

МИНИСТЕРСТВО ЭНЕРГЕТИКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН  
Республиканское государственное предприятие на праве хозяйственного ведения  
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЯДЕРНЫЙ ЦЕНТР РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН»  
Филиал «Институт атомной энергии»  
(Филиал ИАЭ РГП НЯЦ РК)

УДК 621.039.536:539.24:539.26

**Букина Ольга Сергеевна**

**МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ  
НА ОСНОВЕ ОКИСЛОВ УРАНА И ЦИРКОНИЯ**

Работа, представляемая на конференцию-конкурс НИОКР  
молодых ученых и специалистов  
Национального ядерного центра Республики Казахстан

(прикладные исследования)

Руководитель: Бакланова Ю.Ю.,  
начальник отдела материаловедческих испытаний,  
Филиал «Институт атомной энергии» РГП НЯЦ РК

г. Курчатов, 2020 г.

АВТОР

**Букина Ольга Сергеевна,**

Младший научный сотрудник лаборатории испытаний конструкционных и топливных материалов  
Филиала «Институт атомной энергии» РГП «НЯЦ РК»,

1988 года рождения.

образование высшее послевузовское

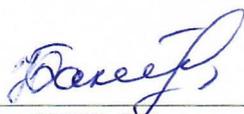
(окончила ВКГТУ им.Д. Серикбаева в 2011 г., специальность – Техническая физика,  
квалификация по диплому – бакалавр технической физики;

окончила магистратуру ВКГУ им. С. Аманжолова в 2013 г., специальность – Физика,  
квалификация по диплому – магистр естественных наук).

С 2017 года является аспирантом Алтайского государственного технического университета  
им. И.И. Ползунова по направлению «Технологии материалов»,  
код по специальности ВАК «05.16.09 Материаловедение»,  
работает в филиале «ИАЭ» РГП «НЯЦ РК» с марта 2016 г.,  
общий стаж работы 7,5 лет.

### СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Начальник отдела материаловедческих  
испытаний



Ю.Ю. Бакланова

подпись, дата

Начальник лаборатории испытаний  
конструкционных и топливных  
материалов



10.04.2020г.

И.М. Кукушкин

подпись, дата

Младший научный сотрудник  
лаборатории радиационного  
материаловедения



10.04.2020

Е.А. Кожаметов

подпись, дата

Младший научный сотрудник  
лаборатории испытаний конструкционных  
и топливных материалов



10.04.2020г.

А.Д. Гречаник

подпись, дата

БУКИНА О.С.  
МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ  
НА ОСНОВЕ ОКИСЛОВ УРАНА И ЦИРКОНИЯ

Работа, представляемая на конференцию-конкурс НИОКР молодых ученых и специалистов  
Национального ядерного центра Республики Казахстан  
от Филиала «ИАЭ» РГП «НЯЦ РК»

071100, г. Курчатов, ул. Красноармейская, 10,  
тел. (7-722-51) 94228, (9)2-40 (вн.)  
e-mail: [bukina@nnc.kz](mailto:bukina@nnc.kz)

РЕФЕРАТ

Конкурсная работа содержит 20 страниц, 4 иллюстрации, 2 таблицы, 13 источников.

ОКИСЛЫ УРАНА И ЦИРКОНИЯ, КОРИУМ, РАСПЛАВ АКТИВНОЙ ЗОНЫ, ВВЭР,  
РАСЧЕТНЫЙ КОД, ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

**Объект исследования:** образцы кориума, в составе которого возможно образование твердых растворов на основе диоксидов урана и циркония после высокотемпературного воздействия в условиях экспериментальных стендов «АНГАРА» и «ВЧГ-135».

**Цель работы:** выявление твердых растворов на основе диоксидов урана и циркония в фазовом составе кориума, полученного при различных температурах на экспериментальных стендах «АНГАРА» и «ВЧГ-135».

**Задачи работы** состояли в следующем:

1. применение методики комплексного исследования структурного состояния кориума, полученного при различных температурах на экспериментальных стендах «АНГАРА» и «ВЧГ-135»;
2. выявление присутствия твердых растворов на основе диоксидов урана и циркония в фазовом составе кориума;
3. разработка способов описания твердых растворов как компонентов фазового состава;
4. сравнение твердых растворов, обнаруженных в кориумах разных типов;
5. анализ и обобщение результатов.

**Актуальность проблемы** обусловлена необходимостью создания и совершенствования пассивной системы безопасности для АЭС. Для разработки эффективной системы защиты окружающей среды от последствий запроектной аварии на ядерно-энергетических установках (ЯЭУ) необходимо понимание физико-химических процессов, происходящих с расплавом топлива при этом. В частности, данные о состоянии расплава активной зоны (кориума) после высокотемпературного взаимодействия с конструкционными материалами ЯЭУ, позволят создать эффективное улавливающее устройство расплава.

**Новизна:** выявлено присутствие твердых растворов на основе окислов урана и циркония в составе прототипов кориума после высокотемпературного воздействия в условиях экспериментальных стендов «АНГАРА» и «ВЧГ-135». Предложен способ описания твердых растворов как компонентов фазового состава.

**Результаты работы:** проведена идентификация твердых растворов в структурах имеющихся кориумов, выполнена их характеристика и упорядочение для выявления особенностей присутствия и структуры.

**Практическая ценность:** проведено комплексное исследование кориума, полученного в результате физического моделирования процессов на экспериментальных стендах «АНГАРА» и «ВЧГ-135». Установлено наличие в составе кориума твердых растворов на основе диоксидов урана и циркония. Данные о свойствах кориума могут быть применены в качестве исходных данных для механистических, контейментных и специализированных расчетных кодов, моделирующих

аварии на АЭС. Результаты исследования включены в материалы отчета о НИР «Изучение свойств прототипа кориума различных составов» (шифр темы 02.02).

**Личный вклад автора:** формирование методики исследования твердых растворов на основе окислов урана и циркония, получение и обработка дифрактограмм, обработка, анализ и сопоставление результатов.

**Степень завершенности:** продолжено совершенствование методики рентгеноструктурных исследований материалов атомной энергетики, начатое автором несколько лет назад.

**Уровень конкурентоспособности:** принимая во внимание специфику топливных материалов, существует ограниченное число экспериментальных данных по кориуму и процессам его взаимодействия с различными материалами в мире. Исследованиями кориума, кроме группы специалистов филиала ИАЭ РГП НЯЦ РК, занимаются всего несколько групп ученых в мире (в России, Украине, Германии, Франции, Японии). Исследования процессов взаимодействия кориума с теплоносителем, материалом устройства приема расплава и корпусом реактора проводятся нами в сотрудничестве с иностранными, в частности, японскими компаниями (JAEA, Toshiba Corp., Marubeni US Ltd., NUPEC, JNC и др.). Исходя из этих фактов, можно признать высокий уровень конкурентоспособности работы.

**Публикации по теме исследования:**

1. Методика определения температуры плавления смеси компонентов материалов активной зоны / А.Д. Гречаник, И.М. Кукушкин, Р.К. Барбатенков // Тезисы докладов II Международного научного форума «Ядерная наука и технологии». – Алматы, 2019. – С. 142-143.
2. The choice of methods for obtaining corium / Ivan Kukushkin, Yuliya Baklanova, Olga Bukina, Roman Barbatenkov // Тезисы докладов VII Международной конференции «Nanomaterials and Advanced Energy Storage Systems». – Алматы, 2019. – С. 98.
3. Результаты крупномасштабного эксперимента, моделирующего взаимодействие расплава активной зоны водо-водяного реактора с конструкционными материалами / А.Д. Гречаник, М.К. Скаков, В.В. Бакланов, И.М. Кукушкин, Е.А. Кожахметов, А.А. Ситников // Тезисы докладов VIII Международной конференции «Семипалатинский испытательный полигон: наследие и перспективы развития научно-технического потенциала». – Курчатов, 2018. – С. 129-130.

## СОДЕРЖАНИЕ

СОДЕРЖАНИЕ .....	5
ВВЕДЕНИЕ .....	6
1 ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ .....	8
1.1 Условия проведения маломасштабных экспериментов .....	8
1.2 Прототип кориума, полученный в результате маломасштабных экспериментов .....	9
1.3 Условия проведения крупномасштабного эксперимента.....	9
1.4 Прототип кориума, полученного в результате крупномасштабного эксперимента.....	10
2 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ .....	10
2.1 Методика подготовки образцов для исследований.....	10
2.2 Методика получения, обработки и анализа дифрактограмм для фазового анализа.....	10
2.3 Методика электронно-микроскопических исследований .....	11
2.4 Методика определения плотности.....	12
3 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	12
3.1 Результаты исследований прототипа кориума маломасштабных экспериментов .....	12
3.1.1 Результаты исследований твердых растворов состава 1 .....	12
3.1.2 Результаты исследований твердых растворов состава 2 .....	13
3.1.3 Результаты исследований твердых растворов состава 3 .....	14
3.2 Результаты исследований твердых растворов, полученных в крупномасштабном эксперименте .....	14
4 АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	17
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	19
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	20

## ВВЕДЕНИЕ

Анализы безопасности играют важную роль на различных этапах жизненного цикла атомной электростанции (АЭС). Оценка безопасности проводится путем анализа переходных процессов при помощи компьютерных кодов и сравнения результатов с соответствующими приемочными критериями безопасности. Основным инструментом для прогнозирования результатов запроектных и тяжелых аварий являются тяжелоаварийные интегральные коды улучшенной оценки. Среди них наиболее известны и хорошо зарекомендовали себя зарубежные коды MELCOR, RELAP/SCDAP, ICARE и созданный в ИБРАЭ РАН код СОКРАТ [1]. Выбор названных кодов часто обусловлен возможностью моделирования полного спектра тяжелых аварий на всех этапах их протекания; наличием моделей, описывающих все важнейшие физические процессы; гибкостью их архитектуры и широким набором базовых компонентов, позволяющих моделировать как отдельные узлы, так и целые системы реакторной установки.

В активной зоне реактора при тяжелой аварии возможно протекание физических и химических процессов, которые не ограничиваются только гидродинамикой и теплопереносом. Для расчетных элементов активной зоны применимы модели физических процессов, важнейшие из которых плавление материалов и их перемещение с возможностью полного блокирования проходного сечения, реакции окисления стали и циркония, образование эвтектик, выход продуктов деления из топлива и их распространение в контуре охлаждения и за его пределами, разогрев и проплавление днища корпуса реактора.

Несмотря на кажущуюся проработанность и развитость математического моделирования, для расчетного моделирования необходимы входные наборы данных о реакторных установках, взаимодействиях и свойствах материалов, участвующих в физико-химических процессах активной зоны. Кроме того, интегральные коды обязательно должны проходить верификацию основных моделей на экспериментальном материале. Именно на этом этапе приходит понимание того, что все-таки невозможно обойтись без физического моделирования процессов.

В филиале ИАЭ РГП НЯЦ РК на экспериментальном стенде "АНГАРА" проводится физическое моделирование процессов, характерных для конечной стадии аварии водоохлаждаемого реактора, связанной с потерей теплоносителя (авария типа LOCA), в частности процессов, связанных с взаимодействием расплава активной зоны реактора (кориума) с теплоносителем (вода), бетонной ловушкой (модель бетонных конструкций реактора), кандидатными материалами для защиты ловушки, днищем силового корпуса реактора. При этом моделируются остаточное тепловыделение в топливе.

Исследования процессов взаимодействия конструкционных и топливных материалов энергетических реакторов проводятся для определения следующих параметров:

- эрозии материалов (корпуса реактора, бетонной ловушки, защитных материалов) под действием кориума различных составов;
- фрагментации модельного расплава активной зоны при застывании в различных условиях подачи теплоносителя или без него;
- парового взрыва при сбрасывании кориума в ловушку расплава, заполненную теплоносителем;
- степени растворения жертвенного материала в кориуме.

На базе отдела материаловедческих испытаний проводятся маломасштабные эксперименты на стенде «ВЧГ-135» по получению прототипов кориума различных составов, исследования физико-механических свойств, фазового и элементного состава образцов прототипа кориума, получаемого в процессе высокотемпературных экспериментов на экспериментальных стендах.

Кориумом называется смесь расплава оксидного топлива (диоксид урана) с конструкционными материалами активной зоны (диоксид циркония, цирконий, сталь и пр.) и продуктами их химической реакции с воздухом, водой и паром [2, 3, 4].

Исследования процессов взаимодействия кориума с теплоносителем, материалом устройства приема расплава и корпусом реактора проводятся в сотрудничестве с иностранными, в частности, японскими компаниями (JAEA, Toshiba Corp., Marubeni US Ltd., NUPEC, JNC и др.), где актуаль-

ность подобных исследований сильно возросла в связи с недавними событиями, произошедшими на японской АЭС «Fukushima-1».

Эксперименты по моделированию запроектных аварий с изменением состояния материалов, входящих в состав твэлов реакторов водо-водяного типа, и анализ литературных источников [2, 3, 4, 5] показали, что при высоких температурах ( $>1200$  °C) в парогазовой среде сплавы циркония переходят из металлического состояния в оксидное. Взаимодействие металлического циркония с диоксидом урана, в виде порошка или спеченной таблетки, приводит к активному процессу поглощения кислорода цирконием вплоть до образования стехиометрического диоксида циркония. Это позволяет использовать для изготовления имитаторов наряду с твэльными трубами в качестве конструкционных материалов, кроме металлического циркония, диоксид циркония, а при исследовании брать за основу систему  $ZrO_2+UO_2$ . При разрушении твэлов необходимо рассматривать взаимодействие систем  $Zr+UO_2$  и  $ZrO_2+UO_2$ . Хотя известны диаграммы состояний этих систем, эксперимент свидетельствует, что система тонко реагирует на влияние различных, даже незначительных на первый взгляд, факторов [6].

В системе оксидов урана и циркония отсутствуют химические соединения [6], расплав кристаллизуется с образованием простой эвтектической смеси оксидов и твердых растворов  $(U,Zr)O_{2\pm x}$ ,  $(Zr,U)O_2$ . Основными свойствами кориума, влияющими на безопасную эксплуатацию ядерного реактора, являются:

- теплофизические свойства расплава;
- структурно-фазовое состояние;
- плотность и пористость затвердевшего расплава;
- остаточное энерговыделение;
- элементный полуколичественный анализ.

В рамках данной работы рассмотрены процедуры исследования свойств имитатора расплава активной зоны водо-водяного энергетического реактора (ВВЭР), такие как структурно-фазовое состояние, плотность и пористость затвердевшего расплава, определен элементный состав. Процессы взаимодействия кориума с другими материалами выходят за рамки этой работы.

Для получения данных для фазового анализа (дифрактограмм) используется рентгеновский дифрактометр «Empyrean» фирмы Panalytical. Дифракционные методы исследования структуры вещества основаны на изучении углового распределения интенсивности рассеяния рентгеновского излучения исследуемым веществом. Угловое положение отражений (максимумов интенсивности) или линий, определяется симметрией решетки, а их интенсивность – базисом. Вид дифракционной картины определяется, в первую очередь, структурой вещества, а потом уже его химическим составом. Каждая фаза имеет свою кристаллическую решетку, а значит, характеризуется определенным набором межплоскостных расстояний [7].

SEM-EDS исследования выполняются с использованием растрового электронного микроскопа Tescan Vega 3 с приставкой энергодисперсионного микроанализа X-act от Oxford instruments. Получение изображений осуществляется при помощи детекторов обратно-отраженных и вторичных электронов. Ускоряющее напряжение для электронов составляло 20 кВ. Расстояние между исследуемой поверхностью и детекторами 15 мм. Количественный анализ производится с помощью программного обеспечения спектрометра безэталонным методом. Перед помещением в рабочую камеру микроскопа поверхность исследуемого образца напылялась углеродом для создания электропроводного слоя.

За основу метода нахождения плотности принято определение объема образца по весу (массе) вытесненной им воды (т.е. по закону Архимеда), для этого образец последовательно взвешивается в воздухе и в погруженном в воду состоянии. Для предотвращения попадания воды в поры, образец покрывают парафиновой оболочкой (метод взвешивания в воде также называют методом парафинирования).

В связи с большим объемом работ по исследованиям затвердевшего расплава в целом, и твердых растворов на основе оксидов урана и циркония, в частности, представляемая работа несет значительную практическую ценность.

## ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

### 1 ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

В настоящей работе рассматривается несколько типов кориума, полученных на разных установках:

- кориум, полученный в результате крупномасштабного эксперимента на стенде «ЛАВА-Б»;
- кориум, полученный в результате маломасштабных экспериментов на стенде «ВЧГ-135».

На основе ранее анализа литературы [6, 8, 9] и проведенных исследований [2, 3, 4] было установлено, что тетрагональный  $ZrO_2$  растворяется в  $UO_2$  с образованием твердого раствора при температурах до  $1700^\circ C$ . С повышением температуры до  $1920^\circ C$  растворимость  $ZrO_2$  повышается примерно до 40 мол.%. Причины кристаллизации твердых растворов в тех или иных составах и конфигурациях составов разнообразны, зависят как от присутствия отдельных компонентов в составе кориума, так и от их взаимного расположения, длительности и температуры и степени завершенности взаимодействия, характера и скорости процесса кристаллизации.

В работе [6] исследовались чистые материалы для плавления, без посторонних добавок. Авторы указывают, что расплав кристаллизуется с образованием простой эвтектической смеси оксидов и твердых растворов  $(U,Zr)O_{2+x}$ ,  $(Zr,U)O_2$ .

Признаками твердых растворов являются:

1. Зависимость параметров решетки от состава и, как следствие, отклонение их дифракционных линий от положений, соответствующих линиям опорных фаз чистых оксидов.
2. Наличие области гомогенности твердых растворов, приводящее в определенных условиях к кристаллизации твердых растворов разного состава в пределах слитка или локального объема затвердевшей композиции кориума. Результатом является формирование сложных уширенных профилей пиков, соответствующих твердым растворам на дифрактограммах.

Выбор кориумов для исследования обусловлен принципом схожести по составу шихты и максимальное приближение по температурам. Для исследования твердых растворов в чистом виде был выбран один из типов кориума, полученного в маломасштабном эксперименте. Каждый следующий кориум маломасштабного эксперимента все больше приближался к кориуму крупномасштабного эксперимента (по уровню температуры и составу шихты).

#### 1.1 Условия проведения маломасштабных экспериментов

Эксперименты, в результате которых были получены твердые эвтектические растворы, проводились на стенде «ВЧГ-135». Для исследования было взято три вида кориума, отличающихся составом шихты и полученных при разных условиях:

1. Состав шихты 1: 53,0 %  $UO_2$  + 23,5 %  $ZrO_2$  + 23,5 % Zr. Нагрев шихты до температуры  $1200^\circ C$  осуществлялся со средней скоростью  $40^\circ C/мин$ , а затем до  $2100^\circ C$  – со скоростью  $20^\circ C/мин$ . При достижении температуры  $2100^\circ C$  температурная полка выдерживалась в течение 60 мин, затем сборка охлаждалась до комнатной температуры.

2. Состав шихты 2: 48,8 %  $UO_2$  + 21,7 %  $ZrO_2$  + 21,7 % Zr + 7,9 % ( $Al_2O_3$  + CaO +  $SiO_2$  +  $Nb_2O_5$  +  $Y_2O_3$ ). Процедура нагрева такая же, как для шихты 1. Максимальная температура эксперимента -  $2100^\circ C$ .

3. Состав шихты 3: 50,6 %  $UO_2$  + 22,5 %  $ZrO_2$  + 22,5 % Zr + 4,5 % ( $Al_2O_3$  + CaO +  $SiO_2$  +  $Nb_2O_5$  +  $Y_2O_3$ ). Нагрев до максимальной температуры  $2550^\circ C$  в четыре этапа. На первом этапе нагрев осуществлялся ступенчато до уровней температуры  $1200^\circ C$ ,  $1650^\circ C$  и  $2000^\circ C$  со средней скоростью около  $50^\circ C/мин$ . По достижению уровня температуры выполнялась стабилизация температуры на этом уровне для сверки показаний температурных датчиков. После этого шихта охлаждалась и нагревалась до  $2500^\circ C$  со средней скоростью  $20^\circ C/мин$ . На втором, третьем и четвертом этапе были выполнены последовательно охлаждение, нагрев и охлаждение сборки в диапазонах температур  $2100-2300^\circ C$  и  $1300-1700^\circ C$  со средними темпами нагрева/охлаждения в этих диапазонах около  $20-30^\circ C/мин$ .

В качестве компонент исследуемой композиции материалов использовались:

UO<sub>2</sub> – раздробленные таблетки обедненной двуокиси урана (примерные размеры частиц от 100 мкм до 800 мкм).

ZrO<sub>2</sub> – порошок оксида циркония марки ЦРО-1 (массовая доля суммы двуокисей циркония и гафния, не менее 99,4 %).

Zr – фрагменты трубки ТВЭЛов из сплава Э110 и стружка из стержней чистого (йодидного) циркония (минимальное содержание циркония 99,75 % масс.) в массовом соотношении  $m(\text{Zr})/m(\text{Э110}) \approx 2,8$ . Аналогичное соотношение этих компонентов было использовано при загрузке шихты крупномасштабного эксперимента на «Лава-Б».

CaO - порошок оксида кальция (менее 50 мкм), химически чистый;

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - порошок оксида алюминия (менее 50 мкм), химически чистый;

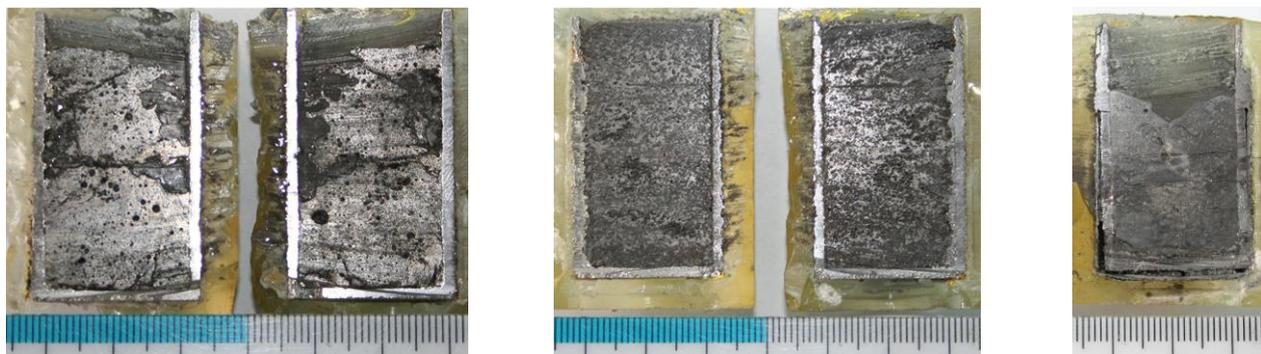
SiO<sub>2</sub> - порошок оксида кремния (менее 50 мкм), химически чистый;

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - порошок оксида ниобия (менее 50 мкм), химически чистый;

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - порошок оксида иттрия (менее 50 мкм), химически чистый.

## 1.2 Прототип кориума, полученный в результате маломасштабных экспериментов

После экспериментов, вольфрамовые тигли с композициями кориума были зафиксированы в обойме эпоксидным компаундом и разрезаны в диаметральном сечении. Изображение поперечного сечения слитков представлено на рисунке 1.



а) Состав шихты 1

б) Состав шихты 2

в) Состав шихты 3

Рисунок 1 – Поперечное сечение вольфрамовых тиглей с составами шихты 1, 2 и 3 после разреза в диаметральном сечении (маломасштабные эксперименты)

## 1.3 Условия проведения крупномасштабного эксперимента

Эксперимент проводился на стенде «ЛАВА-Б» для верификации созданной расчетной модели взаимодействия расплава кориума с данным материалом.

Материалы шихты загружались в графитовый тигель электроплавильной печи (ЭПП) в экспериментальной кассете, которая состояла из 33,0 кг таблеток диоксида урана, 3,0 кг порошка диоксида циркония и 15,0 кг стержней и пластин металлического циркония. Общая масса шихты составляла 51,0 кг. Температура нагрева шихты ~2500°C. Полученный в ЭПП расплав, состоящий из диоксида урана (55%), диоксида циркония (5%) и металлического циркония (25%), в ходе проведения эксперимента сливается в ловушку расплава, где находится стальной вкладыш (15%). Масса стального вкладыша (12X18Н10Т) в ловушке составляла 9,0 кг. После слива расплава в ловушку происходили процессы взаимодействия расплава кориума со сталью, бетоном, донными блоками из жаропрочного материала на основе диоксида циркония. После слива расплава был включен индуктор устройства приема расплава (УПР) и взаимодействие происходило в условиях индукционного разогрева расплава. Спустя 40 минут после слива, на расплав была подана вода. Через 6,5 минут после начала подачи воды эксперимент был прекращен досрочно [10].

Для выполнения постэкспериментальных исследований проведен отбор материалов, располагавшихся на бетонных поверхностях и в объеме ловушки, положение бетонной вставки с кори-

умом было зафиксировано с помощью расплава серы, затем ловушка была разрезана в диаметральной плоскости на разрезном станке с твердосплавными режущими насадками.

#### 1.4 Прототип кориума, полученного в результате крупномасштабного эксперимента

Состояние слитка кориума в сечении свидетельствует о наличии областей с прочной структурой, окруженных материалом кориума рыхлой фракции. Для исследования фазового состава кориума был выполнен отбор материала в областях с различной структурой, как показано на поперечном сечении расплава (рисунок 2).

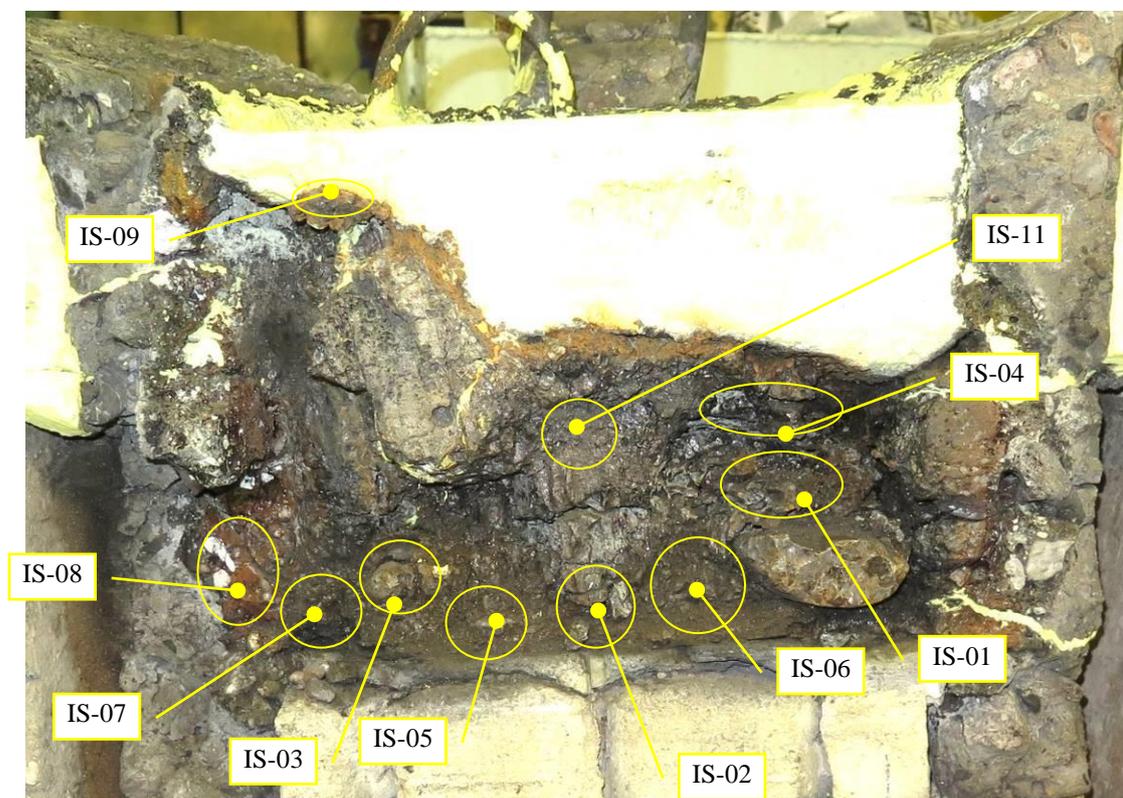


Рисунок 2 - Схема расположения областей отбора образцов

## 2 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Методика подготовки образцов для исследований

Фазовый анализ классически выполняется на порошковых образцах материалов. Анализ дифрактограмм от порошковых образцов позволяет выявить линии, соответствующие карточкам баз данных, сделать оценку количественного содержания и пр. Образцы для фазового анализа изготавливались путем измельчения части материала слитков (1/4 слитка) до размера частиц 50 мкм. Полученный порошковый материал запрессовывался в кювету и проводилось рентгенографирование.

Для электронно-микроскопических исследований были подготовлены металлографические шлифы на срезе одной из половин тигля. Подготовка металлографических шлифов проводилась на шлифовально-полировальном станке Allied TwinPrep 5™ и включала в себя: 1) последовательное шлифование на наждачной бумаге зернистостью: 180, 320, 600, 1000, 1500; 2) последовательная полировка на сукне с применением алмазных суспензий с размерами абразивных частиц: 6, 3, 1 мкм. После каждой стадии шлифовки и полировки образцы промывались в ультразвуковой ванне, для удаления абразивных частиц и связующего алмазной пасты.

Измерения плотности проводились на частях материалов слитков (1/4 слитка), предварительно образцы для измерения плотности были покрыты парафиновой оболочкой.

### 2.2 Методика получения, обработки и анализа дифрактограмм для фазового анализа

Дифрактограммы были получены на дифрактометре EMPYREAN при помощи детектора PIXcellD, работающего в режиме сканирующего линейного детектора (scanning line detector). Излучение рентгеновской трубки: Cu K $\alpha$ ; напряжение и ток: 45 kV, 40 mA. Использовалась фиксированная щель дивергенции с угловым расхождением 1°, антирассеивающая щель 2°, размер маски падающего пучка – 20 (обеспечивает ширину падающего пучка 19,9 мм).

Время экспозиции (время на шаг) при съемках составляло 91,8 с, размер шага сканирования – 0,026 °2 $\theta$ , исследуемый угловой диапазон – 5-153 °2 $\theta$ .

В область рентгенографирования попадала вся поверхность порошкового образца.

Обработка дифрактограмм проводилась посредством программы для обработки и поиска “HighScore”. Процедура обработки дифрактограмм следующие: 1) отделение и удаление линий, соответствующих излучению K $\alpha_2$ ; 2) определение фона; 3) поиск пиков; 4) подгонка расчетного профиля по всему диапазону углов дифрактограммы с шагом ~ 30 °2 $\theta$ , без ограничения диапазона интенсивностей (по максимальной интенсивности выбранного диапазона); 5) анализ и сопоставление пиков дифрактограмм с эталонными карточками доступных баз данных.

Подгонка профиля приводит к формированию уточненных числовых значений параметров пиков, необходимых для определения фазового состава, анализа структурного состояния (т.н. рассчитанных параметров).

Для идентификации фазового состава использовалась база данных Crystallography Open Database [11] и база данных PDF-2 [12].

На начальном этапе анализа и сопоставления пиков эталонным карточкам проводился подбору карточек с ограничением химического состава. Ограничение химического состава вводилось на основании информации о загрузке шихты в тигель. Сложность при идентификации фазового состава состояла в том, что в используемых базах данных отсутствовали подходящие по составу фазы, соответствующие пикам высокой интенсивности, имеющимся на дифрактограммах большинства образцов. Характер расположения этих пиков на дифрактограммах позволял предположить их принадлежность к твердым растворам на основе определенных кристаллических решеток. Следующим этапом анализа и сопоставления был подбор подходящих карточек в базах данных без привязки к элементному составу. Основным критерием при таком подборе было максимальное соответствие угловых положений линий, указанных в карточке базы данных, пикам на дифрактограммы.

Фазы, принятые для идентификации состава разделены (условно) на мажорные и минорные. Мажорные фазы имеют высокие интенсивности, оценку соответствия и количественного содержания. Минорные фазы имеют низкие интенсивности на дифрактограмме, невысокие оценки соответствия.

### 2.3 Методика электронно-микроскопических исследований

SEM-EDS исследования выполнялись на растровом электронном микроскопе Tescan Vega 3 с приставкой энергодисперсионного микроанализа X-act от Oxford instruments. Изображения были получены при помощи детекторов обратно-отраженных и вторичных электронов. Ускоряющее напряжение для электронов составляло 20 кВ. Расстояние между исследуемой поверхностью и детекторами равнялось 15 мм. Количественный анализ производился с помощью программного обеспечения спектрометра безэталонным методом. Перед помещением в рабочую камеру микроскопа поверхность исследуемого образца напылялась углеродом для создания электропроводного слоя.

На сечениях тиглей из маломасштабных экспериментов для анализа выбрали 3-4 участка исследуемых композиций материалов, расположенные на различной высоте в сечении тигля. С каждого участка получено изображение области во вторичных (SE) и отраженных (BSE) электронах при увеличении  $\times 73$  (размер области 3.77 $\times$ 3.77 мм $\times$ мм), сканирование энергодисперсионного спектра (EDS) области. Затем в пределах этой области выбиралась область с характерной для всего участка микроструктурой, производилась запись BE и SE изображений области при большем увеличении ( $\times 1000$ ), сканирование EDS спектра и картирование распределения спектра в области.

## 2.4 Методика определения плотности

За основу метода принято определение объема образца по весу (массе) вытесненной им воды (т.е. по закону Архимеда), для чего последовательно взвешивают его в воздухе и в погруженном в воду состоянии. Для предотвращения попадания воды в поры, образец покрывают парафиновой оболочкой (поэтому метод взвешивания в воде также называют методом парафинирования).

Последовательность действий для определения плотности кориума:

- образец кориума покрывался парафиновой оболочкой путем погружения его на 2-3 секунды каждой стороной в парафин, нагретый до температуры 57-60 °С (пузырьки воздуха, обнаруженные в застывшей парафиновой оболочке, удалялись);

- охлажденный парафинированный образец вторично взвешивался -  $m_2$ .

Масса парафина  $m_3$ , покрывающего образец, определялась по формуле:

$$m_3 = m_2 - m_1 \quad (1)$$

Затем парафинированный образец взвешивался на весах, оборудованных специальным приспособлением для гидростатического взвешивания.

Образец вынимался из воды, промокался фильтровальной бумагой и взвешивался на воздухе (массу  $m_2$ ) для проверки герметичности оболочки. Если полученная масса увеличилась более чем на 0,02 г по сравнению с  $m_2$ , образец повторно покрывался парафином.

По полученным результатам измерений ( $m_1, m_2, m_3, m_4$ ) плотность кориума вычислялась следующим образом:

- объем парафина, которым покрыт образец:

$$V_1 = \frac{m_3}{\rho_p} = \frac{m_2 - m_1}{\rho_p} \quad (2)$$

где  $\rho_p$  – плотность парафина. Для определения плотности используемого парафина из него был изготовлен образец правильной формы – цилиндр. Плотность парафина составила  $\rho_p = 0,8559 \pm 0,0005$  г/см<sup>3</sup>

- объем образца с парафином:

$$V_2 = \frac{m_2 - m_4}{\rho_w} \quad (3)$$

где  $\rho_w$  - плотность воды при температуре испытаний, допускается принималась равной  $\rho_w = 0,9982$  г/см<sup>3</sup>;

- объем образца без парафина:

$$V_3 = V_2 - V_1 \quad (4)$$

- искомая плотность образцов кориума:

$$\rho = \frac{m_1}{V_3} \quad (5)$$

Проводилась оценка погрешности прямых и косвенных измерений.

## 3 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

### 3.1 Результаты исследований прототипа кориума маломасштабных экспериментов

#### 3.1.1 Результаты исследований твердых растворов состава 1

Структура прототипа кориума состава 1 по результатам SEM-EDS анализа такова, что можно утверждать о расплавлении большей части материалов, помещенных в тигель.

Зерна диоксида урана с угловатыми очертаниями (приближенные к исходной форме частиц), присутствуют только в верхней части образца. Степень оплавления зерен диоксида урана увеличивается от верхней части образца к нижней. Периферийные области данных частиц оплавлены, очертания частиц размыты. Также от верхней части к нижней в структуре образца увеличивается концентрация твердых растворов оксидов урана и циркония.

Плотность композиции в верхней части тигля составила  $7,221 \pm 0,017$  г/см<sup>3</sup>, в нижней части тигля  $7,555 \pm 0,015$  г/см<sup>3</sup>.

Основой фазового состава образцов состава 1, являются фазы диоксида урана, оксида циркония и твердые растворы типа  $(U, Zr, \dots)O_{2+x}$ . В качестве фаз с малой интенсивностью пиков подобраны соответствия из кандидатных фаз: твердый раствор с отличающимися параметрами решетки и  $\alpha$ -уран.

Пик максимальной интенсивности принадлежит фазе оксида циркония  $Zr_3O^1$  гексагональной сингонии, пространственная группа  $R\bar{6}322$  (182) [13]. В описании наиболее подходящей карточки дифрактометрических данных, указаны параметры решетки этой фазы  $a = b = 0,563$  нм,  $c = 0,520$  нм, расчетная плотность  $6,74$  г/см<sup>3</sup>. Сравнение высотных интенсивностей показывает, что содержание этой фазы растет от верхней области слитка, к нижней области (максимальное содержание в нижней области, минимальное – в верхней). На дифрактограмме, снятой с верхней области слитка, наблюдается смещения пиков этой фазы на  $0,03$ - $0,04^\circ 2\theta$ . Это говорит об изменениях параметров решетки в отличие от указанных в карточке дифрактометрических данных кубической двуокиси урана.

Фазы, соответствующие твердым растворам типа  $(U, Zr, \dots)O_{2+x}$ , имеют следующие характеристики: кубическая сингония, пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ , параметры решетки варьируются в пределах от  $0,523$  нм до  $0,535$  нм. Приведены предельные значения параметров решетки, так как обособить и выделить один твердый раствор не представляется возможным в связи с уширением линий и размытостью пиков. Кроме того, на дифрактограммах ряда твердых растворов наблюдается последовательное взаимное смещение положения пиков в область малых углов от материала верхней области до нижней области слитка. Максимально смещены пики, относящиеся к дифрактограмме нижней части слитка (на  $0,15^\circ 2\theta$ ). Оценка количественного содержания фаз твердых растворов приводит к значениям  $25$ - $35$  масс.%.

Фаза диоксида урана  $UO_2$  уверенно идентифицируется в составе, она характеризуется кристаллической решеткой кубической сингонии, пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ , параметр решетки  $0,547$  нм. Количественное содержание фазы в составе на уровне  $5$ - $15$  масс.%.

Пики малой интенсивности проидентифицированы карточкой  $\alpha$ -урана, орторомбическая сингония, пространственная группа  $Cmcm$ , параметры решетки  $a = 0,291$  нм,  $b = 0,584$  нм,  $c = 0,505$  нм.

### 3.1.2 Результаты исследований твердых растворов состава 2

Структура верхней части образца слитка 2 по результатам SEM-EDS анализа не имеет значительных отличий от средней и нижней частей. Значительных отличий в элементном составе по высоте образца не наблюдается. Как в верхней, так и в нижней частях образца имеются зерна диоксида урана, сохранившие угловатые очертания. Степень оплавления зерен диоксида урана увеличивается от верхней части образца к нижней. В приповерхностной области оплавленных зерен диоксида урана образовались поры. Основными структурными составляющими помимо зерен диоксида урана являются твердые растворы оксидов урана и циркония и металлические фазы на основе циркония.

Кальций, главным образом, равномерно распределен в твердом растворе оксидов урана и циркония. Алюминий и кремний содержатся, в основном, в фазе на основе циркония, но распределение этих элементов в циркониевой фазе не равномерно.

Плотность материала композиции в верхней части тигля составила  $6,037 \pm 0,013$  г/см<sup>3</sup>,  $5,702 \pm 0,012$  г/см<sup>3</sup> в нижней части тигля  $5,641 \pm 0,011$  г/см<sup>3</sup>,  $4,837 \pm 0,010$  г/см<sup>3</sup>.

Основой фазового состава материала слитка 2 является фаза твердого раствора на основе оксидов урана и циркония (пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ ), параметры решетки варьируются от  $0,519$  нм до  $0,532$  нм.

Достаточно точно идентифицируются в составе фазы диоксида урана  $UO_2$  и оксида циркония  $Zr_3O$ .

Фаза диоксида урана имеет максимальную интенсивность на дифрактограммах, снятых от порошков, соответствующих средним областям слитка, минимальная высотная интенсивность

<sup>1</sup> По данным [13] фаза типа  $ZrO_y$  подобна фазе на основе ( $\alpha$ -Zr).

этой фазы в верхней области слитка. Количественная оценка среднего содержания этой фазы около 10-15 масс. %.

Фаза оксида циркония  $Zr_3O$  имеет максимальные интенсивности на дифрактограммах, снятых из верхней и нижней частей слитка. Среднее содержание этой фазы около 10 масс. %.

Пики малой интенсивности хорошо описываются карточкой дифрактометрических данных, соответствующей фазе  $\alpha$ -урана, орторомбическая сингония, пространственная группа  $Cmcm$ , параметры решетки  $a = 0,287$  нм,  $b = 0,587$  нм,  $c = 0,496$  нм.

После обработки дифрактограмм, остались неидентифицированными некоторые пики, относительная интенсивность которых  $< 30\%$ . Среди кандидатных фаз, имеющих близкое соответствие с линиями дополнительной фазы, имеются интерметаллические соединения вида  $Si_xZr_y$ ,  $Al_xZr_y$ .

### 3.1.3 Результаты исследований твердых растворов состава 3

В образце слитка 3 прототипа кориума структура верхней и нижней части слитка схожа. Основными элементами структуры являются округлой формы включения, состоящие преимущественно из циркония размером до 200 мкм, в составе данных включений присутствуют также уран, алюминий и кремний. Пространство между включениями заполнено твердым раствором оксидов циркония и урана. Кальцийсодержащие включения - включения вытянутой формы с округлыми очертаниями, обладающие пористой структурой.

Центральная часть образца – металлический слиток, элементный состав которого схож с элементным составом округлых включений: основной составляющей является цирконий, также присутствуют уран, алюминий, кремний и вольфрам. Уран и вольфрам в данном слитке представлены в виде отдельных включений, включения урана имеют вытянутую форму.

Плотность материала композиции в верхней части тигля составила  $7,204 \pm 0,015$  г/см<sup>3</sup>, в нижней части тигля  $7,228 \pm 0,015$  г/см<sup>3</sup>.

Основой фазового состава образцов слитка 3 является набор твердых растворов  $(Zr,U,...)O_{2+x}$ , кубической сингонии, пространственная группа  $Fm-3m$ . Твердые растворы различаются между собой параметрами решетки. Параметры решетки варьируются от 0,523 нм до 0,530 нм. Пики фаз, отвечающих за твердые растворы, имеют максимальную интенсивность (и, как следствие, максимальное количественное содержание) в образце из верхней части слитка. Интенсивность пиков твердых растворов на дифрактограмме средней части слитка, понижается примерно на 10-15 %.

В качестве фаз с меньшим содержанием, идентифицированы в составе:

- оксид циркония ( $Zr_3O$ ), гексагональной сингонии, пространственная группа  $R\bar{6}322$  (182). В описании наиболее подходящей карточки дифрактометрических данных, указаны параметры решетки этой фазы  $a = b = 0,563$  нм,  $c = 0,520$  нм, расчетная плотность  $6,74$  г/см<sup>3</sup>. Количество этой фазы максимально в образце средней части слитка (по результатам сравнения высотных интенсивностей пиков);

-  $\alpha$ -уран, орторомбическая сингония, пространственная группа  $Cmcm$  (63), пики этой фазы имеют низкую интенсивность. Параметры решетки  $a = 0,287$  нм,  $b = 0,587$  нм,  $c = 0,496$  нм. Сравнение трех образцов материала, показывает, что в верхней части слитка содержание  $\alpha$ -урана около 5%, в средней и нижней частях слитка – около 7-8%;

- твердый раствор  $(Zr,U,...)O_2$ , решетка кубической сингонии, пространственная группа  $Fm-3m$ , параметры решетки 0,538 нм. Пики этой фазы имеют низкие интенсивности, их оценка их количественного содержания на уровне 5%.

### 3.2 Результаты исследований твердых растворов, полученных в крупномасштабном эксперименте

Произведено разделение частиц слитка в соответствии со схемой отбора образцов. Внешний вид частиц отобранных материалов представлен на рисунке 3. Результаты элементного и фазового анализа образцов слитка кориума представлены в таблице 1.

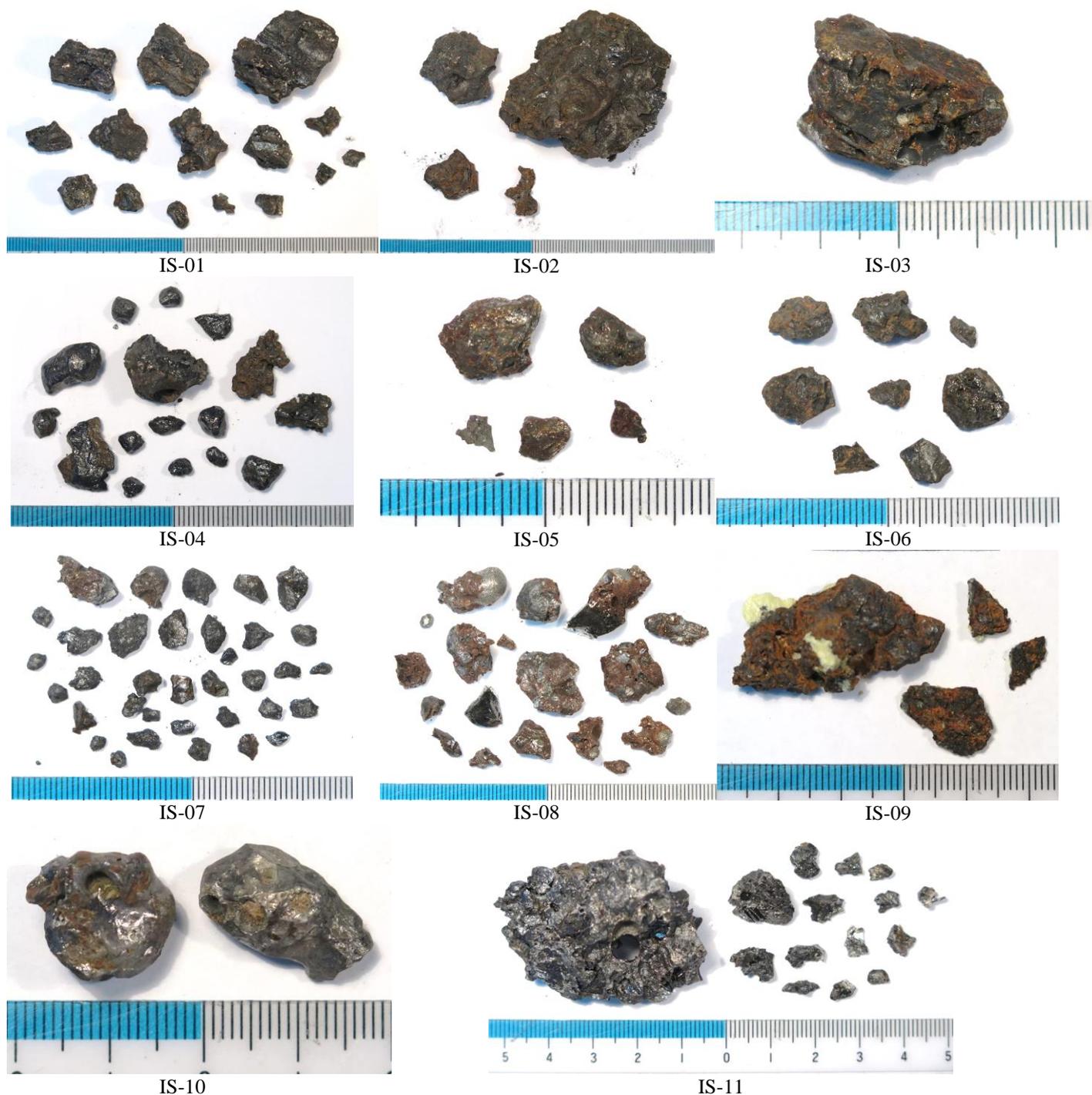


Рисунок 3 - Вид образцов материала слитка, отобранных для проведения элементного и фазового анализа

Во всех образцах слитка присутствуют компоненты бетона (Al, Si). Наибольшая концентрация этих элементов в образцах, отобранных вблизи бетонной стенки. Во всех образцах также присутствуют компоненты нержавеющей стали. Наибольшая концентрация этих элементов в образцах, отобранных из нижней части ловушки: над огнеупорными блоками.

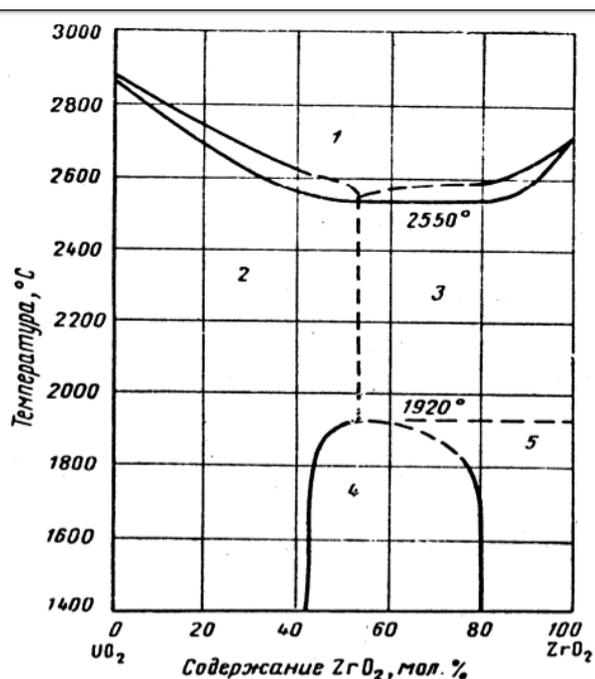
Таблица 1 - Результаты элементного анализа прототипа кориума после крупномасштабного эксперимента. Содержание элементов в материале (в масс. %)

Образец	Основной элементный состав, % вес.					Фазовый состав	
	U	Zr	Fe, Cr, Ni, Mn, Ti	Si, Al, Ca, Na, Mg	O	Мажорные фазы	Минорные фазы
IS-01	49,1	18,4	15,8	1,4	14,5	(Fe,Cr, ...) <sub>2</sub> Zr (P63/mmc; a = 0,499 нм, c = 0,816 нм); (U, Zr,...)O <sub>2±x</sub> (Fm-3m, 0,538 нм); (U, Zr,...)O <sub>2±x</sub> (Fm-3m, 0,541÷0,546 нм); (Zr, U, ...)O <sub>2±x</sub> (Fm-3m, 0,533 нм)	ZrC (Fm-3m, 0,467 нм); (Fe,Cr, ...) <sub>2</sub> Zr (P63/mmc; a = 0,501 нм, c = 0,819 нм); (Fe,Cr, ...) <sub>2</sub> (U, Zr, ...) (Fd-3m, 0,707 нм)
IS-02	40,5	22,9	18,3	1,5	16,0	(Fe,Cr, ...) <sub>2</sub> Zr (P63/mmc; a = 0,499 нм, c = 0,816 нм); (Zr,U,...)O <sub>2±x</sub> (Fm-3m, 0,529 нм)	ZrC (Fm-3m, 0,467 нм); UO <sub>2</sub> (Fm-3m, 0,547 нм); (Fe,Cr, ...) <sub>2</sub> (U, Zr, ...) (Fd-3m, 0,705 нм)
IS-03	23,7	23,3	41,9	2,6	7,0	(Fe,Cr, ...) <sub>2</sub> (U, Zr,...) (Fd-3m, 0,704 нм); (Fe,Cr, ...) <sub>2</sub> Zr (P63/mmc; a = b = 0,499 нм, c = 0,816 нм)	ZrC (Fm-3m, 0,467 нм); UO <sub>2</sub> (Fm-3m, 0,547 нм); (U, Zr,...)O <sub>2±x</sub> (Fm-3m, 0,530 нм); Ni <sub>2</sub> SnTi (Fm-3m, 0,610 нм)
IS-04	46,8	23,7	9,5	1,1	18,1	(Zr,U,...)O <sub>2±x</sub> (Fm-3m, 0,529 нм); (Fe,Cr, ...) <sub>2</sub> Zr (P63/mmc; a = 0,499 нм, c = 0,816 нм)	(Fe,Cr, ...) <sub>2</sub> (U, Zr, ...) (Fd-3m, 0,706 нм); ZrC (Fm-3m, 0,467 нм); UO <sub>2</sub> (Fm-3m, 0,547 нм)
IS-05	30,3	20,8	35,7	2,1	9,7	(Fe,Cr, ...) <sub>2</sub> Zr (P63/mmc; a = 0,499 нм, c = 0,816 нм); (Fe,Cr, ...) <sub>2</sub> (U, Zr, ...) (Fd-3m, 0,704 нм)	ZrC (Fm-3m, 0,467 нм); UO <sub>2</sub> (Fm-3m, 0,547 нм); (Zr,U,...)O <sub>2</sub> (Fm-3m, 0,542 нм); ... ... (U, Zr,...)O <sub>2±x</sub> (Fm-3m, 0,529 нм)
IS-06	54,0	18,3	9,8	0,9	16,3	(U, Zr,...)O <sub>2±x</sub> (Fm-3m, 0,539 нм); (Zr,U,...)O <sub>2±x</sub> (Fm-3m, 0,533 нм); (Fe,Cr, ...) <sub>2</sub> Zr (P63/mmc; a = 0,499 нм, c = 0,816 нм)	ZrO <sub>1,96</sub> (P42/нмс, a = 0,365 нм, c = 0,525 нм); UO <sub>2</sub> (Fm-3m, 0,547 нм); (Fe,Cr, ...) <sub>2</sub> (U, Zr, ...) (Fd-3m, 0,704 нм); ZrC (Fm-3m, 0,467 нм)
IS-07	40,6	18,4	4,5	10,7	25,2	(U, Zr,...)O <sub>2±x</sub> (Fm-3m, 0,527 нм); (U, Zr,...)O <sub>2±x</sub> (Fm-3m, 0,533 нм); (U, Zr)O <sub>2±x</sub> (Fm-3m, 0,542 нм);	ZrO <sub>2</sub> (P42/нмс, a = 0,364 нм, c = 0,527 нм); (Zr, U,...)O <sub>2±x</sub> (Fm-3m, 0,542 нм); ZrC (Fm-3m, 0,467 нм); (Fe,Cr, ...) <sub>2</sub> (U, Zr, ...) (Fd-3m, 0,704 нм)
IS-08	24,9	13,1	6,1	23,1	32,2	(Zr,U,...) O <sub>2±x</sub> (Fm-3m, 0,529 нм) ... (U, Zr,...)O <sub>2</sub> (Fm-3m, 0,547 нм); ZrO <sub>2</sub> (P42/нмс, a = b = 0,364 нм, c = 0,527 нм)	C <sub>3</sub> Fe <sub>7</sub> (P63мс, a = 0,688 нм, c = 0,454 нм); ZrC (Fm-3m, 0,467 нм)
IS-09	41,7	19,4	21,5	1,6	15,3	(Zr,U,...)O <sub>2±x</sub> (Fm-3m, 0,532 нм); (Fe,Cr, ...) <sub>2</sub> (U, Zr, ...) (Fd-3m, 0,704 нм); UO <sub>2±x</sub> (Fm-3m, 0,544 ÷ 0,547 нм)	ZrC(Fm-3m, 0,467 нм); C <sub>3</sub> Fe <sub>7</sub> (P63мс, a = 0,688 нм, c = 0,454 нм)
IS-10	2,0	1,1	71,5	17,6	6,8	Fe <sub>7,79</sub> Mn <sub>2,2</sub> Si <sub>6</sub> (P63/mcm, a = 0,683 нм, c = 0,474 нм); Fe (Im-3m, 0,284 нм)	AlO (Fm-3m, 0,567 нм),
IS-11	48,5	21,5	10,9	1,1	17,1	(Fe,Cr, ...) <sub>2</sub> Zr (P63/mmc; a = 0,499 нм, c = 0,816 нм); (Zr,U,...)O <sub>2±x</sub> (Fm-3m, 0,530 нм)	(U,Zr, ...)O <sub>2±x</sub> (Fm-3m, 0,538...0,545 нм); (Fe,Cr, ...) <sub>2</sub> (U, Zr, ...) (Fd-3m, 0,707 нм); ZrC (Fm-3m, 0,467 нм)

#### 4 АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для лучшего понимания процессов физико-химического взаимодействия между  $\text{UO}_2$ -топливом и окислившейся оболочкой твэла (сплав на основе Zr) необходимо знать термодинамические свойства системы U-Zr-O. Поэтому рассмотрение диаграммы состояния системы  $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$  является составной частью этой проблемы.

Рассмотрим диаграмму состояния системы  $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$  [9], показанную на рисунке 4. Диоксид урана растворяет от 40 до 53 мол. % оксида циркония при температурах от 1000 до 2550° С. Около 20 мол.% тетрагонального  $\text{ZrO}_2$  растворяется в  $\text{UO}_2$  с образованием твердого раствора при температурах до 1700°С [8**Ошибка! Закладка не определена.**, 9]. С повышением температуры до 1920°С растворимость  $\text{ZrO}_2$  повышается примерно до 40 мол.%.



1 - жидкая фаза; 2 - твёрдый раствор с кубической решёткой; 3 - твёрдый раствор неизвестного состава; 4 - твёрдый раствор с кубической решёткой плюс твёрдый раствор с тетрагональной решёткой; 5 - твёрдый раствор с тетрагональной решёткой

Рисунок 4 - Диаграмма состояния  $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$

Авторы [6] исследовали процесс сплавления порошка диоксида циркония  $\text{ZrO}_2$  с диоксидом урана  $\text{UO}_2$  в соотношении как 5:1 при ступенчатом нагреве при температурах 2200...2300...2350°С с выдержкой в течение 15 мин на каждом этапе. Они указывают, что при таких условиях происходит полное расплавление материалов и образование структуры мартенситного типа (твердый раствор внедрения) по составу, более близкой к стехиометрическому диоксиду урана (микротвердость 6664...8428 МПа) с выделениями, по составу приближающимися к оксидам циркония нестехиометрического состава, о чем свидетельствуют и значения микротвердости ( $H_\mu=12054...12446$  МПа).

В работе [6] исследовались чистые материалы для плавления, без посторонних добавок. Авторы указывают, что расплав кристаллизуется с образованием простой эвтектической смеси оксидов и твердых растворов  $(\text{U,Zr})\text{O}_{2+x}$ ,  $(\text{Zr,U})\text{O}_2$ .

Нами были исследованы несколько слитков прототипа кориума, полученные при различных условиях, с различным составом шихты. В маломасштабных экспериментах можно предположить наличие «загрязнений» смесей материалами тигля и вставки. В крупномасштабном эксперименте в «загрязняющих» смесь  $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Zr}$  компонентов можно выделить бетон от материала ловушки и сталь 12X18H10T. В крупномасштабных экспериментах шихта нагревалась до  $\approx 2500^\circ\text{C}$ , затем сли-

вალაშე ლოუშუკა რასპლა. В ловушке расплава происходило взаимодействие расплавленной смеси со стальным вкладышем, блоками из  $ZrO_2$  и с материалом ловушки – бетоном.

Однако помимо фаз с примесями при анализе фазового состава удается выделить фазы твердых растворов типа  $(U,Zr)O_{2\pm x}$ . Благодаря результатам SEM-EDS анализа удается подтвердить их наличие в составе анализируемых материалов.

Ни в одной из областей затвердевших композиций составов 1, 2, 3 частицы диоксида урана не сохранили исходные форму и размеры. Очертания частиц диоксида урана в разной степени соответствуют исходным формам.

В образцах прототипа кориума, полученных в результате маломасштабных экспериментов наблюдаются различия в зависимости от параметров эксперимента и наличия примесных элементов. Обобщенный результат фазового анализа образцов представлен в таблице 2. Основными фазами в образцах маломасштабных экспериментов состава 1, 2 и 3 являются:

- фазы твердых растворов с переменным параметром решетки (в слитке 1 в пределах от 0,523 нм до 0,535 нм, в слитке 2 - от 0,519 нм до 0,532 нм, в слитке 3 - от 0,523 нм до 0,530 нм, а также обнаруживается твердый раствор с параметром решетки 0,538 нм);
- фаза диоксида урана  $UO_2$ , характеризуется кристаллической решеткой кубической сингонии, пространственная группа Fm-3m, параметр решетки 0,547 нм;
- фаза оксида циркония ( $Zr_3O$ ) гексагональной сингонии;
- фаза  $\alpha$ -урана, орторомбической сингонии.

Рентгенографические характеристики фазы  $Zr_3O$  на редкость стабильны, что говорит о устойчивости ее состава и кристаллизации именно в виде устойчивого соединения, что и обуславливает применение выбранной фазы не твердого раствора кислорода в  $\alpha$ -модификации металлического циркония, а соединения - оксида циркония  $Zr_3O$ .

Таблица 2 – Обобщенный результат фазового анализа прототипов кориума различных составов, полученных в маломасштабных экспериментах

Тип состава слитка	Мажорные фазы	Минорные фазы
Состав 1	$Zr_3O$ (P6322); $(U, Zr, \dots)O_{2\pm x}$ (Fm-3m, 0,523...0,542 нм); $UO_2$ (Fm-3m, 0,547 нм);	$\alpha$ -U (Cmcm, a = 0,292, b = 0,584, c = 0,505),
Состав 2	$(Zr,U,\dots)O_{2\pm x}$ (Fm-3m, 0,519...0,532 нм); $UO_2$ (Fm-3m, 0,547 нм); $Zr_3O$ (P6322);	$\alpha$ -U (Cmcm, a = 0,287, b = 0,587, c = 0,496).
Состав 3	$(Zr,U,\dots)O_{2\pm x}$ (Fm-3m, 0,523...0,530 нм); $Zr_3O$ (P6322);	$\alpha$ -U (Cmcm, a = 0,287, b = 0,587, c = 0,496); $(Zr,U,\dots)O_2$ (Fm-3m, 0,538 нм).

Плотности композиций слитков 1-3 прототипов кориума различаются:

- плотность композиции слитка 1 в верхней части тигля составила  $7,221 \pm 0,017$  г/см<sup>3</sup>, в нижней части тигля  $7,555 \pm 0,015$  г/см<sup>3</sup>;
- плотность материала композиции слитка 2 в верхней части тигля составила  $6,037 \pm 0,013$  г/см<sup>3</sup>,  $5,702 \pm 0,012$  г/см<sup>3</sup> в нижней части тигля  $5,641 \pm 0,011$  г/см<sup>3</sup>,  $4,837 \pm 0,010$  г/см<sup>3</sup>;
- плотность материала композиции слитка 3 в верхней части тигля составила  $7,204 \pm 0,015$  г/см<sup>3</sup>, в нижней части тигля  $7,228 \pm 0,015$  г/см<sup>3</sup>.

В образцах прототипа кориума, полученного в результате крупномасштабных экспериментов, в зависимости от дополнительных («загрязняющих») элементов, параметры решетки твердых растворов изменяются от 0,529 нм до 0,547 нм. Такие параметры решетки указывают на различие в содержании U и Zr в твердом растворе. Дополнительными фазами в образцах являются фазы типа  $UO_2$ ,  $(Fe,Cr, \dots)_2Zr$ ,  $ZrC$ ,  $ZrO_2$ . Параметры решеток этих фаз не является фиксированными, они изменяются в зависимости от влияния примесных элементов, от расположения образца в слитке прототипа кориума и других факторов.

Данные, полученные при физическом моделировании запроектных (тяжелых) аварий могут быть использованы при разработке и верификации расчетных кодов, для обоснования безопасности проектируемых АЭС.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

1. Исследованы несколько видов прототипа кориума, полученных при различных условиях, с различным составом шихты.

2. В составе кориума идентифицированы соединения, соответствующие твёрдым растворам  $(U,Zr)O_{2+x}$ . Твёрдые растворы в системе  $ZrO_2-UO_2$  представляют собой растворы замещения, в которых атомы урана и циркония замещают друг друга в металлической подрешетке, атомы кислорода в этой системе являются внедрениями в подрешетке. Такое представление структуры твёрдых растворов согласуется с литературными данными.

3. В образцах прототипа кориума, полученных в результате маломасштабных экспериментов, наблюдаются различия в зависимости от параметров эксперимента и наличия примесных элементов. Параметры решетки твёрдого раствора в кориуме первого состава варьируются в пределах от 0,523 нм до 0,535 нм, в кориуме второго состава - от 0,519 нм до 0,532 нм, в кориуме третьего состава - от 0,523 нм до 0,530 нм, а также обнаруживается твёрдый раствор с параметром решетки 0,538 нм.

4. В прототипе кориума с наибольшим содержанием двуокиси урана (состав 1) концентрация твёрдых растворов максимальна в нижней части образца. В кориуме с минимальным содержанием двуокиси урана (состав 2) основными структурными составляющими помимо зерен диоксида урана являются твёрдые растворы оксидов урана и циркония и металлические фазы на основе циркония. В твёрдом растворе оксидов урана и циркония присутствуют примесный элемент - кальций. В прототипе кориума третьего состава основными элементами структуры являются включения округлой формы, состоящие преимущественно из циркония размером до 200 мкм, в составе данных включений присутствуют также уран, алюминий и кремний. Пространство между включениями заполнено твёрдым раствором оксидов циркония и урана.

5. Плотности материалов слитков отличаются по высоте. В прототипах кориума составов 1 и 3 нижние части имеют большую плотность (на 0,3-4%). В прототипе кориума состава 2 наоборот - верхняя часть слитка имеет большую плотность (на 10-20 %). В общем, максимальная плотность наблюдается в нижней части прототипа кориума состава 1.

6. В образцах прототипа кориума, полученного в результате крупномасштабных экспериментов, в зависимости от дополнительных («загрязняющих») элементов, параметры решетки изменяются от 0,529 нм до 0,547 нм. Такие параметры решетки указывают на различие в содержании U и Zr в твёрдом растворе. Дополнительными фазами в образцах являются фазы типа  $UO_2$ ,  $ZrC$ ,  $(Fe,Cr, \dots)_2Zr$ ,  $ZrO_2$ .

Задачи по проведению комплексного исследования кориумов выполнена. В фазовом составе кориума выявлено присутствия твёрдых растворов на основе диоксидов урана и циркония; принята попытка описания твёрдых растворов как компонентов фазового состава и сравнения их характеристик. Определены свойства кориума, являющиеся входными данными для расчетного моделирования. Эти данные могут быть использованы при разработке и верификации расчетных кодов, для обоснования безопасности проектируемых АЭС.

Принимая во внимание специфику топливных материалов, существует ограниченное число экспериментальных данных по кориуму и процессам его взаимодействия с различными материалами в мире. Исследованиями кориума, кроме группы специалистов филиала ИАЭ РГП НЯЦ РК, занимаются всего несколько групп ученых в мире (в России, Украине, Германии, Франции, Японии). Исходя из этих фактов, можно признать высокий уровень конкурентоспособности работы. Продолжено совершенствование методики рентгеноструктурных исследований материалов атомной энергетики, начатое автором несколько лет назад.

Способов описания твёрдых растворов как компонентов фазового состава оказался применимым и достаточно конструктивным в условиях исследований кориумов.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 А. Е. Киселев, Н. А. Мосунова, В. Н. Носатов, А. Е. Стрижов, Д. Ю. Томащик Применение интегральных кодов для моделирования аварийных режимов реакторов типа ВВЭР // Труды ИБРАЭ РАН / под общ. Ред. Чл.-кор. РАН Л.А. Большова; Инт-т проблем безопасного развития атомной энергетики РАН.– Вып.12: Разработка и применение интегральных кодов для анализа безопасности . – М. : Наука, 2011. – С. 204-218.

2 Жданов, В.С. Взаимодействие расплава активной зоны с материалами реакторной установки в проблеме тяжелой аварии ВВЭР: дис. канд. тех. наук : 05.14.03: / Жданов Владимир Семенович. – Курчатов, 2007. – 109 с.

3 Бешта С.В. Высокотемпературные процессы с расплавами кориума в проблеме безопасности АЭС с ВВЭР / Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук, Санкт-Петербург, 2004 г.– 462 с.

4 Бакланов, В.В. Взаимодействие кориума с корпусом водо-водяного энергетического реактора при тяжелой аварии: дис. канд. тех. наук : 01.04.07: / Бакланов Виктор Владимирович. – Томск, 2017. – 154 с.

5 А.Н. Киселев, К.П. Чечеров. Модель процесса разрушения реактора 4-го энергоблока Чернобыльской АЭС // Атомная энергия. 2001, т. 91. в. 6, с. 425-434.

6 Металлографический анализ продуктов взаимодействия оболочек тепловыделяющих элементов с топливными материалами в условиях тяжелых аварий / В.С. Красноруцкий, А.П. Данилов, В.К. Яковлев, В.М. Евсеев, Р.А. Матющенко, Е.А. Слабоспицкая, Я.А. Куштым // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2009. – № 4-2 (94). – С. 178-184.

7 Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н. М.: Металлургия, 1982. 632 с.

8 Г.Я. Сергеев, В.В. Титова, К.А. Борисов. Металловедение урана и некоторых реакторных материалов. М.: «Атомиздат», 1960, 223 с.

9 Р.П. Эллиот. Структура двойных сплавов. М.: «Металлургия», 1970, т. 2, 472 с.

10 Проект CORMIT (Исследование взаимодействия кориума и жаростойких материалов). Отчет по контракту ТХ004802, 2019 г.

11 Gražulis, S.; Chateigner, D.; Downs, R. T.; Yokochi, A. F. T.; Quirós, M.; Lutterotti, L.; Manakova, E.; Butkus, J.; Moeck, P. & Le Bail, A.; Crystallography Open Database - an open-access collection of crystal structures, J. Appl. Cryst., 2009, 42, 726-729.

12 PDF-2 ICDD Release 2004

13 Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: в 3 т.: Т.3 Кн.1 / Под общ. Ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 2001. – 872 с.