АТОМНА ЕНЕРГЕТИКА
ATOMIC ENERGY

УДК 621.039+548.5 https://doi.org/10.15407/jnpae2019.04.388

С. В. Габєлков, І. В. Жиганюк*, В. Г. Кудлай, А. В. Носовський, П. Є. 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 окислився 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.

1. Вступ

Ядерну, радіаційну та екологічну безпеку комплексу «Новий безпечний конфайнмент – об'єкт «Укриття» визначають лавоподібні паливовмісні матеріали (ЛПВМ), що сформувалися в результаті запроектної аварії на 4-му блоці ЧАЕС в 1986 р. [1, 2]. Вони вимагають постійної уваги фахівців, тому що містять основну частину радіонуклідів зруйнованого реактора [3, 5]. За більш ніж три десятиліття вивчено фізико-хімічні властивості ЛПВМ, розроблено сценарій утворення їх під час аварії, створено модель еволюції їхньої мікроструктури, визначено стадії їхньої деградації тощо [3 - 9]. Однак для поводження в майбутньому з паливовмісними матеріалами необхідно мати інформацію про їхні структурні характеристики, у тому числі про тип і вміст кристалічних фаз [10]. Треба визначити перебіг фізико-хімічних процесів у цих матеріалах, виявити нові процеси, що почали розвиватися в ЛПВМ, визначити, зокрема, їхню інтенсивність, стадійність, тривалість, особливості та виділити найбільш активні з них для прогнозування поведінки ЛПВМ.

Мета даної роботи: дослідження фазового складу коричневої кераміки ЛПВМ 4-го блока ЧАЕС; визначення фізико-хімічного стану кристалічних фаз у цьому матеріалі; виявлення фізико-хімічних процесів, відповідальних за зміну стану і формування нових кристалічних фаз у коричневій кераміці ЛПВМ.

2. Матеріали, що досліджувались

Досліджувалися зразки коричневої кераміки, характерні для приміщення 304/2 і пароросподільного коридору 4-го блока ЧАЕС. Зразки відібрано в 1996. Зразки мали вигляд пластин товщиною 3 - 4 мм і діаметром 15 - 25 мм. Одна з пласких поверхонь зразків була відшліфована.

3. Методика досліджень

Фазовий склад кристалічних фаз матеріалів, що досліджувались, визначали методом рентгенівської дифракції. Зйомки проведено у 2018 р. Використовували модернізований дифрактометр ДРОН-4, схему θ - θ, випромінювання Cu Kα, монохроматор - монокристал графіту. Калібрування проводилося за основним відображенням кристалів α-кварцу. Зйомку вели в інтервалі кутів 6 - 92° при робочій напрузі 30 кВ і силі струму 20 мА. Цю зйомку виконували в три проходи для виключення несистемних викидів. Крок

© С. В. Габєлков, І. В. Жиганюк, В. Г. Кудлай, А. В. Носовський, П. Є. Пархомчук, С. О. Чиколовець, В. М. Щербін, 2019

зйомки 0,05°. Час експозиції кожної точки 65 с. Для зменшення впливу γ-опромінення зразків на систему реєстрації корисного сигналу провели додаткове тришарове її екранування. Для захисту персоналу від γ-випромінювання зразків установили додаткові екрани.

Для ідентифікації фаз використовували базу дифракційних даних Crystallography Open Database (COD) [11]. При обробці даних дифрактометрії застосовано метод обробки даних рентгенівської дифракції для багатофазних матеріалів з низьким вмістом фаз і використано спеціально створене програмне забезпечення [12]. Підбір фаз багатофазних матеріалів вели за допомогою програми Match! Ver. 3.7.1.132, розроблену в компанії «Crystal Impact» у Німеччині [13].

Для оцінки вмісту оксиду урану як еталон використовували зразок неопроміненого ядерного палива, яке представлено оксидом урану UO_2, а для вмісту оксидів цирконію – відповідні зразки-еталони кубічного та тетрагонального оксидів цирконію, силікату урану – зразок-еталон оксиду урану UO_2, силікату цирконію – зразок-еталон кубічного оксиду цирконію, а оксидів кремнію та силікатів кальцію й алюмінію – зразок-еталон α-кварцу.

4. Експериментальні результати

Дифрактограму коричневої кераміки ЛПВМ представлено на рис. 1. Ми бачимо «гало», типове для аморфних фаз. Також на дифрактограмі є 18 відображень (ліній) від кристалічних фаз. Дифрактограма «піднята» над віссю ординат, фон становить 63 ± 15 імп. в інтервалі малих кутів (7 - 12º) і 60 ± 15 імп. в інтервалі великих кутів (70 - 75º). Фон має «постійну» (60 - 63 імп.) і «шумову» (15 імп.) складові. Фон формується за рахунок трьох компонентів: γ-квантів, які випромінюються радіонуклідами зразка, що досліджувався, і пройшли по каналу реєстрації корисного сигналу, 18 - 20 імп. (30 - 33 %), γ-квантів, які випромінюються радіонуклідами зразка, що досліджувався, і пройшли через тришарове екранування датчика системи реєстрації, 20 - 23 імп. (33 - 37 %) і шумів датчика 19 - 20 імп. (31 - 32 %).

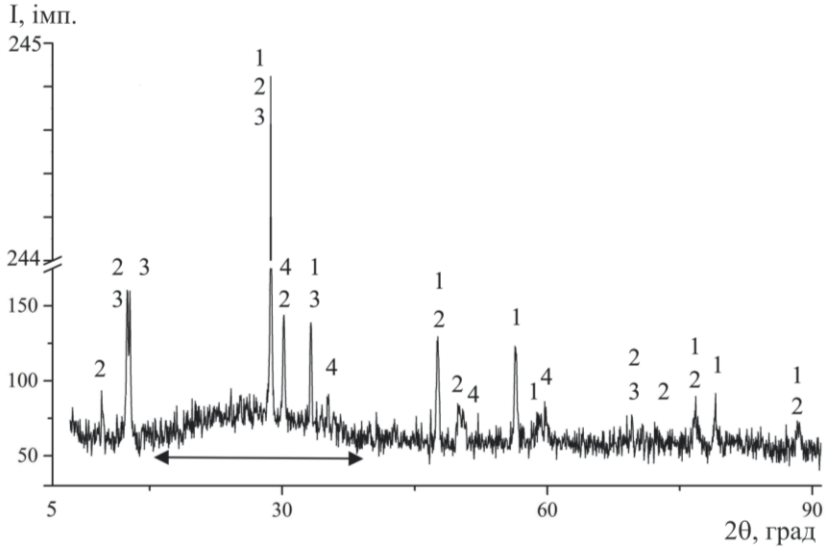

Рис. 1. Дифрактограма коричневої кераміки (*1* – оксид урану $UO_{2,34}$ [14]; *2* – силікат урану $USiO_7$ [15]; *3* – орторомбічний оксид кремнію SiO_2 [16]; *4* – кубічний оксид цирконію ZrO_2 [17].

«Гало» на дифрактограмі (див рис. 1) знаходиться в інтервалі кутів 15 ÷ 40º, має симетричну форму з максимумом при куті 2θ 27 ÷ 28º. Його площа становить 279 ± 20 імп.·град. Аморфною фазою є склофаза, представлена силікатним склом [2, 5].

Найінтенсивніше з 18 відображень, що характеризують кристалічні фази (з кутом 2θ, рівним 28,71°), і ще сім відображень (див. рис. 1) однозначно вказують на присутність у коричневій кераміці оксиду урану $UO_{2,34}$ [14]. Серія 9 відображень свідчить про наявність силікату урану $USiO_7$ [16]), 4 відображень – орторомбічного оксиду кремнію SiO_2 [15] і 4 відображень – кубічного оксиду цирконію ZrO_2 [17]. З огляду на той факт, що 8 відображень є накладенням відображень від двох або трьох фаз, тільки силікату урану $USiO_7$ відповідає 4, орторомбічному оксиду кремнію SiO_2 – 1 і кубічному оксиду цирконію – 4 відображення. Тому коричнева кераміка однозначно містить оксид урану $UO_{2,34}$, імовірно – силікат урану $USiO_7$ і кубічний оксид цирконію, і може містити орторомбічний оксид кремнію.

До дифракційних даних коричневої кераміки було застосовано метод обробки для багатофазних матеріалів з низьким вмістом фаз для виді-

лення відображень, що мають інтенсивності, порівняльні з величиною «шумової» складової фону. На рис. 2, *а* представлено кореляційну дифрактограму від зразка. Вона містить 112 відображень різної інтенсивності. При виділенні відображень постійна складова фону і «гало» не проявляються. На рис. 2, *б* показано область кореляційної дифрактограми поблизу осі абсцис з відображеннями, що мають інтенсивності менше 8 імп. Відображення з інтенсивністю понад 8 імп. прибрали для зручності сприйняття. На рис. 2, *в* представлено подібну область кореляційної дифрактограми з відображеннями з інтенсивністю менше 5,5 імп. (і тут відображення з більшою інтенсивністю прибрали).

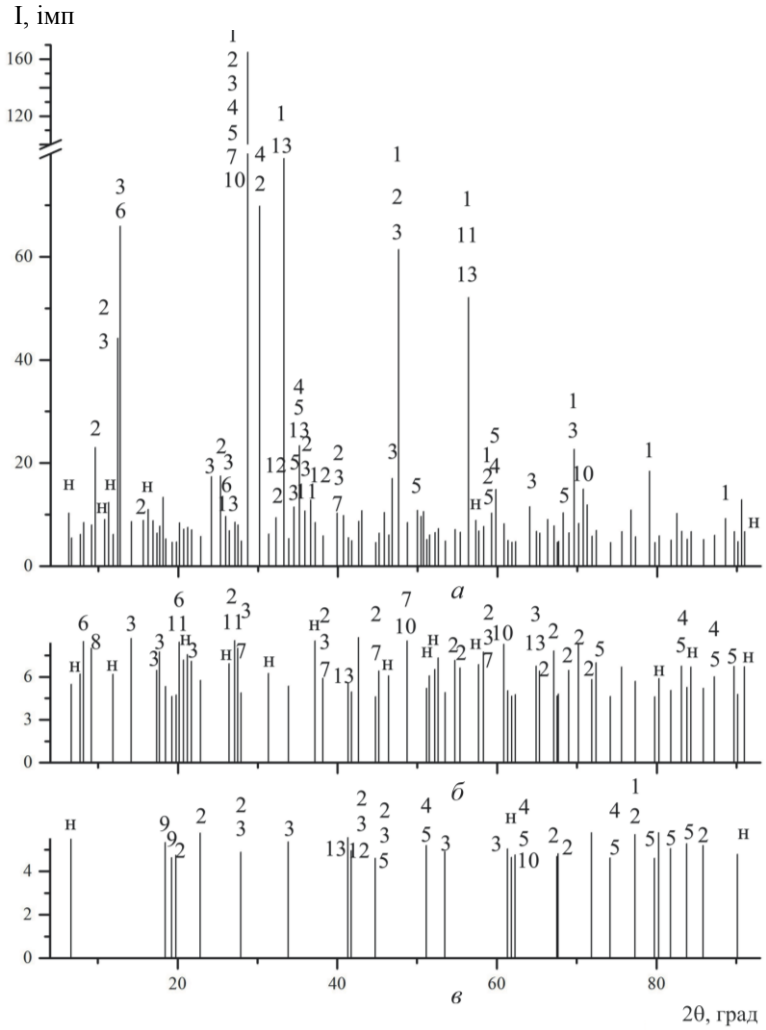

Рис. 2. Кореляційна дифрактограма від зразка коричневої кераміки (*а*), області дифрактограми з відображеннями, меншими 8 імп. (*б*) і меншими 5,5 імп. (*в*): *1* – $UO_{2,34}$ [14]; *2* – $USiO_7$ [15]; *3* – орторомбічний (1) SiO_2 [16]; ZrO_2: *4* – кубічний [17]; *5* – тетрагональний [18]; низка фаз SiO_2: *6* – орторомбічний (2) [19]; *7* – тригональний (1) [20]; *8* – тетрагональний (1) [21]; *9* – тригональний (2) [22]; *10* – тетрагональний (2) [16]; *11* – $ZrSiO_4$ [23]; *12* – Ca_2SiO_4 [24]; *13* – Al_2SiO_5 [25]; н – відображення, які не вдалося віднести до жодної кристалічної фази.

До дифракційних даних, які отримано при зйомці без зразка, що мають «постійну» та «шумову» складові (шуми ФЕП), також було застосовано метод обробки для багатофазних матеріалів з низьким вмістом фаз. Отримана кореляційна дифрактограма також не має «постійної» складової, але має «шумову». Вона містить декілька десятків відображень з інтенсивністю менше 4 імп.

Відображення менші 4 імп. прибрали з кореляційної дифрактограми зразка (див. рис. 2) для виключення відображень, що не відносяться до зразка, який досліджували.

Дані кореляційної дифрактограми, оброблені за допомогою програми Match, дозволили не тільки підвищити надійність ідентифікації (кількість відображень) вищенаведених кристалічних фаз ($UO_{2,34}$, $USiO_7$, орторомбічний SiO_2 і кубічний ZrO_2), але й установити присутність у зразку тетрагонального оксиду цирконію ZrO_2 [18], цілого ряду фаз оксиду кремнію SiO_2 [16, 19 - 22], силікату цирконію $ZrSiO_4$ [23], силікату кальцію Ca_2SiO_4 [24] і силікату алюмінію Al_2SiO_5 [25] (див. рис. 2). Тепер оксид урану $UO_{2,34}$ ідентифі-

ковано по 9 відображенням, силікат урану $USiO_7$ – по 25 відображенням, орторомбічний оксид кремнію SiO_2 – по 21 відображенню і кубічний оксид цирконію ZrO_2 – по 8 відображенням.

На жаль, на кореляційній дифрактограмі (див. рис. 2, *б*, *в*) залишилося 41 відображення, яке не вдалося віднести до будь-яких кристалічним фаз. За допомогою програми Match вдалося ідентифікувати не більше 13 кристалічних фаз. Решта відображень можуть відповідати 4 – 8 кристалічним фазам. Для збільшення кількості кристалічних фаз, що можуть бути ідентифіковані в зразку, який досліджували, необхідно вдосконалювати програмне забезпечення.

Більш детальний аналіз відображень оксиду урану $UO_{2,34}$ на кореляційній дифрактограмі (рис. 3) показує, що найсильніше (при 28,73°) і середнє (при 33,25°) відображення зміщені в бік більших кутів 2θ на 0,14° (*а*) щодо відповідних відображень оксиду $UO_{2,34}$ з бази даних COD при хорошому збігу кожного з семи наступних відображень (*б*). Це вказує на менші міжплощинні відстані (у найбільш щільних площинах) у решітці оксиду урану в нашому зразку, ніж такі для цієї фази в базі даних COD. Менші міжплощинні відстані вказують на те, що кристаліти оксиду урану знаходяться в стисненому стані.

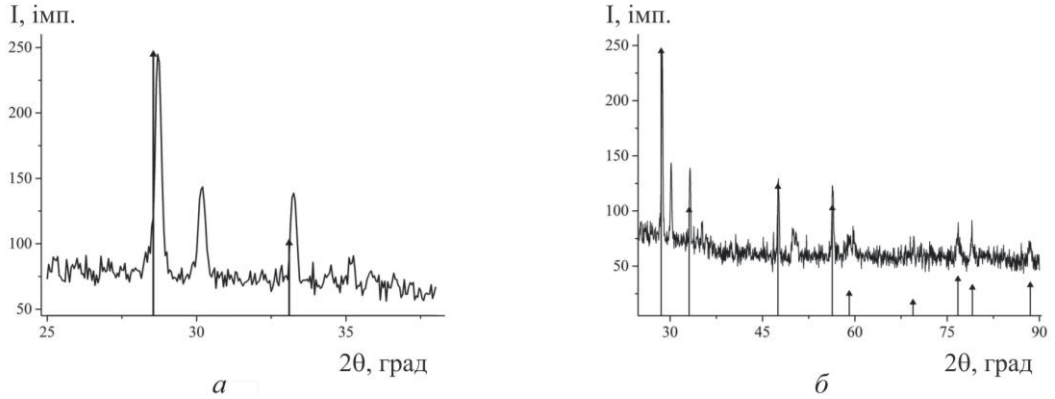

Рис. 3. Фрагменти кореляційної дифрактограми оксиду урану $UO_{2,34}$: *а* – положення відображень при 28,73 і 33,25°; *б* – положення всіх дев'яти відображень (вертикальними лініями відзначено положення відображень з бази даних COD [14]).

Силікат урану, який представлено в базі даних COD структурною формулою $USiO_7$ [15], має хімічну формулу $K_2(UO_2)_2(Si_2O_5)_3 \cdot H_2O$ і є мінералом вікситом (weeksite).

На кореляційній дифрактограмі (див. рис. 2, *а* і *б*), крім відображень, що характеризують кубічний оксид цирконію [17], відзначається присутність і відображень тетрагонального оксиду цирконію [18]. Хоча на всі 8 відображень кубічного оксиду цирконію накладаються відображення тетрагонального, але кореляційна дифрактограма має і 9 відображень тетрагонального оксиду, які не накладалися.

Також на кореляційній дифрактограмі присутні 5 відображень силікату цирконію (циркону) $ZrSiO_4$ [23], 4 відображення силікату кальцію Ca_2SiO_4 [24] і 6 відображень силікату алюмінію Al_2SiO_5 [25]. Ці факти дають змогу стверджувати, що силікати цирконію та алюмінію однозначно містяться в коричневій кераміці, наявність силікату кальцію можлива.

Кореляційна дифрактограма має ще й відображення п'яти різних фаз оксиду кремнію: чотири – орторомбічного (2) [19], чотири – тригонального (1) [20], три – тетрагонального (1) [21], два – тригонального (2) [22] та одного тетрагонального (2) [16]. Виходячи з цього, коричнева кераміка містить орторомбічний (2) і тригональний (2) оксиди кремнію і, можливо, тетрагональний (1). Присутність решти в коричневій кераміці можна тільки припускати.

Вміст кристалічних фаз у коричневій кераміці ЛПВМ становить (у порядку зменшення вмісту), % мас: оксиду урану $UO_{2,34}$ 4,5 - 5,5, орторомбічного оксиду кремнію (1) SiO_2 3 - 5, силікату урану $USiO_7$ 3 - 4, оксидів цирконію ZrO_2: кубічного 1 - 2 і тетрагонального 1 - 1,5, а також силікату цирконію $ZrSiO_4$ 0,25 - 0,35, силікату алюмінію Al_2SiO_5 і, можливо, силікату кальцію Ca_2SiO_4 по 0,4 - 0,6 і оксидів кремнію: орторомбічного (2) 0,45 - 0,75, тригонального 0,3 - 0,5 і, можливо, тетрагонального 0,8 - 1,2.

5. Обговорення та аналіз

Кристалічні фази, що містяться в ЛПВМ, розділимо на три групи. До першої слід віднести оксид урану $UO_{2,34}$ з кубічною структурою. Ця фаза похідна від оксиду урану UO_2 ядерного палива, тобто від одного з «вихідних» матеріалів, які були в 4-му енергоблоці до аварії. Він не прореагував під час аварії з розплавом повністю. У літературі [1, 2, 5] відзначається, що включен-

ня представлені оксидами урану, без наведення їхньої фазової приналежності, структури і кисневого коефіцієнта.

Окислення оксиду урану $UO_{2,34}$ в коричневій кераміці ЛПВМ проходило не тільки в процесі аварії, але й тривалий час після неї. Про це однозначно свідчить той факт, що включення оксиду урану знаходяться в стисненому стані. Тому збільшення їхнього об'єму проходило в умовах, коли скломатриця була міцною, бо охолола після аварії. Результатом збільшення об'єму включень оксиду урану і викликаних цим механічних напружень є тріщини в ЛПВМ довжиною до 65 - 200 мкм [3]. Доступ кисню повітря забезпечили нанорозмірні канали, які є результатом об'єднання частини наявних у матеріалі треків α-частинок [7].

Відповідно до діаграми рівноважного стану системи U – O в області складів від UO_2 до UO_3 кубічна структура зберігається від UO_2 до $UO_{2,25}$ [26, 27]. Для випадку коричневої кераміки оксид урану $UO_{2,34}$ має кубічну структуру завдяки тому, що знаходиться в стисненому стані (стиснутий скломатрицею). При руйнуванні ЛПВМ скломатриця вже не стискає включення оксиду урану і він перейде в рівноважну суміш оксидів $UO_{2,25}$ і U_3O_8. При цьому частка U_3O_8 становитиме 20 - 25 %. Ця частина оксиду урану переходить з кубічної структури в ромбічну, щільність оксиду зменшується до 8,39 г/см^3, тобто на 35 %, і відповідно збільшить об'єм. Це призведе до руйнування зерен оксиду урану до розміру ~1 мкм, можливо, частина оксиду руйнуватиметься до зерен субмікронних розмірів. З часом окислення оксиду урану у включеннях і продуктах деградації ЛПВМ триватиме і частка оксиду U_3O_8 буде збільшуватися. Частинки порошку оксиду урану U_3O_8 візьмуть участь у формуванні аерозолів і нестимуть значну небезпеку для людини.

До другої групи віднесемо кристалічні фази, що сформувалися під час аварії. Це фази на основі цирконію. У літературі [1, 2, 4, 5] їх називають як уран-цирконій-киснева фаза $(Zr,U)O_x$ і силікат цирконію (циркон) $ZrSiO_4$, в якому частину цирконію заміщено ураном, так званий чорнобиліт $Zr_{1-x}(U_x)SiO_4$. Нами виявлено оксиди цирконію з кубічною та тетрагональною структурою і силікат цирконію $ZrSiO_4$.

У подвійній системі ZrO_2 – UO_2 [28] при кімнатній температурі є області існування моноклінної та кубічної фаз на основі оксиду цирконію (твердий розчин з оксидом урану). У потрійних системах, наприклад ZrO_2 – UO_2 – CaO і ZrO_2 – UO_2 – MgO [27], є області існування тетрагональної фази. Наявність двох фаз оксиду цирконію в коричневій кераміці (кубічної та тетрагональної) можна пояснити нерівномірним розподілом оксиду урану та оксиду цирконію в ЛПВМ. Силікат цирконію як результат взаємодії оксиду цирконію й оксиду кремнію також, можливо, містить уран, який заміщає частина цирконію в силікаті.

До третьої групи відносяться кристалічні фази, що сформувалися при кристалізації склофази протягом 33 років після утворення ЛПВМ (у порядку зменшення вмісту): орторомбічний (1) оксид кремнію SiO_2, силікат урану $USiO_7$, силікат алюмінію Al_2SiO_5, можливо, силікат кальцію Ca_2SiO_4 і оксиди кремнію SiO_2: орторомбічний (2), тригональний і, можливо, тетрагональний.

Кристалізація різних фаз оксиду кремнію може бути пояснена його високим вмістом у скломатриці ЛПВМ. У скломатриці ЛПВМ не виявлено α-кристобаліт і α-тридиміт, що кристалізуються в силікатному склі [31]. Можливо, що самоопромінення ЛПВМ вплинуло на процес кристалізації скломатриці. Силікати урану, алюмінію та, можливо, кальцію кристалізуються в скломатриці ЛПВМ завдяки високому вмісту оксиду кремнію і наявності оксидів урану, кальцію і алюмінію в складі скломатриці. Не виключено, що 40 неідентифікованих відображень можуть свідчити про наявність ще 4 - 8 кристалічних фаз з малим вмістом їх у скломатриці ЛПВМ.

Можливо, силікат урану $K_2(UO_2)_2(Si_2O_5)_3{\cdot}H_2O$ (віксит) є результатом взаємодії оксиду урану та оксиду кремнію на межі контакту включень оксиду урану і склофази. Через те, що силікат урану є природним мінералом, його можна розглядати як матеріал матриці для включення радіонуклідів як продуктів поділу, так і продуктів активації.

Відомо [31], що при загальному розгляді процесу кристалізації на залежності відносного об'єму кристалічної фази від часу (s-подібні криві кристалізації) виділяють початкову стадію, стадію сталого розвитку та швидку (або лавиноподібну) стадію. У коричневій кераміці сумарний вміст фаз, що сформувалися в ЛПВМ у процесі кристалізації, оцінено в 9 - 15 % мас. З цього випливає, що процес кристалізації склофази ЛПВМ знаходиться на стадії сталого розвитку.

6. Висновки

1. Визначено вміст кристалічних фаз у коричневій кераміці ЛПВМ (% мас.): оксиду урану $UO_{2,34}$ – 4,5 - 5,5, орторомбічного (1) оксиду кремнію SiO_2 – 3 - 5, силікату урану (вікситу) $K_2(UO_2)_2(Si_2O_5)_3{\cdot}H_2O$ – 3 - 4, оксидів цирконію ZrO_2: кубічного – 1 - 2 і тетрагонального – 1 - 1,5, силікату цирконію $ZrSiO_4$ – 0,25 - 0,35, силікату алюмінію Al_2SiO_5 і, можливо, силікату кальцію Ca_2SiO_4 по 0,4 - 0,6, а також оксидів кремнію:

орторомбічного (2) – 0,45 - 0,75, тригонального – 0,3 - 0,5 і, можливо, тетрагонального – 0,8 - 1,2.

2. Установлено, що кристалічні фази коричневої кераміки за їхнім «походженням» поділяються на три групи:

оксид урану $UO_{2,34}$ – похідний від «вихідного» оксиду урану UO_2 ядерного палива реактора РБМК;

оксиди цирконію ZrO_2 (кубічний і тетрагональний) і силікат цирконію $ZrSiO_4$ – результат взаємодії матеріалів під час аварії;

фази, що сформувалися в результаті кристалізації скломатриці ЛПВМ за період після аварії, – орторомбічний (1) оксид кремнію SiO_2, силікат урану $K_2(UO_2)_2(Si_2O_5)_3{\cdot}H_2O$, силікат алюмінію Al_2SiO_5, можливо, силікат кальцію Ca_2SiO_4 і оксиди кремнію SiO_2: орторомбічний (2), тригональний і, можливо, тетрагональний.

У скломатриці кристалізуються як типові для промислових силікатних стекол фази (силікати алюмінію та кальцію), так і нетипові (орторомбічний, тригональний і, можливо, тетрагональний оксиди кремнію).

3. Окиснення оксиду урану до $UO_{2,34}$ у включеннях проходило не тільки в процесі аварії, а й протягом більш ніж 30 років після неї. У даний час включення оксиду урану знаходяться в стисненому стані. У результаті збільшення їхнього об'єму механічні напруження привели до формування тріщин в ЛПВМ. При руйнуванні ЛПВМ 20 - 25 % оксиду урану $UO_{2,34}$ буде переходити в U_3O_8 (кубічна структура в ромбічну зі збільшенням об'єму до 35 %), що призведе до руйнування їхніх зерен до ~1 мкм, можливо, частина оксиду і до зерен субмікронних розмірів. З часом процес окислення буде тривати і частка оксиду U_3O_8 буде збільшуватися. Частинки порошку оксиду урану U_3O_8 неминуче візьмуть участь у формуванні аерозолів.

4. У коричневій кераміці за більш ніж 30 років після Чорнобильської аварії пройшла часткова кристалізація скломатриці ЛПВМ. Кристалізація перебуває на стадії сталого розвитку. При подальшому розвитку процесу на найбільш небезпечній лавиноподібний стадії (при 20 - 30 % мас. кристалічної фази) кристалізація може пройти за кілька місяців (до року) і привести до повного руйнування ЛПВМ до частинок з розмірами від кількох до десятків мікрон. У процесі розробки технологій поводження з ЛПВМ комплексу «Новий безпечний конфайнмент – об'єкт Укриття» необхідно враховувати можливі особливості деградації цих матеріалів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. А.А. Ключников и др. *Объект «Укрытие» 1986 - 2006* (Чернобыль: Ин-т проблем безопасности АЭС НАН Украины, 2006) 168 с.
2. Р.В. Арутюнян и др. *Ядерное топливо в объекте «Укрытие» Чернобыльской АЭС* (Москва: Наука, 2010) 240 с.
3. С.В. Габелков, А.В. Носовский, В.Н. Щербин. Модель деградации лавообразных топливосодержащих материалов объекта «Укрытие». Проблеми безпеки атомних електростанцій і Чорнобиля 26 (2016) 75.
4. О.В. Жидков. Електронні процеси в опромінених діелектриках та властивості композицій, що містять ядерне паливо. Дис. ... д-ра фіз.-мат. наук. (Чорнобиль, 2006) 442 с.
5. Э.М. Пазухин. Лавообразные топливосодержащие массы 4-го блока Чернобыльской АЭС: физико-химические свойства, сценарий образования, влияние на окружающую среду. Дис. ... д-ра техн. наук. (Чернобыль, 1999) 293 с.
6. А.В. Жидков. Топливосодержащие материалы объекта «Укрытие» сегодня: Актуальные физические свойства и возможности прогнозирования их состояния. Проблеми Чорнобиля 7 (2001) 23.
7. С.В. Габелков и др. Природа формирования наноразмерных поровых каналов лавообразных топливосодержащих материалов объекта «Укрытие». Вопросы атомной науки и техники 96 (2015) 77.
8. Э.М. Пазухин. Лавообразные топливосодержащие массы 4-го блока Чернобыльской АЭС: топография, физико-химические свойства, сценарий образования. Радиохимия 2 (1994) 97.
9. О.В. Жидков. 25 років еволюції уявлень про паливовмісні матеріали об'єкта «Укриття»: сценарії їхнього утворення та фізичні міркування. Проблеми безпеки атомних електростанцій і Чорнобиля 16 (2011) 86.
10. С.В. Габєлков та ін. Кристалізація лавоподібних паливовмісних матеріалів НБК-ОУ. Проблеми безпеки атомних електростанцій та Чорнобиля 32 (2019) 44.
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. А.Д. Скорбун та ін. Метод обробки даних рентгенівської дифракції для багатофазних матеріалів з низьким вмістом фаз. Український фізичний журнал 64(9) (2019) 862.

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 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 unimodal 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 Al_2SiO_5 polymorphs. American Mineralogist 64 (1979) 573.
26. Н.С. Тураев, И.И. Жерин. *Химия и технология урана* (Москва: ЦНИИАтоминформ, 2005) 407 с.
27. Н.А. Торопов и др. *Диаграммы состояния силикатных систем*. Справочник. Выпуск второй. *Металл-кислородные соединения силикатных систем* (Ленинград: Наука, 1969) 372 с.
28. M. Yashima et al. Thermodynamic assessment of the zirconia-urania system. Journal of the American Ceramic Society 79(2) (1996) 521.
29. Н.А. Торопов и др. *Диаграммы состояния силикатных систем.* Справочник. Выпуск третий. *Тройные силикатные системы* (Ленинград: Наука, 1972) 448 с.
30. Н.М. Бобкова. *Физическая химия тугоплавких неметаллических силикатных материалов* (Минск: Вышейшая школа, 2007) 303 с.
31. В.З. Беленький. *Геометрико-вероятностные модели кристаллизации* (Москва: Наука, 1980) 145 с.

С. В. Габелков, И. В. Жиганюк*, В. Г. Кудлай, А. В. Носовский, П. Е. Пархомчук, С. А. Чиколовец, В. Н. Щербин

Институт проблем безопасности атомных электростанций НАН Украины, Чернобыль, Украина

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

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ КОРИЧНЕВОЙ КЕРАМИКИ ЛАВООБРАЗНЫХ ТОПЛИВОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ ОБЪЕКТА «УКРЫТИЕ» ЧАЭС

Методом рентгеновской дифракции исследован фазовый состав коричневой керамики лавообразных топливосодержащих материалов комплекса «Новый безопасный конфайнмент – объект «Укрытие». Определен тип и оценены содержания кристаллических фаз. Получены характеристики силикатной стеклофазы. Оксид урана является производным от «исходных» материалов реактора до Чернобыльской аварии, кубический и тетрагональной 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 коричневой керамики 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 керамика, кристаллизация, окисление, рентгеновский фазовый и количественный анализы, фазовый состав, 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 Chornobyl 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* (Chornobyl: ISP NPP, 2006) 168 p. (Rus)
2. R.V. Arutyunyan et al. *Nuclear Fuel in the "Shelter" Encasement of the Chornobyl 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 Chornobylya (Problems of Nuclear Power Plants' Safety and of Chornobyl) 26 (2016) 75. (Rus)
4. O.V. Zhidkov. Electronic Processes in Optimal Dynamics and Powerful Compositions: Thesis of Doctor of Physics and Mathematics Sciences (Chornobyl, 2006) 442 p. (Rus)
5. E.M. Pazuhin. Lava-like fuel-containing masses of the 4th block of the Chornobyl NPP: topography, physico-chemical properties, the formation scenario, the impact on the environment: Thesis of Doctor of Technical Sciences (Chornobyl, 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 Chornobylya (Problems of Chornobyl) 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 Chornobyl NPP Unit 4: topography, physical and chemical properties, formation scenario. Radiokhimia 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 Chornobylya (Problems of Nuclear Power Plants' Safety and of Chornobyl) 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 Chornobylya (Problems of Nuclear Power Plants' Safety and of Chornobyl) 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. Skorbun 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 Al_2SiO_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