

УДК 539.23:539.26:548.73

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ УРАНА И ЦИРКОНИЯ

<sup>1,2)</sup> Букина О.С., <sup>2,3)</sup> Гречаник А.Д., <sup>1,4)</sup> Кожухметов Е.А., <sup>1)</sup> Кукушкин И.М., <sup>1,2)</sup> Бакланова Ю.Ю.<sup>1)</sup> Филиал «Институт атомной энергии» РГП НЯЦ РК, Курчатов, Казахстан<sup>2)</sup> ФГБОУВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», Барнаул, Россия<sup>3)</sup> АО «Ульбинский металлургический завод» АО «НАК «Казатомпром», Усть-Каменогорск, Казахстан<sup>4)</sup> РГП «Восточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д. Серикбаева», Усть-Каменогорск, Казахстан

В филиале ИАЭ РГП НЯЦ РК на экспериментальном стенде «ВЧГ-135» в рамках коммерческих проектов и темы научно-технической программы «Изучение свойств прототипа кориума различных составов» проводятся мало-масштабные эксперименты по получению прототипов кориума различных составов. На базе отдела материаловедческих испытаний исследуются физико-механические свойства, фазовый и элементный состав образцов прототипа кориума, получаемого в процессе высокотемпературных экспериментов на экспериментальных стендах. Цель работы состояла в выявлении твердых растворов на основе диоксидов урана и циркония в фазовом составе кориума, полученного при различных температурах на экспериментальном стенде «ВЧГ-135». Одна из основных задач – разработка способа описания твердых растворов, как компонентов фазового состава.

В статье приводятся методика и результаты определения плотности, исследований структурно-фазовых характеристик образцов кориума с применением методов сканирующей электронной микроскопии (VEGA 3 LMH, TESCAN) и дифрактометрии (Empyrean, PANalytical).

**Ключевые слова:** кориум, твердый раствор, расплав активной зоны, фазовый анализ, микроструктура, плотность кориума, оценка безопасности.

## ВВЕДЕНИЕ

Анализ 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 (MELCOR, RELAP/SCDAP, ICARE, SOKRAT) [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 рас-

четного 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 приходится понимание того, что все-таки невозможно обойтись без физического моделирования процессов.

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 [2–4].

Основными свойствами кориума, влияющими на безопасную эксплуатацию ядерного реактора, являются: теплофизические свойства расплава; структурно-фазовое состояние; плотность и пористость затвердевшего расплава; остаточное энерговыделение; элементный состав композиции.

В филиале ИАЭ РГП НЯЦ РК проводятся реакторные и вне реакторные экспериментальные исследования с модельными прототипами кориума различных составов. Материаловедческие исследования образцов прототипа кориума, получаемого в процессе высокотемпературных экспериментов на экспериментальных стендах, осуществляются в отделе материаловедческих испытаний.

В рамках данной работы рассмотрены процедуры и результаты экспериментального исследования свойств затвердевшего имитатора расплава активной зоны ВВЭР полученного в маломасштабных экспериментах на стенде «ВЧГ-135».

### 1 ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

Эксперименты по моделированию запроектных аварий с изменением состояния материалов, входящих в состав твэлов реакторов типа ВВЭР, и анализ литературных источников [2, 3, 4, 5] показали, что при высоких температурах (> 1200 °С) 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. Исходя из этого, для изготовления имитаторов наряду с твэльными трубами в качестве конструктивных материалов применяют, кроме металлического циркония, диоксид циркония, а при исследовании за основу берут 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  $(U,Zr)O_{2\pm x}$ ,  $(Zr,U)O_{2\pm x}$ .

На основе анализа литературы [6, 7, 8] и проведенных исследований [2, 3, 4] было установлено, что тетрагональный  $ZrO_2$  растворяется в  $UO_2$  с образованием твердого раствора при температурах до 1700 °С. С повышением температуры до 1920 °С растворимость  $ZrO_2$  повышается примерно до 40 мол. % [6]. Авторы [6] указывают, что расплав кристаллизуется с образованием простой эвтектической смеси оксидов и твердых растворов  $(U,Zr)O_{2\pm x}$ ,  $(Zr,U)O_2$ .

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.

Признаками твердых растворов являются:

1) Зависимость параметров решетки от состава и, как следствие, отклонение их дифракционных линий от положений, соответствующих линиям опорных фаз.

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, отвечающих твердым растворам (или их композициям) на дифрактограммах.

Выбор кориумов для исследования обусловлен принципом схожести по составу шихты и максимальной температуре нагрева.

Эксперименты, в результате которых были получены затвердевшие композиции, содержащие твердые растворы, проводились на стенде «ВЧГ-135». Для исследования было взято три вида кориума, отличающихся составом шихты и полученных при разных условиях (см. таблицу 1).

Таблица 1. Информация о маломасштабных экспериментах по получению кориума

Тип композиции	Соотношение компонентов шихты, %				Максимальная температура нагрева, °С
	UO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Zr	добавки*	
Композиция 1	53,0	23,5	23,5	—	2100
Композиция 2	48,8	21,7	21,7	7,9	2100
Композиция 3	48,8	21,7	21,7	7,9	2500

Примечание: \* – состав добавок: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + CaO + SiO<sub>2</sub> + Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

В эксперименте по получению композиции 1 и 2 осуществлялся индукционный нагрев графитового тигля до температуры 2100 °С (ниже температуры ликвидуса) со скоростью 20–40 °С/мин. При достижении температуры 2100 °С температурная полка выдерживалась в течение 60 мин, затем сборка охлаждалась до комнатной температуры за счет теплопотерь со средней скоростью охлаждения 40–50 °С/мин. В эксперименте по получению композиции 3 нагрев до максимальной температуры 2500 °С происходил в четыре этапа. На первом этапе нагрев осуществлялся ступенчато до уровней температуры 1200 °С, 1650 °С и 2000 °С со средней скоростью около 50 °С/мин. По достижению уровня температуры выполнялась стабилизация температуры на этом уровне для сверки показаний температурных датчиков. После этого шихта нагревалась до 2500 °С со средней скоростью 20 °С/мин. На втором, третьем и четвертом этапе были выполнены последовательно охлаждение, нагрев и охлаждение сборки в диапазонах температур 2100–2300 °С (ликвидус) и 1300–1700 °С (солидус) со средними темпами нагрева/охлаждения в этих диапазонах около 20–30 °С/мин. Охлаждение происходило с регулируемой подачей нагрева.

В качестве компонентов 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  $m(Zr)/m(Э110) \approx 2,8$ . Шихта для состава 3 содержала оксидные добавки – CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – химически чистые порошки с размером частиц менее 50 мкм.

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.

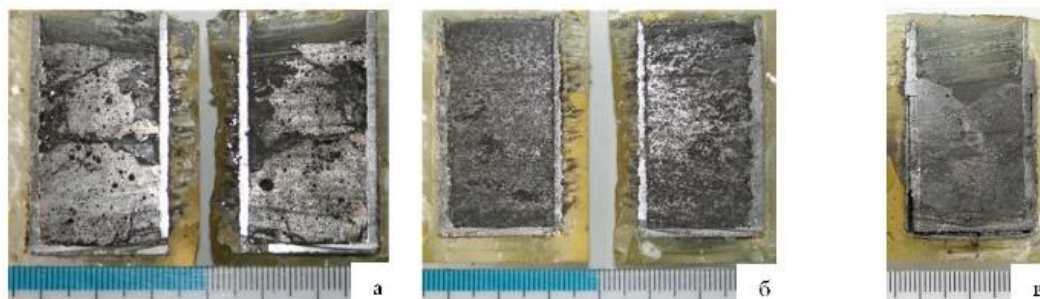


Рисунок 1. Поперечное сечение вольфрамовых тиглей с композициями 1 (а), 2 (б) и 3 (в) после разреза в диаметральной сечении (маломасштабные эксперименты)

## 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) композиций 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 каждой композиции. 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 *PIXcel1D*, работающего в режиме сканирующего линейного детектора (*scanning line detector*). Излучение рентгеновской трубки:  $\text{Cu K}\alpha$ ; напряжение и ток: 45 кВ, 40 мА. Использовалась фиксированная щель дивергенции с угловым расхождением  $1^\circ$ , антирассеивающая щель  $2^\circ$ , 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  $^\circ 2\theta$ , исследуемый угловой диапазон – 5–153  $^\circ 2\theta$ .

Обработка дифрактограмм проводилась посредством программы для обработки и поиска “HighScore”. Процедура обработки дифрактограмм следующие: 1) отделение и удаление линий, соответствующих излучению  $\text{K}\alpha_2$ ; 2) определение фона; 3) поиск пиков; 4) подгонка расчетного профиля по всему диапазону углов дифрактограммы с шагом  $\sim 30^\circ 2\theta$ , 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* [9] и база данных *PDF-2* [10].

На начальном этапе анализа и сопоставления пиков эталонным карточкам проводился подбор 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 выбирались 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). Проводилась оценка погрешности прямых и косвенных измерений.

## 3 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

### 3.1 Результаты исследований композиции 1

Структура прототипа кориума композиции 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), присутствующие 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 композиции 1, являются фазы диоксида урана, оксида циркония и твердые растворы типа  $(U, Zr, \dots)O_{2\pm x}$ . 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  $Zr_3O$  гексагональной сингонии (по данным [10, 11] фаза типа  $ZrO_y$  подобна фазе на основе ( $\alpha$ -Zr)), пространственная группа  $P6322$  (182) [10]. 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 интенсивностей показывает, что содержание этой фазы растет от верхней области образца слитка, к нижней области (максимальное содержание в нижней области, минимальное – в верхней).

Фазы, соответствующие твердым растворам типа  $(U, Zr, \dots)O_{2\pm x}$ , имеют следующие характеристики: кубическая сингония, пространственная группа  $Fm-3m$ , 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  $Fm-3m$ , параметр решетки  $0,5471$  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.

### 3.2 Результаты исследований композиции 2

Структура верхней части образца слитка композиции 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 об-

разовались 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 композиции 2 является фаза твердого раствора на основе оксидов урана и циркония (пространственная группа Fm-3m), параметры решетки варьируются от 0,519 нм до 0,532 нм.

Достаточно точно идентифицируются в составе фазы диоксида урана UO<sub>2</sub> и оксида циркония Zr<sub>3</sub>O.

Фаза диоксида урана имеет максимальную интенсивность на дифрактограммах, снятых от порошков, соответствующих средним областям слитка, минимальная высотная интенсивность этой фазы в верхней области слитка. Количественная оценка среднего содержания этой фазы около 10-15 масс. %.

Фаза оксида циркония Zr<sub>3</sub>O 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 α-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<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub>, Al<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub>.

### 3.3 Результаты исследований композиции 3

В образце слитка прототипа кориума композиции 3 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 композиции 3 является набор твердых растворов (Zr,U,...)O<sub>2±x</sub>, 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<sub>3</sub>O), гексагональной сингонии, пространственная группа P6322 (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);

- α-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. В верхней части слитка содержание α-урана около 5%, в средней и нижней частях слитка – около 7–8%;

- твердый раствор (Zr,U,...)O<sub>2</sub>, решетка кубической сингонии, пространственная группа Fm-3m, параметры решетки 0,538 нм. Пики этой фазы имеют низкие интенсивности, их оценка их количественно содержания на уровне 5%.

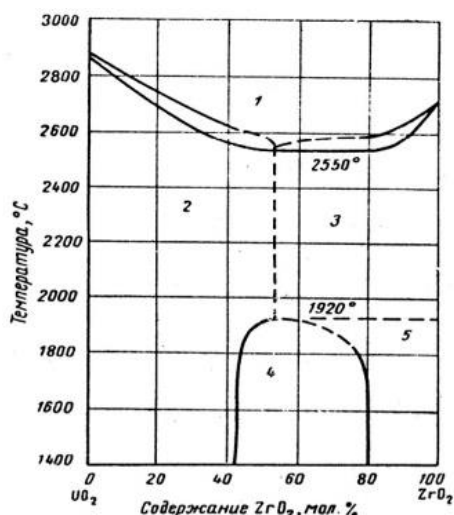
### 4 АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для лучшего понимания процессов физико-химического взаимодействия между UO<sub>2</sub>-топливом и окислившейся оболочкой твэла (сплав на основе Zr) необходимо знать термодинамические свойства системы U-Zr-O. Поэтому рассмотрение диаграммы состояния системы UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> является составной частью этой проблемы.

Рассмотрим диаграмму состояния системы UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> [8], показанную на рисунке 2. Диоксид урана растворяет от 40 до 53 мол. % оксида циркония при температурах от 1000 до 2550 °С. Около 20 мол. % тетрагонального ZrO<sub>2</sub> растворяется в UO<sub>2</sub> с образованием твердого раствора при температурах до 1700 °С [7, 8, 11]. С повышением температуры до 1920 °С растворимость ZrO<sub>2</sub> повышается примерно до 40 мол. %.

Авторы [6] исследовали процесс сплавления порошка диоксида циркония ZrO<sub>2</sub> с диоксидом урана UO<sub>2</sub> 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 ( $H_c=12054 \dots 12446$  МПа).



1 – жидкая фаза; 2 – твердый раствор с кубической решеткой; 3 – твердый раствор неизвестного состава; 4 – твердый раствор с кубической решеткой плюс твердый раствор с тетрагональной решеткой; 5 – твердый раствор с тетрагональной решеткой

Рисунок 2. Диаграмма состояния  $UO_2$ - $ZrO_2$

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. Добавочными компонентами в экспериментах являлись вольфрам – от тигля, и оксидные компоненты – оксид алюминия, кремния, кальция, иттрия, и др.

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 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. Основными фазами в образцах маломасштабных экспериментов композиций 1, 2 и 3 являются: фазы твердых растворов с переменным параметром решетки; фаза диоксида урана  $UO_2$ , характеризуется кристаллической решеткой кубической сингонии; 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  $Zr_3O$ .

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

Наиболее плотным оказался материал композиции 1 без добавления оксидных добавок, полученный при нагреве до температуры 2100 °С. Наименее плотным – состав с добавлением оксидных добавок и нагретый до той же температуры (композиция 2).

По результатам обработки дифрактограмм получены широкие диапазоны параметров решетки твердых растворов. На основе данных о положении граничных пиков через квадратичную формулу кубического кристалла определяются параметры решетки твердых растворов [12]. Таким образом, диапазон параметров решетки сужается. Затем производится расчёт концентрации компонентов раствора в линейном приближении и уточняются химические формулы граничных твердых растворов. Результаты перерасчета параметров решетки твердых растворов представлены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты сравнения определяемых практически и расчетных параметров решетки твердых растворов

Тип состава слитка	$T_{max}, ^\circ C$	Фаза (Fm-3m)	Параметр решетки твердого раствора		Химическая формула твердого раствора (расчетная)
			определяемый в результате обработки, Å	расчетный, Å	
Композиция 1	2100	$UO_2$	5,47	$5,4662 \pm 0,0007$	-
		$(U, Zr, \dots)O_{2\pm x}$	5,23...5,42	$5,262 \pm 0,015$ ; $5,408 \pm 0,004$	$U_{0,43}Zr_{0,57}O_2$ (4:6); $U_{0,84}Zr_{0,16}O_2$ (8:2)
Композиция 2	2100	$UO_2$	5,47	$5,4667 \pm 0,0004$	-
		$(U, Zr, \dots)O_{2\pm x}$	5,19...5,32	$5,232 \pm 0,009$ ; $5,420 \pm 0,006$	$U_{0,34}Zr_{0,66}O_2$ (3:7); $U_{0,87}Zr_{0,13}O_2$ (9:1)
Композиция 3	2500	$(U, Zr, \dots)O_{2\pm x}$	5,23...5,30	$5,2699 \pm 0,0019$ ; $5,2555 \pm 0,0007$	$U_{0,44}Zr_{0,56}O_2$ (4:6); $U_{0,4}Zr_{0,6}O_2$ (4:6)



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

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследований образцов прототипов кориума, полученных при различных условиях, с различным составом шихты позволяют сделать следующие выводы:

1. В составе прототипов кориума идентифицированы соединения, соответствующие твердым растворам  $(U, Zr)O_{2+x}$ . Твердые 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 твердых растворов согласуется с литературными данными.

2. В образцах прототипа кориума наблюдаются различия в зависимости от параметров эксперимента и наличия примесных элементов. Параметры решетки твердого раствора в композиции 1 варьируются в пределах от 0,523 нм до 0,535 нм, в композиции 2 – от 0,519 нм до 0,532 нм, в композиции 3 – от 0,523 нм до 0,530 нм, а также обнаруживается твердый раствор с параметром решетки 0,538 нм.

3. В прототипе кориума композиции 1 концентрация твердых растворов максимальна в нижней

части образца. В композиции 2 основными структурными составляющими помимо зерен диоксида урана являются твердые растворы оксидов урана и циркония и металлические фазы на основе циркония. В твердом растворе оксидов урана и циркония присутствует примесный элемент – кальций. В композиции 3 прототипа кориума 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 твердым раствором оксидов циркония и урана.

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

В фазовом составе кориума выявлено присутствие твердых растворов на основе диоксидов урана и циркония; предпринята попытка описания твердых растворов как компонентов фазового состава и сравнения их характеристик. Эти данные могут быть использованы при разработке и верификации расчетных кодов, для обоснования безопасности проектируемых АЭС.

#### ЛИТЕРАТУРА

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. Г.Я. Сергеев, В.В. Титова, К.А. Борисов. Металловедение урана и некоторых реакторных материалов. М.: Атомиздат, 1960, 223 с.
8. Р.П. Эллиот. Структура двойных сплавов. М.: Металлургия, 1970, т. 2, 472 с.
9. 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.
10. PDF-2 ICDD Release 2004.
11. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: в 3 т.: Т.3 Кн.1 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 2001. – 872 с.
12. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н. М.: Металлургия, 1982. 632 с.

## УРАН ЖӘНЕ ЦИРКОНИЙ НЕГІЗІНДЕ ҚАТТЫ ЕРІТІНДІЛЕРДІ ЗЕРТТЕУ

<sup>1,2)</sup> О.С. Букина, <sup>2,3)</sup> А.Д. Гречаник, <sup>1,4)</sup> Е.А. Кожакметов, <sup>1)</sup> И.М. Кукушкин, <sup>1,2)</sup> Ю.Ю. Бакланова

<sup>1)</sup> ҚР ҰЯО РМК «Атом энергиясы институты» филиалы, Курчатов, Қазақстан

<sup>2)</sup> «И.И. Ползунов атындағы Алтай мемлекеттік техникалық университеті» ФМБЖБМ, Барнаул, Ресей

<sup>3)</sup> «Қазатомөнеркәсіп» Ұлттық атом компаниясы» АҚ «Үлбі металлургия зауыты» АҚ, Өскемен, Қазақстан

<sup>4)</sup> «Дәулет Серікбаев атындағы Шығыс Қазақстан техникалық университеті» РМК, Өскемен, Қазақстан

ҚР ҰЯО РМК АЭИ филиалында «ВЧГ-135» эксперименттік стендінде коммерциялық жобалардың «Әртүрлі құрамдары бар корийум прототипінің қасиеттерін оқып зерттеу» ғылыми-техникалық бағдарлама тақырыбының аясында әртүрлі құрамдары бар корийум прототипін алу бойынша кіші масштабты эксперименттер жүргізіледі. Материалтану сынақтары бөлімінің базасында физика-механикалық қасиеттері, эксперименттік стендтерде жоғары температуралық эксперименттер процессінде алынатын корийум прототипі үлгілерінің фазалық және элементтік құрамы зерттелінеді.

Жұмыстың мақсаты «ВЧГ-135» эксперименттік стендте әртүрлі температураларда алынған корийумның фазалық құрамында цирконий мен диоксид уран негізінде қатты ерітінділерді анықтаудан тұрады. Негізгі міндеттердің бірі – фазалық құрамның компоненттері ретінде қатты ерітінділерді сипаттау тәсілін әзірлеу.

Мақалада сканерлейтін электрондық микроскопия (*VEGA 3 LMH, TESCAN*) мен дифрактометрия (*Empyreon, PANalytical*) әдістерін қолданумен корийум үлгілерінің құрылымдылық-фазалық сипаттамаларды зерттеу, тығыздығын анықтау нәтижелері мен әдістемесі келтіріледі.

**Түйінді сөздер:** корийум, қатты ерітінді, активті балқыма, фазалық талдау, микроқұрылым, корийумның тығыздығы, қауіпсіздікті бағалау.

## INVESTIGATION OF URANIUM AND ZIRCONIUM BASED SOLID SOLUTIONS

<sup>1,2)</sup> O.S. Bukina, <sup>2,3)</sup> A.D. Grechanik, <sup>1,4)</sup> E.A. Kozhakhmetov, <sup>1)</sup> I.M. Kukushkin, <sup>1,2)</sup> Yu.Yu. Baklanova

<sup>1)</sup> Branch “Institute of Atomic Energy” RSE NNC RK, Kurchatov, Kazakhstan

<sup>2)</sup> FSBEIHE “Altai State Technical University named after I.I. Polzunov”, Barnaul, Russia

<sup>3)</sup> “Ulba Metallurgical Plant” JSC of “NAC “Kazatomprom”, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan

<sup>4)</sup> RSE “D. Serikbayev East Kazakhstan Technical University”, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan

In the IAE Branch RSE NNC RK at the VCG-135 test-bench within the framework of the commercial projects and scientific and technical program entitled “Study of the corium prototype properties of various compositions” small-scale experiments are carried out to obtain corium prototypes of various compositions. Physical and mechanical properties, phase and elemental composition of corium prototype samples resulted from high-temperature experiments on test-benches are being investigated based on the Material Testing Department.

The work was aimed at identifying solid solutions based on uranium and zirconium dioxides in the phase composition of corium, obtained at different temperatures at the VCG-135 test-bench. One of the main issues is to develop a method for describing solid solutions as components of phase composition.

The article provides a method and results of determining the density, studies of the structural and phase properties of corium samples using scanning electron microscopy (*VEGA 3 LMH, TESCAN*) and diffractometry (*Empyreon, PANalytical*).

**Keywords:** corium, solid solution, core melt, phase analysis, microstructure, corium density, safety assessment.