

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ЗАТВЕРДЕВАНИЯ ЦЕМЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ХРАНЕНИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ МЕТОДОМ НЕЙТРОННОЙ РАДИОГРАФИИ

*С. Е. Кичанов^а, М. Кенесарин^{а, б, в, 1}, М. Балашою^{а, 2},
Д. П. Козленко^а, М. Ничу², Л. Ионеску², А. Ц. Драголичи²,
Ф. Драголичи^{2, 3}, К. Назаров^{а, 4}, Б. Абдурахимов^а*

^а Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

^б Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, Алма-Ата, Казахстан

^в Государственный университет «Дубна», Дубна, Россия

² Национальный научно-исследовательский институт физики и ядерной технологии
им. Х. Хулубея, Бухарест-Магуреле, Румыния

³ Международное агентство по атомной энергии, Вена

⁴ Евразийский национальный университет им. Л. Н. Гумилева, Нур-Султан

Методом нейтронной радиографии исследованы процессы, протекающие при застывании специальных цементных паст для постройки хранилищ или захоронений радиоактивных отходов, содержащих металлический алюминий. Высокая реактивность алюминия вызывает бурное выделение водородосодержащих компонентов из всего объема цементной пасты. Также исследованы различные составы цементных паст с органическими добавками для подавления процессов газообразования при затвердевании цементных материалов. Получены временные зависимости коэффициентов нейтронного поглощения для этих специальных цементных материалов. На основе экспериментальных данных обсуждается кинетика затвердевания специальных цементных паст.

The processes occurring during hardening of special cement pastes for the construction of storage facilities or disposal of radioactive waste containing aluminum metal were studied by means of a neutron radiography method. High reactivity of aluminum causes rapid release of hydrogen-containing components from the entire volume of cement paste. The cement pastes with organic additives to suppress the process of hydrogen-containing gases formation during the hardening of the cement materials were studied. Time dependences of the neutron attenuation coefficients for these special cement materials were obtained. Based on the neutron radiography data, the kinetics of hardening of those special cement pastes is discussed.

PACS: 28.20.Pr; 28.41.Kw

¹E-mail: muratkenesarin@gmail.com

ВВЕДЕНИЕ

Цементные материалы являются ключевыми строительными элементами при постройке специальных хранилищ или объектов для захоронений радиоактивных отходов различного типа. К этим строительным материалам предъявляются достаточно жесткие критерии по механическим и физико-химическим свойствам и требования конструкционной стабильности до сотен лет [1–3]. Особое внимание уделяется наличию таких механических дефектов в цементных и бетонных конструкциях, как трещины и полости, которые могут быть причиной проникновения радионуклидов из хранилища во внешнюю среду. Появление пор и трещин в цементных материалах может быть связано не только с влиянием внешних факторов (влажности, температуры и др.), но и с особенностями протекания химических реакций при застывании цементной пасты [4, 5]. Особенно остро эта проблема стоит для цементных материалов для долгосрочного захоронения или утилизации металлического алюминия [4, 6, 7]. Реактивность алюминия с компонентами цементной пасты приводит к формированию большого количества трещин и скрытых внутренних полостей, что мотивирует научные исследования по разработке модифицированных цементных паст с добавлением неорганических [8] или органических [5, 6] компонентов для подавления механической деградации застывшего цемента или бетона [9, 10].

Соответствие технологических требований и механической и химической устойчивости цементных материалов, перспективных для хранения радиоактивных отходов, приводит к необходимости проведения широкого ряда детальных исследований по изучению и валидации структуры новых цементных материалов [9, 11]. В последнее время наметилась определенная тенденция к исследованиям цемента методами неразрушающего контроля [9, 12, 13]. Одним из таких методов является метод нейтронной радиографии [9, 11, 14]. Особенности и природа взаимодействия нейтронов с веществом определяют дополнительные преимущества: высокое проникновение нейтронов в толщу массивных объектов, чувствительность к распределению воды или других водородосодержащих соединений [14, 15] внутри цементных материалов, заметный радиографический контраст между компонентами, содержащими легкие или тяжелые элементы. Так, изучена внутренняя структура нескольких перспективных цементных материалов для хранения алюминиевых радиоактивных отходов методом нейтронной томографии [9]. На основе полученных нейтронных данных с помощью современных математических алгоритмов анализа были рассчитаны пространственные распределения пор и трещин внутри исследуемых образцов цемента. Результаты этой работы послужили основой для рекомендаций по оптимизации процесса производства конкретных цементных матриц, которые могут быть использованы в консервации радиоактивных металлических отходов.

Однако следует отметить, что для разработки моделей структурной эволюции [1, 3] и получения временных характеристических параметров застывания цементных материалов требуется проведение радиографических экспериментов по исследованию кинетики процессов затвердевания цементных паст [16]. Результаты этих исследований могут иметь большое значение для оптимизации химического синтеза специальных марок цемента. В представленной работе с помощью метода нейтронной радиографии исследуется кинетика застывания цементной пасты на основе портландского цемента с различными органическими добавками в присутствии металлического алюминия.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта для исследования кинетики процессов затвердевания цементных материалов для хранения металлического алюминия была выбрана цементная матрица CEM V-A, детальный состав которой приводится в предыдущих работах [8, 9]. Для экспериментов по нейтронной радиографии было выбрано несколько цементных материалов с добавлением дополнительных химических добавок [5, 6]. Состав полученных цементных паст представлен в таблице. Образцы цементных паст Cement_1 и Cement_2 различаются содержанием воды, добавляемой к цементному порошку. Большее количество воды нарушает оптимальное соотношение компонентов цементной пасты, что в принципе может приводить к критическим изменениям в кинетических процессах застывания.

Дополнительные компоненты цементных паст, процессы застывания которых исследовались в эксперименте

Образец	Состав цементной пасты
Cement_1	CEMV + 2,0H ₂ O
Cement_2	CEMV + 1,1H ₂ O
Cement_3	CEMV + 1,1H ₂ O + Al + Al ₂ (SO ₄) ₃ + C ₆ H ₈ O ₇ + PANTARHOL
Cement_4	CEMV + 1,1H ₂ O + Al + Al ₂ (SO ₄) ₃ + C ₆ H ₈ O ₇ + PANTARHOL + LiNO ₃

Химические компоненты цементных паст тщательно перемешивались и помещались в одинаковые цилиндрические алюминиевые контейнеры.

Нейтронные радиографические изображения контейнеров с цементной пастой получались на специализированной экспериментальной станции [17, 18] — на 14-м канале импульсного высокопоточного реактора ИБР-2. Полученные нейтронные изображения представляют собой массив данных, характеризующих степень или коэффициент ослабления нейтронного пучка в определенной точке исследуемого образца [14]. В нейтронном радиографическом эксперименте размер одного пикселя равен 54 × 54 мкм, а конвертация нейтронов в видимый свет, регистрируемый CCD-видеокамерой, происходит с помощью пластины сцинтиллятора ⁶LiF/ZnS толщиной 0,1 мм производства фирмы RC Tritec Ltd (Швейцария). Высокий поток нейтронов на исследуемом образце определяет короткое время экспозиции — 10 с при регистрации одного нейтронного изображения. Общее количество нейтронных радиографических изображений, полученных в эксперименте с интервалом съемки 5 мин, составило 72, а полное время одного нейтронного эксперимента по исследованию кинетики затвердевания цементной пасты — 4,5 ч с момента добавления воды к цементному порошку. Коррекция на фоновые шумы детекторной системы и нормализация на падающий нейтронный пучок, а также визуализация и анализ получаемых нейтронных радиографических данных осуществлялись с помощью программного пакета ImageJ [19].

2. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Примеры характерных нейтронных радиографических изображений цементной пасты в алюминиевом контейнере для различных временных периодов с момента начала эксперимента представлены на рис. 1. Контур алюминиевого контейнера прозрачен

для нейтронного излучения, в то время как цементная паста, содержащая большое количество воды, сильно ослабляет нейтронный пучок [20].

В 1-й ч эксперимента для цементной пасты Cement_1 с избыточным содержанием воды не наблюдается каких-либо изменений. Однако в период с 1 до 3,5 ч с момента добавления воды к цементному порошку отчетливо наблюдаются сильные изменения в исследуемой цементной пасте в процессе ее затвердевания (рис. 1, а). Это характеризуется сильным бурлением пасты, преимущественно на участках контакта цементной массы и стенок алюминиевого контейнера. С течением времени бурление цементной пасты распространяется уже на весь объем исследуемого материала. Кроме этого наблюдается образование полости между дном алюминиевого контейнера и цементной пастой в процессе ее затвердевания. В течение 3-го ч эксперимента обнаружен рост объема этой полости, а к началу 4-го ч эксперимента объем полости перестает увеличиваться. По данным по нейтронной радиографии можно достаточно точно определить объем образованной полости: после 4 ч эксперимента высота полости достигла значения 1,21(3) мм, что соответствует объему 94,98(9) мм³. К этому же времени наблюдается прекращение процессов бурления и формирование трещин и полостей в уже застывшей цементной массе (рис. 1, а).

Процессы бурления цементной пасты при застывании могут быть связаны с выходом паров воды и/или водорода [4, 7] вследствие реакций гидратации, гидролиза при контакте цементной пасты с алюминиевым контейнером, а также обменного взаимодействия, протекающего при затворении цемента водой в жидкой фазе или на поверхности твердых частиц цемента [21]. Такие химические реакции могут сопровождаться эффектом контракции [4, 21], характеризующейся уменьшением абсолютного объема системы «цемент + вода» по сравнению с объемами исходных компонентов. С этим эффектом может быть связано образование полости в нижней части контейнера (рис. 1, а). Для подтверждения предположения о выходе водорода или водных паров из цементной пасты были проведены расчеты коэффициента ослабления нейтронного пучка Σ_{cem} [20] для различных времен застывания пасты. Временная зависимость этого коэффициента для цементной пасты Cement_1 представлена на рис. 2, а. На полученной зависимости отчетливо видны три характерных временных периода. Первый временной интервал (от 0 до 1,2 ч) характеризуется практически постоянным коэффициентом ослабления нейтронного пучка и, вероятно, связан с процессами взаимодействия нейтронов с цементной пастой и с незначительными эффектами от испарения воды. Также, возможно, в этот период происходит медленно протекающая реакция гашения извести [22], но концентрации образованного гидроксида кальция недостаточно для продолжения химических реакций с другими компонентами цементной пасты. Во втором временном интервале (1,2–3,8 ч) наблюдается заметное уменьшение коэффициента ослабления нейтронного пучка в цементной пасте (см. рис. 2, а). Этот временной интервал соответствует началу выделения избыточного водорода и водяных паров в процессе диссоциации карбонатов из всего объема цементной пасты [21]. После 4 ч эксперимента коэффициент ослабления нейтронного пучка практически не меняется, что может соответствовать прекращению или значительному уменьшению интенсивности химических реакций с участием воды и гидратов в исследуемом цементном материале. В этот период продолжается гидратация и химическое связывание воды, понижается пластичность цементной пасты, наблюдается ее заметное загустевание, наступает схватывание и затвердевание,

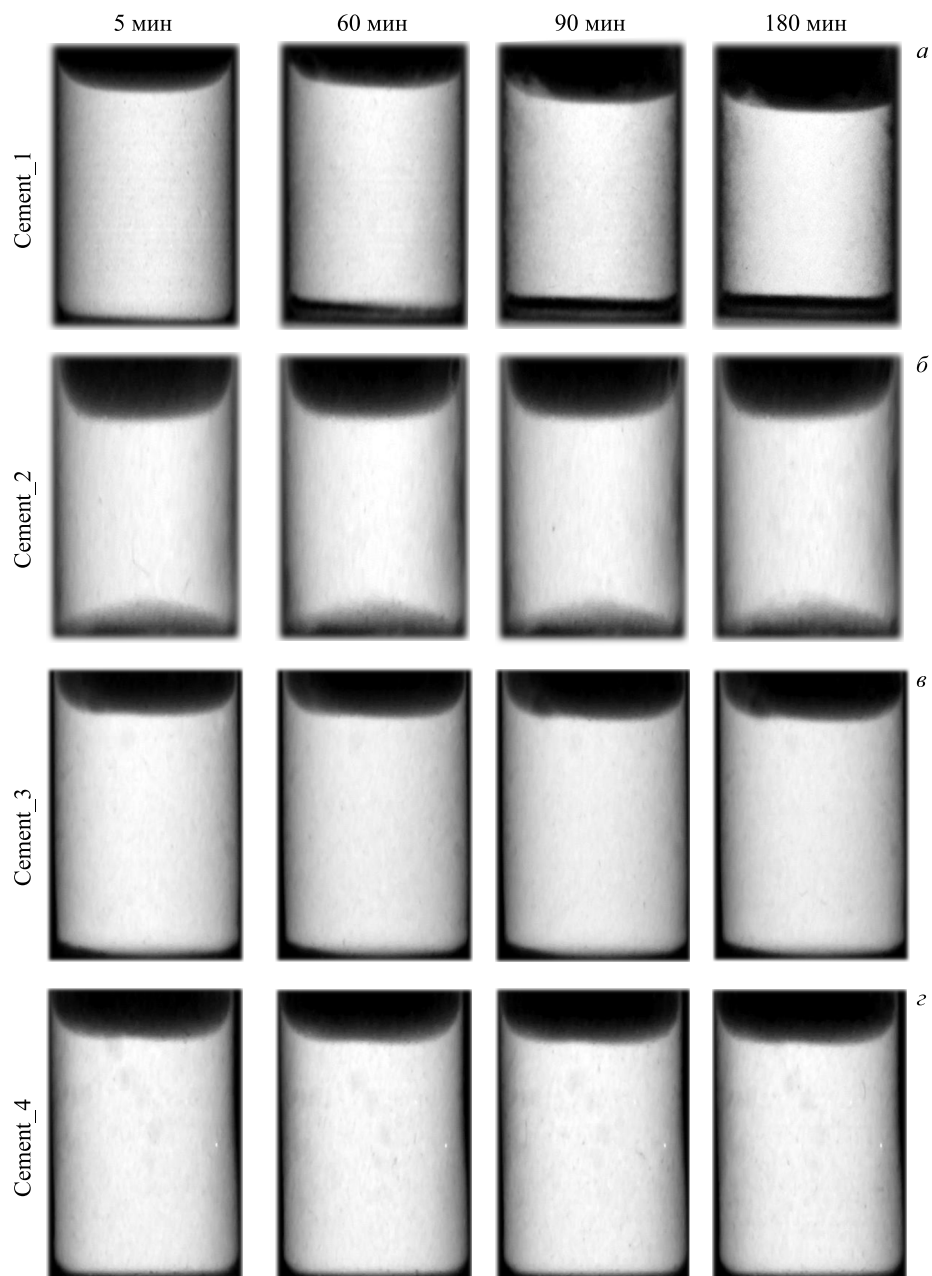


Рис. 1. Нейтронные рентгенографические изображения исследуемых цементных паст, полученные в различные моменты времени в процессе ее затвердевания. Светлые области на нейтронных изображениях соответствуют более высокой степени поглощения нейтронов внутри цементной пасты. Стенки алюминиевого контейнера прозрачны для нейтронов по сравнению с цементной пастой

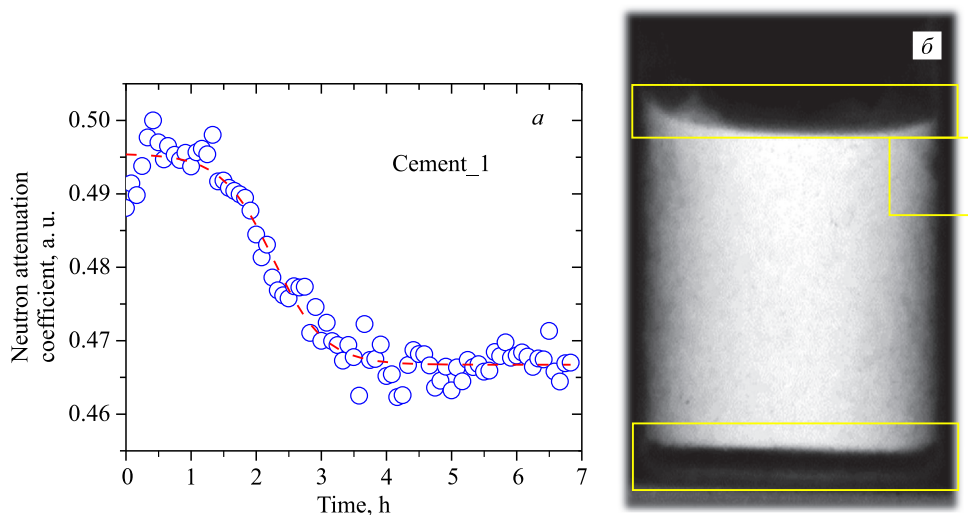


Рис. 2. а) Зависимость коэффициента ослабления нейтронного пучка от времени затвердевания для цементной пасты Cement_1. Штриховая линия — интерполяция экспериментальных данных функцией Больцмана [26]. б) Радиографическое изображение застывшей цементной пасты с отмеченными индуцированными процессом застывания неоднородностями: шероховатостью поверхности, трещиной между стенкой алюминиевого контейнера и цементным материалом и полостью внизу контейнера

после чего цемент начинает набирать прочность (рис. 2, б). Однако химические реакции в затвердевшем цементе могут продолжаться до нескольких лет [23].

Характер изменения коэффициента ослабления нейтронного пучка в первом приближении может указывать на применимость формализма кинетики фазовых переходов [24, 25], где выделяются определенные этапы: формирование новой фазы соединения в исходной фазе — процесс нуклеации, рост объема новой фазы и соответствующее исчезновение исходного компонента. В этом случае кинетика застывания цемента может быть описана временной экспоненциальной функцией [24]:

$$X(t) = 1 - \exp(-kt)^n, \quad (1)$$

где X — объемная доля новой фазы; t — время; $k \approx 1/\tau$ — функция, отражающая зависимость скорости протекания фазового перехода от температуры, давления, размера зерна или внутренних напряжений; τ — время жизни смешанного фазового состояния; n — параметр, характеризующий процессы фазового перехода: скорость и вероятность нуклеации новой фазы, скорость роста и т. п. По полученным нейтронным радиографическим данным можно оценить «время жизни» τ [24] для фазы затвердевания цементной пасты: $\tau \approx 132$ мин. Следует отметить, что эти расчеты несут исключительно оценочный характер, так как химические процессы, протекающие в цементной пасте при затвердевании, имеют более сложную природу.

Добавление органических компонентов к цементной пасте приводит к подавлению процессов газовой выделению и связывания водородосодержащих компонентов [2]. На рис. 1, б–г представлены нейтронные радиографические изображения контейнеров

с цементными пастами Cement_2, Cement_3 и Cement_4. В течение 4 ч эксперимента выделение газа со слабым бурлением наблюдалось только для образца Cement_2 без дополнительных добавок. Для цементных паст с добавками каких-либо изменений в нейтронных радиографических изображениях с течением времени не обнаружено. В радиографическом эксперименте были получены коэффициенты ослабления нейтронного пучка Σ_0 для исследуемых цементных паст в момент начала эксперимента. Они составили 0,53(2), 0,64(3) и 0,68(4) для образцов Cement_2, Cement_3 и Cement_4 соответственно. Временные зависимости относительного коэффициента ослабления Σ/Σ_0 , где Σ_0 — соответствующее исходное значение, представлены на рис. 3. Видно, что характерного для образца Cement_1 промежуточного участка интенсивного выделения водорода и/или водных паров (см. рис. 2, а) для образцов Cement_2, Cement_3 и Cement_4 не наблюдается. Однако в первые 20 мин эксперимента происходит резкое уменьшение коэффициента нейтронного поглощения, что может быть связано с простым испарением воды с поверхности цементной пасты или через поры материала [21, 22]. При продолжении эксперимента заметных изменений во временных зависимостях коэффициента ослабления нейтронного пучка для этих трех цементных материалов практически не наблюдается.

Следует отметить, что для соединения Cement_2 без дополнительных добавок процесс дегидратации происходит несколько быстрее: в первые 30 мин изменение коэффициента ослабления нейтронного пучка со временем составляет $d\Sigma/dt = 1,3(2) \text{ ч}^{-1}$. В то же время скорость изменения коэффициентов нейтронного пропускания для цементных паст Cement_3 и Cement_4 составила $d\Sigma/dt = 0,9(2) \text{ ч}^{-1}$. Это может косвенно указывать на химическое связывание [22] водородосодержащих компонентов внутри цементных паст Cement_3 и Cement_4, что и снижает вероятность образования трещин и полостей внутри застывшего цемента [8, 9]. После 3,5 ч эксперимента большими коэффициентами ослабления нейтронного пучка характеризуются цементные пасты Cement_3 и Cement_4: 0,61(2) и 0,65(2) соответственно. Это тоже

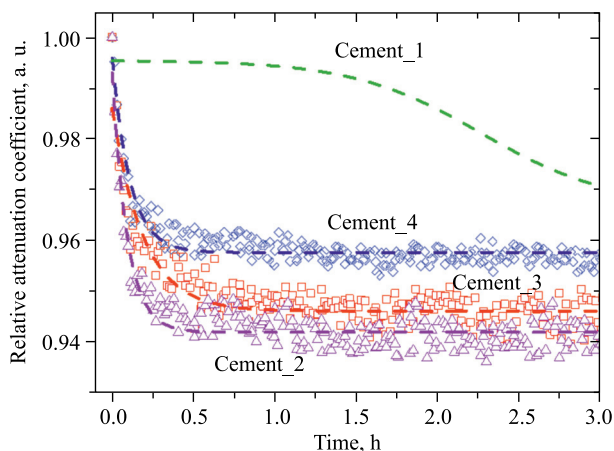


Рис. 3. Зависимость относительного коэффициента ослабления нейтронного пучка от времени затвердевания цементного материала Cement_2, Cement_3, Cement_4. Штриховые линии — интерполяция экспериментальных данных функцией Больцмана [26]

косвенно указывает на связывание водородосодержащих компонентов внутри цементной пасты. Поэтому цементные материалы Cement_3 и Cement_4 с дополнительными органическими добавками, которые химически подавляют процессы бурного выделения водородосодержащих компонентов при застывании цементных паст при контакте с алюминием или его соединениями, можно рассматривать как потенциальные кандидаты для постройки хранилищ радиоактивных отходов [2, 3].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом нейтронной радиографии исследованы процессы, протекающие в цементных пастах при их затвердевании в присутствии алюминия. Высокая реактивность алюминия вызывает бурное выделение водородосодержащих компонентов из всего объема цементной пасты. В результате этого процесса в застывшем цементе формируются внутренние полости и трещины. Добавление органических компонентов в цементную пасту приводит к замедлению и подавлению вышеупомянутых процессов, что открывает широкие возможности для использования таких типов цементных образцов в качестве строительных материалов для постройки хранилищ или захоронений радиоактивных отходов, содержащих металлический алюминий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Amano Y., Bruno G., Bychkov A., Cody E.* Radioactive Waste: Meeting the Challenge // Science and Technology for Safe and Sustainable Solutions. 2014. V. 41. P. 45.
2. *Dragolici F., Bucataru-Nicu M., Lungu L., Turcanu C.N., Rotarescu Gh.* Durability of Cemented Waste in Repository and under Simulated Conditions. IAEA-TECDOC-1397. 2004. V. 21. P. 137.
3. *Helliwell J.R.* Radioactive Waste Limits in Cement to Avoid Leaching Out // J. Appl. Cryst. 2014. V. 47. P. 4–5.
4. *Onuchukwu A.I.* Corrosion Inhibition of Aluminium in Alkaline Medium. I. Influence of Hard Bases // Mater. Chem. Phys. 1988. V. 20. P. 323.
5. *Nicu M., Ionascu L., Turcanu C., Dragolici F.* Use of Lithium Nitrate as a Potentially Corrosion Inhibitor for Radioactive Aluminium in Cementing Systems // Rom. J. Phys. 2015. V. 60. P. 1193–1202.
6. *Nicu M., Ionascu L., Turcanu C., Dragolici F., Rotarescu Gh.* Study of the Conditioning Matrices for Aluminium Radioactive Wastes // Rom. J. Phys. 2014. V. 59. P. 360–368.
7. *Matsuo T., Nishi T., Matsuda M.* Prevention of Hydrogen Gas Generation from Cement Solidified Aluminum Wastes // Trans. Am. Nucl. Soc. 1995. V. 72. P. 76.
8. *Ionascu L., Nicu M., Turcanu C., Dragolici F., Rotarescu Gh.* Chemical Composition of Radioactive Waste and the Mechanical Performance of Cemented Matrix // Rom. Rep. Phys. 2013. V. 65. P. 1512–1518.
9. *Kichanov S.E., Nazarov K.M., Kozlenko D.P., Balasoiiu M., Nicu M., Ionascu L., Dragolici A.C., Dragolici F., Savenko B.N.* The Neutron Tomography Studies of the Cement Materials Used for Radioactive Waste Storages // Rom. J. Phys. 2019. V. 64, No. 803. P. 12.
10. *Yan-Shuai Wang, Jian-Guo Dai.* X-Ray Computed Tomography for Pore-Related Characterization and Simulation of Cement Mortar Matrix // NDT&E Int. 2017. V. 86. P. 28–35.

11. *Justnes H., Bryhn-Ingebrigtsen K., Rosvold G.O.* Neutron Radiography: An Excellent Method of Measuring Water Penetration and Moisture Distribution in Cementitious Materials // *Adv. Cem. Res.* 1994. V. 6, No. 22. P. 67–72.
12. *Zhang P., Wittmann F.H., Lura P., Muller H.S., Han S., Zhao T.* Application of Neutron Imaging to Investigate Fundamental Aspects of Durability of Cement Based Materials: A Review // *Cement Concrete Res.* 2018. V. 108. P. 152–166.
13. *Angst U.M., Hooton R.D., Marchand J., Page C.L., Flatt R.J., Elsener B., Gehlen C., Gulikers J.* Challenges and Opportunities in Corrosion of Steel in Concrete // *Mater. Struct.* 2012. V. 63. P. 1047–1051.
14. *Anderson I.S., McGreevy R.L., Bilheux H.Z.* Neutron Imaging and Applications: A Reference for the Imaging Community. New York: Springer, 2009. P. 241.
15. *Lehmann E.H., Kaestner A., Gruenzweig C., Mannes D., Vontobel P., Peetermans S.* The Effect of Water Repellent Surface Impregnation Durability of Cement-Based Materials // *Intern. J. Mater. Res.* 2014. V. 105. P. 664–670.
16. *Hall C.* Water Sorptivity of Mortars and Concretes: A Review // *Mag. Concrete Res.* 1989. V. 41, No. 147. P. 51–61.
17. *Kozlenko D.P., Kichanov S.E., Lukin E.V., Rutkauskas A.V., Bokuchava G.D., Savenko B.N., Pakhnevich A.V., Rozanov A. Yu.* Neutron Radiography Facility at IBR-2 High Flux Pulsed Reactor: First Results // *Phys. Procedia.* 2015. V. 69. P. 87–91.
18. *Kozlenko D.P., Kichanov S.E., Lukin E.V., Rutkauskas A.V., Belushkin A.V., Bokuchava G.D., Savenko B.N.* Neutron Radiography and Tomography Facility at IBR-2 Reactor // *Phys. Part. Nucl. Lett.* 2016. V. 13. P. 346–351.
19. *Schneider C.A., Rasband W.S., Eliceiri K.W.* NIH Image to ImageJ: 25 Years of Image Analysis // *Nat. Meth.* 2012. V. 9. P. 671–675.
20. *Searf V.F.* Neutron Scattering Lengths and Cross Sections // *Neutron News.* 1992. V. 3. P. 29–37.
21. *Berliner R., Popovici M., Herwig K.W., Berliner M., Jennings H.M., Thomas J.J.* Quasielastic Neutron Scattering Study of the Effect of Water-to-Cement Ratio on the Hydration Kinetics of Tricalcium Silicate // *Cement Concrete Res.* 1998. V. 28, No. 2. P. 231–243.
22. *Кондо Р., Кондо Ш.* Кинетика и механизм гидратации цемента // Пятый междунар. конгресс по химии цемента. М.: Стройиздат, 1973. С. 185–204.
23. *Lychagina T.A., Nikolayev D.I., Balasoiu M., Nicu M., Ionascu L., Dragolici A.C., Dragolici F.* Aging Studies of Low pH Cement-Based Materials Used for Aluminum Radioactive Waste Conditioning // *Rom. J. Phys.* 2019. V. 64, No. 802. P. 12.
24. *Avrami M.* Kinetics of Phase Change. III. Granulation, Phase Change, and Microstructure // *J. Chem. Phys.* 1941. V. 9, No. 2. P. 177–184.
25. *Landau L.D., Lifshitz E.M.* Statistical Physics. Course of Theoretical Physics. Oxford, 1980. P. 28.
26. *Gold L.* Statistical Theory of Phase Change // *J. Chem. Phys.* 1957. V. 29. P. 51.