

# TiO<sub>2</sub> ЯК ФУНКЦІОНАЛЬНИЙ МОДИФІКАТОР ЦЕМЕНТНОЇ МАТРИЦІ ІММОБІЛІЗАЦІЇ ОПРОМІНЕНОГО ГРАФІТУ: РАДІАЦІЙНИЙ ЗАХИСТ ТА СТІЙКІСТЬ

<sup>1,2</sup>Скоблик О.М., <sup>2,3</sup>Сімейко К.В.

<sup>1</sup>Київський академічний університет, вул. Академіка Вернадського 36, Київ 03142, Україна

<sup>2</sup>Інститут проблем безпеки АЕС НАН України, м. Чорнобиль, Київська обл., Україна,  
oleg.skoblyk@gmail.com

<sup>3</sup>Інститут газу НАН України, м. Київ, Україна, k\_simeyko@ukr.net

Опромінений графіт (ОГ) є специфічним видом радіоактивних відходів (РАВ) графітових реакторів (РБМК, Магnox, AGR та інших). В Україні за різними оцінками накопичено 5 700–7 800 т ОГ [1, 2]. Основну небезпеку становлять <sup>14</sup>C (період напіврозпаду 5 730 р., до 95% активності) і <sup>36</sup>Cl (період напіврозпаду 301 000 р., мобільний аніон Cl<sup>-</sup>). Цементна іммобілізація визнана програмами CARBOWASTE і GRAPA MAGATE як базовий метод [2], проте стандартна матриця Цемент–ОГ має три системні обмеження.

По-перше,  $\gamma$ -опромінення спричиняє радіаційно-механічну деградацію цементної матриці: при 130 МГр — послаблення адгезії фаз С–S–H, при 290 МГр — мікротріщини, при 836 МГр — руйнування зразка [3].

По-друге, радіохімічна деградація [4].  $\gamma$ -опромінення і  $\beta$ -частинки <sup>14</sup>C спричиняють радіоліз порової рідини з утворенням руйнівних радикалів OH• та молекулярних продуктів H<sub>2</sub> і H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> відповідно [4, 5], що руйнують С–S–H гель.

По-третє, гідрофобна поверхня графіту формує дефектну перехідну зону (interfacial transition zone, ITZ) підвищеної пористості на межі цемент–графіт [6].

Введення наночастинок TiO<sub>2</sub> суттєво знижує вплив усіх трьох зазначених обмежень. Нуклеаційний ефект: частка С–S–H зростає з 27 до 46%, портландит знижується з 66 до 49% [6]. Nano-filler ефект: водопоглинання знижується на 37,5–81,3%, насипна щільність підвищується на 4,7–7,4% [6]. Хімічний ефект: Ti–O–C зв'язки на поверхні графіту (підтверджено Фур'є-перетвореною інфрачервоною спектроскопією: 1082–1093 см<sup>-1</sup>) усувають перехідну зону на межі поверхов (ITZ - Interfacial Transition Zone) [7]. Рентгенофазовий аналіз (XRD) підтверджує інертність TiO<sub>2</sub> у матриці, кристалічні фази анатасу/рутилу не змінюються після тверднення [6].

Щодо  $\gamma$ -екранування: вміст TiO<sub>2</sub> 0–8% монотонно підвищує лінійний коефіцієнт ослаблення  $\mu$  і знижує товщину половинного (ТПШ) та десятичного (ТДШ) шарів при 662, 1173 і 1332 кеВ (діапазон <sup>60</sup>Co у складі ОГ) [8]. TiO<sub>2</sub> як напівпровідник ( $E_g \approx 3,0\text{--}3,2$  еВ) теоретично перехоплює  $\beta$ -енергію <sup>14</sup>C ( $E_{\max} = 156$  кеВ) через генерацію пар  $e^-CB + h^+VB \rightarrow \Delta Q$ , зменшуючи радіоліз порової рідини. Поглинання  $\beta$  нанотрубками TiO<sub>2</sub> задокументовано для бетавольтаїчних пристроїв [9]. У системах іммобілізації РАВ це не досліджувалось і є предметом подальших досліджень.

## Висновки

1. Подвійний механізм деградації цементної матриці, радіаційно-механічний ( $\gamma$ ) і радіохімічний ( $\gamma$ ,  $\beta$ ), є ключовим обмеженням, яке знижується наномодифікацією TiO<sub>2</sub>.

2. TiO<sub>2</sub> одночасно виконує три функції: структурний модифікатор (нуклеація + nano-filler + усунення ITZ),  $\gamma$ -екран (підвищення  $\mu$ , зменшення ТПШ/ТДШ) і потенційний  $\beta$ -поглинач.

3. Система Цемент–TiO<sub>2</sub>–ОГ є науково обґрунтованою, але не дослідженою трикомпонентною матрицею, що визначає наукову новизну роботи.

## Список посилань

- Носовський А. В. Поводження з опроміненим графітом при знятті з експлуатації енергоблоків АЕС // Наукові вісті НТУУ «КПІ». 2007. № 3 (53). С. 12–19.
- IAEA. Managing Irradiated Graphite Waste. IAEA-TECDOC-2072. Vienna: IAEA, 2024. ISBN 978-92-0-131624-0.
- Łowińska-Kluge A., Piszora P. Effect of gamma irradiation on cement composites observed with XRD and SEM methods in the range of radiation dose 0–1409 MGy. Acta Physica Polonica A. 2008. Vol. 114. Issue 2. P. 399–411. DOI: 10.12693/APhysPolA.114.399.
- Rakhimova N. Recent Advances in Alternative Cementitious Materials for Nuclear Waste Immobilization: A Review. Sustainability. 2023. Vol. 15. 689. DOI: 10.3390/su15010689

5. Сидоренко В. Л. Дисертація: Екологічна безпека Чорнобильської ЗОНИ відчуження: техноприродні загрози від радіаційно небезпечних об'єктів і явищ. УДК 504[054+064+75]:621.039.7
6. Florean C. T. та ін. The Influence of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles on the Physico–Mechanical and Structural Characteristics of Cementitious Materials. *Coatings*. 2024. Vol. 14. 218. DOI: 10.3390/coatings14020218
7. Wang C. та ін. Hydrothermal Preparation of TiO<sub>2</sub>/Graphite Nanosheet Composites and Its Effect on Electrothermal Behavior. *Coatings*. 2023. Vol. 13. 226. DOI: 10.3390/coatings13020226
8. Eid M. S. та ін. Investigating the Effect of Gamma and Neutron Irradiation on Portland Cement Provided with Waste Silicate Glass. *Sustainability*. 2023. Vol. 15. 763. DOI: 10.3390/su15010763
9. Katiyar N. K., Goel S. Recent progress and perspective on batteries made from nuclear waste carbon-14. *Engineering Technology*. 2019. Vol. 51(8). P. 1978–1982.