

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

ВИКТОР ВЛАДИМИРОВИЧ ГУСАРОВ — член-корреспондент Российской академии наук, заместитель директора по научной работе Института химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН (ИХС РАН). Область научных интересов: химическая термодинамика, кинетика твердофазных реакций, фазовые диаграммы, химия неорганических функциональных материалов, керамика, наноструктуры.

ВЯЧЕСЛАВ ИСХАКОВИЧ АЛЬМЯШЕВ — научный сотрудник лаборатории физикохимии наноразмерных систем ИХС РАН. Область научных интересов: химическая термодинамика, фазовые диаграммы, экспертные системы.

ВЛАДИМИР БЕНЦИАНОВИЧ ХАБЕНСКИЙ — доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник ФГУП «Научно-исследовательский технологический институт им. А.П.Александрова» (ФГУП «НИТИ»). Область научных интересов: ядерные энергетические установки, гидродинамика, теплофизика, реакторное материаловедение.

СЕВОСТЬЯН ВИКТОРОВИЧ БЕШТА — доктор технических наук, старший научный сотрудник, начальник отдела ФГУП «НИТИ». Область научных интересов: ядерные энергетические установки, реакторное материаловедение, фазовые диаграммы.

ВЛАДИМИР СЕМЕНОВИЧ ГРАНОВСКИЙ — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник ФГУП «НИТИ». Область научных интересов: ядерные энергетические установки, гидродинамика, теплофизика, реакторное материаловедение.

199034 Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2/Б, ИХС РАН, тел. (812)328-51-01, факс (812)328-54-01, E-mail gusarov@isc.nw.ru

Введение

После крупных аварий на АЭС ТМ1 (США) [1] и на четвертом блоке Чернобыльской АЭС [2], а также ряда других инцидентов на ядерных энергетических и специальных установках стало ясно, что дальнейшее развитие атомной энергетики невозможно без введения системы безопасности нового уровня — пассивной защиты АЭС на случай тяжелой аварии с расплавлением активной зоны ядерного реактора.

В рамках задач развития атомной энергетики на ближайшие годы актуальным является создание надежных систем безопасности, гарантирующих локализацию расплава активной зоны и продуктов деления при тяжелых авариях ядерных реакторов, протекающих с разрушением корпуса реактора.

Тяжелые аварии могут протекать по различным сценариям. Прежде всего в результате нарушения режима охлаждения вследствие остаточного энерговыделения продуктов деления в активной зоне ядерного реактора начинают протекать физико-химические процессы, приводящие к деградации активной зоны вплоть до полного ее расплавления. При температуре 1200 °С происходит экзотермическая реакция окисления циркониевых оболочек реактора водяным паром, циркулирующим в корпусе реактора, что приводит к резкому нагреву активной зоны до 2000 °С, расплавлению топливных сборок и формированию ванны расплава активной зоны. Предполагается, что полное

расплавление активной зоны реактора произойдет уже при 2600 °С.

Полностью расплавленные материалы активной зоны образуют соответственно их химическому составу и условиям окисления систему из двух несмешивающихся жидкостей — оксидной, состоящей в основном из нестехиометрических оксидов UO_{2-x} , ZrO_{2-y} и металла Zr, и металлической, состоящей преимущественно из Fe, Cr, Ni и содержащей некоторое количество U и Zr. Температура такого расплава может варьироваться в интервале 2600—2850 °С.

Следует отметить также, что в результате разгерметизации трубопроводов возможно попадание воды на поверхность расплава на любой стадии протекания тяжелой аварии, что существенно может изменить аварийную ситуацию (например, может произойти паровой взрыв, разгерметизация корпуса реактора в непрогнозируемом месте и т.д.).

Из-за высокой температуры и высокой реакционной способности расплава активной зоны проблему его внутрикорпусного удержания удается решить лишь для реакторов средней мощности (менее 1000 МВт). Для мощных реакторов велика вероятность расплавления корпуса реактора и выхода расплава активной зоны в подреакторную шахту.

В случае поступления расплава в шахту реактора на пути распространения радиоактивных продуктов остается последний защитный барьер — герметичная оболочка реакторного пространства. Разгерметизация ре-

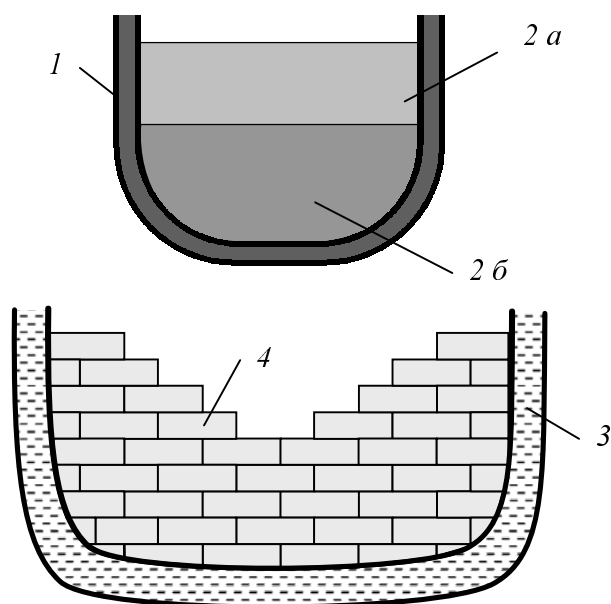


Рис. 1. Схема устройства локализации расплава активной зоны тигельного типа для водо-водяного ядерного реактора:

вверху — реактор, внизу — устройство локализации; 1 — корпус реактора; 2а и 2б — металлическая и оксидная составляющие расплава активной зоны ядерного реактора; 3 — водоохлаждаемый корпус устройства; 4 — функциональный материал

акторного пространства — это наиболее опасная стадия тяжелой аварии. Для предотвращения разгерметизации необходимо локализовать и охладить расплав активной зоны в бетонной подреакторной шахте или в специальном устройстве.

Некоторые концепции локализации расплава активной зоны реакторов в случае тяжелых аварий на АЭС предусматривают применение специальных функциональных материалов, которые, взаимодействуя с расплавом, поступающим в устройство локализации, изменяют его состав и свойства и создают условия для надежной работы устройства локализации расплава. На рис. 1 приведена схема такого устройства, заполняемого функциональным материалом и устанавливаемого в шахте реактора. Представляется целесообразным размещение функционального материала в устройстве локализации расплава в форме блоков-ячеек [3]. Такая крупноячеистая структура значительно увеличивает поверхность контакта расплава, в связи с чем интенсифицируется разбавление расплава компонентами функционального материала.

Обеспечение работы устройства локализации расплава активной зоны при минимальном участии обслуживающего персонала требует решения ряда критически важных задач, а именно, предотвращение теплового повреждения окружающих строительных конструкций и оборудования, ограничение выхода вещества и тепла в атмосферу над активной зоной, охлаждение расплава активной зоны, исключение условий, способствующих возникновению и развитию парового взрыва, создание благоприятных условий для подачи воды на поверхность расплава и др., так как без решения этих задач невозможна локализация последствий аварии внутри защитной герметичной оболочки реакторного пространства.

Специфичность требований, предъявляемых к функциональным материалам, приводит к необходимости разработки принципиально новых подходов к их созданию и оценке функциональных возможностей.

Функциональные требования к материалам для устройства локализации расплава активной зоны

Функциональные материалы для устройства локализации расплава активной зоны реактора должны удовлетворять очень широкому набору требований по химическим, термодинамическим, теплофизическим, прочностным, термомеханическим, ядерным и другим свойствам. Причем требования определяются не только сценарием протекания тяжелой аварии, но и концепцией локализации расплава и возможностями ее технической реализации. Лимитирование столь разнообразных свойств делает сложной задачу выбора химического состава, микро- и макроструктуры таких материалов.

В данной статье освещаются вопросы, связанные с созданием функциональных материалов для устройства локализации расплава определенного типа, а именно — тигельной конструкции [3, 4] для ядерных реакторов типа водо-водяных реакторов — ВВЭР.

Весь комплекс требований к рассматриваемым материалам в зависимости от этапа их функционирования можно разбить на четыре группы.

На этапе нахождения системы локализации расплава в режиме ожидания материал должен удовлетворять требованиям долговременной механической прочности, химической инертности к атмосферным воздействиям и не подвергаться заметной активации в нейтронном потоке.

На этапе взаимодействия с высокотемпературным расплавом активной зоны материал выполняет ряд функций, а именно:

- окисление наиболее сильных восстановителей, входящих в состав расплава активной зоны (способных генерировать водород при взаимодействии с парами воды);

- эффективное охлаждение устройства и снижение температуры расплава;

- понижение плотности оксидной части расплава активной зоны до ее инверсии с металлической частью, что позволяет предотвратить эффект фокусировки тепловых потоков на водоохлаждаемой поверхности корпуса устройства локализации расплава [5] и создает благоприятные условия для последующей подачи воды на поверхность расплава;

- разбавление тепловыделяющего расплава, содержащего делящиеся материалы и соответственно уменьшение плотности энерговыделения от продуктов деления и обеспечение состояния ядерной подкритичности системы;

- предотвращение равновесного или гравитационного расслоения расплава, формирующегося при взаимодействии материала с оксидной частью расплава активной зоны;

- обеспечение минимизации количества газов, паров и аэрозолей, в том числе радиоактивных, выделяющихся при взаимодействии материала с расплавом активной зоны и после подачи воды на поверхность расплава.

К сказанному следует добавить, что должна сохраняться высокая степень устойчивости конструкции в условиях динамической механической нагрузки и термоудара до начала активного химического взаимодействия материала с металлической и оксидной частями расплава активной зоны, т.е. материал должен иметь высокие значения прочности, ударной вязкости, термостойкости.

На заключительном этапе существования системы при безаварийном цикле работы реактора материал должен обеспечить возможность легкого и безопасного демонтажа конструкции при выводе АЭС из эксплуатации, а также экономичную утилизацию.

В случае аварии после локализации расплава активной зоны материал должен обеспечить стабильность образовавшегося твердого тела в течение длительного промежутка времени в условиях постоянно протекающих в нем химических и радиохимических процессов и при контакте с борированной водой и воздухом. Кроме того, должно выполняться требование низкой скорости выщелачивания продуктов деления из закристаллизованного тела.

Другим немаловажным требованием, которым следует руководствоваться при создании функционального материала, является экономическая целесообразность выбора тех или иных его химических составляющих и технологии материала.

Подходы и принципы проектирования функциональных материалов

Практика создания функциональных материалов, предназначенных для обеспечения безопасной работы ядерных реакторов, в отличие от разработки других классов функциональных или конструкционных материалов (строительного назначения, огнеупоров, теплоизоляций, материалов электронной техники, бытовой керамики и т.п.) имеет крайне ограниченный опыт (см., например, работы [6—24]). Эти материалы представляют собой принципиально новый класс и их создание не может базироваться на прецедентном подходе, обычно используемом для решения материаловедческих и технологических задач. В такой ситуации поиск оптимального решения наиболее эффективен при использовании методов системного проектирования материалов [25].

Множественность задач, решение которых должно обеспечить создание и применение функциональных материалов для устройства локализации расплава, подводит к необходимости использования многокритериального подхода к выбору лучших вариантов химического состава, микро- и макроструктуры, а также технологии изготовления таких материалов. Вообще говоря, наличие связи между результатами выбора химического состава, микро- и макроструктуры материала и выбором технологии требует применения функций выбора [26], но использование иерархически построенных итерационных процедур выбора позволяет решить данную задачу и в рамках критериального подхода.

Модели и критерии выбора состава и структуры материала

Вполне понятно, что для апробации всех возможных вариантов химического состава, микро- и макроструктуры материалов на стадии их проектирования требуется проведение колоссального количества разнотипных экспериментов, что практически осуществить невозможно. Остается один реально приемлемый путь — моделирование поведения разрабатываемого материала в широком диапазоне варьирования термических, химических и механических (термомеханических) воздействий.

Итак, важнейшим этапом формализации задачи является разработка моделей поведения материала в аварийных условиях, которые формируют основу для построения критериев и процедур выбора.

Ввиду множественности практически одинаковых по своей значимости требований, предъявляемых к рассматриваемым функциональным материалам, оптимальным решением их создания может быть только разработка материала на основе многокомпонентной системы. Дополнительным подтверждением является тот факт, что сам расплав активной зоны состоит из двух фаз (металлической и оксидной), каждая из которых по-разному взаимодействует с различными группами материалов (металлических и оксидных).

Новый функциональный материал, как и любой материал, а тем более композиция материалов, представляет собой иерархическую систему [27]. Рассмотрим наиболее важные для данного случая уровни иерархии материала (рис. 2). Так как проектирование материалов с определенным изотопным составом — уровень изотопного состава — в данном случае практически не реализуемо из экономических соображений, то самыми нижними уровнями иерархии будут химический и фазовый составы вещества. В качестве следующих иерархических уровней принято выделять микро- и макроструктуру материала. В данном случае эти уровни могут оказать решающее значение на альтернативный выбор той или иной системы, поскольку, например, пористость материала, а следовательно, и степень заполнения устройства локализации функциональными материалами в значительной степени определяют теплофизические, прочностные, термомеханические и другие свойства [27], а также скорость их взаимодействия с расплавами. Следующие уровни модельной иерархии — изделия и конструкции — не

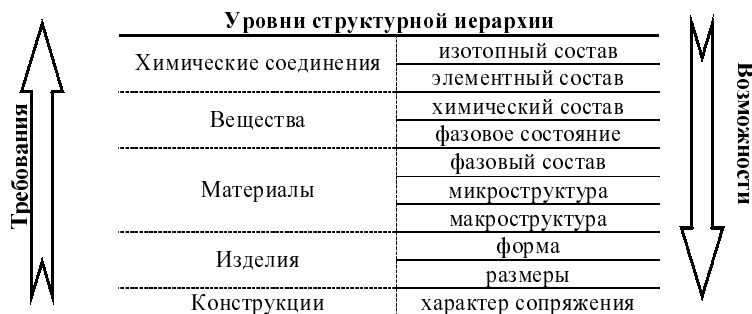


Рис. 2. Элементы структурной организации разрабатываемой системы, их связь с обеспечением потенциальных возможностей системы и формированием требований к разрабатываемым материалам

связаны непосредственно с моделированием поведения материала, но, тем не менее, их качество определяется характеристиками материалов, обеспечивающими определенный уровень прочности, жесткости, пластичности, связности отдельных элементов и всей конструкции в целом. Связь между отдельными уровнями структурной иерархии с точки зрения обеспечения потенциальных возможностей и формированием требований, проиллюстрированная на рис. 2, еще раз показывает, что выбор функционального материала в решающей степени определяется концепцией, на которой основывается принцип построения устройства локализации расплава активной зоны.

Для подбора возможных вариантов элементного (химического) состава композиционного функционального материала требуется построение моделей, описывающих химические и фазовые превращения в системе, определяющие химический состав, агрегатное состояние и плотность сосуществующих фаз, а также тепловые эффекты. Таким образом, на первом этапе моделирования осуществляется термодинамический анализ процессов взаимодействия функциональных материалов с расплавом активной зоны реактора.

Следующим этапом проектирования функциональных материалов является построение системы сопряженных кинетических моделей химического взаимодействия и моделей тепловыделения (теплопоглощения), тепло- и массообмена. Моделирование на этом этапе требует уже не только данных о химическом составе материалов, но и сведений об их микро- и макроструктуре, форме и размерах изделий [27].

Последним этапом проектирования, связанным с изучением поведения функциональных материалов в системе, является моделирование процессов разрушения материалов (изделий) под действием статических и динамических механических воздействий, а также термонапряжений. Отметим, что на стадии проектирования материала рассмотрены виды моделей являются только основой для построения критериев выбора состава, структуры, а также технологии получения материала [28]. Критерии выбора уточняются путем итерационной процедуры выбора лучшего варианта. Подобный подход обусловлен как жесткими требованиями к данным материалам, так и уточнением самих моделей поведения материала после того, как будут определены возможные исходные варианты.

Альтернативные варианты химических форм материалов

Очертим в первом приближении круг химических форм и особенности химического и фазового составов, микро- и макроструктуры потенциально возможных вариантов функциональных материалов. Прежде всего, следует отметить, что поиск альтернативных химических форм ограничивается классами металлов и оксидных соединений. Другие соединения в рассматриваемом интервале температур (до 2600 °С) будут либо разлагаться под действием компонентов расплава активной зоны с образованием большого количества газообразных продуктов, либо переходить в парообразное состояние, если соединения химически стойкие (некоторые фториды). Соотношение химических компонентов в системе должно быть таким, чтобы удовлетворялись все ограничения, накладываемые условиями функционирования устройства локализации

расплава. Априорно можно предположить, что для максимизации каждого критерия выбора, построенного на модельных представлениях, которые опираются на свойства материала, определяемые его химическим составом, существует достаточно узкий набор вариантов. Подобное сужение потенциально возможных вариантов значительно упрощает процедуру выбора. Если не рассматривать некоторые альтернативы состава материалов по соображениям экологической и экономической нецелесообразности, а также заведомой неэффективности решения рассматриваемых задач, то совокупность возможных вариантов макро- и микрокомпонентов композиционных функциональных материалов можно ограничить металлами и/или оксидами, представленными следующими элементами: Na, K, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Si, 3d-, 4d-, 5d-элементы (в основном Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Y, Zr (Hf), Nb (Ta), Mo, W), La и некоторые лантаноиды. Заметим, что область макрокомпонентного состава композиции будет существенно уже.

Условие максимально синхронного поведения композиции функциональных материалов при контакте с металлической и оксидной частями расплава активной зоны может быть удовлетворено, если используется комбинация материалов, состоящая как минимум из двух типов веществ — металла и оксида, либо один композиционный материал, обладающий уникальной способностью взаимодействовать с разными по своей химической природе расплавами с одинаковой скоростью. В случае многокомпонентной композиции синхронность взаимодействия всех компонентов с расплавом активной зоны обеспечивается или при высокой степени гомогенности распределения составляющих в материале при одинаковых термохимических условиях, или при строго заданном уровне и характере неоднородности распределения компонентов в композиции.

В связи с тем, что до момента попадания в устройство локализации расплава активной зоны он контактирует с различными элементами конструкции, эти элементы следует также рассматривать как составляющие композиции функциональных материалов, и они должны быть отнесены к общей задаче проектирования материалов.

Таким образом, большой набор жестких требований к рассматриваемым материалам, связанный с их многофункциональностью, позволяет заключить, что поиск одного материала, который удовлетворял бы сразу всем требованиям, скорее всего обречен на неудачу. Вместе с тем очевидно, что основу композиции материалов должно составлять ограниченное (минимальное) число его компонентов. Существенным фактором, снижающим область возможных вариантов решения данной проблемы, является недостаточная изученность (на настоящий момент) характера взаимодействия расплава активной зоны с компонентами композиции и сложность прогнозирования поведения функциональных материалов в условиях аварии. По мере накопления соответствующих знаний возможности выбора будут расширяться.

Физико-химические аспекты выбора компонентов функциональных материалов

Химический состав функциональных материалов подбирается на основании анализа физико-хими-

ческих и химических процессов, которые могут протекать в устройстве локализации при взаимодействии компонентов материалов с расплавом активной зоны ядерного реактора.

В условиях нормальной эксплуатации АЭС функциональные материалы, размещенные в устройстве локализации расплава активной зоны, подвергаются повышенному тепловому и радиационному воздействию, что может приводить к изменению фазового состава этих материалов, нарушению геометрии конструктивных элементов и другим неблагоприятным последствиям. При нормальной эксплуатации и проектных авариях полностью не исключается контакт материалов с водой. Поэтому функциональные материалы не должны быть гигроскопичными и претерпевать фазовые, химические и радиационные превращения в течение всего срока эксплуатации АЭС.

В случае попадания расплава активной зоны в устройство локализации размещенные в нем функциональные материалы вне зависимости от сценария аварии вступают в химическое взаимодействие с металлической и оксидной составляющими расплава. При этом происходят такие процессы, как окисление наиболее активных восстановителей — циркония и урана, разбавление расплава без образования новых жидких или твердых фаз, понижение температуры расплава и инверсия металлической и оксидной жидких фаз. На следующем этапе — после подачи воды на поверхность образовавшегося в устройстве локализации расплава — состав поверхностного слоя расплава не должен содержать активных восстановителей, чтобы минимизировать генерацию водорода при взаимодействии расплава с водой.

Выполненные в консервативной постановке расчетные оценки показали, что если в качестве функционального материала выбрать только металл, то тепловые нагрузки на поверхность охлаждения в зоне расположения в реакторе оксидной части ванны расплава из-за ограниченности ее глубины и высокой объемной плотности энерговыделения могут превысить допустимые значения (до критических тепловых нагрузок при кипении охлаждающей воды) [29]. Ситуацию может усугубить ухудшение теплообмена между оксидным и металлическим слоями расплава вследствие формирования теплоизолирующего слоя на границе двух жидких фаз, например карбидного, образование которого вероятно при взаимодействии урана и циркония с углеродом, растворенным в расплаве стали (материал корпуса реактора). Поэтому применение металлического материала для разбавления расплава активной зоны (разбавляется металлическая его часть) и снижения его температуры перспективно только в сочетании с оксидным материалом.

Выбор железа в качестве макрокомпонента металлического функционального материала практически безальтернативен. Железо, наряду с функциональной эффективностью и экономической целесообразностью, — практически единственный к настоящему времени материал, взаимодействие которого с расплавом активной зоны в определенной степени изучено в рамках проблемы удержания расплава в корпусе реактора [30, 31]. Использование стали как составной части материала обеспечивает решение следующих основных задач: 1) эффективное снижение температуры сильно перегретой металлической составляющей рас-

плава активной зоны, поступающей в устройство локализации, и недопущение кратковременного превышения критической плотности теплового потока водоохлаждаемых поверхностей корпуса устройства локализации при попадании на них металлического расплава; 2) уменьшение объемной плотности энерговыделения в металлическом расплаве после инверсии оксидного и металлического слоев и соответственно снижения теплонапряженности в нижней части корпуса реактора.

Одним из основных критериев в пользу выбора оксидного функционального материала является уменьшение плотности образующегося расплава оксидов при взаимодействии оксидного материала с расплавом активной зоны до значений, меньших плотности металлического расплава. Металлический расплав при этом перемещается в донную часть ванны, что обеспечивает лучшие условия теплоотвода в устройстве локализации от сформировавшейся ванны расплава и предотвращает возможность непосредственного взаимодействия металлической части расплава с водяным паром и водой (в случае ее попадания на поверхность ванны расплава). При этом при выборе состава, макро- и микроструктурных параметров, в частности, пористости функционального материала необходимо учитывать располагаемый объем для его размещения, скорость взаимодействия, прочность, термостойкость и ряд других требований.

Для определения условия достижения инверсии металлической и оксидной составляющих расплава активной зоны были проведены расчеты скорости всплытия легких (опускания тяжелых) включений в расплаве, с использованием выражения, приведенного в [32] (рис. 3). Следует отметить, что эти расчеты имеют оценочный характер. Более точные результаты можно получить, применяя подход, описанный в работе [33], где решена задача неустойчивости поверхности раздела двух жидкостей, когда перемещение более тяжелой жидкости ускоряется более легкой (тейлоровская неустойчивость). Рассчитанные таким способом значения скорости всплытия имеют тот же порядок, что и приведенные на рис. 3, но полученные результаты лишены неопределенности, связанной с выбором характерного размера. Из результатов проведенных расчетов можно заключить, что даже небольшая разность плотностей металлической и оксидной составляющих расплава ($\Delta\rho = 50 \text{ кг/м}^3$) обеспечивает достаточно высокую скорость их инверсии.

Еще одним важным условием работоспособности функционального материала является гомогенность оксидного расплава, образующегося при взаимодействии материала с расплавом активной зоны, во всем концентрационном поле возможных составов (т.е. отсутствие расслаивания на две оксидные жидкости). Возможность расслаивания оксидного расплава ограничивает перспективы применения некоторых оксидов в качестве компонента функционального материала. По имеющимся в литературе данным это, прежде всего, относится к оксиду кремния [34]. Имеются сведения о возможности существования небольшой концентрационной области гравитационного расслаивания расплавов в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-UO}_2$ [35]. Надо отметить, что вопрос о расслаивании расплавов для многих потенциальных вариантов систем, образуемых компонентами расплава активной зоны и функциональных

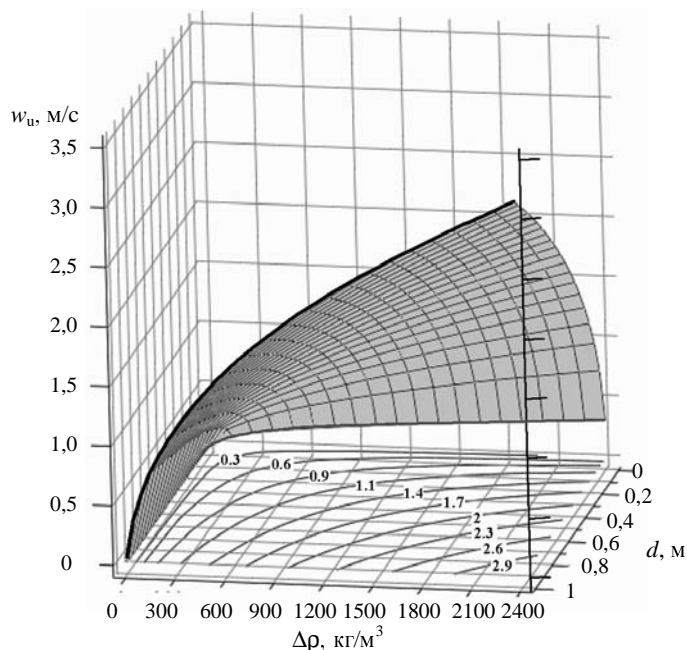


Рис. 3. Зависимость скорости инверсии w_u металлической и оксидной составляющих расплава активной зоны от разности их плотностей $\Delta\rho$ и от характерных размеров всплывающих областей оксидной составляющей d

материалов, изучен крайне слабо. Все исследования в этом направлении в основном относятся к базовой в определенном смысле системе $UO_2-ZrO_2-FeO_n$. Она исследовалась многими авторами в широком интервале концентраций компонентов, а также в широком интервале температур и парциальных давлений кислорода [36]. Однако, несмотря на многочисленные исследования этой системы, чтобы иметь возможность надежного прогноза поведения расплава активной зоны в контакте с функциональными материалами, содержащими железо и оксиды железа, необходимо провести прецизионное физико-химическое исследование как бинарных, так и тройных сечений четверной системы $U-Zr-Fe-O$ в широком интервале температур и парциальных давлений кислорода.

Другая существенная сторона проблемы локализации расплава активной зоны реактора связана с наличием в нем неокисленных активных восстановителей — урана и циркония, количество которых может изменяться в широком интервале в зависимости от развития аварии. В присутствии неокисленного циркония и урана в расплаве активной зоны при контакте с водой будет генерироваться водород. Возможно протекание и других процессов, приводящих к образованию газообразных продуктов и металлов, что крайне нежелательно. В частности, металлы могут восстанавливаться из оксидов металлов, входящих в состав функциональных материалов, под действием циркония и урана. Для оценки возможности протекания таких окислительно-восстановительных реакций и прогноза наиболее вероятных продуктов реакции был проведен термодинамический анализ процессов взаимодействия различных оксидов с цирконием и ураном в широком интервале температур.

Результаты расчетов показали, что стойкими к восстановлению под действием металлических циркония

и урана являются только оксиды иттрия, лантана и некоторых лантаноидов. Однако они представляют незначительный практический интерес в качестве макрокомпонентов функционального материала из-за высокой плотности расплавов на их основе, тугоплавкости, малой распространенности и высокой стоимости. Следовательно, практически все входящие в состав функциональных материалов оксиды будут восстанавливаться цирконием и ураном до соответствующих металлов и/или оксидов с более низкой степенью окисления металла. В этом отношении положительную роль играют оксиды металлов переменной валентности. Они окисляют активные восстановители, входящие в расплав активной зоны реактора, с переходом от более высокой к более низкой степени окисления без образования газообразных или новых жидких фаз.

Что касается хладоресурсов композиции функциональных материалов, то высокие их значения могут быть достигнуты при условии существенного положительного баланса между теплотой, требующейся для нагрева материалов до температуры, при которой осуществляется химическое взаимодействие их с расплавом активной зоны, теплотой термической диссоциации (для диссоциирующих оксидов), теплотой плавления, растворения и тепловым эффектом химических реакций (окисление урана и циркония). В связи с этим при выборе макрокомпонентов функциональных материалов необходимо учитывать их температуры плавления, поскольку известно, что чем ниже температура плавления индивидуальных оксидов, тем ниже температура эвтектического плавления поликомпонентных оксидных систем (см., например, [34, 36]), а следовательно, и температура начала активного протекания химических реакций [37].

На основе анализа вышеописанных процессов проводится первый этап выбора химического состава оксидного функционального материала. Причем число вариантов должно быть небольшим, так как увеличение числа основных компонентов функционального материала может существенно усложнить как технологию его изготовления, так и прогнозирование поведения функционального материала при взаимодействии с расплавом активной зоны реактора при различных сценариях протекания аварии. Например, в работе [6] было выбрано два наиболее приемлемых по большинству критериев варианта.

Проанализируем основные варианты.

Оксид алюминия — один из самых перспективных оксидных компонентов функционального материала, удовлетворяющий требованиям по значениям плотности и теплоты плавления. Преимущества функционального материала на основе этого оксида рассмотрены в работе [38]. Однако он имеет существенные недостатки: обладает высокой температурой плавления и образует при взаимодействии с цирконием и ураном газообразный продукт (Al_2O). Оксид алюминия может рассматриваться в качестве компонента функционального материала для устройства локализации расплава активной зоны только в композиции с другими оксидами.

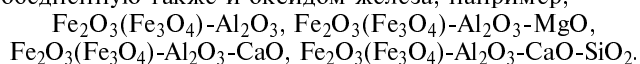
Другой потенциальный компонент функционального материала — оксиды железа. Надо сказать, что вне зависимости от выбора состава функционального материала оксиды железа будут присутствовать в рас-

плаве активной зоны ядерного реактора как продукты окисления конструкционных материалов реактора. Поэтому использование оксидов железа в качестве компонентов функционального материала не увеличивает число компонентов системы и, следовательно, не усложняет исследование (расчетное и экспериментальное) физико-химических процессов, протекающих в устройстве локализации расплава, а значит, и обоснование эффективности применения оксидов железа в качестве компонентов материала. Для материалов на основе оксидов железа существенно проще и надежнее может быть проведено обоснование концепции управления аварией и конструкции устройства локализации расплава активной зоны, по крайней мере, на данном уровне знаний.

В настоящее время уже имеются экспериментальные данные о бинарных и тройных сечениях системы U-Zr-Fe-O. По этим данным температуры плавления тройных эвтектик в системах UO_2 -ZrO₂-Fe₂O₃ и UO_2 -ZrO₂-FeO лежат в интервале 1315—1345 °С. Такая температурная область должна обеспечить высокую скорость химического взаимодействия и растворения материала в расплаве активной зоны ядерного реактора, а также существование гомогенной ванны расплава при сравнительно низких температурах в широком интервале варьирования парциального давления кислорода. В системе, содержащей оксиды урана, циркония и железа, отсутствуют химические взаимодействия, расплав кристаллизуется с образованием простой эвтектической смеси оксидов железа и твердых растворов (U,Zr)O_{2+x}, (Zr,U)O₂. Для такой системы проще прогнозировать путь кристаллизации расплава и, следовательно, количества жидкой и твердых фаз в зависимости от температуры. Плотность оксидов железа, хотя и превышает плотность других наиболее легких оксидов (SiO₂, MgO, Al₂O₃), но все же надежно обеспечивает инверсию слоев расплава в свободном пространстве устройства локализации.

Оксиды Fe₂O₃ и Fe₃O₄ в качестве составляющих функционального материала способны окислить уран и цирконий без восстановления других оксидов, входящих в состав материала, до металлов или газообразных соединений.

Таким образом, литературные данные и проведенный термодинамический анализ взаимодействия Fe₂O₃ и Fe₃O₄ с расплавом активной зоны ядерного реактора позволяют сделать заключение, что использование оксидов железа в качестве основных составляющих оксидного материала обеспечивает функциональность устройства локализации расплава активной зоны реактора. Для условий нормального функционирования систем, находящихся в герметизированном реакторном пространстве, выделение газообразного кислорода из устройства локализации нежелательно, а это возможно в случае избыточного содержания Fe₂O₃ по сравнению с количеством неокисленных урана и циркония в расплаве. Учитывая это, часть или весь Fe₂O₃ можно заменить на Fe₃O₄ или композицию, обедненную также и оксидом железа, например,



Итак, отмеченные положительные свойства оксидов железа как компонентов функционального материала, изученность диаграмм состояния с их участием, экологическая безопасность и экономическая целесообразность их применения — те факторы, благодаря которым использование указанных составляющих в качестве функциональной основы является неременным условием эффективности материала.

Следует отметить, что в настоящее время практически отсутствуют теоретические и экспериментальные данные о взаимодействии сложных многокомпонентных систем с урансодержащими расплавами. Поэтому применение в качестве функциональных материалов многокомпонентных композиций, несмотря на их потенциальную перспективность, пока мало реально.

Согласно результатам многокритериальной оценки потенциальных компонентов функционального материала устройства локализации расплава (см. таблицу), прошедших первоначальный отбор, в настоящее время наиболее перспективной представляется оксидная композиция Fe₂O₃(Fe₃O₄)-Al₂O₃. Разумеется, по мере накопления информации о физико-химических процессах взаимодействия расплава активной зоны с материалами и об оксидных системах как потенциальных составляющих функционального материала, а

Таблица

Результаты многокритериальной оценки альтернативных оксидов в качестве основы функциональных материалов.

Расчет по алгоритму сведения к одному критерию

Оксидная система	Критерии ^а					Обобщенный критерий ^б
	плотность расплава	температура начала взаимодействия с расплавом активной зоны	скорость взаимодействия с расплавом активной зоны	температура ликвидуса	степень изученности	
Al ₂ O ₃	1	0,3	0,6	0,5	0,9	0,66
Fe ₂ O ₃	0,3	1	1	1	1	0,86
Fe ₃ O ₄	0,3	1	1	1	1	0,86
Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	0,8	0,9	0,9	0,9	0,9	0,88
Fe ₃ O ₄ -Al ₂ O ₃	0,8	0,9	0,9	0,9	0,9	0,88
Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ -MgO	0,9	0,8	0,9	0,8	0,5	0,78
Fe ₃ O ₄ -Al ₂ O ₃ -MgO	0,9	0,8	0,9	0,8	0,5	0,78

^а Значения критериев определяли путем ранговой оценки на основании проведенного выше анализа. ^б Значение обобщенного критерия рассчитывали как средневзвешенную величину, весовые множители принимались равными единице

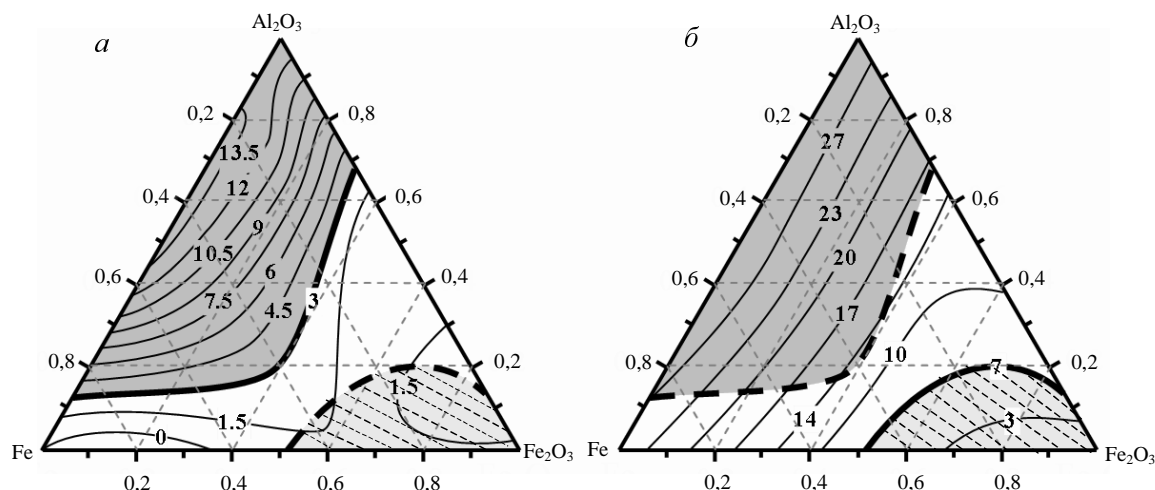


Рис. 4. Расчетные зависимости «состав—свойство» для процесса взаимодействия расплава активной зоны ядерного реактора с компонентами композиции функциональных материалов на основе системы Fe-Fe₂O₃-Al₂O₃:

a — количество образующихся газов (изолинии на рисунке, тонны); *б* — интегральные тепловые потери в результате реакции (изолинии на рисунке, МДж · 10⁻⁴). Обозначения: ■ — область нерекондуемых соотношений компонентов из-за большого количества выделяющихся газов; ▨ — область нерекондуемых соотношений компонентов из-за малой величины теплотер; незакрашенная область — область рекомендуемых соотношений компонентов композиции функциональных материалов для устройства локализации расплава с точки зрения количества выделяющихся газов и величины тепловых потерь.

Исходные данные расчетов: состав расплава активной зоны — 80 т UO₂, 2,5 т FeO, 20 т ZrO₂, 12,5 т Zr, 90,5 т Fe, 18 т Cr, 12 т Ni; состав композиции функционального материала — 141 т Fe, 85 т Fe₂O₃, 64 т Al₂O₃. Средняя температура ванны расплава 2150 °С

также в случае даже небольшого изменения степени предпочтительности тех или иных критериальных характеристик значение обобщенного критерия и соответственно выбор основы функционального материала могут измениться в пользу другой оксидной системы.

На следующем этапе процедуры выбора проводится расчетный и экспериментальный анализ процессов взаимодействия расплава активной зоны ядерного реактора с компонентами функционального материала — оксидами железа и алюминия с установлением оптимальных количественных соотношений между этими компонентами.

Термодинамический расчет процесса взаимодействия расплава активной зоны с оксидом железа показывает, что после того как Fe₂O₃ полностью прореагирует с активными восстановителями, входящими в состав расплава, начнется выделение кислорода (рис. 4а). Кислород, пройдя через оксидную часть расплава и поступая в более легкую металлическую часть, вызывает окисление компонентов металлического расплава. Отметим, что кроме кислорода ни один компонент не переходит в заметных количествах в газообразную фазу не только при предполагаемой температуре взаимодействия (около 1600 °С [29, 6]), но и во всем возможном интервале температур — до 2600 °С. Полная или частичная замена Fe₂O₃ на Fe₃O₄, как правило, решает проблему избыточного кислорода в системе.

При взаимодействии оксида алюминия с металлической частью расплава активной зоны также образуется значительное количество газообразных компонентов, представленных главным образом оксидом Al₂O. Как показывают термодинамические расчеты, особенно много Al₂O будет выделяться на ранних ста-

диях взаимодействия (в условиях наиболее сильной восстановительной среды). Кроме того, газообразный оксид алюминия Al₂O образуется при взаимодействии Al₂O₃ с оксидной составляющей недоокисленного расплава активной зоны, причем этот процесс протекает при более низких температурах (2200 °С), чем в случае композиции Fe₂O₃(Fe₃O₄)-Al₂O₃.

Анализ полученных на основании термодинамических расчетов результатов показывает, что с точки зрения минимального газовыделения при взаимодействии с оксидной составляющей расплава активной зоны оптимальные составы оксидного функционального материала как на основе системы Fe₂O₃-Al₂O₃, так и на основе Fe₃O₄-Al₂O₃ находятся в пределах 30—67%(масс.) оксида железа, а с точки зрения минимального газовыделения при взаимодействии с металлической составляющей расплава оптимальные составы оксидного функционального материала отвечают 30—85%(масс.) оксида железа для композиции Fe₂O₃-Al₂O₃ и 30—67%(масс.) оксида железа для системы Fe₃O₄-Al₂O₃. С учетом тепловых потерь неприемлемыми будут композиции Fe-Fe₂O₃-Al₂O₃, ограниченные концентрационной областью для Al₂O₃ менее 10% и для Fe менее 45%. В этой области составов общий тепловой эффект процесса взаимодействия с металлической частью расплава активной зоны является экзотермическим. Увеличение доли в функциональном материале стали или оксида алюминия одинаковым образом сказывается на тепловом эффекте процесса, а именно, повышается эндотермический эффект процесса.

Проведен анализ влияния состава оксидного функционального материала на процесс инверсии металлического и оксидного расплава (анализ выполнен с использованием уточненных данных о зависи-

мости плотности многокомпонентного расплава от состава; для проведения расчетов предварительно была построена модель плотности расплава). Результаты расчета использованы для оценки влияния степени превращения (доли прореагировавших оксидов алюминия и железа) на выполнение условия инверсии оксидной и металлической частей расплава активной зоны ядерного реактора [38]. Расчеты проводили в аддитивном приближении, справедливость которого для системы $UO_2-ZrO_2-Fe_3O_4$ подтверждается экспериментально, а для системы $UO_2-ZrO_2-Fe_3O_4-Al_2O_3$ вытекает из близости структуры расплава оксида алюминия со структурами расплавов шпинельных фаз, в частности, расплава магнетита [39]. Следовательно, введение в расплав оксида алюминия так же, как и оксида железа, не приведет к большим отклонениям значений плотности от рассчитанных в аддитивном приближении.

Показано, что условие инверсии оксидного и металлического расплавов соблюдается для всего интервала выбранных составов функционального материала с большим запасом [38]. При этом надо иметь в виду, что увеличение доли оксида алюминия в системе может привести к тому, что из-за большой разницы в плотностях расплавов, а следовательно, и в скоростях инверсии всплытие оксидного расплава произойдет быстрее, чем его химическое взаимодействие и растворение в расплаве активной зоны.

Для уточнения и окончательного выбора состава оксидного функционального материала необходимо учесть технологические и другие ограничения, накладываемые на соотношение оксидов в материале, химическое и фазовое состояние оксида железа, а также необходимость введения технологических и функциональных добавок в материал.

Получение, свойства и экспериментальная проверка пригодности функциональных материалов

Прежде всего отметим, что при разработке функционального материала на основе системы $Fe_2O_3(Fe_3O_4)-Al_2O_3$ следует учитывать, что с изменением соотношения оксидных компонентов должны существенно изменяться свойства и технология получения функционального материала.

За основу технологии получения функциональных материалов для устройства локализации активной зоны ядерных реакторов может быть принят способ получения керамических материалов, важным технологическим параметром для которого является температура спекания. Оксид алюминия является основой большой группы огнеупоров (корундовые, высокоглиноземистые и др.). Это тугоплавкое соединение с высокой температурой спекания (около 1750 °С). Оксид железа Fe_2O_3 при относительно низкой температуре (1380 °С) теряет часть кислорода, переходя в Fe_3O_4 . Температура активации спекания Fe_2O_3 лежит в интервале 1200—1250 °С. Оксид железа со шпинельной структурой — магнетит Fe_3O_4 может быть синтезирован (спечен) только при температурах выше 1400 °С, так как при более низких температурах при спекании на воздухе он переходит в Fe_2O_3 . Таким образом, основная технологическая проблема связана с тем, что с увеличением содержания оксида алюминия в композиции $Fe_2O_3-Al_2O_3$ для получения достаточно плотно-

го, прочного и термостойкого керамического материала необходимо значительно повышать температуру спекания. Но в то же время это неприемлемо из-за ограничения, обусловленного разложением Fe_2O_3 на воздухе с образованием Fe_3O_4 , т.е. с получением другого по составу материала.

Повысить спекаемость материала можно либо введением активирующих добавок, число которых ограничено из-за особенностей функциональных требований к функциональному материалу, либо введением в технологию достаточно дорогостоящих приемов [40], что, естественно, ориентирует производство на намного меньшие объемы. Решением данной проблемы может быть переход от спеченных керамических материалов к так называемой низкотемпературной керамике [41].

Как показали наши исследования, на данном уровне разработанности технологии функциональных материалов на основе системы $Fe_2O_3(Fe_3O_4)-Al_2O_3$ оптимальное содержание оксида алюминия в материале с точки зрения реализации его свойств составляет 15% (масс.). Данный состав, хотя и не попадает в область оптимальных соотношений компонентов, определяющих функциональные свойства материала, все же обеспечивает вполне приемлемые его качества. При использовании некоторых спекающих добавок в количестве, не превышающем 2% (масс.), и соблюдении определенного режима синтеза были получены материалы с достаточно высокими показателями по прочности и термостойкости [42, 21], и достигнутые характеристики сохранялись на высоком уровне в достаточно широкой области пористости материала. Этот факт крайне важен, так как пористость материала определяет его теплопроводность [38] и площадь поверхности контакта с расплавом, а следовательно, и скорость химического взаимодействия, расплавления и растворения в расплаве активной зоны. С достаточной долей уверенности можно заключить, что оптимальными по всей совокупности критериев качества материала на основе системы $Fe_2O_3-Al_2O_3$ являются содержание оксида алюминия 15—20% (масс.) и пористость 20—25% [17, 42].

Очевидно, что при использовании аналогичных технологических приемов материал на основе системы $Fe_3O_4-Al_2O_3$ может быть получен при температурах обжига, не превышающих 1450 °С, а оптимальные значения содержания оксида алюминия и пористости будут лежать в интервалах 30—35% (масс.) и 25—30%, соответственно.

Одним из существенных недостатков рассматриваемых материалов является то, что ни один из них не способен оказать определяющего влияния на ядерно-физические свойства расплава активной зоны, содержащего делящиеся изотопы. Поэтому не исключается возможность достижения в системе локализации состояния локальной критичности и надкритичности (повышение коэффициента размножения нейтронов до значений, равных или больших единицы), что может привести к развитию цепной реакции. Решить данную проблему можно, вводя в основной состав материала функциональные добавки. В качестве таких добавок, существенно понижающих значение коэффициента размножения нейтронов в системе, можно предложить оксиды Gd, Eu и Sm. Эти оксиды имеют тенденцию локализовываться в оксидной части рас-

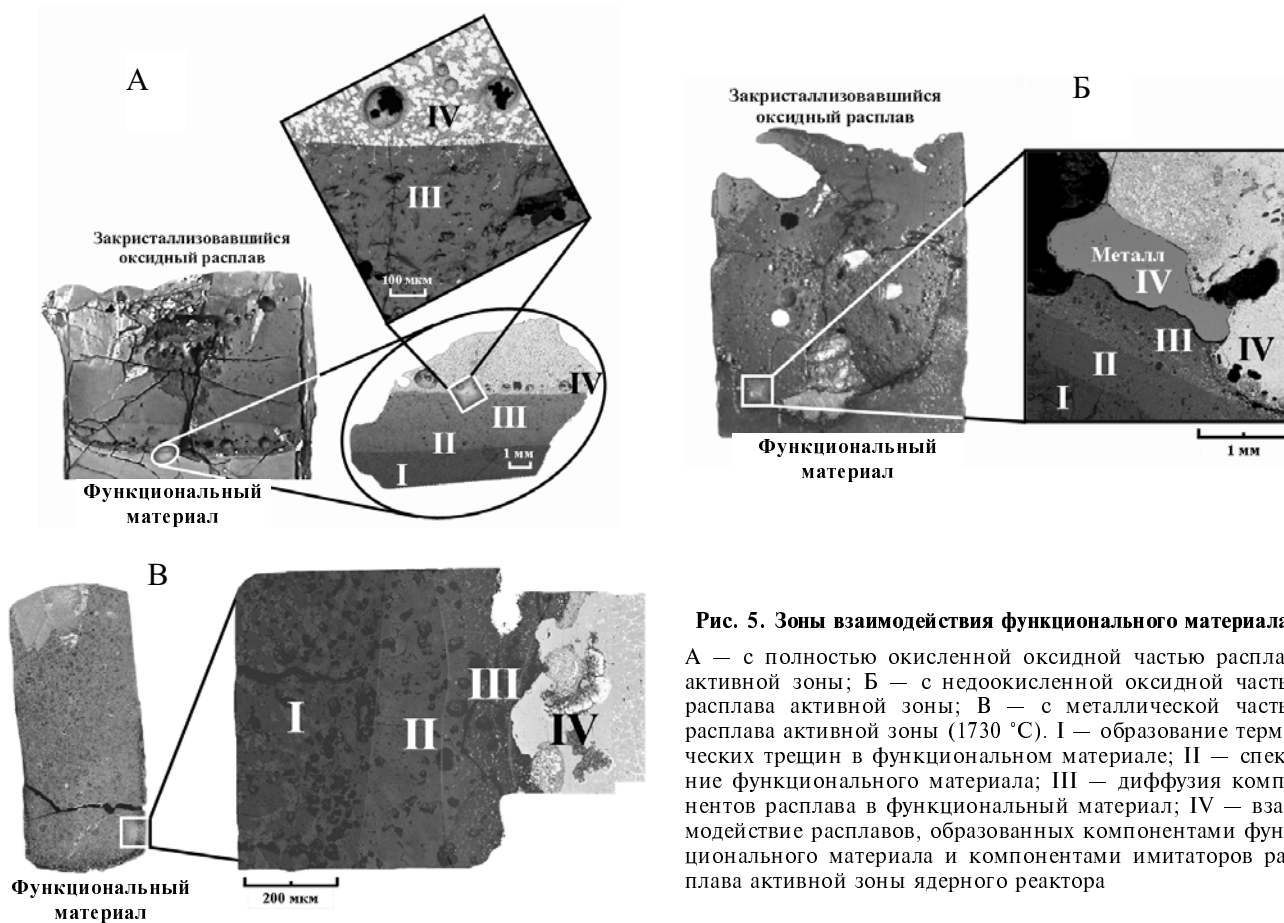


Рис. 5. Зоны взаимодействия функционального материала:

А — с полностью окисленной оксидной частью расплава активной зоны; Б — с недоокисленной оксидной частью расплава активной зоны; В — с металлической частью расплава активной зоны (1730 °С). I — образование термических трещин в функциональном материале; II — спекание функционального материала; III — диффузия компонентов расплава в функциональный материал; IV — взаимодействие расплавов, образованных компонентами функционального материала и компонентами имитаторов расплава активной зоны ядерного реактора

плава активной зоны, содержащей основную массу делящихся изотопов, и кристаллизоваться вместе с ней при захлаждении расплава активной зоны.

Вышеописанные материалы имеют еще один общий недостаток, а именно, они не способны существенно понизить выход низколетучих долгоживущих радионуклидов в газовую фазу из расплава активной зоны, локализованного в устройстве локализации, за ограниченный промежуток времени, пока поверхность перегретого расплава остается открытой (до захлаживания расплава активной зоны или до подачи воды на поверхность ванны расплава). При определенных условиях это может привести к выходу радионуклидов в окружающую среду. Данную проблему можно решить также введением в основную композицию функциональных добавок, обеспечивающих эффективное уменьшение выхода радиоактивных изотопов в газовую фазу. Такими добавками являются оксиды SrO, CeO₂, BaO, Y₂O₃, La₂O₃. Эффект их воздействия обусловлен сильно нелинейной зависимостью парциальных давлений паров от концентрации соответствующих оксидов в жидкой фазе (расплаве). Так, снижение содержания радиоактивных изотопов в газовой фазе над расплавом в 2–7 раз достигается при разбавлении в жидкой фазе оксидов радиоактивных изотопов оксидами соответствующих стабильных изотопов. (Оксиды стабильных, природных, изотопов, содержащиеся в функциональном материале в количестве от 3 до 15%(масс.), переходят в расплав при взаимодействии его с материалом.)

Для подтверждения функциональной пригодности материала была выполнена серия экспериментов по изучению процессов взаимодействия его с имитаторами металлической и оксидной составляющих расплава активной зоны ядерного реактора. В качестве имитатора металлической составляющей расплава активной зоны был выбран расплав стали, содержащей цирконий и уран, а оксидной — расплав на основе системы UO₂-ZrO₂-Zr. Показано наличие четко выраженной границы на фронте взаимодействия как оксидного, так и металлического расплава активной зоны с функциональным материалом (рис. 5).

Структура зоны взаимодействия как оксидного, так и металлического расплава с оксидным функциональным материалом образована областью с микротрещиноватой структурой. Наиболее отчетливо эта структура проявляется на рис. 5В (область I). Образование микротрещин, по-видимому, вызвано большим перепадом температуры на границе контакта материал—высокотемпературный расплав. Следующая характерная зона — не изменивший свой химический состав, но начавший доспекаться оксидный материал (рис. 5, область II). Далее можно выделить область, содержащую небольшое количество компонентов расплава, по-видимому, продиффундировавших в материал по границам зерен (рис. 5, область III). Следующая область — слой закристаллизованного расплава, состоящего из компонентов функционального материала и расплава активной зоны (рис. 5, область IV).

В зоне взаимодействия функционального материала с расплавом, имитирующим оксидную составляю-

щую расплава активной зоны, граница между слоем расплава, обогащенного компонентами материала, и расплавом, обогащенным оксидами урана и циркония, представляла собой до кристаллизации область растворяющихся друг в друге жидкостей. В одном из экспериментов на границе этих слоев наблюдалась серия пор, образованных выделяющимся при разложении оксида железа кислородом (см. рис.5А). С удалением от границы контакта размер пор растет, что связано с наличием градиента температуры и давления по толщине расплава активной зоны. Отметим, что выделение кислорода наблюдалось только в эксперименте, в котором расплав активной зоны содержал полностью окисленные компоненты, т.е. состоял из оксидов UO_2 и ZrO_2 . В случае взаимодействия материала с расплавом, содержащим недоокисленные цирконий и уран, весь выделяющийся при разложении кислород расходовался на реакцию их окисления.

Область взаимодействия материала с расплавом, имитирующим металлическую составляющую расплава активной зоны, также состояла из ряда слоев, аналогичных по структуре вышеописанным (см. рис. 5В). Здесь есть только одно существенное отличие — на границе контакта зоны взаимодействия с металлическим расплавом наблюдались две несмешивающиеся, но взаимопроницающие друг в друга жидкости (см. область IV на рис. 5В).

На основании полученных данных о скорости взаимодействия функционального материала с металлическим и оксидным расплавами и о структуре границы взаимодействия было сделано заключение [43], что процесс взаимодействия материала с расплавами может быть описан в рамках теории горения [44, 45]. Таким образом, обнаружен новый вид горения материалов — жидкофазное горение оксидных материалов в расплавах, содержащих сильные восстановители [43].

Анализ модельных уравнений, полученных на базе теории горения и ориентированных на описание процессов взаимодействия материала с расплавом активной зоны, показывает, что на скорость взаимодействия (скорость движения волны горения) существенное влияние оказывает не только химический состав материала, но и его микроструктурные параметры, в частности, пористость, определяющая теплопроводность материала. Следовательно, варьирование скорости движения волны горения может быть осуществлено путем варьирования химического состава и пористости материала.

Экспериментальное исследование процесса взаимодействия металлического и оксидного расплавов с разработанным функциональным материалом для устройства локализации расплава позволяет заключить, что характер и скорость взаимодействия с расплавами данного материала в полной мере обеспечивают локализацию расплава активной зоны ядерного реактора. Возможно определенное варьирование состава и микроструктуры (пористости) материала без перехода в область недопустимых режимов горения. Имеющиеся допуски на состав и пористость свидетельствуют в пользу технологичности предлагаемого функционального материала.

Заключение

На основании комплексных физико-химических исследований процессов, протекающих в устройстве

локализации расплава активной зоны ядерных реакторов, разработан подход к созданию нового класса материалов — функциональных материалов для системы безопасности АЭС. Этот подход позволяет совершенствовать функциональный материал для устройства локализации расплава активной зоны по составу, микро- и макроструктуре по мере накопления информации об особенностях взаимодействия вещества с высокотемпературными расплавами, обладающими большой восстановительной способностью и находящимися в условиях высокого градиента температуры.

Разработанный функциональный материал после всесторонних испытаний, прохождения российской экспертизы Госатомнадзора и международной экспертизы МАГАТЭ был использован при строительстве в Китае (Тяньвань) по российскому проекту АЭС с ВВЭР-1000 с устройством локализации тигельного типа.

В связи с проектированием нового поколения реакторов типа ВВЭР — ВВЭР-1500 работы по созданию функциональных материалов остаются крайне актуальными. Развитие этих работ, несомненно, будет способствовать приоритету отечественной атомной промышленности на ближайшие десятилетия.

Работа поддержана РФФИ (грант №05-08-49971-а).

ЛИТЕРАТУРА

1. Proc. of the First Int. Information Meeting on the TMI-2 Accident. (Germatow, MD), 1985.
2. *Абазян А.А., Ариавский И.М., Дмитриев В.М.* Атомная энергия, 1991, т. 71, вып. 4. с. 275—287.
3. *Сидоров А.С., Рогов М.Ф., Новак В.П. и др.* Отрасл. конф. «Вопросы безопасности АЭС с ВВЭР», СПб., 2000, т. 1, с. 37—66.
4. *Кухтевич И.В., Безлепкин В.В., Хабенский В.Б. и др.* Отрасл. конф. «Вопросы безопасности АЭС с ВВЭР», СПб., 2000, т. 1, с. 23—36.
5. *Sehgal B.R., Theerthan A., Giri A. e. a.* Nucl. Eng. and Des., 2003, v. 221, p. 23—53.
6. *Гусаров В.В., Хабенский В.Б., Бешта С.В. и др.* Отрасл. конф. «Вопросы безопасности АЭС с ВВЭР», СПб., 2000, т. 1, с. 105—140.
7. *Альмяшев В.И., Гусаров В.В., Бешта С.В., Хабенский В.Б.* Научн.-практ. конф. «Химия для ТЭК» в рамках Междун. форума «Топливо-энергетический комплекс России», СПб., 2000, с. 120.
8. *Гусаров В.В., Альмяшев В.И., Бешта С.В. и др.* Теплоэнергетика, 2001, № 9, с. 22—24.
9. *Almjashev V.I., Gusarov V.V., Bechta S.V. e. a.* 6th Int. Conf. on Intermolec. Interact. in Matter, Gdansk-Jelitkowo, 2001, p. 1.
10. *Gusarov V.V., Almjashev V.I., Bechta S.V., Khabensky V.B.* 6th Int. workshop High-temperature superconductors and novel inorg. mater. engineering. Moscow, MSU, 2001, PII-32.
11. *Hellmann S., Funke F., Lansmann V., Friedrich B.* OECD Workshop on Ex-Vessel Debris Coolability. Karlsruhe, Germany, 1999.
12. *Nie M.* OECD Workshop on Ex-Vessel Debris Coolability. Karlsruhe, Germany, 1999.
13. *Акопов Ф.А., Боровкова Л.Б., Власов А.С. и др.* Стекло и керамика, 2003, № 9, с. 39—43.
14. US Patent № 3,702,802, 1972.
15. US Patent № 5,410,577, 1995.
16. PCT patent WO 96/31884, Oct. 10, 1996.
17. *Гусаров В.В., Бешта С.В., Хабенский В.Б. и др.* Патент РФ № 2178924, 2002.

18. Гусаров В.В., Бешта С.В., Хабенский В.Б. и др. Патент РФ № 2191436, 2002.
19. Гусаров В.В., Альмяшев В.И., Столярова В.Л. и др. Патент РФ № 2192053, 2002.
20. Гусаров В.В., Альмяшев В.И., Столярова В.Л. и др. Патент РФ № 2001128175, 2003.
21. Гусаров В.В., Альмяшев В.И., Саенко И.В. и др. Патент РФ № 2206930, 2003.
22. Gusarov V.V., Khabensky V.B., Beshta S.V. e. a. PCT patent WO 02/080188, Nov. 21, 2002.
23. Gusarov V.V., Khabensky V.B., Beshta S.V. e. a. PCT patent WO 03/032325, Apr. 17, 2003.
24. Gusarov V.V., Khabensky V.B., Beshta S.V. e. a., PCT patent WO 03/032326, Apr. 17, 2003.
25. Гусаров В.В., Яковлев В.А., Семин Е.Г. Системный анализ и системное проектирование деятельности. СПб.: СПбГТУ, 1999.
26. Мушик Э., Мюллер П. Методы принятия технических решений. М.: Мир, 1990.
27. Гусаров В.В. Дисс. ... докт. хим. наук, СПб., 1996, 598 с.
28. Гусаров В.В., Суворов С.А. Ж. прикл. химии, 1990, т. 63, № 8, с. 1689—1694.
29. Боровков А.И., Грановский В.С., Ковтунова С.В. и др. Теплоэнергетика, 2001, № 9, с. 14—18.
30. Бешта С.В., Хабенский В.Б., Крушинов Е.В. и др. Отрасл. конф. «Вопросы безопасности АЭС с ВВЭР», СПб., 2000, т. 1, с. 209—250.
31. Beshta S.V., Khabensky V.B., Vitol S.A. e. a. Nucl. Eng. and Des., 2001, v. 210, p. 193—224.
32. Высокотемпературные технологические процессы и установки. Под ред. Л.Д. Ключникова. М.: Энергоатомиздат, 1989, с. 228.
33. Ферми Э., Нейман фон Д. Э. Ферми. Научные труды. Т. 2. М.: Наука, 1972, с. 498—505.
34. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Вып. 1. Двойные системы. М., Л.: Наука, 1965, 546 с.
35. Воронов Н.М., Софронова Р.М., Войтехова Е.А. Высокотемпературная химия окислов урана и их соединений. М.: Атомиздат, 1971.
36. Косулина Г.И. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Справочник. Вып. 5. Ч. 5. Под ред. Р.Г. Гребенщикова. Л.: Наука, 1991.
37. Гусаров В.В. Ж. общей химии, 1997, т. 67, № 12, с. 1959—1964.
38. Гусаров В.В., Альмяшев В.И., Хабенский В.Б. и др. Физика и химия стекла, 2005, т. 31, 1, с. 71.
39. Иишутина Ж.Н. Дисс. ... канд. хим. наук. Санкт-Петербург, 1997, 191 с.
40. Гусаров В.В., Суворов С.А. Ж. прикл. химии, 1993, т. 66, № 3, с. 525—530.
41. Ceramic Engineering in the 21st Century: The Age of Aquarius, by Newnham R.E. Papers presented at the 100th Annual Meeting of the American Ceramic Society, Cincinnati, Ohio, 1998. Ceramics as a Global Enterprise Ceramics and Civilization. V. IX. Eds M. Rasmussen, W. D. Kingery. The American Ceramic Society, January, 2000.
42. ТУ 1569-390-02068474-00.
43. Гусаров В.В., Бешта С.В., Хабенский В.Б. и др. Тр. Всеросс. конф. «Процессы горения и взрыва в физикохимии и технологии неорганических материалов». Черноголовка, ИСМАН, 2002, с. 99—103.
44. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и массопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987.
45. Мержанов А.Г. Физическая химия. Современные проблемы. М.: Химия, 1983, с. 6—45.