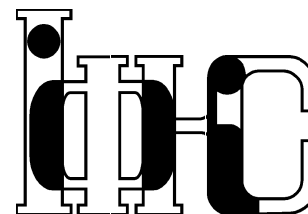


Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (<http://www.icmp.lviv.ua/>)

## Національна академія наук України



ІНСТИТУТ  
ФІЗИКИ  
КОНДЕНСОВАНИХ  
СИСТЕМ

Ігор Миронович Мриглод  
Ігор Васильович Пилюк

СУЧАСНИЙ СТАН ТА ПРОЦЕСИ ЗМІНИ ВЛАСТИВОСТЕЙ  
ПАЛИВОВІСНИХ МАТЕРІАЛІВ В ОБ'ЄКТІ "УКРИТТЯ" ПІД ВПЛИВОМ  
ЗОВНІШНІХ ЧИННИКІВ ТА ВНУТРІШНЬОГО САМОПРОМІНЕННЯ

Роботу отримано 18 вересня 2006 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу квантово-статистичної  
теорії процесів каталізу

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені

ICMP-06-14U

І.М.Мриглод, І.В.Пилюк

СУЧАСНИЙ СТАН ТА ПРОЦЕСИ ЗМІНИ ВЛАСТИВОСТЕЙ  
ПАЛИВОВІСНИХ МАТЕРІАЛІВ В ОБ'ЄКТІ "УКРИТТЯ"  
ПІД ВПЛИВОМ ЗОВНІШНІХ ЧИННИКІВ ТА  
ВНУТРІШНЬОГО САМОПРОМІНЕННЯ

ЛЬВІВ

УДК: 621.039; 539.16; 539.1.04; 54-138; 539.37; 539.21; 548.4; 539.219.3; 536.21; 548:537.621; 538.955-405  
PACS: 61.80.-x, 62.20.-x, 61.72.-y, 66.30.-h, 65.40.De, 75.75.+a

**Сучасний стан та процеси зміни властивостей паливовмісних матеріалів в об'єкті “Укриття” під впливом зовнішніх чинників та внутрішнього самоопромінення**

I.M.Mryglod, I.V.Pilyuk

**Анотація.** Зібрано основні відомості про сучасний стан паливовмісних матеріалів (ПВМ) в об'єкті “Укриття” та процеси зміни їх властивостей під впливом зовнішніх чинників та внутрішнього самоопромінення. Деградацію лавоподібних паливовмісних матеріалів (ЛПВМ) коротко охарактеризовано із зазначенням чинників руйнування, можливих наслідків зміни властивостей ЛПВМ та основних факторів ризиків. Подано інформацію про властивості ПВМ, найбільш значимі для оцінки поточного стану безпеки об'єкту “Укриття” та прогнозних цілей. Вказано на основні вимоги програми моніторингу поведінки ПВМ.

**Modern state and processes of changing the fuel-containing materials properties in the “Shelter” object under the influence of external factors and internal self-irradiation**

I.M.Mryglod, I.V.Pylyuk

**Abstract.** The main information about the modern state of fuel-containing materials (FCM) in the “Shelter” object and about the processes of changing their properties under the influence of external factors and internal self-irradiation is given. The degradation of lava-like fuel-containing materials (LFCM) is briefly characterized indicating the destruction factors, possible consequences of changing the LFCM properties, and main factors of the risks. The FCM properties, which are most essential for the current state evaluation of the “Shelter” object safety and for prognostic purposes, are presented. The main requirements for a programme of the FCM behaviour monitoring are noted.

## 1. Основні форми існування ПВМ, їх особливості, структура і необхідність врахування в прогнозній моделі (основні фактори ризиків)

ПВМ об'єкту “Укриття” являють собою унікальний техногенний продукт тяжкої ядерної аварії, що утворився як результат високо-температурної фізико-хімічної взаємодії опроміненого ядерного палива (ОЯП) з конструкційними матеріалами активної зони реактора, а також іншими реакторними матеріалами і матеріалами будівельних конструкцій на початковій стадії відомої запроектованої аварії 1986 р.

Встановлено, що ядерне паливо знаходиться в об'єкті “Укриття” у вигляді трьох основних модифікацій [1]. По-перше, це фрагменти активної зони: викинуті вибухом канали, конструкції, окремі твели та їх уламки і т.д. По-друге, це паливо у вигляді пилу з характерними розмірами частинок від долей мікрона до сотень мікронів (так звані паливні “гарячі частинки”). Цей пил утворився при вибуху і попав практично в усі приміщення об'єкту “Укриття”, всмоктався в бетонні стіни, стелі та знаходиться в повітрі, утворюючи аерозолі. Аналіз результатів експериментальних робіт по вивченню радіоактивних аерозолей об'єкту “Укриття” проведений в [2]. Третя модифікація палива знаходиться у вигляді ЛПВМ.

В складі ЛПВМ міститься значна частина урану початкової загрузки реактора і напрацьованих радіонуклідів. Тому ЛПВМ стали предметом уважного вивчення. Дані про ЛПВМ – гетерогенні тверді розчини – узагальнені в роботі [1]. Там же розглядається їх розміщення, подається класифікація і приводяться фізико-хімічні властивості. В макроскопічному масштабі ЛПВМ представляють собою деяку склоподібну матрицю неясної атомної структури, яка містить вкраплення кристалів з характерним розміром порядку декількох мікрометрів, фазовий склад яких був предметом спеціального дослідження [1, 3]. В основному такі кристали являють собою стехіометричні окисли урану з ізоморфною домішкою цирконію, уран-цирконій-кисневу фазу, а також так званий чорнобіліт – ураномісний силікат цирконію техногенного походження. Відмічено наявність сферичної форми включень переплавленого металу розмірами від 0.01 до 1-2 мм. Слід відмітити [4], що кількісно всі ці фази є лише дуже невеликою частиною загального об'єму матеріалу і не впливають визначальним чином ні на властивості ЛПВМ в цілому, ні на прогноз їх стану.

Структурний стан палива в ЛПВМ до теперішнього часу не зо-

всім ясний (див., наприклад, [4]). Із аналізу існуючих робіт, як зазначено в [4], впливає наступне. З одної сторони, відома частина палива, що знаходиться в ЛПВМ (по деяким оцінкам, не більше 10%), міститься у згаданих вище включеннях. З іншої сторони, із аналізу фазової діаграми системи двоокис урану – двоокис кремнію (з врахуванням сценарію утворення ЛПВМ) слідує, що основна частина палива диспергована на атомному рівні в матриці ЛПВМ, утворюючи деякий доевтектичний склад. Продукти напрацювання опроміненого палива, такі як плутоній та америцій, також розчинені в матриці ЛПВМ.

В літературі можна зустріти дещо відмінні погляди на деталі процесу формування ЛПВМ. Так, автори [5] вказують, що ведучим фізико-хімічним процесом, який обумовив формування ЛПВМ, є високотемпературна взаємодія силікатів з оболонками твелів і окисленим паливом, а не утворення уран-цирконієвої евтектики. Температура приблизно 1200°C видається достатньою для розвитку такого процесу. Останній, як зазначається в [5], витікає із порівняльного аналізу сукупності експериментальних даних за швидкостями і температурами хімічних взаємодій. Автори іншої статті [6] доводять, що первісною стадією формування ЛПВМ було утворення уран-цирконієвої евтектики, яка потім взаємодіяла з силікатами, утворюючи потрібну систему  $UO_2-ZrO_2-SiO_2$ .

Окиси урану з домішками цирконію (уран-цирконій-киснева фаза), ураномісний силікат цирконію, монофлюориди урану, включення, які походять із переплавлених металічних конструкцій (наприклад, кристалики  $\alpha-FeSi$ ,  $\gamma-Fe_2O_3$  тощо), можуть складати магнітні нановключення, що розміщуються у силікатній склоподібній матриці ЛПВМ (див. [7]). Утворенню нановключень сприяли самі умови формування ЛПВМ (високі температури, багатий композиційний склад, високі радіоактивні поля і стимульовані ними процеси переносу, умови витримки із наступним повільним охолодженням, ліквідаційні процеси, а також вплив внутрішнього самоопромінення із наступним дефектоутворенням за умов каскадотворення). В роботі [7] на основі гіпотези про те, що магнітні властивості ЛПВМ є обумовлені в основному магнетизмом дрібнодисперсних нановключень в склоподібній матриці цих матеріалів, проаналізовано деякі особливості експериментально спостережуваних проявів магнетизму у таких системах. Завдання вищевказаної роботи полягало в обговоренні основних ідей та підходів теоретичного опису магнітних властивостей систем із магнітними нановключеннями, втіленими у не-магнітну матрицю, аналізі специфічних особливостей їх поведінки,

які можуть спостерігатися експериментально та огляді відповідних експериментальних результатів і методик, що типові для такого класу об'єктів. Зауважимо, що опис аномальних магнітних властивостей ЛПВМ є цікавим не лише у чисто фундаментальному плані, але й має важливий прикладний аспект, зорема з точки зору можливостей використання методів магнітного розділення високоактивних часток ЛПВМ від фрагментів низькоактивних конструкційних матеріалів.

Скупчення ПВМ представляють собою не тільки ядерну небезпеку, обумовлену потенціальною можливістю виникнення самопідтримуючої ланцюгової реакції. З часом під дією різних факторів, в результаті фізико-хімічних процесів стан і властивості ПВМ змінюються, що погіршує стан радіаційної безпеки об'єкту "Укриття". Останнім часом спостерігаються три основні процеси деградації ЛПВМ [8]:

- розтріскування лав на досить грубі куски;
- руйнування з утворенням радіоактивного пилу;
- вилуговування радіонуклідів при взаємодії лав з водою та утворення нових розчинних хімічних сполук.

Конкретна сучасна обстановка на об'єкті "Укриття" вимагає глибокого розуміння як фізики процесів, що проходять в ЛПВМ, так і науково обгрунтованого прогнозу їх стану. Саме розуміння фізичних механізмів руйнування ЛПВМ є необхідним для створення такого науково обгрунтованого прогнозу їх стану та вироблення рекомендацій по його стабілізації.

Коротко охарактеризуємо деградацію ЛПВМ із зазначенням чинників руйнування, можливих наслідків зміни властивостей ЛПВМ та основних факторів ризиків.

Розділення великих скупчень ЛПВМ на більш дрібні фрагменти відбувається через попадання в ЛПВМ води та її можливого сезонного замерзання в великих (макроскопічних) порожнинах [4].

Пилогенеруюча здатність ЛПВМ та опроміненого ядерного палива є внутрішньо притаманною їм властивістю і має місце без додаткових зовнішніх чинників [4, 9]. Щорічно в об'єкті "Укриття" за рахунок спонтанного механізму пилогенерації в пил перетворюється не менше декількох десятків кілограмів опроміненого палива. Фізика цього явища досить складна і вивчена не до кінця. Імовірно причиною такої спонтанної пилогенерації є специфічна природа об'єктів: ЛПВМ та ОЯП являють собою високорадіоактивні діелектрики, які продукують з поверхні потік  $\beta$ -частинок з густиною струму до 0.1 нА/см<sup>2</sup>, що обумовлює наявність помітних градієнтів електричного потенціалу і механічних напружень на їх поверхні; електростатичними взаємодіями і забезпечується як пилогенеруюча здатність,

так і висока рухливість дисперсної фази, що відокремлюється з поверхні [9]. Доцільно зауважити, що вперше проведено експеримент по безпосередньому вимірюванню електричного струму з поверхні ЛПВМ як у високому вакуумі, так і в повітряній атмосфері [10]. Енергетичний спектр емітованих поверхнею ЛПВМ електронів має досить чітку нижню границю, а в повітряній атмосфері виникають істотні додаткові струми, пов'язані з іонізацією молекул повітря. Сукупність спостережуваних при цьому явищ дістала задовільне якісне пояснення в рамках моделі поверхневого електричного бар'єра, обумовленого наявністю вторинних електронів. Актуальність питання зумовлена тим, що значні електричні поля в приповерхневому просторі можуть бути самостійним чинником руйнації діелектриків, а також впливом таких полів на адгезію пилу, що спонтанно генерується поверхнею ЛПВМ; самостійний інтерес являє собою можливість бомбардування поверхні певним потоком іонів, що виникають внаслідок іонізації навколишнього повітря.

Дослідження процесу та продуктів пилоутворення – одного із проявів деградації ЛПВМ – є актуальним і становить предмет постійної уваги. Явище спонтанного пилоутворення поверхнею ЛПВМ та опроміненого палива вперше надійно зареєстровано експериментальним шляхом ще в 1997 р. [11]. Актуальність зумовлена тим, що паливний пил, який спонтанно утворюється поверхнею ПВМ, визначає стан радіаційної безпеки об'єкту “Укриття” та навколишнього середовища, позаяк він є визначальним чинником дозоутворення для персоналу об'єкту “Укриття” та частково населення в частині, що стосується інгаляційної компоненти. Разом з тим, до теперішнього часу немає повноцінного розуміння фізичних механізмів, що спричиняють це небажане явище, через що не видаються можливими ані обґрунтована кількісна оцінка цього явища як дозоутворюючого чинника, ані прогнозування розвитку ситуації.

Робота [12] присвячена вперше проведеному експериментальному дослідженню дисперсного складу частинок, генеруючих поверхнею опроміненого палива та ЛПВМ внаслідок спонтанного пилоутворення. Встановлено, що характерний аеродинамічний діаметр дисперсної фази палива та ЛПВМ складає 50 та 30 нм відповідно. Із попереднього аналізу можливих фізичних механізмів процесу спонтанного пилоутворення слідує висновок про універсальність спостережуваного явища для високорадіоактивних діелектриків. Явище спонтанного вильоту субмікронних часток речовини з поверхні високорадіоактивних діелектриків вперше експериментальним шляхом досліджено в [13]. Утворюваний високодисперсний аерозоль було б пра-

вильніше назвати димом, оскільки пил представляє собою частинки субмікронного розміру, в більшості своїй невидимі при оптичній мікроскопії ( $< 0.5$  мкм). Цей пил початково не фіксується на поверхні ПВМ, що пов'язано із специфікою електростатичних взаємодій, і не осідає в спокійному повітрі, так як в динаміці різних взаємодій сила тяжіння таких частинок відіграє другорядну роль [4].

Вперше експериментально (методом скануючої електронної мікроскопії) досліджено морфологію часток, що формуються в процесі спонтанного пилоутворення [14]. В результаті дослідження встановлено, що пилові частки володіють складною внутрішньою структурою, елементами якої є розупорядковані області (РО), які виникають в об'ємі та на поверхні ПВМ внаслідок радіаційного дефектоутворення густоіонізованими частинками (тяжкі ядра віддачі для ЛПВМ та уламки поділу для палива). Пилові частки, які мають своїм походженням поверхню ЛПВМ, подібно до паливних часток (часток, що генеруються поверхнею ОЯП), складаються з РО, які можуть просторово перекриватися з утворенням кластерів. Ретельне дослідження показує, що пилові частки ЛПВМ не є досить стабільними утвореннями і їх конфігурація може змінюватися з часом.

Мезоскопічний підхід до вивчення особливостей руху субмікронного пилу у повітряному середовищі розвинуто у роботі [15]. В цій роботі розроблено алгоритм чисельного розв'язання отриманих загальних рівнянь руху у комп'ютерному експерименті, а також проведено числові розрахунки та виконано оцінки екологічних ризиків у контексті проблем об'єкту “Укриття”, що обумовлені наявністю радіоактивних пилових часток субмікронного розміру. Показано, зокрема, що основним механізмом переносу таких пилових часток слід вважати потоко-електро-гравітаційний, причому роль гравітаційної компоненти суттєво падає зі зменшенням їх розміру. Особливу небезпеку становлять субмікронні частки з радіусом  $R < 100$  нм, які при виході за межі об'єкту “Укриття” можуть мігрувати на великі відстані (порядку 1000 км). При цьому час до осідання таких часток стає надзвичайно тривалим і може сягати кількох років. Вертикальні конвекційні потоки можуть на порядок збільшити час до їх осідання, а отже й довжину переміщення.

В [16] обговорюється феномен надлишкового внеску субмікронних аерозольних частинок в об'єкті “Укриття”, який спостерігався в багатьох дослідженнях, проведених різними методами й багатьма дослідниками, у контексті розгляду сукупності факторів внутрішнього опромінення персоналу, що визначають систему дозиметричного контролю внутрішнього опромінення персоналу. Запропонова-

но першочергові технічні заходи для встановлення вказаної системи, адекватної до умов, що склалися.

Через радіаційні пошкодження в поєднанні з попаданням на поверхню ЛПВМ різного виду твердіючих органічних сполук (розчини для пилопригнічення) різко підвищується пилогенеруюча здатність ПВМ об'єкту “Укриття” за рахунок додаткового утворення високодисперсного (субмікронного) пилу [4]. Цікаво відмітити [14], що в рамках моделі кулонівського вибуху виявлений механізм, який зумовлює різке (по крайній мірі, на порядок) збільшення кількості радіаційних пошкоджень на поверхні ПВМ порівняно з їх об'ємом. Остання обставина не є універсальною для всіх радіоактивних діелектриків, і його реалізація залежить від деяких структурно-чутливих параметрів матеріалу.

Дослідження аерозольної обстановки при проведенні регламентних сеансів пилопригнічення в приміщеннях об'єкту “Укриття”, а також вплив природних факторів на цю обстановку представлено в роботі [17]. Зокрема, вказано, що середні швидкості вітру більш 4 – 5 м/с і пориви понад 10 – 11 м/с приводять до підвищення концентрацій радіоактивних аерозолей. Низькі концентрації характерні для м'яких погодних умов (слабкі вітри та особливо тумани).

Внаслідок взаємодії води з поверхнею ЛПВМ відбувається важкоконтрольована міграція радіонуклідів в об'єкті “Укриття” (вилугування). Ця ж взаємодія знижує стійкість ЛПВМ до інших хімічних взаємодій, викликає ерозію їх поверхні і, як наслідок, збільшує вторинний пилопідйом при будь-якій діяльності в об'єкті [4].

Завдяки радіаційним пошкодженням неперервно знижується термодинамічна та механічна стійкість ЛПВМ. Як вказано в [4], при наявному в об'єкті несприятливому поєднанні внутрішнього радіаційного фактора і зовнішніх впливів в майбутньому відбудеться тотальне руйнування ЛПВМ та перетворення всього їх об'єму в субмікронний радіоактивний пил, який уже зараз забезпечує 90% інгаляційної дози при роботі в об'єкті.

Зазначимо, що основною метою регулярно виконуючих досліджень повинно бути визначення властивостей ПВМ (і властивостей самого об'єкту “Укриття”), важливих для досягнення досить повного розуміння фізичних процесів, що відбуваються в них, вироблення науково обґрунтованого прогнозу їх стану і розробки принципів положень та критеріїв застосовності пропонуємих технологічних рішень, спрямованих в кінцевому рахунку на перетворення об'єкту “Укриття” в екологічно безпечну систему. В роботі [4] приводиться класифікація властивостей ПВМ, актуальних для вирішен-

ня проблем об'єкту “Укриття”. Згідно цієї класифікації, всі властивості ПВМ можна розділити на дві великі групи. До першої групи відносяться ядерно-фізичні властивості та властивості, безпосередньо обумовлені поточною активністю радіонуклідів, що містяться в ПВМ. Властивості цієї групи і прогноз їх змін досить повно визначені. Зміни цих властивостей в недалекому майбутньому не вплинуть ні на оцінки рівня радіоекологічної небезпеки об'єкту “Укриття”, ні на технологічні рішення, що приймаються по його перетворенню. Подальше вивчення вказаних властивостей є доцільним лише в рамках моніторингу стану об'єкту, особливо на етапі проведення робіт по його перетворенню. До другої групи відносяться властивості ПВМ, обумовлені їх мікроскопічною структурою (атомною будовою), оскільки їх основні фізико-хімічні характеристики визначаються саме цим. Друга група включає в себе властивості, найбільш суттєві для оцінки поточного стану безпеки об'єкту “Укриття” в цілому, а також актуальні для вирішення вищеперелічених задач. Автором [4] зроблена спроба систематизації таких основних властивостей (характеристик) ПВМ (див. таблицю 1). Із таблиці 1, де перелічені основні властивості ПВМ (ЛПВМ) другої групи, можна бачити необхідність їх застосування для вирішення тієї чи іншої конкретної групи задач.

Тепер на основі вищеописаного коротко підіємо підсумки та стисло охарактеризуємо розроблену з їх врахуванням програму моніторингу поведінки ПВМ об'єкту “Укриття” [18].

Основним джерелом виходу екологічно важливих радіонуклідів в навколишнє середовище і, отже, основним джерелом радіоекологічної небезпеки об'єкту “Укриття” є ПВМ. За даними ряду спостережень, в умовах об'єкту “Укриття” з часом відбувається деградація ПВМ, тобто небажана зміна їх властивостей, видимим наслідком якої є самодовільна фрагментація скупчень ПВМ на більш дрібні фрагменти та збільшення пилоутворення в об'єкті. Особливе занепокоєння викликає недавно зареєстрований факт появи помітної за активністю субмікронної компоненти пилу явно паливного походження.

Не дивлячись на значну кількість проведених досліджень, механізми деградації ПВМ до теперішнього часу не можна вважати твердо встановленими, а надійного науково обґрунтованого довготривалого прогнозу їх стану не існує. За найбільш оптимістичними прогнозами радіаційне руйнування ЛПВМ стане можливим лише через мільйони років, а за песимістичними оцінками така небезпека загрожуватиме нам вже в самому близькому часі.

Враховуючи важливість питання, необхідними є проведення ціле-

Табл. 1. Деякі властивості ПВМ та конкретні задачі, для реалізації яких вони можуть використовуватись.

№	Властивість	Реалізуючі задачі
1	Густина, пористість, структура порогового простору	Розробка технологій поводження, оцінка стану ядерної безпеки
2	Змочування ЛПВМ і вилуговування із них радіонуклідів водою та технологічно важливими рідинами	Прогноз стану ПВМ в об'єкті "Укриття", розробка технологій переробки
3	Механічні властивості: міцність, твердість, в'язкість руйнування (тріщиностійкість), модуль Юнга, параметри механічної обробки	Розробка технологій вилучення, оцінки поточного рівня безпеки, прогноз стану
4	Кристалічна і фазова структура, структурний стан палива та екологічно значимих радіонуклідів	Оцінка стану ядерної безпеки. Прогноз стану ПВМ в об'єкті та їх поведінка при довготривалому зберіганні. Розробка технологій переробки
5	Магнітні та електрофізичні властивості, дисперсія в НВЧ діапазоні	Розробка технологій переробки. Розвиток способів локалізації скупчень ПВМ, прихованих від візуального спостереження
6	Теплофізичні властивості	Розробка технологій поводження
7	Пилогенеруюча здатність різних видів ПВМ	Оцінка поточного рівня радіоекологічної небезпеки та прогноз його змін. Розробка технологій переробки
8	Радіаційна стійкість	Прогноз стану та рівня безпеки

направлених досліджень експериментального та розрахунково-теоретичного характеру, а також розробка надійних експертних оцінок змін властивостей ПВМ, актуальних для вироблення прогнозу поведінки ПВМ, і верифікація цих оцінок.

Сукупність дій в цьому напрямі зводиться до реалізації моніторингу поведінки ПВМ і відповідного прогнозу.

Програма моніторингу поведінки ПВМ повинна задовільняти наступним основним вимогам [18]:

1. програма повинна будуватись на основі обґрунтованої розрахунково-аналітичної моделі, що включає в себе кількісний опис основних фізичних процесів, які визначають деградацію ПВМ;
2. під час розробки програми додатково повинні бути визначені експериментальним шляхом невідомі до теперішнього часу властивості ПВМ, критично важливі для створення моделі;
3. повинні бути визначені властивості ПВМ, необхідні для регулярної верифікації їх стану, контрольні числові значення відповідних параметрів, регламентна періодичність верифікації за кожним із параметрів, а також відхилення параметрів від контрольних значень, які слід вважати несприятливими або небезпечними;
4. програма моніторингу повинна бути оптимізована в економічному розумінні.

Перейдемо до більш конкретного аналізу деяких процесів зміни властивостей ПВМ під впливом зовнішніх чинників та внутрішнього самоопромінення.

## 2. Радіаційно-стимульовані дефекти і ліквідаційні процеси, морфологія дефектів, їх структура та концентрація

Існуюча радіаційна дія на ЛПВМ за рахунок внутрішнього самоопромінення впливає на прогноз їх стану в конкретних умовах об'єкту "Укриття". Під дією самоопромінення структура ЛПВМ постійно змінюється. Кількісний розрахунок рівня радіаційних пошкоджень ЛПВМ, зумовлених двома основними фізичними механізмами (за рахунок  $\alpha$ -частинок та тяжких ядер віддачі  $\alpha$ -випромінювачів), виконаний в [19]. Вклад ядер віддачі в дефектоутворення є визначальним. Саме важкими ядрами віддачі забезпечується 90% всіх стійких

радіаційних дефектів. Загальна кількість радіаційних пошкоджень в об'ємі ЛПВМ на поточний момент оцінюється в  $(4-7) \cdot 10^{-4}$  зміщень на атом залежно від вмісту в них палива [14, 19]. Така кількість радіаційних пошкоджень, хоча і помітно впливає на ряд механічних характеристик ЛПВМ, не може служити самостійною причиною їх видимого руйнування, але опосередковано стимулює руйнівну дію інших факторів, які присутні в об'єкті “Укриття” [8, 19]. Тому дослідження механізмів формування дефектів в ЛПВМ під дією випромінювання, поведінки дефектів та їхнього впливу на стан і властивості ЛПВМ є важливою проблемою.

Практично вся енергія ядер віддачі витрачається на утворення атомних зміщень. Однак, як відмічено в [19], ефект радіаційної дії на ЛПВМ не обмежується тільки грубою перебудовою атомної структури. Значна частина початкової енергії  $\alpha$ -частинок витрачається на електронні збудження, які можуть приводити до помітних змін хімічних, фізичних та структурних властивостей матеріалу. Наслідком електронних збуджень може бути розрив хімічних зв'язків, зміна валентних станів ґратки, явні зміни електронної густини станів. За результатами робіт [20, 21] можна зробити висновок, що більша частина  $\alpha$ -частинок від  $\alpha$ -розпаду ізотопів  $^{238-240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{242,244}\text{Cm}$  буде реалізовуватись у реакціях на легких хімічних елементах ЛПВМ.

Іншим видимим макроскопічним проявом подібного роду пошкоджень є розриви силікатних циклів, коли всередину силікатного циклу попадає молекула води [22]. Завдяки молекулярно-ситовому ефекту в  $1 \text{ см}^3$  ЛПВМ міститься приблизно  $10^{21}$  молекул води, тобто приблизно кожний десятий силікатний цикл є розірваним [4, 19]. Така трансформація структури порогового простору ЛПВМ приводить до значного збільшення площі їх поверхні, доступної для хімічних взаємодій з агентами навколишнього середовища, в чому і полягає опосередкований вплив наявних радіаційних пошкоджень на процеси деградації ЛПВМ. Крім цього, хімічні перебудови індукують в ЛПВМ перманентні зміни їх фазового складу, одночасно знижуючи при цьому термодинамічну стійкість системи в цілому. Дійсно, існуючі дані по опроміненню склокристалічних систем показують, що гетерогенна метастабільна склокристалічна система є особливо чутливою в фазовому відношенні до дії навіть невеликої кількості радіаційної енергії. В експериментах спостерігалось збільшення вмісту кристалічної фази в ситаллах при рівнях радіаційних пошкоджень менше  $10^{-4}$  зміщень на атом [23].

Наслідки внутрішньої радіаційної дії на ЛПВМ не визначаються лише формальним врахуванням загальної кількості зміщених ато-

мів [4, 19]. Специфіка характеру радіаційного пошкодження ЛПВМ ядрами віддачі полягає у тому, що всі викликані ними атомні зміщення формують піки зміщення, сконцентровані в дуже малих за розміром просторових областях (приблизно 25 нм), створюючи так звані РО. Наявність РО помітного об'єму зв'язана з тим, що кожний стійкий радіаційний дефект викликає спотворення внутрікристалічного поля на відстані порядку декількох постійних ґратки. Оцінки для ЛПВМ на поточний момент показують, що концентрація в них РО складає біля  $10^{16} \text{ см}^{-3}$ , а зайнятий ними об'єм – порядку 1% від всього об'єму матеріалу. В РО, в свою чергу, як відомо [23], виникають зміни об'єму, причому оточуючий РО матеріал буде перешкоджати таким об'ємним змінам, що приводить до виникнення в ньому механічних розтягуючих напружень, які перевищують границю міцності матеріалу в багато разів. Зрозуміло, що при такій кількості РО руйнування матеріалу не може відбутись, оскільки, з одної сторони, завдяки малому розміру РО міцність матеріалу близька до теоретичної. З другої сторони, завдяки локальному збудженню ґратки, зв'язаному з іонізаційними процесами, послаблюються міжатомні зв'язки і полегшується релаксація напружень. Вплив напружень, що виникають, однак, усугублюється існуючою термодинамічною нестійкістю гетерофазної системи. Видимим та однозначним наслідком радіаційних пошкоджень є той очевидний факт, що РО в поєднанні з існуючим навколо них полем мікронапружень є джерелом зародження мікротріщин, подальший ріст яких, як це відомо для силікатних стекел, ефективно забезпечується завдяки взаємодії з водою [24] та іншим впливам хімічного, термічного та механічного характеру.

Відмітимо (див. [14]), що  $\alpha$ -частинки теж (додатково до ядер віддачі) створюють в ЛПВМ певну кількість РО, але такого роду РО не можна вважати досить щільними. Загальна концентрація РО в ЛПВМ достатня для формування кластерів, що впливає з перколяційних міркувань та оцінок.

Швидкість генерації стійких радіаційних дефектів в ЛПВМ складає приблизно  $2.5 \cdot 10^7 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ , що дає приріст рівня радіаційних пошкоджень в середньому  $3 \cdot 10^{-5}$  зміщень на атом за рік [4]. На сучасному рівні розвитку техніки та технології не існує можливості вплинути на цей процес, якщо не рахувати дуже абстрактної пропозиції підігріву до високої температури всіх ПВМ об'єкту “Укриття” з метою відпалу утворених в них радіаційних дефектів. Трудність відповіді на питання про актуальність впливу цього фактора на основні властивості ПВМ полягає в неясності з такою властивістю як радіаційна стійкість матриці ЛПВМ. Радіаційна стійкість ЛПВМ на сьо-

годні невідома, хоча, безсумнівно, є найбільш важливим параметром, який визначає прогноз їх стану. Проблема виявлення радіаційної стійкості не може бути вирішена шляхом додаткового опромінення зразків ЛПВМ зовнішнім  $\gamma$ -випромінюванням, оскільки такий спосіб утворення дефектів зовсім неадекватний по відношенню до тих дефектів, що утворюються завдяки внутрішньому самоопроміненню. Відомими визначальними чинниками радіаційної стійкості ЛПВМ є вміст в них кристалічної фази та структура їх енергетичних станів. Встановлено з високою достовірністю, що ЛПВМ є ситалями, мають значно меншу за звичайні силікатні стекла енергетичну щільність, що обумовлює їх меншу радіаційну стійкість порівняно із звичайним силікатним склом (див. [25]). Складну енергетичну структуру ЛПВМ, вперше визначену в [25] шляхом оптичної спектроскопії поглинання, зумовлено численними дефектами, що може сприяти прояву колективних явищ типу кулонівського вибуху та різноманітним процесам електронного розпилення.

Постійне підживлення ЛПВМ енергією внаслідок внутрішнього  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -самоопромінення може бути важливим фактором підтримки метастабільного стану склоподібних ЛПВМ [26]. В процесі самоопромінення аморфна система самоорганізується через структурні зміни, утворення і зникнення дефектів. Такий динамічний баланс може уповільнити глобальне руйнування ЛПВМ. З точки зору нерівноважної термодинаміки такі процеси характеризуються обміном енергії та переходом в один із енергетично вигідних станів із досить великими часами релаксації. Надлишок енергії може вивільнятися через рух пор, пілоутворення та розтріскування поверхні.

Наявність міцних кристалічних включень є, як зазначено в [4], фактором, який сприятливо впливає на стійкість ЛПВМ до зовнішніх дій, як це має місце на практиці застосування дисперснозміцнених і композитних матеріалів [27], де границі включень відіграють роль стоків кристалічних дефектів і на них же відбувається релаксація мікротріщин, що зароджуються. Вказана обставина помітно збільшує дефектостійкість (тріщиностійкість) ЛПВМ в порівнянні з лужносилікатними склами.

З хімічної точки зору ЛПВМ близькі до силікатного скла ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ). Виходячи із цієї схожості, в [28] розглянуто типові дефекти, які виникають у топологічно неупорядкованій сітці аморфного  $\text{SiO}_2$ .

Зазначимо (див., наприклад, [29]), що у радіаційно ушкодженному  $\text{SiO}_2$ , крім відносно великих дефектів (пор), які включають, принаймні, декілька атомів (такі дефекти створюються, скоріше за все,

за сценарієм прямого ударного механізму при русі  $\alpha$ -частинок або ядер віддачі), істотними є двочастинкові дефекти типу дефектів Френкеля (утворення вакансії і зміщення атома у міжвузлове положення). До таких дефектів відносять, насамперед,  $E'$ -центри (трикоординований кремній з одним обірваним ковалентним зв'язком) і немостикові кисні (зв'язані лише одним ковалентним зв'язком) [30]. Утворюються також міжвузлові молекули кисню, пероксидні містки, кисневі вакансії, тощо. Перелічені вище дефекти можуть створюватись як по прямому ударному механізму при  $\alpha$ -розпаді, так і іншими, підпороговими механізмами (через електронні збудження) при  $\beta$ - і  $\gamma$ -розпадах. Типовими ефектами при цьому є виникнення і розпад автолокалізованих екситонів чи біекситонів, внаслідок яких виникає, наприклад,  $E'$ -центр, а атом кисню зміщується відповідно у міжвузлове положення [31–33]. На основі вищеописаного можна стверджувати, що для радіаційно ушкодженої склоподібної суміші характерною є наявність великої кількості обірваних зв'язків та атомів у міжвузлових положеннях. Слід також відмітити, що у склоподібних системах рухливість окремих атомів є значно вищою, ніж у відповідних кристалах.

Дефекти, які виникають під впливом опромінення, характеризуються значною мінливістю і можуть взаємодіяти один з одним, маючи здатність навіть взаємно знищуватись. Під час опромінення встановлюється динамічна рівновага між виникненням та зникненням дефектів. В цьому процесі температура відіграє дуже важливу роль. Для “замороження” індукованих дефектів опромінення необхідно вести при дуже низьких температурах [34]. Дефекти, викликані опроміненням, можуть бути знищені тривалим бомбардуванням різного типу частинками, якому матеріал піддається під час опромінення (активованій компонент опромінення).

Достатньо вичерпним вступом в фізику взаємодії різних видів випромінювання з твердим тілом шляхом атомних зіткнень і подальшого утворення структурних дефектів є книга [35].

Наслідки дії випромінювання на твердотільні матеріали, в тому числі самоопромінення на ЛПВМ, коротко подані в [29]. В [29] вказано на деякі механізми формування дефектів в кристалічних матеріалах під дією випромінювання, які можуть бути корисними при розгляді радіаційного дефектоутворення в ЛПВМ. Зокрема, стисло описано процеси утворення під дією випромінювання дефектів перегріву та переміщення. Невід'ємною рисою цих процесів є виникнення імпульсів локальної температури або так званих теплових клинів. Модель теплових клинів, запропонована в [26], якісно описує мож-



ливість локального плавлення речовини ЛПВМ під час гальмування  $\alpha$ -частинок та ядер віддачі. Навколо проплавлених областей утворюються поля механічних деформацій і в області теплового клину відбувається формування нової кристалічної структури, що супроводжується витісненням із цих областей вакансій та пор. У вищевказаній роботі [29] також коротко і спрощено розглянуто рухливість та анігіляцію дефектів, зокрема проблему “відновлення” (“виздоровлення”) матеріалу, що зводиться до дифузії дефектів в напрямі до пасток. Проведено аналогію з часовою кінетикою хімічних реакцій.

Тепер декілька слів про ліквідаційні процеси, наявність яких у глибинних ділянках ЛПВМ повністю заперечувати не можна (див. [36]). Питання про хімічну неоднорідність ЛПВМ за їх глибиною залишається відкритим. Оскільки розшарування рідини важко подавити навіть при високих швидкостях охолодження (які характерні для швидкісного тверднення), необхідно враховувати вплив ліквідації на процес тверднення і структуру, яка при цьому утворюється. Ліквідація є одним із головних проявів хімічної неоднорідності скла. Деякі відомості про явище ліквідації у склоутворюючих розплавах і склі коротко приведені у [36]. Там же описано основні положення теорії ліквідації.

### 3. Процеси дифузійної природи, пороутворення, структура порогового простору

Нерівноважні процеси переносу частинок або цілих кластерів, енергії у ЛПВМ значною мірою визначають їх стійкість та процеси руйнування. Опромінення збільшує концентрацію дефектів в твердих речовинах, що веде до зростання швидкості дифузії (явище радіаційно-стимульованої дифузії (РСД)). РСД є наслідком того, що коефіцієнти дифузії атомів пропорційні концентраціям точкових дефектів (див., наприклад, [37]). Отже, внаслідок опромінення спостерігаються процеси активізації дифузії атомів і в ЛПВМ поряд із дифузією дефектів взаємопов'язано необхідно враховувати і атомну дифузію.

Безперечно одним із важливих напрямів є дослідження процесів дифузії урану, плутонію, америцію та кюрію в іонних чи нейтральних формах. Насамперед це пов'язано з тим, що в ЛПВМ основними джерелами  $\alpha$ -активності та нейтронів спонтанного поділу є ізотопи  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{242}\text{Am}$ ,  $^{242}\text{Cm}$ ,  $^{244}\text{Cm}$  (див., наприклад, [26]). Взаємодія випромінених  $\alpha$ -частинок з атомами В, О, Na, Mg, Al, Li, С, Ве, що знаходяться в ЛПВМ, супроводжується ( $\alpha, n$ )-реакціями і додатково генерує потік нейтронів [20].

Приведена в [26] система рівнянь переносу повністю описує дифузію атомів, вакансій, міжвузлових атомів внаслідок  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -самоопромінення в ЛПВМ. На процеси дифузії вакансій, міжвузлових атомів значний вплив мають “домішкові” атоми, яких у ЛПВМ велика кількість, якщо останніми вважати атоми кремнію та кисню. Тому до рівнянь переносу, поданих у [26], необхідно було б додати рівняння переносу “дефект – домішка”, що значно ускладнює опис цих процесів. Система рівнянь переносу із [26] враховує пористість матеріалу. Крім того, через відповідні потоки вона дає можливість дослідити вплив локальних температурних ефектів на вакансійне набухання. Це надзвичайно цікавий момент, оскільки ЛПВМ (чорні та коричневі) характеризуються низькою теплопровідністю. Теплопровідність всіх видів ЛПВМ лежить в межах 0.7 – 0.9 Вт/(м·К) [4].

Принципова сторона механізму вакансійного розбухання на даний час в основному вивчена [37]. Пояснення цього явища полягає в тому, що значна частина пар вакансія – міжвузловий атом, які народжуються в процесі опромінення, не встигає взаємно рекомбінувати і поглинається на різного роду стоках, роль яких можуть відігравати всі протяжні дефекти кристалічної структури (дислокації, границі зерен і т.п.). При цьому поглинання міжвузлових атомів дислокаціями проходить інтенсивніше, ніж поглинання вакансій. Це приводить до утворення надлишку вакансій в матеріалі. Надлишкові вакансії об'єднуються в пори і при тому збільшується об'єм зразка на величину, що приблизно рівна величині сумарного об'єму пор. Це пояснюється тим, що об'єм, який припадає на одну вакансію у великій порі, майже не відрізняється від об'єму, що припадає на один атом в елементарній комірці. Цей висновок підтверджується співпадінням результатів вимірювання збільшення об'єму тіла на основі денсометрії і прямого підрахунку об'єму пор по їх розподілу за розмірами. Інтенсивність такого розбухання суттєвим чином залежить від температури.

Оскільки в ЛПВМ можуть зустрічатись різні типи складних сполук, то корисним було б ознайомлення із деякими відомими результатами щодо вивчення дифузійних властивостей таких цікавих для атомної енергетики багатокомпонентних систем як Zr-Nb-Mo, U-Zr-Nb, U-Nb-Mo, U-Zr-C (див., наприклад, [29, 38]).

З часом під дією сильних радіаційних полів ПВМ поступово руйнуються і перетворюються в радіаційний пил за рахунок процесів свелінгу – набухання матеріалу в результаті зародження і росту пустот.

Процеси газового та вакансійного розбухання ЛПВМ проаналізо-

вано в [26]. Водень та гелій (останній утворюється в ЛПВМ в результаті  $\alpha$ -розпаду) сприяють пороутворенню. ЛПВМ є сильно пористими матеріалами, в ультрамікропори та мікропори яких проникають молекули води. Як відмічено в [26], значна кількість води в порах піддається постійному радіолізу внаслідок  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -самоопромінення ЛПВМ. У таких процесах певна кількість іонів водню  $H^+$  рекомбінує з електронами в атоми водню  $H$ , які мають значну міграційну здатність у пористих середовищах. Мігруючи в ультрамікропорах та мікропорах, він здатний утворювати нові ультрамікропори та мікропори, накопичуючись на стоках радіаційних дефектів. В областях накопичення атомарний водень може молізуватися з виділенням значної енергії, яка перетворюється у кінетичну енергію  $H_2$ , і в результаті в таких областях утворюються сильні тиски, що приводять до появи значних пор, розкришення.

Спрощений варіант задачі про ріст пор в ЛПВМ за рахунок поглинання вакансій розглянуто в [29]. Використовуючи ряд наближень, чисельно оцінено часову динаміку зміни радіуса сферичних пор в ЛПВМ. Прогноз зроблено на найближчі 20 років. За грубими оцінками до 2021 р. радіус пори в порівнянні з 2001 р. (через 20 років) міг би збільшитись в 1.32 рази. Звернуто увагу на фактори, які могли б внести певні коректури в результат обчислень початкового рівня.

Розробці моделей для теоретичних та комп'ютерних розрахунків структурного розподілу частинок та їх дифузії в системі “фрагменти активної зони – ЛПВМ – вода” присвячений цілий розділ в [36].

В результаті досліджень доступної пористості і кінетики водопоглинання ЛПВМ було встановлена наявність помітної доступної мікропористості для води в чорних та коричневих ЛПВМ [9,39]. Визначення інтегральної пористості ЛПВМ утруднено, оскільки густина ЛПВМ в безпоровому стані невідома. Якщо вважати, що зразки чорної та коричневої керамік з максимально спостережуваною в експерименті густиною є безпоровими, то інтегральну пористість значної більшості таких керамік можна оцінити в 15 – 40% [4]. Функція розподілу мікропор за розмірами (структура порогового простору) визначає кінетику поглинання ЛПВМ різними рідинами та їх доступну пористість в цілому. Дослідження цього питання видається актуальним як з точки зору поглиблення розуміння процесів, що лежать в основі поведінки ЛПВМ в умовах об'єкту “Укриття” і визначають подальший прогноз їх стану, так і з точки зору впливу на скупчення ЛПВМ різного роду рідинними засобами. Необхідність вивчення цієї проблеми виникає у зв'язку з пропозиціями по застосуванню рідин-

них засобів при розробці та реалізації технологій пілопригнічення, нанесенню на поверхню ПВМ “захисних” покриттів різного виду і т. п. Доступна пористість ЛПВМ визначає вологовмістимість (що враховується при розрахунках критичності) та справжню площу поверхні ЛПВМ, доступну для фізико-хімічних взаємодій з рідинами (зокрема, з водою) і газами (зокрема, з атмосферою) в умовах об'єкту “Укриття”. В [4] зазначено, що, згідно спеціально проведених експериментів [39], доступна пористість для води значної частини чорних керамік складає 3 – 4%, коричневих – 8 – 9%. Доступна пористість ЛПВМ у вигляді пемзи може досягати 90%. ЛПВМ “сталактиту” приміщення 305/2 має густину  $2.77 \text{ г/см}^3$  і доступною пористістю не володіє.

Структура порогового простору ЛПВМ до даного часу не зовсім вияснена (див. [4]). Ясно лише, що вона досить складна. В структурі присутні пори широкого інтервалу масштабів, але внутрішня поверхня порогового простору не є фрактальною. Слід відмітити наявність пор двох фізично суттєво відмінних масштабів: макроскопічні пори, доступні для всіх видів рідин за короткий час (від декількох секунд до декількох хвилин) та ультрамікропори, доступні лише для молекул дуже малого розміру (наприклад, для води) за досить тривалий час (багато годин). Генезис цих пор та їх внесок в доступну пористість значно різняться. Макроскопічні пори є наслідком коагуляції і коалесценції газових бульбашок, утворених в процесі формування лави; розмір таких пор коливається від декількох мікрометрів до сантиметрів. Ці пори, як правило, замкнуті, як це часто буває в силікатних склах, і самі по собі доступну пористість забезпечити не можуть. Інші пори – ультрамікропори – утворені природними пустотами всередині силікатних циклів і мають характерний розмір порядку  $2.6 \text{ \AA}$  (або за даними [9,39] порядку  $0.3 - 0.4 \text{ нм}$ ). Ясно, що силікатний цикл може бути доступним для додаткової молекули лише в тому випадку, якщо він розірваний (пошкоджений). Багаточисленні розриви валентних зв'язків силікатного циклу можуть викликати радіаційні пошкодження в ЛПВМ, як це відбувається в  $\text{SiO}_2$  та інших силікатних склах [22]. Такі вищезначені пори доступні лише для малих за розмірами молекул води, але недоступні для інших рідин з більшими молекулами. За рахунок цих ультрамікропор забезпечується приблизно 75% об'єму всієї доступної пористості [4]. Вони ж забезпечують наскрізне просочування води в ЛПВМ і заповнення більших пустот. Таким чином, ЛПВМ володіють властивостями, характерними для молекулярних сит. Зокрема, доступна пористість для метанолу (розмір молекули порядку  $3 \text{ \AA}$ ) в коричневих ЛПВМ

не перевищує 2%, а в чорних – менше 1%. Можливість проникнення в об'єм ЛПВМ молекул солей, розчинених у воді (наприклад, нейтропоглодаючих добавок) в даний час залишається неясною. Якщо мати на увазі керування критичністю скупчень ЛПВМ, то питання вимагає проведення додаткових експериментальних досліджень.

#### 4. Взаємодія з повітряним середовищем і процеси окислення

Силікатні композиції достатньо стійкі до впливу такого окислювача як кисень, що міститься в повітрі. В лабораторних умовах проведено достатнє число спостережень за поведінкою ЛПВМ у вакуумі та в окислювальній атмосфері при різних температурах. Результати дослідів, як відмічено в [4], підтверджують стійкість ЛПВМ до дії атмосферного кисню при кімнатній температурі. При температурах, які перевищують 400°C, може відбуватись швидко (на протязі декількох хвилин) розбухання ЛПВМ [40] (іноді з наступним їх руйнуванням) на дрібні фрагменти. В [39] вперше встановлено, що явище спонтанного високотемпературного руйнування ЛПВМ в окислювальному середовищі має характер макроскопічного однорідного розтріскування, не зв'язаного з дифузійними процесами. Таке руйнування веде до збільшення доступної пористості за рахунок об'єму мікротріщин, що виникають; абсолютний внесок ультрамікропор при цьому залишається незмінним. Причини руйнування ЛПВМ внаслідок їх високотемпературного окислення в повітряному середовищі до цих пір не в'яснені остаточно; вважається, що при цьому проходить доокислення ненасичених валентних зв'язків, притаманних радіаційним дефектам, і супутня зміна фазового складу викликає механічні напруження в атомній структурі, які перевищують границю міцності. Остання обставина не має значення в прогнозі стану ПВМ в об'єкті “Укриття” у звичайних умовах, але повинна враховуватись (може бути використана) при плануванні технологічних процедур в процесі його перетворення.

Цікаво відзначити (див. [41]), що відпал зразків ЛПВМ різного виду до температури 1100 К у високому вакуумі та в окислювальному середовищі (атмосферне повітря) не приводить до яких-небудь помітних (в границях точності вимірювань) змін магнітної сприйнятливості, не дивлячись на наявний відомий процес доокислення урану коричневих лав в повітряному середовищі, який має місце при  $T \geq 800$  К [42]. Останнє свідчить про те, що існуючі в ЛПВМ магнітні структури володіють достатньою термічною стійкістю до вказаної

температури навіть в окислювальному середовищі. Разом з тим, після відпалу в діапазоні температур 1100 – 1250 К відбуваються помітні незворотні зміни величини магнітної сприйнятливості. Характер цих змін різний для різних видів ЛПВМ. Це дозволяє зробити припущення про можливі відмінності в типах існуючих в них магнітних структур.

Дослідженню процесу окислення ядерного палива в повітряному середовищі присвячена робота [43]. У цій роботі запропоновано метод, що дає змогу за вимірюваннями магнітної сприйнятливості визначати ступінь доокислення опроміненого та неопроміненого ядерного палива. Питома магнітна сприйнятливість вимірювалась радіочастотним методом. Ступінь утворення  $U_3O_8$  на поверхні  $UO_2$  розраховувався за експериментальними даними. Визначено константи швидкості реакції для температур 573 та 623 К. Експериментальні результати дають енергію активації для процесу утворення  $U_3O_8$  61.9 кДж/моль. За отриманими даними знайдено константу швидкості реакції для кімнатної температури (293 К). Результати роботи показали, що процес окислення для опроміненого палива відбувається повільніше, ніж для свіжого палива.

Актуальним є дослідження взаємодії атомів і молекул газового середовища в об'єкті “Укриття” з поверхнею різних компонент ЛПВМ та впливу цих процесів на електрофізичні властивості ЛПВМ [44]. З використанням квантово-хімічних методів автори [44] виконали розрахунки потенціальних енергій атомів кисню, водню, азоту та гідроксильної групи  $OH^-$  на поверхні заліза, окислів заліза  $FeO$  і  $Fe_2O_3$ , а також  $SiO_2$ , які є одними з основних компонент ЛПВМ. Розраховано енергії адсорбції, зміну заряду таких атомів та молекул у процесі їх адсорбції, а також зарядів власних поверхневих атомів. Отримані результати можуть бути використані при подальшому дослідженні процесів, що лежать в основі методик електричної сепарації ЛПВМ.

Поведінка елементів, що діляться, і важких металів у водних лужно-хлоридно-карбонатних колоїдних розчинах з від'ємними значеннями Eh (відновлювальне середовище) [45] в об'єкті “Укриття” визначається процесами окислення – відновлення, комплексоутворення та гідролізу. Про деякі із цих процесів буде згадано нижче при описі взаємодії ЛПВМ із водними розчинами.

## 5. Взаємодія з водними розчинами, вилуговування, вплив води на властивості ЛПВМ

Реальні умови взаємодії ЛПВМ з водою в умовах об'єкту “Укриття” є важливим фактором, який впливає на прогноз їх стану в даний час і, наскільки це можна передбачити, в осяжному майбутньому.

Слід відмітити (див. [4]), що в умовах об'єкту “Укриття” ЛПВМ взаємодіють не з чистою водою, а з водними розчинами силікатів та карбонатів [45], які утворюються в реальних умовах об'єкту внаслідок взаємодії поступаючої води із бетонними конструкціями і володіють вираженою лужною реакцією. Як показують деякі лабораторні спостереження, такого роду розчини дещо прискорюють вилуговування радіонуклідів порівняно з чистою водою, але видимою специфічною дією не володіють. Великий вплив на хімічний склад “блочних” вод здійснюють дезактивуючі та пилопригнічуючі речовини.

Органічні рідини, добре змочуючі поверхню ЛПВМ (типу одноатомних спиртів), не полегшують механічне руйнування ЛПВМ. Разом з тим вони збільшують пилогенеруючу здатність [4].

Насичення водою ЛПВМ відбувається більш повільно порівняно з іншими рідинами [9, 39]. Ця обставина зв'язана з малою гідрофільністю ЛПВМ (краєвий кут змочування  $\Theta \cong 0.9 - 1.1$  рад [4]) і високою ліофільністю лав по відношенню до спиртів та вуглеводнів ( $\Theta < 0.1$  рад [4, 9, 39]). Краєвий кут змочування всіх видів ЛПВМ відрізняється від краєвого кута змочування силікатних стекол, для яких типовою є величина  $\Theta \cong 0.3$  рад. Автор [4] зазначає, що останнє свідчить про велику різницю поверхневої енергії (а, отже, і ряду механічних та фізико-хімічних властивостей) для ЛПВМ і силікатних стекол, не дивлячись на достатню схожість в елементному та хімічному складах.

Із ЛПВМ, які безпосередньо взаємодіють з водними потоками, вивіваються радіонукліди: ізотопи урану  $^{235}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ , плутонію  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239,240}\text{Pu}$ , америцію  $^{241}\text{Am}$ , цезію  $^{134,137}\text{Cs}$ , стронцію  $^{90}\text{Sr}$ , європію  $^{154}\text{Eu}$  й переносяться в тій чи іншій концентрації водопотоками у нижні приміщення блоку Б, у приміщення 001/3 та через роздільну стіну у нижні приміщення 3-го блоку [26]. Причому співвідношення плутоній/уран,  $^{241}\text{Am}$ /уран,  $^{154}\text{Eu}$ /уран у відкладах приміщення 001/3 близькі до паливовмісного, тоді як вміст ізотопів цезію  $^{134,137}\text{Cs}$  і стронцію  $^{90}\text{Sr}$  у 4 – 7 разів перевищує відповідні значення в “усередненому” паливі. Без кількісних даних про вилуговування із ПВМ радіонуклідів неможлива розробка науково обґрунтованого прогнозу міграції радіонуклідів в об'єкті “Укриття” та ряду техно-

логічних рішень по його перетворенню та поведженню з радіоактивними відходами. Вилуговування із ПВМ радіонуклідів кількісно можна охарактеризувати швидкістю переходу з них радіонуклідів в оточуюче рідке середовище з певної площі поверхні (або фіксованого об'єму) ПВМ при заданих зовнішніх умовах. Результати досліджень хімічної стійкості різних модифікацій ПВМ показали [45], що швидше всіх вилуговуються водою та хлоридно-карбонатними розчинами ізотопи цезію, сурми із аерозольно-конденсаційних часток поверхневого забруднення конструкційних матеріалів об'єкту “Укриття”. Більш стійкими по відношенню до води та карбонатних розчинів є паливо і паливні частки. Хімічна стійкість ЛПВМ за швидкістю вилуговування  $^{90}\text{Sr}$  та урану порівнювана із стійкістю засклованих високоактивних відходів на основі борсилікатного скла (близько  $10^{-4}$  г/(м<sup>2</sup>·дб)). Ряд експериментальних спостережень, проведених в лабораторії [46], приводить до висновку (див. [4]), що швидкість вилуговування  $^{137}\text{Cs}$  та  $^{90}\text{Sr}$  із опроміненого палива водою складає приблизно 4 Бк/(м<sup>2</sup>·с) протягом перших декількох дб; вилуговування плутонію в той же період – порядку 2.7 МБк/(м<sup>2</sup>·с). Через 3 місяці після витримки у воді швидкість вилуговування всіх радіонуклідів падає приблизно в 7 разів, що свідчить про низьку швидкість дифузії екологічно значимих радіонуклідів в об'ємі опроміненого палива.

Уран в умовах 4-го блоку утворює розчинні карбонатні комплекси, переноситься водопотоками на нижні відмітки блоку і концентрується в донних відкладах [45]. Гадоліній, який вводиться для виключення можливості самопідтримуючої ланцюгової реакції в скупченнях ПВМ, навпаки, утворює нерозчинні сполуки і осідає в верхньому шарі засипки центрального залу. Таким чином, у воді, яка поступає в скупчення ПВМ на нижніх відмітках блоку, присутні компоненти, що діляться, і практично відсутні нейтронні поглиначі, що суттєво понижує рівень ядерної безпеки об'єкту “Укриття”. Значна частина (до 30%) радіонуклідів і елементів, що діляться, транспортується водопотоками всередині 4-го блоку на колоїдних та ультраколоїдних частках. На нижніх відмітках блоку спостерігається коагуляція колоїдів і накопичення висоактивних донних відкладів, збагачених  $^{137}\text{Cs}$ , ураном. Спостерігаюча загальна тенденція до збільшення середніх концентрацій ізотопів цезію,  $^{90}\text{Sr}$  та урану у водах 4-го блоку дещо стримується процесами переходу радіонуклідів із водної фази в тверду у вигляді важкорозчинних сполук (типу  $\text{SrCO}_3$ ) або шляхом сорбції на природних іонообмінниках.

Найбільше впливають на міграцію радіонуклідів всередині 4-го блоку такі фактори як температура, кількість та інтенсивність опа-

дів (див. [45]). Інтенсивні опади у літній період приводять до пониження концентрації  $^{90}\text{Sr}$  і урану в “блочних” водах за рахунок розведення. В зимовий період кількість води зменшується і, отже, зростають концентрації радіоактивних та стабільних компонентів “блочних” вод.

Наявність у донних відкладах приміщення 001/3 об'єкту “Укриття” ядерно-небезпечних радіонуклідів, що діляться (більше 300 г), вимагає додаткового обґрунтування безпеки заходів, які розробляються в рамках проекту переміщення цих вод у штатну систему ЧАЕС [47].

Взаємодія ЛПВМ з водою має ряд нетривіальних особливостей [4]. При контакті з водою на поверхні ЛПВМ вже через декілька діб проявляються буро-жовті плями, що містять розчинні солі урану, типу уранілів. Очевидно, певну роль в цьому процесі грає розчинений у воді кисень, так як в строго контрольованих лабораторних умовах з використанням свіжої дистильованої води таке явище не спостерігається. Вагається, що вода полегшує руйнування ЛПВМ. Так і повинно бути для силікатних стекол [24], однак кількісна оцінка внеску цього фактора вимагає регулярного і трудомісткого вимірювання ряду фізико-хімічних характеристик, яке до теперішнього часу не проводилось. Після взаємодії поверхні ЛПВМ з водою збільшується їх пілогенуюча здатність.

Переважаюча частина об'єму доступної пористості ЛПВМ зайнята молекулами води, вбудованими в силікатні цикли. Така вода, як вказується в роботі [4], поводить себе при низьких температурах зовсім інакше, не утворюючи кристалів льоду і не руйнуючи силікатних циклів. Це підтверджено проведенням багатократного термоциклювання водонасичених ЛПВМ в інтервалі температур від  $-20$  до  $+50^\circ\text{C}$  з одночасною оптичною мікроскопією існуючих (спеціально вирошчених) мікротріщин [40]. В результаті цього експерименту, після декількох сотень циклів, не було відмічено будь-якого росту тріщин. Інша справа, коли при наявності в скупченнях ПВМ великих пустот замерзаюча вода може привести до їх розклинення і, таким чином, до розділення скупчень ПВМ на більш дрібні фрагменти. Це регулярно і відбувається в об'єкті “Укриття” та підтверджується рядом візуальних спостережень.

За рахунок поступового вилуговування із ультрамікропор та мікропор ЛПВМ цезію, стронцію, урану, плутонію та америцію їх структура може зазнавати суттєвих змін [26]. Збіднення кремніє-кисневої матриці важкими компонентами впливатиме на зміни зв'язків між структурними елементами. Автори [26] дотримуються думки про

можливе розчинення силікатних зв'язків в ЛПВМ в умовах об'єкту “Укриття”. Вони зазначають, що в ультрамікропорах та мікропорах молекули води перебувають у зв'язаних станах [48], утворюючи водневі сітки. Взаємодія молекул води в порах із поверхнею кремніє-кисневих сіток приводить до її гідролізу та деполімеризації і при подальшій взаємодії утворюються гідросококомплекси. Тобто, на мікрорівні поверхня пор у ЛПВМ під дією молекул води руйнується. Отже, як і в інших склоподібних композитних середовищах, під впливом води чи водних лужно-карбонатних розчинів із  $\text{pH} = 9 - 11$  в ЛПВМ внаслідок фізико-хімічних процесів гідролізу можуть руйнуватися кремніє-кисневі зв'язки, тобто в цьому випадку матиме місце розчинення відповідних силікатних зв'язків. Це буде приводити до зміни механічних, діелектричних та магнітних властивостей ЛПВМ. При умові контролю за водопотоками такий фактор можна використовувати як позитивний при вилученні ЛПВМ із об'єкту “Укриття”.

Пошук сорбційних матеріалів для сорбції радіонуклідів, що вилуговуються із ЛПВМ, за літературними даними проведено в [49]. Ефективними сорбентами радіонуклідів (зокрема, цезію, стронцію, уранілу) є силікати та алюмосилікати. З метою вибору найефективніших матеріалів-сорбентів для радіонуклідів, а також врахування взаємодії води і водних розчинів з ЛПВМ в об'єкті “Укриття”, важливим є вивчення мікроскопічної природи цих взаємодій і сорбційних процесів.

Цікавими є спроби теоретично описати поведінку урану у воді на основі конфігураційної моделі [50] та з використанням молекулярної динаміки [51]. Останнім часом інтенсивно проводяться теоретичні дослідження різних комплексів з ураном, хоча пряме порівняння розрахункових і експериментальних результатів є складним для розчинів (повністю врахувати розчинник є неможливо в зв'язку з обмеженістю комп'ютерних ресурсів). Комп'ютерні розрахунки дають змогу врахувати принаймні вплив найближчого оточення на досліджуваний об'єкт. Як приклад навести роботи [52, 53], де досліджувалися процеси гідратації та гідролізу уранілу за допомогою квантово-хімічних розрахунків. Робота [54] також присвячена дослідженню процесів гідролізу за участю іонів уранілу. При цьому враховувались присутність гідратної оболонки та можливість утворення поліядерних комплексів уранілу у водних розчинах [55]. Статистичний підхід до процесу утворення комплексів іонів актинідів у водному розчині [56] дає змогу дослідити систему в широкому діапазоні параметрів (включаючи температуру) і кількісно описати процес

переходу від однієї конфігурації комплексу до іншої (перерозподіл його парціальних мольних часток). Особливу увагу в [56] звернено на утворення гідросококомплексів. Виявлено існування ефекту насичення, що приводить до різкої зміни концентрації лігандів у розчині. Вивчається також варіант утворення гідросококомплексів за рахунок відщеплення / приєднання іонів водню. Конфігураційну модель застосовано й до процесу утворення солей актинідів.

Процеси адсорбції досліджувались на різних поверхнях (див., наприклад, [57–59]). Багато питань на даний момент залишаються нез'ясованими. Серед них можна виділити проблему теоретичного опису (зокрема, на квантово-хімічному рівні) адсорбції молекул води та радіонуклідів на поверхнях і в порах силікатів та алюмосилікатів.

Поверхневі процеси можуть відігравати суттєву роль серед факторів, що визначають діелектричний стан часток ЛПВМ малого розміру, утворених окислами  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrO}_2$ . В атмосфері, насиченій водяною парою, активно відбуваються адсорбційні явища. Адсорбція молекул води, яка пов'язана з їх дисоціацією, приводить до осідання на поверхні іонних груп (зокрема,  $\text{OH}^-$ ). Результатом цього є, по-перше, ефективне порушення електронейтральності (поява поверхневого електричного заряду) і, по-друге, виникнення макроскопічних електричних дипольних моментів внаслідок осідання іонних груп, що мають просторово розділені електричні заряди протилежного знаку. Поява некомпенсованого сумарного електричного дипольного моменту окремої частки ЛПВМ може бути визначальною у взаємодії між такими частками і пояснювати факт їх взаємного відштовхування. Величина цього ефекту залежить від абсолютних значень дипольних моментів часток, що в свою чергу визначається характером розподілу адсорбованих іонних груп на поверхні окремих фрагментів ЛПВМ. Актуальними є дослідження взаємодії між наночастинками (фрагментами ЛПВМ) з осадженими на них дипольними іонними групами у залежності від віддалі між ними та їх орієнтації при врахуванні впливу оточуючого середовища (напруженість електричного поля, хімпотенціал частинок і температура), аналіз ролі форми часток і їх розмірів. В даний час, у зв'язку з появою потужної обчислювальної техніки, активно проводяться квантово-хімічні розрахунки різних явищ, в тому числі вивчаються процеси утворення наночастинок (див., наприклад, [60]).

## 6. Висновки

Проведено аналіз основних факторів, що визначають стан ПВМ в об'єкті “Укриття” та впливають на прогноз їх стану в осяжному майбутньому. Представлений стислий огляд охоплює наступне коло питань: а) основні форми існування ПВМ, їх особливості, структура і необхідність врахування в прогнозній моделі (основні фактори ризиків); б) радіаційно-стимульовані дефекти і ліквідаційні процеси, морфологія дефектів, їх структура та концентрація; в) процеси дифузійної природи, пороутворення, структура порогового простору; г) взаємодія з повітряним середовищем і процеси окислення; д) взаємодія з водними розчинами, вилуговування, вплив води на властивості ЛПВМ.

ПВМ є основним джерелом ядерної і радіоекологічної небезпеки об'єкту “Укриття”. Особливе занепокоєння викликають пилові частки субмікронних розмірів, які формуються в результаті спонтанного пилоутворення і є специфічними з точки зору динаміки поширення (наприклад, субмікронні частки з радіусом  $R < 100$  нм характеризуються великими відстанями міграції і тривалими часами до їх осідання) та взаємодії з біологічними системами (наприклад, характеризуються найбільшим часом перебування в організмі людини при проникненні у нього через дихальні шляхи). Актуальним залишається вивчення властивостей ПВМ, найбільш вагомим для оцінки поточного стану безпеки об'єкту “Укриття” в цілому і вирішення майбутніх задач. Важливе значення має пошук дешевих та ефективних сорбційних матеріалів для вловлювання широкої гами радіонуклідів, що вилуговуються із ЛПВМ при взаємодії із водними розчинами.

Слід відмітити, що, не зважаючи на велику кількість проведених досліджень, механізми деградації ПВМ до теперішнього часу не можна вважати твердо встановленими. Не існує й надійного науково обгрунтованого довготривалого прогнозу їх стану. Тому на шляху перетворення об'єкту “Укриття” в екологічно безпечну систему важливими і необхідними завданнями є: а) проведення цілеспрямованих оптимізованих досліджень властивостей ПВМ (і властивостей самого об'єкту “Укриття”), суттєвих для глибокого розуміння фізичних процесів, що відбуваються в них; б) розробка і верифікація окремих складових прогнозної моделі поведінки ПВМ, яка включає в себе кількісний опис основних процесів деградації ПВМ; в) отримання пргнозних оцінок та аналіз основних факторів ризиків, що визначають безпеку об'єкту “Укриття”; г) вироблення принципових рекомендацій щодо моніторингу стану ПВМ і поводження з ними, а також

щодо вирішення ряду технологічних задач.

Дані підготовленого огляду літератури можуть стати корисними при дослідженні та моделюванні фізичних властивостей ПВМ, створенні науково обґрунтованого прогнозу поведінки ПВМ.

## Література

1. Пазухин Э.М. Лавообразные топливосодержащие массы 4-го блока Чернобыльской АЭС: топография, физико-химические свойства, сценарий образования // Радиохимия. – 1994. – Т. 36, вып. 2. – С. 97-142.
2. Боровой А.А., Горбачев Б.И., Евстратенко А.С., Краснов В.А., Сухоручкин А.К. Аэрозольное загрязнение объекта “Укрытие” и субмикронные аэрозоли // Проблемы Чернобиля. – 2004. – Вып. 15. – С. 83-92.
3. Пазухин Э.М. ЛТСМ 4-го блока ЧАЭС: топография, физико-химические свойства, сценарий образования // Объект “Укрытие” – 10 лет. Основные результаты научных исследований. – Чернобыль, МНТЦ “Укрытие” НАН Украины, 1996. – С. 78-99.
4. Жидков А.В. Топливосодержащие материалы объекта “Укрытие” сегодня: актуальные физические свойства и возможности прогнозирования их состояния // Проблемы Чернобиля. – 2001. – Вып. 7. – С. 23-40.
5. Гончар В.В., Жидков А.В. Динамика высокотемпературного взаимодействия аварийного ядерного топлива с конструкционными материалами РБМК // Проблемы Чернобиля. – 2002. – Вып. 9. – С. 25-33.
6. Пазухин Э.М., Краснов В.А. По поводу “грубого инженерного просчета”, допущенного при проектировании реактора РБМК-1000, а также необходимости “существенной корректировки сценария протекания активной фазы аварии 1986 г.” // Проблемы Чернобиля. – 2004. – Вып. 15. – С. 93-102.
7. Магнітні властивості систем із магнітними нановключеннями: короткий огляд та обговорення можливих застосувань до опису ЛПВМ / Мриглод І.М., Табунщик К.В., Шевченко М.М. – Львів, 2003. – 34 с. – (Препр. / НАН України. ІФКС; ІСМР-03-18U).
8. Герасько В.Н., Ключников А.А., Корнеев А.А., Купный В.И., Носовский А.В., Щербин В.Н. Объект “Укрытие”. История, состояние и перспективы. – Киев: Интерграфик, 1997. – 224 с.
9. Исследование физико-химических свойств топливосодержащих материалов объекта “Укрытие”: (За матеріалами звітів про ро-

- боти, виконані в МНТЦ “Укриття” в 1997 р.; Арх. № 3723 і 3724) // Проблемы Чернобиля. – 1998. – Вып. 3. – С. 33-35.
10. Гончар В.В., Жидков О.В., Маслов Д.М. Емісія електронів з поверхні лавоподібних паливовмісних матеріалів та якісна картина розподілу електричних полів в їх приповерхневому шарі // Проблемы Чернобиля. – 2004. – Вып. 14. – С. 78-82.
  11. О пылегенерирующей способности аварийного облученного топлива и лавообразных топливосодержащих материалов объекта “Укрытие” / Барьяхтар В.Г., Гончар В.В., Жидков А.В., Ключников А.А. – Чернобыль, 1997. – 20 с. – (Препр. / НАН Украины. МНТЦ “Укрытие”; 97-10).
  12. Експериментальне визначення розподілу за розмірами пилових частинок, що генеруються поверхнею опроміненого палива та лавоподібних паливовмісних матеріалів об'єкта “Укриття”: (За матеріалами звітів про роботи, виконані в МНТЦ “Укриття” в 2002 р.; № ДР 0102U006516) // Проблемы Чернобиля. – 2003. – Вып. 12. – С. 62-68.
  13. Baryakhtar V., Gonchar V., Zhidkov A., Zhydkov V. Radiation damages and self-sputtering of high-radioactive dielectrics: spontaneous emission of submicronic dust particles // Condens. Matter Phys. – 2002. – V. 5, № 3(31). – P. 449-471.
  14. Експериментальне визначення морфології та генезису пилових часток, що генеруються поверхнею опроміненого палива та лавоподібних паливовмісних матеріалів об'єкта “Укриття”: (За матеріалами звітів про роботи, виконані в МНТЦ “Укриття” в 2003 р.; № ДР 0102U006516) // Проблемы Чернобиля. – 2004. – Вып. 14. – С. 59-64.
  15. Мриглод І.М., Омелян І.П., Юхновський І.Р. Динаміка субмікронного пилу у повітряному середовищі: Чернобыльські аспекти // УФЖ. – 2005. – Т. 50, № 8А. – С. А52-А64.
  16. Бондаренко О.О. Субмікронні аерозолі і проблеми побудови системи дозиметричного контролю внутрішнього опромінення персоналу об'єкта Укриття і зони відчуження // Проблемы безпеки атомних електростанцій і Чернобиля. – 2005. – Вып. 3, Ч. 1. – С. 45-56.
  17. Огородников Б.И., Павлюченко Н.И., Будыка А.К., Краснов В.А. Пылеобразование в объекте “Укрытие” под воздействием техногенных и природных факторов // Проблемы безопасности атомных электростанций і Чернобиля. – 2005. – Вып. 3, Ч. 1. – С. 31-44.
  18. Кривошеев П., Малахов Ю., Ключников А. Преобразование объекта “Укрытие”. Стратегия, проблемы, практические этапы

- обеспечения безопасности // Проблемы Чернобиля. – 2002. – Вып. 10, Ч. I. – С. 18-33.
19. Радиационные повреждения в лавообразных топливосодержащих материалах объекта “Укрытие” / Барьяхтар В.Г., Гончар В.В., Жидков А.В., Ключников А.А. – Чернобыль, 1998. – 18 с. – (Препр. / НАН Украины. МНТЦ “Укрытие”; 98-12).
  20. Вуколов В.А., Чукреев Ф.Е. О точности расчета выходов нейтронов для химических соединений актиноидов // Атом. Энерг. – 1987. – Т. 62, вып. 4. – С. 232-236.
  21. Разработка методики и оценки вклада ( $\alpha, n$ )-реакций в интенсивность нейтронов, генерируемых в ЛТСМ в помещении 304/3 объекта “Укрытие”: (Техническая справка) / НПП “Камертон”. – Минск, 1995.
  22. Саяпина О.В., Ермишкин В.А., Томенко А.Д. Радиационные дефекты в кварце при облучении интенсивным потоком электронов // ВАНТ. – 1991. – Вып. 3(57). – С. 98.
  23. Бреховских С.М., Викторова Ю.Н., Гринштейн Ю.Л., Ланда Л.М. Основы радиационного материаловедения стекла и керамики. – М.: ИЛС, 1971.
  24. Терри А. Михальске, Брюсс К. Банкер. Разрушение стекла // В мире науки. – 1988. – № 2. – С. 62-69.
  25. Жидков В.О. Деякі оптичні властивості та структура енергетичних станів лавоподібних паливовмісних матеріалів // Проблеми безпеки атомних електростанцій і Чернобиля. – 2004. – Вып. 1. – С. 143-146.
  26. Юхновський І.Р., Глушак П.А., Захар’яш О.С., Токарчук М.В. Моделювання процесів вакансійного розбухання, міграції водню й гелію в лавоподібних паливовмісних матеріалах (ЛПВМ). Теплові клини в ЛПВМ // Проблеми Чернобиля. – 2002. – Вып. 11. – С. 12-22.
  27. Портной К.И., Бабич В.Н. Дисперсноупрочненные материалы. – М., 1974; Структура и свойства композитных материалов. – М., 1979.
  28. Теоретичні обґрунтування та експертна оцінка ефективності використання магнітних та електричних властивостей лавоподібних паливовмісних матеріалів в технологіях сепарації радіоактивних відходів об’єкту “Укриття”: (Заключний звіт, договір № 02/2001) / ІФКС НАН України. – Львів, 2002.
  29. Радіаційне дефектоутворення та вакансійне розпухання лавоподібних паливовмісних матеріалів / Токарчук М.В., Пиллюк І.В., Козловський М.П., Кориневський М.А., Притула О.О. – Львів,

2002. – 23 с. – (Препр. / НАН України. ІФКС; ICMP-02-23U).
30. Силинь А.Р., Трухин А.Н. Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO<sub>2</sub>. – Рига: Зинатне, 1985. – 244 с.
  31. Hosono H., Kawazoe H., Matsunami N. Experimental evidence for Frenkel defect formation in amorphous SiO<sub>2</sub> by electronic excitation // Phys. Rev. Lett. – 1998. – V. 80, № 2. – P. 317-320.
  32. Matsunami N., Hosono H. Bi-self-trapped-exiton model for Frenkel defect formation in amorphous SiO<sub>2</sub> by proton irradiation // Phys. Rev. B. – 1999. – V. 60, № 15. – P. 10616-10619.
  33. Imai H., Arai K., Isoya J., Hosono H., Abe J., Imagawa H. Generation of E' centers and oxygen hole centers in synthetic silica glasses by gamma irradiation // Phys. Rev. B. – 1993. – V. 48, № 5. – P. 3116-3123.
  34. Урсу И. Физика и технология ядерных материалов. – М.: Энергоатомиздат, 1988. – 480 с.
  35. Лейман К. Взаимодействие излучения с твердым телом и образование элементарных дефектов. – М.: Атомиздат, 1979. – 296 с.
  36. Комп’ютерне та теоретичне моделювання фізичних та хімічних процесів у системі “фрагменти активної зони – ЛПВМ – вода” об’єкту “Укриття”: висновки, прогнози та рекомендації: (Заключний звіт, договір № 01/2001) / ІФКС НАН України. – Львів, 2002.
  37. Ахизер И.А., Давыдов Л.Н. Введение в теоретическую радиационную физику металлов и сплавов. – Киев: Наукова думка, 1985. – 144 с.
  38. Федоров Г.Б., Смирнов Е.А. Диффузия в реакторных материалах. – М.: Атомиздат, 1978. – 160 с.
  39. Доступная пористость и молекулярно-ситовые свойства лавообразных топливосодержащих материалов объекта “Укрытие”: (Отчет) / МНТЦ “Укрытие” НАН Украины. – Арх. № 3723. – Чернобыль, 1998.
  40. Изучение механизмов и динамики разрушения ТСМ ОУ под действием внешних факторов: (Отчет) / МНТЦ “Укрытие” НАН Украины. – Арх. № 3806. – Чернобыль, 2000.
  41. Жидков А.В. Ферримагнетизм топливосодержащих материалов объекта “Укрытие” // Проблеми Чернобиля. – 2000. – Вып. 6. – С. 6-12.
  42. Исследование некоторых физических свойств лавообразных топливосодержащих материалов объекта “Укрытие”: (Отчет) / МНТЦ “Укрытие” НАН Украины. – Арх. № 3650. – Чернобыль, 1997.



43. Данилевич А.Г., Чемерский Г.Ф. Окисление облученного топлива РБМК в воздушной среде // Проблемы безопасности атомных электростанций і Чернобиля. – 2004. – Вып. 1. – С. 136-142.
44. Стасюк І.В., Стеців Р.Я., Дулепа І.Р., Сизоненко Ю.В. Дослідження взаємодії атомів і молекул газового середовища в об'єкті "Укриття" з поверхнею різних компонент лавоподібних паливовмісних матеріалів (ЛПВМ) та впливу цих процесів на електрофізичні властивості ЛПВМ // Проблемы Чернобиля. – 2002. – Вып. 11. – С. 76-91.
45. Обеспечение исходными данными по влиянию водотоков внутри объекта "Укрытие" на ядерную и радиационную безопасность для проектных работ по очистке объекта "Укрытие" от жидких радиоактивных отходов: (За матеріалами звітів про роботи, виконані в МНТЦ "Укриття" в 1997 р.; № ГР 0195U018986) // Проблемы Чернобиля. – 1998. – Вып. 3. – С. 80-84.
46. Изучение физико-химических свойств ТСМ, влияющих на степень ядерной, радиационной и радиозоологической безопасности ОУ: (Отчет по х/д № 122/99) / МНТЦ "Укрытие" НАН Украины. – Чернобыль, 1999.
47. Панасюк Н.И., Скорбун А.Д., Подберезный С.С., Алферов А.М., Оружий А.П., Хан В.Е-И. Подсчет количества радионуклидов в донных осадках помещения 001/3 объекта "Укрытие" // Проблемы безопасности атомных электростанций і Чернобиля. – 2005. – Вып. 2. – С. 46-48.
48. Антонченко В.Я., Давыдов А.С., Ильин В.В. Основы физики воды. – Киев: Наукова думка, 1991. – 672 с.
49. Кріп І.М., Шимчук Т.В., Токарчук М.В. Пошук сорбційних матеріалів на основі природних та синтетичних дисперсних оксидних систем для сорбції активних продуктів вилуговування лавоподібних паливовмісних матеріалів // Проблемы Чернобиля. – 2004. – Вып. 14. – С. 29-33.
50. Stasyuk I.V., Velychko O.V. Configurational model of metal ion complex formation in water solutions // Phys. Chem. Liq. – 2000. – V. 38. – P. 743-757.
51. A molecular dynamic modeling of the cation hydrolysis / Bryk T., Druchok M., Holovko M.F., Kalyuzhnyi Yu.V. – Lviv, 2001. – (Preprint / Nat. Acad. Sci. Ukr. Institute for Condensed Matter Physics; ICMP-01-03E).
52. Tsushima S., Suzuki A. Ab initio effective core potential study of equatorially coordinated uranyl species: effect of hydration to the calculated properties // Journ. of Mol. Structure (Theochem). – 1999.

- V. 487. – P. 33-38.
53. Tsushima S., Suzuki A. Hydration numbers of pentavalent and hexavalent uranyl, neptunyl and plutonyl // Journ. of Mol. Structure (Theochem). – 2000. – V. 529. – P. 21-25.
54. Мисакович Т.С. Гідроліз за участю іонів уранілу у водних розчинах // Проблемы Чернобиля. – 2002. – Вып. 11. – С. 111-116.
55. Утворення поліядерних комплексів уранілу у водних розчинах / Мисакович Т.С.– Львів, 2002. – 8 с. – (Препр. / НАН України. ІФКС; ICMP-02-18U).
56. Стасюк І.В., Величко О.В. Квантово-статистичний опис утворення комплексів актинідів у водному розчині // Проблемы Чернобиля. – 2002. – Вып. 11. – С. 92-101.
57. Стасюк І.В., Стеців Р.Я., Дулепа І.Р. Дослідження адсорбції водню, азоту та гідроксогрупи ОН на поверхні перехідних металів // Журн. фіз. досл. – 2002. – Т. 6, № 1. – С. 133-138.
58. A density functional study of O2 adsorption on (100) surface of gamma-uranium / Huda M.N., Ray A.K. – 2004. – 18 p. – (Preprint cond-mat/0404697).
59. A density functional study of molecular oxygen adsorption and reaction barrier on Pu (100) surface / Huda M.N., Ray A.K. – 2004. – 26 p. – (Preprint cond-mat/0408637).
60. Khavryutchenko V., Garapon J., Poumellec B. Structure simulation of silica glasses: approach to CVD // Modeling Simul. Mater. Sci. Eng. – 2001. – V. 9. – P. 465-483.

# CONDENSED MATTER PHYSICS

The journal **Condensed Matter Physics** is founded in 1993 and published by Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine.

**AIMS AND SCOPE:** The journal **Condensed Matter Physics** contains research and review articles in the field of statistical mechanics and condensed matter theory. The main attention is paid to physics of solid, liquid and amorphous systems, phase equilibria and phase transitions, thermal, structural, electric, magnetic and optical properties of condensed matter. Condensed Matter Physics is published quarterly.

---

**ABSTRACTED/INDEXED IN:**

- Chemical Abstract Service, Current Contents/Physical, Chemical&Earth Sciences
- ISI Science Citation Index-Expanded, ISI Alerting Services
- INSPEC
- Elsevier Bibliographic Databases (EMBASE, EMNursing, Compendex, GEOBASE, Scopus)
- “Referativnyi Zhurnal”
- “Dzherelo”

---

**EDITOR IN CHIEF:** Ihor Yukhnovskii

**EDITORIAL BOARD:** T. Arimitsu, *Tsukuba*; J.-P. Badiali, *Paris*; B. Berche, *Nancy*; J.-M. Caillol, *Orsay*; C. von Ferber, *Freiburg*; R. Folk, *Linz*; D. Henderson, *Provo*; Yu. Holovatch, *Lviv*; M. Holovko, *Lviv*; O. Ivankiv, *Lviv*; M. Korynevskii, *Lviv*; Yu. Kozitsky, *Lublin*; M. Kozlovskii, *Lviv*; H. Krienke, *Regensburg*; R. Levitskii, *Lviv*; V. Morozov, *Moscow*; I. Mryglod, *Lviv*; O. Patsahan (Assistant Editor), *Lviv*; N. Plakida, *Dubna*; G. Röpke, *Rostock*; Yu. Rudavskii, *Lviv*; I. Stasyuk (Associate Editor), *Lviv*; M. Tokarchuk, *Lviv*; I. Vakarchuk, *Lviv*; M. Vavrukh, *Lviv*; A. Zagorodny, *Kyiv*.

**CONTACT INFORMATION:**

Institute for Condensed Matter Physics  
of the National Academy of Sciences of Ukraine  
1 Svientsitskii Str., 79011 Lviv, Ukraine  
Tel: +380(322)760908; Fax: +380(322)761158  
E-mail: cmp@icmp.lviv.ua    <http://www.icmp.lviv.ua>