



# Napromienianie próbek zaprawy na stanowisku sterylizacyjnym w basenie przechowawczym reaktora MARIA - długotrwałe oddziaływanie radiacyjne

Daria Józwiak-Niedźwiedzka, Mariusz Dąbrowski, Kinga Dziedzic, Justyna Kuziak

# Plan prezentacji

1. Koncepcja badań
2. Materiały i próbki
3. Warunki badania
4. Napromienianie próbek w basenie – Świerk
5. Wyniki badań
  - a. Właściwości mechaniczne
  - b. Pasywacja stali
  - c. Karbonatyzacja
  - d. Mikrostruktura
6. Wnioski

# 1. Koncepcja badań

Założeniem badawczym był zróżnicowany stopień degradacji zapraw cementowych po ekspozycji w promieniowaniu gamma objawiający się:

- różnym postępowaniem karbonatyzacji. Efekt zwiększonej aktywności  $\text{H}_2\text{O}_2$  w stosunku do  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .
- korozją zbrojenia. Przyspieszone utlenianie żelaza w wyniku zmniejszenia zawartości tlenu i zwiększenia dostępności wodoru z radiolizy wody.

Celem przeprowadzonych badań było określenie wpływu promieniowania gamma na zjawiska zachodzące w kompozytach o matrycy cementowej poprzez zróżnicowanie ich składu.

Próbki były wykonane przy wysokim współczynniku wodno-cementowym w celu odróżnienia wpływu promieniowania od dojrzewania zapraw.

## 2. Materiały i próbki

- Cement portlandzki CEM I 52,5R – cementownia Ożarów
- Popiół lotny krzemionkowy - Elektrownia Kozienice (20% i 40%)
- kamień wapienny mielony – 8000 cm<sup>2</sup>/g wg Blaine'a (20% i 40%)
- Piasek normowy kwarcmix
- w/c = 0,6
  
- Beleczki 40x40x160 mm: **właściwości mechaniczne, karbonatyzacja**
- Walce o średnicy 58 mm i wys. 100 mm, pręt zbrojeniowy  $\varnothing$  6 mm: **pasywacja stali, SEM**
- Walce o średnicy 85 mm i wys. 80 mm, pręt zbrojeniowy  $\varnothing$  19 mm: **SEM, XRD**
- Walce o średnicy 100 mm i wys. 150 mm: **karbonatyzacja**

Dojrzewanie: **28 dni w wodzie, T=20±2°C**



### 3. Warunki badania

- Komora klimatyczna z CO<sub>2</sub> (21±2°C, RH= 60%±10%, CO<sub>2</sub>=1%) – walce  $\varnothing=100\text{mm}$ , h=200 mm
- Warunki laboratoryjne (20±2°C i RH=50%±10%) – walce z prętami, beleczki
- Zamknięte w puszcze i umieszczone w cieplarni w 40 °C – walce z prętami, beleczki
- Zamknięte w puszcze i umieszczone w basenie Reaktora Maria (średnia T=38°C) – promieniowanie  $\gamma$  (walce z prętami, beleczki)

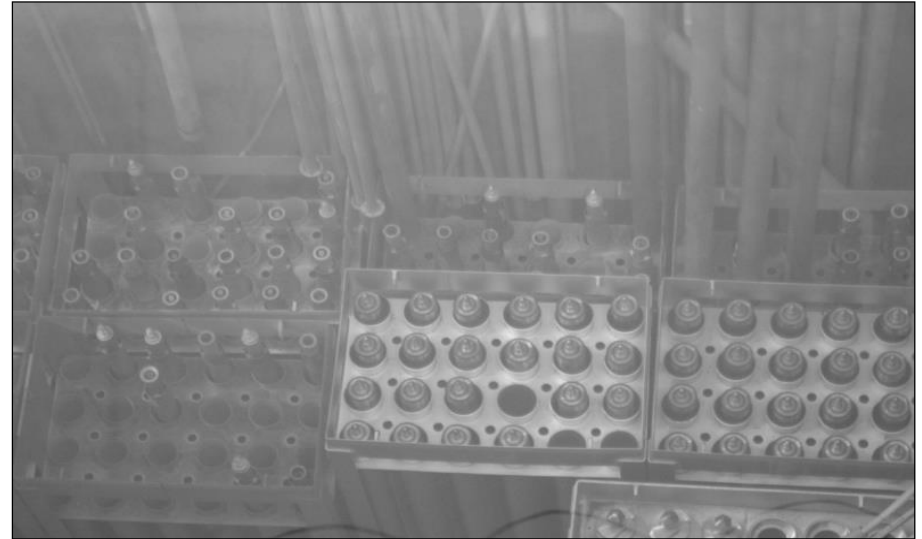
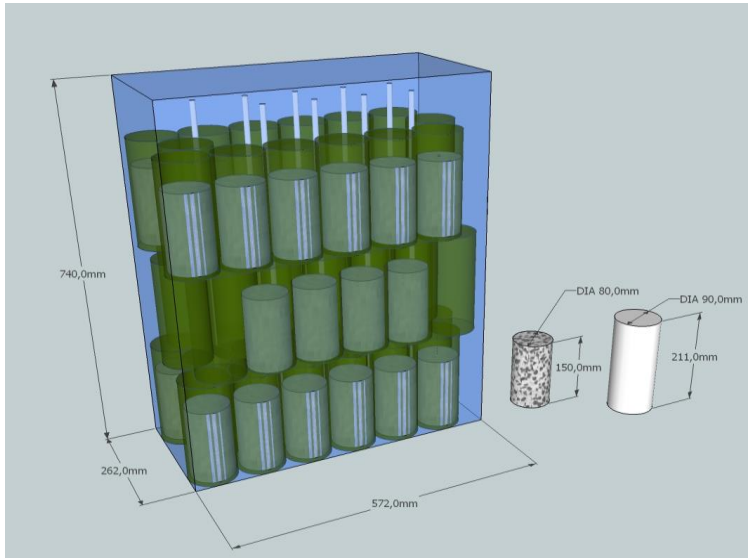
#### Projektowane warunki w puszkach:

- Wariant 1: RH=50%±10%, CO<sub>2</sub>=1%,
- Wariant 2: RH=100%, CO<sub>2</sub>=1%.

### 3. Zamykanie próbek w puszkach



# Napromienianie próbek zaprawy na stanowisku sterylizacyjnym w basenie przechowawczym reaktora MARIA



Okres przechowywania próbek w basenie reaktora Maria: 29.05.2020 – 25.01.2021

07.03.2020 – formowanie próbek

08.04.2020 – umieszczenie próbek w puszkach

...

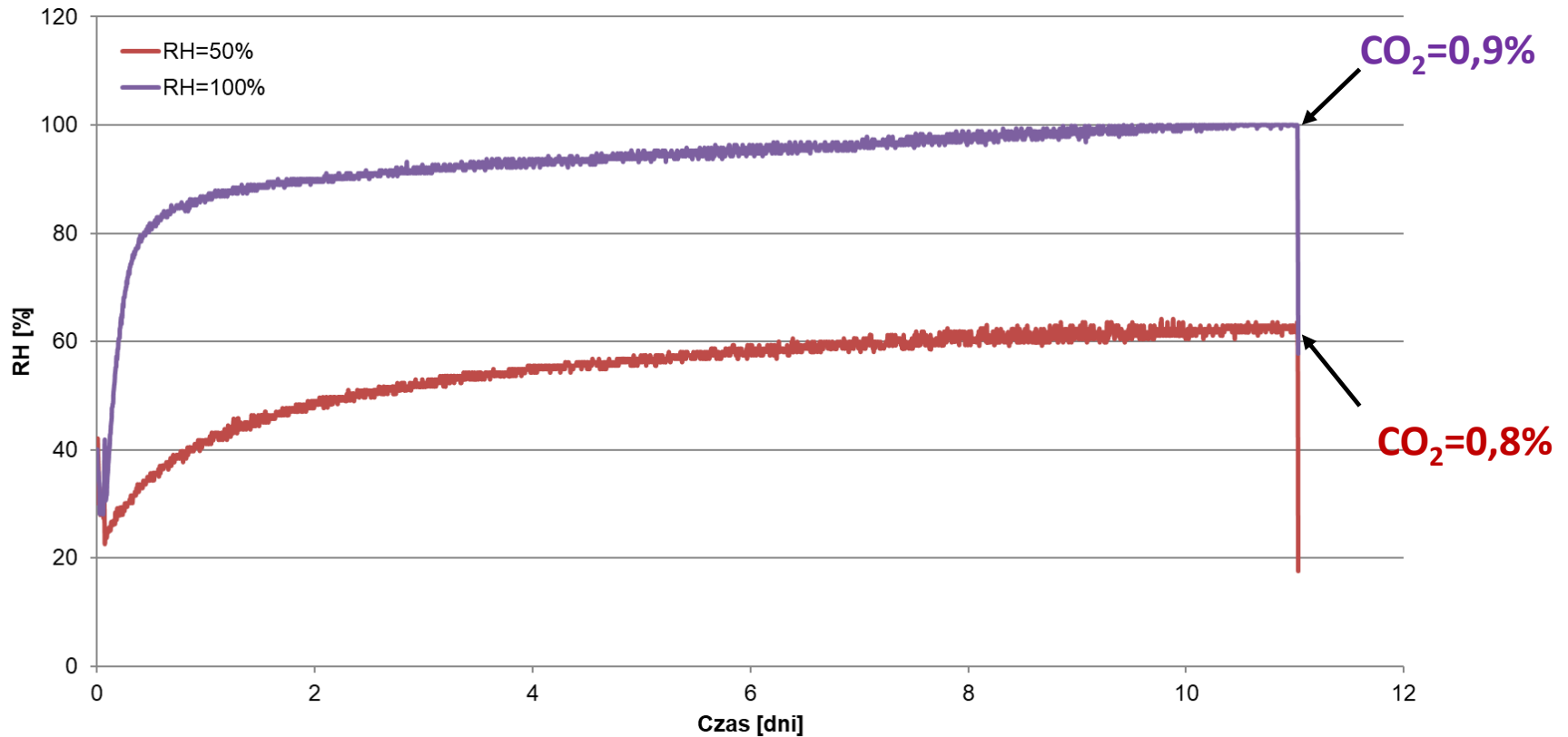
29.05.2020 – umieszczenie próbek w basenie

# Wielkość dawki pochłoniętej w MGy zarejestrowanej w zasobnikach z betonem

Oznaczenie	wilgotność 50%		wilgotność 100%	
	średnia	odchylenie	średnia	odchylenie
R0	0.8	0.3	1.0	0.4
R20V	0.7	0.3	0.8	0.3
R40V	0.7	0.3	0.9	0.4
R20LL	0.5	0.2	0.8	0.3
R40LL	0.8	0.3	1.0	0.4

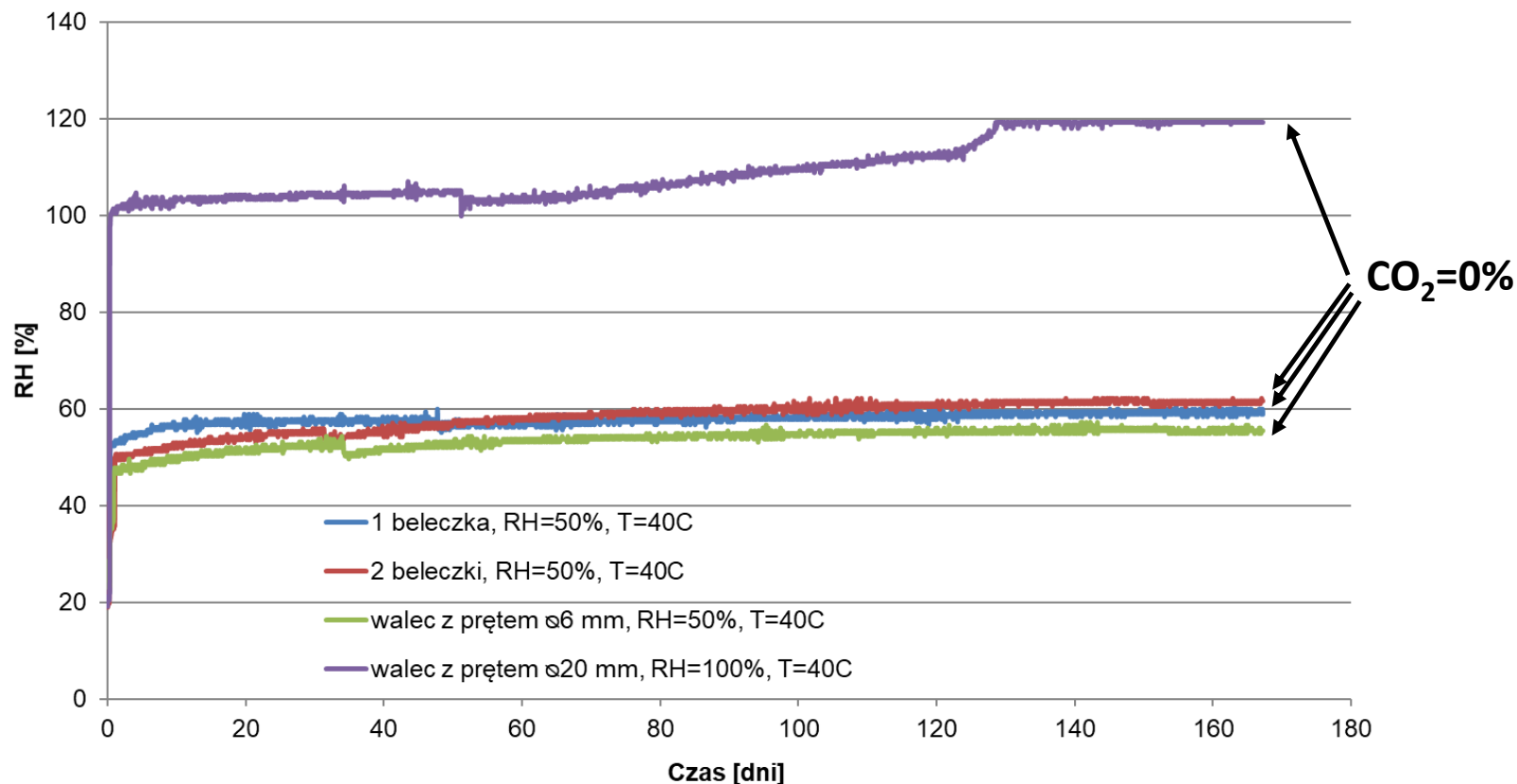


### 3. Weryfikacja warunków w puszce - 11 dni



**Zmiana RH (iButtons) w puszce z dwoma beleczkami 160x40x40mm po włożeniu do komory o temperaturze 40 °C + pomiar CO<sub>2</sub> (czujnik komory CO<sub>2</sub>)**

### 3. Weryfikacja warunków w puszkach od 8.04.2020 do 26.09.2021 roku



**Zmiana RH (iButtons) w puszcze z dwoma beleczkami 160x40x40mm po włożeniu do komory o temperaturze 40 °C + pomiar CO<sub>2</sub> przed wyjęciem (czujnik komory CO<sub>2</sub>)**

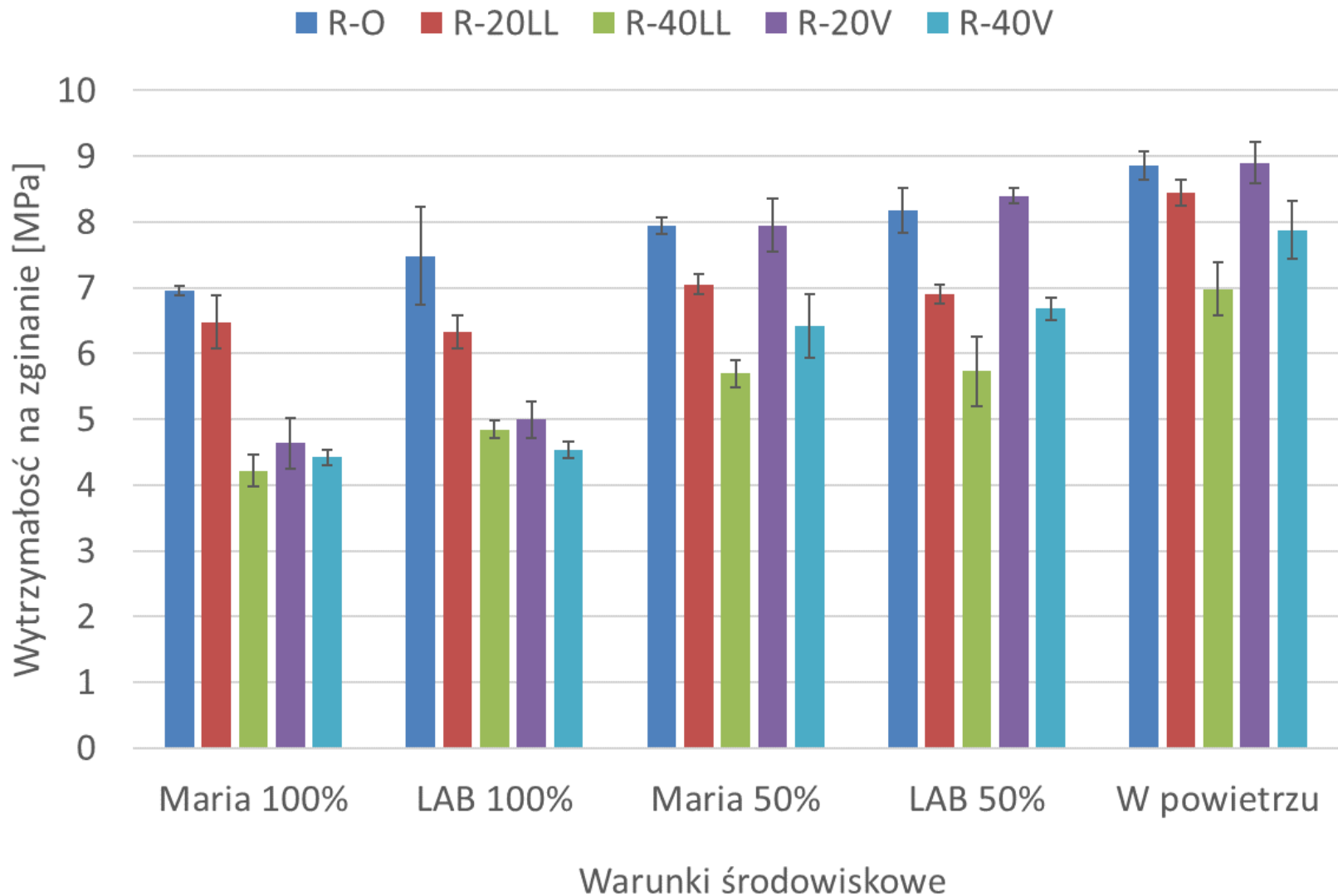
### 3. Weryfikacja warunków w puszkach od 8.04.2020 do 26.09.2021 roku

Wypełnienie puszki	Projektowane RH	Czujnik zewnętrzny		iBatons	
		T [°C]	RH [%]	T [°C]	RH [%]
1 belecza	50	39.3	53.0	40.1	58.9
2 beleczy	50	39.6	63.5	40.6	61.1
walec $\varnothing$ 6 mm	50	39.7	60.9	40.5	56.6
walec $\varnothing$ 20 mm	100	39.1	98.7	38.6	100

Średnia wilgotność w puszkach (czujnik zewnętrzny):

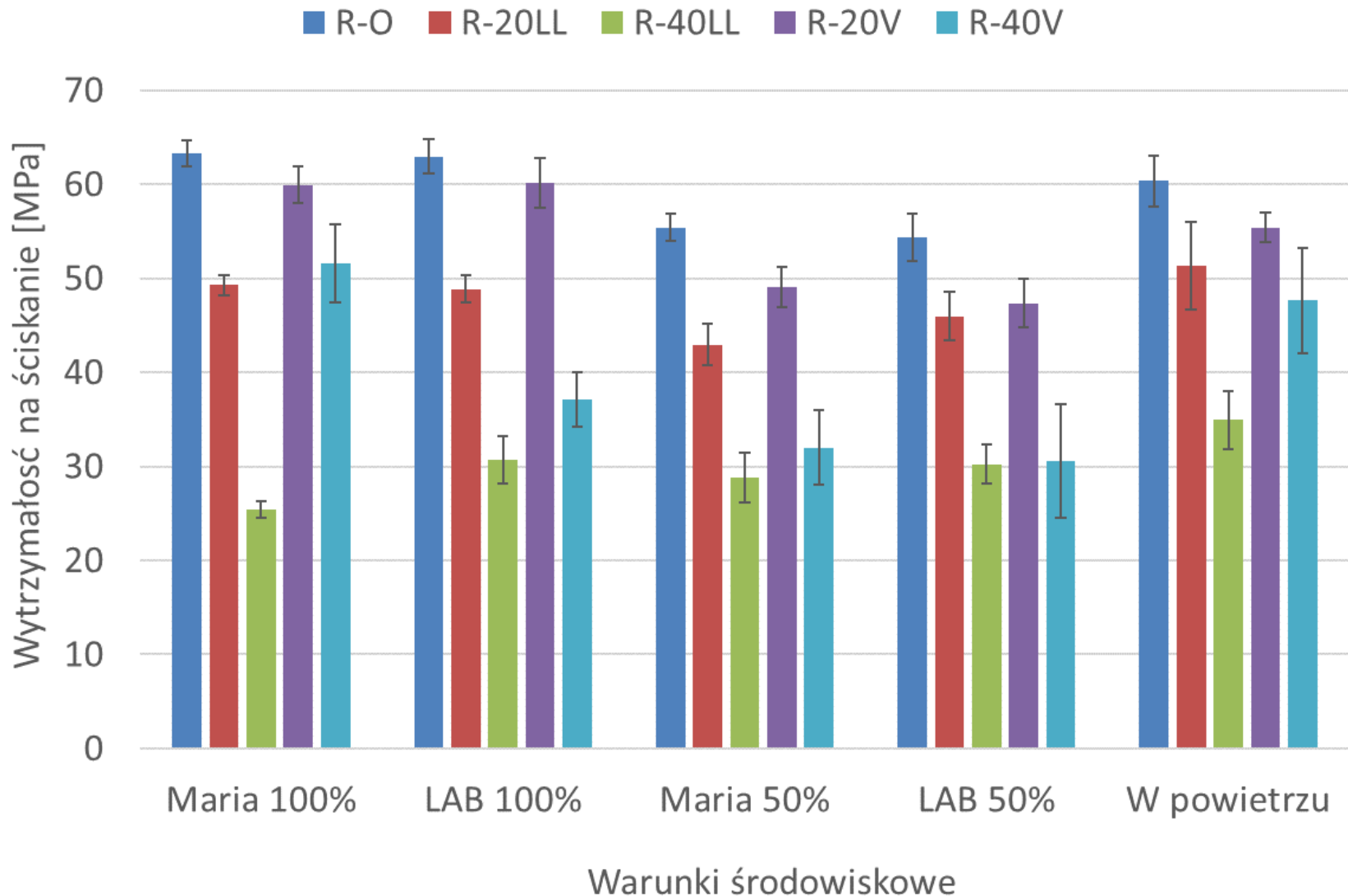
- gdy projektowane 50%, to **RH=56±7%**
- gdy projektowane 100%, to **RH=93±6%**

# Wytrzymałość na zginanie



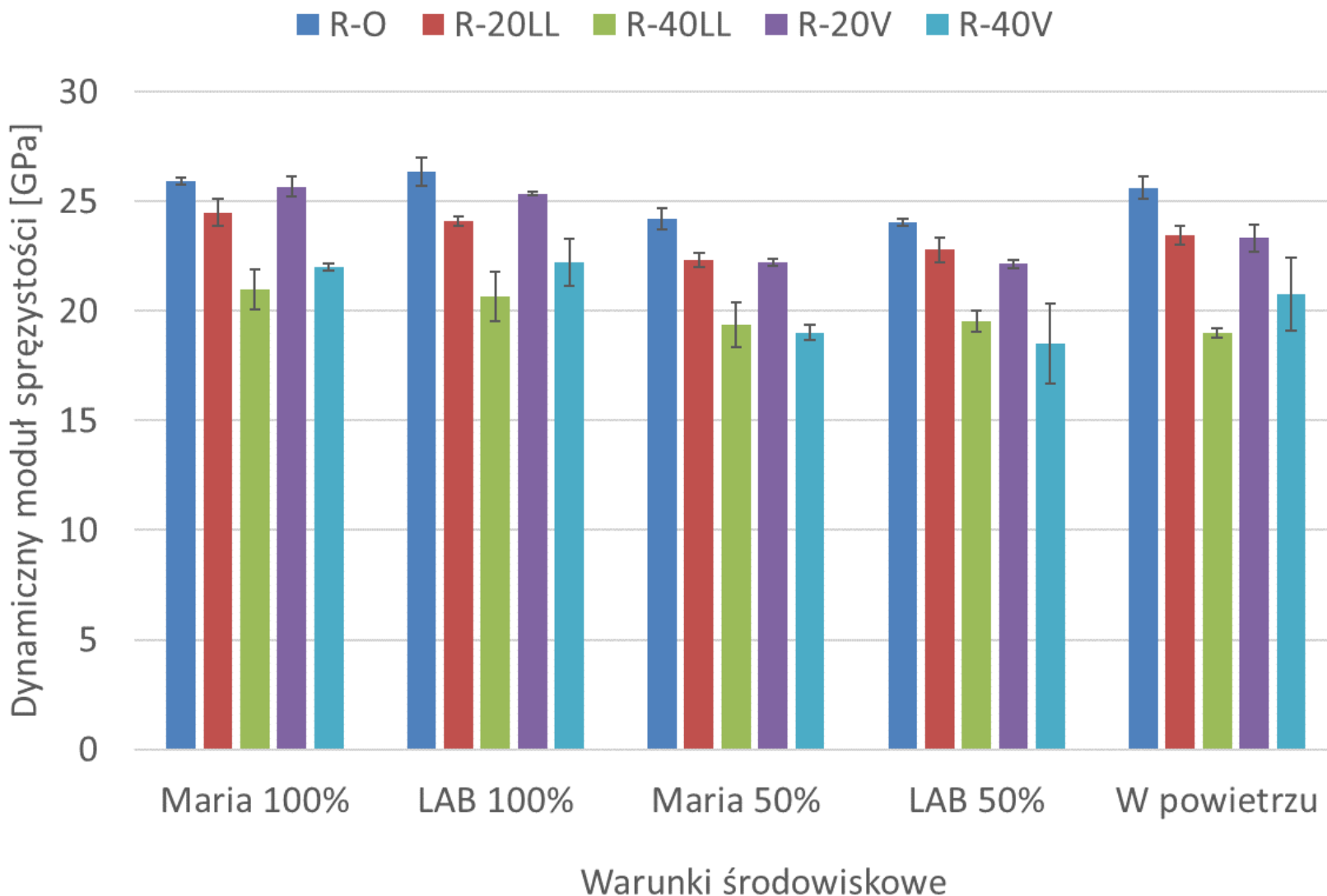
Średnia z 3-4 próbek 160x40x40 mm

# Wytrzymałość na ściskanie



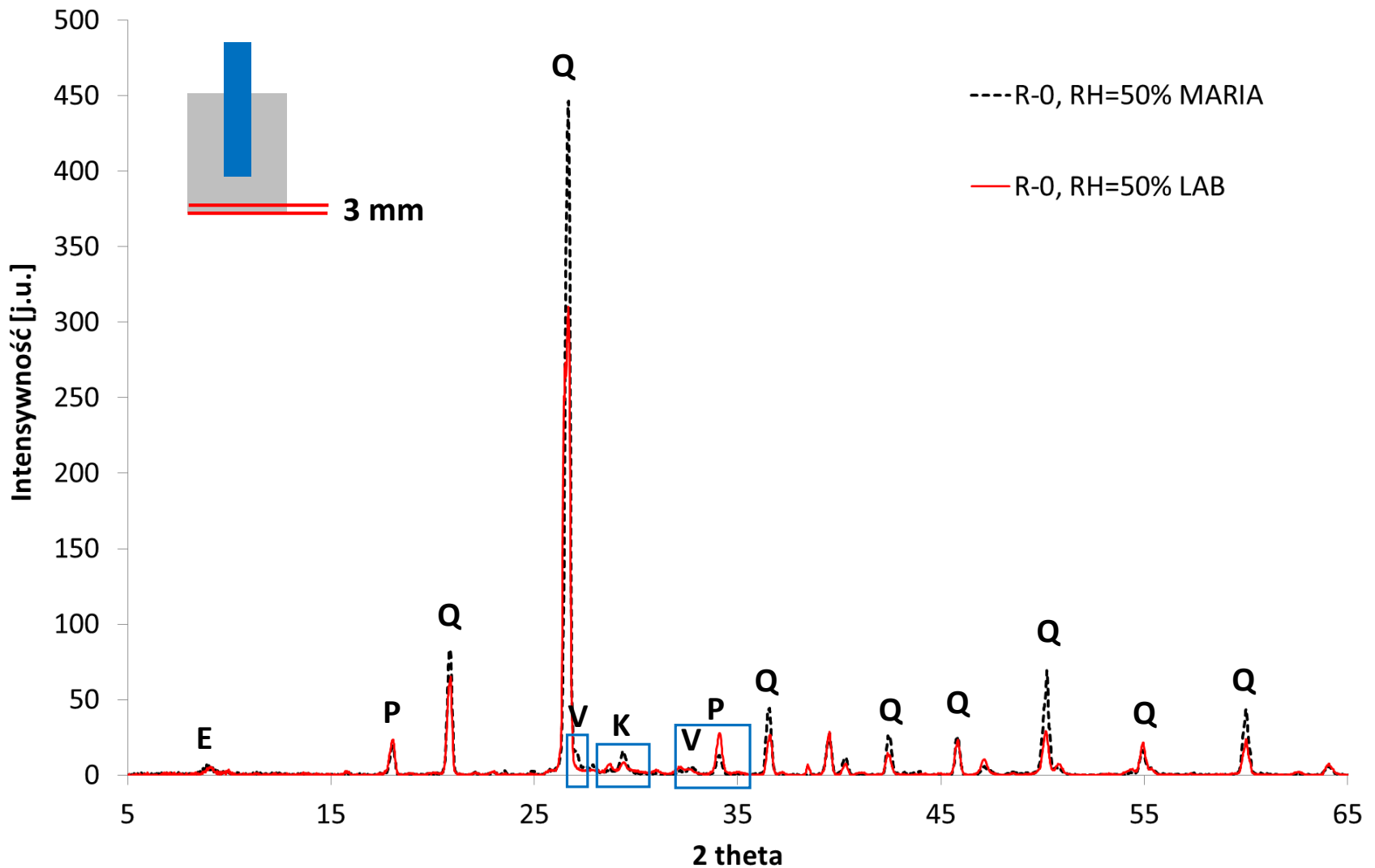
Średnia z 5-7 próbek 40x40x40 mm

# Dynamiczny moduł sprężystości



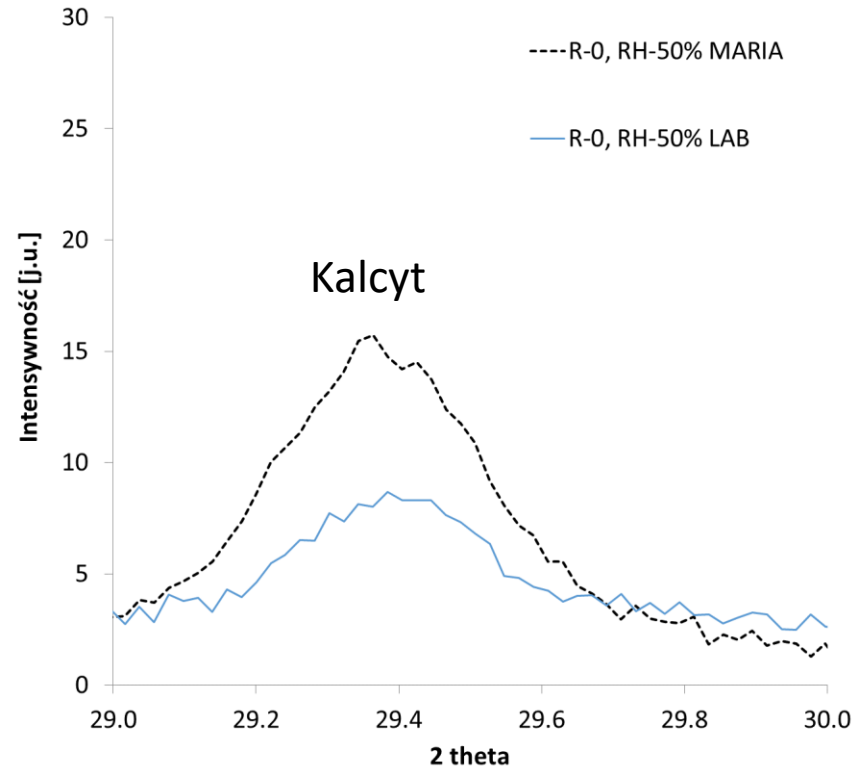
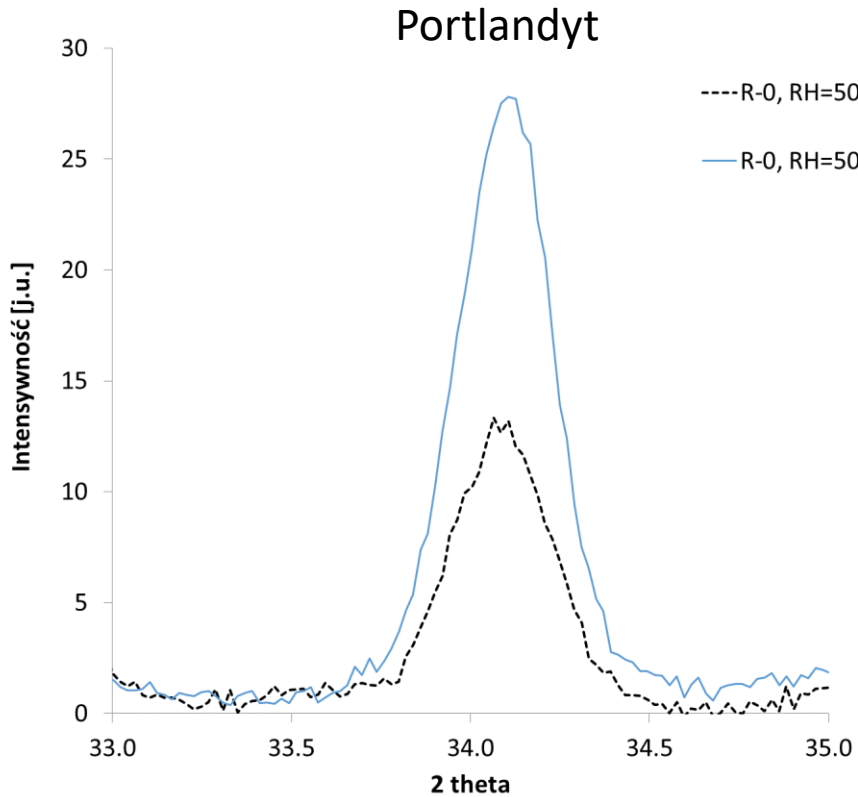
Średnia z 3-4 próbek 160x40x40 mm

# Skład fazowy - XRD



Q-kwarc, P – portlandyt, E-ettringit, K-kalcyt, V-vateryt, A-Aragonit

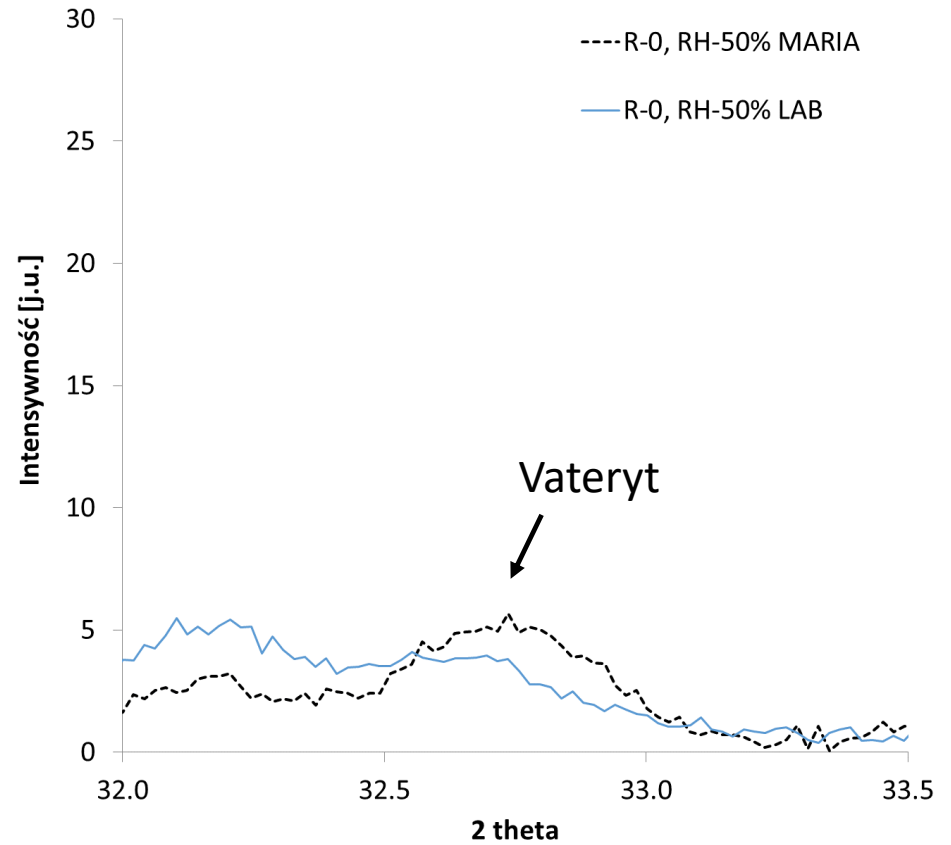
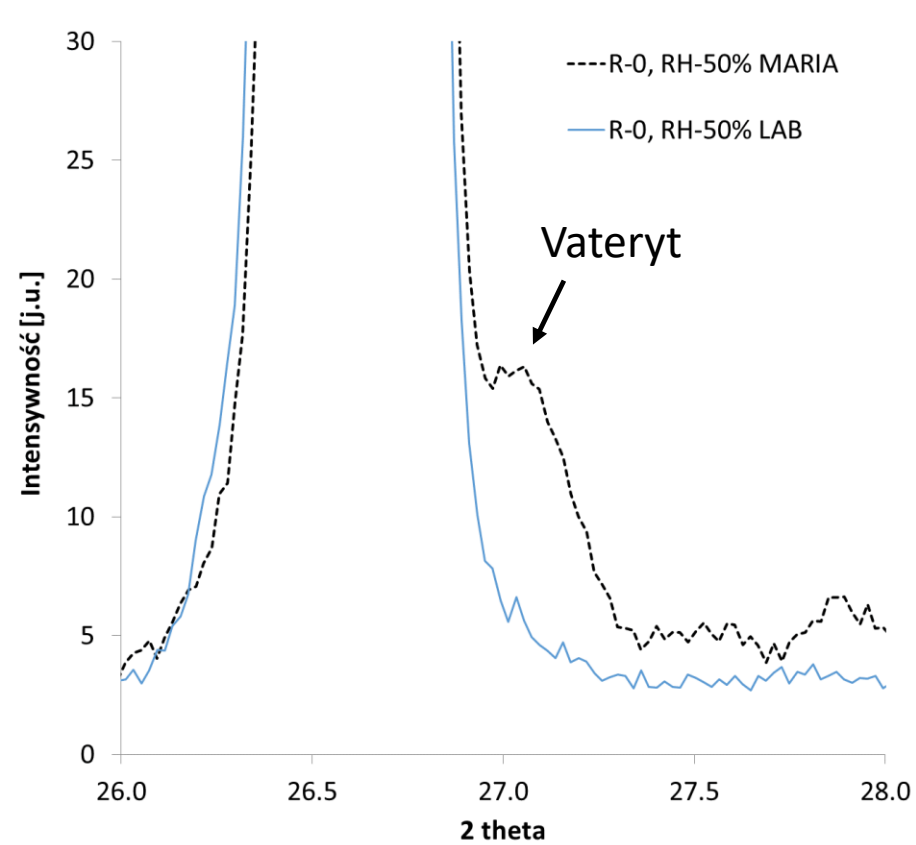
# Skład fazowy - XRD



Zaprawa referencyjna

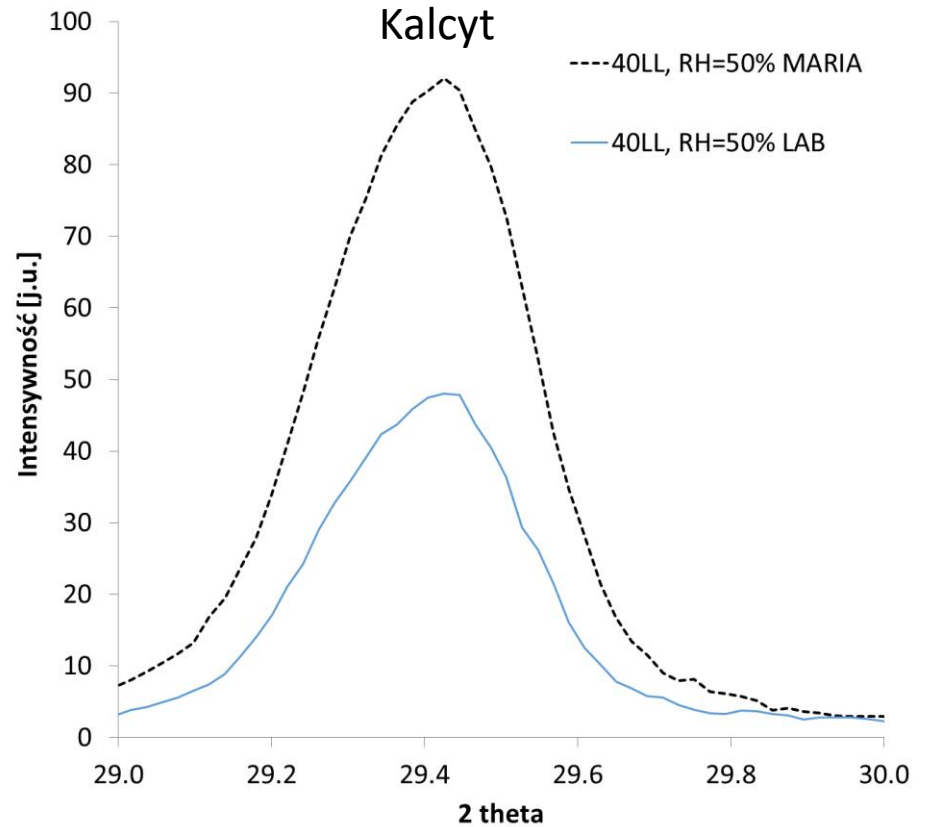
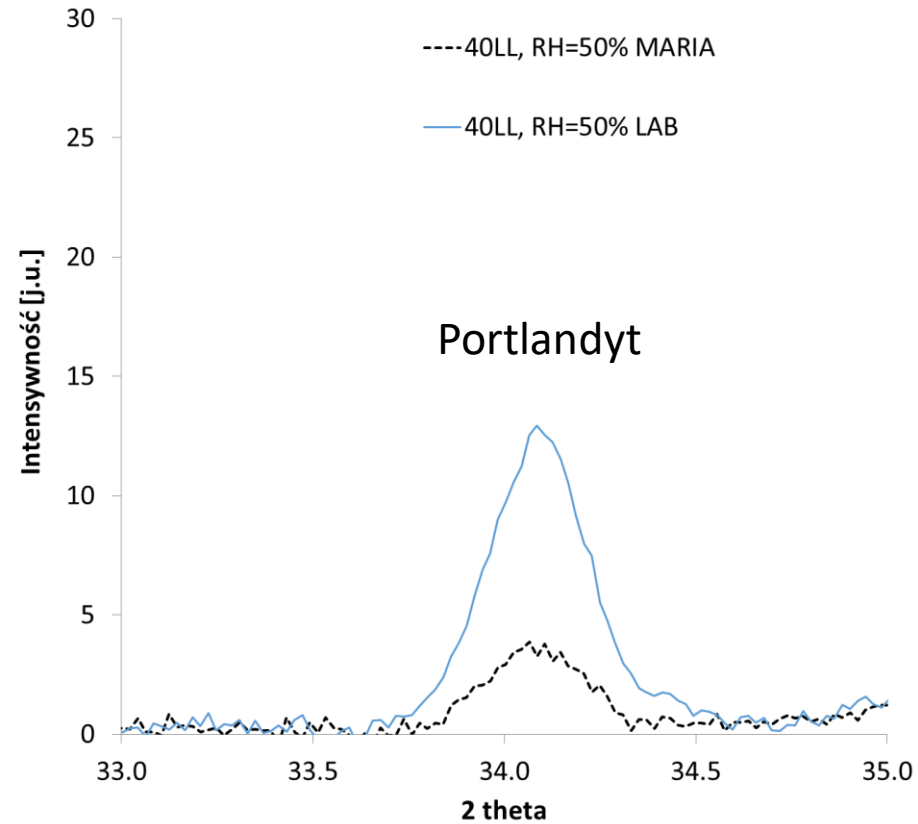


# Skład fazowy - XRD



Zaprawa referencyjna

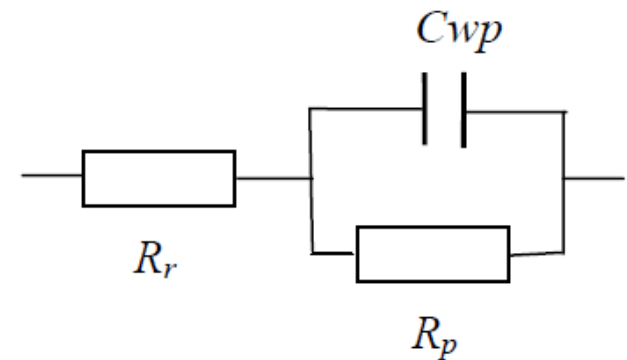
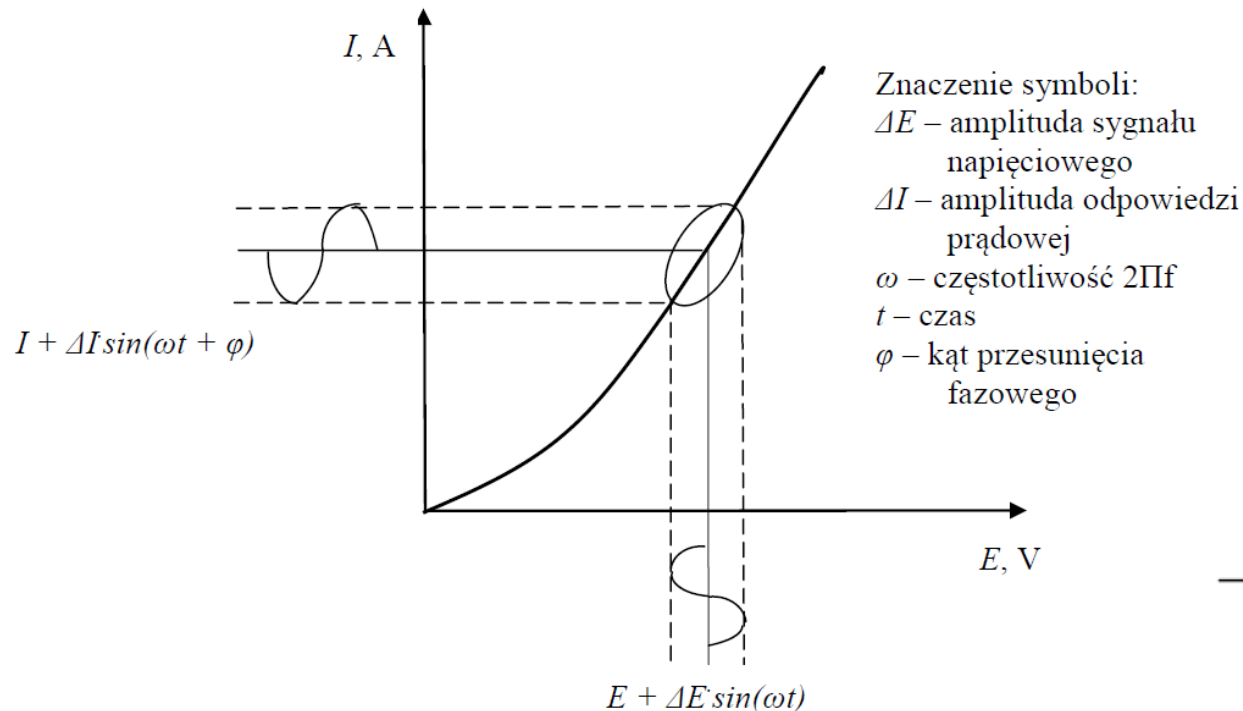
# Skład fazowy - XRD



Zaprawa z 40% dodatkiem kamienia wapiennego

# Ochrona zbrojenia – EIS (elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna)

Analiza sinusoidalnego napięcia pobudzającego i sinusoidalnej odpowiedzi prądowej układu pozwala wyznaczyć jego impedancję przy potencjale  $E$ .



$R_r$  – rezystor odpowiadający rezystancji roztworu,

$C_{wp}$  – kondensator odpowiadający pojemności warstwy podwójnej,

$R_p$  - odpowiadający rezystancji przeniesienia ładunku

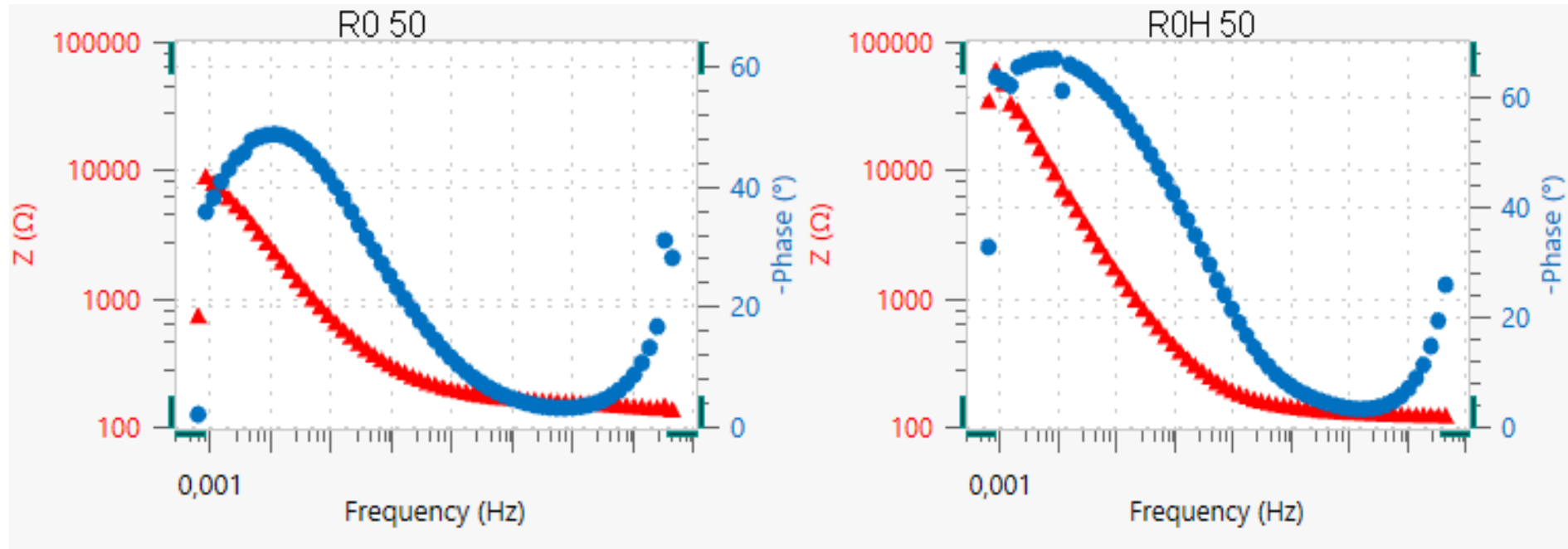
# Ochrona zbrojenia – widma impedancyjne

MARIA

LAB

R0 50

R0H 50



Zaprawa referencyjna

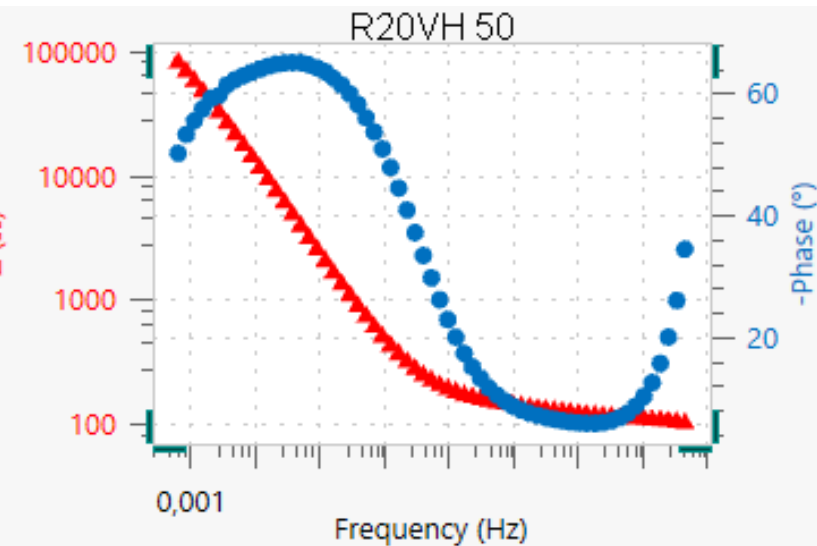
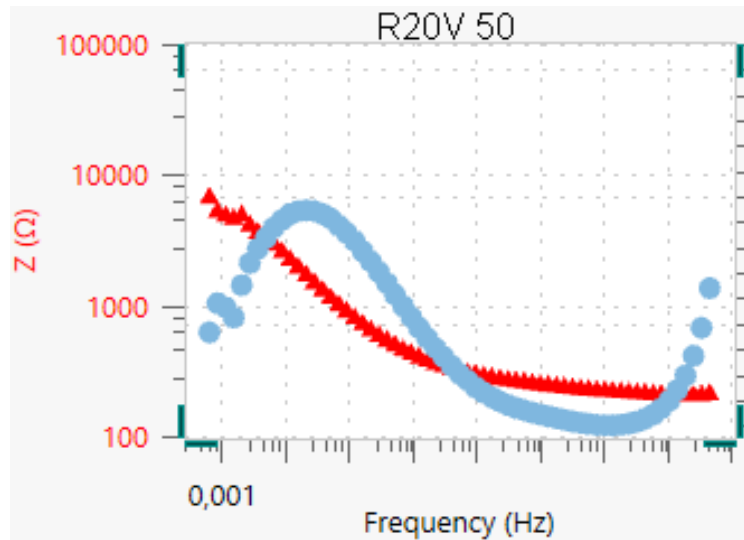
Wyższa impedancja i większe kąty przesunięcia fazowego przy niższych częstotliwościach **świadczą o mniejszej szybkości korozji i trwalszej warstwie pasywnej**

# Ochrona zbrojenia – widma impedancyjne

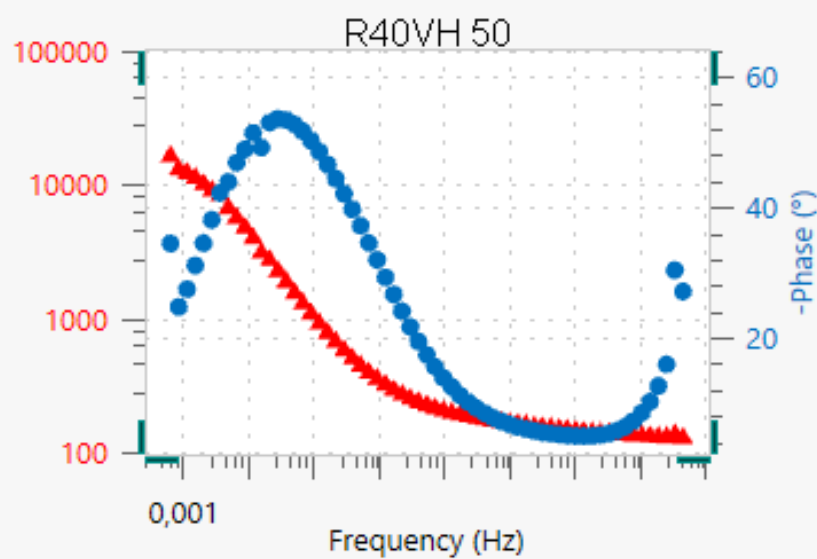
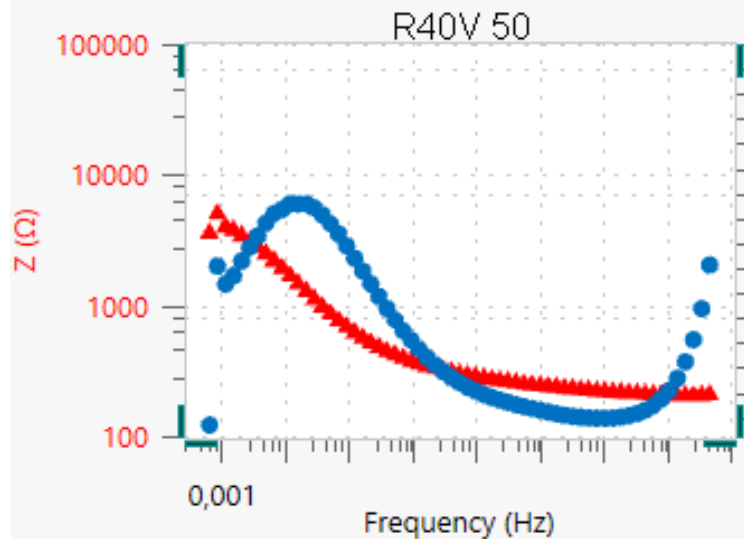
MARIA

LAB

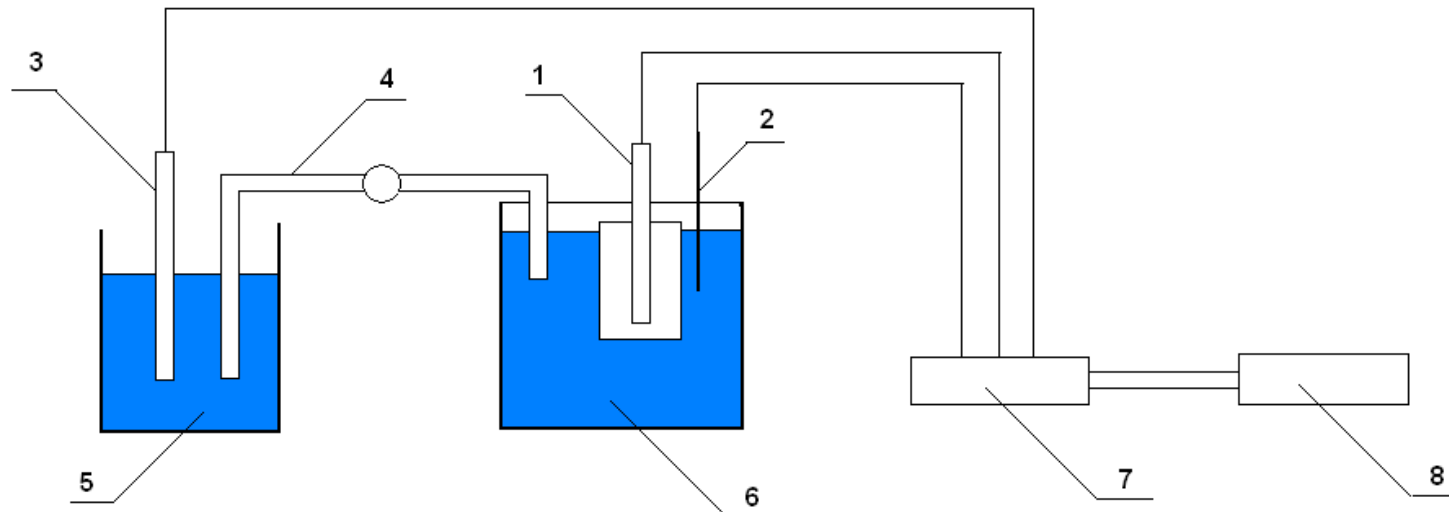
20% V



40% V

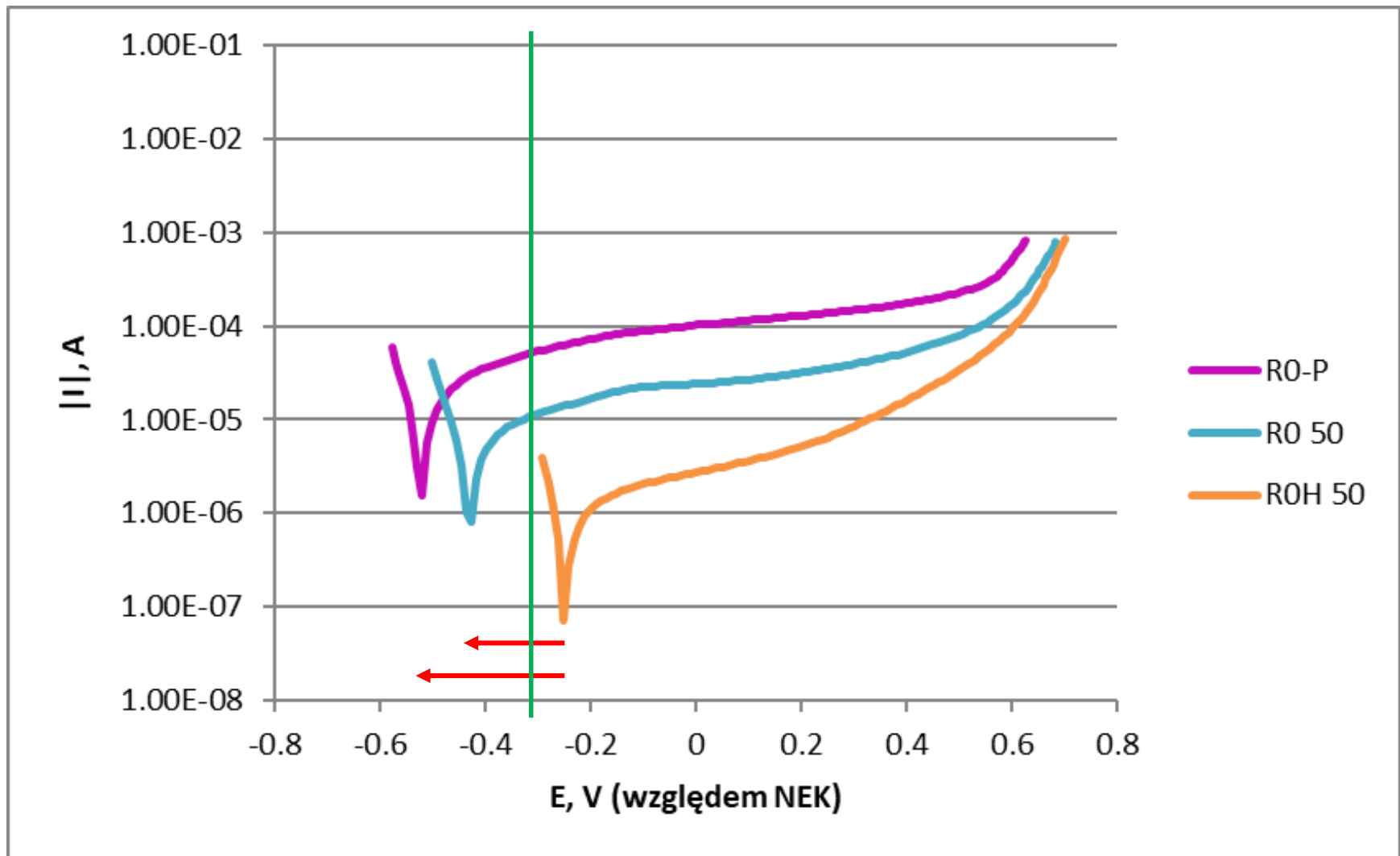


# Ochrona zbrojenia – metoda potencjodynamiczna (PN-86-B-01810)



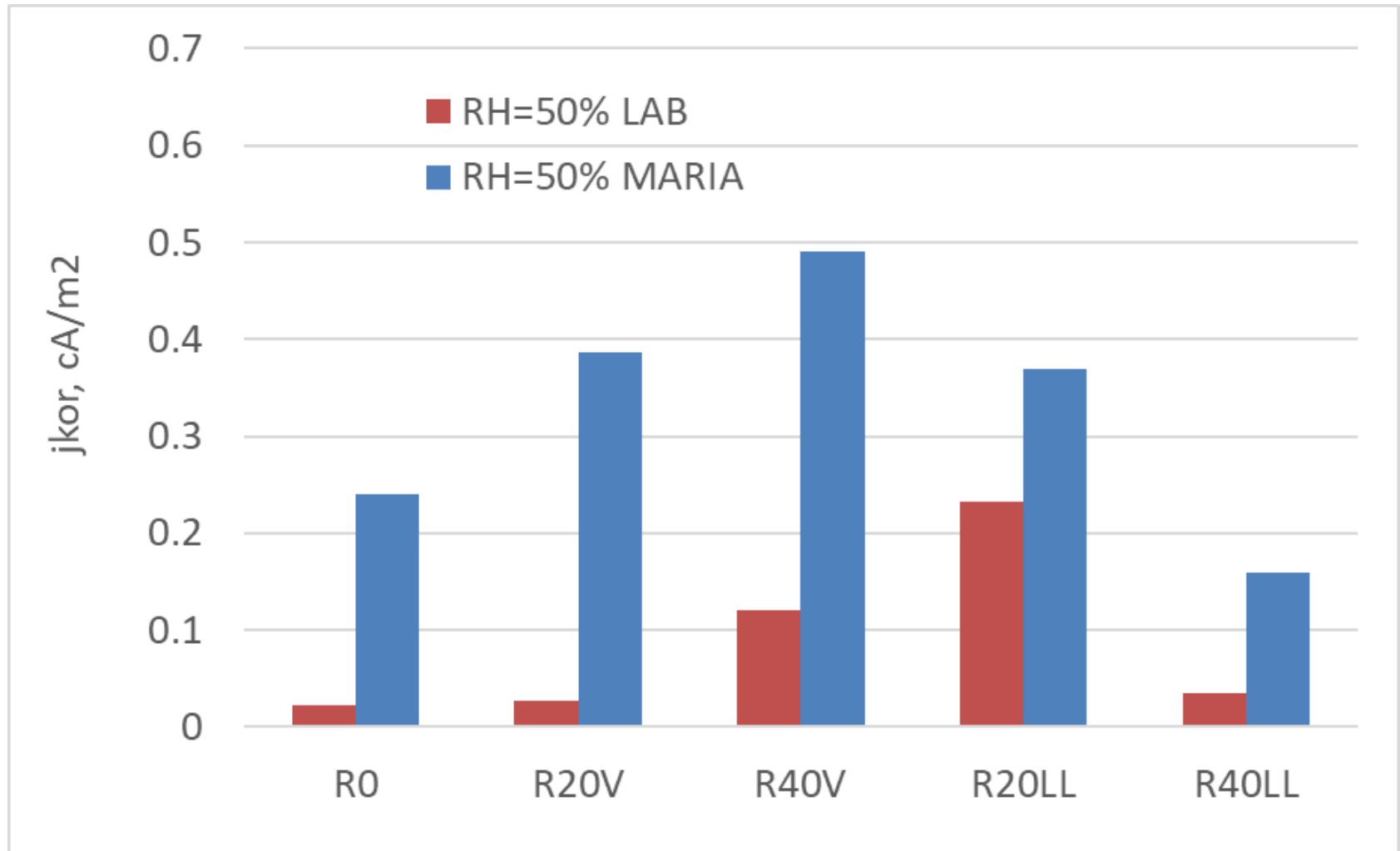
- 1 – elektroda badana,
- 2 – elektroda pomocnicza,
- 3 – elektroda odniesienia (NEK),
- 4 – klucz elektrolityczny,
- 5 – naczynie przejściowe wypełnione KCl,
- 6 – wyciąg wodny z betonu lub woda destylowana,
- 7 – potencjostat,
- 8 – rejestrator

# Ochrona zbrojenia – krzywa polaryzacji



Zaprawa referencyjna: **RO-P karbonatyzacja w powietrzu**  
**RO 50 puszka MARIA**  
**ROH 50 puszka LAB**

# Ochrona zbrojenia – gęstość prądu korozyjnego



**Im większa wartość gęstości prądu korozyjnego tym szybciej postępuje korozja**



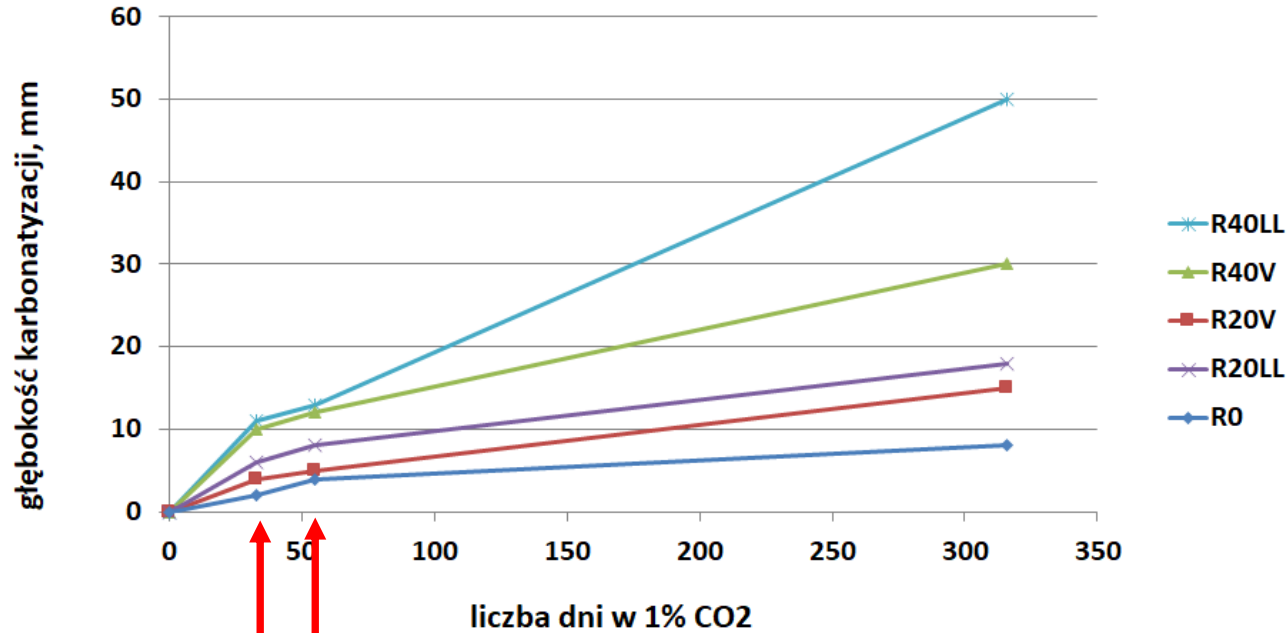
# 5. Karbonatyzacja – próbki porównawcze

PN-EN 13295

Temp.  $21 \pm 2^\circ\text{C}$

RH  $60\% \pm 10\%$

$\text{CO}_2 = 1\%$



Po 28 dniach od początku badania

Umieszczenie próbek w basenie, 54 dni od zaformowania



# 5. Karbonatyzacja

Głębokość karbonatyzacji, mm

Oznaczenie	Lab.	Puszka lab.		Puszka basen	
	50% RH	50% RH	100% RH	50% RH	100% RH
	20C	40C	40C	38C	38C
R0	2.5	0.7	0.0	1.1	0.0
R20V	3.7	1.2	0.0	1.5	0.0
R40V	5.3	1.3	0.2	1.8	1.2
R20LL	3.7	0.5	0.0	1.3	0.2
R40LL	5.8	1.3	0.2	1.9	0.8

0 mm



R0, 100% RH  
basen

1.1 mm



R0, 50% RH  
basen

0.8 mm



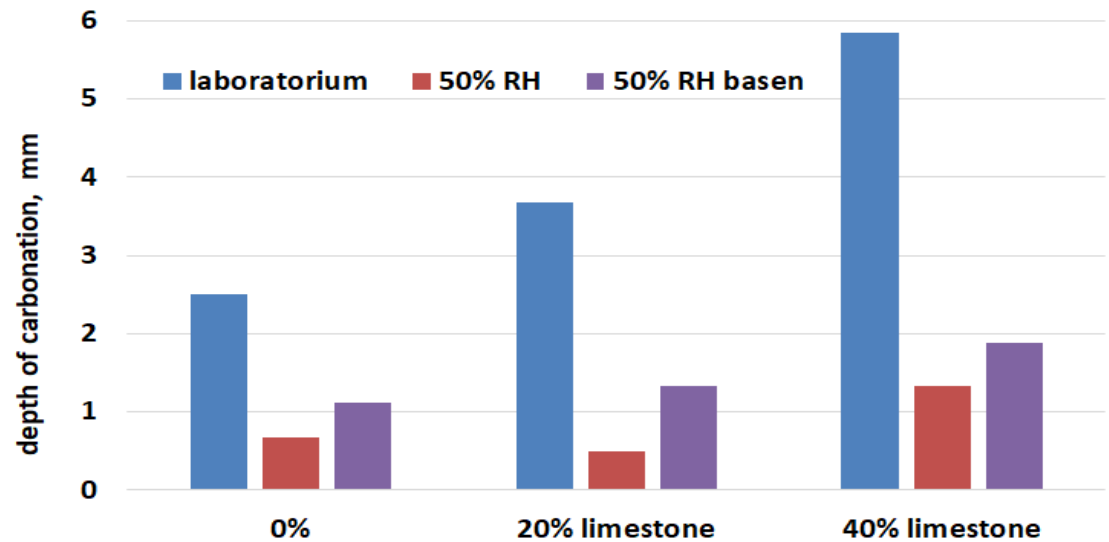
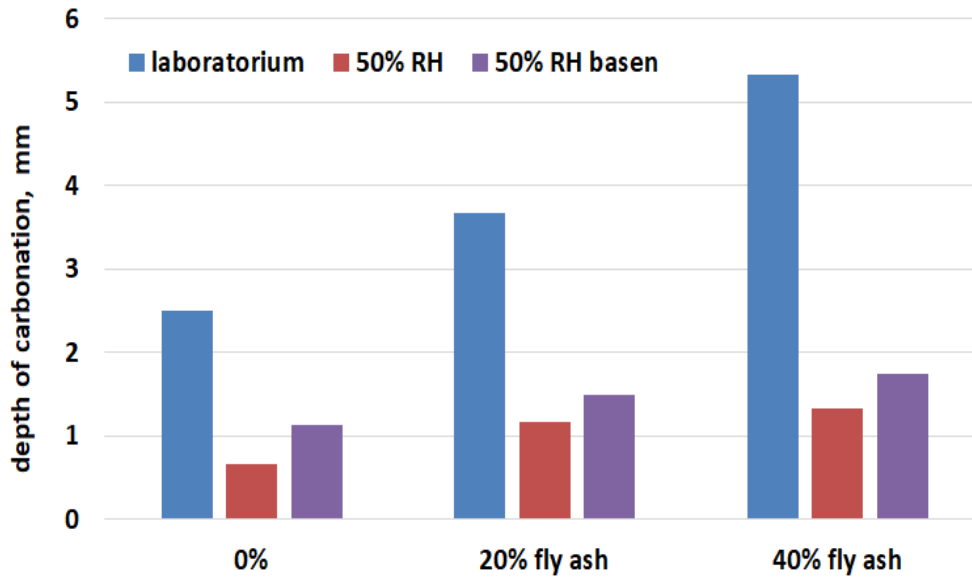
R40LL, 100% RH  
basen

1.9 mm

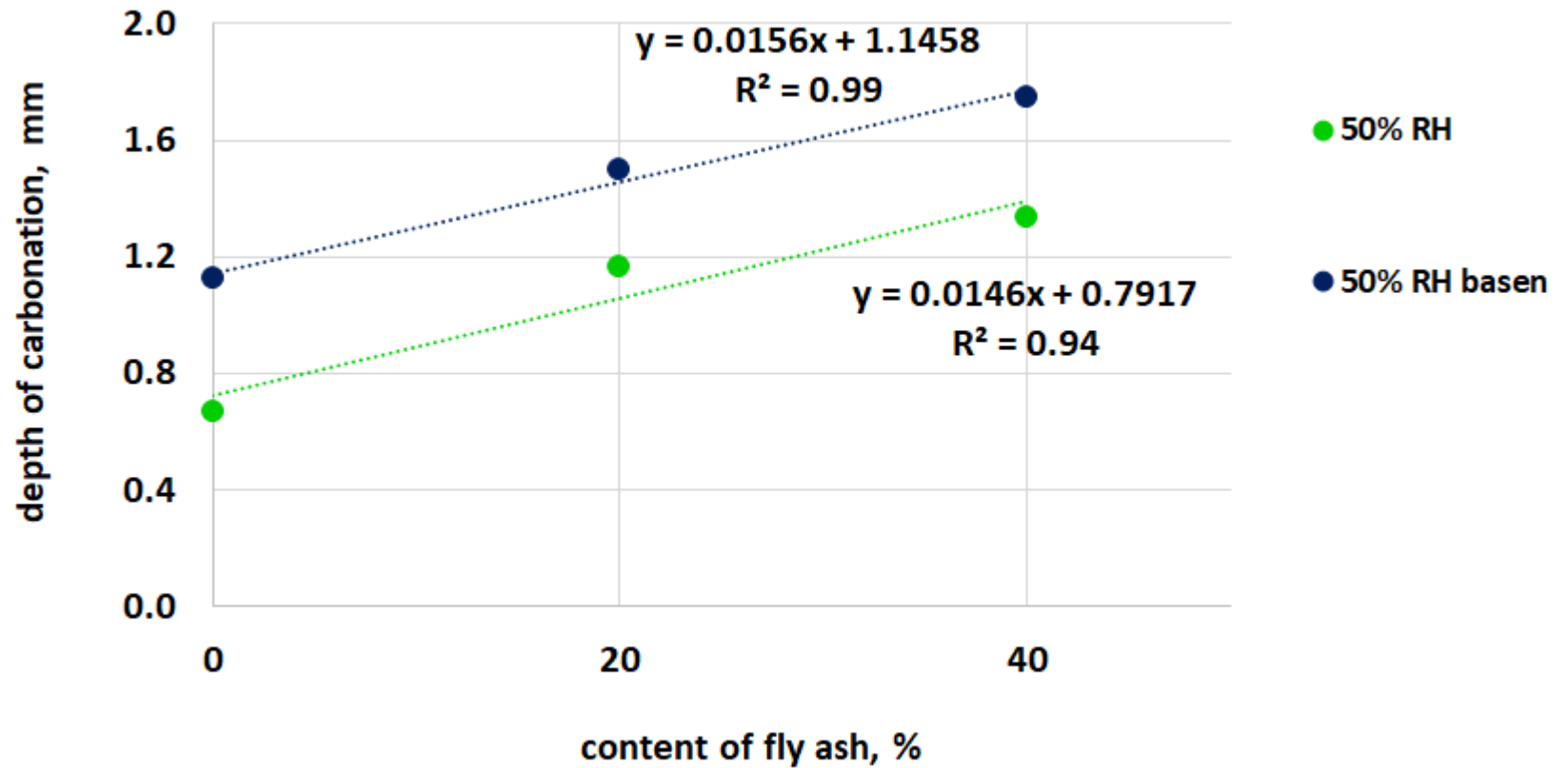


R40LL, 50% RH  
basen

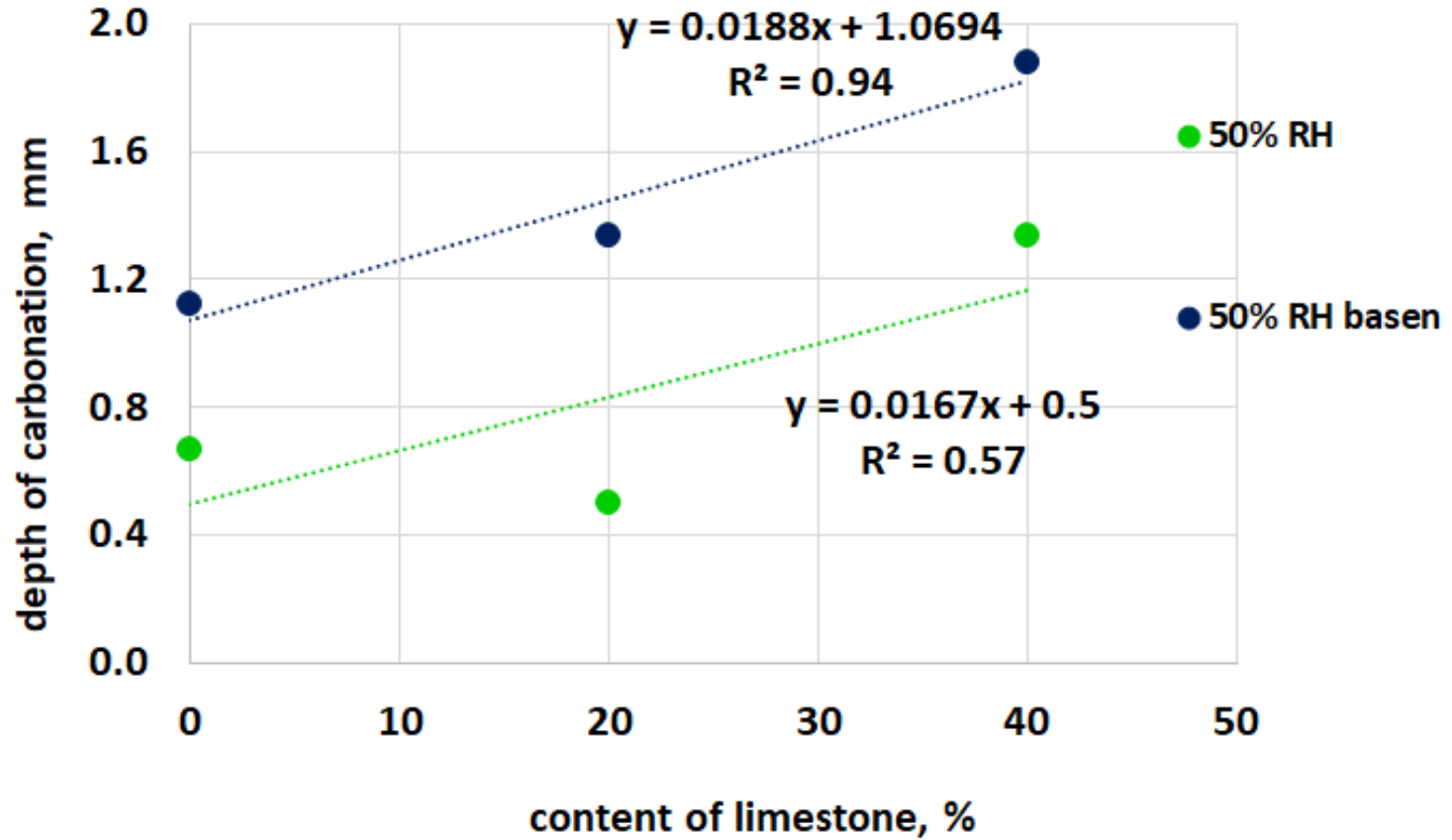
# 5. Karbonatyzacja



# 5. Karbonatyzacja

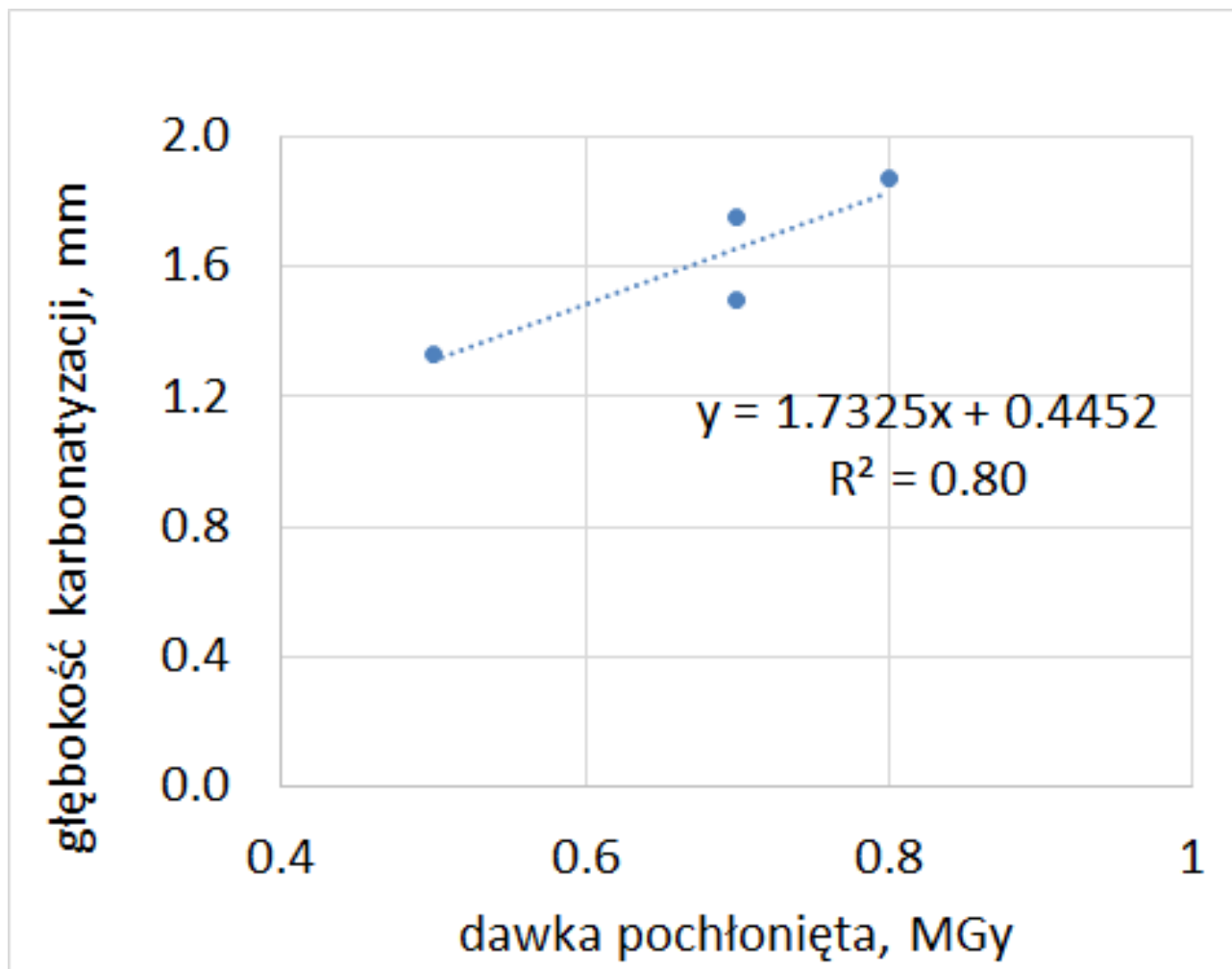


# 5. Karbonatyzacja



# 5. Karbonatyzacja vs dawka pochłonięta

Dodatki mineralne



# 5. Mikrostruktura SEM - przełom

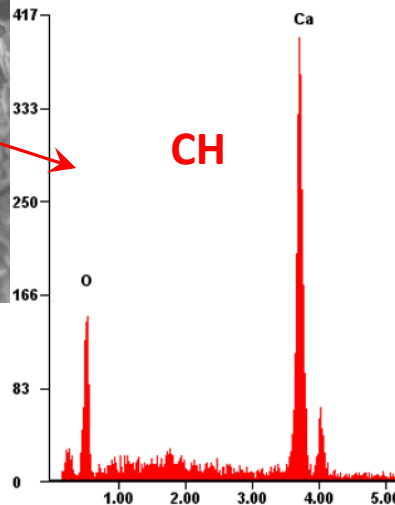
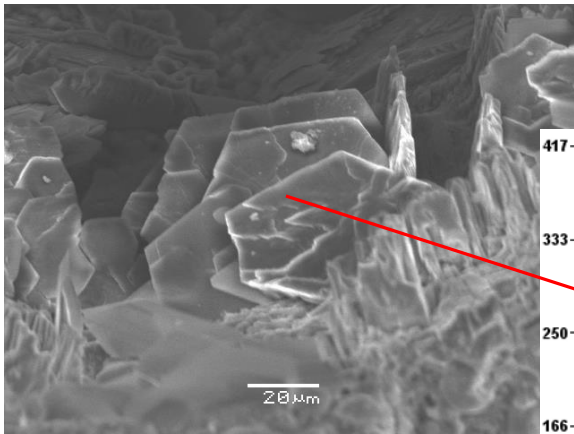
Próbki przechowywane w basenie:

- Mniej kryształów monosiarczanu.

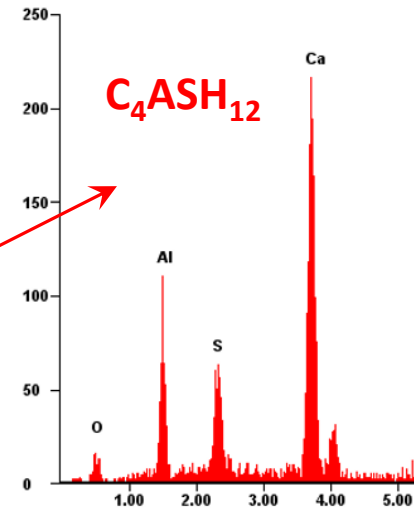
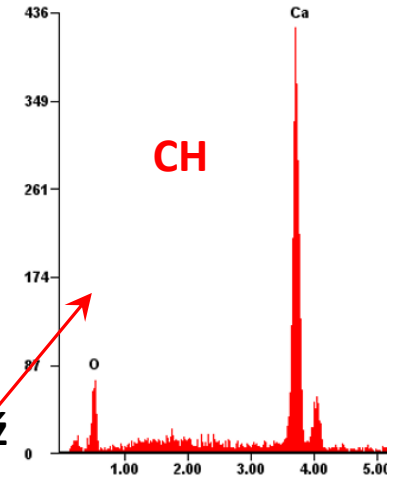
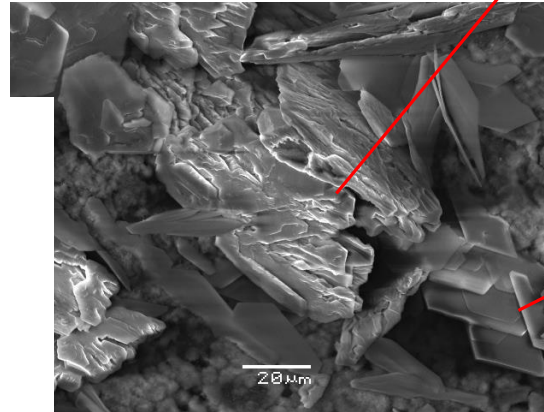
*Monosiarczan występuje w postaci heksagonalnych tabliczek*

- Większe tabliczki portlandytu, lepiej wykształcone.

R40V, 50% basen, krawędź

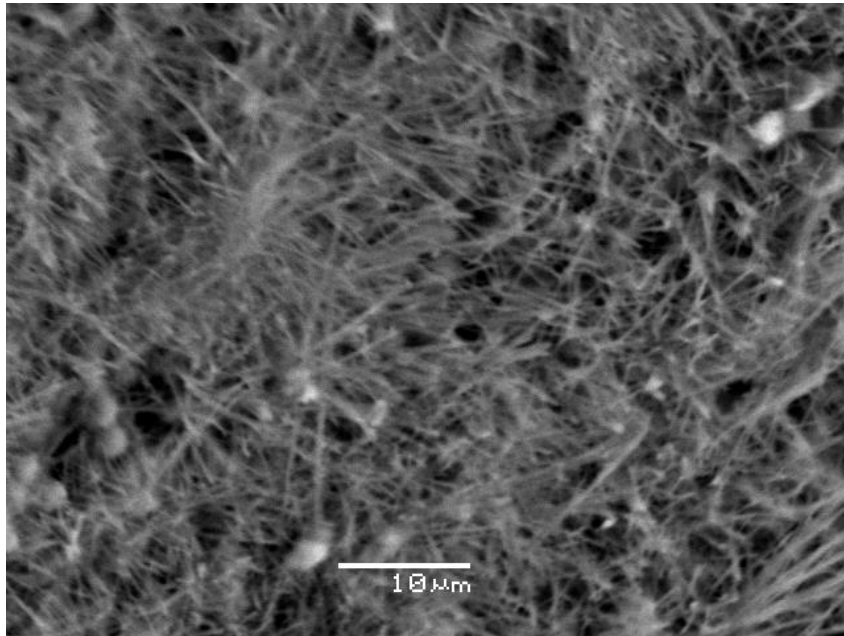


R40V, 50% lab, krawędź

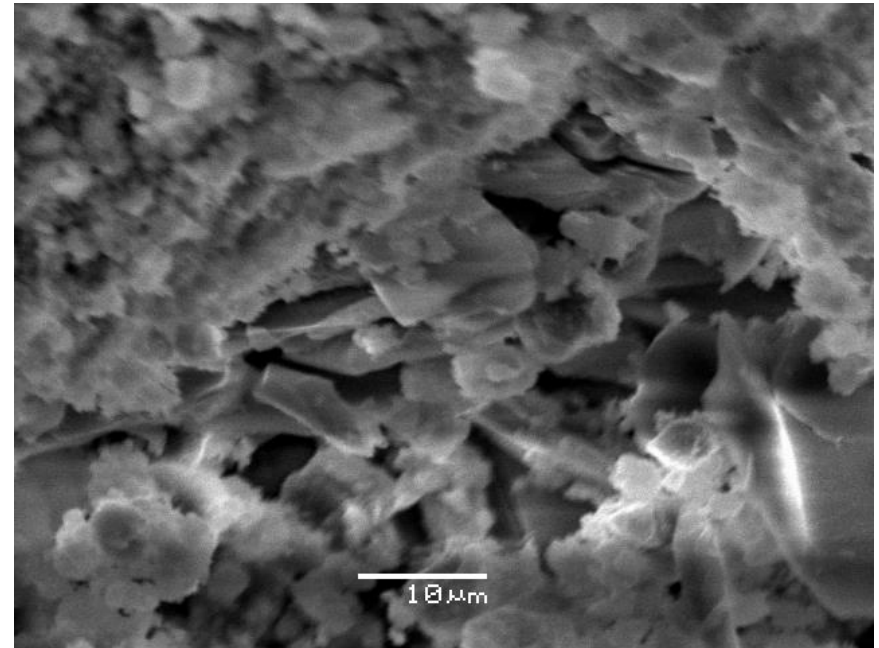


# 5. Mikrostruktura SEM

R40LL, 50% Lab KRAWĘDŹ



R40LL, 50% Basen KRAWĘDŹ

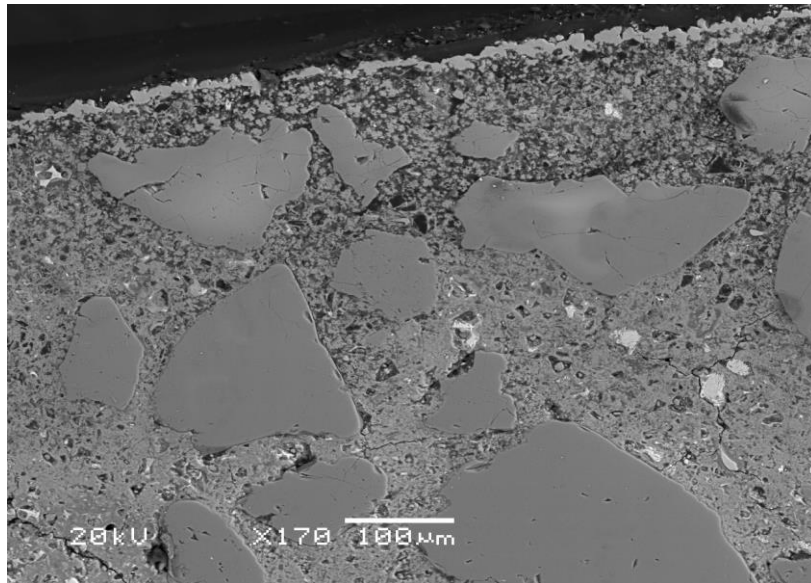




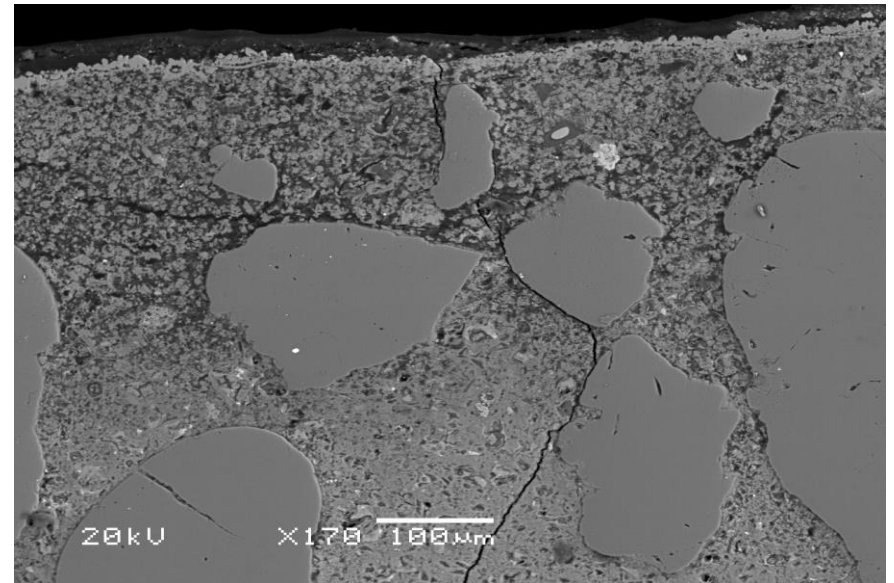
# 5. Mikrostruktura SEM - zgłady

Próbki przechowywane w basenie. Im głębiej tym:

- Więcej monosiarczanu
- Mniej „pustek powietrznych”
- Więcej nieprzereagowanych ziarn cementu
- Więcej portlandytu przy kruszywie (ITZ)
- Mniej rys w matrycy



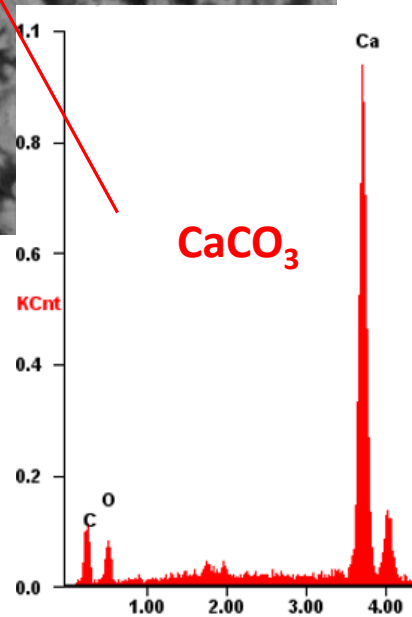
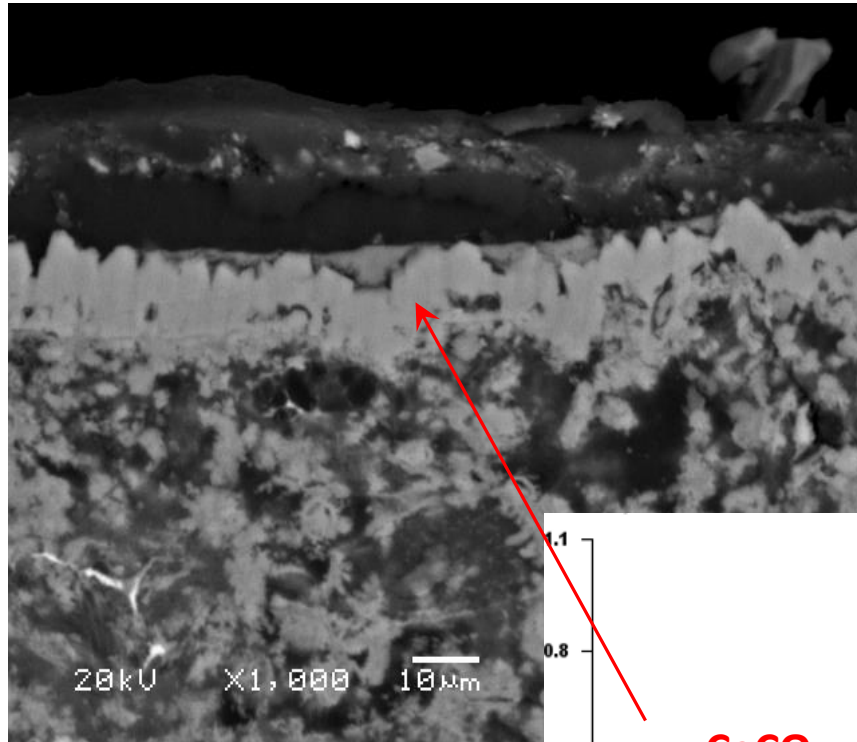
**R0, 50%, lab, krawędź**



**R0, 50%, basen, krawędź**

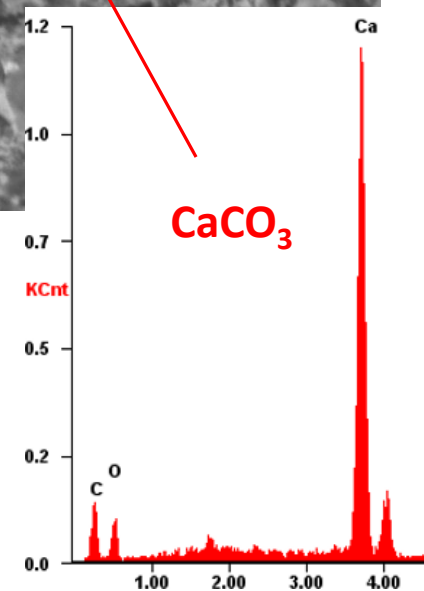
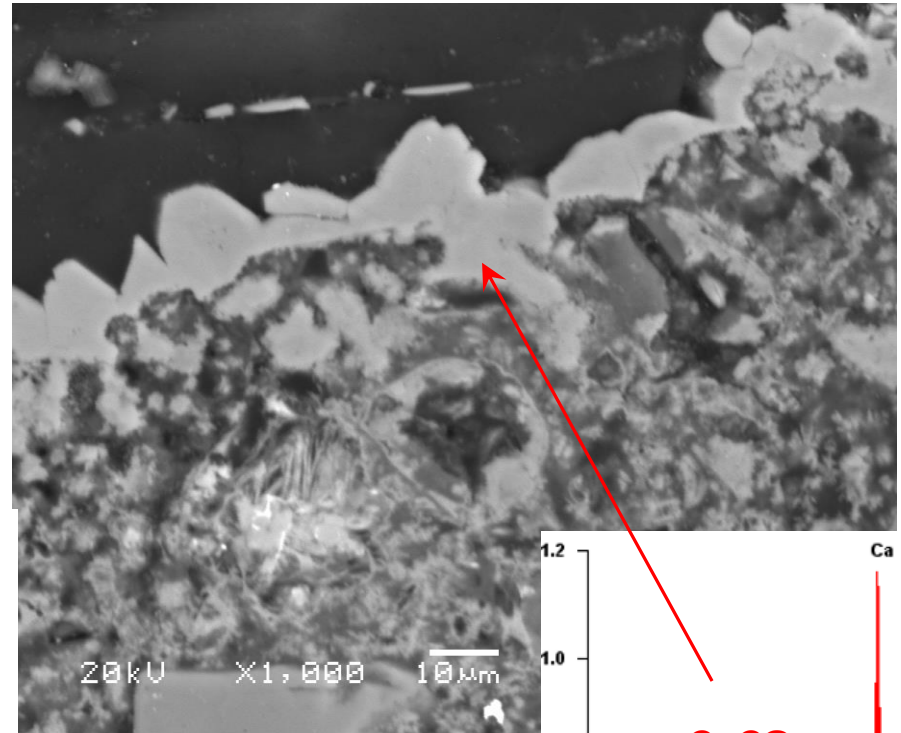
# 5. Mikrostruktura SEM - zgłady

R0, 50% Lab KRAWĘDŹ



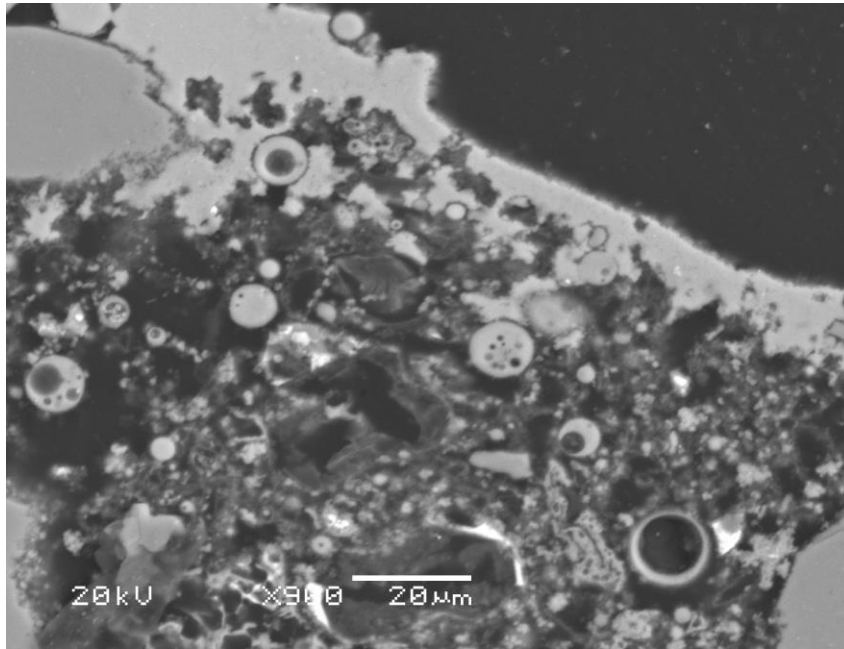
Wielkość i  
wykształcenie  
kryształów kalcytu

R0, 50% Basen KRAWĘDŹ



# 5. Mikrostruktura SEM

R40V, 50% Basen KRAWĘDŹ

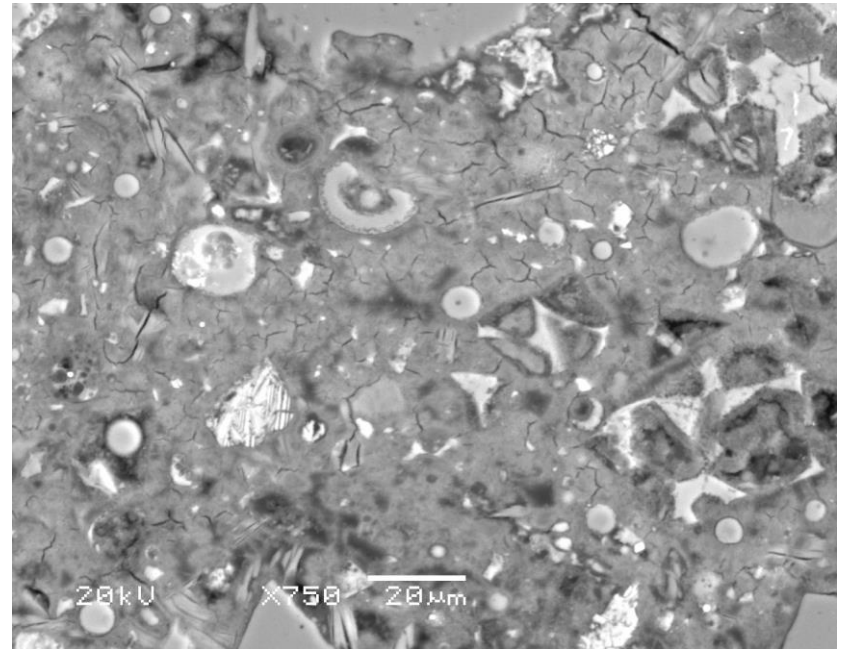


**Zwarta warstwa kalcytu**

**Znikome ilości monosiarczanu**

**„Porowata” matryca**

R40V, 50% Basen ŚRODEK



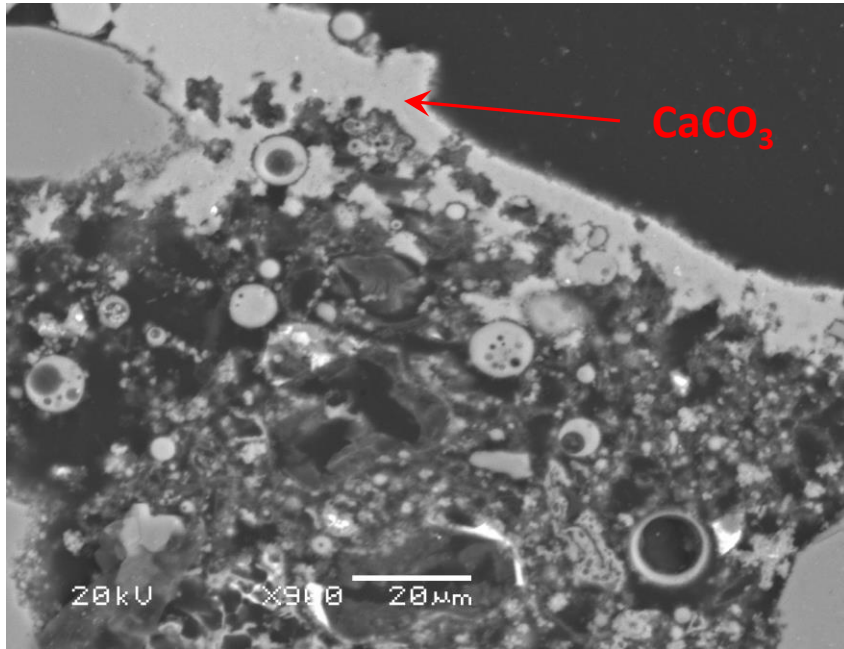
**Nieprzereagowane ziarna cementu**

**Więcej monosiarczanu**

**Jednolita matryca cementowa (zwarta)**

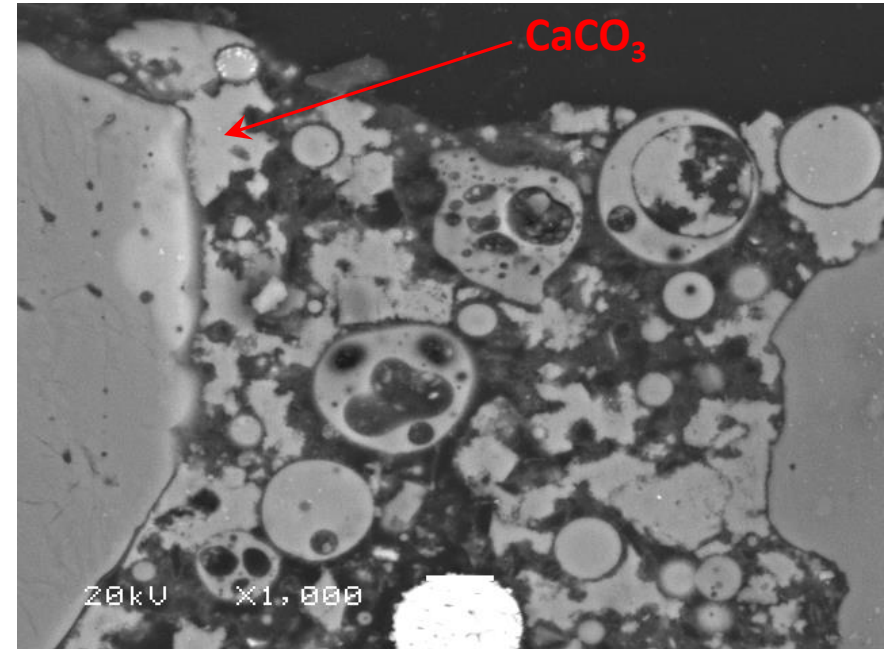
# 5. Mikrostruktura SEM

R40V, 50% Basen KRAWĘDŹ



Zwarta warstwa kalcytu

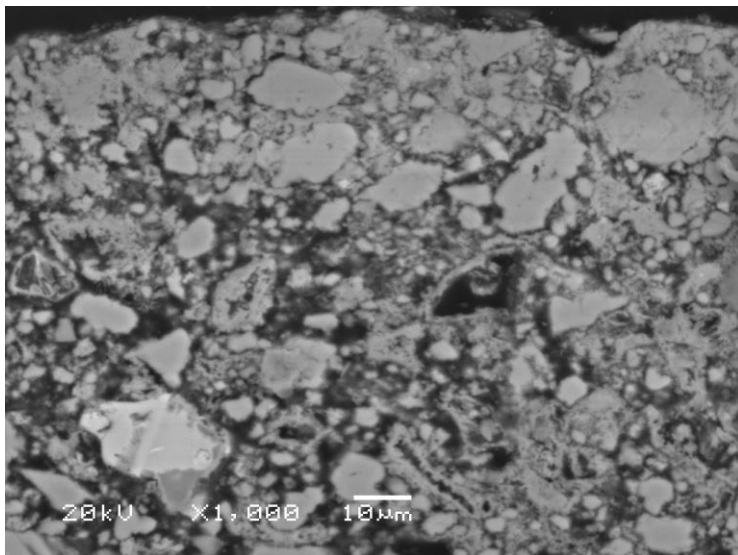
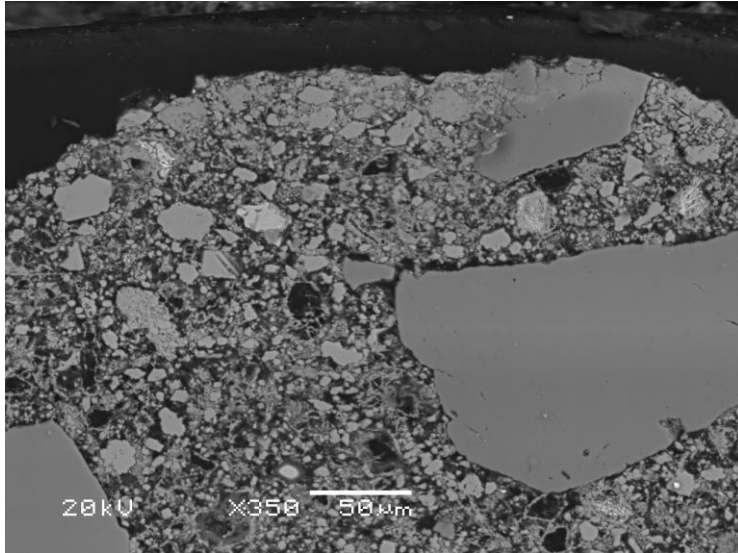
R40V, 50% Lab KRAWĘDŹ



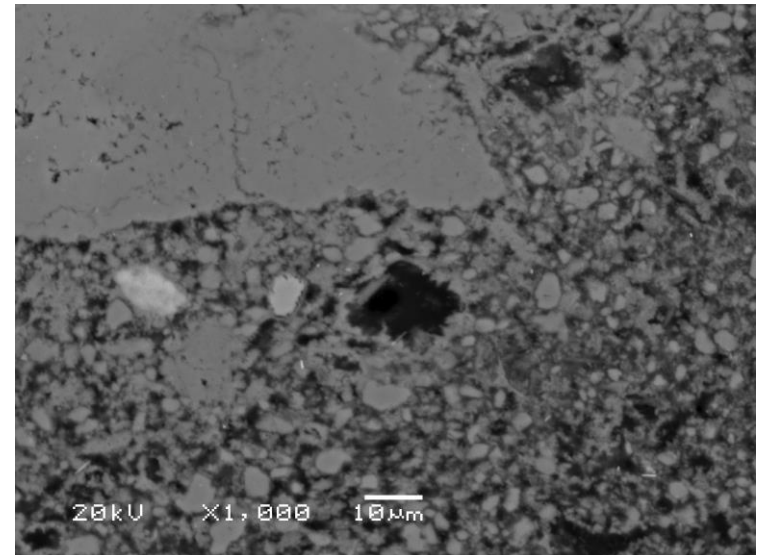
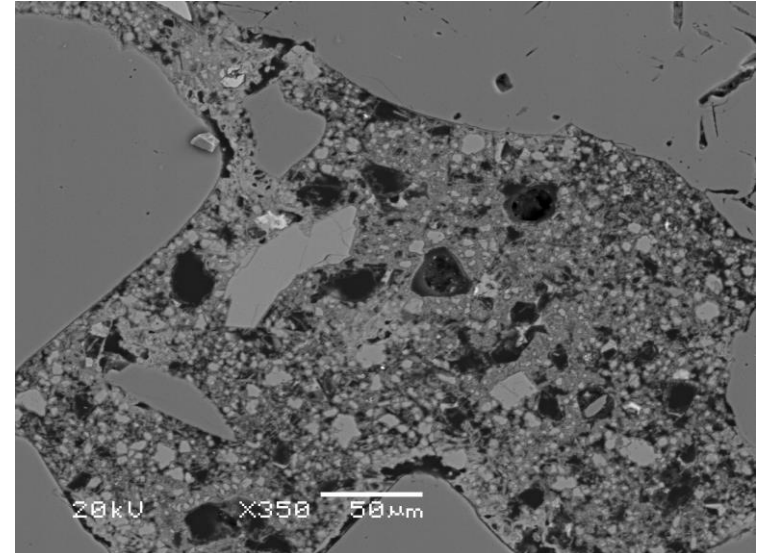
Niejednorodna warstwa kalcytu

# 5. Mikrostruktura SEM

R40LL, 50% Basen KRAWĘDŹ



R40LL, 50% Lab KRAWĘDŹ



# Wstępne podsumowanie

- Warunki wilgotnościowe w puszkach zaprojektowano prawidłowo – potwierdzają to pomiary wilgotności czujnikiem zewnętrznym i czujnikami iButtons
- Zróżnicowanie materiałowe zaprojektowano prawidłowo – potwierdzają wyniki karbonatyzacji próbek walcowych przechowywanych w komorze klimatycznej w atmosferze 1% CO<sub>2</sub> i RH=60%.

# Wstępne podsumowanie

- Badania pasywacji stali zbrojeniowej (EIS, Krzywa polaryzacji) wykazują mniejszą trwałość warstwy pasywnej próbek napromienianych.
- Warunki w puszkach i ograniczona objętość CO<sub>2</sub> spowodowały występowanie karbonatyzacji do głębokości próbki wynoszącej do 3 mm.
- Analiza składu fazowego potwierdza powstawanie większej ilości kalcytu w próbkach napromienianych oraz w przypadku zaprawy referencyjnej bez dodatków pojawiają się niewielkie piki pochodzące od waterytu.



# Wstępne podsumowanie

- Potwierdzono zależność głębokości karbonatyzacji od rodzaju oraz ilości dodatku mineralnego oraz wilgotności
- Uzyskano większą wartość głębokości karbonatyzacji w próbkach poddanych oddziaływaniu promieniowania w porównaniu do próbek przechowywanych w war. lab.
- Określono zmiany w mikrostrukturze próbek wynikające z oddziaływania promieniowania
- Uzyskano zależność głębokości karbonatyzacji od dawki pochłoniętej w próbkach zawierających dodatki mineralne
- Wzajemne zależności parametrów wyznaczonych w badaniach będą przedmiotem dalszej analizy.



# **Dziękujemy za uwagę**

Praca została przygotowana jako rezultat badań finansowanych przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach Projektu Nr V4-Korea/2/2018