

С.В. ГАБЕЛКОВ, І.В. ЖИГАНЮК

Інститут проблем безпеки атомних електростанцій НАН України
(Вул. Кірова, 36-а, Чорнобиль 07270; e-mail: i.zhyganiuk@ispnpp.kiev.ua)

ОНОВЛЕНА МОДЕЛЬ ЕВОЛЮЦІЇ МІКРОСТРУКТУРИ ЛАВОПОДІБНИХ ПАЛИВОВМІСНИХ МАТЕРІАЛІВ 4-го БЛОКА ЧАЕС. КОРИЧНЕВА КЕРАМІКА

УДК 539.2

Модель еволюції мікроструктури лавоподібних паливовмісних матеріалів (ЛПВМ) 4-го блока Чорнобильської АЕС оновлено на прикладі коричневої кераміки. Підтверджено, що поведінка ЛПВМ визначається не одним або декількома фізичними і хімічними процесами, а їх взаємозв'язком і взаємовпливом. Фізичні та хімічні процеси, що протікають в ЛПВМ, доповнено ще двома новими. Уточнено вплив на поведінку ЛПВМ ще одного раніше відомого процесу. Додано нові стадії еволюції мікроструктури. Уточнено тривалості відомих і визначено тривалості нових стадій. Представлено прогноз стану та поведінки ЛПВМ. У найближчій перспективі руйнування ЛПВМ не буде, у віддаленій – вони повністю зруйнуються. Оцінено терміни руйнування ЛПВМ, розміри частинок, на які зруйнується склофаза. Всі включення оксидів урану потраплять за межі ЛПВМ. Зерна оксиду урану зруйнуються до кількох мікрон, а частина з них, можливо, і до субмікронного рівня. До 50 т мікронних порошків оксидів урану неминуче будуть брати участь у формуванні аерозолів, які й представлятимуть основну небезпеку для людини. Запропоновано деякі методичні та технологічні підходи до створення методів твердофазного кондиціонування ЛПВМ.

Ключові слова: лавоподібні паливовмісні матеріали, модель еволюції, мікроструктура, фізичні та хімічні процеси, прогноз, методичні та технологічні підходи, Новий безпечний конфайнмент, окислення, радіаційно-стимульоване фазоутворення, кристалізація.

1. Вступ

З моменту аварії 26 квітня 1986 року і до сьогоднішнього дня лавоподібні паливовмісні матеріали (ЛПВМ) визначають ядерну, радіаційну та екологічну безпеку зруйнованого 4-го блока Чорнобильської АЕС. ЛПВМ сформувалися під час аварії ядерного реактора, який вийшов з-під контролю. У перше десятиліття фахівці визначили та вивчили фазовий склад цих матеріалів, з'ясували умови й "вихідні" компоненти формування всіх кристалічних і склоподібних (аморфних) фаз, визначили фізичні та хімічні процеси, які проходили при цьому, їх послідовність і запропонували сценарій утво-

рення ЛПВМ. Прийнято вважати, що ЛПВМ є результатом взаємодії оксиду урану таблеток ядерного палива (що містять також продукти поділу і активації) з цирконієвим сплавом оболонки твелів і силікатами, що входять до складу конструкційних матеріалів реактора (серпентинітової засипки, піску, бетону і т.д.) [1–11].

Частина фахівців вважає, що в перший день аварії цирконієвий сплав оболонки твелів зсередини розплавився і почав розчиняти в собі оксид урану паливних таблеток з утворенням цирконій-уран-кисневого розплаву [1–5, 7–10]. Це сталося через інтенсивне тепловиділення та мале знімання тепла в твелах при введенні позитивної реактивності. Вибух зруйнував активну зону. Це дозволило фазам,

© С.В. ГАБЕЛКОВ, І.В. ЖИГАНЮК, 2021

ISSN 0372-400X. Укр. фіз. журн. 2021. Т. 66, № 4

які містять уран, вступити у взаємодію з конструкційними матеріалами [1, 2, 5–8, 10, 11]. При цьому сформувалася потрібна система $UO_2-SiO_2-ZrO_2$. У процесі утворення лави при взаємодії опроміненого палива з конструкційними матеріалами до складу ЛПВМ крім урану та цирконію, кремнію та кисню увійшла значна кількість інших елементів. Частина фахівців [12] дотримується думки, що взаємодія почалася між цирконієвим сплавом оболонки твелів і силікатними матеріалами, а вже потім у процес включився оксид урану ядерного палива.

Після аварії в ЛПВМ раніше проходили та проходять зараз велика кількість фізичних і хімічних процесів, серед яких є і ті, що визначальним чином впливають на їхні фізичні властивості та мікроструктуру. Ці процеси необхідно було виявити та на їх основі спробувати прогнозувати поведінку цих матеріалів на найближчу і віддалену перспективу. Однак у 2001 році (через 15 років після аварії) фахівці констатували [13, 14], що рівень розуміння всієї сукупності складних фізичних та хімічних процесів, що відбуваються в ЛПВМ, був явно недостатній для створення науково обґрунтованого прогнозу їх стану на майбутнє. Незважаючи на те, що вже в той час розглядали ЛПВМ як склоподібну матрицю, яка містить включення кристалів з характерним розміром у декілька мікрон і відомим фазовим складом, була думка, що всі ці фази є лише дуже невеликою частиною загального об'єму матеріалу і не впливають визначальним чином ні на властивості ЛПВМ у цілому, ні на прогноз їхнього стану. Основна роль відводилася радіаційним пошкодженням при самоопроміненні в силікатній скломатриці. Висловлювалося припущення, що ЛПВМ очікує тотальне руйнування і перетворення всього їхнього об'єму в дрібнодисперсний пил, що завжди відбувається з сильно опроміненними крихкими діелектриками. У той час можливості прогнозування стану ЛПВМ були обмежені браком знань про низку їхніх специфічних властивостей і не дозволяли відповідально передбачити момент їхнього катастрофічного руйнування. Такого роду катастрофа вважалася загрозово вірогідною протягом найближчих 10–50 років.

Однак у частини фахівців [15] була думка, що внутрішнє самоопромінення потоком частинок не може бути причиною руйнування ЛПВМ. Відомо, що α -розпад може викликати як збільшення, так

і зменшення об'єму високоактивних стекол в межах $\pm 1,2\%$. Ці зміни досягають свого насичення при дозі $(1-2) \cdot 10^{18}$ розпадів/см³. Цю дозу вважають нижнім граничним значенням, починаючи з якого відбувається істотна зміна властивостей силікатної матриці. Автори оцінили час, за який цю дозу буде досягнуто в ЛПВМ. Він склав не менше 10 000 років. Однак ЛПВМ вже в 2002 році стали більш крихкими та руйнувалися. В роботі [15] відзначають, що вирішальну роль в процесах деградації властивостей, ймовірно, відіграли умови зберігання: температурні перепади, висока вологість, хімічна агресивність розчинів, які омивають і т.д.

Частина фахівців прийшли до висновку [16], що руйнування ЛПВМ, яке викликано зовнішніми та внутрішніми процесами, буде носити поступовий, а не раптовий характер. Головною причиною змін ЛПВМ вони вважали взаємодію їх з водою. При цьому зазначалося, що процеси розчинення силікатної матриці розвиваються повільно. Не спостерігається яких-небудь небезпечних тенденцій в інтегральних викидах і скидах з Об'єкта "Укриття". Для аерозольного викиду передбачалася довготривала тенденція до регулярного зниження кількості радіонуклідів, які виходять за межі "Укриття", для вмісту радіонуклідів і урану в воді внутрішніх приміщень – тенденція до слабкого підвищення.

У 2006 році в роботах [17, 18] відзначили, що загальноновизнаної моделі ЛПВМ з точки зору прогнозування зміни їх характеристик з плином часу на той момент не існувало. У зв'язку з цим, обґрунтованого прогнозу поведінки ЛПВМ також не було, незважаючи на значну кількість проведених досліджень.

Колектив авторів у роботі [1] зробив висновок про те, що головною небезпекою руйнування ЛПВМ є взаємодія їх з водою. Після створення НБК ця небезпека значно зменшиться. Також розглянута можливість руйнування під дією власного випромінювання, як це відбувається з сильно опроміненними крихкими діелектриками. Проведено оцінки зміни об'єму в залежності від дози самоопромінення у стеклах, які містять радіонукліди. Розглянуто неоднорідності склоподібної матриці – включення, які утворилися при її охолодженні. Розпухання включень може стати причиною руйнування ЛПВМ, оскільки основна активність ЛПВМ зосереджена в них.

Автори роботи [8] назвали кілька механізмів, які важливі для деградації. Це самопромінення, термомеханічне утворення тріщин, вилуговування водою і взаємодія з атмосферними газами та парами. Зроблено висновок про те, що самопромінення не є серйозною проблемою для ЛПВМ. Відзначається наявність тріщин, що оточують великі включення оксиду урану UO_2 і цирконій-уран-кисневої фази $Zr-U-O$. Авторі вказують на взаємодію ЛПВМ з водою та атмосферними газами, які привели до формування вторинних уранових мінералів на поверхні ЛПВМ всередині об'єкта "Укриття". У висновках автори констатують, що ступінь деградації та пов'язана з цим радіологічна небезпека ЛПВМ залишаються невизначеними.

Однак у всіх вищенаведених роботах [1, 8, 13–18], з моменту усвідомлення необхідності прогнозування деградації ЛПВМ (2001 рік) і до 2016 року, не наведено відомості про моделі ЛПВМ, які дозволяють прогнозувати їхню поведінку на найближчу (роки) і віддалену (десятиліття) перспективу. Спеціалісти вказували від одного до декількох процесів, які можуть впливати на деградацію ЛПВМ. Оцінки і прогнози поведінки ЛПВМ були не реальними. Вони не дозволяли пояснити і передбачити поведінку ЛПВМ.

Тільки через тридцять років після аварії в 2016 році в роботі [19] була вперше наведена модель деградації мікроструктури ЛПВМ, а в роботі [20] ця модель викладена системно та розгорнуто. З усього розмаїття фізичних і хімічних процесів, що проходять в ЛПВМ, були виділені 7 з них, які визначальним чином впливають на формування мікроструктури. Перший з них, і на нашу думку, один з найважливіших, це процес формування відкритих порових каналів в ЛПВМ завдяки об'єднанню, найменш частини, треків α -частинок, що утворилися при α -розпаді радіонуклідів [20–22]. Нанорозмірні порові канали забезпечили формування відкритої пористості матеріалів, з'єднавши газові пори між собою і з зовнішнім середовищем. Саме нанорозмірні порові канали визначальним чином впливають на формування мікроструктури, а також її еволюцію і, внаслідок цього, на фізико-механічні властивості ЛПВМ.

Перерахуємо й інші шість процесів [20]: проникнення кисню повітря в ЛПВМ до включень оксидів урану по відкритих нанорозмірних порових каналах, окислення киснем повітря оксиду урану

UO_x у включеннях, формування тріщин в ЛПВМ завдяки збільшенню об'єму включень оксидів урану, проникнення води в ЛПВМ по тріщинах до включень оксидів урану, руйнування ЛПВМ при коливаннях температури завдяки зміні агрегатного стану води, що знаходиться в газових порах і тріщинах, і взаємодія води та розчинених в ній солей і газів з оксидами урану і продуктами активації, утворення гідратів і розчинних сполук урану і трансуранових елементів.

Запропонована модель еволюції мікроструктури ЛПВМ [20] відрізнялася від усіх попередніх спроб описати поведінку цих матеріалів не тільки тим, що враховувалися не один, два або три процеси (їх було вибрано сім). Основний наголос в моделі зроблено на виявленні взаємозв'язку і взаємовпливу фізичних та хімічних процесів один на одного для з'ясування послідовності та/або одночасності їх протікання. Спираючись на цей аналіз зроблено прогноз поведінки ЛПВМ на найближчу і віддалену перспективу.

За останні чотири роки в ІПБ АЕС НАН України було отримано нові дані з фазового складу коричневої кераміки та ідентифіковано нові процеси в ЛПВМ [23–28]. Виникла необхідність подальшого розвитку моделі еволюції мікроструктури ЛПВМ для підвищення якості прогнозування їх стану і поведінки в майбутньому.

Мета роботи – оновлення моделі еволюції мікроструктури ЛПВМ для прогнозування їхнього стану та поведінки при оцінці ядерної, радіаційної та екологічної безпеки комплексу Новий безпечний конфайнмент – Об'єкт "Укриття" в найближчій і віддаленій перспективі.

З огляду на той факт, що ЛПВМ сформувалися в результаті аварії, при оновленні моделі еволюції мікроструктури ЛПВМ слід враховувати всі фізичні та хімічні процеси, як ті, що проходили при їх формуванні, так і ті процеси, що проходили в ЛПВМ після аварії протягом більше 34 років при знаходженні їх в об'єкті "Укриття" та Новому безпечному конфайнменті.

2. Формування ЛПВМ під час аварії

Аварійна ситуація, що склалася на 4-му блоці Чорнобильської АЕС 26 квітня 1986 року, призвела до інтенсивного тепловиділення і малого знімання тепла в твелах [1–11]. Це викликало значне підвищення температури до 2500–2600 °С оксиду урану

UO₂ паливних таблеток і в зонах контакту оксиду урану зі сплавом цирконію Zr + 1% мас. Nb. Між ними сформувалися два шари: перший – оксиду урану з цирконієм UO_x з Zr завдяки дифузії цирконію в оксид урану, другий – цирконій-уран-кисневий розплав Zr-U-O завдяки дифузії урану та кисню в цирконій. Металевий цирконій теж знаходився в розплавленому стані. При охолодженні до 1900 °С цирконій-уран-кисневий розплав Zr-U-O затвердів та перейшов у аморфну фазу (Zr, U)O_x. В результаті вибуху активна зона зруйнувалася і отримала можливість контактувати з навколишнім середовищем. Це призвело до окислення значної частини кожної з фаз, які містять уран (UO₂, UO_x з Zr, (Zr, U)O_x), і металевого цирконію. Матеріали зруйнованої активної зони вступили у взаємодію з конструкційними матеріалами реактора [1, 2, 6–12]. При цьому сформувався розплав на основі потрійної системи UO₂-SiO₂-ZrO₂. Крім елементів цієї системи в розплав увійшла значна кількість інших елементів [1, 2, 7–9, 11]. У цих умовах в інтервалі температур 1600–1660 °С пройшов синтез кристалічного циркону, що містить уран, так званого “чорнобиліту” (Zr_{1-x}U_x)SiO₄ [6–8, 10] при взаємодії (Zr, U)O_x фази і оксиду кремнію багатоконпонентного розплаву. Металеві глобули сформувалися при контакті багатоконпонентного розплаву на основі оксиду кремнію з металевими конструкціями реактора. При поступовому зниженні температури сформувалася силікатна склофаза як результат затвердіння багатоконпонентного розплаву на основі оксиду кремнію. Склофаза містить дендрити силікатів [8].

Фахівці виділяють такі фізичні та хімічні процеси при формуванні ЛПВМ під час аварії (протягом 4–5 дб), які визначили їхній фазовий склад і мікроструктуру [1–11]:

1. Залишкове енерговиділення в оксиді урану ядерного палива за рахунок реакції поділу ядер урану ²³⁵U.

2. Нагрівання оксиду урану ядерного палива з цирконієвим сплавом оболонки твелів до температур 2500–2600 °С.

3. Плавлення внутрішньої частини оболонки сплаву цирконію ядерного палива.

4. Взаємодія оксиду урану ядерного палива з розплавом цирконієвого сплаву оболонки твелів з утворенням оксиду урану з цирконієм UO_x з Zr і цирконій-уран-кисневого розплаву Zr-U-O.

5. Формування аморфної цирконій-уран-кисневої фази (Zr, U)O_x при охолодженні цирконій-уран-кисневого розплаву Zr-U-O.

6. Окислення оксиду урану UO₂, оксиду урану з цирконієм UO_x з Zr, аморфної цирконій-уран-кисневої фази (Zr, U)O_x і металевого цирконію при контакті їх з киснем повітря після руйнування реактора.

7. Кристалізація силікату цирконію, що містить уран (чорнобиліту (Zr_{1-x}, U_x)SiO₄), при взаємодії аморфної фази (Zr, U)O_x і оксиду кремнію багатоконпонентного розплаву.

8. Взаємодія оксиду урану UO₂, оксиду урану з цирконієм UO_x з Zr і аморфної фази (Zr, U)O_x з силікатами конструкційних матеріалів реактора з формуванням багатоконпонентного розплаву і в подальшому силікатної склофази ЛПВМ (при зниженні температури).

9. Формування силікатів у вигляді дендритів при девітрифікації склофази.

3. Фазовий склад і мікроструктура. Дані до 2016 року

ЛПВМ (коричнева кераміка) є гетерогенним твердим розчином [1–4, 7, 8, 10–12, 19]. Силікатна склофаза має значну кількість включень уранових фаз: оксиди урану UO_x, оксиди урану, що містять цирконій, UO_x з Zr, цирконій-уран-кисневої фази (Zr, U)O_x і силікату цирконію, що містить уран, чорнобиліту (Zr_{1-x}U_x)SiO₄. Також склофаза містить силікати у вигляді дендритів і металеві глобули. Розміри включень найчастіше становили 3–10 мкм. Склофаза ЛПВМ є силікатним склом, що містить калій, кальцій, алюміній, магній, цирконій, залізо, уран та інші елементи [1, 2, 7, 8, 11]. Розподіл елементів в склофазі є нерівномірним.

3.1. Склофаза

Порівняння складу, мікроструктури та параметрів “отримання” ЛПВМ та силікатних стекел вказує на те, що ЛПВМ є “недовареним” склом [20]. У термінах технології скловаріння склофаза ЛПВМ пройшла стадію силікатування практично повністю. А ось стадію склоутворення тільки на 50–70% тому, що ЛПВМ містять частинки вихідних матеріалів, які не прореагували. Стадія освітлення не пройдена зовсім, оскільки матеріал не звільнився від пузирів [29, 30]. Про гомогенізацію

взагалі не йдеться, розподіл елементів в матеріалі є нерівномірним [1, 31]. У разі, якби під час аварії з якої-небудь причини температура ЛПВМ не знижувалася з плином часу, а була витримана постійною при 1400–1500 °С впродовж декількох десятків годин, то всі кристалічні включення розчинилися б у силікатній склофазі, і ми б отримали багатокомпонентне силікатне скло, яке містить уран.

Вміст урану в склофазі менше (часто в 2–5 разів), ніж в середньому в ЛПВМ [1]. Оцінки авторів показують, що включення містять 60–70%, а склофаза – 30–40% урану. Однак в більш пізній роботі [32] повідомляється, що просторовий розподіл α -і сумарної активності є однорідним в масштабі десятків мікрон, тобто продукти поділу і активації розподілені в матеріалі більш-менш рівномірно.

Включення оксидів урану, що містять цирконій, UO_x з Zr [2–4, 8, 12], є причиною коричневого забарвлення цього типу “лави”. Морфологія включень фази UO_x з Zr дуже різноманітна. Існують частинки з конденсованою морфологією, кубічні та кубооктаедричні кристали, а також дендрити. Ці включення UO_x з Zr імовірно мають різне походження. Частинки з плавленою морфологією є залишками затверділих крапель вихідного розплаву UO_x з Zr. Кристалічні включення є продуктами кристалізації розплаву UO_x з Zr. Дрібні включення розміром 1–3 мкм в середині кристалів циркону, що містить уран, є продуктами реакції між цирконій-уран-кисневою фазою $(Zr, U)O_x$ і силікатним розплавом. Дендритоподібні частки є продуктом кристалізації при охолодженні частини урану, спочатку розчиненого в силікатному розплаві. Вміст цирконію в цих включеннях становить від 2,5 до 7,1% мас.

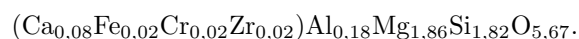
У переважній більшості публікацій [2–4, 7, 8, 10, 12] включення оксиду урану та оксиду урану, який містить цирконій, представлені у вигляді оксиду UO_x з невизначеним стехіометричним коефіцієнтом при кисні. У роботах [2, 8] зазначено, що за результатами рентгенівського фазового аналізу структура більшої частини цих включень відповідає оксиду $UO_{2,25}$. В роботі [10], коли використали цей же метод, відзначили, що поряд з зернами UO_2 деякі зерна можна віднести до UO_{2+x} .

Включення $(Zr, U)O_x$ фази [2, 7, 8] є практично аморфними за даними рентгенівського фазового аналізу. Ця фаза є попередником чорнобиліту.

Включення $(Zr, U)O_x$ фази містять оксид цирконію в двох різних кристалічних модифікаціях: моноклінній та тетрагональній [8]. Також про присутність цих фаз оксиду цирконію вказують і автори роботи [10].

Включення силікату цирконію, що містить уран, *чорнобиліту* $(Zr_{1-x}U_x)SiO_4$ [2, 4, 6, 7, 10–12]. Чорнобиліт синтезовано при взаємодії $(Zr, U)O_x$ фази з оксидом кремнію багатокомпонентного розплаву під час аварії. Вміст урану в чорнобиліті вкладається в інтервал значень x $0,05 \leq x \leq 0,1$, тобто $Zr_{0,96-0,9}U_{0,05-0,10}SiO_4$ [7]. Включення чорнобиліту іноді містять включення моноклінного діоксиду цирконію ZrO_2 з домішкою урану до 6–7% мас. та розмірами в декілька мікрон [2].

Дендрити силікатів. В роботі [8] відзначають присутність силікатів в склофазі у вигляді дендритів. Автори вважають, що це піроксен з орієнтовним складом



Вказується також на присутність діоксиду $CaMg(Si_2O_6)$.

Металеві глобули [1, 4, 11] представлені в основному залізом з домішками Cr, Ni, Zr, U і т.д.

Поровий простір. Коричнева кераміка має відкрити пористість 3–13% об [1, 21]. Її поровий простір представлено такими складовими: великі та малі газові пори, тріщини та нанорозмірні порові канали [21, 22]. Великі та малі газові пори є близькими до сферичної форми (див. таблицю) [20]. Газові пори сформувалися при охолодженні ЛПВМ на заключній стадії аварії 4-го блока ЧАЕС завдяки зменшенню розчинності газів в силікатній склофазі при зниженні температури [21, 22]. Тріщини займають відносно невеликий об'єм (див. таблицю). Їх оціночна кількість становить $\sim 10^5$ шт./см³. Середня відстань між ними ~ 200 мкм. Основна частина тріщин сформувалася завдяки збільшенню

Об'єми та діаметри складових порового простору ЛПВМ [21, 22]

Складова	Великі газові пори	Малі газові пори	Тріщини	Наноканали
Об'єм, %	5–11	0,6–1,3	0,3–0,6	0,3–0,7
Діаметр, мкм	40–200	6–12	2–2,5*	0,04–0,06

* – вказана товщина, довжина становить 65–200 мкм.

об'єму кристалічних включень оксидів урану при їх окисленні. Істотно менша частина тріщин має термічне походження завдяки швидкому охолодженню поверхневих шарів ЛПВМ. Об'єм нанорозмірних порових каналів практично дорівнює об'єму тріщин (див. таблицю). Їх середній діаметр знаходиться в нанорозмірному діапазоні. Нанорозмірні порові канали, безсумнівно, є результатом накопичення дефектів при самопромінненні ЛПВМ. Вони є результатом об'єднання треків α -частинок, що утворилися при α -розпаді радіонуклідів [21,22].

4. Фазовий склад і мікроструктура. Нові дані 2018–2020 рр.

В ПБ АЕС НАН України за період з 2017 до 2020 року проведено дослідження фазового складу ЛПВМ методом рентгенівського фазового аналізу [23–28]. Виявлено фази, які містять уран: оксид урану $UO_{2,34}$ і ураніл силікат гідрат калію (віксит) $K_2(UO_2)_2(Si_2O_5)_3 \cdot 4H_2O$. Також ЛПВМ містять кубічний і тетрагональний оксиди цирконію, силікат цирконію $ZrSiO_4$, силікат алюмінію Al_2SiO_5 і, можливо, силікат кальцію Ca_2SiO_4 , а також кілька фаз оксидів кремнію. Вміст цих кристалічних фаз становив (% мас. у порядку зменшення): оксиду урану $UO_{2,34}$ – 4,5–5,5; орторомбічного (1) оксиду кремнію SiO_2 – 3–5; ураніл силікату гідрату калію (вікситу) $K_2(UO_2)_2(Si_2O_5)_3 \cdot 4H_2O$ – 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 SiO_2 : орторомбічного (2) – 0,45–0,75, тригонального – 0,3–0,5 і, можливо, тетрагонального – 0,8–1,2.

Оксид урану у включеннях [23–25, 27, 28] відповідає оксиду $UO_{2,34}$. Він має кубічну решітку та стехіометричний коефіцієнт при кисні 2,34. Мабуть, більша частина оксиду урану у включеннях містить цирконій, менша – може і не містити його. Окислення цих включень проходило як під час аварії, так і тривалий час після неї. Включення оксиду урану знаходяться в стисненому стані. Отже, як мінімум частина збільшення їхнього об'єму проходила за рахунок окислення в умовах, коли склофаза була міцною, тобто, вона вже охолола після аварії. В роботі [2] (1997 рік) повідомляється, що оксид урану у включеннях відповідає оксиду $UO_{2,25}$. Орієнтовно ми можемо вважати, що завдя-

ки окисленню під час аварії стехіометричний коефіцієнт при кисні оксиду урану збільшився з 2 до 2,25, а за період після аварії цей коефіцієнт продовжив збільшуватися і досяг значення 2,34.

Згідно з діаграмою рівноважного стану системи U–O в області, де склад змінюється від UO_2 до UO_3 , кубічна структура зберігається від UO_2 до $UO_{2,25}$ [33, 34]. Тому в разі руйнування ЛПВМ склофаза вже не буде стискати 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%.

Силікат цирконію $ZrSiO_4$ (циркон) [23–28] у включеннях напевно в своїй кристалічній решітці містить уран, який є в склофазі та в багатьох кристалічних фазах коричневої кераміки. Це силікат цирконію з ураном, або чорнобиліт $(Zr_{1-x}U_x)SiO_4$ [2, 4, 6, 7, 10].

Оксиди цирконію ZrO_2 (кубічний і тетрагональний) у включеннях [23–28]. Відомо, що оксиди цирконію ZrO_2 (тетрагональний і моноклінний) формувалися також при кристалізації чорнобиліту $(Zr_{1-x}U_x)SiO_4$ при контакті цирконій-уран-кисневої фази $(Zr, U)O_x$ з оксидом кремнію SiO_2 багатоконпонентного силікатного розплаву [6–8]. Однак вміст силікату цирконію $ZrSiO_4$ за нашими даними невеликий (0,25–0,35% мас.), і вміст оксидів цирконію ZrO_2 , який зумовлено кристалізацією чорнобиліту не може перевищувати десятих часток відсотка. А вміст оксидів цирконію ZrO_2 (кубічного і тетрагонального) в ЛПВМ становить кілька відсотків. Ми вважаємо, що основна кількість оксидів цирконію ZrO_2 , кубічної та тетрагональної структури, є результатом кристалізації аморфної цирконій-уран-кисневої фази $(Zr, U)O_x$ за проміжок часу, що минув після аварії, за кілька десятків років. Можливо, кристалізація пройшла не повністю, а частково. Так само на користь цього процесу вказує той факт, що в 90-і роки ця фаза, як відомо [7, 8], містила зерна моноклінного та тетрагонального оксидів цирконію ZrO_2 , які могли сприяти процесу кристалізації як кристалічні зародки. Ці фази, мабуть, містять уран як добавку, яка стабілізує кубічну та тетрагональну решітки. Можливо, в ролі стабілізуючих добавок, можуть бути присутніми ще й кальцій і магній. Наявність двох фаз оксиду цирконію ZrO_2 можна пояснити ще й через нерівномірний розподіл урану та цирконію в ЛПВМ.

Оксиди кремнію SiO_2 . Ми виявили [23, 25, 26] наявність декількох фаз оксиду кремнію SiO_2 : орторомбічного (1), орторомбічного (2), тригонального і, можливо, тетрагонального. Ці кристалічні фази оксиду кремнію SiO_2 могли сформуватися при кристалізації багатокомпонентного силікатного розплаву під час аварії (при його охолодженні), і при кристалізації силікатної склофази протягом тридцяти трьох років після її утворення. Кристалізація різних фаз оксиду кремнію SiO_2 може бути пояснена його високим вмістом у склофазі ЛПВМ. Можливо, процес кристалізації склофази стимульовано самоопроміненням ЛПВМ. Такі фази, α -кristобаліт і α -тридиміт, які кристалізуються в силікатних стеклах, в склофазі ЛПВМ не виявлено [35].

Силікати. Ми встановили [27, 28] наявність в ЛПВМ силікату алюмінію Al_2SiO_5 і, можливо, силікату кальцію Ca_2SiO_4 . Вони теж могли сформуватися при кристалізації багатокомпонентного силікатного розплаву під час аварії (при його охолодженні) і при кристалізації склофази протягом тридцяти трьох років після її утворення. Силікат алюмінію та, можливо, кальцію, кристалізуються в склофазі ЛПВМ завдяки високому вмісту оксиду кремнію та наявності оксидів кальцію й алюмінію в складі склофази. Відомо також про виявлення інших силікатів в склофазі [8]: піроксену з орієнтовним складом $(\text{Ca}_{0,08}\text{Fe}_{0,02}\text{Cr}_{0,02}\text{Zr}_{0,02})\text{Al}_{0,18}\text{Mg}_{1,86}\text{Si}_{1,82}\text{O}_{5,67}$ і діосиду $\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$.

Ураніл силікат гідрат калію. Ми встановили наявність у коричневої кераміці ураніл силікату гідрату калію $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [23–28], який є мінералом вікситом (wecksite). Значна частина калію може бути замінена натрієм [36]. У 90-х роках минулого століття [1, 7] ураніл силікат гідрат натрію-калію не виявлено в ЛПВМ. Нами показано, що він сформувався після аварії в результаті взаємодії оксиду урану UO_x з включень оксиду урану та оксиду кремнію, калію та натрію силікатної склофази ЛПВМ і води. Формування ураніл силікату гідрату натрію – калію $(\text{Na}, \text{K})_2(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ проходило при температурах навколишнього середовища протягом тривалого часу (тридцять три роки). Процес утворення цієї сполуки стимульовано значною кількістю дефектів, які накопичено в ЛПВМ при тривалому самоопроміненні.

5. Модель еволюції мікроструктури ЛПВМ (2016 рік)

В рамках моделі еволюції мікроструктури 2016 року, коричнева кераміка мала таку мікроструктуру [20]. Вона являла собою матеріал, що складався з склофази, в якій знаходилися кристалічні включення оксидів урану UO_x , цирконій-уран-кисневої фази $(\text{Zr}, \text{U})\text{O}_x$, чорнобиліту $(\text{Zr}_{1-x}\text{U}_x)\text{SiO}_4$ та ін. Склофаза є "недовареним" склом і мала нерівномірний розподіл елементів. Матеріал містив газові пори, мікро- і макродефекти. Мікродефектами були нанорозмірні порові канали. Матеріал пронизано наноканалами, які з'єднали газові пори між собою і з зовнішнім середовищем. Нанорозмірні порові канали розподілені в матеріалі нерівномірно. Їх концентрація більша в місцях з підвищеним вмістом α -активних радіонуклідів і поблизу кристалічних включень оксидів урану. Макродефектами були тріщини. Вони пронизали матеріал. Схематично мікроструктуру коричневої кераміки ЛПВМ (модель 2016 року) наведено на рис. 1.

6. Оновлена модель еволюції мікроструктури ЛПВМ (2020 рік)

Схематично мікроструктуру коричневої кераміки ЛПВМ, з урахуванням нових даних, наведено на рис. 2 [37]. Включення оксидів урану тепер представлені оксидом урану $\text{UO}_{2,34}$ (див. рис. 1, і рис. 2). Замість включень цирконій-уран-кисневої фази $(\text{Zr}, \text{U})\text{O}_x$ представлені включення оксиду цирконію ZrO_2 , які мають кубічну та тетрагональну структуру. Кристалічні фази оксидів цирко-

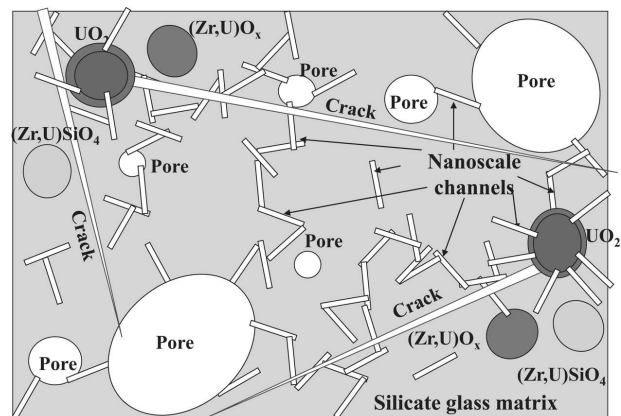


Рис. 1. Мікроструктура коричневої кераміки ЛПВМ (модель 2016 року [20], схематичне представлення)

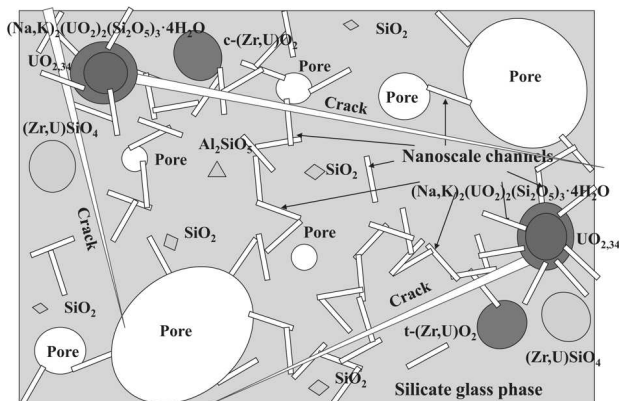


Рис. 2. Мікроструктура коричневої кераміки ЛПВМ з урахуванням нових даних (схематичне представлення)

нію ZrO_2 є результатом кристалізації (принаймні, частини) аморфної цирконій-уран-кисневої фази $(Zr_{1-x}, U_x)O_x$ після аварії. Ми також бачимо включення силікату цирконію, відомого як “чорнобиліт” $(Zr_{1-x}U_x)SiO_4$. Ураніл силікат гідрат калію-натрію $(Na, K)_2(UO_2)_2(Si_2O_5)_3 \cdot 4H_2O$ (мінерал віксіт), який недавно виявлено, найімовірніше перебуває в зоні контакту оксиду урану $UO_{2,34}$ та силікатної склофази по поверхні включень оксиду урану. Він сформувався як результат взаємодії оксиду урану UO_2 включень оксиду урану та оксидів кремнію, натрію і калію склофази ЛПВМ і води. Силікатна склофаза ЛПВМ містить кілька раніше невідомих фаз оксиду кремнію SiO_2 : орторомбічну (1), орторомбічну (2), тригональну і, можливо, тетрагональну. Також в силікатній склофазі знаходяться силікат алюмінію Al_2SiO_5 і, можливо, силікат кальцію Ca_2SiO_4 . Всі фази оксиду кремнію та силікати сформувалися частково в результаті кристалізації багатокомпонентного силікатного розплаву при його охолодженні під час аварії та частково в результаті кристалізації склофази впродовж тривалого часу після аварії.

Поровий простір коричневої кераміки має такі складові: великі та малі газові пори, тріщини і нанорозмірні порові канали (рис. 1 і рис. 2) [21, 22]. Об’єм газових пор не змінився. Істотного збільшення об’єму тріщин і нанорозмірних порових каналів не відзначається. Нанорозмірні порові канали пронизують склофазу, і всі кристалічні включення коричневої кераміки. Вони з’єднують газові пори та тріщини між собою і з зовнішнім середовищем (див. рис. 2).

354

7. Фізико-механічні властивості

У 2011 році міцність на стиснення зразків коричневої кераміки ЛПВМ перебувала в інтервалі значень 40–70 МПа [20]. З огляду на точність вимірювань, міцність практично не змінилася як в 2015, так і 2020 році. Але ці значення в 4–5 разів менші, ніж значення міцності ЛПВМ, отримані в 2004 році. Також за період 2004–2011 рр. відзначається істотне зниження значень модуля Юнга і мікротвердості.

8. Радіаційні дефекти в ЛПВМ

За даними розрахунково-теоретичних оцінок [38] серед радіаційних ушкоджень в ЛПВМ, які викликано всіма можливими в умовах Об’єкта “Укриття” випромінюваннями (α -, β -частками, γ -квантами, нейтронами і т.д.), основний внесок у формування дефектів мікроструктури вносять пошкодження за рахунок α -частинок і важких ядер віддачі. Прийнято вважати, що 90 % всіх радіаційних дефектів забезпечується за рахунок важких ядер віддачі. Однак [22] тільки відкриті нанорозмірні порові канали, серед всіх складових порового простору, є дефектами мікроструктури, які зумовлено самопроміненням ЛПВМ. Вони сформувалися в результаті об’єднання, принаймні, частини наявних в матеріалі тріщів α -частинок.

9. Вода та поровий простір ЛПВМ

Наші експерименти показали, що занурення ЛПВМ в посудину з водою на 7 діб призводить до проникнення води в поровий простір ЛПВМ [20, 39]. При цьому газові пори та тріщини заповнюються водою, а нанорозмірні порові канали – ні. Заповнення газових пор відбувається по тріщинах, а не по нанорозмірних каналах. Експерименти з багаторазового (7 разів) охолодження ($-10\text{ }^\circ\text{C}$) і нагрівання ($+5\text{ }^\circ\text{C}$) зразків ЛПВМ, які попередньо примусово заповнено водою, показали, що відзначається збільшення товщини і об’єму наявних в матеріалі тріщин. Об’єм газових пор і наноканалів не змінюється. Після кожного циклу від зразка відокремлюються фрагменти матеріалу розміром до 0,1–0,3 мм.

10. Фізико-хімічні процеси, які визначають мікроструктуру ЛПВМ. Нововиявлені та відомі раніше

У 2016 році при створенні моделі еволюції мікроструктури лавоподібних паливовмісних матеріалів

серед великої кількості фізичних і хімічних процесів, що проходили в ЛПВМ протягом тридцяти років після аварії, ми виділили ті з них, які визначальним чином впливали на формування мікроструктури ЛПВМ [28]:

1) формування відкритих порових каналів в ЛПВМ за рахунок об'єднання, принаймні частини, треків α -частинок, які утворилися при α -розпаді радіонуклідів;

2) проникнення кисню повітря в ЛПВМ до включень оксидів урану UO_x по відкритих нанорозмірних порових каналах;

3) окислення киснем повітря оксиду урану UO_x у включеннях;

4) формування тріщин в ЛПВМ за рахунок збільшення об'єму включень оксидів урану;

5) проникнення води в ЛПВМ по тріщинах до включень оксидів урану UO_x ;

6) руйнування ЛПВМ при коливаннях температури за рахунок зміни агрегатного стану води, яка знаходиться в газових порах і тріщинах;

7) взаємодія води та розчинених в ній солей і газів з оксидами урану UO_x та продуктами активації, утворення гідратів і розчинних сполук урану та трансуранових елементів.

По кожному з перерахованих процесів наведемо дані, які підтверджують їх проходження в ЛПВМ.

Процес № 1. Об'єм відкритих порових каналів коричневої кераміки було визначено по видаленню води при її випаровуванні з порового простору [21]. Їх діаметр (40–60 нм) оцінено за тривалістю стадії видалення води з них. При цьому використано метод визначення об'ємів сукупностей порових каналів в порошках і пористих тілах з видалення води з порового простору при її випаровуванні [40, 41]. Показано, що нанорозмірні порові канали закривалися при термообробці на повітрі при (150 °C) так само, як і треки α -частинок [22].

Процеси № 2, 3 і 4. Проходження низки процесів: проникнення кисню повітря в ЛПВМ до включень оксидів урану по відкритих нанорозмірних порових каналах, окислення киснем повітря оксиду урану UO_x у включеннях і формування тріщин в ЛПВМ за рахунок збільшення об'єму включень оксидів урану UO_x , було підтверджено незворотним збільшенням об'єму більш ніж на 0,5% коричневої кераміки ЛПВМ при повільному ізотермічному відпалі при (500 °C) протягом 54 годин (7 циклів) і зменшенням механічних характери-

стик з наступним руйнуванням зразків на дрібні фрагменти [20].

Процеси № 5 і 6. Проникнення води в ЛПВМ по тріщинах до включень оксидів урану UO_x і руйнування ЛПВМ при коливаннях температури завдяки зміни агрегатного стану води, що знаходиться в газових порах і тріщинах, було вивчено нами на реальних зразках ЛПВМ. Показано, що газові пори та тріщини заповнюються водою, а нанорозмірні порові канали – ні. Заповнення газових пор відбувається по тріщинах, а не по нанорозмірних каналах [20, 39]. Експерименти по багаторазовому (7 разів) охолодженню (–10 °C) і нагріванню (+5 °C) зразків ЛПВМ, які попередньо примусово заповнено водою, показали, що відзначається збільшення товщини і об'єму наявних у матеріалі тріщин і відділення фрагментів матеріалу від зразка.

Процес № 7. Взаємодія води з оксидами урану UO_x та утворення гідратів і розчинних сполук урану підтверджено виявленням цих сполук на верхній скупчень ЛПВМ. Це є подвійна сіль урану $Na_4UO_2(CO_3)_3$ з домішками карбонату Na_2CO_3 , сульфату Na_2SO_4 , гідроксиду $NaOH$ натрію та води, де атоми натрію частково заміщено атомами калію [42]. Відомо, що міграція урану здійснюється у формі подвійного лужно-карбонатного комплексу $Na_4[UO_2(CO_3)_3]$. Виявлено карбонати, сульфати, галіт і, можливо, сульфато-карбонати. Зроблено припущення про утворення уранів карбонату натрію $Na_6(UO_2)(CO_3)_4$ [43, 44]. Виявлено вторинні мінерали урану: студитит (studtite) $UO_4 \cdot 4H_2O$; епіантінит (epiianthinite) $UO_3 \cdot 2H_2O$; резерфордін (rutherfordine) $UO_2 \cdot CO_3$; також уранів карбонат натрію $Na_4(UO_2)(CO_3)_3$. Ці сполуки ідентифіковано разом з фазами карбонатів натрію $Na_3H(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$ і $Na_2CO_3 \cdot H_2O$. Зазначені мінерали утворилися завдяки взаємодії ЛПВМ, води і повітря [45].

Нові дані з фазового складу кристалічних включень в ЛПВМ підтвердили проходження процесу окислення оксиду урану UO_x у включеннях ЛПВМ (процес № 3). Оксид урану UO_2 під час аварії окислився до $UO_{2,25}$ [2]. У 2018 (через 22 роки) оксид урану у включеннях знаходився у вигляді оксиду $UO_{2,34}$ [25, 27, 28]. Наші дані узгоджуються з даними авторів [46], які у 2000 році оцінювали можливість окислення оксиду урану UO_2 при кімнатній температурі не раніше, ніж через 15–20 років. Оцінимо співвідношення об'ємів оксиду урану та

кисню, необхідного для цього процесу. Кожен моль оксиду урану $UO_{2,25}$ (тобто кожні 274 г) вступив у реакцію з $2,4 - 2,25 = 0,09$ молями кисню. Знаючи густину оксиду урану ($10,97 \text{ г/см}^3$ [33]) знайдемо, що моль оксиду урану займає об'єм $24,61 \text{ см}^3$. Об'єм необхідного кисню при нормальних умовах становить $22,4 \text{ л/моль} \cdot 0,09 \text{ моль} = 2,02 \text{ л}$. Така кількість кисню міститься приблизно в 10 л повітря. Тим самим об'єм повітря в 400 разів перевищує об'єм оксиду урану. Це повітря пройшло в ЛПВМ. Цей факт підтверджує процес №2 зі списку фізичних і хімічних процесів моделі еволюції мікроструктури 2016 року. Цей факт підтверджує і процес №1 зі списку тому, що в щільних і міцних ЛПВМ (які в об'ємі практично не містили тріщин в перше десятиліття після аварії) повітря в таких кількостях могло проникати тільки через нанорозмірні порові канали, зрозуміло за значний час (декілька років).

Результати 2018–2020 років [25, 27, 28] свідчать про те, що включення оксиду урану $UO_{2,34}$ в коричневої кераміці знаходяться в стисненому стані. Окислення оксиду урану UO_x у включеннях проходило, коли склофаза була міцною, не пластичною. Збільшення об'єму включень оксиду урану UO_x при окисленні послужило причиною формування тріщин. Раніше, в 2014 році, ми показали [21, 22], що тріщини є складовою порового простору ЛПВМ. Тим самим нові дані підтвердили проходження процесу формування тріщин (процес №4 зі списку).

Автори роботи [8] вказували, що тріщини спостерігалися поруч з включеннями оксидів урану UO_x та оксидів цирконію ZrO_2 . Вони наголошували на тому, що формування тріщин в основному викликано фазовим переходом тетрагонального оксиду цирконію ZrO_2 в моноклінний. Ми вважаємо, що формування тріщин викликано збільшенням об'єму включень оксиду урану UO_x завдяки його окисленню. Про це однозначно свідчить збільшення коефіцієнта при кисні до 2,34 і стан включень оксиду урану $UO_{2,34}$ в силікатній склофазі (їх стиснення).

Результати 2018–2020 років дозволяють встановити проходження в ЛПВМ нових, раніше не відомих, фізичних і хімічних процесів.

Виявлений нами ураніл силікат гідрат натрію-калію $(Na, K)_2(UO_2)_2(Si_2O_5)_3 \cdot 4H_2O$, мінерал віксит (wecksite) [23–26] сформувався в коричневої

кераміці вже після аварії. Його вміст у коричневої кераміці становить 3–4% мас., що можна порівняти з вмістом оксиду урану $UO_{2,34}$ (4,5–5,5% мас.). Якби цю сполуку було синтезовано під час аварії, її б зафіксували ще в 90-х роках.

Нами експериментально встановлено [25], що термообробка коричневої кераміки ЛПВМ в печі на повітрі при $600 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 10 год привела до збільшення вмісту безводного ураніл силікату натрію-калію $(Na, K)_2(UO_2)_2(Si_2O_5)_3$ з 3–4% мас. до 10–14% мас. При цьому вміст оксиду урану $UO_{2,34}$ зменшився в ~ 3 рази та силікатної склофази ~ 2 рази. Це свідчить про те, що пройшов процес утворення безводного ураніл силікату натрію-калію і були використані частина оксиду урану та силікатної склофази. Для повного синтезу при термообробці відносно невисокої температури $600 \text{ }^\circ\text{C}$ явно недостатньо. У реакцію вступили частина оксиду урану UO_x включень оксиду урану і оксид кремнію частини силікатної склофази, які мали значну кількість радіаційних дефектів, що накопичилися в цих фазах за тривалий проміжок часу після аварії. Це було б неможливо, якщо вважати, що α - і γ -активні радіонукліди розподілені в ЛПВМ рівномірно [32]. Ми схильні вважати, що розподіл α - і γ -активних радіонуклідів в ЛПВМ є нерівномірним [1], хоча навряд чи так багато (60–70%) цих радіонуклідів знаходяться у включеннях оксиду урану.

У нашому випадку в коричневої кераміці через деякий час після аварії та до теперішнього часу проходить радіаційно-стимульований процес формування ураніл силікат гідрату натрію-калію $(Na, K)_2(UO_2)_2(Si_2O_5)_3 \cdot 4H_2O$.

Ми додамо у список фізичних і хімічних процесів, що проходили в ЛПВМ впродовж тридцяти трьох років після аварії, і визначальним чином впливають на формування мікроструктури ЛПВМ, процес радіаційно-стимульованого формування ураніл силікат гідрату натрію-калію $(Na, K)_2(UO_2)_2(Si_2O_5)_3 \cdot 4H_2O$ (процес №8).

Нами виявлено в коричневої кераміці оксиди цирконію ZrO_2 (кубічний і тетрагональний) в кількостях 1–2% мас і 1–1,5% мас. відповідно [23–28]. У 90-х роках минулого століття дослідники вказували про невелику присутність тетрагонального та моноклінного оксиду цирконію ZrO_2 [6, 7], але про кубічний згадок не було. Аморфна цирконій-уранкиснева фаза $(Zr, U)O_x$ була присутня в ЛПВМ

як результат затвердіння цирконій-уран-кисневого розплаву Zr-U-O [3]. Вміст урану в ній становить 18 % мас., якого достатньо для стабілізації кубічного оксиду цирконію ZrO_2 . Досить імовірно, що після аварії пройшла кристалізація кубічного оксиду цирконію з аморфної цирконій-уран-кисневої фази Zr-U-O. Кристалізація тетрагонального оксиду цирконію ZrO_2 також могла мати місце в разі нерівномірного розподілу урану по аморфній цирконій-уран-кисневій фазі Zr-U-O. Можливо, цей процес на поточний момент не завершився і ЛПВМ ще містять аморфну цирконій-уран-киснева фазу $(Zr,U)O_x$.

Відомо [47-49], що аморфний оксид цирконію ZrO_2 , що містить 3,6% мас. оксиду ітрію Y_2O_3 , повністю кристалізувався при 500 °C протягом 36 хвилин з утворенням тетрагонального оксиду цирконію ZrO_2 . Аморфний оксид цирконію ZrO_2 , що не містить інших оксидів, повністю кристалізується при 450 °C протягом 26 хвилин теж з утворенням тетрагонального оксиду цирконію ZrO_2 . Цей же аморфний оксид цирконію ZrO_2 при 350 °C кристалізувався до 20% кристалічної фази протягом 50 годин. Залежно від характеру зародкоутворення, типу і вмісту стабілізуючих оксидів, кристалізація аморфного оксиду цирконію ZrO_2 при температурах навколишнього середовища в об'єкті "Укриття" могла б пройти повністю за проміжок часу від кількох років до десятиліть.

Додамо у список процесів, що проходили в ЛПВМ протягом тридцяти трьох років після аварії, та впливали на формування мікроструктури ЛПВМ, можливий процес кристалізації аморфної цирконій-уран-кисневої $(Zr,U)O_x$ фази (процес №9).

Наявність в коричневі кераміці декількох фаз оксиду кремнію (орторомбічного (1), орторомбічного (2), тригонального і, можливо, тетрагонального) і силікату алюмінію Al_2SiO_5 і, можливо, силікату кальцію Ca_2SiO_4 свідчать про те, що в силікатній склофазі протягом тридцяти трьох років після аварії проходив і проходить зараз процес кристалізації. Він стимулюється самоопроміненням ЛПВМ. Цей процес ми також внесемо в список процесів, які проходили також і під час аварії. У 1990-1993 роках в ЛПВМ були виявлені силікати, піроксен і диоксид [8], які сформувалися в силікатному розплаві під час аварії

при охолодженні силікатного багатокомпонентного розплаву.

Відомо [50], що на залежності відносного об'єму кристалічної фази від часу (s-подібні криві кристалізації) при загальному розгляді процесу кристалізації виділяють початкову стадію, стадію стійкого розвитку і швидку (або лавиноподібну) стадію. У коричневі кераміці сумарний вміст фаз, що сформувалися в ЛПВМ в процесі кристалізації, оцінюється в 5-9% мас. Це свідчить про те, що цей процес знаходиться на початковій стадії. Цей процес уже внесено до списку (процес №9).

При оновленні моделі еволюції мікроструктури ЛПВМ до вже виділених фізичних і хімічних процесів, що проходили в ЛПВМ протягом тридцяти трьох років після аварії та впливають на формування мікроструктури ЛПВМ, ми додамо:

8) радіаційно-стимульоване фазоутворення ураніл силікат гідрату натрію-калію $(Na, K)_2(UO_2)_2(Si_2O_5)_3 \cdot 4H_2O$;

9) кристалізація фаз оксиду кремнію SiO_2 (орторомбічного (1), орторомбічного (2), тригонального і, можливо, тетрагонального), силікату алюмінію Al_2SiO_5 і, можливо, силікату кальцію Ca_2SiO_4 в силікатній склофазі та можлива кристалізація кубічного та тетрагонального оксидів цирконію ZrO_2 в аморфній цирконій-уран-кисневій фазі $(Zr,U)O_x$.

11. Послідовність і взаємозв'язок фізико-хімічних процесів, що визначають еволюцію мікроструктури внутрішнього об'єму ЛПВМ

Доповнимо еволюцію мікроструктури ЛПВМ, послідовність і взаємозв'язок фізико-хімічних процесів з урахуванням нових даних про фазовий склад та нововиявлених фізико-хімічних процесів [20].

У перші місяці після Чорнобильської аварії ЛПВМ являли собою композиційний матеріал. У силікатній склофазі знаходились кристалічні включення: оксидів урану UO_x ; оксидів урану, які містять цирконій, UO_x з Zr; цирконій-уран-кисневої фази $(Zr,U)O_x$; силікату цирконію, який містить уран, чорнобиліту $(Zr_{1-x}U_x)SiO_4$; силікати у вигляді дендритів і металеві глобули. ЛПВМ є результатом взаємодії оксиду урану UO_2 таблеток ядерного палива з цирконієвим сплавом оболонки твелів і силікатами, що входять до складу конструкційних матеріалів реактора. У матеріалі були закриті округлі пори.

У наступні роки в ЛПВМ проходило накопичення треків від α -частинок за рахунок α -розпаду радіонуклідів. З плином часу їх ставало все більше. Через 10–12 років (1996–1998 рр.), можливо, після перевищення деякої граничної концентрації α -треків, принаймні, частина з них з'єдналася та утворили каркас відкритих порових нанорозмірних каналів.

В результаті повітря отримало можливість проникати всередину ЛПВМ по нанорозмірних порових каналах до включень оксидів урану. Оксид урану UO_x у включеннях почав окислюватися, почала збільшуватися маса включень і, відповідно, об'єм. Збільшення об'єму включень стримувала склофаза. Включення перебували в стисненому стані, склофаза навколо них – в розтягнутому. Після перевищення міцності на розтягнення склофази почали формуватися тріщини. Тріщини у склофазі призвели до зменшення механічних напружень. Подальше збільшення об'єму включень оксиду урану UO_x викликало збільшення механічних напружень, які в свою чергу стимулювали розвиток системи тріщин: збільшувалась кількість тріщин та/або збільшувалися довжина та ширина тріщин. Механічні властивості ЛПВМ істотно знизилися. Це сталося в період з 2004 по 2011 роки [20]. Повітря отримало можливість надходити до включень оксидів урану UO_x не тільки по нанорозмірних порових каналах, а й по тріщинах. Процес окислення став розвиватися значно активніше. З 2004 року (15 років) або з 2011 року (8 років) окислення оксидів урану UO_x пройшло до оксиду $UO_{2,34}$.

З цього моменту і вода отримала можливість проникати по тріщинах у всередину ЛПВМ, заповнювати газові пори та хімічно взаємодіяти з оксидами урану UO_x , які знаходяться у включеннях. По-перше, це приводило до формування різних гідроксидів і карбонатів, і в підсумку до вимивання сполук урану, продуктів ділення та активації з ЛПВМ. По-друге, завдяки збільшенню об'єму води при замерзанні в тріщинах і газових порах ЛПВМ руйнувалися. Тріщини в ЛПВМ висікали фрагменти матеріалу з середніми розмірами 100–200 мкм (в діапазоні 50–500 мкм). При руйнуванні ЛПВМ частинки оксидів урану з кристалічних включень потрапляли в навколишнє середовище. З огляду на той факт, що середній розмір включень становив 3–5 мкм і включення склалися як

мінімум з декількох зерен, частинки оксидів урану, що потрапили за межі ЛПВМ, мали розміри в мікронному діапазоні, а деяка їх частина, можливо, і субмікронному.

Включення силікату цирконію $ZrSiO_4$, який містить уран, чорнобиліту $(Zr_{1-x}U_x)SiO_4$ і металеві глобули суттєвих змін не зазнали.

Формування силікату гідрату натрію-калію $(Na, K)_2(UO_2)_2(Si_2O_5)_3 \cdot 4H_2O$ почалося після аварії. Можливо, цей процес почався після накопичення певної кількості радіаційних дефектів, або після формування нанорозмірних порових каналів. Формування силікату гідрату могло початися після формування тріщин, через які вода проникла до включень. Можливо формування цієї сполуки проходило в кілька етапів. Формування силікату гідрату натрію-калію продовжується і в наш час.

Оцінимо зміну об'єму ЛПВМ в областях формування силікату гідрату натрію-калію $(Na, K)_2(UO_2)_2(Si_2O_5)_3 \cdot 4H_2O$. Хімічна формула цієї сполуки підказує нам, що при його формуванні брали участь оксид урану (з включень оксиду урану $UO_{2,34}$), оксид кремнію, оксид натрію та оксид калію (з склофази) і вода (надійшла по тріщинах із зовнішнього середовища). Густини перерахованих фаз становлять: силікату гідрату калію – 2,786 г/см³, оксиду урану UO_2 – 10,97 г/см³, склофази ЛПВМ (як і силікатні стекла) – 2,1–2,4 г/см³. Оксид урану $UO_{2,34}$ має густину меншу, ніж оксид урану UO_2 , можливо на кілька відсотків (до 10%). У підсумку, об'єм областей ЛПВМ, в яких сформувався ураніт силікат гідрат, істотно збільшиться, що призведе до збільшення механічних напружень в склофазі.

Ми бачимо, що обидва процеси, окислення оксиду урану UO_x у включеннях та формування ураніт силікату гідрату $(Na, K)_2(UO_2)_2(Si_2O_5)_3 \cdot 4H_2O$ в області контакту включень оксиду урану та склофази, впливають один на одного. Обидва процеси призводять до збільшення об'єму включень оксиду урану та шару ураніт силікату гідрату між включеннями оксиду урану та склофазою, та відповідно, до розвитку системи тріщин в ЛПВМ.

Процес кристалізації аморфної цирконій-уранкисневої фази $(Zr, U)O_x$ почався ще під час аварії. Тоді ця фаза містила тетрагональний та моноклінний оксид цирконію ZrO_2 . Після аварії цей процес продовжився. Станом на 2018 рік це проявилось наявністю в ЛПВМ 1–2% мас. кубічного оксиду

цирконію ZrO_2 і 1–1,5% мас. тетрагонального. Ми поки не знаємо, в 2018 році цей процес завершився або ще триває.

Процес кристалізації склофази почався ще під час аварії. Він триває і зараз. Наявність в коричне-вій кераміці декількох фаз оксиду кремнію SiO_2 та силікату алюмінію Al_2SiO_5 і, можливо, силікату кальцію Ca_2SiO_4 свідчить про це.

Ми бачимо, що поведінку ЛПВМ визначають не один або кілька фізичних і хімічних процесів, а їх взаємозв'язок і взаємовплив. Накопичення треків α -частинок, що утворилися при α -розпаді радіонуклідів протягом 10–12 років, дозволило сформуватися нанорозмірним поровим каналам. Проникнення повітря по нанорозмірних порових каналах до включень оксиду урану UO_x дозволило початися процесу окислення оксиду урану у включеннях, які в свою чергу після збільшення розмірів, спровокували процес формування тріщин. Наявність тріщин забезпечила можливість проникнення води до включень оксиду урану UO_x та взаємодію її спільно з розчиненими в ній солями та газами з оксидами урану, утворення гідратів і розчинних сполук урану. Радіаційно-стимульоване фазоутворення ураніл силікат гідрату натрію-калію $(Na, K)_2(UO_2)_2(Si_2O_5)_3 \cdot 4H_2O$ стало можливим після накопичення необхідної концентрації радіаційних дефектів в матеріалі ЛПВМ. Процес кристалізації теж стимульовано наявністю значної концентрації радіаційних дефектів.

12. Стадії еволюції мікроструктури ЛПВМ та їх тривалість

У моделі еволюції мікроструктури ЛПВМ 2016 року було виділено стадії еволюції мікроструктури внутрішнього об'єму ЛПВМ, визначено їх послідовність та оцінені їх тривалості [20].

1. Формування відкритої пористості, що є результатом об'єднання закритих сферичних пор знову сформованими нанорозмірними поровими каналами, які в свою чергу є результатом об'єднання накопичених в матеріалі треків α -частинок.

2. Окислення оксидів урану UO_x у включеннях ЛПВМ завдяки проникненню повітря по відкритих нанорозмірних порових каналах.

3. Формування тріщин в ЛПВМ завдяки збільшенню об'єму включень оксидів урану UO_x при їх окисленні.

4. Проникнення води в ЛПВМ по тріщинах. Взаємодія її з включеннями оксидів урану. Вихід в навколишнє середовище солей урану з включень. Руйнування частини ЛПВМ за рахунок багаторазового замерзання та розмерзання води у порах і тріщинах. Вихід частинок оксидів урану UO_x в навколишнє середовище.

Стадія 1 почалася після аварії, її тривалість до 10–12 років.

Стадія 2 почалася після завершення стадії 1 (1996–1998 рр.) і триває й досі. Тривалість стадії 3–5 десятиліть до руйнування ЛПВМ.

Стадія 3 почалася в період з 2004 по 2011 роки, триває і зараз. Тривалість стадії 3–5 десятиліть до руйнування ЛПВМ.

Стадії 1 і 2, 2 і 3 частково можуть накладатися одна на одну.

Стадія 4 почалася в період з 2004 по 2011 роки, тривала до 2018 року. Після завершення спорудження Нового безпечного конфайнмента ця стадія практично припинилася. Проникнення води в вигляді атмосферних опадів у Новий безпечний конфайнмент припинено і процеси стадії 4 істотно сповільнилися.

Нові дані з фазового складу ЛПВМ, які отримані в період 2016–2020 років, дозволяють виділити ще дві стадії еволюції мікроструктури внутрішнього об'єму ЛПВМ.

5. Радіаційно-стимульоване фазоутворення ураніл силікату гідрату натрію-калію $(Na, K)_2(UO_2)_2(Si_2O_5)_3 \cdot 4H_2O$.

6. Кристалізація аморфних фаз ЛПВМ: склофази з формуванням декількох фаз оксиду кремнію SiO_2 , силікату алюмінію Al_2SiO_5 і, можливо, силікату кальцію Ca_2SiO_4 , і аморфної фази $(Zr, U)O_x$ з формуванням кубічного та тетрагонального оксидів цирконію.

Стадія 5 почалася в 1996–1998 рр. (можливо і пізніше, в період з 2004 по 2011 рр.). Можливо поетапний розвиток процесу радіаційно-стимульованого фазоутворення ураніл силікату гідрату натрію-калію. Триває й досі. Тривалість стадії 5–7 десятиліть (до повного “використання” оксиду урану у включеннях).

Стадія 6 почалася після аварії, триває і зараз. Тривалість стадії 4–6 десятиліть (до переходу в кристалічний стан склофази ЛПВМ і аморфної фази $(Zr, U)O_x$).

У коричневій кераміці в даний час проходять стадії 2, 3, 5 і 6.

13. Прогноз поведінки ЛПВМ

Запропонована оновлена модель еволюції мікроструктури дозволяє зробити прогноз поведінки ЛПВМ на найближчу та віддалену перспективу.

Самоопромінення ЛПВМ (в тому числі, і α -розпад радіонуклідів) триватиме. Чи буде збільшуватися об'єм нанорозмірних порових каналів сказати важко. За останні п'ять років він практично не змінився. Процес окислення оксиду урану UO_x у включеннях триватиме. Об'єм тріщин, їх довжина і, можливо й їх кількість будуть збільшуватися завдяки збільшенню об'єму включень оксидів урану. Проникнення води в ЛПВМ по тріщинах до включень оксидів урану в умовах Нювого безпечного конфайнменту вже істотно сповільнилося. Взаємодія води з оксидом урану UO_x , утворення гідратів і розчинних сполук урану практично припинилося. Радіаційно-стимульоване фазоутворення ураніл силікату гідрату натрію-калію $(Na, K)_2(UO_2)_2(Si_2O_5)_3 \cdot 4H_2O$ триватиме. Кристалізація фаз оксиду кремнію SiO_2 і силікатів в силікатній склофазі буде також тривати, так само, як і можлива кристалізація кубічного та тетрагонального оксидів цирконію ZrO_2 в аморфній цирконій-уран-кисневій фазі $(Zr, U)O_x$.

Розглянемо більш докладно вплив кожного з фізичних і хімічних процесів в ЛПВМ на зміну їх мікроструктури та на їхню поведінку в цілому.

Згідно з рівноважною діаграмою стану уран-кисень [33] оксиди урану мають кубічну решітку від оксиду урану UO_2 до оксиду $UO_{2,25}$. У нашому випадку, у включеннях коричневої кераміки ЛПВМ, оксид урану $UO_{2,34}$ існує з кубічною решіткою завдяки тому, що ці включення знаходяться в склофазі в стисненому стані. Однак при протіканні процесу окислення стехіометричний коефіцієнт кисню буде підвищуватися, об'єм включень буде збільшуватися, кількість та довжина й ширина тріщин будуть зростати. Після досягнення порогових значень по концентрації тріщин та їх довжині ЛПВМ почнуть руйнуватися на частинки матеріалу з середніми розмірами 100–200 мкм (з розкидом розмірів від 50 до 500 мкм) тому, що не витримують навіть власної ваги. Ці частинки склофазі міститимуть уран, продукти поділу та активації.

За межі ЛПВМ потраплять всі включення оксидів урану. У зруйнованому матеріалі не буде напружень, які стискали включення, кубічний оксид урану UO_x зі значенням x більшим, ніж 2,34 перейде в суміш оксидів: кубічний оксид урану $UO_{2,25}$ і орторомбічний оксид урану U_3O_8 . При перебудові кубічної решітки в орторомбічну відбудеться руйнування зерен оксиду урану до розмірів у кілька мікрон, а частини з них, можливо і до субмікронного рівня [51, 52]. Саме ці частки оксиду урану U_3O_8 і є найбільш небезпечними. Відомо [51], що практика США, СРСР, ФРН і Японії показала, що при об'ємному окисленні відпрацьованого палива з нього виділилося 99,5% тритію, 40–70% криптону, 25–40% йоду і 90% рутенію в формі оксиду. Руйнування зерен включень оксиду урану UO_x призведе до виходу перелічених вище радіонуклідів з оксиду урану за межі ЛПВМ.

При досягненні коефіцієнта при кисні x значення 2,66 оксид урану у включеннях повністю перейде в оксид урану U_3O_8 з орторомбічною решіткою. Це призведе до зменшення густини оксиду урану у включеннях до 8,39 г/см³ [33] і до відповідного збільшення їх об'єму (на 23,5%). В результаті ЛПВМ повністю зруйнуються. Всі включення оксиду урану U_3O_8 опиняться за межами ЛПВМ. Збільшення коефіцієнта при кисні x від 2,25 до 2,34 (на 0,09) було досягнуто за 7–14 років, за період з 2004–2011 років до 2018 року. За нинішньої швидкості окислення при збільшенні стехіометричного коефіцієнта кисню x до 2,66 (на 0,32) руйнування ЛПВМ настане через 25–50 років, тобто в період між 2043–2068 роками. Хоча потрібно враховувати те, що швидкість окислення може зрости за рахунок збільшення товщини тріщин при збільшенні розмірів включень оксиду урану.

Оцінимо проміжок часу, через який завершиться радіаційно-стимульоване фазоутворення ураніл силікату гідрату натрію-калію $(Na, K)_2(UO_2)_2(Si_2O_5)_3 \cdot 4H_2O$. На 2018 рік його вміст в ЛПВМ становив 3–4% мас. (тобто 3–4 г в 100 г ЛПВМ). Ця кількість ураніл силікату утворилася орієнтовно за 7–14 років (за період з 2004–2011 років до 2018 року). Для його “отримання” витрачено 1,5–2 г оксиду урану UO_2 . Відповідно при нинішній швидкості формування ураніл силікату гідрату весь наявний оксид урану (4,5–5,5% мас.) буде витрачено через 20–41 рік, тобто до 2038–2059 років.

Однак слід врахувати той факт, що хоча термообробка коричневої кераміки ЛПВМ (600 °С, 10 год, повітря) призвела до збільшення вмісту безводного ураніл силікату натрію-калію з 3–4% мас. до 10–14% мас. [25], це не призвело до руйнування ЛПВМ. Оцінимо величину проміжку часу, впродовж якого руйнування ЛТСМ, викликане збільшенням об'єму, не буде. Таке збільшення об'єму ураніл силікату гідрату відбудеться через 9–16 років, тобто до 2027–2034 років.

Проходження двох процесів: окислення оксиду урану UO_x у включеннях і радіаційно-стимульоване фазоутворення ураніл силікату гідрату натрію-калію $(Na, K)_2(UO_2)_2(Si_2O_5)_3 \cdot 4H_2O$, впливають один на одного. Обидва процеси ведуть до збільшення об'ємів включень оксиду урану або об'ємів ураніл силікату, збільшення формування тріщин і руйнування ЛПВМ. Оксид урану та уранілу силікат гідрат з включень залишає ЛПВМ. Спільний перебіг цих процесів може зменшити тривалість стадій 5 і 6, привести до руйнування ЛПВМ раніше.

Використання залежності відносного об'єму кристалічної фази від часу (*s*-подібні криві кристалізації) [50] (у припущенні, що кристалізується не шість фаз, а одна) дозволяє нам провести оцінки часу до початку руйнування ЛПВМ при розвитку процесу кристалізації склофази. Вони показують, що процес кристалізації може підійти до швидкої (або лавиноподібної) стадії через 14–21 років (до 2032–2039 років). При цьому в ЛПВМ може зруйнуватися значна частина склофази на частинки з середніми розмірами 20–50 мкм (в діапазоні розмірів від 10 до 120 мкм).

Кристалізація декількох фаз може призвести до того, що швидких стадій кристалізації може бути декілька (до 6), як кількість відомих на даний час фаз, що є результатом кристалізації. Але при цьому декілька швидких стадій можуть й не перейти в лавиноподібну. Багатофазна кристалізація ЛПВМ потребує подальшого дослідження.

14. Методичні та технологічні підходи до створення методів твердофазного кондиціонування ЛПВМ

При виконанні робіт по переведенню 4-го реактора Чорнобильської АЕС у безпечний стан фахівці підходять до необхідності розробки технології поводження з цими матеріалами, зокрема, наприклад,

до методів твердофазного кондиціонування. Дослідження мікроструктури, фізико-хімічних властивостей ЛПВМ і створення прогнозу їх еволюції привели до накопичення досвіду роботи з цими матеріалами. Так само і мікроструктура ЛПВМ підказує нам деякі шляхи поводження з ними.

ЛПВМ є термодинамічно метастабільними матеріалами тому, що основна (за масою) їх фаза, склофаза, є аморфною, в якій відбувається процес кристалізації, тобто перехід метастабільного аморфного стану в стабільний кристалічний. Якщо фаза прагне перейти в більш стабільний стан, ми можемо допомогти їй в цьому. Доцільно провести керувану кристалізацію склофази ЛПВМ, провівши термообробку цих матеріалів, керуючи зародженням кристалічних зародків, організувавши їх керуване зростання, не допустивши руйнування матеріалу завдяки активації процесу спікання вже кристалічного матеріалу, визначивши, по можливості, для кристалізації необхідні фази, послідовність їх кристалізації, яку можливо реалізувати.

Аналіз мікроструктури ЛПВМ та фізичних і хімічних процесів, які її визначають, вказує на те, що проблемним елементом мікроструктури є включення оксиду урану UO_x . Саме вони збільшують свій об'єм завдяки окисленню оксиду урану UO_x та радіаційно-стимульованому формуванню ураніл силікат гідрату натрію-калію $(Na, K)_2(UO_2)_2(Si_2O_5)_3 \cdot 4H_2O$. Тому будь-які впливи на ЛТСМ, що дозволять перевести оксид урану UO_x в сполуки, які не взаємодіють з киснем та водою, можуть розглядатися як корисні для переведу ЛПВМ в більш стабільний стан. Також важливо, по можливості, забезпечити зменшення розміру включень оксиду урану UO_x (бажано до розмірів менших за 1 мікрон) завдяки перерозподілу їх в ЛПВМ. Перерозподілити оксид урану та його сполуки по поровому просторові, по тріщинах та газових порах.

Якщо проводити термообробку ЛПВМ, ми можемо активізувати радіаційно-стимульоване фазоутворення ураніл силікату калію-натрію $(Na, K)_2(UO_2)_2(Si_2O_5)_3 \cdot 4H_2O$, тим самим зв'язавши оксид урану UO_x , в сполуку, яка може мати більшу корозійну стійкість, ніж оксид урану.

Експерименти показали [21, 22], що термообробка ЛПВМ також дає можливість домогтися повного закриття нанорозмірних порових каналів (при 150–400 °С) і повного закриття тріщин (при 200–

530 °С), що забезпечить закриття порового простору та, відповідно, зменшення поверхні ЛПВМ.

15. Висновки

Оновлено модель еволюції мікроструктури ЛПВМ 4-го блока Чорнобильської АЕС на прикладі коричневої кераміки. Поведінка ЛПВМ визначається не одним або декількома фізичними і хімічними процесами, а їх взаємозв'язком і взаємовпливом. До семи відомих фізичних і хімічних процесів, що визначають еволюцію мікроструктури ЛПВМ, доповнено ще два нових: радіаційно-стимульоване фазоутворення та кристалізація. Уточнено протікання процесу окислення оксидів урану UO_x у включеннях. До вже відомих чотирьох стадій еволюції мікроструктури доповнено ще дві. Уточнено тривалості відомих і визначено тривалості нових стадій еволюції мікроструктури.

У найближчій перспективі, орієнтовно, до 2027–2034 років, руйнування ЛТСМ, навіть часткового, не відбудеться. Збільшення об'єму включень оксиду урану UO_x та ураніл силікату гідрату натрію-калію $(Na, K)_2(UO_2)_2(Si_2O_5)_3 \cdot 4H_2O$, призведе лише до підвищення концентрації та довжини тріщин.

У віддаленій перспективі поведінку ЛПВМ визначатимуть три процеси: окислення оксиду урану UO_x у включеннях, радіаційно-стимульоване фазоутворення ураніл силікату гідрату натрію-калію $(Na, K)_2(UO_2)_2(Si_2O_5)_3 \cdot 4H_2O$ і кристалізація силікатної склофази ЛПВМ.

За нинішньої швидкості окислення перехід оксиду урану $UO_{2,34}$ в оксид урану U_3O_8 призведе до руйнування ЛПВМ через 25–50 років, тобто в період між 2043–2068 роками. ЛПВМ повністю зруйнуються на частинки склофази із середніми розмірами 100–200 мкм (з розкидом розмірів від 50 до 500 мкм). У результаті всі включення оксидів урану UO_x потраплять за межі ЛПВМ. Зерна оксидів урану UO_x зі включень зруйнуються до розмірів в кілька мікрон, а частина з них, можливо, і до субмікронного рівня. Мікронні порошки оксидів урану UO_x (до 50 т) неминуче будуть брати участь у формуванні аерозолів, які й створюють основну небезпеку для людини.

За нинішньої швидкості формування ураніл силікату гідрату натрію-калію $(Na, K)_2(UO_2)_2(Si_2O_5)_3 \times 4H_2O$ весь наявний оксид урану UO_x (4,5–5,5% мас.) буде “витрачено” через 20–41 рік, тобто

до 2038–2059 років. Спільний перебіг процесів окислення оксиду урану у включеннях і радіаційно-стимульоване фазоутворення ураніл силікату гідрату натрію-калію може скоротити час до повного руйнування ЛПВМ.

Процес кристалізації (в допущенні, що кристалізується одна фаза) може підійти до швидкої (або лавиноподібної) стадії через 14–21 років (до 2032–2039 років). При цьому в ЛПВМ може зруйнуватися значна частина склофази на частинки з середніми розмірами 20–50 мкм (в діапазоні розмірів від 10 до 120 мкм). Однак кристалізація багатьох фаз може й не мати лавиноподібної стадії.

Запропоновано деякі методичні та технологічні підходи до створення методів твердофазного кондиціонування ЛПВМ. Доцільно проводити керовану кристалізацію склофази ЛПВМ для переведення цієї фази в термодинамічно стабільний стан. Треба намагатися перевести оксиди урану UO_x в сполуки, які не взаємодіють з киснем та водою. Також важливо, по можливості, перерозподілити оксиди UO_x та сполуки урану по тріщинах та газових порах. Термообробка ЛПВМ дозволить повністю закрити нанорозмірні порові канали (при 150–400 °С) і тріщини (при 200–530 °С), що забезпечить зменшення поверхні ЛПВМ.

Робота виконана при фінансуванні в рамках бюджетної теми (№ держ. реєстр. 0117U002636) Національної академії наук України.

1. R.V. Arutyunyan, L.A. Bolshov, A.A. Borovoy, E.P. Velikhov, A.O. Klyuchnikov. *Nuclear Fuel in the “Shelter” Encasement of the Chernobyl NPP* (Nauka, 2010) (in Russian) [ISBN: 978-5-02-037465-2].
2. B.E. Burakov, E.B. Anderson, S.I. Shabalev, E.E. Strykanova, S.V. Ushakov. Behavior of nuclear fuel in first days of the Chernobyl accident. *MRS Proc.* **465**, 1297 (1997).
3. B.E. Burakov, E.B. Anderson, B.Y. Galkin, E.M. Pazukhin, S.I. Shabalev. Study of Chernobyl “hot” particles and fuel containing masses: Implications for reconstructing the initial phase of the accident. *Radiochim. Acta* **65**, 199 (1994).
4. S.V. Ushakov, B.E. Burakov, S.I. Shabalev, E.B. Anderson. Interaction of UO_2 and zirconium during the Chernobyl accident. *MRS Proc.* **465**, 1313 (1996).
5. S.I. Shabalev, B.E. Burakov, E.B. Anderson. General classification of “hot” particles from the nearest Chernobyl contaminated areas. *MRS Proc.* **465**, 1343 (1997).
6. E.B. Anderson, B.E. Burakov, E.M. Pazukhin. High-uranium zircon from “Chernobyl lavas”. *Radiochim. Acta* **60**, 149 (1993).

7. E.M. Pazukhin. Fuel-containing lavas of the Chernobyl NPP fourth block: Topography, physicochemical properties, and formation scenario. *Radiochemistry* **36**, 97 (1994) (in Russian).
8. A.A. Shiryaev, I. E. Vlasova, B.E. Burakov, B.I. Ogorodnikov, V.O. Yapaskurt, A.A. Averin, A.V. Pakhnevich, Y.V. Zubavichus. Physico-chemical properties of Chernobyl lava and their destruction products. *Prog. Nucl. Energy* **92**, 104 (2016).
9. S.A. Bogatov, A.A. Borovoi, S.L. Gavrilov, A.S. Lagunenko, E.M. Pazukhin, V.A. Khvoschinskiy. *Database on Location and Status of Nuclear Fuel at Unit-4 of Chernobyl NPP Before and After the Accident. Preprint N 130-11/2* (RRC "Kurchatov Institute", 2007).
10. A.A. Shiryaev, B.E. Burakov, I.E. Vlasova, M.S. Nickolsky, A.A. Averin, A.V. Pakhnevich. Study of mineral grains extracted from the Chernobyl "lava". *Mineral. Petrol.* **114**, 489 (2020).
11. S.A. Bogatov, A.A. Borovoi, A.S. Lagunenko, E.M. Pazukhin, V.F. Strizhov, V.A. Khvoschinskii. Formation and spread of Chernobyl lavas. *Radiochemistry* **50**, 650 (2008).
12. O.V. Zhydkov. 25-year evolution of "helter" object fuel-containing materials comprehension: LFCM formation scenarios and physical considerations. *Probl. Bezp. At. Elektrost. Chornobyl.* **16**, 86 (2011) (in Ukrainian).
13. A.V. Zhydkov. Fuel-containing materials of the "Shelter" today: Actual physical properties and the possibility of predicting their state. *Probl. Chornobyl.* **7**, 23 (2001) (in Russian).
14. *Chernobyl NPP, Unit 4 SIP, Early Biddable Projects packages D Fuel Containing Materials Characterization. Report SIP-EBPD-D-0108* **1**, 191 (2000).
15. E.M. Pazukhin, A.A. Borovoi, K.G. Rudyia. Effect of α -ray self-irradiation on stability of lava-like fuel-containing masses from the fourth block of the Chernobyl NPP. *Radiochemistry* **44**, 615 (2002).
16. A.A. Borovoi. Nuclear fuel in the Shelter. *At. Energ.* **100**, 249 (2006).
17. O.O. Klyuchnykov, V.O. Krasnov, V.M. Rudko, V.M. Shcherbin. Current state of the "Ukryttya" object. *Probl. Bezp. At. Elektrost. Chornobyl.* **5**, 6 (2006) (in Russian).
18. A.A. Klyuchnikov, V.A. Krasnov, V.M. Rudko, V.N. Shcherbin. *Object "Shelter" 1986–2006* (Institute for Safety Problems of NPP, 2006) (in Russian).
19. V.O. Krasnov, A.V. Nosovskiy, V.M. Rud'ko, V.M. Shcherbin. *"Shelter" Object: 30 Years After the Accident* (Institute for Safety Problems of NPP, 2016) [ISBN: 978-966-02-7875-2] (in Ukrainian).
20. S.V. Gabielkov, A.V. Nosovskiy, V.N. Shcherbin. Model of degradation of lava-like fuel-containing materials of the "Shelter". *Probl. Bezp. At. Elektrost. Chornobyl.* **26**, 75 (2016) (in Russian).
21. S.V. Gabielkov, O.O. Kliuchnykov, Ye.Ye. Oliynyk, P.E. Parkhomchuk, G.F. Chemersky, V.M. Shcherbin. Nanosized pore channels as a component of pore space of lava-like fuel-containing materials of "Ukryttya" object. *Probl. Bezp. At. Elektrost. Chornobyl.* **22**, 70 (2014) (in Russian).
22. S.V. Gabielkov, O.O. Kliuchnykov, P.E. Parkhomchuk, G.F. Chemersky. The nature of the formation of nanoscale pore channels lava-like fuel-containing materials of the object "Shelter". *Probl. At. Sci. Technol.* **96**, 77 (2015) (in Russian).
23. S.V. Gabielkov, I.V. Zhyganiuk, V.G. Kudlay, A.V. Nosovsky, P.E. Parhomchuk, A.D. Skorbun, S.A. Chikolovets. Crystalline phases of fuel-containing materials of NSC-SO. *International Conference on Nuclear Decommissioning and Environment Recovery* **18**, 67 (2018) (in Russian).
24. S.V. Gabielkov, I.V. Zhyganiuk, V.G. Kudlay, P.E. Parhomchuk, A.D. Skorbun, S.A. Chikolovets. Crystalline phases of lava-like fuel-containing materials of NSC-SO. *Semipalatinsk Test Site: VIII International Conference* **18**, 128 (2018) (in Russian).
25. S.V. Gabielkov, I.V. Zhyganiuk, V.G. Kudlai, P.E. Parkhomchuk, A.D. Skorbun, S.A. Chikolovets. Radiation-stimulated phase formation in lava-like fuel-containing materials from 4th unit of Chernobyl NPP. In *Proceedings of the XVI Annual Scientific Conference* (Institute for Nuclear Research, Kyiv, 2019), p. 106.
26. S.V. Gabielkov, I.V. Zhyganiuk, V.G. Kudlai, P.E. Parhomchuk, A.D. Skorbun, S.A. Chikolovets. New processes in lava-like fuel containing materials of NSC-SO: Crystallization and radiation-stimulated phase formation. *IV International Scientific and Practical Workshop "Chernobyl Experience as a Solution of the Problems in Mitigating Fukushima 1 Accident"* **19**, 4 (2019).
27. S.V. Gabielkov, I.V. Zhyganiuk, V.G. Kudlai, P.E. Parkhomchuk, S.A. Chikolovets. Crystallization of lava-like fuel-containing materials from NSC-SO. *Probl. Bezp. At. Elektrost. Chornobyl.* **32**, 44 (2019) (in Ukrainian).
28. S.V. Gabielkov, I.V. Zhyganiuk, V.G. Kudlai, A.V. Nosovsky, P.E. Parkhomchuk, S.O. Chikolovets, V.M. Shcherbin. Phase composition of brown ceramics of lava-like fuel-containing materials of the object "Shelter" ChNPP. *Nucl. Phys. At. Energy* **20**, 388 (2019).
29. O.V. Kazmina, E.N. Belomestnova, A.A. Dietz. *Chemical Technology of Glass and Sitalls* (Tomsk Polytechnic University, 2012) (in Russian).
30. *Handbook of Glass Production. In 2 volumes. Edited by I.I. Kitaigorodskii, S.I. Silvestrovich* (Gostroiizdat, 1963) (in Russian).
31. S.V. Gabielkov, O.O. Kliuchnykov, Ye.Ye. Oliynyk et al. Inhomogeneity of the structure of lava-like fuel-containing masses of the "Shelter" object. *IX International. Conf. "Nuclear and Radiation Physics"* **13**, 63 (2013).
32. I. Vlasova, A. Shiryaev, B. Ogorodnikov et al. Radioactivity Distribution in Fuel-Containing Materials (Chernobyl "Lava") and Aerosols from the Chernobyl "Shelter". *Radiat. Meas.* **83**, 20 (2015).
33. N.S. Turaev, I.I. Zherin *Chemistry and Technology of Uranium* (Tsniatominform, 2005) (in Russian).

34. N.A. Toropov. *Handbook of Phase Diagrams of Silicate Systems: Metal-Oxygen Compounds in Silicate Systems. Vol. 2* (I.P.S.T., 1972).
35. N.M. Bobkova. *Physical Chemistry of Silicates and Refractory Compounds* (Vysshaya Shkola, 1984).
36. F.V. Stohl, D.K. Smith. The crystal-chemistry of the uranyl silicate minerals. *Am. Mineral.* **66**, 610 (1981).
37. S.V. Gabelkov, I.V. Zhyganiuk. The updated model of microstructure evolution of lava-like fuel-containing materials of complex NSC-SO. In *Proceedings of the XXVII Annual Scientific Conference* (Institute for Nuclear Research, Kyiv, 2020), p. 124.
38. V.G. Bar'yakhtar, V.V. Gonchar, A.V. Zhydkov, A.A. Klyuchnikov. *Radiation Damage in Lava-Like Fuel-Containing Materials of the "Shelter"* (NASU, ISTC "Shelter", 1998).
39. S.V. Gabelkov, A.A. Klyuchnikov, P.E. Parkhomchuk *et al.* Water and pore spaces of lava-like fuel-containing materials of the "Shelter" object. In *Proceedings of the XII International Conference "Physical Phenomena in Solids"* (V.N. Karazin Kharkiv National University, 2015), p. 51.
40. S.V. Gabelkov, V.V. Makarenko, A.G. Mironova *et al.* Determination of the volume of pore channels of porous materials by removing water from them during evaporation. *Refract. Tech. Ceram.* **12**, 41 (2006).
41. S.V. Gabelkov. Physical foundations and experience of application of method of determination of volumes of all group of pore channels in powders and porous bodies. *Probl. At. Sci. Technol.* **6**, No. 19, 71 (2011).
42. Y.A. Teterin, A.S. Baev, S.A. Bogatov. X-ray photoelectron study of samples containing reactor fuel from "lava" and products growing on it which formed at Chernobyl NPP due to the accident. *J. Electron. Spectrosc. Rel. Phenom.* **68**, 685 (1994).
43. A.S. Vishnevsky, I.B. Kuzmina, V.N. Tkach, V.V. Tokarevsky. Experimental research of radioactive neoplasms of the "Shelter" object. *Probl. Chernobyl Exclusion Zone* **3**, 214 (1996).
44. A.S. Vishnevsky, I.B. Kuzmina, V.V. Tokarevsky. Crystallization and destruction processes of secondary uranium minerals of the "Shelter" object. *Probl. Chernobyl Exclusion Zone* **4**, 134 (1996).
45. B.E. Burakov, E.E. Strykanova, E.B. Anderson. Secondary uranium minerals on the surface of Chernobyl "lava". *MRS Proc.* **465**, 1309 (1996).
46. E.M. Rakitskaya, A.S. Panov. The behavior of uranium dioxide in various gases. *At. Energy* **89**, 890 (2000).
47. S.V. Gabelkov. Crystallization kinetics of amorphous zirconium nanoparticles. *Dopov. Nats. Akad. Nauk Ukr.* **7**, 83 (2011) (in Russian).
48. G.N. Shabanova, S.V. Gabelkov, R.V. Tarasov *et al.* Features of crystallization of amorphous zirconium oxide in a temperature interval of 200–450 °C. *Refract. Tech. Ceram.* **8**, 2 (2005) (in Russian).
49. S.V. Gabelkov, R.V. Tarasov, N.S. Poltavtsev *et al.* Phase transformations during nanocrystallization of amorphous zirconium oxide. *Probl. At. Sci. Technol.* N 3, 116 (2004) (in Russian).
50. V.Z. Belenkii. *Geometric-Probabilistic Models of Crystallization. The Phenomenological Approach* (Nauka, 1980) (in Russian).
51. V.I. Zemlyanukhin, E.I. Iliencko, A.N. Kondrat'ev *et al.* *Radiochemical Reprocessing of Nuclear Fuel of Nuclear Power Plants* (Energoatomizdat, 1989) (in Russian).
52. B.V. Gromov, V.I. Savelyeva, V.B. Shevchenko. *Chemical Technology of Irradiated Nuclear Fuel* (Energoatomizdat, 1983) (in Russian).

Одержано 05.10.20

S.V. Gabelkov, I.V. Zhyganiuk

THE UPDATED MODEL
OF MICROSTRUCTURE EVOLUTION
IN LAVA-LIKE FUEL-CONTAINING MATERIALS
IN UNIT 4 OF CHORNOBYL NPP. BROWN CERAMICS

The model of microstructure evolution of lava-like fuel-containing materials (LFCM) in Unit 4 of the Chernobyl NPP has been updated by an example of brown ceramics. It was confirmed that the behavior of the LFCM is not only governed by a single or a few physical and chemical processes, but also by their interrelation and mutual influence. The list of physical and chemical processes taking place in the LFCM was supplemented with two new ones. The influence of another, previously known process on the LFCM behavior was clarified, and new stages of microstructure evolution are added. The durations of the known evolution stages are refined and those of new stages were determined. The state and behavior of the LFCM were forecast. In particular, there will be no destruction of the LFCM shortly soon, but in the long run, they will be destroyed. The time required for the destruction of the LFCM and the size of particles obtained after the glass phase will have destroyed are evaluated. All inclusions of uranium oxides will escape beyond the LFCM. The uranium oxide grains will be broken down to a size of several microns, and some of them, possibly, to the submicron level. Up to 50 metric tons of micro-sized particles of uranium oxide powders will inevitably participate in the formation of aerosols. The latter will pose the main hazard to humans. Some methodological and technological approaches to the development of new methods for solid-phase conditioning of the LFCM are proposed.

Keywords: lava-like fuel-containing materials, evolution model, microstructure, physical and chemical processes, forecast, methodological and technological approaches, New Safe Confinement, oxidation, radiation-stimulated phase formation, crystallization.