

С.В. ГАБЕЛКОВ, І.В. ЖИГАНЮК

Інститут проблем безпеки АЕС НАН України

(Вул. Кірова, 36а, Чорнобиль 07270; e-mail: i_zhyganiuk@nas.gov.ua)

ДОПОВНЕНА МОДЕЛЬ ЕВОЛЮЦІЇ МІКРОСТРУКТУРИ ЧОРНОБИЛЬСЬКИХ ЛАВ

УДК 539.2

Модель еволюції мікроструктури Чорнобильських “лав” (або лавоподібних паливовмісних матеріалів, ЛПВМ) 4-го блоку Чорнобильської АЕС оновлено з урахуванням нових даних щодо чорної кераміки. Зараз ЛПВМ є багатофазними матеріалами: включення кристалічних фаз (які містять і не містять уран) перебувають у силікатній склофазі, яка містить газові пори, тріщини й нанорозмірні порові канали. ЛПВМ мають відкриту пористість. Підтверджено й уточнено параметри трьох із дев’яти відомих раніше фізичних і хімічних процесів, які відбуваються в коричневій кераміці: окислення, радіаційностимульоване фазоутворення й кристалізація. Ідентифіковано ще один новий хімічний процес – синтез оксигідроксиду, який не містить урану. Додано нову стадію еволюції мікроструктури. Переглянуто тривалості стадій. Надано оновлений прогноз стану й поведінки ЛПВМ. У майбутньому група фізичних і хімічних процесів, які послідовно відбуваються один за одним у коричневій кераміці й стосуються включень оксиду урану, вже не буде істотно впливати на мікроструктуру чорної кераміки. У найближчі роки руйнування ЛПВМ буде малим або його зовсім не буде. Підтверджено, що в середньостроковій перспективі можливе руйнування ЛПВМ, підтверджено його терміни й розміри частинок, які можуть утворюватися в результаті руйнування ЛПВМ. У віддаленій перспективі поведінка ЛПВМ (як коричневої, так і чорної кераміки) буде визначатися процесом кристалізації силікатної склофазы. Кристалізація кількох кристалічних фаз найвірогідніше буде сповільнювати кристалізацію склофазы в цілому. Розглянуто методичні й технологічні підходи до поводження з ЛПВМ.

Ключові слова: лавоподібні паливовмісні матеріали, модель еволюції, мікроструктура, фізичні та хімічні процеси, прогноз, кристалізація, радіаційно-стимульоване фазоутворення, окислення, комплекс конфайнмента й об’єкта “Укриття”, методичні й технологічні підходи.

1. Вступ

Звістка про аварію на атомній електростанції в СРСР (місто Чорнобиль, Київська область, зараз це Україна) 26 квітня 1986 року приголомшила

Цитування: Габелков С.В., Жиганюк І.В. Доповнена модель еволюції мікроструктури чорнобильських лав. *Укр. фіз. журн.* **71**, № 7, 620 (2026).

© Видавець ВД “Академперіодика” НАН України, 2026. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

жителів усієї планети Земля. Лавоподібні паливовмісні матеріали (ЛПВМ) або як їх ще називали “чорнобильські лави”, було виявлено в підреакторних приміщеннях зруйнованого реактора. Вони містять більшу частину радіонуклідів, які були утворені в 4-му блоці Чорнобильської атомної електростанції за час від останніх завантажень палива до аварії. Фахівцям знадобилося десять років напружених наукових досліджень для створення сценарію формування ЛПВМ. Сформувалася загально-визнана думка, що ЛПВМ є результатом взаємо-

дії оксиду урану таблеток ядерного палива (що містять також продукти поділу й активації) з цирконієвим сплавом оболонки твелів і силікатами, що входять до складу конструкційних матеріалів реактора (серпентинітової засипки, піску, бетону тощо) [1–8].

Однак дослідникам знадобилося ще двадцять років, щоб створити модель деградації мікроструктури ЛПВМ. Вперше модель системно й розгорнуто викладено в 2016 році в роботі [9]. Відомо [1–8], що відносно велика кількість фізичних і хімічних процесів відбувалися в ЛПВМ. Автори моделі вибрали сім із них. Це процеси, які суттєво впливають на формування мікроструктури.

Раніше фахівці вибирали один, два чи три процеси і, розглядаючи їх, намагалися пояснити поведінку ЛПВМ. Запропонована модель еволюції мікроструктури ЛПВМ [9] відрізнялася тим, що автори зробили основний наголос на виявленні взаємозв'язку та взаємовпливу фізичних і хімічних процесів. Важливо було з'ясувати послідовність та/або одночасність їх протікання. Результати всебічного аналізу всіх наявних даних про ЛПВМ дали змогу сформулювати матеріалознавчу основу для розуміння еволюції мікроструктури.

У роботі [9] описано всі елементи мікроструктури ЛПВМ, зокрема й складові порового простору, нанорозмірні порові канали й тріщини. Названо основні фізичні й хімічні процеси, які визначають мікроструктуру, виділено стадії деградації, оцінено їх тривалість і вперше надано прогноз поведінки ЛПВМ на найближчі роки й десятиліття.

За період з 2016 до 2020 року ми отримали нові дані про фазовий склад коричневої кераміки [10]. Ці дані й результати їхнього аналізу дали можливість оновити модель еволюції мікроструктури ЛПВМ [11]. Підтверджено основну тезу про взаємозв'язок і взаємодію фізичних та хімічних процесів. Вони доповнені ще двома новими. Додано нові стадії еволюції мікроструктури ЛПВМ. Уточнено тривалість відомих і визначено тривалість нових стадій. Проведено корегування прогнозу стану й поведінки ЛПВМ.

У 2021–2023 роках в Інституті проблем безпеки атомних електростанцій (ІПБ АЕС) отримано нові дані щодо фазового складу чорної кераміки [12]. Ці результати стимулювали розвиток моделі еволюції мікроструктури ЛПВМ задля підвищення якості прогнозування.

Мета роботи – доповнення моделі еволюції мікроструктури ЛПВМ з урахуванням нових даних щодо чорної кераміки для прогнозування їхнього стану й поведінки у найближчій і віддаленій перспективі.

2. Зміна уявлень про мікроструктуру, фізичні та хімічні процеси в ЛПВМ у період з 1994 до 2023 року

2.1. Фазовий склад і мікроструктура

2.1.1. Дані до 2016 року

ЛПВМ були гетерогенним твердим розчином [1, 2, 4, 5, 8, 13]. У силікатній скломатриці (склофазі) перебувала велика кількість включень фаз, що містять і не містять уран. Розміри включень найчастіше становили 3–10 мкм. До включень урановмісних фаз належали включення оксидів урану UO_x , цирконовмісних оксидів урану UO_x з Zr, цирконій-уран-кисневої фази $(Zr,U)O_x$ і урановмісного силікату цирконію, чорнобиліту $Zr_{1-x}U_xSiO_4$. До включень, що не містять уран, належали включення дендритів силікатів і металеві глобули.

Склофаза ЛПВМ була силікатним склом, яке містить у своєму складі натрій, калій, кальцій, магній, алюміній, цирконій, залізо, уран та інші елементи [1, 4, 5]. Склофаза мала нерівномірний розподіл елементів. ЛПВМ були “недовареним” склом [9]. На це вказувало порівняння параметрів “отримання”, складу й мікроструктури силікатного скла та ЛПВМ. Силікатування завершилося. ЛПВМ містили частинки вихідних матеріалів, що не прореагували. Отже, стадію склоутворення пройдено лише на 50–70%. Склофаза не позбулася бульбашок. Отже, стадію освітлення не пройдено зовсім. Розподіл елементів у матеріалі був нерівномірним. Про гомогенізацію взагалі не йдеться. Вміст урану в склофазі менше (часто в 2–5 разів), ніж у середньому в ЛПВМ [7, 8]. Оцінки показують, що включення містять 60–70%, а склофаза – 30–40% урану.

Включення цирконовмісних оксидів урану UO_x з Zr [1, 2, 5, 13]. Морфологія цих включень дуже різноманітна. Дослідники повідомляли про кубічні й кубооктаедричні кристали, частинки з конденсованою морфологією, а також дендрити. Кристалічні включення були продуктами кристалізації розплаву цирконовмісного оксиду урану UO_x . Частинки з плавленою морфологією не що інше як

фрагменти затверділих крапель вихідного розплаву цирконовмісного оксиду урану UO_x . Дендрито-подібні частинки сформувалися в результаті кристалізації частини урану, який спочатку був розчинений у силікатному розплаві, при охолодженні цього розплаву. Дрібні включення (1–3 мкм), розташовані всередині урановмісних кристалів циркону, були продуктами реакції між силікатним розплавом і цирконій-уран-кисневою фазою $(Zr,U)O_x$. Вміст цирконію у включеннях оксиду урану UO_x становив від 2,5 до 7% мас.

Оксид урану й цирконовмісний оксид урану у включеннях ЛПВМ було представлено у вигляді оксиду UO_x [1, 2, 4, 5, 8, 13]. Практично в усіх публікаціях автори використовували невизначений стехіометричний коефіцієнт для кисню. Тільки в роботах [1, 5] зазначено, що кристалічна структура істотної частки цих включень відповідала оксиду $UO_{2,25}$ (за даними рентгенівського фазового аналізу).

Включення $(Zr,U)O_x$ фази [1, 2, 4, 5] були аморфними. Це підтверджено методом рентгенівського фазового аналізу. $(Zr,U)O_x$ фаза була попередником чорнобиліту. Включення цієї фази містили також оксид цирконію у двох модифікаціях: моноклінній і тетрагональній [5]. Також про наявність у ЛПВМ моноклінного й тетрагонального оксиду цирконію вказували автори роботи [8].

Включення урановмісного силікату цирконію, чорнобиліту $(Zr_{1-x}U_x)SiO_4$ [1, 3, 4, 8]. Чорнобиліт було отримано під час аварії. Його синтезовано при взаємодії оксиду кремнію з $(Zr,U)O_x$ фазою. Чорнобиліт містив уран. Його вміст перебував у інтервалі значень 0,05–0,1 ат.%, тобто $(Zr_{0,96-0,9}U_{0,05-0,10})SiO_4$ [4]. Включення чорнобиліту іноді містили включення моноклінного діоксиду цирконію ZrO_2 розміром кілька мікрон, а також урану до 6–7% мас. [1].

Дендрити силікатів. Силікати у вигляді дендритів (піроксен з приблизним складом $(Ca_{0,08}Fe_{0,02}Cr_{0,02}Zr_{0,02})Al_{0,18}Mg_{1,86}Si_{1,82}O_{5,67}$) містилися в склофазі [5]. Зазначається також наявність діопсиду $CaMg(Si_2O_6)$.

Металеві глобули [2] складалися переважно із заліза з домішками Cr, Ni, Zr, U тощо.

Поровий простір. З 1990-х років відомо [2, 5], що коричнева й чорна кераміки ЛПВМ містять пори округлої форми. Дослідники відзначали також наявність тріщин у склофазі [5], часто по-

близу включень. Системні дослідження пористості [14, 15] проведено в Інституті проблем безпеки атомних електростанцій Національної академії наук України (м. Чорнобиль) у 2013–2015 рр. Використовувався метод визначення об'ємів кожної з наявних у пористому тілі сукупностей відкритих порових каналів після видалення робочої рідини з них шляхом випаровування. Зразки коричневої, чорної та поліхромної кераміки мали відкриту пористість 13, 20 і 0% відповідно (зразки поліхромної кераміки відкритої пористості не мали). Коричнева кераміка містила пори, близькі до сферичної форми, з трьома діапазонами діаметрів: 100–200, 40–50 і ~ 10 мкм. Також коричнева кераміка мала тріщини й нанорозмірні порові канали. Товщина тріщин становила 2–2,5 мкм, а діаметр нанорозмірних порових каналів – 40–60 нм. Поровий простір у коричневої кераміці утворений округлими порами (12% об.), тріщинами (0,3% об.) і нанорозмірними поровими каналами (0,7% об.). Чорна кераміка, поряд з такими ж складовими частинами порового простору, як у коричневої кераміки, мала ще й нанопори. Поровий простір чорної кераміки складався з газових пор (15,3% об.), тріщин (2,04% об.), нанорозмірних порових каналів (1,32% об.) і нанопор (1,35% об.). Діаметр нанопор у чорній кераміці оцінюється у 15–35 нм.

Пори округлої форми (газові пори) сформувалися при охолодженні силікатного розплаву на завершеній стадії аварії 4-го блоку ЧАЕС [14, 15]. Це сталося внаслідок зменшення розчинності газів у силікатному розплаві при зниженні його температури. Більшість тріщин сформувалася внаслідок збільшення об'єму оксиду урану при їх окисленні в кристалічних включеннях. Істотно менша частина тріщин має термічне походження внаслідок швидкого охолодження поверхневих шарів ЛПВМ при їх охолодженні. Вміст тріщин (оцінка) становить $\sim 10^5$ тріщин/см³. Середня відстань між ними 100–200 мкм. Нанорозмірні порові канали, безсумнівно, сформувалися при об'єднанні певної частини тріщів α -часток, що утворили ЛПВМ під час α -розпаду радіонуклідів. Нанорозмірні порові канали з'єднали газові пори із зовнішнім середовищем і забезпечили формування відкритої пористості ЛПВМ. Формування нанопор у чорній кераміці, ймовірно, відбулося при охолодженні ЛПВМ під час аварії й зумовлено різницею в коефіцієнтах лінійного теплового розширен-

ня основної маси склофази та її областей, які можливо сформувалися в результаті ліквідації силікатного розплаву.

Вторинні мінерали урану на поверхні ЛПВМ. Автори статті [16] ідентифікували вторинний мінерал урану, ураніл карбонату натрію $\text{Na}_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$, в якому натрій частково замінено калієм. Відомі дані [7] про вторинні мінерали урану: студитит $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, епіантиніт $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, резерфордин UO_2CO_3 і ураніл карбонат натрію $\text{Na}_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$. Ці вторинні мінерали синтезовані при взаємодії ЛПВМ із водою й вуглекислим газом повітря. Є інформація [17] про формування вторинного мінералу урану (Na-S-U-O), що містить не тільки уран і натрій, але й сірку.

2.1.2. Дані, отримані в Чорнобилі в 2018–2019 роках

У 2018–2019 роках фахівці ПБ АЕС НАН України провели дослідження фазового складу коричневої кераміки ЛПВМ методом рентгенівського фазового аналізу [10]. Вперше ідентифіковано урановмісні фази: оксид урану $\text{UO}_{2,34}$ й ураніл силікат гідрат калію (віксит) $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Також було підтверджено наявність відомих раніше фаз: кубічного й тетрагонального оксидів цирконію та силікату цирконію ZrSiO_4 . Силікат алюмінію Al_2SiO_5 і, можливо, силікат кальцію Ca_2SiO_4 , а також кілька фаз оксидів кремнію було виявлено вперше. Вміст цих кристалічних фаз складав (% мас. у порядку спадання): оксиду урану $\text{UO}_{2,34}$ – 4,5–5,5; орторомбічного (1) оксиду кремнію SiO_2 – 3–5; ураніл силікату гідрату калію (вікситу) $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – 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 до 0,4–0,6; а також оксидів кремнію: орторомбічного (2) – 0,45–0,75, тригонального – 0,3–0,5 і, можливо, тетрагонального – 0,8–1,2.

Оксид урану [10] у формі оксиду $\text{UO}_{2,34}$. Найімовірніше, більша частина оксиду урану містить цирконій, менша – може і не містити його. Окислення оксиду урану відбувалося під час аварії й багато років після аварії. Включення оксиду урану ЛПВМ перебувають у стисненому стані. Автори [1] повідомляли в 1997 році, що оксид урану містився у вигляді оксиду $\text{UO}_{2,25}$. Відомо, що сте-

хіометричний коефіцієнт для кисню оксиду урану підвищився з 2 до 2,25 під час аварії й зріс до 2,34 протягом багатьох років після аварії.

Ураніл силікат гідрат калію (віксит) $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [10]. У 1990-х роках [1, 4, 13] його не було виявлено в ЛПВМ. Він сформувався після аварії в результаті взаємодії оксиду урану з включень оксиду урану й оксиду кремнію, калію та натрію силікатної склофази ЛПВМ і води. Формування відбувалося за температур навколишнього середовища протягом тривалого часу (тридцять три роки, з моменту завершення аварії до 2019 року). Процес утворення цієї сполуки пришвидшено тривалим самоопроміненням ЛПВМ.

Силікат цирконію ZrSiO_4 (циркон) [10] напевно містить уран у своїй кристалічній ґратці. Це силікат цирконію з ураном, або чорнобиліт $(\text{Zr}_{1-x}, \text{U}_x)\text{SiO}_4$ [1, 3, 4, 8].

Оксиди цирконію (кубічний і тетрагональний) [10] були результатом кристалізації аморфної цирконій-уран-кисневої фази $(\text{Zr}, \text{U})\text{O}_x$ за кілька десятків років, що минули після аварії. Кристалізація, можливо, відбулася не повністю. Відомо [4, 5], що у 90-ті роки ця фаза містила зерна моноклінного й тетрагонального оксидів цирконію. Вони могли сприяти процесу кристалізації як кристалічні зародки. Наявність двох фаз оксиду цирконію можна пояснити ще й нерівномірним розподілом урану й цирконію в ЛПВМ.

Оксиди кремнію [10]: орторомбічний (1), орторомбічний (2), тригональний і, можливо, тетрагональний могли сформуватися при кристалізації багатоконпонентного силікатного розплаву під час аварії (при його охолодженні), і при кристалізації силікатної склофази протягом більше тридцяти років після аварії. Високий вміст оксиду кремнію у склофазі сприяв кристалізації його фаз. Можливо, процес кристалізації склофази пришвидшено самоопроміненням ЛПВМ. Ймовірно, самоопромінення ініціювало процес кристалізації склофази ЛПВМ.

Силікати. Силікат алюмінію Al_2SiO_5 і, можливо, силікат кальцію Ca_2SiO_4 [10] теж могли сформуватися під час аварії при кристалізації багатоконпонентного силікатного розплаву (при його охолодженні) і при кристалізації склофази протягом тридцяти трьох років після її утворення (з моменту завершення аварії до 2019 року). Це ста-

ло можливим через наявність у її складі кремнію, кальцію та алюмінію.

2.1.3. Дані, отримані поза Чорнобилем у 2020–2023 роках

У роботі [18] представлено дані про елементний склад скломатриці в ЛПВМ і про кристалічні фази в них: оксид урану з цирконієм, UO_x з Zr; кубічний оксид урану UO_x , зі структурою й хімічним складом, близькими до стехіометричного UO_2 ; штучний циркон з вмістом урану $(Zr_{1-x}U_x)SiO_4$ ($0,05 \leq x \leq 0,1$); тетрагональний діоксид цирконію $(Zr_{1-y}U_y)O_2$ ($0,11 \leq y \leq 0,14$) і моноклінний діоксид цирконію (штучний бадделейт) $Zr_{1-x}U_xO_2$ ($0,033 \leq x \leq 0,005$). Деякі кристалічні фази “жовтих плям” на поверхні чорної “лави” є мінералами: епіантиніт $UO_3 \cdot 2H_2O$, студтит $UO_4 \cdot 4H_2O$, резерфордин UO_2CO_3 . Також було ідентифіковано $Na_4(UO_2)(CO_3)_3$, натрієві карбонати $Na_3H(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$ і $Na_2CO_3 \cdot 2H_2O$. У цій публікації [18] узагальнено дані щодо фазового складу ЛПВМ у 1994–2017 роках (див. [1–8]). Всі ці фази представлено в розділі 2.1.1.

Група дослідників [19] опублікувала нові результати про хімічний склад і структурні властивості матриці Чорнобильських “лав”. Також представлено дані про кристалічну фазу оксиду урану з цирконієм, $UO_x + Zr$. Елементний склад скломатриці (склофази) ЛПВМ близький до наведеного в ранніх роботах [1, 4, 5]. Оксид урану з цирконієм, $UO_x + Zr$, виявлено в ЛПВМ багатьма авторами в 90-х роках (див. розділ 2.1.1) [1, 2, 5, 13].

Дослідники з Великої Британії отримали імітатори ЛПВМ шляхом термообробки й досліджували їх фазовий склад та мікроструктуру [20–22]. Вихідна суміш була виготовлена з відповідних оксидів, гідроксидів, карбонатів і сталі 316 (Fe/Cr18/Ni10/Mo3 Goodfellow). Низька активність зразків була досягнута завдяки використанню оксиду збідненого урану. Отриманий матеріал був набором кристалічних фаз у склофазі. Склофаза мала кальцієво-алюмосилікатний склад. Автори ідентифікували кристалічні фази оксиду урану UO_2 і цирконовмісних оксидів урану UO_x з Zr, кубічного оксиду цирконію з ураном $(Zr_{1-x}U_x)O_2$, моноклінного оксиду цирконію ZrO_2 , чорнобиліту $(Zr_{1-x}U_x)SiO_4$ й альбіту $(NaAlSi_3O_8)$. Також відзначалася наявність сферичних включень, що містять Fe, Cr, Ni і Mo.

2.1.4. Дані, отримані в Чорнобилі в 2020–2023 роках

У 2020–2023 роках в ПБ АЕС НАН України в місті Чорнобиль проведено дослідження чорної кераміки ЛПВМ методами електронної мікроскопії й рентгенівського фазового аналізу [12]. Виявлено кристалічні фази, які містять уран: Рамойт $K_2Ca[(UO_2)_3O_3(OH)_2]_2 \cdot 6H_2O$, оксид урану $UO_{2,34}(U_4O_9)$ і чорнобиліт $(Zr_{1-x}U_x)SiO_4$. Також чорна кераміка містить фази, які не містять урану: Катойт $Ca_{2,916}Al_2(SiO_4)_{1,104}(O_4H_4)_{1,89}$, оксид магнію MgO , алюмінат магнію (шпінель) $MgAl_2O_4$, силікат кальцію й магнію $CaMgSiO_4$ і силікати магнію Mg_2SiO_4 і $MgSiO_3$. За оцінками вміст Рамойту $K_2Ca[(UO_2)_3O_3(OH)_2]_2 \cdot 6H_2O$ може становити 5–10% мас., оксиду магнію MgO – кілька % мас., кожної з інших фаз – менше 1% мас.

Рамойт $K_2Ca[(UO_2)_3O_3(OH)_2]_2 \cdot 6H_2O$. Ми вперше встановили наявність у чорній кераміці (гідратованого комплексного оксиду уранілу $K_2Ca[(UO_2)_3O_3(OH)_2]_2 \cdot 6H_2O$ [12], який є мінералом Рамойтом. Такі мінерали [23] є одними з перших продуктів зміни, які утворюються при вивітрянні уранініту (настуран) в окислених зонах родовищ урану по всьому світу. У 1990-х роках [5, 7, 8] мінерал Рамойт не був виявлений у ЛПВМ. Нами показано, що він синтезувався при взаємодії оксиду урану із включень оксиду урану й оксидів кальцію та кальцію силікатної склофази ЛПВМ і води. Формування Рамойту проходило протягом тривалого часу (понад тридцять років, з моменту завершення аварії до 2022 року) за температури навколишнього середовища. Очевидно, процес його утворення обумовлений значною кількістю дефектів, які спричинені самоопроміненням.

Оксид урану у включеннях. Давно встановлено [1, 2, 4, 5], що в ЛПВМ є включення оксидів урану. Більшість їх містить також і цирконій. Через 37 років після аварії оксид урану у включеннях перебуває у вигляді оксиду $UO_{2,338}(U_4O_9)$ [12]. Стехіометричний коефіцієнт для кисню дорівнює 2,338. У роботі [1] (1997) повідомляється, що тоді оксид урану у включеннях перебував у вигляді оксиду $UO_{2,25}$. Враховуючи, що до аварії оксид урану в твелах реактора перебував у вигляді UO_2 , стає зрозуміло, що окислення оксиду урану у включеннях було під час аварії, і багато років після аварії. Ми припускаємо (груба оцінка),

що стехіометричний коефіцієнт для кисню оксиду урану збільшився з 2 до 2,25 під час аварії та збільшився до 3 (для більшої частини оксиду урану) і 2,338 (для меншої його частини) за багато років після аварії. Ця більшість оксиду урану взяла участь у синтезі Рамоїту. Встановлено [12], що 80–90% U у включеннях ЛПВМ містився у вигляді Рамоїту $K_2Ca[(UO_2)_3O_3(OH)_2]_2 \cdot 6H_2O$, а 10–20% – у вигляді кубічного оксиду урану $UO_{2,338}(U_4O_9)$.

Оксид магнію MgO виявлено ЛПВМ вперше [12]. Він може бути продуктом термічного розкладання доломіту $CaMg(CO_3)_2$ під час аварії. Серед різних матеріалів, скинутих у шахту реактора, був, зокрема, і доломіт [6]. В інтервалі температур 800–900 °C карбонат кальцію й магнію $CaMg(CO_3)_2$ (доломіт) розкладається до оксиду кальцію CaO , оксиду магнію MgO та вуглекислого газу CO_2 [24]. Доломіт міг і не потрапити у внутрішню шахту реактора й не брати участь у формуванні чорної кераміки. За такого розвитку подій ми не можемо пояснити походження оксиду магнію в чорній кераміці.

Чорнобиліт $(Zr_{1-x}U_x)SiO_4$ (силікат цирконію, циркон з ураном) виявлено лише в лавах 4-го блоку Чорнобильської АЕС [4, 3, 5, 13]. Чорнобиліт $(Zr_{1-x}U_x)SiO_4$ ЛПВМ було отримано під час аварії при взаємодії оксиду кремнію з $(Zr,U)O_x$ фази. Вміст урану в чорнобиліті міститься в інтервалі значень $Zr_{0,95-0,9}U_{0,05-0,10}SiO_4$ [4].

Катоїт $Ca_{2,916}Al_2(SiO_4)_{1,104}(O_4H_4)_{1,89}$. Вперше виявлено в чорній кераміці ЛПВМ [12]. Він є продуктом взаємодії води й склофази, можливо в тріщинах ЛПВМ. Склофаза містить усі елементи, що є в цій сполуці крім водню. Безсумнівно, катоїт $Ca_{2,916}Al_2(SiO_4)_{1,104}(O_4H_4)_{1,89}$ сформувався в ЛПВМ після аварії за багато років у зруйнованому реакторі.

Силікат кальцію й магнію $CaMgSiO_4$, алюмінат магнію (шпінель) $MgAl_2O_4$ і силікати магнію $MgSiO_3$ та Mg_2SiO_4 [12]. Ці сполуки, ймовірно, утворилися в склофазі, що містить усі необхідні елементи. Всі ці сполуки, ймовірно, є продуктом кристалізації склофази. Очевидно, частина кожної з цих сполук утворилася при кристалізації під час аварії у процесі остигання лав, інша частина – протягом тривалого часу після аварії. Самоопромінення ЛПВМ сприяло активації процесів кристалізації.

Металева залізо $iron \alpha-Fe$ (ферит). Відомо [4, 13], що ЛПВМ містять включення, що складаються в основному із заліза. Можливо це $\alpha-Fe$ (ферит). Залізо як основний елемент сталей, потрапило в ЛПВМ в результаті проплавлення корпусу реактора і розплавлення сталевих конструкцій [20].

2.2. Відомі раніше (до 2020 року) фізичні й хімічні процеси, що визначають мікроструктуру ЛПВМ

При створенні моделі еволюції мікроструктури лавоподібних паливовмісних матеріалів у 2016 році з усіх фізичних і хімічних процесів, що відбувалися протягом тридцяти років після аварії (на той час), ми виділили ті з них, які суттєво впливали на формування мікроструктури ЛПВМ [9].

Щодо кожного з перерахованих процесів було зібрано й проаналізовано дані, які підтверджують їхнє проходження в ЛПВМ [9].

У 2020 році оновлено модель еволюції мікроструктури ЛПВМ [11]. Було використано дані щодо фазового складу коричневої кераміки ЛПВМ, отримані у 2017–2020 роках [10]. У нашому випадку в коричневі кераміці через деякий час після аварії і дотепер відбувається радіаційно-стимульований процес формування ураніл силікат гідрату натрію-калію $(Na,K)_2(UO_2)_2(Si_2O_5)_3 \cdot 4H_2O$. Група процесів № 7 [9] доповнена цим процесом.

Виявлення в коричневі кераміці декількох фаз оксиду кремнію SiO_2 , силікату алюмінію Al_2SiO_5 і, можливо, силікату кальцію Ca_2SiO_4 [10] свідчило про те, що в силікатній склофазі упродовж понад тридцяти років після аварії відбувався і відбувається зараз процес кристалізації. Цей процес ми також внесли до списку (процес № 8). Він відбувався також і під час аварії. У 1990–1993 роках у ЛПВМ виявлено силікати, піроксен і діоксид [5], які сформувалися в силікатному розплаві під час аварії при охолодженні силікатного багатокомпонентного розплаву.

2.3. Послідовність і взаємозв'язок відомих раніше (до 2020 року) фізичних і хімічних процесів, що визначають еволюцію мікроструктури ЛПВМ

Еволюція мікроструктури ЛПВМ, послідовність і взаємозв'язок фізико-хімічних процесів з урахуванням усіх даних про фазовий склад і виявлених

фізичних і хімічних процесів докладно викладені в 2016 [9] і 2021 [11] роках.

Через півроку після аварії ЛПВМ були композиційним матеріалом. У силікатній склофазі містилися кристалічні включення: оксидів урану UO_x ; цирконовмісних оксидів урану UO_x з Zr; цирконій-уран-кисневої фази $(Zr,U)O_x$; урановмісного силікату цирконію, чорнобиліту $(Zr_{1-x}U_x)SiO_4$; силікатів у вигляді дендритів і металеві глобули.

У наступні роки в ЛПВМ відбувалося накопичення треків від α -часток внаслідок α -розпаду радіонуклідів. Через 10–12 років (1996–1998 рр.) принаймні частина треків з'єдналися й утворили каркас відкритих порових нанорозмірних каналів. Імовірно, це сталося внаслідок перевищення деякої порогової концентрації α -треків.

У результаті повітря почало проникати до включень оксидів урану по нанорозмірних порових каналах усередину ЛПВМ. Оксид урану UO_x у включеннях почав окислюватися, почала збільшуватися їхня маса і, відповідно, об'єм. Склофаза стримує збільшення об'єму включень. Збільшення об'єму включень призвело до того, що склоподібні фази навколо них опинилися під напругою, тому почали утворюватися тріщини. Механічні властивості ЛПВМ істотно знизилися. Це сталося в 2004–2011 роках [25]. Це уможливило надходження повітря до включень оксидів урану UO_x ще й по тріщинах. Процес окислення значно активізувався. Оксиди урану UO_x окислилися до оксиду $UO_{2,34}$.

З цього моменту вода почала взаємодіяти з оксидами урану UO_x , оскільки вона почала проникати по тріщинах до включень усередину ЛПВМ. Почали формуватися гідроксиди й карбонати. Почався процес вимивання сполук урану, продуктів поділу й активації з ЛПВМ.

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

Формування мінералу вікситу $(Na,K)_2(UO_2)_2(Si_2O_5)_3 \cdot 4H_2O$ почалося після аварії. Формування силікату гідрату могло початися після формування тріщин, якими вода проникла всередину включень. Можливо формування цієї сполуки проходило в кілька етапів. Формування силікату гідрату натрію-калію триває і дотепер.

Спостереження показують, що обидва процеси, окислення оксиду урану у вклю-

ченнях і синтез ураніл силікату гідрату $(Na,K)_2(UO_2)_2(Si_2O_5)_3 \cdot 4H_2O$, впливають один на одного. Ці процеси призводять до збільшення об'єму включень і, відповідно, формування великої кількості тріщин.

Процес кристалізації аморфної цирконій-уран-кисневої фази $(Zr,U)O_x$ почався ще під час аварії. Тоді вона містила тетрагональний і моноклінний оксид цирконію ZrO_2 . Після аварії цей процес триває. Станом на 2018 рік про це свідчить наявність у ЛПВМ 1–2% мас. кубічного оксиду цирконію ZrO_2 і 1–1,5% мас. тетрагонального.

Процес кристалізації склофази розпочався ще під час аварії. Він триває дотепер. Про це свідчить наявність у коричневій кераміці декількох фаз оксиду кремнію SiO_2 і силікату алюмінію Al_2SiO_5 і, можливо, силікату кальцію Ca_2SiO_4 .

Ми бачимо, що поведінку ЛПВМ визначають не один або кілька фізичних і хімічних процесів, а їхній взаємозв'язок і взаємовплив. Накопичення треків α -часток уможливило формування нанорозмірних порових каналів і відкритої пористості ЛПВМ. Проникнення повітря по нанорозмірних порових каналах до включень оксиду урану UO_x започаткувало процеси окислення оксиду урану, які у свою чергу після збільшення розмірів запустили процес формування тріщин. Через тріщини вода проникає до включень оксиду урану UO_x і взаємодіє разом з розчиненими в ній солями й газами з оксидами урану, утворюючи гідрати й розчинні сполуки урану. Радіаційно-стимульоване фазоутворення ураніл силікат гідрату натрію-калію $(Na,K)_2(UO_2)_2(Si_2O_5)_3 \cdot 4H_2O$ почалося після накопичення необхідної концентрації радіаційних дефектів у матеріалі. Процес кристалізації також припшвидшився через наявність значної концентрації радіаційних дефектів.

2.4. Модель еволюції мікроструктури ЛПВМ 2016 року та її оновлення в 2021 році

2.4.1. Схеми мікроструктури коричневої кераміки ЛПВМ

Вперше модель еволюції мікроструктури ЛПВМ було створено в 2016 році [9]. У 2021 році модель оновлено завдяки використанню свіжих на той час даних рентгенівської дифракції коричневої кераміки ЛПВМ, отриманих у 2017–2020 ро-

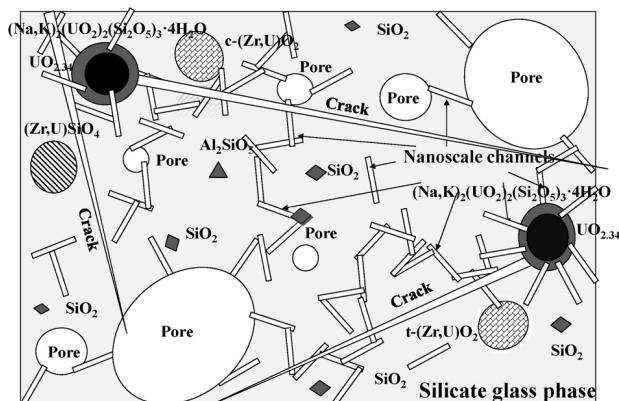


Рис. 1. Мікроструктура коричневої кераміки ЛПВМ (схематичне представлення) [11]

ках [11]. Коричнева кераміка ЛПВМ була матеріалом, що складається зі склофази, в якій є кристалічні включення оксидів урану, оксидів цирконію, чорнобиліту та ін. Склофаза була “недовареним” склом і мала нерівномірний розподіл елементів. Матеріал містив газові пори, наноканали й тріщини. Наноканали й тріщини пронизували матеріал і з’єднали газові пори між собою та з зовнішнім середовищем. Нанорозмірні порові канали й тріщини розподілені в матеріалі нерівномірно. Їхні концентрації були значними поблизу кристалічних включень оксидів урану. Елементи мікроструктури мають розміри від нанометрів (діаметр нанорозмірних каналів) до сотень мікрон (довжина тріщин). Мікроструктуру ЛПВМ показано схематично, оскільки це єдиний спосіб візуалізації надзвичайно складної будови лав. Мікроструктуру коричневої кераміки ЛПВМ (модель 2021) представлено на рис. 1.

Включення оксидів урану містить оксид урану $UO_{2,34}$ (див. рис. 1). Включення оксиду цирконію містили уран і мали кубічну й тетрагональну структуру. Також видно включення силікату цирконію, відомого як чорнобиліт $(Zr, U)SiO_4$. Виявлений у 2019 році ураніл силікат гідрат калію-натрію $(K, Na)_2(UO_2)_2(Si_2O_5)_3 \cdot 4H_2O$ (мінерал віксіт) найімовірніше знаходився в зоні контакту оксиду урану й силікатної склофази навколо включень оксиду урану UO_x . Він сформувався як результат взаємодії оксиду урану з оксидом кремнію, натрію й калію зі склофази ЛПВМ і води.

Оксиди кремнію SiO_2 : орторомбічний (1), орторомбічний (2), тригональний і, можливо, тетра-

гональний, а також силікат алюмінію Al_2SiO_5 і, можливо, силікат кальцію Ca_2SiO_4 , найімовірніше знаходяться в об’ємі силікатної склофази коричневої кераміки ЛПВМ (див. рис. 1).

2.4.2. Стадії еволюції мікроструктури за моделлю еволюції мікроструктури ЛПВМ 2016–2021 років

У моделі еволюції мікроструктури ЛПВМ у 2016 році було виділено стадії еволюції мікроструктури внутрішнього об’єму ЛПВМ, визначено їхню послідовність та оцінено тривалість [9].

Дані фазового складу коричневої кераміки ЛПВМ, отримані в період 2016–2020 років, дали змогу виділити ще дві стадії еволюції мікроструктури внутрішнього об’єму ЛПВМ [11].

2.5. Фізичні й хімічні процеси, виявлені в 2021–2023 рр., що визначають мікроструктуру ЛПВМ

Наші нові дані (2022–2023 років) щодо чорної кераміки ЛПВМ [12] показали, що після аварії на формування мікроструктури ЛПВМ вплинули процеси радіаційно-стимульованого фазоутворення Рамоїту $K_2Ca[(UO_2)_3O_3(OH)_2]_2 \cdot 6H_2O$, кристалізації силікатів кальцію й магнію $CaMgSiO_4$, алюмінату магнію (шпінель) $MgAl_2O_4$, силікатів магнію $MgSiO_3$ і Mg_2SiO_4 та формування Катойта $Ca_{2,916}Al_2(SiO_4)_{1,104}(O_4H_4)_{1,89}$. Фазоутворення Рамоїту $K_2Ca[(UO_2)_3O_3(OH)_2]_2 \cdot 6H_2O$, як фази, яка вміщує уран, слід віднести до групи процесів № 7. Дані щодо кристалізації силікатів кальцію й магнію $CaMgSiO_4$, алюмінату магнію (шпінель) $MgAl_2O_4$ і силікатів магнію $MgSiO_3$ та Mg_2SiO_4 доповнюють інформацію про процес кристалізації склофази (процес № 8). Формування Катойта $Ca_{2,916}Al_2(SiO_4)_{1,104}(O_4H_4)_{1,89}$, як фази, яка не містить урану, слід віднести до нової групи процесів взаємодії води й розчинених у ній солей і газів з ЛПВМ, утворення гідратів і розчинних уранових сполук (група процесів № 9).

3. Результати

3.1. Послідовність і взаємозв’язок відомих раніше (2016–2020 роки) та нововиявлених у 2021–2023 роках фізичних та хімічних процесів

Зупинимося докладніше на процесах у чорній кераміці ЛПВМ, протікання яких встановлено у 2021–2023 роках.

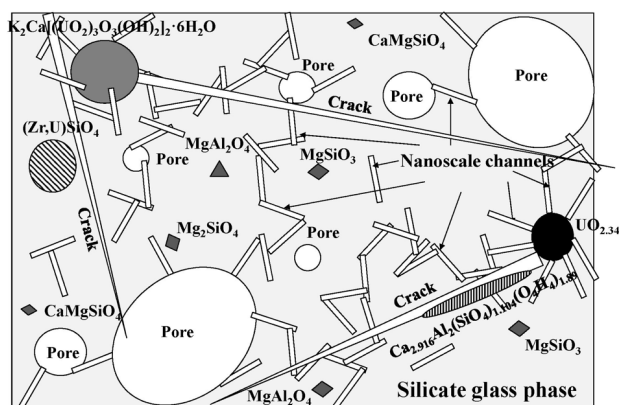


Рис. 2. Мікроструктура чорної кераміки ЛПВМ з урахуванням нових даних (схематичне представлення)

Радіаційно-стимульоване фазоутворення Рамоїту $K_2Ca[(UO_2)_3O_3(OH)_2]_2 \cdot 6H_2O$ у чорній кераміці, імовірно, стало можливим після окислення більшої частини оксиду урану у включеннях оксидів урану до оксиду UO_3 (процес № 3). Це стало можливим внаслідок надходження кисню повітря до цих включень оксиду урану по тріщинах із зовнішнього середовища (процес № 2). Фазоутворення Рамоїту відбулося внаслідок доступу води до включень оксидів урану (процес № 5). Кисень повітря й вода змогли проникнути до включень оксиду урану по тріщинах, які сформувалися через збільшення об'єму цих включень (процес № 4). Збільшення об'єму відбувалося через окислення оксиду урану (процес № 3), кисень до яких ще раніше надходив по нанорозмірних порових каналах. Нанорозмірні порові канали є результатом об'єднання частини треків α -часток, які утворювалися внаслідок α -розпаду радіонуклідів (процес № 1).

Кристалізація силікатів кальцію й магнію $CaMgSiO_4$, алюмінату магнію (шпінелі) $MgAl_2O_4$, силікатів магнію $MgSiO_3$ і Mg_2SiO_4 відбувалася, як під час аварії при охолодженні розплаву, так і протягом 37 років після аварії, відбувається і зараз. Після аварії процес кристалізації пришвидшувався самоопроміненням ЛПВМ.

Формування Катойту $Ca_{2,916}Al_2(SiO_4)_{1,104}(O_4H_4)_{1,89}$ стало можливим внаслідок проникнення води (процес № 5) до склофази по тріщинах, формування яких (процес № 4) здійснилося внаслідок окислення оксиду урану (процес № 3) у його включеннях. Окислення оксиду урану відбулося внаслідок проникнення кисню

повітря (процес № 2) в ЛПВМ по нанорозмірних порових каналах. Вони сформувалися внаслідок об'єднання частини треків α -часток, що утворилися в результаті α -розпадів радіонуклідів (процес № 1).

Дані фазового складу чорної кераміки дають змогу розбити фізичні й хімічні процеси на дві групи.

Процеси № 1–5 та 7 протікали послідовно один за одним. Вони спричинили зміну фазового складу ЛПВМ, окислення оксиду урану і формування Рамоїту $K_2Ca[(UO_2)_3O_3(OH)_2]_2 \cdot 6H_2O$, а також зміну структури ЛПВМ, формування нанорозмірних порових каналів і тріщин. Хоча формування нанорозмірних каналів може тривати, окислення оксиду урану та його взаємодія з водою з формуванням Рамоїту практично завершилися.

Процес № 8, кристалізація силікатної склофази, відбувався раніше й відбувається зараз незалежно від процесів № 1–5 і 7. Кристалізація відбувається паралельно з процесами № 1–5 і 7. Зараз кристалізація склофази перебуває на початковій стадії. Сумарний вміст кристалічних фаз, що сформувалися в процесі кристалізації, не перевищує 4% мас.

3.2. Оновлена модель еволюції мікроструктури ЛПВМ (на 2025 рік)

3.2.1. Схематичне представлення мікроструктури чорної кераміки ЛПВМ

Схематично мікроструктура чорної кераміки ЛПВМ, з урахуванням нових даних 2021–2023 років, представлена на рис. 2. Чорна кераміка ЛПВМ є матеріалом, подібним до коричневої кераміки. Вона також є склофазою, в якій містяться включення кристалічних фаз. Склофаза є “недовареним” склом і має нерівномірний розподіл елементів. Чорна кераміка також містить газові пори, наноканали й тріщини. Як і в коричневій кераміці, наноканали й тріщини пронизали матеріал і з'єднали газові пори між собою та із зовнішнім середовищем. Нанорозмірні порові канали й тріщини розподілені в матеріалі нерівномірно.

Урановмісні кристалічні включення в чорній кераміці (80–90%) мають форму Рамоїту $K_2Ca[(UO_2)_3O_3(OH)_2]_2 \cdot 6H_2O$, істотно менша частина (10–20%) – форму оксиду урану $UO_{2,338}$ (U_4O_9) і мала частина (до 1 %) $(Zr_{1-x}U_x)SiO_4$.

Катойт $Ca_{2,916}Al_2(SiO_4)_{1,104}(O_4H_4)_{1,89}$ найімовірніше міститься на поверхнях склофази у тріщинах.

Силікат кальцію й магнію CaMgSiO_4 , алюмінат магнію (шпінель) MgAl_2O_4 і силікати магнію MgSiO_3 та Mg_2SiO_4 , очевидно, містяться в об'ємі склофази.

3.2.2. Нові стадії еволюції мікроструктури ЛПВМ. Тривалість стадій (модель 2025)

Дані щодо фазового складу чорної кераміки ЛПВМ, отримані в період 2020–2023 років [12], виявили необхідність коригування назв стадій 4, 5 і 6. Водночас необхідно врахувати, що стадія 5 з фазоутворення уранілу силікату гідрату натрію-калію $(\text{Na,K})_2(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ фактично входить у стадію 4 (Проникнення води в ЛПВМ по тріщинах. Взаємодія води з включеннями оксидів урану). Стадію 5 варто віднести до взаємодії води з неурановими фазами ЛПВМ.

Назви стадій 4, 5 і 6 у новій редакції:

4. Проникнення води в ЛПВМ по тріщинах. Взаємодія води із оксидами урану у включеннях. Утворення оксигідроксидів урану.

5. Проникнення води в ЛПВМ по тріщинах. Взаємодія з фазами, які не містять уран. Утворення оксигідроксидів, які не містять уран.

6. Кристалізація аморфних фаз: силікатної склофази та аморфної фази $(\text{Zr,U})\text{O}_x$.

Тепер ми зупинимося на тривалості й послідовності перерахованих вище стадій:

Стадія 1 (створення наноканалів і відкритої пористості) розпочалася після аварії, її тривалість до 10–12 років. У коричневої та чорної кераміки стадія 1 закінчилася.

Стадія 2 (проникнення повітря, окислення та розширення UO_x) почалася ще під час аварії і тривала після аварії (1996–1998 рр.) вже після формування відкритої пористості. У коричневої кераміці стадія 2 (окислення включень UO_x) зараз триває, у чорній – практично завершилася. Тривалість цієї стадії у чорній кераміці до 2 десятиліть, у коричневої – до 3 десятиліть. Стадія завершиться при окисленні оксиду урану до UO_3 .

Стадія 3 (формування тріщин у включеннях) почалася через деякий час після початку стадії 2 окислення оксиду урану у включеннях після аварії. Стадія 3 у коричневої кераміці триває, у чорній – наближається до завершення. Тривалість стадії в чорній кераміці до 2 десятиліть, у коричневої – до 3 десятиліть.

Стадії 1 і 2, 2 і 3, найімовірніше, накладаються одна на одну.

Стадія 4 розпочалася після формування тріщин (з 2004 до 2011 року). Після завершення будівництва комплексу конфайнменту й об'єкта “Укриття”) ця стадія триває. Проникнення води до ЛПВМ у вигляді атмосферних опадів припинено, а у вигляді пари в повітрі триває. Процеси стадії 4 значно уповільнилися. Тривалість цієї стадії 3–4 десятиліття.

Стадія 5 розпочалася після формування тріщин (з 2004 до 2011 року). У коричневої кераміці на даний момент цієї стадії нема, у чорній кераміці вона триває. З 2018 року з веденням в експлуатацію нового безпечного конфайнменту проникнення води у вигляді атмосферних опадів припинено, а у вигляді пари в повітрі триває. Процеси стадії 5 протікають не активно, але тривалість стадії 3–4 десятиліття.

Стадія 6 почалася ще при охолодженні розплаву лави під час аварії, тривала протягом усіх 40 років після аварії, триває й досі. Тривалість стадії може бути до 6–8 десятиліть (до переходу в кристалічний стан основної частини склофази ЛПВМ й аморфної фази $(\text{Zr,U})\text{O}_x$).

Таким чином, коричнева кераміка ЛПВМ на сьогодні перебуває на стадіях 2, 3, 4 і 6, чорна кераміка – на стадіях 4, 5 і 6.

3.3. Доповнений прогноз стану й поведінки ЛПВМ за моделлю 2025

Доповнена модель еволюції мікроструктури дає змогу доповнити прогноз поведінки ЛПВМ на найближчу й віддалену перспективу. Враховуються як нові дані з чорної кераміки, так і дані з коричневої кераміки, отримані раніше. Розглянемо докладніше вплив кожного з фізичних і хімічних процесів у ЛПВМ на зміну їх мікроструктури та їхню поведінку загалом.

Самоопромінення ЛПВМ триватиме (зокрема і α -розпад радіонуклідів). Чорна кераміка ЛПВМ (як і коричнева) має відкриту пористість, яка сформувалася внаслідок того, що нанорозмірні порові канали поєднали газові пори із зовнішнім середовищем (процес №1). Чи буде збільшуватися об'єм нанорозмірних порових каналів у коричневої і чорній кераміці ЛПВМ вже не має значення. На-

ноканали виконали свою роль. Вони забезпечили проникнення кисню повітря до включень оксиду урану (процес № 2).

Процес окислення оксиду урану UO_x у включеннях (процес № 3) триватиме переважно у коричневої кераміці, меншою мірою в чорній.

Об'єм тріщин, їх довжина і, можливо, також їхня кількість збільшуватимуться через збільшення об'єму включень оксидів урану більш суттєво в коричневої кераміці, менш суттєво в чорній (процес № 4). Тріщини значною мірою свою роль виконали, вони забезпечили проникнення води до включень оксиду урану.

Проникнення води в ЛПВМ по тріщинах до включень оксидів урану (процес № 5) в умовах комплексу конфайнмента й об'єкта "Укриття" суттєво сповільнилося. Надходження води у вигляді атмосферних опадів повністю припинилося, надходження у вигляді пари у складі повітря буде тривати. Взаємодія води з оксидом урану UO_x , утворення гідратів і розчинних сполук урану в коричневої кераміці сповільнилося, у чорній практично припинилися (процес № 7).

Кристалізація силікатної склофази (процес № 8) буде тривати і в коричневої, і в чорній кераміці, так само, як і можлива кристалізація аморфної цирконій-уран-кисневої фази $(Zr, U)O_x$ у коричневої кераміці.

Утворення гідратів, що не містять урану (процес № 9), у чорній кераміці буде повільно тривати, у коричневої кераміці можливий початок розвитку цього процесу.

Процеси № 1–5 і 7 відбувалися послідовно один за одним. Один процес створював умови для активації наступного. Об'єднання принаймні частини треків α -часток, що утворилися в результаті α -розпадів радіонуклідів, "увімкнуло" цю групу процесів, що суттєво змінило структуру ЛПВМ. Сформувалися нанорозмірні канали й тріщини. Механічні характеристики ЛПВМ значно погіршились. Комплекс конфайнмента, споруджений над 4-м блоком ЧАЕС, не зупинив процес окислення оксидів урану (процес № 3), але суттєво уповільнив проникнення води в ЛПВМ (процес № 5) і відповідно взаємодію води з оксидами урану. Видно, що окислення оксиду урану й формування Рамоїту практично завершилися. Тому, у майбутньому, ця група процесів вже не суттєво впливатиме на структуру чорної кераміки ЛПВМ.

Дані щодо фазового складу чорної кераміки дали нам можливість скоригувати прогноз поведінки коричневої кераміки, який було зроблено в 2021 році [11]. Ми прогнозували, що процес окислення оксиду урану до оксиду урану UO_3 і подальший процес формування уранілу силікату гідрату натрію-калію $(Na,K)_2(UO_2)_2(Si_2O_5)_3 \cdot 4H_2O$ призведуть до збільшення об'єму включень і руйнування коричневої кераміки ЛПВМ. Але окислення оксиду урану до UO_3 і подальше формування Рамоїту $K_2Ca[(UO_2)_3O_3(OH)_2]_2 \cdot 6H_2O$ у чорній кераміці ЛПВМ не призвели до руйнування зразка. Очевидно, навіть значне збільшення об'єму включень фаз, які містять уран, не обов'язково призводить до руйнації матеріалу. Можливо, це пов'язано з тим, що частина оксиду урану та/або мінералоподібних сполук урану могли вийти з об'єму тріщини включень.

Натомість процес кристалізації (процес № 8) протікає, протікає і протікатиме незалежно від проникнення в ЛПВМ кисню повітря й води (або водяної пари). Комплекс конфайнмента й об'єкта "Укриття" не впливатиме на кристалізацію склофази ЛПВМ. Кристалізація зумовлена переважно зменшенням вільної енергії склоподібної (аморфної) речовини. Протікання процесу кристалізації склофази ЛПВМ практично не залежить від впливів умов зовнішнього середовища. Процес кристалізації буде викликати зміну фазового складу ЛПВМ (формування кристалічних фаз у склофазі), зміну об'єму частини матеріалу, збільшення механічних напружень, формування тріщин поглизу кристалічних фаз і можливого подальшого руйнування ЛПВМ.

Процес кристалізації визначатиме поведінку ЛПВМ у найближчі кілька десятиліть. У майбутньому необхідно приділити йому значно більше уваги.

Вміст кристалічних фаз, що сформувалися в процесі кристалізації чорної кераміки, близький до вмісту в коричневої кераміці. У чорній кераміці кристалізація також перебуває на початковій стадії. Тому прогнозна оцінка часу наближення стадії швидкої (або лавиноподібної) кристалізації (2032–2039 роки) є актуальною [11]. Утворення значної кількості кристалічних зародків та їхнє відносно швидке зростання призведе до зменшення об'єму в місцях формування кристалічних фаз. Це призведе до виникнення й зростання механічних напру-

жень у склофазі. Перевищення граничних значень механічних напружень через деякий час призведе до руйнування значної частини склофазы з утворенням частинок із середніми розмірами 20–50 мкм. Розміри частинок склофазы можуть варіюватися від 10 до 120 мкм.

Ми повинні враховувати, що кристалізація склофазы є багатофазовою. Швидкості зародкоутворення й швидкості росту кристалів у всіх цих фазах відрізняються. Одна (або кілька) з цих фаз кристалізуватиметься швидше, їхній вміст буде збільшуватися швидше. Внаслідок цього елементний склад склофазы, що залишилася, буде змінюватися, що викличе зміни і швидкостей зародкоутворення й швидкостей росту склофазы, що залишилася. Кристалізація кількох кристалічних фаз ускладнює проведення прогнозів поведінки склофазы в процесі її подальшої кристалізації. Найімовірніше, кристалізація кількох фаз загалом уповільнить кристалізацію склофазы.

4. Обговорення

Наші дані [12, 10] свідчать про те, що чорна й коричнева кераміки ЛПВМ містять по 10 та 9 кристалічних фаз відповідно. Кристалічні фази перебувають у силікатній склофазі. Вміст значної частини цих фаз (9 і 8 фаз відповідно) становить не більше декількох % мас. Ми вважаємо, що, враховуючи вищенаведені дані, коричнева й чорна кераміка ЛПВМ можуть вважатися багатофазними матеріалами з малим вмістом кристалічних фаз.

Слід зазначити, що практично всі дані щодо фазового складу ЛПВМ, отримані різними авторами за досить тривалий період часу (з 1994 до 2024 року), добре узгоджуються із загальним розумінням еволюції мікроструктури цих матеріалів. Проте результати, представлені у роботі [19], є винятком. Автори привели фото шліфів ЛПВМ і показали наявність оксиду урану з цирконієм, $UO_x + Zr$. Автори не наводять даних про інші фази, таких як оксигідрокси урану, тобто про фази, які є результатом окислення оксиду урану й подальшої взаємодії з водою. Однак, судячи з дати публікації (2023 рік), зразки перебували в лабораторних умовах понад 30 років. Можна припустити, що зразки ЛПВМ зберігалися в герметичному пакуванні або як шліфи, залиті в непроникне для повітря й парів води середовище, наприклад, епоксидну смолу.

Ми вважаємо, що слід звернути увагу на дані, отримані на імітаторах ЛПВМ [20–22]. Аналіз результатів показує, що наші колеги не тільки фактово підібрали склад вихідної суміші компонентів, але й вдало вибрали режими отримання імітаторів коричневої та чорної кераміки. Їхні результати підтвердили не лише формування кристалічних фаз оксиду урану UO_2 і цирконовмісного оксиду урану UO_x з Zr, кубічного оксиду цирконію з ураном $(Zr_{1-x}U_x)SiO_4$, моноклінного оксиду цирконію ZrO_2 , а й утворення алюмосилікату натрію, альбіту $(NaAlSi_3O_8)$. Якщо фази оксидів урану, оксидів цирконію і чорнобіліту $(Zr_{1-x}U_x)SiO_4$ є результатом давно визнаних фізичних і хімічних процесів, то формування альбіту $(NaAlSi_3O_8)$ є підтвердженням протікання процесу кристалізації силікатного розплаву (попередника силікатної склофазы) в ході його охолодження в печі.

За час, що минув після аварії, в результаті протікання групи фізичних і хімічних процесів, які пов'язані з включеннями оксидів урану в ЛПВМ (процеси №1–5 і 7), тріщини сформувалися в ЛПВМ у значній кількості. Це призвело не лише до істотного погіршення механічних характеристик, але й до руйнування деякої частини ЛПВМ і формування аерозолів. Якщо зараз проводити вилучення ЛПВМ з комплексу конфайнмента й об'єкта "Укриття", ми неминуче зіткнемося з великими складнощами, утворенням значної кількості аерозолів. Процес кристалізації склофазы ЛПВМ буде тривати надалі. Він призведе до формування у ЛПВМ ще більшої кількості тріщин. Вилучення ЛПВМ у майбутньому неминуче призведе до ще більших труднощів, більшої кількості аерозолів і ще меншого розміру їх частинок. На жаль, з часом складнощі вилучення ЛПВМ лише зростатимуть.

ЛПВМ Чорнобильського реактора мають бути доведені до безпечного стану й передані у безпечне сховище. Станом на сьогодні ЛПВМ не є матеріалом, який здатний утримувати радіонукліди. ЛПВМ містять нанорозмірні порові канали й тріщини. Оксиди урану й урановмісні сполуки у включеннях, не є корозійностійкими сполуками. Фахівці доходять висновку про необхідність розроблення технології поводження з цими матеріалами, зокрема, наприклад, методів твердофазного кондиціонування. Необхідно забезпечити, щоб ЛПВМ були першим бар'єром на шляху радіону-

клідів. У процесі досліджень ЛПВМ і створення прогнозу їхньої еволюції фахівці накопичили досвід роботи з ними. Мікроструктура ЛПВМ також вказує на можливі шляхи поведінки з ними.

Раніше ми показали [15], що термообробка ЛПВМ призводить до повного закриття нанорозмірних порових каналів (за температури 150–400 °С) і до повного закриття тріщин (за температури 200–530 °С). Водночас відбувається закривання порового простору та, відповідно, суттєве зменшення поверхні ЛПВМ. Термообробка за цих і вищих температур може призвести до термічного розкладання оксигідроксидів і карбонатів урану.

Застосуванням методів електрохімії [26] можна домогтися перерозподілу сполук урану в поровому просторі ЛПВМ (у порах і тріщинах), що сприятиме синтезу (зниженню температур і тривалості) у процесі подальшої термообробки корозійностійких сполук урану.

Наші роботи показують [10, 12], що склофаза ЛПВМ кристалізується, тобто матеріал переходить у термодинамічно більш стабільний стан. Ми можемо допомогти йому в цьому. Доцільно провести керувану кристалізацію склофази ЛПВМ, провівши термообробку цих матеріалів. Тим самим ми зможемо керувати утворенням кристалічних зародків і організувати їхнє кероване зростання. Підбором параметрів можна не допустити руйнування ЛПВМ внаслідок активації процесу спікання частково вже кристалічного матеріалу. Ми зможемо, за можливості, вибрати для кристалізації необхідні фази й реалізувати відповідну послідовність їхньої кристалізації. Важливо вибрати ті кристалічні фази, які можуть утримувати радіонукліди у своїх кристалічних ґратках. Особливу увагу слід приділити радіонуклідам урану, плутонію й америцію.

Ми вважаємо, що поведінка з ЛПВМ у майбутньому вимагатиме використання уявлень і знань про скло [27] і про кристалічні матеріали [28], необхідних для іммобілізації радіонуклідів. Дані про процес кристалізації склофази ЛПВМ створюють передумови для переведення ЛПВМ у склокристалічні матеріали. Частина кристалічних фаз може стати матрицею (першим бар'єром) для радіонуклідів, інші кристалічні фази й склофаза – другим бар'єром. Для цього доцільно використовувати вже відомі знання й досвід для переведення скла у склокераміку [29, 30].

5. Висновки

Модель еволюції мікроструктури Чорнобильських лав доповнено, використовуючи нові дані щодо чорної кераміки. З дев'яти відомих раніше фізичних і хімічних процесів ще раз підтверджено три: окислення, радіаційно-стимульоване фазоутворення й кристалізація, які були вперше ідентифіковані при дослідженні коричневої кераміки. Виявлено новий процес – взаємодію води зі склофазою ЛПВМ із синтезом гідратів неуранових сполук. Уточнено перебіг процесу окиснення оксидів урану UO_x у включеннях. Переглянуто тривалість стадій еволюції мікроструктури.

У майбутньому група процесів у ЛПВМ (формування відкритих наноканалів завдяки об'єднанню деяких треків α -частинок; проникнення кисню повітря до включень оксидів урану по цих відкритих каналах; окислення киснем повітря оксиду урану у включеннях; формування тріщин через розширення включень урану, який окислено; проникнення води цими тріщинами; взаємодія води й розчинених у ній солей та газів з оксидами урану; утворення гідратів і розчинних сполук урану) вже не буде мати значного впливу на структуру чорної кераміки ЛПВМ. Ми не впевнені, що збільшення об'єму включень оксиду урану завдяки окисленню й формуванню мінералоподібних сполук урану призводить до руйнування ЛПВМ.

У найближчі роки руйнування ЛПВМ буде незначним або його взагалі не буде. Підтверджено, що процес кристалізації (у припущенні, що кристалізується одна фаза) може наблизитися до швидкої (або лавиноподібної) стадії до 2032–2039 років (через 8–15 років). Значна частина склофази в ЛПВМ може зруйнуватися, утворивши частинки з середніми розмірами 20–50 мкм (в діапазоні розмірів від 10 до 120 мкм). Кристалізація декількох фаз ускладнює прогнозування поведінки склофази. Найімовірніше формування кількох кристалічних фаз уповільнить процес кристалізації склофази в цілому.

У віддаленій перспективі поведінка ЛПВМ (як коричневої, так і чорної кераміки) визначатиметься процесом кристалізації силікатної склофази.

Запропоновано деякі методичні й технологічні підходи до твердофазного кондиціонування ЛПВМ. Термообробка ЛПВМ дає змогу повністю закрити нанорозмірні порові канали й тріщини, провести термічне розкладання гідратованих сполук урану

й синтез його корозійностійких безводних сполук. Сполуки урану в поровому просторі ЛПВМ (у порах і тріщинах) можуть бути перерозподілені внаслідок застосування електрохімічного впливу. Керування кристалізація склофази сприятиме переходу ЛПВМ у термодинамічно стабільний стан.

1. B.E. Burakov, E.B. Anderson, S.I. Shabalev, E.E. Strykanova, S.V. Ushakov, M. Trotabas, J.-Y. Blanc, P. Winter, J. Duco. The behavior of nuclear fuel in first days of the chernobyl accident. *MRS Proc.* **465**, 1297 (1996).
2. S.V. Ushakov, B.E. Burakov, S.I. Shabalev, E.B. Anderson. Interaction of UO_2 and zircaloy during the chernobyl accident. *MRS Proc.* **465**, 1313 (1996).
3. E.B. Anderson, B.E. Burakov, E.M. Pazukhin. High-uranium zircon from "Chernobyl Lavas". *Radiochim. Acta* **60**, 149 (1993).
4. E.M. Pazukhin. Lava-like fuel-containing masses of 4th unit of Chernobyl NPP: Topography, physical-chemical properties, scenario of formation. *Radiochemistry* **36**, 97 (1994).
5. 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).
6. S.A. Bogatov, A.A. Borovoi, S.L. Gavrilov, A.S. Lagunencko, E.M. Pazukhin, V.A. Khvoshchinskii. Database on location and status of nuclear fuel at unit – 4 of Chernobyl NPP before and after the accident. Preprint of RRC "Kurchatov Institute" No. 130 – 11/2, 1 (2007).
7. B.E. Burakov, E.E. Strykanova, E.B. Anderson. Secondary uranium minerals on the surface of Chernobyl "lava". *MRS Proc.* **465**, 1309 (1996).
8. 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).
9. S.V. Gabielkov, A.V. Nosovskiy, V.N. Shcherbin. Model of degradation of lava-like fuel-containing materials of the "Shelter". *Probl. Nucl. Power Plant. Saf. Chornobyl* **26**, 75 (2016).
10. S.V. Gabielkov, I.V. Zhyganiuk, V.G. Kudlai, A.V. Nosovskiy, 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).
11. S.V. Gabielkov, I.V. Zhyganiuk. The updated model of microstructure evolution in lava-like fuel-containing materials in Unit 4 of Chornobyl NPP. Brown ceramics. *Ukr. J. Phys.* **66**, 348 (2021).
12. S.V. Gabielkov, I.V. Zhyganiuk, V.V. Dolin, A.D. Skorbutun, V.G. Kudlai, P.E. Parkhomchuk, V.M. Slyvinsky, S.O. Chikolovets. Phase composition of lava-like fuel-containing materials of Unit 4 of the Chornobyl NPP. Black ceramics. *J. Nucl. Mater.* **579**, 154392 (2023).
13. 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).
14. S.V. Gabielkov, O.O. Kliuchnykov, Y.Y. 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. Nucl. Power Plants Saf. Chornobyl* **22**, 70 (2014).
15. 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).
16. 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 Spectros. Relat. Phenomena* **68**, 685 (1994).
17. I. Vlasova, A. Shiryaev, B. Ogorodnikov, B. Burakov, E. Dolgopolova, R. Senin, A. Averin, Y. Zubavichus, S. Kalmykov. Radioactivity distribution in fuel-containing materials (Chernobyl "lava") and aerosols from the Chernobyl "Shelter". *Radiat. Meas.* **83**, 20 (2015).
18. B.E. Burakov. Lava-like materials formed and solidified during Chernobyl accident. *Comprehensive Nuclear Materials* 525 (2020).
19. M.I. Lönartz, P. Pöml, J.-Y. Colle, D. Manara, B.E. Burakov. Characterization of black and brown Chernobyl "Lava" matrices: The formation process reviewed. *Prog. Nucl. Energy* **163**, 104796 (2023).
20. H. Ding, M.C. Dixon Wilkins, C. Gausse, L.M. Mottram, S. Sun, M.C. Stennett, D. Grolimund, R. Tappero, S. Nicholas, N.C. Hyatt, C.L. Corkhill. Safely probing the chemistry of Chernobyl nuclear fuel using micro-focus X-ray analysis. *J. Mater. Chem. A* **9**, 12612 (2021).
21. S.T. Barlow, D.J. Bailey, A.J. Fisher, M.C. Stennett, C. Gausse, H. Ding, V.A. Krasnov, S.Y. Sayenko, N.C. Hyatt, C.L. Corkhill. Synthesis, characterisation and corrosion behaviour of simulant Chernobyl nuclear melt-down materials. *Npj Mater. Degrad.* **4**, 3 (2020).
22. H. Ding, M.C.D. Wilkins, L.M. Mottram, L.R. Blackburn, D. Grolimund, R. Tappero, S.L. Nicholas, S. Sun, C.L. Corkhill, N.C. Hyatt. Chemical state mapping of simulant Chernobyl lava-like fuel containing material using micro-focused synchrotron X-ray spectroscopy. *J. Synchrotron Radiat.* **28**, 1672 (2021).
23. J. Plášil, V. Petříček, R. Škoda, N. Meisser, A.V. Kasatkin. Hidden and apparent twins in uranyl-oxide minerals agrinierite and rameauite: A Demonstration of metric and reticular merohedry. *J. Appl. Crystallogr.* **54**, 1656 (2021).
24. C.A. Schacht. *Refractories Handbook* (CRC Press, 2004) [ISBN: 9780429216282].
25. S.I. Shabalev, B.E. Burakov, E.B. Anderson. General classification of "hot" particles from the nearest Chernobyl contaminated areas. *Mater. Res. Soc. Symp. – Proc.* **465**, 1343 (1997).

26. С.В. Габелков, В.В. Долін, І.В. Жиганюк, О.В. Зубко, В.О. Краснов, В.Г. Кудлай, П.Є. Пархомчук, Б.С. Савченко, С.О. Чиколовець. Оптимізація параметрів електрокінетичних процесів в поровому просторі лавоподібних паливовмісних матеріалів. *VI Міжнародна конференція "Проблеми зняття з експлуатації об'єктів ядерної енергетики та відновлення навколишнього середовища" INUDECO 2022* (НУ "Чернігівська політехніка, 2022) [ISBN 978-617-7932-42-9].
27. S. Gin, P. Jollivet, M. Tribet, S. Peugeot, S. Schuller. Radionuclides containment in nuclear glasses: An overview. *Radiochim. Acta* **105**, 927 (2017).
28. W.J. Weber, R.C. Ewing, C.R.A. Catlow, T.D. de la Rubia, L.W. Hobbs, C. Kinoshita, H.J. Matzke, A.T. Motta, M. Nastasi, E.K.H. Salje, E.R. Vance, S.J. Zinkle. Radiation effects in crystalline ceramics for the immobilization of high-level nuclear waste and plutonium. *J. Mater. Res.* **13**, 1434 (1998).
29. J. McCloy, N. Washton, P. Gassman, J. Marcial, J. Weaver, R. Kukkadapu. Nepheline crystallization in boron-rich alumino-silicate glasses as investigated by multi-nuclear NMR, Raman, Mössbauer spectroscopies. *J. Non. Cryst. Solids* **409**, 149 (2015).
30. J.S. McCloy, A. Gloel. Glass-ceramics for nuclear-waste immobilization. *MRS Bull.* **42**, 233 (2017).

Одержано 03.12.25

S. V. Gabielkov, I. V. Zhyganiuk

AUGMENTED MODEL OF MICROSTRUCTURE EVOLUTION OF CHORNOBYL LAVAS

The model for the microstructure evolution of Chernobyl "lavas" or lava-like fuel-containing materials (LFCM) have

been augmented taking into account new data on black ceramics. Currently, LFCM are multiphase materials; a silicate glass phase contains inclusions of crystalline phases (with and without uranium), nano-sized pore channels, pores and cracks. LFCM has open porosity. The parameters of three of nine previously known physical and chemical processes that occur in brown ceramics: oxidation, radiation-stimulated phase formation and crystallization, were confirmed and refined. Another new chemical process has been identified – the synthesis of uranium-free oxyhydroxide. A new stage of microstructure evolution has been added. Stage durations have been revised. Updated forecast of the state and behavior of LFCM is given. In the future, a group of physical and chemical processes that sequentially occur one after another in brown ceramics and are associated with inclusions of urania will no longer significantly affect the microstructure of black ceramics. There will be little or no destruction of LFCM in the coming years. It has been confirmed that the destruction of LFCM is possible in the medium term; its timing and particle sizes into which LFCM can be destroyed have been confirmed. In the long term, the behavior of LFCM (both brown and black ceramics) will be determined by the crystallization process of the silicate glass phase. Crystallization of several crystalline phases will most likely slow down the crystallization of the glass phase as a whole. Technological and methodological approaches to management of LFCM are discussed.

Keywords: microstructure, evolution model, lava-like fuel-containing materials, physical and chemical processes, crystallization, forecast.