

О. М. Скоблик

Київський академічний університет, б-р Академіка Вернадського, 36, Київ, 03142, Україна
Інститут проблем безпеки АЕС НАН України, вул. Кірова, 36а, Чорнобиль, 07270, Україна
ORCID: 0009-0006-0822-6428

К. В. Сімейко

д-р техн. наук
Інститут проблем безпеки АЕС НАН України, вул. Кірова, 36а, Чорнобиль, 07270, Україна
Інститут газу НАН України, вул. Дегтярівська, 39, Київ, 03113, Україна
ORCID: 0000-0002-1590-6281

Перспективи використання TiO_2 для покращення властивостей цементної матриці при інкапсуляції опроміненого графіту ядерних установок

Ключові слова:

опромінений графіт,
інкапсуляція,
імобілізація,
цементна матриця,
діоксид титану,
 γ -випромінювання,
 β -випромінювання,
ядерні установки з графітовим сповільнювачем

Проаналізовано перспективність модифікації цементних матриць наночастинками TiO_2 для імобілізації опроміненого графіту (ОГ). Принциповим обмеженням двокомпонентної системи «Цемент–ОГ» є гідрофобна поверхня графіту, що формує дефектну перехідну зону (ITZ). Дефектна перехідна зона підвищує дифузійну проникність матриці та знижує бар'єрні властивості для рухомих радіонуклідів ^{14}C , ^3H і ^{36}Cl . Додатковим чинником деградації є радіаційно-механічне руйнування фаз С–S–Н і радіохімічний радіоліз порової рідини під дією γ - та β -опромінення. Введення наночастинок TiO_2 усуває ці обмеження за трьома механізмами: формуванням Ti–O–C зв'язків на вуглецевій поверхні (компенсація ITZ); ущільненням мікроструктури через nano-filler ефект (зниження водопоглинання на 37,5–81,3 %, підвищення абразивної стійкості на 8,2–58 %); підвищенням γ -екрануючих властивостей матриці через зростання лінійного коефіцієнта ослаблення μ та потенційним обмеженням β -індукованого радіолізу порової рідини завдяки напівпровідниковим властивостям TiO_2 . Ключовою науковою прогалиною є відсутність досліджень трикомпонентної системи «Цемент– TiO_2 –ОГ» з оцінкою вилуговування радіонуклідів під впливом опромінення та довгострокової стабільності відповідно до вимог, установлених для радіоактивних відходів (РАВ). Визначено пріоритетні напрями подальших досліджень: верифікація механізму Ti–O–C на межі «матриця–графіт», оптимізація складу системи «Цемент– TiO_2 –ОГ» за критеріями щільності мікроструктури та мінімального вилуговування, а також оцінка радіаційно-хімічної стабільності матриці за протоколами для РАВ.

Вступ

З початку розвитку ядерної промисловості графіт широко використовувався як сповільнювач та

відбивач нейтронів у реакторах різних типів (РБМК, Magnox, AGR, HTGR), у результаті чого у світі накопичилося понад 250 000 т опроміненого графіту (ОГ). В Україні накопичено близько 5700 т ОГ [1]. На сьо-

© О. М. Скоблик, К. В. Сімейко, 2026. Ліцензія CC BY 4.0

годні немає уніфікованих промислових рішень поводження з ОГ. Цементна іммобілізація залишається найбільш технологічно доступним і загальновизнаним методом кондиціонування ОГ.

ОГ містить довгоживучі радіонукліди (для ^{14}C – $T_{1/2} = 5730$ років; для ^{36}Cl – $T_{1/2} = 301\,000$ років), характеризується великим обсягом уже утворених відходів і неоднорідністю хімічного та ізотопного складу. Поводження з ОГ на етапах демонтажу та зберігання створює загрозу поширення радіоактивного забруднення та формування вторинних джерел активності [1, 2]. Згідно з рекомендаціями Міжнародного агентства з атомної енергії (МАГАТЕ) стратегія поводження з ОГ має базуватися на поєднанні попередньої підготовки та кондиціонування для створення такої кінцевої форми відходів, що забезпечує зниження мобільності ключових нуклідів та інтегральну цілісність матриці впродовж усього нормативного терміну її безпеки [1, 2].

Серед існуючих методів поводження з ОГ — термічне окислення, піроліз, хімічна та електрохімічна обробка, іммобілізація в різноманітних матрицях (цементна матриця, геополімери (алюмосилікати), боросилкатне скло) та різні інноваційні методи (мікрохвильова обробка, саморозповсюджувальний високотемпературний синтез, використання надкритичних флюїдів, різноманітні комбіновані методи).

Жоден не забезпечує одночасно достатньої ізоляції ^{14}C і ^{36}Cl , прийнятних капітальних витрат та технологічної доступності для умов більшості країн-учасниць GRAPA [1, 2]. Цементна іммобілізація залишається найбільш поширеним і загальновизнаним методом кондиціонування ОГ: вона забезпечує механічну стабільність кінцевої форми відходів, лужне середовище матриці ($\text{pH} > 12$), що сприяє хімічному зв'язуванню катіонних радіонуклідів, та сумісність з існуючою інфраструктурою переробки РАВ [1, 2]. Однак принциповим обмеженням системи «Цемент–ОГ» є гідрофобність поверхні графіту, що формує дефектну перехідну зону (ITZ — interfacial transition zone) та підвищує дифузійну проникність матриці для рухомих аніонних форм $^{36}\text{Cl}^-$ і газоподібного ^{14}C [1]. Модифікація цементної матриці наночастинками TiO_2 розглядається як перспективний підхід до усунення цього недоліку завдяки здатності TiO_2 ущільнювати мікרוструктуру і формувати хімічні зв'язки безпосередньо на вуглецевій поверхні графіту [10, 12, 13].

Стан проблеми та аналіз літературних даних

У світі накопичилося понад 250 000 т ОГ, головним чином у результаті експлуатації систем ядерних реакторів із графітовим сповільнювачем (рис. 1).

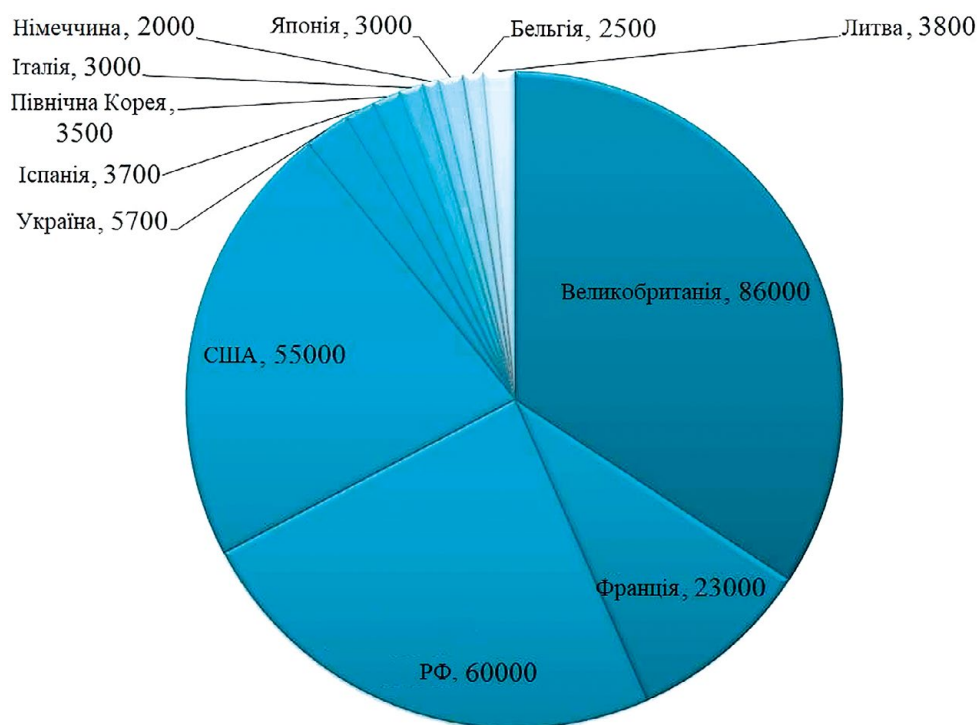


Рис. 1. Розподіл запасів ОГ у світі (т) [2]

На сьогодні у світовій практиці відсутні перевірені та затверджені технологічні рішення щодо демонтажу графітової кладки, промислові способи поводження з ОГ, а наявні розробки мають низку недоліків. Питання безпечного демонтажу та пошуку прийнятних способів обробки й остаточного захоронення ОГ перебувають у фокусі міжнародних зусиль понад 25 років. Цими питаннями займаються МАГАТЕ, Агентство з ядерної енергетики ОЕСР та Науково-дослідний інститут електроенергетики США (EPRI). Окрім вивчення можливостей вилучення цілісних графітових блоків, було запропоновано альтернативні технології демонтажу, зокрема підхід «відкусування та вакуумування», розроблений британським консорціумом і детально описаний у [2, 3], що передбачає подрібнення графіту на місці з подальшим вакуумним вилученням (рис. 2). Розглядається також застосування гідроабразивного різання.

Франція та Велика Британія є лідерами у розробці національних стратегій поводження з ОГ. Франція обрала шлях глибокого геологічного захоронення у сховищі Cigéo та на законодавчому рівні зобов'язала передавати графіт до національного оператора ANDRA протягом 40 років після зупинки реактора [1, 2]. Велика Британія дотримується стратегії тривалого «безпечного зберігання» графіту АGR-реакторів у бетонних контейнерах на існуючих майданчиках із подальшою передачею до геологічного сховища [1, 2].

Німеччина ліцензувала сховище KONRAD для захоронення графіту з реакторів AVR, THTR та дослідницьких MTR як відходів середнього рівня активності з обмеженим тепловиділенням [2]. Зараз зусилля зосереджені на характеризації матеріалу з метою підтвердження, що летка фракція ^{14}C не перевищує 1 % — ключова умова прийнятності для KONRAD [2]. Іспанія розглядає комбінований підхід: селективне термічне вилучення ^{14}C з подальшою іммобілізацією залишку у скляній матриці [1, 2]. Обробка та іммобілізація виявляються економічно вигіднішими порівняно з ліцензуванням та будівництвом спеціального сховища для ~3500 т ОГ [2]. Цей приклад наочно демонструє, що оптимальна стратегія для країни з малим обсягом ОГ може суттєво відрізнятися від стратегії країн із великим його обсягом, де витрати на переробку є непропорційно високими [2].

Актуальність проблеми для України визначається обсягами ОГ, накопиченого у трьох зупинених енергоблоках Чорнобильської АЕС. Згідно з даними МАГАТЕ, сьогодні у зупинених реакторах РБМК-1000 зосереджено близько 5700 т ОГ [1]. Існує кілька підходів до проблеми виведення з експлуатації та консервації графітових ядерних реакторів РБМК, однак у них не приводяться технології поводження з ОГ. Тому актуальним є завдання розробки способів і засобів демонтажу графітової кладки реактора та подальшого поводження з ним [4].

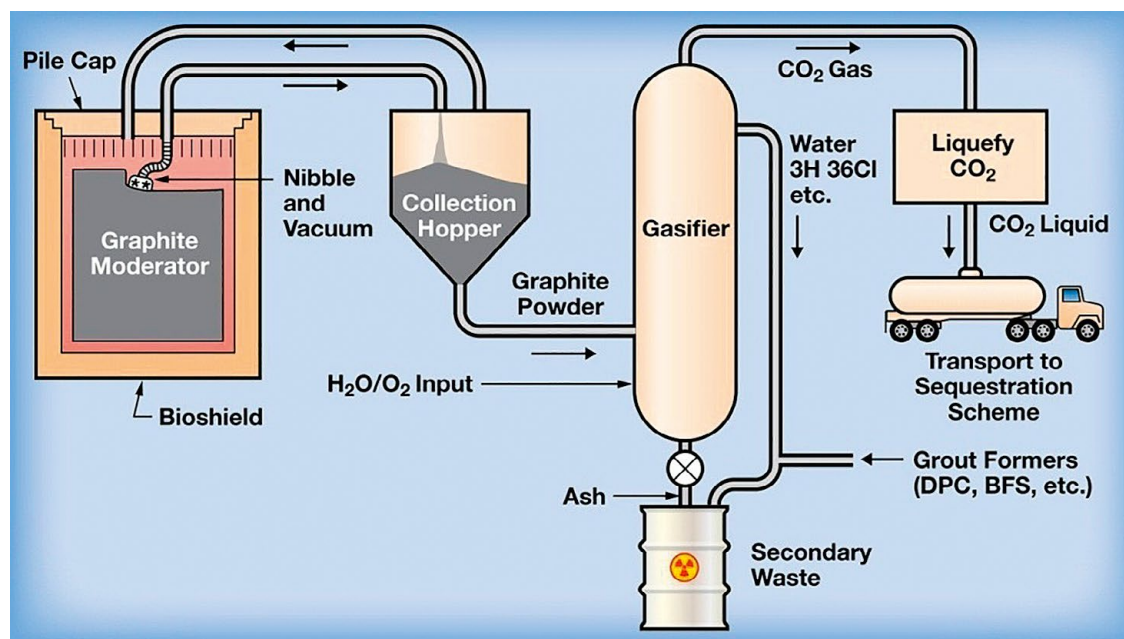


Рис. 2. Інтегрована методологія вилучення, обробки та захоронення ОГ, запропонована консорціумом компаній Великої Британії [2]

Попри відмінності в національних підходах, спільним висновком міжнародних програм МАГАТЕ є відсутність універсального промислового рішення, придатного для всіх типів ОГ і всіх регуляторних контекстів [1, 2]. При плануванні заходів щодо поводження з ОГ необхідно враховувати тип реактора, характеристики графіту, особливості його експлуатації та зберігання [4].

Метою статті є аналіз та систематизація наявних літературних даних щодо перспективності модифікації цементних матриць наночастинками TiO_2 для іммобілізації опроміненого графіту ядерних установок, а також визначення пріоритетних напрямів подальших експериментальних досліджень системи «Цемент– TiO_2 –ОГ».

Іммобілізація ОГ шляхом цементної інкапсуляції. Проблеми та обмеження

Цементна інкапсуляція — це метод кондиціонування ОГ, що полягає у введенні подрібненого графіту до цементної системи з подальшим твердінням та формуванням твердої матриці, яка локалізує радіонукліди та обмежує їхню міграцію в довкілля. Метод є найбільш технологічно доступним і розглядається практично в усіх країнах-учасниках програм GRAPA і CRP МАГАТЕ [1, 2].

Водночас метод має низку принципових обмежень. ^{36}Cl перебуває в матриці переважно у вигляді рухомих аніонів Cl^- , які слабо затримуються лужним середовищем і легко вилуговуються під час контакту з водою [5, 7]. Гідрофобна поверхня графіту перешкоджає нормальному змочуванню цементним тістом і формує дефектну перехідну зону (ITZ — перехідна зона на межі розділу фаз), що підвищує проникність матриці на межі «матриця–графіт» [10]. Додатковим обмеженням є характерна для портландцементу усадка під час твердіння, яка може призводити до виникнення мікротріщин і, відповідно, до порушення цілісності захисного бар'єра [7, 9].

Питома активність ОГ реакторів РБМК-1000 формується переважно за рахунок ^{14}C (до 10^6 Бк/г), ^3H (10^3 – 10^4 Бк/г) та ^{36}Cl (10^2 – 10^3 Бк/г). У перші десятиліття після зупинки реактора значний внесок у дозове навантаження на матрицю вносить також γ -опромінення ^{60}Co (10^2 – 10^5 Бк/г), однак внаслідок відносно короткого $T_{1/2} = 5,27$ року його активність знижується до незначного рівня впродовж 50 років. Тому, якщо розглядати композит «Цемент– TiO_2 –ОГ» лише як засіб іммобілізації ОГ, на тривалому горизонті збері-

гання (сотні–тисячі років) домінуючим чинником дозового навантаження на цементну матрицю залишаються β -випромінювачі ^{14}C і ^{36}Cl , що підкреслює критичну важливість стійкості матриці саме до β -індукованого радіолізу [1, 4]. Окрім використання як матриці іммобілізації, композит «Цемент– TiO_2 –ОГ» розглядається як потенційний екрануючий або конструктивний компонент сховищ зберігання РАВ, де рівні γ - та β -опромінення можуть суттєво перевищувати дози, характерні для самого ОГ. Це обґрунтовує необхідність випробувань матриці в широкому діапазоні поглинених доз γ - та β -опромінення, що виходить за межі параметрів дозового навантаження від ОГ [5, 6].

З часом γ - та β -опромінення спричиняють деградацію мікроструктури цементного каменю, що безпосередньо підвищує швидкість вилуговування радіонуклідів [5, 6]. Деградація цементного каменю під впливом опромінення відбувається за двома основними механізмами: радіаційно-механічною та радіохімічною деградацією.

Радіаційно-механічна деградація. Під впливом γ -опромінення відбувається руйнування хімічних зв'язків у фазах C–S–H та формування нових дефектів кристалічної будови. Послаблення γ -пучка в матеріалі описується законом Бера–Ламберта

$$I(x) = I_0 \cdot e^{(-\mu x)},$$

де I_0 – початкова інтенсивність; $I(x)$ – інтенсивність після проходження шару товщиною x (см); μ (см^{-1}) – лінійний коефіцієнт ослаблення.

Дослідження методами рентгенофазового аналізу (РФА) та сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) показали прогресуюче зниження механічної міцності та зростання капілярної пористості в діапазоні поглинених доз 0–836 МГр, аж до повного руйнування зразка (рис. 3) [5].

Слід зазначити, що поглинена доза 836 МГр досягнута в лабораторних умовах за допомогою прискорювача і значно перевищує реалістичні дози від самого ОГ у цементній матриці на типових горизонтах зберігання. Водночас такий діапазон доз є обґрунтованим при розгляді композиту «Цемент– TiO_2 –ОГ» як екрануючого або конструктивного компонента сховищ РАВ, де рівні зовнішнього γ -опромінення можуть суттєво перевищувати дози від самого інкапсульованого графіту [5, 7].

Радіохімічна деградація. Паралельно γ -опромінення спричиняє радіоліз порової рідини з пере-

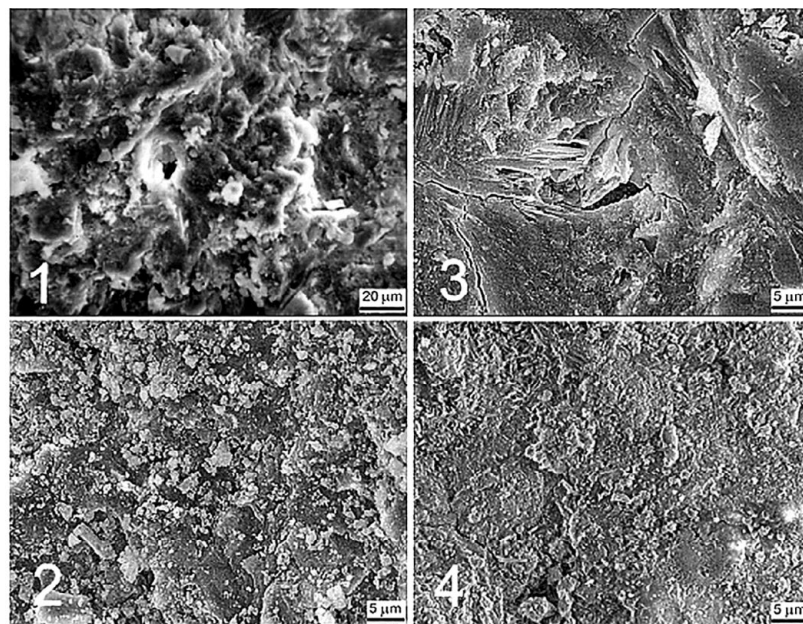
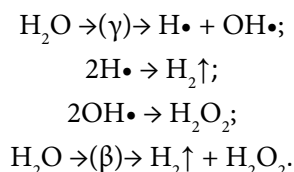


Рис. 3. Опромінена портландцементна паста без добавок, досліджена за допомогою сканувального електронного мікроскопа (СЕМ) при поглинених дозах: 1–0 МГр; 2–130 МГр; 3–290 МГр; 4–836 МГр (руйнування зразка) [5]

важним утворенням радикалів, тоді як β -частинки ^{14}C ($E_{\text{max}} = 0,156 \text{ MeV}$) через високу густину іонізації генерують переважно молекулярні продукти:



Радикали $\text{OH}\cdot$ дифундують із порової рідини до поверхні C-S-H і гідролізують силосанові зв'язки Si-O-Si , хімічно руйнуючи гель. Газоподібний H_2 може накопичуватися всередині контейнера. При γ -опроміненні портландцементних матриць максимальне виділення H_2 досягає $\sim 2,6 \text{ л/кг}$ при поглиненій дозі $\sim 20 \text{ МГр}$ [9]. β -випромінювання ^{14}C додатково інтенсифікує цей процес безпосередньо поблизу графітових включень, де концентрація ізотопу найвища, що робить радіохімічну деградацію особливо критичною для системи «Цемент–ОГ» [5, 9].

Взаємопідсилення механізмів. Обидва процеси відбуваються одночасно і є взаємопов'язаними. Радіаційно-механічна деградація підвищує капілярну пористість матриці та збільшує об'єм порової рідини – тим самим посилюючи масштаб радіохімічних реакцій. Також продукти радіолізу $\text{OH}\cdot$ і H_2O_2 хіміч-

но дестабілізують гідратні фази, знижуючи рН і прискорюючи механічну деградацію. Результатом є позитивний зворотний зв'язок між двома механізмами, що особливо небезпечний при довгостроковому зберіганні ОГ у цементній матриці [5, 9].

Перспективи використання TiO_2 у технологіях інкапсуляції РАВ

Ключовою проблемою двокомпонентної системи «Цемент–ОГ» є гідрофобність поверхні графіту, яка перешкоджає нормальному змочуванню цементним тістом. Це формує дефектну перехідну зону – найбільш вразливу ланку цементного каменю. Гідрофільний TiO_2 здатний утворювати хімічні зв'язки Ti-O-C безпосередньо на вуглецевій поверхні, компенсуючи гідрофобність ОГ та перетворюючи слабку межу «матриця–графіт» на зону активної нуклеації C-S-H гелю [12, 13].

Вибір TiO_2 як модифікатора визначається трьома механізмами, що підсилюють дію один одного. По-перше, висока гідрофільність і здатність до Ti-O-C взаємодії усувають ІТЗ. По-друге, ефект nano-filler ущільнює порову структуру матриці. Нано- TiO_2 діє як активний центр нуклеації і нанозаповнювач цементної матриці, знижуючи капілярну пористість і водопоглинання, покращення довго-

вічності зафіксовано при вмісті TiO_2 у межах 2–5 % (рис. 4–7) [10, 12]. По-третє, висока атомна маса титану та напівпровідникова природа TiO_2 зумовлюють два механізми взаємодії TiO_2 з іонізуючим γ - та β -випромінюванням. Введення нано- TiO_2 підвищує лінійний коефіцієнт ослаблення μ матриці, зменшуючи товщину половинного шару (HVL) і товщину десятичного шару (TVL) у діапазоні енергій, характерному для ^{60}Co у складі ОГ, чим підвищує екрануючі властивості матриці «Цемент- TiO_2 -ОГ» [7]. Напівпровідникова природа TiO_2 ($E_g \approx 3,0\text{--}3,2$ еВ) теоретично забезпечує перехоплення β -енергії ^{14}C через генерацію пар електрон-дірка з подальшою рекомбінацією в замкненому середовищі матриці. Цей механізм впливає з фізичних властивостей TiO_2 як напівпровідника і опосередковано підтверджений у дослідженнях бетавольтаїчних комірок на основі масивів нанотрубок TiO_2 , де досягнуто ефективності β -перетворення $\sim 8,74$ % [14], однак його верифікація безпосередньо в системі «Цемент- TiO_2 -ОГ» є предметом подальших досліджень.

На рис. 4–7 показано, що введення 3–4 % наночастинок TiO_2 у цементні композити з різними заповнювачами (R1–R5) спричиняє ущільнення мікроструктури, зменшення капілярної пористості та підвищення довговічності матеріалу. Кількісні дані підтверджують ефективність модифікації: введення 2–5 % TiO_2 підвищує насипну щільність матеріалу на 4,7–7,4 %, знижує коефіцієнт водопоглинання на 37,5–81,3 %, підвищує абразивну стійкість на 8,2–58 % [12]. Графіки демонструють зростання абразивної стійкості й зниження коефіцієнта водопоглинання, а мікрофотографії — перехід від пористої поверхні до щільної та однорідної. За даними СЕМ, наночастинки TiO_2 діють як центри кристалізації гідратів С–S–Н, формуючи компакту структуру з меншою кількістю мікропор і тріщин. Це свідчить про потенційну здатність TiO_2 стабілізувати цементну матрицю та зменшити дифузійну проникність, що є ключовим для підвищення довговічності кінцевих форм ОГ.

Кристалічна структура TiO_2 (анатаз/рутил) зберігає стабільність при поглиненій дозі γ -опромінення до 100 МГр [9]; поведінка матеріалу при вищих дозах, характерних для довгострокового зберігання ОГ, потребує додаткової експериментальної верифікації. Ключовою науковою прогалиною є відсутність робіт, присвячених трикомпонентній системі «Цемент- TiO_2 -ОГ» з оцінкою вилуговування ^{14}C , ^3H і ^{36}Cl під γ -опроміненням, радіаційно-хімічної ево-

люції мікроструктури та інтерфейсу матриця-графіт, а також довгострокових випробувань за стандартами для РАВ [9]. Потребують дослідження вплив γ - та β -опромінення на дефектну структуру TiO_2 і можливі зміни його функціональних властивостей у товщі матриці без УФ-активації, а також порівняльне тестування різних поліморфів (анатаз/рутил) і розмірів частинок [7, 9].

Подальші дослідження

У рамках дослідження цієї теми авторами заплановано вивчення фізико-механічних, мікроструктурних та екрануючих характеристик трикомпонентної системи «Цемент- TiO_2 -ОГ» з метою наукового обґрунтування доцільності цього підходу як для кондиціонування ОГ ядерних установок, так і можливості його використання як екрануючого або конструктивного матеріалу сховищ РАВ. Для досягнення цієї мети необхідно провести такі дослідження:

- синтез та характеристика серії зразків системи «Цемент- TiO_2 -ОГ» з варіюванням вмісту графіту (5, 10, 15 %) та TiO_2 (2, 3,5, 5 %) для встановлення оптимального складу за критеріями мікроструктурної щільності та мінімального вилуговування радіонуклідів;

- визначення фізико-механічних характеристик синтезованих композитів (міцність на стиск і згин, уявна густина, відкрита пористість, капілярне водопоглинання, абразивна стійкість) у термінах твердіння 7, 28 і 56 діб;

- мікроструктурний аналіз методами сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ), енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДС) та рентгенофазового аналізу (РФА) для верифікації механізму Ti-O-C на межі «Цемент-графіт» та кількісної оцінки ущільнення ІТЗ;

- визначення поліморфного стану (анатаз/рутил) і дисперсності TiO_2 , що забезпечують максимальний нанонаповнювальний ефект та сумісність з вуглецевою фазою [7, 9];

- комп'ютерне моделювання радіаційних характеристик монолітного блоку «Цемент- TiO_2 -ОГ» методом Монте-Карло (MCNP): розрахунок лінійного коефіцієнта ослаблення μ , HVL і TVL у діапазоні енергій ^{60}Co , дозового навантаження на матрицю та залишкового енерговиділення при довгостроковому зберіганні; порівняльний аналіз систем «Цемент/Цемент-ОГ/Цемент- TiO_2 -ОГ» [7];

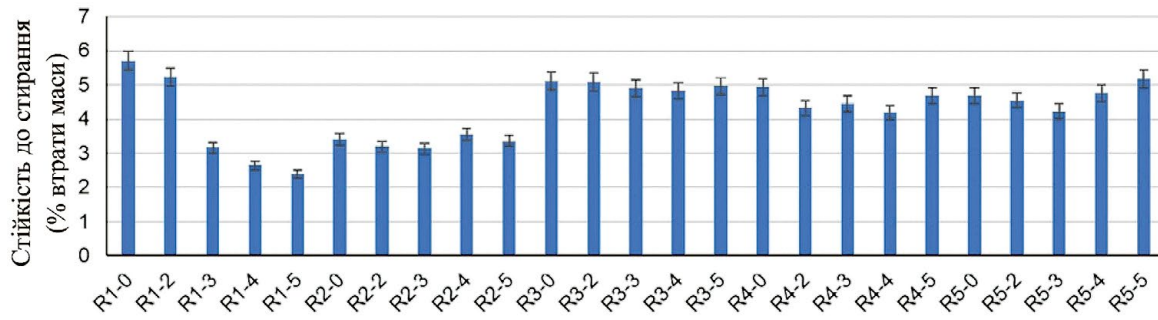


Рис. 4. Стійкість до стирання цементних композитів із різними заповнювачами та вмістом наночастинок TiO_2 [10]

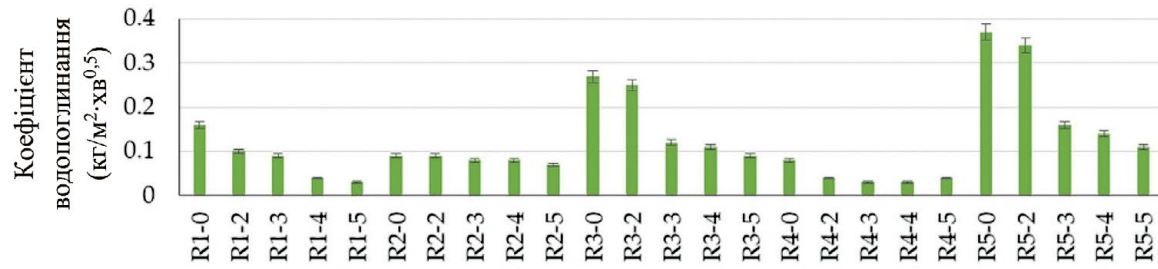


Рис. 5. Коефіцієнт водопоглинання цементних композитів з переробленими заповнювачами за різного вмісту TiO_2 [10]

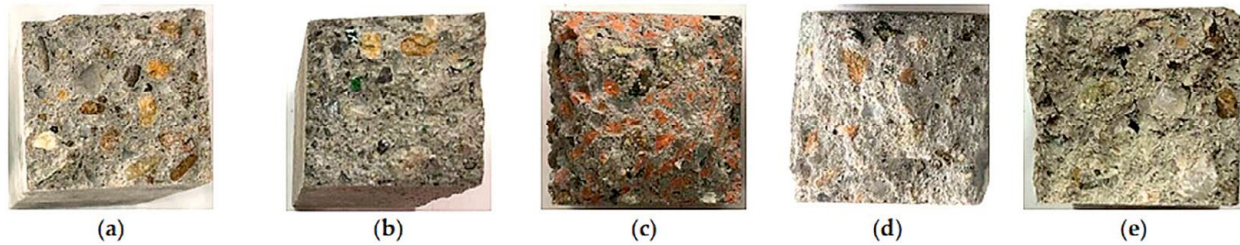


Рис. 6. Поверхня зразків цементних композитів без наночастинок TiO_2 (контрольні серії) [10]: R1 – цементний композит із природним заповнювачем (NA, Natural Aggregate) – контрольний зразок без TiO_2 (a); R2 – композит зі скляним переробленим заповнювачем (RGA, Recycled Glass Aggregate) (b); R3 – композит із цегляним переробленим заповнювачем (RBA, Recycled Brick Aggregate) (c); R4 – композит із шлаковим заповнювачем (GBA, Ground Blast-Furnace Slag Aggregate) (d); R5 – композит із текстолітовим заповнювачем (RTA, Recycled Textolite Aggregate), отриманим з електронних відходів (e)

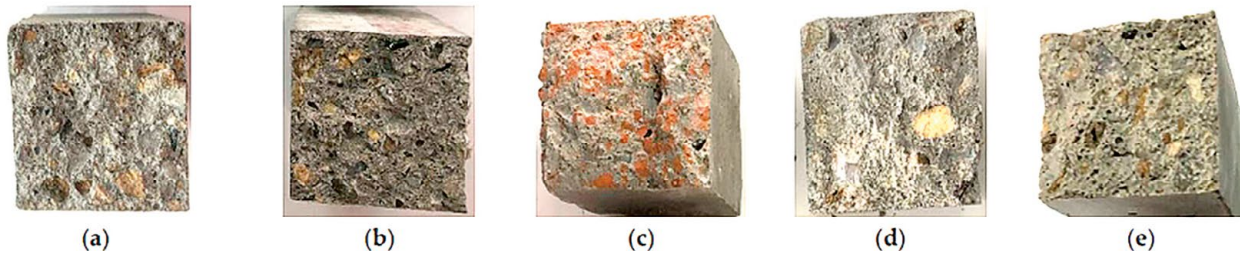


Рис. 7. Поверхня зразків цементних композитів із наночастинками TiO_2 (модифіковані серії) [10]:

- R1-3 – композит із природним заповнювачем і 3 % TiO_2 , більш щільна структура (a) порівняно з (a) рис. 6;
- R2-3 – композит зі скляним заповнювачем, у якому TiO_2 покращує адгезію між склом і цементною матрицею (b);
- R3-4 – композит із цегляним заповнювачем, де TiO_2 зменшує пористість і компенсує слабкі зони адгезії (c);
- R4-3 – композит із шлаком, що показує найбільш однорідну структуру, мінімальні пори – оптимальний ефект TiO_2 (d);
- R5-4 – композит із текстолітовим заповнювачем, найвища щільність і найменше водопоглинання серед серій (e)

оцінка довгострокової стабільності системи через випробування вилугування ^{14}C , ^3H і ^{36}Cl та радіаційно-хімічної еволюції інтерфейсу «матриця–графіт» за протоколами для РАВ [1, 5, 9].

Отримані результати дозволять визначити оптимальний склад трикомпонентної системи «Цемент– TiO_2 –ОГ» та зробити науково обґрунтовані висновки щодо перспективності її застосування як для іммобілізації опроміненого графіту ядерних установок, так і як екрануючого або конструктивного матеріалу сховищ РАВ.

Висновки

1. Цементна іммобілізація є найбільш технологічно доступним і загально визнаним методом кондиціонування ОГ, що переважає альтернативні підходи (спалювання, піроліз та геологічне захоронення) за економічністю, масштабованістю та сумісністю з існуючою інфраструктурою переробки РАВ [1, 2, 9].

2. Принциповим обмеженням двокомпонентної системи «Цемент–ОГ» є гідрофобна поверхня графіту, що формує дефектну перехідну зону (ITZ), підвищує дифузійну проникність матриці і знижує бар'єрні властивості для рухомих радіонуклідів ^{14}C , ^3H і ^{36}Cl [1, 2, 5, 6].

3. Введення наночастинок TiO_2 одночасно покращує властивості матриці «Цемент– TiO_2 –ОГ» за трьома напрямками: формує зв'язки Ti-O-C на вуглецевій поверхні (компенсація ITZ); ущільнює мікроструктуру через ефект папо-filler (зниження водопоглинання, підвищення абразивної стійкості композиту); підвищує γ -екрануючі властивості матриці через зростання лінійного коефіцієнта ослаблення μ [7, 10, 12] та потенційно обмежує β -індукований радіоліз порової рідини завдяки напівпровідниковим властивостям TiO_2 [14].

4. Трикомпонентна система «Цемент– TiO_2 –ОГ» у контексті іммобілізації опроміненого графіту залишається недослідженою, що визначає наукову прогалину і обґрунтовує необхідність подальших теоретичних і експериментальних досліджень [1, 9].

Список використаної літератури

1. Managing Irradiated Graphite Waste. IAEA-TECDOC-2072. – Vienna : IAEA, 2024.
2. Processing of Irradiated Graphite to Meet Acceptance Criteria for Waste Disposal. IAEA-TECDOC-1790. Vienna : International Atomic Energy Agency, 2016.
3. Ojovan M. I. Processing of irradiated graphite: the outcomes of an IAEA coordinated research project / M. I. Ojovan, A. J. Wickham // *MRS Advances*. – 2016. – Vol. 1. – P. 4117–4122. – doi.org/10.1557/adv.2017.198.
4. Носовський А. В. Поводження з опроміненим графітом при знятті з експлуатації енергоблоків АЕС / А. В. Носовський // *Наукові вісті НТУУ «КПІ»*. – 2007. – № 3 (53). – С. 12–19.
5. Lowińska-Kluge A. Effect of gamma irradiation on cement composites observed with XRD and SEM methods in the range of radiation dose 0–1409 MGy / A. Lowińska-Kluge, P. Piszora // *Acta Physica Polonica A*. – 2008. – Vol. 114, No. 2. – P. 399–411. – doi.org/10.12693/APhysPolA.114.399.
6. Investigating the effect of gamma and neutron irradiation on Portland cement provided with waste silicate glass / M. S. Eid, I. I. Bondouk, H. M. Saleh [et al.] // *Sustainability*. – 2023. – Vol. 15. – Art. 763. – doi.org/10.3390/su15010763.
7. Barbhuiya S. A comprehensive review of radiation shielding concrete: Properties, design, evaluation, and applications / S. Barbhuiya, B. B. Das, P. Norman, T. Qureshi // *Structural Concrete*. – 2025. – Vol. 26, No. 2. – P. 1809–1855. – doi.org/10.1002/suco.202400519.
8. Recent trends in advanced radiation shielding concrete for construction of facilities: Materials and properties / M. A. H. Abdullah, R. S. M. Rashid, M. Amran [et al.] // *Polymers*. – 2022. – Vol. 14, No. 14. – Art. 2830. – doi.org/10.3390/polym14142830.
9. Rakhimova N. Recent advances in alternative cementitious materials for nuclear waste immobilization: A review / N. Rakhimova // *Sustainability*. – 2023. – Vol. 15. – Art. 689. – doi.org/10.3390/su15010689.
10. Influence of TiO_2 nanoparticles on the physical, mechanical, and structural characteristics of cementitious composites with recycled aggregates / C. T. Florean, H. Vermesan, T. Gabor [et al.] // *Materials*. – 2024. – Vol. 17. – Art. 2014. – doi.org/10.3390/ma17092014.
11. Dantas S. R. A. Influence of TiO_2 on hardened properties of concrete with low cement content / S. R. A. Dantas, A. Bergmann, R. Medeiros [et al.] // 12th ACI/RILEM International Conference on Cementitious Materials and Alternative Binders for Sustainable Concrete (ICCM2024). – Toulouse, France, 2024. – Available at: <https://www.researchgate.net/publication/382174236>.
12. The Influence of TiO_2 Nanoparticles on the Physico-Mechanical and Structural Characteristics of Cementitious Materials / C. T. Florean, H. Vermesan, T. Gabor [et al.] // *Coatings*. – 2024. – Vol. 14. – Art. 218. – doi.org/10.3390/coatings14020218.

13. Hydrothermal preparation of TiO₂/graphite nanosheets composites and its effect on electrothermal behavior / C. Wang, W. Tian, S. Kang [et al.] // *Coatings*. – 2023. – Vol. 13. – Art. 226. – doi.org/10.3390/coatings13020226.
14. Betavoltaic electrochemical cells using TiO₂ nanotube arrays combined with single-walled carbon nanotubes / N. Wang, R. Zheng, T. Chi [et al.] // *Composites Part B: Engineering*. – 2022. – Vol. 239. – Art. 109952. – doi.org/10.1016/j.compositesb.2022.109952.

O. M. Skoblyk^{1,2}, K. V. Simeiko^{2,3}

¹Kyiv Academic University, 36, Akademika Vernadskoho Blvd., Kyiv, 03142, Ukraine

²Institute for Safety Problems of Nuclear Power Plants of the NAS of Ukraine, 36a, Kirova St., Chornobyl, 07270, Ukraine

³The Gas Institute of the NAS of Ukraine, 39, Dehtiarivska St., Kyiv, 03113, Ukraine

Prospects for the Use of TiO₂ to Improve the Properties of Cement Matrix during Encapsulation of Irradiated Graphite from Nuclear Facilities

Since the early development of the nuclear industry, graphite has been widely used as a neutron moderator and reflector in various types of reactors (RBMK, Magnox, AGR, HTGR), resulting in the accumulation of over 250,000 t of irradiated graphite (IG) worldwide. In Ukraine, approximately 5,700 t of IG from RBMK-1000 reactors at the Chornobyl NPP require management. No unified industrial solution for IG management currently exists. Cement immobilisation remains the most technologically accessible and internationally recognised conditioning method.

This paper analyses the prospects of modifying cement matrices with TiO₂ nanoparticles for IG immobilisation. The fundamental limitation of the two-component Cement-IG system is the hydrophobic graphite surface, which creates a defective interfacial transition zone (ITZ). The ITZ increases matrix diffusion permeability and reduces barrier properties against mobile radionuclides ¹⁴C, ³H, and ³⁶Cl. An additional degradation factor is the radiation-mechanical destruction of C-S-H phases and radiation-chemical radiolysis of pore solution under γ- and β-irradiation. The introduction of TiO₂ nanoparticles addresses these limitations through three mechanisms: formation of Ti-O-C chemical bonds on the carbon surface (ITZ compensation); microstructure densifica-

tion through the nano-filler effect (reduction in water absorption by 37.5–81.3 %, improvement in abrasion resistance by 8.2–58 %); enhancement of γ-shielding properties through increased linear attenuation coefficient μ and potential limitation of β-induced radiolysis of pore solution through the semiconducting properties of TiO₂.

A critical research gap is identified: no published study has examined the ternary Cement-TiO₂-IG system with evaluation of radionuclide leaching under irradiation and long-term stability according to radioactive waste acceptance criteria. Priority research directions are defined: verification of the Ti-O-C bonding mechanism at the matrix-graphite interface, optimisation of the Cement-TiO₂-IG system composition for maximum microstructural density and minimum radionuclide leaching, and assessment of the radiation-chemical stability of the matrix according to radioactive waste acceptance protocols.

Keywords: irradiated graphite, encapsulation, immobilisation, cementitious matrix, titanium dioxide, γ-radiation, β-radiation, graphite-moderated nuclear reactors.

References

1. IAEA (2024). *Managing irradiated graphite waste* (IAEA-TECDOC-2072). International Atomic Energy Agency.
2. IAEA (2016). *Processing of irradiated graphite to meet acceptance criteria for waste disposal* (IAEA-TECDOC-1790). International Atomic Energy Agency.
3. Ojovan M. I., Wickham A. J. (2016). Processing of irradiated graphite: The outcomes of an IAEA coordinated research project. *MRS Advances*, vol. 1, pp. 4117–4122. doi.org/10.1557/adv.2017.198.
4. Nosovskyi A. V. (2007). Handling of irradiated graphite during decommissioning of nuclear power units. *Naukovi visti NTUU KPI [Research Bulletin of the National Technical University of Ukraine “Kyiv Polytechnic Institute”]*, vol. 3, pp. 12–19. (in Ukr.)
5. Lowińska-Kluge A., Piszora P. (2008). 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*, vol. 114, no. 2, pp. 399–411. doi.org/10.12693/APhysPolA.114.399.
6. Eid M. S., Bondouk I. I., Saleh H. M., Omar K. M., Diab H. M. (2023). Investigating the effect of gamma and neutron irradiation on Portland cement provided with waste silicate glass. *Sustainability*, vol. 15, no. 1, art. 763. doi.org/10.3390/su15010763.

7. Barbhuiya S., Das B. B., Norman P., Qureshi T. (2025). A comprehensive review of radiation shielding concrete: Properties, design, evaluation, and applications. *Structural Concrete*, vol. 26, no. 2, pp. 1809–1855. doi.org/10.1002/suco.202400519.
8. Abdullah M. A. H., Rashid R. S. M., Amran M., Hejazii F., Azreen N. M., Fediuk R., Voo Y. L., Vatin N. I., Idris M. I. (2022). Recent trends in advanced radiation shielding concrete for construction of facilities: Materials and properties. *Polymers*, vol. 14, art. 2830. doi.org/10.3390/polym14142830.
9. Rakhimova N. (2023). Recent advances in alternative cementitious materials for nuclear waste immobilization: A review. *Sustainability*, vol. 15, no. 1, art. 689. doi.org/10.3390/su15010689.
10. Florean C. T., Vermesan H., Gabor T., Neamtu B. V., Thalmaier G., Hegyi A., Csapai A., Lăzărescu A. – V. (2024). Influence of TiO_2 nanoparticles on the physical, mechanical, and structural characteristics of cementitious composites with recycled aggregates. *Materials* vol. 17, no. 9, art. 2014. doi.org/10.3390/ma17092014.
11. Dantas S. R. A., Bergmann A., Medeiros R., Xia Z., Sanchez L. F. M. (2024). Influence of TiO_2 on hardened properties of concrete with low cement content. In: *12th ACI/RILEM International Conference on Cementitious Materials and Alternative Binders for Sustainable Concrete (ICCM2024)*, Toulouse, France. Available at: <https://www.researchgate.net/publication/382174236>.
12. Florean C. T., Vermesan H., Gabor T., Neamtu B. V., Thalmaier G., Campian C., Hegyi A., Csapai A. (2024). The influence of TiO_2 nanoparticles on the physico-mechanical and structural characteristics of cementitious materials. *Coatings*, vol. 14 (2), art. 218. doi.org/10.3390/coatings14020218.
13. Wang J., Jia Y., Sun F., Deng F., Cao Z. (2023). Hydrothermal preparation of TiO_2 /graphite nanosheet composites and confirmation of Ti–O–C bond formation. *Coatings*, vol. 13 (2), art. 226. doi.org/10.3390/coatings13020226.
14. Wang N., Zheng R., Chi T., Jiang T., Ding Z., Li X., Liu S., Zhang L., San H. (2022). Betavoltaic electrochemical cells using TiO_2 nanotube arrays combined with single-walled carbon nanotubes. *Composites Part B: Engineering*, vol. 239, art. 109952. doi.org/10.1016/j.compositesb.2022.109952.

Надійшла / Received 09.11.2025

Рекомендована до друку / Accepted 11.05.2026