Daria Jóźwiak-Niedźwiedzka¹, Mariusz Dąbrowski¹, Andrzej M. Brandt¹, Agnieszka Burakowska², Tomasz Baran³

¹ Instytut Podstawowych Problemów Techniki Polskiej Akademii Nauk, Warszawa

²Narodowe Centrum Badań Jądrowych, Otwock

³ Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Oddział Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie, Kraków

Wyniki badania betonu z obudowy reaktora jądrowego EWA The results of the concrete shield of the EWA nuclear reactor

Słowa kluczowe: reaktor jądrowy, beton osłonowy, wpływ napromieniania

1. Wstęp

Podczas realizacji Projektu Badawczego przeprowadzono w latach 2015-2016 badania betonowej obudowy [osłony biologicznej] reaktora badawczego EWA, znajdującego się w Narodowym Centrum Badań Jądrowych [NCBJ] w Otwocku-Świerku pod Warszawą. Badania dotyczyły betonu, który podlegał procesom starzenia, a także był napromieniany podczas funkcjonowania reaktora od 1958 roku. Celem badań było poznanie składu i mikrostruktury betonu w osłonie, oraz określenie rodzaju i właściwości składników (1). Beton w obudowie podlegał normalnym procesom starzenia, a także napromienianiu podczas pracy reaktora, przy czym w uzyskanej dokumentacji brakowało informacji o składnikach i pierwotnych właściwościach betonu.

Informacje o betonie w działającym reaktorze w Świerku ogłoszono między innymi w postaci krótkiego komunikatu przedstawionego podczas Konferencji Krynickiej w roku 1968 (2). Wysokie dawki promieniowania mogą wywierać poważny wpływ na właściwości betonu, zarówno przez powodowanie dużych naprężeń termicznych, które mogą zmieniać fizyczne i chemiczne właściwości, jak i przez uszkodzenia mikrostruktury (3). Podjęte badania betonu z obudowy reaktora EWA miały między innymi na celu stwierdzenie takich zmian.

2. Reaktor badawczy EWA

Reaktor badawczy EWA [Eksperymentalny Wodny Atomowy] typu WWR-S konstrukcji byłego ZSRR, został uruchomiony 14 czerwca 1958 r. z paliwem w postaci uranu wzbogaconego do 10%. Moderatorem [chłodziwem] była zwykła woda, a gotowa konstrukcja została wykonana i przekazana przez były Związek Radziecki. Moc cieplna pierwotnie wynosiła 2 MW, a następnie była powiększana w 1963 r do 4MW, a w 1967 do 10 MW [rysunek 1]. Key words: nuclear reactor, concrete shield, radiation influence

1. Introduction

During the realisation of the Research Project in the years 2015-2016 the concrete shielding of EWA research reactor, in National Centre of Nuclear Research [NCNR] in Otwock-Świerk near Warsaw was examined. In this research the concrete, which subjected the ageing process and also was radiation during the reactor exploitation from 1958 year was examined. The goal of examination was to examine composition and microstructure of concrete shielding and to determine composition and properties of its components (1). The shield concrete was subjected to normal ageing process, and also under radiation during the reactor exploitation, however, in the obtained documentation there was a lack of information on the components and primary properties of concrete.

The information on concrete of EWA reactor in Świerk was announced as a short communicate presented during the Krynica Conference in 1968 (2).

High radiation doses can have the significant influence on the concrete properties, simultaneously by high thermal stresses, which can change its physical and chemical properties, and also by the damage of microstructure (3). The study of the concrete shielding of EWA reactor had among others to determine these changes.

2. The research reactor EWA

The Experimental Water Atomic Reactor of former Soviet Union construction was put into exploitation 14 June 1958 with the fuel was uranium enriched of 10%. As moderator [cooling medium] was tap water and the complet construction was made and transferred by former Soviet Union. Thermal power was equal to 2 MW, and later was increased in 1963 to 4 MW and to 10 MW in 1967 [Fig. 1].

The density of neutrons flux was equal to 10^{14} n/cm²s. The reactor was used for research and for radioactive isotopes production for

Gęstość strumienia neutronów wynosiła 10¹⁴ n/cm²s. Reaktor był wykorzystywany do prac badawczych oraz do produkcji izotopów promieniotwórczych do celów technicznych i leczniczych, a także na eksport. Eksploatację reaktora EWA zakończono w 1995 roku (4).

Według oszacowań w raporcie (5), reaktor pracował do 24 lutego 1995 r. w ciągu 107400 h przy obciążeniu 10MW, po uwzględnieniu przerw technologicznych i okoliczności, gdyż w początkowych latach moc reaktora była niższa. Informacje o budowie reaktora znajdują się także w opracowaniach (6), jednak brakuje danych o zastosowanych składnikach i projektowanej jakości betonu.

W roku 1997 rozpoczęto proces likwidacji reaktora, w ramach którego do 2002 roku usunięto paliwo jądrowe oraz rdzeń reaktora.

3. Pobieranie próbek z osłony reaktora EWA

Pobranie próbek i przeprowadzenie badań rozpoczęto po pomiarach promieniowania, a także po stwierdzeniu całkowitego bezpieczeństwa pracowników.

Otwory w obudowie reaktora o grubości 2,4 m wiercono na głębokość 1,5 m nad oraz pod kanałami poziomymi. Po nawierceniu rdzenia o średnicy 100 mm wiertnica była zdejmowana, a odwiert był odłamywany i wyjmowany, [rysunki 2 i 3]. Następnie, w tym samym miejscu wiercono głębiej kolejny otwór o średnicy 80 mm. Wykonano 7 odwiertów, przy czym oprócz walców o różnych długościach i o średnicach 100 i 80 mm, otrzymano nieregularne kawałki i gruz betonowy [rysunek 4]. Odwierty wiercone poniżej



Rys. 2. Przekrój poziomy reaktora EWA, oznaczono miejsce pobrania próbek oraz szacowane dawki promieniowania pochłonięte podczas eksploatacji (4). Pobrane próbki zostały sprawdzone za pomocą liczników spektrometrycznych w celu oceny zawartości izotopów promieniotwórczych, a następnie poddano je dalszym badaniom

Fig. 2. Horizontal cross-section of EWA reactor; the place of specimens sampling is marked and the high radiation level during exploitation (4) is indicated. The specimens were verified by spectrometer counters in order to the content of radiating isotopes assessment and to further examination was applied



Rys. 1. Widok reaktora EWA w Świerku podczas eksploatacji, http://histografy.pl/ewa-pierwszy-polsce-jadrowy-reaktor-badawczy

Fig. 1. EWA reactor in Świerk under exploitation

technical as well as for medicinal applications and also for exportation. The reactor EWA exploitation was closed in 1995 year (4).

According to the assessment in report (5) the reactor was in exploitation till 24 February 1995 during 107400 h under the load of 10 MW, taking into account the technological breaks and that during initially ears the reactor power was lower. Informationon the reactor construction can be found also in the papers (6, 7), however, there is a lack of data concerning the concrete designed class and used ingredients.

In 1997 the process of reactor liquidation started, in which till 2002 year the nuclear fuel and reactor core were removed.

3. The specimens sampling of the reactor EWA shield

The specimens sampling and the research was carried out after the radiation measurements when the total security of the workers was established.

The cores, from the reactor shielding of the 2.4 m thickness, had the depth of 1.5 m over and under the horizontal canals. After the drilling with the diameter of 100 mm the drilling machine was taken of and the drilling was broken and the core taken of [Figs. 2 and 3]. Next, in the same place the next core of 80 mm diameter was deeper drilled. The 7 cores were drilled, and cylinders of different length and of diameters of 100 and 80 mm, as well as the irregular pieces and concrete rubble were obtained [Fig. 4]. The cores drilled under the horizontal canal

were broken during drilling, particularly in the lower part of the shiel because of the steel billets of reinforcement, on which the drilling was broken. The next fragments of the same cores in accordance



Rys. 3. Przekrój pionowy reaktora EWA, miejsca pobrania próbek oznaczono strzałkami (4)

Fig. 3. Vertical section of EVA reactor; the places of of specimens sampling are marked with arrows (4)

4 - shield plates [Fe], 2 - isotopic canals, 1 - reactor core, 7 - experimental horizontal channel, 6 - the ring of thermal shield , 8 - horizontal canal in thermal column





kanału poziomego ulegały złamaniu podczas wiercenia, szczególnie w dolnej części ściany osłonowej ze względu na stalowe kęsy uzbrojenia, na których następowało zerwanie ciągłości odwiertu. Oznaczenie kolejnych fragmentów danego rdzenia jest zgodne z kierunkiem wiercenia, to jest im mniejszy numer tym bliżej znajdował się zewnętrznej części obudowy [/1-najdalej od rdzenia reaktora, /7- możliwie najbliżej reaktora].

Pobrane próbki sprawdzono za pomocą liczników spektrometrycznych w celu oceny zawartości izotopów promieniotwórczych, a następnie zostały poddane dalszym badaniom.

4. Wykonane badania

Skład i właściwości betonu w obudowie reaktora nie były znane, a w dostępnych materiałach odnaleziono tylko ogólne informacje z okresu instalowania reaktora. Przeprowadzono badania właściwości fizycznych oraz mikrostruktury, które obejmowały: with drilling direction, i.e. the lower number the nearer the external part of shielding was located [/1- the furthest from the reactor core, /7- close as possible to the reactor].

Obtained cores were verified with spectrometers in order to determine radiating isotopes and then was subjected to further analyses.

4. Experimental

Composition and properties of concrete in the reactor shield were unknown. Only general information from the reactor installation period was found out in the available materials. The physical and microstructural tests were performed:

- examination of compressive strength using cylindrical specimens drilled out of the shield,
- macroscopic analysis of concrete samples obtained from the boreholes,

- określenie wytrzymałości na ściskanie walców, uzyskanych z wykonanych odwiertów,
- analizę makroskopową betonu w próbkach uzyskanych z odwiertów,
- obserwacje mikroskopowe na cienkich szlifach w świetle przechodzącym oraz na wypolerowanych zgładach za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego,
- analizę składu chemicznego i fazowego betonu z odwiertów, za pomocą analizy termicznej, dyfraktometrii rentgenowskiej i rentgenowskiej spektroskopii fluorescencyjnej,
- określenie porowatości i przepuszczalności betonu na próbkach z odwiertów.

Badanie wytrzymałości na ściskanie przeprowadzono zgodnie z PN-EN 12504-1:2011 po uprzednim wyrównaniu powierzchni prostopadłych do kierunku działania siły specjalną zaprawą szybkowiążącą.

Analizę makroskopową wykonano na przekrojach podłużnych rdzeni pobranych z betonowej osłony. Z rdzeni wykonano także próbki do analizy mikroskopowej. Cienkie szlify wykonano zgodnie z metodą (8), a wypolerowane próbki do analizy za pomocą elektronowej mikroskopii skaningowej według (9), Preparaty do badań rentgenowskich oraz rentgenowskiej spektroskopii fluorescencyjnej przygotowano z odwiertów po badaniach gęstości pozornej próbek, wysuszonych w 105°C. Z próbek wysuszonych do stałej masy odseparowano ilościowo w pierwszej kolejności części metaliczne - żelazo, krusząc próbki w łamaczu szczękowym. Następnie z próbek wydzielono matrycę i kruszywo przez rozdrabnianie i separację na sicie 0,090 mm. Badania składu chemicznego matrycy cementowej wykonano metodą rentgenowskiej spektroskopii fluorescencyjnej, topionych próbek.

Określenie szybkości absorpcji wody w stwardniałym betonie przeprowadzono zgodnie z normą ASTM C1585. Na podstawie zmiany masy próbek w funkcji czasu, wywołanej zanurzeniem badanej powierzchni próbki w wodzie, wyznaczono współczynnik początkowej szybkości absorpcji S₁ oraz wtórnej szybkości absorpcji wody S_s. Badania przeprowadzono na dwóch próbkach o średnicy 83±2 mm i wysokości 50±2 mm. Próbki wybrane do badania podciągania kapilarnego wycięto z fragmentów odwiertu najbliżej powierzchni zewnętrznej osłony reaktora [próbki 1/1, 6/1 i 7/3] oraz z tego samego odwiertu w odległości około 1,0 m. od krawędzi zewnętrznej [1/5, 6/4, 7/6].

Oznaczenie porowatości dostępnej dla wody wykonano zgodnie z normą NF P18-459:2010. Próbki zostały nasycone próżniowo wodą, a następnie ważone w trzech stanach nasycenia wodą: całkowicie nasycone ważone wagą hydrostatyczną, całkowicie nasycone ważone wagą analityczną, oraz wysuszone do stałej masy w 105°C. Na podstawie różnic między pomiarami wyznaczono porowatość dostępną dla wody. Badanie przeprowadzono na dwóch próbkach o średnicy 83±2 mm i wysokości 50±2 mm po oznaczeniu szybkości absorpcji wody zgodnie z ASTM C1585.

- microscopic images of thin sections with transmitted light microscopy and the polished sections with SEM,
- analysis of the chemical and phase composition of concrete by thermal analysis, XRD and XRF,
- examination of porosity and permeability on concrete samples obtained from the shield.

The compressive strength test was carried out in accordance with PN-EN 12504-1: 2011 after dressing the surfaces perpendicular to the direction of load, by a special quick setting mortar.

The macroscopic analysis was carried out on longitudinal cross sections of cores taken from the concrete shield. Cores were also used for microscopic analysis. The thin sections were prepared according to the procedure (8), and polished sections for SEM analysis according to (9). The samples for the XRD, XRF and bulk density examinations were drilled out and dried at 105°C. For the XRD and XRF examinations the samples were crushed in the jaw crusher, the iron parts were quantitatively separated, and then the matrix was separated from the aggregate on a 0.090 mm sieve. Chemical composition of the cement matrix was analysed using the XRF method using melting system for samples preparation.

The determination of the water absorption rate in the hardened concrete was carried out in accordance with ASTM C1585. The adsorption S_i and the secondary adsorption S_s rate coefficients were determined based on the change in mass of samples in time, caused by immersion of the tested surface of the sample in water. For each concrete, two samples of 83 ± 2 mm diameter and 50 ± 2 mm depth were examined. Samples for the capillary suction measurement were cut out from the fragments of samples which were closest to the external surface of the reactor shield [samples designed as 1/1, 6/1 and 7/3] and from the same borehole, at a distance of about 1.0 m from the outer edge of shield [samples designed as 1/5, 6/4, 7/6].

The determination of porosity accessible for water was carried out in the accordance with NF P18-459: 2010. Samples were vacuumed, then saturated with water and weighed in three water saturation states: fully saturated - weighted with hydrostatic balance, fully saturated - weighted with analytical balance, and dried to constant mass at 105 °C. Based on the differences between the measurements, the porosity available for water was determined. The test was carried out on two samples of 83 ± 2 mm in diameters and 50 ± 2 mm in height, after the rate of water absorption measurement in accordance with ASTM C1585.

The distribution of capillary porosity in concrete was determined using a mercury porosimeter [MIP] PoreMaster 60 Quantachrome Instr. The examination was carried out on fragments of cement matrices selected from three borehole, in such away that they do not contain coarse grains of aggregate. The limitation of the sample size to \emptyset = 10 mm and h = 25 mm resulted from the dimensions of the measuring device chamber. Rozkład wielkości porowatości kapilarnej w betonach określono za pomocą porozymetru rtęciowego PoreMaster 60 Quantachrome Instr. Badanie przeprowadzono na fragmentach matryc cementowych wyselekcjonowanych z trzech odwiertów rdzeniowych, tak aby nie zawierały ziaren kruszywa grubego. Ograniczenie wielkości próbki do Ø=10 mm i h=25 mm wynikło z rozmiarów komory urządzenia pomiarowego.

5. Wyniki badania betonu

5.1. Właściwości mechaniczne betonu

W tablicy 1 przedstawiono wymiary próbek, ich gęstość oraz wytrzymałość na ściskanie. Próbki pobrane nad kanałem poziomym miały gęstość 2,4 g/cm3, natomiast poniżej tego kanału, gdzie w betonie stwierdzono więcej stalowych kęsów, gęstość betonu wynosiła średnio 3,1 g/cm3. Zawartość stali o różnym kształcie i wielkości nie wpłynęła w sposób znaczący na wytrzymałość na ściskanie badanych próbek betonu z odwiertów, nad i pod kanałem, wytrzymałość betonu wynosiła odpowiednio 30,6 MPa i 28,2 MPa. Należy zauważyć, że średnia wytrzymałość na ściskanie betonu odwierconego pod kanałem uzyskano zaledwie na dwóch przygotowanych odwiertach. Wynikało to ze słabej adhezji kęsów stalowych o znacznych rozmiarach do matrycy cementowej, powodujące zrywanie ciągłości odwiertu rdzeniowego podczas pobierania próbek z osłony. Z tego powodu zdołano przygotować jedynie dwa walce o wymiarach zbliżonych do odwiertów z nad kanału poziomego.

5.2. Analiza makroskopowa

Na podstawie analizy makroskopowej przeprowadzonej na przekrojach podłużnych rdzeni [rysunek 5] stwierdzono co następuje:

- kruszywo grube to ruda żelaza: goethyt łamany [limonit], o maksymalnej wymiarze ziaren do 29 mm;
- procentowa zawartość grubych ziaren wynosi od 25 do 35%; widać nadmiar zaprawy i drobnych ziaren w porównaniu do zwykłych betonów konstrukcyjnych, w których kruszywo grube wypełnia około 70% objętości;

5. Results

5.1. Mechanical properties of concrete

Table 1 shows the dimensions of the samples, their density and compressive strength. The density of concrete sampled over the horizontal duct, was 2.4 g/cm³, while below this duct, where much more steel billets were found in concrete, the average concrete density was 3.1 g/cm³. The presence of various shapes and sizes of steel billets in concrete did not significantly affect the compressive strength of the concrete samples from above and below the duct. The strength of concrete was 30.6 MPa and 28.2 MPa, respectively. It should be noted that the average compressive strength of concrete drilled under the duct was a result of examination of only two samples. This was due to the poor adhesion of large steel billets to the cement matrix, resulting in breaking of the concrete core during the sampling. For this reason, only two cylinders with similar dimensions to the samples drilled from the horizontal duct, were able to be prepared.

5.2. Macroscopic analysis

Based on a macroscopic analysis carried out on longitudinal cross--sections of cores [Fig. 5], it was found that:

- coarse aggregate is iron ore: crushed goethite [limonite], with max. grain size up to 29 mm;
- the percentage content of coarse grains is from 25 to 35%; there the excess of mortar and fine grains is visible, comparing to ordinary structural concretes, in which the coarse aggregate content is approx. 70% of the volume;
- aggregate grains are of irregular shapes [from oblong to spherical] and are unevenly distributed within the matrix;
- fine aggregate is composed of iron ore and quartz sand of grains 2 mm below;
- there are visible pieces of steel fillers of various shapes, with content of approx. 25%.

5.3. Microscopic analysis

Microscopic analysis performed on thin sections made of concrete samples from the EWA reactor was carried out using a polarizing

Tablica 1 / Table 1

GĘSTOŚĆ ORAZ WYTRZYMAŁOŚĆ NA ŚCISKANIE PRÓBEK WALCOWYCH

DENSITY AND COMPRESSIVE STRENGTH OF CYLINDRICAL SAMPLES.

Lp. No.	Nr próbki Sample No.	Średnica, Diameter, mm	Wysokość, Height, mm	Masa, Mass, g	Gęstość, Density, g/cm³	Gęstość średnia, Average density, g/cm ³	f _{c,} MPa	f _c średnia, average f _{c,} MPa
1	6/2	99	99	1852	2.43		27.6	30.6
2	6/4a	83	85	1108	2.41		29.4	
3	6/4b	83	84	1142	2.51	2.4	31.4	
4	6/4c	83	84	1124	2.47		32.7	
5	6/4d	83	87	1180	2.51		32.0	
6	7/5a	84	84	1380	2.97	2.1	29.2	20.2
7	7/5b	84	85	1504	3.19] <u>3.1</u>	27.3	20.2

(a)



(b)

Rys. 5. Przykład przekrojów rdzeni betonowych: [a] przy zewnętrznej powierzchni osłony betonowej, [b] około 120 cm od zewnętrznej powierzchni osłony betonowej; 1-kruszywo goethytowe, 2-stalowe kęski

Fig. 5. Examples of cross-section of concrete cores: [a] at the outer surface of the concrete shield, [b] approx. 120 cm from the outer surface of the concrete shield; 1-goethite aggregate, 2-steel nibs

- ziarna kruszywa mają nieregularne kształty [od podłużnego do kulistego] i są rozmieszczone nierównomiernie w matrycy;
- kruszywo drobne stanowi zarówno ruda żelaza jak i piasek kwarcowy do 2 mm;
- widać fragmenty wypełnienia stalowego o różnych kształtach, zawartość ~25%.

5.3. Analiza mikroskopowa

Analiza mikroskopowa na cienkich szlifach wykonanych z próbek betonu z obudowy reaktora EWA została przeprowadzona przy użyciu mikroskopu polaryzacyjnego Olympus BX 51. Dalszą analizę obrazu wykonano korzystając z oprogramowania analySIS AUTO (10).

Na rysunku 6 przedstawiono przykładowe obrazy analizowanej mikrostruktury betonów na cienkim szlifie w świetle przechodzącym. Niezależnie od umiejscowienia próbek w ścianie osłonowej reaktora, tj. bliżej lub dalej źródła promieniowania, widoczne były zarówno porowate strefy w matrycy jak i w kruszywie goethytowym, jak również przypadkowo złapane powietrze, prawdopodobnie w wyniku niedostatecznego zagęszczania [rysunek 4a]. Głównymi składnikami kruszyw grubych były fragmenty rudy żelaza microscope Olympus BX 51. A further image analysis was performed using the analySIS AUTO software (10).

Examples of images of analyzed concrete microstructures on thin sections in transmitted light are shown in Fig. 6. Regardless of the location of the samples in the reactor shield, closer or further to the radiation source, the porous zones in the matrix and in the goethite aggregate, and also accidentally trapped air, possibly due to insufficient compacting are visible in Fig. 4a. The main components of coarse aggregates were fragments of iron ores [goethite] and quartz sand of fraction of $0 \div 2 \text{ mm}$ [Fig. 4b]. In most of the coarse aggregate grains, are shown a numerous zones containing a significant amount of detrital quartz, as seen in Fig. 6b and 7b. Presence of numerous cement grain relics and the lack of mineral additives are found in the cement matrix.

SEM analysis was carried out using JEOL JSM-6380 LA SEM-EDX microscope. On the analyzed polished sections, coarse and fine aggregates containing goethite and fine aggregate containing

(a)





Rys. 6. Przykład obrazów analizowanych betonów na cienkim szlifie w świetle przechodzącym: a) UV, b) skrzyżowane polaryzatory z płytką gipsową; 1-kruszywo goethytowe

Fig. 6. Examples of images of analyzed concretes on thin sections in transmitted light: a) UV, b) crossed polarizers [XPL] with a gypsum plate; 1-goethite aggregate

(a)



(b)

Rys. 7. Obraz analizowanego betonu na cienkim szlifie w świetle przechodzącym (a) przy jednym polaryzatorze, (b) przy skrzyżowanych polaryzatorach z płytką gipsową: widoczne jest kwarc w większych ziarnach goethytu

Fig. 7. Images of analyzed concretes on thin sections in transmitted light: [a] parallel polarizers, [b] crossed polarizers with a gypsum plate; quartz are visible in larger grains of goethite quartz sand were identified. In the majority, grains of quartz sand contained pure quartz, but also grains of feldspar could be found [Fig. 8]. The vast majority of goethite aggregate grains were not homogenous because they contained quartz crystals.

Cracks and porous zones inside large [> 4 mm] goethite grains are visible, Fig. 9. Fig. 10 shows a porous contact zone of goethite aggregate-cement matrix. Cracks in the outer part of the sand grains are also noticeable. The intensity of the characteristic iron spectrum decreases with the distance from the goethite grains.

SEM analysis confirmed observations carried out with a polarizing microscope on thin sections. In both cases, the goethite aggregate grains were not homogeneous and contained crystals of detrital quartz. Cracks were present in the matrix and fine aggregate, sporadically in coarse goethite grains, in the form of whole grains cracks or on the edges. However, it cannot be determined whether they were the result of increased temperature, radiation, or formed as a result of cores drilling.

5.4. Analysis of the composition of concrete shield

All tested concrete samples taken from the reactor shield EWA from NCBJ, contained the same type of compounds, Table 2. Chemical composition of cement matrix [separated fraction below 0.090 mm] for all concrete tested were similar. Fe₂O₃ content in the samples was about 30% and it is mainly related to the silty fraction of the iron-bearing material – goethite. Goethite content should be estimated at around 30%. It results from the Fe₂O₃ content in cement matrix [about 4%] and α -FeOOH [goethite] content in heavy aggregate. Increased content of P₂O₅ in matrix [about 1%] is due to the presence of this component in goethite, which quantity can be up to 3%. Low alkalis content in the matrix may indicate the use of low Na₂O_{eg} cement in the concrete mix.

Tablica 2 / Table 2

SKŁAD CHEMICZNY MATRYCY Z PRÓBEK BETONÓW, METODA XRF, % MASY

CHEMICAL COMPOSITION OF ANALYSED CONCRETE, XRF METHOD, % BY MASS

	Rdzeń 1	/ Core 1	Rdzeń 6	/ Core 6	Rdzeń 7 / Core 7		
Składnik Component	Najdalej od r eaktora Farthest from the reactor	Najbliżej reaktora Closest to the reactor	Najdalej od reaktora Farthest from the reactor	Najbliżej reaktora Closest to the reactor	Najdalej od reaktora Farthest from the reactor	Najbliżej reaktora Closest to the reactor	
LOI	13.22	12.18	11.72	12.83	12.01	12.02	
SiO ₂	35.92	36.78	36.76	36.21	35.54	35.33	
Al ₂ O ₃	3.69	3.50	3.61	3.59	3.54	3.49	
Fe ₂ O ₃	28.73	31.77	32.99	29.16	32.68	33.57	
CaO	15.68	13.07	12.12	15.45	13.47	12.79	
MgO	0.43	0.38	0.41	0.47	0.38	0.37	
SO3	0.51	0.41	0.38	0.50	0.40	0.40	
K ₂ O	0.40	0.35	0.40	0.34	0.36	0.37	
Na ₂ O	0.10	0.09	0.10	0.10	0.09	0.09	
P ₂ O ₅	0.92	1.04	1.09	0.94	1.09	1.12	



Rys. 8. Obraz pod elektronowym mikroskopem skaningowym i mikroanalizy rentgenowskie badanego betonu; widoczne jaśniejsze ziarna goethytu oraz ciemniejsze ziarna piasku

Fig. 8. SEM image with EDS analysis of concrete; visible lighter grains of goethite and darker grains of sand

(goethytu) oraz piasek kwarcowy o frakcji 0÷2 mm [rysunek 4b]. W większości ziaren kruszywa grubego widoczne są liczne strefy zawierające znaczną ilość kwarcu detrytycznego [rysunek 6b]. W matrycy cementowej stwierdzono obecność nielicznych reliktów ziarn cementu, natomiast nie znaleziono dodatków mineralnych.

Do obserwacji pod elektronowym mikroskopem skaningowym stosowano mikroskop JEOL JSM-6380 LA SEM-EDX. Na analizowanych zgładach widoczne jest kruszywo grube i drobne zawierające goethyt oraz kruszywo drobne - piasek kwarcowy. Ziarna piasku w większości zawierały kwarc, jednak można było też zauważyć ziarna skaleni [rysunek 8]. Zdecydowana większość ziaren kruszywa goethytowego nie była jednorodna ponieważ zawierała A qualitative analysis of the phase composition of matrix and aggregate samples from concrete was carried out by X-ray diffraction method and thermal differential analysis [DTA/TG]. Fig. 11 shows a typical XRD patterns characterizing the cement matrix. Quartz and goethite are the components of tested sample of concrete. They originate from the fine fraction of the aggregate. The characteristic peaks for orthoclase are the proof that quartz sand containing feldspar was used. Another hydration product – portlandite – was also found. In all concrete samples, the major component is goethite. It's quantity fluctuates within large limits. which can be estimated on the basis of Fe₂O₃ content from 47% to 58%, which is equivalent to goethite content in aggregate equal to 53% - 66%, to 60% -72%, which is equivalent to goethite content equal to 68% - 82%.

Tablica 3 / Table 3

ZAWARTOŚĆ WODY ZWIĄZANEJ W BETONIE, % MASY

BOUND WATER CONTENT IN CONCRETE, % BY MASS

	Rdzeń 1/Core 1		Rdzeń 6/Core 6		Rdzeń 7/Core 7	
	Najdalej od	Najbliżej	Najdalej od	Najdalej od	Najbliżej	Najdalej od
Właściwość/Property	reaktora	reaktora	reaktora	reaktora	reaktora	reaktora
	Farthest from	Closest to	Farthest from	Farthest from	Closest to	Farthest from
	the reactor	the reactor	the reactor	the reactor	the reactor	the reactor
Zawartość wody związanej w betonie Bound water content in concrete	6.6	7.6	7.6	5.9	7.0	6.8
Zawartość wody związanej w betonie bez frakcji kruszywa metalicznego żelaza Bound water content in concrete without the metallic iron aggregate fraction	10.2	9.6	9.7	6.2	10.4	10.3

także kwarc. Widoczne były spękania i porowate strefy wewnątrz dużych [> 4 mm] ziarn goethytu [rysunek 9]. Na rysunku 10 widoczna jest porowata strefa kontaktowa kruszywo goethytowe-matryca cementowa. Dodatkowo zauważalne są spękania występujące w zewnętrznej części ziaren piasku. Intensywność charakterystycznego widma w przypadku żelaza zmniejsza się wraz ze wzrostem odległości od ziarna goethytu.

Mikroanalizy rentgenowskie potwierdziły obserwacje przeprowadzone za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego na cienkich szlifach, że ziarna kruszywa goethytowego nie były jednorodne i zawierały inkluzje kryształów kwarcu detrytycznego. Zauważono spękania, występujące w matrycy i kruszywie drobnym oraz sporadycznie w grubych ziarnach goethytu, w postaci spękań całych ziaren lub na obrzeżach, jednak nie można określić czy były one



Rys. 9. Obraz pod elektronowym mikroskopem skaningowym badanego betonu; 1 - ziarna piasku kwarcowego, 2 - ziarna goethytu z inkluzjami kwarcu

Fig. 9. SEM image of analyzed concrete; 1 - quartz sand grains, 2 - goethite grains with quartz inclusions





Rys. 10. Obraz pod elektronowym mikroskopem skaningowym z mikroanalizą rentgenowską badanego betonu; widoczne jaśniejsze ziarna goethytu (1) oraz ciemniejsze ziarna piasku; mikroanalizy: 1 - goethyt, 2 - faza C-S-H z jonami żelaza, 3 - faza C-S-H

Fig. 10. SEM image with EDS analysis of concrete; lighter goethite grains (1) and darker grains of sand ; 1 - goethite, 2 - C-S-H phase with Fe ions, 3 - C-S-H phase

Second major ingredient of aggregates is quartz, introduced as a component of goethite rock and sand.

The content of chemically bound water was determined from the results of thermogravimetric measurements. The total mass loss in the temperature range 20÷600°C. is related to the decomposition of cement hydration products and goethite. The content of chemically bound water in tested samples of concrete ranged from 5.9 to 7.6% [Table 3].

5.5. Physical properties

5.5.1. Water absorption rate measurements

Initial water absorption rate only of investigated concrete was calculated using data on the rate of water sorption. Rate of water sorption was so high, that all samples were fully saturated with water after 1 to 7 days of experiment. After samples were saturated with water there was no further samples mass gain, due to absorption, what made determination of secondary sorptivity impossible. In all investigated concrete samples series [1, 6 and 7], material from the outer part of the shield had 36% - 82 % greater initial sorption rate, comparing to samples which were taken from the shield approximately one meter below. This may be due to the fact, that from the point of view of permeability, external factors. connected mainly with environmental issues, like temperature changes, rather that action of ionizing radiation originating from nuclear reactor. Values of initial absorption rate significantly exceeded 50.10-4 mm/s^{1/2}, which value is considered as a limit value for concrete of acceptable resistant towards capillary action [Fig. 12]. Rate of water absorption is approximately higher by an order of magnitude than it is for concrete used for biological shield conwynikiem działania podwyższonej temperatury, promieniowania czy powstały w wyniku wiercenia rdzeni.

5.4. Analiza składu betonu osłonowego

Wszystkie badane próbki betonów pobrane z obudowy reaktora EWA z NCBJ, zawierały ten sam rodzaj składników [tablica 2]. Skład chemiczny matrycy [odseparowanej frakcji mniejszej od 0,090 mm], wszystkich badanych betonów był zbliżony. Zawartość Fe₂O₃ w próbkach wynosiła około 30% i związana jest głównie z pylastą frakcją surowca żelazonośnego - goethytu. Z bilansu Fe₂O₃ z cementu [około 4%] i goethytu α -FeOOH wprowadzanym jako składnik kruszywa ciężkiego, zawartość goethytu można szacować na około 30%. Zwiększona zawartość P₂O₅ w matrycy wynosząca około 1% wynika z obecności tego tlenku w goethycie, którego ilość może wynosić nawet do 3%. Zwraca uwagę mała zawartość sodu i potasu w matrycy, co może wskazywać na zastosowanie do mieszanki betonowej cementu o niskiej zawartości Na₂O_{e0}.

Przeprowadzono jakościową analizę składu fazowego próbek matrycy i kruszywa z betonów metodą dyfraktometrii rentgenowskiej i analizy termicznej. Na rysunku 11 przedstawiono typowy dyfraktogram charakteryzujący matrycę cementową. Składnikami badanej próbki betonu są kwarc i goethyt, pochodzące z frakcji drobnej kruszywa. Refleksy charakterystyczne dla ortoklazu pozwalają stwierdzić, że zastosowano piasek kwarcowy zawierający skalenie. Zidentyfikowano również linie produktów hydratacji - portlandyt. We wszystkich badanych próbkach betonu podstawowym składnikiem jest goethyt, którego zawartość waha się w dużych granicach, co można szacować na podstawie Fe_2O_3 , od 47-58% co odpowiada zawartości 53-66% goethytu w kruszywie do 60-72%, co odpowiada zawartości 68- 82%. Drugim podstawowym składnikiem kruszywa jest kwarc, wprowadzany jako składnik skały goethytowej oraz piasku.

Wyniki otrzymane za pomocą termograwimetrii pozwoliły określić zawartość wody chemicznie związanej na podstawie całkowitego ubytku masy w zakresie temperatur 20÷600°C, związanego z rozkładem produktów uwodnienia cementu oraz z rozkładem goethytu. Zawartość wody chemicznie związanej w badanych próbkach betonu wynosiła od 5,9 do 7,6% [tablica 3].

5.5. Właściwości fizyczne

5.5.1. Badanie szybkości absorpcji wody

Na podstawie badania szybkości absorpcji wody wyznaczono jedynie początkową szybkość absorpcji, która była tak znaczna, że wszystkie próbki nasyciły się całkowicie wodą między 1 a 7 dniem badania. Po nasyceniu nie występowało dalsze zwiększanie masy próbki w wyniku absorpcji wody, co uniemożliwiło wyznaczenie wtórnej szybkości absorpcji wody. We wszystkich badanych seriach betonu [1, 6 i 7], próbki z zewnętrznej części osłony charakteryzowały się większą struction, incorporating special aggregates, like magnetite, barite and serpentinite described in (11). It may indicate progressing deterioration of cement paste matrix due to exploitation, either it is due to the fact, that the strength class of concrete used for EWA nuclear reactor construction was much lower, than concrete investigated in (11).

5.5.2. Open porosity

Measurements of porosity accessible for water allowed to estimate the content of continuous voids in concrete, which may be filled with physical water. For investigated samples, porosity accessible for water was much greater than 16%, the value considered as a limit for concrete of moderate durability (12). Open porosity within the range 24.5% to 30.7% allows to classify investigated material as concrete of very poor durability in the moist environment. Variations of porosity between investigated samples indicate similar microstructure of concrete within the shield, independently of the depth or the sampling point.

5.5.3. Capillary porosity

Total capillary porosity of investigated samples measured with mercury intrusion porosimetry was within the range from 0.068 cm³/g to 0.108 cm³/g [Fig. 14]. The fraction of pores smaller than 0.5 µm is similar for all samples, except sample 6/4. Significant differences were noted for pores of diameter within the range 0.5 mm – 10 µm, which are much larger than pores dominating in concrete incorporating special aggregates (11). Concrete sampled from the outer part of the shield is more porous than the concrete from the bottom part of the shield sampled close to the surface. Significant differences between particular samples indicates high inhomogeneity of concrete.

6. Summary

According to contemporary standards, concrete used for EWA nuclear reactor shield construction was of poor quality. It was found that the investigated concrete has the following properties:

- strength is in the range 28 – 31 MPa,



Rys. 11. Przykładowy dyfraktogram matrycy z próbki betonu pobranego z obudowy reaktora Fig. 11. Example of XRD pattern of concrete samples taken from the reactor shield

o 36% do 82% początkową szybkością absorpcji od próbek znajdujących się około 1 metr głębiej w osłonie betonowej. Może to świadczyć o większym wpływie na przepuszczalność czynników zewnętrznych, związanych ze zmianami warunków pracy reaktora, na przykład zmian temperatury, niż wpływ oddziaływania promieniowania pochodzącego z reaktora. Uzyskane wyniki początkowej szybkości absorpcji znacząco przekraczają wartość 50·10⁻⁴ m/s^{1/2}, uznawaną za wartość graniczną dla betonu o dopuszczalnej trwałości w wyniku podciągania kapilarnego [rysunek 12]. W porównaniu do betonów osłonowych projektowanych na ściany osłony biologicznej, z kruszywami specjalnymi magnetytowym, barytowym i serpentynitowym przedstawionymi w (11), szybkość absorpcji wody jest większa o około rząd wielkości. Świadczyć to może o postępującej degradacji wewnątrz matrycy cementowej w wyniki eksploatacji, bądź jest to wynikiem znacznie niższej klasy betonu użytego do wykonania osłony reaktora EWA niż betonu wykonanego w badaniach (11).



Rys. 12. Początkowa szybkość absorpcji wody w próbkach odwierconych z betonu osłony

reaktora EWA

Fig. 12. The starting absorption water rate of the specimens drilled out from the concrete shield of EWA reactor

5.5.2. Porowatość otwarta

Pomiary porowatości dostępnej dla wody pozwoliły na ocenę zawartości połączonych pustek w betonie, które mogą zostać wypełnione wodą fizyczną. Badane próbki betonu wykazały znaczący udział porowatości dostępnej dla wody (rys. 13); znacznie przewyższający 16%, uznawany za graniczną wartość w przypadku betonu średniej trwałości (12). Porowatość otwarta wynosząca od 24,5% do 30,7% klasyfikuje badane próbki jako beton o bardzo małej trwałości w środowisku o stałej obecności wilgoci i cieczy. Różnice porowatości otwartej między badanymi próbkami świadczą o zbliżonej mikrostrukturze betonu w całej objętości ściany osłonowej, niezależnie od głębokości w osłonie czy miejsca pobrania.

- density varies within the range 2440 3200 kg/m³
- open porosity is high, exceeding 25%,
- the content of pores below 1 µm is high, as determined by mercury intrusion porosimetry,
- the rate of water absorption is high. exceeding rate of absorption typical of good quality concrete by an order of magnitude, without internal carbonation.

Neat ordinary Portland cement was used as a binder. Alkali content of cement was below 0.5% Na_2O_{eq} . Main aggregate component was goethite. It was present in powder [grain size smaller than 0.090 mm], fine and coarse fractions. Quartz sand was used as fine aggregate. Microscopic analysis did not revealed significant changes in microstructure depending on the location of the sample within the shield. Porous zones in matrix as well as entrapped air

5.5.3. Porowatość kapilarna

Całkowita objętość porów kapilarnych mierzona metodą porozymetrii rtęciowej, wynosiła w betonie osłonowym reaktora od 0,063 cm3/g do 0,108 cm3/g [rys. 14]. Udział porów o średnicach mniejszych od 0,5 µm jest zbliżony we wszystkich badanych próbkach betonu, wyjątek stanowi próbka 6/4. Natomiast znaczne różnice między badanymi próbkami betonu wynikają z obecności porów kapilarnych o średnicach 0,5-10 µm, które są znacznie większe niż dominujące pory w projektowanych betonach z kruszywem specjalnym (11). Większy udział tych porów jest



Rys. 13. Porowatość dostępna dla wody w betonie osłonowym reaktora EWA

Fig. 13. Porosity accessible for water in concrete from EWA nuclear reactor shield

widoczny w betonie z zewnętrznych fragmentów odwiertów rdzeniowych niż w próbkach pobranych z głębokości przy powierzchni zewnętrznej. Znaczne różnice między badanymi próbkami betonu świadczą o dużej niejednorodności betonu.

6. Podsumowanie

Według obecnych standardów obudowę reaktora EWA wykonano z betonu niskiej jakości, o wytrzymałości na ściskanie 28-31 MPa, przy czym stwierdzono:

- znacznie zróżnicowaną gęstość od 2440 do 3200 kg/m³,
- dużą porowatość otwartą >25% ,
- dużą zawartość porów mniejszych od 1 mikrometra, określoną metodą porozymetrii rtęciowej,
- dużą szybkość absorpcji wody, przewyższającą o rząd wielkości betony dobrej jakości, przy braku karbonatyzacji wewnętrznej.

Jako spoiwo stosowano cement portlandzki bez dodatków mineralnych o zawartości sodu i potasu Na₂O_{eq}, mniejszej od 0,5%. Głównym składnikiem kruszywa w betonie był goethyt, występujący w postaci frakcji pylastej [< 0,090 mm], piaskowej i jednej z frakcji kruszywa grubego. Drobną frakcję stanowił także piasek kwarcowy. Analiza mikroskopowa nie wykazała zmian w mikrostrukturze betonu w zależności od jego umiejscowienia w ścianie osłonowej reaktora. Zauważalne były porowate strefy w matrycy i w kruszywie goethytowym, jak również przypadkowo złapane powietrze. Głównymi składnikami kruszyw grubych były kawałki złożone z rud żelaza [goethytu] oraz stalowe kęsy. Kruszywo goethytowe nie było jednorodne, widoczne były liczne strefy zawierające kwarc detrytyczny. W matrycy cementowej stwierdzono obecność nielicznych reliktów ziaren cementu.

Brakuje informacji o metodach projektowania obudowy reaktora EWA, choć można przypuszczać, że korzystano z jednego z pierwszych podręczników, np.(13).

Mimo zauważonych spękań ziaren kruszywa, wyniki badania nie pozwalają na stwierdzenie wpływu napromienienia w badanej warstwie obudowy reaktora. Skutki napromienienia spodziewane w betonach obudowy reaktorów i opisywane już w 1967 r. (14) można byłoby stwierdzić w przypadku reaktora EWA jedynie mając dokładne dane początkowe. Analizując to zagadnienie trzeba uwzględnić okoliczność, że wysoka temperatura spowodowana napromienieniem i wywołująca ewentualne uszkodzenia betonu



Rys. 14. Rozkład zawartości porów odwiertów betonu z osłony reaktora EWA oraz betonu projektowanego do osłony radiacyjnej, w którym zastosowano kruszywo złożone z amfibolitu, magnetytu i barytu (11)

Fig. 14. Pore size distribution of concrete samples from EWA nuclear reactor shield and concrete designed for radiation shields. incorporating amphibolite, magnetite and barite as special aggregates (11)

were visible. Coarse aggregates were composed mainly of goethite and steel billets. Goethite aggregates were not homogenous, they contained numerous inclusions of detrital quartz. Small amount of unreacted cement grain residues was found within the matrix.

There is a lack of data on methods used for EWA nuclear reactor design. One can suspect, that one of the early handbooks was used, eg. (13).

Despite observed aggregate cracking, obtained results do not allow to determine the influence of radiation on concrete in investigated part of reactor shield. Effects of radiation on concrete in reactor shields, reported in literature as early as in 1967 (14) cannot be precisely determined in the case of EWA reactor due to lack of basic data on the initial properties of concrete. It is worth to mention, when analysing of radiation influence on EWA reactor shield concrete, that elevated temperature due to radiation and thus susceptible to cause some damage to concrete, although high, are still much lower than the temperature resulting in large thermal stresses and changes in microstructure (15).

Acknowledgment

The paper was prepared on the basis of results in the frame of the Project "Durability and effectiveness of concrete shielding against the ionization radiation in the construction of nuclear power plant", PBSIIA2/15/2014.

The specimens sampling and preliminary tests were conducted by the Hydrobudowa-1 Concrete – Laboratory Spółka z o.o., Chlubna street 7, 03-054 Warsaw.

jest znacznie niższa od temperatury, która mogłaby wywołać wysokie naprężenia termiczne i zmiany mikrostruktury betonu (15).

Podziękowania

Artykuł został przygotowany na podstawie badań zrealizowanych w ramach Projektu "Trwałość i skuteczność betonowych osłon przed promieniowaniem jonizującym w obiektach energetyki jądrowej", PBSII/A2/15/2014.

Dla Hydrobudowa-1 Betoniarnia-Laboratorium Spółka z o.o., ul. Chlubna 7, 03-054 Warszawa za pobór próbek i wstępne badania.

Literatura / References

1. M. A. Glinicki, Długotrwała funkcjonalność betonu w konstrukcjach osłonowych elektrowni jądrowych, Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN, str. 64, Warszawa 2015.

2. Z. Ablewicz, B. Jóźwik, Betonowe osłony biologiczne badawczych urządzeń jądrowych, Komunikat, XIV Konferencja Naukowa KILiW PAN oraz KN PZITB, 18-27 września 1968.

3. K. F. Kaplan, Concrete radiation shielding. Longman Scientific&Technical, p. 457, 1989.

4. Bezpieczeństwo jądrowe i ochrona radiologiczna, Biuletyn Informacyjny Państwowej Agencji Atomistyki, Nr 1–2, Vol . 30, Warszawa 1997.

5. K. Tymińska, j. Ośko, a. Niepokólczycka-Fenik, Modelowanie reaktora EWA i szacunkowe określenie strumieni w czasie 30 lat eksploatacji. Opracowanie wewnętrzne niepublikowane, Projekt "Atomshield", 2015.

6. Z. Celiński, 20 lat pracy reaktora badawczego EWA, Opracowanie wewnętrzne niepublikowane, O-175/NB-1/78, 1978.

7. T. Wójcik, Jak kupowano reaktor w Świerku? Postępy Techniki Jądrowej, **54**, 1, (2011).

8. D. Jóźwiak-Niedźwiedzka, K. Gibas, M. A. Glinicki, Petrographic identification of reactive minerals in domestic aggregates and their classification according to RILEM and ASTM recommendations. Roads and Bridges -Drogi i Mosty, **16**, 223-239 (2017).

9. D. Jóźwiak-Niedźwiedzka, M. Dąbrowski, K. Gibas, A. Antolik, M. A. Glinicki, Alkali-silica reaction and microstructure of concrete subjected to combined chemical and physical exposure conditions, MATEC Web of Conferences, MATBUD 2018 - 8th Scientific-Technical Conference on Material Problems in Civil Engineering, Cracow, Poland, June 25 - 27, 2018.

D. Jóźwiak-Niedźwiedzka, K. Gibas, A. M. Brandt, M. A. Glinicki, M. Dąbrowski, P. Denis, Mineral composition of heavy aggregates for nuclear shielding concrete in relation to alkali-silica reaction. Procedia Engineering, **108**, 162-169 (2015).

11. M. Dąbrowski, K. Gibas, A. M. Brandt, M. A. Glinicki, Wpływ kruszyw specjalnych na porowatość i przepuszczalność betonów osłonowych, Journal of civil Engineering, Environment and Architecture, **33**, 63, p. 97 (2016).

12. V. Baroghel-Bouny, Durability indicators: relevant tools for performancebased evaluation and multi-level prediction of RC Durability, RILEM Workshop on Performance Based Evaluation and Indicators for concrete Durability, p. 3, Madryt 2006.

13. T. Rockwell, III ed. :Reactor shielding design manual. NRB, Div. of Reactor Development, US, Atomic Energy Comm., 1956.

V. B. Dubrovskii, Sh. Sh. Ibragimov, M. Ya. Kulakovskii, A. Ya. Ladygin,
B. K. Pergamenshchik, Radiation damage in ordinary concrete. Transl.
Atomnaya Energiya, 4, 310-316 (1967).

15. R. G. Jaeger, (ed): Engineering compendium on radiation shielding, vol. II, p. 457 1989.