

На правах рукописи



АЛЬМЯШЕВ Вячеслав Исакович

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ КОНСТРУИРОВАНИЕ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЛОКАЛИЗАЦИИ
РАСПЛАВА АКТИВНОЙ ЗОНЫ ЯДЕРНОГО РЕАКТОРА**

02.00.04 – физическая химия

02.00.21 – химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Екатеринбург – 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном унитарном предприятии «Научно-исследовательский технологический институт имени А.П.Александрова» и в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»

Научные руководители: доктор химических наук, профессор,
член-корреспондент РАН
Гусаров Виктор Владимирович
СПбГЭТУ «ЛЭТИ», ФТИ им. А.Ф. Иоффе

доктор технических наук, профессор
Бешта Севостьян Викторович
Королевский технологический институт
(КТН, Швеция)

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
член-корреспондент РАН,
главный научный сотрудник
Балакирев Владимир Федорович
ФГБУН Институт металлургии
Уральского отделения РАН

доктор химических наук,
заместитель директора
Иванов Владимир Константинович
ФГБУН Институт общей и неорганической
химии им. Н.С. Курнакова РАН

Ведущая организация: ФГБУН Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН,
г. Новосибирск

Защита диссертации состоится "16" апреля 2015 года в 12⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 004.004.01 на базе ФГБУН Института химии твердого тела УрО РАН по адресу: ул. Первомайская, 91, г. Екатеринбург, 620990.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке Уральского отделения РАН.

Автореферат разослан «__» _____ 2015 года.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук



Дьячкова Т.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Крупные аварии на ядерных энергетических установках (Виндскэйл, Три-Майл-Айленд, Чернобыль, Фукусима), привели не только к значительному экономическому и социальному ущербу, но и к возникновению негативного общественного мнения относительно целесообразности использования АЭС. В ряде стран это привело к свертыванию программ развития атомной энергетики. Однако ориентация на углеводородные топливно-энергетические ресурсы не имеет долгосрочной перспективы в связи с истощением сырьевых запасов. Потенциал новых экологически чистых и возобновляемых источников энергии ограничен, технологически не освоен, а вследствие этого, в ближайшей перспективе, эти источники не способны обеспечить покрытие базовой части графика энергопотребления. Промышленная термоядерная энергетика все еще находится в стадии зарождения и по прогнозам специалистов на конкурентоспособный уровень она выйдет не ранее чем к концу XXI века. Указанными обстоятельствами определяются объективные перспективы развития атомной энергетики. Однако реализация этих перспектив невозможна без существенного повышения безопасности АЭС. Наибольшую радиационную опасность представляют аварии ядерных реакторов с расплавлением активной зоны – тяжелые аварии по классификации МАГАТЭ, которые могут происходить при одновременном отказе систем охлаждения и систем безопасности реактора. С целью ограничения радиоэкологических последствий тяжелых аварий актуально создание надежных систем локализации расплава активной зоны для корпусных водоохлаждаемых ядерных реакторов, являющихся на сегодняшний день основой мировой атомной энергетики, в том числе для российских ВВЭР. К настоящему времени наиболее развитой в плане обоснования локализации расплава активной зоны концепцией, предложенной для реакторов ВВЭР большой мощности, является концепция, использующая водоохлаждаемое устройство локализации расплава тигельного типа, содержащее функциональные наполнители – жертвенные материалы. Предназначение последних обеспечить при поступлении расплава активной зоны в устройство локализации защиту его водо-охлаждаемого корпуса от критических тепловых и механических нагрузок, снижение объёмной плотности энерговыделения в расплаве, ограничение температуры расплава, тепловых потоков к охлаждающей воде и выхода радиоактивных продуктов деления в газовую фазу. Специфичность требований, предъявляемых к жертвенным материалам, обуславливает необходимость использования новых подходов к их разработке и оценке функциональных возможностей в обеспечение повышения безопасности АЭС. Требования к жертвенным материалам в большой степени зависят от концепции локализации расплава и ее технической реализации, а

также от типа реакторной установки. При этом тип реакторной установки и сценарии тяжелой аварии определяют вариантность по составу, температуре и сценарию поступления расплава активной зоны в устройство локализации. Отличительной особенностью жертвенных материалов от известных классов функциональных материалов является необходимость удовлетворять широкому перечню требований по физико-химическим, термодинамическим, теплофизическим, прочностным, термомеханическим и ядерным свойствам, который определяет выбор химического и фазового состава, микро- и макроструктуры таких материалов.

Перечисленные причины приводят к необходимости проведения систематических исследований фазовых равновесий в системе *«компоненты расплава активной зоны ядерного реактора и материалов устройства его локализации»*, процессов формирования расплава активной зоны ядерного реактора и взаимодействия этого расплава с жертвенными материалами различного состава. Только на основании таких исследований может быть определен диапазон возможных значений параметров жертвенных материалов, при которых обеспечивается работа устройства локализации расплава для различных сценариев тяжелой аварии.

Таким образом, анализ проблем повышения безопасности АЭС путем создания устройства локализации расплава с жертвенными материалами показывает актуальность темы исследования и позволяет сформулировать **цель работы**: разработка физико-химических основ конструирования нового класса функциональных материалов – жертвенных материалов для локализации расплава активной зоны ядерных реакторов типа ВВЭР.

Для достижения поставленной цели были решены **следующие задачи**:

- экспериментально исследованы фазовые равновесия в системе *«компоненты расплава активной зоны ядерного реактора и материалов устройства его локализации»*;
- проведено термодинамическое моделирование фазовых равновесий, положенное в основу прогнозирования сценариев тяжелых аварий на АЭС;
- выполнено физико-химическое конструирование оксидного жертвенного материала для устройства локализации расплава активной зоны реакторов типа ВВЭР;
- исследованы свойства созданного оксидного жертвенного материала системы безопасности АЭС;
- изучено физико-химическое взаимодействие жертвенного материала с расплавами, имитирующими расплав активной зоны, поступающий в устройство локализации расплава.

Методы исследования. В работе использован широкий набор как традиционных методов физико-химического анализа: дифференциально-термический, термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДТА, ТГ и ДСК), рентгенофазовый анализ (РФА), сканирующая

электронная микроскопия в комплексе с рентгеноспектральным микроанализом (СЭМ/РСМА), рентгеноспектральный флуоресцентный анализ (РСФА) и др., так и оригинальных методов, реализованных с использованием экспериментальных установок визуально-политермического анализа (ВПА) высокотемпературных систем: микроречи конструкции Ф.Я.Галахова, высокотемпературного микроскопа, индукционной плавки в холодном тигле (ИПХТ).

Научная новизна работы заключается в получении новых данных о фазовых равновесиях в системах ZrO_2-FeO , UO_2-FeO , $SiO_2-Fe_3O_4-Fe_2O_3$, UO_2-ZrO_2-FeO , $UO_2-ZrO_2-Fe_2O_3$ и $U-UO_2$, разработке нового класса функциональных материалов – жертвенного материала системы безопасности АЭС с ВВЭР, обнаружении новых физико-химических эффектов, которые необходимо учитывать при разработке и обосновании концепций и устройств для управления аварией.

Достоверность результатов работы подтверждается согласованностью данных, полученных с использованием различных методов исследования, из сравнения результатов маломасштабных, среднемасштабных и крупномасштабных экспериментов по взаимодействию оксидных жертвенных материалов с расплавами, имитирующими расплав активной зоны ядерного реактора, а также из сопоставления результатов работы с опубликованными данными других авторов.

Практическая значимость работы определяется перспективами применения в атомной энергетике, металлургии и других отраслях результатов комплексного исследования физико-химических процессов в высокотемпературных расплавах и разработанных по этим результатам моделей, полученных базовых физико-химических данных по ряду систем, широко используемых на практике, а также разработанных жертвенных материалов в атомной энергетике.

Реализация результатов. Результаты исследования фазовых равновесий, полученные автором, использованы для пополнения и оптимизации баз данных и верификации термодинамических кодов, ориентированных на анализ и прогнозирование тяжело-аварийных процессов на АЭС. Разработанный вариант оксидного жертвенного материала выдержал серию разномасштабных испытаний на функциональную пригодность, получил положительную оценку Госатомнадзора России и МАГАТЭ о его использовании в системе безопасности АЭС и внедрен при сооружении АЭС с ВВЭР-1000 в Китае (Тяньваньская АЭС), Индии (Куданкуламская АЭС) и АЭС-2006 в России (Ленинградская ЛАЭС-2, Нововоронежская АЭС-2). Готовится внедрение на ряде новых блоков АЭС с ВВЭР.

На защиту выносятся:

- результаты экспериментального исследования и термодинамического моделирования фазовых равновесий в системах, важных для понимания процессов, протекающих в условиях тяжелой аварии на АЭС;

- результаты физико-химического конструирования металл-оксидной композиции жертвенных материалов пассивной системы безопасности АЭС;
- функциональные характеристики (состав, строение и свойства) оксидного жертвенного материала для применения в устройстве локализации расплава;
- механизм взаимодействия расплава активной зоны с оксидным жертвенным материалом.

Личный вклад автора состоял в постановке и проведении экспериментов по изучению фазовых равновесий в высокотемпературных системах, теоретическом и экспериментальном моделировании физико-химических процессов, происходящих в условиях тяжелой аварии ядерного реактора, разработке физико-химических основ создания принципиально нового класса функциональных материалов – жертвенных материалов системы безопасности АЭС.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались на научных семинарах и конференциях СПбГЭТУ и ИХС РАН (Санкт-Петербург, 2000-2014), на семинаре «Вопросы безопасности АЭС с ВВЭР» (Санкт-Петербург, 2000), на 6-й Международной конференции «Межмолекулярные взаимодействия в веществе» (Гданьск, 2001), Всероссийской конференции «Процессы горения и взрыва в физикохимии и технологии неорганических материалов» (Москва, 2002), конференции «Новые достижения в химии и технологии материалов» (Санкт-Петербург, 2002), 14-й Международной конференции по химической термодинамике (Санкт-Петербург, 2002), 2-ой Международной конференции «Металлургия цветных и редких металлов» (Красноярск, 2003), XV Международной конференции по химической термодинамике в России (Москва, 2005), V Международной конференции «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии» (Кисловодск, 2005), OECD/NEA MASCA2 Seminar (Кадараш, 2007), 12th Symposium on Thermochemistry and Thermophysics of Nuclear Materials (Перчах, 2008), XII Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ (Москва, 2008), 13-й Научной молодежной школе по твердотельной электронике «Физика и технология микро- и наносистем» (Санкт-Петербург, 2010), Всероссийской конференции «Химия твердого тела функциональные материалы – 2012» (Екатеринбург, 2012), 19th International QUENCH Workshop (Карлсруэ, 2013), 9-м семинаре СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение» (Новосибирск, 2014), а также регулярных совещаниях рабочей группы проектов МНТЦ.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 59 печатных работ, из них 8 статей в зарубежных и 12 статей в рекомендованных ВАК российских журналах, 14 статей в сборниках трудов конференций, 15 тезисов докладов на международных и российских конференциях и 10 патентов.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, заключения, списка литературы и 3 приложений. Материал изложен на 197 страницах, включает 86 рисунков и 25 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 333 наименования.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы ее цели и задачи, определены основные положения, выносимые на защиту, показаны научная новизна и практическая значимость.

В **первой главе** представлен анализ литературных данных по фазообразованию в системе «компоненты расплава активной зоны ядерного реактора и материалов устройства его локализации», приводится описание методов экспериментального определения температур ликвидуса и солидуса систем на основе оксидных и металлических фаз при высоких температурах, а также методов определения элементного и фазового состава в таких системах (включая оригинальные методы и методики, использованные в работе). Приведены результаты экспериментального исследования и термодинамического моделирования фазовых равновесий в системах, выбранных для исследования, исходя из проведенного анализа литературных данных: бинарных оксидных систем ZrO_2-FeO и UO_2-FeO , некоторых областей тройной оксидной системы $SiO_2-Fe_3O_4-Fe_2O_3$, тройных систем UO_2-ZrO_2-FeO , $UO_2-ZrO_2-Fe_2O_3$, а также металл-оксидной системы $U-UO_2$. Выбранные системы являются базовыми для изучения физико-химических процессов в системе, состоящей из компонентов расплава активной зоны ядерного реактора, конструкционных и функциональных материалов реакторного пространства и устройства локализации расплава.

Система ZrO_2-FeO . Экспериментально построена квазибинарная фазовая диаграмма системы ZrO_2-FeO в инертной атмосфере, представляющая собой диаграмму с эвтектикой и областью ограниченных твердых растворов FeO в ZrO_2 и проведена ее термодинамическая оптимизация. В качестве термодинамической модели фаз переменного состава принята модель субрегулярных растворов. В таблице 1 приведены результаты определения параметров термодинамических моделей фаз, а на рисунке 1 представлены результаты расчета фазовой диаграммы в сопоставлении с экспериментальными данными.

Термодинамическое моделирование фазовой диаграммы позволило более обоснованно провести линии фазовых равновесий на основе имеющихся экспериментальных данных, а также оценить положение линий разделения фазовых полей, непосредственных экспериментальных данных по которым получить не удалось. Это относится к определению линий распада твердого

раствора $c\text{-ZrO}_2(\text{FeO})$ с образованием $t\text{-ZrO}_2(\text{FeO})$ и твердого раствора $t\text{-ZrO}_2(\text{FeO})$ с образованием $m\text{-ZrO}_2$. В том числе, были рассчитаны предельные температуры существования указанных твердых растворов.

Таблица 1 – Параметры субрегулярных моделей фаз переменного состава в системе $\text{ZrO}_2\text{--FeO}$.

Фаза	(j)	Параметры субрегулярной модели*			
		$A_{\text{ZrO}_2}^{(j)}$, кДж/моль	$B_{\text{ZrO}_2}^{(j)}$, Дж/(моль·К)	$A_{\text{FeO}}^{(j)}$, кДж/моль	$B_{\text{FeO}}^{(j)}$, Дж/(моль·К)
Расплав	L	-163.203 ± 22.088	60.297 ± 8.882	-93.153 ± 4.660	53.054 ± 1.857
$c\text{-ZrO}_2(\text{FeO})$	F1	-83.066 ± 17.507	29.665 ± 7.028	170.184 ± 62.765	-54.130 ± 25.373
$t\text{-ZrO}_2(\text{FeO})$	T	5.134 ± 4.843	-4.754 ± 2.855	-2.383 ± 3.878	7.870 ± 2.268

Примечание:

* – модель вида $G^{(j)E} = x(1-x)((A_{\text{ZrO}_2}^{(j)} + B_{\text{ZrO}_2}^{(j)} \cdot T)(1-x) + (A_{\text{FeO}}^{(j)} + B_{\text{FeO}}^{(j)} \cdot T)x)$, где (j) – обозначение ($j = \text{L, F1 или T}$), указывающее на принадлежность параметра той или иной фазе.

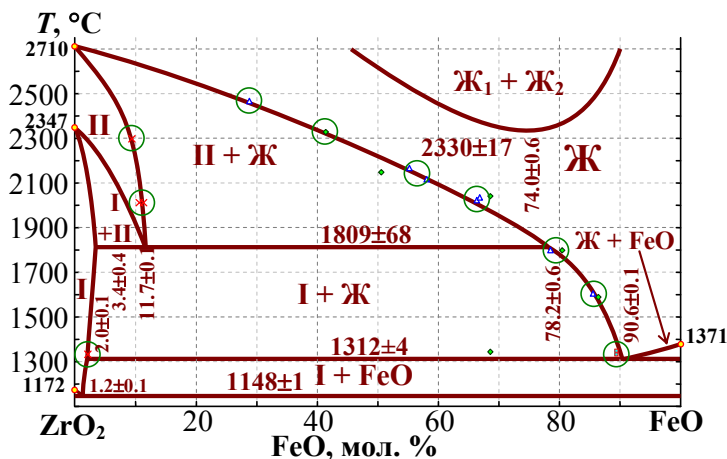


Рисунок 1 – Фазовая диаграмма системы $\text{ZrO}_2\text{--FeO}$ (инертная атмосфера).

▲ – ВПА ИПХТ; ● – ВПА в микрочечи Галахова; ■ – ДСК; × – ИПХТ/РСМА; ○ – точки, по которым осуществлялась настройка модели. I – твердый раствор $t\text{-ZrO}_2(\text{FeO})$; II – твердый раствор $c\text{-ZrO}_2(\text{FeO})$.

Эффекты отклонения эвтектической точки и наличия области жидкофазного расслаивания могут иметь чисто расчетную природу, т.е. быть следствием использования выбранной модели жидкой фазы. При этом нельзя исключать и возможность экспериментальной неточности определения состава и температуры эвтектики, так же как и возможность существования жидкофазного расслаивания в системе $\text{ZrO}_2\text{--FeO}$, на которую косвенно указывает характер линии ликвидуса в системе. Вместе с тем, приведенная на рисунке 1 рассчитанная методом термодинамической оптимизации фазовая диаграмма в полной мере соответствует

Положение эвтектической точки в системе $\text{ZrO}_2\text{--FeO}$, исходя из результатов термодинамического моделирования, отвечает температуре 1312 ± 4 °C и содержанию ZrO_2 94 ± 0.1 мол. %. Полученный результат несколько отклоняется от экспериментальных данных (температура эвтектики 1332 ± 5 °C и содержание ZrO_2 10.3 ± 0.6 мол. %). При проведении расчета зафиксирована область расслаивания в жидкой фазе (критическая точка отвечает температуре 2330 ± 17 °C и содержанию FeO 74.0 ± 0.6 мол. %).

имеющимся экспериментальным данным о термодинамических свойствах и фазовых равновесиях в системе ZrO_2-FeO .

Система UO_2-FeO . Экспериментально построена квазибинарная фазовая диаграмма системы UO_2-FeO в инертной атмосфере, представляющая собой диаграмму эвтектического типа с областью ограниченного твердого раствора FeO в UO_2 и определены параметры термодинамических моделей фаз (таблица 2). На рисунке 2 представлены результаты термодинамического расчета фазовых равновесий и экспериментальные данные.

Таблица 2 – Параметры субрегулярных моделей фаз переменного состава в системе UO_2-FeO .

Фаза	(j)	Параметры субрегулярной модели*			
		$A_{UO_2}^{(j)}$, кДж/моль	$B_{UO_2}^{(j)}$, Дж/(моль·К)	$A_{FeO}^{(j)}$, кДж/моль	$B_{FeO}^{(j)}$, Дж/(моль·К)
Расплав	L	323.053 ± 35.601	-136.621 ± 14.920	109.143 ± 10.498	-71.334 ± 7.883
c- $UO_2(FeO)$	F1	2.914 ± 0.225	-1.205 ± 0.057	-39.772 ± 0.050	4.245 ± 0.040

Примечание:

* – модель вида $G^{(j)E} = x(1-x)((A_{UO_2}^{(j)} + B_{UO_2}^{(j)} \cdot T)(1-x) + (A_{FeO}^{(j)} + B_{FeO}^{(j)} \cdot T)x)$, где (j) – обозначение (j = L или F1), указывающее на принадлежность параметра той или иной фазе.

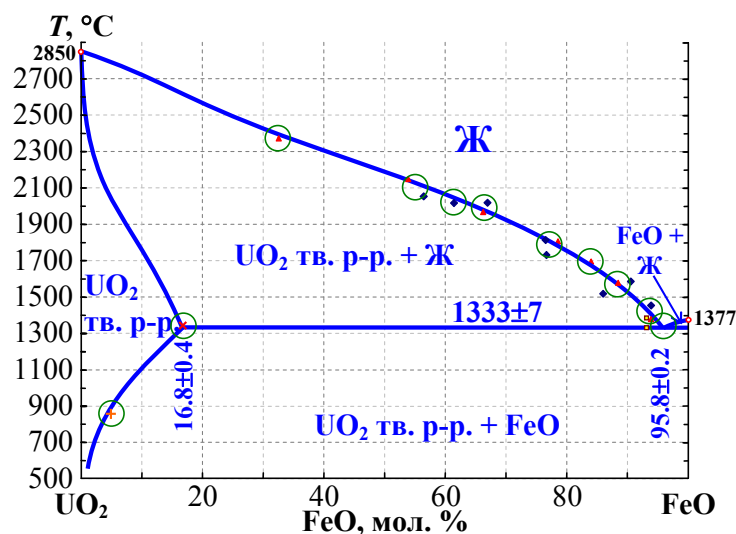


Рисунок 2 – Фазовая диаграмма системы UO_2-FeO (инертная атмосфера).

▲ – ВПА ИПХТ; ◆ – ВПА в микрочечи Галахова; ■ – ДТА; × – ИПХТ/РСМА; ○ – точки, по которым осуществлялась настройка модели.

Положение эвтектической точки в системе UO_2-FeO , исходя из результатов термодинамической оптимизации фазовой диаграммы, отвечает температуре 1333 ± 7 °C и содержанию UO_2 4.2 ± 0.2 мол. %. При этом максимальная растворимость FeO в UO_2 составляет 16.8 ± 0.4 мол. %.

Система $U-UO_2$. Получены новые экспериментальные данные в области жидкофазного расслаивания системы $U-UO_2$. Разработанная методика комплексного анализа позволила уменьшить имеющиеся неопределенности и получить дополнительную информацию о

составе сосуществующих фаз. Определены параметры термодинамических моделей фаз (таблица 3). Построена термодинамически оптимизированная фазовая диаграмма (рисунок 3). Положение критической точки области расслаивания фазовой диаграммы $U-UO_2$, построенной методом

термодинамической оптимизации фазовых диаграмм отвечает температуре 2954 ± 21 °С и содержанию UO_2 24.3 ± 0.8 мол. %.

Таблица 3 – Параметры субрегулярных моделей фаз переменного состава в системе $U-UO_2$.

Фаза	(j)	Параметры субрегулярной модели *			
		$A_U^{(j)}$, кДж/моль	$B_U^{(j)}$, Дж/(моль·К)	$A_{UO_2}^{(j)}$, кДж/моль	$B_{UO_2}^{(j)}$, Дж/(моль·К)
Расплав	L	259.231 ± 24.204	-63.455 ± 6.423	285.828 ± 15.894	-92.830 ± 8.657
$c-UO_{2-x}$	F1	221.114 ± 3.225	-25.325 ± 1.257	150.277 ± 2.150	-4.245 ± 0.040

Примечание:

* – модель вида $G^{(j)E} = x(1-x)((A_U^{(j)} + B_U^{(j)} \cdot T)(1-x) + (A_{UO_2}^{(j)} + B_{UO_2}^{(j)} \cdot T)x)$, где (j) – обозначение (j = L или F1), указывающее на принадлежность параметра той или иной фазе.

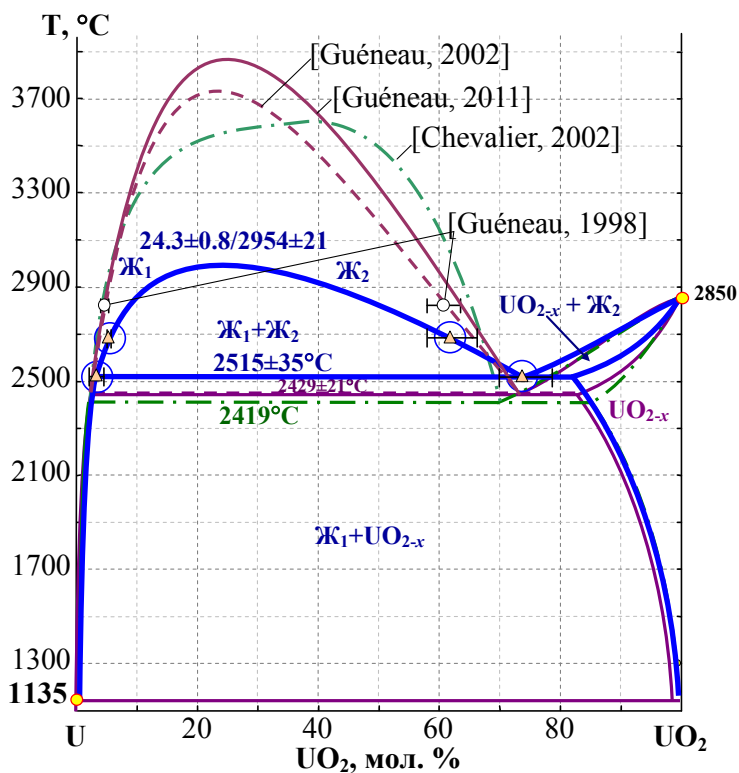


Рисунок 3 – Термодинамически оптимизированная фазовая диаграмма системы $U-UO_2$ (инертная атмосфера).

△ – комплексный метод СЭМ/РСМА/плотность;
○ – точки, по которым осуществлялась настройка модели.

Полученные данные приведены в сопоставлении с результатами термодинамического расчета фазовых равновесий в системе $U-UO_2$ других авторов. Следует отметить, что в этих работах в качестве базовой информации, по которой настраивались модели, выступали экспериментальные данные, полученные в работе [Guéneau, 1998]. В качестве модели, описывающей жидкую фазу, в работе [Chevalier, 2002] была выбрана двухподрешеточная модель вида $(U^{4+})_P(O^{2-}, Va^{Q-}, O)_Q$, а в работах [Guéneau, 2002, 2011] – модель ассоциированных растворов (U^I, O^I, UO_2^I) . Обращает на себя внимание, что в условиях дефицита экспериментальных данных прогноз бинодали сильно зависит от выбора

модели. Существенное отличие полученных результатов от данных других авторов в первую очередь связано с выбором массива экспериментальных данных, использованных для процедуры термодинамической оптимизации фазовой диаграммы.

Система $\text{SiO}_2\text{--Fe}_3\text{O}_4\text{--Fe}_2\text{O}_3$. Результаты исследования фазовых равновесий в данной системе в схематическом виде представлены на рисунке 4.

$T, ^\circ\text{C}$

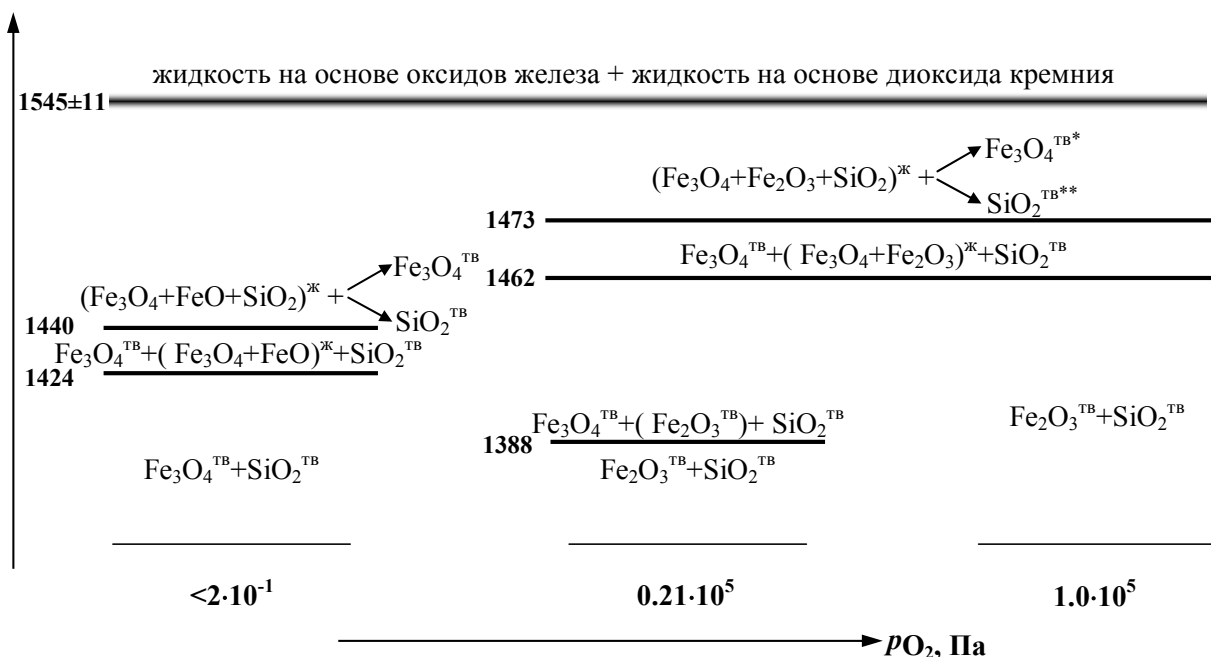


Рисунок 4 – Схема фазовых и химических превращений в системах $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Fe}_3\text{O}_4\text{--SiO}_2$ при различных парциальных давлениях кислорода.

* – в области первичной кристаллизации Fe_3O_4 ; ** – в области первичной кристаллизации SiO_2 .

Анализ результатов свидетельствует о том, что изменение парциального давления кислорода над конденсированными фазами в системах $\text{SiO}_2\text{--Fe}_3\text{O}_4\text{--Fe}_2\text{O}_3$ в разной степени влияет на характер и температуру фазовых и химических превращений. Это влияние, прежде всего, зависит от того, какое соотношение оксидов железа реализуется при данных значениях p_{O_2} . Следует отметить, что если определенные в работе значения температуры диссоциации Fe_2O_3 и Fe_3O_4 достаточно хорошо согласуются с имеющимися литературными данными и только несколько уточняют их, то значения температуры начала плавления компонентов в системах $\text{SiO}_2\text{--FeO--Fe}_3\text{O}_4$ и $\text{SiO}_2\text{--Fe}_3\text{O}_4\text{--Fe}_2\text{O}_3$ (1440 и 1473 °C соответственно), а также монотектической температуры 1545±11 °C значительно отличаются от литературных (1665-1695 °C). Указанное различие может быть связано с высокой вязкостью расплавов, содержащих диоксид кремния, что, по-видимому, могло привести к завышению значений критических температур.

Системы $\text{UO}_2\text{--ZrO}_2\text{--FeO}$ и $\text{UO}_2\text{--ZrO}_2\text{--Fe}_2\text{O}_3$. Результаты экспериментального исследования фазовых равновесий в системе $\text{UO}_2\text{--ZrO}_2\text{--FeO}$ (инертная атмосфера) обобщены в виде изотермического разреза и фрагмента фазовой диаграммы в области, обогащенной FeO (рисунок 5).

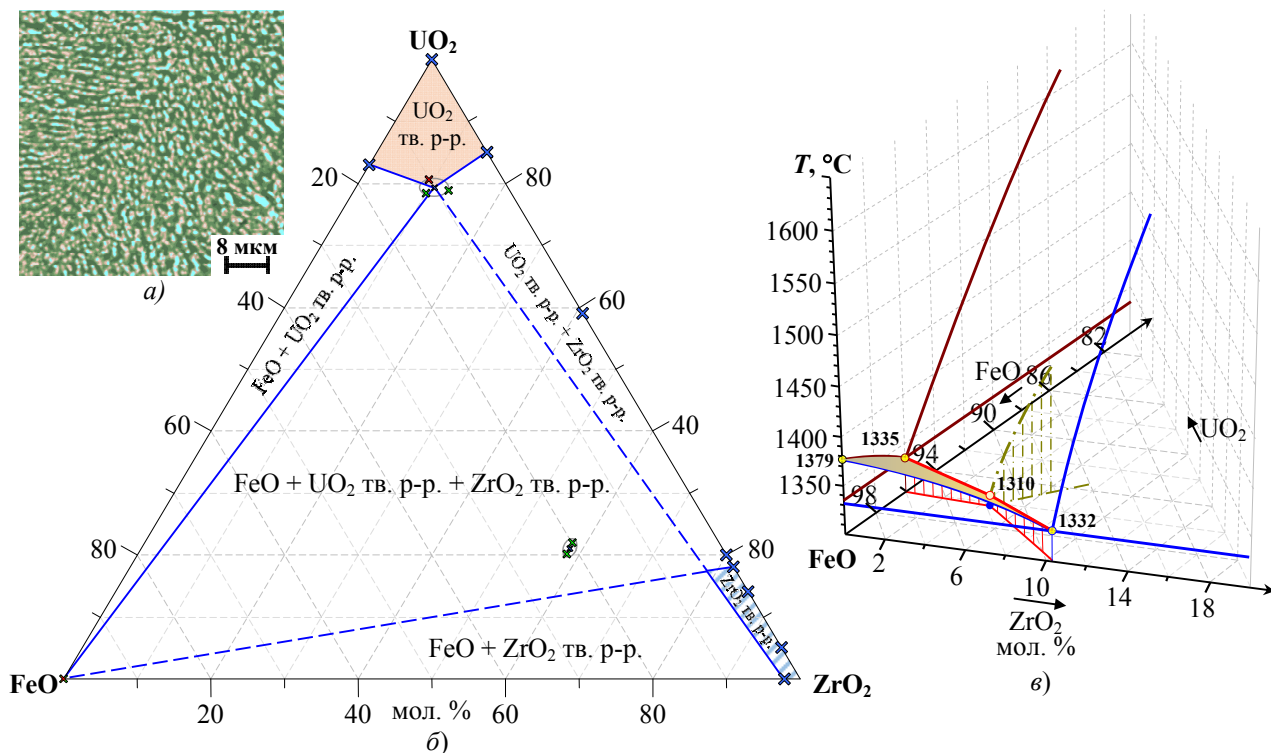


Рисунок 5 – Фазовые соотношения в системе $\text{UO}_2\text{--ZrO}_2\text{--FeO}$.

а) – микроструктура тройной эвтектики по данным СЭМ; б) – субсолидусная область ($T \approx 1300^\circ\text{C}$), в) – фазовая диаграмма (область, обогащенная FeO).

● – положение эвтектик; × – состав сосуществующих твердых фаз; ○ – область отклонения экспериментальных данных; □ – область твердых растворов (эксперимент); ▨ – область твердых растворов (прогноз); — — — конода (эксперимент); - - - конода (прогноз).

На основании сравнения полученных данных о составе сосуществующих твердых растворов с литературными данными о взаимной растворимости компонентов в двойных оксидных системах $\text{UO}_2\text{--FeO}$, $\text{ZrO}_2\text{--FeO}$ и $\text{UO}_2\text{--ZrO}_2$ выбраны опорные данные для прогноза области существования твердых растворов в тройной системе. Полученные данные о составе твердого раствора на основе ZrO_2 , сосуществующего с фазами на основе FeO и UO_2 при $T = 1310\text{--}1315^\circ\text{C}$, значительно отличаются от данных прогноза. Такое различие, по-видимому, связано с высокой погрешностью определения методом РСМА состава очень мелких частиц фазы на основе ZrO_2 , образующихся при кристаллизации эвтектического расплава. Полученные результаты свидетельствуют также о необходимости более подробного изучения фазовых равновесий в системе $\text{UO}_2\text{--ZrO}_2$ для надежного использования соответствующей фазовой диаграммы при анализе тройных и многокомпонентных оксидных систем, содержащих UO_2 и ZrO_2 .

Результаты экспериментального исследования фазовых равновесий в системе $\text{UO}_2\text{--ZrO}_2\text{--Fe}_2\text{O}_3$ (на воздухе) обобщены в виде изотермического

разреза (рисунок 6). Установлено, что твердый раствор на основе UO_2 при эвтектической температуре отвечает составу, мол. %: 95.7 UO_2 , 1.1 ZrO_2 , 3.2 $\text{FeO}_{1.5}$. Растворимость UO_2 и ZrO_2 компонентов в $\text{FeO}_{1.5}$ при эвтектической температуре не превышает 0.6 мол. %. Растворимость ZrO_2 в фазе на основе UFeO_4 при эвтектической температуре составляет 7.0 мол. %.

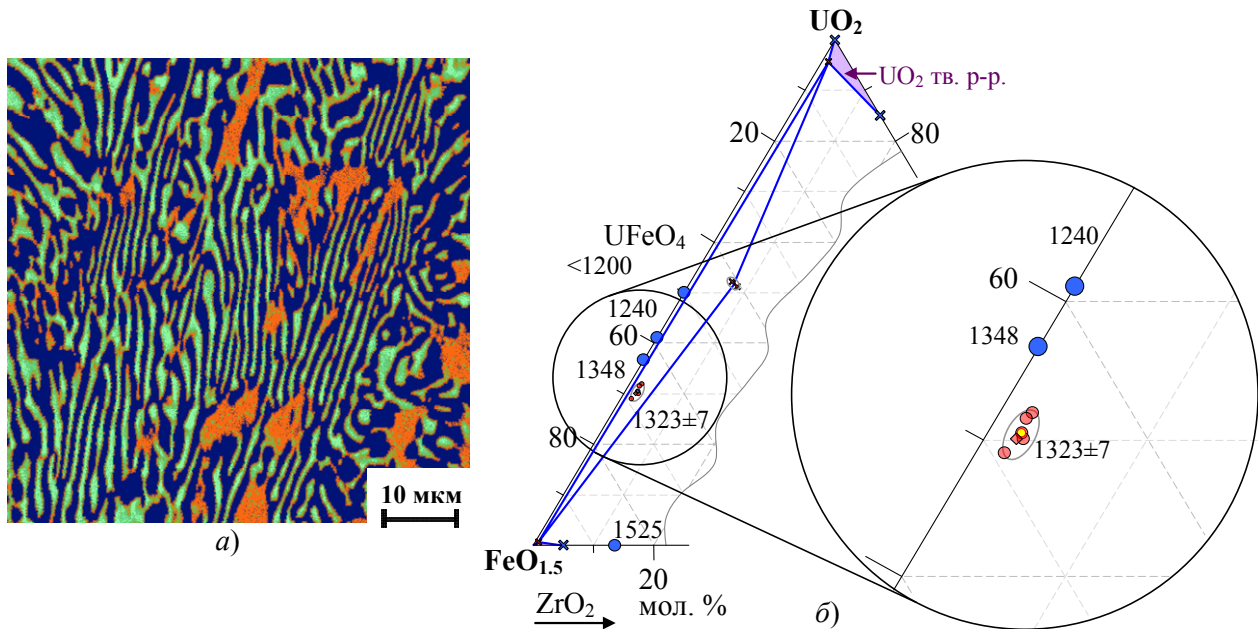


Рисунок 6 – Фазовые соотношения в системе $\text{UO}_2\text{--ZrO}_2\text{--Fe}_2\text{O}_3$ на воздухе.

a) – микроструктура тройной эвтектики по данным СЭМ; *б)* – субсолидусная область при эвтектической температуре ($T=1323\pm 7$ °С).

◆ – исходный состав исследуемой системы; ● – положение эвтектики; × – состав сосуществующих твердых фаз; ○ – область отклонения экспериментальных данных; □ – область твердых растворов (эксперимент); — — — – конода (эксперимент).

Необходимо отметить, что полученные результаты по исследованию фазовых равновесий в системе $\text{UO}_2\text{--ZrO}_2\text{--Fe}_2\text{O}_3$ свидетельствуют не только о необходимости дальнейшего экспериментального изучения тройной системы в широком диапазоне температур и состава компонентов, но и о необходимости более детального исследования ее псевдобинарных разрезов и тройных подсистем.

Результаты термодинамического моделирования тройных эвтектических композиций систем $\text{UO}_2\text{--ZrO}_2\text{--FeO}$ и $\text{UO}_2\text{--ZrO}_2\text{--Fe}_2\text{O}_3$, проведенного с использованием кода GEMINI2 и базы данных NUCLEA 10.1, представлены в таблице 4 в сопоставлении с результатами экспериментальной работы по определению эвтектик. Можно отметить незначительное отличие данных расчета от эксперимента для системы $\text{UO}_2\text{--ZrO}_2\text{--FeO}$. Однако, при увеличении содержания кислорода в системе, т.е. для системы $\text{UO}_2\text{--ZrO}_2\text{--Fe}_2\text{O}_3$, экспериментально определенная эвтектическая температура на 72 °С меньше полученной в результате термодинамического анализа, а эвтектический состав

значительно отличается от рассчитанного. Это указывает на необходимость уточнения исходной экспериментальной информации для термодинамического моделирования фазовых равновесий в данной системе.

Таблица 4 – Сопоставление экспериментальной информации и расчетных оценок по эвтектикам в системах UO_2-ZrO_2-FeO и $UO_2-ZrO_2-Fe_2O_3$.

Система		Эвтектический состав (в пересчете на катион), мол. %			Эвтектическая температура, °C
		UO_2	ZrO_2	FeO_x	
UO_2-ZrO_2-FeO	Эксперимент	3.8±0.3	4.4±0.4	91.8±0.5	1310±5
	Расчет	5.6	6.2	88.2	1290±1
$UO_2-ZrO_2-Fe_2O_3$	Эксперимент	30.5±1.0	2.1±0.2	67.4±1.0	1323±7
	Расчет	10.7	8.4	80.8	1396±1

Неопределенности эвтектической температуры и состава существенно влияют на точность расчетов растекания расплава активной зоны ядерного реактора в устройстве локализации расплава, что особенно важно для концепций растекания расплава (проекты EPR и EU-APR-1400), и формирования твердой фазы на ограничивающих расплав водо-охлаждаемых поверхностях защитных барьеров устройства локализации расплава. Существенные ошибки в прогнозах растекания и кристаллизации расплава при его охлаждении ограничивают достоверность расчетного анализа безопасности АЭС.

Совершенствование экспериментальных методов и технических средств изучения фазовых диаграмм, наряду с повышением экспрессности и точности физико-химического анализа соответствующих систем, дают необходимые предпосылки для расширения и уточнения знаний по свойствам материалов и, в частности, по обуславливающим процессы при тяжелых авариях свойствам материалов ядерных энергетических установок при высоких температурах.

Полученные в работе экспериментальные данные о фазовых равновесиях в системах ZrO_2-FeO , UO_2-FeO , $SiO_2-Fe_3O_4-Fe_2O_3$, UO_2-ZrO_2-FeO , $UO_2-ZrO_2-Fe_2O_3$ и $U-UO_2$, а также литературные данные о диаграммах состояния бинарных и тройных разрезов системы $U-Zr-Fe-O$ стали основой для построения термодинамических моделей фаз переменного состава, реализующихся в указанной системе, и вошли, в свою очередь, в коды и базы данных как общего характера (NIST/ACerS), так и ориентированные на анализ тяжелых аварий на АЭС (NUCLEA, MULTICOM, CORCAT, RATEG/SVECHA/GEFEST). На основе расчетов по кодам MULTICOM и GEMINI2, в которых использовались полученные в работе данные о фазовых равновесиях в двойных и тройных оксидных разрезах системы $U-Zr-Fe-O$, были проанализированы возможные сценарии протекания тяжелых аварий на АЭС с ВВЭР. Результаты проведенного

анализа использовались для проектирования устройства локализации расплава и разработки жертвенного материала.

Вторая глава посвящена физико-химическому конструированию нового класса функциональных материалов – оксидного жертвенного материала системы безопасности АЭС. На основании анализа возможных сценариев протекания тяжелых аварий сформулированы требования к жертвенным материалам устройства локализации расплава активной зоны и дан сравнительный анализ потенциальных компонентов и их композиций. Проведенная многокритериальная экспертная оценка возможных вариантов показала, что на существующем уровне знаний о физико-химических процессах взаимодействия расплава активной зоны с материалами, наиболее перспективной для получения оксидных жертвенных материалов является система $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{Fe}_3\text{O}_4)\text{--Al}_2\text{O}_3$, а в качестве композиции жертвенных материалов система $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{Fe}_3\text{O}_4)\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Fe}$. На следующем этапе выбора состава композиции проведен термодинамический анализ процесса взаимодействия расплава активной зоны с компонентами композиции жертвенных материалов и установлен диапазон соотношений компонентов, приемлемый с точки зрения минимизации газовыделения и максимизации теплопоглощения в системе при условии полного окисления наиболее активных восстановителей, входящих в состав расплава активной зоны – Zr и U (рисунок 7).

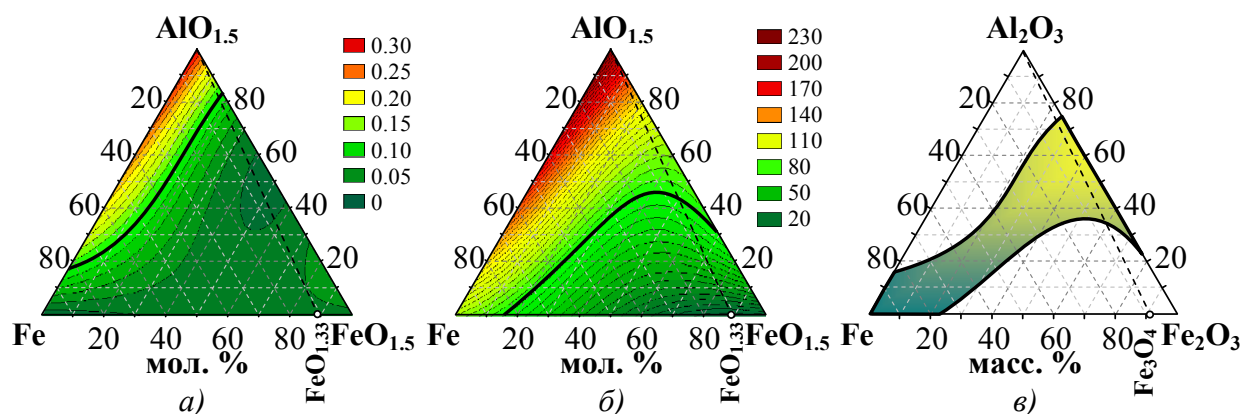


Рисунок 7 – Термодинамический анализ процесса взаимодействия жертвенной композиции с расплавом активной зоны.

а) – количество выделяющихся газов, моль/моль жертвенного материала; *б)* – количество поглощенной энергии, кДж/моль жертвенного материала; *в)* – область допустимых составов с точки зрения выделения газов и поглощения тепла.

Выполнен анализ влияния состава оксидного жертвенного материала на процесс пространственной инверсии металлической и оксидной составляющих расплава в устройстве локализации расплава активной зоны, показавший, что условие пространственной инверсии оксидной и металлической составляющих расплава

соблюдается для всего диапазона выбранного состава жертвенного материала с большим запасом при его взаимодействии с расплавом более чем на 40% (рисунок 8).

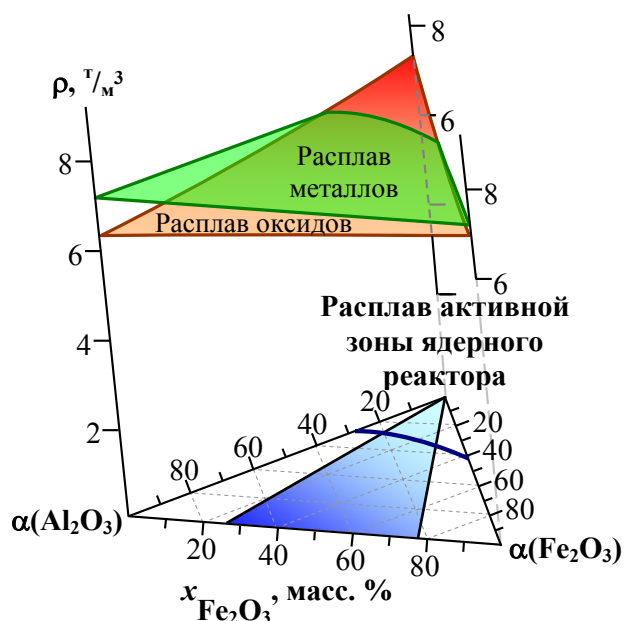


Рисунок 8 – Плотность (ρ) оксидированного и металлизированного расплавов, образующихся при взаимодействии жертвенного материала с расплавом активной зоны в зависимости от доли (α) прореагировавшего жертвенного материала и от доли оксида железа в жертвенном материале ($x_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$)

взаимодействия материала с расплавом активной зоны может быть описан

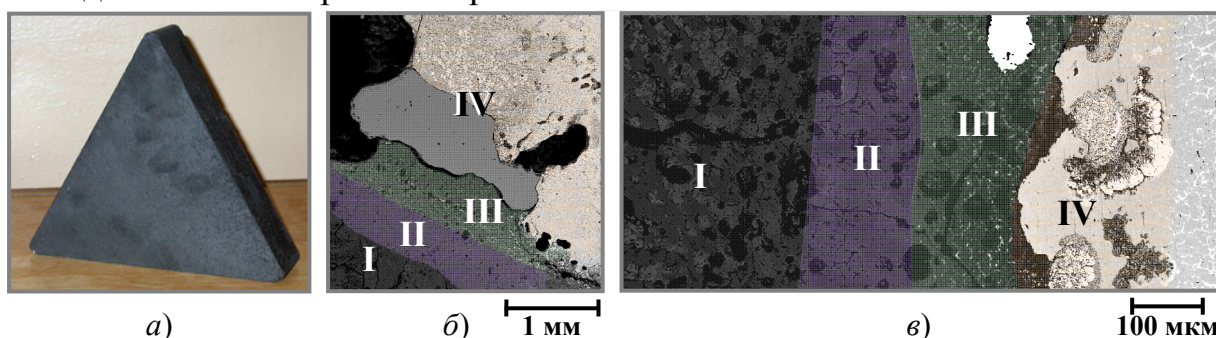


Рисунок 9 – Жертвенный материал и экспериментальное исследование его взаимодействия с расплавом активной зоны.

а) – вид промышленного изделия из жертвенного материала; б) – граница взаимодействия с оксидной составляющей расплава активной зоны; в) – граница взаимодействия с металлической составляющей расплава активной зоны.

I – зона образования термических трещин в жертвенном материале; II – зона спекания жертвенного материала; III – зона диффузии компонентов расплава в жертвенный материал; IV – зона взаимодействия расплавов, образованных компонентами жертвенного материала и расплава активной зоны.

в рамках теории горения. Таким образом, обнаружен новый вид горения – жидкофазное горение на границе твердый окислитель (жертвенный материал) – жидкий восстановитель (расплав активной зоны ядерного реактора).

Показано, что при определенных условиях процесс взаимодействия оксидного материала с расплавом, содержащим активные восстановители, может проходить по следующей схеме. Взаимодействие части компонентов материала и расплава, протекающее с экзотермическим эффектом в режиме горения, инициирует прохождение сопряженного процесса, протекающего с эндотермическим эффектом, в результате чего суммарный тепловой эффект в реакционной системе может быть близок к нулю или даже приводить к поглощению тепла. Разработанные модели жидкофазного горения жертвенного материала были использованы при анализе физико-химических процессов в устройстве локализации расплава и в разработке кода CORCAT для моделирования этих процессов.

Основные результаты и выводы

1. Построены фазовые диаграммы и схемы фазовых превращений в системах, важных для прогнозирования физико-химических процессов, происходящих в условиях тяжелой аварии на АЭС ($\text{UO}_2\text{-FeO}$, $\text{ZrO}_2\text{-FeO}$, $\text{SiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2\text{-FeO}$, $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и U-UO_2).
2. Построены термодинамические модели сосуществующих фаз в системах $\text{UO}_2\text{-FeO}$, $\text{ZrO}_2\text{-FeO}$ и U-UO_2 , позволившие расширить объем информации о фазовых равновесиях за пределы исходного массива экспериментальных данных.
3. Разработаны физико-химические основы конструирования нового класса функциональных материалов – жертвенных материалов пассивной системы безопасности АЭС.
4. Разработаны жертвенные материалы на основе оксидов железа и алюминия. Показано, что допустимым диапазоном соотношения основных компонентов является, масс. %: Fe_2O_3 65-70, Al_2O_3 28-30. Определены свойства, обеспечивающие функциональную эффективность разработанных жертвенных материалов и механизм их взаимодействия с расплавом активной зоны ядерного реактора.
5. Обнаружено, что взаимодействие компонентов на границе твердый окислитель (жертвенный материал) – жидкий восстановитель (расплав активной зоны ядерного реактора) протекает в режиме жидкофазного горения. Предложена физико-химическая модель жидкофазного горения.
6. Показано, что композиция оксидного и металлического жертвенных материалов устройства локализации расплава активной зоны эффективно функционирует при соблюдении условий взаимодействия оксидного жертвенного материала с расплавом в режиме жидкофазного горения и близкого к нулю суммарного теплового эффекта этого процесса.
7. Разработанные жертвенные материалы прошли российскую и международную экспертизу и внедрены в Китае, Индии и России.

Основные результаты диссертации изложены в работах

Статьи:

1. Альмяшев В.И. Тройные эвтектики в системах $\text{FeO-UO}_2\text{-ZrO}_2$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-U}_3\text{O}_8\text{-ZrO}_2$ / В.И. Альмяшев, М. Баррачи, С.В. Бешта, Д. Боттомли, С.А. Витоль, В.В. Гусаров, Ф. Дефо, Е.В. Крушинов, Д.Б. Лопух, А.В. Лысенко, А.П. Мартынов, Л.П. Мезенцева, А. Мясоедов, Ю.Б. Петров, М. Фишер, В.Б. Хабенский, З. Хеллманн // Радиохим. – 2011. – Т.53, №1. – С.14-19.
2. Бешта С.В. Формирование ванны расплава активной зоны ядерного реактора в ловушке тигельного типа АЭС с ВВЭР / С.В. Бешта, С.А. Витоль, В.С. Грановский, Е.К. Каляго, С.В. Ковтунова, Е.В. Крушинов, М.Б. Сулацкая, А.А. Сулацкий, В.Б. Хабенский, В.В. Гусаров, В.И. Альмяшев // Теплоэнергетика. – 2011. – Т.58, №5. – С. 61-65.
3. Bechta S.V. Influence of corium oxidation on fission product release from molten pool / S.V. Bechta, E.V. Krushinov, S.A. Vitol, V.B. Khabensky, S.Yu. Kotova, A.A. Sulatsky, V.V. Gusarov, V.I. Almjashev, G. Ducros, C. Journeau, D. Bottomley, B. Clément, L. Herranz, S. Guentay, K. Trambauer, A. Auvinen, V.V. Bezlepkin // Nucl. Eng. Des. – 2010. – V.240. – P. 1229-1241.
4. Bechta S.V. Interaction between Molten Corium $\text{UO}_{2+x}\text{-ZrO}_2\text{-FeO}_y$ and VVER Vessel Steel / S.V. Bechta, V.S. Granovsky, V.B. Khabensky, E.V. Krushinov, S.A. Vitol, A.A. Sulatsky, V.V. Gusarov, V.I. Almjashev, D.B. Lopukh, D. Bottomley, M. Fischer, P. Piluso, A. Miassoedov, W. Tromm, E. Altstadt, F. Fichot, O. Kymalainen // J. Nucl. Technol. – 2010. – V.170, N1. – P.210-218.
5. Almjashev V.I. Phase equilibria in the $\text{FeO}_{1+x}\text{-UO}_2\text{-ZrO}_2$ system in the FeO_{1+x} -enriched domain / V.I. Almjashev, M. Barrachin, S.V. Bechta, D. Bottomley, F. Defoort, M. Fischer, V.V. Gusarov, S. Hellmann, V.B. Khabensky, E.V. Krushinov, D.B. Lopukh, L.P. Mezentseva, A. Miassoedov, Yu.B. Petrov, S.A. Vitol // J. Nucl. Mat. – 2010. – V.400, N2. – P.119-126.
6. Bechta S.V. VVER vessel steel corrosion at interaction with molten corium in oxidizing atmosphere / S.V. Bechta, V.S. Granovsky, V.B. Khabensky, E.V. Krushinov, S.A. Vitol, A.A. Sulatsky, V.V. Gusarov, V.I. Almjashev, D.B. Lopukh, D. Bottomley, M. Fischer, P. Piluso, A. Miassoedov, W. Tromm, E. Altstadt, F. Fichot, O. Kymalainen // Nucl. Eng. Des. – 2009. – V.239, N6. – P.1103-1112.
7. Almjashev V.I. Eutectic crystallization in the $\text{FeO}_{1.5}\text{-UO}_{2+x}\text{-ZrO}_2$ system / V.I. Almjashev, M. Barrachin, S.V. Bechta, D. Bottomley, F. Defoort, M. Fischer, V.V. Gusarov, S. Hellmann, V.B. Khabensky, E.V. Krushinov, D.B. Lopukh, L.P. Mezentseva, A. Miassoedov, Yu.B. Petrov, S.A. Vitol // J. Nucl. Mat. – 2009. – V.389, №1. – P.52-56.
8. Bechta S.V. Corium phase equilibria based on MASCA, METCOR and CORPHAD results / S.V. Bechta, V.S. Granovsky, V.B. Khabensky, V.V. Gusarov, V.I. Almjashev, L.P. Mezentseva, E.V. Krushinov, S.Yu. Kotova, R.A. Kosarevsky, M. Barrachin, D. Bottomley, F. Fichot, M. Fischer // Nucl. Eng. Des. – 2008. – V.238, N10. – P. 2761-2771.
9. Гусаров В.В. Физико-химическое моделирование горения материалов с суммарным эндотермическим эффектом / В.В. Гусаров, В.И. Альмяшев, В.Б. Хабенский, С.В. Бешта, В.С. Грановский // Физ. и хим. стекла. – 2007. – Т.33, №5. – С.678–685.
10. Гусаров В.В. Взаимодействие материала на основе оксидов алюминия и железа с расплавом металлов / В.В. Гусаров, В.И. Альмяшев, В.Б. Хабенский, С.В. Бешта, В.С. Грановский // Журн. прикл. химии. – 2007. – Т.80, Вып.4. – С.541–548.
11. Асмолов В.Г. Взаимодействие расплава активной зоны ядерного реактора с оксидным жертвенным материалом устройства локализации для АЭС с ВВЭР / В.Г. Асмолов, А.А. Сулацкий, С.В. Бешта, В.С. Грановский, В.Б. Хабенский, Е.В. Крушинов, С.А. Витоль, В.В. Гусаров, В.И. Альмяшев, В.Ф. Стрижов // Теплоф. высок. температур. – 2007. – Т.45, N1. – С.28–37.

12. Bechta S.V. Phase diagram of the UO_2 – FeO_{1+x} system / S.V. Bechta, E.V. Krushinov, V.I. Almjashev, S.A. Vitol, L.P. Mezentseva, Yu.B. Petrov, D.B. Lopukh, V.B. Khabensky, M. Barrachin, S. Hellmann, K. Froment, M. Fischer, W. Tromm, D. Bottomley, F. Defoort, V.V. Gusarov // *J. Nucl. Mat.* – 2007. – V.362, N1. – P.46-52.
13. Бешта С.В. Фазовые превращения в бинарном разрезе системы UO_2 – FeO – Fe / С.В. Бешта, Е.В. Крушинов, В.И. Альмяшев, С.А. Витоль, Л.П. Мезенцева, Ю.Б. Петров, Д.Б. Лопух, Н.А. Ломанова, В.Б. Хабенский, М. Баррачин, З. Хельман, К. Фроме, М. Фишер, Д. Боттомли, В.В. Гусаров // *Радиохим.* – 2007. – Т.49, №1. – С.20-24.
14. Гусаров В.В. Распределение компонентов между несмешивающимися расплавами в условиях неизотермичности системы / В.В. Гусаров, В.И. Альмяшев, В.Б. Хабенский, С.В. Бешта, В.С. Грановский // *Физ. и хим. стекла.* – 2006. – Т.32, №6. – С.875-882.
15. Bechta S.V. Phase diagram of the ZrO_2 – FeO system / S.V. Bechta, E.V. Krushinov, V.I. Almjashev, S.A. Vitol, L.P. Mezentseva, Yu.B. Petrov, D.B. Lopukh, V.B. Khabensky, M. Barrachin, S. Hellmann, K. Froment, M. Fischer, W. Tromm, D. Bottomley, F. Defoort, V.V. Gusarov // *J. Nucl. Mat.* – 2006. – V.348, N1-2. – P.114-121.
16. Бешта С.В. Фазовые соотношения в системе ZrO_2 – FeO / С.В. Бешта, Е.В. Крушинов, В.И. Альмяшев, С.А. Витоль, Л.П. Мезенцева, Ю.Б. Петров, Д.Б. Лопух, В.Б. Хабенский, М. Баррачин, З. Хеллманн, В.В. Гусаров // *Журн. неорг. хим.* – 2006. – Т.51, №2. – С.1-8.
17. Мезенцева Л.П. Фазовые и химические превращения в системе SiO_2 – Fe_2O_3 (Fe_3O_4) при различных парциальных давлениях кислорода / Л.П. Мезенцева, В.Ф. Попова, В.И. Альмяшев, Н.А. Ломанова, В.Л. Уголков, С.В. Бешта, В.Б. Хабенский, В.В. Гусаров // *Журн. неорг. хим.* – 2006. – Т.51, №1. – С.126-133.
18. Гусаров В.В. Новый класс функциональных материалов для устройства локализации расплава активной зоны ядерного реактора / В.В. Гусаров, В.И. Альмяшев, В.Б. Хабенский, С.В. Бешта, В.С. Грановский // *Рос. хим. ж.* – 2005. – Т. XLIX, №4. – С.42-53.
19. Гусаров В.В. Физико-химическое моделирование и анализ процессов взаимодействия расплава активной зоны ядерного реактора с жертвенным материалом / В.В. Гусаров, В.И. Альмяшев, В.Б. Хабенский, С.В. Бешта, В.С. Грановский // *Физ. и хим. стекла.* – 2005. – Т.31, №1. – С.71-90.
20. Гусаров В.В. Жертвенные материалы системы безопасности атомных электростанций – новый класс функциональных материалов / В.В. Гусаров, В.И. Альмяшев, С.В. Бешта, В.Б. Хабенский, Ю.П. Удалов, В.С. Грановский // *Теплоэнергетика.* – 2001. – Т.48, №9. – С.22-24.

Статьи в сборниках трудов конференций:

1. Крушинов Е.В. Фазовые равновесия в корииуме по результатам проектов MASCA, METCOR и CORPHAD / Е.В. Крушинов, В.Б. Хабенский, С.В. Бешта, Ю.Н. Анискевич, С.А. Витоль, В.В. Гусаров, В.И. Альмяшев, В.С. Грановский, А.А. Сулацкий, С.Ю. Котова, Е.К. Каляго // ФГУП «НИТИ им. А.П.Александрова» 50 лет. Испытания и исследования ЯЭУ. Научно-технический сборник. – СПб.: Литография, 2013. – с.291-310.
2. Granovsky V.S. Modeling of melt retention in EU-APR1400 ex-vessel core catcher / V.S. Granovsky, A.A. Sulatsky, V.B. Khabensky, M.B. Sulatskaya, V.V. Gusarov, V.I. Almjashev, A.A. Komlev, S.V. Bechta, Y.S. Kim, R.J. Park, H.Y. Kim, J.H. Song // *International Congress on Advances in Nuclear Power Plants 2012, ICAPP 2012.* – P.1412-1421.
3. Bechta S.V. Interaction Between Molten Corium UO_{2+x} – ZrO_2 – FeO_y and VVER Vessel Steel / S.V. Bechta, V.S. Granovsky, V.B. Khabensky, E.V. Krushinov, S.A. Vitol, A.A. Sulatsky, V.V. Gusarov, V.I. Almjashev, D.B. Lopukh, D. Bottomley, M. Fischer, P. Piluso, A. Miassoedov, W. Tromm, E. Altstadt, F. Fichot, O. Kymalainen // *2008 International Congress on Advances in Nuclear Power Plants (ICAPP '08), 08.08-12.08, Anaheim, California, United States, 2008.* – P.1163-1171.

4. Asmolov V.G. Molten Corium Stratification and Component Partitioning / V.G. Asmolov, D.F. Tsurikov, S.V. Bechta, V.B. Khabensky, V.S. Granovsky, V.V. Gusarov, V.I. Almjashev, V.Yu. Vishnevsky, Yu.G. Degaltsev, E.V. Krushinov, S.A. Vitol, S.Yu. Kotova, V.N. Zagryazkin, E.K. Dyakov, V.F. Strizhov, N.P. Kiselev, A.A. Sulatskiy // OECD/NEA MASCA2 Seminar 2007, Cadarache, France. – 2007. – Paper 2.1.
5. Almjashev V.I. Influence of the temperature difference at immiscibility liquids interface on their phase instability / V.I. Almjashev, V.V. Gusarov, V.B. Khabensky, S.V. Bechta, V.S. Granovsky // OECD/NEA MASCA2 Seminar 2007. – Cadarache, France. – 2007. – Paper 3.3.
6. Bechta S.V. Experimental Study of Interactions Between Sub-oxidized Corium and Reactor Vessel Steel / S.V. Bechta, V.B. Khabensky, V.S. Granovsky, E.V. Krushinov, S.A. Vitol, V.V. Gusarov, V.I. Almjashev, W. Tromm, A. Miassoedov, D. Bottomley, M. Fischer, P. Piluso, E. Altstadt, H.G. Willschutz, F. Fichot // 2006 International congress on advances in nuclear power plants - ICAPP'06, Reno - Nevada (United States), 4-8 June 2006, 2006. – P.1355-1362.
7. Sulatsky A.A. Molten corium interaction with oxidic sacrificial material of WWER core catcher / A.A. Sulatsky, S.V. Bechta, V.S. Granovsky, V.B. Khabensky, E.V. Krushinov, S.A. Vitol, V.V. Gusarov, V.I. Almjashev, V.V. Bezlepkin // International Congress on Advances in Nuclear Power Plants 2005, ICAPP 2005. – P.1238-1246.
8. Bechta S.V. New Experimental Results on the Interaction of Molten Corium with Reactor Vessel Steel / S.V. Bechta, V.B. Khabensky, V.S. Granovsky, E.V. Krushinov, S.A. Vitol, V.V. Gusarov, V.I. Almjashev, D.B. Lopukh, W. Tromm, D. Bottomley, M. Fischer, G. Cagnet, O. Kymäläinen // 2004 International Congress on Advances in Nuclear Power Plants - ICAPP'04, Pittsburgh, PA, USA, 13-17 June 2004, 2004. – P.4114.
9. Альмяшев В.И. Информационно-аналитическая система по фазовым диаграммам и свойствам тугоплавких оксидов как элемент будущей единой информационной системы для материаловедов / В.И. Альмяшев, В.В. Гусаров, О.В. Мазурин // Новые достижения в химии и технологии материалов. Сборник материалов конференции. – СПб. 2002. – С.62-65.
10. Альмяшев В.И. Взаимодействие расплава металла с оксидным жертвенным материалом в устройстве локализации кориума при тяжелой аварии АЭС с ВВЭР-1000 / В.И. Альмяшев, С.В. Бешта, С.А. Витоль, В.С. Грановский, В.В. Гусаров, С.Ю. Котова, Е.В. Крушинов, А.В. Лысенко, А.А. Сулацкий // Новые достижения в химии и технологии материалов. Сборник материалов конференции. – СПб. 2002. – С.33-37.
11. Гусаров В.В. Кинетика и механизм химического взаимодействия жертвенного материала системы безопасности атомных электростанций с расплавом активной зоны ядерного реактора / В.В. Гусаров, С.В. Бешта, В.Б. Хабенский, В.С. Грановский, В.И. Альмяшев, С.А. Витоль, Е.В. Крушинов // Труды всероссийской конференции "Процессы горения и взрыва в физикохимии и технологии неорганических материалов". Москва, 24-27 июня 2002. – М. 2002. – С.99-104.
12. Удалов Ю.П. Расчётное и экспериментальное исследование взаимодействия расплава кориума с жертвенным материалом / Ю.П. Удалов, Ю.Г. Морозов, В.В. Гусаров, В.И. Альмяшев, С.В. Бешта, Е.В. Крушинов, С.А. Витоль, В.Б. Хабенский, В.В. Мартынов, Д.Б. Лопух // Вопросы безопасности АЭС ВВЭР. Исследование процессов при запроектных авариях с разрушением активной зоны. Труды научно-практического семинара. Санкт-Петербург, 12-14 сентября 2000. – СПб. 2000. – Т.1. – С.161-208.
13. Альмяшев В.И. Применение метода конечных автоматов для кинетического анализа химического взаимодействия материалов с расплавами / В.И. Альмяшев, С.В. Бешта, В.С. Грановский, В.В. Гусаров // Сборник трудов научно-практического совещания «Компьютерное моделирование при оптимизации технологических процессов электротермических производств» («Электротермия-2000»), СПб., 6-7 июня 2000. – СПб. 2000. – С.39-56.

14. Гусаров В.В. Жертвенный материал устройства локализации расплава активной зоны при запроектных авариях АЭС с ВВЭР-1000: концепция разработки, обоснование и реализация / В.В. Гусаров, В.Б. Хабенский, С.В. Бешта, Ю.П. Удалов, В.С. Грановский, В.И. Альмяшев // Вопросы безопасности АЭС ВВЭР. Исследование процессов при запроектных авариях с разрушением активной зоны. Труды научно-практического семинара. Санкт-Петербург, 12-14 сентября 2000. – СПб. 2000. – Т.1. – С.105-140.

Тезисы докладов:

1. Альмяшев В.И. Фазовая диаграмма системы U-O: экспериментальное исследование и термодинамический анализ / В.И. Альмяшев, С.В. Бешта, С.А. Витоль, В.В. Гусаров, Е.В. Крушинов, Д.Б. Лопух, А.П. Мартынов, В.Б. Хабенский, М. Barrachin, D. Bottomley, M. Fischer, S. Hellmann // 9-й семинар СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение», посвященный памяти академика Ф.А. Кузнецова. Тезисы докладов. 30 июня – 4 июля 2014 г., Новосибирск. – 2014. – С.21.
2. Granovsky V.S. Influence of corium melt oxygen potential on LWR vessel steel corrosion during severe accident / V.S. Granovsky, V.B. Khabensky, E.V. Krushinov, S.A. Vitol, A.A. Sulatsky, V.I. Almiashv, S.V. Bechta, V.V. Gusarov, M. Barrachin, D. Bottomley, M. Fischer, P. Piluso // Proceedings of the 19th International QUENCH Workshop. Karlsruhe Institute of Technology, Campus North, November 19-21, 2013.
3. Альмяшев В.И. Термодинамическая оптимизация фазовых диаграмм систем ZrO_2 -FeO и UO_2 -FeO / В.И. Альмяшев // Тез. 13-й Научной молодежной школы по твердотельной электронике «Физика и технология микро- и наносистем», Санкт-Петербург (Зеленогорск). – 2010. – С.17.
4. Almjashv V.I. Ternary eutectic composition in the Fe_2O_3 - UO_2 - ZrO_2 system / V.I. Almjashv, M. Barrachin, S.V. Bechta, D. Bottomley, F. Defoort, M. Fischer, V.V. Gusarov, S. Hellmann, V.B. Khabensky, E.V. Krushinov, D.B. Lopukh, L.P. Mezentsseva, A. Miassoedov, S.A. Vitol // 12th Symposium on Thermochemistry and Thermophysics of Nuclear Materials, 30 August – 3 September 2008. – Portschach, Austria. – 2008. – P. 4.
5. Альмяшев В.И. Положение тройных эвтектик в системах $FeO(Fe_2O_3)$ - UO_{2+x} - ZrO_2 / В.И. Альмяшев, М. Баррачин, С.В. Бешта, Д. Боттомли, С.А. Витоль, В.В. Гусаров, Е.В. Крушинов, Д.Б. Лопух, А.П. Мартынов, Л.П. Мезенцева, М. Фишер, В.Б. Хабенский, З. Хельман // Теплофизические свойства веществ и материалов. Тез. докл. XII Российск. конфер. по теплофиз. свойствам веществ, 7-10 октября 2008 г. – М.: Интерконтакт Наука, 2008. – С.265-267.
6. Бешта С.В. Фазовые равновесия в системе ZrO_2 -FeO / С.В. Бешта, В.Б. Хабенский, В.С. Грановский, С.А. Витоль, Е.В. Крушинов, С.Ю. Котова, А.В. Лысенко, Л.П. Мезенцева, В.Ф. Попова, В.И. Альмяшев, Н.А. Ломанова, Ю.Б. Петров, Д.Б. Лопух, В.В. Гусаров // XV междунар. конф. по хим. термод. в России. Тез. докл. Т.2. – М., 2005. – С.209.
7. Альмяшев В.И. Термодинамическая оптимизация фазовой диаграммы системы ZrO_2 -FeO / В.И. Альмяшев, В.В. Гусаров // Тез. V Междунар. конфер. «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии», Кисловодск. – 2005. – С.126-127.
8. Гусаров В.В. Влияние неизотермичности системы на распределение компонентов между двумя фазами / В.В. Гусаров, В.И. Альмяшев, С.В. Бешта, В.Б. Хабенский, В.С. Грановский // Металлургия цветных и редких металлов: Матер. 2-ой Международн. конфер. в 2-х томах. – Красноярск: ИХХТ СО РАН. – 2003. – Т.2. – С.129-130.
9. Гусаров В.В. Термодинамическое моделирование взаимодействия расплава активной зоны ядерного реактора с жертвенными материалами системы безопасности АЭС и прогнозирование сценариев локализации расплава в ловушке / В.В. Гусаров, С.В. Бешта, В.И. Альмяшев, В.В. Шмагин, В.Б. Хабенский // 14-я Международная конференция по химической термодинамике. Тез. докл. – СПб. 2002. – С. 282.

10. Альмяшев В.И. Термодинамика взаимодействия расплава активной зоны ядерного реактора с жертвенным материалом. Оптимизация состава и микроструктуры жертвенного материала / В.И. Альмяшев, С.В. Бешта, В.С. Грановский, В.В. Гусаров, В.Б. Хабенский // 8-е Всероссийское Собрание по высокотемпературной химии силикатов и оксидов. СПб. 19-21 ноября 2002. Тез. докл. – СПб. 2002. – С.183.
11. Almjashev V.I. Sacrificial Materials of the Core Catcher as a New Class of Functional Materials / V.I. Almjashev, V.V. Gusarov, S.V. Bechta, V.B. Khabensky, I.V. Saenko // 6th International Conference on Intermolecular Interactions in Matter. Gdansk-Jelitkowo. 10-13 September 2001. Abstract Book. Gdansk. – 2001. – P1.
12. Альмяшев В.И. Моделирование кинетики взаимодействия жертвенного материала с высокотемпературным расплавом / В.И. Альмяшев // Тезисы. Молодежная научная конференция Института химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, 5-6 декабря 2001. – СПб. 2001. – С.22-24.
13. Gusarov V.V., Almjashev V.I., Bechta S.V., Khabensky V.B. Sacrificial materials in safety system of nuclear power-station – new class of functional materials / V.V. Gusarov, V.I. Almjashev, S.V. Bechta, V.B. Khabensky // 6-th International workshop High-temperature superconductors and novel inorganic materials engineering. Moscow, MSU, 2001. Book of abstracts. – Moscow. 2001. – PII-32.
14. Гусаров В.В. Жертвенные материалы в системе безопасности АЭС – новый класс функциональных материалов / В.В. Гусаров, В.И. Альмяшев, С.В. Бешта, В.Б. Хабенский // Научно-практическая конференция «Химия для ТЭК» в рамках Международного форума «Топливо-энергетический комплекс России», Санкт-Петербург, 2000, Тез. докл. – СПб. 2000. – С.120.
15. Альмяшев В.И. Разработка жертвенных материалов устройства локализации расплава активной зоны водо-водяных энергетических реакторов и исследование взаимодействия расплавов с жертвенными материалами / В.И. Альмяшев // Молодежная научная конференция Института химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, 5-6 декабря 2000. Тез. докл. – СПб. 2000. – С.19.

Патенты:

1. **Pat. FL 118655 B Finland, IPC7 G21C9/016 (2006.01).** Oxide material for a molten-core catcher of a nuclear reactor / Gusarov V.V., Khabensky V.B., Bechta S.V., Granovsky V.S., Almjashev V.I., Krushinov E.V., Vitol S.A., Sergeev E.D., Petrov V.V., Tikhomirov V.A., Migal V.P., Mozherin V.A., Sakulin V.Ya., Novikov A.N., Salagina G.N., Shtern E.A.; applicant and patentee ZAO “Komplekt-Atom-Izhora”, OAO “Borovichsky Kombinat Ogneuporov” and authors. – N 20040517, filed 12.10.2001; patented 31.01.2008. – 15 p.
2. **Pat. FL 118445 B Finland, IPC7 G21C9/016 (2006.01).** Oxide material for a molten-core catcher of a nuclear reactor / Gusarov V.V., Khabensky V.B., Bechta S.V., Granovsky V.S., Almjashev V.I., Krushinov E.V., Vitol S.A., Sergeev E.D., Petrov V.V., Tikhomirov V.A., Bezlepkin V.V., Kukhtevich I.V., Aniskevich Yu.N., Sayenko I.V., Stolyarova V.L., Migal V.P., Mozherin V.A., Sakulin V.Ya., Novikov A.N., Salagina G.N., Shtern E.A., Asmolov V.G., Abalin S.S., Degaltzev Yu.G., Zagryazkin V.N.; applicant and patentee ZAO “Komplekt-Atom-Izhora”, OAO “Borovichsky Kombinat Ogneuporov” and authors. – N 20031430, filed 02.04.2001; patented 15.11.2007. – 18 p.
3. **Pat. FL 118444 B Finland, IPC7 G21C9/016 (2006.01).** Oxide material for a molten-core catcher of a nuclear reactor / Gusarov V.V., Khabensky V.B., Bechta S.V., Granovsky V.S., Almjashev V.I., Krushinov E.V., Vitol S.A., Sergeev E.D., Petrov V.V., Tikhomirov V.A., Migal V.P., Mozherin V.A., Sakulin V.Ya., Novikov A.N., Salagina G.N., Shtern E.A.; applicant and patentee ZAO “Komplekt-Atom-Izhora”, OAO “Borovichsky Kombinat Ogneuporov” and authors. – N 20040516, filed 12.10.2001; patented 15.11.2007. – 17 p. : fig.

4. **Pat. ZL 02807589.7 China, IPC7 G21C9/016 (2006.01).** Oxide material for a molten-core catcher of a nuclear reactor / Gusarov V.V., Khabensky V.B., Bechta S.V., Granovsky V.S., Almjashev V.I., Krushinov E.V., Vitol S.A., Sergeev E.D., Petrov V.V., Tikhomirov V.A., Bezlepkin V.V., Kukhtevich I.V., Aniskevich Yu.N., Sayenko I.V., Stolyarova V.L., Migal V.P., Mozherin V.A., Sakulin V.Ya., Novikov A.N., Salagina G.N., Shtern E.A., Asmolov V.G., Abalin S.S., Degaltzev Yu.G., Zagryazkin V.N.; applicant and patentee ZAO "Komplekt-Atom-Izhora", OAO "Borovichsky Kombinat Ogneuporov" and authors. – N 2001108841, filed 02.04.2001; patented 08.03.2006. – 13 p.
5. **Pat. ZL 02807588.9 China, IPC7 G21C9/016 (2006.01).** Oxide material for a molten-core catcher of a nuclear reactor / Gusarov V.V., Khabensky V.B., Bechta S.V., Granovsky V.S., Almjashev V.I., Krushinov E.V., Vitol S.A., Sergeev E.D., Petrov V.V., Tikhomirov V.A., Migal V.P., Mozherin V.A., Sakulin V.Ya., Novikov A.N., Salagina G.N., Shtern E.A.; applicant and patentee ZAO "Komplekt-Atom-Izhora", OAO "Borovichsky Kombinat Ogneuporov" and authors. – N 2001128176, filed 12.10.2001; patented 26.07.2006. – 11 p.
6. **Pat. ZL 02807587.0 China, IPC7 G21C9/016 (2006.01).** Oxide material for a molten-core catcher of a nuclear reactor / Gusarov V.V., Khabensky V.B., Bechta S.V., Granovsky V.S., Almjashev V.I., Krushinov E.V., Vitol S.A., Sergeev E.D., Petrov V.V., Tikhomirov V.A., Migal V.P., Mozherin V.A., Sakulin V.Ya., Novikov A.N., Salagina G.N., Shtern E.A.; applicant and patentee ZAO "Komplekt-Atom-Izhora", OAO "Borovichsky Kombinat Ogneuporov" and authors. – N 20011281764, filed 12.10.2001; patented 17.07.2005. – 13 p. : fig.
7. **Пат. 2206930 Российская Федерация, МПК7 G21C9/016.** Способ получения керамических материалов для ловушки расплава активной зоны ядерного реактора, содержащих оксиды железа, алюминия и диоксид кремния / Гусаров В.В., Альмяшев В.И., Саенко И.В., Бешта С.В., Грановский В.С., Хабенский В.Б., Мигаль В.П., Можжерин В.А., Сакулин В.Я., Новиков А.Н., Салагина Г.Н., Штерн Е.А.; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество «Боровичский комбинат огнеупоров». – № 2002108484/06; заявл. 02.04.2002; опубл. 20.06.2003, Бюл. № 17 (III ч.). – 7 с.
8. **Пат. 2212719 Российская Федерация, МПК7 G21C9/016.** Оксидный материал ловушки расплава активной зоны ядерного реактора / Гусаров В.В., Альмяшев В.И., Столярова В.Л., Хабенский В.Б., Бешта С.В., Грановский В.С., Анискевич Ю.Н., Крушинов Е.В., Витоль С.А., Саенко И.В., Сергеев Е.Д., Петров В.В., Тихомиров В.А., Мигаль В.П., Можжерин В.А., Сакулин В.Я., Новиков А.Н., Салагина Г.Н., Штерн Е.А.; заявитель и патентообладатель Закрытое акционерное общество "Комплект-Атом-Ижора", Открытое акционерное общество "Боровичский комбинат огнеупоров" и авторы. – № 2001128175/06; заявл. 12.10.2001; опубл. 20.09.2003, Бюл. № 26 (III ч.). – 3 с. : ил.
9. **Пат. 2192053 Российская Федерация, МПК7 G21C9/016.** Оксидный материал ловушки расплава активной зоны ядерного реактора / Гусаров В.В., Альмяшев В.И., Столярова В.Л., Хабенский В.Б., Бешта С.В., Грановский В.С., Анискевич Ю.Н., Крушинов Е.В., Витоль С.А., Саенко И.В., Сергеев Е.Д., Петров В.В., Тихомиров В.А., Мигаль В.П., Можжерин В.А., Сакулин В.Я., Новиков А.Н., Салагина Г.Н., Штерн Е.А.; заявитель и патентообладатель Закрытое акционерное общество "Комплект-Атом-Ижора", Открытое акционерное общество "Боровичский комбинат огнеупоров" и авторы. – № 2001128174/06; заявл. 12.10.2001; опубл. 27.10.2002, Бюл. № 30 (II ч.). – 7 с. : ил.
10. **Свид. на пол. мод. 20968 Российская Федерация, МПК7 G01N25/02, G01N21/39.** Установка для визуально-термического исследования фазовых превращений в неорганических материалах / Альмяшев В.И., Гусаров В.В., Марцынюков С.А., Черниговский В.В.; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)», Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН. – № 2001108976/20; заявл. 03.04.2001; опубл. 10.12.2001, Бюл. № 34. – 3 с. : ил.

Благодарности

Автор работы выражает глубокую благодарность своим руководителям, коллективу отдела исследования тяжелых аварий ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова», коллективу лаборатории индукционной плавки в холодном тигле СПбГЭТУ, к.х.н. О.В. Альмяшевой и С.А. Кирилловой (СПбГЭТУ), В.Ф. Поповой и к.х.н. Л.П. Мезенцевой (ИХС РАН), проф., д.т.н. В.Б. Хабенскому и к.т.н. В.С. Грановскому (ФГУП «НИТИ им. А.П.Александрова»), к.ф.-м.н. И.В. Саенко (ЗАО НПФ «Магнетон Варистор»).

Автор очень признателен всему коллективу научной группы химического конструирования материалов за всестороннюю поддержку и благодарит судьбу за то, что в его жизни есть такое чудо.

СЭМ/РСМА исследования, на результатах которых базируется большинство положений диссертационной работы, неизменно в течение многих лет выполнялись М.Д. Толкачевым (ИГГД РАН), которому автор бесконечно за это благодарен.

Подписано в печать 12.02.2015	Формат 60x84 ¹ / ₁₆	Цифровая	Печ. л. 1.0
Тираж 200	Заказ № 12/02	печать	

Типография «Фалкон Принт»
(197101, г. Санкт-Петербург, ул. Большая Пушкарская, д. 54, офис 2)