому, это связано с небольшим содержанием циркония в эвтектике. Измерение на стадии охлаждения образца составило 702°C , что, видимо, связано с переохлаждением расплава. Следует отметить, что в данном исследовании взаимодействия жидкой фазы с материалом тигля не наблюдалось. Можно также предположить отсутствие кислорода или очень малое его содержание в составляющих эвтектику интерметаллидах.

4. Обсуждение результатов

4.1 Измерения температуры ликвидуса и солидуса

В рамках проекта исследований в системе U-Fe-O было выполнено два эксперимента с одинаковым составом загрузки (CORD36 и CORD40). В слитке из эксперимента CORD36 оксидная часть обнаружена в его нижней части. Округлый вид фазы UO_2 указывает на то, что при ее кристаллизации она была окружена металлической жидкостью. Донное расположение оксидной жидкости противоречит данным по плотности UO_2 и U. Анализ теплового состояния ванны расплава во время проведения эксперимента и морфология зерен оксида урана в нижнем слое указывают на то, что кристаллизация оксидного слоя на дне ванны произошла во время опыта при температуре ниже монотекетической для стартового состава. В эксперименте CORD40, оксидная жидкость закристаллизовалась в верхней части слитка при отключении нагрева в конце опыта.

Измерения температуры ликвидуса выполняли по методике ВПА ИПХТ /6/. Состав расплава в эксперименте CORD40 отличался от специфицируемого, в основном, за счет примеси циркония, который содержится в металлическом уране, незначительных остатков (просypeй) оксидного порошка UO_2 и гарнисажа, состав которого отличается от состава расплава большим содержанием тугоплавких фаз. Однако толщина гарнисажа не превышает миллиметра. Поэтому состав расплава, для которого измерена температура ликвидуса, рассчитывали по загрузке тигля за вычетом просypeй, аэрозолей и гарнисажа. Состав расплава при измерении температуры ликвидуса в опыте CORD36 определить не представляется возможным из-за неконтролируемой кристаллизации тугоплавкой фазы на дне ванны в процессе эксперимента.

Температуру солидуса определяли методом ДТА в тиглях из Al_2O_3 . Пробы для проведения анализа подготавливали из металлической части слитка CORD40. По результатам проведенного анализа можно отметить, что взаимодействие пробы с тиглем отсутствует, поэтому можно признать результаты ДТА достоверными. Измеренная температура солидуса несколько ниже температуры эвтектики в системе U-Fe /4/, что может быть связано с присутствием небольшого количества циркония в образце.

В табл. 4.1 приведено сопоставление измеренной температуры ликвидуса и солидуса с данными, полученными термодинамическим расчетом по программе GEMINI-2 с использованием базы данных NUCLEA-06. Видно, что измеренные и рассчитанные температуры фазовых переходов практически совпадают в пределах погрешности измерений.

Табл. 4.1. Экспериментальная и расчетная температура ликвидус и солидус

Эксперимент	Состав, масс./ат. % ¹⁾				Эксперимент		Расчет	
	U	Fe	Zr	O	T _{liq} , К	T _{sol} , К	T _{liq} , К	T _{sol} , К
CORD40	88.8/60.0	7.5/21.6	2.3/4.0	1.4/14.4	2788	982	2749	990

¹⁾ – состав дан с учетом просыпей и дебаланса эксперимента.

4.2 Особенности микроструктуры закристаллизованного слитка

По данным SEM/EDX в слитке CORD40 зафиксировано два слоя с различной микроструктурой. Обогащенный кислородом «оксидированный» слой расположен в верхней части слитка и составляет примерно 3 мм. Под ним расположен слой высотой примерно 46 мм, представляющий собой, по-видимому, смесь интерметаллидов.

Микроструктура оксидированного слоя представлена на рис. 4.1. Микроструктура верхней области этого слоя идентична микроструктуре, наблюдаемой в системе U-UO₂. Темная фаза – UO₂, светлая – U. Следует отметить высокую пористость этого слоя. Микроструктура нижней области этого слоя более плотная, здесь темная фаза – UO₂, а светлая, в том числе и в глобулах, по-видимому, смесь U(UFe₂) и U₆Fe.

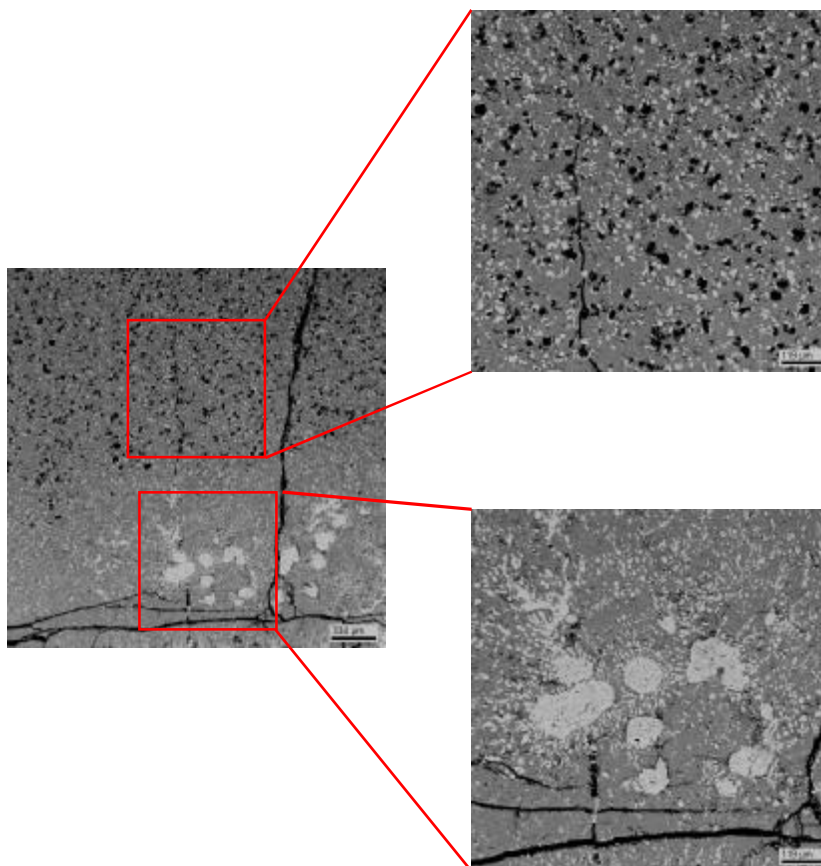


Рис. 4.1 Микроструктура оксидного слоя

Микроструктура металлизированного слоя так же неоднородна, как и оксидированного. Вверху этого слоя сконцентрированы оксидные глобулы. Внизу слоя глобулы отсутствуют.

На рис. 4.2 представлена для сравнения микроструктура верхней и нижней части металлического слоя. Металлическая матрица состоит из двух интерметаллических фаз – светлой U_6Fe и темной UFe_2 . Так же обнаружены включения интерметаллической фазы, обогащенной цирконием, вследствие его присутствия в исходном реактиве U и $UO_{2.24}$.

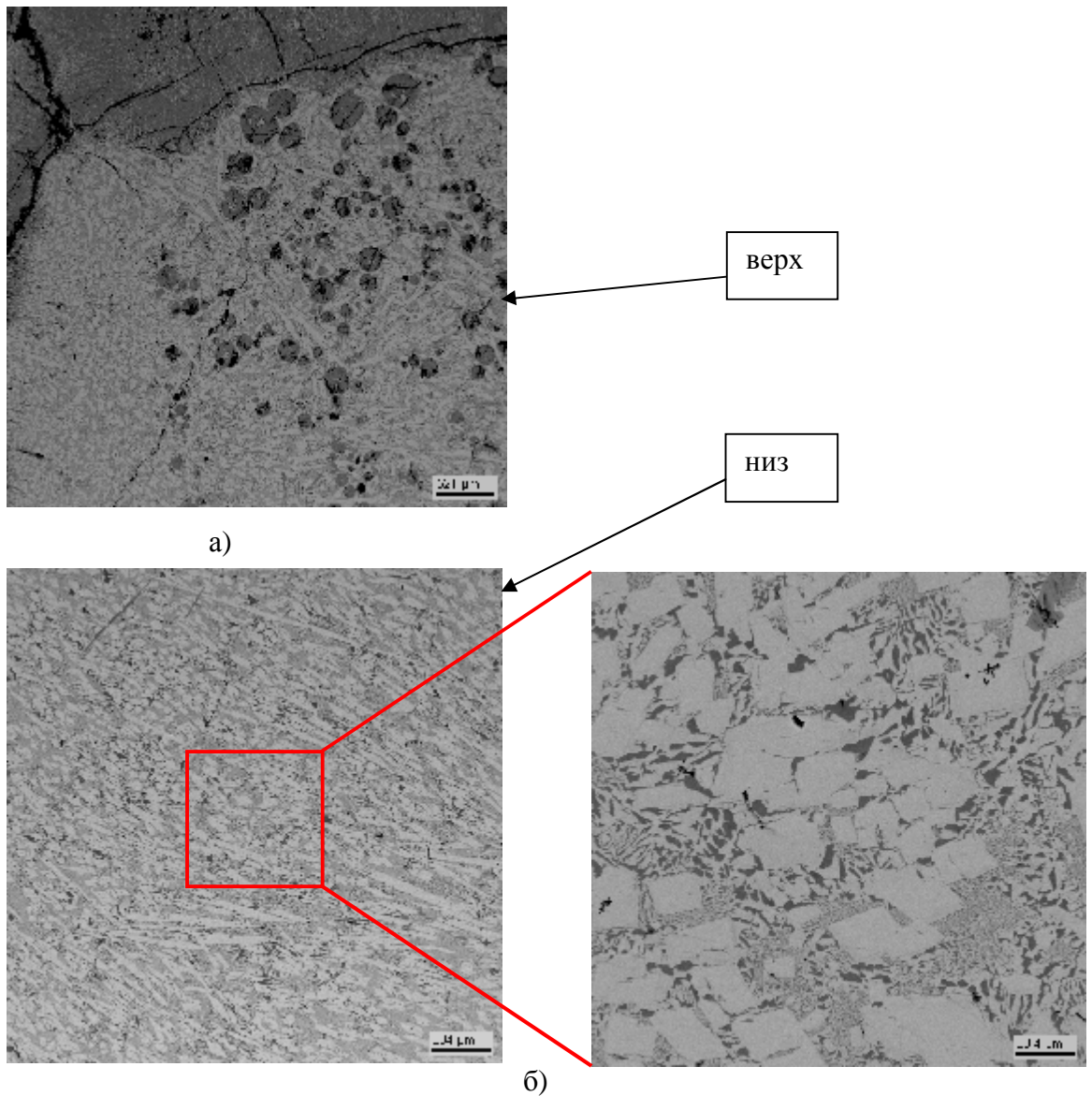


Рис. 4.2 Микроструктура верхней и нижней части металлического слоя

4.3 Составы оксидной и металлической жидкости в куполе раслаивания

Определение состава сосуществующих жидкостей затруднено рядом факторов:

- при небольшом количестве легкой жидкости в условиях ИПХТ происходит всплытие тяжелой жидкости через слой легкой, что приводит к невозможности отбора пробы одной из жидкостей;
- в закристаллизованном слитке зафиксировано неравномерное распределение компонентов в верхнем и нижнем слоях. В верхнем – металлические глобулы сконцентрированы внизу слоя. В нижнем – оксидные глобулы сконцентрированы вверху слоя.

Образование оксидных и металлических глобул вносит большие неопределенности в определение среднего химического состава слоев. Если образование глобул есть результат вторичных выделений при кристаллизации каждой из жидкостей, то их необходимо учитывать в расчетном валовом составе. Нельзя исключить возможности установления градиента температур на межфазной границе двух слоев, что, наряду с конвекцией, может привести к развитию неустойчивости на границе и перемещению капель оксидной жидкости в металлический слой и капель металлической жидкости в оксидный слой.

По данным SEM/EDX анализа, состав оксидных глобул в металлическом слое идентичен валовому составу оксидного слоя. По-видимому, это указывает на то, что глобулы есть результат вторичных выделений при кристаллизации расплава.

Сравнивая результаты анализа состава металлизированного и оксидированного слоев (табл. 4.2), следует отметить хорошее согласование данных по катионному составу исследуемых композиций, полученных различными методами, а также с результатами термодинамических расчетов, выполненных по программе GEMINI-2 с использованием базы данных NUCLEA-06.

Рекомендуемые для верификации составы верхней (оксидированной) и нижней (металлизированной) жидкостей взяты по данным химического анализа, так как поэлементный материальный баланс, рассчитанный по данным химического анализа, дал наименьший дебаланс Fe (табл. 3.7).

Табл. 4.2 Результаты анализа CORD40 и термодинамический расчет составов сосуществующих фаз

Метод анализа	Элемент	Эксперимент		Расчет	
		Оксидная жидкость	Металлическая жидкость	Оксидная жидкость	Металлическая жидкость
Состав, ат. % (T= 2823K)					
ХА	U	41.0	64.0	40.0	65.6
РСФА		39.5	64.1		
EDX		41.2	60.8		
ХА	Fe	2.0	23.5	0.0	27.5
РСФА		3.5	24.4		
EDX		2.3	29.4		
ХА	Zr	2.3	3.9	1.3	4.8
РСФА		3.3	3.0		
EDX		1.8	1.7		
ХА	O	54.8	8.5	58.7	2.0
РСФА		53.8	8.5		
EDX		54.7	8.1		
Массовая доля, масс. %		6.9	93.1	14.0	86.0

Полученные результаты анализа слоев слитка для эксперимента CORD40 (табл. 4.2) показывают, что содержание циркония в нем сопоставимо, а иногда и больше, чем минимальное содержание одного из компонентов – железа. Это обстоятельство не позволяет нам построить конноду в трехкомпонентной системе U–Fe–O для данной композиции при данной температуре. Поэтому мы приводим результаты проведенных исследований для четырехкомпонентной системы.

5. Заключение

1. Измерена температура ликвидуса и солидуса композиции U–Fe–Zr–O, соответствующей 60.0–21.6–4.0–14.4 ат. %. Рекомендуемые значения $T_{liq}=2788K$, $T_{sol}=982K$.
2. Определены составы сосуществующих жидкостей в куполе раслаивания системы с указанным выше составом при температуре 2873K:
 - верхняя оксидированная, ат. %: U–41.0±2, Fe–2±0.2, Zr–2.3±0.3, O–54.8±3
 - нижняя металлизированная, ат. %: U–64.0±3, Fe–23.5±1.2, Zr–3.9±0.2, O–8.5±0.8

Список использованной литературы

1. NUCLEA. Nuclear Thermodynamic Database. Version 2005-01/ Editor B.Cheyne. THERMODATA 2005
2. R.K.Edwards, A.E.Martin. // Thermodynamics. IAEA, Vienna. 1966. V. 2, P. 423.
3. P.Guinet, H.Vaugoyeau, P.L.Blum. // C. R. Acad. Sci. Paris. 1966. T. 263, P. 17-20.
4. 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.
5. Wriedt H.A. The Fe-O (iron-oxygen) system // Journal of Phase Equilibria. 1991. V. 12. No. 2. P. 170-200.
6. V.B. Khabensky, S.V. Bechta, V.V. Gusarov et al. / Investigation of binary oxidic systems. System U-Zr-O. // ISTC PROJECT # 1950.2. Final report, 2006.
7. Т.М. Florence- Analytical methods in the nuclear fuel cycle/ Vienna: JAEA, 1972.
8. В.Г. Баранов, Ю.Г. Годин, Ю.Д. Съедин, В.Г. Косых и др. Методы определения отношения O/U в достехиометрическом диоксиде урана. // Радиохимия. 1994. Т. 36. № 3. С. 275-280.
9. ГОСТ 4011-72. Вода питьевая. Методы измерения массовой концентрации общего железа.
10. Сендел Е. Колориметрические методы определения следов металлов. М.: Мир, 1964.
11. Рябчиков Д.И., Сенявин М.М. Аналитическая химия урана. М.: АН СССР. 1962.
12. Лукьянов В.Ф., Савин С.Б., Никольская И.В. Фотометрическое определение микроколичеств урана с реагентом арсеназо III. // ЖАХ. 1960. Т. 15. № 3. С. 309.
13. С.В. Елинсон, К.И. Петров. Цирконий. Химические и физические методы анализа. М. 1960.
14. Flaschka H., Faran M. // Z. analyt. Chem. 1956. V. 152. N. 6. S. 401.
15. Ю.А.Чернихов, В.Ф.Лукьянов, Е.М.Князева. // ЖАХ. 1959. Т. 14. С. 207.
16. Лосев Н.Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. М.: Наука, 1969.
17. Бутырин Г.М. Высокопористые углеродные материалы. М.: Химия, 1976.
18. Гусаров В.В., Альмяшев В.И., Хабенский В.Б., Бешта С.В., Грановский В.С. Распределение компонентов между несмешивающимися расплавами в условиях неизотермичности системы // Физика и химия стекла. 2006. Т. 32. N 6. С. 875-882.