

## АНАЛИЗ СУБСОЛИДУСНОГО СТРОЕНИЯ СИСТЕМЫ $UO_2$ - $MgO$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$

*С.В. Габелков, Д.С. Логвинков, Е.Г. Ледовская, С.Ю. Саенко,*

*Р.В. Тарасов, Г.А. Холомеев, С.М. Логвинов\*,*

*Национальный научный центр “Харьковский физико-технический институт”,*

*г. Харьков, Украина;*

*\*НТУ «Харьковский политехнический институт», г. Харьков, Украина*

Выполнена тетраэдрация концентрационного тетраэдра системы  $UO_2$ - $MgO$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$  и проанализированы особенности субсолидусного строения системы при термической эволюции, предопределяемые обратимостью отдельных твердофазовых реакций в магниево-алюмосиликатной подсистеме. Оксид урана в двухфазных комбинациях стабильно сосуществует не только со стехиометрическими соединениями подсистемы М-А-S, но и со всеми составами метастабильных твердых растворов в этой подсистеме. Установлено, что доминантная роль в изменении стабильных фазовых комбинаций исследуемой системы отводится самоорганизующемуся характеру развития твердофазовых реакций в подсистеме  $MgO$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$ , предопределяющему изменение ее триангуляции и соответственно изменение элементарных тетраэдров в системе  $UO_2$ - $MgO$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$ .

### ВВЕДЕНИЕ

Развитие атомной энергетики требует обеспечения высокого уровня безопасности и надежности на всех этапах ядерного цикла, начиная от добычи и обработки урановых руд и заканчивая переработкой либо изоляцией радиоактивных отходов (РАО). На данный момент недостаточно отработаны вопросы, связанные с закрытием и выводом из эксплуатации атомных станций, захоронением РАО и обращением с отработавшим ядерным топливом (ОЯТ) [1-6]. Поэтому создание эффективных барьерных материалов для надежной изоляции ОЯТ и РАО является актуальной задачей материаловедения [3].

Важнейшим барьером в принятой Международным агентством по атомной энергии (МАГАТЭ) концепции захоронения РАО является матрица, в которой заключены отходы. Сейчас в качестве материалов для изоляции РАО активно разрабатываются стеклокристаллические и керамические материалы.

Научно обоснованный выбор подходящих барьерных материалов должен осуществляться с учетом минимальной возможности химического взаимодействия между компонентами РАО и фазами, из которых слагается барьерный керамический или стеклокерамический материал. Оксид урана с простыми и сложными тугоплавкими оксидами фактически не образует химических соединений, чаще всего формируются различные типы твердых растворов [7-9]. Поэтому важным дополнительным фактором при выборе керамического материала для матрицы, в которой будет изолироваться РАО, является возможность образования твердых растворов с широкой областью гомогенности, но с минимальными изменениями параметров их кристаллической решетки.

Кордиерит – сложное тройное оксидное соединение, стехиометрическому составу которого отвечает химическая формула  $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ . Из-за структурных особенностей строения кристаллической решет-

ки кордиерит способен к изоморфным неизоэлектронным замещениям с катионами  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Si^{4+}$  и др., образуя твердые растворы с широкой областью гомогенности [10]. При этом изменение параметров его кристаллической решетки очень мало и не возникает объемных напряжений, способных превысить предел прочности материала и вызвать нарушение его целостности [11]. Кроме того, известно о высокой радиационной [12, 13] и коррозионной стойкости кордиерита, о возможности регулировать его физико-механические характеристики созданием многофазных материалов, например, кордиеритомуллитового типа. Муллит ( $Al_6Si_2O_{13}$ ) также способен образовывать твердые растворы, имеет высокую коррозионную стойкость и игольчатую морфологию кристаллов, а следовательно, способен выполнять армирующую функцию в материале. Это делает перспективным использование материалов, синтезированных в системе  $MgO$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$ , в качестве барьерных для изоляции РАО, в том числе и ОЯТ.

Необходимость проведения данной работы обусловлена недостаточной изученностью четырехкомпонентной системы  $UO_2$ - $MgO$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$  (далее  $U$ - $UO_2$ ,  $M$ - $MgO$ ,  $A$ - $Al_2O_3$ ,  $S$ - $SiO_2$ ) и стремлением повысить точность прогнозирования поведения барьерного материала при термическом контакте с  $UO_2$ . Подобная эксплуатационная ситуация должна быть оценена в качестве модельной при разрушении либо деформации циркониевой оболочки твэлов в момент их изоляции и контакте  $UO_2$  с барьерным материалом.

Целью данной работы является выполнение тетраэдрации концентрационного тетраэдра системы  $U$ - $M$ - $A$ - $S$  и анализ особенностей субсолидусного строения системы при термической эволюции, предопределяемых обратимостью отдельных твердофазовых реакций в магниево-алюмосиликатной подсистеме.

В литературе имеются сведения о строении двойных подсистем исследуемой четырехкомпонентной оксидной системы [7]. В тройных системах с участием  $UO_2$  U-M-A, U-M-S и U-A-S не отмечается образование тройных оксидных соединений. В настоящее время о строении тройной подсистемы M-A-S также накоплена информация [8, 10, 14], позволяющая анализировать ранее не исследовавшееся субсолидусное строение системы U-M-A-S.

При исследовании характера субсолидусного строения системы U-M-A-S учитывалось наличие в ней 6 бинарных и 4 тройных подсистем, включающих 4 простых оксида (U, M, A, S), 4 бинарных оксида (MA, MS,  $M_2S$ ,  $A_3S_2$ ) и 2 тройных оксида ( $M_2A_2S_5$  - кордиерит,  $M_4A_4S_2$  – сапфирин). В работе не учитывалось соединение US, которое упоминается в [9], как синтезируемое в гидротермальных условиях и стабильное до 1000 °С в вакууме и до 500 °С на воздухе. Тем более, что в позднейших исследованиях [8] в описании системы  $UO_2$ - $ZrO_2$ - $SiO_2$  сообщается, что "соединение  $USiO_4$  в чистом виде не получено и в трехфазных областях сосуществуют  $SiO_2 + UO_2(тв. раствор) + ZrSiO_4(тв. раствор)$  и  $ZrO_2(тв. раствор) + UO_2(тв. раствор) + ZrSiO_4(тв. раствор)$ ". Поэтому в данной работе из-за недостаточной изученности не учитывались твердые растворы в тройных системах U-M-A, U-M-S, U-A-S и соединение US.

## МЕТОДИКА АНАЛИЗА СИСТЕМЫ

При проведении тетраэдрации концентрационного тетраэдра системы U-M-A-S применяли геометрические правила замыкания в элементарные тетраэдры граней с инцидентными ребрами через общую вершину.

Высокотемпературную тетраэдрацию (выше 1261 К) системы U-M-A-S выполняли с учетом метастабильных, но структурно устойчивых до 1659 К твердых растворов сапфирина ( $M_4A_5S_2$ ), кордиерита ( $M_4A_5S_{10}$ ) и алюмомагнезиальной шпинели ( $M_4A_5$ ) [10]. Для прогнозирования фазового состава материалов, синтезируемых при температурах выше 1659 К, необходимо учитывать, что кордиеритовый метастабильный твердый раствор перестает сосуществовать с корундом, и при температуре до 1733 К стабильно сосуществует уже комбинация фаз из корунда и метастабильного сапфиринового твердого раствора. Для этого случая необходимо учитывать возможность дальнейшего насыщения алюминиевой подрешетки отмеченных твердых растворов и образования твердого раствора корунда с муллитом. Недостаточность информации о составе муллитовых твердых растворов при таких температурах обуславливает возможность выполнить лишь прогноз субсолидусного строения системы U-M-A-S при температуре выше 1659 К. Важно учитывать, что с ростом температуры изменяется не только состав, но и тип кристаллических решеток отмеченных твердых растворов [10]. Для муллитовых твердых растворов в этих температурных интервалах принимали состав, отвечающий формуле  $A_{11}S_6$ , а составы предельно насыщенных твердых растворов - на основе кор-

диерита и сапфирина  $M_7A_9S_{15}$  и  $M_7A_9S_3$ , соответственно [10].

Характер термической эволюции системы U-M-A-S нагляден при сравнении исследованной нами системы для различных областей температуры (рис. 1-4).

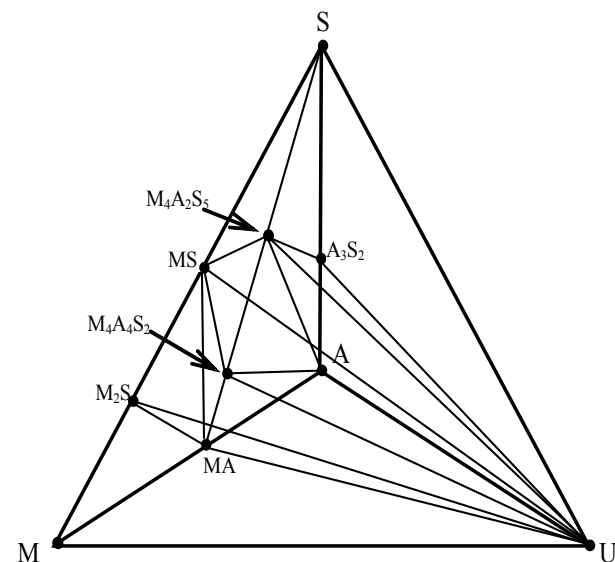
## РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА

Доминантная роль в изменении стабильных фазовых комбинаций исследуемой системы отводится самоорганизующемуся характеру развития твердофазных реакций в подсистеме M-A-S, предопределяющему изменение ее триангуляции и соответственно изменение элементарных тетраэдров в системе U-M-A-S.

Оксид урана в двухфазных комбинациях стабильно сосуществует не только со стехиометрическими соединениями подсистемы M-A-S, но и со всеми составами метастабильных твердых растворов в этой подсистеме.

Во всех температурных интервалах (см. рис. 1-4) сохраняется стабильной канода между кордиеритом и муллитом (или соответствующими твердыми растворами), что подтверждает возможность сосуществования материала кордиерито-муллитового типа в трехфазной комбинации с оксидом урана.

Трехфазные кордиеритсодержащие керамические материалы системы M-A-S, способные стабильно сосуществовать в комбинации с оксидом урана, прогнозируются в концентрационных областях с неизменной триангуляцией и соответствующей неизменностью элементарных тетраэдров системы U-M-A-S. Ситаллы и стеклокристаллические материалы рациональнее синтезировать в концентрационных областях: клиноэнстатит (MS) – крем-



незем (S) - кордиерит ( $M_2A_2S_5$ ) и кремнезем - кордиерит – муллит ( $A_3S_2$ ).

Рис. 1. Субсолидусное строение системы U-M-A-S при температуре до 1261 К

Рис. 4. Субсолидусное строение системы U-M-A-S при температуре выше 1733 К

## ВЫВОДЫ

В высокоглиноземистой области системы M-A-S можно синтезировать материалы корундо (A)–муллито-кордиеритового типа [10], фазовый состав которых будет адаптироваться к изменениям внешних тепловых потоков так, что кордиерит в ходе самоорганизующихся твердофазных реакций в системе M-A-S без наступления своего плавления будет весь постепенно израсходован (через промежуточное образование сапфирина) (см. рис. 2 и 3) на формирование трехфазной комбинации корунд–муллит–шпинель, расчетная температура эвтектики для которой оценена 2061 К.

Таким образом, показана достаточная перспективность разработки керамических барьерных материалов в системе M-A-S и обоснована стабильность определенных фазовых комбинаций в контакте с оксидом урана, что позволяет сделать вывод о возможности безопасно капсулировать твэлы с поврежденной циркониевой оболочкой в кордиеритсодержащих материалах системы MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> в широком температурном интервале.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Бабаев, Л. Лебедев. РАО: новые подходы при обращении // *Ядерное общество*. 2002, №3, с. 8-9.
2. М.И. Солонин, А.Г. Иолтуховский, А.С. Поляков и др. Обращение с отработавшим ядерным топливом // *Атомная энергия*. 2000, т.89, в.4, с. 271-274.
3. П.И. Иванов. Радиоактивные отходы. Переработка и захоронение // *Атомная техника за рубежом*. 1992, №9, с. 17-19.
4. E.O. Adamov, I.Kh. Ganey, V.V. Orlov. Attainment of radiation equivalency in nuclear power radioactive product management // *Nucl. Technol.* 1993, v.104, №2, p. 233-241.
5. Е.И. Инютин, А.Л. Кочеткова, А.Г. Цикунов. Выдержка радиоактивных отходов до захоронения // *Атомная энергия*. 1990, т.69, в.6, с. 402-403.
6. Е.О. Адамов, И.Х. Ганев, А.В. Лопаткин и др. Параметры хранилища для окончательного захоронения высокоактивных отходов в перспективной ядерной энергетике России // *Атомная энергия*. 1998, т. 85, в.1, с. 27-35.
7. Н.А.Торопов, В.П.Барзаковский, В.В.Лапин, Н.Н.Курцева. *Диаграммы состояния силикатных систем*. Справочник. Вып. 1. Двойные системы. - Л.: «Наука», 1969, 822 с.
8. Н.А. Торопов, В.П. Барзаковский, В.В. Лапин, Н.Н. Курцева, А.И. Бойкова. *Диаграммы состояния силикатных систем*. Справочник. В. 3. Тройные системы. Л.: «Наука», 1972, 448 с.

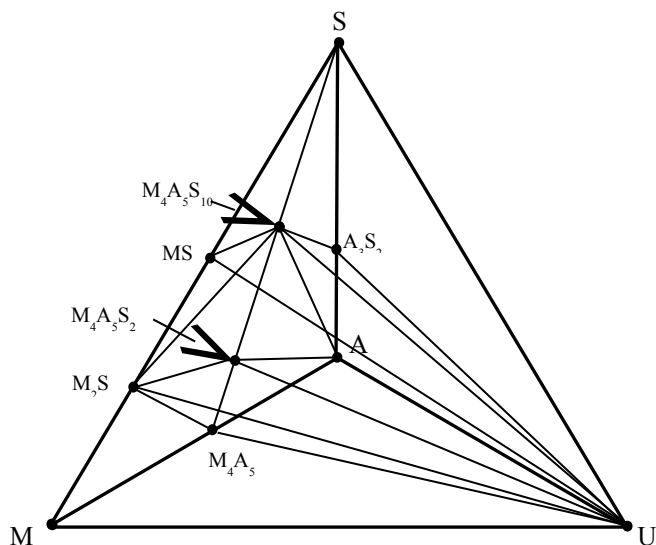


Рис. 2. Субсолидусное строение системы U-M-A-S в интервале температур 1261...1659 К

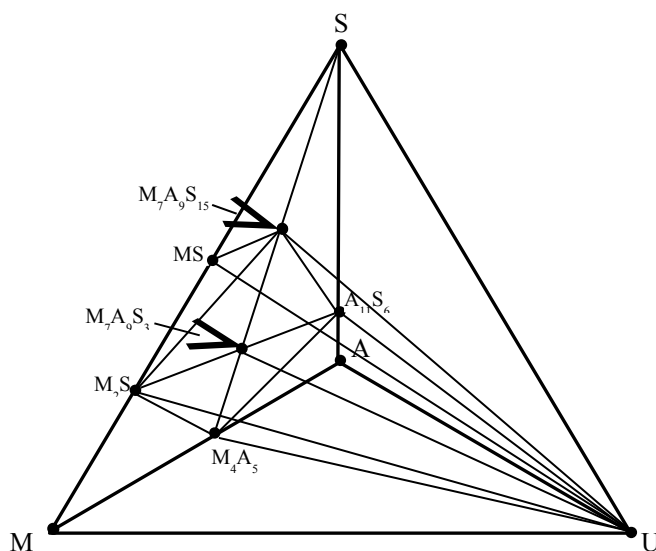
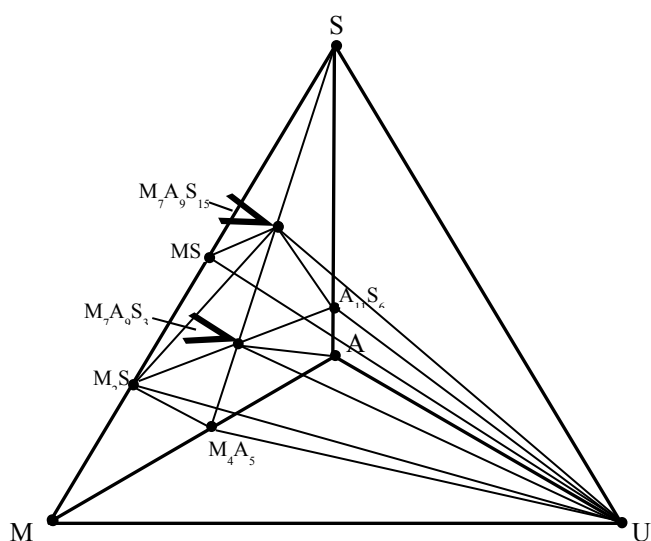


Рис. 3. Субсолидусное строение системы U-M-A-S в интервале температур 1659...1733 К



9. Н.А. Торопов, В.П. Барзаковский, В.В. Лапин, Н.Н. Курцева. *Диаграммы состояния силикатных систем*. Справочник. В. 1. Двойные системы. М.-Л.: «Наука», 1965, 548 с.
10. С.М. Логвинков, Г.Д. Семченко, Д.А. Кобызева, В.И. Бабушкин. Термодинамика фазовых взаимоотношений в субсолидусе системы  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  // *Огнеупоры и техническая керамика*. 2001. №12. с. 9-15.
11. А.С. Бережной. *Многокомпонентные системы окислов*. Киев: «Наукова думка», 1970, 544 с.
12. Е.В. Лифшиц, Э.П. Шевякова, Р.Ф. Поляшенко, Влияние радиационного воздействия на оптические свойства ряда неорганических минералов // *ВАНТ. Серия ФРП и РМ*. 1979, в. 3 (11), с.71-76.
13. Э.П. Шевякова, Е.В. Лифшиц, Р.Ф. Поляшенко, О радиационной стойкости природных силикатов различных структурных типов // *ВАНТ. Серия ФРП и РМ*, 1989, в. 3(50), с.81-85.
14. С.М. Логвинков, Г.Д. Семченко, Д.А. Кобызева, Д.С. Логвинков. Характеристики субсолидусного строения системы  $NiO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$  // *Огнеупоры и техническая керамика*. 2003, №6, с. 6-11.

## АНАЛІЗ СУБСОЛІДУСНОЇ БУДОВИ СИСТЕМИ $UO_2-MgO-Al_2O_3-SiO_2$

*С.В. Габелков, Д.С. Логвінков, О.Г. Ледовська, С.Ю. Сасенко,  
Р.В. Тарасов, Г.О. Холومهєв, С.М. Логвінков*

Виконана тетраедрація концентраційного тетраедру системи  $UO_2-MgO-Al_2O_3-SiO_2$  та проаналізовані особливості субсолидусної будови системи при термічній еволюції, які зумовлені оборотністю окремих твердофазних реакцій у магнієво-алюмосилікатній підсистемі. Оксид урану в двофазових комбінаціях стабільно співіснує не тільки зі стехіометричними сполуками підсистеми  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ , але і з усіма складами метастабільних твердих розчинів у цій підсистемі. Встановлено, що домінантна роль у зміні стабільних фазових комбінацій досліджуваної системи приділяється характерові розвитку реакцій, що проходять в твердій фазі у підсистемі  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ , та самоорганізуються й визначають зміну триангуляції системи та відповідають за зміну елементарних тетраедрів у системі  $UO_2-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ .

## ANALYSIS OF SUBSOLIDUS STRUCTURES SYSTEM $UO_2-MgO-Al_2O_3-SiO_2$

*S.V. Gabelkov, D.S. Logvinkov, E.G. Ledovskaya, S.Yu. Sayenko,  
R.V. Tarasov, G.A. Kholomeyev, S.M. Logvinkov*

A tetrahedration of concentration tetrahedron of system  $UO_2-MgO-Al_2O_3-SiO_2$  it is executed also features sub-solidus structures of system at the thermal evolution, predetermined by convertibility separate solidphasic reactions in magnesium-aluminium-silicate subsystem, are analyzed. Uranium oxide in biphasic combinations stably coexists not only with stoichiometric connections of subsystem  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ , but also with all compositions of metastable solid solutions in this subsystem. It is established, that the prepotent role in change of stable phase combinations of researched system is allocated to self-organizing character of development solidphasic reactions in subsystem  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ , which predetermined change of its triangulation and accordingly change of elementary tetrahedrons in system  $UO_2-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ .