Радиохимия, 2007, т. 49, N 1, с. 20–24

Фазовые превращения в бинарном разрезе системы UO_2–FeO–Fe

© С. В. Бешта[а], Е. В. Крушинов[а], В. И. Альмяшев[б], С. А. Витоль[а], Л. П. Мезенцева[б], Ю. Б. Петров[в], Д. Б. Лопух[в], Н. А. Ломанова[б], В. Б. Хабенский[а], М. Баррачин (M. Barrachin)[г], З. Хеллманн (S. Hellmann)[д], К. Фромент (K. Froment)[е], М. Фишер (M. Fischer)[д], В. Тромм (W. Tromm)[ж], Д. Боттомли (D. Bottomley)[з], В. В. Гусаров[б]

[а] *Научно-исследовательский технологический институт им. А. П. Александрова, Сосновый Бор Ленинградской обл.*

[б] *Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург*

[в] *Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет*

[г] *Институт радиологической защиты и ядерной безопасности, Париж, Франция*

[д] *Фраматом, Эрланген, Германия*

[е] *Комиссариат по атомной энергии, Гренобль, Франция*

[ж] *Институт ядерной энерготехники, Научно-исследовательской центр в Карлсруэ, Германия*

[з] *Объединенный научно-исследовательской центр «Институт трансурановых элементов», Карлсруэ, Германия*

Получено 25.10.2005

УДК 546.791'722+536.42

Исследованы фазовые превращения в оксидном бинарном разрезе системы UO_2–FeO–Fe. Определена температура начала плавления компонентов в гетерогенной системе UO_2–FeO (1335±5°C) и построена кривая плавкости данной системы. Определены предельная растворимость FeO в твердом растворе на основе UO_2 и изменения структурных параметров кристаллов при образовании твердого раствора. Показано отсутствие растворимости UO_2 в фазе на основе вюстита (FeO).

Данные о фазовых и химических превращениях в системах, содержащих оксид урана, представляют значительный интерес для атомной энергетики [1], использующей в настоящее время в реакторных установках главным образом топливо из UO_2. Рассматриваемая система актуальна для анализа физико-химических процессов при тяжелой аварии с плавлением активной зоны, так как оксиды железа входят в состав функциональных материалов устройства локализации расплава активной зоны ядерного реактора [2–4].

В литературе имеются весьма ограниченные данные по фазовым превращениям в системе U–Fe–O в зависимости от температуры и парциального давления кислорода [1, 5–9]. В наибольшей степени изучена оксидная область данной системы, лежащая в тетраэдре составов U_3O_8–UO_2–Fe_2O_3–Fe_3O_4 [8, 9]. С использованием модели, предложенной в работе [10], авторами выполнен расчетный прогноз фазовой диаграммы системы UO_2–FeO. По расчетным данным, точке эвтектики соответствуют значения температуры ~1350°C и концентрации ~5 мол% UO_2.

Отсутствие более подробных данных по фазовым превращениям в системе U–Fe–O, особенно в оксидной области системы, лежащей на границе с металлическими фазами, т.е. в системе UO_2–FeO–Fe, связано с наличием методических сложностей при исследовании данной системы [1].

В связи с этим представляет интерес систематическое экспериментальное исследование фазовых превращений в оксидной системе UO_2–FeO, сосуществующей с металлической фазой (Fe).

Экспериментальная часть

Исходными веществами для приготовления образцов служили UO_2 (обедненный уран, содержание ^{235}U менее 0.7%) квалификации ч., FeO квалификации ч. и Fe квалификации ос.ч.

Образцы для исследования фазовых превращений в оксидной системе UO_2–FeO, сосуществующей с металлической фазой (Fe), получены методом индукционной плавки в холодном тигле (ИПХТ) на установках «Расплав-2» и «Расплав-3» в токе аргона. Указанные установки и методика плавки в холодном тигле подробно описаны в работах [11, 12].

Для кристаллизации оксида железа со структурой вюстита ($Fe_{1-x}O$) определенного состава, наиболее близкого к стехиометрии FeO, в соответствии с диаграммой состояния системы Fe–Fe_2O_3 [6] в качестве геттера использовали металлическое Fe в количестве 1 мас% сверх общей массы образца. При этом оксид железа кристаллизуется в виде нестехиометрической фазы состава $Fe_{0.938}O$. В дальнейшем она будет условно обозначаться как FeO.

Рентгенофазовый анализ (РФА) и определение параметров элементарной ячейки соединений проводили по порошковым дифрактограммам, полученным на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 (излучение FeK_α).

Химический состав образцов определяли спектрофотометрическим и газоволюмометрическим методами по методикам, описанным в работах [13–15], и методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РСФА) с использованием спектрометра СПАРК 1-М.

Микроструктуру, элементный состав образцов и состав отдельных фаз определяли методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионного микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) на сканирующих электронных микроскопах CamScan MV2300 или ABT-55, оснащенных микрозондовыми приставками Oxford Link. Погрешность определения содержания элементов в среднем составляла ~0.3 мас%.

Термические превращения в системе UO_2–FeO–(Fe) изучали методом дифференциально-термического анализа (ДТА). Исследования методом ДТА проводили в среде Ar высокой чистоты на приборе SETARAM SETSYS Evolution 2400. Температуры термических эффектов фиксировали по началу пиков на кривых ДТА, определенному методом пересечения касательных к ветвям базовой кривой и кривой термического эффекта. В экспериментах использовали корундовые и платиновые тигли, масса образцов составляла около 30 мг, скорость нагревания и охлаждения – 5°C/мин.

Процессы плавления и кристаллизации в рассматриваемых системах исследовали также методом визуально-политермического анализа (ВПА) с использованием оригинальных установок и методик – ВПА ИПХТ [16] и ВПА в микропечи Галахова [17]. Температуру начала кристаллизации расплава в системе (температуру ликвидуса) определяли методом ВПА ИПХТ, описанным в работе [16]. Температуру начала плавления (температуру солидуса) и окончательного расплавления компонентов системы (температуру ликвидуса) определяли методом ВПА в микропечи Галахова, описанным в работе [18].

Для получения образца эвтектического состава в условиях ИПХТ проводили медленную кристаллизацию расплава, обеспечивающую оттеснение фронтом кристаллизации жидкости, состав которой по мере кристаллизации наиболее тугоплавких компонентов приближается к эвтектическому. Зону эвтектической кристаллизации при этом идентифицировали по характерной микроструктуре слитка.

Для определения предела растворимости FeO в фазе переменного состава на основе диоксида урана был проведен эксперимент, в котором твердый раствор UO_2(FeO) в течение продолжительного времени выдерживали в контакте с расплавом, имеющим состав, близкий к эвтектическому.

Результаты и обсуждение

Для изучения фазовых превращений, происходящих в оксидном бинарном разрезе системы UO_2–FeO–Fe, были получены и исследованы образцы составов, лежащих в области концентраций от 3.9 до 67.5 мол% UO_2.

Макро- и микроструктура закристаллизованных образцов после плавки исходных смесей методом ИПХТ показана на рис. 1. Все образцы наряду с областью кристаллизации наиболее тугоплавкого компонента содержат области с эвтектическим характером кристаллизации (рис. 1). Химический состав эвтектической зоны, определенный методом МРСА, для разных образцов составляет 3.98–0.12 мол% UO_2. Значения температуры начала кристаллизации образцов исследованных составов, определенные методом ВПА ИПХТ, приведены на рис. 2.

Фрагменты образцов, полученных методом ИПХТ, отбирали для дальнейшего исследования методами ДТА и ВПА в микропечи Галахова.

Термограмма образца, содержащего 7.0± 0.5 мол% UO_2, представлена на рис. 3, *а* (тигель из Al_2O_3). Кривая ДТА демонстрирует в процессе нагревания два четко выраженных эндотермических эффекта при 1335 и 1379°C, соответствующих температурам начала плавления и полного расплавления компонентов данной композиции. При охлаждении наблюдаются два экзотермических эффекта при 1393 и 1348°C, соответствующих началу кристаллизации и полной кристаллизации образца. Разница в значениях соответствующих температур при нагревании и охлаждении образца не может быть связана с эффектами переохлаждения, так как кристаллизация, по данным ДТА, начинается при более высоких температурах, чем плавление, и объясняется, по-видимому, взаимодействием образца с материалом тигля (оксидом алюминия) в процессе эксперимента. Следует также обратить внимание на тот факт, что первый эндотермический эффект представляет собой два наложенных эффекта (рис. 3, *а*), первый из которых (1335°C), по-видимому, соответствует началу плавления композиции UO_2–FeO, а второй (при 1346°C) – связан со взаимодействием образца с материалом тигля (Al_2O_3), являющимся относительно тугоплавким компонентом, что приводит к повышению температуры образования расплава. Таким образом, за температуру начала плавления

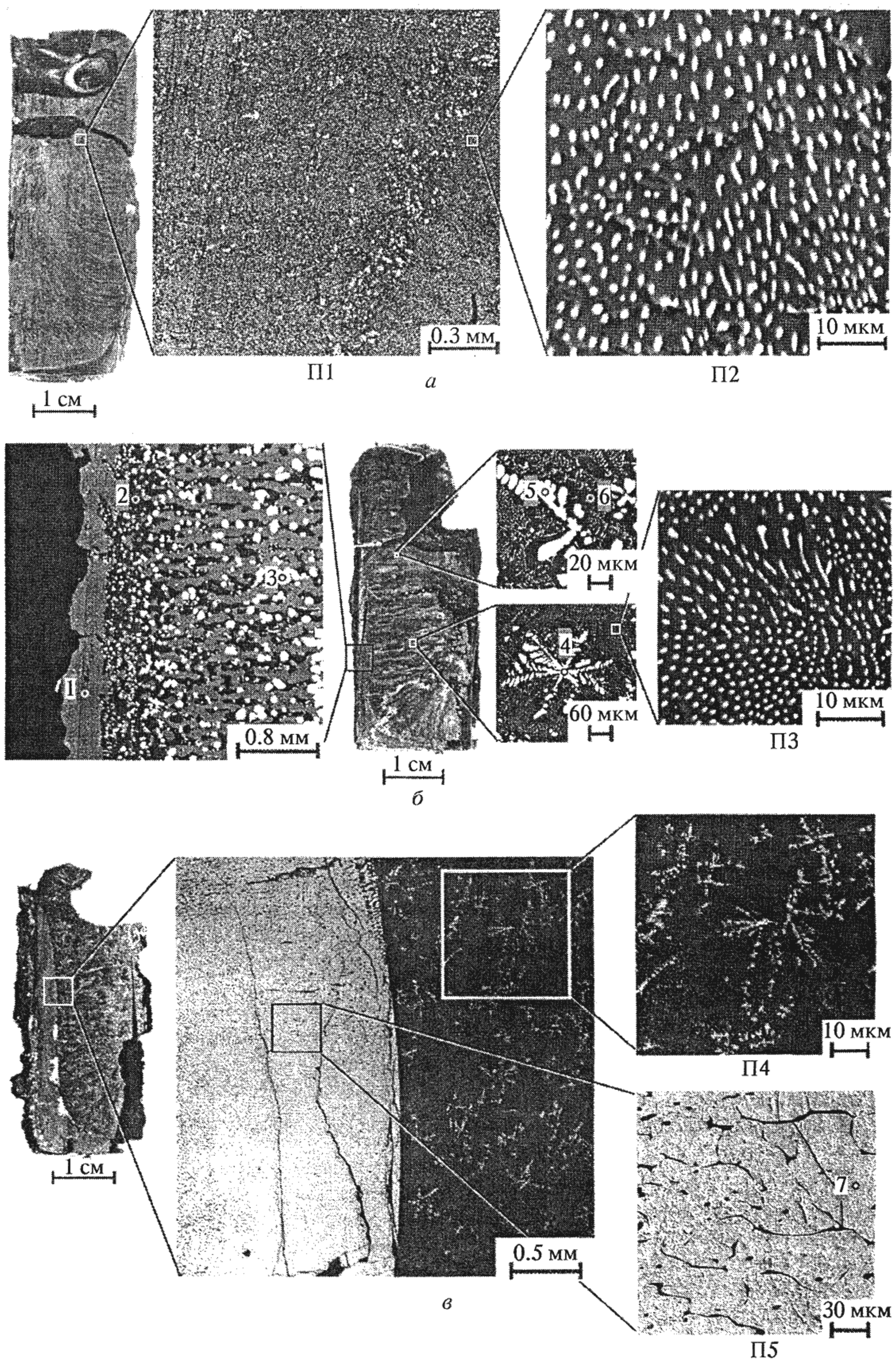

Рис. 1. Микрофотографии закристаллизованных образцов системы UO_2–FeO с различным содержанием UO_2. *а* – 3.9 мол% UO_2; *б* – 7.0 мол% UO_2, образец закален от 1850°C; *в* – 21.0 мол% UO_2, образец получен методом вытягивания слитка из индуктора.

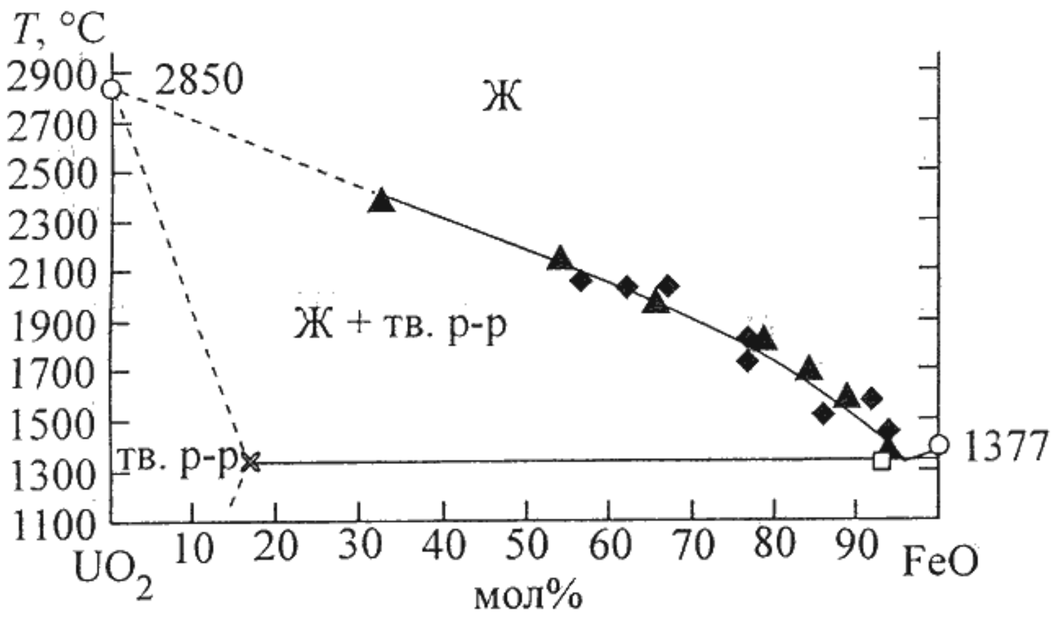

Рис. 2. Фазовая диаграмма системы UO_2–FeO (инертная атмосфера). *Кружки* – справочные данные [16], *треугольники* – ВПА ИПХТ, *ромбы* – ВПА в микропечи Галахова, *квадрат* – ДТА, *крестик* – ИПХТ/МРСА.

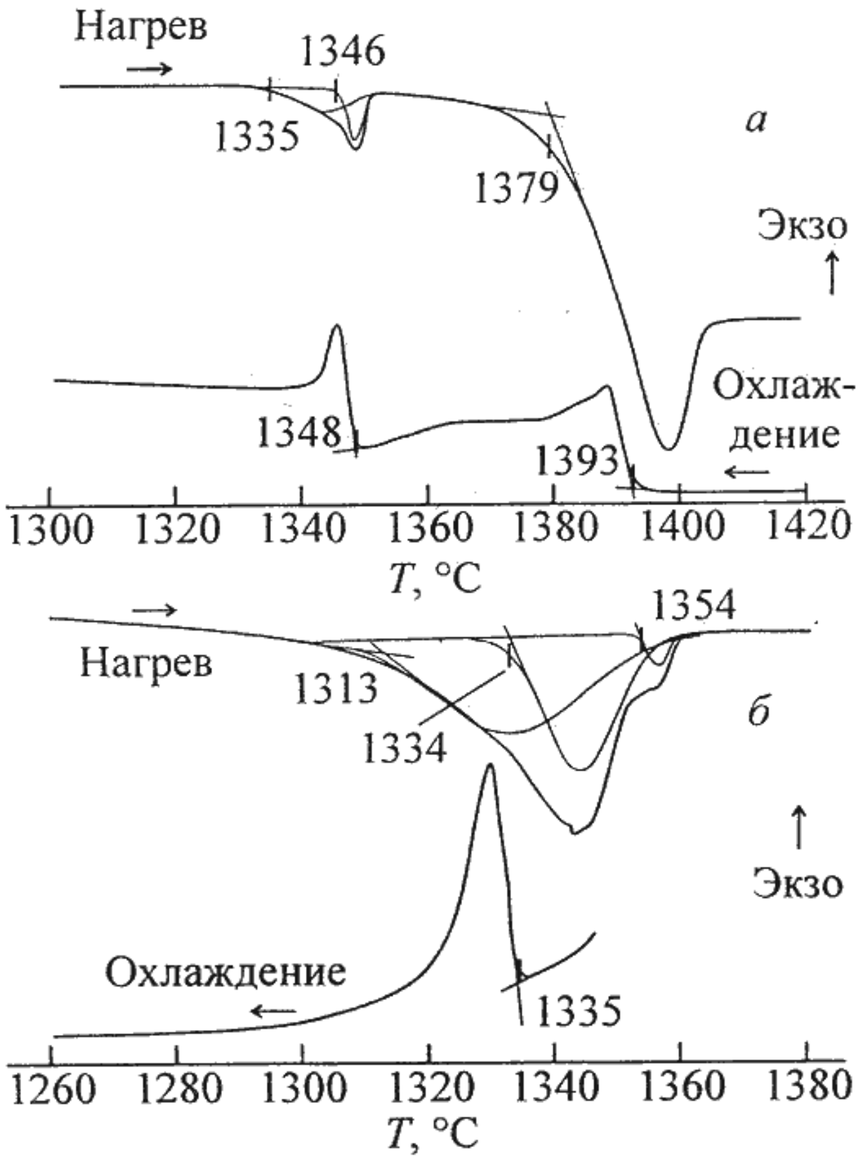

Рис. 3. Кривые ДТА системы UO_2–FeO. *а* – образец, содержащий 7.0 мол% UO_2 (инертная атмосфера, корундовый тигель); *б* – образец, содержащий около 4 мол% UO_2 (инертная атмосфера, платиновый тигель).

рассматриваемого образца, по-видимому, следует принять значение 1335°C.

Для уменьшения неопределенности в трактовке результатов термического анализа было проведено исследование методом ДТА образца, содержащего около 4 мол% UO_2, в платиновом тигле, так как в этом случае отсутствует взаимодействие оксидных фаз с материалом тигля и, следовательно, в процессе плавления состав оксидной системы не меняется. Результаты ДТА (рис. 3, *б*) показывают, что при нагревании образца фиксируются три пика при 1313, 1334 и 1354°C. Термический эффект, начинающийся при 1334°C, по-видимому,

Химический состав областей, отмеченных на рис. 1

Содержание UO_2 в образце, мол%	Исследуемая область	Содержание компонентов, мол%	
		UO_2	FeO
3.9	П1	4.0	96.0
	П2	4.1	95.9
7.0	1	100% Fe	
	2	–	100
	3	96.1	3.9
	4	96.6	3.4
	5	95.5	4.5
	6	–	100
	П3	3.7	96.3
21.0	П4	4.3	95.7
	П5	83.3	16.7
	7*	~95	~5

* Расчет на основании данных о химическом составе области П5 и данных об объемных долях сосуществующих фаз в поле П5 [UO_2(FeO) и FeO].

относится к эвтектике, а при 1354°C – к температуре ликвидуса. Так как в данном случае состав оксидной системы не меняется, то температура кристаллизации расплава должна совпадать с температурой начала плавления, что и наблюдается на рис. 3, *б*. Размытый термический эффект, начинающийся при 1313°C (нагревание образца), по-видимому, связан с взаимодействием материала тигля (Pt) с железом, присутствующим в образце в качестве геттера.

Все образцы, полученные кристаллизацией расплава системы UO_2–FeO–(Fe), показывают наличие твердого раствора на основе диоксида урана – UO_2(FeO), в то время как растворимость UO_2 в фазе на основе вюстита практически отсутствует (рис. 1; см. таблицу). Однако зерна твердого раствора UO_2(FeO) в большинстве закристаллизованных образцов по причине эвтектического или быстрого дендритного характера кристаллизации (рис. 1, *а*, *б*) слишком малы для прецизионного определения их состава методом МРСА. Кроме того, было замечено, что при охлаждении происходит распад твердого раствора UO_2(FeO) с выделением тонкого слоя FeO вокруг зерен на основе UO_2 (рис. 1, *а*; см. таблицу, область 6). Это, очевидно, связано с уменьшением растворимости FeO в фазе на основе UO_2 при понижении температуры. По этим причинам для более точного определения предела растворимости FeO в UO_2 был проведен эксперимент с выращиванием слоя твердого раствора UO_2(FeO), сосуществующего с расплавом, имеющим состав, близкий к эвтектическому (рис. 1, *в*; см. таблицу). Для данного эксперимента использовали образец, содержащий 21.0 мол% UO_2. Значительная толщина слоя, сформирован-

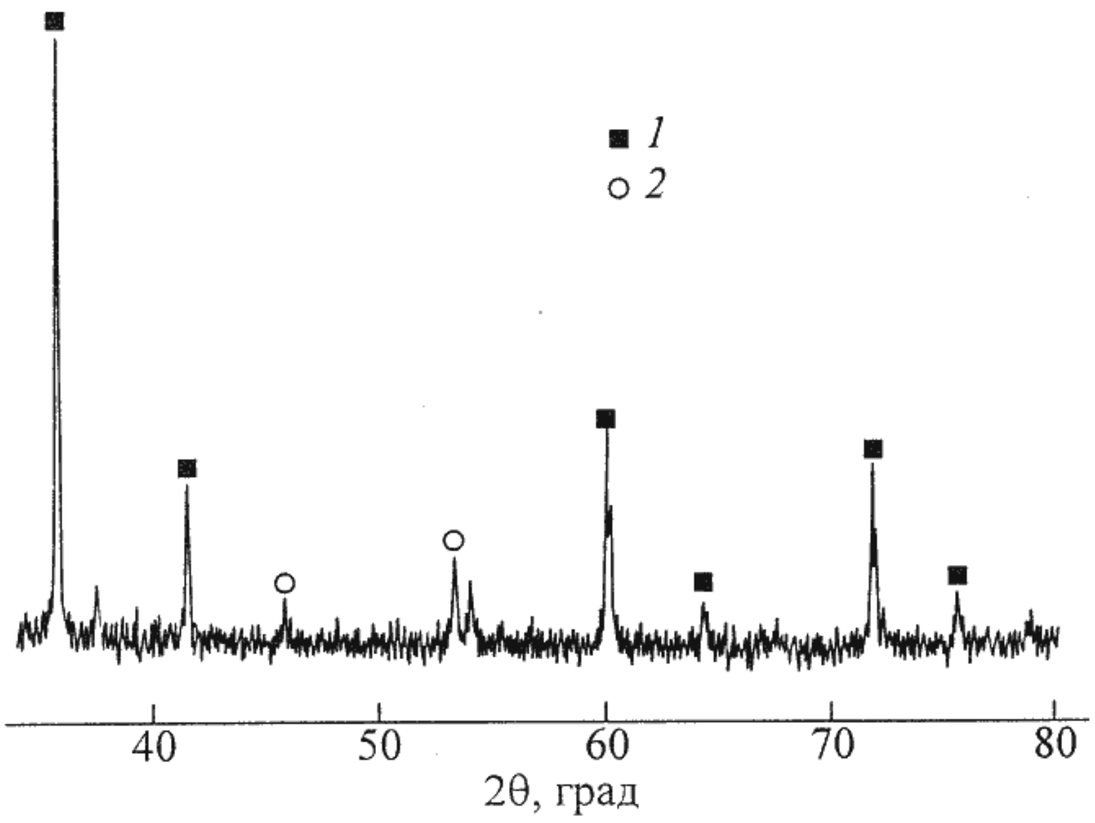

Рис. 4. Рентгеновская дифрактограмма образца, изображенного на рис. 1, *в* (область П5). *1* – UO_2(FeO), *2* – FeO (вюстит).

ного кристаллизацией твердого раствора UO_2(FeO), позволила получить более точные данные о предельной растворимости FeO в UO_2 (рис. 1, *в*; см. таблицу). Отметим, что при отжиге этого образца при температурах, соответствующих субсолидусной области (рис. 2), наблюдается выделение FeO из твердого раствора в виде тонкого слоя вокруг зерен фазы UO_2(FeO) (рис. 1, *в*). РФА фрагмента образца, отвечающего области кристаллизации твердого раствора UO_2(FeO) (рис. 1, *в*), также показывает, что наряду с фазой на основе UO_2 существует некоторое количество фазы на основе FeO (рис. 4). Таким образом, при охлаждении твердого раствора UO_2(FeO) происходит его частичный распад с выделением по границам зерен фазы со структурой вюстита (FeO).

Определенный методом МРСА предел растворимости – 16.7 мол% FeO (рис. 1, *в*) – относится к значению температуры расплава ~1350°C, сосуществующего с твердой фазой UO_2(FeO). Экстраполируя линию начала плавления твердого раствора UO_2(FeO) (рис. 2), проходящую через точку 1350°C и 16.7 мол% FeO, на эвтектическую температуру, можно ожидать, что предельная растворимость FeO в UO_2 составит ~17.0 мол% FeO (рис. 2).

Рентгеноструктурный анализ показал, что при растворении в диоксиде урана ~5 мол% FeO (см. таблицу, область 7) объем элементарной ячейки уменьшается на 0.4% (параметр элементарной ячейки UO_2 равен 5.4682 Å [19], а твердого раствора UO_2(FeO), содержащего ~5 мол% FeO, – 5.4601±0.0002 Å).

Работа выполнена при поддержке гранта МНТЦ (проект 1950.2 CORPHAD).

Список литературы

[1] *Воронов Н. М., Софронова Р. М., Войтехова Е. А.* Высокотемпературная химия окислов урана и их соединений. М.: Атомиздат, 1971. 360 с.

[2] *Гусаров В. В., Альмяшев В. И., Бешта С. В. и др.* // Теплоэнергетика. 2001. N 9. С. 22–24.

[3] *Гусаров В. В., Альмяшев В. И., Саенко И. В. и др.* Пат. РФ N 2 206 930. Опубл. 20.06.2003. Приоритет от 02.04.2002.

[4] *Гусаров В. В., Альмяшев В. И., Хабенский В. Б. и др.* // ЖРХО. 2005. Т. 49, N 4. С. 17–28.

[5] *Быков М. А., Успенская И. А.* // ЖНХ. 2003. Т. 48, N 10. С. 1715–1717.

[6] *Darken L. S., Gurry R. W.* // J. Am. Chem. Soc. 1945. Vol. 67. P. 1398–1412.

[7] *Michaud G. G.* // Can. Met. Quart. 1966. Vol. 5, N 4. P. 355–365.

[8] *Косулина Г. И.* Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник. Вып. 5: Двойные системы. Ч. 5 / Под ред. Р. Г. Гребенщикова. Л.: Наука, 1991. 416 с.

[9] *Evans W. D. J., White J.* // Trans. Brit. Ceram. Soc. 1964. Vol. 63, N 12. P. 705–724.

[10] *Epstein L. F., Howland W. H.* // J. Am. Ceram. Soc. 1953. Vol. 36, N 10. P. 334–335.

[11] *Петров Ю. Б.* Индукционная плавка окислов. Л.: Энергоатомиздат, 1983. 104 с.

[12] *Lopukh D., Bechta S., Pechenkov A. et al.* // Proc. ICONE 8: 8th Int. Conf. on Nuclear Engineering. Baltimore, Maryland (USA), April 2–6, 2000. ICONE-8139.

[13] *Марков В. К., Верный Е. А., Виноградов А. В. и др.* Уран. Методы его определения / Под ред. В. К. Маркова. Изд. 2-е, испр. и доп. М.: Атомиздат, 1964. 503 с.

[14] *Рябчиков Д. И., Сенявин М. М.* Аналитическая химия урана. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 431 с.

[15] *Лукьянов В. Ф., Саввин С. Б., Никольская И. В.* // ЖАХ. 1960. Т. 15, N 3. С. 311–314.

[16] *Петров Ю. Б., Бешта С. В., Витоль С. А. и др.* // Матер. междунар. конф. «Актуальные проблемы теории и практики индукционного нагрева». СПб. (Россия), 25–26 мая 2005 г. С. 161–169.

[17] *Галахов Ф. Я.* // Современные методы исследования силикатов и строительных материалов. М.: Госстройиздат, 1961. С. 178.

[18] *Торопов Н. А., Галахов Ф. Я.* // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. 1956. N 2. С. 158–161.

[19] *ASTM.* Card 5-550.