



Приложение 8:

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

---

**Промежуточный отчет  
01/07/03 – 31/11/06**

**ИЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЛИКВИДУСА  
МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СМЕСИ КОРИУМА**

**Г. Сосновый Бор**

|                                 |   |                |
|---------------------------------|---|----------------|
| <b>Название проекта</b>         | Исследование фазовых диаграмм многокомпонентных систем кориума и продуктов его взаимодействия с материалами АЭС. (CORPHAD, №1950.2)   |                |
| <b>Заказчик</b>                 | МНТЦ  |                |
| <b>Спецификация файла</b>       | CORPHAD/RCP-0605r   |                |
| <b>Место выполнения проекта</b> | ФГУП Научно-Исследовательский Технологический Институт им. А.П. Александрова Агентства Российской Федерации по Атомной энергии.<br>Россия, 188540, г. Сосновый Бор<br>Ленинградской области, НИТИ |                |
| <b>Руководитель проекта</b>     | 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    |
| к.х.н.                | Л.П. Мезенцева   |
|                       | С.А. Витоль      |
|                       | Е.В. Крушинов    |
| к.т.н.                | С.Ю. Котова      |
| к.т.н.                | А.А. Сулацкий    |
| к.т.н.                | И.В. Кулагин     |
| к.т.н.                | Д.Б. Лопух       |
| к.т.н.                | А.Ю. Печенков    |
|                       | В.Г. Близнюк     |
|                       | В.Р. Бульгин     |
|                       | Е.М. Беяева      |
|                       | Е.К. Каляго      |
|                       | Н. Е. Каменский  |
|                       | Р.А. Косаревский |
|                       | А.В. Лысенко     |
|                       | А.П. Мартынов    |
|                       | В.В. Мартынов    |
|                       | Е.В. Шевченко    |

## СОДЕРЖАНИЕ

|   |           |
|---|-----------|
| <b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>  | <b>5</b>  |
| <b>1. СХЕМА УСТАНОВКИ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА .....</b>             | <b>5</b>  |
| <b>2. ПРОВЕДЕНИЕ ВРА ИМСС ИССЛЕДОВАНИЙ. ЭКСПЕРИМЕНТ CORD46.....</b> | <b>7</b>  |
| 2.1. АНАЛИЗ ШИХТЫ.....  | 7         |
| 2.2. ПРОЦЕДУРА ЭКСПЕРИМЕНТА CORD46.....                             | 8         |
| <b>3. ПОСТ-ТЕСТ АНАЛИЗ.....</b>                                     | <b>9</b>  |
| 3.1. МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС .....                                      | 9         |
| 3.2. РСФА.....  | 10        |
| 3.3. SEM/EDX АНАЛИЗ .....   | 11        |
| 3.4. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ .....                       | 19        |
| <b>4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ .....</b>                              | <b>23</b> |
| <b>5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>  | <b>24</b> |
| <b>СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>                          | <b>25</b> |

## Введение

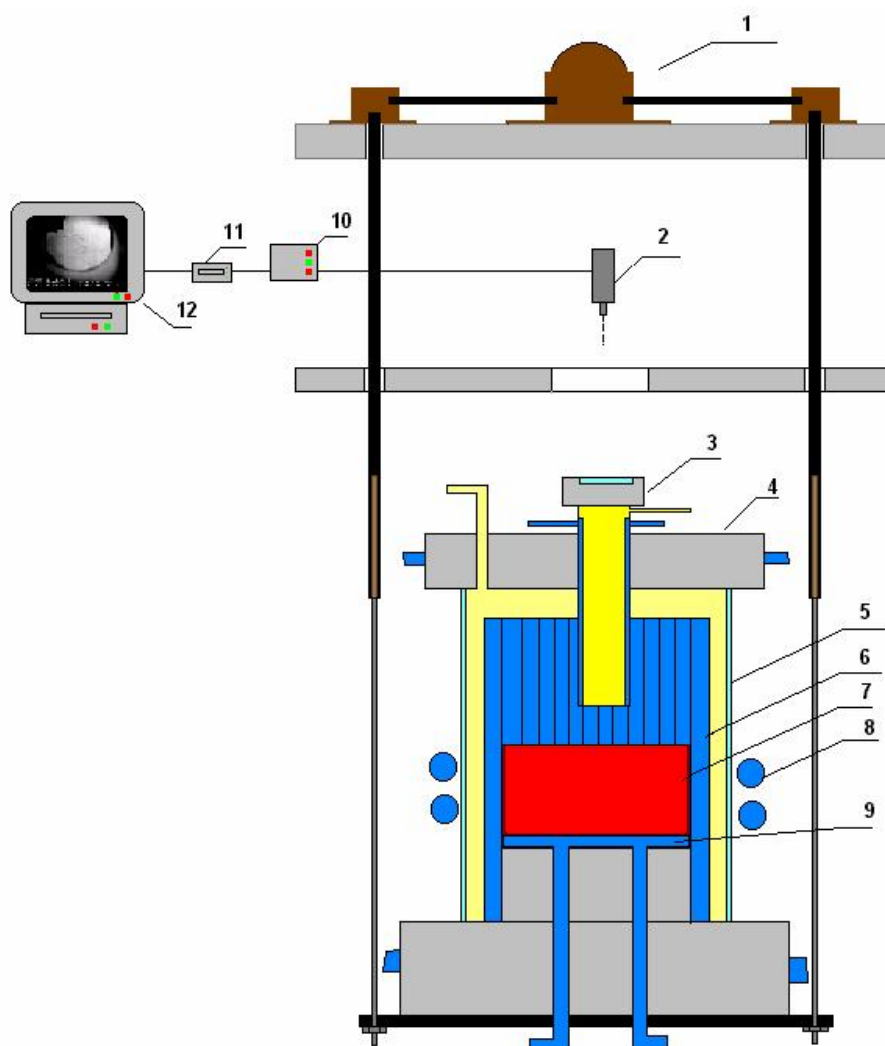
Настоящее исследование выполнено по проекту МНТЦ CORPHAD для уточнения фазовых диаграмм кориум-содержащих систем, необходимых для анализа тяжелых аварий. В данном исследовании использовалась многокомпонентная смесь прототипного кориума, образующаяся в результате взаимодействия расплава активной зоны с конструкционными и строительными материалами реактора, бетонной шахты и ловушки расплава. Данные о температурах фазовых переходов необходимы для оптимизации баз данных, используемых совместно с термодинамическими расчетными кодами для моделирования фазового равновесия.

Целью работы по последнему этапу проекта являлось экспериментальное определение температуры ликвидус рекомендованного коллабораторами проекта CORPHAD прототипного многокомпонентного внекорпусного кориума следующего состава:

| Содержание, масс.% |                  |                  |                                |     |     |                                |
|--------------------|------------------|------------------|--------------------------------|-----|-----|--------------------------------|
| UO <sub>2</sub>    | SiO <sub>2</sub> | ZrO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO | FeO | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 54.2               | 13.7             | 17.9             | 1.3                            | 3.8 | 7.6 | 1.5                            |

## 1. Схема установки и методика эксперимента

Для проведения исследований со смесями, содержащими оксид кремния, была спроектирована и сооружена установка Расплав-4 с питанием от высокочастотного лампового генератора установки «Кристалл 401» с частотой 5.28 МГц. Схема индукционной печи с холодным тиглем представлена на рис.1.



1 – привод вертикального перемещения тигля 2 – пирометр, совмещенный с видеокамерой; 3 – шахта пирометра; 4– водоохлаждаемая крышка; 5 - кварцевая обечайка; 6 - секции тигля; 7 - расплав; 8 - индуктор; 9 - донный калориметр; 10 - информационно-измерительная система; 11 – устройство врезки результатов измерений в видеокadres; 12 – монитор/видеомагнитофон.

**Рис. 1. Разрез печи**

Наблюдение за поверхностью ванны расплава осуществляли с помощью системы видеорегистрации поверхности расплава (11) совмещенной с пирометром (2), которая обеспечивает врезку с частотой 50 Гц значения измеренной температуры и положения пятна визирования пирометра в каждый кадр видеопоследовательности, регистрируемой с помощью видеокамеры (2) и видеомагнитофона (12). Температуру поверхности расплава измеряли пирометром спектрального отношения RAYTEK MR1-SC. Видеокамера регистрировала на поверхности расплава ограниченную диаметром шахты область, с диаметром 22 мм. Диаметр пятна визирования пирометра составлял примерно 6 мм. Внутренний размер холодного тигля 40 мм. Невидимая область представляла кольцо шириной 8 мм вблизи стенки тигля.

Для определения состава расплава производили отбор пробы. Температура ликвидус была определена методом ВПА ИПХТ /1/. Для этого обеспечивали локальное охлаждение свободной поверхности перегретой в основном объеме ванны расплава. Это достигалось с помощью выведения поверхности расплава из индуктора, что обеспечивало снижение температуры расплава только в пределах тонкого поверхностного слоя. Температура поверхности расплава, сосуществующего с зародышами твердой фазы, наблюдаемой в виде темной пленки/корки, принималась за температуру ликвидус. Затем тигель возвращали в исходное положение, и после установления теплового равновесия, при

близких параметрах плавки, в частности тепловых потерях в стенки и дно тигля, процедуру повторяли для проверки воспроизводимости результатов.

## 2. Проведение VPA IMCC исследований. Эксперимент CORD46

### 2.1. Анализ шихты

При подготовке к эксперименту компоненты шихты были проанализированы на содержание основного вещества и примесей.

Оксид кремния вводили в шихту в виде прессованных таблеток, уложенных в порошок из смеси других компонентов. Оксид кальция спекали с диоксидом циркония на подложке из диоксида циркония при температуре 1200°C в течение 4 часов непосредственно перед введением в шихту с целью получения «цирконата кальция» и удаления из него влаги и углекислоты.

Оксиды алюминия, хрома и кремния прокаливали при температуре 700°C с целью удаления влаги (в т.ч. кристаллизационной).

Состав шихты представлен в табл. 1.

Табл. 1. Состав шихты

| Компоненты                                      | Содержание основного вещества, %            | Примеси, масс. %  | Примечание                          |
|---|---|---|-------------------------------------|
| UO <sub>2</sub> порошок, дисперсность <200 мкм  | >99.0                                       | Fe<0.03; As<0.0003; CuO<0.01; фосфаты<0.002; хлориды<0.003.   | Паспортные данные, термогравиметрия |
| ZrO <sub>2</sub> порошок, дисперсность <100 мкм | (ZrO <sub>2</sub> +HfO <sub>2</sub> ) >99.3 | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <0.03; Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <0.05; CaO<0.03; MgO<0.02; SiO <sub>2</sub> <0.2; TiO <sub>2</sub> <0.1; P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <0.15; (Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O)<0.02. | Паспортные данные                   |
| FeO   | 67.68                                       | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -30.86; Fe-0.57  | По результатам химического анализа  |
| Fe  | >99.9                                       | Si-0.0005; Mg-0.0001; Cu-0.0001; Ni-0.019; Pb-0.0001; Zn-0.00028  | Паспортные данные                   |
| SiO <sub>2</sub>                                | >98.5                                       | Fe-0.001, Pb-0.002, нитраты-0.001, сульфаты-0.01, хлориды – 0.001   | Паспортные данные                   |
| CaO   | >96.0                                       | Общий азот-0.06, карбонат -2.5, сульфаты-0.05, хлориды -0.015, Fe-0.02  | Паспортные данные                   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                  | >97.  | Si<0.05, хлориды<0.05, сульфаты <0.2, Fe<0.05, щелочные металлы<0.1   | Паспортные данные                   |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                  | >99.0                                       | Хлориды<0.003, сульфаты <0.01, Fe<0.01, растворимые в воде вещества -0.1, Pb-0.005  | Паспортные данные                   |

Для проведения эксперимента из специфицированных компонентов была выполнена загрузка тигля (табл. 2). Следует отметить, что компоненты шихты были равномерно распределены по высоте загрузки.

Табл. 2. Состав загрузки тигля

| Содержание, масс.% |                  |                  |                                |     |     |                                | Масса загрузки, г. |
|--------------------|------------------|------------------|--------------------------------|-----|-----|--------------------------------|--------------------|
| UO <sub>2</sub>    | SiO <sub>2</sub> | ZrO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO | FeO | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |                    |
| 54.2               | 13.7             | 17.9             | 1.3                            | 3.8 | 7.6 | 1.5                            | 300                |

## 2.2. Процедура эксперимента CORD46

Приготовление методом ИПХТ расплава, содержащего оксиды кремния и кальция, сопряжены со сложностями в связи с низкой электропроводностью расплавов и сильным испарением. В качестве инертной атмосферы для стехиометрирования оксида железа в форме вьюстита был выбран азот.

На начальной стадии эксперимента провели стартовый нагрев и формирование ванны расплава. При плавлении шихты и ее усадке на секциях тигля выше поверхности ванны расплава остались корки из спеченной шихты, сбить которые в расплав не удалось. Измеренные зондом глубина ванны и толщина донного гарнисажа составили 35 и 15 мм соответственно. Температура поверхности ванны составила примерно 2400°C (Рис. 2), при этом наблюдали интенсивное образование аэрозолей. Увеличение мощности, вводимой в расплав, не привело к растворению донного гарнисажа. Таким образом, была сформирована ванна расплава, состав которого может отличаться от среднего состава загрузки из-за нерасплавленных корок и донного гарнисажа. После выдержки и гомогенизации ванны расплава три раза провели измерения температуры ликвидуса и отобрали три штанговые пробы расплава. Два измерения, а именно второе и третье, оказались успешными, измеренные значения  $T_{liq}$  составили 2219 и 2221±30°C (рис. 3), среднее значение по двум измерениям - 2220±30°C. После проведения измерений нагрев отключили и провели кристаллизацию слитка в атмосфере азота.

На рис. 2 представлены изменения во времени анодных напряжения и тока ВЧ генератора, температуры поверхности расплава и отмечено время отбора проб.

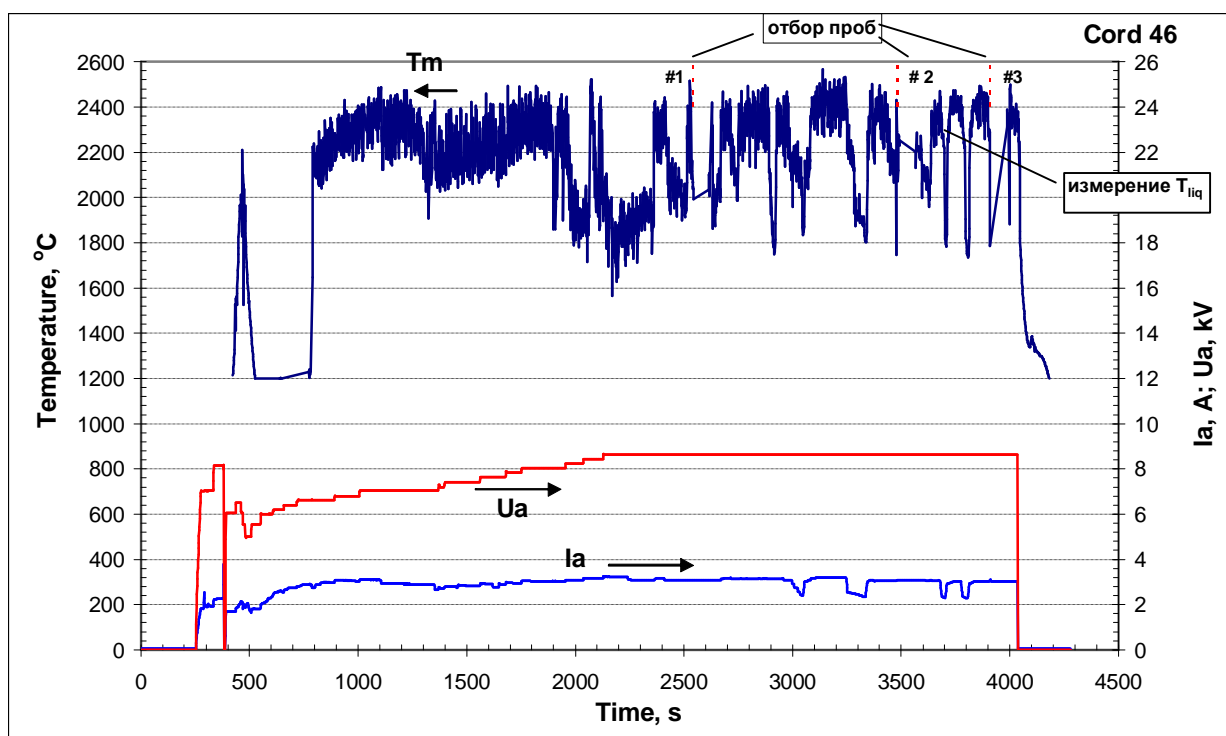


Рис.2. Изменение во времени температуры поверхности расплава ( $T_m$ ), анодного тока ( $I_a$ ) и анодного напряжения ( $U_a$ )



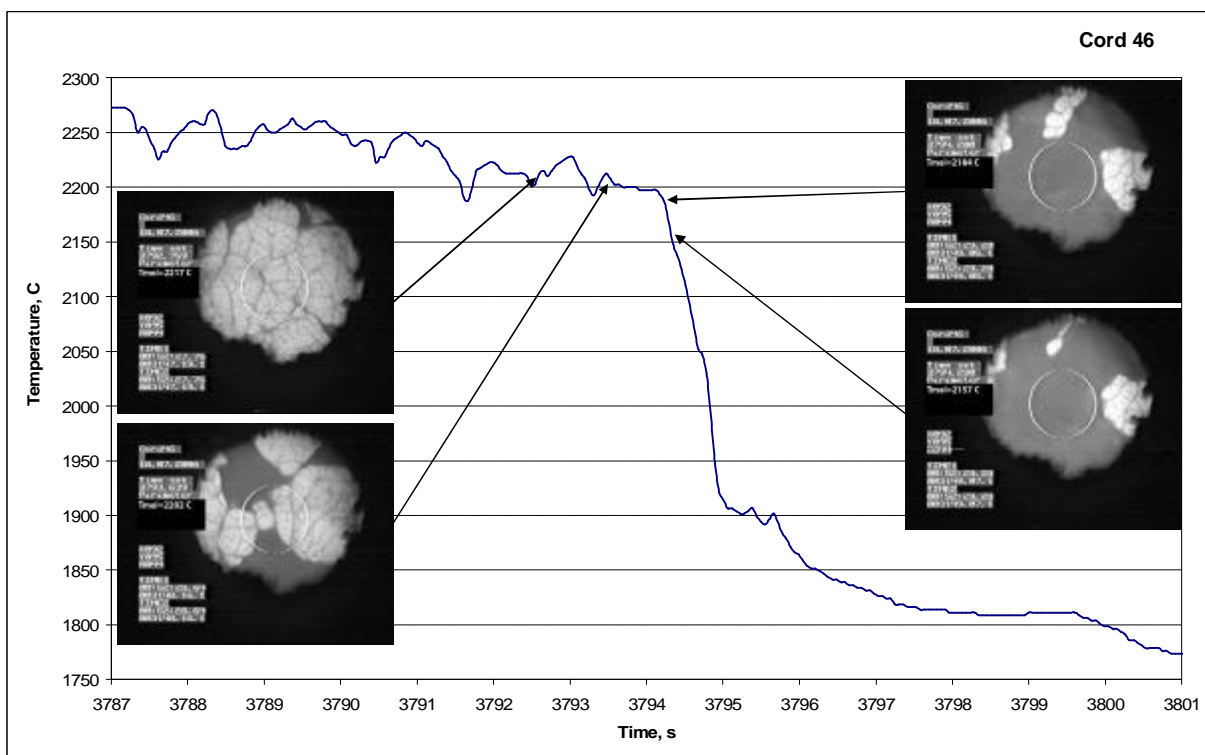
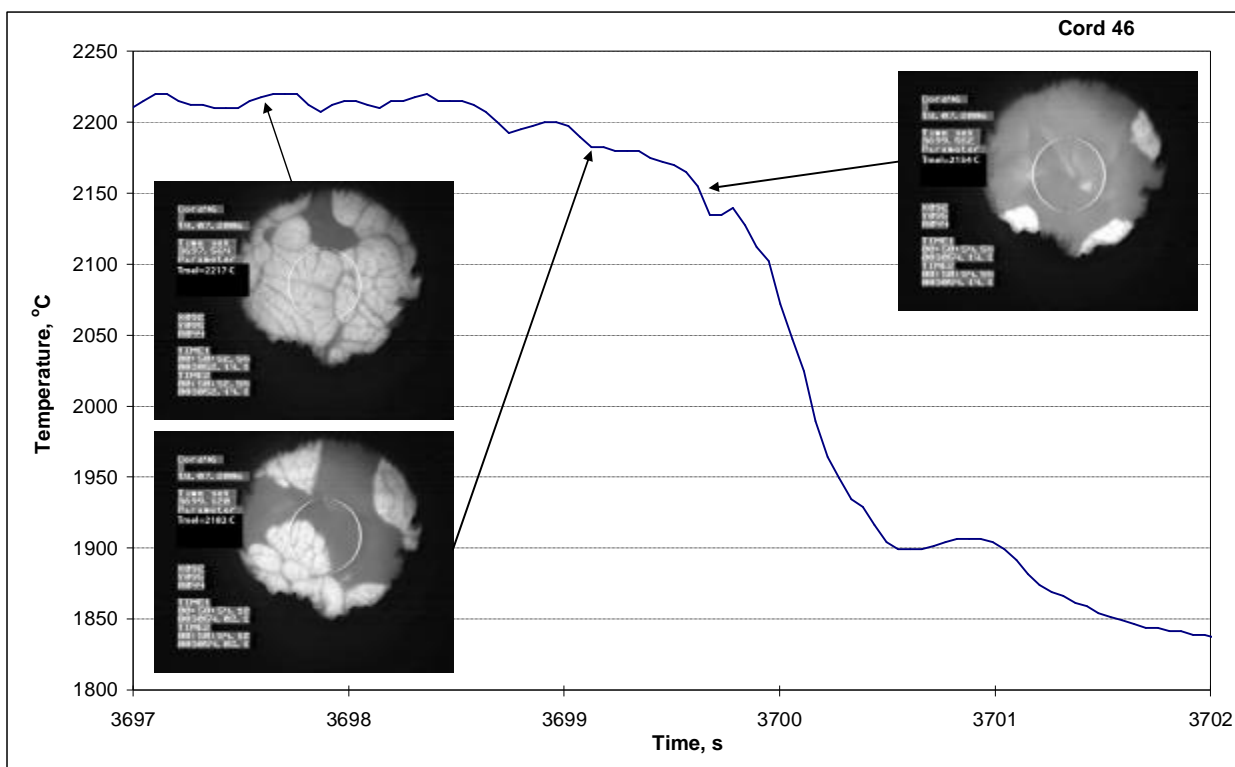


Рис. 3 Фрагменты термограмм эксперимента CORD46 с видеокадрами поверхности расплава

### 3. Пост-тест анализ

#### 3.1. Материальный баланс

После проведения эксперимента все материалы были извлечены из тигля и взвешены с точностью 0.1 г. Извлеченный слиток был залит в эпоксидную смолу, а затем разрезан вдоль оси с целью приготовления темплета для SEM/EDX анализа. Из проб расплава, корки и просыпей были приготовлены образцы для проведения РСФА с целью

определения состава расплава, для которого были проведены измерения температуры ликвидуса. Материальный баланс эксперимента, представлен в табл. 3.

**Табл. 3. Материальный баланс**

| Введено в тигель, г            |              | Собрали, г            |              |
|--------------------------------|--------------|-----------------------|--------------|
| ZrO <sub>2</sub>               | 45.6         | Слиток                | 195.7        |
| Zr                             | 6.0          | Штанговая проба №1    | 2.9          |
| UO <sub>2</sub>                | 162.6        | Штанговая проба №2    | 2.4          |
| SiO <sub>2</sub>               | 41.9         | Штанговая проба №3    | 3.5          |
| CaO                            | 11.9         | Проба с зонда         | 2.4          |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3.9          | Аэрозоли              | 9.2          |
| FeO                            | 20.6         | Нерасплавленная шихта | 30.0         |
| Fe                             | 2.3          | Корка над расплавом   | 52.8         |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 4.5          |                       |              |
| Σ                              | <b>299.3</b> | Σ                     | <b>298.9</b> |
| Дебаланс                       |              |                       | <b>0.4</b>   |

Металлический цирконий использовали в качестве стартового материала, а металлическое железо для стехиометрирования FeO. Из приведенного баланса видно, что 30% загруженного материала отсутствует в слитке и важным является определение истинного состава расплава.

### 3.2. РСФА

Элементный анализ продуктов плавки проводили рентгеноспектральным флуоресцентным методом на спектрометре СПЕКТРОСКАН МАКС-GV /2/.

Препараты для исследований готовили, используя методику прессованных таблеток. При приготовлении проб для анализа все работы вели в атмосфере аргона. Сначала пробы дробили до размера зерна не более 2 мм. Затем квартованием получали среднюю пробу, которую измельчали до размера частиц не более 50 мкм. Все полученные результаты представлены в табл. 4.

**Табл. 4. Результаты РСФА**

| Наименование пробы    | Содержание, масс. % |                  |      |                  |     |                                |                                |
|-----------------------|---------------------|------------------|------|------------------|-----|--------------------------------|--------------------------------|
|                       | UO <sub>2</sub>     | ZrO <sub>2</sub> | FeO  | SiO <sub>2</sub> | CaO | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| Штанговая проба №1    | 54.9                | 19.3             | 7.9  | 12.5             | 3.5 | 0.1                            | 1.8                            |
| Штанговая проба №2    | 53.9                | 18.7             | 7.6  | 13.4             | 3.8 | 0.7                            | 1.9                            |
| Штанговая проба №3    | 53.0                | 18.6             | 7.8  | 12.9             | 3.8 | 2.0                            | 1.9                            |
| Корка над расплавом   | 49.9                | 21.3             | 5.8  | 15.6             | 4.4 | 1.4                            | 1.6                            |
| Нерасплавленная шихта | 44.5                | 21.1             | 11.6 | 3.2              | 4.4 | 11.6                           | 3.6                            |

Анализ проб расплава отобранных во время эксперимента показал небольшое отклонение от специфицируемого состава, несмотря на значительную массу нерасплавленной части загрузки что по нашему мнению связано с ее равномерностью.

### 3.3. SEM/EDX анализ

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

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

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

Из отобранных при проведении измерений температуры ликвидуса проб расплава были подготовлены темплеты, анализ которых приведен на рис. 4-6 и в табл. 5-7.

Характер микроструктуры всех проб мелкокристаллический дендритный, что указывает на кристаллизацию образца в условиях закалки.

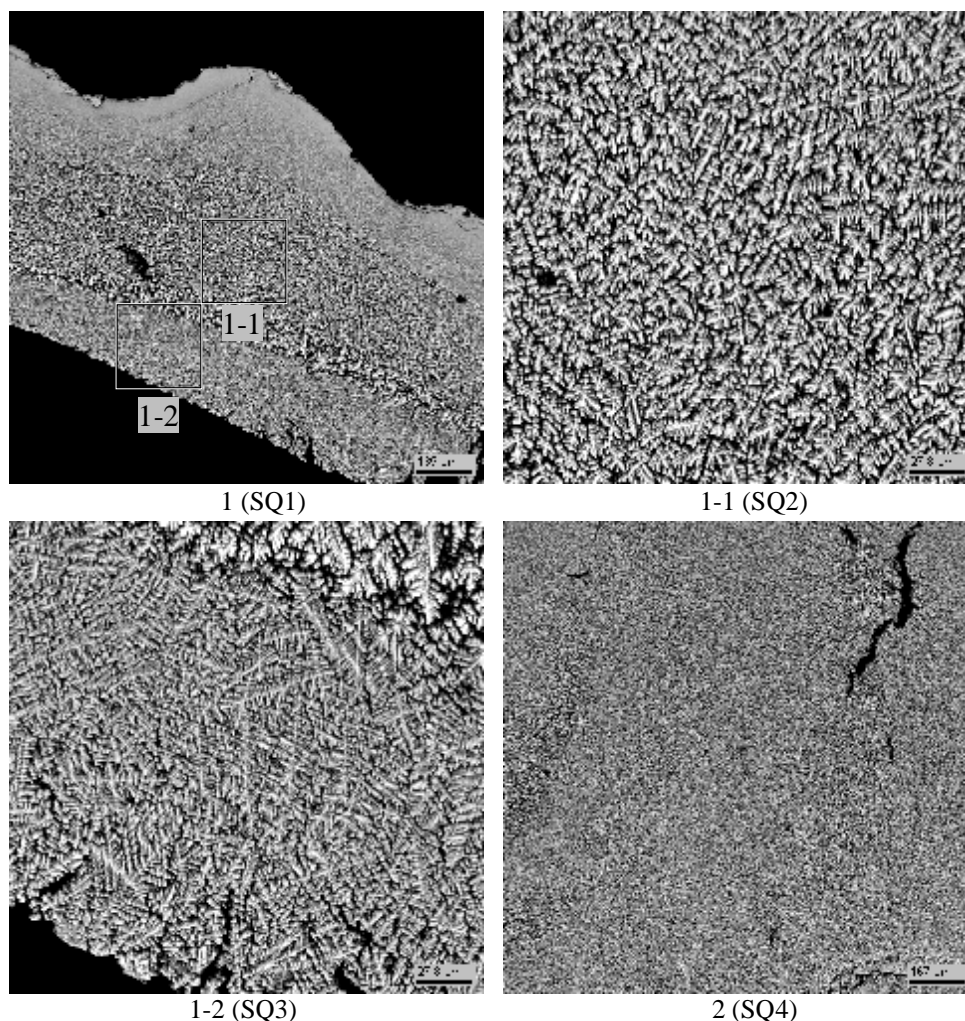
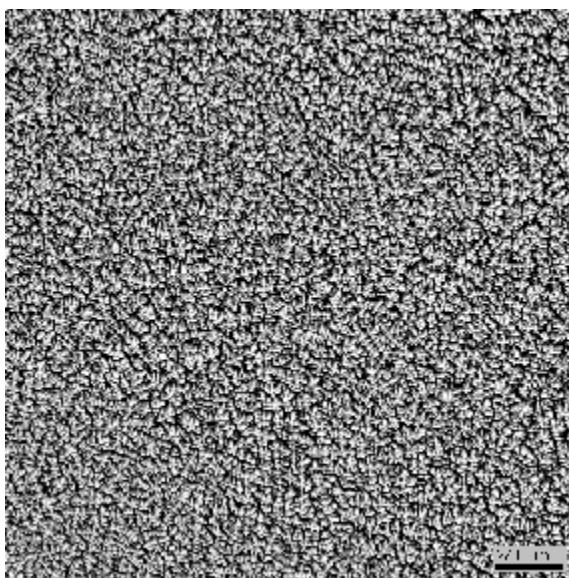


Рис. 4. Микрофотографии штанговой пробы №1

Табл. 5. Данные EDX анализа пробы №1

| №   |        | UO <sub>2</sub> | ZrO <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub> | CaO   | AlO <sub>1.5</sub> | FeO   | CrO <sub>1.5</sub> |
|-----|--------|-----------------|------------------|------------------|-------|--------------------|-------|--------------------|
| SQ1 | масс.% | 53.19           | 11.82            | 16.55            | 4.78  | 2.08               | 9.22  | 2.36               |
|     | мол.%  | 23.07           | 11.24            | 32.26            | 9.98  | 4.78               | 15.02 | 3.64               |
| SQ2 | масс.% | 51.70           | 11.86            | 17.56            | 5.16  | 2.22               | 9.47  | 2.04               |
|     | мол.%  | 21.91           | 11.01            | 33.43            | 10.52 | 4.98               | 15.08 | 3.07               |
| SQ3 | масс.% | 53.00           | 11.81            | 16.72            | 4.96  | 2.27               | 9.21  | 2.04               |
|     | мол.%  | 22.87           | 11.16            | 32.43            | 10.31 | 5.18               | 14.93 | 3.12               |
| SQ4 | масс.% | 51.67           | 12.11            | 17.24            | 5.18  | 2.26               | 9.25  | 2.30               |
|     | мол.%  | 21.94           | 11.26            | 32.89            | 10.59 | 5.09               | 14.76 | 3.47               |



1 (SQ1)

Рис. 5. Микрофотографии штанговой пробы №2

Табл. 6. Данные EDX анализа пробы №2

| №   |        | UO <sub>2</sub> | ZrO <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub> | CaO   | AlO <sub>1.5</sub> | FeO   | CrO <sub>1.5</sub> |
|-----|--------|-----------------|------------------|------------------|-------|--------------------|-------|--------------------|
| SQ1 | масс.% | 53.73           | 12.12            | 15.86            | 5.13  | 1.84               | 9.28  | 2.04               |
|     | мол.%  | 23.55           | 11.64            | 31.25            | 10.82 | 4.26               | 15.29 | 3.18               |

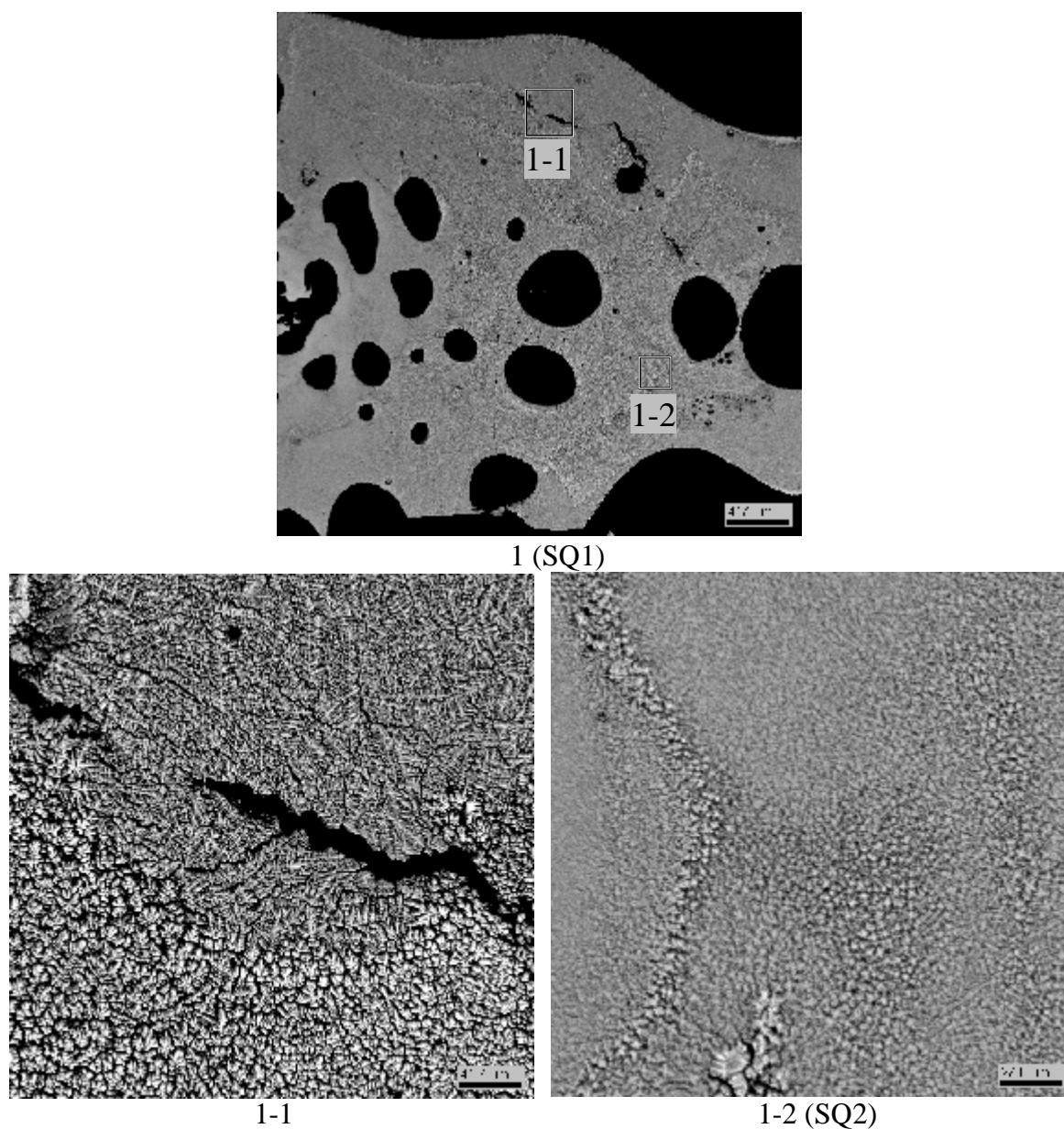


Рис. 6. Микрофотографии штанговой пробы №3

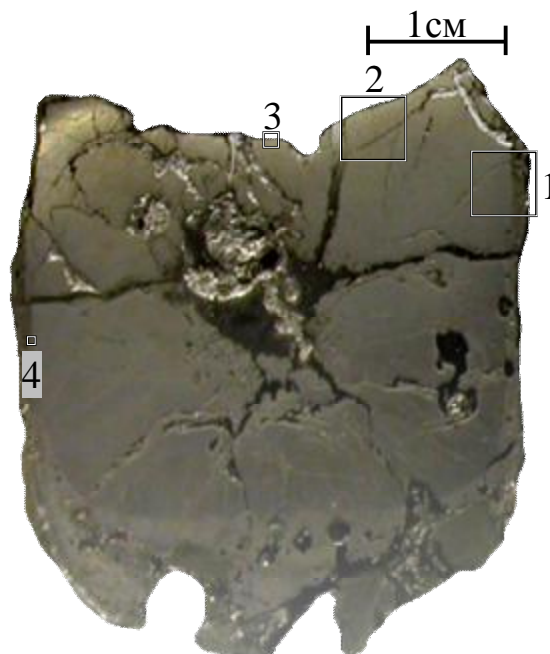
Табл. 7. Данные EDX анализа пробы №3

| №   |        | UO <sub>2</sub> | ZrO <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub> | CaO   | AlO <sub>1.5</sub> | FeO   | CrO <sub>1.5</sub> |
|-----|--------|-----------------|------------------|------------------|-------|--------------------|-------|--------------------|
| SQ1 | масс.% | 53.06           | 11.44            | 16.60            | 5.06  | 2.04               | 9.70  | 2.10               |
|     | мол.%  | 22.89           | 10.81            | 32.18            | 10.51 | 4.66               | 15.72 | 3.23               |
| SQ2 | масс.% | 54.26           | 12.24            | 15.18            | 5.17  | 1.75               | 9.45  | 1.96               |
|     | мол.%  | 24.02           | 11.88            | 30.20            | 11.02 | 4.10               | 15.71 | 3.08               |

Состав проанализированных областей проб практически совпадает, что указывает на однородность состава ванны расплава при проведении измерений температуры ликвидуса. Обращает на себя внимание лишь обеднение расплава ZrO<sub>2</sub> и обогащение SiO<sub>2</sub>. Это может быть связано с кристаллизацией тугоплавкой фазы по периферии холодного тигля или потерь материала в корках и просыпях.

После отбора проб была осуществлена закалка массы расплава, в результате которой был получен слиток, подвергнутый затем SEM/EDX анализу.

Схема исследования продольного разреза слитка представлена на рис. 7, а результаты SEM/EDX анализа - на рис. 8-11 и в табл. 8-11.



**Рис. 7. Продольный разрез слитка эксперимента CORD46 с помеченными для SEM/EDX исследования областями**

На рис. 8 представлена верхняя периферийная зона слитка (область 1).

Из приведенных в табл. 8 результатов видно, что края слитка представляют собой закристаллизованную тугоплавкую фазу, состоящую в основном из  $UO_2$  (SQ1, P1).

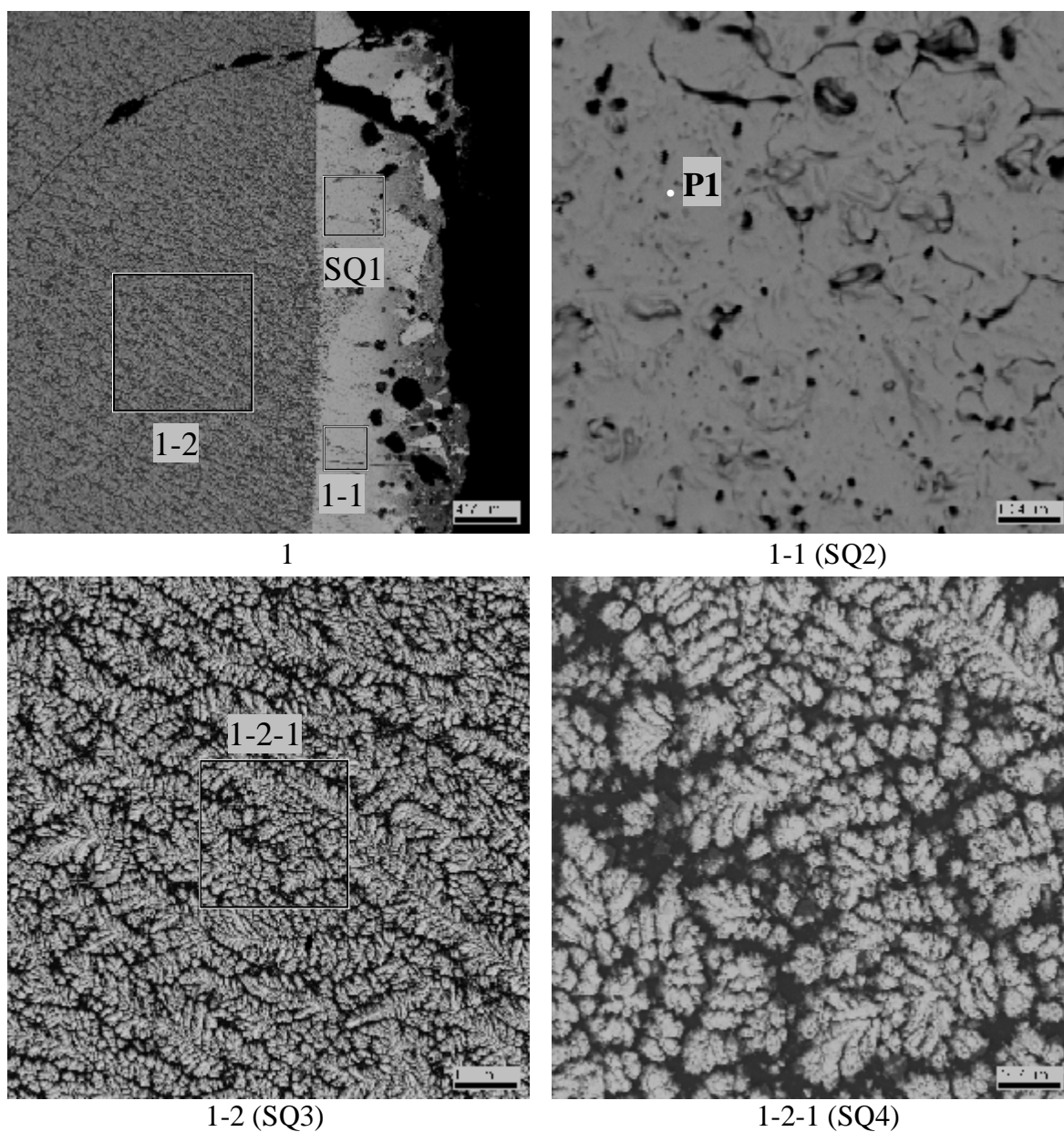


Рис. 8. Микрофотографии области 1

Табл. 8. Данные EDX анализа области 1

| №   |         | UO <sub>2</sub> | ZrO <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub> | CaO   | AlO <sub>1.5</sub> | FeO   | CrO <sub>1.5</sub> |
|-----|---------|-----------------|------------------|------------------|-------|--------------------|-------|--------------------|
| SQ1 | масс. % | 95.22           | 1.28             | 0.93             | 0.77  | 1.13               | 0.68  | -                  |
|     | мол. %  | 83.22           | 2.45             | 3.65             | 3.22  | 5.22               | 2.23  | -                  |
| SQ2 | масс. % | 95.97           | 0.70             | 0.85             | 0.79  | 1.06               | 0.63  | -                  |
|     | мол. %  | 84.84           | 1.35             | 3.37             | 3.38  | 4.94               | 2.11  | -                  |
| SQ3 | масс. % | 47.41           | 11.96            | 18.96            | 6.04  | 2.29               | 10.80 | 2.54               |
|     | мол. %  | 18.99           | 10.49            | 34.13            | 11.66 | 4.87               | 16.25 | 3.61               |
| SQ4 | масс. % | 46.16           | 11.92            | 19.55            | 6.24  | 2.40               | 11.31 | 2.41               |
|     | мол. %  | 18.17           | 10.28            | 34.59            | 11.83 | 5.01               | 16.73 | 3.37               |
| P1  | масс. % | 98.84           | -                | 0.44             | -     | 0.72               | -     | -                  |
|     | мол. %  | 94.45           | -                | 1.91             | -     | 3.64               | -     | -                  |



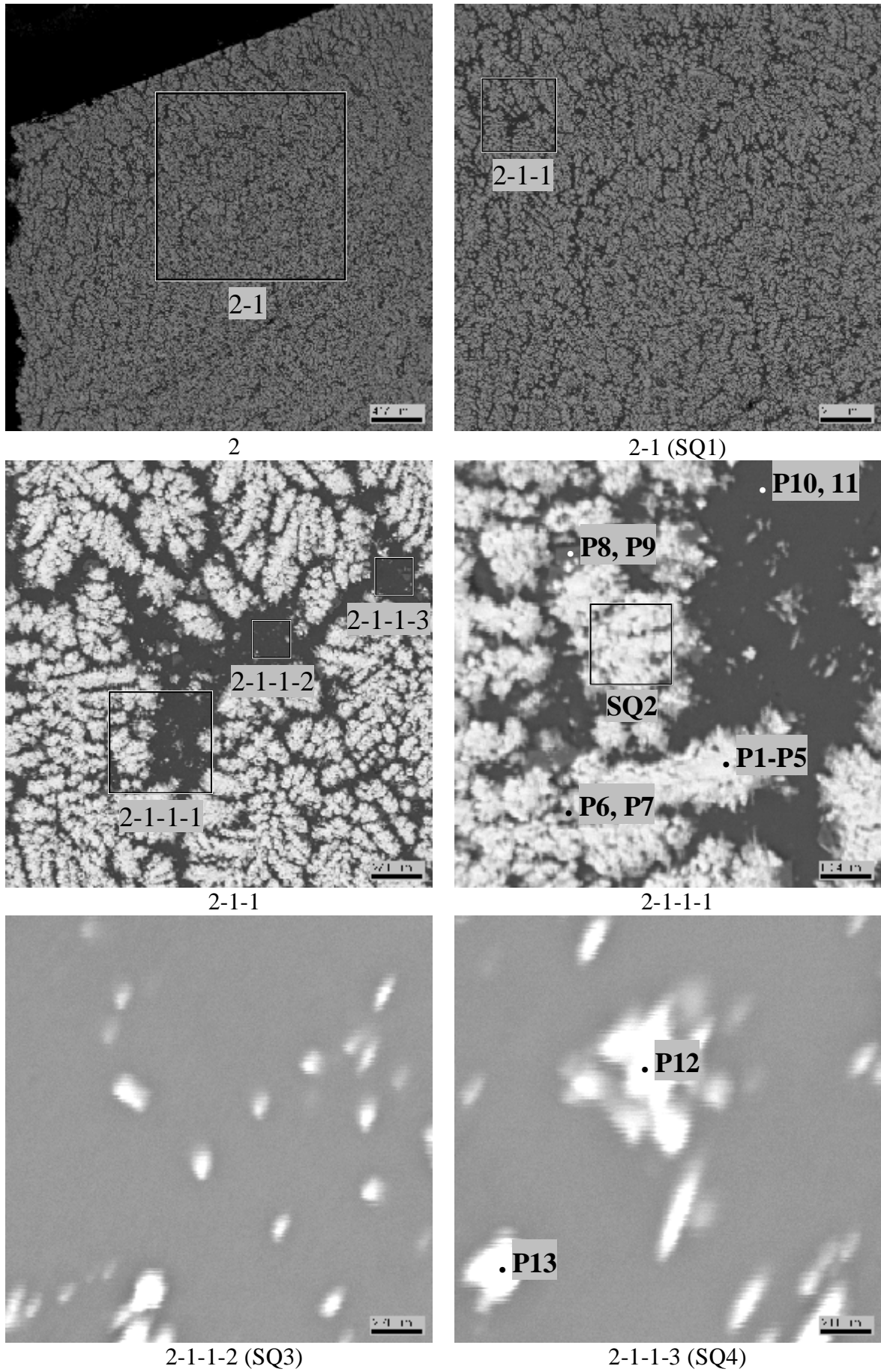


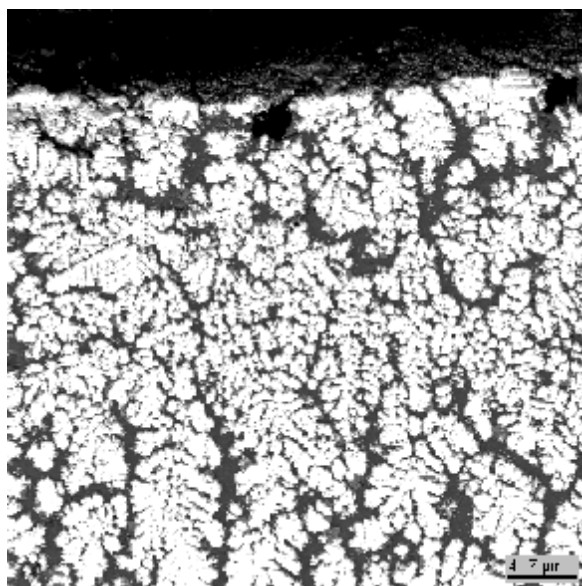
Рис. 9. Микрофотографии области 2



Табл. 9. Данные EDX анализа области 2

| №   |        | UO <sub>2</sub> | ZrO <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub> | CaO   | AlO <sub>1.5</sub> | FeO   | CrO <sub>1.5</sub> |
|-----|--------|-----------------|------------------|------------------|-------|--------------------|-------|--------------------|
| SQ1 | масс.% | 45.81           | 12.65            | 22.00            | 6.23  | 2.70               | 8.62  | 1.99               |
|     | мол.%  | 17.88           | 10.82            | 38.60            | 11.71 | 5.58               | 12.64 | 2.76               |
| SQ2 | масс.% | 60.66           | 15.67            | 10.21            | 3.09  | 1.60               | 5.14  | 3.61               |
|     | мол.%  | 30.88           | 17.48            | 23.36            | 7.57  | 4.33               | 9.84  | 6.53               |
| SQ3 | масс.% | 6.07            | 6.88             | 51.48            | 12.07 | 5.67               | 17.84 | -                  |
|     | мол.%  | 1.49            | 3.70             | 56.75            | 14.25 | 7.37               | 16.45 | -                  |
| SQ4 | масс.% | 7.28            | 7.49             | 50.39            | 12.03 | 5.29               | 17.28 | 0.24               |
|     | мол.%  | 1.81            | 4.08             | 56.35            | 14.41 | 6.97               | 16.16 | 0.22               |
| P1  | масс.% | 51.78           | 33.22            | 7.87             | 2.28  | 1.16               | 3.32  | 0.38               |
|     | мол.%  | 27.13           | 38.14            | 18.53            | 5.74  | 3.22               | 6.53  | 0.71               |
| P2  | масс.% | 64.25           | 16.42            | 10.67            | 2.95  | 1.42               | 4.28  | -                  |
|     | мол.%  | 34.54           | 19.35            | 25.79            | 7.63  | 4.06               | 8.64  | -                  |
| P3  | масс.% | 63.79           | 18.44            | 1.68             | 0.91  | 1.04               | 4.99  | 9.16               |
|     | мол.%  | 36.90           | 23.37            | 4.36             | 2.53  | 3.18               | 10.85 | 18.82              |
| P4  | масс.% | 81.66           | 14.46            | 1.46             | 0.95  | -                  | 1.10  | 0.37               |
|     | мол.%  | 62.84           | 24.38            | 5.05             | 3.54  | -                  | 3.17  | 1.02               |
| P5  | масс.% | 77.25           | 16.35            | 2.43             | 1.46  | 1.30               | 1.21  | -                  |
|     | мол.%  | 54.22           | 25.14            | 7.67             | 4.94  | 4.85               | 3.18  | -                  |
| P6  | масс.% | 77.16           | 17.31            | 2.17             | 1.26  | 0.70               | 1.40  | -                  |
|     | мол.%  | 55.16           | 27.11            | 6.97             | 4.35  | 2.63               | 3.77  | -                  |
| P7  | масс.% | 79.56           | 13.64            | 3.14             | 1.33  | 0.98               | 1.34  | -                  |
|     | мол.%  | 56.74           | 21.32            | 10.08            | 4.56  | 3.71               | 3.59  | -                  |
| P8  | масс.% | 1.31            | 1.67             | 2.81             | 0.48  | 6.42               | 30.48 | 56.82              |
|     | мол.%  | 0.35            | 0.99             | 3.41             | 0.63  | 9.18               | 30.93 | 54.51              |
| P9  | масс.% | 1.15            | 0.66             | 1.18             | 0.25  | 5.15               | 31.94 | 59.68              |
|     | мол.%  | 0.31            | 0.39             | 1.45             | 0.32  | 7.40               | 32.58 | 57.55              |
| P10 | масс.% | 3.01            | 4.35             | 55.27            | 12.87 | 5.82               | 18.68 | -                  |
|     | мол.%  | 0.71            | 2.25             | 58.59            | 14.62 | 7.27               | 16.56 | -                  |
| P11 | масс.% | 3.45            | 4.38             | 54.77            | 12.74 | 5.65               | 18.72 | 0.28               |
|     | мол.%  | 0.82            | 2.28             | 58.35            | 14.54 | 7.09               | 16.68 | 0.24               |
| P12 | масс.% | 29.63           | 11.85            | 34.22            | 8.19  | 4.02               | 12.08 | -                  |
|     | мол.%  | 9.39            | 8.23             | 48.74            | 12.50 | 6.75               | 14.39 | -                  |
| P13 | масс.% | 18.50           | 11.30            | 40.59            | 10.21 | 4.37               | 14.74 | 0.30               |
|     | мол.%  | 5.22            | 6.99             | 51.47            | 13.87 | 6.52               | 15.63 | 0.30               |

Видно, что темная фаза (рис. 9) сильно обогащена SiO<sub>2</sub>, CaO и FeO (табл. 9, SQ3, SQ4, точки P10, P11). Светлая фаза обогащена тугоплавкими компонентами UO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub> (табл. 9, SQ2, точки P1-P5).



3 (SQ1)

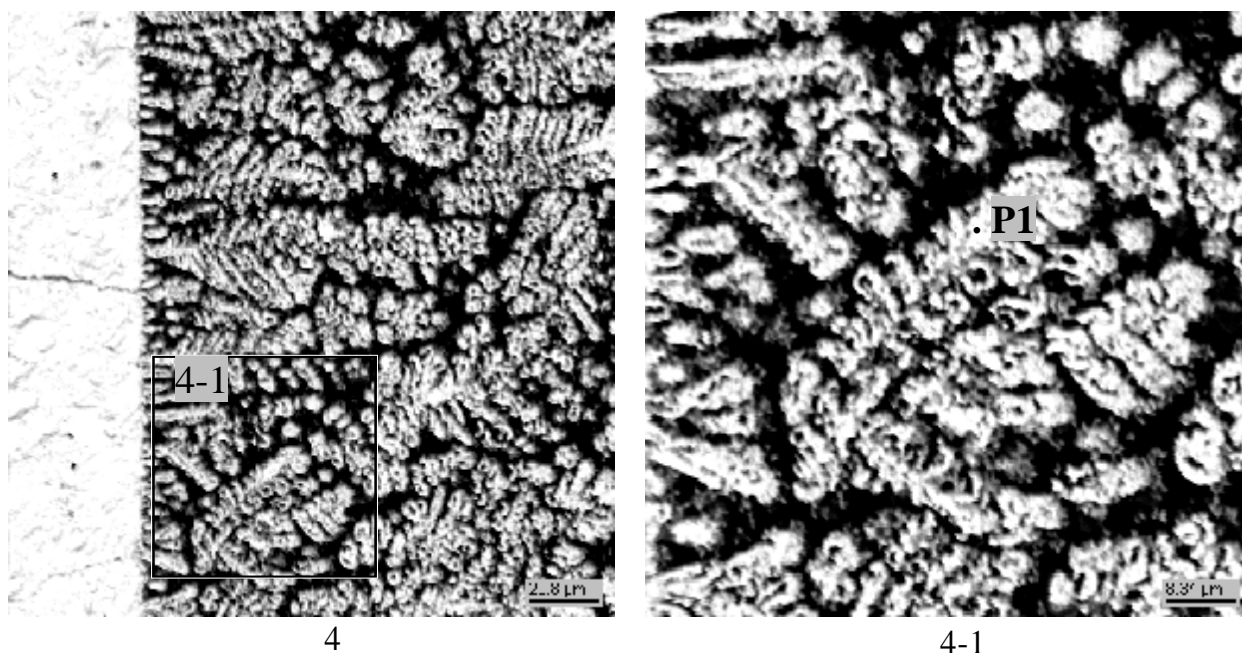
Рис. 10. Микрофотография области 3

Табл. 10. Данные EDX анализа области 3

| №   |         | UO <sub>2</sub> | ZrO <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub> | CaO   | AlO <sub>1.5</sub> | FeO   | CrO <sub>1.5</sub> |
|-----|---------|-----------------|------------------|------------------|-------|--------------------|-------|--------------------|
| SQ1 | масс. % | 45.37           | 13.02            | 22.28            | 6.13  | 2.96               | 8.42  | 1.84               |
|     | мол. %  | 17.63           | 11.08            | 38.91            | 11.46 | 6.09               | 12.29 | 2.54               |

Области 2 и 3 слитка CORD46 отображают микроструктуру верхней его части (рис. 9 и 10). Они имеют сходный характер кристаллизации и близкий состав (табл. 9 и 10, SQ1).

Область 4 слитка (рис. 11) представляет периферийную его часть ближе ко дну.



4

4-1

Рис. 11. Микрофотографии области 4

Табл. 11. Данные EDX анализа области 4

| №  |         | UO <sub>2</sub> | ZrO <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub> | CaO  | AlO <sub>1.5</sub> | FeO | CrO <sub>1.5</sub> |
|----|---------|-----------------|------------------|------------------|------|--------------------|-----|--------------------|
| P1 | масс. % | 89.29           | 9.99             | -                | 0.72 | -                  | -   | -                  |
|    | мол. %  | 77.89           | 19.10            | -                | 3.02 | -                  | -   | -                  |

Здесь светлая фаза также обогащена тугоплавкими компонентами (табл. 11).

В целом, анализ микроструктуры закристаллизованного расплава показал равномерную дендритную кристаллизацию во всем объеме ванны, кроме периферийной области. Анализ боковой поверхности слитка (рис. 8 и табл. 8) показывает наличие слоя тугоплавкой фазы на основе UO<sub>2</sub>.

Кроме того, следует отметить, что в пробах расплава содержание UO<sub>2</sub> выше по сравнению со слитком, что может объясняться кристаллизацией этой тугоплавкой фазы на охлаждаемых поверхностях тигля при отключении ВЧ нагрева. Нижняя часть слитка имеет хорошо различимый на макрошлифе слой, который не был расплавлен в процессе эксперимента. Это подтверждается измерениями глубины ванны расплава и толщины донного гарнисажа.

### 3.4. Дифференциально-термический анализ

Была испытана пригодность ряда тигельных материалов (например, Mo, W и т.д.) для дифференциально-термического анализа (ДТА) в целях определения температуры ликвидус. Однако, эти тигельные материалы загрязняют расплав, что препятствует проведению анализа.

Хотя измерение температуры солидуса не входило в цели работы, была сделана попытка ее определить методом ДТА при более низких температурах на Для этого использовали прибор SETSYS Evolution-2400 с программным обеспечением SETSOFT 2000.

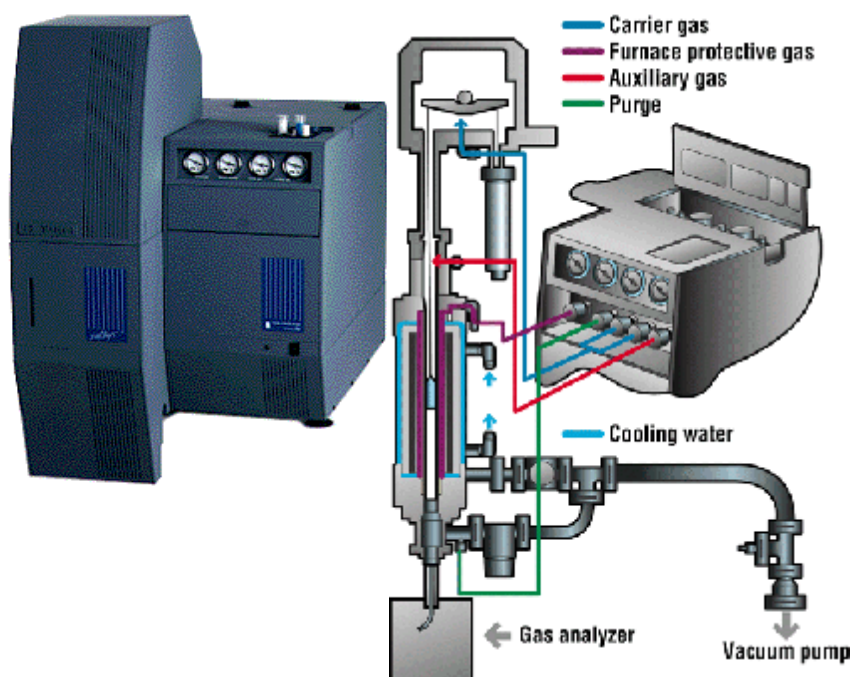


Рис. 12. Внешний вид прибора SETSYS Evolution-2400

SETSYS Evolution-2400 (рис.12) позволяет проводить DSC, DTA, TG-DTA и TG-DSC измерения в широком диапазоне температур: от 196°C до 2400°C. Декларируемая изготовителем прибора погрешность определения температуры фазового перехода  $\pm 2.5^\circ\text{C}$ . Рабочее пространство печи может быть вакуумировано или заполнено различными газами/смесью, например воздухом, аргоном, гелием, углекислым газом.

Для проведения анализа был подготовлен образец, взятый из центральной области слитка. Масса образца составляла  $\approx 32\text{мг}$ , материал тигля – Pt, измерительная ячейка перед проведением анализа вакуумировалась, а затем наполнялась аргоном высокой чистоты, скорость нагрева составляла  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ , тип термопары - В (Pt-30%Pt/Rh - 6% Rh).

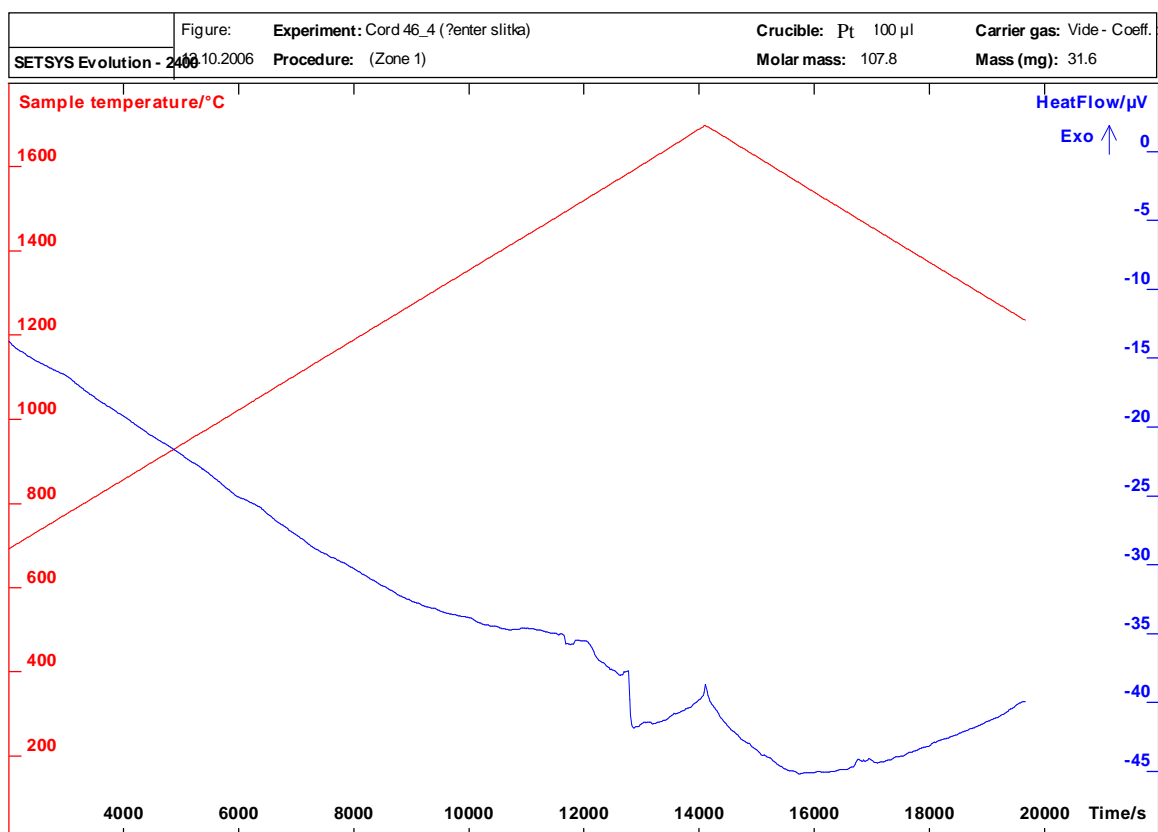


Рис. 13. Кривая DTA образца из слитка Cord46

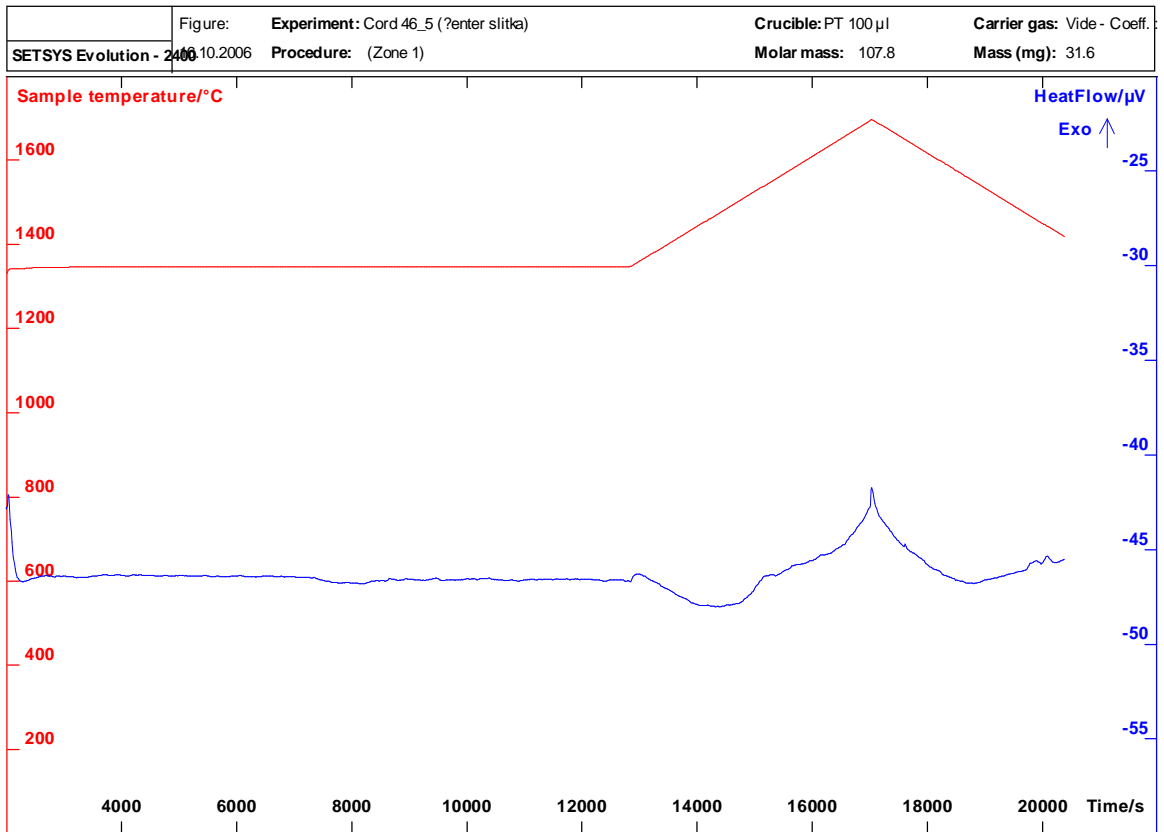


Рис. 14. Кривая DTA после отжига пробы

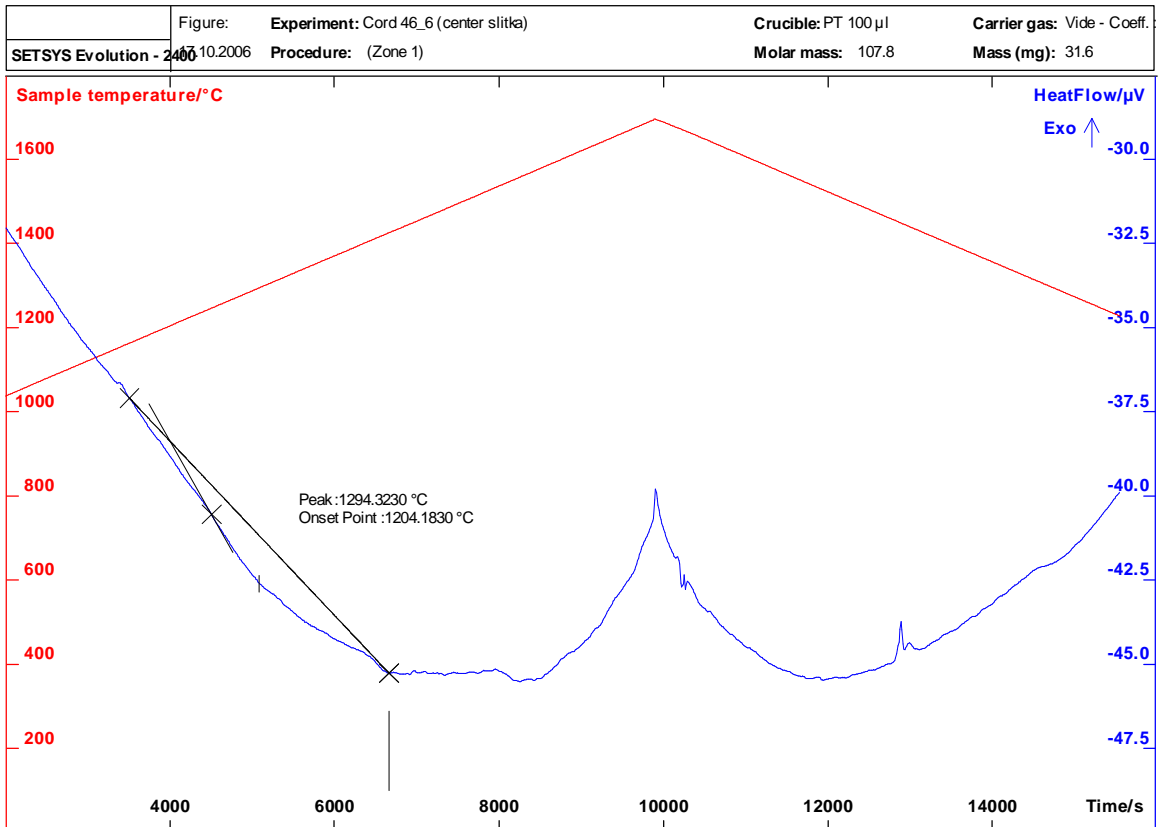


Рис. 15. Кривая DTA при более низких температурах после отжига пробы

На рис. 13 представлена кривая ДТА, анализ которой показал отсутствие ярко выраженных эндотермических эффектов в области исследованных температур. Одной из возможных причин отсутствия эффектов является неравновесная, закалочная кристаллизация многокомпонентной системы. При нагреве такого образца возможны фазовые превращения, что проявляется в виде соответствующих тепловых эффектов на кривой ДТА.

Для определения температуры солидуса, соответствующей равновесному состоянию системы был проведен отжиг этого же образца при температуре 1350°C (рис.14), а затем проведен ДТА при температуре выше 1350°C. Затем диапазон температур ДТА уменьшили. На рис. 15 представлена кривая ДТА с неявно выраженным эндотермическим эффектом, не позволяющим точно определить температуру солидуса.

Отсутствие хорошо проявленных термических эффектов на участке нагрева можно объяснить малым количеством (рис. 9, точка 10, 11) первой жидкой фазы, высокой вязкостью и низкой теплопроводностью пробы. Температура солидуса по анализу неявного эндотермического эффекта и пересечению касательной с базовой линией на кривой ДТА соответствует 1204°C. Остальные температурные эффекты скорее всего вызваны полиморфными превращениями (например возможен переход при температуре 1480°C /3/ тридимит – кристобалит и т.д.).

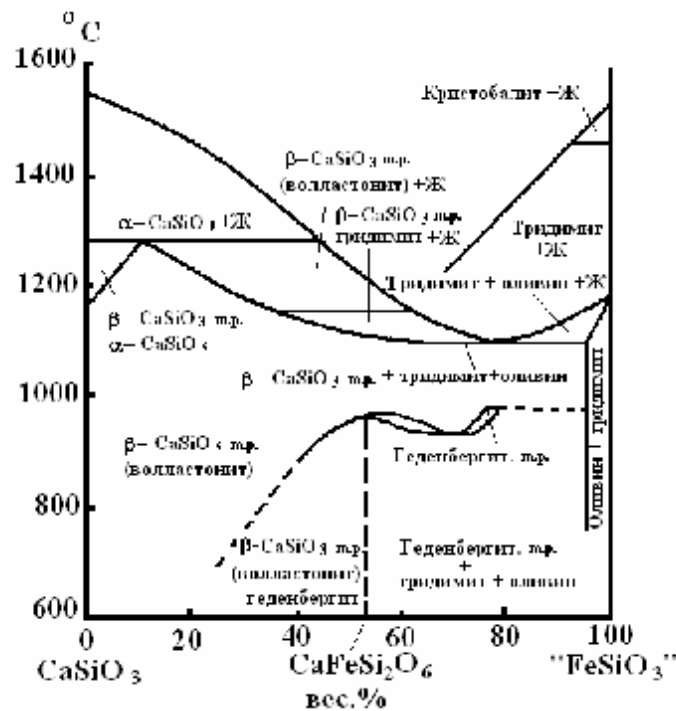


Рис. 16. Диаграмма состояния частной системы  $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{--FeO}\cdot\text{SiO}_2$  по Боуэну и др.\* /3,4/

Отметим, что по результатам SEM/EDX анализа слитка последней кристаллизуется жидкость, обогащенная  $\text{SiO}_2$ , CaO, FeO (табл. 9 точки 10, 11). По данным диаграммы частной системы /3/ (рис. 16) температура затвердевания такой жидкости может составлять 1200-1300°C. Наличие небольших количеств других оксидов в этой жидкости, по-видимому, не приведет к значительному изменению температуры солидуса.

#### 4. Обсуждение результатов

Измерение температур ликвидуса многокомпонентного прототипного кориума классическими методами связано со значительными техническими трудностями из-за взаимодействия расплава с материалами тиглей. Применение метода ВПА ИПХТ позволило провести это измерение.

Как уже упоминалось в разделе 2 и 3.1, существенная масса твердых корок может привести к изменению состава расплава по сравнению с загрузкой. Для определения состава расплава, для которого измерены значения температуры ликвидус, можно использовать результаты анализа проб расплава, отобранных при проведении этих измерений. Результаты SEM/EDX проб несколько отличаются от РСФА по основным компонентам. Возможно, это связано с неравномерной кристаллизацией тугоплавкой фазы при отборе пробы, что косвенно подтверждается результатами SEM/EDX анализа слитка. Поэтому данные РСФА нам представляются более точными и были использованы для определения состава расплава. Отметим, что составы, определенные по данным РСФА проб 2 и 3 (табл. 4) близки. Отличия имеются лишь по содержанию оксида алюминия. Учитывая то, что результаты SEM/EDX подтверждают концентрацию алюминия – примерно 2 масс % во всех пробах (табл. 5-7), – данные РСФА пробы 3 представляются более достоверными и были использованы как результирующие для определения состава расплава, который представлен в табл. 12. Из данных таблицы видно, что отклонение от специфицированного состава незначительно.

**Табл. 12. Составы расплава при измерении температуры ликвидус в сравнении со специфицированным**

| Наименование                | Содержание, масс.% |                  |            |                  |            |                                |                                |
|-----------------------------|--------------------|------------------|------------|------------------|------------|--------------------------------|--------------------------------|
|                             | UO <sub>2</sub>    | ZrO <sub>2</sub> | FeO        | SiO <sub>2</sub> | CaO        | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| Специфицированный состав    | <b>54.2</b>        | <b>17.9</b>      | <b>7.6</b> | <b>13.7</b>      | <b>3.8</b> | <b>1.3</b>                     | <b>1.5</b>                     |
| Состав расплава по пробе №3 | 53.0               | 18.6             | 7.8        | 12.9             | 3.8        | 2.0                            | 1.9                            |

Таким образом, по результатам проведенных исследований были определены состав и температура ликвидуса многокомпонентной системы, а также примерно оценена температура солидуса. Сравнение измеренной температуры ликвидуса с результатами термодинамического расчета с использованием кода GEMINI-2 и базы данных NUCLEA-06 приведено в табл. 13.

**Табл. 13. Экспериментальная и расчетная температуры ликвидус и солидус**

| Опыт | Состав, масс./ат.% <sup>1)</sup> |             |            |            |            |            |            |             | Опыт                 |                      | Расчет               |                      |
|------|----------------------------------|-------------|------------|------------|------------|------------|------------|-------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
|      | U                                | Zr          | Fe         | Si         | Ca         | Al         | Cr         | O           | T <sub>liq</sub> , К | T <sub>sol</sub> , К | T <sub>liq</sub> , К | T <sub>sol</sub> , К |
| CORD | <u>46.7</u>                      | <u>13.8</u> | <u>6.1</u> | <u>6.0</u> | <u>2.7</u> | <u>1.1</u> | <u>1.3</u> | <u>22.3</u> | 2493±                | ≈1477                | 2290                 | 1350                 |
| 46   | 8.9                              | 6.9         | 4.9        | 9.8        | 3.1        | 1.8        | 1.1        | 63.5        | 30                   |                      |                      |                      |

## 5. Заключение

Результаты работы в новой индукционной печи, созданной для проведения экспериментов с расплавами, обладающими низкой электропроводностью, подтверждают применимость метода ВПА ИПХТ для исследования внекорпусного многокомпонентного расплава с высоким содержанием оксида кремния.

Измеренная температура ликвидус примерно на 200К отличается от расчетной. Это расхождение может дать представление о точности моделирования многокомпонентного расплава на существующем уровне технических возможностей.

Расхождение по температуре солидуса может быть отнесено за счет погрешности эксперимента, малого количества жидкости при температуре солидус, а также низкой теплопроводности и высокой вязкости расплава, содержащего  $\text{SiO}_2$ .



## Список используемой литературы

1. Investigation of binary oxidic systems. System U-Zr-O. ISTC PROJECT # 1950.2. Final report, 2006
2. Лосев Н.Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. М.: Наука, 1969
3. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск третий. Тройные силикатные системы. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В. и др. Изд. «Наука», Ленингр. отд., Ленинград, 1972. – 448 с.
4. Bowen N.L., Schairer J.F., Posnjak E., Am. J. Sci. 1933. V. 26. P. 193.