

С. В. Габелков, И. В. Жиганюк, В. Г. Кудлай, П. Е. Пархомчук, С. А. Чиколовец

Институт проблем безопасности атомных АЭС НАН Украины, ул. Кирова, 36а, Чернобыль, 07270, Украина

Фазовый состав необлученного ядерного топлива 4-го блока Чернобыльской атомной электростанции

Ключевые слова:

необлученное ядерное топливо, дифрактометр, оксид урана, рентгеновский фазовый анализ, рентгеновский количественный анализ, фазовый состав.

Для оценки ядерной, радиационной и экологической безопасности комплекса «Новый безопасный конфайнмент — объект “Укрытие”» необходимо оценить состояние необлученного ядерного топлива по истечении 32 лет после аварии. Методом рентгеновской дифракции показано, что образец необлученного ядерного топлива представлен оксидом урана UO_2 с кубической структурой. Установлено, что образцы необлученного ядерного топлива могут использоваться в качестве эталонов при исследовании топливосодержащих материалов методами рентгеновского качественного и количественного фазового анализа. Увеличение значения межплоскостного расстояния для основного отражения необлученного ядерного топлива, возможно, указывает на то, что за 32 года, прошедших после аварии, в топливе начался процесс доокисления оксида урана UO_2 .

Введение

Перед аварией на 4-м блоке Чернобыльской атомной электростанции (ЧАЭС) ядерное топливо находилось в четырех местах реакторного отделения: в активной зоне реактора (1 659 тепловыделяющих сборок), в бассейне выдержки сборок с отработавшим топливом (129 тепловыделяющих сборок), на узле подготовки топливных сборок в центральном зале (48 тепловыделяющих сборок) и в помещении подготовки свежего топлива (36 тепловыделяющих сборок). На сегодня из 48 тепловыделяющих сборок «свежего» топлива, находившегося в центральном зале, 7 находятся на развеске в северо-западной части центрального зала, остальные — под завалами [1–3]. Для оценки ядерной, радиационной и экологической безопасности комплекса «Новый безопасный конфайнмент — объект “Укрытие”» необходимо изучить состояние необлученного ядерного топлива по истечении 32 лет после аварии.

При проведении исследований фазового состава кристаллических фаз топливосодержащих материалов

методами рентгеновской дифракции (фазовый анализ, полуколичественный и количественный анализы) требуются образцы-эталон для определения содержания оксидов урана и степени их окисления [4–6].

Целями данной работы являются:

- 1) изучение фазового состава необлученного ядерного топлива 4-го блока ЧАЭС;
- 2) определение возможности использования образцов необлученного ядерного топлива в качестве эталонов при определении содержания оксидов урана в топливосодержащих материалах методами рентгеновской дифракции.

Исследуемые материалы

Исследовали образец необлученного ядерного топлива реактора большой мощности канального (РБМК), который извлечен из 4-го блока ЧАЭС в 1996 г. и хранился при комнатной температуре в помещении 1-го класса работ Института проблем безопасности АЭС НАН Украины. Отобран образец

© С. В. Габелков, И. В. Жиганюк, В. Г. Кудлай, П. Е. Пархомчук, С. А. Чиколовец, 2019

в форме таблетки. Одна из его торцевых поверхностей была подготовлена методом шлифования для уменьшения шероховатости поверхности.

Методика исследований

Фазовый состав исследуемого образца определяли методом рентгеновской дифракции. Использовали модернизированный дифрактометр ДРОН-4, схему θ – θ , излучение Cu K_α . Калибровка проводилась по основному отражению кристаллов α -кварца. Съемки проводились как в режиме сканирования в широком интервале углов 20 – 120° , так и в прецизионном — в узких интервалах углов, при рабочем напряжении 19 кВ и силе тока 12 мА. Шаг изменения угла $0,01$ или $0,05^\circ$. Время экспозиции каждой точки 3 или 5 с. Обработка данных проводилась с использованием программы New Profile 3.5, разработанной в Национальном техническом университете «Харьковский политехнический институт». Для идентификации фаз использовали базу дифракционных данных ASTM [7–10].

Результаты исследований

Дифрактограмма необлученного ядерного топлива представлена на рис. 1. Она получена в сканирующем режиме в интервале углов 20 – 120° с шагом $0,05^\circ$ и времени экспозиции каждой точки 3 с. Дифрактограмма содержит 18 отражений различной интенсивности: 13 отражений относится к оксиду урана UO_2 , 5 отражений — к пластилину. Пластилин использовался для крепления образца в кювете дифрактометра. Для идентификации отражений пластилина была проведена его съемка в сканирующем режиме при тех же параметрах.

Используя дифрактограмму, представленную на рисунке, были выбраны интервалы углов для прецизионной съемки шести основных отражений оксида урана UO_2 для получения более точных данных. Параметры съемок (интервалы углов, шаг съемок, время экспозиции каждой точки) и полученные данные (положения отражений (углы отражения 2θ), их интенсивности, полуширины и межплоскостные расстоя-

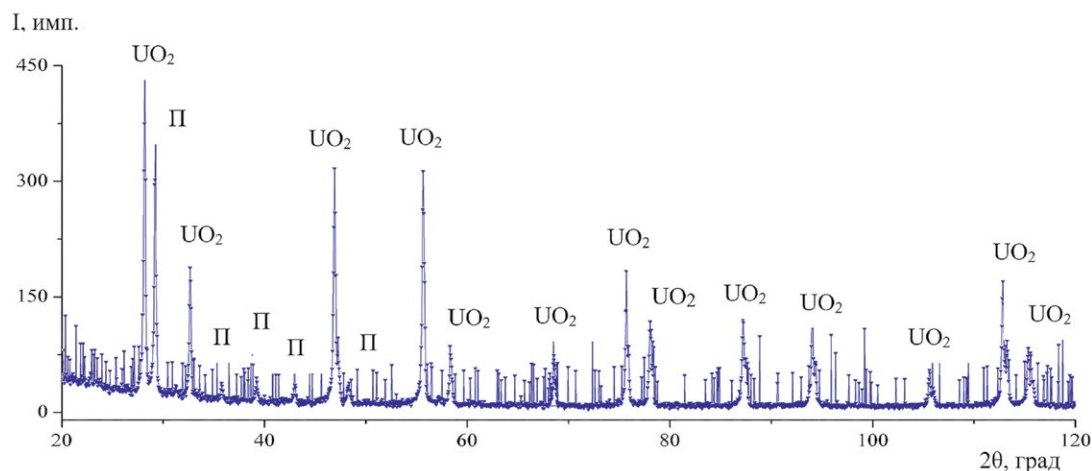


Рис. 1. Дифрактограмма диоксида урана (UO_2 — оксид урана, П — пластилин)

яния) приведены в табл. 1. Межплоскостные расстояния d рассчитаны с использованием программы New Profile 3.5 с учетом разделения дублета α_1 и α_2 . Отражения экстраполировались асимметричной функцией Коши второго порядка.

Анализ результатов

Известно [11–14], что оксид урана UO_2 — вещество, цвет которого меняется от коричневого до черного в зависимости от дисперсности и способа получения и имеющее гранецентрированную кубическую решетку

типа флюорита. Параметр решетки $a = 0,547$ нм. Рентгенографическая плотность диоксида урана $10,95$ г/см³.

Дифракционные данные (по шести основным отражениям) оксида урана UO_2 четырех авторов из базы данных ASTM представлены в табл. 2. У отражения № 1 межплоскостные расстояния имеют среднее значение $0,31570$ нм, у отражения № 2 они имеют значение $0,27357$ нм, у отражения № 3 — $0,19342$ нм, у отражения № 4 — $0,16495$ нм, у отражения № 5 — $0,12550$ нм и у отражения № 6 — $0,12383$ нм.

Анализ данных, приведенных в табл. 1 и 2, показывает, что у отражений № 2–6 значения

Таблица 1. Дифракционные данные образца необлученного ядерного топлива

№ п/п	Параметры съемок		Дифракционные данные			Фаза
	Интервал углов, град	2θ , град	I, имп./отн. ед.	β , град	d, нм	
1	27,7–28,2	28,174	441,7/1000	0,174	0,31646	UO ₂
2	32,2–33,2	32,673	131,3/297	0,162	0,27386	UO ₂
3	46,5–47,5	46,897	225,3/510	0,167	0,19357	UO ₂
4	55,1–55,2	55,642	241,5/546	0,188	0,16504	UO ₂
5	75,2–76,2	75,753	120,6/270	0,207	0,12551	UO ₂
6	77,5–78,6	78,043	70,5/160	0,217	0,12235	UO ₂

Примечание. 2θ — угол отражения, I — интенсивность, β — полуширина, d — межплоскостное расстояние, шаг съемок 0,01°, время экспозиции каждой точки 5 с.

межплоскостных расстояний необлученного ядерного топлива (см. табл. 1, п. 2–6) находятся в интервале значений межплоскостных расстояний этих плоскостей оксида урана UO₂, известных ранее (база ASTM, см. табл. 2, п. 2–6). Разброс значений межплоскостных расстояний от их средних значений не превышает 0,0002–0,0003 нм, что находится в пределах ошибки измерений на использованном оборудовании (дифрактометрах). Однако межплоскостное расстояние отражения № 1 (см. табл. 1, п. 1) необлученного ядерного топлива (0,31646 нм) превышает все приведенные в табл. 2 значения. Это, по-видимому, свидетельствует о процессе доокисления оксида урана UO₂ [11]. Известно, что при этом кислород входит в кристаллическую решетку оксида урана. Процесс доокисления проявляется в изменении плотности анионов и катионов в плоскостях. В силу того, что именно эта плоскость [11] имеет наибольшую плотность анионов и катионов, это изменение может проявляться на начальной стадии процесса.

Относительные интенсивности отражений от всех плоскостей образца необлученного ядерного топлива (см. табл. 1) с точностью до 10–20 % совпадают с данными с базы данных ASTM (см. табл. 2). Это свидетельствует об удовлетворительном соответствии полученных нами интенсивностей, известных из литературных источников.

Соответствие полученных дифракционных данных опубликованным ранее результатам однозначно указывают на то, что образец необлученного ядерного топлива представлен оксидом урана UO₂ с кубической структурой и может использоваться в качестве эталона при исследовании топливосодержащих материалов методами рентгеновской дифракции.

Заключение

Установлено, что необлученное ядерное топливо 4-го блока ЧАЭС после 10 лет нахождения на объекте «Укрытие» и 22 лет хранения в лаборатории I класса выполнения работ представлено оксидом урана UO₂

Таблица 2. Дифракционные данные (6 основных отражений) оксида урана UO₂ из базы данных ASTM

№ п/п	ASTM 78–0725 [7]		ASTM 78–0664 [8]		ASTM 76–1118 [9]		ASTM 75–0455 [10]		h k l
	d, нм	I, отн. ед.	d, нм	I, отн. ед.	d, нм	I, отн. ед.	d, нм	I, отн. ед.	
1	0,31558	1000	0,31581	1000	0,31570	1000	0,31633	1000	1 1 1
2	0,27336	347	0,27356	347	0,27341	354	0,27395	346	2 0 0
3	0,19325	409	0,19339	409	0,19333	431	0,19371	407	2 2 0
4	0,16480	350	0,16492	350	0,16487	381	0,16519	350	3 1 1
5	0,12539	115	0,12549	115	0,12544	114	0,12569	115	3 3 1
6	0,12522	83	0,12531	85	0,12227	100	0,12251	83	4 2 0

Примечание. d — межплоскостное расстояние, I — интенсивность, h k l — индексы плоскостей.

с кубической структурой. При этом за время хранения, возможно, начал развиваться процесс доокисления оксида урана UO_2 .

Показано, что образцы необлученного ядерного топлива могут быть использованы в качестве эталонов при определении содержания оксидов урана методами рентгеновской дифракции в топливосодержащих материалах.

Список использованной литературы

1. Об'єкт «Укриття»: 30 років після аварії / В. О. Краснов, А. В. Носовський, В. М. Рудько, В. М. Щербін. — Чорнобиль : ІПБ АЕС НАН України, 2016. — 512 с.
2. Ядерное топливо в объекте «Укрытие» Чернобыльской АЭС / Р. В. Арутюнян, Л. А. Большов, А. А. Боровой, Е. П. Велихов. — М. : Наука, 2010. — 240 с.
3. Жидков А. В. Топливосодержащие материалы объекта «Укрытие» сегодня: актуальные физические свойства и возможности прогнозирования их состояния / А. В. Жидков // Проблемы Чернобиля. — 2001. — Вып. 7. — С. 23–40.
4. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я. С. Уманский, Ю. А. Скаков, А. Н. Иванов, Л. Н. Расторгуев. — М. : Металлургия, 1982. — 632 с.
5. Структурный анализ в физическом материаловедении: учеб. пособие / Л. И. Гладких, С. В. Малыхин, А. Т. Пугачёв, М. В. Решетняк. — Харьков : Підручник НТУ «ХП», 2014. — 384 с.
6. Уманский Я. С. Рентгенография металлов и полупроводников / Я. С. Уманский. — М. : Металлургия, 1976. — 496 с.
7. Hund F. Fluoritmischphasen der Dioxide von Uran, Thorium, Cer und Zirkonium mit Wismutoxid / F. Hund // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1964. — Vol. 333. — 248–255.
8. Brisi C. // Atti Accad. Sci. Torino, Cl. Sci. Fis. Mat. Nat. — 1959. — Vol. 94. — 67–76.
9. Barrett S. A. et al. // Acta Crystallogr., Ser. B. — 1982. — Vol. 38. — 2725.
10. Gronvold F., Haraldsen H. // Nature (London). — 1948. — Vol. 162. — 69.
11. Тураев Н. С. Химия и технология урана: учеб. пособие для вузов / Н. С. Тураев, И. И. Жерин. — М. : ЦНИИА-ТОМИНФОРМ, 2005. — 407 с.
12. Технология урана и плутония: учеб. пособие / А. А. Маслов, Г. В. Каляцкая, Г. Н. Амелина, А. Ю. Водянкин, Н. Б. Егоров. — Томск : Изд-во Томск. политехн. ун-та, 2007. — 97 с.
13. Каляцкая Г. В. Химия урана. Методические указания к выполнению лабораторных работ / Г. В. Каляцкая, А. А. Маслов. — Томск : ТПУ, 2009. — 20 с.

14. Волкович В. А. Металлургия урана и технология его соединений / В. А. Волкович, А. Л. Смирнов. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2014. — Ч. 3. — 140 с.

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

*Інститут проблем безпеки АЕС НАН України,
вул. Кірова, 36а, Чорнобиль, 07270, Україна*

Фазовий склад неопроміненого ядерного палива 4-го блоку Чорнобильської атомної електростанції

Для оцінки ядерної, радіаційної та екологічної безпеки комплексу «Новий безпечний конфайнмент — об'єкт “Укриття”» необхідно оцінити стан неопроміненого ядерного палива через 32 роки після аварії. Методом рентгенівської дифракції показано, що зразок неопроміненого ядерного палива представлено оксидом урану UO_2 з кубичною структурою. Установлено, що зразки неопроміненого ядерного палива можуть використовуватися як еталони при дослідженні паливовмісних матеріалів методами рентгенівського якісного та кількісного фазового аналізів. Збільшення значення міжплощинної відстані для основного відображення неопроміненого ядерного палива, можливо, вказує на те, що за 32 роки, які минули після аварії, у паливі почався процес доокислення оксиду урану UO_2 .

Ключові слова: неопромінене ядерне паливо, дифрактометр, оксид урану, рентгенівський фазовий аналіз, рентгенівський кількісний аналіз, фазовий склад.

**S. V. Gabielkov, I. V. Zhyganiuk, V. G. Kudlai,
P. E. Parkhomchuk, S. A. Chikolovets**

*Institute for Safety Problems of Nuclear Power Plants,
NAS of Ukraine, 36a, Kirova st., Chornobyl, 07270, Ukraine*

Phase Composition of Non-irradiated Nuclear Fuel from 4th Unit of Chornobyl Nuclear Power Plant

It is necessary to assess the state of unirradiated nuclear fuel 32 years after the accident in order to assess the nuclear, radiation and environmental safety of the New Safe Confinement complex — the Shelter object. Standards samples

are required for conducting studies of the crystalline phases' composition of fuel-containing materials for uranium oxides determination and its oxidation level by X-ray diffraction.

The objectives of the work were: 1) to study the phase composition of unirradiated nuclear fuel of the 4th unit of the Chernobyl Nuclear Power Plant (NPP); 2) to determine the possibility of using samples of unirradiated nuclear fuel as standards in determining the content of uranium oxides in fuel-containing materials by X-ray diffraction methods. The phase composition of the unirradiated nuclear fuel of the 4th unit of the Chernobyl NPP was determined by X-ray diffraction. We used a diffractometer "Dron-4" upgraded for θ - θ scheme, Cu K α radiation. The "Dron-4" was calibrated by basic diffraction line of alpha Quartz. We held determining lines by X-ray method in wide range of angle. At the same time, we determined lines with high-precision in the narrow range of angle. Data processing was carried out by a New Profile 3.5 program. The New Profile 3.5 program developed in the National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute". For identification of phases the diffraction database from ASTM was used.

It is shown that the sample of non-irradiated nuclear fuel is represented by uranium oxide UO₂ with cubic structure. It has been established that samples of unirradiated nuclear fuel can be used as standards in the study of fuel-containing materials using X-ray qualitative and quantitative phase analysis methods. The increase in the interplanar distance for the main reflection of unirradiated nuclear fuel may indicate that in the 32 years that have passed since the accident in the fuel, the process of additional oxidation of uranium oxide UO₂ began.

Keywords: non-irradiated nuclear fuel, diffractometer, uranium oxide, X-ray phase analysis, X-ray quantitative analysis, phase composition.

References

1. Krasnov V. O., Nosovskiy A. V., Rudko V. M., Shcherbin V. M. (2016). *Obiekt "Ukryttia": 30 rokov pislia avarii* [Shelter object: 30 years after the accident]. Chernobyl: Institute for Safety Problems of Nuclear Power Plants, NAS of Ukraine, 512 p. (in Ukr.)
2. Arutyunyan R. V., Bolshov L. A., Borovoy A. A., Velikhov E. P. (2010). *Yadernoe toplivo v obekte "Ukrytie" Chernobylskoy AES* [Nuclear fuel in the Shelter of the Chernobyl Nuclear Power Plant]. Moscow: Science, 240 p. (in Russ.)
3. Zhidkov A. V. (2001). *Toplivosoderzhashchie materialy obekta "Ukrytie" segodnya: aktualnye fizicheskie svoystva i vozmozhnosti prognozirovaniya ikh sostoyaniya* [The Shelter object fuel-containing materials today: Actual physical properties and the ability to predict their state]. *Problemy Chernobyl'ya* [Problems of Chernobyl], Vol. 7, pp. 23–40. (in Russ.)
4. Umansky Ya. S., Skakov Yu. A., Ivanov A. N., Rastorguev L. N. (1982). *Kristallografiya, rentgenografiya i elektronnyaya mikroskopiya* [Crystallography, X-ray diffraction and electron microscopy]. Moscow: Metallurgiya, 632 p. (in Russ.)
5. Gladkich L. I., Malykhin S. V., Pugachev A. T., Reshetnyak M. V. (2014). *Strukturnyy analiz v fizicheskom materialovedenii* [Structural analysis in physical materials science]. Kharkiv: Pidruchnyk NTU "KhPI", 384 p. (in Russ.)
6. Umansky Ya. S. (1976). *Rentgenografiya metallov i poluprovodnikov* [Radiography of metals and semiconductors]. Moscow: Metallurgiya, 496 p. (in Russ.)
7. Hund F. (1964). Fluoritmischphasen der Dioxide von Uran, Thorium, Cer und Zirkonium mit Wismutoxid. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 333, pp. 248–255.
8. Brisi C. (1959). *Atti Accad. Sci. Torino, Cl. Sci. Fis. Mat. Nat.*, vol. 94, pp. 67–76.
9. Barrett S. A. et al. (1982). *Acta Crystallogr., Ser. B*, vol. 38, p. 2725.
10. Gronvold F., Haraldren H. (1948). *Nature (London)*, vol. 162, p. 69.
11. Turaev N. S., Zherin I. I. (2005). *Khimiya i tekhnologiya urana* [Chemistry and technology of uranium]. Moscow: Atominform, 407 p. (in Russ.)
12. Maslov A. A., Kalyatskaya G. V., Amelina G. N., Vodyan-kin A. Yu., Egorov N. B. (2007). *Tekhnologiya urana i plutoniya* [Technology of uranium and plutonium]. Tomsk: Tomsk Polytechnic University Press, 97 p. (in Russ.)
13. Kalyatskaya G. V., Maslov A. A. (2009). *Khimiya urana. Metodicheskie ukazaniya k vypolneniyu laboratornykh rabot* [Chemistry of Uranium. Guidelines for laboratory work]. Tomsk: TPU, 20 p. (in Russ.)
14. Volkovich V. A., Smirnov A. L. (2014). *Metallurgiya urana i tekhnologiya ego soedineniy* [Uranium metallurgy and technology of its compounds: a course of lectures. Part 3]. Ekaterinburg: Ural University Publishing house, 140 p. (in Russ.)

Надійшла 08.01.2019

Received 08.01.2019