

С. В. Габелков, А. В. Носовский, В. Н. Щербин*Институт проблем безопасности АЭС НАН Украины, ул. Кирова, 36а, Чернобыль, 07270, Украина***МОДЕЛЬ ДЕГРАДАЦИИ МИКРОСТРУКТУРЫ ЛАВООБРАЗНЫХ
ТОПЛИВОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ ОБЪЕКТА «УКРЫТИЕ»**

Предложена модель деградации лавообразных топливосодержащих материалов объекта «Укрытие», базирующаяся на эволюции их микроструктуры. Определены основные физико-химические процессы, протекающие в материалах, их последовательность и взаимосвязь. Выделены стадии деградации, определена их последовательность и оценена их продолжительность. Дан предварительный прогноз состояния и поведения лавообразных топливосодержащих материалов на ближайшую и отдаленную перспективу. Установлено, что основную опасность для человека представляют аэрозоли, сформировавшиеся на основе порошков оксидов урана, содержащих средне- и долгоживущие радионуклиды продуктов деления и активации.

Ключевые слова: лавообразные топливосодержащие материалы, модель деградации, микроструктура, физико-химические процессы, прогноз, объект «Укрытие».

Тридцать лет тому назад в результате аварии вышедшего из-под контроля ядерного реактора 4-го блока ЧАЭС сформировались лавообразные топливосодержащие материалы (ЛТСМ). Принято считать, что они являются результатом взаимодействия таблеток оксида урана (содержащих также продукты деления и активации) с циркониевой оболочкой и силикатными материалами. ЛТСМ содержат основную часть радионуклидов разрушенного ядерного реактора и поэтому определяют ядерную, радиационную и экологическую безопасность объекта «Укрытие» [1, 2].

За прошедшие десятилетия выполнено огромное количество работ по исследованию процессов, происходивших в реакторе в момент аварии и, соответственно, по формированию ЛТСМ в процессе аварии, по определению их местоположения в разрушенном реакторе, оценке их количества, по ядерной, радиационной и экологической опасности скоплений и разрушенного реактора в целом. Получены большие массивы данных по механическим, теплофизическим, электрическим, магнитным и другим свойствам ЛТСМ [1 - 11].

Изучена микроструктура ЛТСМ. Получены данные по фазовому составу, содержанию и размерам кристаллических включений, элементному составу стекломатрицы, содержанию урана во включениях и стекломатрице и параметрам открытой пористости материалов [2, 7, 8].

Накопленные знания позволили сформировать представления об ЛТСМ. Однако они не давали возможности объяснить разрушение ЛТСМ, выделить из всего многообразия происходящих в них физических и химических процессов основные, которые и определяют деградацию микроструктуры и понижение физических свойств. Ощущалась нехватка знаний о микроструктуре ЛТСМ. Не удавалось однозначно выделить тот вид (или виды) радиационных дефектов, которые оказывают основное, определяющее влияние на формирование микроструктуры материалов.

Относительно недавно [12 - 15] установлено, что поровое пространство ЛТСМ, помимо газовых пор и трещин, содержит и наноразмерные поровые каналы с диаметром в несколько десятков нанометров. Они являются результатом объединения, по крайней мере, части треков α -частиц, образовавшихся при α -распаде радионуклидов. Наноканалы обеспечили формирование открытой пористости материалов, соединив газовые поры между собой и с внешней средой. Именно наноразмерные поровые каналы определяющим образом влияют на формирование микроструктуры, а также ее эволюцию и, вследствие этого, на физико-механические свойства ЛТСМ.

Данные обо всех составляющих порового пространства ЛТСМ и понимание природы их формирования позволяют подойти к созданию модели деградации микроструктуры и физико-механических свойств ЛТСМ. Для этого необходимо выделить основные процессы, проходящие в ЛТСМ, и выяснить последовательность их протекания. Результаты такого анализа позволят определить этапы деградации ЛТСМ, выяснить их очередность, оценить их продолжительность и т.д. Модель даст возможность прогнозировать с высокой степенью надежности состояние и поведение ЛТСМ с течением времени и создаст предпосылки для выбора путей обращения с ЛТСМ в будущем на последующих этапах работ на объекте «Укрытие».

Цель работы - создание модели деградации микроструктуры ЛТСМ для прогнозирования их состояния и поведения при оценке ядерной, радиационной и экологической безопасности объекта «Укрытие» в ближайшей и отдаленной перспективе.

© С. В. Габелков, А. В. Носовский, В. Н. Щербин, 2016

Обобщение данных о микроструктуре и физико-химических свойствах ЛТСМ Основные моменты

Изложим наиболее значимые результаты, необходимые для построения модели деградации микроструктуры ЛТСМ.

Формирование ЛТСМ в процессе аварии. Несмотря на три десятилетия, прошедшие после аварии, нет единого мнения о порядке формирования ЛТСМ. Часть специалистов считает, что ядерное топливо (UO_2), находившееся в твэлах, нагрелось до температуры плавления циркония ($1850\text{ }^\circ\text{C}$) из-за интенсивного тепловыделения и малого теплосъема [8]. Циркониевая оболочка расплавилась, и началось формирование уран-циркониевой эвтектики. Взрывы, разрушившие активную зону, дали возможность этой эвтектике и топливу вступить во взаимодействие с конструкционными материалами, песком, бетоном, серпентинитовой засыпкой и т.д. Другая часть специалистов придерживается мнения, что взаимодействие началось между оболочками твэлов и силикатными материалами, а уже потом в процесс включилось ядерное топливо [9]. Также нет единого мнения об интервалах температур, при которых формировались и растекались ЛТСМ по зданию реактора.

Общепризнано, что в формировании ЛТСМ участвовали ядерное топливо (оксид урана), циркониевая оболочка твэлов и силикаты. На это однозначно указывает элементный состав: кремний попал в ЛТСМ из бетона (кварцевый песок); кальций, магний, калий, алюминий из цементного камня (бетона) и серпентинита; цирконий из оболочки твэлов; уран, продукты деления и активации из ядерного топлива.

Фазовый состав и микроструктура ЛТСМ. ЛТСМ представляют собой гетерогенный твердый раствор [2]. В стекловидной силикатной матрице находятся разнообразные включения: оксиды урана, уран-цирконий-кислородная фаза $U_xZr_yO_2$, «чернобылит» $Zr_{1-x}U_xSiO_4$ и металлические гранулы. Размеры включений чаще всего составляют 3 - 10 мкм. Матрица ЛТСМ представляет собой силикатное стекло, содержащее в своем составе калий, кальций, алюминий, магний, цирконий, железо, уран и другие элементы. Распределение элементов в стекломатрице является неравномерным. Содержание урана в стекломатрице меньше (часто в 2 - 5 раз), чем в среднем в ЛТСМ.

Продукты деления и активации распределены между кристаллическими включениями и стекломатрицей пропорционально весовому содержанию в них урана.

Сравнение состава, микроструктуры и параметров «получения» ЛТСМ с таковыми силикатных стекол указывает на то, что ЛТСМ являются «недоваренным» стеклом. В терминах технологии стекловарения ЛТСМ прошли стадию силикатообразования практически полностью. А вот стадию стеклообразования только на 50 - 70 % потому, что ЛТСМ содержат непрореагировавшие частички исходных материалов. Стадия осветления не пройдена вовсе, так как материал не освободился от пузырей [16, 17]. О гомогенизации вообще не идет речь, распределение элементов в материале является неравномерным [2, 13]. В случае, если бы во время аварии по какой-либо причине температура ЛТСМ не понижалась с течением времени, а была выдержана постоянной при $1400 - 1500\text{ }^\circ\text{C}$ в течение нескольких десятков часов, то все кристаллические включения растворились бы в силикатной матрице и мы бы получили урансодержащее многокомпонентное силикатное стекло.

Из всех видов ЛТСМ - коричневой, черной и полихромной керамик - открытую пористость имеют коричневая (3 - 13 % об.) и черная (до 8 - 20 % об.). У полихромной керамики открытой пористости нет [2, 14]. Поровое пространство коричневой и черной керамик ЛТСМ представлено такими составляющими: большие и малые газовые поры, трещины, наноразмерные поровые каналы и нанопоры [12, 14, 15].

Коричневая керамика содержит большие и малые газовые поры, близкие к сферической форме (таблица). Газовые поры сформировались при охлаждении ЛТСМ на заключительной стадии аварии 4-го блока ЧАЭС за счет уменьшения растворимости газов в силикатной стекломатрице при снижении температуры [14, 15]. Трещины занимают относительно небольшой объем (см. таблицу). Их оценочное количество составляет $\sim 10^5$ шт./см³. Среднее расстояние между ними ~ 200 мкм. Основная часть трещин сформировалась за счет увеличения объема кристаллических включений оксидов урана при их окислении. Существенно меньшая часть трещин имеет термическое происхождение за счет быстрого охлаждения поверхностных слоев ЛТСМ при их остывании [14, 15]. Объем наноразмерных поровых каналов практически равен объему трещин (см. таблицу). Их средний диаметр находится в наноразмерном диапазоне. Наноразмерные поровые каналы, несомненно, являются результатом накопления дефектов при самооблучении ЛТСМ. Они являются результатом объединения треков α -частиц, образовавшихся при α -распаде радионуклидов [14, 15].

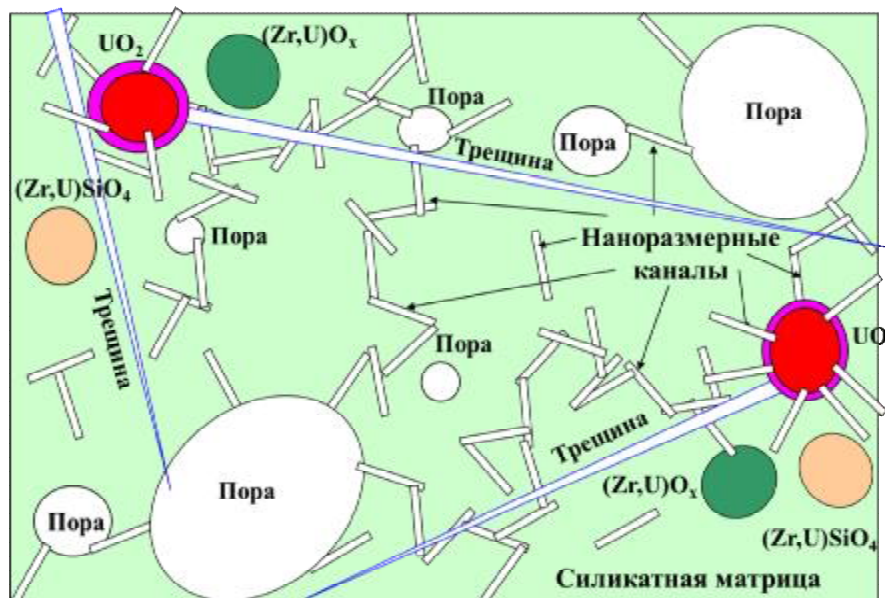
Объемы составляющих порового пространства ЛТСМ [14, 15]

Характеристика	Большие газопоры	Малые газопоры	Трещины	Наноканалы	Нанопоры
Коричневая керамика					
Объем, %	5 - 11	0,6 - 1,3	0,3 - 0,6	0,3 - 0,7	-
Диаметр, мкм	40 - 200	6 - 12	2 - 2,5*	0,04 - 0,06	-
Черная керамика					
Объем, %	-	7 - 15	0,9 - 2,0	1,1 - 1,3	0,2 - 1,3
Диаметр, мкм	-	6 - 11	2 - 2,5*	0,04 - 0,06	0,015 - 0,035

* Указана толщина, длина составляет 65 - 200 мкм [10].

Из газовых пор *черная керамика* содержит только малые поры, их содержание практически на порядок больше, чем у *коричневой керамики* (см. таблицу). Трещины имеют примерно такую же среднюю толщину и длину, как и у *коричневой керамики* [10]. Их оценочное количество составляет $\sim 4 \cdot 10^5$ шт./см³. Среднее расстояние между ними ~ 130 мкм. Содержание наноразмерных поровых каналов в 2,5 раза больше, чем у *коричневой керамики* [15]. Их диаметр такой же, как и у *коричневой керамики*. Природа формирования малых газовых пор, трещин и наноразмерных поровых каналов аналогична *коричневой керамики* [15]. *Черная керамика* содержит еще и нанопоры (см. таблицу). Формирование нанопор произошло при охлаждении ЛТСМ во время аварии и вызвано различием в коэффициентах линейного теплового расширения основной массы стеклофазы и ее областей, возможно сформировавшихся в результате ликвации силикатного расплава.

Таким образом, *коричневая керамика* имеет следующую микроструктуру. Она представляет собой материал, состоящий из стекломатрицы, в которой находятся кристаллические включения оксидов урана, уран-циркониевой фазы, чернобылита и др. Стекломатрица является «недоваренным» стеклом и имеет неравномерное распределение элементов. Материал содержит газопоры, микро- и макродефекты. Микродефектами являются наноразмерные поровые каналы. Материал пронизан наноканалами, которые соединили газопоры между собой и с внешней средой. Наноразмерные поровые каналы распределены в материале неравномерно. Их концентрация больше в местах с повышенным содержанием α -активных радионуклидов и вблизи кристаллических включений оксидов урана. Макродефектами являются трещины. Они пронизывают материал. Схематично микроструктура *коричневой керамики ЛТСМ* представлена на рисунке. Микроструктура *черной керамики* подобна *коричневой керамики*.



Микроструктура *коричневой керамики ЛТСМ* (схематичное представление).

Полихромная керамика не имеет открытой пористости. Треки α -частиц не сформировали каркас открытых поровых каналов. Объединение закрытых газовых пор между собой и с внешней средой не произошло. Это обусловлено значительно большей неравномерностью распределения α -активных

радионуклидов в полихромной керамике, чем в коричневой и черной, что подтверждается наличием полос различного цвета на шлифах этой керамики [18]. Трещины имеются только на поверхности материала.

Физико-механические свойства. По состоянию на ноябрь 2015 г. пределы прочности на сжатие образцов коричневой и черной керамик ЛТСМ составили 105 ± 56 и 35 ± 15 МПа соответственно. В 2011 г. прочность на сжатие образцов этих видов керамики находилась в интервале значений 40 - 70 МПа [10]. Учитывая точность измерений, прочность практически не изменилась за последние 4 года. Но эти значения в 4 - 5 раз меньше, чем значения прочности ЛТСМ, полученные в 2004 г. Также за период 2004 - 2011 гг. отмечается существенное понижение значений модуля Юнга и микротвердости [10].

Окисление включений оксидов урана. Известно [19, 20], что диоксид урана UO_2 на воздухе поглощает кислород, при нагревании на воздухе до $170^\circ C$ переходит в U_3O_7 , а при $400^\circ C$ – в U_3O_8 . Этот оксид при прокаливании при температурах $450 - 600^\circ C$ в атмосфере кислорода способен окислится до UO_3 , но процесс протекает очень медленно. Оксиды урана имеют различные типы кристаллических решеток. Плотность оксида UO_2 равна $10,95 \text{ г/см}^3$, оксида U_3O_8 - $8,39 \text{ г/см}^3$. Оксид урана UO_3 имеет шесть аллотропных модификаций в зависимости от условий получения с плотностью от $6,8$ до $8,54 \text{ г/см}^3$. Окисление облученного топлива реактора РБМК до оксида U_3O_8 полностью проходит при температуре $350^\circ C$ [21] в течение 250 ч - это несколько медленнее, чем необлученного. В 2004 г. проводили термообработку и ЛТСМ [22]. Медленный изотермический отжиг при $500^\circ C$ в течение 54 ч (7 циклов) привел к необратимому увеличению объема коричневой керамики ЛТСМ более чем на 0,5 % и деградации механических характеристик с последующим ее разрушением на мелкие фрагменты. Это свидетельствовало об окислении оксидов урана во включениях. Термообработка нескольких образцов коричневой керамики при таких же условиях в 2014 - 2015 гг. уже не приводила к увеличению объема образца и к его разрушению. Этот факт доказывает, что окисление оксидов урана во включениях к этому времени уже прекратилось.

Радиационные дефекты в ЛТСМ. По данным расчетно-теоретических оценок [11] среди радиационных повреждений в ЛТСМ, вызванных всеми возможными в условиях объекта «Укрытие» излучениями (α -, β -частицами, γ -квантами, нейтронами и т.д.), основной вклад в формирование дефектов микроструктуры вносят повреждения за счет α -частиц и тяжелых ядер отдачи. Принято считать, что 90 % всех радиационных дефектов обеспечиваются за счет тяжелых ядер отдачи. Однако [15] только открытые наноразмерные поровые каналы, среди всех составляющих порового пространства, являются дефектами микроструктуры, обусловленными самооблучением ЛТСМ. Они сформировались в результате объединения, по крайней мере, части имеющихся в материале треков α -частиц.

Вода и поровое пространство ЛТСМ. Наши эксперименты показали, что погружение ЛТСМ в сосуд с водой на 7 сут приводит к проникновению воды в поровое пространство ЛТСМ. При этом газовые поры и трещины заполняются водой, а наноразмерные поровые каналы – нет. Заполнение газовых пор происходит по трещинам, а не по наноразмерным каналам [23].

Эксперименты по многократному (7 раз) охлаждению ($-10^\circ C$) и нагреванию ($+5^\circ C$) образцов ЛТСМ, предварительно принудительно заполненных водой, показали, что отмечается увеличение толщин и объема имеющихся в материале трещин. Объем газовых пор и наноканалов не изменяется. После каждого цикла от образца отделяются фрагменты материала размером до 0,1 - 0,3 мм [23]. Также установлено, что ЛТСМ не поглощают пары воды из влажного воздуха при комнатной температуре [23].

Физико-химические процессы, предопределяющие микроструктуру ЛТСМ

Среди большого количества физических и химических процессов, проходивших ранее и проходящих в настоящее время в ЛТСМ, выделим те из них, которые определяющим образом влияют на формирование микроструктуры ЛТСМ:

формирование открытых поровых каналов в ЛТСМ за счет объединения, по крайней мере, части треков α -частиц, образовавшихся при α -распадах радионуклидов;

проникновение кислорода воздуха в ЛТСМ к включениям оксидов урана по открытым наноразмерным поровым каналам;

окисление кислородом воздуха оксида урана UO_2 во включениях. UO_2 переходит в U_3O_8 или даже в UO_3 ;

формирование трещин в ЛТСМ за счет увеличения объема включений оксидов урана;

проникновение воды в ЛТСМ по трещинам к включениям оксидов урана;

разрушение ЛТСМ при колебаниях температуры за счет изменения агрегатного состояния воды, находящейся в газовых порах и трещинах;

взаимодействие воды и растворенных в ней солей и газов с высшими оксидами урана и продуктами активации, образование гидратов и растворимых соединений урана и трансураниевых элементов.

Особенности деградации приповерхностного слоя и внутреннего объема ЛТСМ

При рассмотрении деградации ЛТСМ следует разделить ЛТСМ на две принципиально отличающиеся части. При запроектной аварии при остывании расплава ЛТСМ различные его части имели различные скорости снижения температуры. Поэтому по наличию макродефектов структуры термического происхождения материал ЛТСМ условно следует разделить на две части: приповерхностный слой и внутренний объем материала.

В приповерхностном слое в результате более быстрого охлаждения (десять минут - часы) возникли термические напряжения, которые привели к формированию термических трещин. Именно они определяют деградацию ЛТСМ. По этим трещинам кислород воздуха проникал в ЛТСМ, и так как часть трещин проходит через включения, воздух поступал к включениям оксидов урана, что приводило к его окислению. Процесс окисления проходит в течение нескольких лет. В результате UO_2 переходит в U_3O_8 или даже в UO_3 . Это сопровождалось увеличением объема включений оксида урана, увеличивалась длина существующих трещин и формировались новые трещины в стекломатрице, что приводило к разрушению поверхностного слоя материала ЛТСМ. По мере продвижения трещин вглубь материала, деградировал следующий его слой.

Внутренний объем материала остывал значительно медленнее (сутки) и поэтому практически не содержит термических трещин. За счет самооблучения в ЛТСМ накапливаются дефекты.

Последовательность и взаимосвязь физико-химических процессов, предопределяющих эволюцию микроструктуры и деградацию внутреннего объема ЛТСМ

Рассмотрим эволюцию микроструктуры внутреннего объема ЛТСМ с течением времени и определим последовательность и взаимосвязь физико-химических процессов, проходивших в ЛТСМ.

В первые месяцы после Чернобыльской аварии ЛТСМ представляли собой композиционный материал. В силикатной стекломатрице находились кристаллические включения оксидов урана, уранциркониевой фазы, чернобылита и др., которые сформировались в результате разрушения таблеток ядерного топлива, взаимодействия оксида урана с цирконием, взаимодействия силикатного расплава с оксидом урана и цирконием соответственно. В материале имелись закрытые округлые поры, сформировавшиеся за счет уменьшения растворимости газов в силикатном расплаве при охлаждении.

В последующие годы в ЛТСМ происходило накопление треков от α -частиц за счет α -распада. С течением времени их становилось все больше. Через 10 - 12 лет, возможно, после превышения некоторой пороговой концентрации α -треков, по крайней мере, часть из них соединились и образовали каркас открытых поровых наноразмерных каналов.

В результате воздух получил возможность проникать во внутрь ЛТСМ по наноканалам до включений оксидов урана. При температурах окружающей среды в течение нескольких лет происходило окисление оксида урана UO_2 до U_3O_8 и, возможно, до UO_3 . Увеличение объема кристаллических включений оксидов урана за счет изменения их фазового состава привело к формированию трещин в материале, еще одной составляющей порового пространства ЛТСМ. Механические свойства ЛТСМ существенно понизились.

Вода объекта «Укрытие» получила возможность проникать по трещинам во внутрь ЛТСМ, заполнять газовые поры и химически взаимодействовать с оксидами урана, находящимися во включениях. Во-первых, это приводило к формированию различных гидроксидов и карбонатов, и в итоге к вымыванию урана, продуктов деления и активации из ЛТСМ. Во-вторых, за счет увеличения объема воды при замерзании в трещинах и газовых порах трещинами из ЛТСМ высекались частицы материала со средними размерами 100 - 200 мкм (в диапазоне 50 - 500 мкм) и при разрушении ЛТСМ частицы оксидов урана из кристаллических включений попадали в окружающую среду.

Стадии деградации ЛТСМ и их продолжительность

Выделим стадии эволюции микроструктуры и деградации внутреннего объема ЛТСМ, определим их последовательность и оценим их продолжительность.

1. Формирование открытой пористости, являющейся результатом объединения закрытых сферических пор вновь сформировавшимися наноразмерными поровыми каналами, которые в свою очередь являются результатом объединения накопившихся в материале трещок α -частиц. Продолжительность стадии до 10 - 12 лет.

2. Окисление оксида урана во включениях ЛТСМ за счет проникновения воздуха по открытым наноразмерным поровым каналам. Продолжительность стадии до 6 - 12 лет.

3. Формирование трещин в ЛТСМ за счет увеличения объема включений оксидов урана при их окислении. Продолжительность стадии несколько лет.

4. Проникновение воды в ЛТСМ по трещинам. Взаимодействие ее с включениями оксидов урана. Выход в окружающую среду солей урана из включений. Разрушение части ЛТСМ за счет многократного замерзания и оттаивания воды в порах и трещинах. Выход частиц оксидов урана в окружающую среду. Продолжительность стадии несколько десятилетий.

Стадии эволюции микроструктуры могут частично накладываться друг на друга.

Коричневая и черная керамики в данный момент времени находятся на стадии 4. На это однозначно указывает тот факт, что прочность коричневой и черной керамики за период 2011 - 2015 гг. практически не изменилась. Следовательно, длина трещин в материале осталась прежней. А это в свою очередь свидетельствует о прекращении изменений объемов включений оксидов урана и, соответственно, о прекращении их окисления.

При завершении сооружения конфайнмента проникновение воды в виде атмосферных осадков в объект «Укрытие» будет прекращено и стадия 4 деградации будет существенно замедлена.

Отсутствие в наше время открытой пористости у полихромной керамики однозначно свидетельствует об отсутствии открытых наноразмерных поровых каналов. Это указывает на то, что стадия 1 ее деградации не завершилась.

Прогноз поведения ЛТСМ

С течением времени, при механическом нагружении и/или воздействии окружающей среды, ЛТСМ могут разрушиться до порошка с частицами двух типов, отличающимися как по фазовому составу, так и по размерам:

1) частицы ЛТСМ со средними размерами 100 - 200 мкм (с разбросом размеров от 50 до 500 мкм), содержащие продукты деления и активации как в стекловидной матрице, так и в кристаллических включениях;

2) агрегаты частиц оксидов урана размерами от 5 до 15 мкм.

Следует отметить, что в результате разрушения ЛТСМ наиболее опасными являются частицы оксидов урана. Это обусловлено тем, что в процессе окисления UO_2 до U_3O_8 и UO_3 дважды происходит перестройка кристаллической решетки, которая приводит к разрушению зерен оксидов урана до частиц с размерами в нанодиапазоне (20 - 100 нм) и выходу из зерен существенной части газообразных и летучих продуктов деления. Известно [24], что практика обращения с отработавшим топливом в США, СССР, ФРГ и Японии показала, что при объемном окислении из него выделилось 99,5 % трития, 40 - 70 % криптона, 25 - 40 % йода и 90 % рутения в форме оксида.

В последующем нанопорошки оксидов урана в условиях окружающей среды (туман, дождь, снег и т.д.) в течение нескольких суток или недель неизбежно объединяются в агрегаты диаметром 5 - 15 мкм. Однако возможно присутствие небольшой части материала в виде агрегатов относительно малых размеров (50 - 300 нм). При определенных условиях (движение воздушных масс, обрушение конструкций и/или выполнение работ по извлечению ЛТСМ из объекта и т.д.) порошки оксидов урана неизбежно будут формировать аэрозоли, представляющие большую опасность для человека.

Предложенная модель позволяет сделать прогноз поведения ЛТСМ в будущем. Объем наноканалов будет увеличиваться. Формирование трещин за счет окисления оксидов урана прекратится, а за счет изменения агрегатного состояния воды в порах будет продолжаться. ЛТСМ будут представлять собой материал, пронизанный трещинами толщиной 2 - 3 мкм и длиной до 100 - 200 мкм. С течением времени при воздействии окружающей среды и/или при механическом нагружении в результате их перемещения некоторая часть ЛТСМ будет разрушаться на частицы со средними размерами 100 - 200 мкм, выколотые из ЛТСМ несколькими трещинами, и малые агрегаты частиц оксидов урана с размерами 5 - 15 мкм. Последние будут представлять собой легко разрушающиеся агрегаты из наноразмерных (5 - 50 нм) частиц оксидов урана. Доля разрушившихся ЛТСМ будет возрастать с увеличением количества циклов замерзания-оттаивания воды в трещинах и газовых порах и с повы-

пением интенсивности и продолжительности механических нагрузок на ЛТСМ при их извлечении из объекта «Укрытие» и последующем обращении.

Выводы

1. В настоящее время ЛТСМ представляют собой «недоваренное» стекло. В стеклообразной силикатной матрице имеются следующие составляющие микроструктуры:

кристаллические включения оксидов урана (3 - 10 мкм), уран-цирконий-кислородной фазы $U_xZr_yO_2$, металлических гранул и др., включения могут образовывать скопления;

газовые поры по форме, близкой к сферической, и размерами от нескольких микрон до десятков сантиметров;

наноразмерные поровые каналы диаметром не более 40 - 60 нм, являющиеся результатом объединения треков α -частиц, образовавшихся при α -распаде радионуклидов; наноканалы соединили между собой и с внешней средой газové поры;

трещины (толщиной 2 - 3 мкм и длиной до 65 - 200 мкм), сформировавшиеся за счет увеличения объема включений оксидов урана при их окислении;

нанопоры (только у черной керамики) размерами 15 - 35 нм, сформировавшиеся при охлаждении ЛТСМ во время аварии за счет различия в коэффициентах линейного теплового расширения основной массы стекломатрицы и ее областей, образовавшихся в результате ликвации силикатного расплава.

2. Предложена модель деградации микроструктуры ЛТСМ объекта «Укрытие». Выделены физико-химические процессы, определяющие эволюцию микроструктуры ЛТСМ. Определены стадии деградации и их продолжительность: формирование открытой пористости за счет образования каркаса открытых поровых наноразмерных каналов (10 - 12 лет); окисление оксидов урана во включениях за счет проникновения воздуха (6 - 12 лет); формирование трещин (несколько лет); взаимодействие оксидов урана с водой и разрушение части ЛТСМ за счет многократного изменения агрегатного состояния воды в газовых порах и трещинах (от нескольких лет до десятилетий).

3. В ближайшие 5 - 10 лет деградация коричневой и черной керамики ЛТСМ будет определяться процессами проникновения воды в газové поры и трещины и изменениями ее агрегатного состояния. В полихромной керамике завершится процесс формирования наноразмерных поровых каналов. Доля разрушившихся коричневой и черной керамики ЛТСМ будет возрастать. Продукт разрушения будет представлять собой совокупность частиц ЛТСМ размерами 50 - 500 мкм и агрегатов оксидов урана размерами 5 - 15 мкм с возможностью разрушения последних до наноразмерного порошка с размерами частиц 5 - 50 нм. При движении воздушных масс, обрушении конструкций и/или выполнении работ по извлечению ЛТСМ из объекта и других воздействиях порошки оксидов урана неизбежно будут формировать аэрозоли, которые и представляют основную опасность для человека.

4. При завершении сооружения конфинмента не один из процессов, проходящих в ЛТСМ и определяющих их деградацию в настоящее время, не прекратится. Интенсивность протекания некоторых из них уменьшится, например группы процессов, обусловленных наличием воды в объекте. Процесс формирования открытых наноразмерных поровых каналов будет продолжаться независимо от состояния конфинмента. Как результат – объем наноканалов будет увеличиваться. Более того, через 10 - 15 лет основным вполне может стать процесс кристаллизации стекломатрицы с разрушением ЛТСМ до частиц размерами 20 - 100 мкм. Это неизбежно приведет к выходу из ЛТСМ практически всех имеющихся включений оксидов урана и увеличению в десятки раз (до 50 т) содержания наноразмерных и субмикронных порошков оксидов урана в объекте «Укрытие».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ключников А.А., Краснов В.А., Рудько В.М., Щербин В.Н. Объект «Укрытие»: 1986 – 2006. - Чернобыль: ИПБ АЭС НАН Украины, 2006. – 167 с.
2. Арутюнян Р.В., Большов Л.А., Боровой А.А., Велихов Е.П. Ядерное топливо в объекте «Укрытие» Чернобыльской АЭС. – М.: Наука, 2010. – 240 с.
3. Боровой А.А., Велихов Е.П. К 25-летию аварии на Чернобыльской АЭС. – М.: НИЦ «Курчатовский институт», 2011. – 132 с.
4. Жидков О.В. Електронні процеси в опромінених діелектриках та властивості композицій, що містять ядерне паливо: дис. ... д-ра фіз.-мат. наук / Ін-т проблем безпеки АЕС НАН України. – Чорнобиль, 2006. – 442 с.

5. *Пазухин Э.М.* Лавообразные топливосодержащие массы 4-го блока Чернобыльской АЭС: топография, физико-химические свойства, сценарий образования, влияние на окружающую среду: дис. ... д-ра техн. наук / Ин-т проблем безопасности АЭС НАН Украины. – Чернобыль, 1999. – 203 с.
6. *Жидков А.В.* Топливосодержащие материалы объекта «Укрытие» сегодня: Актуальные физические свойства и возможности прогнозирования их состояния // Проблемы безпеки атомних електростанцій і Чорнобиля. – 2001. – Вип. 7. – С. 23 - 40.
7. *Изучение* физико-химических свойств ядерно-опасных делящихся материалов объекта "Укрытие", влияющих на степень ядерной, радиационной и радиозоологической безопасности объекта «Укрытие»: (Отчет о НИР) / ИПБ АЭС; Руководитель В. И. Краснов. – № ГР 0101U002568; Инв. № 3970. – Чернобыль, 2007.
8. *Пазухин Э.М.* Лавообразные топливосодержащие массы 4-го блока Чернобыльской АЭС: топография, физико-химические свойства, сценарий образования // Радиохимия. – 1994. – Вып. 2. – С. 97 - 142.
9. *Жидков О.В.* 25 років еволюції уявлень про паливовмісні матеріали об'єкта «Укриття»: сценарій їхнього утворення та фізичні міркування // Проблемы безпеки атомних електростанцій і Чорнобиля. – 2011. – Вип. 16. – С. 86 - 100.
10. *Вивчення* фізичних механізмів дії внутрішніх і структурних чинників, відповідальних за процеси деградації паливовмісних матеріалів об'єкта «Укриття» в період його переведення в екологічно безпечну систему: (Звіт про НДР) / ИПБ АЕС НАН України; Керівник С. В. Габелков; Инв. № 4007. – Чернобыль, 2012. – 56 с.
11. *Радиационные* повреждения в лавообразных топливосодержащих материалах объекта «Укрытие» / В. Г. Барьяхтар, В. В. Гончар, А. В. Жидков, А. А. Ключников. - Чернобыль, 1998 - 17 с. - (Препр. / НАН Украины. МНТЦ «Укрытие»; 98-12).
12. *Габелков С.В., Ключников А.А., Олейник Е.Е. и др.* Наноразмерные поровые каналы в лавообразных топливосодержащих массах объекта «Укрытие» // Тез. докл. 4-й Междунар. конф. «HighMatTech», 7 - 11 октября 2013 г., г. Киев, Украина. – С. 197.
13. *Габелков С.В., Ключников А.А., Олейник Е.Е. и др.* Неоднородность структуры лавообразных топливосодержащих масс объекта «Укрытие» // Тез. докл. 9-й Междунар. конф. «Ядерная и радиационная физика», 24 - 27 сентября 2013 г., г. Алматы, Казахстан. – С. 63 - 64.
14. *Габелков С.В., Ключников А.А., Олейник Е.Е. и др.* Наноразмерные поровые каналы как составляющая порового пространства лавообразных топливосодержащих материалов объекта «Укрытие» // Проблемы безпеки атомних електростанцій і Чорнобиля. – 2014. – Вип. 22. – С. 70 - 75.
15. *Габелков С.В., Ключников А.А., Пархомчук П.Е., Чемерский Г.Ф.* Природа формирования наноразмерных поровых каналов лавообразных топливосодержащих материалов объекта «Укрытие» // Вопросы атомной науки и техники. – 2015. – № 2(96). Сер. ФРП и РМ (105). – С. 77 - 83.
16. *Кузьмина О.В.* Химическая технология стекла и ситаллов: учеб. пособие. – Томск: Изд-во Томск. политехн. ун-та, 2012. – 184 с.
17. *Справочник* по производству стекла, т. 2 / Под ред. И. И. Китайгородского. – М.: Гос. изд-во лит. по строительству, 1963.
18. *Жидков О.В.* Типовий зразок поліхромних ЛПВМ, де можна бачити бокову поверхню «сталактита» та його збільшений фрагмент // Проблемы безпеки атомних електростанцій і Чорнобиля. – 2011. – Вип. 16. – С. 2.
19. *Маслов А.А.* Технология урана и плутония: учеб. пособие /А. А. Маслов, Г. В. Каляцкая, Г. Н. Амелина и др. – Томск: Изд-во Томск. политехн. ун-та, 2007. – 97 с.
20. *Тураев Н.С., Жерин И.И.* Химия и технология урана: учеб. пособие для вузов. – М. ЦНИИ Атоминформ, 2005. – 407 с.
21. *Данилевич А.Г., Чемерский Г.Ф.* Окисление облученного ядерного топлива РБМК в воздушной среде // Проблемы безпеки атомних електростанцій і Чорнобиля. – 2004. – Вип. 1. – С. 136 - 142.
22. *Исследование* теплофизических характеристик лавообразных топливосодержащих материалов (Отчет о НИР) / МНТЦ «Укрытие» НАН Украины; Руководитель работ А. В. Жидков; Инв. № 3529. – Чернобыль, 1995. – 38 с.
23. *Габелков С.В., Ключников А.А., Пархомчук П.Е. и др.* Вода и поровое пространство лавообразных топливосодержащих материалов объекта «Укрытие» // Тези XII Міжнар. конф. «Фізичні явища в твердих тілах, 1 - 4 грудня 2015 р., м. Харків. – Харків: ХНУ ім. В. Н. Каразіна, – С. 51 - 52.
24. *Землянухин В.И., Ильенко Е.И., Кондратьев А.Н. и др.* Радиохимическая переработка ядерного топлива АЭС. – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 280 с.

С. В. Габелков, А. В. Носовський, В. М. Щербін

Інститут проблем безпеки АЕС НАН України, вул. Кірова, 3ба, Чорнобиль, 07270, Україна

МОДЕЛЬ ДЕГРАДАЦІЇ МІКРОСТРУКТУРИ ЛАВОПОДІБНИХ ПАЛИВОВІСНИХ МАТЕРІАЛІВ ОБ'ЄКТА «УКРИТТЯ»

Запропоновано модель деградації лавоподібних паливовмісних матеріалів об'єкта «Укриття», яка базується на еволюції їхньої мікроструктури. Визначено основні фізико-хімічні процеси, що проходять у матеріа-

лах, їхню послідовність і взаємозв'язок. Виділено стадії деградації, визначено їхню послідовність та оцінено їхню тривалість. Наведено попередній прогноз стану та поведінки лавоподібних паливовмісних матеріалів на найближчу та віддалену перспективу. Установлено, що основну небезпеку для людини представляють аерозолі, що сформувалися на основі порошків оксидів урану, які містять середньо- та довгоживучі радіонукліди продуктів поділу та активації.

Ключові слова: лавоподібні паливовмісні матеріали, модель деградації, мікроструктура, фізико-хімічні процеси, прогноз, об'єкт «Укриття».

S. V. Gabelkov, A. V. Nosovsky, V. M. Shcherbin

Institute of Safety Problems of Nuclear Power Plants NAS of Ukraine, Kirov str., 36a, Chornobyl, 07270, Ukraine

DEGRADATION MODEL FOR MICROSTRUCTURE OF LAVA-LIKE FUEL CONTAINING MATERIALS OF "UKRYTTYA" OBJECT

Research paper contains a degradation model of the lava-like fuel containing materials from the "Ukryttya" Object, based on evolution of their microstructure. The main physical and chemical processes occurring into the materials, their sequence and interrelation were identified. There were obtained degradation stages, determined their sequence and estimated their duration. Also the preliminary forecast of the state and behavior of lava-like fuel-containing materials for near-term and long-term outlook was given. The main danger for human expose aerosols formed on the basis of uranium oxide powders, containing medium- and long-lived radionuclides of fission and activation products.

Keywords: lava-like fuel-containing materials, model, degradation, phase content, microstructure, pore space, physical and chemical processes, forecast, "Ukryttya" Object.

REFERENCES

1. *Kliuchnykov A.A., Krasnov V.A., Rud'ko V.M., Shcherbin V.N.* Object «Ukryttie»: 1986 - 2006. – Chornobyl: IPB AES, 2006. – 167 p. (Rus)
2. *Arutyunyan R.V., Bolshov L.A., Borovoy A.A., Velikhov E.P.* Nuclear fuel into «Shelter» object of Chornobyl' atomic power station. – Moskva: Nauka, 2010. – 240 p. (Rus)
3. *Borovoy A.A., Velikhov E.P.* 25th anniversary of the accident at the Chernobyl nuclear power plant. Works of 'Kurchatov Institute' to eliminate the consequences of the accident. - Moskva: NIS 'Kurchatov Institute'. – 2011. – 132 p. (Rus)
4. *Zhidkov A.V.* Electronic processes in irradiated dielectrics and properties of compositions containing nuclear fuel: Dis. doc. phis-math. sciences: 01.04.07 / NAS of Ukraine. Institute of safety of nuclear power plants. – Chornobyl, 2006. – 442 p. (Rus)
5. *Pazuhyn E.M.* Lava-like fuel-containing mass 4 of the Chernobyl NPP: topography, physic and chemical properties, the formative scenario, the impact on the environment: Dis. doc. tex. sciences. – Chornobyl, 1999. – 203 p. (Rus)
6. *Zhidkov A.V.* Fuel containing materials "Ukryttya" object today: Actual physical properties and the ability to project their status // *Problemy bezheky atomnyh elektrostantsiy i Chornobylya (Problems of nuclear power plants and of Chornobyl)*. – 2001. – Iss. 7 – P. 23 - 40. (Rus)
7. *Study of physicochemical properties of fuel-containing materials of «Ukryttya» object, which influence on degree nuclear, radiative and radio-ecological safety of «Ukryttya» object: (Report o NIR) IPB AES; Research manager. V. I. Krasnov. – № GR 0101U002568; Inv. № 3970. – Chornobyl, 2007. (Rus)*
8. *Pazuxin E.M.* Lava-like fuel-containing mass of 4th block of Chernobyl NPP: topography, physicochemical properties, generation script // *Radiokhimiya*. – 1994. – Iss. 2. – P. 97. – 142. (Rus)
9. *Zhidkov A.V.* '25 Evolution of ideas about fuel-containing materials of "Shelter": Use their formation and physical considerations // *Problemy bezheky atomnyh elektrostabsiy I Chornobylya (Problems of nuclear power plants and of Chornobyl)*. – 2011. – Iss. 16. – P. 86 - 100. (Ukr)
10. *The study of the physical mechanisms of internal and structural factors responsible for degradation processes FCM "Ukryttya" during its transfer into an ecologically safe system: (Report NIR) / ISP NPP NAS; S. V. Gabelkov; № 4007. – Chornobyl, 2012. – 56 p. (Ukr)*
11. *Radiation damage to the lava-like fuel-containing materials of the "Ukryttya" / V. G. Baryahtar, V. V. Gonchar, A. V. Zhidkov, A. A. Kliuchnykov. – 1998. - 17 p. - (Preprint / NAS of Ukraine. MNTS "Shelter"; 98-12). (Rus)*
12. *Gabelkov S. V., Kliuchnykov A. A., Oleynik E. E. et al.* The nano-sized pore channels in the lava-like fuel-containing masses of the "Ukryttya" // *Proc. 4-th Int. Conf. «HighMatTech», 7 - 11 October, 2013, Kiev, Ukraine. – P. 197. (Rus)*
13. *Gabelkov S.V., Kliuchnykov A.A, Oleynik E.E. et al.* Heterogeneity of lava-like fuel-containing mass of object "Ukryttya", *Proc. 9-th Int. Conf. "Nuclear and Radiation Physics", 24 - 27 September 2013, Almaty, Kazakhstan. – P. 63 - 64. (Rus)*
14. *Gabelkov S.V., Kliuchnykov A.A., Oleynik E.E. et al.* Nanosized pore channels as a component of pore space of lava-like fuel-containing materials of «Ukryttya» object // *Problemy bezheky atomnyh elektrostantsiy i Chornobylya (Problems of nuclear power plants and of Chornobyl)*. – 2014. –Vol. 22. – P. 70 - 75. (Rus)

15. *Gabelkov S.V., Kliuchnykov A.A., Parkhomchuk P.E., Chemersky G.F.* The nature of the formation of nano-sized pore channels of lava-like fuel containing materials "Ukryttya" // Problems of atomic science and technology. – 2015. – № 2 (96). Ser. FRP and RM (105). – P. 77 - 83. (Rus)
16. *Kuzmina O.V.* Chemical glass technology and glass-ceramics: a tutorial. – Tomsk: Publishing House of Tomsk Polytechnic University, 2012. – 184 p. (Rus)
17. *Handbook for the production of glass. Vol. 2 / Ed. by I. I. Kitaygorodsky.* – Gos. Iz-vo literatury on stroitelstvu. – Moskva, 1963.
18. *Zhidkov O.V.* A typical example of polychrome LTSM where you can see the side surface "stalactites" and its enlarged fragment // Problemy bezheky atomnyh elektrostantsiy i Chornobylya (Problems of nuclear power plants and of Chornobyly). – 2011. – Vol. 16. – P. 2. (Ukr)
19. *Maslov A.A.* Technology uranium and plutonyya: a tutorial / A. A. Maslov, A. V. Kalyatskaya, G. N. Amelina et al. – Tomsk: Publishing House of Tomsk Polytechnic University, 2007. – 97 p. (Rus)
20. *Turaev N.S., Zheryn I.I.* Chemistry and Technology of uranium: tutorial for universities. – Moskva: CRNII Atominform, 2005. – 407p. (Rus)
21. *Danylevych A.G., Chemersky G.F.* Oxidation of irradiated nuclear fuel RBMK in air // Problemy bezheky atomnyh elektrostantsiy i Chornobylya (Problems of nuclear power plants and of Chonobyly). – 2004. – Vol. 1. – P. 136 - 142. (Rus)
22. *The study of thermal characteristics lava-like fuel containing materials (Research report) / MNTS "Ukryttya" NAS Ukrain; Head of works A. V. Zhidkov; № 3529.* – Chernobyl, 1995. – 38 p. (Rus)
23. *Gabelkov S.V., Kliuchnykov A.A., Parkhomchuk P.E. et al.* Water and pore space of lava-like fuel containing materials of object "Shelter" // Thesis XII Conf. "Physical phenomena in solids, 1 - 4 December 2015, Kharkov. – Kharkov National University. – P. 51 - 52. (Rus)
24. *Zemlyanuhyn V.I., Ylenko E.I., Kondratiev A.N. et al.* Reprocessing of nuclear fuel nuclear power plants. – Moskva: Energoatomizdat, 1989. – 280 p. (Rus)

Надійшла 05.05.2016
Received 05.05.2016