



Universitatea Națională de Știință și Tehnologie
POLITEHNICA București
Școala Doctorală de INGINERIE
ENERGETICĂ



REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

CONTRIBUȚII LA EVALUAREA DURABILITĂȚII BARIERELOR INGINEREȘTI DIN CADRUL UNUI DEPOZIT DE DEȘEURI RADIOACTIVE

Autor:

Ing. Ionuț Cosmin FLOREA

Conducător de doctorat:

Prof. dr. ing. Daniel DUPLEAC

București, 2025

MOTIVAȚIE

Alegerea acestei teme este motivată de necesitatea aprofundării și îmbunătățirii cunoștințelor privind comportamentul pe termen lung al barierelor ingineresti, în special în condițiile unor solicitări complexe, cum ar condițiile din mediul gazdă al unui depozit de deșeuri radioactive: infiltrarea apei, interacțiunea chimică cu produși de degradare, sau modificări structurale în timp. Evaluarea durabilității acestor structuri este o etapă critică pentru asigurarea funcționalității lor pe perioade mari și foarte mari de timp.

Totodată, contextul național și european legat de închiderea programată a unor reactoare nucleare, respectiv construirea unor depozite de deșeuri, face ca subiectul să fie de actualitate și interes strategic.

În plus, una dintre observațiile misiunilor de experți solicitate de Agenția Națională și pentru Deșeuri Radioactive și Comisia Națională pentru Controlul Activităților Nucleare pentru analiza documentației preliminare de securitate a viitorului depozit de deșeuri radioactive, a fost implementarea unui program de cercetare care să demonstreze durabilitatea materialelor pe bază de ciment folosite ca bariere ingineresti (matrice de condiționare a deșeurilor, material de construcție a modulelor și a celulelor de depozitare), motiv pentru care Agenția Națională și pentru Deșeuri Radioactive a solicitat, în baza unui protocol de colaborare cu Regia Autonomă Tehnologii pentru Energia Nucleară, sucursala Institutul de Cercetări Nucleare Pitești, introducerea în programul de cercetare a unei tematici dedicate înțelegerii comportării materialelor pe bază de ciment și demonstrarea durabilității acestora pe perioade de timp de ~ 300 ani în condițiile specifice amplasamentului Saligny.

În acest context, alegerea temei ***Contribuții la evaluarea durabilității barierelor ingineresti din cadrul unui depozit de deșeuri radioactive***, cu atenția pe evaluarea durabilității barierelor ingineresti pe bază de ciment devine o necesitate stringentă pentru anticiparea modului în care aceste structuri se comportă și se degradează pe termen lung, pentru optimizarea proiectării și a compoziției materialelor, precum și pentru îndeplinirea cerințelor stricte ale reglementărilor naționale și internaționale privind siguranța în exploatare și securitatea nucleară, precum și a populației și a mediului înconjurător.

CUPRINS

MOTIVAȚIE.....	2
CUPRINS	3
1 INTRODUCERE	5
2 STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRIILOR CU PRIVIRE LA CHIMIA, HIDRATAREA, DEGRADAREA ȘI TRANSPORTUL PRIN MATERIALE PE BAZĂ DE CIMENT	5
2.1 Mecanismul de hidratare al cimentului Portland și stabilitatea fazelor rezultate	5
2.1.1 Modelarea proceselor de hidratare a cimentului	5
2.2 Procese care pot afecta durabilitatea materialelor pe bază de ciment	6
2.3 Studiu de sinteză cu privire la proprietățile de transport ale materialelor pe bază de ciment	6
2.4 Concluzii.....	6
3 ANALIZE ȘI STUDII EXPERIMENTALE PRIVIND CHIMIA ȘI HIDRATAREA MATERIALELOR PE BAZĂ DE CIMENT COMPOZIT TIP CEM II/B-M.....	7
3.1 Compoziția oxidică și mineralogică	7
3.2 Determinarea experimentală a gradului de hidratare.....	8
3.3 Efectul temperaturii asupra procesului de hidratare	9
3.4 Corelarea rezistenței mecanice cu gradul de hidratare	10
3.4.1 Estimarea rezistenței la compresiune în funcție de timp.....	11
3.4.2 Estimarea rezistenței la compresiune funcție de indicii de maturitate/vârsta echivalentă	11
3.5 Concluzii.....	14
4 CONSTRUIREA ȘI RULAREA MODELELOR UTILIZATE ÎN MODELAREA TERMODINAMICĂ ȘI CINETICĂ A PROCESULUI DE HIDRATARE.....	15
4.1 Modelarea evoluția apei din pori	15
4.2 Dezvoltarea și rularea modelului utilizat în modelarea termodinamică	15
4.3 Dezvoltarea și rularea modelelor ce simulează procesele de dizolvare și hidratare a cimentului.....	16
4.4 Validarea modelelor prin analize comparative	17
4.5 Concluzii.....	19
5 ANALIZE ȘI STUDII EXPERIMENTALE PRIVIND EVOLUȚIA PROPRIETĂȚILOR MORTARELOR ÎN DIVERSE CONDIȚII DE MEDIU	19
5.1 Simularea procesului de lixiviere	19

5.2	Analize asupra probelor supuse procesului de lixiviere	20
5.3	Simularea procesului de decalcifiere accelerată	21
5.4	Simularea proceselor de carbonatare	22
6	MODELAREA EFECTELOR PROCESELOR DE DEGRADARE ASUPRA EVOLUȚIEI APEI DIN PORI ȘI ASUPRA PRODUȘILOR DE HIDRATARE	23
6.1.1	Carbonatarea.....	23
6.1.2	Lixivierea	24
6.2	Concluzii.....	26
7	ANALIZE PRIVIND MOBILITATEA APEI ȘI REȚINEREA PE ȘI DEPLASAREA PRIN MORTARE A RADIONUCLIZILOR.....	26
7.1	Teste de porozitate și permeabilitate	26
7.2	Teste de sorbție pe matrici de mortare.....	26
7.3	Concluzii.....	29
8	CONCLUZII	30
8.1	Contribuții personale	32
8.2	Originalitatea și impactul științific al tezei.....	33
8.3	Propuneri de continuare.....	33
8.4	Listă lucrări prezentate	34
	BIBLIOGRAFIE	35

1 INTRODUCERE

Acest capitol prezintă aspecte legate de importanța gestionării în condiții de securitate a deșeurilor radioactive, partea nedorită dar inevitabilă a utilizării radiației ionizante, gestionare care pe termen lung reprezintă o provocare majoră pentru industria nucleară și pentru protecția mediului.

Este descrisă necesitatea reținerii și izolării acestor deșeuri de om și de mediul înconjurător prin utilizarea unor sisteme adecvate de depozitare ce adoptă sistemul multibariere format dintr-o succesiune de bariere naturale și ingineresti, cu accent pe sistemul de bariere ingineresti.

De asemenea este descrisă importanța cunoașterii comportamentului și a evoluției proprietăților și implicit a durabilității materialelor ce intră în alcătuirea acestor sisteme, accentul fiind pus pe materialele constituite pe bază de ciment, în contextul în care se estimează că un procent foarte mare (peste 90%) din materialele constitutive ale barierelor ingineresti ale sistemului de depozitare de suprafață constau din acest tip de materiale.

Totodată este amintit și rolul fundamental al utilizării modelării cu software-uri specializate (PHREEQC, GEMS etc.), cu ajutorul căreia se poate estima evoluția acestor materiale pe o perioadă de timp foarte mare, comparativ cu studiile experimentale care pot fi efectuate pe perioade limitate de timp.

2 STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR CU PRIVIRE LA CHIMIA, HIDRATAREA, DEGRADAREA ȘI TRANSPORTUL PRIN MATERIALE PE BAZĂ DE CIMENT

Capitolul 2 oferă o prezentare amplă și bine structurată a cercetărilor actuale în domeniul materialelor pe bază de ciment, cu accent pe procesele fundamentale de hidratare, degradare și transport care le determină comportamentul în timp, în special în contextul utilizării lor pentru aplicații de izolare, protecție sau depozitare (inclusiv pentru deșeuri radioactive).

2.1 Mecanismul de hidratare al cimentului Portland și stabilitatea fazelor rezultate

Această secțiune descrie reacțiile chimice de bază care au loc între componentele cimentului Portland și apa, conducând la formarea principalelor faze hidratate: hidrosilicatul de calciu (C-S-H), Portlandit (Ca(OH)_2) și alți compuși secundari precum hidrat de silicat de calciu și aluminiu (C-A-S-H), etringit, etc. [1] [2] [3].

Se evidențiază modul în care reacționează fiecare fază de clinker și ce produși generează această reacție, precum și care este stabilitatea acestor produși ai hidratării.

2.1.1 Modelarea proceselor de hidratare a cimentului

Această parte se axează pe metodele de modelare care permit înțelegerea și predicția procesului de hidratare utilizând cele două abordări menționate de *Šrāček et al* [4] pentru cazul investigațiilor geochimice, și anume: **abordarea termodinamică** și **abordarea cinetică**.

Modelarea termodinamică este prezentată ca o unealtă esențială pentru anticiparea compoziției fazelor solide și a soluției porilor în echilibru chimic. Se subliniază importanța utilizării bazelor de date (ex. CEMDATA) și a codurilor de calcul precum GEMS [5] și PHREEQC [6].

Spre deosebire de abordarea termodinamică, modelarea cinetică introduce în ecuație factorul timp, permițând astfel analiza dinamicii reacțiilor de dizolvare și hidratare a fazelor cimentului în timp. Sunt prezentate modelele Parrot și Killoh, binecunoscute și utilizate în multe studii care abordează această temă [2] [7] [8] [9] [10] [11] [12] [13] [14]. Aceste modele descriu hidratarea ca fiind un proces de difuzie controlată, unde coeficientul de difuzie este impus de cea mai lentă rată de hidratare a fazei de clincher la timpul t .

2.2 Procese care pot afecta durabilitatea materialelor pe bază de ciment

Această secțiune tratează principalele procese de degradare (lixivierea, carbonatarea, atacul sulfatic, decalcifierea) care pot afecta în timp materialele pe bază de ciment, în special în medii cu agresivitate chimică.

Se descrie mecanismul prin care aceste procese afectează producția de hidratare (în special $\text{Ca}(\text{OH})_2$ și C-S-H-ul), cum ar fi dizolvarea și transportarea lor în afara structurii, ceea ce duce la pierderea coeziunii, modificarea porozității, permeabilității și scăderea rezistenței mecanice.

Se analizează proprietățile de care depinde amplitudinea acestor procese, precum și reacțiile și producția rezultată în urma acestor reacții. Totodată este prezentat și impactul pe care acest producție urmează să îl aibă asupra structurii și compoziției chimice a materialelor.

2.3 Studiu de sinteză cu privire la proprietățile de transport ale materialelor pe bază de ciment

În această parte sunt analizate proprietățile de transport (absorbție, permeabilitate, difuzie) care controlează migrarea fluidelor și a speciilor chimice prin rețeaua poroasă.

Se examinează mecanismele de reținere și capacitatea de sorbție a contaminanților pe materiale pe bază de ciment, precum și metodele de cuantificare și prezentare a capacității de sorbție sub forma unui coeficient de distribuție (K_d) sau a unui raport de de distribuție (R_d).

Se discută despre permeabilitatea la apă, un indicator esențial al durabilității, influențat de microstructură și de gradul de hidratare.

Se analizează difuzia ionică, cu accent pe transportul speciilor reactive prin structura materialelor poroase pe baza gradientului de concentrație, cu accent pe aplicarea legilor lui Fick pentru un mediu poros.

2.4 Concluzii

Capitolul dedicat stadiului actual al cercetărilor privind materialele pe bază de ciment evidențiază progresele semnificative realizate în înțelegerea proceselor chimice și fizice care determină performanțele și durabilitatea acestor materiale oferind o bază solidă aplicațiilor ingineresti în domeniul construcțiilor durabile și performante.

În etapa de proiectare a materialelor pe bază de ciment, înțelegerea formării și stabilității produșilor de hidratare permite selecția optimă a tipului de ciment și a aditivilor, în funcție de solicitările structurale și de condițiile de mediu.

Modelarea termodinamică și cinetică a proceselor de hidratare este deja integrată și transpusă cu succes în modele software de simularea proceselor de hidratare și a altor procese specifice acestor tipuri de material.

Procese de degradare (lixiviere, carbonatare, atac sulfatic) sunt critice în evaluarea durabilității structurilor expuse la medii agresive.

Analiza proceselor de sorbție și a proceselor de transport este esențială în evaluarea timpului de pătrundere a agenților agresivi și de migrare a radionuclizilor din deșeuri cu aplicații directe în proiectarea sistemelor de bariere ingineresti.

3 ANALIZE ȘI STUDII EXPERIMENTALE PRIVIND CHIMIA ȘI HIDRATAREA MATERIALELOR PE BAZĂ DE CIMENT COMPOZIT TIP CEM II/B-M

Capitolul 3 prezintă o sinteză a studiului realizat privind proprietățile chimice și procesele de hidratare ale materialelor pe bază de ciment compozit Portland comercial tip CEM II/B-M (S-LL) 42,5 R.

Principalele aspecte abordate în studiul prezentat în acest capitol includ:

- **Caracterizarea chimică a materialelor componente:** este prezentată compoziția chimică și mineralogică a cimentului CEM II/B-M (S-LL) 42,5 R.
- **Mecanismele de hidratare:** se analizează etapele principale ale procesului de hidratare, formarea și evoluția unor produși de hidratare, precum și gradul de hidratare;
- **Evoluția proprietăților fizico-chimice și mecanice în timp:** sunt prezentate rezultatele studiilor experimentale privind modificările microstructurii și rezistenței mecanice în funcție de durata procesului de hidratare.
- **Influența parametrilor de mediu:** modul în care temperatura de hidratare, influențează dinamica reacțiilor de hidratare și proprietățile finale ale materialului.

3.1 Compoziția oxidică și mineralogică

Acest subcapitol descrie compoziția chimică și mineralogică, obținută prin analize și modelări matematice, a cimentului de tip CEM II/B-M(S-LL), 42,5R, utilizat ca materie primă în probele supuse testelor experimentale.

Motivul pentru care s-au studiat materiale care au la bază acest tip de ciment constă în faptul că acesta reprezintă principalul liant al matricei de condiționare utilizată în prezent, în România, în procesul de condiționare a deșeurilor radioactive și care ar putea fi folosit în același timp și pentru construirea celulelor de depozitare ale viitorului depozit de deșeuri slab și mediu active de viață scurtă de la Saligny.

3.2 Determinarea experimentală a gradului de hidratare

Acest subcapitol prezintă rezultatele determinării experimentale a gradului de hidratare a unor paste de ciment sau a unor mortare, obținute ca efect combinat între utilizarea și rezolvarea unor ecuații matematice și a datelor obținute în urma analizelor termice, o metodă experimentală ce poate fi utilizată pentru a estima gradul de hidratare prin cuplarea a două tehnici: analiza termică diferențială (DTA) și analiza termogravimetrică (TGA)

Astfel, determinarea gradului de hidratare s-a făcut prin două metode. Prima metodă utilizează ecuațiile propuse de Chu *et al.* [15] și Whang *et al.* [16] care pentru rezolvarea lor au nevoie de cantitatea de Portlandit, cuantificat pe baza diagramelor DTA/TGA, în timp ce a doua metodă utilizează în primă instanță ecuația lui Chu *et al.* [15] pentru a determina cantitatea de apă legată chimic într-o probă hidratată complet, care ulterior este introdusă în ecuațiile propuse de Panea *et al* și Pang *et al* [17, 18] ce utilizează apa legată chimic pentru estimarea gradului de hidratare al unei paste de ciment.

Figura 3-1 reprezintă grafic cinetica gradului de hidratare a unei probe cu vârsta de 720 de zile, obținută prin aplicarea celor două metode enunțate mai sus.

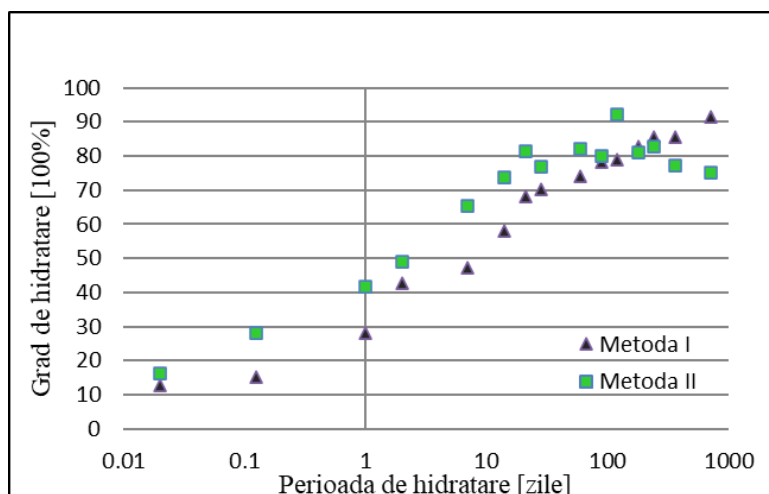


Figura 3-1. Cinetica de hidratare a unei paste de ciment obținută prin două metode diferite

Din analiza graficului se constată că prima metodă indică faptul că și după această perioadă hidratarea pare să continue, în timp ce metoda a doua indică faptul că acest proces s-a oprit, ba mai mult pare să sufere o regresie, lucru ce nu poate fi real, motiv pentru care prima metodă pare să reproducă mai bine cinetica de hidratare și pentru faptul că în ciment sunt faze a căror hidratare este mai lentă (precum C_2S).

Totodată au fost efectuate studii și calcule în vederea determinării cineticii de hidratare a mortarelor, tehnica descrisă anterior pentru determinarea cineticii de hidratare a pastei de ciment nu pare să mai fie atât de precisă în cuantificarea Portlanditului și implicit în estimarea gradului de hidratare, întrucât chiar dacă se ia în calcul fracția de nisip introdusă și se fac calculele care se impun, nu există certitudinea că proba analizată este reprezentativă.

Cu toate acestea, pe baza diagramelor TGA au fost efectuate determinări care au condus la cuantificarea Portlanditului și la estimarea evoluției cineticii de hidratare, pentru ambele observându-se o evoluție ascendentă pe măsură ce perioada de hidratare crește.

3.3 Efectul temperaturii asupra procesului de hidratare

Acest subcapitol prezintă efectele temperaturii de hidratare asupra dezvoltării Portlanditului și implicit asupra gradului de hidratare, cunoscut fiind faptul că temperatura este unul dintre factorii externi determinanți în influențarea procesului normal de dizolvare a fazelor de clincher și formare a produșilor de hidratare [2] [7] [19] [20] [21] [22] [23] [24] [25] [26] [27].

În acest sens au fost efectuate analize termice asupra unor paste de ciment a căror hidratare a avut loc la temperaturi diferite (3, 22 și 38 °C). În Figura 3-2 sunt reprezentate grafic derivatele de ordin I (DTG) ale diagramelor TGA. În această reprezentare grafică se poate observa că au avut loc procese semnificative ce marchează pierderea apei legate fizic și a unor produși de hidratare precum C-S-H sau Etringit la temperaturi sub 100, deshidroxilarea Portlanditului în intervalul 400 ÷ 540°C, descompunerea CaCO_3 , în intervalul 600 ÷ 780°C.

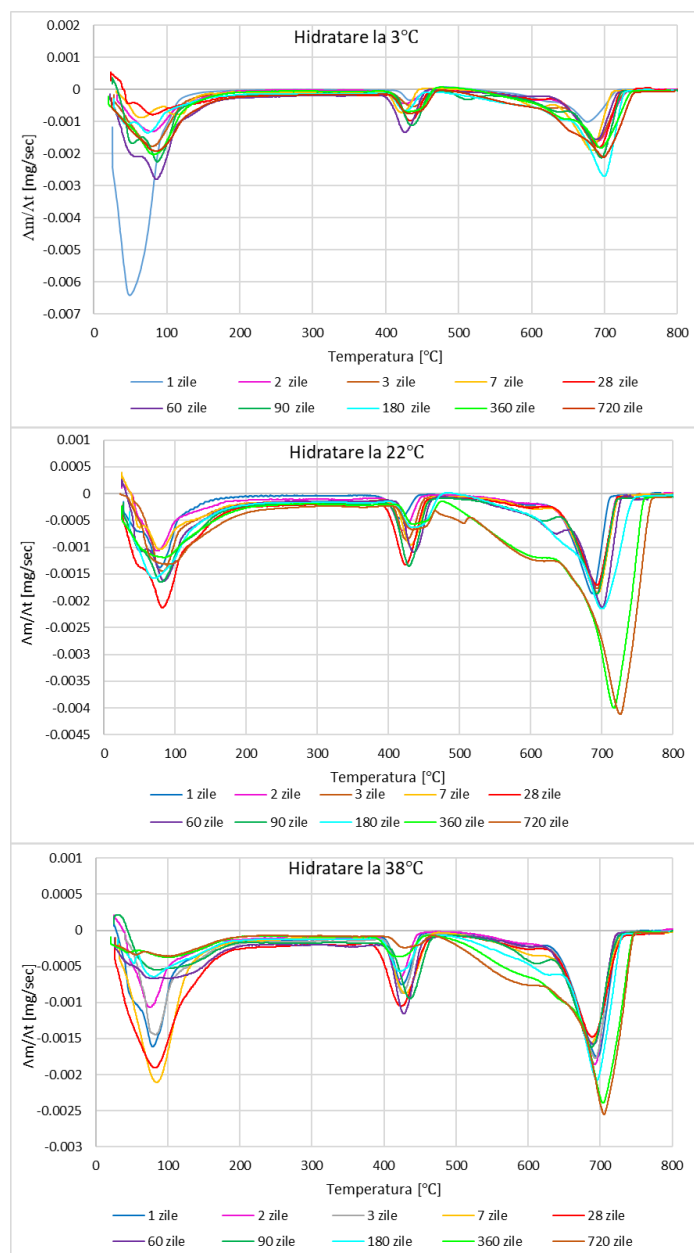


Figura 3-2. Reprezentarea grafică a a derivatelor de ordin I (DrTGA), obținute în urma analizelor pe probe de pastă de ciment hidratate pentru o perioadă de 720 de zile

Cinetica hidratării pentru cele trei paliere de temperatură este reprezentată grafic în Figura 3-3 unde se poate observa un raport de proporționalitate directă între gradul de hidratare și temperatură. Acest lucru era de așteptat, din moment ce Ca(OH)_2 , elementul pe baza căruia se determină gradul de hidratare, se află în aceeași relație de dependență cu temperatura de hidratare (vezi Figura 3-4).

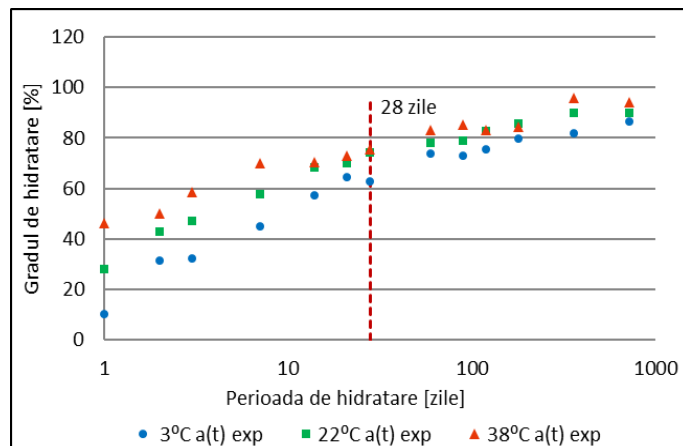


Figura 3-3. Efectul temperaturii asupra gradului de hidratare

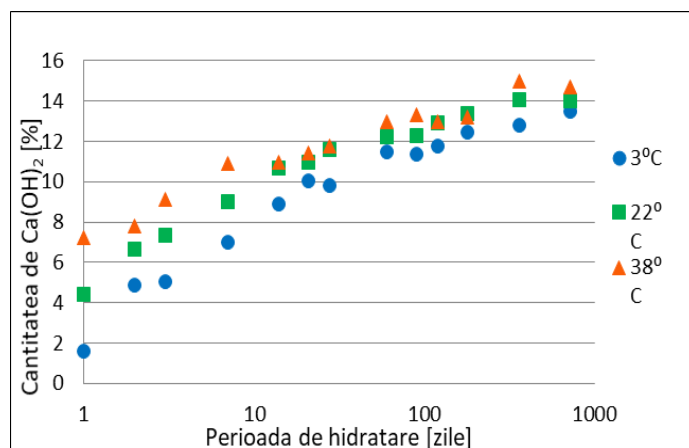


Figura 3-4. Efectul temperaturii asupra dezvoltării și evoluției Portlanditului

Atât în cuatificarea Portlanditului cât și în determinarea gradului de hidratare a fost urmată aceeași succesiune de operații, ca cea prezentată anterior, cu precizarea că în determinarea gradului de hidratare s-a utilizat doar metoda bazată pe cuantificarea Portlanditului pe baza diagramelor TGA.

Analiza comparativă a gradelor de hidratare obținute atestă importanța temperaturii asupra procesului de hidratare, astfel s-a putut observa că gradul de hidratare pentru pastele de ciment întărite la 22 și 38°C este mai mare decât cele întărite la 3°C cu 3,7% și respectiv 8,3% și cu 4,8 % pentru cele întărite la 38°C față de cele la 22°C.

3.4 Corelarea rezistenței mecanice cu gradul de hidratare

În acest subcapitol a fost pusă în evidență legătura dintre rezistența mecanică și procesul de hidratare în contextul în care există un consens cu privire la faptul că modul în care apar și se formează produșii de hidratare influențează în mod direct rezistența mecanică.

Efectul temperaturii de hidratare asupra rezistenței la încovoiere și compresiune a mortarelor a fost determinat experimental prin testarea la diferite vârste a unor serii de câte trei prisme de mortar.

Rezultatele obținute atestă faptul că rezistență la compresiune este direct proporțională cu temperatura și perioada de hidratare.

De asemenea, este clar că temperaturile mai ridicate duc inițial la o rezistență la compresiune mai mare. Acest comportament a fost raportat și în alte lucrări [2] [7] [14] [21] [28] în care s-a evidențiat în mod clar că temperaturile mai ridicate duc inițial la hidratarea rapidă a cimenturilor Portland și la rezistențe ridicate la compresiune timpurie.

3.4.1 Estimarea rezistenței la compresiune în funcție de timp

Acest subcapitol analizează evoluția rezistenței la compresiune a materialelor în timp, cu accent pe metodele de estimare a acestora pe baza unor modele empirice sau teoretice. Scopul este de a identifica relații funcționale între timp și rezistență, utile în proiectarea și evaluarea comportamentului structural pe termen lung.

Rezultatul aplicării modelelor matematice confirmă că dezvoltarea rezistenței la compresiune poate fi descrisă cu acuratețe printr-o funcție exponențială ca cea propusă de Zhang *et al* [29] sau de o funcție hiperbolică adecvată. În ambele cazuri, coeficientul de determinare R^2 prezintă o valoare superioară pragului de 0,94, cu o ușoară valoare mai ridicată pentru cazul funcției exponențiale.

3.4.2 Estimarea rezistenței la compresiune funcție de indicele de maturitate/vârsta echivalentă

Această secțiune tratează o metodă avansată și mai realistă de estimare a rezistenței la compresiune a materialelor constituite pe bază de ciment, ținând cont nu doar de vârsta cronologică (numărul de zile de la turnare), ci și de condițiile termice reale la care materialul poate fi expus. În acest sens, se introduce conceptul de maturitate sau vârstă echivalentă, care corelează temperatura și timpul pentru a oferi o evaluare mai precisă a dezvoltării rezistenței.

Rezistența la compresiune a betonului este influențată puternic de temperatură. La temperaturi mai ridicate, reacțiile de hidratare ale cimentului se accelerează, ducând la o întărire mai rapidă. Maturitatea este un parametru care integrează timpul și temperatura pentru a evalua gradul de hidratare a mortarelor, printr-o metodă cunoscută drept metoda Nurse-Saul, folosită frecvent în practică pentru monitorizarea maturității.

Vârsta echivalentă este o transformare a maturității într-o „vârstă teoretică” corespunzătoare unei temperaturi standard (de obicei 20°C). Se poate calcula cu relații mai sofisticate, cum ar fi cea propusă de Freiesleben Hansen și Pedersen [30], care ține cont de variațiile de temperatură în mod mai realist, folosind o formulă exponențială.

Pentru determinarea vârstei echivalente, a fost necesară determinarea valorilor raportului E_a/R , valori obținute prin metoda dezvoltată de Zang *et al* [29] și a unei ecuații exponențiale utilizată în studii precum ale lui Mariak *et al.* [28], Da-jiang *et al.* [31] și Carino și Lew [30].

Utilizarea acestor valori a dus la obținerea unui indice de maturitate de 0.35 pentru probele hidratate la 3°C, de 1.12 pentru probele hidratate la 22°C și de 2.66 pentru probele hidratate la 38°C, în raport cu o probă de referință hidratată la temperatură de 20°C.

Efectul aplicării acestor factori, perioadelor de hidratare, este reprezentat grafic în Figura 3-5, unde se poate observa că unei perioade de 90 de zile de hidratare la o temperatură de 3°C, îi corespunde o vârstă echivalentă de 30 de zile, în timp ce pentru o probă hidratată pentru aceeași perioadă de 90 de zile, dar la o temperatură de 38°C de zile, îi corespunde o vârstă echivalentă de 238/248 de zile.

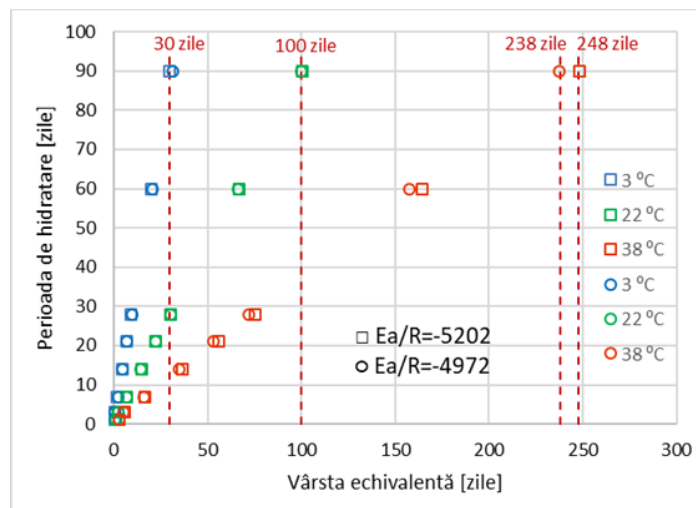


Figura 3-5. Perioada de hidratare versus vârsta echivalentă

Totodată, a fost realizat și un studiu comparativ între valorile rezistenței la compresiune determinate experimental și cele estimate cu ajutorul ecuației exponențiale ce descrie relația rezistență-vârstă amintite mai sus. Studiul este reprezentat grafic în Figura 3-6 și se poate observa că cele mai bune estimări au fost cele ale rezistențelor probelor hidratate la 3°C, însă și pentru celelalte temperaturi de hidratare estimările au fost unele rezonabile, erorile atingând un maxim 10%.

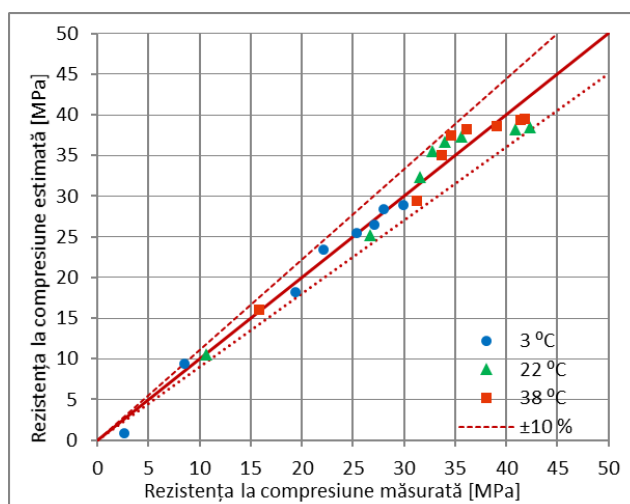


Figura 3-6. Rezistența la compresiune – estimată versus măsurată.

În cadrul tezei au fost prelucrate și aplicate mai multe ecuații și modele matematice ce descriu relația dintre rezistență și vârsta echivalentă cu scopul de a stabili care dintre acestea se pliază

cel mai bine pe rezultatele determinate experimental, concluziile fiind că cel mai mare factor de determinare (R^2), a fost obținut pentru cazul mortarelor hidratate la temperatura de 3°C, toate funcțiile aplicate având valori situate peste valoarea 0,94 cu cel mai mic factor de determinare pentru funcția de putere.

Figura 3-7 prezintă reprezentările grafice rezultate în urma modelării matematice ale acestor funcții ce descriu relația dintre rezistență și vârsta echivalentă cu scopul de a stabili care dintre acestea se pliază cel mai bine pe rezultatele determinate experimental.

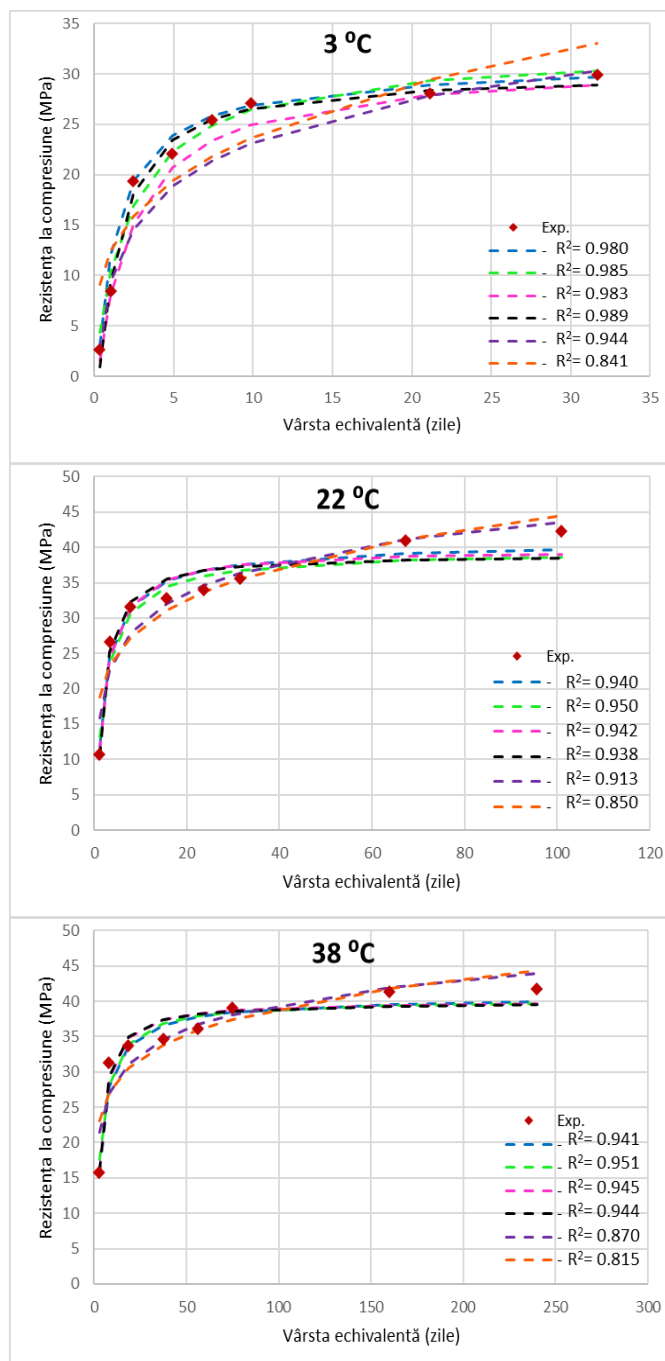


Figura 3-7. Reprezentarea grafică a rezistenței la compresiune, determinată experimental și estimată pe baza modelării matematice, în raport cu vârsta echivalentă și cu temperatura de hidratare.

Tot aici au fost determinate și curbele de maturitate, lucru ce s-a realizat prin aplicarea procedurii de scrise de Zhang *et al* [29], care afirmă și demonstrează că alegând valoarea corectă a energie aparente de activare E_a cele trei curbe individuale ale evoluției rezistenței la compresiune, determinate individual pentru fiecare din cele trei paliere de temperatură de hidratare, se vor unii într-o singură curbă care va reprezenta curba maturității.

Folosind întocmai această procedură au fost obținute astfel două curbe ale maturității ca rezultat al alegerii a două valori diferite ale energiei aparente de activare. Reprezentarea grafică a celor două curbe ale maturității este redată grafic mai jos:

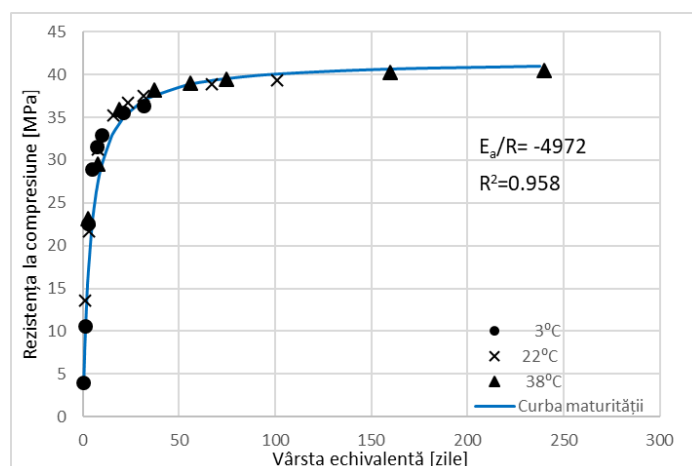


Figura 3-8. Curba maturității folosind valoarea raportului $E_a/R = -4972$

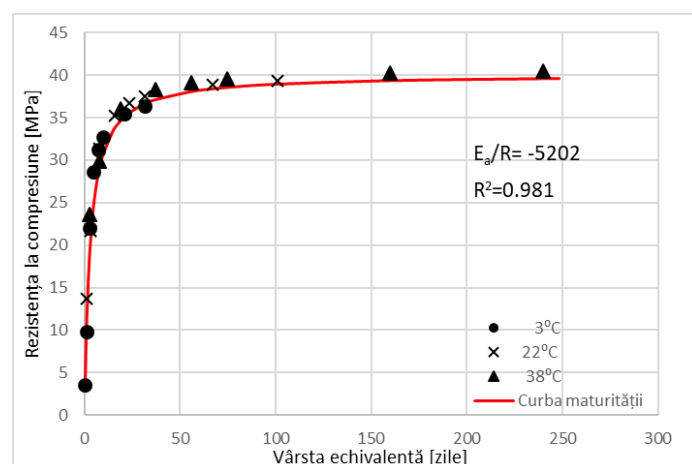


Figura 3-9. Curba maturității folosind valoarea raportului $E_a/R = -5202$

Analizând Figura 3-8 și Figura 3-9 se poate observa că pentru cazul utilizării valorii raportului $E_a/R = -5202$ obținem un factor de determinare mai bun, însă indiferent de metotă, factorul de corelare este $> 0,95$.

3.5 Concluzii

Analizele efectuate asupra pudrei de ciment utilizând tehnicile SEM-EDX și ICP-OES au permis o caracterizare complexă, atât morfologică, cât și compozițională, evidențiind în același tip o corelație relativ bună între identificarea elementelor prin EDX și cuantificarea acestora prin ICP-OES, subliniind utilitatea analizei combinate pentru validarea și completarea informațiilor.

Totodată utilizarea analizelor termice (DTA/TG) și utilizarea adecvată a modelelor matematice au permis cuantificarea și urmărirea evoluției Portlanditului și Calcitului, cuantificare pe baza căruia a put fi estimate gradul și cinetica de hidratare, atât a unor paste de ciment cât și a unor mortare, cu precizarea că în cazul mortarelor nu putem prezice gradul de hidratare pe baza Portlanditului estimate, întrucât cuantificarea acestuia în cazul mortarelor nu prezintă același nivel de acuratețe ca în cazul pastelor de ciment hidratate.

De asemenea, rezultatele au demonstrat că evoluția rezistenței la compresiune în funcție de timp poate fi descrisă cu acuratețe prin modelare matematică folosind o funcție exponențială sau hiperbolică adecvată. Corelația cu datele experimentale obținute prin testarea efectivă a rezistenței mecanice depășește valoarea de 0,9.

În ceea ce privește efectul temperaturii de hidratare, este absolut evident că atât cantitatea de Portlandit, cât și rezistența betonului cresc odată cu gradul de hidratare al cimentului, iar viteza reacției de hidratare crește în funcție de timp și temperatură.

Metoda maturității este deosebit de utilă în monitorizarea rezistenței la mortarele și betoanele turnate în sezon rece și controlul calității și planificarea execuției în funcție de evoluția reală a rezistenței mecanice.

4 CONSTRUIREA ȘI RULAREA MODELELOR UTILIZATE ÎN MODELAREA TERMODINAMICĂ ȘI CINETICĂ A PROCESULUI DE HIDRATARE

Capitolului 4 prezintă aspecte legate de modelare proceselor prin utilizarea unor software-uri, specializate în modelarea termodinamică și geochimică (PHREEQC și GEMS), cu scopul de a simula echilibrul chimic și a stabili cinetica produșilor rezultați în urma reacțiilor de hidratare și integrarea datelor experimentale (TGA/DTA) pentru calibrarea și validarea modelelor concepute și rulate cu ajutorul acestor software-uri.

4.1 Modelarea evoluția apei din pori

Acest subcapitol prezintă rezultatele modelării evoluției pe durata procesului de hidratare a soluției din porii unei paste de ciment confecționate cu tipul de ciment CEM II/B-M, modelare obținută cu ajutorul software-ului GEMS.

În urma simulării procesului s-a constatat că în timpul hidratării au loc modificări semnificative în compoziția soluției din porii pastei de ciment, în special în prima zi când s-a observat că soluția din porii pastei de ciment este dominată de sodiu, potasiu, sulf, calciu și hidroxid.

4.2 Dezvoltarea și rularea modelului utilizat în modelarea termodinamică

Acest subcapitol prezintă rezultatele modelării termodinamice care stă la baza prezicerii și determinării produșilor de hidratare și a concentrației soluției din porii pastei de ciment hidratate.

Astfel, utilizând coduri de calcul adecvate (PHREEQC și GEMS) au fost construite modele, care în urma rulării lor au condus la estimarea calitativă și cantitativă a produșilor de hidratare,

sugerând formarea unor produși precum: CSH, Portlandit, Etringit, Hydrotalcite, Hydrogarnet, Ferrihydrite, Monocarbonat și Calcit.

4.3 Dezvoltarea și rularea modelelor ce simulează procesele de dizolvare și hidratare a cimentului

În cadrul studiului, s-a realizat o modelare cinetică a procesului de hidratare pentru o pastă de ciment compozit de tip CEM II/B-M, cu scopul de a simula evoluția reacțiilor de hidratare în timp.

Pentru simulare, s-au utilizat cele două coduri amintite anterior și baza de date mineralogică CEMDATA 18.1, care oferă informații termodinamice detaliate pentru fazele implicate în proces.

Modelarea s-a bazat pe modelele cinetice dezvoltate de Parrot și Killoh, recunoscute pentru capacitatea lor de a descrie realist comportamentul fazelor minerale din ciment pe parcursul hidratării.

Figura 4-1 prezintă atât cinetica procesului de hidratare a celor patru faze majore prezente în acest ciment cât și evoluția în timp a gradului de hidratare. Această reprezentare grafică a fost obținută cu ajutorul software-ului de modelare geochemică PHREEQC.

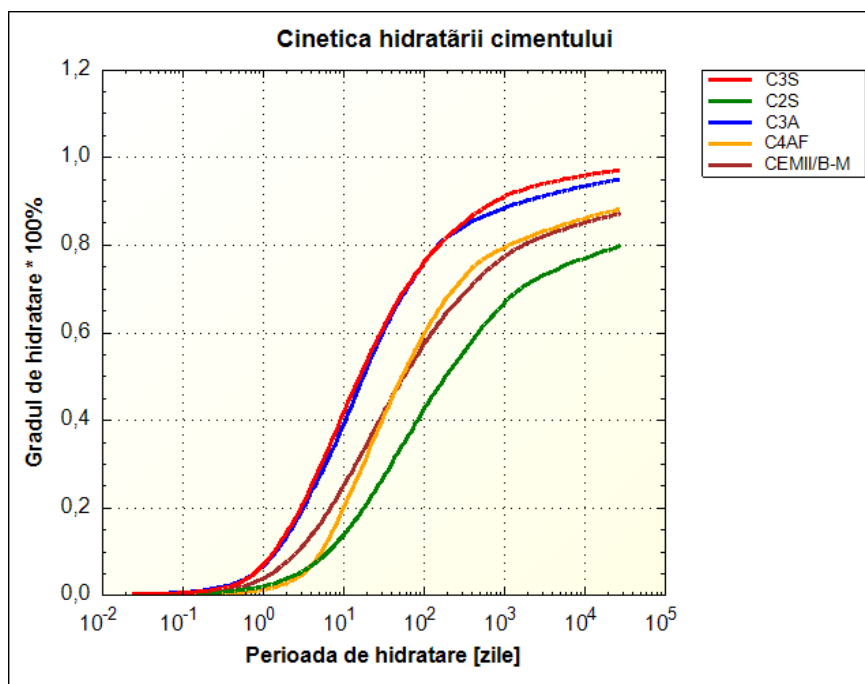


Figura 4-1. Cinetica hidratării celor patru faze principale prezente în structura clincherului de ciment Portland pe parcursul a 28 de zile.

Pe de altă parte, utilizarea softului GEMS a permis și o reprezentare grafică a distribuției și evoluției maselor constituenților (faze/produși de hidratare) pastei de ciment hidratate, reprezentare redată în Figura 4-2.

Această reprezentare indică, așa cum este normal, formarea acelorași produși de hidratare ca și în cazul modelării termodinamice.

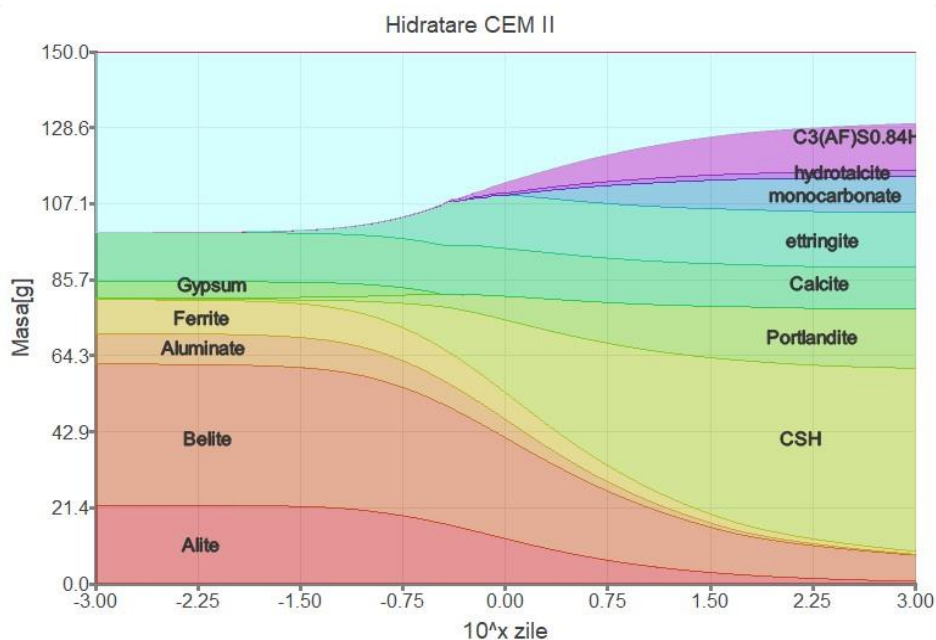


Figura 4-2. Evoluția masei fazelor clincherului și formarea produșilor de hidratare în ipoteza hidratării complete a cimentului de tip CEM II/B-M (S-LL)

4.4 Validarea modelelor prin analize comparative

În această etapă a cercetării, s-a urmărit validarea modelelor de hidratare și predicție mineralogică prin compararea rezultatelor simulate cu cele experimentale. Obiectivul principal a fost verificarea acurateții modelărilor realizate cu ajutorul software-ului GEMS.

În analiza comparativă a evoluției conținutului de $(Ca(OH)_2)$, s-au identificat diferențe între datele experimentale și cele simulate, în special în etapa inițială a hidratării. În prima parte a graficelor, Figura 4-3 și Figura 4-4, se observă o abatere mai pronunțată între cele două seturi de date, însă această diferență se reduce semnificativ odată cu avansarea procesului de hidratare.

Această discrepanță este atribuită erorilor în cuantificarea hidroxidului de calciu ($Ca(OH)_2$) în faza incipientă a procesului de hidratare, când produsul de hidratare este prezent în cantități reduse și erorile de măsurare pot avea un impact global mai mare asupra estimării corecte.

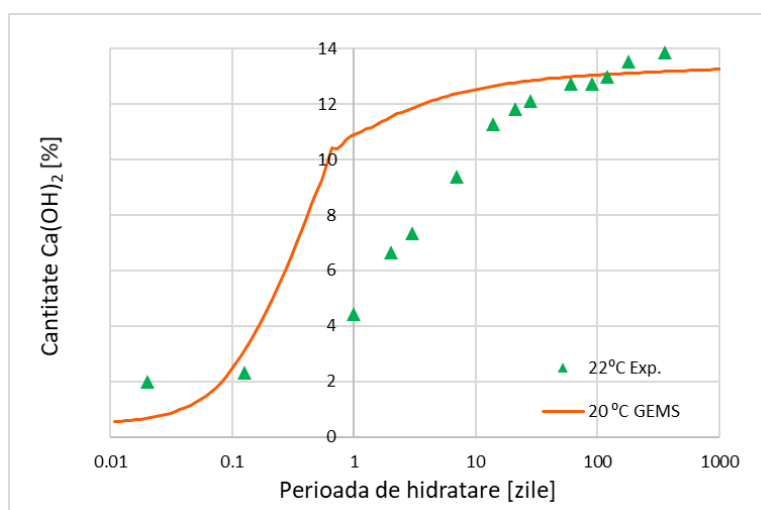


Figura 4-3. Analiza comparativă a evoluției conținutului de $Ca(OH)_2$ dintr-o pastă de ciment

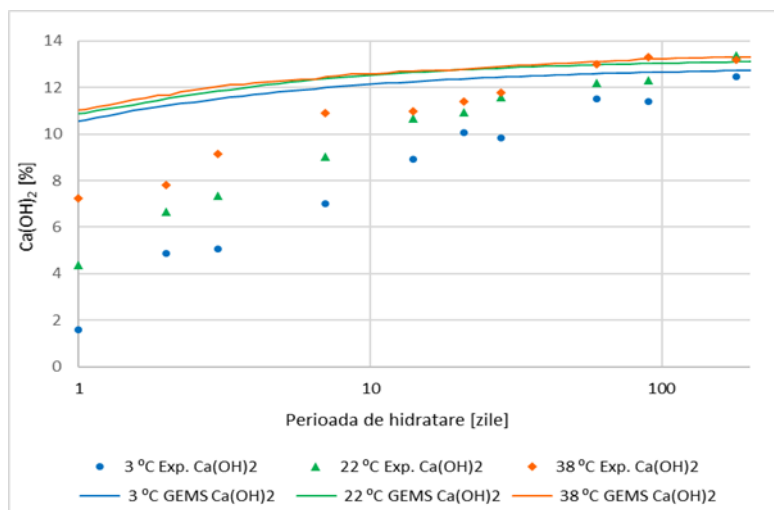


Figura 4-4. Analiza comparativă a conținutului de Portlandit din paste de ciment hidratate la temperaturi diferite

În schimb în cazul cinetici de hidratare a pastelor de ciment, se arată că rezultatele experimentale se suprapun destul de bine, Figura 4-5 și Figura 4-6, cu cele obținute prin modelare. Această afirmație fiind susținută și de valorile ridicate ale coeficientului de determinare (R^2).

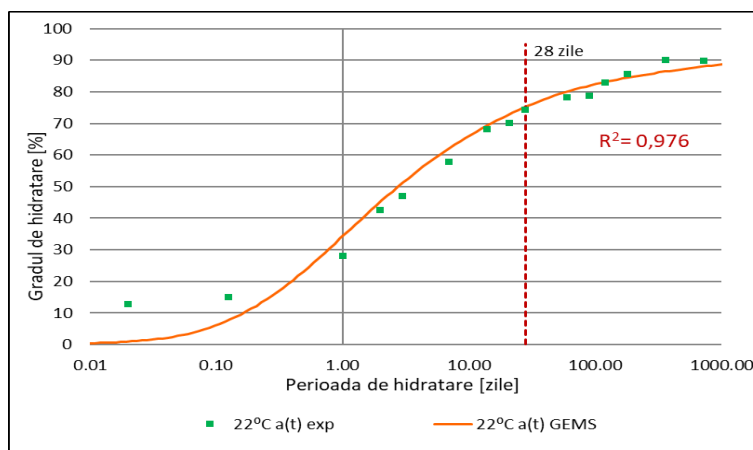


Figura 4-5. Analiza comparativă a cineticii de hidratare a unei paste de ciment

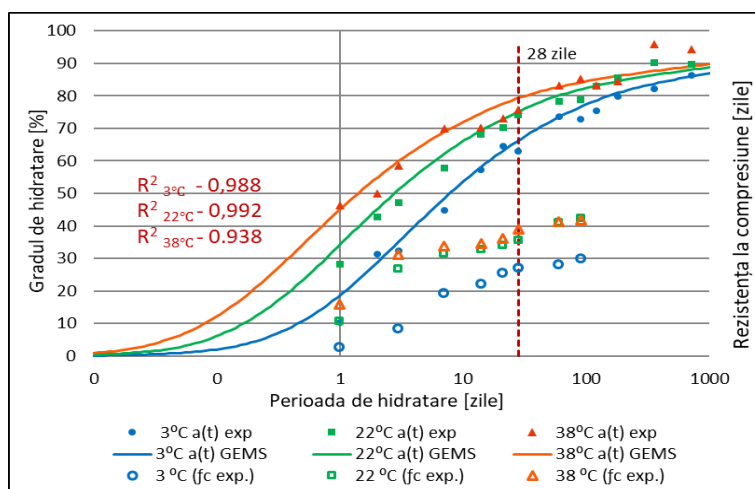


Figura 4-6. Studii comparative ce pun în evidență relația dintre rezistența mecanică versus grad și temperatură de hidratare

Mai mult, studiile comparative efectuate și prezentate în Figura 4-6 arată că prin suprapunerea datelor obținute în urma testelor de rezistență mecanică, în mod evident rezistența la compresiune a betonului crește odată cu gradul de hidratare al cimentului, iar rata reacției și gradul de hidratare crește odată cu temperatura. Această dependență este cea care dă posibilitatea de a descrie și reprezenta evoluția rezistenței mecanice ca funcție ce combină efectele timpului și temperaturii prin utilizarea indicelui de maturitate amintit anterior [7] [29] [28].

4.5 Concluzii

Modelarea termodinamică cu ajutorul celor două software-uri permite o bună estimare cantitativă și calitativă a produșilor de hidratare, ambele abordări indicând atât formarea aceluiași produși principali de hidratare cât și mase ale acestora similare spre deosebire de estimarea cantitativă obținută cu ajutorul diagramelor ternare unde se poate observa că există oarecare diferență în estimarea cantitativă a fazelor, față de cea obținută cu ajutorul software-urilor de modelare geochemică, diferențe cauzate de faptul că această metodă nu poate aprecia cu acuratețe modificările fazelor solide generate de variațiile de temperatură, umiditate și prezența unor gaze.

Utilizarea codurilor PHREEQC și GEMS a permis reprezentare grafică a evoluțiilor proceselor de dizolvare și hidratare și în același timp a distribuției și evoluției maselor și volumului constituienților (faze/produși de hidratare) pastei de ciment întărite.

Totodată, rezultatele au arătat că există o concordanță relativ bună între cinetica de hidratare a cimentului, bazată pe cuantificarea Portlanditului obținută prin analize termice (DTA/TGA), și cinetica de hidratare obținută utilizând modelul Parrot și Killoh, precum și codurile geochemice.

Concluzia care se desprinde este că, în ciuda unor diferențe inițiale, modelele implementate reușesc să reproducă fidel evoluția procesului de hidratare, consolidându-i validitatea și utilitatea în predicția comportamentului mineralogic al pastelor de ciment pe termen lung.

5 ANALIZE ȘI STUDII EXPERIMENTALE PRIVIND EVOLUȚIA PROPRIETĂȚILOR MORTARELOR ÎN DIVERSE CONDIȚII DE MEDIU

Capitolul 5 pune în evidență impactul generat de interacțiunile fizico-chimice ce au loc între sistemele pe bază de ciment și diversele medii cu care ar putea intra în contact.

În acest context au fost reproduse mai multe procese și interacțiuni și au fost efectuate analize și teste care să pună în evidență impactul pe care aceste interacțiuni și procese îl poate avea asupra stabilității și integrității fizice, chimice și mecanice ale structurilor pe bază de ciment.

5.1 Simularea procesului de lixiviere

În acest subcapitol s-a investigat interacțiunea dintre materialele pe bază de ciment și apele potențial infiltrate din mediul gazdă, a fost conceput un experiment de laborator care a implicat expunerea controlată a probelor la soluții chimice simulate. Scopul a fost evaluarea durabilității

și stabilității chimice a materialelor în condiții ce imită mediul real al depozitării (ex. în contextul depozitelor de deșeuri radioactive sau a barierelor ingineresti).

În acest sens au fost preparate trei soluții sintetice, care reflectă compoziția chimică a apelor subterane din mediul gazdă „Apa Saligny 1”, „Apa Saligny 2”, soluției de MgSO_4 .

Pentru comparație, a fost inclus un set de probe păstrate în condiții de referință, denumit APC (apa simulată de ciment). Aceste probe au fost menținute într-un mediu lichid conceput să simuleze compoziția apei din porii materialului de ciment.

Soluția APC este o soluție hipercalcină, formulată după modelul propus de Wieland și Van Loon [32].

5.2 Analize asupra probelor supuse procesului de lixiviere

Această secțiune prezintă rezultatele obținute în urma analizelor efectuate pe probele supuse procesului de lixiviere. Scopul analizelor a fost de a evalua comportamentul chimic și stabilitatea mineralogică a pastelor de ciment în condiții similare celor întâlnite în mediul de depozitare.

Pe parcursul experimentului de lixiviere, s-au remarcat o serie de fenomene semnificative care oferă indicii importante despre interacțiunea dintre pasta de ciment și soluțiile chimice simulate.

Încă din fazele incipiente ale testului, s-a constatat prezența unei concentrații scăzute de calciu în soluție, atribuită probabil oxizilor de calciu (CaO) reziduali și nu dizolvării hidroxidului de calciu (Ca(OH)_2). Această ipoteză este susținută de valorile pH-ului înregistrate, care nu au coborât sub pragul critic necesar pentru dizolvarea Ca(OH)_2 , menținând astfel un mediu hipercalcin stabil.

După aproximativ 90 de zile, s-a observat o scădere bruscă a concentrațiilor de Na^+ , K^+ și Ca^{2+} în soluție, însoțită de formarea unui precipitat vizibil și o ușoară creștere a conținutului de Si^{4+} . Această evoluție sugerează formarea de carbonați sau bicarbonați greu solubili. Formarea acestor compuși insolubili ar explica scăderea concentrației cationilor și reducerea bazicității soluției (prin consumul de ioni alcalini), fenomen reflectat și în evoluția pH-ului.

Precipitatul format a fost colectat și stocat pentru analize suplimentare, însă, din motive logistice și de timp, nu a putut fi supus procesului de digestie chimică în cadrul acestei etape a studiului. Totodată, analizele ICP-OES (spectrometrie de emisie optică cu plasmă cuplată inductiv) pentru probele din celelalte soluții lichide nu au fost încă realizate, acestea reprezentând direcții de cercetare viitoare pentru completarea interpretărilor privind mecanismele de lixiviere și stabilitatea chimică a sistemului.

Acest set de observații evidențiază complexitatea proceselor chimice de la interfața ciment – soluție și relevă rolul esențial al compoziției mediului lichid în determinarea comportamentului pe termen lung al materialelor cimentare. Fenomene precum dizolvarea selectivă și formarea de faze noi și variațiile de pH oferă informații utile pentru evaluarea evoluției și stabilității acestor materiale în condiții de mediu reale.

Pe de altă parte, analizele de pH efectuate pe mortarele supuse procesului de lixiviere pentru o perioadă de 720 de zile, demonstrează că valoarea acestuia se situează peste pragul de inițiere

a procesului de dizolvare a $\text{Ca}(\text{OH})_2$, proces care conform lui Lagerblad [3] are loc la un $\text{pH} \geq 12$.

Rezultatele analizelor termogravimetrice nu indică diferențe majore în ceea ce privește evoluția $\text{Ca}(\text{OH})_2$ și CaCO_3 pentru niciuna din probele supuse procesului de lixivierie pentru o perioadă de 720 de zile, totuși estimarea cantității de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pe baza curbelor TGA indică o ușoară scădere a cantității acestuia în probele supuse lixivierii.

Din analiza spectrelor XRD se constată că pe lângă Portlandit se mai observă totodată și prezența Calcitului, Cuarțului, iar în cazul probelor supuse atacului sulfatic se observă în plus prezența evidentă a Etringitului și sulfatilor de forma $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Imaginile SEM și diagramele EDX pentru probele care intră în contact cu apa de ciment și apa Saligny 1 atestă faptul că probele analizate nu prezintă modificări în ceea ce privește compoziția chimică și mineralogică, în continuare în aceste probe sunt prezenți produșii principali ai hidratării, evidențiindu-se în special cei care conțin Ca.

În cazul probelor supuse lixivierii cu apă Saligny 2 și atacului sulfatic s-a constatat o prezență mai ridicată a aluminiului fapt ce poate indica formarea Etringitului târziu și tot odată s-a constatat prezența magneziului și sulfului, lucru ce poate sugera o inițiere a procesului de atac sulfatic și formare a brucitului, compus ce poate genera expansiuni, însă măsurătorile dimensionale nu au indicat modificări care să sugereze acest lucru.

Rezultatele testelor de rezistență mecanică prezintă o evoluție ascendentă a acestei proprietăți proporțional cu perioada de hidratare, urmată de atingerea unui platou, cu mică excepție în cazul probelor supuse procesului de lixiviere ce utilizează ca lichid percolant soluția de MgSO_4 , a căror rezistență pare să sufere o regresie după 360 de zile de expunere.

5.3 Simularea procesului de decalcifiere accelerată

În cadrul acestui subcapitol s-a urmărit accelerarea procesului de decalcifiere a pastelor de ciment, în scopul de a evidenția mai clar efectele chimice și structurale ale pierderii ionilor de calciu, într-un interval de timp mai scurt decât în cazul testelor de lixiviere convenționale.

Pentru a simula în mod accelerat acest proces și a obține rezultate relevante într-un interval mai scurt de timp, s-a ales o metodă consacrată în literatura de specialitate: expunerea probelor la o soluție de azotat de amoniu (NH_4NO_3).

În urma analizei soluțiilor prin ICP-OES a fost identificată o creștere a concentrației de Ca, fapt susținut și de valorile pH-ului care au scăzut direct proporțional cu timpul de imersare al probelor.

În ceea ce privește modificările structurale, analizele termice diferențiale DTA/TGA indică faptul că după 60 de zile de contact cu soluție de azotat de amoniu, în probele analizate faza de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nu se mai regăsește, demonstrând eliberarea Portlanditului în aceste condiții accelerate, cu efect direct asupra reducerii rezistenței mecanice, a cărei valoare este invers proporțională cu timpul de imersare în soluția de azotat de amoniu.

O altă observație importantă a acestor teste este faptul că rezistența la compresiune a probelor care au raport $a/c = 0,5$ este net superioară celor cu un raport $a/c=0,65$, iar în condiții de atac

chimic (ce simulează o degradare accelerată), scăderea rezistenței probelor preparate cu raportul $a/c=0,5$ este mai accentuată/mare decât cea a probelor preparate cu raportul de 0,65.

5.4 Simularea proceselor de carbonatare

În cadrul acestui capitol au fost urmărite efectele generate de expunerea materialelor pe bază de ciment la două surse de CO_2 , una cu o concentrație de 1%, iar celălalt la concentrația la care CO_2 se regăsește în mod normal în aer $0,06\div 0,07\%$.

Evoluția grosimii stratului degradat de-a lungul celor doi ani în care a fost urmărit procesul evidențiază faptul că frontul de CO_2 din aer pătrunde uniform în probă comparativ cu cel din sursa artificială și totodată tinde să fie mai mic.

Adâncimea de pătrundere a frontului de CO_2 a fost pusă în evidență cu ajutorul metodei clasice de testare cu ajutorul fenolftaleinei (Figura 5-1) și prin intermediul analizelor termogravimetrice rezultatele fiind reprezentate grafic în Figura 5-2 unde se constată același lucru, de altfel și analizele EDX par să indice un conținut de carbon mai mic în probele supuse carbonatării în aer, în timp ce diagramele XRD identifică mai multe poziții de Calcit pentru probele expuse la CO_2 din sursă artificială.



Figura 5-1. Determinarea cu ajutorul fenolftaleinei a grosimii stratului carbonatat, la doi ani de la demararea procesului

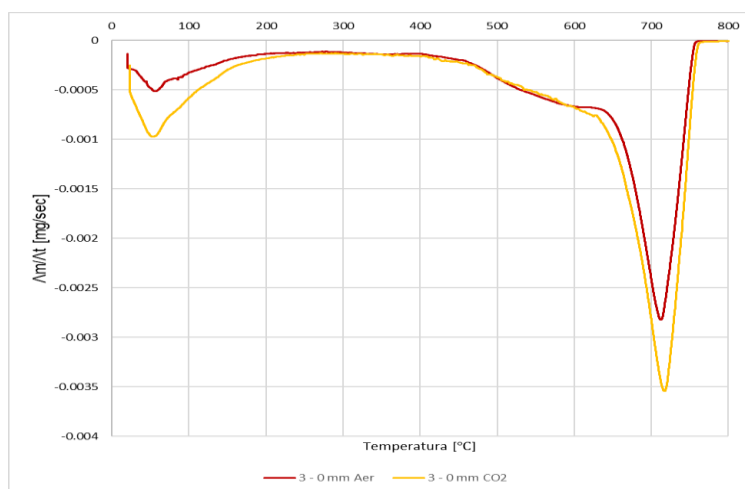


Figura 5-2. Reprezentarea grafică a a derivatelor de ordin I (DrTGA), comparativ între cele două surse de CO_2

Legat de evoluția pH-ului în probe, valorile sunt apropiate de cele ale probei de referință, lucru explicat parțial de faptul că CaCO_3 nu reacționează cu apa pură cu care a fost pus în contact, astfel încât acest lucru să ducă la reducerea pH-ului.

În ceea ce privește impactul carbonatării asupra evoluției rezistenței mecanice, rezultatele indică, indiferent de sursă, că rezistența mortarelor expuse tinde să fie mai mare în comparație cu cea a probelor etalon.

6 MODELAREA EFECTELOR PROCESELOR DE DEGRADARE ASUPRA EVOLUȚIEI APEI DIN PORI ȘI ASUPRA PRODUȘILOR DE HIDRATARE

Capitolul 6 integrează metode de modelare numerică și geochemică avansată pentru a analiza impactul proceselor de degradare (lixiviere, carbonatare) asupra compoziției apei din pori și asupra fazelor solide de hidratare din pastă de ciment. Modelarea a fost realizată utilizând software-uri specializate, în principal PHREEQC și GEMS, cu scopul de a evalua modificările chimice care apar în urma interacțiunii materialelor cimentare cu diferite medii agresive.

6.1.1 Carbonatarea

Acest subcapitol a fost dedicat simulării contactului cu CO_2 . Primul model a simulat pătruderea treptată a CO_2 în soluția din porii pastelor de ciment, cantitatea maximă adăugată atingând valoarea concentrație la care CO_2 se găsește în mod normal în aer (~700 ppm).

Această reacție a dioxidului de carbon cu soluția duce în primul rând la sporirea dizolvării calciului și formării carbonatului de calciu, după cum poate fi observat în Figura 6-1, însă a fost înregistrată și o scădere a concentrației de Na, ce a dus la formarea carbonatului de sodiu așa cum se poate vedea în Figura 6-2, ambele însoțite de o scădere a pH-ului.

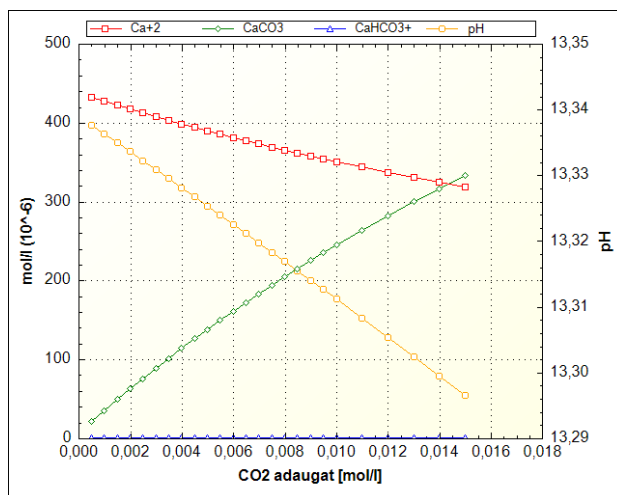


Figura 6-1. Dizolvarea Ca și formarea CaCO_3 ca urmare a pătrunderii CO_2

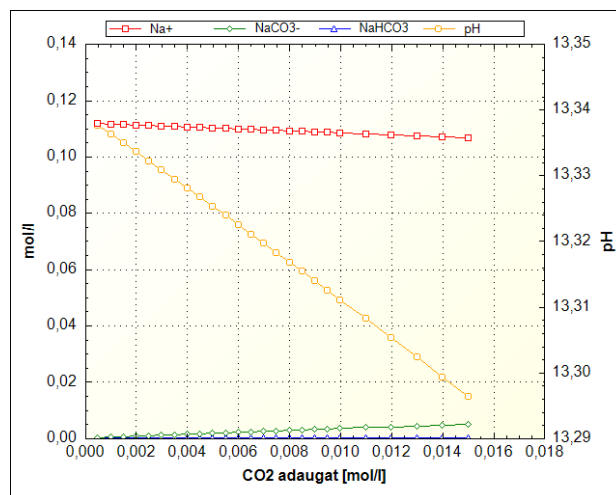


Figura 6-2. Dizolvarea Na și formarea NaCO_3 ca urmare a pătrunderii CO_2

Cel de al doilea model a constat în amestecarea unei ape în care a fost dizolvat CO_2 cu soluția din porii pastelor de ciment. Raportul apă carbonată (ac)/soluție din pori (sp) a fost de 1:9, iar presiunea la care a avut loc dizolvarea gazului a fost setată la valoarea precizată în literatura de specialitate [4] [33], care prevede că presiunea parțială/fugacitatea a gazului, $\text{CO}_2/(\text{P}_{\text{CO}_2})$ în cazul de față, dizolvat în apă corespunde valorii atmosferice $10^{-3.4} \div 10^{-3.5}$ atm.

Reprezentarea grafică a rezultatelor obținute în urma rulării acestui model este redată în Figura 6-3.

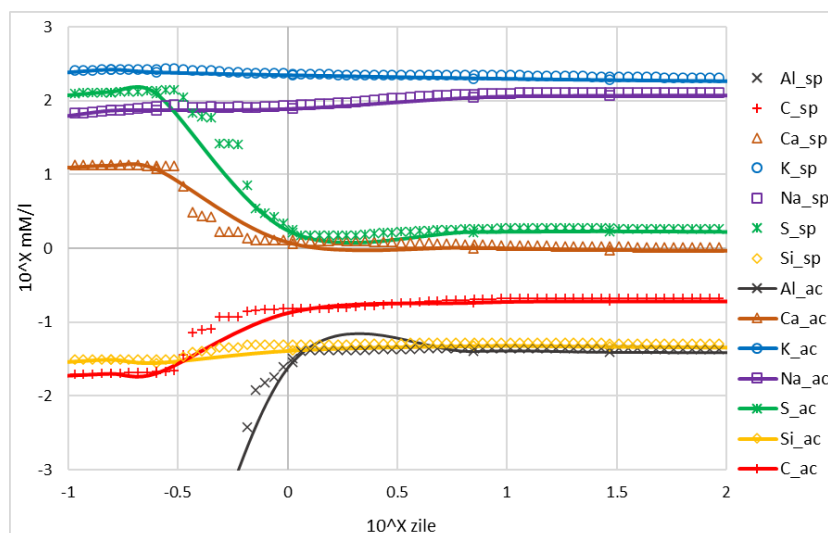


Figura 6-3. Evoluția compoziției chimice a soluției din porii (sp) pastei de ciment CEM II în urma contactului cu o apă carbonată (ac) cu ajutorul softwerului PHREEQC

Se poate observa că în prezența apei carbonatate concentrația ionilor din soluție nu pare să fie perturbată semnificativ în niciunul dintre cazuri, lucru de așteptat de altfel având în vedere raportul de amestecare al celor două soluții.

6.1.2 Lixivierea

Această secțiune a fost dedicată simulării efectului lixivierii atât asupra soluției din porii unei paste de ciment cât și asupra produșilor de hidratare.

Pentru a evidenția efectele unui astfel de proces a fost construit un model ce a avut la bază ipoteza pătrunderii apei în sistem, urmată de dislocuirea a până la 50% din totalul volumului soluției din porii pastelor de ciment hidratate.

Reprezentarea grafică a rezultatelor obținute în urma rulării acestui model este redată în Figura 6-4.

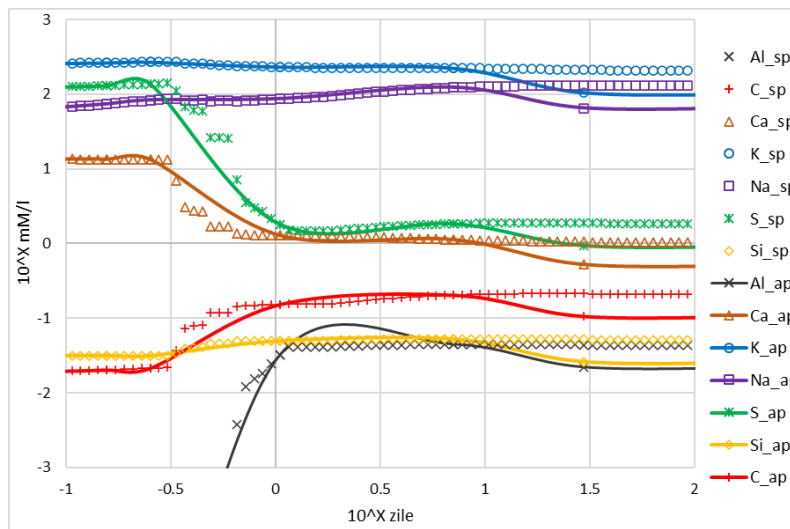


Figura 6-4. Evoluția compoziției chimice a soluției din porii (sp) pastei de ciment CEM II ca urmare a simulării lixivierii cu o apă pură (ap) cu ajutorul software-ului PHREEQC

Se poate observa că în prezența apei, concentrația ionilor din soluție este perturbată, înregistrând o scădere semnificativă, lucru de așteptat de altfel având în vedere procentul de dislocuire, care practic a dus la o diluție a concentrației ionilor.

Reprezentarea grafică a rezultatelor pentru cazul lixivierii pastei de ciment este redată grafic în Figura 6-5.

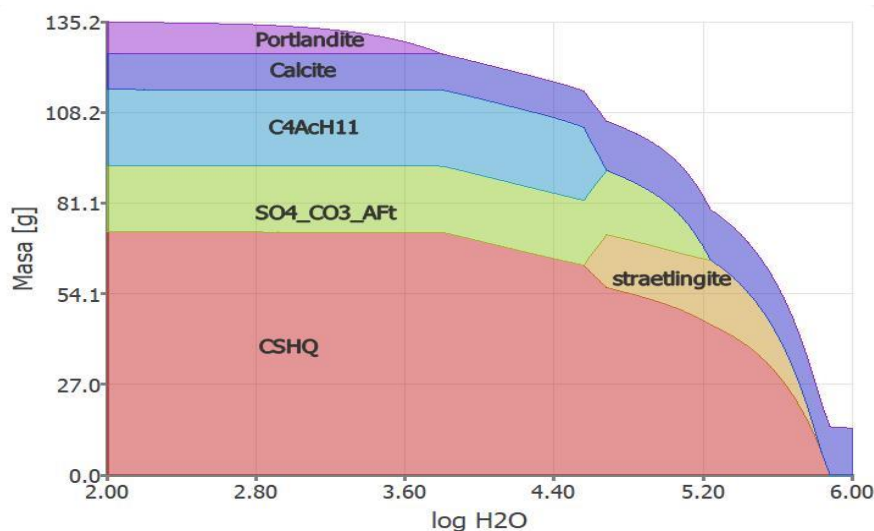


Figura 6-5. Evoluția principalilor produși de hidratare ca urmare a simulării procesului de lixiviere cu apă pură cu ajutorul software-ului GEMS

În cazul infiltrării apei în structura unei paste de ciment, se poate observa efectul nedorit generat de acest proces care duce mai întâi la destabilizarea Portlanditului, urmată de cea a CSH-ului,

concomitent cu apariția strätlingite-ului, cauzată de reducerea valori raportului Ca/Si și a cantității de SO_4^{2-} .

6.2 Concluzii

Modelarea computerizată a proceselor de degradare cu ajutorul software-urilor PHREEQC și GEMS a demonstrat că aceste instrumente sunt esențiale pentru înțelegerea interacțiunilor complexe dintre compușii solizi ai cimentului și apa din pori, în diverse condiții de mediu. Simulările efectuate confirmă faptul că echilibrul chimic intern este dinamic și sensibil la modificările impuse de factori externi, ceea ce influențează direct stabilitatea pe termen lung a materialelor cimentare. Astfel, integrarea metodelor de modelare numerică devine un instrument indispensabil în cercetarea avansată a durabilității materialelor de construcție.

7 ANALIZE PRIVIND MOBILITATEA APEI ȘI REȚINEREA PE ȘI DEPLASAREA PRIN MORTARE A RADIONUCLIZILOR

Studiul descris în cadrul acestui capitol a urmărit investigarea comportamentului hidro-dinamic al apei și mobilitatea radionuclizilor prin mortare, în scopul evaluării eficienței acestor materiale în a reține contaminanții și în consecință de a întârzia eliberarea acestora din zona de depozitare.

7.1 Teste de porozitate și permeabilitate

În cadrul acestui subcapitol s-a urmărit determinarea porozității efective și a permeabilității mortarelor, două proprietăți esențiale care influențează în mod direct durabilitatea, rezistența la îngheț-dezghet și comportamentul în timp al structurii. Testele au fost efectuate din considerente obiective doar pe probe nedegradate

Astfel, pe baza metodologiei recomandate de International Society for Rock Mechanics (ISRM) [34], s-a obținut o valoare $\eta_{\text{efectivă}} = 8.77\%$, marea majoritate a valorilor pentru mortare situându-se în intervalul $10 \div 20\%$ [35] [36].

Pe de altă parte analizele efectuate cu ajutorul unui porozimetru cu intruziune de mercur (Mercury Intrusion Porosimetry – MIP) indică faptul că materialul prezintă o microstructură foarte densă și omogenă, cu un număr mare de pori cu dimensiuni între 6 și 10 nm, ceea ce traduce prin permeabilitate redusă și durabilitate bună.

Testele de permeabilitate au fost realizate cu ajutorul unei instalații proiectată și realizată în cadrul Institutului de Cercetări Nucleare Pitești rezultatele obținute indicând valori ale permeabilității situate în intervalul $1,8\text{E-}13 \div 4,74\text{E-}13$, valori similare cu cele raportate de Neville [37] pentru mortarele bine compactate și hidratate.

7.2 Teste de sorbție pe matrici de mortare

Acest subcapitol tratează comportamentul matricilor de mortare nedegradate/degradate în ceea ce privește sorbția capilară, un proces esențial pentru înțelegerea modului în care contaminanții dizolvați (în acest caz ^{137}Cs și ^{90}Sr) sunt absorbiți și transportați în structura internă a materialelor poroase

Testele de sorbție au la bază metoda experimentală de tip *batch* care constă în amestecarea unei soluții ce conține contaminantul dizolvat cu o cantitate bine definită de fază solidă (matrice sorbantă), în condiții controlate de timp, temperatură și pH, cu scopul de a determina momentul în care se atinge echilibrul sorbției (presupus a fi momentul în care rata de sorbție este egală cu rata de desorbție) în vederea calculării coeficientului de distribuție K_d .

Figura 7-1 prezintă cinetica sorbției ^{137}Cs pe cele șase mortare studiate. Din analiza graficului reiese că după 48 ore de punere în contact a celor două faze, nu a fost atins echilibrul în soluție pentru toate cele șase sisteme.

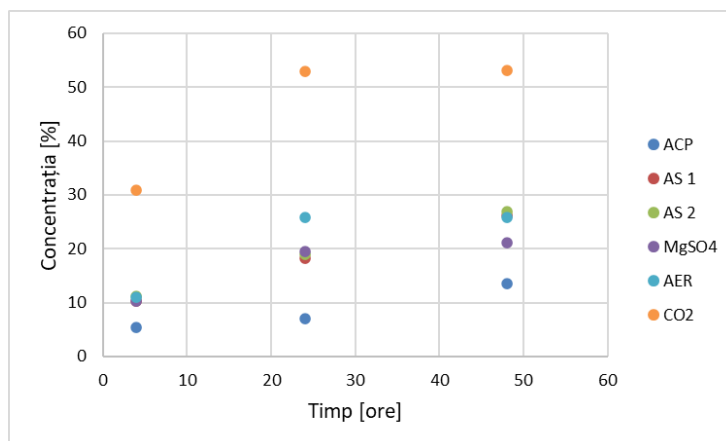


Figura 7-1. Cinetica sorbției ^{137}Cs pe sisteme de mortar

Prin urmare corelarea datelor experimentale cu izotermele liniare de sorbție în vederea determinării coeficientului de sorbție K_d nu poate fi aplicată decât sistemelor care au atins echilibrul, motiv pentru care pentru celelalte sisteme s-a determinat raportul de distribuție R_d , care este folosit preponderent în literatură în locul K_d pentru sistemele care nu au atins echilibrul de sorbție.

Pentru a testa corelarea rezultatelor obținute, pentru sistemele care au atins echilibru, cu izoterma liniară de sorbție, în Figura 7-2 s-a reprezentat grafic concentrației contaminantului sorbită pe matricea solidă în funcție de concentrația contaminantului în soluție, la echilibru, coeficientul de distribuție fiind chiar panta fiecăreia dintre dreptele reprezentate.

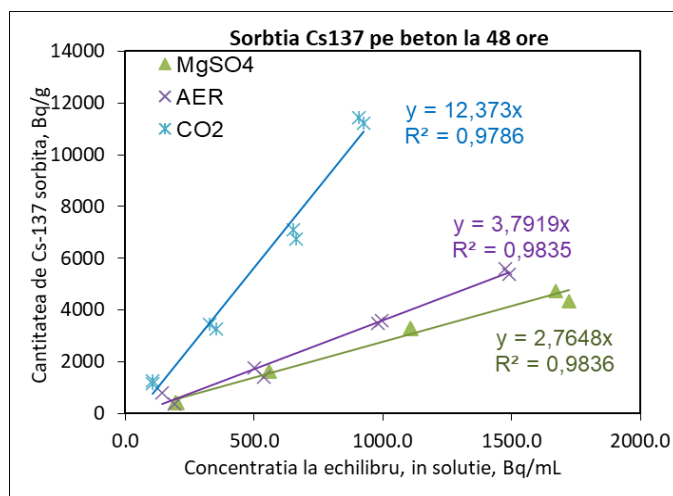


Figura 7-2. Izotermele liniare de sorbție a ^{137}Cs pentru sistemele care au atins echilibrul

Modelul de sorbție prezintă o acuratețe ridicată în raport cu datele experimentale, după cum indică valorile coeficienților de corelare.

Valorile coeficienților de distribuție ai cesiului, determinați din panta dreptei, se încadrează în intervalul valorilor găsite în literatura de specialitate, pentru sistemele pe bază de ciment fiind raportate în general valori cuprinse între 1÷10 [38] [39] [40].

Sorbția mai eficientă a cesiului (Cs^+) pe mortarul carbonatat comparativ cu sorbția pe celelalte mortare este explicată de schimbările chimice și structurale care au loc în procesul de carbonatare a betonului, formarea de faze noi cu capacitate mare de sorbție, un pH mai redus (favorabil sorbției ionilor monovalenți), o competiție mai mică pe pozițiile de sorbție.

Figura 7-3 prezintă cinetica sorbției ^{90}Sr pe cele șase mortare studiate. Din analiza graficului reiese că după 90 ore de punere în contact a celor două faze, echilibrul în soluție a fost atins pentru patru din cele șase sisteme, în probele AS 1 și AS 2 pare că sorbția continuă.

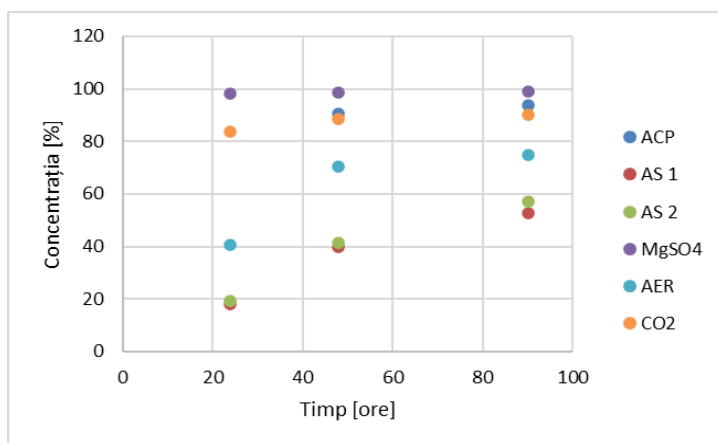


Figura 7-3. Cinetica sorbției ^{90}Sr pe sisteme de mortar

Corelarea rezultatelor obținute cu izotermele liniare de sorbție pentru cazul utilizării ^{90}Sr , sunt reprezentate grafic în Figura 7-4, unde se poate observa că în acest caz coeficientul de distribuție K_d cu valoarea cea mai mare este cel înregistrat pe probele care au fost menținute în apă de ciment ACP.

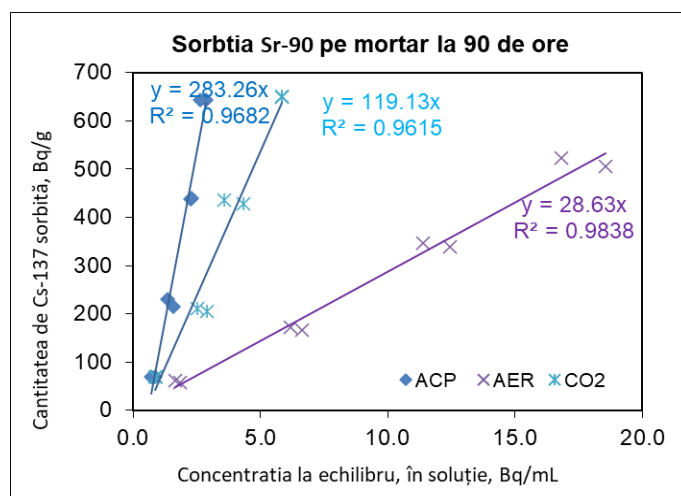


Figura 7-4. Izotermele liniare de sorbție a ^{90}Sr pentru sistemele care au atins echilibrul

Factorii de corelare ai datelor experimentale cu acest model de sorbție, în cazul utilizării contaminantului ^{90}Sr sunt situați peste valoarea de 0,96 ceea ce indică o corelare relativ bună.

Valorile coeficienților de distribuție ai ^{90}Sr , determinați din panta drepte se încadrează în intervalul valorilor găsite în literatura de specialitate, care specifică pentru sisteme pe bază de ciment cu $\text{pH} > 12.5$ valori cuprinse între 100÷500 [41] [42], iar pentru sistemele carbonatate cu pH mai scăzut valori sub 100 [42].

Figura 7-5 atestă faptul că probele pentru care s-a obținut o valoare mare a coeficientului de distribuție sunt într-un mediu hiperalcalin, în care produșii de hidratare se regăsesc în întregime, în timp ce probele supuse carbonatării au un $\text{pH} \leq 12$, valoare la care faze cu potențial de sorbție a ^{90}Sr precum Portlanditul au început să se degradeze.

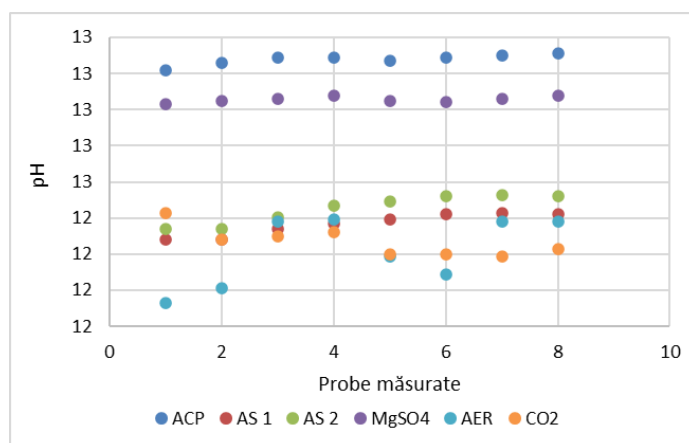


Figura 7-5. pH-ul probelor care au stat în contact cu soluția marcată cu ^{90}Sr pentru 48 de ore

7.3 Concluzii

Testele de porozitate și permeabilitate au demonstrat că valorile celor două proprietăți se regăsesc în intervalul valorilor specific pentru mortarele bine compactate și hidratate.

Testele de sorbție au arătat că valorile coeficientului de distribuție a ^{137}Cs sunt mai mari pentru cazul afectate de procesul de carbonatare în timp ce în cazul ^{90}Sr coeficientului de distribuție este mai mare pe matricile nu au fost supuse degradării.

Sorbția ^{137}Cs pe mortare este una relativă redusă, datorată în principal prezenței în mortarele nedegradate ale ionilor Na^+ și K^+ , însă se poate observa că pe măsură ce acești ioni ies din sistem, ca în cazul probelor supuse procesului de lixiviere, coeficientul de distribuție prezintă valori în crește. Totuși cele mai mari valori ale factorului de distribuție au fost consemnate pentru cazul mortarelor supuse carbonatării accelerate, lucru datorat cel mai probabil formării unor faze noi cu capacitate mare de sorbție.

În ceea ce privește sorbția ^{90}Sr , această prezintă coeficienți de distribuție net mai mari în raport cu ^{137}Cs , datorită faptului că posedă un caracter chimic similar calciului (Ca^{2+}), ceea ce îi conferă afinitate mai mare pentru matricile pe bază de ciment.

8 CONCLUZII

Prezenta lucrare oferă o analiză complexă și integrată a comportamentului materialelor pe bază de ciment (în special **CEM II/B-M**) utilizate în proporție foarte mare în sistemele de bariere ingineresti din cadrul sistemelor de depozitare ale deșeurilor radioactive, punând accent pe **compoziție chimică, hidratare, procese de degradare și proprietăți de transport**.

Rezultatele obținute evidențiază următoarele aspecte esențiale:

- Analizele termice (DTA/TG), corelate cu modele matematice adecvate, au permis cuantificarea fazelor Portlandit (Ca(OH)_2) și Calcit (CaCO_3), date utilizate ulterior pentru estimarea gradului și cineticii de hidratare a pastelor de ciment și a mortarelor. Prin această metodologie s-a obținut o estimare cu precizie bună a gradului de hidratare în cazul pastelor de ciment, însă estimarea gradului de hidratare a mortarelor pe baza cantității de Portlandit este mai puțin precisă comparativ cu cea obținută pentru paste de ciment întărite, din cauza influenței suplimentare exercitate de prezența agregatelor.
- În ceea ce privește influența temperaturii asupra procesului de hidratare, s-a constatat că atât formarea Portlanditului, cât și creșterea rezistenței mecanice sunt direct proporționale cu gradul de hidratare, hidratare a cărei viteză de reacție crește semnificativ cu timpul și temperatura de hidratare. Această relație funcțională între timp, temperatură și evoluția rezistenței permite aplicarea metodei maturității pentru estimarea precisă a rezistenței materialelor pe bază de ciment în condiții reale (in-situ).
- Metoda maturității este deosebit de utilă în monitorizarea rezistenței la mortarele și betoanele turnate în sezon rece și controlul calității și planificarea execuției în funcție de evoluția reală a rezistenței mecanice.
- Evoluția rezistenței la compresiune în funcție de timp a fost descrisă cu acuratețe prin funcții de tip exponențial sau hiperbolic, obținându-se o corelație foarte bună între valorile experimentale și cele obținute prin modelarea cu funcții matematice.
- Modelarea termodinamică cu ajutorul celor două software-uri permite o bună estimare cantitativă și calitativă a produșilor de hidratare, ambele abordări indicând atât formarea aceluiași produși principali de hidratare, cât și mase ale acestora similare.
- Utilizarea codurilor PHREEQC și GEMS a permis reprezentare grafică a evoluțiilor proceselor de dizolvare și hidratare și în același timp a distribuției și evoluției maselor și volumului constituienților (faze/produși de hidratare) pastei de ciment întărite.
- În studiile comparative rezultatele au arătat că există o concordanță relativ bună între cinetica de hidratare a cimentului, bazată pe cuantificarea Portlanditului prin analize termice (DTA/TGA) și cinetica de hidratare obținută utilizând modelul Parrot și Killoh, precum și codurile geochimice.
- Degradarea chimică a mortarelor, simulată prin procese precum lixivierea, carbonatarea și decalcifierea accelerată, a demonstrat impactul acestor procese asupra compoziției minerale, pH-ului și proprietăților mecanice. Aceste procese conduc la dizolvarea și transformarea produșilor precum NaOH, KOH și Ca(OH)_2 și la formarea de noi compuși carbonici sau sulfatici.
- În legătură cu modificările structurale induse de procesele de lixiviere simulate, analizele DTA/TGA, XRD cât și cele EDX indică existența Portlanditului în structura

materialului, fapt ce ne determină să concluzionăm că acest proces este unul lent, fără efecte majore asupra rezistenței mecanice, în primii ani de la punerea în operă. Testele experimentale de lixiviere arată ca prin imersia mortarelor și betoanelor în soluții nu foarte agresive, precum apele simulate Saligny 1 și 2 sau sulfatice, Portlanditul din compoziția acestor materiale nu este semnificativ lixiviât din matrice, în schimb în procese de decalcifiere accelerată, simulate prin imersie în soluție de azotat de amoniu (NH_4NO_3), atât Portlanditul ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) cât și C-S-H-ul sunt afectate ca urmare a lixivierii ionilor de calciu și hidroxid. Analizele ICP-OES au evidențiat o creștere progresivă a concentrației de Ca în soluție, semnalând avansarea frontului de dizolvare a Portlanditului. Cinetica eliberării calciului este direct proporțională cu raportul apă/ciment (a/c) și timpul de expunere.

- Analizele termice DTA/TGA au aratat că, după 60 de zile de contact cu soluția de NH_4NO_3 , Portlanditul dispare aproape în totalitate din matrice. În ceea ce privește proprietățile mecanice, deși probele cu raport $a/c = 0.5$ prezintă o rezistență inițială mai mare comparativ cu cele cu raportul $a/c = 0.65$, în situația procesului de decalcifiere accelerată, scăderea rezistenței la compresiune este mai accentuată pentru probele cu $a/c = 0.5$. Acest lucru se explică cel mai probabil prin conținutul inițial mai ridicat de Portlandit disponibil pentru reacție, a cărui pierdere duce la o creștere a porozității și implicit la o scădere mai pronunțată a performanțelor mecanice.
- Legat de procesele de carbonatare, ambele metode de estimare a atacului au pus în evidență faptul că pe măsură ce ne apropiem de suprafață, cantitatea de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ scade concomitent cu creșterea cantității de CaCO_3 , ajungând ca la suprafață (0-3 mm adâncime) conversia să fie aproape în totalitate, cu o pondere mai mare pentru cazul carbonatării accelerate.
- Pe de altă parte valorile pH-ului, sunt apropiate de cele ale probei de referință, lucru explicat parțial de faptul că CaCO_3 nu reacționează cu apa pură cu care a fost pus în contact, astfel încât acest lucru să ducă la reducerea pH-ului.
- În ceea ce privește impactul carbonatării asupra evoluției rezistenței mecanice, rezultatele confirmă o rezistență mai mare a mortarelor expuse chiar și decât a celor etalon. Totodată în testele de sorbție s-a demonstrat că mortarele afectate de carbonatare posedă capacități mai ridicate de sorbție decât celelalte mortare studiate, pentru ambii radionuclizi utilizați în studiu.
- Modelarea computerizată a proceselor de degradare cu ajutorul softurilor PHREEQC și GEMS a demonstrat că aceste instrumente sunt esențiale pentru înțelegerea interacțiunilor complexe dintre compușii solizi ai cimentului și apa din pori, în diverse condiții de mediu. Simulările efectuate confirmă faptul că echilibrul chimic intern este dinamic și sensibil la modificările impuse de factori externi, ceea ce influențează direct stabilitatea pe termen lung a materialelor cimentare. Astfel, integrarea metodelor de modelare numerică devine un instrument indispensabil în cercetarea avansată a durabilității materialelor de construcție.
- Testele de porozitate și permeabilitate au demonstrat că valorile celor două proprietăți se regăsesc în intervalul valorilor specific pentru mortarele bine compactate și hidratate.

- Cu privire la experimentele de sorbție efectuate, acestea au evidențiat faptul că sorbția ^{137}Cs pe mortare este una relativ redusă, datorată în principal prezenței în mortarele nedegradate ale ionilor Na^+ și K^+ , însă se poate observa că pe măsură ce acești ioni ies din sistem ca în cazul probelor supuse proceselor de lixiviere, coeficientul de distribuție prezintă valori în creștere. Cu toate acestea, valorile cele mai ridicate ale factorului de distribuție au fost înregistrate în cazul mortarelor supuse carbonatării accelerate, lucru datorat cel mai probabil formării unor faze noi cu capacitate bună de sorbție pentru cesiu.
- În ceea ce privește sorbția ^{90}Sr -ului, testele de sorbție au evidențiat faptul că acest radionuclid prezintă coeficienți de distribuție net superior celor obținuți pentru cesiu, datorită faptului că posedă un caracter chimic similar calciului (Ca^{2+}), fapt ce îi confer o afinitate mai mare pentru matricile pe bază de ciment.
- Totodată testele de sorbție au arătat că sorbția radionuclizilor ^{137}Cs și ^{90}Sr pe matricea pe bază de ciment prezintă comportamente asemănătoare din punct de vedere al cineticii, în ciuda naturii chimice distincte a celor doi ioni și a mecanismelor dominante de interacțiune cu produșii de hidratare ai cimentului.

Totodată, în cadrul acestui raport, au fost identificate următoarele limite care pot influența interpretarea și aplicabilitatea rezultatelor:

1. Reprezentativitatea condițiilor experimentale

Testele de laborator și simulările numerice s-au desfășurat în condiții controlate, care pot să nu reflecte în totalitate condițiile reale și să nu ia în calcul toți factorii prezenți în mediul gazdă;

2. Limitarea intervalului temporal

Testele experimentale acoperă perioade relativ scurte de timp, ceea ce impune extrapolări pentru estimarea duratei de viață pe termen foarte lung (zeci sau sute de ani), motiv pentru care pot interveni erori.

3. Limitarea utilizării sau lipsa unor echipamente de analiză și măsurare

Pot intervenii situații neprevăzute legate de disponibilitate și funcționalitate unor echipamente sau instalații.

Prin cele enunțate lucrarea demonstrează că materialele pe bază de ciment, în special cele de tip CEM II/B-M, pot fi optimizate în vederea utilizării lor în construcția barierelor ingineresti ale depozitului de deșeuri radioactive, prin controlul procesului de hidratare, prin proiectarea microstructurală pentru a atinge cerințe stricte de durabilitate, rezistență mecanică și barieră chimică eficientă. Totodată, integrarea analizelor experimentale în modelarea avansată oferă o abordare modernă, completă și predictivă pentru utilizarea materialelor pe bază de ciment în aplicații critice precum cel al utilizării lor ca material principal în sistemul de barieră ingineresti.

8.1 Contribuții personale

Lucrarea de față reprezintă rezultatul unei activități de cercetare complexe, în care contribuțiile personale s-au concretizat în mai multe direcții, după cum urmează:

- **Elaborarea și realizarea determinărilor și testelor experimentale**, prin proiectarea unor serii de teste de caracterizare fizico-chimică și mecanică a mortarului pe bază de

ciment compozit tip CEM II/B-M, în diferite condiții de expunere (lixiviere, carbonatare, decalcifiere).

- **Aplicarea și rularea modelelor de simulare termodinamică și cinetică** a proceselor de hidratare și degradare, utilizând baze de date specializate și instrumente software dedicate, inclusiv calibrarea acestora pe baza rezultatelor experimentale proprii.
- **Corelarea rezultatelor experimentale cu modelele teoretice**, obținând relații predictive între gradul de hidratare și rezistența mecanică, relevante pentru evaluarea durabilității materialelor cimentice în medii agresive.
- **Rularea și interpretarea testelor de sorbție** a radionuclizilor pe mortare, cu implicații directe în domeniul depozitării în condiții de securitate a deșeurilor radioactive.

8.2 Originalitatea și impactul științific al tezei

Elementul de noutate al acestei lucrări constă în integrarea unui cadru experimental extins și integrat cu modelarea proceselor de hidratare și degradare a materialelor constituite pe bază de ciment de tip CEM II/B-M, în contextul utilizării acestora ca bariere ingineresti în medii care simulează procese și condiții specifice unor depozite de deșeuri radioactive, utilizând informații și date reale, care au permis realizarea unor soluții apoase care simulează din punct de vedere chimic apele de profunzime caracteristice zonei și geologiei amplasamentului viitorului depozit de deșeuri de la Saligny.

Astfel, rezultatele obținute vor oferi informații vitale despre evoluția proprietăților materialelor utilizate la construirea sistemului de bariere ingineresti, constituind suport tehnic în evaluarea durabilității și a demonstrării funcției de securitate asociată mortarelor și betoanelor folosite în construcția celulelor de depozitare și a sistemului de bariere ingineresti aferente viitorului depozit de suprafață pentru deșeurile de activitate slabă și medie.

8.3 Propuneri de continuare

Pornind de la rezultatele obținute în cadrul prezentei teze, se recomandă următoarele direcții de cercetare pentru continuarea, aprofundarea și extinderea cunoștințelor în domeniul materialelor pe bază de ciment utilizate în sistemele de bariere ingineresti:

- Continuarea studiilor legate de analiza soluțiilor care au constituit potențiala sursă de degradare a mortarelor, pentru a colecta date privind efectul testelor derulate asupra durabilității materialelor investigate;
- Continuarea studiilor de permeabilitate prin completarea informațiilor și datelor referitor la impactul degradării asupra acestei proprietăți;
- Continuarea studiilor de sorbție prin reluarea și continuarea studiilor legate de sorbția pe matricile în care nu a fost atins echilibrul sau au fost constatate anomalii, precum și completarea cu teste de desorbție pentru a evalua reversibilitatea sorbției radionuclizilor studiate pe matricile pe bază de ciment;
- Investigarea proceselor de degradare asupra transportului radionuclizilor prin difuzie și asupra structurilor din beton ranforsate;

- Investigarea influenței radiațiilor ionizante asupra microstructurii și proprietăților mecanice ale materialelor pe bază de ciment;
- Studiul efectului combinat al interacțiunilor complexe dintre procesele de carbonatare, lixiviere și atac sulfatic în mediile nucleare;
- Dezvoltarea unor noi matrici de condiționare, care să permită înglobarea deșeurilor problematice precum cele de aluminiu.

Aceste propuneri de continuare sunt fundamentate de cerința de securitate și integritate a sistemelor de reținere și izolare pe termen lung a surselor de radiație ionizantă, precum și de dorința de a contribui la dezvoltarea unor materiale pe bază de ciment inovatoare, durabile și adaptate condițiilor mediului gazdă.

În mare parte, lucrările propuse a se continua vor fi derulate în cadrul pachetului de lucru SUDOKU „Near-surface disposal optimisation based on knowledge and understanding” al parteneriatului european comun în domeniul managementului deșeurilor radioactive (EURAD-2), parteneriat cofinanțat de Comisia Europeană și în care RATEN ICN este partener.

8.4 Listă lucrări prezentate

Articole în reviste indexate WOS

I. C. Florea, C. M. Bucur, E. A. Florea, C. E. Diaconescu, D. Dupleac „*The effect of curing temperature on the hydration process of CEM II cement type*”, U.P.B Scientific Bulletin Series B, Vol. 87, Issues 1, ISSN 1454-2331, pp. 69-80, 2025;

C. E. Diaconescu, S.D. Dulugeac , A. D. Negrea, **I. C. Florea**, D. Dupleac „*Preliminary Assessment Of The Radionuclides Inventory In Irradiated AlMg₃ Alloy*”, .P.B Scientific Bulletin Series B, Vol. 87, Iss. 1, ISSN 1454-2331, pp. 147-162, 2025;

I. C. Florea, C. M. Bucur, C. E. Diaconescu, E. A. Florea, C. E. Ichim, „*Analysis of the hydration process of CEM II/B-M composite cement*”, Journal of Science and Arts, Vol. 24, Issue 3, ISSN 1844-9581, pp. 735-746, 2024;

C. E. Diaconescu, M. Dianu, C. Bucur, **I. C. Florea**, V. Neculae, „*Studies to Establish the Scaling Factor Methodology for Liquid Radioactive Waste Generated by TRIGA Reactor*”, Journal of Science and Arts Volume 24, Issue 1, pp. 185-198, 2024.

Articole în reviste indexate BDI

C.E. Diaconescu, M. Dianu, **I.C. Florea**, „*Influence of Co-60 in Separation, Purification, and Quantification of Ni-63 from Radioactive Waste Samples*”, Journal of Nuclear Research and Development (JNRD), No. 29, pp. 43-47, 2025.

M. Manolescu, C. Bucur, **I. Florea**, S. Lăliu „*Geopolymer-Based Matrices for Conditioning Radioactive Waste*”, Journal of Nuclear Research and Development (JNRD), nr. 26, pp. 24-48, 2024;

C. Bucur, C. Ichim, **I. Florea**, C. Diaconescu, „*Cementitious Materials Characterisation by Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy*” Journal of Nuclear Research and Development (JNRD), nr. 26, pp. 48-54, 2023;

C. Ichim, C. Bucur, M. Olteacu, **I. Florea** „*Effect of Organics and Cement Degradation on ^{63}Ni Solubility in Cement Pore Waters*”, Journal of Nuclear Research and Development (JNRD), nr. 25, pp. 11-15, 2023;

I. Florea, C. Diaconescu, C. Bucur și A. R. Budu Stănilă, „*Modelling of Cement Hydration using PHREEQC Code*”, Journal of Nuclear Research and Development (JNRD), nr. 24, pp. 33-37, 2022;

C.E. Diaconescu, **I.C. Florea**, C. M. Bucur, și A. R. Budu Stănilă, „*Assessment of Gamma Dose Rate for Waste Packages with Radioactive Concentrate using Microshield Software*”, Journal of Nuclear Research and Development (JNRD), nr.24, pp 38-42, 2022.

Conferințe internaționale

C. Ichim, C. Bucur, **I. Florea**, D. Dupleac, „*Formate uptake in cementitious systems*”, 6th International Workshop on Mechanisms and Modelling of Waste / Cement Interactions, Prague, 2023;

I. Florea, C. Diaconescu, C. Ichim, I. Prisecaru „*Modelling of Cement Hydration using PHREEQC Code*”, The 14th Annual International Conference on Sustainable Development through Nuclear Research and Education, 2022;

C.E. Diaconescu, **I.C. Florea**, C.M. Bucur, A.R. Budu Stănilă, „*Assessment of Gamma Dose Rate for Waste Packages with Radioactive Concentrate using MICROSHIELD Software*”, The 14th Annual International Conference on Sustainable Development through Nuclear Research and Education, 2022.

C. Diaconescu, M. Mihalache, **I. Florea**, C. Ichim, „*Efficiency Calibration Methods of GeHP Detector for Gamma Ray Measurements from Solid Radioactive Waste*”, The 13th Annual International Conference on Sustainable Development through Nuclear Research and Education, Nuclear 2021;

C. Diaconescu, L. Bujoreanu, **I. Florea**, Ilie Prisecaru, „*Assessment of the Tritium and Gamma Ray Emitters Activities in Liquid Radioactive Waste Generated by TRIGA Reactor*”, 23rd International Conference “New Cryogenic and Isotope Technologies for Energy and Environment” EnergEn 2021, Băile Govora, Romania, October 26 – 29, 2021.

BIBLIOGRAFIE

- [1] T. Ekström, „Leaching of concrete : experiments and modelling,” LUND INSTITUTE OF TECHNOLOGY, 2001.
- [2] B. Lothenbach, T. Matschei, G. Möschner și F. P. Glasser, „Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement,” *Cement and Concrete Research*, vol. 38(1), nr. Elsevier, pp. 1-18, 2008.

- [3] B. Lagerblad, „Leaching performance of concrete based on studies of samples from old concrete constructions,” Swedish Cement and Concrete Research Institute, Stockholm, 2001.
- [4] O. Šrámek, M. Černík și Z. Vencelides, „Applications of Geochemical and Reactive Transport Modeling in Hydrogeology,” Palacký University, Olomouc, 2013.
- [5] ***, „GEMS (Gibbs Energy Minimization Software for Geochemical Modeling),” Paul Scherrer Institute, Switzerland, [Interactiv]. Available: <https://gems.web.psi.ch/GEMS3/index.html>. [Accesat 03 06 2021].
- [6] ***, „PHREEQC Version 3,” United States Geological Survey (USGS), Denver, Colorado, USA, , [Interactiv]. Available: usgs.gov/software/phreeqc-version-3.. [Accesat 10 10 2020].
- [7] Y. Ren, I. Maruyama , A. Tomoyose și R. Kurihara, „EFFECT OF TEMPERATURE ON THE HYDRATION OF ORDINARY PORTLAND CEMENT AND THE POZZOLANIC REACTION OF VOLCANIC GLASS POWDER,” *Cement Science and Concrete Technology*, vol. 75, pp. 166-173, 2022.
- [8] B. Lothenbach, G. Le Saout, E. Gallucci și K. Scrivener, „Influence of limestone on the hydration of Portland cements,” *Cement and Concrete Research*, vol. 38, nr. ELSEVIER, p. 848–860, 2008.
- [9] Y. Abzaev, A. Gnyrya, S. Korobkov, K. Gauss și A. Boyari, „Thermodynamic modeling of Portland cement without mineral additives,” în *Journal of Physics: Conference Series, Volume 1145, XV International Conference of Students and Young Scientists "Prospects of Fundamental Sciences Development"*, Tomsk, Russian Federation, 2018.
- [10] N. Holmes, D. Kelliher și M. Tyrer, „Thermodynamic cement hydration modelling using HYDCEM,” în *Proceedings of the Civil Engineering Research in Ireland (CERI) Conference 2020*, Cork, Ireland, 2020.
- [11] Y. Elakneswaran, T. Nawa și E. Owaki, „Prediction of Hydration Products and Pore Solution Chemistry of Fly Ash Cement,” *International Journal of Management and Applied Science*, vol. 4, nr. 5, pp. 30-34, 2018.
- [12] B. Lothenbach și F. Winnefeld, „Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement,” *Cement and Concrete Research*, vol. 36, p. 209 – 226, 2006.
- [13] I. C. Florea, C. M. Bucur, C. E. Diaconescu, E. A. Florea și C. E. Ichim, „ANALYSIS OF THE HYDRATION PROCESS OF CEM II/B-M COMPOSITE CEMENT,” *Journal of Science and Arts*, vol. 24, nr. 3, pp. 735-746, 2024.

- [14] I. C. Florea, C. M. Bucur, E. A. Florea, C. E. Diaconescu și D. Dupleac, „THE EFFECT OF CURING TEMPERATURE ON THE HYDRATION PROCESS OF CEM II CEMENT TYPE,” *UNIVERSITY POLITEHNICA OF BUCHAREST SCIENTIFIC BULLETIN SERIES B-CHEMISTRY AND MATERIALS SCIENCE*, vol. 87, nr. 1, pp. 69-80, 2025.
- [15] C. D. Chu, J. Kleib, M. Amar, M. Benzerzour și N.-E. Abriak, „Determination of the degree of hydration of Portland cement using three different approaches: Scanning electron microscopy (SEM-BSE) and Thermogravimetric analysis (TGA),” *Case Studies in Construction Materials*, vol. 15, pp. 1-13, 2021.
- [16] L. Wang, F. Guo, Y. Lin, H. Yang și S. W. Tang, „Comparison between the effects of phosphorous slag and fly ash on the C-S-H structure, long-term hydration heat and volume deformation of cement-based materials,” *Construction and Building Materials*, vol. 250, 2020.
- [17] I. Panea și W. Hansenb, „Investigation of blended cement hydration by isothermal calorimetry and thermal analysis,” *Cement and Concrete Research*, vol. 35, p. 1155–1164, 2005.
- [18] X. Pang , D. P. Bentz, C. Meyer, G. P. Funkhouser și R. Darbe, „A comparison study of Portland cement hydration kinetics as measured by chemical shrinkage and isothermal calorimetry,” *Cement & Concrete Composites*, vol. 39, nr. ELSEVIER, pp. 23-32, 2013.
- [19] C. Badea, A. Pop, C. Mattea, S. Stapf și I. Ardelean, „The Effect of Curing Temperature on Early Hydration,” *Applied Magnetic Resonance*, vol. 45, nr. Springer, p. 1299–1309, 2014.
- [20] B. Lothenbach și M. Zajac, „Application of thermodynamic modelling to hydrated cements,” *Cement and Concrete Research*, vol. 123, p. 21, 2019.
- [21] B. Lothenbach, F. Winnefeld, C. Alder, E. Wieland și P. Lunk, „Effect of temperature on the pore solution, microstructure and hydration products of Portland cement pastes,” *Cement and Concrete Research*, vol. 37, p. 483–491, 2007.
- [22] I. Elkhadiri , M. Palacios și F. Puertas, „EFFECT OF CURING TEMPERATURE ON CEMENT HYDRATION,” *Ceramics – Silikáty*, vol. 53, nr. Institute of Chemical Technology Prague, pp. 65-75, 2009.
- [23] J. I. Escalante-García și J. H. Sharp, „The effect of temperature on the early hydration of Portland cement and blended cements,” *Advances in Cement Research*, vol. 12, nr. 3, pp. 121-130, 2000.

- [24] J. Marchand și Y. Maltaisand , „INFLUENCE OF CURING TEMPERATURE ON CEMENT HYDRATION AND MECHANICAL STRENGTH DEVELOPMENT OFF FLY ASH MORTARS,” *Cement and Concrete Research*, vol. 27, pp. 1009-1020, 1997.
- [25] P.-m. Wang și X.-p. Liu, „Effect of temperature on the hydration process and strength development in blends of Portland cement and activated coal gangue or fly ash,” *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A (Applied Physics & Engineering)*, vol. 12, pp. 162-170, 2011.
- [26] R. V. Dejeto și K. Kurumisawa, „Effect of Temperature vis-à-vis curing time on the hydration products of OPC paste,” *International Journal of Advanced and Applied Sciences*, vol. 5, pp. 110-115, 2018.
- [27] L. Ježo, T. Ifka, B. Cvopa, J. Škundová, V. Kovář și M. T. Palou, „EFFECT OF TEMPERATURE UPON THE STRENGTH DEVELOPMENT RATE AND UPON THE HYDRATION KINETICS OF CEMENTS,” *Ceramics - Silikaty*, vol. 54, nr. Institute of Chemical Technology Prague, pp. 269-276, 2010.
- [28] A. Mariak, M. Kurpińska și K. Wiled, „Maturity curve for estimating the in-place strength of high performace concrete,” în *MATEC Web of Conferences*, Krynica, Poland, 2019.
- [29] J. Zhang, D. Cusson, L. Mitchell, T. Hoogeveen și J. Margeson, „The Maturity approach for predicting different properties of high-performance concrete,” în *Seventh International Symposium on the Utilization of High Strength/High-Performance Concrete*, Washington, 2005.
- [30] N. J. Carino și H. S. Lew , „THE MATURITY METHOD: FROM THEORY TO APPLICATION,” în *Structures Congress & Exposition*, Washington, D.C., 2001.
- [31] G. Da-jiang, D. Ning Dai, J. Xue-sheng Jin și M. En-xin , „Comparison of calculating methods and applications of different concrete maturity,” în *5th International Conference on Green Composite Materials and Nanotechnology*, Nanjing, China, 2021.
- [32] E. Wieland și L. R. Van Loon, „Cementitious Near-Field Sorption Data Base for Performance Assessment of an ILW Repository in Opalinus Clay,” Paul Scherrer Institute- PSI Bericht 03-06, 2022.
- [33] G. D. Thyne, PHREEQC Manual for Short Course, Laramie, Wyoming: Science Based Solutions LLC, 2007.
- [34] International Society for Rock Mechanics, „Suggested Methods for Determining Water Content, Porosity, Density, Absorption and Related Properties of Rocks,” *International*

Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences \& Geomechanics Abstracts, vol. 16, nr. 2, pp. 141-156, 1979.

- [35] H. Zhao, Q. Xiao , D. Huang și S. Zhang, „Influence of Pore Structure on Compressive Strength of Cement Mortar,” *The Scientific World Journal*, 2014.
- [36] A. S. Smith, „MORTAR PORE STRUCTURE AND ITS ROLE IN DURABILITY,” în *10th International Masonry Conference* , Milan, 2018.
- [37] A. M. NEVILLE, Properties of concrete. 5th ed., Harlow: Pearson Education, 2011.
- [38] R. O. Abdel Rahman, R. Z. Rakhimov, N. R. Rakhimov și M. I. Ojovan, „Cementitious Materials for Nuclear Waste Immobilization,” *Cementitious Materials for Nuclear Waste Immobilization*, 1st ed. Hoboken, USA: Wiley, 2014.
- [39] B. Allard, L. Hoglund și K. Skagius, „Adsorption of radionuclides in concrete,” SKB Progress Report SKB/SFR 91-02, Stockholm, 1991.
- [40] k. Andersson, B. Torstenfelt și B. Allard, „Sorption and diffusion studies of Cs and I on concrete,” SKB Technical Report SKB/KBS-TR 93-13, Stockholm, 1991.
- [41] G. Kosakowski, S. V. Churakov, M. Glaus, T. Guillemot, W. Hummel, D. Kulik, B. Ma, L. Martin, D. Miron și N. L. Prasianakis, „Chemical evolution of the L/ILW repository in the Nördlich Läger region, NTB 23-03, National Cooperative for the Disposal of Radioactive Waste,” Nagra), 2023.
- [42] United States Environmental Protection Agency, „UNDERSTANDING VARIATION IN PARTITION COEFFICIENT, K_d VALUES,” EPA, 1999.