

**С. В. Габелков, І. В. Жиганюк\*, В. Г. Кудлай, А. В. Носовський,  
П. С. Пархомчук, С. О. Чиколовець, В. М. Щербін**

*Інститут проблем безпеки атомних електростанцій НАН України, Чорнобиль, Україна*

\*Відповідальний автор: i.zhyganiuk@ispnpp.kiev.ua

**ФАЗОВИЙ СКЛАД КОРИЧНЕВОЇ КЕРАМІКИ  
ЛАВОПОДІБНИХ ПАЛИВОВМІСНИХ МАТЕРІАЛІВ  
ОБ'ЄКТА «УКРИТТЯ» ЧАЕС**

Методом рентгенівської дифракції досліджено фазовий склад коричневої кераміки лавоподібних паливовмісних матеріалів комплексу «Новий безпечний конфайнмент – об'єкт «Укриття». Визначено тип та оцінено вміст кристалічних фаз. Одержано характеристики силікатної склофази. Оксид урану є похідним від «вихідних» матеріалів реактора до Чорнобильської аварії, кубічний і тетрагональний оксиди цирконію та силікат цирконію утворилися під час аварії, а низка оксидів кремнію, силікати урану, цирконію, алюмінію та кальцію сформувалися в процесі кристалізації скломатриці впродовж 33 років після аварії. Оксид урану у включеннях окислюється до  $UO_{2,34}$ , має кубічну решітку, яка є метастабільною при такому вмісті кисню. Ці включення існують завдяки стисненню їх скломатрицею. Збільшення їхнього об'єму за рахунок окислення оксиду урану є причиною формування тріщин у матеріалі. При руйнуванні коричневої кераміки 20 - 25 % оксиду урану із включень переходить до оксиду  $U_3O_8$  з руйнуванням зерен до мікронного та субмікронного рівнів. На даний час кристалізація скломатриці знаходиться на стадії сталого розвитку.

*Ключові слова:* лавоподібні паливовмісні матеріали, коричнева кераміка, кристалізація, окислення, рентгенівський фазовий та кількісний аналізи, фазовий склад, стиснення, включення оксиду урану, включення оксидів цирконію, оксиди кремнію, силікати урану, цирконію, алюмінію та кальцію.

**С. В. Габелков, І. В. Жиганюк\*, В. Г. Кудлай, А. В. Носовський,  
П. Е. Пархомчук, С. А. Чиколовец, В. Н. Щербин**

*Інститут проблем безопасности атомных электростанций НАН Украины, Чернобыль, Украина*

\*Ответственный автор: i.zhyganiuk@ispnpp.kiev.ua

**ФАЗОВИЙ СОСТАВ КОРИЧНЕВОЇ КЕРАМІКИ ЛАВООБРАЗНИХ  
ТОПЛИВОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРІАЛІВ ОБ'ЄКТА «УКРИТТЯ» ЧАЕС**

Методом рентгеновської дифракції досліджено фазовий склад коричневої кераміки лавообразних топливосодержащих матеріалів комплексу «Новий безпечний конфайнмент – об'єкт «Укриття». Определен тип и оценены содержания кристаллических фаз. Получены характеристики силикатной стеклофазы. Оксид урана является производным от «исходных» материалов реактора до Чернобыльской аварии, кубический и тетрагональный оксиды циркония и силикат циркония образовались во время аварии, а ряд оксидов кремния, силикаты урана, алюминия и кальция сформировались в процессе кристаллизации стекломатрицы в течение 33 лет после аварии. Оксид урана во включениях окислился до  $UO_{2,34}$ , имеет кубическую решетку, которая является метастабильной при таком содержании кислорода. Эти включения существуют благодаря сжатию их стекломатрицей. Увеличение их объема за счет окисления оксида урана является причиной формирования трещин в материале. При разрушении коричневого керамике 20 - 25 % оксида урана из включений переходит в оксид  $U_3O_8$  с разрушением зерен до микронного и субмикронного уровней. В настоящее время кристаллизация стекломатрицы находится на стадии устойчивого развития.

*Ключевые слова:* лавообразные топливосодержащие материалы, коричневая кераміка, кристаллізація, окислення, рентгеновський фазовий і кількісний аналізи, фазовий склад, сжатие, включения оксида урана, включения оксидов циркония, оксиды кремния, силикаты урана, циркония, алюминия и кальция.

**S. V. Gabielkov, I. V. Zhyganiuk\*, V. G. Kudlai, A. V. Nosovsky,  
P. E. Parkhomchuk, S. O. Chikolovets, V. M. Shcherbin**

*Institute for Safety Problems of Nuclear Power Plants, National Academy of Sciences of Ukraine, Chornobyl, Ukraine*

\*Corresponding author: i.zhyganiuk@ispnpp.kiev.ua

**PHASE COMPOSITION OF BROWN CERAMICS OF LAVA-LIKE  
FUEL-CONTAINING MATERIALS OF THE OBJECT “SHELTER” ChNPP**

Using the X-ray diffraction method, the phase content of brown ceramics of lava-like fuel-containing materials of the “New Safe Confinement – Shelter Object” Complex was investigated. Their type was identified and crystalline phase composition was estimated. Characterization of the silicate glass phase was also carried out. Uranium oxide is a

derivative of “initial” reactor materials before the Chernobyl accident, cubic and tetragonal zirconium oxide and silicate zirconium were produced during the accident, and some silicium oxides, uranium, aluminum, and calcium silicates were formed during the glass matrix crystallization in the course of 33 years after the accident. Uranium oxide in the inclusions oxidized to  $UO_{2,34}$ , it has cubic lattice, which is metastable under such oxygen content. These inclusions exist due to their compaction in the glass matrix. Their increased volume, due to oxidation of uranium oxide, is the cause of cracks in the material. Under degradation of brown ceramics, 20 - 25 % of uranium oxide from inclusions transfers into  $U_3O_8$  oxide with grain degradation to micron and submicron levels. Currently, the crystallization of the glass matrix is at the stable development stage. A range of silicium oxides and uranium, aluminum and calcium silicates were formed during crystallization. There are typical and non-typical phases in the viewpoint of crystallization of industrial silicate glass.

*Keywords:* lava-like fuel-containing materials, brown ceramics, crystallization, oxidation, X-ray phase analysis, phase composition, compression, inclusions of uranium oxide, inclusions of zirconium oxides, silicon oxides, silicates of uranium, zirconium, aluminum, and calcium.

## REFERENCES

1. A.A. Klyuchnikov et al. *Object “Shelter” 1986 – 2006* (Chernobyl: ISP NPP, 2006) 168 p. (Rus)
2. R.V. Arutyunyan et al. *Nuclear Fuel in the “Shelter” Encasement of the Chernobyl NPP* (Moskva: Nauka, 2010) 240 p. (Rus)
3. S.V. Gabielkov, A.V. Nosovskiy, V.N. Shcherbin. Model of degradation of lava-like fuel-containing materials of the “Shelter”. *Problemy Bezpeky Atomnykh Elektrostantsiy i Chernobylya (Problems of Nuclear Power Plants' Safety and of Chernobyl)* 26 (2016) 75. (Rus)
4. O.V. Zhidkov. *Electronic Processes in Optimal Dynamics and Powerful Compositions: Thesis of Doctor of Physics and Mathematics Sciences* (Chernobyl, 2006) 442 p. (Rus)
5. E.M. Pazuhin. *Lava-like fuel-containing masses of the 4th block of the Chernobyl NPP: topography, physico-chemical properties, the formation scenario, the impact on the environment: Thesis of Doctor of Technical Sciences* (Chernobyl, 1999) 293 p. (Rus)
6. A.V. Zhidkov. The fuel-containing materials of the Shelter today: Actual physical properties and the ability to predict their state. *Problemy Chernobylya (Problems of Chernobyl)* 7 (2001) 23. (Rus)
7. S.V. Gabielkov et al. The nature of the formation of nanoscale pore channels lava-like fuel-containing materials of the object “Shelter”. *Problems of Atomic Science and Technology* 96 (2015) 77.
8. E.M. Pazuhin. Lava-like fuel-containing masses of the Chernobyl NPP Unit 4: topography, physical and chemical properties, formation scenario. *Radiokhimiya* 2 (1994) 97. (Rus)
9. O.V. Zhidkov. 25 years of evolution of representations about fuel-containing materials of the “Shelter” object: the scenario of their formation and physical considerations. *Problemy Bezpeky Atomnykh Elektrostantsiy i Chernobylya (Problems of Nuclear Power Plants' Safety and of Chernobyl)* 16 (2011) 86. (Ukr)
10. S.V. Gabielkov et al. Crystallization of lava-like fuel-containing materials from NSC-SO. *Problemy Bezpeky Atomnykh Elektrostantsiy i Chernobylya (Problems of Nuclear Power Plants' Safety and of Chernobyl)* 32 (2019) 44. (Ukr)
11. Cédric Duée et al. Impact of heterogeneities and surface roughness on pXRF, pIR, XRD and Raman analyses: Challenges for on-line, real-time combined mineralogical and chemical analyses on drill cores and implication for “high speed” Ni laterite exploration. *Journal of Geochemical Exploration* 198 (2019) 1.
12. A.D. Skorbin et al. Method of X-Ray Diffraction Data Processing for Multiphase Materials with Low Phase Contents. *Ukr. J. Phys.* 64(9) (2019) 870.
13. K. Brandenburg, H. Putz. Program for Phase Identification from Powder Diffraction “Match!” ver. 3.7.1.132, *Crystal Impact*, Bonn, Germany, 2019.
14. F. Gronvold, H. Haraldsen. Oxidation of Uranium Dioxide ( $UO_2$ ). *Nature (London)* 162 (1948) 69.
15. F.V. Stohl, D.K. Smith The crystal chemistry of the uranyl silicate minerals. *American Mineralogist* 66 (1981) 610.
16. J.C. Wojdel, M.A. Zwijnenburg, S.T. Bromley. Magic silica clusters as nanoscale building units for super-(tris)tetrahedral materials. *Chemistry of Materials* 18 (2006) 1464.
17. U. Martin, H. Boysen, F. Frey. Neutron powder investigation of tetragonal and cubic stabilized zirconia, TZP and CSZ, at temperatures up to 1400 K. *Acta Crystallographica B* 49 (1993) 403.
18. N. Igawa, Y. Ishii. Crystal structure of metastable tetragonal zirconia up to 1473 K. *Journal of the American Ceramic Society* 84 (2001) 1169.
19. P.S. Wheatley, P.K. Allan, S.J. Teat. Task-specific ionic liquids for the ionothermal synthesis of siliceous zeolites. *Chemical Science* 1(4) (2010) 483.
20. N.B. Bolotina et al. Structure investigations of single crystals of stishovite. *Poverkhnost'. Fizika, Khimiya, Mekhanika* 2002 (2002) 20.
21. N.L. Ross et al. High-pressure crystal chemistry of stishovite. *American Mineralogist* 75 (1990) 739.
22. M.D. Foster et al. Chemical evaluation of hypothetical uninodal zeolites. *Journal of the American Chemical Society* 126 (2004) 9769.
23. W. Binks. The crystalline structure of zircon. *Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society* (1876 - 1968) 21 (1926) 176.
24. C.M. Midgley. The crystal structure of beta dicalcium silicate. *Acta Crystallographica* 5 (1952) 307.

25. J.K. Winter, S. Ghose. Thermal expansion and high-temperature crystal-chemistry of the  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  polymorphs. [American Mineralogist 64 \(1979\) 573.](#)
26. N.S. Turaev, I.I. Zherin. *Chemistry and Technology of Uranium* (Moskva: Atominform, 2005) 407 p. (Rus)
27. N.A. Toropov et al. *Phase Diagram of Silicates Systems*. Handbook. Second Issue. *The Metal-Oxygen Compound in the Silicate Systems* (Leningrad: Nauka, 1969) 372 p. (Rus)
28. M. Yashima et al. Thermodynamic assessment of the zirconia-urania system. [Journal of the American Ceramic Society 79\(2\) \(1996\) 521.](#)
29. N.A. Toropov et al. *Phase Diagram of Silicates Systems*. Handbook. Third Issue. *Ternary Systems* (Leningrad: Nauka, 1972) 448 p. (Rus)
30. N.M. Bobkova. *Physical Chemistry of Refractory Nonmetallic Silicate Materials* (Minsk: Vysheyshy schoola, 2007) 303 p. (Rus)
31. V.Z. Belenky. *Geometrical Probabilistic Crystallization Models* (Moskva: Nauka, 1980) 145 p. (Rus)

Надійшла 07.08.2019

Received 07.08.2019