

УДК 621.039-78:539.12.043

**В. Н. Васильченко<sup>1</sup>, Я. А. Жигалов<sup>1</sup>, А. В. Носовский<sup>2</sup>, Г. А. Сандул<sup>1</sup>**<sup>1</sup> ГП «Государственный научно-инженерный центр систем контроля и аварийного реагирования» (ГП «ГНИЦ СКАР») Минэнергоугля Украины, г. Киев<sup>2</sup> ГП «Государственный научно-технический центр по ядерной и радиационной безопасности» (ГП «ГНТЦ ЯРБ»), г. Киев**НЕКОТОРЫЕ СЦЕНАРИИ ДЕГРАДАЦИИ БЕТОННЫХ КОНСТРУКЦИЙ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В КАЧЕСТВЕ ЗАЩИТНЫХ БАРЬЕРОВ В ЯДЕРНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ**

Рассмотрена кинетика физико-химических процессов разрушения материала железобетонных контейнеров, используемых в качестве защитных барьеров в ядерной энергетике. Проведен обобщающий анализ характеристик материалов конструктивных бетонов, применяемых, в частности, для производства контейнеров РАО. Рассмотрены некоторые химические реакции и механизмы, влияющие на прочностные свойства материала контейнера. Изучена кинетика протекания процессов деградации бетона контейнеров РАО и выполнен анализ динамики концентрации локальных центров разрушения в бетоне под влиянием рассматриваемых физико-химических процессов во время эксплуатации.

**Ключевые слова:** контейнер, бетонные конструкции, защитный барьер, радиоактивные отходы, ядерная энергетика.

В публикациях [1, 2], на макроуровне, рассмотрена кинетика поведения системы “контейнер + радиоактивные материалы”, где в качестве защитного барьера (ЗБ) выступал контейнер, а радиоактивных материалов — радиоактивные отходы (РАО).

Контейнер был выбран для рассмотрения как наиболее распространенный в ядерной энергетике ЗБ [3] и простой<sup>1</sup> с точки зрения его математического описания. Речь идет о классе контейнеров для захоронения долгосуществующих среднеживущих РАО [4].

Цель данной серии статей — привести сжатую информацию, которая может быть полезна разработчикам контейнеров и эксплуатирующей организации, относительно природы процессов, протекающих в системе “контейнер + РАО” в процессе ее эксплуатации.

Решение проблемы создания контейнера, удовлетворяющего определенным заданным требованиям, которые бы позволили обеспечить выполнение его защитных функций в реально существующей окружающей среде (ОС), следует рассматривать как реализацию некоторой программы, включающей в себя, в свою очередь, решение задач разного класса и характера, в том числе:

- задачи в области материаловедения:

- а) оптимизация состава и свойств бетона (цементы, наполнители, добавки и т. д.) для производства контейнеров с учетом реальных условий их эксплуатации;

- б) оптимизация свойств металлической арматуры;

- в) взаимодействие бетона с металлической арматурой и др.;

- задачи в области радиационной физики и/или радиационной химии, например действие  $\gamma$ -излучения на материалы, потенциально используемые для производства бетонных и/или железобетонных контейнеров;

- изучение механизмов разрушения различных композиционных систем (композиты, потенциально используемые для производства контейнеров);

- влияние на данные контейнеры различных факторов ОС, таких как:

- а) перепады температуры;

- б) влажность;

- в) механические нагрузки (давление при складировании контейнеров по принципу штабельной упаковки) и др.;

- организационные задачи:

- а) составление эксплуатационной документации (инструкции, регламенты и др.);

- б) создание “информационной оболочки”, назначение которой — постоянно предоставлять достоверную необходимую и достаточную информацию, в общем случае, о состоянии ЗБ, об условиях их эксплуатации, о существовании различных проблем и принятии решений по их упреждению или устранению;

- в) составление документации в информационной области (мониторинг, обработка данных и пр.);

- г) создание определенных организационных структур в области мониторинга, проведения ремонтных работ (если это возможно в принципе), для выполнения надзорных функций и др.;

- осуществление надзорных функций за выполнением соответствующих норм, правил и стандартов в области ядерной и радиационной безопасности;

<sup>1</sup> Простой по сравнению, например, с корпусом реактора, какой-либо намывной дамбой или другими ЗБ.

- постоянное проведение анализа безопасности на всех этапах жизненного цикла ЗБ<sup>1</sup> (научное сопровождение его функционирования и т. д.);
- изучение вопросов, связанных с экономическим аспектом создания и функционирования ЗБ;
- изучение вопросов обеспечения физической защиты ЗБ и др.

Совершенно очевидно, что, приняв концепцию дальнейшего развития ядерной энергетике, необходимо развивать и соответствующие специализированные научно-технические направления, “вращающиеся” вокруг единого стержня — безопасности. В этой связи необходимо создавать специализированное научное направление, которое бы интегрировало знания в области создания и функционирования ЗБ, разрабатывая соответствующие системы алгоритмов действия на основе рациональной мультипликации знаний и деятельности. Эта идеология не нова и, в соответствии с общей теорией управления, ее следует рассматривать как одно из требований организации процессно-ориентированной деятельности любых предприятий как организованных систем.

Решая весь комплекс проблем при создании и функционировании ЗБ, необходимо дифференцировать стратегические проблемы и цели на их тактические составляющие и, далее, на отдельные задачи. При этом, изучая каждый вопрос, нужно формулировать и соблюдать принцип “целевого назначения”: каждое действие должно иметь четко сформулированное, желательно однозначно, свое целевое назначение.

Когда речь идет о создании ЗБ, следует обратить внимание на существование двух составляющих этого процесса: создание непосредственно самого ЗБ (проектирование, строительство и/или изготовление), а также обеспечение условий его функционирования (обслуживание — ремонт, если это принципиально возможно; защита от разрушения и т. д.). При этом наиболее актуальны те научные исследования, которые направлены на выявление проблем на всех уровнях создания ЗБ. Далее выявленные проблемы необходимо расставить по приоритету, а потом уже решать их.

Для реализации рассмотренной программы необходимо начинать с анализа материала контейнера и кинетики процессов, которые в нем происходят. Обсуждению некоторых вопросов из этого ряда и посвящена настоящая статья.

**Аналитическая записка.** Прежде всего, согласно нашей модели, контейнер представляет собой некоторый железобетонный объект, что может

объединять его с другими ЗБ, представляющими собой железобетонные конструкции или их элементы. Поэтому проводимый нами анализ в области материаловедения бетонов является некоторой основой для обобщения.

Поскольку методология исследования носит теоретико-аналитический характер, кратко рассмотрим некоторые из приведенных выше задач с точки зрения подготовки их к решению: формулировка задачи, методы решения, граничные условия и др. В этой связи часть материала представлена в виде аналитического авторизованного обзора в форме аналитической записки.

Прежде чем перейти к прочностным характеристикам и долговечности конкретной системы “бетон + железная арматура”, кратко рассмотрим такой композитный материал, как бетон, и влияние его химико-минералогического состава на прочностные характеристики соответствующих изделий.

Приведем несколько общих замечаний, которые справедливы практически для всех марок бетонов [5—10].

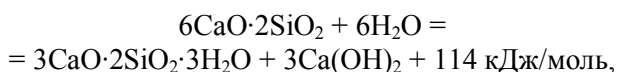
В производстве бетонов основное внимание уделяется вяжущим материалам (неорганическим и органическим). В большинстве случаев используют порошкообразные неорганические вяжущие материалы, которые смешиваясь с водой или другой жидкостью, например с растворами солей, щелочей или кислот, образуют пластическое тесто, преобразующееся в дальнейшем в камнеподобное тело.

Характерной особенностью бетонов является то, что процесс отвердевания раствора начинается с уплотнения и увеличения “густоты” (плотности) образующегося пластического теста с последующим превращением его в камнеподобное тело, которое со временем набирает твердость в результате протекания в нем физико-химических процессов. Природа этих процессов сложна и неоднозначна. Однако считается, что механизм образования конечного продукта — камнеподобного тела — связан с процессами структурообразования.

Несмотря на огромное количество работ, посвященных этой теме, общепринятой теории, которая бы устанавливала связь между минералогическим составом, видом продуктов гидратации и вяжущими свойствами, пока не существует. Известно лишь, что состав и последовательность кристаллизации гидратных фаз определяются наибольшей термодинамической вероятностью их образования, которая зависит как от технологических факторов (температура, давление, скорость перемешивания и т. д.), так и состава вяжущей системы. При этом заметим, что количественные данные относительно одних и тех же процессов, приведенные различными авторами, значительно отличаются друг от друга.

<sup>1</sup> Разумеется, это требование относится не к конкретному эксплуатирующему персоналу, а к организации, эксплуатирующей данный ЗБ.

Таким образом, твердость и специальные (планируемые заранее) свойства затвердевшего бетона (камнеподобное состояние) в общем случае связаны с его структурой, которая в заданных технологических условиях изготовления является производной от состава и продуктов гидратации. Например, реакция гидратации трикальцийсиликата представлена в следующем виде:



где соединение  $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  определяет прочностные и другие характеристики отвержденного цемента, а  $3\text{Ca}(\text{OH})_2$  — не что иное, как известь (гидроксид кальция), которая при достижении насыщения начинает кристаллизоваться. Подобным образом происходит гидратация и других компонентов цемента.

Необходимо отметить, что гидратация является экзотермической реакцией, а тепловыделение может существенно ухудшить прочностные и другие характеристики цемента.

На физико-механические свойства цемента влияет и сам процесс его производства: например, размер зерен отдельных минералов, входящих в состав цемента, существенно зависит от времени охлаждения клинкера. Мелкая структура кристаллитов, которая образуется при быстром охлаждении клинкера, способствует улучшению физико-механических свойств конечного изделия, полученного из данного цемента.

Наиболее важно, что долговечность затвердевшего бетона определяется степенью его “нерастворимости” и термодинамической стабильностью соединений, которые входят в состав продуктов затвердевания.

В настоящее время в практике строительства среди неорганических вяжущих материалов наибольшее распространение получили такие, которые затвердевают по гидратационному механизму (изменение состава вяжущего вещества — от безводного до гидратного). К типичным представителям таких вяжущих материалов относятся портландцементы (ПЦ), которые производятся совместным измельчением клинкера с гипсом или другими добавками (гипс вводят в ПЦ для увеличения прочности изделий). Именно ПЦ и применяют при создании контейнеров.

ПЦ был запатентован в 1824 г. и назван так за сходство с портландским известняком, который разрабатывали близ портового города Портланд на юге Англии.

Сырьем для современного ПЦ клинкера служат карбонатные породы: известняки, мел, известняковые туфы и др. (около 75 %) в смеси с алюмосиликатными веществами: глинами, глинистыми сланцами, мергелями и др. (около 25 %).

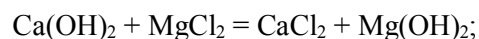
По химическому составу клинкер ПЦ состоит из четырех основных оксидов:  $\text{CaO}$  — 63...67 %,  $\text{SiO}_2$  — 20...24 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 4...9 %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 2...4 %. Кроме того, в клинкере, в зависимости от сырья, могут присутствовать соединения  $\text{MgO}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  и др.

В процессе выжигания смеси сырья (1450 °С) до спекания и образования клинкера образуются четыре основных минерала (точнее, минерализованные твердые растворы):  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  — алит;  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  — белит;  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  — трикальциевый алюминат;  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  — четырехкальциевый алюмоферрит. Эти соединения в реакциях гидратации взаимодействуют с водой по-разному:

- алит быстро реагирует с водой и играет главную роль в “синтезе” твердости конечного продукта, особенно на ранней стадии затвердевания;
- белит медленно реагирует с водой и влияет на твердость бетона только на поздних стадиях затвердевания (даже после одного года);
- трикальциевый алюминат быстро поддается гидратации и затвердению с образованием камнеподобного тела малой твердости; наличие данного соединения может стать причиной сульфатной коррозии бетона;
- четырехкальциевый алюмоферрит мало изучен, и однозначно определить его влияние на физико-механические свойства бетона пока невозможно.

На прочностные характеристики бетона влияют и другие химические соединения, в частности:

- оксид магния (при содержании его в клинкере более 5 %). Поддается медленной гидратации с образованием гидратной формы  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , что приводит к увеличению объема в локальной области и служит причиной растрескивания бетона; кроме того, растворы солей магния при содержании ионов магния  $\text{Mg}^{2+}$  более чем 500 мг/л являются чрезвычайно агрессивными средами и, вступая в реакцию взаимодействия с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , образуют растворимую соль кальция и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  в виде крохкой массы:



- оксид кальция  $\text{CaO}$  (при содержании его в клинкере в свободном состоянии в количестве более 1 %). Дает аналогичный результат по тем же причинам, однако при условии его полного “связывания” в силикатные соединения (алит) обуславливает быстрое затвердевание и высокую прочность бетона;
- оксид кремния  $\text{SiO}_2$ . Связывает  $\text{CaO}$  в силикаты (белит), способствующие замедлению затвердевания бетона, но увеличивающие его прочность в более поздние сроки затвердевания и отличающиеся влаго- и коррозионной стойкостью;
- оксид железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Улучшает спекание клинкера и увеличивает прочностные свойства бетона;

- оксиды  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$ . Негативно влияют на процессы гидратации цемента; кроме того, щелочи способны взаимодействовать с активным кремнеземом (ионное взаимодействие) и вызывать разрушение бетона;

- оксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Увеличивает скорость затвердевания бетона, однако негативно влияет на его морозостойкость.

Таким образом, физико-химический состав бетона уже сам по себе “провоцирует конфликт”, результатом которого является образование большого количества локальных скрытых и явных центров разрушения по всему объему бетонного изделия. Эти центры из-за протекания физических и/или химических процессов, в конечном счете, и приводят к макроразрушениям.

Из приведенных соотношений “химическое соединение — свойства бетона” можно сделать вывод, что, исследуя какое-либо одно свойство бетона, мы всегда сталкиваемся с конфликтом по отношению к данному свойству со стороны присутствующих соединений. Это, в свою очередь, означает, что при работе с бетоном нельзя ориентироваться только на одно из его свойств: необходим осознанный компромисс (оптимизация) с акцентом на заданное целевое назначение изделия.

**Кинетика процессов генерации центров потенциального разрушения бетонного изделия.** При рассмотрении системы “контейнер + РАО” все рассмотренные выше процессы, “работающие” на разрушение бетонного камня, согласно классификации процессов, представленных в [2], можно отнести к системе физико-химических процессов, “параллельных” процессам, протекающим с участием  $\gamma$ -излучения. Механизмы их взаимного влияния практически не изучены, но можно предположить, что дополнительное  $\gamma$ -излучение при существующей технологии производства бетонов не будет способствовать их упрочнению. Вопрос о направленном изменении (модификации) свойств бетонов за счет  $\gamma$ -излучения в настоящей статье не освещается.

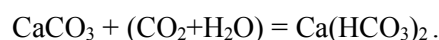
В [2] рассматривалась система “железобетонный контейнер + РАО”, где первичными скрытыми центрами разрушения  $N_0$  были лишь места сварки стальной арматуры, помещенной в бетонную среду контейнера. Далее предполагалось, что со временем эти центры со скоростью  $\alpha'$  переходят во вторичные центры разрушения  $N'(t)$ , обусловленные физико-химическими процессами, происходящими при взаимодействии различных сред. Также предполагалось, что именно на вторичные центры  $N'(t)$  и действует  $\gamma$ -излучение радионуклидов РАО. На начальной стадии исследования такая упрощенная модель, когда количество  $N_0$  весьма ограничено, имеет право на жизнь, тем более что рассматриваемые процессы в том или ином виде обязательно будут происходить. Однако, как следует

из приведенного анализа влияния физико-химических процессов на прочностные характеристики бетонов, скрытых и явных центров разрушения бетонных изделий существенно больше, чем в рассматриваемой ранее модели [2].

Не вдаваясь в детали взаимодействия металлических конструкций с бетонами, следует отметить, что наличие металла в бетоне (металлический скрап, различные конструкции и др.) лишь увеличивает число первичных скрытых центров разрушения железобетонного изделия, например за счет разницы в коэффициентах теплового расширения металла и бетона. Кроме того, необходимо учитывать, что бетон, находящийся внутри металлической арматуры (например, стенки контейнера), занимая довольно большой объем, наиболее подвержен локальному разрушению. Бетонное изделие (традиционный вариант) при наличии в нем арматуры разрушается как с поверхности, так и изнутри. Несмотря на это, наличие жесткой металлической конструкции в железобетонном изделии, в данном случае — контейнере, делает его более устойчивым по отношению к различным механическим колебаниям, нагрузкам на сжатие<sup>1</sup>, нагрузкам на прогиб и др.

К сожалению, природа первичных скрытых центров разрушения бетонных и железобетонных изделий и сооружений, а также кинетика их дальнейшего развития (превращение одних центров в другие) почти не известны. Лишь в некоторых случаях, когда установлены физические и/или химические процессы последовательных превращений одних центров в другие, можно, применив рассмотренный в [2] подход к изучению кинетики различных процессов, изучить всю цепочку процессов в бетоне, которые приводят к разрушению конечного изделия.

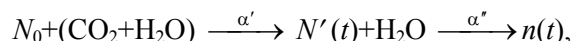
Как известно, процесс выщелачивания — растворение и вымывание компонентов бетона водами малой жесткости такой его составной части, как  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , что в конечном итоге приводит к увеличению пористости бетона и снижению прочности конечного изделия, — подавляется образованием на поверхности бетонного изделия малорастворимого соединения  $\text{CaCO}_3$ . Однако при этом, под влиянием воды, содержащей свободный диоксид углерода<sup>2</sup>, образуется водорастворимый гидрокарбонат кальция, который приводит к поверхностному разрушению бетонного изделия с образованием реальных центров разрушения  $n(t)$ :



<sup>1</sup> Важно при складировании контейнеров по принципу штабельной упаковки.

<sup>2</sup> Загазованность, выбросы промышленных предприятий, дождь, влага.

Это типичный последовательный процесс, где  $N_0 \equiv \text{CaCO}_3$ , а  $N' \equiv \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , который схематически можно представить в следующем виде:



где  $\alpha'$  и  $\alpha''$  — скорости образования соответствующих центров разрушения;  $t$  — время изучения (наблюдения) процесса (реальный масштаб времени).

В данном случае, как и в [2], записываем соответствующие кинетические уравнения, решения которых относительно соответствующих центров имеют следующий вид:

$$N(t) = N_0 \cdot e^{-\alpha' t}; \quad (1)$$

$$N'(t) = \frac{\alpha' N_0}{\alpha'' - \alpha'} \cdot [e^{-\alpha' t} - e^{-\alpha'' t}]; \quad (2)$$

$$n(t) = N_0 \cdot \left[ 1 + \frac{1}{\alpha'' - \alpha'} \cdot (\alpha' \cdot e^{-\alpha'' t} - \alpha'' \cdot e^{-\alpha' t}) \right]. \quad (3)$$

Формула (3) описывает кинетику генерации центров реального разрушения бетонного изделия  $n(t)$  и позволяет интерпретировать конечный процесс, который зависит от соотношения величин скоростей  $\alpha'$  и  $\alpha''$  соответствующих подпроцессов, а также от количества  $\text{CaCO}_3$  в бетоне. Следует обратить внимание на то, что данная формула устанавливает линейную зависимость:  $n(t) \sim N_0$ , т. е.  $n(t)$  пропорционально количеству  $\text{CaCO}_3$ .

Естественно, в бетонном изделии, в том числе и в контейнере для захоронения РАО, находится огромное количество молекул  $\text{CaCO}_3$ , однако не все из них подвержены воздействию комплекса  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Несмотря на это данные молекулы можно рассматривать как первичные (скрытые) центры потенциального разрушения бетонного изделия, которые способны “активироваться” в процессе разрушения бетона.

Предположим, что часть молекул  $\text{CaCO}_3$ , которые могут быть подвержены воздействию комплекса  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , в некоторый начальный момент времени  $t_0$  равна  $N_0 \equiv \text{const}$ . Далее предположим, что в начальный момент времени молекулы  $\text{CaCO}_3$  рассредоточены по некоторой поверхности бетонного изделия и не объединены в кластеры. Кроме того, при превращении одних центров в другие отсутствуют процессы релаксации.

Формулы (1)—(3) дают возможность построить семейства кривых  $N = N(t)$ ,  $N' = N'(t)$  и  $n = n(t)$  для различных значений  $\alpha'$  и  $\alpha''$ .

В настоящее время точные значения скоростей рассмотренных выше реакций в реальных условиях их протекания (“in vivo”) не известны. В таком случае, опираясь на здравый смысл и некоторые данные

о механизмах разрушения бетонов [5]<sup>1</sup>, предположим, что наиболее реальные процессы могут быть описаны в рамках следующих граничных условий:  $\alpha' < \alpha''$ , где  $\alpha' = 1/T'$ ;  $\alpha'' = 1/T''$ ;  $T'$  и  $T''$  — характеристическое время соответствующих процессов (химических реакций); далее, для упрощения вычислений, примем, что  $T' = \{0, 5, 10\}$  [год], а  $T'' = \{0, 2, 5, 5\}$  [год]. Это означает, что из всего гипотетически вероятного семейства кривых, характеризующих данные процессы, для примера мы рассмотрим только две кривые, соответствующие значениям характеристических времен  $T' = 5$ ,  $T'' = 2,5$  и  $T' = 10$ ,  $T'' = 5$ , т. е. случай, когда скорость  $\alpha''$  в два раза больше скорости  $\alpha'$ .

Как и в [2], рассмотрим кинетику представленных выше процессов по отдельности, с учетом заданных граничных условий.

Кинетика генерации центров  $N_0$ , описываемая уравнением (1), при образовании центров  $N'(t)$  в химическом процессе  $N_0 + (\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}) \xrightarrow{\alpha'} N'(t)$  показана кривыми 1 на рис. 1 и 2.

Кинетика генерации центров  $N'(t)$ , представленная уравнением (2), при образовании центров  $n(t)$  в химическом процессе  $N'(t) + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\alpha''} n(t)$ , показана кривыми 2 на рис. 1 и 2.

Кинетика генерации центров  $n(t)$ , представленная уравнением (3), при их образовании в суммарном химическом процессе показана кривыми 3 на рис. 1 и 2.

Из данных, приведенных на рис. 1 и 2, можно сделать следующие выводы:

1. Наиболее вероятно, что почти все первичные скрытые центры разрушения  $N_0$  перейдут в центры  $N'$  в течение 30—40 лет, причем с увеличением  $T'$  (для данного соотношения  $T'$  и  $T''$ ) данный процесс затягивается во времени в соответствии с кривыми 1.

2. При заданном соотношении скоростей процессов ( $\alpha' < \alpha''$ ) концентрация центров  $N'$  начинает накапливаться лишь при значительном уменьшении концентрации центров  $N_0$ , а затем медленно убывает; в случае  $\alpha' \ll \alpha''$  получаем  $n(t) = N_0 \cdot \alpha' \cdot t$ , т. е. образование центров реального разрушения будет определяться лишь скоростью образования центров  $N'$ , а значит, скоростью образования молекул  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ .

3. Концентрация реальных центров разрушения  $n(t)$ , естественно, будет только увеличиваться, что и отражено кривой 3 на рис. 1 и 2.

<sup>1</sup> На макроуровне процесс разрушения бетонов носит нестационарный характер: существуют некоторые пороговые значения в накоплении центров потенциального разрушения, после чего процесс разрушения идет довольно быстро.

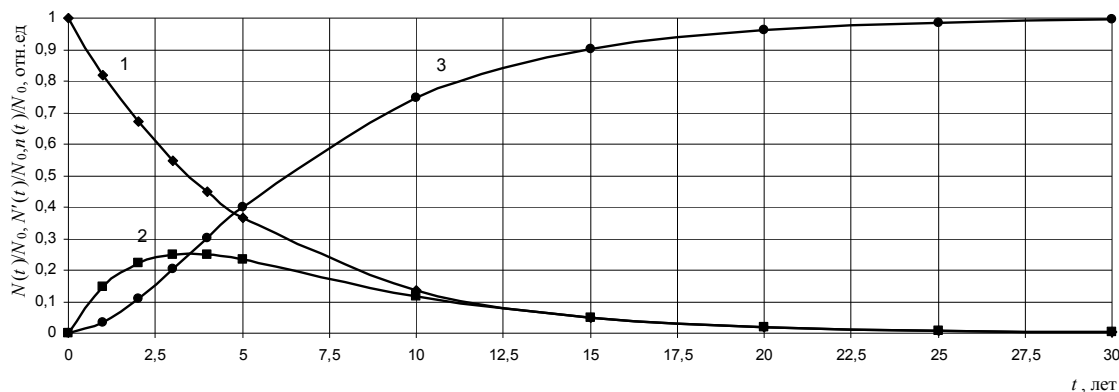


Рис. 1. Кинетика протекания процессов:  
 1 —  $N(t)/N_0$  ( $T'=5$ ); 2 —  $N'(t)/N_0$  ( $T'=5, T''=2,5$ ); 3 —  $n(t)/N_0$  ( $T'=5, T''=2,5$ )

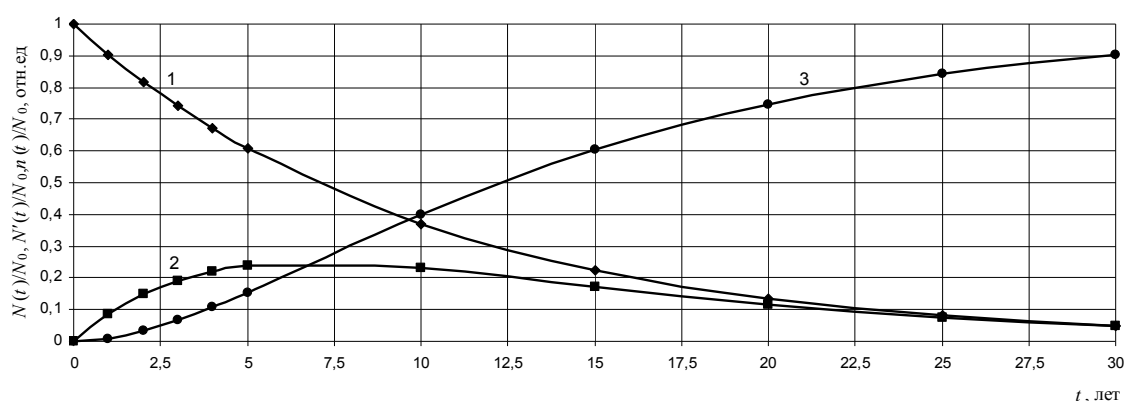


Рис. 2. Кинетика протекания процессов:  
 1 —  $N(t)/N_0$  ( $T'=10$ ); 2 —  $N'(t)/N_0$  ( $T'=10, T''=5$ ); 3 —  $n(t)/N_0$  ( $T'=10, T''=5$ )

Интересно также рассмотреть зависимости  $n = n(t)$ , например, при значениях  $T' = \{5, 10, 20\}$  [год] и  $T'' = \{1, 2, 5, 10\}$  [год]. Такие зависимости представлены на рис. 3.

Из данных, приведенных на рис. 3, следует:

1. В случае  $\alpha' \ll \alpha''$  ( $T' \gg T''$ ) образование центров реального разрушения  $n(t)$  будет определяться лишь скоростью образования центров  $N'$  (кривые 1, 3, 5), при этом чем больше соотношение  $T'$  и  $T''$ , тем процесс более выражен.

2. Скорость генерации центров разрушения  $n(t)$ , определяемая тангенсом угла наклона кривых  $n(t) = f(T', T'', t)$ , существенно зависит как от соотношения значений характеристического времени  $T'$  и  $T''$  процессов, так и от абсолютного значения  $T'$ : чем больше характеристическое время процесса  $T'$ , тем процесс разрушения становится более медленным и, естественно, отодвигается на более длительный срок (кривые 1, 3, 5).

Несмотря на то что этот вывод очевиден, в данном случае мы располагаем некоторым математическим инструментарием, который позволяет варьировать процессы, управлять ими и осуществлять прогнозирование. Если речь идет о центрах разрушения, расположенных только на поверхности бетонных или железобетонных изделий

(гипотетически идеализированная картина), защита поверхности соответствующих изделий должна стать одним из приоритетов.

Поскольку точные значения скоростей рассмотренных процессов неизвестны, полученные результаты носят лишь качественный характер и относятся к области прогнозирования развития данных процессов в рамках указанных граничных условий.

При этом необходимо отметить, что процесс разрушения бетона практически реализуется в течение первых 50 лет после изготовления изделия. Полученные результаты довольно близко отражают реальные события [5].

Согласно многочисленным справочным данным, регулярно проводимая в отрасли строительства защита бетонов, например различными покрытиями (что не всегда технически возможно), может задержать развитие поверхностных негативных процессов их разрушения, т. е. увеличить порог разрушения, в полтора — два раза.

Однако не следует забывать, что химическая реакция образования  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  является лишь одной из многих реакций, которые способствуют разрушению бетонных и/или железобетонных конструкций (изделий).

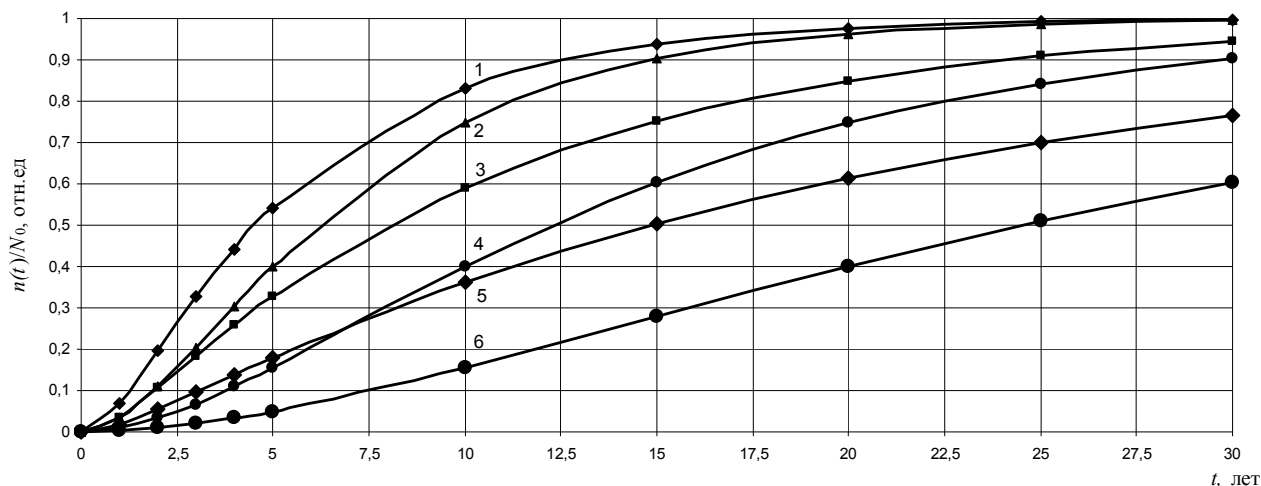
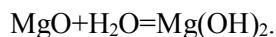


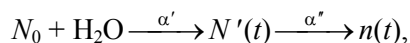
Рис. 3. Концентрація центрів розрушення в залежності від характеристичного часу реакції:  
 1 —  $n(t)/N_0$  ( $T'=5, T''=1$ ); 2 —  $n(t)/N_0$  ( $T'=5, T''=2,5$ );  
 3 —  $n(t)/N_0$  ( $T'=10, T''=1$ ); 4 —  $n(t)/N_0$  ( $T'=10, T''=5$ );  
 5 —  $n(t)/N_0$  ( $T'=20, T''=1$ ); 6 —  $n(t)/N_0$  ( $T'=20, T''=10$ )

По аналогії з цією реакцією, лежачою в основі процесу розрушення, можна розглянути і інші процеси, в результаті яких утворюються центри розрушення бетонного каменя. Так, наявність оксиду магнію  $MgO$  в бетонній суміші призводить до утворення його гідратної форми  $Mg(OH)_2$ :



Утворення  $Mg(OH)_2$  сприяє розрушенню бетонного каменя — растрескиванню і перетворенню його в крихкообразну масу.

Розрахункову схему цього процесу можна представити в наступному вигляді:



де  $N_0 \equiv MgO$ , а  $N' \equiv Mg(OH)_2$ .

Цими прикладами процес генерації центрів розрушення бетонів не вичерпан. Хімічних сполук, що беруть участь в процесах розрушення бетону, досить багато; до них, зокрема, належать:

води, що містять кислоти ( $pH < 7$ ), що вступають в реакцію з компонентами бетону (той же  $Ca(OH)_2$ ) і утворюють легко розчинні сполуки (процес розчинення компонентів бетону), які вимиваються водою (аморфізація бетону);

деякі хімічні сполуки, які при кристалізації значно збільшуються в об'ємі і повністю руйнують бетонний камінь, наприклад  $Mg(OH)_2$ ;

води, що містять хлорид кальцію  $CaCl_2$  (чрезвычайно небезпечно), який суттєво збільшує розчинність  $Ca(OH)_2$  і прискорює корозію бетону;

хімічні сполуки, які при відкладенні їх солей в порах і/або капілярах<sup>1</sup> бетонного каменя кристалізуються за рахунок обмінних реакцій між відповідними компонентами і, викликаючи напруження, в подальшому призводять до розрушення бетонного виробу.

Відкладення солей може бути викликане спільним впливом (щільним переплетенням) як хімічних, так і фізичних факторів (процесів), наприклад:

а) хімічної реакції між компонентами цементного каменя в присутності агресивної середовища;

б) впливом сильних лугів  $KOH$  і  $NaOH$  (найбільш небезпечні сполуки), розчини яких під впливом  $CO_2$  повітря карбонізуються в порах цементного каменя з утворенням кристалів  $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$  і  $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$ , що в подальшому призводять до напружень, деформацій і, звичайно, до розрушення бетонного виробу;

в) кристалізацією різних солевих розчинів в порах і капілярах (після утворення насичених розчинів відповідних солей) з наступним збільшенням тиску на стінки пор і капілярів при кристалізації, що і призводить до виникнення напружень, деформацій, аж до розрушення бетонного каменя.

Перераховані фізико-хімічні процеси суттєво залежать від температури, вологості повітря і інших факторів ОС, при яких експлуатується даний виріб.

<sup>1</sup> Під капілярами розуміють пори, утворені між гідратованими і негідратованими частинками цементу розміром більше 1,3 мкм.

Для полноты изложения уместно также заметить, что все так называемые первичные процессы образования центров разрушения, лежащие в основе межмолекулярного взаимодействия (ионообменные, дипольные, процессы с переносом заряда и др.), являются физическими процессами.

Изучая кинетику процессов разрушения бетона, в основе которых лежат химические реакции, необходимо сделать важное замечание: следует различать скорости процессов образования центров разрушения бетона и скорости химических реакций соединений — участников данных процессов, хотя они, как правило, взаимосвязаны, и чаще всего нелинейно.

Следующий шаг — экспериментальное определение как скоростей процессов образования центров разрушения бетона, так и скоростей соответствующих химических реакций, участвующих в данном процессе при данных условиях. В большинстве расчетов, особенно тех, которые носят оценочный характер (как в нашем случае), полагают, что эти скорости равны.

Необходимо сделать еще одно важное замечание: результат, полученный “in vitro” (в пробирке), естественно, не будет абсолютно точно отражать то, что в действительности происходит в массивном реальном изделии, т. е. “in vivo”. Исследования, направленные на изучение этих вопросов, позволят сделать анализ процесса разрушения более реалистичным.

Заметим, что существует ряд соединений (например, карбонат кальция  $\text{CaCO}_3$ ), которые для бетонов в одной ситуации играют положительную роль, а в другой — отрицательную. Проводя соответствующие расчеты и принимая во внимание, что  $n(t)$  пропорционально количеству  $\text{CaCO}_3$ , можно принимать решения относительно процентного содержания  $\text{CaCO}_3$  в бетоне и вероятности попадания на него воды, содержащей свободный диоксид углерода (условия эксплуатации контейнеров, специальные методы защиты поверхности контейнера и т. д.). Такая же сложная картина наблюдается при изучении других процессов, сопровождающих образование и разрушение бетонного камня: то, что хорошо при одних обстоятельствах, при других плохо. Поэтому, проектируя контейнер для захоронения РАО, необходимо четко знать, во-первых, его целевое назначение (для каких РАО он предназначен, какой уровень защиты он может обеспечить и т. д.), а во-вторых, — реальные условия его эксплуатации. Наконец, нельзя не учитывать и разрушающего влияния ионизирующего излучения РАО на материал контейнера.

**Некоторые перспективные направления исследований бетонов с учетом специфики их использования в ядерной энергетике.** В исследованиях упомянутых сложных процессов задействованы многие институты во всем мире, хотя задач здесь

больше, чем способов их решения. Что же касается создания бетонов именно для контейнеров, известно, что болгарская фирма ValBok Engineering Co (София) проводит соответствующие исследования уже в течение многих лет, и довольно успешно. Именно в производстве контейнеров ВВ-cube<sup>1</sup> данной фирмы исключен процесс сварки стальной арматуры.

Исследования в области радиационно-стойких бетонов проводятся и в России — Московском инженерно-строительном институте (МИСИ), и в Украине — Научно-исследовательском институте строительных конструкций (НИИСК, г. Киев). Основное направление работ — новые разработки бетонов на основе минеральных вяжущих материалов, обладающих радиационной стойкостью. Исследуются процессы и создаются соответствующие материалы, которые позволили бы радионуклидам участвовать в процессах формирования гидратных новообразований и входить в их состав с образованием устойчивых химических связей. В такой композиции радионуклид становится “законсервированным” в данной трехмерной цеолитной матрице и уже не участвует в процессах миграции [11]. Однако и здесь не все так просто: остается вопрос долговечности такой композиционной системы. Работы в этой области продолжаются.

Развиваются и традиционные направления. Например, для улучшения физико-химических характеристик различных ПЦ (увеличение прочности, уменьшение пористости, уменьшение водопроницаемости и т. д.) применяют смеси цементов с различными компонентами [12], в качестве которых часто используют металлургические шлаки<sup>2</sup>, состоящие, в основном, из оксидов кремния и кальция. В таких шлаковых портландцементов (ШПЦ) доля шлака может составлять от 30 до 90 %.

В некоторых случаях ШПЦ обладают существенными преимуществами по сравнению с обычным ПЦ. В частности, они имеют лучшие показатели по выщелачиваемости цезия: скорость выщелачивания  $^{137}\text{Cs}$  из цементных компаундов на основе ШПЦ и шлакощелочных портландцементов (ШЩПЦ) до восьми раз ниже, чем из обычных ПЦ. Однако и здесь существуют проблемы: металлургические шлаки являются промышленными отходами, и по составу их невозможно стандартизировать, а следовательно, нет гарантий идентичности их свойств.

## Заключение

Каждый из видов цементов относительно целевого назначения конечного изделия всегда обладает как положительными, так и отрицательными

<sup>1</sup> Успешно эксплуатируются на Хмельницкой АЭС.

<sup>2</sup> После тщательного измельчения.



свойствами. При производстве бетонных изделий все “за” и “против” необходимо совмещать, руководствуясь соображениями целесообразности.

Анализ процессов деструкции ПЦ свидетельствует, что главной причиной его разрушения является большое количество карбоната кальция  $\text{CaCO}_3$  (более 11 %) в цементной матрице, который увеличивает прочностные характеристики цементного камня в начале его образования, но способствует его разрушению в отдаленное время (медленное совместное действие  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ). Именно степень карбонизации цементной матрицы и наличием цеолитных структур “древние” цементы (древний Египет, Рим, раннее средневековье Европы) отличаются от современных. В древнем Риме одной из составляющих цемента был мелкодисперсный вулканический пепел (содержит почти всю таблицу Менделеева), который в настоящее время невозможно воспроизвести. Присутствие цеолитных структур обнаружено в слоях растворов, покрывающих камни пирамиды Хеопса, а также в известковых растворах сооружений в Иорданской долине. “Древние” цементы (невоспроизводимость которых создает определенную проблему при проведении реставрационных работ на древних объектах) как раз и определили долговечность гигантских сооружений.

Совершенно очевидно, что уменьшение степени карбонизации и насыщение цементной матрицы цеолитными структурами имеет прямое отношение и к решению проблемы создания парка контейнеров, период эксплуатации которых исчисляется 400—500 годами.

Существует целая индустрия защиты бетонов, в рамках которой разрабатываются новые и совершенствуются уже существующие способы защиты:

механические — нанесение различных покрытий, в том числе и антибактериальных (однако покрытия, как правило, не долговечны и их необходимо возобновлять, что не всегда возможно);

химические. Известно, что с процессом выщелачивания можно бороться, вводя в бетон активные минеральные добавки, содержащие активный кремнезем, который химически связывает  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в малорастворимый гидросиликат кальция:  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + (\text{SiO}_2 + m\text{H}_2\text{O}) = \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + n\text{H}_2\text{O}$ .

Работы в направлении улучшения защитных свойств бетонов в настоящее время ведутся довольно активно, но, к сожалению, говорить о принципиальных “прорывах” в этой области пока не приходится.

Нельзя исключить, что будущее, в частности в области производства контейнеров, принадлежит полимерным композиционным материалам, обладающим высокой радиационной стойкостью.

### Список использованной литературы

1. Васильченко В. Н. Защитные барьеры в ядерной энергетике: основные причины деградации / В. Н. Васильченко, Я. А. Жигалов, Г. А. Сандул // Ядерна енергетика та докiлля. — 2013. — № 1. — С. 38—45.
2. Защитные барьеры в ядерной энергетике: некоторые сценарии деградации системы “контейнер + радиоактивные отходы” / В. Н. Васильченко, Я. А. Жигалов, А. В. Носовский, Г. А. Сандул // Ядерна та радіаційна безпека. — 2013. — № 4 (60). — С. 26—32.
3. Радиоактивные отходы АЭС и методы обращения с ними / А. А. Ключников, Э. М. Пазухин, Ю. М. Шигера, В. Ю. Шигера. — Чернобыль : ИПБ АЭС НАН Украины, 2005. — 485 с.
4. Норми радіаційної безпеки України. Доповнення: радіаційний захист від джерел потенційного опромінення. (НРБУ-97/Д-2000). Державні гігієнічні нормативи ДГН 6.6.1-6.5.061-2000. — К., 2000.
5. Будівельне матеріалознавство / П. В. Кривенко, К. К. Пушкарьова, В. Б. Барановський, М. О. Кочевих, Ю. Г. Гасан, Б. Я. Константинівський, В. О. Ракша. — К. : ТОВ УВПК “ЕксОб”, 2004. — 704 с.
6. Венюа М. Цементы и бетоны в строительстве / М. Венюа. — М. : Стройиздат, 1980. — 415 с.
7. Теория цемента / Под ред. А. А. Пашенко. — К. : Будiвельник, 1991. — 168 с.
8. Taylor H. F. W. Cement Chemistry / H. F. W. Taylor. — London : Academic Press, 1990. — 475 p.
9. Бетон в защите ядерных установок / Д. Л. Бродер, Л. Н. Зайцев, М. М. Комочков, В. В. Мальков, Б. С. Сычев. — М. : Атомиздат, 1966. — 240 с.
10. Improved Cement Solidification of Low and Intermediate Level Radioactive Wastes. — 1993. — 110 p. — (IAEA Technical Reports Series № 350).
11. Petropavlovskii O. N. Alkaline cement based concretes and compounds / O. N. Petropavlovskii // 2nd International Conference “Alkaline cements and concretes”. — Kyiv, 1999. — P. 483—506.
12. Технологические и организационные аспекты обращения с радиоактивными отходами. — Вена : МАГАТЭ, 2005. — 221 с. — (Серия учебных курсов № 27).

Получено 12.11.2013