

Булавина Д. А., магістрант;

Гожа М. М., аспірант;

Саввова О. В., д-р. техн. наук;

Харківський національний університет міського господарства ім. О. М. Бекетова, м. Харків, Україна

СКЛОКЕРАМІЧНІ МАТЕРІАЛИ ЯК ЕФЕКТИВНІ МАТРИЦІ ДЛЯ ІММОБІЛІЗАЦІЇ РАДІОАКТИВНИХ ВІДХОДІВ

Вступ

Сучасний розвиток атомної енергетики, промисловості, медицини та наукових досліджень супроводжується постійним зростанням обсягів радіоактивних відходів (РАВ), серед яких найбільшу загрозу становлять високоактивні радіоактивні відходи (ВАРВ), що є одними з найбільш небезпечних техногенних забруднювачів довкілля. Їх небезпечність визначається високим рівнем радіоактивності та тривалими періодами напіврозпаду ізотопів. Тому перед науковцями та інженерами стоїть складне завдання – створення матеріалів, здатних гарантувати довготривалу ізоляцію радіонуклідів протягом геологічних масштабів час. Одним із найбільш перспективних напрямів є використання склокерамічних матеріалів (СКМ), які поєднують технологічні переваги скла та стабільність кераміки. Завдяки наявності одночасно скляної й кристалічної фаз, ці матеріали відзначаються високою хімічною інертністю, низькою швидкістю вилугування та підвищеною стійкістю до дії іонізуючого випромінювання, що робить їх придатними для довготривалої іммобілізації ВАРВ. Важливою перевагою є також адаптивність складу: шляхом зміни умов термообробки можна регулювати кількість і тип кристалічних фаз.

Аналітичний огляд

Для утилізації РАВ сьогодні застосовують кілька базових технологічних підходів: цементацію, бітумізацію, вітрифікацію та використання склокристалічних матриць.

Цементація є однією з найпростіших і найдешевших технологій, проте цементні матриці мають обмежену термостійкість та недостатню довговічність під дією іонізуючого випромінювання [1]. Бітумізація забезпечує високу водонепроникність, однак цей матеріал нестабільний при підвищених температурах і схильний до радіолізу [2]. Вітрифікація, яка активно використовується у багатьох країнах світу, дозволяє перетворювати РАВ у аморфну склоподібну матрицю, що ефективно

утримує широкий спектр ізотопів [3]. Однак цей метод є енергоємним та потребує застосування високотемпературних процесів.

Склокерамічні матеріали поєднують технологічну простоту вітрифікації та стійкість керамічних матеріалів, завдяки чому їх вважають одним з найбільш перспективних рішень для іммобілізації ВАРВ. Матеріали мають дуже низький коефіцієнт вилуговування радіонуклідів – не більше 10^{-6} г/см²·добу, що відповідає вимогам довготривалого збереження. Склокерамічні матеріали також мають здатність зберігати стабільність при нагріванні за високих температур і під впливом радіаційного опромінення інтенсивністю до 10^8 рад. Склокерамічні матеріали можна поділити на декілька основних груп, а саме:

- боросилікатні скла та ситали, які широко використовуються у вітрифікації ВАРВ у Франції та США;
- фосфатні СКМ, що добре утримують актиноїди й рідкісноземельні елементи;
- склокерамічні композити на основі LnUO_4 ;
- матеріали з фазами апатиту, пірохлору, голандиту, які забезпечують селективне включення окремих ізотопів
- гранітоподібні склокристалічні матеріали, склад яких близький до природних геологічних середовищ і які відзначаються високою геохімічною сумісністю.

Така класифікація демонструє гнучкість СКМ та можливість їх підбору залежно від складу відходів.

Починаючи з середини ХХ століття, було сформовано три ключові підходи до отримання універсальних склокристалічних матеріалів – ситалів, що відрізняються за видом вихідної сировини. Перший із них полягає у виготовленні технічних ситалів із ретельно підібраних та дозованих сумішей чистих оксидів. До цієї групи належать пірокераміки та фотоситали, серед яких поширені сподуменові й кордієритові СКМ [4].

Серед матеріалів із подібними властивостями особливе місце займає склокераміка на основі гірських порід, зокрема, отримана з гранітного техногенного відходу. Особливий інтерес викликають гранітоподібні склокристалічні матеріали, хімічний і мінералогічний склад яких наближений до природних гірських порід. Для них характерна стабільна теплостійкість: процес ущільнення розпочинається приблизно при температурі (Т) 97 °С, а максимальна щільність формується за температури близько $T=1100$ °С. У проміжку $T=1000\text{--}1350$ °С [5] спостерігається поступова трансформація мікроструктури без руйнування фазової будови, що підтверджує її стійкість до впливу високих температур. Така геохімічна сумісність підвищує

прогнозованість поведінки матеріалу при тривалому захороненні. Граніт має дуже низьку газову проникність до 10^{-20} м^2 [6], що свідчить про щільність структури та здатність обмежувати транспортування газових форм радіонуклідів. Розплави на основі базальтів демонструють високу плинність при температурах до 1500°C [7], що спрощує процес формування виробів. Застосування гранітних відходів та базальтової сировини як основних компонентів дає можливість знизити собівартість виробництва та водночас вирішити проблему утилізації промислових відходів.

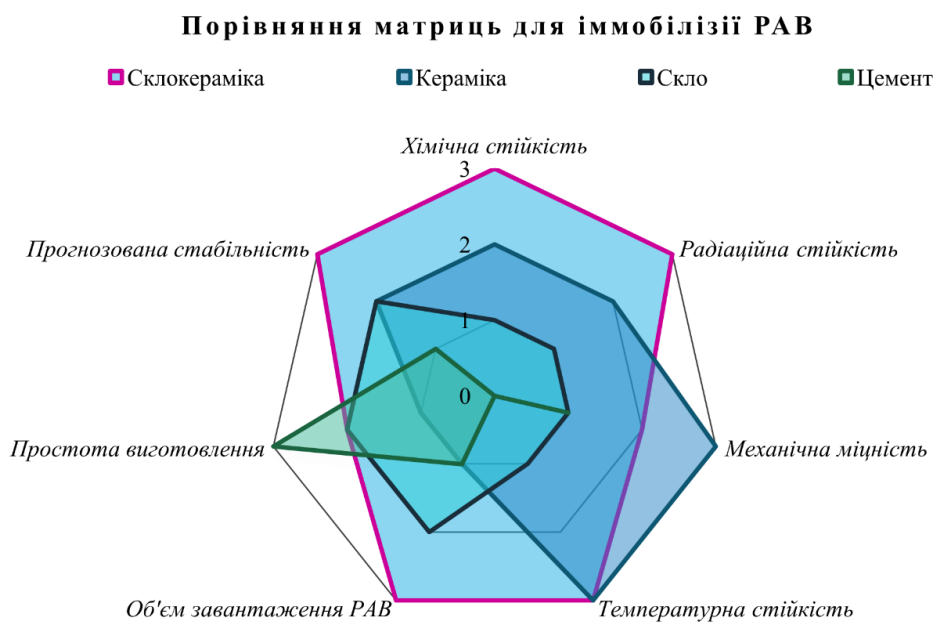


Рисунок 1 – Пелюсткова діаграма характеристик певних типів матриць для іммобілізації РАВ: склокераміка, кераміка, скло, цемент

Гранітна СКМ зазвичай має міцність на стиск – $110\text{--}235 \text{ МПа}$, на згин – до $112,5 \text{ МПа}$ й щільність $2,33 \text{ г/см}^3$ [8]. Високі показники термічної та радіаційної стабільності дозволяють розглядати СКМ як надійний матеріал для створення довговічних бар'єрів та тривалого захоронення ВАРВ. Введення у структуру матеріалу діопсид-апатитових фаз забезпечує підвищення його механічної міцності приблизно на чверть, а використання гранітного шламу дає змогу знизити температуру спікання до 1150°C , що робить процес енергетично вигіднішим. (рис. 1)

Перспективи розвитку полягають у вдосконаленні технологій кам'яного лиття та створенні петроситалів на основі базальтової і гранітної сировини [9-12]. Такі матеріали відзначаються підвищеною довговічністю та механічною міцністю, що

відкриває можливість їх промислового застосування у масштабних багатобар'єрних системах геологічного зберігання.

Висновки

СКМ є одним із найефективніших матеріалів для іммобілізації ВАРВ. Їхні основні властивості – висока хімічна інертність, термічна стабільність, стійкість до опромінення, низький коефіцієнт вилуговування та можливість включення до 45 % мас. РАВ – забезпечують високу надійність при довготривалому зберіганні. Використання природної мінеральної сировини, таких як гранітні і базальтові матеріалів, підвищує економічну ефективність технології й водночас сприяє вирішенню проблеми утилізації промислових відходів. Подальший розвиток технологій синтезу СКМ відкриває широкі перспективи для їх масштабного промислового використання.

Література

1. Cement-based solidification of nuclear waste: Mechanisms, formulations and regulatory considerations / S. Barbhuiya et al. Journal of Environmental Management. 2024. Vol. 356. 120712. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.120712> (date of access: 05.09.2025).
2. Radiolysis of bituminized radioactive waste: a comprehensive review / L. Millot et al. EPJ Nuclear Sciences & Technologies. 2024. Vol. 10. no. 4. URL: <https://doi.org/10.1051/epjn/2024004> (date of access: 05.09.2025).
3. Sakai A., Ishida S. Reflective reviews on Japanese high-level waste (HLW) vitrification – Exploring the obstacles encountered in active tests at Rokkasho. Annals of Nuclear Energy. 2023. Vol. 196. 110175. URL: <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2023.110175> (date of access: 05.09.2025).
4. 43. Високоміцні склокомпозиційні матеріали спеціального призначення : бронестійкі ситали : навч. посібник / О. В. Саввова, Г. К. Воронов, О. І. Фесенко, Ю. О. Смирнова ; Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2021. – 162 с.
5. Characterization and thermal behavior of granite waste during heating / B. Qiu et al. Ceramics International. 2023. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.02.066>
6. Progress on rock mechanics research of Beishan granite for geological disposal of high-level radioactive waste in China / L. Chen et al. Rock Mechanics Bulletin. 2023. 100046. URL: <https://doi.org/10.1016/j.rockmb.2023.100046> (date of access: 05.09.2025).

7. Lima L. F. de, Zorzi J. E., Cruz R. C. D. Basaltic glass-ceramic: A short review // Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. – 2020. – Vol. 61, No. 1. – P. 2–12. – URL: <https://surl.li/znjqyk> (date of access: 05.09.2025).
8. Study of melting properties of basalt based on their mineral components / X. Chen et al. Composites Part B: Engineering. 2017. Vol. 116. P. 53–60. URL: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.02.014> (date of access: 05.09.2025).
9. Pilania R. K., Dube C. L. Matrices for radioactive waste immobilization: a review. Frontiers in Materials. 2023. Vol. 10. URL: <https://doi.org/10.3389/fmats.2023.1236470> (date of access: 05.09.2025).
10. A natural granite based glass-ceramics matrix for immobilizing simulated An³⁺ waste / Y. He et al. Journal of Non-Crystalline Solids. 2023. Vol. 600. 122039. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.122039> (date of access: 05.09.2025).
11. Liu C., Zhou J., Lu J. Sinterability, structural evolution and pinhole elimination of high strength self-glazed glass-ceramics sintered from granite sludge by instant glaze firing. Materials Technology Reports. 2025. Vol. 3, no. 1. P. 2851. URL: <https://surl.li/nladoo> (date of access: 05.09.2025).
12. Technical, Environmental, and Cost Assessment of Granite Sludge Valorisation / E. Surra et al. Applied Sciences. 2023. Vol. 13, no. 7. 4513. URL: <https://doi.org/10.3390/app13074513> (date of access: 09.05.2025).