

**Dr inż. Tomasz Baran<sup>1</sup>, Prof. dr hab. inż. Michał A. Glinicki<sup>2</sup>, Dr hab. inż. Daria Józwiak-Niedźwiedzka<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Oddział w Krakowie

<sup>2</sup> Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN w Warszawie

## **Właściwości cementów specjalnych przeznaczonych do betonu w konstrukcjach osłonowych elektrowni jądrowych**

## **The properties of special cements for shielding constructions in nuclear power plants**

### **1. Wprowadzenie**

Dobór spoiwa, oprócz wyboru kruszyw specjalnych, jest najważniejszym zagadnieniem technologii robót betonowych dotyczącym osłon przed promieniowaniem jonizującym w energetyce jądrowej. Kryteria doboru spoiwa uwzględniają, zarówno wymagane właściwości kształtujące trwałość betonu w warunkach eksploatacji obiektu, jak również właściwości osłonowe przed promieniowaniem gamma i neutronowym.

Problem doboru spoiwa stanowił jedno z podstawowych zadań programu badawczego realizowanego w latach 1985-1989, koordynowanego przez Zrzeszenie Producentów Cementu, i dotyczył opracowania wytycznych technologicznych i wdrożenia do produkcji cementu hydrotechnicznego do betonów osłonowych, w budowanej wówczas elektrowni jądrowej „Żarnowiec”<sup>1</sup>. Podstawowymi wymaganiami dotyczącymi cementu były ograniczona zawartość  $\text{Na}_2\text{O}$  i  $\text{K}_2\text{O}$ , bardzo małe ciepło hydratacji oraz skład fazowy klinkieru specjalnego, określające między innymi zawartość alitu i  $\text{C}_3\text{A}$  w klinkierze. Te właściwości cementu miały zapewnić trwałość masywnych elementów betonowych, o bardzo małym

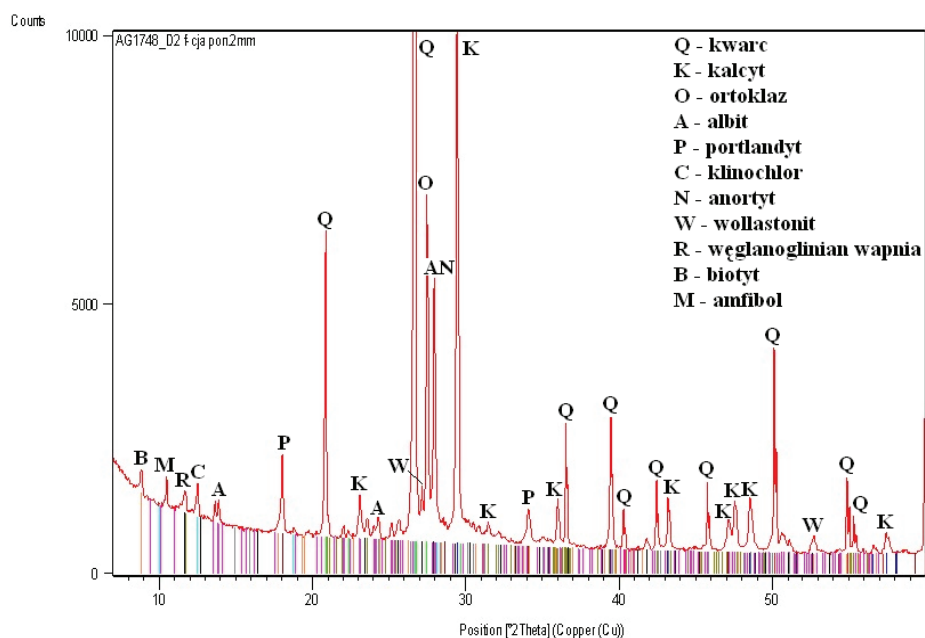
<sup>1</sup> Badania nieopublikowane

### **1. Introduction**

The selection of binder, except the choice of special aggregates, is the most important issue in technology of concrete works concerning shields against ionizing radiation in nuclear power industry. The selection criteria of binder include, both required properties shaping the concrete durability in the conditions of building exploitation, and also shielding properties against gamma and neutron radiation.

The problem of binder selection was one of the basic tasks of research program realized in the years 1985-1989, coordinated by the Polish Cement Association, and it concerned the elaboration of technological guidelines, as well as the implementation of the watertight cement to production for shielding concretes, in “Żarnowiec”<sup>1</sup> Nuclear Power Plant, which was building at that time. The basic requirements of cement were the limited content of  $\text{Na}_2\text{O}$  and  $\text{K}_2\text{O}$ , very low heat of hydration and assumed content of alite and  $\text{C}_3\text{A}$  in special clinker. Those cement properties were intended to provide the durability of massive concrete elements, with very low hardening heat, as well as assure the sulphate and alkali corrosion resistance. The result of these works was the

<sup>1</sup> Unpublished results



Rys. 1. Dyfraktogram próbki betonu D-2 pobranego z konstrukcji elektrowni jądrowej w Żarnowcu  
 Fig. 1. X-ray diffraction pattern of concrete D-2 sampled in Żarnowiec nuclear power plant

cieple twardnienia oraz odporność na korozję siarczanową i reakcją kruszywa z wodorotlenkami sodu i potasu. Wynikiem prac było określenie wytycznych technologicznych produkcji cementu specjalnego, o właściwościach uwzględnionych w ustanowionej normie Cement hydrotechniczny 35/90<sup>2</sup>. Warunki stosowania tego cementu do budowy EJ Żarnowiec określała aprobata Instytutu Techniki Budowlanej nr 70/89 dopuszczająca ten cement do ograniczonego stosowania w budownictwie (1). Zakres zmian właściwości cementu specjalnego dla EJ Żarnowiec, uwzględniono w pracach Projektu Atomshield ustalając kryteria doboru cementów do betonów osłonowych w energetyce jądrowej.

Na podstawie badań próbek pobranych z fragmentów konstrukcji betonowej niedokończonej elektrowni jądrowej w Żarnowcu przeprowadzono ocenę jakości tego betonu (2). Gęstość betonu wynosiła od 2330 do 2430 kg/m<sup>3</sup>, wytrzymałość na ścislenie nieznacznie przekraczała 60 MPa. Stwierdzono dosyć duże zróżnicowanie współczynnika dyfuzji jonów chlorkowych od  $8,6 \cdot 10^{-12}$  do  $22,9 \cdot 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s oraz współczynników pierwotnej i wtórnej szybkości absorpcji wody, odpowiednio  $8,9-26,7 \cdot 10^{-4}$  mm/s<sup>1/2</sup> oraz  $7,0-21,1 \cdot 10^{-4}$  mm/s<sup>1/2</sup>. Głębokość karbonatacji była mała, od 5 do 10 mm po 30 latach działania czynników atmosferycznych (2). Na rysunku 1 przedstawiono przykładowy dyfraktogram betonu pobranego z konstrukcji elektrowni w Żarnowcu. Widoczne są piki charakterystyczne dla składników kruszyw ze skał magmowych i węglanowych. Należy podkreślić wyjątkowo dużą zawartość portlandytu w matrycy betonu, co wskazuje na stosowanie w betonie cementu portlandzkiego bogatego w alit.

Długą zdolność eksploatacyjną betonu osłonowego z uwzględnieniem roli spoiwa w kształtowaniu trwałości w warunkach oddziaływania środowiska oraz oddziaływania promieniowania

determinacji technologicznej dla specjalnego cementu, z właściwościami zawartymi w ustalonym standardzie Cement wodoszczelny 35/90<sup>2</sup>. Warunki stosowania tego cementu do konstrukcji osłonowych Żarnowiec NPP, zostały zatwierdzone przez Instytut Badawczy Budownictwa nr 70/89, który udzielił zezwolenia na ograniczone wykorzystanie tego cementu w budownictwie (1). Zakres zmian właściwości specjalnego cementu dla EJ Żarnowiec jest zawarty w pracach Projektu Atomshield, w których wytyczne doboru cementów do betonów osłonowych w energetyce jądrowej zostały określone.

Wartość oceny jakości wykonanych konstrukcji betonowych została przeprowadzona na podstawie badań fragmentów konstrukcji betonowych z nieukończonych obiektów energetyki jądrowej w Żarnowcu (2). Gęstość betonu wynosiła od 2330 do 2430 kg/m<sup>3</sup>, a wytrzymałość na ścislenie była nieco wyższa niż 60 MPa. Wyraźne różnice w wartościach współczynnika dyfuzji jonów chlorkowych od  $8,6 \cdot 10^{-12}$  do  $22,9 \cdot 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s oraz współczynników absorpcji wody, odpowiednio  $8,9-26,7 \cdot 10^{-4}$  mm/s<sup>1/2</sup> i  $7,0-21,1 \cdot 10^{-4}$  mm/s<sup>1/2</sup>. Głębokość karbonatacji była niewielka, od 5 do 10 mm po 30 latach działania czynników atmosferycznych (2). Wyniki badań dyfrakcji rentgenowskiej dla próbek betonu z obiektów energetyki jądrowej w Żarnowcu przedstawiono na rys. 1.

Widoczne są piki charakterystyczne dla składników kruszyw ze skał magmowych i węglanowych. Wyjątkowo dużą zawartość portlandytu w matrycy betonu należy podkreślić, ponieważ wskazuje to na zastosowanie w betonie cementu portlandzkiego bogatego w alit. Wyjątkowo istotną rolę w macierzy betonu należy podkreślić udział portlandytu, ponieważ wskazuje to na zastosowanie w betonie cementu portlandzkiego bogatego w alit.

Glinicki (3) opisał długoterminową funkcjonalność osłonowego betonu, biorąc pod uwagę rolę spoiwa w trwałości w warunkach oddziaływania środowiska i promieniowania. Autor (3) omówił rozwiązania zapobiegające powstawaniu wczesnych pęknięć w masowych elementach konstrukcyjnych, stosując pewne ograniczenia w składzie; stosując specjalne cementy o niskim cieple hydratacji, z grupy cementów portlandzkich i cementów z dodatkami mineralnymi. Autor podkreślił konieczność stosowania odpowiednich ograniczeń w składzie, ze względu na ryzyko reakcji wewnętrznej rozszerzającej się w betonie, mianowicie Alkali-Silica Reaction [ASR] i Delayed Ettringite Formation [DEF], które nie zostały uwzględnione w projektowaniu osłon dla elektrowni jądrowych, do niedawna (4). Nieoczekiwane degradacje betonu w fundamentach i osłonach, które miały miejsce głównie w powstaniu pęknięć z powodu reakcji wewnętrznej rozszerzającej się i znaczącej karbonatacji, zostały odkryte w niektórych obiektach energetyki jądrowej zbudowanych około 30 lat temu (5, 6). Jednocześnie, badania szczelności osłon, przeprowadzane regularnie co 10 lat, wykazały zwiększoną przepuszczalność powietrza, powyżej dopuszczalnych granic

<sup>2</sup> PN-89/B-30016 Cementy specjalne. Cement hydrotechniczny.

<sup>2</sup> PN-89/B-30016 Special cements. Watertight cement.

jonizującego na skład matrycy cementowej w betonie, przedstawił Glinicki (3). Autor omawia rozwiązania zapobiegające powstawaniu wczesnych spękań w elementach masywnych, poprzez przyjęcie pewnych zasad; stosowanie cementów specjalnych o małym cieple hydratacji, z grupy cementów portlandzkich CEM I i cementów wieloskładnikowych z dodatkami mineralnymi. Autor podkreśla przyjęcie odpowiednich ograniczeń w składzie betonu z uwagi na ryzyko wystąpienia reakcji ekspansywnych w betonie, a mianowicie wodorotlenków sodu i potasu z krzemionką oraz opóźnionego powstawania ettringitu, które nie były do niedawna rozpatrywane przy projektowaniu osłon w elektrowniach jądrowych (4). Nieoczekiwaną degradację betonu w fundamentach i ścianach osłonowych, polegającą głównie na wystąpieniu spękań wskutek wewnętrznych reakcji ekspansywnych i znacznej karbonatyzacji, stwierdzono w kilku elektrowniach zbudowanych około 30 lat temu, (5,6). Jednocześnie sprawdzanie szczelności obudowy, przeprowadzane regularnie co 10 lat, wykazały zwiększoną przepuszczalność powietrza, ponad dopuszczalne granice (7). Zjawiska związane z powolną degradacją betonu w konstrukcjach osłonowych, określane mianem „starzenia eksploatacyjnego”, decydują o wyborze cementu i składzie betonu.

Znajomość właściwości cementów do produkcji betonów osłonowych, doświadczenia krajowe z budowy elektrowni jądrowej Żarnowiec oraz obecne doniesienia na temat stanu betonowych konstrukcji w elektrowniach atomowych wykazują, że spoiwem w technologii betonów osłonowych mogą być cementy portlandzkie i hutnicze, jednak zapewniające długotrwałą zdolność eksploatacyjną betonu w konstrukcjach osłonowych stosowanych w elektrowniach jądrowych.

Przedmiotem badań w niniejszej pracy są cementy: portlandzki bez dodatków oraz z dodatkami mineralnymi, spełniające dodatkowe wymagania stawiane cementom specjalnym o małym cieple hydratacji, odpornym na siarczan oraz o małej zawartości  $K_2O$  i  $Na_2O$ . Są to cementy podlegające ocenie zgodności z wymaganiami podanymi w normach PN-EN 197-1, PN-EN 197-2, PN-B-19707 i PN-EN 14216.

## 2. Materiały i metody

### 2.1. Materiały do badań

Do badań wytypowano cztery cementy o specjalnych właściwościach w zakresie ciepła twardnienia, odporności na reakcję kruszyw z sodem i potasem i odporności na działanie siarczanów, spełniające wymagania podane w normach PN-EN 197-1 i PN-B 19707. Uwzględniono szeroki zakres stosowanych spoiw, od cementu portlandzkiego bez dodatków mineralnych [CEM I], poprzez cementy o umiarkowanej zawartości żużla granulowanego i popiołu lotnego [CEM II/A], do cementów o bardzo dużej zawartości granulowanego żużla wielkopieczowego [CEM III].

Zbadano następujące cementy specjalne, wyprodukowane w warunkach przemysłowych i półtechnicznych:

(7). The phenomena of slowly concrete degradation in shielding constructions, defined as aging, had mainly effect on the cement selection and designing of concrete composition.

The analysis of the data of cements forecasted for shielding concretes production, the Polish experience from the building of Żarnowiec Nuclear Power Plant and the present reports on the state of the concrete construction in nuclear power plants show, that the subject of binder selection in shielding concretes technology can be ordinary Portland cements with specified range of modifications, providing the long-term concrete exploitation in the shielding constructions of nuclear power plants.

The subjects of this paper are the studies of Portland cement without mineral additives and with these additions, meeting the additional requirements for special cements with low heat of hydration, sulphate resistant, as well as with low content of  $K_2O$  and  $Na_2O$ . These cements should fulfil the requirements of PN-EN 197-1, PN-EN 197-2, PN-B-19707 and PN-EN 14216 standards. The kind of aggregates selection and results of their testing as the important ingredient of concrete for shielding constructions in nuclear power plants can be find in two basic papers of Brandt (8) and Józwiak-Niedźwiedzka et al. (9).

## 2. Materials and methods

### 2.1. Materials

Four cements with special properties i.e. low heat of hardening, resistance to alkali-silica reaction, sulphate resistance, meeting the requirements specified in the standards PN-EN 197-1 and PN-B 19707, were chosen. The components contents were taking into account in series of changes, i.e. from Portland cement without mineral addition [CEM I], through the cements with average content of granulated blast furnace slag and fly ash [CEM II/A], to cement with high content of granulated blast furnace slag [CEM III].

The following special cements, produced in industrial and semi-industrial scale were studied:

- CEM I 42.5N LH/SR3/NA – Portland cement with low heat of hydration, sulphate resistant and with low sodium and potassium content.
- CEM II/A-S 42.5N LH/HSR/NA – Portland slag cement with low heat of hydration, sulphate resistant and with low sodium and potassium content in clinker.
- CEM III/A 42.5N LH/HSR/NA – Blast-furnace cement with low heat of hydration, sulphate resistant and with low sodium and potassium content in clinker.
- CEM II/A-V 42.5R HSR/NA – Portland fly ash cement, sulphate resistant, with high early strength and low sodium and potassium content in clinker.

The components content in cements are shown in Table 1, and their chemical composition in Table 2.

Tablica 1 / Table 1

## SKŁAD CEMENTÓW SPECJALNYCH

## COMPOSITION OF SPECIAL CEMENTS

Opis cementu Cement designation	Składnik / Component			
	Klinkier portlandzki Portland clinker	Gips Gypsum	Granulowany żużel wielkopieczowy Granulated blast furnace slag	Popiół lotny krzemionkowy Siliceous fly ash
	Udział składnika, % masy The components content, by mass %			
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

Tablica 2 / Table 2

## SKŁAD CHEMICZNY CEMENTÓW

## CHEMICAL COMPOSITION OF CEMENTS

Składnik Component	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 The components content, by mass %			
Strata prażenia L.O.I.	1,12	2,98	0,12	1,47
SiO <sub>2</sub>	21,48	23,12	31,38	26,32
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,80	6,01	5,98	8,13
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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 <sub>3</sub>	2,84	2,98	1,45	2,73
K <sub>2</sub> O	0,47	0,56	1,54	0,91
Na <sub>2</sub> O	0,12	0,21	0,52	0,22
Cl	0,008	0,008	0,058	0,008

- CEM I 42,5N LH/SR3/NA - cement portlandzki o małym cieple hydratacji, odporny na siarczany, o małej zawartości Na<sub>2</sub>Oe.
- CEM II/A-S 42,5N LH/HSR/NA - cement portlandzki żużłowy o małym cieple hydratacji, odporny na siarczany, o małej zawartości Na<sub>2</sub>Oe.
- CEM III/A 42,5N LH/HSR/NA - cement hutniczy o małym cieple hydratacji, odporny na siarczany, o małej zawartości Na<sub>2</sub>Oe.
- CEM II/A-V 42,5R HSR/NA - cement portlandzki popiołowy odporny na siarczany, o małej zawartości Na<sub>2</sub>Oe, o dużej wytrzymałości wczesnej.

Udziały składników w cementach podano w tablicy 1, a skład chemiczny w tablicy 2.

Cementy CEM I 42,5N LH/SR3/NA i CEM III/A 42,5N LH/HSR/NA były cementami przemysłowymi. Natomiast cementy CEM II/A-S 42,5N LH/HSR/NA i CEM II/A-V 42,5R HSR/NA wyprodukowano w skali półtechnicznej, poprzez mieszanie składników w młynie.

Cements CEM I 42,5N LH/SR3/NA i CEM III/A 42,5N LH/HSR/NA were the industrial cements. Cements CEM II/A-S 42,5N LH/HSR/NA i CEM II/A-V 42,5R HSR/NA were produced in semi-industrial scale, by mixing the components in the mill.

Using two from the aforementioned special cements, CEM I 42.5N LH/SR3/NA [designed CEM I] and CEM III/A 42.5N LH/HSR/NA [designed CEM III], the heavy concretes with density 3.2-3.6 t/m<sup>3</sup>, with magnetite aggregate [ $\rho = 4.8 \text{ g/cm}^3$ ] and barite aggregate [ $\rho = 4.2 \text{ g/cm}^3$ ] were designed. The compositions of concrete mixes are shown in Table 3. Cement content in mixes was constant and equal 350 kg/m<sup>3</sup>, while the water to cement ratio was 0.48. The mixes contained barite aggregate 0-16 mm [designed B] and two coarse magnetite aggregate fractions 2-5 mm and 2-16 mm [designed M+P] or barite aggregate 2-16 mm [designed B+P] were prepared. Both last mixes with quartz sand 0-2 mm.

Stosując dwa z badanych cementów specjalnych, CEM I 42,5N LH/SR3/NA [oznaczony CEM I] oraz CEM III/A 42,5N LH/HSR/NA [oznaczony CEM III], uzyskano betony ciężkie o gęstości 3,2-3,6 t/m<sup>3</sup> z kruszywem magnetytowym [ $\rho = 4,8 \text{ g/cm}^3$ ] oraz z kruszywem barytowym [ $\rho = 4,2 \text{ g/cm}^3$ ]. Składy mieszanek betonowych zamieszczono w tablicy 3. Zawartość cementu w mieszankach była stała, równa 350 kg/m<sup>3</sup>, a stosunek woda/cement wynosił 0,48. Wykonano mieszankę z kruszywem barytowym frakcji 0-16 mm [oznaczoną B], a także dwie mieszanki zawierające piasek kwarcowy frakcji 0-2 mm oraz kruszywo magnetytowe 0-5 mm i 0-16mm [oznaczone M+P] lub kruszywo barytowe 0-16 mm [oznaczone B+P].

## 2.2. Metody badań

Zakres badań cementów obejmował:

- wodozadność, czas wiązania i stałość objętości zgodnie z normą PN EN 196-3,
- konsystencję zaprawy [rozpliw na stoliku] zgodnie z normą PN EN 1015-3,
- wytrzymałość na ściskanie zgodnie z normą PN EN 196-1,
- pomiar odporności na korozję siarczanową, metodą zanurzenia zapraw cementowych w roztworze Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> według załącznika A, normy PN-B-19707,
- określenie ekspansji cementów w roztworze o stężeniu 1 mola NaOH/L w 80°C, według ASTM C1260, przy użyciu kruszywa o potwierdzonej reaktywności.

Tablica 4a / Table 4a

### WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE CEMENTÓW SPECJALNYCH

#### PHYSICAL PROPERTIES OF SPECIAL CEMENTS

Oznaczenie cementu Cement designation	Powierzchnia właściwa Specific surface area, cm <sup>2</sup> /g	Gęstość Density, g/cm <sup>3</sup>	Wytrzymałość na zginanie po dniach Bending strength after days, MPa			Wytrzymałość na ściskanie po dniach Compressive strength after days, MPa		
			2	7	28	2	7	28
CEM I 42,5N LH/SR3/NA	3800	3,15	3,6	6,0	8,1	20,7	33,7	52,6
CEM II/A-S 42,5N LH/HSR/NA	3800	3,00	2,5	4,1	6,8	15,4	25,1	47,5
CEM III/A 42,5N LH/HSR/NA	4700	2,99	3,0	5,7	9,5	14,2	29,6	58,2
CEM II/A-V 42,5R HSR/NA	4200	2,95	3,1	4,4	5,1	30,5	41,5	52,5

Tablica 4b / Table 4b

### WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE CEMENTÓW SPECJALNYCH

#### PHYSICAL PROPERTIES OF SPECIAL CEMENTS

Oznaczenie cementu Cement designation	Rozpliw Flow table test, cm	Le-Cha, mm	Wodozadność Water demand, %	Czas wiązania Setting time, min	
				początek initial	koniec final
CEM I 42,5N LH/SR3/NA	18,1	1	28,0	185	250
CEM II/A-S 42,5N LH/HSR/NA	16,1	0	29,2	215	295
CEM III/A 42,5N LH/HSR/NA	15,4	0	34,0	200	345
CEM II/A-V 42,5R HSR/NA	16,8	0	30,4	185	250

## 2.2. Methods

The tests included:

- water demand, setting time and soundness of cements according to PN EN 196-3 standard,
- consistence of fresh mortar [flow table] according to PN EN 1015-3 standard,

Tablica 3 / Table 3

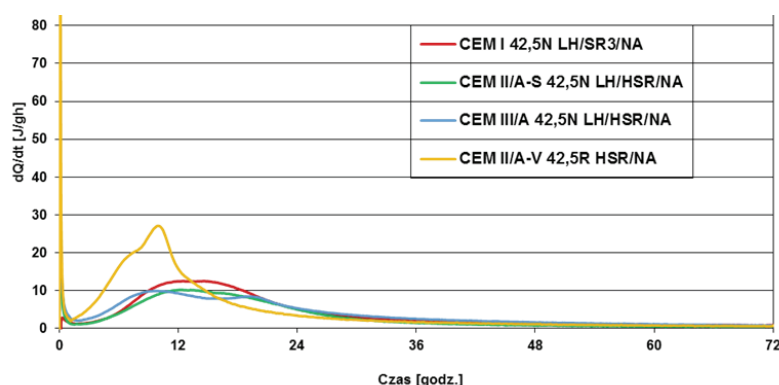
### SKŁAD MIESZANEK BETONOWYCH

#### THE COMPOSITION OF CONCRETE MIXES

Składnik Component	Opis mieszanki Mix description		
	B	M+P	B+P
Cement, kg/m <sup>3</sup>	350	350	350
Woda / Water, kg/m <sup>3</sup>	168	168	168
Piasek kwarcowy 0-2 mm Quartz sand 0-2 mm, kg/m <sup>3</sup>	-	371	371
Magnetyt 2-5 mm Magnetite 2-5 mm, kg/m <sup>3</sup>	-	839	-
Magnetyt 2-16 mm Magnetite of 2-16 mm, kg/m <sup>3</sup>	-	1846	-
Baryt 0-16 mm* Barite 0-16 mm, kg/m <sup>3</sup>	2936	-	2349
Superplastyfikator, % masy cementu Superplasticizer, % by mass of cement	0,62	1,02	0,48

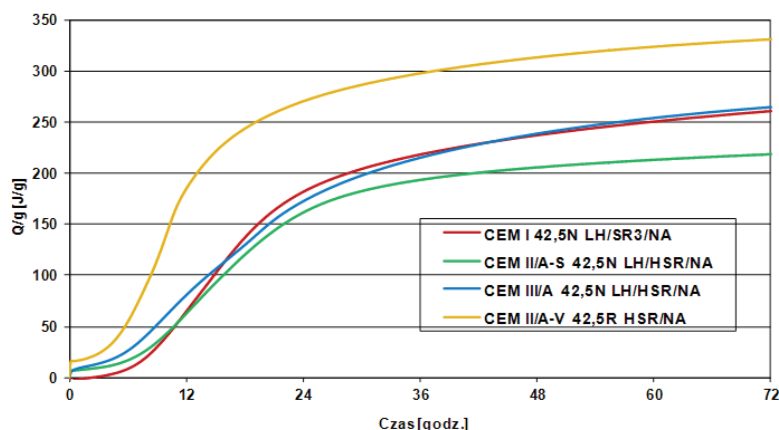
\* In mix B+P barite 2-16 mm

Oznaczenie cementu Cement designation	Maksymalna temperatura zaprawy Maximum mortar temperature, °C	Maksymalna moc cieplna Maximum heat evolution, J/g·h	Ciepło hydratacji po czasie, godz Heat of hydration vs. time, h					
			12	24	36	41	48	72
			J/g					
CEM I 42,5N LH/SR3/NA	39,5	12,5	65	182	218	227	237	261
CEM II/A-S 42,5N LH/HSR/NA	37,0	10,2	63	162	194	200	206	219
CEM III/A 42,5N LH/HSR/NA	37,2	8,4	81	173	216	227	239	265
CEM II/A-V 42,5R HSR/NA	45,9	27,1	185	270	298	305	313	331



Rys. 2. Szybkość wydzielonego ciepła w funkcji czasu

Fig. 2. The rate of heat evolution vs. time



Rys. 3. Ilość wydzielonego ciepła w funkcji czasu

Fig. 3. Cumulated heat of hydration vs. time

Badania betonów dotyczyły wytrzymałości na ściskanie według PN-EN 12390-3:2009 oraz wskaźników przepuszczalności dla cieczy i gazów, a mianowicie :

- współczynnika dyfuzji jonów chlorkowych w stanie nieustalonym według NT BUILD 492:1999,
- głębokości wnikania CO<sub>2</sub> według PN-EN 13295:2005,
- szybkości absorpcji wody według ASTM C1585-13.

- compressive strength of cements according to PN EN 196-1 standard,
- sulphate resistance, with exposure of cement mortars in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution according to annex A of PN-B-19707 standard.
- determination of the cements expansion in one mol of NaOH/L of solution at 80°C, according to ASTM C1260, using the aggregate with confirmed reactivity.

The concrete studies concerned the compressive strength according to PN-EN 12390-3:2009 and coefficients of concrete permeability for liquids and gases, i.e.:

- chloride diffusion coefficient from non-steady-state according to NT BUILD 492:1999,
- depth of CO<sub>2</sub> penetration according to PN-EN 13295:2005,
- water absorption rate according to ASTM C1585-13.

### 3. Experimental results and discussion

The results of cements physical properties are shown in Tables 3 and 4, and heat of hydration in Table 5. The rate of heat evolution and cumulated heat of hydration versus time are shown on Figs. 2 and 3. The results of sulphate resistance, as expansion curves, are presented on Fig. 4. The results concerning cement expansion in one mole of NaOH/L of solution at 80°C, by using the reactive aggregate are shown on Fig. 5.

Results shown in Tables 3 and 4 confirm that the physical properties in the case of studied cements, i.e. strength, water demand, setting time and soundness fulfil the requirements specified in PN-EN 197-1 standard. High increase of initial compressive strength after 2 and 7 days for cement CEM II/A-V 42,5R and also high increase of compressive strength for CEM II/A-V 42,5R HSR/NA and CEM III/A 42,5N LH/HSR/NA were found.

Except cement CEM II/A-V 42,5R HSR/NA, the results concerning the heat of hydration shown in Table 5 and Figs. 2 and 3, confirm their low heat evolution. These cements do not exceed the requirement ≤ 270 J/g after 41 hours of hydration, for special cements LH.

### 3. Wyniki badań i ich omówienie

Wyniki badań właściwości fizycznych cementów zamieszczono w tablicach 4 i 5, a wyniki pomiarów ciepła hydratacji w tablicy 6. Na rysunkach 2 i 3 pokazano szybkość i ilość wydzielonego ciepła w czasie. Wyniki pomiarów odporności cementów na korozję siarczanową, w postaci krzywych ekspansji zamieszczono na rysunku 4. Wyniki badań ekspansji cementów w roztworze o stężeniu 1 mola NaOH/L w 80°C, przy użyciu kruszywa o potwierdzonej reaktywności pokazano na rysunku 5. W celu porównania wykonano także badania zwykłego cementu portlandzkiego OPC zawierającego 0,65%  $\text{Na}_2\text{O}_e$ .

Zestawione w tablicach 4 i 5 wyniki badań potwierdzają zgodność właściwości fizycznych badanych cementów wytrzymałości, wodozadržności, czasu wiązania i stałości objętości z wymaganiami podanymi w normie PN-EN 197-1. Stwierdzono duży przyrost wytrzymałości wczesnej na ściskanie po 2 i 7 dniach w przypadku cementu CEM II/A-V 42,5R oraz duży przyrost wytrzymałości po 28 dniach dla CEM II/A-V 42,5R HSR/NA i CEM III/A 42,5N LH/HSR/NA.

Z wyjątkiem cementu CEM II/A-V 42,5R HSR/NA, wyniki badań ciepła hydratacji podane w tablicy 6 i pokazane na rysunkach 2 i 3, potwierdzają ich małe ciepło twardnienia (8). Cementy te nie przekraczają wymagania  $\leq 270 \text{ J/g}$  po 41 godzinach hydratacji, dla cementów specjalnych LH, o małym ciepłe hydratacji.

Badania odporności na korozję siarczanową wykazały [rysunek 4], że w przypadku wszystkich badanych cementów ekspansja zapraw w roztworze siarczanu sodu nie przekracza 0,5%, a więc wymagań dla cementu odpornego na siarczany.

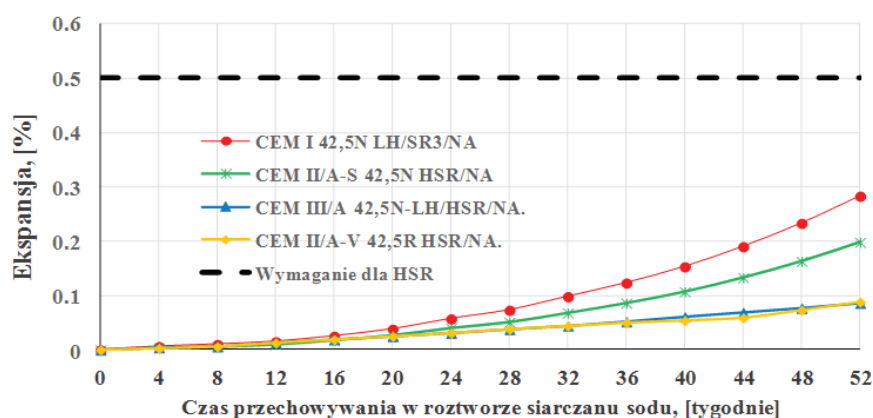
W porównaniu do zwykłego cementu portlandzkiego OPC [rysunek 5], ekspansja zapraw wykonanych z badanych cementów, mniejsza od wartości granicznej 0,1%, przy użyciu kruszywa o potwierdzonej reaktywności wykazuje, że badane cementy zapobiegają wystąpieniu reakcji krzemionki z wodorotlenkami sodu i potasu w betonie.

Tablica 6 / Table 6

#### WŁAŚCIWOŚCI MIESZANEK BETONOWYCH I WYTRZYMAŁOŚĆ BETONU NA ŚCISKANIE

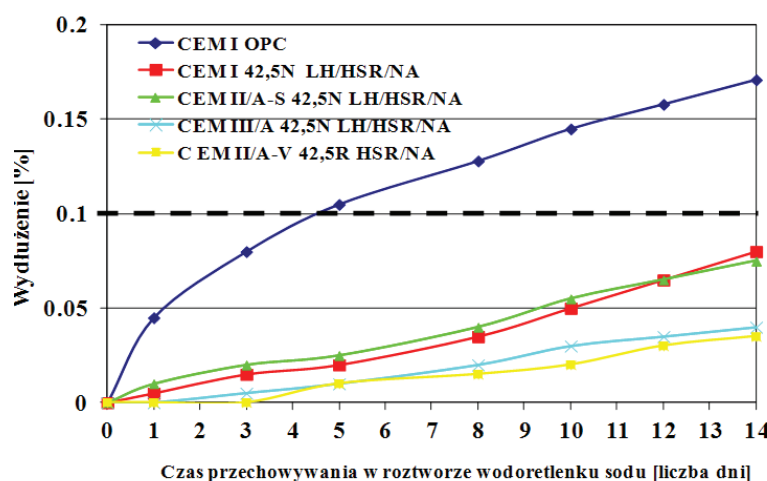
#### THE PROPERTIES OF CONCRETE MIXES AND COMPRESSIVE STRENGTH OF CONCRETE

Właściwość Property	Beton B Concrete B		Beton B+P Concrete B+P		Beton M+P Concrete M+P	
	CEM I	CEM III	CEM I	CEM III	CEM I	CEM III
Opad stożka / Slump test, mm	100	90	40	100	80	100
Gęstość betonu / Concrete density, $\text{kg/m}^3$	3430	3430	3220	3220	3500	3580
$f_{c,7}$ , $\text{MPa}^{(1)}$	34,6	42,7	40,4	37,0	45,1	36,0
$f_{c,28}$ , $\text{MPa}^{(1)}$	45,5	59,9	52,4	54,3	61,9	62,0
$f_{c,90}$ , $\text{MPa}^{(1)}$	67,3	61,7	72,5	59,6	80,2	80,8



Rys. 4. Ekspansja zapraw z cementów specjalnych w roztworze siarczanu sodu

Fig. 4. The expansion of mortars from special cements immersed in sodium sulphate solution



Rys. 5. Ekspansja beleczek zapraw z cementów specjalnych w 1N NaOH w 80°C.

Fig. 5. The expansion of mortar bars from special cements immersed in 1N NaOH at 80°C.

The sulphate resistance measurements have shown [Fig. 4], that in the case of all studied cements, the expansion of mortars in sodium sulphate solution did not exceed 0.5%, i.e. the level for sulphate resistant cement.

In comparison to Ordinary Portland cement [Fig. 5], the expansion of mortars prepared from chosen cements, is below the threshold value 0.1%, by using the reactive aggregate which is indicating, that

Tablica 7 / Table 7

WSPÓŁCZYNNIK SZYBKOŚCI ABSORPCJI WODY WG ASTM C1585-13

THE COEFFICIENT OF WATER ABSORPTION RATE ACCORDING TO ASTM C1585-13

Współczynnik szybkości absorpcji wody The coefficient of water absorption rate	Beton B Concrete B		Beton B+P Concrete B+P		Beton M+P Concrete M+P	
	CEM I	CEM III	CEM I	CEM III	CEM I	CEM III
	Współczynnik szybkości absorpcji The coefficient of water absorption rate, $10^{-4}$ mm/s <sup>1/2</sup>					
początkowej / primary, $S_i$	15,20	5,90	13,85	8,50	17,15	13,80
wtórnej / econdary, $S_s$	8,70	3,50	7,80	4,10	12,00	7,00

W tablicy 7 podano właściwości mieszanek betonowych i wytrzymałość betonu na ściskanie po 7, 28 i 90 dniach dojrzewania. W tablicy 8 zaprezentowano wyniki oznaczenia współczynnika początkowej i wtórnej szybkości absorpcji wody po 120 dniach twardnienia betonu, natomiast na rysunku 6 przedstawiono wyniki badania współczynnika migracji jonów chlorkowych oraz głębokości wnikania CO<sub>2</sub>.

Wytrzymałość na ściskanie betonów po 28 dniach mieściła się w przedziale od 45 do 62 MPa, natomiast po 90 dniach wytrzymałość sięgała zakresu od 62 do 81 MPa. Korzystny wpływ stosowania CEM III/A 42,5N LH/HSR/NA w porównaniu z CEM I 42,5N LH/SR3/NA stwierdzono po 28 dniach we wszystkich betonach. Najmniejszą wytrzymałość wykazały próbki betonu z kruszywem barytowym, między innymi z powodu niekorzystnego kształtu ziaren i nieciągłego uziarnienia kruszywa. Zmiana jamistości kruszywa w wyniku dodatku piasku kwarcowego spowodowała zwiększenie wytrzymałości betonu na ściskanie w przypadku CEM I, jednak w przypadku CEM III wystąpił niewielki spadek wytrzymałości.

Niezależnie od rodzaju cementu, zastosowanie gysu magnetytowego pozwoliło na uzyskanie wytrzymałości na ściskanie przekraczającej 60 MPa po 28 dniach twardnienia, przy jednoczesnej dużej gęstości betonu i korzystnej konsystencji mieszanki betonowej.

Korzystne, systematyczne zmniejszenie współczynnika szybkości absorpcji wody stwierdzono 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 nastąpiło 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  $D_{nssm}$  oraz na zwiększenie głębokości wnikania CO<sub>2</sub>. Głębokość karbonatyzacji w badanych betonach wynosiła od 6 do 12 mm po 180 dniach w powietrzu zawierającym 1% CO<sub>2</sub>. Najmniejszą głębokość wnikania CO<sub>2</sub> wykazały próbki betonu z CEM I oraz z kruszywem zawierającym piasek kwarcowy w stosie okrucowym.

#### 4. Wnioski

Przedstawione wyniki badań pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

in the case of tested cements the alkali-silica reaction is excluded.

The properties of concrete mixes and compressive strength of concretes after 7, 28 and 90 days of hardening are shown in Table 6. The coefficients of primary and secondary water absorption rate after 120 days of concrete are presented in Table 7, while the results of chloride diffusion coefficient and the depth of CO<sub>2</sub> penetration are shown on Fig. 6.

The compressive strength of concretes was from 45 to 62 MPa after 28 days of hardening, while after 90 days it was from 62 to 81 MPa. The advantageous influence of the CEM III/A 42,5N LH/HSR/NA usage compared to CEM I 42,5N LH/SR3/NA was observed after 28 days, in case of all mixes. Samples with barite aggregate had the lowest compressive strength, due to unfavourable shape of grains and discontinuously granulation of the aggregate. The modification of granular skeleton by quartz sand addition allowed to obtain the increase of concrete compressive strength in case of CEM I, but slight decrease of concrete compressive strength was observed in the case of CEM III/A. Independently of cement type, using of the magnetite chippings allowed to obtain the compressive strength above 60 MPa after 28 days, with simultaneous high concrete density and advantageous consistency of concrete mix.

The favourable, systematic decrease of the coefficient of water absorption rate was found in the case of CEM III/A 42,5N LH/HSR/NA compared to CEM I 42,5N LH/SR3/NA. Independently of cement type, the increase of  $S_i$  and  $S_s$  coefficients was found in the case of magnetite aggregate, compared to barite aggregate.

The usage the cement CEM III/A, independently of the aggregate type in concrete, caused the decrease of  $D_{nssm}$  coefficient and increase of the depth of CO<sub>2</sub> penetration. Carbonization depth in studied concretes was from 6 to 12 mm after 180 days of exposure in the air with 1% of CO<sub>2</sub>. The best carbonization resistance indicated concrete samples prepared from CEM I and with aggregate containing quartz sand in granular skeleton.

#### 4. Conclusions

The obtained test results allow to formulate the following conclusions:

1. Cements CEM I 42,5N LH/SR3/NA, CEM II/A-S 42,5N LH/HSR/NA and CEM III/A 42,5N LH/HSR/NA have following



1. Cementy CEM I 42,5N LH/SR3/NA, CEM II/A-S 42,5N LH/HSR/NA i CEM III/A 42,5N LH/HSR/NA mają następujące ciepła hydratacji po 41 godzinach: 227 J/g, 200 J/g i 227 J/g i spełniają wymaganie dla cementów specjalnych o małym ciepłe hydratacji LH.
2. Wszystkie badane cementy są odporne na siarczany, to znaczy wykazują ekspansję w roztworze siarczanu sodu mniejszą od 0,5%.
3. Wykonanie betonu z cementów specjalnych zmniejszyło ryzyko ekspansji wywołanej reakcją wodorotlenków sodu i potasu z kruszywem.
4. W przypadku zastosowania w betonie ciężkim cementów: CEM I 42,5N LH/SR3/NA i CEM III/A 42,5N LH/HSR/NA wytrzymałość na ściskanie wynosiła od 45-62 MPa i 62-81 MPa, odpowiednio po 28 i 90 dniach dojrzewania.
5. Stosowanie cementu CEM III/A 42,5N LH/HSR/NA w miejsce CEM I 42,5N LH/SR3/NA w betonie ciężkim spowodowało zmniejszenie współczynnika szybkości absorpcji wody, zmniejszenie współczynnika migracji jonów chlorkowych oraz zwiększenie szybkości karbonatyzacji.
6. Niezależnie od rodzaju cementu, stwierdzono znaczny wpływ rodzaju kruszywa w betonie o gęstości 3,2-3,6 t/m<sup>3</sup> na jego wytrzymałość i przepuszczalność. Korzystny wpływ kruszywa magnetytowego na wytrzymałość wystąpił już po 28 dniach dojrzewania betonu, przy jednoczesnym niekorzystnym zwiększeniu współczynników szybkości absorpcji wody.

hydration heats after 41 hours: 227 J/g, 200 J/g and 227 J/g and they meet the requirements of lower heat than 270 J/g for special cements LH.

2. All cements meet the requirements of sulphate resistant, it means that their expansion in sodium sulphate solution is lower than 0.5%.
3. The usage of special cements in concrete reduced the risk of ASR occurrence, and the expansion caused by this reaction.
4. Usage of CEM I 42,5N LH/SR3/NA and CEM III/A 42,5N LH/HSR/NA in heavy concrete is assuring the compressive strength in the range from 45-62 MPa and 62-81 MPa after 28 and 90 days of hardening, respectively.
5. The usage of cement CEM III/A 42,5N LH/HSR/NA instead of CEM I 42,5N LH/SR3/NA in heavy concrete caused the decrease of the coefficient of water absorption rate, the decrease of chloride diffusion coefficient and the increase of carbonization depth.
6. Independently of cement type, the significant influence of aggregate differentiation in concrete with density of 3200-3600 kg/m<sup>3</sup> on compressive strength and coefficients of concrete permeability were observed. The advantageous influence of magnetite aggregate on compressive strength has been observed even after 28 days of concrete hardening with simultaneous disadvantageous influence on the increase of the coefficient of water absorption rate.

## Podziękowania

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

## Acknowledgments

This paper was prepared within the Project “Durability and effectiveness of concrete shields against ionizing radiation in nuclear facilities” [PBSII/A2/15/2014], financed by The National Centre for Research and Development.

## Literatura / References

1. Świadectwo nr 70/89 dopuszczenia do ograniczonego stosowania w budownictwie, ITB Warszawa 17.05.1989 r.
2. K. Gibas, M.A. Glinicki., D. Józwiak-Niedźwiedzka, M. Dąbrowski, G. Nowowiejski, M.A. Gryziński, Properties of the thirty years old concrete in unfinished Żarnowiec Nuclear Power Plant, *Procedia Engineering*, **108**, 124 – 130, (2015).
3. M.A. Glinicki, Długotrwała funkcjonalność betonu w konstrukcjach osłonowych elektrowni jądrowej”, IPPT PAN, Warszawa 2015.
4. F. Coppel, M. Lion, Ch. Vincent, T. Roure, Approaches developed by EDF with respect to the apprehension of risks of internal expansion of the concrete on nuclear structures: Management of operating power plants and prevention for new power plants, International Workshop NUCPERF 2012, Cadarache, France, 2015.
5. Y. Le Pape, T.M. Rosseel, I. Remec, K.G.J. Field, J.J. Wall, M. Guimaraes, V. Saouma, Perspectives on The Role of Concrete Structures on The License Renewal and Long Term Operation of U.S. Nuclear Power Generation, 2<sup>nd</sup> Conference on Technological Innovations in Nuclear Civil Engineering, TINCE 2014, Paris September 1-4, 2014.

6. J-O. Chénier, D. Komljenovic, V. Gocevski, S. Picard, G. Chrétien, An Approach Regarding Aging Management Program for Concrete Containment Structure at the Gentilly-2 Nuclear Power Plant, Proceeding of 33<sup>rd</sup> Annual Conference of the Canadian Nuclear Society, Saskatoon, Vol. 1, 234-259, Canada, June 10 -13, 2012.
7. Agostini F. Skoczylas F., Masson B., Sealing of concrete confining structures of French nuclear reactors, Int. Symp. Brittle Matrix Composites-11, IPPT PAN, Warsaw, 2015, 343-352
8. Brandt A.M., Application of concrete as a material for anti-radiation shielding – a review, Cement Wapno Beton, **80**, 815-822 (2013).
9. D. Józwiak-Niedźwiedzka, A.M. Brandt, K. Gibas, P. Denis, The alkali-aggregate reaction hazard in the case of barite concretes, Cement Wapno Beton, **81**, 234-242 (2014).