

Trwałość serpentynitowo-barytowego betonu osłonowego

DURABILITY OF SERPENTINITE-BARITE SHIELDING CONCRETE

Streszczenie

Projektowanie betonu na osłony przed promieniowaniem jonizującym polega przede wszystkim na selekcji kruszyw o określonym składzie pierwiastkowym. Kruszywo serpentynitowe o dużej zawartości wody związanej chemicznie, zwłaszcza w układzie z kruszywem ciężkim (np. barytem), może być pożądanym składnikiem betonu w osłonach przed promieniowaniem mieszanym (neutronowym i gamma), narażonych również na oddziaływanie podwyższonej temperatury.

Celem przeprowadzonych badań było rozpoznanie wpływu mieszaniny specjalnych kruszyw grubych o zmiennej proporcji kruszywa serpentynitowego i barytowego na wytrzymałość, mikrostrukturę i przepuszczalność betonu z cementem żużlowym. Badano wytrzymałość na ściskanie i współczynnik migracji jonów chlorkowych. Wyniki badań trwałościowych przedstawiono w kontekście wyników pomiaru porowatości otwartej, porowatości kapilarnej wraz z obserwacjami mikrostruktury na cienkich szlifach. Zaobserwowano zwiększoną porowatość warstw kontaktowych kruszywa z zaczynem cementowym. Wzrost porowatości otwartej i kapilarnej betonu okazał się skorelowany ze wzrostem współczynnika migracji jonów chlorkowych.

Abstract

Concrete mix design for radiation shielding is mainly based on selection of aggregate materials of specified elemental composition. Serpentine aggregate could be a desirable

dr inż. Mariusz Dąbrowski – Instytut Podstawowych Problemów Techniki Polskiej Akademii Nauk

dr hab. inż. Daria Józwiak-Niedźwiedzka, prof. IPPT PAN – Instytut Podstawowych Problemów Techniki Polskiej Akademii Nauk

mgr inż. Karolina Bogusz – Instytut Podstawowych Problemów Techniki Polskiej Akademii Nauk

prof. dr hab. inż. Michał A. Glinicki – Instytut Podstawowych Problemów Techniki Polskiej Akademii Nauk

component of concrete for mixed-radiation attenuation and for high temperatures, due to high amount of chemically bond water.

The objective of the study is to reveal the influence of serpentinite-baryte coarse aggregate proportions on the strength, microstructure and transport properties of concrete with slag cement. The compressive strength and chloride migration coefficient were experimentally investigated. The results of durability tests were compared with open porosity, mercury intrusion porosimetry measurements and examination of concrete thin sections using optical microscope. The results revealed increased porosity of contact zone of serpentinite aggregate with cement matrix. Open and capillary porosity of concrete was found to increase with increasing of serpentinite aggregate content. Consequently, an increase of the chloride migration coefficient was observed.

1. Wprowadzenie

Beton w konstrukcjach elektrowni jądrowych (EJ) stanowi materiał o szerokim spektrum zastosowań, od osłon zewnętrznych chroniących przed czynnikami środowiskowymi, awariami i atakami terrorystycznymi, po osłony biologiczne osłabiające pozostałości promieniowania jonizującego reaktora jądrowego aby możliwe było przebywanie personelu w obrębie budynku reaktora. Ze względu na znaczenie konstrukcji i ograniczone możliwości naprawy do projektowania nowych EJ stosuje się rozwiązania materiałowe zapewniające trwałość na okres co najmniej 60 lat, czyli rzeczywisty czas eksploatacji EJ. Stąd badając istniejące EJ wskazano potencjalne czynniki ryzyka przyspieszonego starzenia się materiałów konstrukcyjnych i wskazano między innymi trwałość konstrukcji i elementów betonowych jako czynnik zapewniający bezpieczeństwo użytkowania reaktora jądrowego. Wyróżniono następujące czynniki ograniczające trwałość betonu w EJ: spękania i przyspieszone starzenie na skutek zmian temperatury w normalnym cyklu pracy reaktora jądrowego, karbonatyzacja żelbetowych konstrukcji połączona z pękaniem i niszczeniem betonu w wyniku korozji zbrojenia, wnikaniem cieczy i jonów zagrażających stabilności produktów hydratacji [1,2,3,4].

Oslony biologiczne najczęściej nie są elementami konstrukcyjnymi i nie są projektowane z uwzględnieniem powyższych trwałościowych czynników ryzyka. W tym przypadku najważniejszym aspektem projektowania mieszanki betonowej jest dobór materiałów o odpowiednim składzie pierwiastkowym [5]. Najczęstszym podejściem jest zastosowanie kruszyw mineralnych złożonych z ciężkich pierwiastków, takich jak baryt, magnetyt czy hematyt, które zapewniają odpowiednie właściwości tłumienia jonizującego promieniowania elektromagnetycznego. Aby umożliwić tłumienie promieniowania mieszanego (strumień neutronów i promieniowaniem gamma) skuteczna jest kombinacja ciężkich i uwodnionych kruszyw mineralnych lub kombinacja z minerałami boronośnymi [6], [7]. Obecność wodoru w kruszywie i matrycy cementowej jest pożądana do spowalniania szybkich neutronów. Standardowe specyfikacje odnośnie do stosowanych kruszyw do betonu osłonowego zostały wprowadzone w ASTM C637 [8], obejmując naturalne skały bogate w wodór (zawierające od 8 do 25% grup hydroksylowych lub wody związanej chemicznie), takie jak limonit, boksyt i serpentynit. W przeciwieństwie do limonitu i getytu, które tracą wodę krystaliczną w temperaturze około 200°C, serpentynit jest w stanie zachować grupy hydroksylowe do temperatury 500°C. To sprawia, że kruszywo serpentynitowe jest pożądanym składnikiem betonu osłonowego przed promieniowaniem mieszanym, który w okresie użytkowania EJ jest poddawany działaniu podwyższonej temperatury.

Beton z kruszywem serpentynitowym był powszechnie stosowany w osłonach EJ budowanych w ubiegłym wieku i stwierdzono jego skuteczność osłonową w warunkach eksploatacyjnych (temperatura do 350 °C w strumieniu neutronów do $1,7 \cdot 10^{21}$ n/cm²) [9]. Tłumienie neutronów w betonie z serpentynitem jest skuteczniejsze niż w betonie ciężkim, a także w porównaniu do innych betonów z kruszywami wodoronośnymi [10,11]. Dodatkowo skuteczność osłabiania neutronów jest zależna od proporcji kruszyw wodoronośnych do ciężkich w betonie [12]. Przeciwny efekt obserwowano w przypadku promieniowania gamma [10,11]. Stwierdzono, że różnorodność składu mineralnego serpentynitu (odmiany polimorficzne: lizardyt, chryzotyl i antygoryt) oraz zanieczyszczeń występujących w skałach serpentynonośnych ma negatywny wpływ na starzenie się betonu narażonego na promieniowanie jonizujące [13]. Jest to szczególnie istotne w nowo budowanych EJ, w których obciążenie radiacyjne osłon betonowych będzie znaczenie większe. Największą skutecznością osłabiania promieniowania mieszanego charakteryzuje się odmian antygo-

rytowa, następnie lizardyt i chryzotyl [14,15]. Serpentyinit chryzotyłowy dodatkowo ma bardzo słabe właściwości mechaniczne, co utrudnia użycie w betonie osłonowym [16].

Na podstawie przeglądu literatury zauważono brak kompleksowych badań betonu serpentynitowo-barytowego z uwagi na czynniki ograniczające trwałość betonu osłonowego. Celem badań jest określenie wpływu kruszywa serpentynitowego z krajowego złoża na mikrostrukturę i trwałość betonu o systematycznie zmieniającym się stosunku kruszywa serpentynitowego do barytowego. Projekt mieszanki betonowej został opracowany do osłony biologicznej przed promieniowaniem mieszanym (strumień neutronów i promieniowaniem gamma). Zakres badań trwałości obejmował ocenę współczynnika migracji jonów chlorkowych.

2. Program badań

2.1 Właściwości materiałów

Betonowe osłony chroniące personel EJ przed promieniowaniem jonizującym charakteryzują się znacznymi rozmiarami, stąd do projektowania mieszanki betonowej wybrano cement CEM III/A 42,5N LH/HSR/NA spełniający wymagania dotyczące niskiego ciepła hydratacji oraz dodatkowo o odporności na siarczany oraz niskiej zawartości alkaliów (Tablica 1). Znaczny dodatek granulowanego żużla wielkopieczowego (około 55%) zastępującego klinkier portlandzki sprzyja redukcji śladu węglowego spoiwa. Cement charakteryzował się powierzchnią rozwinięcia wg Blaine'a 4700 cm²/g i gęstością 2,99 g/cm³. Beton osłonowy serpentynitowo-barytowy z cementem specjalnym CEM I 42.5N LH/HSR/NA został szczegółowo scharakteryzowany w badaniach [17].

Tablica 1. Skład chemiczny cementu – XRF Philips WD-XRF PW 2400 (% masy)

Składnik	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O _{eq}	Cl ⁻	LOI
CEM III/A 42,5N LH/HSR/NA	31,4	6,0	2,1	52,5	3,7	1,5	1,2	0,06	0,12

Wybrano trzy rodzaje łamanych kruszyw:

- amfibolitowe (gęstość 2,90 g/cm³) jako wzorcowe kruszywo grube, frakcja 2-16 mm
- serpentynitowe (gęstość 2,60 g/cm³) zbudowane głównie z polimorficznej odmiany serpentynu - antygorytu i niewielkich ilości lizardytu (określono na podstawie analizy XRD) oraz charakteryzujące się zawartością związanych chemicznie grup hydroksylowych wynoszącą około 11% masy kruszywa (określono na podstawie prażenia w temperaturze 700°C), frakcja 0-16 mm
- barytowe (gęstość 4,20 g/cm³) o zawartości BaSO₄ powyżej 90%, frakcji 2-16 mm.

Jako kruszywo drobne zastosowano piasek rzeczny krzemionkowy (gęstość 2,65 g/cm³) frakcji 0-2 mm. Wybrane właściwości fizyczne piasku i kruszywa grubego przedstawiono w Tablicy 2. Właściwości fizyczne piasku i amfibolitu potwierdzają wysoką jakość kruszywa przeznaczonego do betonu konstrukcyjnego. Kruszywo barytowe charakteryzuje się niską odpornością na miażdżenie, natomiast kruszywo serpentynitowe znaczną zawartością pyłów, w szczególności we frakcji 0-2 mm.

Tablica 2. Właściwości fizyczne kruszywa (x – frakcja niebadana)

	Piasek	Serpentynit	Baryt	Amfibolit
Nasiąkliwość, % [18]	0,2	x/1,1/0,6 ⁾	0,2	0,7/0,5 ^{*)}
Odporność na miazdzenie, % [19]	-	x/5,6/8,4 ⁾	31,8	-
Mrozoodporność, % [20]	-	x/2,3/0,8 ⁾	0,6	0,5/0,2 ^{*)}
Pyły < 0,063 mm, %	1,1	12,6/1,1/5,6 ⁾	1,8	1,2/0,7 ^{*)}
Współczynnik rozszerzalności cieplnej, $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot\text{K})$ [21]	-	6,2 \pm 0,1	17,5 \pm 0,2	6,4 \pm 0,1

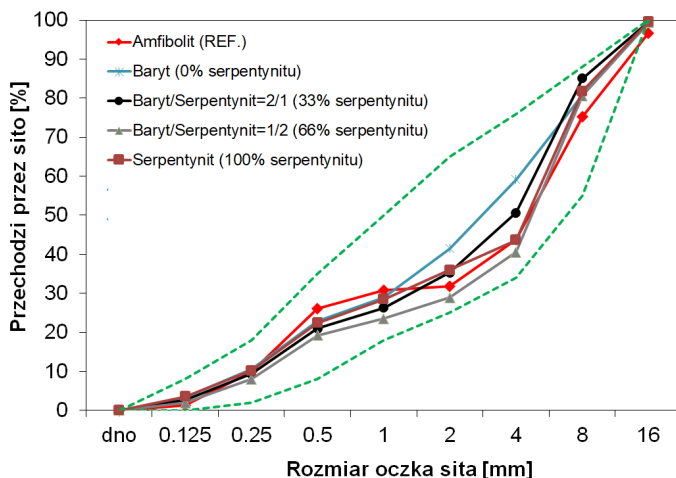
⁾ odpowiednio frakcja 0-2 mm/ frakcja 2-8 mm/ frakcja 8-16 mm

^{*)} odpowiednio frakcja 2-8 mm/frakcja 8-16 mm

2.2 Projektowanie betonu

Główne kryteria projektowania mieszanki betonu przeznaczonego do osłabiania tłumienia promieniowania jonizującego mieszanego stanowi dobór pierwiastków wykazujących się skutecznością osłonową w danym spektrum promieniowania. W przypadku betonu największy wpływ na skład pierwiastkowy ma dobór kruszywa i jego maksymalne upakowanie w betonie z zapewnieniem jednorodności i projektowanych właściwości mechanicznych. Mieszanka betonowa, w tym jej zdolność do zagęszczania, wydzielenia ciepła w czasie oraz szybkość wiązania i twardnienia są również ważne dla osiągnięcia docelowych parametrów betonu. Właściwości podczas wczesnego dojrzewania powinny być kontrolowane ze względu na ryzyko pęknięcia termicznego elementów masywnych [22], [23]. Odpowiednia konsystencja i jednorodność mieszanki są wymagane w przypadku monolitycznej struktury betonowej, wolnej od zimnych spoin lub pustych przestrzeni, które mogą sprzyjać osłabieniu osłonowości przegrody [24]. Jest to przesłanką doboru cementu niskotemperaturowego i domieszek chemicznych zapewniających odpowiednią urabialność mieszanki betonowej. Rozważając skuteczność osłabiania promieniowania mieszanego, należy wziąć pod uwagę utratę wilgoci z konstrukcji osłony narażonej na działanie podwyższonej temperatury podczas pracy reaktora jądowego. Ubytek wilgoci szacuje się na 15-25 kg/m³ [25] i został potwierdzony przez Kubissa i inni [26].

Do zaprojektowania odpowiedniego upakowania kruszywa barytowego z kruszywem serpentynitowym wykorzystano metodę objętości bezwzględnej będącą podstawową techniką projektową Amerykańskiego Instytutu Betonu [27]. Metoda objętości bezwzględnej została zaimplementowana w projektowaniu betonu i dostosowana do warunków polskich. Beton zwykły (referencyjny) z kruszywem amfibolitowym zawierał 30% udział objętościowy piasku krzemionkowego. Po zastosowaniu kruszyw specjalnych – barytowego i serpentynitowego, aby zapewnić jak najlepsze dopasowanie krzywych uziarnienia kruszywa do krzywych wzorcowych [28], zredukowano udział piasku krzemionkowego do 20% objętości kruszywa w betonie. Skumulowane krzywe uziarnienia mieszank kruszyw przedstawiono na Rys. 1. Proporcje kruszywa barytowego do serpentynitowego ustalono na 1:0 (brak), 1:2, 2:1 i (brak) 0:1. Różnorodność proporcji kruszywo ciężkie – kruszywo wodoronnośne (serpentynitowe) pozwala dobrać najkorzystniejszą dla danych warunków pracy osłony biologicznej kompozycje materiałową [10].



Rys. 1. Krzywe uziarnienia wyznaczona w sposób objętościowy (linie przerywane – granice prawidłowego upakowania ziarnowego wg [28])

Zawartość cementu i stosunek wodno-cementowy (w/c) w betonie obliczono przy założeniu maksymalnego uziarnienia kruszywa 16 mm, zakresu opadu stożka 60-150 mm (S2/S3) i minimalnej wytrzymałości na ściskanie po 28 dniach wynoszącej 45 MPa [29]. Zastosowano model obliczeniowy opracowany przez F. de Larrarda [30], oparty na zależności między wytrzymałością na ściskanie, a stosunkiem w/c , uwzględniający urabialność w funkcji zawartości plastyfikatora, wody i gęstości upakowania kruszywa. Wyniki obliczeń zweryfikowano na betonie próbnym, uzyskując zawartość cementu 350 kg/m^3 , $w/c=0,48$ oraz 0,2 kg/m^3 domieszki upłynniającej. Nasiąkliwość kruszyw została uwzględniona w finalnej recepturze betonu (Tablica 3).

Tablica 3. Receptury betonu [kg/m^3]

		REF	0%Serp	33%Serp	66%Serp	100%Serp
Cement		350				
Woda efektywna		168				
Piasek	0-2 mm	556	371	371	371	371
Amfibolit	2-16 mm	912	-	-	-	-
	8-16 mm	507	-	-	-	-
Serpentynit	0-2 mm	-	-	-	-	273
	2-16 mm	-	-	485	788	909
	8-16 mm	-	-	-	182	273
Baryt	2-16 mm	-	2349	1566	783	-
Pastyfikator [% m.c.]		-	-	-	-	1,5
Superplastyfikator [% m.c.]		0,58	0,48	0,77	1,40	1,97

Właściwości mieszanek betonowych przedstawiono Tablicy 4. Mieszanki betonowe o zmiennej proporcji kruszywa barytowego do kruszywa serpentynitowego charakteryzowały się gęstością od 2350 do 3220 kg/m³. Zapotrzebowanie na wodę w betonie serpentynitowym było znacznie większe i wynikało ze wzrostu udziału pyłu w kruszywie serpentynitowym. Dodatkowo różna nasiąkliwość kruszywa barytowego (0,2%) i serpentynitowego (1,1% i 0,6%) zwielaokrotniła powyższą różnicę. Docelową konsystencję mieszanek betonowych uzyskano poprzez zwiększenie dodatku superplastyfikatora wraz ze zwiększeniem zawartości kruszywa serpentynitowego. Dodatkowo w mieszance betonowej zawierającej tylko kruszywo serpentynitowe grube (100%Serp) zastosowano jako pierwszy plastyfikator, aby w pierwszej kolejności został zaabsorbowany przez najdrobniejsze ziarna serpentynitu i w celu poprawy efektywności superplastyfikatora.. Projektowaną urabialność osiągnięto poprzez proporcjonalne zwiększenie zawartości domieszek chemicznych w mieszance betonowej wraz ze wzrostem zawartości frakcji pyłowej pochodzącej z kruszywa serpentynitowego.

Tablica 4. Właściwości mieszanki betonowej

	REF	0%Serp	33%Serp	66%Serp	100%Serp
Gęstość [kg/m ³]	2440	3220	2930	2630	2390
Opad stożka [mm]	80	140	90	80	110

2.3 Metody badawcze i wykonane próbki

Zestawienie zastosowanych technik badawczych oceny trwałości betonu serpentynitowo-barytowego przedstawiono w Tablicy 5. Próbkę przygotowano zagęszczając je na stole wibracyjnym zgodnie ze standardowymi procedurami. Do 28 dnia dojrzewania próbki poddawano standardowej pielęgnacji wilgotnościowej w komorze w temperaturze 20±2°C i pełnym nasyceniu wilgotnością, a następnie w suchych warunkach laboratoryjnych (T = 20±2°C i RH = 60±5%) do dnia pomiaru.

Table 5. Metody badań

Opis metody badawczej	Dokument odniesienia, próbki
Wytrzymałość betonu na ściskanie po 7, 28 i 90 dniach dojrzewania.	PN-EN 12390-3 [31]; Trzy kostki 150 mm
Współczynnik migracji jonów chlorkowych w stanie nieustalonym, D_{nssm} , wyznaczony pod działaniem pola elektrycznego po 56 i 112 dniach dojrzewania betonu, obliczony z drugiego prawa Ficka. Szczegółowy opis metody badawczej oraz kryteriów oceny przedstawiono w [33].	Nordtest Method NT Build 492 [32]; trzy dyski o wymiarach, ϕ 100 i wysokości 50 mm

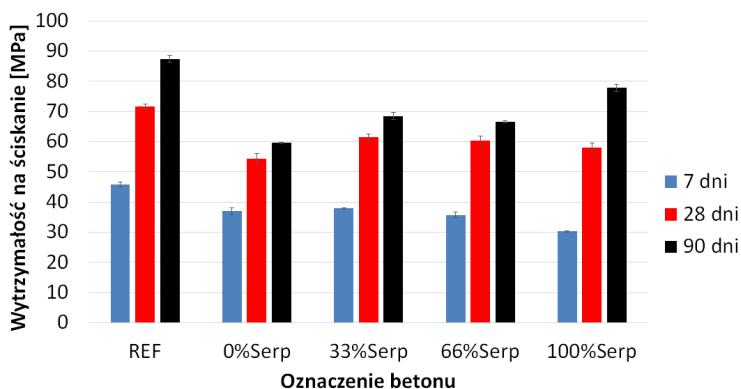
Table 5. Cd. Metody badań

Opis metody badawczej	Dokument odniesienia, próbki
Identyfikacja cech mikrostruktury betonu za pomocą badania cienkich szlifów metodą mikroskopii optycznej w świetle przechodzącym. Przygotowanie cienkich szlifów oraz sposób impregnowanych fluorescencyjną żywicą epoksydową oraz sposób analizy opisano w [35]. Cienkie szlify badano w świetle spolaryzowanym przy rozkrzyżowanych nikolach (PPL), przy skrzyżowanych nikolach (XPL) oraz z płytką gipsową (XPL-G) i w świetle UV.	ASTM C 856 [34]; Cienkie szlify 25x45 mm, grubość około 20 μm
Porowatość i rozkład wielkości porów metodą porozymetrii rtęciowej (MIP). Zastosowano porozymetr rtęciowy Quantachrome Poremaster 60 o maksymalnym ciśnieniu 414 MPa. Badania wykonane po 120 dniach dojrzewania.	rdzenie (średnica 9 mm, długość 25 mm) odwiercone z próbek betonu
Procentowy udział porowatości otwartej betonu wyznaczono po 120 dniach dojrzewania. Próbki próżniowo nasycono wodą i zważono w trzech stanach nasycenia wodą: w pełni nasycone – ważono na wadze hydrostatycznej, w pełni nasycone – ważono na wadze analitycznej i wysuszone do stałej masy w temperaturze 105°C – ważono na wadze analitycznej.	NF P18-459 [36]; trzy próbki o średnicy 100 ± 2 mm i wysokości 50 ± 2 mm

3. Analiza wyników badań

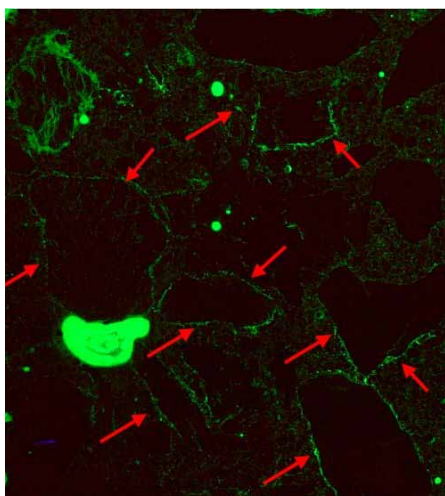
Wyniki wytrzymałości na ściskanie przedstawiono na Rys. 2. Wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach dojrzewania betonu wykonanego z różną proporcją kruszywa serpentynitowego do barytowego wahała się od 54 do 61 MPa i była znacznie mniejsza w porównaniu z betonem referencyjnym z kruszywem amfibolitowym (72 MPa). W mieszankach z kruszywem barytowym względy przyrost wytrzymałości między 28 a 90 dniem dojrzewania był niewielki – do kilkunastu %. Efekt ten nie został wyjaśniony w literaturze, ale powyższą tendencję zaobserwował Ouda [37], gdzie oddzielnie badano serpentynit i baryt. Przypuszczać należy, że jest to związane ze słabymi wytrzymałościami mechanicznymi skały barytowej.

Wpływ rodzaju kruszywa grubego na cechy mikrostrukturalne betonu przedstawiono na Rys. 3. Bardziej jednorodną (bez żadnych nieciągłości) mikrostrukturę betonu obserwuje się w próbkach z kruszywem barytowym w porównaniu do serpentynitowego. W próbce 0%Serp widoczne jest równomierne rozmieszczenie kruszywa drobnego i grubego oraz drobnych porów powietrznych ($< 300 \mu\text{m}$). Beton wykonany z kruszywa serpentynitowego zawierał kilka uwieczonych pęcherzyków powietrza. Pomiedzy kruszywem serpentynitowym a osnową cementową widoczna była jasnozielona strefa, zapewniająca większą porowatość strefy styku.

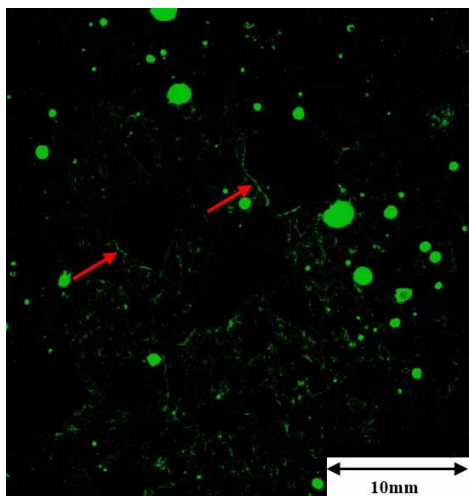


Rys. 2. Wytrzymałość na ściskanie betonu serpentynitowo-barytowego

a)

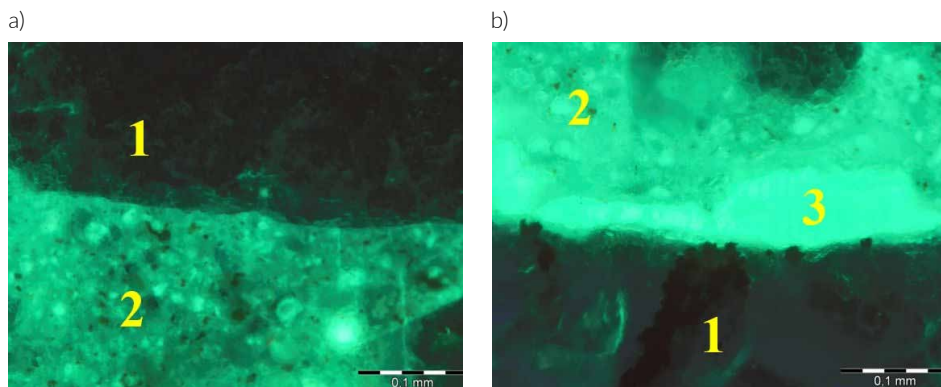


b)

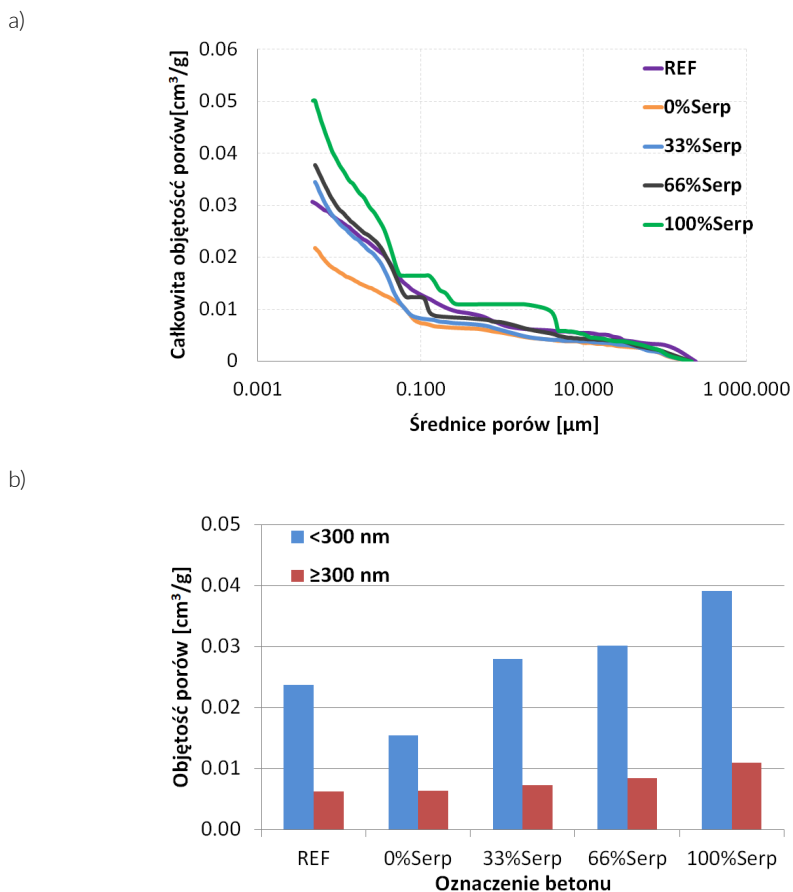


Rys. 3. Przekrój poprzeczny próbki betonu obserwowany na cienkim przekroju w świetle UV: a) 100%Serp, b) 0%Serp (jedynie baryt); strzałki wskazują jasnozieloną strefę wokół grubych ziaren (bardziej zielona strefa – bardziej porowaty obszar)

Na Rys. 4 widać wyraźną różnicę w strefie kontaktu w betonie zawierającym kruszywo barytowe i serpentynitowe. Strefa wokół barytu jest gęsta, nie ma nieciągłości ani obszarów o zwiększonej porowatości, natomiast wzdłuż ziaren serpentynitu widoczne są strefy o podwyższonej porowatości. Szerokość strefy kontaktu o zwiększonej porowatości wokół kruszywa serpentynitowego mieściła się w przedziale od 40 do 60 μm . Pomiarzy są zgodne z badaniami Bentura [38], który zaobserwował wzrost grubości międzyfazowej strefy przejściowej do 100 μm z kruszywami specjalnymi w porównaniu z zaczynem cementowym w betonie zwykłym. Przypuszczalnie jest to spowodowane niestabilnością produktów hydratacji cementu na powierzchni ziaren serpentynitu. Powyższa hipoteza wymaga dodatkowych badań.



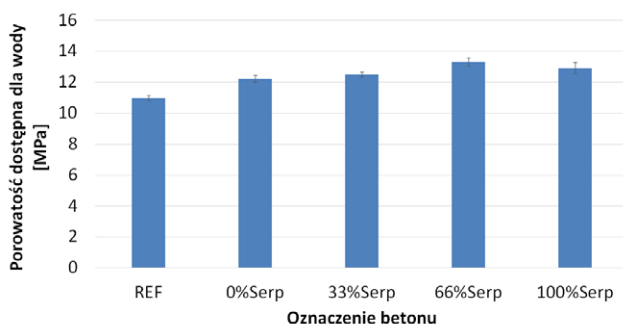
Rys. 4. Zdjęcie cienkich szlifów w świetle UV zaczynu i strefy styku kruszywa w betonie: a) baryt, b) serpentynit; 1 - kruszywo grube, 2 - matryca cementowa, 3 - strefa porowata i nieciągłości



Rys. 5. Wyniki badania porozymetrii rtęciowej próbek betonu: a) całkowita objętość porów kapilarnych, b) objętość porów mniejszych i większych niż 300 nm

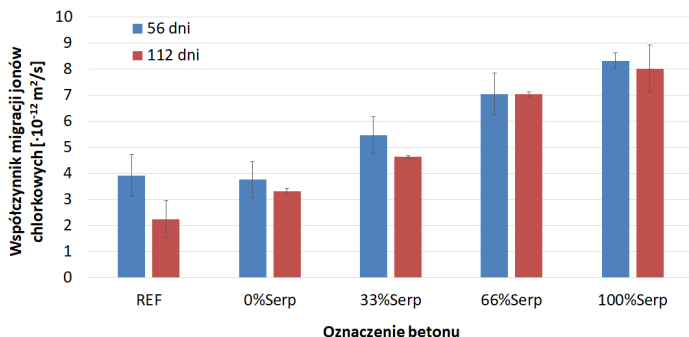
Poszerzenie porowatej strefy przejściowej mięszy kruszywem serpentynitowym, a zaczynem cementowym ujawnione podczas obserwacji cienkich szlifów potwierdziły badania za pomocą MIP (Rys. 5.) i porowatości otwartej dla porów (Rys. 6). Wzrost zawartości kruszywa serpentynitowego jest liniowo skorelowany ze wzrostem całkowitej objętości porów kapilarnych. Całkowita objętość porów mieściła się w przedziale 0,021-0,051 cm³/g (Rys. 5). Wyraźna różnica w rozkładzie wielkości porów dotyczyła porów kapilarnych mniejszych niż 300 nm (ryc. 5b). W betonie zawierającym kruszywo serpentynitowe wzrost całkowitej objętości porów był spowodowany wyraźnym zwiększeniem objętości porów < 300 nm i nieznacznym wzrostem porowatości > 300 nm. Były to głównie pory kapilarne z zakresu 50 nm - 10 μm odpowiadające za zwiększenie transportu wody i jonów w matrycy cementowej [39,40,41,42].

Zastosowanie kruszyw serpentynitowych i barytowych zwiększyło także porowatość otwartą dla wody (Rys. 6). W tym przypadku również zaobserwowano zwiększenie porowatości wraz ze wzrostem zawartości kruszywa serpentynitowego w betonie i wynosiło od 1,2% do 2,4%.



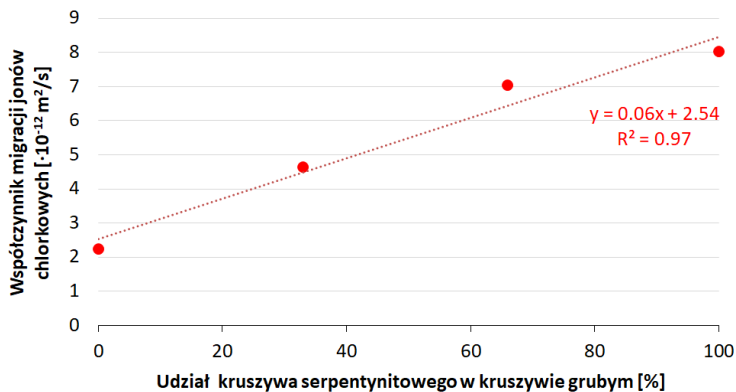
Rys. 6. Porowatość otwarta dla porów betonu serpentynitowo-barytowego

Współczynnik migracji jonów chlorkowych betonu z kruszywem barytowym i amfibolitowym był na poziomie „dobrym” ($2-8 \cdot 10^{-12}$ m²/s) po 56 dniach dojrzewania (Rys. 7). Dla maksymalnej zawartości kruszywa serpentynitowego współczynnik migracji jonów chlorków w betonie kształtował się na poziomie „dopuszczalnym” ($8-16 \cdot 10^{-12}$



Rys. 7. Współczynnik migracji jonów chlorków po 56 i 120 dniach dojrzewania betonu serpentynitowo-barytowego

m²/s). Widoczny był liniowy wzrost współczynnika migracji jonów chlorkowych wraz ze wzrostem zawartości kruszywa serpentynitowego w betonie (Rys. 8). Wyznaczona tendencja jest zbliżona do opisanej przez Du i in., [43], którzy stwierdzili, że dyfuzyjność ITZ ma znaczący wpływ na penetrację chlorków w betonie.



Rys. 8. Zależność D_{nssm} pow funkcji udziału objętościowego kruszywa serpentynitowego w betonie serpentynitowo-barytowym

4. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono znaczny wpływ kruszywa serpentynitowego na mikrostrukturę i wytrzymałość betonu serpentynitowo-barytowego. Zwiększenie zawartości kruszywa serpentynitowego spowodowało zwiększenie ilości domieszki uplastyczniającej niezbędnej do zapewnienia odpowiedniej urabialności mieszanki betonowej. Stwierdzono systematyczny wzrost porowatości po dodaniu kruszywa serpentynitowego do betonu. Wytrzymałość na ściskanie betonu barytowo-serpentynitowego po 90 dniach dojrzewania mieściła się w przedziale 60-78 MPa. Objętościowe zastąpienie kruszywa barytowego kruszywem serpentynitowym w betonie spowodowało liniowe zwiększanie współczynnika migracji jonów chlorkowych – zwiększenie współczynnika migracji jonów chlorkowych o 0,6·10⁻¹² m²/s z każdym 10% zastąpieniem.

Literatura

- [1] Kitsutakaa Y., Tsukagoshi M., Method on the aging evaluation in nuclear power plant concrete structures, Nuclear Engineering and Design, 269, 2014, 286–290
- [2] Copinger D.A., Oland C.B., Naus D.J., A Summary of Aging Effects and Their Management in Reactor Spent Fuel Pools, Refueling Cavities, Tori, and Safety-Related Concrete Structures, NUREG/CR-7111, United States Nuclear Regulatory Commission, Washington, DC, 2012
- [3] Remec, I., Field, K.G., Naus, D.J., Rosseel, T.M., Busby, J.T., Concrete aging and degradation in NPPs: LWRS program R&D progress report, Transactions of the American Nuclear Society, Vol. 109, Washington, D.C., 2014, 403-406
- [4] Torrenti, J.-M., Nahas, G., Durability and safety of concrete structures in the nuclear context, in: Concrete under Severe Conditions – Castro-Borges et al. (eds), Taylor & Francis Group, London, 2010, 3-18
- [5] Józwiak-Niedźwiedzka D., Lessing P.A., High-density and radiation shielding concrete, in: Developments

- in the Formulation and Reinforcement of Concrete, ed. S. Mindess, Woodhead Publishing, 2019
- [6] Piotrowski, T., Neutron shielding evaluation of concretes and mortars: A review, *Construction and Building Materials* 277, 2021, 122238
 - [7] Piotrowski, T., Glinicka, J., Glinicki, M.A., Prochoń, P., The influence of gadolinium oxide and ulexite on cement hydration and technical properties of mortars for neutron radiation shielding purposes, *Construction and Building Materials* 195, 2019, 583-589
 - [8] ASTM C637-20 Standard Specification for Aggregates for Radiation-Shielding Concrete, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2020
 - [9] Jaeger, R.G., Blizard, E.P., Chilton, A.B., Grotenhuis, M., Höning, A., Jaeger, T.A., Eisenlohr, H.H., *Engineering Compendium on Radiation Shielding, Volume 2: Shielding Materials*, Springer Berlin Heidelberg, 1975
 - [10] Masoud, M.A., Kansouh, W.A., Shahien, M.G., Sakr, K., Rashad, A.M., Zayed, A.M., An experimental investigation on the effects of baryte/hematite on the radiation shielding properties of serpentine concretes, *Progress in Nuclear Energy* 120, 2020, 103220
 - [11] Kansouh, W.A., Radiation distribution through serpentine concrete using local materials and its application as a reactor biological shield, *Annals of Nuclear Energy* 47, 2012, 258-263
 - [12] Bashter, I.I., Makarious, A.S., El-Sayed Abdo, A., Investigation of hematite-serpentine and ilmenite-limonite concretes for reactor radiation shielding. *Ann. Nucl. Energy* 23, 1996, 65-71
 - [13] Denisov A., Radiation changes in serpentine concretes of „dry” radiation shield in nuclear power plants, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 365, 2018, 032028
 - [14] Masoud M.A., El-Khayatt A.M., Kansouh W.A., Sakr K., Shahien M.G., Zayed A.M., Insights into the effect of the mineralogical composition of serpentine aggregates on the radiation attenuation properties of their concretes, *Construction and Building Materials* 263, 2020, 120141
 - [15] Zayed A.M., Masoud M.A., Rashad A.M., El-Khayatt A.M., Sakr K., Kansouh W.A., Shahien M.G., Influence of heavyweight aggregates on the physico-mechanical and radiation attenuation properties of serpentine-based concrete, *Construction and Building Materials* 260, 2020, 120473
 - [16] Masoud M.A., Rashad A.M., Sakr K., Shahien M. G., Zayed A.M., Possibility of using different types of Egyptian serpentine as fine and coarse aggregates for concrete production, *Materials and Structures* 53, 2020, 87
 - [17] Dąbrowski M., Józwiak-Niedzwiedzka D., Bogusz K., Glinicki M.A., Influence of serpentinite aggregate on the microstructure and durability of radiation shielding concrete, *Construction and Building Materials* 337, 2022, 127536-1-13
 - [18] PN-EN 1097-6:2022 Badania mechanicznych i fizycznych właściwości kruszyw. Część 6: Oznaczanie gęstości ziarn i nasiąkliwości, Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa, 2022
 - [19] PN-B-06714-40: 1978 Kruszywa mineralne – Badania. Oznaczanie wytrzymałości na miazdzenie, Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa, 1978
 - [20] PN-EN 1367-1:2007 Badania właściwości cieplnych i odporności kruszyw na działanie czynników atmosferycznych. Część 1: Oznaczanie mrozoodporności, Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa, 2007
 - [21] ASTM E831-19 Standard Test Method for Linear Thermal Expansion of Solid Materials by Thermo-mechanical Analysis ASTM International, West Conshohocken, PA, 2019
 - [22] Benboudjema F., Torrenti J.M., Early-age behaviour of concrete nuclear containments, *Nuclear Engineering and Design* 238, 2008, 2495-2506
 - [23] Długosz A., Pokorska I., Jaskulski R., Glinicki M.A., Evolutionary identification method for determining thermophysical parameters of hardening concrete, *Archives of Civil and Mechanical Engineering* 21, 2021, 35-1-14
 - [24] Glinicki M.A., Gołaszewski J., Cygan G., Formwork pressure of a heavyweight self-compacting concrete mix, *Materials* 14 (6), 2021, 1549-1-19
 - [25] ACI 221R-96: 2002 Guide for Use of Normal Weight and Heavyweight Aggregates in Concrete, American Concrete Institute, 2002
 - [26] Kubissa W., Glinicki M.A., Dąbrowski M., Permeability testing of radiation shielding concrete manufactured at industrial scale, *Materials and Structures*, 51 (83), 2018, 1-15
 - [27] ACI 211.1-91:2002 Standard Practice for Selecting Proportions for Normal, Heavyweight, and Mass Concrete, American Concrete Institute, 2002
 - [28] PN-B-06265:2022 Beton. Wymagania, właściwości użytkowe, produkcja i zgodność. Krajowe uzupełnienie PN-EN 206, Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa, 2022
 - [29] Al-Amoudi O.S.B., Al-Kutti W.A, Ahmad S., Maslehuddin M. , Correlation between compressive strength and certain durability indices of plain and blended cement concretes, *Cement and Concrete Composites* 31, 2009, 672-676
 - [30] de Larrard F., *Concrete mixture proportioning. A scientific approach*, Taylor & Francis 2011

- [31] PN-EN 12390-3:2019 Badania betonu. Część 3: Wytrzymałość na ściskanie próbek do badań, Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa, 2019
- [32] NT Build 492:1999 Concrete, mortar and cement-based repair materials. Chloride migration coefficient from non-steady-state migration experiments, Nordtest, 1999
- [33] Tang L., Nilsson L.-O., Basheer P.A.M., Resistance of Concrete to Chloride Ingress. Testing and modelling, CRC Press, 2017
- [34] ASTM C856/C856M-20, Standard Practice for Petrographic Examination of Hardened Concrete, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2020
- [35] Józwiak-Niedźwiedzka D., Influence of blended cements on the concrete resistance to carbonation Proc Int. Symposium on Brittle Matrix Composites BMC-10, Warsaw, Poland, Brandt, A.M., Olek, J., Glinicki, M.A., Leung, C.K.Y., Eds.; 2012, 125–134
- [36] NF P18-459: 2010 Concrete. Testing hardened concrete. Testing porosity and density, AFNOR, 2010
- [37] Ouda A.S., Development of high-performance heavy density concrete using different aggregates for gamma-ray shielding, Progress in Nuclear Energy 79, 2015, 48–55
- [38] Bentur A., Microstructure interfacial effects and micromechanics of cementitious composites, Adv. Cementitious Mater., Ceram. Trans. 16, 1990, 523-549
- [39] Yang C.C., On the relationship between pore structure and chloride diffusivity from accelerated chloride migration test in cement-based materials, Cem. Concr. Res. 36, 2006, 1304–1311
- [40] Leemann A., Loser R., Münch B., Influence of cement type on ITZ porosity and chloride resistance of self-compacting concrete, Cement Concr. Compos. 32, 2010, 116–120
- [41] Dąbrowski M., Glinicki M.A., Gibas K., Józwiak-Niedźwiedzka D., Effects of calcareous fly ash in blended cements on chloride ions migration and strength of air entrained concrete, Construction and Building Materials, 126, 2016, 1044-1053
- [42] Linares-Alemparte P., Andrade C., Baza D., Porosity and electrical resistivity-based empirical calculation of the oxygen diffusion coefficient in concrete, Construction and Building Materials 198, 2019, 710–717
- [43] Du X.L., Jin L., Ma G.W., A meso-scale numerical method for the simulation of chloride diffusivity in concrete, Finite Elem. Anal. Des. 85, 2014, 87–100