



**Institute of Fundamental Technological Research
Polish Academy of Sciences**

Wpływ promieniowania gamma na wczesną wytrzymałość betonu i zjawisko radiolizy

Michał A. Glinicki

Wpływ promieniowania gamma na wczesną wytrzymałość betonu

„Wczesna wytrzymałość” – sens zależy od przewidywanej aplikacji, np.

- beton masywny ok 72 godziny
- sprężanie przy betonowaniu metodą nawisową ok. 48 godzin
- prefabrykacja od kilku godzin do 24 godzin
- wytwarzanie przyrostowe albo utwardzanie powierzchniowe trwające od kilkunastu minut do kilku godzin

Oddziaływanie krótkotrwałe, w odróżnieniu od długotrwałego, np. w całym okresie eksploatacji reaktora jądrowego, sięgającego 80 lat.

Zasadnicza różnica w stosunku do długotrwałego napromienienia:

- oddziaływanie na beton w stanie niestwardniałym, kiedy zachodzą intensywne reakcje hydratacji cementu, a woda zarobowa jest jeszcze niezwiązana w produktach hydratacji
- odkształcalność i przewodność cieplna materiału przed stwardnieniem jest charakterystyczna bardziej dla mieszaniny niż dla ciała stałego.

Radiacyjna obróbka powierzchniowa

jako proces przemysłowy została zastosowana w końcu lat 60-tych, np.:

- utwardzanie pokryć powierzchni drewnianych (warstwa laminatu i lakier są jednocześnie utwardzane w procesie obróbki radiacyjnej),
- radiacyjna obróbka polimerów, np. radiacyjna modyfikacja mikrostruktury ...
- technologia radiacyjnego sieciowania poliolefinowych rur, kabli i przewodów elektrycznych

Zalety:

- Obróbka radiacyjna zużywa mniej energii niż obróbka termiczna, ponieważ jest deponowana w powierzchniowej warstwie materiału, podczas gdy źródła termiczne ogrzewają na ogół całą objętość materiału.
- Urządzenia do radiacyjnej obróbki powierzchni są mniejsze niż piece stosowane do obróbki termicznej.

Promieniowanie jonizujące w sposób niezwykle efektywny wprowadza energię do układu chemicznego. Wykorzystuje się to praktycznie w skali technicznej do otrzymywania na drodze radiolitycznej różnych związków nieorganicznych i organicznych.

Radiacyjna modyfikacja materiałów kompozytowych

Napromienianie wiązką elektronów kompozytów na osnowie polimeru wzmocnianego włóknami węglowymi, a także innymi rodzajami włókien ma przede wszystkim na celu polepszenie adhezji między polimerem, a wzmacniającym go napełniaczem.

W analogiczny sposób można stosować napełniacze proszkowe.

Wzrost naprężenia zrywającego kompozytu na bazie polipropylenu zawierającego 30% masowych CaCO_3 i napromienianego dawką 8 kGy przekracza 20% w stosunku do kompozytu nienapromienianego.

Kompozyt na bazie polipropylenu zawierający 30% masowych włókien celulozowych i 20% masowych włókien szklanych, napromieniany taką samą dawką wykazuje wzrost znacznie większy przekraczający 30%

Radiacyjna modyfikacja materiałów kompozytowych (cd)

Prowadzono również obróbkę za pomocą wiązki elektronów kompozytów na bazie żywic epoksydowo-akrylowych zawierających 45% objętościowych włókien węglowych. Napromienienie wzmocnionego kompozytu dawką 120 kGy w znaczący sposób poprawiało sztywność materiału, a wytrzymałość kompozytu poddanego obróbce radiacyjnej była przynajmniej 30% większa niż tego samego kompozytu sieciowanego w sposób konwencjonalny (chemicznie).

Międzywarstwowa odporność na ścinanie jest około 60% wyższa dla kompozytów poddawanych obróbce radiacyjnej niż dla tych samych materiałów otrzymanych na drodze chemicznej.

Badania zderzeniowe → wysoka odporność zderzeniową materiałów w całej strefie zgniotu.

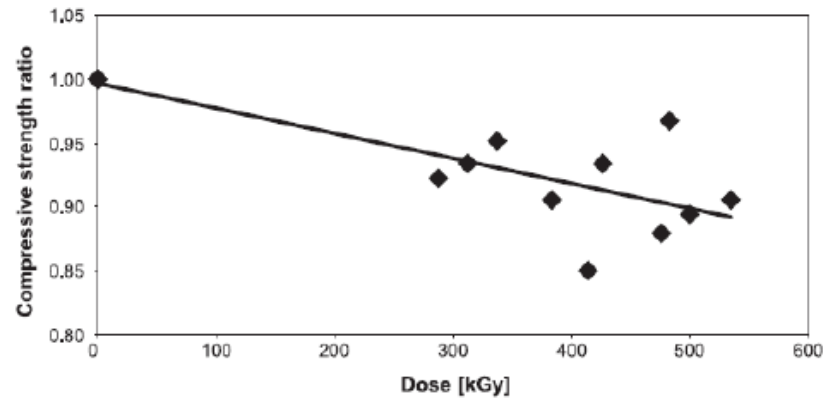
Mechanizmy uszkodzenia betonu wywołanego długotrwałym napromienieniem gamma:

wysychanie i zmiany objętościowe z tym związane, występujące w zaczynie cementowym na skutek ogrzania skutek i rozkładu wody

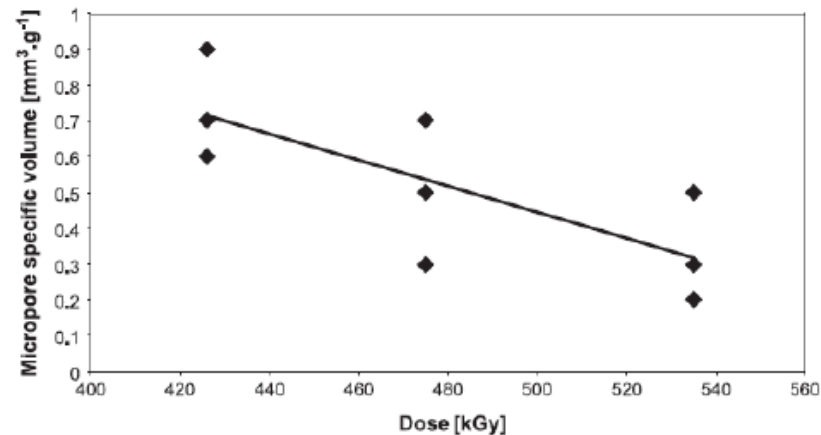
Podsumowanie skutków długotrwałego oddziaływania promieniowania gamma i neutronowego na beton

Efekty	Składnik	Faza ciekła	Fazy stałe
Promieniowanie gamma	Matryca cementowa	Wysychanie wskutek dekompozycji wody w wyniku napromienienia oraz ogrzania wskutek absorpcji promieniowania. Nadtlenek wodoru oraz wolne rodniki wydzielone na skutek rozkładu wskutek napromienienia mogą reagować z produktami hydratacji cementu.	Nieżnaczný efekt napromienienia gamma na fazy stałe zaczynu cementowego i kruszywa.
	Ziarna kruszywa	Ubytek wody ma mniejsze znaczenie niż w przypadku zaczynu cementowego, z uwagi na mniejszą porowatość i zawartość wody.	
Promieniowanie neutronowe	Matryca cementowa	Promieniowanie neutronowe ma większe znaczenie w przypadku zaczynu cementowego, ponieważ kruszywo zawiera mniej wody i jest stabilniejsze chemicznie.	Efekty nieznaczne, ponieważ atomy wzbudzone uderzeniami neutronów mogą się swobodnie poruszać w ośrodku porowatym bez akumulacji uszkodzeń.
	Ziarna kruszywa		Zderzenie neutronów z siatką krystaliczną wywołują defekty siatki, które się akumulują i wywołują ekspansję kruszywa.

Przegląd literatury wg A.M.Brandta – wyniki badań Vodak i in.



Rys. 12. Zależność wytrzymałości na ściskanie betonu od pochłoniętego promieniowania γ . Wytrzymałość betonu porównawczego wynosiła 69,4 MPa przy dawce 0, według Vodak i in.(2005)



Rys. 13. Zależność porowatości betonu od pochłoniętego promieniowania γ . Porowatość betonu porównawczego wynosiła 12% przy dawce 0, według Vodak i in. (2005)

Wpływ promieniowania na karbonatyzację – wyniki Vodak i in.

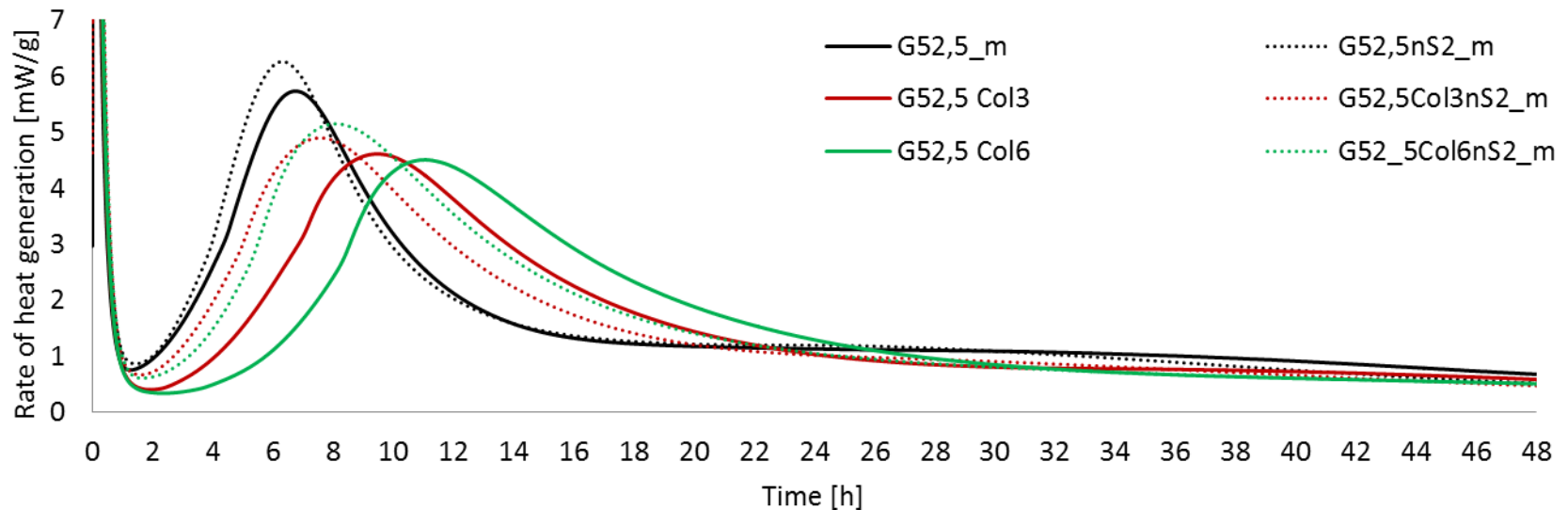
W późniejszej publikacji Vodak i in. (2011) również przedstawili wyniki badań w postaci zmian rozkładu i wielkości porów w betonie, także z naturalnego kruszywa, i potwierdzili powstawanie portlandytu i kalcytu. Stwierdzili zjawisko dodatkowej karbonatyzacji, która rozwijała się równoległe z naturalną karbonatyzacją.

Karbonatyzacja spowodowana promieniowaniem y zachodzi w całej objętości. Wraz ze wzrostem ilości pochłoniętego promieniowania przez próbki betonu od 0 do 1,5 MGy zaobserwowano zmniejszenie masy próbek na skutek **hydrolizy wody**, zmniejszenie średniej wielkości porów w matrycy cementowej oraz wzrost twardości i pojawienie się mikrorys.

Hipoteza badawcza

Efekt promieniowania gamma na wczesną wytrzymałość betonu:

1. jest równoważny efektowi oddziaływania podwyższonej temperatury bez negatywnych skutków radiolizy wody,
2. może być sterowany za pomocą mineralnych dodatków wpływających na kinetykę wiązania i wczesnego twardnienia cementu.



Przeprowadzone badania doświadczalne

Zaprawa cementowa (cement+piasek+woda+modyfikatory mineralne) po wymieszaniu została umieszczona w formie z plexi i po 1 godzinie od wymieszania umieszczona w jednorodnym polu promieniowania gamma na okres 8 godzin.

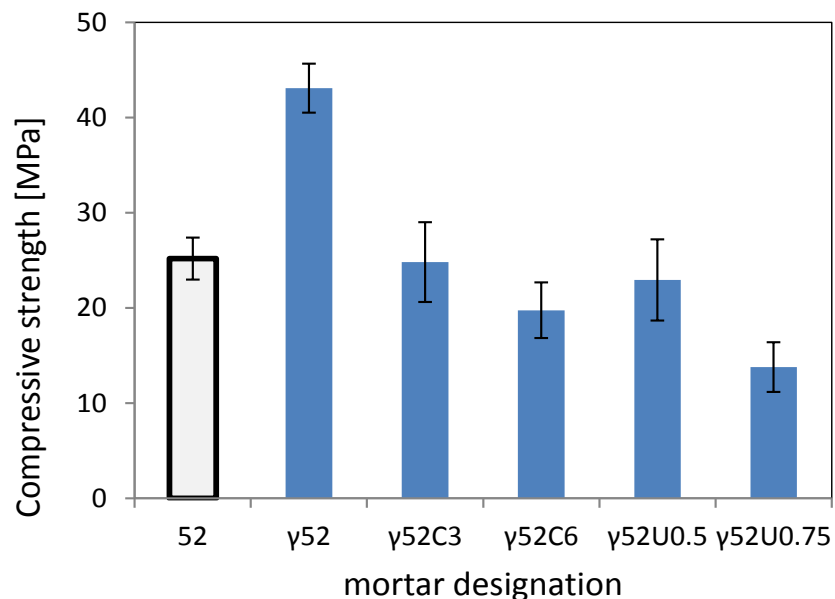
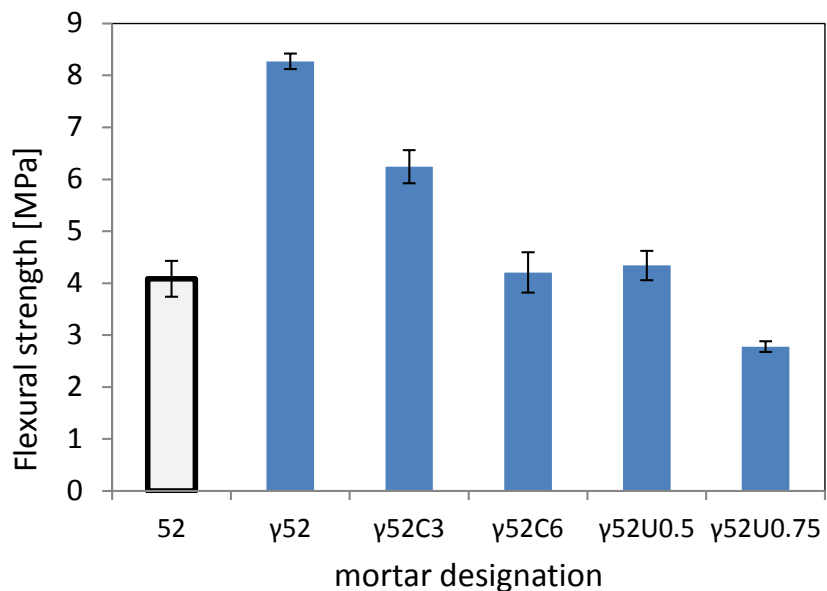
Źródło promieniowania: ^{60}Co Irradiation Facility UGU-420 of the Joint Institute for Power and Nuclear Research - Sosny of the National Academy of Sciences of Belarus
the dose rate 0.1-10 Gy/s, the total activity $4.4 \cdot 10^{15}$ Bq (120 kCi).

Ekspozycja przez 8 godzin = dawka 35-39 kGy; moc dawki ok. 4,625 kGy/h = 1,285 Gy/s



Po napromienieniu stwardniała już zaprawa została wyjęta z formy i umieszczona w acetonie, aby zahamować dalszą hydratację cementu. Po przewiezieniu do IPPT zostały wykonane badania wytrzymałości, porowatości i składu fazowego.

Wpływ napromienienia na wczesną wytrzymałość



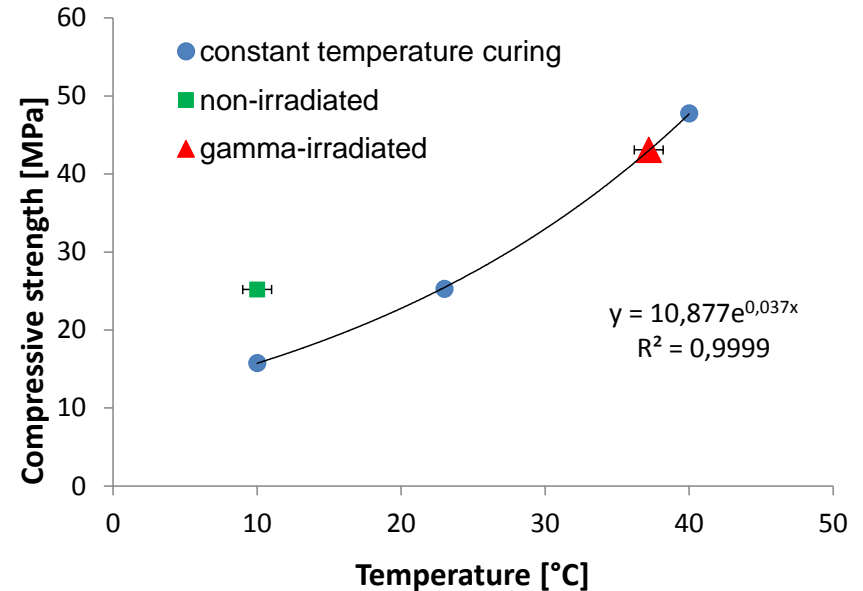
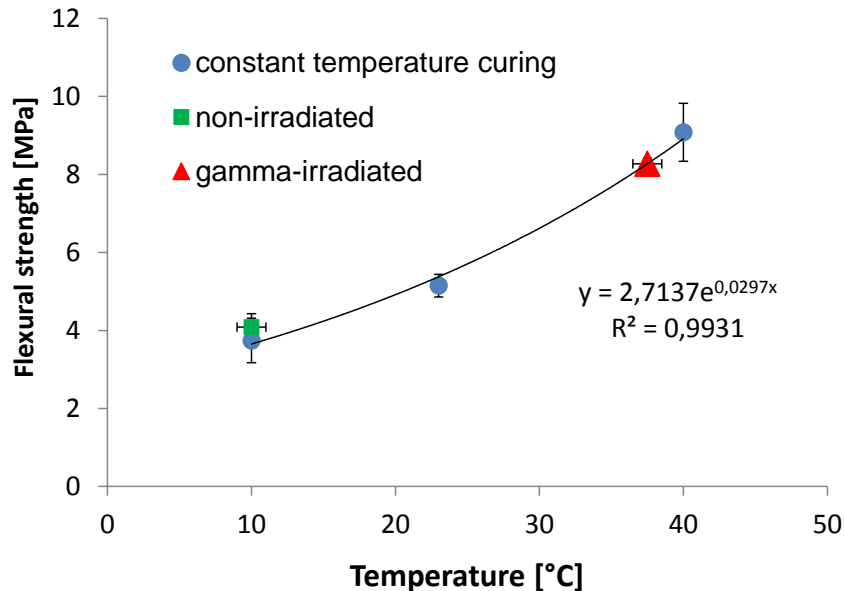
Wzrost wytrzymałości w przypadku cementu bez dodatków

Mniejszy wzrost lub pewien spadek w przypadku boronośnych dodatków opóźniających wiązanie cementu

Znaczący wpływ na porowatość: zmniejszenie całkowitej, rafinacja wielkości porów

Znaczący jakościowo wpływ na zawartość charakterystycznych faz krystalicznych, odpowiadający większemu lub mniejszemu stopniowi przereagowania minerałów klinkierowych

Towarzyszące badania wpływu temperatury na wczesną wytrzymałość zaprawy



Efekt dawki promieniowania gamma ok. 37 kGy jest równoważny dojrzewaniu zaprawy w temperaturze 37 st. C

Nie ma wskazania negatywnego efektu radiolizy wody

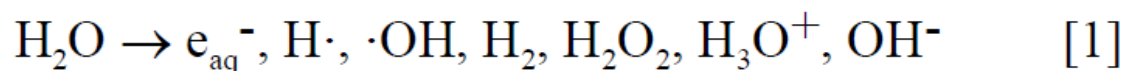
Zjawisko radiolizy wody = rozkład pod wpływem promieniowania jonizującego

Odkrycie przez Marię Curie-Skłodowską (publikacja w 1929 roku), zjawisko rozpoznane dobrze w zakresie związanym z energetyką jądrową, ponieważ woda jest wykorzystywana zarówno w charakterze moderatora i nośnika ciepła w reaktorach, jak też w technologicznej przeróbce paliwa jądrowego.

Przy wyjaśnianiu zjawisk wywołanych oddziaływaniem promieniowania jonizującego na wodę posługujemy się modelem dyfuzyjno-rodnikowym (W.H. Hamill, 1969).

- W pierwszym stadium (czas trwania 10^{-16} s) cząstka jonizująca (lub w przypadku promieniowania elektromagnetycznego wtórny elektron) tworzy wzdłuż swej drogi setki lub tysiące cząstek wzbudzonych i par jonowych. Liniowy ślad przebiegu cząstki wypełniony jest nierównomiernie, tzn. w pewnych odstępach, skupiskami cząsteczek wzbudzonych i zjonizowanych.
- W drugim stadium (od 10^{-14} s) dochodzi do dysocjacji wzbudzonych cząsteczek wody na rodniki H i OH.
- W trzecim stadium (chemicznym), zaczynającym się od 10^{-13} s, następuje szereg zwykłych reakcji chemicznych między powstałymi składnikami oraz resztą wody.

W wyniku tego powstają produkty radiolizy wody H_2 i H_2O_2 . Równolegle bieżą też reakcje rekombinacji nowopowstałych cząstek i rodników w kierunku ponownego tworzenia się cząsteczek wody, a więc obniżające wydajność produktów radiolizy. Równanie sumaryczne radiolizy wody (Bensasson i in., 1993):



Rodniki (dawniej *wolne rodniki*) – [atomy](#) lub [cząsteczki](#) zawierające niesparowane [elektrony](#).

Radioliza w skałach

W skałach można dostrzec specyficzne zdefektowanie liniowe wywołane promieniowaniem jonizującym. Energia promieniowania jonizującego umożliwia wydajną realizację reakcji chemicznych, które w danych warunkach w sensie termodynamicznym są wzbronione.

Pod wpływem absorpcji promieniowania jonizującego przez wodę w zamkniętym naczyniu ustala się równowaga między reakcjami rozkładu i syntezy wody. Po przejściu 1-5% wody w stan rozłożony reakcje praktycznie zatrzymują się.

Inny rezultat oddziaływania tego promieniowania występuje w warunkach naturalnych (woda obecna w skałach i osadach). Złożoność układu fazowego i chemicznego wpływa tam na istotne przesunięcia równowag reakcji inicjowanych radiolitycznym rozkładem wody. Układy te pod względem termodynamicznym należy uznać za otwarte: Reakcje chemiczne przebiegają w obszarze międzyfazowych granic, gdzie duży wpływ na ich ostateczny rezultat ma również wymiana jonowa, zjawiska adsorpcji i kataliza.

Radioliza w skałach - cd

W skałach w miejscach tworzenia się produktów radiolizy wody (rodników OH i H₂O₂) koncentracje substancji będących ich akceptorami (są nimi jony chloru, substancje organiczne, jony żelaza dwuwartościowego i in.) są zwykle o kilka rzędów wyższe od stężenia powstających równolegle atomów wodoru. Dlatego realizowane są tam przede wszystkim reakcje utleniania. W ich rezultacie wśród produktów końcowych pojawiają się związki żelaza trójwartościowego, dwutlenek węgla, siarczany, azot molekularny i in. Następuje też przemieszczanie się tych składników, które są rozpuszczalne w wodzie lub występują w postaci gazowej.

Drugi produkt radiolitycznego rozkładu wody - atomowy wodór – łatwo łączy się w cząsteczki H₂. Jako lotny składnik przemieszcza się wraz z innymi gazami wypełniając pory i przestrzenie znajdujące się w skałach. Ma duże znaczenie w tworzeniu się prekursorów ropy naftowej.

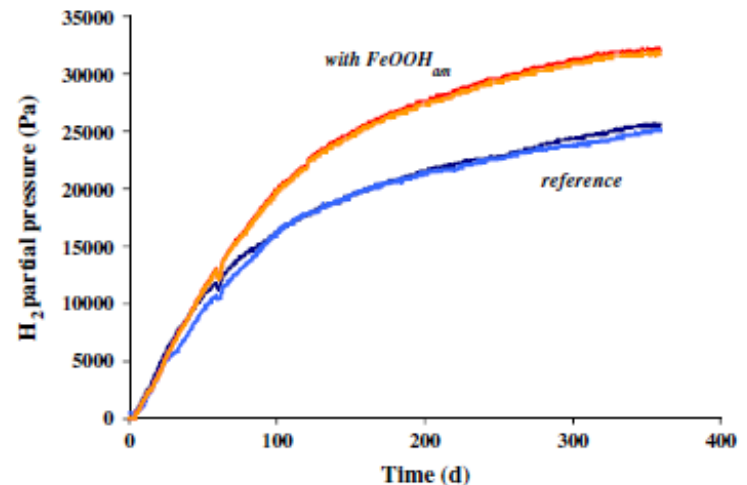
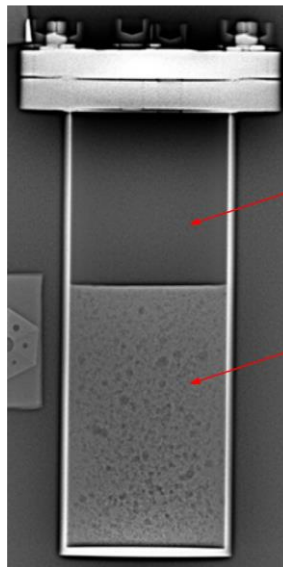
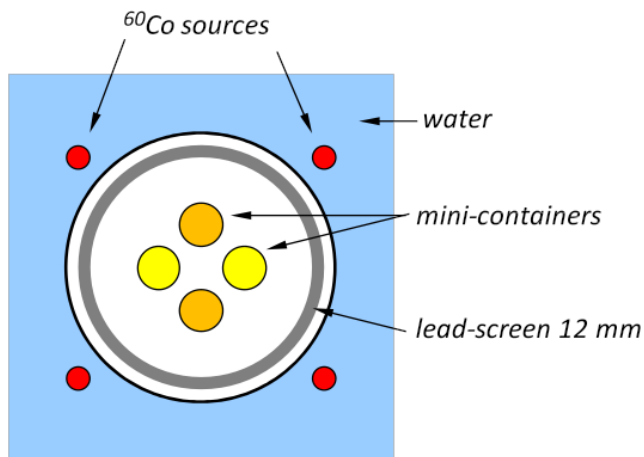
Radioliza wody w materiałach o matrycach cementowych

P. Bouniol - CEA, DEN, DPC, SCCME, Laboratoire d'Etude du Comportement des Bétons et des Argiles, F-91991 Gif-Sur-Yvette, France

liczne publikacje w Journal of Nuclear Materials,

badania doświadczalne w układach zamkniętych, przy napromienieniu gamma przez 1 rok z mocą 1.07 kGy/h i pomiarem emisji wodoru

obliczenia symulacyjne za pomocą programu CHEMSIMUL

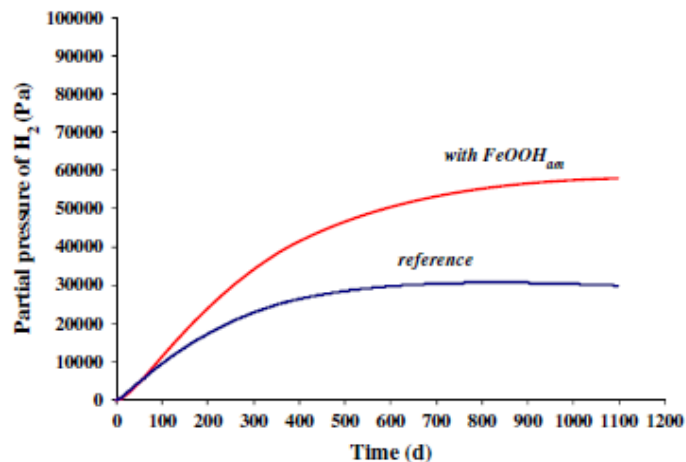
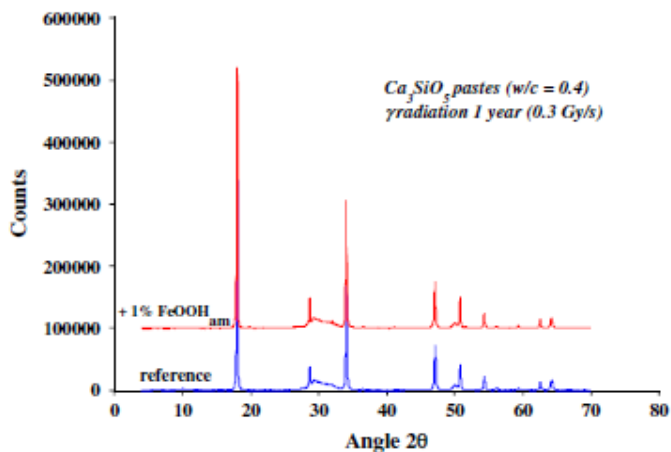


Wydzielanie radiolitycznego H₂ w czterech mini-pojemnikach podczas napromienienia z mocą 0.3 Gy/s

Wnioski dot. mechanizmu radiolizy wody porowej w matrycach cementowych

- szereg reakcji radiolizy >60 w roztworze wysokoalkalicznym
- reaktywność produktów zgodna z reakcją łańcuchową Allena, znacznie większa niż w roztworze obojętnym
- obfitość rodników O_2 wywołuje reakcje Habera-Weissa
- wytrącanie $CaO \cdot 8H_2O$ nie jest systematyczna, zależy od mocy dawki promieniowania
- obecność fazy gazowej zmniejsza wydajność reakcji typu Allena

Matryce cementowe w układzie zamkniętym ekspozowane na działanie promieniowania gamma mają mechanizmy regulacji efektów radiolitycznych, nawet mogą całkowicie ograniczyć szkodliwe efekty tj. wyeliminować powstawanie ciśnienia. Nie należy ekstrapolować tych spostrzeżeń do układów otwartych.



Dyfraktogram napromienionego zaczynu – tylko refleksy $Ca(OH)_2$ Symulacja radiolizy zaczynu (0.3Gy/s, 45 st.C) przez 3 lata

Dziękuję za uwagę!

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