

## Проект МНТЦ # 1950.2

# Исследование фазовых диаграмм многокомпонентных систем кориума и продуктов его взаимодействия с материалами АЭС (CORPHAD 2)

### Итоговый технический отчет по Проекту

о выполнении работ в период с 01 июля 2003 г по 30 ноября 2006 г

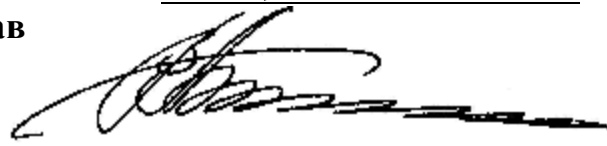
Научно-Исследовательский Технологический Институт им. А.П.  
Александрова

Руководитель  
Проекта

Анискевич Юрий  
Николаевич  
к.т.н.

Директор

Василенко Вячеслав  
Андреевич  
д.т.н., проф.



Май 2007 г.

---

Настоящая работа выполнена по соглашению с Международным научно-техническим центром (МНТЦ), Москва, при финансовой поддержке Европейского Союза

Название Проекта:	«Исследование фазовых диаграмм многокомпонентных систем кориума и продуктов его взаимодействия с материалами АЭС» (CORPHAD 2)
Дата начала выполнения работ по Проекту:	01 июля 2003 г
Продолжительность Проекта:	41 месяц
Руководитель Проекта:	Анискевич Юрий Николаевич, кандидат технических наук, начальник отделения НИТИ
Номер телефона:	+7(813-69) 60-756
Факс:	+7(813-69) 23-672
Адрес электронной почты:	<a href="mailto:rital@sbor.net">rital@sbor.net</a>
Головной институт:	Научно-Исследовательский Технологический Институт (НИТИ) им. А.П. Александрова Российского Федерального Агентства по Атомной Энергии 188540, г. Сосновый Бор, Ленинградская обл, НИТИ, Россия Телефон: +7(813-69) 22-667 Факс: +7(813-69) 23-672 Email: <a href="mailto:vasil@niti.spb.su">vasil@niti.spb.su</a>
Институты – соисполнители:	Нет
Зарубежные коллабораторы:	<ol style="list-style-type: none"><li>1. Walter Tromm Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, IKET 76021 P.O. Box 3640, Karlsruhe, Germany Tel.: + 49 724 7825509, Fax: + 49 724 7825508 E-mail: <a href="mailto:walter.tromm@nuclear.fzk.de">walter.tromm@nuclear.fzk.de</a></li><li>2. David Bottomley EUROPAISCHE KOMMISSION, Institut fur Transurane (ITU) 76125, Karlsruhe, P.O. Box 2340, Hermann-Von-Helmholz P1.1, Germany Tel.: + 49 724 7952346, Fax: + 49 724 7952593 E-mail: <a href="mailto:bottomley@itu.fzk.de">bottomley@itu.fzk.de</a></li><li>3. Marc Barrachin IRSN/DRS/SEMAR/CEN Cadarache F-03108, 131115 Cadarache, Saint Paul les Durance, Bat 700, BP3, France Tel.: +33(4)42253997, E-mail: <a href="mailto:marc.barrachin@irsn.fr">marc.barrachin@irsn.fr</a></li></ol>

4. Karine Froment  
Commissariat a l'Energie Atomique (CEA)  
DTA/CEREM/DEM/SPSM  
F-38054 Grenoble CEDEX9  
17 Rue des Martyrs, France  
Tel.: +33(4)76 884 893, Fax: +33(4)76 885 117  
E-mail: [karine.froment@cea.fr](mailto:karine.froment@cea.fr)
5. Manfred Fischer  
AREVA NP GmbH, NEPR-G  
91058, Erlangen  
Freyeslekenbenstrasse 1, Germany  
Tel.: + 49 91311892577, Fax: + 49 91311894236  
E-mail: [manfred.fischer@areva.com](mailto:manfred.fischer@areva.com)
6. Sieghard Hellmann  
AREVA NP GmbH, NEPR-G  
91058, Erlangen  
Freyeslekenbenstrasse 1, Germany  
Tel.: + 49 91311892428, Fax: + 49 91311895234  
E-mail: [sieghard.hellmann@areva.com](mailto:sieghard.hellmann@areva.com)
7. Fransoise Defoort  
CEA Grenoble – DTA/CEREM/DEM/SPCM  
F-38054, Grenoble  
17 Rue des Martyrs, Grenoble CEDEX9, France  
Tel.: +33438784653, Fax: +33438785251  
E-mail: [fransoise.defoort@cea.fr](mailto:fransoise.defoort@cea.fr)
8. Alexei Miassoedov  
Forschungszentrum Karlsruhe GmbH (FZR)  
76021, P.O. Box 3540 Karlsruhe, Germany  
Tel.: + 49 7247822253, Fax: + 49 7247824837  
E-mail: [alexei.miassoedov@iket.fzk.de](mailto:alexei.miassoedov@iket.fzk.de)

Ключевые слова: кориум, фазовая диаграмма, температуры солидус, ликвидус, эвтектики, урансодержащая система, твердый раствор, оксидная и металлооксидная системы, купол раслаивания, кислородный потенциал, тяжелая авария АЭС.

## СОДЕРЖАНИЕ

1. Краткое описание Плана работ: цели Проекта, ожидаемые результаты, технический подход к выполнению работ.....	5
2. Методы исследования, эксперименты, теория и т.д. ....	7
3. Результаты .....	8
4. Заключение .....	20
5. Комментарии .....	21

<b>Приложение 1.</b>	Перечень опубликованных статей, докладов и отчетов (с рефератами).
<b>Приложение 2.</b>	Перечень презентаций на конференциях и совещаниях (с рефератами).
<b>Приложение 3.</b>	Исследование бинарных оксидных систем. Система $UO_2-SiO_2$ . Отчет # CORPHAD/RCP-0602г.
<b>Приложение 4.</b>	Исследование тройных оксидных систем. Система $UO_2-ZrO_2-FeO_y$ . Отчет # CORPHAD/RCP-0404г.
<b>Приложение 5.</b>	Исследование тройных металлооксидных систем. Система Fe-Zr-O. Отчет # CORPHAD/RCP-0604г.
<b>Приложение 6.</b>	Исследование тройных металлооксидных систем. Система U-Zr-O. Отчет # CORPHAD/RCP-0603г.
<b>Приложение 7.</b>	Исследование тройных металлооксидных систем. Система U-Fe-O. Отчет # CORPHAD/RCP-0601г.
<b>Приложение 8.</b>	Измерение температуры ликвидус многокомпонентной смеси кориума. Отчет # CORPHAD/RCP-0605г.

## 1. Краткое описание Плана работ: цели Проекта, ожидаемые результаты, технический подход к выполнению работ

Общая цель Проекта – повышение безопасности ядерных реакторов АЭС при тяжелых авариях с плавлением активной зоны, разработка концепции управления указанными авариями и, в частности, обеспечение проектирования внутри- и внекорпусных устройств локализации расплава. Конкретная тематика проекта – экспериментальные исследования фазовых диаграмм оксидных и металлооксидных систем кориума, образующихся в результате плавления активной зоны и взаимодействия расплава с конструкционными и строительными материалами реактора, бетонной шахты и ловушки расплава.

Современная практика обоснования безопасности реакторных установок при тяжелых авариях в значительной степени основана на связанном теплогидравлическом и термодинамическом моделировании протекающих высокотемпературных процессов. Для термодинамического моделирования многокомпонентных расплавов используются специализированные компьютерные расчетные коды (например, GEMINI2) и программно-ориентированные базы данных (например, NUCLEA-06), созданные по экспериментальным данным, объем которых до сих пор недостаточен для представительного прогноза развития аварии.

Выполненный Проект позволил уточнить недостаточно исследованные фазовые диаграммы систем, важных для реакторного применения, а также получить сопутствующие результаты по особенностям кристаллизации расплавов, важные для понимания механизмов физико-химических процессов и повышения точности моделирования термодинамики и термохимии многокомпонентных систем кориума.

В Проекте исследованы следующие системы:

- Квазибинарные системы  $UO_2-FeO$ ,  $ZrO_2-FeO$ ,  $Fe_2O_3 (Fe_3O_4)-SiO_2$ ,  $Fe_3O_4-SiO_2$ , для которых получены в широком интервале концентрационные зависимости температур ликвидус и солидус, определены координаты эвтектической точки, определены пределы растворимости компонент в твердой фазе. По полученным результатам проведена оптимизация базы данных NUCLEA.
- Ограниченная область бинарной системы  $SiO_2-UO_2$ . Выполнена оценка границы купола расслаивания и монотектической температуры.
- Определены координаты эвтектических точек для тройной оксидной системы  $UO_{2+x}-ZrO_2-FeO_y$  при низком кислородном потенциале (в инертной среде) и в окислительной атмосфере (в воздухе).
- Определены температуры ликвидус и солидус, а также составы сосуществующих жидкостей в куполе расслаивания для целого ряда составов металлооксидных тройных систем  $U-Zr-O$ ;  $Zr-Fe-O$ ;  $U-Fe-O$  в области низких концентраций кислорода.
- Определена температура ликвидус для заданного коллабораторами состава многокомпонентной смеси прототипного кориума.

В период выполнения Проекта проведены обширные исследования по совершенствованию методологии термического анализа и созданы установки для реализации новых методов анализа.

Основные результаты Проекта состоят в экспериментальном определении следующих основных характеристик расплава кориума:

- ▼ концентрационные зависимости температур ликвидус и солидус;
- ▼ координаты характерных точек: эвтектических, дистектических и др.

- ▼ пределы растворимости компонент в твердой фазе;
- ▼ составы сосуществующих фаз в куполе раслаивания.

Полученные в Проекте результаты будут использованы:

- для пополнения баз данных недостающей или уточненной экспериментальной информацией по фазовым диаграммам оксидных и металлооксидных систем кориума;
- для уточнения расчетных термодинамических моделей, в том числе в части моделирования раслаивания и квазиравновесных состояний в термоградиентных условиях;
- для верификации термодинамических расчетных кодов, моделирующих фазовые диаграммы многокомпонентных систем, образующихся в результате взаимодействия расплава активной зоны с конструкционными и строительными материалами реактора, бетонной шахты и ловушки расплава;
- для обоснования и повышения безопасности действующих и новых проектов АЭС с реакторами ВВЭР, PWR и BWR.

Матрица выполненных экспериментов, разработанная и откорректированная совместно исполнителями Проекта и коллабораторами, зафиксированная в Протоколах митингов по Проекту, приведена в таблице 1.

**Таблица 1. Матрица экспериментов Проекта # 1950.2 (CORPHAD2)**

Задача	Состав	Температура, °С	Атмосфера	Метод определения
1.	UO <sub>2</sub> -FeO	До 3000	Аргон	ИПХТ ВПА <sup>1)</sup> , ДТА <sup>2)</sup> , ВТМ <sup>3)</sup> , Микрочечь Галахова
	ZrO <sub>2</sub> -FeO	До 3000	Аргон	
	SiO <sub>2</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	До 2000	Воздух/кислород	
	SiO <sub>2</sub> -Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	До 2000	Аргон/гелий	
	UO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	До 2500	Аргон	
2.	Эвтектический состав UO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> -FeO	До 2500	Аргон	ИПХТ ВПА, ДТА, ВТМ, Микрочечь Галахова
	Эвтектический состав UO <sub>2+x</sub> -ZrO <sub>2</sub> -FeO <sub>y</sub>	До 2500	Воздух	
3.	U-O	До 2600	Аргон	ИПХТ ВПА, ДТА, ВТМ, Микрочечь Галахова
	U-Zr-O			
	U-Fe-O			
	Zr-Fe-O			
4.	Измерение температуры ликвидус сложной многокомпонентной смеси прототипного кориума	До 2500	Азот	ИПХТ ВПА, ДТА, ВТМ, Микрочечь Галахова

<sup>1)</sup> Индукционная плавка в холодном тигле с визуальным политермическим анализом

<sup>2)</sup> Дифференциальный термический анализ

<sup>3)</sup> Высокотемпературная микроскопия

## 2. Методы исследования, эксперименты, теория и т.д.

Для исследования фазовых диаграмм использовались следующие оригинальные и классические методы:

- Визуальный политермический анализ в холодном тигле (ВПА ИПХТ).
- Термический анализ (ТА), дифференциальный термический анализ (ДТА) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК).
- Визуальный политермический анализ в микропечи Галахова.
- Высокотемпературная микроскопия (ВТМ).

Эти методы прошли апробацию при выполнении проектов COLOSS, METCOR, CIRMAT, CIT, ENTHALPY, ECOSTAR, OECD/MASCA.

Для физико-химического анализа проб использовались следующие методы:

1. Анализ элементного состава.
  - Рентгенофлуоресцентный анализ (XRF).
  - Химический анализ (ChA).
2. Анализ фазового состава.
  - Рентгенофазный анализ (XRD).
  - Микрорентгенспектральный анализ (EDX).
3. Метало- и керамография (Opt M).
  - Оптическая микроскопия.
  - Сканирующая электронная микроскопия (SEM).

Для проведения исследований по Проекту CORPHAD2 использовались экспериментальные установки НИТИ: «Расплав-2», «Расплав-3» и «Расплав-4», позволяющие работать с расплавом прототипного кориума с температурой до 3300 К. Установка «Расплав-2» позволяет проводить опыты с оксидными системами, установка «Расплав-3» - с металлооксидными системами, а установка «Расплав-4» - с системами, содержащими оксид кремния. Для приготовления расплава кориума используется метод индукционной плавки в холодном тигле (ИПХТ). Метод весьма перспективен для исследования фазовых диаграмм (для некоторых систем является единственно возможным), поскольку наличие между расплавом и холодным тиглем твердой фазы (гарнисажной корки) препятствует массопереносу от тигля к расплаву, обеспечивает удержание расплава в тигле и высокую чистоту расплава (на уровне чистоты исходных компонентов). Метод ИПХТ обеспечивает бесконтактный ввод энергии в расплав и внутреннее энерговыделение в нем. На установках «Расплав-2», «Расплав-3» возможно получение соответственно до 8 и 2 кг высокотемпературного расплава кориума в инертной, воздушной и паровой атмосферах.

Часть экспериментальных исследований выполнялась с использованием комплекса установок, таких как: микропечи Галахова, высокотемпературный микроскоп, дериватографы, высокотемпературный дифференциальный термоанализатор, расположенных в НИТИ и ИХС РАН. Эти установки позволяют исследовать фазовые диаграммы состояния до температуры 2800 К и получать экспериментальные данные с высокой точностью и достоверностью.

Кроме того, для термического анализа субокисленного кориума в проекте использовалась установка «ТИГЕЛЬ» РНЦ КИ, которая позволяет определять температуры ликвидус и солидус по термограммам охлаждения расплава.

### 3. Результаты

Работа по Проекту выполнена в полном объеме в соответствии с Рабочим планом. Продление Проекта без увеличения объема финансирования по решению Исполнительного Директора МНТЦ на 5 месяцев (до 30 ноября 2006 г) было обусловлено необходимостью увеличения объема постэкспериментальных физико-химических анализов, модернизации экспериментальной установки для проведения исследований системы  $UO_2-SiO_2$ , а также анализа и систематизации всех полученных результатов для подготовки финального отчета и публикаций.

В рамках Проекта # 1950.2-2003 проведены следующие работы.

#### 3.1. *Исследования фазовых диаграмм бинарных систем*

##### Система $UO_2-FeO$

Взаимодействие оксида урана с оксидом железа является одним из существенных в совокупности процессов, протекающих при тяжелой аварии с плавлением активной зоны. Фрагменты фазовой диаграммы  $UO_2-FeO$  исследовались в международном проекте СИТ, причем были оценены только координаты эвтектической точки и температура ликвидус в низкотемпературной области составов, примыкающей к эвтектической точке.

Поэтому целями настоящего исследования являлись:

- Определение ликвидус и солидус температур в широкой области составов системы  $UO_2-FeO$  в инертной атмосфере.
- Уточнение состава и температуры эвтектики.
- Определение предельной растворимости  $FeO$  в  $UO_2$ .

Всего было выполнено 11 экспериментов.

Все эксперименты проводились в атмосфере аргона. Для получения  $FeO$  в загрузку печи вводили смесь оксидов  $FeO/Fe_2O_3$  и металлического карбонильного железа, а для стехиометрирования  $FeO$  в расплаве дополнительно вводили малое количество геттера также в виде карбонильного железа. Эксперименты CORD 6, 7, 8 проводили на установке «Расплав-2», остальные на установке «Расплав-3».

Подробно результаты экспериментального исследования фазовой диаграммы системы  $UO_2-FeO$  приведены в статьях № 7, № 8 (см. Приложение 1.1). В этом разделе перечислены основные полученные результаты:

- Определено положение точки эвтектики на основе экспериментов CORD 8, 14, 20 и методов исследования ВПА ИПХТ, ВПА в микропечи Галахова и ДТА.
  - Температура эвтектики составила  $T_{эвт}=1342\pm 5^\circ C$  (по данным СИТ Проекта  $T_{эвт}=1342^\circ C$ ).
  - Состав эвтектики: 86.4 масс %  $FeO$  и 13.6 масс %  $UO_2$  (по данным СИТ Проекта состав эвтектики 88.6 масс %  $FeO$  и 11.4 масс %  $UO_2$ ).
- Определена температура ликвидус системы  $UO_2-FeO$  в широком концентрационном поле.
- Определена предельная растворимость  $FeO$  в  $UO_2$ , которая при температуре  $T=1342^\circ C$  составила  $\approx 5.08$  масс %  $FeO$ .



### Система ZrO<sub>2</sub>-FeO

Фазовая диаграмма ZrO<sub>2</sub> – FeO представляет большой практический интерес, т.к. в условиях тяжёлой аварии реактора с плавлением активной зоны в расплаве окисленного кориума имеют место фазовые превращения указанной системы. Эта бинарная система является базовой для более общей тройной системы Zr – Fe – O, которая также исследовалась в Проекте. Фазовые равновесия в системе ZrO<sub>2</sub> – FeO были изучены в [1], где были определены состав и температура эвтектической точки, область твёрдых растворов в низкотемпературной области (при больших концентрациях FeO) и фазовая диаграмма в интервале температур, ограниченном 1700°C. Поэтому вся высокотемпературная часть диаграммы, примыкающая к ZrO<sub>2</sub>, осталась неисследованной.

Целью Проекта явилось:

- Определение температур ликвидус и солидус в широкой области составов системы ZrO<sub>2</sub> – FeO в инертной атмосфере.
- Проверка и уточнение состава и температуры эвтектики, полученных в работе [1].
- Определение предельной растворимости FeO в ZrO<sub>2</sub> с учетом полиморфных превращений

Всего было выполнено 14 экспериментов. Плавки были проведены в инертной среде с обеспечением в расплаве восстановительных условий с целью существования FeO как компонента расплава. Последнее условие достигалось введением в расплав геттера - металлического железа.

Подробно результаты экспериментального исследования фазовой диаграммы системы ZrO<sub>2</sub> – FeO приведено в статьях № 3, № 5 (см. Приложение 1.1). В этом разделе изложены основные полученные результаты.

- Определено положение эвтектической точки. Эксперименты CORD 2, 4, 5, 9 дали следующие результаты:
  - Температура эвтектики  $T_{эвт} \approx 1330 \pm 5^\circ\text{C}$  (по данным [1]  $T_{эвт} = 1330 \pm 15^\circ\text{C}$ )
  - Состав эвтектики 83.3 масс. % FeO и 16.7 масс. % ZrO<sub>2</sub> ( по данным [1] 97 масс. % FeO и 3 масс. % ZrO<sub>2</sub> )
- Определены температуры ликвидус тугоплавких составов.
- Определены параметры твёрдых растворов на основе ZrO<sub>2</sub>:
  - кубический твердый раствор: температурный интервал существования – 2710÷1800 °С, предельная концентрация FeO от 8.0 до 10.7 масс.% FeO при температуре примерно 1800С;
  - тетрагональный твердый раствор: температурный интервал существования – 2347 ÷ 1172 °С, предельная концентрация FeO – 1.3 масс.% при температуре 1330 °С

На основании полученных экспериментальных данных построена фазовая диаграмма системы ZrO<sub>2</sub> – FeO, которая определена как простая эвтектическая с областью ограниченных твёрдых растворов на базе нескольких модификаций ZrO<sub>2</sub>.

---

<sup>1</sup> W.A. Fischer, A. Hoffman, Archiv Eisenhuettenw.,28, №739,1957

### Системы Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) – SiO<sub>2</sub> и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - SiO<sub>2</sub>

Фазовые диаграммы Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) – SiO<sub>2</sub> представляют большой практический интерес, так как на внекорпусной фазе тяжелой аварии расплав кориума может содержать существенное количество оксидов железа (как продуктов окисления стали, так и составляющих жертвенных материалов ловушки расплава) и оксидов кремния, поступающего в расплав из бетонов, жертвенных материалов или огнеупоров. Вне корпуса реактора расплав длительное время находится в окислительных условиях – в паровоздушной атмосфере.

В литературе нет надежных данных по фазовым диаграммам систем Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) – SiO<sub>2</sub> и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - SiO<sub>2</sub>. Наиболее подробное исследование выполнено в [2] по изучению тройной системы FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. Однако в этой работе мало исследована область, примыкающая к вершине треугольника, соответствующей Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также не изучены фазовые равновесия в системах Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub> и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - SiO<sub>2</sub>.

Целью проведенной работы являлось:

- Определение температур ликвидус и солидус в системе Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub> на воздухе и кислороде.
- Определение температур ликвидус и солидус в системе Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - SiO<sub>2</sub> в инертной атмосфере.
- Определение состава и температур эвтектик в системах Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub> и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - SiO<sub>2</sub>.

Исходными веществами для исследования системы Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub> служили оксиды высокой чистоты – 99.97% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 99.99% SiO<sub>2</sub> (бразильский горный хрусталь).

Исходными материалами для исследования системы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - SiO<sub>2</sub> служили гематит (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и кремнезем высокой степени чистоты. Магнетит в качестве прекурсора был получен при выдержке исходного материала в течение одного часа с температурой 1300°C в среде аргона по реакции



где Fe – карбонильное железо.

Подробно результаты экспериментального исследования фазовых диаграмм систем Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub> и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - SiO<sub>2</sub> приведены в статьях № 2, № 6 (см. Приложение 1.1).

В этом разделе перечислены основные полученные результаты.

#### а) Система Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) – SiO<sub>2</sub>

Определение температур солидуса и ликвидуса проводили на воздухе и в потоке кислорода, т.е. при парциальном давлении кислорода 0.21 и 1 атм. соответственно. Установлено, что система Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> при температуре выше температуры разложения Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (1375 и 1430 °C на воздухе и в кислороде, соответственно) содержит в качестве дополнительной компоненты магнетит (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Вследствие неполного процесса разложения система должна изображаться как Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)– SiO<sub>2</sub>.

Результаты измерений температур солидуса и ликвидуса на образцах системы Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> в потоке кислорода и на воздухе оказались идентичными.

Экспериментально определённая эвтектическая точка соответствует температуре T<sub>эвт</sub>≈1440 °C и составу 88 масс % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Область ликвации, определённая из хода линии

---

<sup>2</sup> Muan A., Osborn E.F. Phase equilibria at liquidus temperature in the system MgO- FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub>// J.Am.Ceram.Soc1956.v.39, N 4, p.121-140.

ликвидус, лежит в пределах концентраций от  $\approx 78$ -80 масс %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  до  $\approx 20$ -10 масс %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

### **б) Система $\text{Fe}_3\text{O}_4$ - $\text{SiO}_2$**

Исследования проводились в инертной среде (аргон и гелий). В качестве материала держателя в микропечи Галахова использовался иридий, который исключает взаимодействие держателя с исследуемым образцом.

Результаты измерений в микропечи Галахова позволили получить температуры ликвидус и солидус в системе  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  -  $\text{SiO}_2$ .

Последующий анализ образцов, полученных в ходе эксперимента в микропечи Галахова, позволил уточнить ход линии ликвидус и положение эвтектической точки. Для этой цели был проведён их элементный анализ и определена микроструктура.

Обобщением полученных результатов по SEM/EDX анализу и результатов температурных измерений в микропечи Галахова построена уточнённая диаграмма состояний системы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  –  $\text{SiO}_2$ . Эта диаграмма имеет одну эвтектическую точку при температуре  $\approx 1440^\circ\text{C}$  с составом 79 масс %  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Область ликвации лежит в пределах концентраций от 70 до 30-25 масс %  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Сравнивая фазовые диаграммы систем  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) –  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  –  $\text{SiO}_2$ , следует отметить, что они близки, но не идентичны из-за неполного разложения  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  до  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , являющегося обратимым.

### **Система $\text{UO}_2$ - $\text{SiO}_2$**

Как уже отмечалось, на внекорпусной фазе тяжелой аварии АЭС расплав кориума может взаимодействовать с оксидом кремния бетонов, жертвенных материалов и огнеупоров. Это определяет необходимость исследования систем, содержащих основные компоненты кориума, в частности, оксид урана и оксид кремния.

В литературе результаты исследования фазовой диаграммы системы  $\text{UO}_2$  -  $\text{SiO}_2$  представлены в работах [<sup>3</sup>, <sup>4</sup>], первая из которых является диаграммой с простой эвтектикой ( $T_{\text{эвт}} \approx 1650 \pm 10^\circ\text{C}$ ), а вторая демонстрирует наличие области расслаивания расплавов шириной около 20 мол %  $\text{SiO}_2$  выше температуры монотектики ( $2070 \pm 10^\circ\text{C}$ ).

Поэтому целью работы являлась проверка существования купола расслаивания и оценка концентрационной и температурной области его существования.

Исходными веществами для исследования системы  $\text{UO}_2$  -  $\text{SiO}_2$  служили реактивы высокой степени чистоты: 99.00 масс %  $\text{UO}_2$  и 99.99 масс %  $\text{SiO}_2$ .

Эксперименты проводились с использованием микропечи Галахова, существенно модернизированной для исследования системы  $\text{UO}_2$  -  $\text{SiO}_2$ . Для плавления образцов использовали молибденовые тигли, которые на молибденовом держателе устанавливали в изотермическую зону трубчатого нагревателя микропечи Галахова с аргоно-водородной атмосферой. После выдержки молибденового тигля с расплавленным образцом в течение 1 мин его сбрасывали в камеру закалки.

Микроструктуру и элементный состав закаленных образцов определяли методами сканирующей электронной микроскопии (SEM) и энергодисперсионного микронного анализа (EDX) на сканирующем электронном микроскопе АБТ-55 (Japan), оснащённом микронной приставкой Link AN 1000 / S 85 (Great Britain).

---

<sup>3</sup> Lang S.M., Knudsen F.P., Fillmore C.L., Roth R.S. High-temperature reactions of uranium dioxide with various metal oxides // Nat. Bur. Stand. Circular, 568, 1956, p. 1-32.

<sup>4</sup> Lungu C.H. // Revue de Physique, Roumaine Acad. Sci, 1962, v. 7, № 4, p. 419-425.

Всего было проведено 6 экспериментов с закалкой от различной исходной температуры: при одной и той же временной изотермической выдержке 1 мин в 5 экспериментах (GCORD 2-5,9) и одного пробного эксперимента GCORD1 с выдержкой 3 сек.

Состав всех исходных образцов (он же – состав шихты) для всех опытов был выбран один и тот же. Исходная композиция соответствует примерно средней точке области ликвации на диаграмме Лунгу [4] и составляла ~50.7 масс %  $UO_2$  и 49.3 масс %  $SiO_2$ .

Подробно результаты исследования системы  $UO_2 - SiO_2$  изложены в Отчете # CORPHAD/RCP-0602г (см. Приложение 3). Здесь кратко перечислим основные полученные результаты:

- Система  $UO_2 - SiO_2$  имеет обширную область ликвации со стороны  $SiO_2$  (~20 мол %  $SiO_2$  в основании области), что не противоречит известной диаграмме Лунгу [4].
- Приблизительно очерчена область расслаивания на основании проведенных экспериментов.
- По экспериментальным оценкам температура монотектики лежит в интервале 2000-2080°C, а критическая точка бинодали – выше 2400°C.
- Из-за высокой вязкости расплава, содержащего ~80 мол %  $SiO_2$ , равновесие было достигнуто только при высокой температуре (2400°C, G Cord 9). Поэтому для уточнения границ области расслаивания целесообразно продолжить эксперименты с большей временной выдержкой расплава в изотермических условиях.

### 3.2. *Исследования тройных оксидных систем*

#### Система $UO_x-ZrO_2-FeO_y$

Система  $UO_{2+x}-ZrO_2-FeO_y$  является базовой для описания процессов при тяжелой аварии АЭС с ВВЭР, PWR, BWR. Для прогноза процессов взаимодействия кориума с материалами, содержащими железо, цирконий и их оксиды, а также процессов кристаллизации расплава, содержащего эти составы, важно знать параметры тройных эвтектических точек (температуру и состав) и предельную растворимость компонентов друг в друге, если в системе имеются твердые растворы.

Для реакторных условий особенно важными являются две области диаграммы:

- с низким кислородным потенциалом, характерным для начального периода внутрикорпусной стадии тяжелой аварии при наличии металлического циркония;
- для полностью окисленного кориума при внекорпусной или поздней внутрикорпусной стадии тяжелой аварии.

В литературе имеются весьма ограниченные данные в узком интервале концентраций для фазовых равновесий в рассматриваемых тройных оксидных системах. При этом прогнозные расчеты, выполненные на основе имеющихся бинарных диаграмм  $UO_2-FeO$ ,  $ZrO_2-FeO$  и  $UO_{2+x}-FeO_y$ ,  $ZrO_2-FeO_y$ , соответственно, для низкого кислородного потенциала и в воздушной среде, а также экспериментальные результаты для воздушной атмосферы давали разные по концентрации области существования тройной эвтектической точки. Поэтому получение уточненных экспериментальных данных по температуре и составу тройной эвтектической точки при низком кислородном

потенциале системы и в окислительной атмосфере необходимы для пополнения базы данных NUCLEA и верификации термодинамического кода GEMINI.

Целью проведенной работы являлось:

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

Эксперименты проводились на установке «Расплав-3». В этих экспериментах также определяли температуру ликвидус начального состава при локальном охлаждении свободной поверхности с помощью перемещаемого вдоль оси тигля водоохлаждаемого электромагнитного экрана.

Формирование эвтектического ядра в слитке производилось путем кристаллизации расплава в условиях, близких к равновесным, путем медленного ( $5 \div 10$  мм/час) непрерывного перемещения тигля с расплавом относительно индуктора. При такой технологии последней кристаллизуется самая легкоплавкая жидкость, т.е. жидкость эвтектического состава. Физико-химический анализ проб из этой зоны слитка позволяет определить примерный состав эвтектики. Для уточнения температуры и состава эвтектической точки проводился повторный тест, в котором состав исходной загрузки печи соответствовал примерному составу эвтектики, определенному в предшествующем тесте, а процедура опыта повторялась. Погрешность определения состава эвтектики указанным методом составляет  $\approx 1 \div 2$  масс %.

Начальный термодинамический прогноз составов эвтектических точек для опытов проводился по имеющимся данным для составляющих бинарных систем, эвтектические точки которых были экспериментально определены для инертной атмосферы за первый год работы по Проекту, а для воздушной атмосферы известны из литературных источников.

Состав и температура тройной эвтектики исследовалась также методами ДТА, ВПА на микропечи Галахова и SEM/EDX анализа.

Всего было проведено 4 эксперимента CORD 25, CORD 26, CORD 27 и CORD 31.

Эксперименты CORD 25 и CORD 31 были проведены в инертной среде, а эксперименты CORD 26 и CORD 27 в воздушной. Специфика проведения экспериментов на воздухе состоит в том, что при кристаллизации расплава, содержащего оксиды железа, в системе происходит дополнительный процесс взаимодействия  $Fe_3O_4$  с кислородом с образованием  $Fe_2O_3$ . Температура окисления  $Fe_3O_4$  до  $Fe_2O_3$  соответствует величине  $1387^\circ C$ , но так как кинетика этого процесса неизвестна, то в процедуре опытов в воздушной среде предусматривалась выдержка расплава в течение 1-2 часов ниже указанной температуры для установления химического равновесия. Для подтверждения степени окисленности U и Fe был проведен термогравиметрический анализ (ТГА) пробы из эвтектической части слитка CORD 27. Результаты химического анализа до и после ТГА характеризуют равновесие сосуществующих фаз.

Подробно экспериментальные результаты и выполненные физико-химические анализы приведены в Отчете # CORPHAD/RCP-0404г (см. Приложение 4). В этом разделе перечислены основные полученные результаты:

1. Эксперименты в инертной среде (CORD 25, CORD 31) позволили определить состав и температуру тройной эвтектики в системе  $UO_2$ - $ZrO_2$ - $FeO$ , которые соответственно равны
  - состав, мол %:  $UO_2$  – 3.6;  $ZrO_2$  – 4.9;  $FeO$  – 91.5;

- температура:  $T_{эвт}=1318\pm 5^\circ\text{C}$ .

При этом температура тройной эвтектики ниже температуры двойных эвтектик в системах  $\text{UO}_2\text{-FeO}$  и  $\text{ZrO}_2\text{-FeO}$ , что подтверждает достоверность полученных результатов.

2. В системе  $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2\text{-FeO}$  определена предельная растворимость  $\text{FeO}$  в фазе твердого раствора на основе  $\text{UO}_2$  ( $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{FeO}$ ), равная  $8\pm 2$  мол % ( $2.5\pm 1$  масс %)  $\text{FeO}$ . Следует отметить, что в связи с особенностями кристаллизации данной системы возможно некоторое занижение предела растворимости  $\text{FeO}$ .
3. Эксперимент в воздушной среде (CORD 31) позволил определить состав и температуру тройной эвтектики в системе  $\text{UO}_{2+x}\text{-ZrO}_2\text{-FeO}_{1.5}$ , которые, соответственно, равны:
  - состав, мол %:  $\text{UO}_{2+x} - 32$  %;  $\text{ZrO}_2 - 2.1$  %;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 65.9$  %;
  - температура:  $T_{эвт}=1339\pm 5^\circ\text{C}$ .При этом температура тройной эвтектики ниже температуры двойных эвтектик в системах  $\text{UO}_{2+x} - \text{FeO}_y$  и  $\text{ZrO}_2 - \text{FeO}_y$ , взятых из литературных источников.
4. Определена предельная растворимость  $\text{FeO}_y$  в твердом растворе  $\text{UO}_{2+x}(\text{ZrO}_2, \text{FeO}_y)$  равная  $3.2\pm 0.8$  мол.%  $\text{FeO}_y$

### 3.3. *Исследования тройных металлооксидных систем*

#### **Система Fe-Zr-O**

Одной из базовых систем, определяющих фазовые соотношения в корииуме на внутрикорпусной стадии тяжелой аварии, является металлооксидная система Fe-Zr-O. Ввиду чрезвычайно высокой химической активности расплавов в интересующей концентрационной области проведение исследований возможно только в инертной атмосфере, что обеспечивается при использовании технологии ИПХТ. Кроме того, эта система по результатам термодинамических прогнозных расчетов по коду GEMINI склонна к расслаиванию.

Указанные обстоятельства значительно осложнили технику приготовления расплава и методику его исследования, что обусловило практически отсутствие экспериментальных данных в области с низким кислородным потенциалом.

Поэтому целью исследования системы Fe-Zr-O в Проекте было:

- Измерение температур ликвидус и солидус для рекомендованных коллатораторами составов в области низких содержаний кислорода.
- Определение координат коннод и положение границ купола расслаивания для рекомендованных составов.
- Исследование характера кристаллизации исследуемых составов.

Измерение температур ликвидус было проведено методом визуального политермического анализа в холодном тигле (ВПА ИПХТ). Для определения температур солидус был применен метод дифференциально-термического анализа (ДТА) на приборе SETSYS Evolution-2400. Анализ проводили в алундовых тиглях. Этот метод хорошо идентифицирует температуру солидус образца. Температуру ликвидус данным методом измерить не представляется возможным, т.к. при высокой температуре происходит взаимодействие с тиглем.

Для определения состава сосуществующих жидкостей расплава в куполе расслаивания, а также для изучения пути их кристаллизации был проведен подробный

физико-химический анализ проб расплава и слитков, в том числе SEM/EDX анализ, рентгеноструктурный анализ с использованием автоматизированного дифрактометра ДРОН-3М, химический анализ и анализ содержания кислорода. Анализ содержания кислорода в оксидной и металлической частях слитка проводили методом карботермического восстановления проб. Принцип метода основан на выделении кислорода в виде CO-CO<sub>2</sub> при восстановлении расплавленной пробы углеродом с последующим анализом газовой фазы и учетом потери массы.

Всего было выполнено 6 экспериментов (CORD 30, 33,35, 39, 44, 45). Подробно результаты исследования приведены в Отчете # CORPHAD/RCP-0604r (см. Приложение 5). Здесь перечислены основные результаты.

- Расчетные значения температур ликвидус и солидус (таблица 2) удовлетворительно согласуются с измеренными экспериментальными значениями. Термодинамический расчет выполнен по программе GEMINI с использованием базы данных NUCLEA

**Таблица 2. Измеренные и рассчитанные температуры ликвидуса и солидуса для составов в экспериментах CORD 30, 33,35, 39, 44, 45.**

CORD	Концентрация, at. %			Эксперимент		Расчет	
	Zr	Fe	O	T <sub>liq</sub> , K	T <sub>sol</sub> , K	T <sub>liq</sub> , K	T <sub>sol</sub> , K
30	59.1±2.8	32.8±1.7	8.1±0.4	2125±30	-	2140	1257
33	50.5±2.5	19.8±0.9	29.7±1.4	2655±40	1707±5	2650	1750
35	59.2±2.9	28.5±1.4	12.2±0.6	2293±35	-	2266	1369
39	46.4±2.3	25.3±1.2	28.3±1.4	2763±70	1708±5	2770	1750
44	66.2±3.3	30.7±1.5	3.1±0.1	2053±30	1713±5	2031	1220
45	30.9±1.5	61.5±3.1	7.6±0.3	2808±70	1796±5	2923	1759

- В экспериментах CORD 33,35, 39, 45 было зафиксировано расслаивание жидкости на оксидированную и металлизированную части.
- Для композиции  $Zr_{0.464}Fe_{0.253}O_{0.283}$  определены составы сосуществующих жидкостей при 2793±42 K
  - оксидной, ат.% Zr – 44.8±2.2; Fe – 6.4±0.3; O – 48.7±2.4
  - металлической, ат.% Zr – 48.7±2.4; Fe – 26.1±1.3; O – 25.2±1.2.
 Для композиции  $Zr_{0.505}Fe_{0.198}O_{0.297}$  при 2693±40 K металлическая жидкость имеет состав Zr – 53.5±2.7; Fe – 23.1±1.2; O – 23.3±1.2 ат %. Состав оксидной жидкости не определен.
- Экспериментальные данные по координатам коннод и положению границы купола отличаются от результатов прогнозного расчета по коду GEMINI-2.
- Получена обширная информация по характеру кристаллизации расплавов исследованных составов.

### Система U-Zr-O

В числе базовых систем, определяющих внутрикорпусное поведение кориума, следует отметить металлооксидную систему U-Zr-O. Особенно важно знать фазовые соотношения этой системы в концентрационных областях, которые соответствуют характерному для реакторных условий катионному составу и концентрации кислорода. Так же как и для системы Fe-Zr-O, исследование этой системы возможно только в

инертной атмосфере. Из-за чрезвычайно высокой химической активности расплавов в интересующей концентрационной области наиболее предпочтительным методом исследования является технология ИПХТ.

Помимо указанных особенностей данная система склонна к расслаиванию. Последнее обстоятельство значительно осложняет как технику приготовления расплава и манипуляции с ним, так и методику исследования. Поэтому имеющиеся экспериментальные данные, особенно в области расслаивания, весьма ограничены и зачастую противоречивы. На сегодняшний день даже по наиболее интенсивно изучаемому сечению системы U O<sub>2</sub> -Zr- есть ряд принципиальных разногласий, каждое из которых может существенным образом повлиять на прогноз фазовых равновесий в области составов с меньшей концентрацией кислорода .

Целью исследования системы в Проекте являлось:

- Экспериментальное определение температуры ликвидус и солидус для рекомендованных коллабораторами композиций.
- Определение состава сосуществующих жидкостей в куполе расслаивания для исследуемых композиций.
- Исследование характера кристаллизации исследуемых составов. .

Для измерения температуры ликвидус была использована методика визуального политермического анализа в холодном тигле (ВПА ИПХТ), которая была усовершенствована для экспериментов с металлооксидными расплавами. Для определения температур ликвидус и солидус применялся также дифференциальный метод измерения этих температур в горячем тигле на установке «Тигель» в РИЦ «Курчатовский институт». Определение температуры солидус проводили также методом ВПА в микрпечи Галахова с использованием в качестве держателей проб проволоки из молибдена, вольфрама, иридия.

Определение кислорода в экспериментальных пробах проводили методом карботермического восстановления (КТВ), описанного выше при рассмотрении системы Fe-Zr-O.

Для определения состава сосуществующих жидкостей расплава в куполе расслаивания, а также для изучения пути их кристаллизации был проведен подробный физико-химический анализ проб расплава и слитков, в том числе, рентгенофлуоресцентный анализ (РСФА), химические анализы, искровая масс-спектрометрия. Определение микроструктуры и элементного состава образцов проводилось методами сканирующей электронной микроскопии (SEM) и электронно зондового микроанализа (EDX). Всего было проведено 12 экспериментов: 7 экспериментов серии CORD (CORD 28-I, 28-II, 29, 34, 37, 41, 42) на установке «Расплав-3» и 5 экспериментов серии CD (CD 1, 2, 3, 4, 5) на установке «Тигель» в РИЦ «Курчатовский институт».

Матрицы опытов CORD и CD приведены, соответственно, в Таблицах 3 и 4.

**Таблица 3. Матрица опытов серии CORD**

Эксперимент	Состав загрузки, ат. %			Масса, г	Цель
	U	Zr	O		
CORD 28-I	8	52	40	300.0	Измерение T <sub>liq</sub>
CORD 28-II	13	43	44	423.9	
CORD 29	20	17	63	400.0	
CORD 34	22	33	45	446.1	
CORD 37	33	27	40	505.2	



CORD 41	60	-	40	533.3	Измерение $T_{liq}$ , конноды
CORD 42	40	25	35	534.9	

**Таблица 4. Матрица опытов серии CD**

Эксперимент	Состав загрузки, ат. %			U/Zr	Цель
	U	Zr	O		
CD 1	22.9	19.1	58.0	1.20	Измерение $T_{liq}$ , $T_{sol}$
CD 2	25.7	15.8	58.5	1.63	
CD 3	13.0	43.0	44.0	0.3	
CD 4	8.0	52.0	40.0	0.15	
CD 5	16.0	36.0	48.0	0.44	

Из таблиц видно, что эксперименты серии CD выполнены для составов, которые находятся вблизи сечения, соответствующего квазибинарной диаграмме  $UO_2$ - $ZrO_{0.43}$ . Составы серии CORD охватывают более широкую область и находятся, как будет показано далее, вблизи купола расслаивания.

Подробно результаты исследования приведены в Отчете # CORPHAD/RCP-0603г. В этом разделе перечислены основные результаты.

- Определены температуры ликвидус и солидус для рекомендованных коллабораторами составов, которые сопоставлены с расчетными значениями, полученными по коду GEMINI с использованием базы данных NUCLEA. Результаты измерений и сопоставлений (в том числе с экспериментальными результатами для системы U-Zr-O, полученными по программе COLOSS) приведены в Таблице 5.

**Таблица 5. Измеренные и рассчитанные температуры ликвидус и солидус**

Эксперимент	Состав, ат. %			Эксперимент		Расчет	
	U	Zr	O	$T_{liq}$ , К	$T_{sol}$ , К	$T_{liq}$ , К	$T_{sol}$ , К
CORD 28-I	7.7	53.7	38.6	2358	-	2238	2076
CD 4	8.0	52.0	40.0	2373	2358	2231	2092
CORD 28-II	12.9	43.9	43.2	2443	2249	2357	1917
CD 3	13.0	43.0	44.0	2408	2345	2362	1985
CD 5	16.0	36.0	48.0	2498	2298	2426	1988
CORD 29	19.8	17.2	63.0	2734	-	2803	2103
CORD 34	21.5	34.7	43.8	2578	2423	2470	1703
COLOSS (ITU-test)	22.0	33.0	44.0	2550	2550	2486	1703
CORD 37	32.5	29.2	38.3	2601	2115	2570	1710
CORD 41	56.0	3.1	40.9	2788	-	2690	1440
CORD 42	40.5	27.0	32.5	2663	-	2595	1705

- Расслаивание расплава кориума на две жидкости наблюдалось в экспериментах CORD 37, CORD 41 и CORD 42. При этом экспериментально определенные

границы купола раслаивания (таблица 6) охватывают меньшую область по сравнению с результатами термодинамического расчета. Более точное изучение границ купола раслаивания требует существенно большего количества опытов.

**Таблица 6.**

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

### **Система U-Fe-O**

Как и рассматриваемые выше тройные металлооксидные системы, система U-Fe-O также находится в числе базовых, определяющих фазовые соотношения в кориуме при удержании расплава в корпусе реактора. Проведение исследований с этой системой возможно только в инертной атмосфере. Кроме того, как и приведенные выше тройные металлооксидные системы, рассматриваемая система склонна к раслаиванию.

В литературе отсутствуют экспериментальные данные в интересующей концентрационной области диаграммы. Известные из литературы фазовые диаграммы трех бинарных систем, образующих исследуемую тройную систему (Fe-O, U-O, U-Fe), дают противоречивые данные, особенно в части растворимости кислорода в жидком U и границам купола раслаивания. Так, если система Fe-O достаточно хорошо изучена и ее диаграмма состояния не вызывает сомнения, то по диаграммам U-O и U-Fe имеется большое количество неопределенностей. Вследствие этого экспериментальные исследования системы U-Fe-O весьма актуальны.

Целью исследования этой системы в Проекте являлось:

- Экспериментальное определение температур ликвидус и солидус для рекомендованных коллабораторами Проекта композиций.
- Определение состава сосуществующих жидкостей в куполе раслаивания.

Температура ликвидус измерялась методом визуального политермического анализа в холодном тигле (ВПА ИПХТ). Температуру солидус определяли методом дифференциального термического анализа (ДТА) на анализаторе фирмы SETERAM. Составы сосуществующих жидкостей определяли по результатам физико-химических анализов. Для этого использовались следующие методы: РСФА, химический анализ, карботермическое восстановление, SEM/EDX анализ.

Следует отметить, что использованный металлический уран содержал небольшую долю металлического циркония, что могло влиять на равновесие в исследуемой системе.

Всего было проведено 2 эксперимента (CORD 36 и CORD 40) с одинаковым составом (ат.% U – 60.0; Fe – 21.6; Zr – 4/0; O – 14.4). Эксперимент CORD 40 провели, повторяя CORD 36, т.к. в эксперименте CORD 36 произошла кристаллизация тугоплавкой фазы на дне ванны при снижении мощности, вводимой в расплав, в процессе эксперимента.

Подробно результаты исследования приведены в Отчете # CORPHAD/RCP-0601r (см. Приложение 7). В этом разделе приведены основные результаты.

- Определены температуры ликвидус и солидус для рекомендованного коллабораторами состава, которые сопоставлены с расчетными значениями, полученными по коду GEMINI с использованием базы данных NUCLEA. Результаты приведены в Таблице 7.

**Таблица 7. Экспериментальная и расчетная температуры ликвидус и солидус**

Эксперимент	Состав масс.% / ат.%				Эксперимент		Расчет	
	U	Fe	Zr	O	T <sub>liq</sub> , K	T <sub>sol</sub> , K	T <sub>liq</sub> , K	T <sub>sol</sub> , K
CORD 40	88.8/60.0	7.5/21.6	2.3/4.0	1.4/14.4	2788	982	2749	990

- Расчетные значения температур хорошо согласуются с экспериментальными данными.
- Определены составы сосуществующих жидкостей в куполе расслаивания системы с указанными выше составами при температуре закалки 2873 К:
  - верхняя оксидированная, ат. %: U-41.0±2; Fe-2.0±2.0; 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.

### 3.4. Измерение температуры ликвидуса многокомпонентной смеси кориума

Для экспериментального определения температур ликвидус и солидус многокомпонентного прототипного кориума, образующегося в реакторных условиях на внекорпусной стадии тяжелой аварии в результате взаимодействия расплава активной зоны с конструкционными и строительными материалами реактора, бетонной шахты и ловушки расплава, были выполнены экспериментальные исследования с составом многокомпонентной смеси, рекомендованным коллабораторами проекта CORPHAD.

Целью Проекта является:

- Экспериментальное определение температуры ликвидус, рекомендованного коллабораторами прототипного многокомпонентного внекорпусного кориума состава:

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

Определение температуры ликвидус производили методом ВПА ИПХТ. Для проведения исследований со смесями, содержащими оксид кремния, была спроектирована и сооружена установка «Расплав-4» с питанием от высокочастотного лампового генератора частотой 5,28 МГц. Определение элементного состава проводили методами РСФА, SEM/EDX анализа. Кроме этого произвели оценку температуры солидус методом ДТА.

Был выполнен 1 эксперимент CORD 46.

Подробно результаты эксперимента приведены в Отчете # CORPHAD/RCP-0605г (см. Приложение 8). Здесь перечислены основные полученные результаты:

- Для сопоставления измеренных температур ликвидус и солидус с расчетными значениями выполнялись термодинамические расчеты по коду GEMINI с использованием базы данных NUCLEA. Результаты измерений и расчетные данные приведены в Таблице 8.

**Таблица 8. Экспериментальные и расчетные значения  $T_{liq}$  и  $T_{sol}$** 

Опыт	Состав масс% / ат.%								Опыт		Расчет	
	U	Zr	Fe	Si	Ca	Al	Cr	O	$T_{liq}$ , К	$T_{sol}$ , К	$T_{liq}$ , К	$T_{sol}$ , 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±30	≈1477	2290	1350
46	8.9	6.9	4.9	9.8	3.1	1.8	1.1	63.5				

- Измеренная температура ликвидус примерно на 200°C отличается от расчетной, что свидетельствует о недостаточной точности расчетного моделирования многокомпонентного расплава.
- Расхождение по температуре солидус не может быть однозначно оценено из-за низкой точности экспериментальной оценки этой температуры методом ДТА.
- Новая индукционная печь, созданная для проведения экспериментов с расплавами, обладающими низкой электропроводностью, обеспечивает реализацию метода ВПА ИПХТ для исследования внекорпусного многокомпонентного расплава с высоким содержанием оксида кремния.

#### 4. Заключение

Проект МНТЦ CORPHAD2 завершен в ноябре 2006 г. Рабочий План с учетом корректировок, принятых на совещаниях с коллабораторами и зафиксированных в Протоколах совещаний, выполнен полностью. Получены новые данные по фазовым диаграммам систем, характерных для реакторного применения, а также результаты, важные для понимания механизмов протекания физико-химических процессов и повышения точности моделирования термодинамики и термохимии многокомпонентных систем кориума.

Были исследованы следующие системы:

- Бинарные оксидные системы  $UO_2 - FeO$ ,  $ZrO_2 - FeO$ ,  $Fe_3O_4-SiO_2$ ,  $Fe_2O_3(Fe_3O_4)-SiO_2$ ,  $UO_2 - SiO_2$ .
- Тройные оксидные системы  $UO_{2+x}-ZrO_2-FeO_y$  при низком кислородном потенциале (в инертной среде) и в окислительной атмосфере в части определения координат эвтектических точек.
- Тройные металлооксидных систем  $U-Zr-O$ ,  $Zr-Fe-O$ ,  $U-Fe-O$  для нескольких сечений, рекомендованных коллабораторами.
- Прототипный кориум, представляющий собой сложную систему различных оксидов, в части определения температуры ликвидус и ее сопоставления с расчетным значением.

Полученные результаты позволяют оптимизировать базу данных NUCLEA и повысить точность моделирования термодинамического поведения кориума внутри корпуса реактора при тяжелой аварии с плавлением активной зоны.

Полностью результаты исследования изложены в 11 отчетах, перечисленных в Приложении 1 и приведенных в Приложении 3-8. Отдельные результаты исследования опубликованы в 8 статьях и докладах, перечисленных в Приложении 1. Промежуточные результаты работы по Проекту и ход выполнения матрицы экспериментов подробно обсуждались на совещаниях с коллабораторами и докладывались на заседаниях экспертной контактной группы (CEG-SAM) (см. Приложение 2).

## 5. Комментарии

Исследованные в проекте CORPHAD2 системы в основном относятся к составам кориума, образующимся при тяжелой аварии АЭС внутри корпуса реактора. Вместе с тем имеется большой объем малоисследованных систем, образующихся в процессе развития тяжелой аварии на внекорпусной стадии при взаимодействии расплава кориума с материалами бетонной шахты и жертвенными и конструкционными материалами ловушки расплава.

К таким малоисследованным системам относятся: CaO-UO<sub>2</sub>, CaO-FeO, SiO<sub>2</sub>-UO<sub>2</sub>, UO<sub>2</sub>-FeO-SiO<sub>2</sub>, UO<sub>2</sub>-FeO-CaO, ZrO<sub>2</sub>-FeO-SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>-FeO-CaO.

- Бинарные и тройные оксидные системы.
- Субокисленные металлооксидные системы U-Zr-Fe-O при различной концентрации компонентов.
- Сложные смеси, которые представляют прототипный внекорпусной кориум.

По рекомендации экспертной контактной группы по тяжелым авариям (CEG-SAM) для исследования этих систем подготовлено новое Предложение по проекту МНТЦ, которое одобрено Росатомом и принято МНТЦ для рассмотрения (Проект # 3813).

Приложение 1: Перечень опубликованных докладов и отчетов (с рефератами)

### II 1.1. Статьи, доклады

#### 1. CORPHAD and METCOR ISTC projects.

S.V. Bechta, V.B. Khabensky, V.S. Granovsky, E.V. Krushinov, S.A. Vitol, V.V. Gusarov, V.I. Almjashhev,

L.P. Mezentseva, Yu.B. Petrov, D.B. Lopukh, M.Fischer, D. Bottomley, W. Tromm, M. Barrachin, E. Altstadt,

P. Piluso, F. Fichot, S. Hellmann, F. Defoort.

The first European Review Meeting on Severe Accident Research (ERMSAR-2005), Aix-en-Provence, France, 14-16 November 2005, p.1-12.

Реферат:

Приведена матрица экспериментов проекта CORPHAD. Основная цель проекта состоит в экспериментальном исследовании следующих систем, важных для обоснования безопасности АЭС при тяжелых авариях: UO<sub>2</sub>-FeO, ZrO<sub>2</sub>-FeO, SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, UO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-FeO, UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-FeO<sub>y</sub>, U-O-Fe, Zr-O-Fe, U-O-Zr, U-Zr-Fe-O и сложной смеси внекорпусного кориума.

Для перечисленных систем определяются: координаты характеристических точек (эвтектики, перитектики и др.); линии ликвидус и солидус; пределы растворимости в твердой фазе, области купола расслаивания. Перечислены используемые классические методологии исследования и специально разработанные для расплава кориума.

#### 2. Фазовые и химические превращения в системе SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) при различных парциальных давлениях кислорода

Л.П. Мезенцева, В.Ф. Попова, В.И. Альмяшев, Н.А. Ломанова, В.Л. Уголков, С.В. Бешга, В.Б. Хабенский, В.В. Гусаров.

Ж. Неорганической химии, т. 51, № 1, 2006, с. 126-133.

Реферат:

Система  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{Fe}_3\text{O}_4)$  исследована на воздухе, в кислороде и инертной атмосфере. Определены температуры диссоциации оксидов железа, температуры начала плавления, полного расплавления сосуществующих фаз и расслаивания расплава в зависимости от парциального давления кислорода. Представлена схема фазовых и химических превращений в рассматриваемых системах.

### **3. Фазовые соотношения в системе $\text{ZrO}_2\text{-FeO}$ .**

С.В. Бешта, Е.В. Крушинов, В.И. Альмяшев, С.А. Витоль, Л.П. Мезенцева, Ю.Б. Петров, Д.Б. Лопух,  
В.Б. Хабенский, М. Баррачин, З. Хеллманн, В.В. Гусаров  
Ж. Неорганической химии, т. 51, № 1, 2006, с. 367-374.

Реферат:

Представлены результаты исследования системы  $\text{ZrO}_2\text{-FeO}$  в инертной атмосфере. Уточнено положение эвтектической точки, которая соответствует температуре  $1332\pm 5^\circ\text{C}$  и концентрации  $10.3\pm 0.6$  мол. %  $\text{ZrO}_2$ . Определены пределы растворимости оксида железа в диоксиде циркония в широком температурном интервале с учетом полиморфизма  $\text{ZrO}_2$ . Построена фазовая диаграмма системы.

### **4. Распределение компонентов между несмешивающимися расплавами в условиях неизотермичности системы.**

В.В. Гусаров, В.И. Альмяшев, В.Б. Хабенский, С.В. Бешта, В.С. Грановский.  
Ж. Физика и химия стекла, т. 32, № 6, 2006, с. 875-882.

Реферат:

На примере системы  $\text{U-Zr-O}$  проанализировано влияние перепада температур на границе контакта фаз на перераспределение компонентов между сосуществующими жидкими фазами. Показано, что в такой системе при рассматриваемых условиях возможно появление не описанных ранее динамических эффектов в пограничных областях сосуществующих фаз. Эти эффекты имеют большое практическое значение, например, для прогнозирования поведения системы при тяжелых авариях на АЭС.

### **5. Phase diagram of the $\text{ZrO}_2\text{-FeO}$ system.**

S.V. Bechta, E.V. Krushinov, V.I. Almjashhev, S.A. Vitol, L.P. Mezentseva, Yu.B. Petrov, D.B. Lopukh,  
V.B. Khabensky, M. Barrachin, S. Hellmann, K. Froment, M.Fischer, W. Tromm, D. Bottomley, F. Defoort,  
V.V. Gusarov.

J. of Nuclear Materials, 348, 2006, p. 114-121.

Реферат:

Представлены результаты исследования системы  $\text{ZrO}_2\text{-FeO}$  в инертной атмосфере. Уточнено положение эвтектической точки, которая соответствует температуре  $1332\pm 5^\circ\text{C}$  и концентрации  $10.3\pm 0.6$  мол. %  $\text{ZrO}_2$ . Определены пределы растворимости оксида железа в диоксиде циркония в широком температурном интервале с учетом полиморфизма  $\text{ZrO}_2$ . Построена фазовая диаграмма системы.

### **6. Phase diagrams of the $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{Fe}_3\text{O}_4)$ systems in different gas atmosphere.**

L.P. Mezentseva, V.P., Popova, V.I. Almjashhev, N.A. Lomanova, V.L. Vgolkov, S.V. Bechta, V.B. Khabensky, M. Barrachin, S. Hellmann, V.V. Gusarov.

J. Europ. Ceram Soc.

Реферат:

Приведены результаты исследования фазовых и химических превращений системы  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$  в нейтральной атмосфере и системы  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в воздушной и кислородной среде. Были построены фазовые диаграммы квази-бинарных систем. Диаграммы подобны из-за частичного превращения  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , но не идентичны.

#### **7. Фазовые превращения в бинарном разрезе системы $\text{UO}_2\text{-FeO-Fe}$ .**

С.В. Бешта, Е.В. Крушинов, В.И. Альмяшев, С.А. Витоль, Л.П. Мезенцева, Ю.Б. Петров, Д.Б. Лопух,  
Н.А. Ломанова, В.Б. Хабенский, M. Barrachin, S. Hellmann, K. Froment, M. Fisher, W. Tromm, D. Bottomley,  
В.В. Гусаров.

Ж. Радиохимия, 2007, т. 49, № 1, с. 20-24.

Реферат:

Исследованы фазовые превращения в оксидном бинарном разрезе системы  $\text{UO}_2\text{-FeO-Fe}$ . Определено значение температуры начала плавления компонентов в гетерогенной системе  $\text{UO}_2\text{-FeO}$ , соответствующее  $1335\pm 5^\circ\text{C}$ , и построена кривая плавкости данной системы. Определена предельная растворимость  $\text{FeO}$  в твердом растворе на основе диоксида урана, которая составляет  $\sim 17$  мол %  $\text{FeO}$ . Выявлены изменения структурных параметров кристаллов при образовании твердого раствора. Показано отсутствие растворимости  $\text{UO}_2$  в фазе на основе вюстита ( $\text{FeO}$ ).

#### **8. Phase diagram of the $\text{UO}_2\text{-FeO}_{1+x}$ system.**

S.V. Bechta, E.V. Krushinov, V.I. Almjashhev, S.A. Vitol, L.P. Mezentseva, Yu.B. Petrov, D.B. Lopukh,  
V.B. Khabensky, M. Barrachin, S. Hellmann, K. Froment, M.Fischer, W. Tromm, D. Bottomley, F. Defoort,  
V.V. Gusarov.

J. of Nuclear Materials, 362, 2006, p. 46-52

Реферат:

Представлены исследования фазовых отношений системы  $\text{UO}_2\text{-FeO}_{1+x}$  в инертной атмосфере. Определены координаты эвтектической точки, которые соответствуют температуре  $1335\pm 5^\circ\text{C}$  и концентрации  $\text{UO}_2$ - ( $4.0\pm 0.1$ ) мол.%. Максимальная растворимость  $\text{FeO}$  в  $\text{UO}_2$  при эвтектической температуре была оценена как  $(17.0\pm 0.1)$  мол.%. Были определены температуры ликвидус для широкого диапазона концентраций и построена фазовая диаграмма системы.

### **II 1.2. Отчеты**

1. CORPHAD/RCP-0401r.

#### **Исследование бинарных оксидных систем. Система $\text{UO}_2\text{-FeO}$ .**

Выполнено исследование системы  $\text{UO}_2\text{-FeO}$  в широком диапазоне концентрации компонентов. Определены состав и температура эвтектики.. Определена предельная растворимость  $\text{FeO}$  в кубическом  $\text{UO}_2$ .

2. CORPHAD/RCP-0402r.

#### **Исследование бинарных оксидных систем. Система $\text{ZrO}_2\text{-FeO}$ .**

Выполнено исследование системы  $\text{ZrO}_2\text{-FeO}$  в инертной атмосфере. По результатам 14 экспериментов построена квазибинарная фазовая диаграмма, которая определена как диаграмма с простой эвтектикой и

областью ограниченных твердых растворов FeO в двух модификациях ZrO<sub>2</sub>. Определены состав и температура эвтектики. Определены параметры предельных твердых растворов FeO в ZrO<sub>2</sub>.

3. CORPHAD/RCP-0403r.

**Исследование фазовых отношений в системе Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)-SiO<sub>2</sub> при различных парциальных давлениях кислорода.**

Представлены результаты исследования системы Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> на воздухе и кислороде и системы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> в инертной атмосфере.

Построены диаграммы плавкости этих систем в зависимости от парциального давления кислорода, определены положения эвтектик и областей ликвации.

4. CORPHAD/RCP-0602r.

**Исследование бинарных оксидных систем. Система UO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>.**

Отработана методика исследования системы UO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>. На основании проведенных экспериментов приближенно очерчена область расслаивания. По экспериментальным оценкам температура монотектики лежит в интервале 2000-2080°C, а критическая точка бинодали – выше 2400°C.

5. CORPHAD/RCP-0404r.

**Исследование тройных оксидных систем. Система UO<sub>2+x</sub>-ZrO<sub>2</sub>-FeO<sub>y</sub>.**

Представлены результаты экспериментального исследования системы UO<sub>2+x</sub>-ZrO<sub>2</sub>-FeO<sub>y</sub> в инертной атмосфере и на воздухе. Определены координаты эвтектической точки и предельная растворимость FeO в фазе твердого раствора.

6. CORPHAD/RCP-0601r.

**Исследование тройных металлооксидных систем. Система U-Fe-O.**

Определены температуры ликвидус и солидус для рекомендованного коллабораторами состава. Проведено сопоставление экспериментальных значений с расчетными по коду GEMINI с использованием базы данных NUCLEA. Определены составы сосуществующих жидкостей в куполе расслаивания.

7. CORPHAD/RCP-0603r.

**Исследование тройных металлооксидных систем. Система U-Zr-O.**

Определены температуры ликвидус и солидус для рекомендованного коллабораторами состава, которые сопоставлены с расчетными значениями, полученными по коду GEMINI с использованием базы данных NUCLEA. Экспериментально определены границы купола расслаивания, которые занимают меньшую область по сравнению с результатами термодинамического расчета. Показана работоспособность новой методики изучения коннод в куполе расслаивания при ИПХТ.

8. CORPHAD/RCP-0604r.

**Исследование тройных металлооксидных систем. Система Fe-Zr-O.**

Определены температуры ликвидус и солидус для рекомендованных коллабораторами составов, которые сопоставлены с результатами термодинамических расчетов. Зафиксировано расслаивание жидкости на окисленную и металлизированную части. Определены составы сосуществующих жидкостей. Получена обширная информация по характеру кристаллизации исследованных составов.

9. CORPHAD/RCP-0605r.



**Измерение температуры ликвидус многокомпонентной смеси кориума.**

Определены температуры ликвидус и солидус многокомпонентного прототипного кориума, образующего в реакторных условиях на внекорпусной стадии тяжелой аварии. Состав кориума рекомендован коллабораторами. Измеренные значения температур сопоставлены с расчетными значениями по коду GEMINI с использованием базы данных NUCLEA.

10. 1-1950.2-2004

**Годовой технический отчет по Проекту №1950.2-2003 (CORPHAD). Первый год.**

Приведены цели проекта и предполагаемые результаты. Обоснован научно-технический подход, примененный для выполнения Проекта. Изложены результаты исследования бинарных систем. В Приложении приведены отчеты: CORPHAD/RCP-0402г и CORPHAD/RCP-0403г.

11. 2-1950.2-2005

**Годовой технический отчет по Проекту №1950.2-2003 (CORPHAD). Второй год.**

Приведены цели проекта и предполагаемые результаты. Обоснован научно-технический подход, примененный для выполнения Проекта. Изложены результаты исследования за второй год работы над проектом по тройным оксидным и тройным металлооксидным системам. В Приложении приведен отчет CORPHAD/RCP-0404г.

Приложение 2: Перечень презентаций на конференциях и совещаниях (с рефератами)

**1. 2-е Совещание с коллабораторами по Проекту CORPHAD2, 17 сентября 2003 г, Санкт-Петербург, Россия.**

- 1.1. Ю.Б. Петров. Фрагменты фазовой диаграммы системы  $UO_2$ -FeO. Представлены результаты определения координаты эвтектической точки системы  $UO_2$ -FeO в инертной атмосфере. Температура эвтектики  $\sim 1342^\circ C$ , состав: 86.4 масс% FeO и 13.6 масс%  $UO_2$ . Определена предельная растворимость FeO в  $UO_2$  при температуре эвтектики.
  - 1.2. В.В. Гусаров. Фрагменты фазовой диаграммы системы  $ZrO_2$ -FeO. Представлены результаты определения состава и температуры эвтектики системы  $ZrO_2$ -FeO ( $T_{эвт}=1330^\circ C$ , состав – 83.3 масс% FeO и 16.7 масс%  $ZrO_2$ ). Определена предельная растворимость FeO в  $ZrO_2$ .
  - 1.3. А.В. Мерзляков. Первые результаты исследования системы U-Zr-O. В системе U-Zr-O определена температура ликвидус для двух составов:  
для состава масс%: 62 $UO_2$ -8.4 $ZrO_2$ -29.6Zr;  $T_{лиq}=2408^\circ C$   
для состава масс%: 54.5 $UO_2$ -14.5 $ZrO_2$ -31Zr;  $T_{лиq}=2373^\circ C$ .
  - 1.4. Л.П. Мезенцева. Фрагменты фазовых диаграмм  $Fe_2O_3(Fe_3O_4)$ - $SiO_2$ . Система  $Fe_2O_3(Fe_3O_4)$ - $SiO_2$  была исследована на воздухе и атмосфере кислорода. Система  $Fe_3O_4$ - $SiO_2$  была исследована в инертной атмосфере. Определены температура и составы эвтектики для двух указанных систем.
2. 4-е заседание экспертной группы CEG-SAM., 18-19 сентября

**2003г, Санкт-Петербург, Россия.**

С.В. Бешта, Статус проекта CORPHAD2.

Приведены результаты исследования систем  $UO_2$ -FeO,  $ZrO_2$ -FeO,  $Fe_2O_3(Fe_3O_4)$ - $SiO_2$ , U-Zr-O за 1 квартал работы по Проекту.

**3. 3-е совещание с коллабораторами по Проекту CORPHAD2, 9 февраля 2004 г, Париж, Франция.****3.1. В.В. Гусаров. Фазовая диаграмма системы  $ZrO_2$ -FeO.**

Определены 5 значений температур ликвидус методом ВПА ИПХТ для составов, масс%: 75%FeO – 25% $ZrO_2$ ; 65%FeO – 35% $ZrO_2$ ; 50%FeO – 50% $ZrO_2$ ; 40%FeO – 60% $ZrO_2$ ; 80%FeO – 20% $ZrO_2$ . Приведены результаты физико-химических анализов.

**3.2. Ю.Б. Петров. Фазовая диаграмма системы  $UO_2$ -FeO.**

Определены 7 значений температур ликвидус методом ВПА ИПХТ для составов, охватывающих широкую концентрационную область. Определена эвтектическая температура, которая равна 1340°C.

**3.3. А. Мерзляков. Первые результаты измерения температуры ликвидус системы U-Zr-O.**

Приведены результаты 5 экспериментов серии CD на установке «Тигель» и 2 экспериментов на установке «Расплав» по определению температур ликвидус и солидус.

**3.4. Л.П. Мезенцева. Фазовая диаграмма системы  $Fe_2O_3(Fe_3O_4)$ - $SiO_2$ .**

Приведены результаты по определению температур ликвидус и солидус методами ВПА в микропечи Галахова и ДТА в широком диапазоне концентраций компонентов.

**4. 5-е заседание экспертной группы SEG-SAM, 12 февраля 2004 г, Париж, Франция.**

С.В. Бешта. Результаты исследования по Проекту CORPHAD2 в период с сентября 2003 г по февраль 2004 г.

Приведены результаты исследований бинарных оксидных систем и тройных металлооксидных систем в двух первых кварталах работы по Проекту.

**5. 4-е совещание с коллабораторами по Проекту CORPHAD2, 14 сентября 2004 г, Димитровград, Россия.****5.1. Л.П. Мезенцева. Фазовая диаграмма системы  $UO_2$ -FeO.**

Приведены результаты исследования фазовой диаграммы  $UO_2$ -FeO. Определены температура и состав эвтектики. Определена температура ликвидус в широком концентрационном поле. Определена предельная растворимость FeO в  $UO_2$  при температуре 1342°C.

**5.2. Д.Б. Лопух. Фазовая диаграмма системы  $ZrO_2$ -FeO.**

Приведены результаты исследования фазовой диаграммы системы  $ZrO_2$ -FeO. Определено положение эвтектической точки. Определены температуры ликвидус тугоплавких составов. Определены параметры твердых растворов на основе  $ZrO_2$  (кубический и тетрагональный).

**5.3. С.В. Бешта. Промежуточные результаты по системам U-Zr-O, Fe-Zr-O и  $UO_{2+x}$ - $ZrO_2$ - $FeO_y$ .**

Выполнено определение положения эвтектической точки системы  $UO_{2+x}$ - $ZrO_2$ - $FeO_y$  для условий с низким кислородным потенциалом и для полностью окисленного кориума. Получены

- первые результаты по составам сосуществующих жидкостей в тройных металлооксидных системах в куполе расслаивания.
6. **6-е заседание экспертной группы CEG-SAM, 16 сентября 2004 г, Дмитровград, Россия.**  
С.В. Бешта. Статус проекта CORPHAD2.  
Приведены результаты исследования по Проекту CORPHAD2 за первый год работы.
  7. **7-е заседание экспертной группы CEG-SAM, 28 февраля-1 марта 2005 г, Кельн, Германия.**  
С.В. Бешта. Статус проекта CORPHAD2.  
Приведены результаты исследования по Проекту CORPHAD2 за полтора года работы.
  8. **5-е совещание с коллабораторами по Проекту CORPHAD2, 13 июля 2005 г, Санкт-Петербург, Россия.**
    - 8.1. С.В. Бешта. Прогресс в результатах Проекта CORPHAD2.  
Приведены результаты исследования за два года работы над Проектом CORPHAD2.
    - 8.2. В.В. Гусаров. Предложения по продлению Проекта с дополнительным финансированием.  
Обосновывается необходимость дальнейшего проведения исследований фазовых диаграмм для систем, не рассмотренных в проекте CORPHAD2. Особое внимание обращено на более глубокое исследование металлооксидных систем и систем, содержащих материалы внекорпусных конструкций.
  9. **8-е заседание экспертной группы CEG-SAM, 14-16 сентября 2005г, Подольск, Россия.**  
С.В. Бешта. Прогресс в результатах Проекта CORPHAD2.  
Приведены результаты исследования за два года работы над Проектом CORPHAD2.
  10. **6-е совещание с коллабораторами по Проекту CORPHAD2, 15 июня 2006 г, Санкт-Петербург, Россия.**
    - 10.1. В.И. Альмяшев. Прогресс в результатах систем U-Zr-O, U-O.  
Приведены промежуточные результаты исследования температур ликвидус и солидус сечений систем U-Zr-O и U-O. Экспериментальные значения сопоставлены с расчетом по коду GEMINI, и некоторыми результатами, полученными по программе COLOSS.
    - 10.2. Е.В. Крушинов. Прогресс в результатах систем Zr-Fe-O, U-Fe-O.  
Приведены промежуточные результаты исследования температур ликвидус и солидус нескольких сечений систем Zr-Fe-O, U-Fe-O. Экспериментальные значения сопоставлены с расчетом по коду GEMINI.
    - 10.3. Л.П. Мезенцева. Первые результаты для системы UO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>.  
Приведены первые опыты по отработке методики исследования фазовой диаграммы системы UO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> с использованием ВПА ИПХТ.
  11. **9-е заседание экспертной группы CEG-SAM, 7-9 марта 2006 г, Париж, Франция.**  
С.В. Бешта. Прогресс в результатах проекта МНТЦ CORPHAD2.  
Приведены результаты исследования за 2.5 года работы над Проектом CORPHAD2.

- 12. 10-е заседание экспертной группы CEG-SAM, 5-8 сентября 2006 г, Курчатов, Казахстан.**  
С.В. Бешта. Прогресс в результатах проекта МНТЦ CORPHAD2. Приведены результаты исследования за три года работы над Проектом CORPHAD2.
- 13. 7-е совещание с коллабораторами по Проекту CORPHAD2, 30 мая 2007 г, Санкт-Петербург, Россия.**
- 13.1. Е.В. Крушинов. Результаты исследования систем U-Zr-O, Zr-Fe-O.  
Приведены результаты исследования систем U-Zr-O и Zr-Fe-O, в том числе, в куполе расслаивания. Проведено сопоставление экспериментальных значений температур ликвидус и солидус с расчетными значениями по термодинамическому коду GEMINI.
- 13.2. С.Ю. Котова. Результаты исследования системы U-Fe-O  
Приведены результаты исследования сечений фазовой диаграммы системы U-Fe-O, в том числе, в куполе расслаивания. Проведено сопоставление экспериментальных значений температур ликвидус и солидус со значениями, определенными по термодинамическому коду GEMINI.
- 13.3. С.Ю. Котова. Результаты исследования многокомпонентной системы.  
Приведены результаты измерения температур ликвидус и солидус в многокомпонентной прототипной смеси кориума состава, масс%  $UO_2$ -54.2;  $SiO_2$ -13.7;  $Al_2O_3$ -1.3;  $CaO$ -3.8;  $FeO$ -7.6;  $Cr_2O_3$ -1.5. Приведено сопоставление с расчетными значениями, определенными по коду GEMINI.
- 13.4. Л.П. Мезенцева. Результаты исследования системы  $UO_2$ - $SiO_2$ .  
Приведены результаты исследования фазовой диаграммы системы  $UO_2$ - $SiO_2$ . Приблизительно очерчена область расслаивания. Температура монотектики лежит в интервале 2000-2080°C, критическая точка бинодали – выше 2400°C.

- Приложение 3: Исследование бинарных оксидных систем. Система  $UO_2$ - $SiO_2$ . Отчет # CORPHAD/RCP-0602г. [Приложение3\\_RCP-0602г.pdf](#)
- Приложение 4: Исследование тройных оксидных систем. Система  $UO_2$ - $ZrO_2$ - $FeO_y$ . Отчет # CORPHAD/RCP-0404г. [Приложение4\\_RCP-0404г.pdf](#)
- Приложение 5: Исследование тройных металлооксидных систем. Система Fe-Zr-O. Отчет # CORPHAD/RCP-0604г. [Приложение5\\_RCP-0604г.pdf](#)
- Приложение 6: Исследование тройных металлооксидных систем. Система U-Zr-O. Отчет # CORPHAD/RCP-0603г. [Приложение6\\_RCP-0603г.pdf](#)
- Приложение 7: Исследование тройных металлооксидных систем. Система U-Fe-O. Отчет # CORPHAD/RCP-0601г. [Приложение7\\_RCP-0601г.pdf](#)
- Приложение 8: Измерение температуры ликвидус многокомпонентной смеси кориума. Отчет # CORPHAD/RCP-0605г. [Приложение8\\_RCP-0605г.pdf](#)