

*Michał Glinicki
Andrzej M. Brandt
Albin Garbacik
Tomasz Baran*

Cementy specjalne do wykonawstwa betonów w obiektach energetyki jądrowej

SPECIAL CEMENTS FOR SHIELDING CONCRETE IN NUCLEAR POWER
PLANTS

Streszczenie

Przedstawiono wyniki badań cementów, przeznaczonych do stosowania jako spoiwo w technologii wykonawstwa betonowych osłon przed promieniowaniem jonizującym w energetyce jądrowej. Zakres badań objął cementy spełniające wymagania stawiane cementom specjalnym o niskim cieple hydratacji, odpornym na siarczany oraz o niskiej zawartości alkaliów. Badano cementy powszechnego użytku; portlandzki CEM I bez dodatku mineralnego oraz wieloskładnikowe z dodatkami mineralnymi. Wykonano cementy specjalne z normowymi dodatkami mineralnymi oraz z dodatkami nie ujętymi w normie cementowej PN EN 197-1, stosując autorskie rozwiązania, dotyczące produkcji cementów z proszkowym dodatkiem minerałów ciężkich: barytu, magnetytu i getytu. Na podstawie przeprowadzonych badań cementów wykazano specjalne właściwości tych cementów w zakresie niskiego ciepła hydratacji i odporności na siarczany, w przypadku cementu portlandzkiego oraz cementów z dodatkami mineralnymi ujętymi w normie PN-EN 197-1. Stosowanie cementów normowych do betonu zwiększa odporność na reakcję kruszywa z wodorotlenkami sodu i potasu w betonie, nawet niwelując ekspansję betonu z dodatkiem kruszywa reaktywnego.

Stosowanie CEM III/A 42,5N LH/HSR/NA w miejsce CEM I 42,5N LH/SR3/NA w betonie ciężkim o gęstości 3200-3600 kg/m³ spowodowało spadek współczynnika szybkości absorpcji wody, zmniejszenie współczynnika migracji jonów chlorkowych oraz zwiększenie szybkości karbonatyzacji. Zaobserwowano znaczny wpływ zróżnicowania rodzaju kruszywa w betonie ciężkim na wytrzymałość i wskaźniki nieprzepuszczalności betonu.

prof. Michał Glinicki – Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN w Warszawie

prof. Andrzej M. Brandt – Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN w Warszawie

dr inż. Albin Garbacik, prof. ICiMB – Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Oddział Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie

dr inż. Tomasz Baran – Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Oddział Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie

Abstract

This paper presents results of investigation of cements, intended for use as binders in shielding concrete technology against ionizing radiation of buildings in nuclear power industry. The cements complying requirements for special cements with low heat of hydration, resistant to sulphates and with low alkali content, were investigated. The common cements; Portland cement CEM I without the addition and Portland cements with additions were tested. They were prepared special cements with normative mineral additives and additives not listed in standard EN 197-1, using proprietary solutions, for the production of cement with the powder addition of heavy minerals: barite, magnetite and goethite.

Based on conducted research the authors presented the special properties of these cements in the range of low heat of hydration and sulphate resistance. The use of common cements to concrete increases the resistance to reaction of the aggregate with the hydroxides of sodium and potassium in the concrete, even eliminating the expansion of concrete containing reactive aggregate.

The use of CEM III/A 42.5N LH/HSR/NA in place of CEM I 42.5N LH/SR3/NA to heavy concrete with density of 3200-3600 kg/m³, resulted in systematic reduction of water absorption rate, reduction of chloride Ion migration coefficient and an increase of carbonation speed of heavy concrete. The significant influence of aggregate differentiation in heavy concrete on compressive strength and coefficients of concrete permeability were observed.

1. Wprowadzenie

Dobór spoiwa jest ważnym zagadnieniem technologii wykonawstwa betonowych osłon przed promieniowaniem jonizującym w energetyce jądrowej. Kryteria doboru spoiwa uwzględniają zarówno wymagane cechy użytkowe, zwłaszcza trwałość betonu w warunkach eksploatacji obiektu, jak również osłonność przed promieniowaniem jonizującym. Analiza stanu wiedzy o spoiwach do betonów osłonowych oraz doświadczenia krajowe doboru cementu do budowy elektrowni jądrowej „Żarnowiec” wskazują, że przedmiotem doboru spoiwa w technologii betonów osłonowych mogą być cementy z grupy powszechnego użytku z określonym zakresem modyfikacji, z uwagi na dodatkowe wymagania stawiane przy projektowaniu i wykonawstwie betonów osłonowych w energetyce jądrowej. Odpowiednio przedmiotem analizy i badań są cementy powszechnego użytku portlandzkie oraz wieloskładnikowe, spełniające dodatkowe wymagania stawiane cementom specjalnym o niskim cieple hydratacji, odpornym na siarczany oraz o niskiej zawartości alkaliów; K_2O i Na_2O . Są to cementy podlegające certyfikacji i ocenie zgodności wg PN-EN 197-1, PN-EN 197-2, PN-B-19707, PN-EN 14216 [1–4]. W referacie podjęto również zagadnienie opracowania składu cementów specjalnych do betonów osłonowych, zapewniających podwyższoną ochronę przed promieniowaniem gamma G i neutronowym N.

Wymienione grupy cementów specjalnych, przygotowane z uwzględnieniem możliwości warunków techniczno-technologicznych ich wytwarzania w przemyśle cementowym, były przedmiotem badań przydatności do projektowania i wykonawstwa betonów osłonowych przy stosowaniu kruszyw specjalnych, kształtujących w decydującym stopniu właściwości ochronne przed promieniowaniem jonizującym G i N+G. Badania przeprowadzono w ramach Projektu „Atomshield” realizowanego przez konsorcjum utworzone przez IPPT PAN (lider), ICiMB-OSiMB, NCBJ oraz Hydrobudowa-1 Betoniarńia-Laboratorium [5].

2. Kryteria doboru cementów specjalnych do betonów osłonowych

Problem doboru spoiwa stanowił jedno z podstawowych zadań programu badawczego realizowanego w latach 1985–1989, koordynowanego przez Zrzeszenie Producentów Cementu, nad opracowaniem wytycznych technologicznych i wdrożenia produkcji cementu hydrotechnicznego do betonów osłonowych, w budowanej wówczas elektrowni jądrowej „Żarnowiec” w Żarnowcu [6, 7]. Podzadania programu obejmowały zagadnienia produkcji klinkieru specjalnego, o założonych parametrach składu chemicznego i fazowego, kształtujących specjalne właściwości użytkowe cementu. Podstawowymi wymaganiami cementu były ograniczona zawartość alkaliów, bardzo niskie ciepło hydratacji, proporcje składników mineralnych klinkieru specjalnego, określające zawartość między innymi C_3S i C_3A w klinkierze. Takie właściwości cementu miały zapewnić trwałość elementów betonowych masywnych, o bardzo niskiej egzotermii twardnienia oraz odporność na korozję siarczanową i alkaliczną betonu. Wynikiem prac było określenie wytycznych technologicznych produkcji cementu specjalnego o właściwościach uwzględnionych w ustanowionej normie Cement hydrotechniczny 35/90 [8]. Warunki stosowania tego cementu dla potrzeb budowy EJ „Żarnowiec” określało świadectwo Instytutu Techniki Budowlanej nr 70/89 dopuszczenia tego cementu do ograniczonego stosowania w budow-

nictwie [9]. Wymagania jakościowe tego cementu na potrzeby budowy EJ „Żarnowiec”, przedstawiono w tabeli 1 [8, 9].

Tabela 1. Charakterystyka cementu specjalnego EJ „Żarnowiec”

Właściwość	Wymaganie wg [8,9]
powierzchnia właściwa	$\leq 3\ 000\ \text{cm}^2/\text{g}$
zawartość SO_3	$\leq 2,5\%$
zawartość alkaliów $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$	$\leq 0,6\%$
zawartość MgO	$\leq 4,0\%$
Zawartość $\text{CaO}_{\text{wolne}}$	$\leq 1,0\%$
Początek czasu wiązania	$\geq 2\ \text{godz.}$
Koniec czasu wiązania	od 5 do 12 godz.
Zmiana objętości /próba Le Chateliera/	$\leq 5\ \text{mm}$
Klasa wytrzymałości 35/90 Wytrzymałość na ściskanie po upływie dni, MPa	8–12
po 3 dniach	12–18
po 7 dniach	18–26
po 28 dniach	≥ 35
po 90 dniach	
Ciepło hydratacji:	$\leq 210\ \text{J/g}$ po 3 dniach $\leq 250\ \text{J/g}$ po 7 dniach
Zawartość C_3A w klinkierze	$\leq 8\%$
Zawartość C_3S w klinkierze	$\leq 48\%$
Skurcz zaprawy po 28 dniach	$\leq 0,5\ \text{mm/m}$

Zakres modyfikacji cementu specjalnego EJ „Żarnowiec”, uwzględniono w pracach Projektu „Atomshield”, ustalając kryteria doboru cementów do betonów osłonowych w energetyce jądrowej.

Kryteria doboru cementu do masywnych elementów konstrukcji osłonowych i nośnych zostały zweryfikowane dla nowoczesnych technologii reaktorów generacji III+ [10], z uwzględnieniem dwóch kategorii oddziaływania promieniowania jonizującego na beton; promieniowanie γ i promieniowanie neutronowe oraz tylko promieniowanie γ [11]. Analizując najnowsze publikacje w tej dziedzinie, dobór kruszywa w szerokim zakresie kruszyw naturalnych omówił Brandt [12] w odniesieniu do osłonności radiacyjnej, zwracając uwagę na podwyższoną zawartość wodoru w betonie osłonowym w ilości 0,5–1,0%, konieczną do efektywnego spowolnienia neutronów. Funkcje kruszywa i spoiwa w kształtowaniu właściwości ochronnych omawiają Bouniol [13], Kinno i inni [14] oraz Suzuki i inni [15]. W zakresie spoiw, przedmiotem tych publikacji są zarówno cementy portlandzkie bez dodatków, jak również w ujęciu normy europejskiej PN-EN 197-1 [1] cementy wieloskładnikowe, zawierające nieklinkierowe składniki mineralne; granulowany żużel wielkopiecowy, popiół lotny krzemionkowy.

Zagadnienia długotrwałej funkcjonalności betonu osłonowego z uwzględnieniem roli spoiwa w kształtowaniu cech trwałości dla warunków oddziaływania środowiska, specyficz-

nych zjawisk w betonie oraz długotrwałego oddziaływania promieniowania jonizującego, przedstawiono w pracy [11]. Autor podkreśla znaczenie minimalizacji skutków naprężeń termicznych w tworzeniu rys skurczowych dojrzewającego betonu, podając rozwiązania zapobiegające powstawaniu wczesnych spękań w elementach masowych, poprzez przyjęcie pewnych ograniczeń recepturowych; stosowanie cementów specjalnych o niskim cieple hydratacji, z grupy cementów portlandzkich CEM I i cementów wieloskładnikowych z dodatkami mineralnymi. W celu zapobiegania destrukcji wewnętrznej w wyniku reakcji AAR (ang. alkali aggregate reaction) i DEF (delayed ettringite formation), zaleca również przyjęcie odpowiednich ograniczeń recepturowych, co do właściwości składników i składu mieszanki betonowej; ustalenie potencjalnej reaktywności kruszyw, zawartości alkaliów czynnych w betonie z cementu, stosowanie dodatków mineralnych maksymalnej temperatury w twardniejącym betonie (DEF) [16]. Potencjalne destrukcyjne oddziaływanie środowiskowych klas ekspozycji (karbonatyzacja, chlorki, siarczany) łączy się z kolei z wymaganiami recepturowymi zapewniającymi dużą szczelność stwardniałego betonu.

We wcześniejszych generacjach reaktorów jądrowych, w krajach wiodących w tym zakresie [13], [14], [17], jako spoiwa w betonie specjalnym osłonowym stosowano cementy portlandzkie oraz cementy glinowe, te ostatnie zwłaszcza do osłon przeciw promieniowaniu neutronowemu. Przy selekcji rodzaju cementu do konkretnej konstrukcji trzeba wziąć pod uwagę następujące cztery kryteria [13] (tabela 2):

- grubość elementu konstrukcyjnego,
- temperaturę eksploatacyjną,
- projektowaną wytrzymałość na ściskanie,
- rodzaj promieniowania.

Tabela 2. Rodzaje spoiwa do betonu specjalnego osłonowego [13]

Grubość elementu [cm]	Temperatura eksploatacji [°C]	Wytrzymałość betonu	Rodzaj promieniowania	Rodzaj cementu
<50	< 80	zwykły	γ	CEM II/A 42,5
		wysokowartościowy	γ	CEM I 52,5
	>80	wysokowartościowy	n, γ	cement glinowy + kruszywo przewodzące
			γ	CEM I 52,5
>50	dowolna	zwykły	n, γ	cement glinowy + kruszywo przewodzące
			γ	CEM V/A 32,5
			n, γ	CEM I 42,5 + kruszywo przewodzące

Znaczenie pierwszego kryterium wynika z warunków termicznych wiązania i początkowego twardnienia cementu w betonie. Bez odpowiednich środków zapobiegawczych, nadmiernie skumulowane ciepło hydratacji prowadzi do znacznych odkształceń termicznych oraz nadmiernej utraty wody, co wywołuje znaczny skurcz i spękania. W konsekwencji prowadzi to do degradacji właściwości fizycznych, zwłaszcza przepuszczalności cieczy i gazów, i obniżenia trwałości. Grubość elementu konstrukcyjnego 0,5 m uznaje się za grubość graniczną.

Kryterium związane z rodzajem promieniowania jonizującego działa inaczej. Osłonność neutronowa wymaga jak największej zawartości wody związanej w produktach hydratacji oraz jak najmniejszej zawartości zanieczyszczeń w składzie cementu. W tym przypadku lepiej unikać cementu z pozaklinkierowymi składnikami głównymi i korzystać z cementu portlandzkiego CEM I lub cementu glinowego. W odniesieniu do zdolności wiązania wody w produktach hydratacji cement glinowy jest bardziej skuteczny. Przy całkowitej hydratacji, można oczekiwać zawartości wody związanej ok. 34,5%, tj. znacznie wyższej niż $22,5 \pm 2,5\%$, w przypadku cementu portlandzkiego. Z uwagi na wyższe ciepło hydratacji cementu zaleca się stosowanie wypełniacza o dużym współczynniku przewodzenia ciepła.

Przy bardzo wysokich wymaganiach osłonności neutronowej można stosować dodatki proszków specjalnych, na ogół o uziarnieniu poniżej 100 mikrometrów. Chodzi tu o dodatki minerałów zawierających pierwiastki absorbujące neutrony termiczne, aby uniknąć zjawiska emisji promieniowania gamma powychwytywego [18]. Dlatego niezbędne jest ich równomierne rozproszenie w masie betonu. Zakres możliwych dodatków proszkowych obejmuje węgiel boru oraz tlenki ziem rzadkich (tabela 3). Jednocześnie, aby zminimalizować skutki aktywacji radiacyjnej betonu stosuje się selekcję składników cementu pod względem zanieczyszczeń, aby np. ograniczyć zawartość kobaltu < 600 p.p.m. Zanieczyszczenia występujące wraz z minerałami żelazonośnymi są źródłem długotrwałego promieniowania izotopów ^{59}Co (przede wszystkim), ^{58}Fe , ^{58}Ni oraz ^{50}Cr [13]. Jak pokazano w [14], [15], dzięki odpowiedniej selekcji surowców można opracować receptury betonów „nieaktywujących się” czyli takich, które po zakończeniu eksploatacji elektrowni nie będą stanowić znaczącego źródła rozpadowego promieniowania γ . Dzięki temu można skrócić czas i zmniejszyć koszty rozbiórki elektrowni jądrowej.

Tabela 3. Dodatki absorbujące neutrony termiczne [13]

Związek chemiczny	Gęstość objętościowa [kg/m ³]	Przekrój czynny [barn] *)	Koszt [euro/kg] **)
B ₄ C	2520	763	230
Sm ₂ O ₃	8347	5610	1670
Gd ₂ O ₃	7407	48766	1520

Uwagi: *) 1 barn = 10⁻²⁴ cm²; objaśnienie pojęcia przekroju czynnego w [11, 18]; **) orientacyjny, według cen z roku 2001

3. Materiały i zakres badań doświadczalnych

Do badań wytypowano dwie grupy cementów. Pierwszą grupę stanowiły cementy powszechnego użytku o specjalnych cechach użytkowych w zakresie egzotermi twardnienia, odporności na reakcję alkaliczną i odporności na działanie siarczanów. Badano cement portlandzki bez dodatku (CEM I), cement portlandzki popiołowy (CEM II/A-V) oraz cementy z różną zawartością granulowanego żużla wielkopieczowego (CEM II/A-S i CEM III/A), spełniające wymagania podane w normach [1, 3]. Badano następujące cementy specjalne, wyprodukowane w warunkach przemysłowych i półtechnicznych:

- cement portlandzki o niskim cieple hydratacji, siarczanoodporny, niskoalkaliczny CEM I 42,5N LH/SR3/NA.
- cement portlandzki żuźlowy o niskim cieple hydratacji, siarczanoodporny, niskoalkaliczny CEM II/A-S 42,5N LH/HSR/NA.

- cement hutniczy o niskim ciepłe hydratacji, siarczanoodporny, niskoalkaliczny CEM III/A 42,5N LH/HSR/NA.
- cement portlandzki popiółowy siarczanoodporny, niskoalkaliczny CEM II/A-V 42,5R HSR/NA, o wysokiej wytrzymałości wczesnej.

Drugą grupę stanowiły następujące autorskie rozwiązania składu cementów z dodatkiem mineralnym kruszywa ciężkiego, nie ujętym w normie PN-EN 197-1:

- cement z mączką barytową – Cement B,
- cement z mączką magnetytową – Cement M,
- cement z mączką getytową – Cement G.

Cement B i cement M wyprodukowano w skali półtechnicznej poprzez wspólne mieszanie składników, cementu portlandzkiego CEM I 42,5N LH/SR3/NA i odpowiednio dodatku mączki barytowej i mączki magnetytowej, o zbliżonej miałkości. Cement G przygotowano w warunkach laboratoryjnych przez wymieszanie cementu CEM I 42,5N LH/SR3/NA z chemicznie czystą mączką getytową, o zbliżonej miałkości do mączki barytowej i mączki magnetytowej. Udziały składników cementów podano w tabelach 4 i 5. Składy chemiczne cementu i składników cementu przedstawiono w tabelach 6 i 7.

Wykorzystując dwa spośród powyższych cementów specjalnych, CEM I 42,5N LH/SR3/NA (ozn. CEM I) oraz CEM III/A 42,5N LH/HSR/NA (ozn. CEM III), zaprojektowano betony ciężkie o gęstości 3,2–3,6 t/m³ z kruszywem magnetytowym ($\rho = 4,8 \text{ g/cm}^3$) oraz z kruszywem barytowym ($\rho = 4,2 \text{ g/cm}^3$). Skład mieszanek betonowych zamieszczono w tabeli 8. Zawartość cementu w mieszankach była stała 350 kg/m³, a współczynnik woda-cement wynosił 0,48. Wykonano mieszanki z kruszywem barytowym frakcji 0-16 mm (ozn. B), a także dwie mieszanki zawierające piasek kwarcowy frakcji 0-2 mm oraz kruszywo magnetytowe 0-5 mm i 0-16 mm (ozn. M+P) lub kruszywo barytowe 0-16 mm (ozn. B+P).

Tabela 4. Skład cementów specjalnych

Opis cementu	Składnik			
	Klinkier portlandzki	Gips	Granulowany żużel wielkopiecowy	Popiół lotny krzemionkowy
	Udział składnika, % masy			
CEM I 42,5N LH/SR3/NA	95	5	-	-
CEM II/A-S 42,5N LH/HSR/NA	76	4	20	-
CEM III/A 42,5N LH/HSR/NA	43	2	55	-
CEM II/A-V 42,5R HSR/NA	76	4	-	20

Tabela 5. Skład cementów z proszkowym dodatkiem minerału ciężkiego

Opis cementu	Składnik				
	Klinkier portlandzki	Gips	Mączka barytowa	Mączka magnetytowa	Mączka getytowa
	Udział składnika, % masy				
Cement B	66,5	3,5	30	-	-
Cement M	66,5	3,5	-	30	-
Cement G	66,5	3,5	-	-	30

Tabela 6. Skład chemiczny cementów

Składnik	CEM I 42,5N LH/SR3/NA.	CEM II/A-S 42,5N LH/HSR/ NA.	CEM III/A 42,5N LH/HSR/NA.	CEM II/A-V 42,5R HSR/NA.
	Zawartość składnika, % masy			
Strata prażenia	1,12	2,98	0,12	1,47
SiO ₂	21,48	23,12	31,38	26,32
Al ₂ O ₃	4,80	6,01	5,98	8,13
Fe ₂ O ₃	2,62	2,83	2,09	4,06
CaO	65,60	58,30	52,51	54,02
MgO	0,87	2,42	3,73	1,00
SO ₃	2,84	2,98	1,45	2,73
K ₂ O	0,47	1,05	0,56	0,91
Na ₂ O	0,12	0,21	0,34	0,22
Cl	0,008	0,008	0,058	0,008

Tabela 7. Skład chemiczny składników cementu

Składnik	Klinkier portlandzki	Granulowany żużel wielkopiecowy	Popiół lotny krzemionkowy	Mączka barytowa	Mączka magnetytowa	Mączka getytowa
	Zawartość składnika, % masy					
Strata prażenia	0,32	+0,40	3,26	1,10	+2,42	10,0
SiO ₂	21,92	38,24	54,20	4,88	3,39	0,01
Al ₂ O ₃	4,12	5,99	26,81	0,15	0,51	0,01
Fe ₂ O ₃	4,02	1,01	5,62	0,26	93,72	89,40
CaO	66,30	44,99	3,03	2,39	1,72	0,01
MgO	1,05	6,52	0,82	0,14	1,20	0,01
SO ₃	0,42	0,88	0,34	30,23	0,00	0,00
K ₂ O	0,41	0,56	2,92	0,00	0,10	0,00
Na ₂ O	0,18	0,51	0,61	0,04	0,19	0,00
BaO	nb	0,09	nb	59,26	0,06	0,00
Cl	0,009	0,008	0,008	0,003	0,001	0,000

Tabela 8. Skład mieszanek betonowych

Składnik	Opis mieszanki		
	B	M+P	B+P
Cement [kg/m ³]	350	350	350
Woda [kg/m ³]	168	168	168
Piasek kwarcowy 0-2 mm [kg/m ³]	-	371	371
Magnetyt 0-5 mm [kg/m ³]	-	839	-
Magnetyt 0-16 mm [kg/m ³]	-	1846	-
Baryt 0-16 mm [kg/m ³]	2936	-	2349
Superplastyfikator [% masy cementu]	0,62	1,02	0,48

Zakres badań wszystkich cementów obejmował:

- wodozadržność, czas wiązania i stałość objętości zgodnie z normą PN EN 196-3,
- konsystencję zaprawy (rozplływ na stoliku) zgodnie z normą PN EN 1015-3,
- wytrzymałość na ściskanie zgodnie z normą PN EN 196-1,
- określenie ciepła hydratacji zgodnie z normą PN EN 196-9,

Ponadto dla cementów normowych wykonano:

- badania odporności na korozję siarczanową, metodą ekspozycji zapraw cementowych w roztworze Na₂SO₄ wg załącznika A, normy PN-B-19707.
- badania ekspansji cementów w roztworze jednomolowym NaOH w 80°C, wg ASTM C1260 [19], przy użyciu kruszywa o potwierdzonej reaktywności.

Badania betonów dotyczyły wytrzymałości na ściskanie wg PN-EN 12390-3:2009 oraz wskaźników nieprzepuszczalności dla mediów ciekłych i gazowych [20], tj. :

- współczynnika migracji jonów chlorkowych w stanie nieustalonym wg NT BUILD 492:1999,
- głębokości wniknięcia CO₂ wg PN-EN 13295:2005,
- szybkości absorpcji wody wg ASTM C1585-13.

4. Wyniki badań cementów

Właściwości fizyczne cementów zamieszczono w tabelach 9–12. Wyniki badań ciepła hydratacji tych cementów przedstawiono w tabelach 13 i 14. Przebieg krzywych ciepła hydratacji cementów przedstawiono na rysunkach 1 i 2. W celu porównania na rysunku 2 zamieszczono także cement portlandzki CEM I 42,5N LH/SR3/NA z rysunku 1. Wyniki pomiarów odporności cementów na korozję siarczanową, w postaci krzywych ekspansji zamieszczono na rysunku 3. Wyniki badań ekspansji cementów w roztworze jednomolowym NaOH w 80°C, przy użyciu kruszywa o potwierdzonej reaktywności zamieszczono na rysunku 4. W celu porównania wykonano także badania zwykłego cementu portlandzkiego OPC zawierającego 0,65% Na₂O_{eq}. Zgodnie z ASTM C 1260 wydłużenie powyżej 0,1%, wskazuje na potencjalną reaktywność kruszywa.

Tabela 9. Właściwości fizyczne cementów specjalnych

L.P	Oznaczenie cementu	Powierzchnia właściwa [cm ² /g]	Gęstość [g/cm ³]	Wytrzymałość na zginanie po dniach, [MPa]			Wytrzymałość na ściskanie po dniach, [MPa]		
				2	7	28	2	7	28
1.	CEM I 42,5N LH/SR3/NA.	3800	3,15	3,6	6,0	8,1	20,7	33,7	52,6
2.	CEM II/A-S 42,5N LH/HSR/NA.	3800	3,00	2,5	4,1	6,8	15,4	25,1	47,5
3.	CEM III/A 42,5N LH/HSR/NA.	4700	2,99	3,0	5,7	9,5	14,2	29,6	58,2
4.	CEM II/A-V 42,5R HSR/NA.	4200	2,95	3,1	4,4	5,1	30,5	41,5	52,5

Tabela 10. Właściwości fizyczne cementów specjalnych

L.P.	Oznaczenie cementu	Rozpływ [cm]	Le-Cha [mm]	Wodożądność [%]	Czas wiązania [min]	
					początek	koniec
1.	CEM I 42,5N LH/SR3/NA.	18,1	1	28,0	185	250
2.	CEM II/A-S 42,5N LH/HSR/NA.	16,1	0	29,2	215	295
3.	CEM III/A 42,5N LH/HSR/NA.	15,4	0	34,0	200	345
4.	CEM II/A-V 42,5R HSR/NA.	16,8	0	30,4	185	250

Tablica 11. Właściwości fizyczne cementów z z proszkowym dodatkiem minerału ciężkiego

L.P	Oznaczenie cementu	Powierzchnia właściwa [cm ² /g]	Gęstość [g/cm ³]	Wytrzymałość na zginanie po dniach, [MPa]			Wytrzymałość na ściskanie po dniach, [MPa]		
				2	28	56	2	28	56
1.	Cement B	4200	3,60	3,4	4,9	6,2	17,8	36,3	39,4
2.	Cement M	4100	3,80	2,2	4,6	6,4	14,6	34,4	38,7
3.	Cement G	4200	3,50	2,1	4,7	6,3	13,2	35,2	38,9

Tabela 12. Właściwości fizyczne cementów z proszkowym dodatkiem minerału ciężkiego

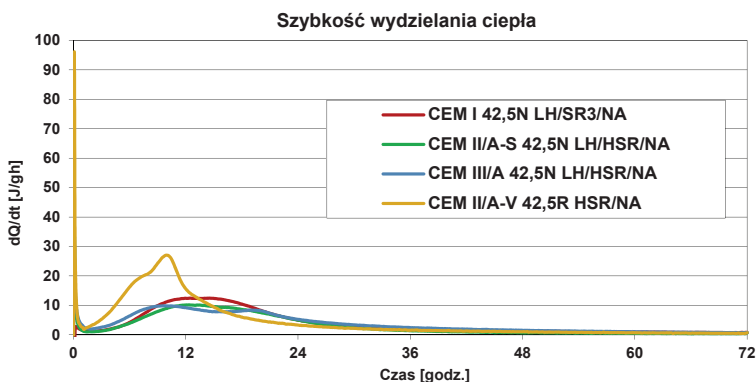
L.P.	Oznaczenie cementu	Rozpływ [cm]	Le-Cha [mm]	Wodożądność [%]	Czas wiązania [min]	
					początek	koniec
1.	Cement B	17,2	0	29,6	220	290
2.	Cement M	18,4	0	27,7	210	315
3.	Cement G	18,5	0	28,5	230	320

Tabela 13. Ciepło hydratacji cementów specjalnych

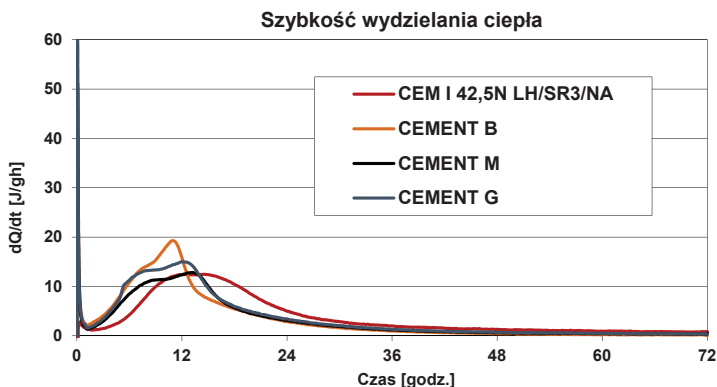
L.P.	Oznaczenie cementu	Maksymalna temperatura zaprawy [°C]	Maksymalna moc cieplna [J/gh]	Ciepło uwodnienia po czasie [godz.]					
				12	24	36	41	48	72
				J/g					
1.	CEM I 42,5N LH/SR3/NA.	39,5	12,5	65	182	218	227	237	261
2.	CEM II/A-S 42,5N LH/HSR/NA.	37,0	10,2	63	162	194	200	206	219
3.	CEM III/A 42,5N LH/HSR/NA.	37,2	8,4	81	173	216	227	239	265
4.	CEM II/A-V 42,5R HSR/NA.	45,9	27,1	185	270	298	305	313	331

Tabela 14. Ciepło hydratacji cementów z z proszkowym dodatkiem minerału ciężkiego

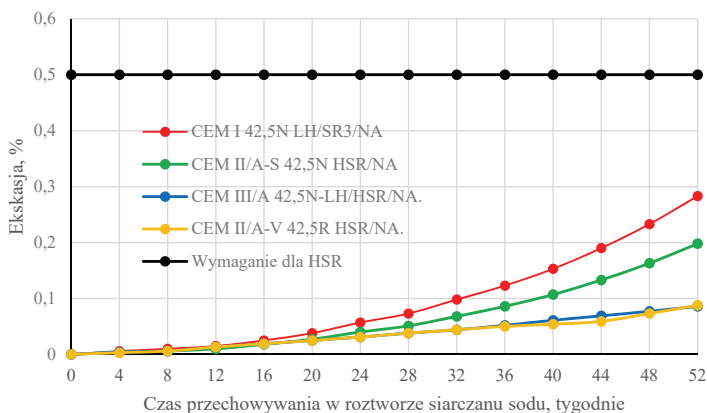
L.P.	Oznaczenie cementu	Maksymalna temperatura zaprawy [°C]	Maksymalna moc cieplna [J/gh]	Ciepło uwodnienia po czasie [godz.]					
				12	24	36	41	48	72
				J/g					
1.	Cement B	39,8	19,3	131	204	225	229	233	240
2.	Cement M	37,8	12,8	95	179	203	208	213	224
3.	Cement G	36,3	15,0	97	183	207	212	217	228



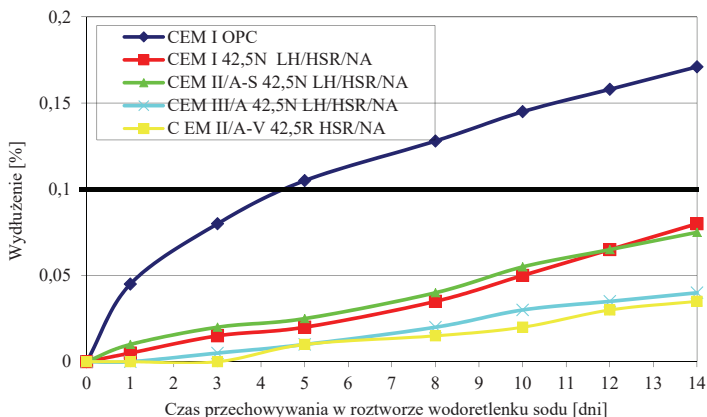
Rys. 1. Szybkość wydzielonego ciepła cementów specjalnych



Rys. 2. Szybkość wydzielenego ciepła cementów z proszkowym dodatkiem minerałów ciężkich



Rys. 3. Krzywe ekspansji cementów specjalnych w warunkach korozji siarczanowej



Rys. 4. Ekspansja cementów w roztworze wodorotlenku sodu

5. Wyniki badań betonów

Właściwości mieszanek betonowych i wytrzymałość betonu na ściskanie określoną po 7, 28 i 90 dniach dojrzewania betonu przedstawiono w tabeli 15. W tabeli 16 zaprezentowano wyniki oznaczenia współczynnika początkowej i wtórnej szybkości absorpcji wody po 120 dniach twardnienia betonu. Na rys. 5 przedstawiono wyniki badania współczynnika migracji jonów chlorkowych oraz głębokości wniknięcia CO₂.

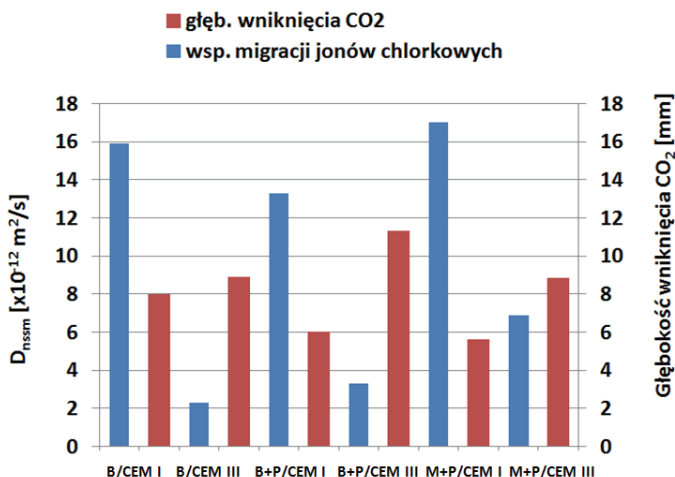
Tabela 15. Właściwości mieszanek betonowych i wytrzymałość betonu na ściskanie

Właściwość	Beton B		Beton B+P		Beton M+P	
	CEM I	CEM III	CEM I	CEM III	CEM I	CEM III
Opad stożka [mm]	100	90	40	100	80	100
Gęstość betonu [kg/m ³]	3430	3430	3220	3220	3500	3580
$f_c 7$ [MPa] ^{*)}	34,6	42,7	40,4	37,0	45,1	36,0
$f_c 28$ [MPa] ^{*)}	45,5	59,9	52,4	54,3	61,9	62,0
$f_c 90$ [MPa] ^{*)}	67,3	61,7	72,5	59,6	80,2	80,8

^{*)} średnia wytrzymałość na ściskanie oznaczona na 3 próbkach 100x100x100 mm

Tabela 16. Współczynnik szybkości absorpcji wody wg ASTM C1585-13, [10⁻⁴ mm/s^{1/2}]

Współczynnik szybkości absorpcji wody	Beton B		Beton B+P		Beton M+P	
	CEM I	CEM III	CEM I	CEM III	CEM I	CEM III
początkowej, S_i	15,2	5,9	13,85	8,5	17,15	13,8
wtórnej, S_s	8,7	3,5	7,8	4,1	12,0	7,0



Rys. 5. Współczynnik migracji jonów chlorkowych w stanie nieustalonym (150 dni) oraz głębokość wniknięcia CO₂ (180 dni)

6. Dyskusja wyników

Zestawione w tabelach 9 i 10 wyniki badań potwierdzają zgodność właściwości fizycznych badanych cementów, tj. wytrzymałości, wodozadržności, czasu wiązania i stałości objętości z ich wymaganiami podanymi w normie PN-EN 197-1. Wyniki badań cementów z dodatkiem mineralnym w postaci mączki minerałów ciężkich (tabele 11 i 12) potwierdzają spadek wytrzymałości badanych cementów, analogicznie jak w przypadku dodatku wapienia.

Z wyjątkiem cementu CEM II/A-V 42,5R HSR/NA, wyniki badań ciepła hydratacji podane w tablicach 13 i 14 i na rysunkach 1 i 2, potwierdzają ich niską egzotermię twardnienia. Cementy te nie przekraczają wymagania $\leq 270 \text{ J/g}$ po 41 godzinach hydratacji, dla cementów specjalnych LH, o niskim cieple hydratacji.

Badania odporności na korozję siarczanową wykazały (rys. 3), że w przypadku wszystkich badanych cementów ekspansja zapraw w roztworze siarczanu sodu nie przekracza 0,5%, tj. wymagań dla cementu siarczanoodpornego.

W porównaniu do zwykłego cement portlandzkiego OPC (rys. 4), ekspansja zapraw wykonanych z badanych cementów, wynosząca poniżej wartości granicznej 0,1%, przy użyciu kruszywa o potwierdzonej reaktywności wskazuje, że badane cementy zapobiegają wystąpieniu reakcji ASR w betonie.

Wytrzymałość na ściskanie betonów po 28 dniach (tabela 15) mieściła się w przedziale od 45 do 62 MPa, natomiast po 90 dniach wytrzymałość sięgała zakresu od 62 do 81 MPa. Korzystny efekt stosowania CEM III/A 42,5N LH/HSR/NA w porównaniu z CEM I 42,5N LH/SR3/NA zaobserwowano po 28 dniach we wszystkich mieszankach. Najmniejszą wytrzymałość wykazały próbki betonu z kruszywem barytowym, m.in. z powodu niekorzystnego kształtu ziaren i nieciągłego uziarnienia kruszywa. Modyfikacja stosu okruszowego piaskiem kwarcowym pozwoliła uzyskać zwiększenie wytrzymałości betonu na ściskanie w przypadku CEM I, ale w przypadku CEM III zaobserwowano niewielki spadek wytrzymałości z tego powodu. Niezależnie od rodzaju cementu, zastosowanie grysłu magnetytowego pozwoliło na uzyskanie wytrzymałości na ściskanie powyżej 60 MPa po 28 dniach, przy jednoczesnej wysokiej gęstości betonu i korzystnej konsystencji mieszanki betonowej.

Korzystne, systematyczne zmniejszenie współczynnika szybkości absorpcji wody (tabela 16) zaobserwowano w przypadku zastosowania cementu CEM III/A 42,5N LH/HSR/NA w porównaniu z CEM I 42,5N LH/SR3/NA. Niezależnie od rodzaju cementu, w przypadku kruszywa magnetytowego zaobserwowano zwiększenie współczynników S_i i S_s betonu w porównaniu z kruszywem barytowym.

Zastosowanie cementu CEM III, niezależnie od rodzaju kruszywa w betonie, wpłynęło na zmniejszenie współczynnika migracji jonów chlorkowych $D_{\text{chl}}^{\text{ssm}}$ oraz na zwiększenie głębokości wnikięcia CO_2 (rys. 5) [20]. Głębokość karbonatyzacji w badanych betonach wynosiła od 6 do 12 mm po 180 dniach ekspozycji na 1% CO_2 . Najlepszą odporność na karbonatyzację wykazały próbki betonu z CEM I oraz z kruszywem zawierającym piasek kwarcowy w stosie okruszowym.

7. Wnioski

Przedstawione wyniki badań pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

- Z wyjątkiem cementu CEM II/A-V 42,5R HSR/NA, wyniki badań ciepła hydratacji nie przekraczają wymagania ≤ 270 J/g po 41 godzinach hydratacji, dla cementów specjalnych LH, o niskim cieple hydratacji.
- Wszystkie badane cementy normowe spełniają wymagania dla cementów siarczanoodpornych, to znaczy wykazują ekspansję w roztworze siarczanu sodu mniejszą od 0,5%.
- Zastosowanie cementów specjalnych do betonu zmniejszyło ryzyko wystąpienia ASR, ekspansji wywołanej reakcją wodorotlenków sodu i potasu z kruszywem.
- Cementy z dodatkiem mineralnym w postaci nienormowych kruszyw ciężkich: barytu, magnetytu i getytu charakteryzowały się mniejszymi wytrzymałościami, z uwagi na zastąpienie części klinkieru portlandzkiego składnikiem w postaci kruszywa ciężkiego, analogicznie jak w przypadku dodatku „inertnego” wapienia.
- Stosowanie cementu CEM III/A 42,5N LH/HSR/NA w miejsce CEM I 42,5N LH/SR3/NA w betonie ciężkim spowodowało spadek współczynnika szybkości absorpcji wody, zmniejszenie współczynnika migracji jonów chlorkowych oraz zwiększenie szybkości karbonatyzacji.
- Niezależnie od rodzaju cementu, zaobserwowano znaczny wpływ zróżnicowania rodzaju kruszywa w betonie o gęstości 3200-3600 kg/m³ na wytrzymałość i wskaźniki nieprzepuszczalności betonu. Niezależnie od rodzaju cementu, zastosowanie grysu magnetytowego pozwoliło na uzyskanie wytrzymałości na ściskanie powyżej 60 MPa po 28 dniach, przy jednoczesnej wysokiej gęstości betonu i korzystnej konsystencji mieszanek betonowej. Mniejszą wytrzymałość wykazały próbki betonu z kruszywem barytowym, m.in. z powodu niekorzystnego kształtu ziaren i nieciągłego uziarnienia kruszywa.

Podziękowania

Referat przygotowany w ramach Projektu „Trwałość i skuteczność betonowych osłon przed promieniowaniem jonizującym w obiektach energetyki jądrowej”, Atomshield (PBSII/A2/15/2014), finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju.

Literatura

- [1] PN-EN 197-1:2013, Cement. Część 1 : Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku.
- [2] PN-EN 197-2:2014-05 – wersja polska, Cement – Część 2: Ocena zgodności
- [3] PN-B-19707:2013-10 – wersja polska, Cement – Cement specjalny – Skład, wymagania i kryteria zgodności.
- [4] PN-EN 14216:2005, Cement. Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów specjalnych o bardzo niskim cieple hydratacji.
- [5] <http://atomshield.ippt.pan.pl>
- [6] Raport końcowy z projektu celowego nr 3/C.S. 1-7/91. 1991. Nowy odporny cement dla budownictwa.
- [7] Raport z projektu rządowego CPBR 4.2.78. 1990. Przeprowadzenie badań i prób technologicznych zastosowania cementów specjalnych. Atestacja cementów. Prace Instytutu Mineralnych Materiałów Budowlanych w Opolu – Oddział w Krakowie, symbol UDK, 1990.
- [8] PN-89/B-30016 Cementy specjalne. Cement hydrotechniczny.
- [9] Świadectwo nr 70/89 dopuszczenia do ograniczonego stosowania w budownictwie, ITB Warszawa 17.05.1989 r.

- [10] Kielbasa W. (2012), Bezpieczeństwo elektrowni jądrowych z reaktorami III generacji oferowanych Polsce, Część II. Wymagania bezpieczeństwa dla reaktorów III generacji, *Wiadomości Energetyczne*, Rok LXXX, nr 4, 9–11
- [11] Glinicki M. A. (2015) *Długotrwała funkcjonalność betonu w konstrukcjach osłonowych elektrowni jądrowej*”, IPPT PAN, Warszawa
- [12] Brandt A.M. (2013) Beton jako materiał przed promieniowaniem jądrowym – przegląd. *Cement Wapno Beton*, Nr 2, 115–132
- [13] Bouniol P. (2001) *Bétons spéciaux de protection. Techniques de l'Ingénieur*, Vol. BN3, no BN3740
- [14] Kinno M., Kimura K., Nakamura T. (2002) Raw materials for low-activation concrete neutron shields. *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 39, no. 12, 1275–1280
- [15] Suzuki A., Iida T., Moriizumi J., Sakuma Y., Takada J., Yamasaki K., Yoshimura T. (2001) Trace elements with large activation cross section in concrete materials in Japan, *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 38, no. 7, 542–550
- [16] Torrenti J.-M., Nahas G. (2010) Durability and safety of concrete structures in the nuclear context, in: *Concrete under Severe Conditions – Castro-Borges et al. (eds)*, Taylor & Francis Group, London, 3–18
- [17] Busby J. (2014) *Expanded Materials Degradation Assessment (EMDA) Volume 4: Aging of Concrete and Civil Structures*, NUREG/CR-7153, Vol. 4, ORNL/TM-2013/532, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, USA
- [18] Kaplan, M. F. (1989) *Concrete radiation shielding: nuclear physics, concrete properties, design and construction*. Longman Scientific & Technical, New York
- [19] ASTM C1260-14:2014 Standard test Method for Potential Reactivity of Aggregates (Mortar-Bar Method)
- [20] Baran T, Glinicki M.A., Józwiak-Niedźwiedzka D., *Właściwości cementów specjalnych przeznaczonych do betonu w konstrukcjach osłonowych elektrowni jądrowych*, *Cement Wapno Beton*, Vol.21/83, No.3, 2016