УДК 544.344.2

Анализ устойчивости $USiO_4$

[1, 2] ***В.И. Альмяшев***, [3] ***В.В. Гусаров***, [1] ***В.Б. Хабенский***

[1] ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова», г. Сосновый Бор Ленинградской области, Россия;
[2] ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет им. В.И. Ульянова (Ленина) «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, Россия;
[3] Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

Аннотация

В статье приведен анализ фазовых диаграмм ряда бинарных систем $Me^{IV}O_2$–SiO_2, а также имеющихся структурных и термодинамических данных для соединений $Me^{IV}SiO_4$ (где *Me* – Zr, Th, Hf и U). Представлены результаты экспериментального исследования композиций, отвечающих составу соединения $USiO_4$. Полученные данные актуальны для повышения точности прогнозирования сценариев внекорпусной стадии тяжёлой аварии на АЭС, анализа образующегося в этих условиях топливного дебриса, а также при разработке новых материалов для атомной энергетики, в том числе ядерного топлива.

Ключевые слова: диоксид урана, диоксид кремния, силикат урана, фазовые равновесия, фазовая диаграмма, индукционная плавка в холодном тигле, тяжёлые аварии.

UDC 544.344.2

$USiO_4$ stability analysis

[1, 2] ***V.I. Almjashev***, [3] ***V.V. Gusarov***, [1] ***V.B. Khabensky***

[1] Alexandrov Research Institute of Technology (NITI), Sosnovy Bor, Leningrad region, Russia;
[2] Saint Petersburg State Electrotechnical University “LETI”, Saint Petersburg, Russia;
[3] Ioffe Institute, Saint Petersburg, Russia

Abstract

The article analyzes the phase diagrams of a number of $Me^{IV}O_2$–SiO_2 binary systems, as well as the available structural and thermodynamic data of the $Me^{IV}SiO_4$ compounds (where *Me* is Zr, Th, Hf and U). The results of an experimental study of compositions corresponding to the composition of the compound $USiO_4$ presented. Obtained data are useful for improving the forecasting accuracy of scenarios for the Ex-Vessel stage of a severe accident at a nuclear power plant, for analyzing the fuel debris formed under these conditions, as well as for developing new materials for nuclear power, including nuclear fuel.

Key words: uranium dioxide, silica, uranium silicate, phase equilibria, phase diagram, induction melting in the cold crucible, severe accidents.

Введение

На внекорпусной стадии тяжелой аварии ядерного реактора расплав активной зоны взаимодействует с различными конструкционными и функциональными материалами реакторного пространства [1–3]. В случае взаимодействия с бетоном шахты реактора в расплав может перейти существенное количество диоксида кремния, в результате чего увеличится его вязкость, возрастут риски расслаивания оксидной фазы, застекловывания поверхностного слоя и последующего взрыва из-за накопления газовой фазы под образующейся коркой [3]. Для оценки

вероятности такого сценария необходимо проведение разносторонних исследований кориумных систем с учетом присутствия диоксида кремния, оптимизация имеющихся баз данных и верификация расчётных кодов по обновленным данным [4].

В работе [4] выполнен анализ и экспериментальное исследование фазовых равновесий в бинарной системе UO_2–SiO_2. По аномалиям в данных о температуре ликвидуса в системе было сделано предположение о наличии в ней соединения, отвечающего формуле $U_{1+x}Si_{1-x}O_4$, и имеющего узкую температурную область стабильности или вовсе являющегося метастабильным. В настоящей работе на основе рассмотрения сведений о соединениях с общей формулой $Me^{IV}SiO_4$ (Me^{IV} – Zr, Hf, Th, U) анализируются причины сложностей высокотемпературного синтеза соединения $USiO_4$ и даётся прогноз его термодинамических характеристик и области устойчивости.

Анализ имеющихся данных

В работах [5, 6] был описан новый минерал коффинит – ортосиликат урана изоструктурный циркону ($ZrSiO_4$), существование которого как аналога минерала торита ($ThSiO_4$), постулировалось в работе [7]. Авторами [8] была предпринята попытка высокотемпературного синтеза $USiO_4$. Однако соединение $USiO_4$ синтезировать не удалось.

Также в работе [8] не обнаружено и образования твердых растворов в исследуемом температурном диапазоне. Для эвтектики системы UO_2–SiO_2 в работе [8] дается приблизительный состав 85–90 мол. % SiO_2 и температура 1 650±10 °C. При этом авторы отмечают, что полученные данные носят приблизительный характер в связи с тем, что равновесия в системе достичь крайне сложно. Это связано, в первую очередь, с высокой вязкостью образующегося расплава. Даже в условиях, максимально приближенных к равновесным, формирующиеся структуры не могут быть однозначно интерпретированы как эвтектические.

Ортосиликат урана со структурой коффинита был синтезирован впоследствии в ряде работ в гидротермальных условиях [9–15]. В работе [16] приведён анализ причин сложности образования коффинита, исследованы такие параметры синтеза как уровень pH, U:Si отношение, темперарура и время обработки. Сделан вывод о преобладающем влиянии уровня pH на выход продукта. В [17, 18] описана также и возможность синтеза $USiO_4$ твердофазным способом. Анализ состава этого соединения показал, что в ряде случаев в его структуру, так же, как и в структуру природного минерала, входит вода (гидроксильные группы) [9–16]. В связи с неопределённостью состава формулу соединения записывают в виде $USiO_4 \cdot nH_2O$ [12, 13, 19] или $U(SiO_4)_{1-x}(OH)_{4x}$ [11].

В работах [5, 8, 10, 11, 14, 20–28] определены параметры элементарной ячейки и некоторые термодинамические свойства $USiO_4$. Эти данные в сравнении с данными других известных ортосиликатов четырехвалентных металлов [29–59] приведены в табл. 1.

Сравнение данных, приведенных в табл. 1, позволяет предположить, что сложности синтеза $USiO_4$ и его термическая неустойчивость связаны не столько с кристаллохимическими особенностями соединения $USiO_4$, сколько с окислением U^{IV} до U^{VI} на воздухе, приводящем к его разложению. Подтверждением этого могут служить результаты работ [11, 14].

На рис. 1 приведено сравнение имеющихся версий диаграмм состояния систем MeIVO2–SiO2 (MeIV – Zr, Hf, Th, U). Следует отметить, что по системе HfO2–SiO2 расчётная версия диаграммы (работа [60]) существенно отличается от экспериментально построенной (работа [56]).

Отсутствие области расслаивания как по экспериментальным данным, так и по прогнозу фазовых равновесий в этой системе, вероятнее всего связано с недостаточной изученностью

системы со стороны SiO_2. Например, в системе ThO_2–SiO_2, первоначально исследованной в работе [57], предполагалась эвтектическая топология диаграммы, однако при более детальном исследовании в работе [58] была обнаружена относительно узкая область несмесимости компонентов в жидком состоянии.

Таблица 1

Значения параметров элементарной ячейки (a, b, c), стандартных термодинамических величин (энтальпии ($\Delta H^0_{298.15}$), энтропии ($S^0_{298.15}$), свободной энергии ($\Delta G^0_{298.15}$)) и температуры разложения соединений $Me^{IV}SiO_4$, где Me^{IV} – Zr, Hf, Th, U

		Соединения $Me^{IV}SiO_4$			
		$ZrSiO_4$	$HfSiO_4$	$ThSiO_4$	$USiO_4$
Параметры элементарной ячейки при стандартных условиях, Å	*a=b*	6.604 [29] 6.60420 [30] 6.612 [31] 6.609±0.001 [32] 6.60523 [33] 6.6071 [34] 6.5800 [35] 6.6000 [36]	6.580(2) [37] 6.5725(7) [38] 6.573 [39]	7.128±0.004 [9] 7.1328±0.0004 [40] 7.000 [41] 7.14800 [42]	6.981±0.004 [8] 6.94 [6] 6.981±0.004 [9] 7.0135±0.0004 [14] 6.986±0.002 [20] 6.99795±0.0002 [21]
	c	5.979 [29] 5.97960 [30] 5.994 [31] 6.0015±0.0005 [32] 5.98024 [33] 5.98200 [34] 5.93000[35] 5.88000 [36]	5.980(6) [37] 5.9632(4) [38] 5.964 [39]	6.314±0.003 [9] 6.3188±0.0002 [40] 6.320 [41] 6.309 [42]	6.250±0.005 [8] 6.31 [6] 6.250 ± 0.005 [9] 6.2669 ± 0.0006 [14] 6.268 ± 0.002 [20] 6.27197±0.0002 [21]
Из элементов*	$\Delta H^0_{298.15}$, кДж/моль	-2023.951±2.9 [43] -2032.771±1.677 [45] -2033.921±2.530 [46] -2033.021±3.260 [47] -2022.969±2.964 [48] -2034.2 [49]	-2050.93±2.61 [45] -2048.250±5.372 [47] -2036.564±3.574 [48]	−2117.6±4.2 [49]	-1991.3±5.4 [22] -1969.356±4.415 [23] -2021.7 [24]
	$S^0_{298.15}$, Дж/моль К	84.0 [22] 84.026±1.3 [43] 91.401±0.591 [48]	93.57 [45] 100.691±0.754 [48]	99.9±2.6 [50]	118±12 [22] 124.26 [24]
	$\Delta G^0_{298.15}$, кДж/моль	-1919.7 [22] -1909.475 [43] -1921.825±4.354 [51]	-1973.36 [22]	-2050.1 [22]-2050.150±4.354 [51]	-1883.6 [22] -2028 [24] -1907.9±10.9 [25] -1892.434 [26] -1883.641 [27] -1883.6±4.0 [28]

Продолжение таблицы 1

		Соединения $Me^{IV}SiO_4$			
		$ZrSiO_4$	$HfSiO_4$	$ThSiO_4$	$USiO_4$
Из оксидов*	$\Delta H^0_{298.15}$, кДж/моль	-15.13±3.35 [43] -23.95±2.37 [45] -25.1±3.0 [46] -24.2±3.7 [47] -14.15±3.40 [48] -25.379±1.67 [49]	-24.98±3.69 [45] -22.30±5.97 [47] -10.614±4.421 [48]	-17.41±4.78 [49]	-1.956±5.714 [22] -23.9±4.794 [23] -28.444±1.868 [24]
	$\Delta S^0_{298.15}$, Дж/моль К	-9.051±0.591 [22] -9.025±1.428 [43] -1.65±0.836 [48]	-8.435±0.754 [45] -1.314±1.066 [48]	-8.004±2.635 [50]	-1.7±12.0 [22] 4.557±0.426 [24]
	$\Delta G^0_{298.15}$, кДж/моль	-22.637±1.465 [22] -12.412±1.465 [43] -24.762±4.594 [51]	-58.001±1.896 [22]	-26.71±1.79 [22] -26.76±4.71 [51]	2.502±1.607 [22] -141.898±1.607 [24] -21.798±1.607 [25] -6.332±1.607 [26] 2.461±1.607 [27] 2.502±4.311 [28]
Температура разложения, К		1813 [52] 1949 [53] 1954±5 [54] 1946±10 [55]	2023±15 [56]	2248±50 [57] 2248±15 [58] $m \rightarrow t^{**}$ 1498±10 [59]	>773 (воздух) [11] >1273 (вакуум) [11]

* – при пересчёте параметров, приведённых в литературе в разной форме, для оксидов, образованных из элементов, и элементов взяты значения стандартных термодинамических величин по данным [44], которые приведены в табл. 2.

** – температура перехода из моноклинной в тетрагональную форму по данным [59]. Для остальных соединений $Me^{IV}SiO_4$ моноклинной формы не обнаружено.

Таблица 2

Значения стандартных термодинамических величин для оксидов, образованных из элементов, и элементов, составляющих соединения $Me^{IV}SiO_4$, где Me^{IV} – Zr, Hf, Th, U

Вещество	$\Delta H^0_{298.15}$, кДж/моль	$S^0_{298.15}$, Дж/моль К	$\Delta G^0_{298.15}$, кДж/моль	Расчёт $\Delta G^0_{298.15}$, кДж/моль
SiO_2 (α-кристобалит)	-908.262±1.548	42.676±0.418	-854.243	-854.241±1.238
ZrO_2 (моноклинный)	-1100.559±0.627	50.375±0.418	-1042.820	-1042.821±0.784
HfO_2 (моноклинный)	-1117.688±2.092	59.329±0.627	-1061.116	-1061.260±1.436
ThO_2 (кубический)	-1226.748±1.673	65.228±0.083	-1169.147	-1169.147±1.299
UO_2 (кубический)	-1084.994±1.046	77.027±0.083	-1031.858	-1031.859±1.024
O_2 (газ)	249.182±0.125	160.945±0.020	231.764	201.196±0.119
Si (кубический)	0	18.828±0.083	0	-5.614±0.025
Zr (гексагональный)	0	38.994±0.167	0	-11.626±0.050
Hf (гексагональный)	0	43.555±0.209	0	-12.986±0.062
Th (кубический)	0	53.387±0.418	0	-15.917±0.125
U (ромбический)	0	50.208±0.167	0	-14.970±0.050

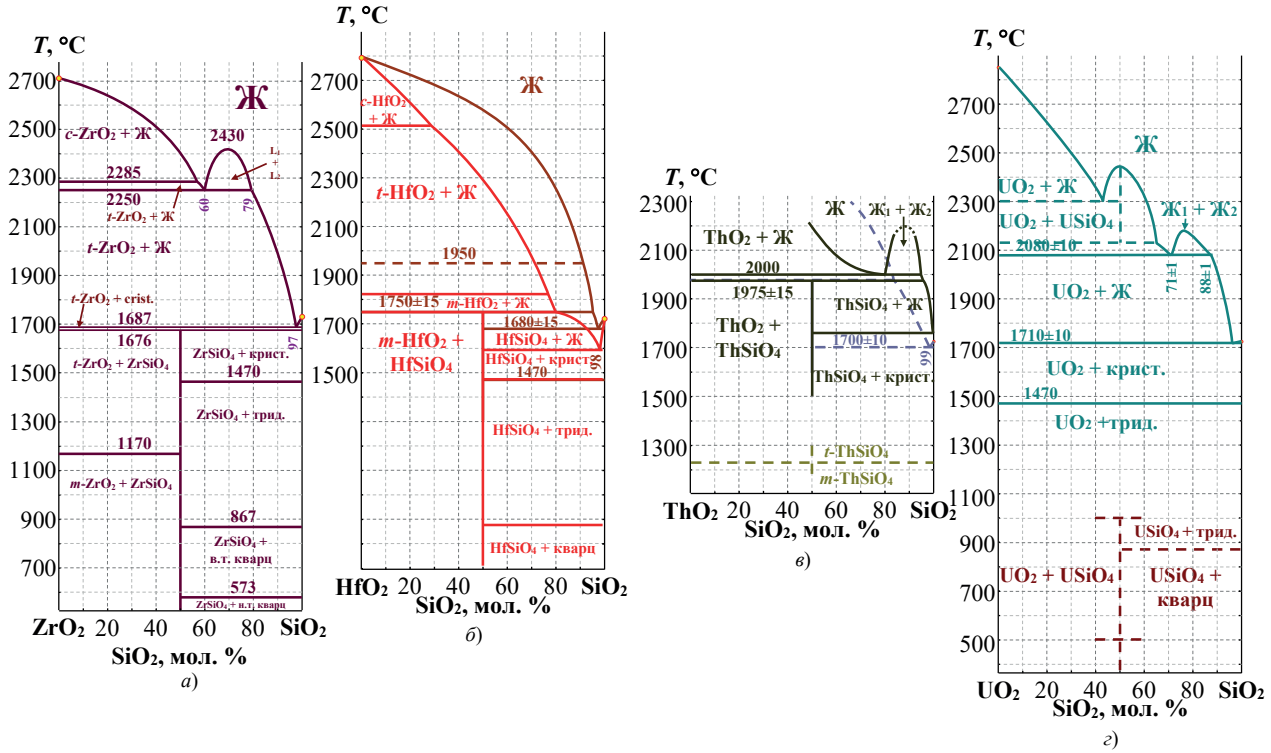

Рис. 1. Сравнение фазовых диаграмм систем $Me^{IV}O_2$–SiO_2:

а) – [53], *б*) ——— – [56], ——— – [60], *в*) – – – – [57], ——— – [58], *г*) – [4, 11, 61].

Также следует обратить внимание на образование твердых растворов между компонентами рассмотренных систем. Например, при проведении в 1989 году физико-химического анализа проб «слоновьих ног», образовавшихся в результате аварии на четвёртом блоке Чернобыльской АЭС, были обнаружены кристаллы твёрдого раствора на основе соединения $ZrSiO_4$, включающие до 10 масс. % урана. Обнаруженная кристаллическая фаза получила название чернобылита. Чернобылит (наряду с фианитом) принадлежит небольшому классу минералов, не встречающихся в природе и получивших название техногенных [62]. В работе [63] методами инфракрасной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния исследован ряд твёрдых растворов $USiO_4$–$ThSiO_4$. Примечательно, что в спектрах коффинита не обнаружено характерных пиков воды и гидроксильных групп, а присутствуют лишь пики, отвечающие колебаниям связи U^{IV}–O. В работе [64] исследована растворимость твёрдых растворов в ряду $Th_{1-x}U_xSiO_4$ ($0 \le x \le 0.5$) и сделан вывод о снижении их стабильности по мере увеличения концентрации урана. В работе [65] при экспериментальном изучении ряда твердых растворов $ZrSiO_4$–$HfSiO_4$ обнаружено сильное отрицательное отклонение от закона Вегарда, указывающее на то, что данный твёрдый раствор далёк от модели идеального раствора.

Экспериментальное исследование возможности образования и вопросов устойчивости силиката урана сопряжено с рядом проблем, связанных с особенностями поведения жидкой фазы в высокотемпературных силикатных системах [4, 58, 66, 67]. В связи с особенностями расплава в системе UO_2–SiO_2, затрудняющими экспериментальное исследование фазовых равновесий в ней [4], а также важностью данных о фазовых равновесиях в системе для прогноза поведения расплава активной зоны на внешнекорпусной стадии тяжёлой аварии на АЭС, в проектах, поддержанных Международным научно-техническим центром (МНТЦ) CORPHAD (Исследование фазовых диаграмм многокомпонентных систем кориума и продуктов его взаимодействия с материалами АЭС) и PRECOS (Фазовые соотношения в кориумных системах), в ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова» проведены экспериментальные исследования фазовых

равновесий в системе UO_2–SiO_2, позволившие получить новую информацию, как о фазовых равновесиях, так и об особенностях кристаллизации расплава [4]. На основе полученных в рамках проведённых исследований данных инициированы работы по созданию технологии нового вида топлива на основе исследованной системы [68, 69].

Экспериментальная часть

Исходными веществами для приготовления образцов служили UO_2 квалификации «Ч» с содержанием основного вещества более 99.0 масс. % (обедненный уран – содержание U^{235} менее 0.7 %) и SiO_2 квалификации «ХЧ» с содержанием основного вещества более 98.5 масс. %.

Образцы для исследования изготавливали методом индукционной плавки в холодном тигле (ИПХТ) на установке «Расплав 4» [70] и методом высокотемпературной изотермической выдержки – закалки в микропечи Галахова [71]. Метод ИПХТ по ряду своих особенностей оказался очень удачным выбором как для создания материалов и технологий атомной энергетики, так и для физического моделирования процессов, протекающих в усовиях тяжёлых аварий (http://ccimlab-leti.ru/).

Измерение температуры ликвидуса при ИПХТ проводилось путем измерения температуры поверхности ванны расплава в момент появления в поле визирования пирометра спектрального отношения RAYTEK MR1-SC твердой фазы (метод визуального политермического анализа (ВПА) в условиях ИПХТ [72]). Погрешность измерения температуры ликвидуса данным методом, как правило, не превышает 50–75 °C при уровне температур в иследуемой системе около 1 700–2 600 °C [73].

В табл. 3 и 4 представлены матрицы проведенных экспериментов, ориентированных на исследование существования и стабильности соединения $USiO_4$, методами ИПХТ (PRS) и микропечи Галахова (GPRS), соответственно.

Микроструктуру, элементный состав образцов и состав отдельных фаз определяли методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) на сканирующих электронных микроскопах: на АВТ-55, оснащенном системой микрозондового анализа Link Analytical 10000/S85, и на Hitachi S-570, оснащенном системой микрозондового анализа Bruker Quantax 200. Погрешность определения содержания элементов методом РСМА варьируется в зависимости от атомного номера элемента, и, в среднем, составляет ±0.3 масс. %.

Химический анализ (ХА) полученных в рамках работы образцов выполняли спектрофотометрическим методом по методикам, приведенным в [74, 75].

Таблица 3

Матрица экспериментов серии PRS, проведенных методом ИПХТ

Эксперимент	Задача эксперимента	Содержание компонента, мол. %	
		UO_2	SiO_2
PRS1	Определение температуры ликвидус, исследование возможности существования $USiO_4$	47	53
PRS3		56	44

Таблица 4

Матрица экспериментов серии GPRS, проведённых в микропечи Галахова

Эксперимент	Содержание компонента, мол. %		Температура изотермической выдержки-закалки, °C	Время изотермической выдержки, мин.
	UO_2	SiO_2		
GPRS5	47	53	2 200	1
GPRS6			2 300	
GPRS7			2 400	
GPRS11	56	44	2 300	
GPRS12			2 400	
GPRS13			2 500	
GPRS15	50	50	2 125	5
GPRS20			2 200	10
GPRS24			2 300	

Результаты и обсуждение

На рис. 2 приведен фрагмент термограммы с видеоврезками в момент измерения температуры ликвидуса методом ВПА ИПХТ в системе UO_2–SiO_2 для состава, близкого к составу соединения $USiO_4$. Целью эксперимента PRS1, помимо определения температуры ликвидуса системы было исследование возможности образования соединения $USiO_4$ в системе UO_2–SiO_2. Характерная микроструктура отобранных проб и закристаллизованного слитка приведена на рис. 3. В табл. 5 приведены результаты РСМА отмеченных на рис. 3 областей.

На рис. 3 *а*, *б* представлена микроструктура пробы расплава, отобранной при температуре, близкой к температуре ликвидус системы для данного состава. Проба имеет ячеистую микроструктуру с характерным размером ячеек 20–50 мкм. Микроструктура ячеек – гетерогенная, образованная фазами на основе UO_2 и SiO_2. Межъячеистое пространство обогащено фазой на основе SiO_2. Микроструктура такого типа может косвенно свидетельствовать о присутствии в системе соединения, близкого по составу к $USiO_4$, которое либо стабильно в узком температурном интервале и претерпевает распад при снижении температуры, либо реализуется как метастабильная фаза.

Микроструктура закристаллизованного слитка эксперимента PRS1 так же, как и микроструктура пробы расплава, демонстрирует ячеистый характер и состоит из двух фаз. Встречаются области, имеющие выраженную ячеечную структуру с характерным размером ячеек порядка 100 мкм шириной и порядка 500 мкм длиной, что отражает градиентную природу их образования в процессе кристаллизации расплава (рис. 3*в*). Ячейки гетерофазны с субмикронным уровнем размера зерен фаз (рис. 3 *г*). Состав таких областей отвечает содержанию SiO_2 – 53.5±1.0 мол. %. Гарнисажный слой также имеет гетерогенную микроструктуру (рис. 3 *е*). Состав слоя отвечает содержанию SiO_2 – 45.2 мол. %. Состав ячеек с гетерофазной структурой в пределах погрешности отвечает составу рассмотренного слоя первичной кристаллизации (45.9±1.6 мол. % SiO_2). Полученный результат также косвенно свидетельствует о возможности существования фазы на основе $USiO_4$, которая становится неустойчивой при снижении температуры.

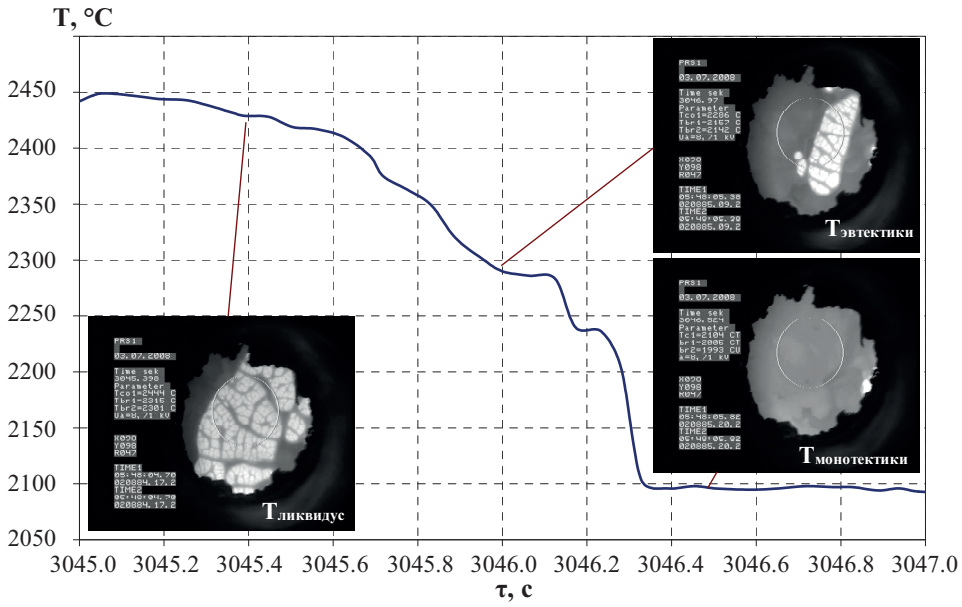

Рис. 2. Фрагмент термограммы с видеоврезками эксперимента PRS1 (с 3045 по 3047 с)

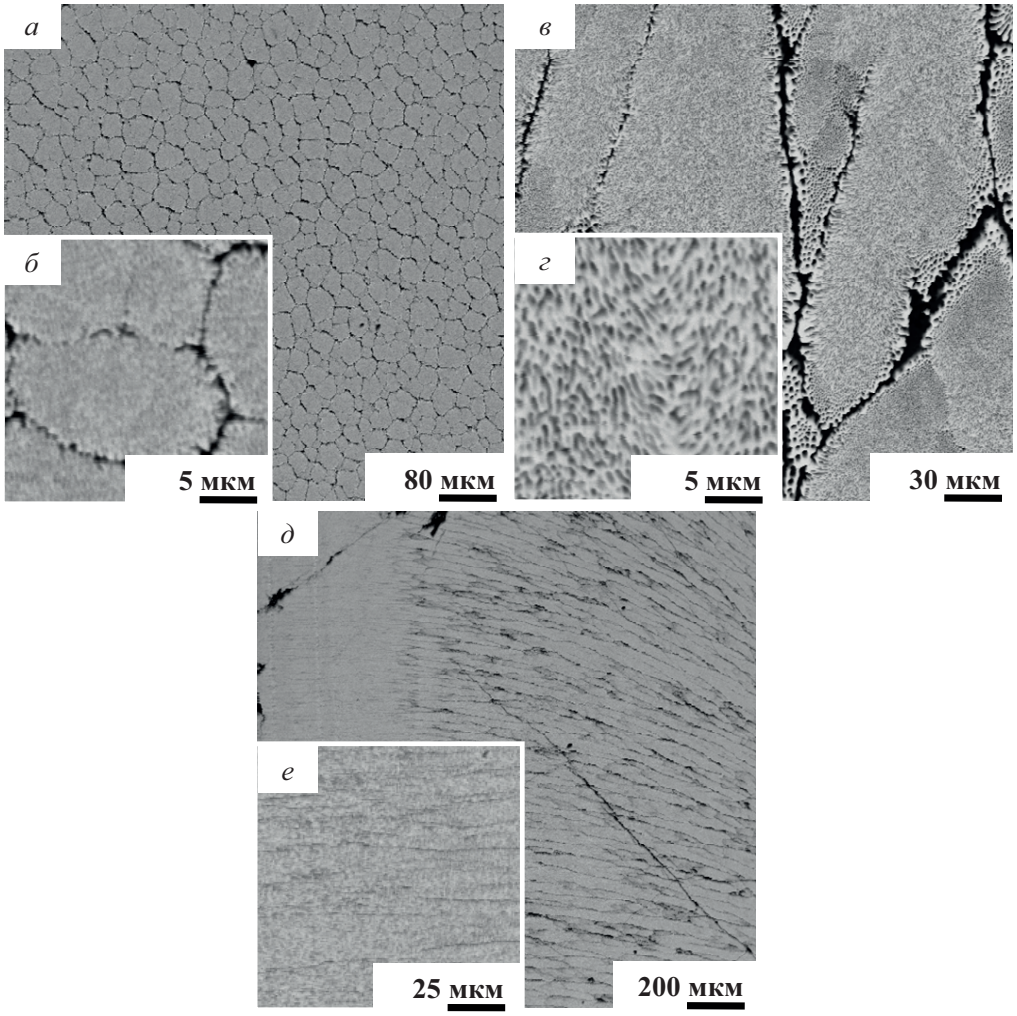

Рис. 3. СЭМ анализ микроструктур, полученных в эксперименте PRS1:

а, б) проба расплава; *в, г*) слиток; *д, е*) гарнисажный слой.

Таблица 5

РСМА областей эксперимента PRS1, отмеченных на рис. 3

Исследуемая область	Содержание элементов, мол. %	
	UO_2	SiO_2
а	53.2	46.8
б	54.8	45.2
в	46.5	53.5
г	51.6	48.4
е	54.9	45.1

На рис. 4 представлен анализ микроструктуры проб образцов первой части эксперимента PRS3 с содержанием SiO_2 равным 44 мол. %, отобранных при температуре, близкой к температуре ликвидуса системы для данного состава. В табл. 6 приведён РСМА отмеченных на рис. 4 областей. Микроструктура проб имеет зернистый характер с характерным размером зерна 10 мкм (рис. 4*а*, *б*). Однако, в отличие от проб, отобранных в эксперименте PRS1, в центре ячеек на периферии пробы наблюдаются дендритоподобные структуры UO_2 (рис. 4*в*-*д*), а всё остальное пространство ячейки образовано микрогетерофазной структурой, вероятно, образованной в результате эвтектоидного распада фазы на основе соединения $USiO_4$, подобной наблюдаемой в эксперименте PRS1. Так как рассматриваемые области обогащены UO_2 относительно стехиометрии предполагаемого соединения $USiO_4$, то образование такой микроструктуры подтверждает предположение о наличии данного соединения в высокотемпературной области диаграммы.

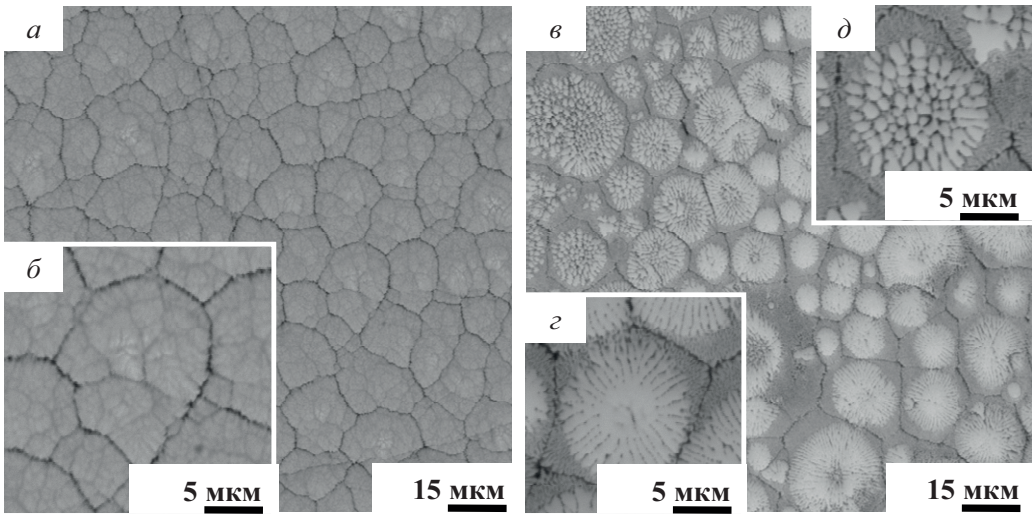

Рис. 4. СЭМ анализ микроструктуры проб, полученных в эксперименте PRS3:

а, *б*) центральная часть; *в, г, д*) периферийная часть.

Таблица 6

РСМА областей эксперимента PRS3, отмеченных на рис. 4

Исследуемая область	Содержание элементов, мол. %	
	UO_2	SiO_2
а	64.5	35.5
б	54.0	46.0
в	68.1	31.9
г	93.7	6.3

На рис. 5 приведена микроструктура закристаллизованных образцов экспериментов GPRS5-7, состав загрузки которых обогащен SiO_2 на 3 мол. % относительно стехиометрии $USiO_4$, а в табл. 7 представлены данные РСМА, подтверждающие интегральный состав композиций. Во всех трёх экспериментах образцы имеют дендритный характер кристаллизации, что свидетельствует о том, что все три образца были перегреты над ликвидусом системы. Характер микроструктуры дендритов при этом очень специфичен. Дендриты имеют микрогетерогенную природу, как пробы расплава и слиток в эксперименте PRS1 (рис. 3). Можно констатировать, что фазовое разделение (фазовый распад) произошёл уже после формирования дендритов, т.е. в твёрдофазной области. Во всех экспериментах серии GPRS11-13, состав загрузки которых обеднён SiO_2 на 4 мол. % относительно стехиометрии $USiO_4$, также наблюдается дендритная кристаллизация расплава (рис. 6). Различается только характер дендритов – типичный для фазы первичной кристаллизации. Они имеют более крупный размер и однородную структуру, отвечающую по составу чистому UO_2. Таким образом, можно сделать заключение, что в этой области составов с жидкой фазой под ликвидусом сосуществует UO_2.

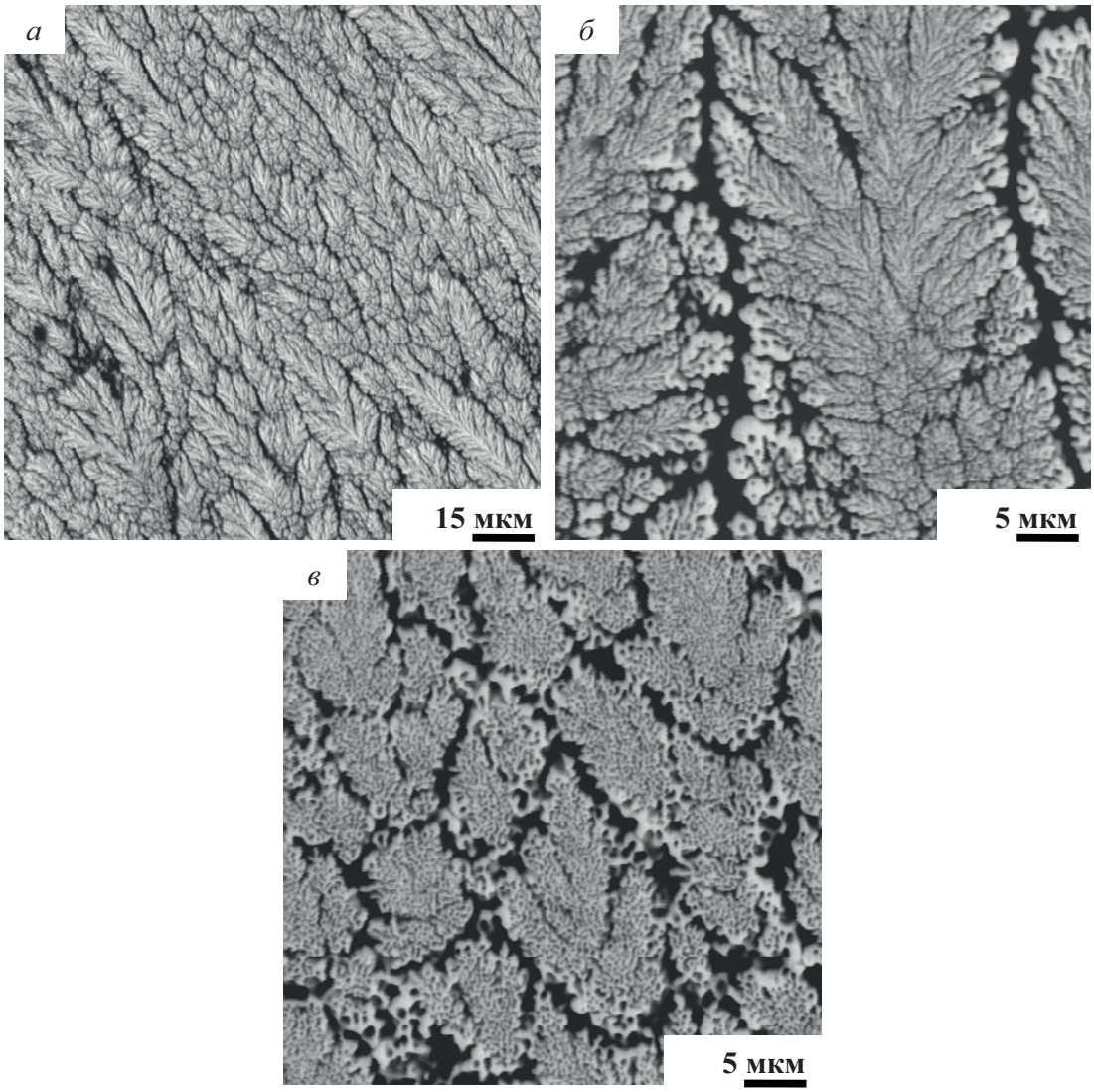

Рис. 5. СЭМ анализ микроструктуры образцов, полученных в серии экспериментов GPRS5-7:

а) GPRS5 (закалка от 2 200 °C); *б*) GPRS6 (закалка от 2 300 °C);
в) GPRS7 (закалка от 2 400 °C).

Таблица 7

РСМА областей экспериментов GPRS5-7, отмеченных на рис. 5

Исследуемая область	Содержание элементов, мол. %	
	UO_2	SiO_2
а	46.0	54.0
б	39.6	60.4
в	39.3	60.7

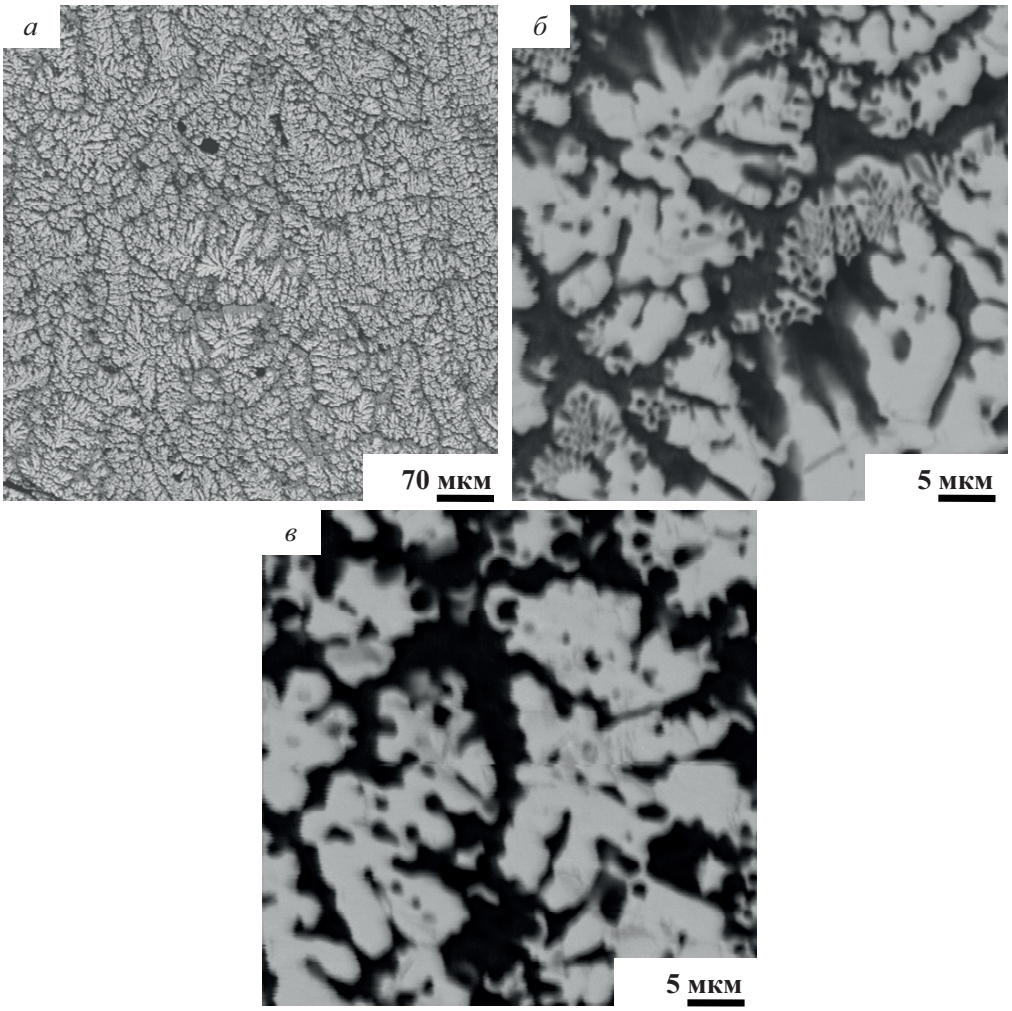

Рис. 6. СЭМ анализ микроструктуры образцов, полученных в серии экспериментов GPRS11-13:

а) GPRS11 (закалка от 2 300 °C); *б*) GPRS12 (закалка от 2 400 °C); *в*) GPRS13 (закалка от 2 500 °C).

На рис. 7 приведена микроструктура закристаллизованных образцов экспериментов GPRS15,21,26, состав загрузки которых отвечает стехиометрии $USiO_4$, а в таблице 8 представлены данные РСМА выделенных областей. В образцах, полученных выдержкой и кристаллизацией в температурном интервале 2 125–2 200 °C, наблюдаются округлые кристаллы UO_2, являющиеся центрами ячеек имеющими эвтектикоподобную структуру или структуру распада. В образце из опыта GPRS24 большая часть объёма занимает структура распада, а редкие кристаллы UO_2 располагаются на стенках тигля. Такая картина кристаллизации может свидетельствовать о перитектическом характере распада соединения и его неустойчивости в низкотемпетратурной области. Однако это предположение противоречит данным о ходе кривой ликвидуса в системе UO_2–SiO_2.

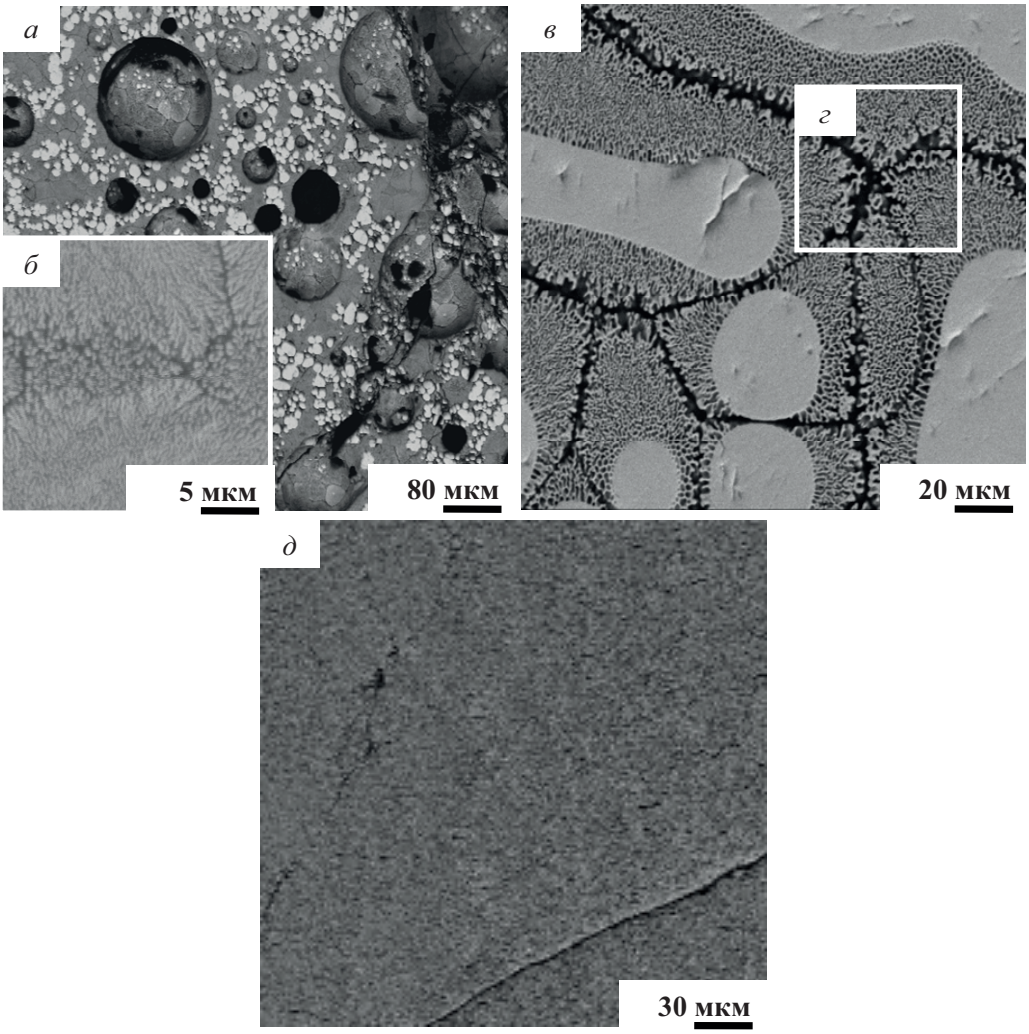

Рис. 7. СЭМ анализ микроструктуры образцов, полученных в серии экспериментов GPRS15,20,24:

а, *б*) GPRS15 (закалка от 2 125 °C); *в*, *г*) GPRS20 (закалка от 2 200 °C);
д) GPRS24 (закалка от 2 300 °C).

Таблица 8

РСМА областей экспериментов GPRS15,20,24, отмеченных на рис. 7

Исследуемая область	Содержание элементов, мол. %	
	UO_2	SiO_2
а	52.3	47.7
б	38.0	62.0
в	50.8	49.2
г	39.2	60.8
д	40.3	59.7

В [4] был обобщен опыт работы с системой UO_2–SiO_2. Высокая вязкость и низкая электропроводность расплавов в системе UO_2–SiO_2 со стороны, обогащенной кремнеземом, а также явление жидкофазного расслаивания в системе, сопровождающееся образованием вязкой фазы с низкой электропроводностью, склонной к остекловыванию, усложняют использование метода ВПА ИПХТ для изучения фазовых равновесий в этой области системы. В наибольшей степени информативным здесь оказывается метод изотермической выдержки – закалки,

реализуемый в микропечи Галахова. С другой стороны, для исследования ликвидуса системы UO_2–SiO_2 в области, обогащенной диоксидом урана, метод ВПА ИПХТ является безальтернативным вариантом, так как обеспечивает достижение и длительное поддержание высокой температуры расплава при отсутствии взаимодействия с тиглем. Однако для исследования высокотемпературного соединения $USiO_4$ пришлось задействовать обе методики, которые позволили более детально исследовать широкий температурный диапазон и область под ликвидусом системы. Следует отметить, что наряду с проблемами выбора техники и инструментов для изучения фазовых равновесий, данная система достаточно сложна с точки зрения подготовки шихты и пробоподготовки для проведения физико-химического анализа. Связано это, в первую очередь, с существенной разницей в массе компонентов системы, затрудняющей гомогенизацию шихты и расплава, ухудшающей точность и чувствительность анализа, использующего принцип определения содержания компонентов по интенсивности характеристических линий рентгеновского излучения (РСМА, РСФА и т. п.).

Для оценки качества проведённых измерений в табл. 9 приведено сравнение результатов двух независимых методов определения содержания компонентов системы: химического анализа и РСМА для однородных образцов – проб расплава, отобранных в процессе проведения экспериментов PRS1 и PRS3 (I).

Таблица 9

Результаты химического анализа и РСМА проб расплава и измерения температуры ликвидуса методом ВПА ИПХТ для экспериментов серии PRS

Метод анализа	Химический анализ		РСМА		ВПА ИПХТ
Эксперимент	Содержание оксидов, мол. %				$T_{ликвидус}$, °C
	UO_2	SiO_2	UO_2	SiO_2	
PRS1	54.8±7.7	45.2±7.7	54.2±2.2	45.8±2.2	2 402±59
PRS3 (I)	59.4	40.6	63.7±3.0	36.3±3.0	2 401±37

Сопоставляя результаты измерений, приведенные в табл. 9, можно утверждать, что результаты химического анализа и РСМА близки друг к другу (разница не превышает 5 мол. %). Таким образом, возможные эффекты, потенциально мешающие определению содержания легких элементов в тяжелой матрице (кремния в уране), в данном случае можно не учитывать и результаты РСМА анализа локальных областей можно сопоставлять с данными, полученными методом химического анализа, не делая поправки на возможные методические рассогласования.

Микроструктура и состав закристаллизованного расплава как в сериях PRS, так и в серии GPRS в области, обогащенной UO_2, позволяет предположить существование соединения в данной системе, отвечающего формуле $USiO_4$. Однако по полученным данным тип соединения (стабильное или метастабильное), характер его распада (плавление с разложением, плавление без разложения, разложение в твердой фазе), а также температурный диапазон устойчивости определить не удалось.

Экспериментальные данные по фазовым равновесиям являются базовой фундаментальной информацией и выступают основой разработки новых материалов и технологий. Также без них не обойтись при проведении анализа пределов функционирования и возможности совместного использования различных материалов. Разработка и внедрение новых материалов и технологий в области атомной энергетики жизненно необходима для устойчивого развития отрасли. Такой инструмент как фазовые диаграммы позволяет направленно подойти к поиску новых решений. В частности, полученные в работе данные о фазовых равновесиях были использованы при разработке технологии нового вида ядерного топлива, обладающего рядом преимуществ с точки зрения повышения устойчивости к тяжелым авариям АЭС [68, 69].

Заключение

В ходе экспериментального исследования линии ликвидуса системы UO_2–SiO_2, а также исходя из характера микроструктуры полученных образцов, сделано заключение о возможности образования в высокотемпературной области системы соединения $USiO_4$ с узкой температурной областью стабильности или находящегося в метастабильном состоянии.

Использование уточненных данных об условиях существования и стабильности $USiO_4$ позволит повысить точность прогнозирования фазовых равновесий в системах, содержащих оксиды урана и кремния, а, следовательно, и сценариев внекорпусной стадии тяжелой аварии. Точность прогнозирования, в свою очередь, является критически важной для решения таких задач, как обоснование концепций локализации расплава активной зоны.

Литература

1. Жертвенный материал для ловушки расплава на основе высокоглиноземистого цемента и керамического наполнителя / А.А. Комлев, В.И. Альмяшев, С.В. Бешта, В.Б. Хабенский, В.С. Грановский, В.В. Гусаров // Технологии обеспечения жизненного цикла ядерных энергетических установок. – 2019. – № 2 (16). – С. 52–70.
2. Взаимодействие металлического расплава, содержащего цирконий и уран, с бетонным жертвенным материалом / В.Б. Хабенский, В.И. Альмяшев, А.А. Сулацкий, Е.В. Крушинов, С.А. Витоль, С.Ю. Котова, Е.К. Каляго, В.Р. Булыгин, Е.М. Беляева, В.В. Гусаров, А.А. Комлев // Технологии обеспечения жизненного цикла ядерных энергетических установок. – 2018. – № 3 (13). – С. 53–72.
3. Исследование физико-химических, теплофизических и механических характеристик серпентинитового бетона шахты реактора АЭС и процессов его взаимодействия с расплавом кориума / В.Б. Хабенский, В.И. Альмяшев, С.А. Витоль, Е.В. Крушинов, А.А. Сулацкий, С.Ю. Котова, А.А. Комлев, В.В. Гусаров // Технологии обеспечения жизненного цикла ядерных энергетических установок. – 2017. – № 1 (7). – С. 56–74.
4. Экспериментальное исследование фазообразования в системе UO_2–SiO_2 / В.И. Альмяшев, С.В. Бешта, С.А. Витоль, В.В. Гусаров, С.Ю. Котова, Е.В. Крушинов, Д.Б. Лопух, А.В. Лысенко, Л.П. Мезенцева, В.Б. Хабенский // Технологии обеспечения жизненного цикла ядерных энергетических установок. – 2017. – № 3 (9). – С. 50–70.
5. *Stieff L.R.* Preliminary description of coffinite – a new uranium mineral / L.R. Stieff, T.W. Stern, A.M. Sherwood // Sci. – 1955. – V.121. – P. 608–609.
6. *Stieff L.R.* Coffinite, a uranous silicate with hydroxyl substitution: a new mineral / L.R. Stieff, T.W. Stern, A.M. Sherwood // Am. Min. – 1956. – V.41, N 9–10. – P. 675–688.
7. *Goldschmidt V.M.* Geochemistry. – Oxford: Clarendon Press, 1954. – 730 p.
8. High-temperature reactions of uranium dioxide with various metal oxides / S.M. Lang, F.P. Knudsen, C.L. Fillmore, R.S. Roth // Nat. Bur. Stand. Circular. – 1956. – V.568. – P. 1–32.
9. *Hoekstra H.R.* Synthesis of Coffinite-$USiO_4$ / H.R. Hoekstra, L.H. Fuchs // Sci. –1956. – V.123. – P. 105.
10. *Fuchs L.H.* X-ray Studies of Synthetic Coffinite, Thorite and Uranothorites / L.H. Fuchs, E. Gebert // Am. Min. – 1958. – V.43. – P. 243–248.
11. *Fuchs L.H.* The preparation and properties of uranium (IV) silicate / L.H. Fuchs, H.R. Hoekstra // Am. Min. – 1959. – V.44, N 9–10. – P. 1057–1959.

12. *Janeczek J.* Dissolution and alteration of uraninite under reducing conditions / J. Janeczek, R.C. Ewing // J. Nucl. Mater. – 1992. – V.190. – P. 157–173.

13. *Robit-Pointeau V.* Etude des phases néoformées lors de la dissolution du combustible nucléaire en condition de stockage géologique profond: influence des ions silicates. PhD thesis, University of Paris-Sud-11, 2005. – 210 p.

14. Synthesis and characterization of coffinite / *V. Pointeau, A.P. Deditius, F. Miserque, D. Renock, U. Becker, J. Zhang, N. Clavier, N. Dacheux, C. Poinssot, R.C. Ewing* // J. Nucl. Mater. – 2009. – V.393. – P. 449–458.

15. Synthesis of Coffinite, $USiO_4$, and Structural Investigations of $U_xTh_{(1-x)}SiO_4$ Solid Solutions / S. Labs, Ch. Hennig, S. Weiss, H. Curtius, H. Zänker, D. Bosbach // Environ. Sci. Technol. – 2014. – V.48, N1. – P. 854–860.

16. Coffinite, $USiO_4$, Is Abundant in Nature: So Why Is It So Difficult To Synthesize? / A. Mesbah, S. Szenknect, N. Clavier, J. Lozano-Rodriguez, C. Poinssot, C.D. Auwer, R.C. Ewing, N. Dacheux // Inorg. Chem. – 2015. – V.54. – P. 6687−6696.

17. *Zimmer P.* Etude expérimentale du système UO_2-SiO_2-ThO_2-H_2O à haute température et haute pression. Essais de synthèse de la Coffinite // CREGU Report. Nancy, France, 1981. – P. 81.

18. *Nguyen C.* Géochimie de l'uranium: Gisements – Analogues naturels Environnement // CREGU. Nancy, France, 2003. – P. 259.

19. *Deditius A.P.* The chemical stability of coffinite, $USiO_4 \cdot nH_2O$; $0<n<2$, associated with organic matter: A case study from Grants uranium region, New Mexico, USA / A.P. Deditius, S. Utsunomiya, R.C. Ewing // Chem. Geol. – 2008. – V.251. – P. 33–49.

20. *Mulak J.* Crystal field parameters in $USiO_4$ from temperature dependence of paramagnetic susceptibility // J. Solid State Chem. –1977. – V.21, N 2. – P.117–126.

21. *Reynolds H.S.* Synthesis, characterization and dissolution studies of the uranium mineral coffinite. PhD thesis. RMIT University, Melbourne, Victoria, Australia, 2013. – 208 p.

22. *Williamson M.A.* Fundamental thermodynamics of actinide-bearing mineral waste forms / M.A. Williamson, J.C. Huang, R.L. Putnam // Report LA-UR-01-0387. LANL, 2001. – 19 p.

23. Thermodynamics of formation of coffinite, $USiO_4$ / X. Guo, S. Szenknect, A. Mesbah, S. Labs, N. Clavier, Ch. Poinssot, S.V. Ushakov, H. Curtius, D. Bosbach, R.C. Ewing, P.C. Burns, N. Dacheux, A. Navrotsky // PNAS. – 2015. – V.112, N 21. – P. 6551–6555.

24. *Fleche J.L.* Thermodynamical functions for crystals with large unit cells such as zircon, coffinite, fluoroapatite and iodoapatite from ab initio calculations // Physical review B. – 2002. – V.65, N 24. – P. 6551–6555.

25. *Brookins D.G.* Coffinite-uraninite stability relations in Grant Mineral Belt, New Mexico // Am. Assoc. Petrol. Geologists. Bull. – 1975. – V.59, N 5. – 905 p.

26. *Langmuir D.* Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1978. – V.42, N 6, Part A. – P. 547–569.

27. *Langmuir D.* Aqueous environmental geochemistry. Prentice-Hall, 1997. – 602 p.

28. Chemical thermodynamics of uranium / I. Grenthe, J. Fuger, R.J.M. Konings, R.J. Lemire, A.B. Muller, Ch.N. –T. Cregu, H.D. Wanner // OECD, NEA, 1992. – 715 p.

29. Natl. Bur. Stand. (U.S.). 1955. Circ. 539 4 68.

30. *Hazen R.M.* Crystal structure and compressibility of zircon at high pressure / R.M. Hazen, L.W. Finger // Am. Min. – 1979. – V.64, N 1–2. – P. 196–201.

31. *Finger L.W.* Refinement of the crystal structure of zircon // Carnegie Inst. Year Book 73. Geophys Lab. Washington, 1974. – P. 544–547.

32. Single-crystal neutron diffraction study of metamict zircon up to 2000 K / Z. Mursic, T. Vogt, H. Boysen, F. Frey // J. Appl. Cryst. – 1992. – V.25. – P. 519-523.

33. *Siggel A.* Rontgenographische Untersuchungen zur Bestimmung der Einbauposition von Seltenen Erden (Pr, Tb) und Vanadium in Zirkonpigmenten / A. Siggel, M. Jansen // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1990. – V.583. – P. 67–77.

34. *Robinson K.* The structure of zircon: A comparison with garnet / *K. Robinson, G.V. Gibbs, P.H. Ribbe* // Am. Min. – 1971. – V.56, N 5–6. – P. 782–790.

35. *Binks W.* The Crystalline Structure of Zircon // Mineral. Mag. J. Mineral. Soc. – 1926. – V.21, N 115. – P. 176–187.

36. *Wyckoff W.G.* Die Kristallstruktur von Zirkon und die Kriterien fur spezielle Lagen in tetragonalen Raumgruppen / W.G. Wyckoff, S.B. Hendricks // Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem. – 1927. – V.73. – P. 66.

37. *Fuhrmann J.* Bildung von $HfSiO_4$-Einkristallen durch chemische Transportreaktisn / J. Fuhrmann, J. Pickardt // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1986. – V.532. – P.171–174

38. *Speer J. A.* Crystal structure of synthetic hafnon, $HfSiO_4$, comparison with zircon and the actinide orthosilicates / J.A. Speer, B.J. Cooper // Am. Min. – 1971. – V.56, N 5–6. – P. 782–790.

39. *Salt D.J.* Synthesis and X-Ray Study of Hafnium Silicate / *D.J. Salt, G. Hornung* // J. Am. Ceram. Soc. – 1967. – V.50, N 10. – P. 549–550.

40. *Taylor M.* The crystal structures of the $ThSiO_4$ polymorphs: huttonite and thorite / M. Taylor, R.C. Ewing // Acta Crystallogr., Sec. B. – 1978. – V.34, N 4. – P. 1074–1079.

41. *Sinha D.P.* An X-ray Diffraction Studies of Thorium Silicate / D.P. Sinha, R. Prasad // Trans. Indian Ceram. Soc. – 1971. – V.30, N 4. – P. 96–98.

42. *Sinha D.P.* On the synthetic preparation and lattice structure of thorite / D.P. Sinha, R. Prasad // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1973. – V.35, N 7. – P. 2612–2614.

43. *Chase M.W.J.* NIST-JANAF thermochemical tables // J. Phys. Chem. Ref. Data. Monograph No. 9. 4th ed. Part 1, Al-Co. ACS, AIP, 1998. – 1789 p.

44. An information system “Thermal Constants of Substances” based on the printed version of the corresponding reference book (Thermal Constants of Substances: Vol. 1–10 / G.V. Belov, G.A. Bergman, V.S. Iorish, P.R. Levashov, B.I. Pokrovsky, M.M. Tabunov, V.S. Yungman // Chief Ed. V.P. Glushko. M.: VINITI, 1965–1982). – URL: http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html

45. *O’Neill H.St.C.* Free energy of formation of zircon and hafnon // Am. Min. – 2006. –V.91.– P. 1134–1141.

46. *Ellison A.J.G.* Enthalpy of Formation of Zircon / A.J.G. Ellison, A. Navrotsky // J. Am. Ceram. Soc. – 1992. – V.75, N 6. – P. 1430–1433.

47. *Demkov A.A.* Materials Fundamentals of Gate Dielectrics / A.A. Demkov, A. Navrotsky. – Springer, 2005. – 475 p.

48. *Shin D.* Phase stability of hafnium oxide and zirconium oxide on silicon substrate / D. Shin, Z.-K. Liu // Scripta Materialia. – 2007. – V.57, N 3. – P. 201–204.

49. Formation enthalpy of $ThSiO_4$ and enthalpy of the thorite → huttonite phase transition / L. Mazeina, S.V. Ushakov, A. Navrotsky, L.A. Boatner // Geochim. Cosmochim. Acta. – 2005. – V.69, N 19. – P. 4675–4683.

50. The low-temperature heat capacity and standard entropy of synthetic huttonite $ThSiO_4$ / R.J.M. Konings, K. Popa, F. Wastin, E. Colineau // J. Chem. Thermodynamics. – 2008. – V.40. – P. 931–934.

51. *Schuiling R.D.* Gibbs energies of formation of zircon ($ZrSiO_4$), thorite ($ThSiO_4$), and phenacite (Be_2SiO_4) / R.D. Schuiling, L. Vergonwen, H. Rijst // Am. Min. – 1976. – V.61. – P. 166–168.

52. *Curtis C.E.* Investigation of the thermal dissociation, reassociation, and synthesis of zircon / C.E. Curtis, H.G. Sowman // J. Am. Ceram. Soc. – 1953. – V.36, N 6. – P. 190–195.

53. *Butterman W.C.* Zircon stability and the ZrO_2-SiO_2 phase diagram / W.C. Butterman, W.R. Foster // Am. Min. – 1967. – V.52. – P. 880–885.

54. *Klute R.* Phasenbeziehungen im System Al_2O_3–Cr_2O_3–ZrO_2–SiO_2 unter besonderer Berucksichtigung des korundhaltigen Bereiches. Diplomarbeit RWTH Aachen. 1982.

55. *Kaiser A.* Thermal stability of zircon ($ZrSiO_4$) / A. Kaiser, M. Lobert, R. Telle // J. Eur. Cer. Soc. – 2008. – V.28. – P. 2199–2211.

56. *Parfenenkov V.N.* Phase equilibria in the system of hafnium dioxide-silica / V.N. Parfenenkov, R.G. Grebenshchikov, N.A. Toropov // Dokl. Chem. – 1969. – V.185, N 4. – P. 288–290.

57. *Harris L.A.* Preliminary Study of the Phase Equilibria Diagram of ThO_2-SiO_2 // J. Am. Ceram. Soc. – 1959. – V.42, N 2. – P. 74–77.

58. *Lungu S.N.* Etude des courbes de liquidus et des proprietes thermodynamiques des systemes SiO_2-ThO_2 et SiO_2-ThO_2-UO_2 // J. Nucl. Mater. – 1966. – V.19, N 2. – P. 155–159.

59. *Finch C.B.* The thorite-huttonite phase transformation as determined by growth of synthetic thorite and huttonite single crystals / C.B. Finch, L.A. Harris, G.W. Clark // Am. Min. – 1964. V.49. – P. 782–785.

60. *Shin D.* Thermodynamic modeling of the Hf-Si-O system / D. Shin, R. Arróyave, Z.-K. Liu // CALPHAD. – 2006. – V.30, N 4. – P. 375–386.

61. The calculation of phase equilibria of oxide core-concrete systems / R.G.J. Ball, M.A. Mignanelli, T.I. Barry, J.A. Gisby // J. Nucl. Mater. – 1993. – V.201. – P. 238–249.

62. *Soyfer V.* Chernobylite: Technogenic Mineral // JPRS Report. Science & Technology. USSR: Chemistry. JPRS-UCH-91-004. – 1991. – P. 29.

63. From thorite to coffinite: A spectroscopic study of $Th_{1-x}U_xSiO_4$ solid solutions / N. Clavier, S. Szenknect, D.T. Costin, A. Mesbah, C. Poinssot, N. Dacheux // Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc. – 2014. – V.118. – P. 302–307.

64. From Uranothorites to Coffinite: A Solid Solution Route to the Thermodynamic Properties of $USiO_4$ / *S. Szenknect, D.T. Costin, N. Clavier, A. Mesbah, C. Poinssot, P. Vitorge, N. Dacheux* // Inorg. Chem. – 2013. – V.52. – P. 6957−6968.

65. Solution Properties of the System $ZrSiO_4$−$HfSiO_4$: A Computational and Experimental Study / A. Cota, B.P. Burton, P. Chaín, E. Pavón, M.D. Alba // J. Phys. Chem. – 2013. – V.117. – P. 10013−10019.

66. Behavior of melts in the UO_2–SiO_2 system in the liquid–liquid phase separation region / Yu.B. Petrov, Yu.P. Udalov, J. Subrt, S. Bakardjieva, P. Sazavsky, M. Kiselova, P. Selucky, P. Bezdicka, C. Jorneau, P. Piluso // Glass Phys. Chem. – 2009. – V.35, N 2. – P. 199–204.

67. Coordination Nature of Phase Separation in Oxide Melts / Yu.P. Udalov, I.V. Pozniak, A.Yu. Pechenkov, P. Sazavsky, M. Kiselova, I. Schrank, J. Pospekhova, P. Piluso, D.V. Grishchenko // Glass Phys. Chem. – 2013. – V.39, N 4. – P. 431–443.

68. Способ изготовления ядерного топлива: патент РФ № 2651799 / В.И. Альмяшев, Е.М. Беляева, В.Г. Близнюк, В.Р. Булыгин, С.А. Витоль, В.В. Гусаров, Е.К. Каляго, С.Ю. Котова, Е.В. Крушинов, Б.О. Раба, А.А. Сулацкий, В.Б. Хабенский, Е.В. Шевченко. – Приоритет от 09.08.2017, опубликован 27.04.2018.

69. Стеклокерамическое топливо с ультрадисперсной структурой / В.И. Альмяшев, С.А. Витоль, С.Ю. Котова, Е.В. Крушинов, В.Б. Хабенский, В.В. Гусаров // Инновационные проекты и технологии ядерной энергетики [Электронный ресурс]: сб. докладов V Международной научно-технической конференции (2–5 октября 2018 г., Москва). – М.: Изд-во АО «НИКИЭТ», 2018. – С. 447–459. – Электрон. текст дан. (1 файл в формате pdf: 197,03 Мб).

70. Основные направления работ НИТИ в области тяжелых аварий / В.Б. Хабенский, Ю.Н. Анискевич, В.С. Грановский, Е.В. Крушинов, С.А. Витоль, А.А. Сулацкий // ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова» 50 лет. Испытания и исследования ЯЭУ: научно-технический сборник. – СПб.: Литография, 2013. – С. 241–258.

71. *Галахов Ф.Я.* Высокотемпературная микропечь для изучения гетерогенных равновесий в системах тугоплавких оксидов // Современные методы исследования силикатов и строительных материалов. – М.: Госстройиздат, 1961. – С. 178.

72. New Experimental Results on the Interaction of Molten Corium with Core Catcher Material / S. Hellmann, M. Fischer, S. Bechta, D. Lopukh, A. Pechenkov, S. Vitol, K. Froment, B. Duret, J.M. Seiler // Proc. ICONE 8, 8th Int. Conf. on Nuclear Engineering. Baltimore, MD (USA), April 2–6, 2000. Art. 8179.

73. Corium phase equilibria based on MASCA, METCOR and CORPHAD results / S.V. Bechta, V.S. Granovsky, V.B. Khabensky, V.V. Gusarov, V.I. Almiashev, 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. – P. 2761–2771.

74. *Рябчиков Д.И.* Аналитическая химия урана / Д.И. Рябчиков, М.М. Сенявин. – М.: АН СССР, 1962.

75. *Лукьянов В.Ф.* Фотометрическое определение микроколичеств урана с реагентом арсеназо III / В.Ф. Лукьянов, С.Б. Саввин, И.В. Никольская // Журнал аналитической химии. – 1960. – Т. XV, Вып. 3. – 1960.