

Kompozyt cementowy nowej generacji oraz sposób jego wytwarzania

Przedmiotem wynalazku jest kompozyt cementowy nowej generacji oraz sposób jego wytwarzania, mający zastosowanie na etapie budowy elektrowni jądrowych, do zestawienia wysokoaktywnych odpadów z energetyki jądrowej, przy budowie składowisk odpadów promieniotwórczych.

Przemysł budowlany wymusza kontynuację badań nad udoskonaleniem stosowanych już technologii, jak i opracowywaniem nowych. Dobór materiału na podstawie wiedzy o ich właściwościach zawsze zaczyna się od ustalenia warunków eksploatacji obiektu budowlanego oraz określenia wymagań jakościowych materiału. Kolejnym krokiem jest wybranie materiału, który jest nośnikiem odpowiednich właściwości lub jeśli nie ma takiego materiału dla specjalnych zastosowań, zaprojektowanie i wykonanie partii laboratoryjnej, sprawdzenie jego właściwości i wreszcie opracowanie technologii otrzymywania na skalę przemysłową oraz wdrożenie.

Kształtowanie pożądanych właściwości kompozytów cementowych takich jak np. wysoka wytrzymałość mechaniczna, wodoodporność i mrozoodporność, niska odkształcalność, stabilność temperaturowa, podwyższona odporność na różnego rodzaju oddziaływania destrukcyjne (np. chemiczne, temperaturowe lub wysokoenergetyczne promieniowanie) jest możliwe nie tylko przy zastosowaniu odpowiednich składników i procesów technologicznych, ale także przy zastosowaniu nanotechnologii. W przypadku materiałów otrzymywanych na bazie spoiw cementowych ma to miejsce na razie w bardzo ograniczonym zakresie. Wiadomo, że oddziaływania w mikro i nanoskali w istotny sposób wpływają na końcowe właściwości betonu poprzez kształtowanie mikrostruktur. Nanotechnologia pozwala na otrzymanie nowych struktur, a przez to na wytworzenie materiałów cementowych dedykowanych dla konkretnych zastosowań co zostało omówione A. Nazari, S. Riahi, S. Riahi, S.F. Shamekhi, A. Khademno, *Journal of American Science*, 2010, nr 6, 98.

Znane jest działanie nanokrzemionki prowadzące do powstania zwartych mikrostruktur materiałów cementowych o lepszych właściwościach mechanicznych i większej trwałości co poruszył L. Senff, D. Hotza, W.L. Repette, V.M. Ferreira, J.A. Labrincha, *Constr. Build. Mater.*, 2010, nr 24, 1432 lub nanowłókien stosowanych jako mikrobrojenie co zwiększa z kolei odporność matrycy cementowej na powstawanie i rozwój spękań, problem został przedstawiony przez A. Keyvani, *Int. J. Nanoscience. Nanotechnol.*, 2007, 3, nr 1, 3 oraz K. Sobolev, M. Ferrada-Gutiérrez, *Am. Ceram. Society Bull.*, 2005, nr 11, 16.

Dotychczas, w celu uzyskania pożądanych cech, w produkcji materiałów wytwarzanych na bazie cementów na masową skalę stosuje się m. innymi dodatki mineralne. Najczęściej stosowane są popioły lotne, żużle wielkopiecowe, pyły krzemionkowe i dodatki uzyskiwane z różnych mineralnych odpadów przemysłowych. Są one dodawane w ilości od kilku do

kilkudziesięciu procent masy cementu, zależnie od ich aktywności. Niezależnie od ich aktywności chemicznej modyfikują one fizyczne i mechaniczne właściwości zaczynów, zapraw i betonów. W większości zastosowań bierze się pod uwagę możliwość uzyskania jednego z następujących efektów: poprawienie urabialności, zmniejszenie ciepła hydratacji, osiągnięcie wymaganego poziomu wytrzymałości i zwiększenie trwałości co zostało omówione m.in. L. Senff, D. Hotza, W.L. Repette, V.M. Ferreira, J.A. Labrincha, *Constr. Build. Mater.*, 2010, nr 24, 1432, 5. H. F. W. Taylor, *Cement Chemistry*, Thomas Telford, 1997, A. Łowinska-Kluge, *Żużel pomiedziowy jako składnik kompozytów cementowych o zwiększonej trwałości.*, *Rozprawy Politechniki Poznańskiej*, nr 419, 2008, S. Antiohos, S. Tsimas, *Cement Concrete Composites*, 2005, 27, nr 2, 171, R. I. Malek, Z. H. Khalil, S. S. Imbaby, D. M. Roy, *Cement and Concrete Rese.*, 2005, 35, nr 6, 1152, C. Y. Lee, H. K. Lee, K. M. Lee, *Cement and Concrete Rese.*, 2003, 33, nr 3, 425, V. S. Ramachandran, R. M. Paroli, J. J. Beaudoin, A. H. Delgado, *Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials*, William Andrew Inc., 2002, 293, V. Lilkov, E. Dimitrova, O. E. Petrov, *Cement and Concrete Rese.*, 1997, 27, nr 4, 577.

Natomiast problem dodatków aktywnie wydatnie zwiększające udziały fazy żelowej C-S-H w zaczynie cementowym zostały omówione w H. F. W. Taylor, *Cement Chemistry*, Thomas Telford, 1997.

Tradycyjne aktywne dodatki (popiół lotny, żużel wielkopieczowy) i nowe (pył krzemionkowy, metakaolin) zbudowane są z tych samych tlenków co klinkier cementowy. Zasadnicza różnica między składem chemicznym dodatków i cementu portlandzkiego CEM I wynika ze względnych proporcji tlenków, które w wyniku reakcji tworzą fazę CSH stanowiącą główną składową wytrzymałości spoiwa. Tlenki CaO, SiO₂, Al₂O₃, i F₂O₃ w cemencie wchodzi w skład związków C₃S, C₂S, C₃A i C₄AF, które występują w fazach krystalicznych klinkieru. W dodatkach tylko tlenki wchodzące w skład fazy szklistej mogą reagować z wodorotlenkiem wapnia, tworząc fazy CSH. Formy krystaliczne, w temperaturze pokojowej, nie biorą udziału w aktywności pucolanowej – problem ten został uwidoczniiony w A. Łowinska-Kluge, *Żużel pomiedziowy jako składnik kompozytów cementowych o zwiększonej trwałości.*, *Rozprawy Politechniki Poznańskiej*, nr 419, 2008, R. I. Malek, Z. H. Khalil, S. S. Imbaby, D. M. Roy, *Cement and Concrete Rese.*, 2005, 35, nr 6, 1152, V. Lilkov, E. Dimitrova, O. E. Petrov, *Cement and Concrete Rese.*, 1997, 27, nr 4, 577.

Jednym z najczęściej stosowanych dodatków w produkcji materiałów cementowych jest popiół lotny. Od wielu lat prowadzone są badania nad poprawianiem skuteczności działania tego dodatku. Z przeprowadzonych dotychczas badań wynika, że m.in. większa miąższość popiołu lotnego wpływa pozytywnie na niektóre cechy modyfikowanych kompozytów cementowych. Popioły lotne o większym rozdrobnieniu uzyskiwane są poprzez zastosowanie odpowiednich procesów odsiewania i przesiewania – zagadnienie to mówili: Ch. Maibaum, R. Hüttl, *Beton* 2004, 54, nr 3, 132 i D. Brandenburger, R. Hüttl, *Beton* 2006, nr 5, 198.

Stwierdzono, że ich użycie do modyfikacji kompozytów cementowych powoduje wzrost wytrzymałości na ściskanie nawet o ok. 15 % (po 90 dniach twardnienia). W tych drobnych popiołach występują głównie ziarna sferyczne, w przeciwieństwie do normalnego popiołu lotnego, w którym obok ziaren sferycznych występują także ziarna nieregularne. Ponadto wykazują one zwiększoną zawartość reaktywnego SiO₂ co zostało uwidoczniione w Ch. Maibaum, R. Hüttl, *Beton* 2004, 54, nr 3, 132, D. Brandenburger, R. Hüttl, *Beton* 2006, nr 5, 198.

Celem wynalazku jest kompozyt cementowy nowej generacji oraz sposób jego wytwarzania. Kompozyt taki uzyskuje zwiększoną odporność na różne oddziaływania destrukcyjne (agresywne oddziaływanie środowisk chemicznych czy wysokoenergetyczne promieniowanie) przy zachowaniu, w zasadzie niezmiennych na niekorzyść, dotychczasowych cech.

Istotą wynalazku jest kompozyt cementowy nowej generacji, składający się z cementu, wody, kruszywa o różnej granulacji /lub bez kruszywa i dodatku uzyskanego poprzez obróbkę trybochemiczną popiołu lotnego, o średnim rozmiarze ziaren $D_{50} \leq 2,5 \mu\text{m}$; w proporcjach 1: 0,3-0,5m.c.: 3: 0,25-0,6m.c.

Sposób wytwarzania kompozytu nowej generacji, polega na tym, że do stałej masy cementu, zamiast 0,25-0,6 masy cementu dodaje się taką samą ilość dodatku uzyskanego poprzez obróbkę trybochemiczną popiołu lotnego, o średnim rozmiarze ziaren $D_{50} \leq 2,5 \mu\text{m}$, oraz wodę i/lub nie kruszywo o różnej granulacji.

Korzystnym jest, gdy oprócz stałej ilości cementu dodaje się 0,25-0,6 m.c. dodatku uzyskanego poprzez obróbkę trybochemiczną popiołu lotnego, o średnim rozmiarze ziaren $D_{50} \leq 2,5 \mu\text{m}$.

Dzięki zastosowaniu rozwiązania według wynalazku uzyskano następujące efekty techniczno-użytkowe: możliwość zastosowania kompozytu na etapie budowy elektrowni jądrowych, do zastalania wysokoaktywnych odpadów z energetyki jądrowej, przy budowie składowisk odpadów promieniotwórczych.

Dodatek popiołu lotnego uzyskany na drodze specjalnej obróbki trybochemicznej (o średnim rozmiarze ziaren $D_{50} \leq 2,5 \mu\text{m}$) wytworzono z dotychczas stosowanych popiołów lotnych na skalę przemysłową - tj. na urządzeniach gwarantujących uzyskanie dużych, przemysłowych ilości takiego dodatku. Poniżej przedstawiono wyniki dla dodatku uzyskanego z popiołu lotnego „Karolin”.

Wynalazek w przykładowym wykonaniu został uwidoczniiony w tabelach, na wykresach i na zdjęciach i tak: tabela 1 przedstawia skład chemiczny i wybrane właściwości próbek popiołu lotnego, tabela 2 przedstawia skład granulometryczny popiołu lotnego przed i po obróbce trybochemicznej, tabela 3 przedstawia wodożądność, czas wiązania i stałość objętości użytego do badań cementu oraz popiołu lotnego przed i po obróbce trybochemicznej, tabela 4 przedstawia ciepło hydratacji, tabela 5 przedstawia wskaźnik aktywności pucolanowej, tabela 6 przedstawia wskaźniki odporności korozyjnej (OK) zapraw bez dodatku i z dodatkami, tabela 7 przedstawia grubości warstwy materiału osłabiającej natężenie wiązki promieniowania o połowę dla różnych materiałów w zależności od energii promieniowania gamma (HVT; w odniesieniu do grubości, cm), fig. 2 przedstawia wyniki badań XRD popiołu lotnego przed i po obróbce trybochemicznej, a fig. 3 wyniki analizy termicznej tychże próbek, fig.4. przedstawia derywatogram popiołu lotnego: fig. 4a) wyjściowego, fig.4 b) po obróbce trybochemicznej, fig.5. przedstawia obrazy SEM zaczynu bez dodatku po różnych dawkach promieniowania [MGy], fig. 6 przedstawia obrazy SEM zaczynu z wyjściowym popiołem lotnym „Karolin” po różnych dawkach promieniowania [MGy]: a) - 0; b) - 4,7; c) - 19,7, a fig.7 przedstawia obrazy SEM zaczynu z dodatkiem uzyskanym na drodze obróbki trybochemicznej z popiołu lotnego „Karolin” po różnych dawkach promieniowania [MGy]: a) - 0; b) - 4,7; c) - 19,7

Otrzymano dodatek o nie zmienionym składzie chemicznym (tab.1), o innym rozkładzie ziarnowym (tab.2) i zmienionych niektórych jego cechach (rys. 1, 2 i 3) - zmienia się struktura dodatku co wpływa na uzyskanie pożądanych właściwości kompozytu cementowego nim modyfikowanego a więc efekcie końcowym na uzyskanie kompozytu cementowego nowej generacji.

Jak wynika z tabeli 1 skład chemiczny ani gęstość popiołu lotnego nie uległy zmianie po obróbce. Zmianie uległo pH wyciągu wodnego próbek badanego dodatku z 10,22 do 9,12 oraz powierzchnia właściwa z 763 m²/kg do 1732 m²/kg.

Tabela 1. Skład chemiczny i wybrane właściwości próbek popiołu lotnego

Składnik	CaO, %	SiO ₂ , %	Al ₂ O ₃ , %	Fe ₂ O ₃ , %	MgO, %	Na ₂ O, %	K ₂ O, %	SO ₃ , %	Straty prażenia, %	Gęstość Mg/m ³	Powierzchnia F m ² /kg	Odczyn pH
Postać wyjściowa	1,40	51,40	29,30	6,50	3,50	0,67	2,72	0,51	3,80	2,28	763	10,92
Po obróbce tryboch.	1,40	51,40	29,30	6,50	3,50	0,67	2,72	0,51	3,80	2,28	1732	9,12

Tabela 2. Skład granulometryczny popiołu lotnego przed i po obróbce trybochemicznej

Ilość przechodzącej masy, %	Przed obróbką trybochemiczną	Po obróbce trybochemicznej
	rozmiar ziarna, μm	
3	0,670	0,891
25	4,482	1,603
50	19,430	2,293
75	64,790	3,252
97	158,600	5,427
99	190,000	6,200
100	250,000	9,000

Skład granulometryczny dodatku popiołu lotnego uzyskanego drogą obróbki trybochemicznej na skalę przemysłową zawiera się w granicach 0,0 μm < D < 9,0 μm, a D₅₀ wynosi ok. 2,293 μm.

Wyniki obserwacji mikroskopowych (SEM) popiołu lotnego przed i po obróbce trybochemicznej przedstawia rys. 1 a i b. Obróbka trybochemiczna próbek popiołu lotnego doprowadziła do znacznej ich homogenizacji i eksponowania niedostępnych dotychczas dla reakcji obszarów ziaren.

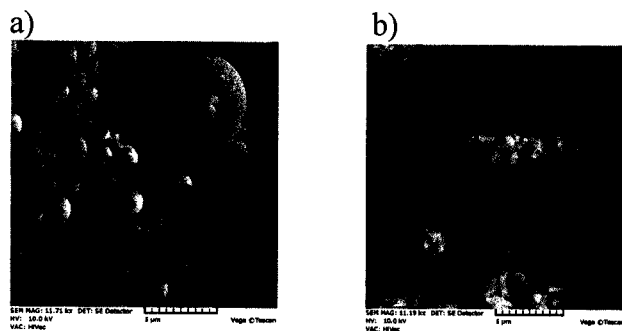


fig. 1. Obraz mikroskopowy (SEM) dodatku popiołu lotnego: a) wyjściowego popiołu lotnego „Karolin”; b) po obróbce trybochemicznej

fig. 2 przedstawia wyniki badań XRD popiołu lotnego przed i po obróbce trybochemicznej, a fig. 3 wyniki analizy termicznej tychże próbek.

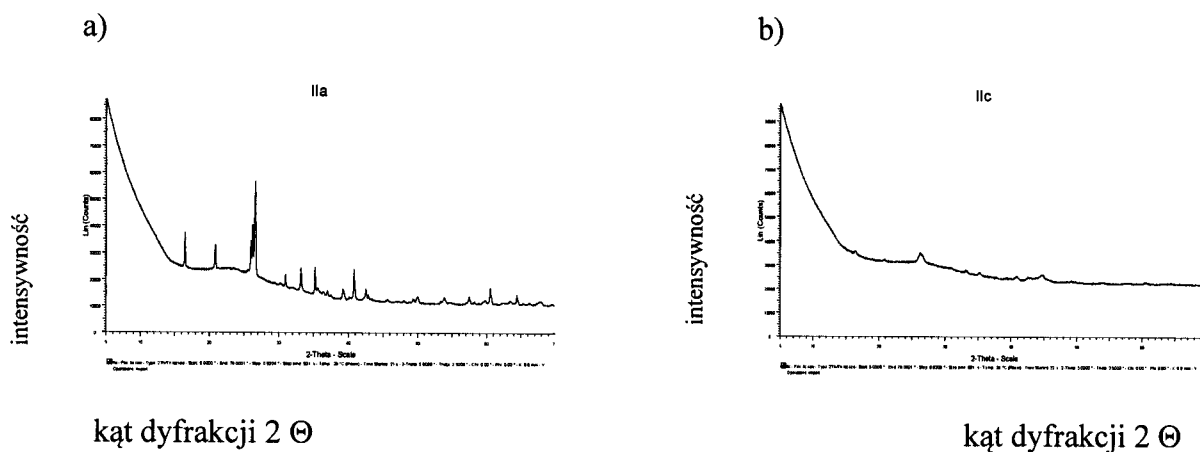
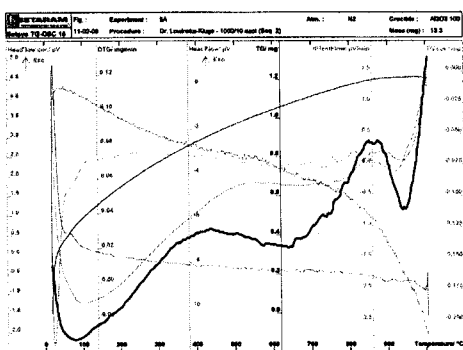


fig. 3. Dyfraktogramy popiołu lotnego: a) w postaci wyjściowej, b) po obróbce trybochemicznej

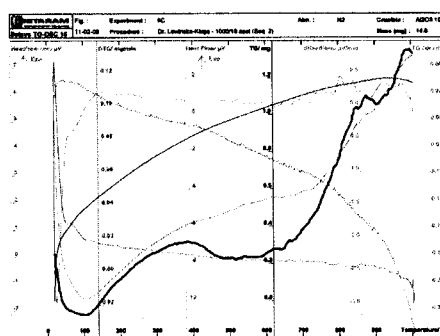
Na dyfraktogramie rentgenowskim popiołu lotnego nie poddanego obróbce fig. 3 a), obserwowano refleksy pochodzące od substancji krystalicznych, oprócz pewnych ilości fazy amorficznej manifestującej się podniesieniem tła. Na dyfraktogramie popiołu lotnego poddanego obróbce trybochemicznej (fig.3 b) stwierdza się obecność głównie fazy amorficznej; oprócz tego śladowe ilości faz krystalicznych.

Na derywatogramach popiołu lotnego obserwuje się efekty związane z rozkładem i przemianą fazową (fig.4).

a)



b)



— krzywa DTA

fig.4. Derywatogram popiołu lotnego: a) wyjściowego, b) po obróbce trybochemicznej

Wyniki analizy termicznej dodatku uzyskanego poprzez obróbkę trybochemiczną popiołu lotnego (rys. 4 b) wskazują na jego zdolność do rekrytalizacji w badanym zakresie temperatury (20 - 1000 °C).

Sposób według wynalazku został przedstawiony w przykładzie:

Zachowanie się dodatku uzyskanego poprzez obróbkę trybochemiczną popiołu lotnego „Karolin” w układzie z cementem badano na zaczynach i zaprawach.

Przykład.

Do prób stosowano następujące surowce:

- cement portlandzki CEM I 42,5 R Góraźdze,
- piasek normowy „KWARCMIX”,
- woda destylowana,
- popiół lotny z Elektrociepłowni „Karolin” w Poznaniu do modyfikacji kompozytu cementowego - jako wyjściowy porównawczy,
- dodatek uzyskany na drodze specjalnej obróbki trybochemicznej o średnim rozmiarze ziaren $D_{50} \leq 2,5 \mu\text{m}$, z popiołu lotnego z Elektrociepłowni „Karolin” w Poznaniu, do otrzymania kompozytu cementowego nowej generacji.

Część badań wykonano na zaczynach (określenie konsystencji normowej, początku i końca wiązania, ciepła hydratacji, odporność radiacyjna - na wysokoenergetyczne promieniowanie γ), a część na zaprawach (wytrzymałość na ściskanie, odporność na działanie środowisk agresywnych chemicznie).

Wykonano trzy rodzaje zaczynów, a mianowicie:

- zaczyn z cementu portlandzkiego CEM I z określoną normowo właściwą ilością wody (woda destylowana), jako wzorcowy (porównawczy dla zaczynów z popiołem wyjściowym i dodatkiem uzyskanym z tegoż popiołu na drodze obróbki trybochemicznej o średnim rozmiarze ziaren $D_{50} \leq 2,5 \mu\text{m}$),
- zaczyn z cementu portlandzkiego CEM I, popiołu lotnego „Karolin”, z określoną normowo właściwą ilością wody (woda destylowana) - jako porównawczego dla zaczynu z dodatkiem uzyskanym z tegoż popiołu na drodze obróbki trybochemicznej o średnim rozmiarze ziaren $D_{50} \leq 2,5 \mu\text{m}$,

- zaczyn z cementu portlandzkiego CEM I, dodatku uzyskanego z popiołu „Karolin” na drodze obróbki trybochemicznej o średnim rozmiarze ziaren $D_{50} \leq 2,5 \mu\text{m}$, z określoną normowo właściwą ilością wody (woda destylowana).

W zaczynach tych do cementu, zamiast 25% (0,25 m. c.) masy cementu dodano taką samą masę popiołu lotnego „Karolin” lub dodatku wytworzonego poprzez jego obróbkę trybochemiczną → sposób z podstawieniem części cementu (w stosunku wagowym 0,75 cementu : 0,25 popiołu „Karolin” lub dodatku z popiołu „Karolin” : ilość wody określona normowo).

Wykonano również trzy rodzaje zapraw, z których sporządzono próbki prostopadłościowe o wymiarach 4 x 4 x 16 cm. Zaprawy te to:

- zaprawa bez użycia dodatków → zawierająca w swym składzie cement portlandzki CEM I, wodę destylowaną i piasek normowy KWARCMIX w stosunku wagowym 1 : 0,5 : 3,
- zaprawa z popiołem lotnym „Karolin” → zawierająca w swym składzie cement portlandzki CEM I, popiół lotny „Karolin”, wodę destylowaną i piasek normowy KWARCMIX w stosunku wagowym 0,75 : 0,25 : 0,5 : 3,
- zaprawa z dodatkiem uzyskanym z popiołu „Karolin” na drodze obróbki trybochemicznej o średnim rozmiarze ziaren $D_{50} \leq 2,5 \mu\text{m}$ → zawierająca w swym składzie cement portlandzki CEM I, dodatek uzyskany poprzez obróbkę trybochemiczną z popiołu lotnego „Karolin”, wodę destylowaną i piasek normowy KWARCMIX w stosunku wagowym 0,75 : 0,25 : 0,5 : 3.

W zaprawach z dodatkami do cementu, zamiast 25% (0,25 m. c.) masy cementu dodano taką samą masę popiołu lotnego „Karolin” lub dodatku wytworzonego poprzez jego obróbkę trybochemiczną → sposób z podstawieniem części cementu.

Uzyskane wyniki badań wodożądności, czasu wiązania i stałości objętości przedstawiono w tabeli 3, ciepła hydratacji w tabeli 4 a wskaźnika aktywności pucolanowej w tabeli 5.

Tabela 3. Wodożądność, czas wiązania i stałość objętości użytego do badań cementu oraz popiołu lotnego przed i po obróbce trybochemicznej

Oznaczana cecha		Zaczyny		
		CEM I 42,5R	75 % CEM I 42,5R + 25 % popiołu wyjściowego	75 % CEM I 42,5R + 25 % popiołu po obróbce
Ilość wody do konsystencji normowej, % H ₂ O		27,0	27,8	<u>26,2</u>
Czas min.	Początek wiązania t_p	150	185	<u>135</u>
	Koniec wiązania t_k	295	285	<u>255</u>
Stałość objętości v , mm		0	0,60	<u>0,65</u>

Z tabeli 3 wynika, że dodanie 25% popiołu lotnego po obróbce do CEM I powoduje nieznaczne obniżenie ilości wody koniecznej do uzyskania konsystencji normowej (o 0,8%) oraz skrócenie czasu początku (o 50 minut) i końca wiązania (o 30 minut) w stosunku do próbki porównawczej CEM I. Dodanie popiołu lotnego wyjściowego niewiele zmieniło

właściwą ilość wody (z 27% dla CEM I do 27,8 % dla CEM I + popiół lotny wyjściowy) i czas wiązania (początek t_p wydłuża o 35 minut a koniec t_k skraca o 10 minut).

Tabela 4. Ciepło hydratacji

Ciepło hydratacji [J/g]			
Czas pomiaru h	Cement czysty CEMI 42,5R – bez popiołu	75% CEM I 42,5R + 25% popiołu lotnego	
		w postaci wyjściowej	po obróbce trybochemicznej
6	26,3	28,6	<u>29,3</u>
12	85,5	77,3	<u>76,0</u>
24	184,7	159,3	<u>159,5</u>
41	239,2	209,3	<u>211,4</u>

Wyznaczone wartości ciepła hydratacji dla dodatku popiołu lotnego po obróbce są zbliżone do wartości uzyskiwanych dla popiołu lotnego w postaci wyjściowej i niższe od próbki porównawczej bez popiołu lotnego.

Tabela 5. Wskaźnik aktywności pucolanowej

Rodzaj próbki	Termin badania			
	Po 28 dniach		Po 90 dniach	
	Wytrzymałość na ściskanie MPa	Wskaźnik aktywności %	Wytrzymałość na ściskanie MPa	Wskaźnik aktywności %
Zaprawa z cementem CEM I 42,5R	54,4	100,0	58,7	100,0
Zaprawa z 75% CEM I 42,5R i 25% popiołu lotnego w postaci wyjściowej	43,52	80,0	53,4	91,0
<u>Zaprawa z 75% CEM I 42,5R i 25% dodatku z popiołu lotnego po obróbce trybochemicznej</u>	<u>58,8</u>	<u>108,1</u>	<u>72,8</u>	<u>124,0</u>

Jak wynika z tabeli 5 kompozyt cementowy modyfikowany wytworzonym przez obróbkę trybochemiczną dodatkiem popiołu lotnego ($D_{50} \leq 2,5 \mu\text{m}$) uzyskuje wzrost wytrzymałości na ściskanie: o ok. 26% - po 28 dniach twardnienia i ok. 33% -po 90 dniach twardnienia, w stosunku do próbek wykonanych z popiołem lotnym wyjściowym; a w stosunku do próbek bez dodatku uzyskuje się wzrost wytrzymałości na ściskanie tegoż kompozytu cementowego o ok. 8% - po 28 dniach twardnienia i ok. 24% -po 90 dniach twardnienia. Działanie środowisk agresywnych chemicznie.

Badanie odporności kompozytu cementowego nowej generacji na działanie środowisk agresywnych chemicznie przeprowadzono za pomocą metod modelowo-wytrzymałościowych na próbkach z zapraw. Jako podstawę do oceny chemoodporności przyjęto porównanie uzyskanych wartości wskaźników odporności korozyjnej ustalonej wg wzoru:

$$OK = \frac{f_{agres}}{f_{H_2O}}$$

gdzie:

f_{agres} - wytrzymałość na zginanie próbek zapraw po 24 tygodniach kontaktu z roztworem korozyjnym,

f_{H_2O} - wytrzymałość na zginanie próbek po 24 tygodniach kontaktu z wodą

Środowisko agresywne wywołujące korozję rozpuszczającą reprezentowane było przez roztwór wodny HCl o pH = 3 i temperaturze $18^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, środowisko agresywne wywołujące korozję pęczniącą reprezentowane było przez roztwór wodny Na_2SO_4 o zawartości jonów SO_4^{2-} wynoszącej 3750 mg/l H_2O i temperaturze $18^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

Otrzymane wyniki badań odporności na działanie środowisk agresywnych chemicznie (obliczone wskaźniki odporności korozyjnej OK wraz z procentowym wzrostem odporności korozyjnej w odniesieniu do próbek bez dodatku) przedstawia tabela 6. W zastosowanej metodzie badawczej ciała próbne wykazujące wartość $OK \geq 0,75$ uważa się za odporne na działanie korozyjne środowiska agresywnego.

Tabela 6. Wskaźniki odporności korozyjnej (OK) zapraw bez dodatku i z dodatkami

Rodzaj próbki	Wartość wskaźnika OK dla korozji rozpuszczającej (pH=3)	Procentowy wzrost odporności korozyjnej w odniesieniu do próbek bez dodatku %	Wartość wskaźnika OK dla korozji pęczniącej (3750 mg SO_4^{2-} /l H_2O)	Procentowy wzrost odporności korozyjnej w odniesieniu do próbek bez dodatku %
Zaprawa z cementem CEM I 42,5R	0,68	0,00	0,73	0,00
Zaprawa z 75% CEM I 42,5R i 25% popiołu lotnego w postaci wyjściowej	0,71	4,41	0,78	6,85
Zaprawa z 75% CEM I 42,5R i 25% dodatku z popiołu lotnego po obróbce trybochemicznej	0,85	25,00	0,88	20,55

Jak wynika z tabeli 6 odporność korozyjna kompozytu cementowego nowej generacji (zaprawa z 75% CEM I 42,5R i 25% dodatku z popiołu lotnego po obróbce trybochemicznej) jest zdecydowanie wyższa od dotychczas stosowanego kompozytu z popiołem lotnym w postaci wyjściowej i kompozytu cementowego bez dodatku.

Oddziaływanie wysokoenergetycznego promieniowania.

Zachowanie się kompozytów cementowych nowej generacji w warunkach oddziaływania wysokoenergetycznego promieniowania określono na podstawie:

- pomiarów współczynników osłabienia promieniowania gamma w badanych próbkach. Współczynniki oznaczono metodą osłabienia wiązki promieniowania. Wykorzystano linie energetyczne izotopów Cs-137 (661.7 keV) oraz Co-60 (1173 keV, 1333 keV). Pomiary wykonano w oparciu o osłabienie wiązki promieniowania dla coraz grubszych warstw badanych próbek. Oprócz współczynników osłabienia promieniowania gamma określono odpowiadające im grubości warstwy materiału osłabiającej natężenie wiązki promieniowania. Są to wielkości charakteryzujące własności samych materiałów.,
- obserwacji SEM powierzchni próbek przed i po różnych dawkach napromieniowania. Informuje to o zachowaniu się materiałów pod wpływem działania nań promieniowania gamma. Do napromieniowywania próbek wykorzystano liniowy akcelerator elektronów typu ELU-6e.

W tabeli 7 podano grubości warstwy materiału osłabiającej natężenie wiązki promieniowania o połowę dla badanego kompozytu i materiałów wykorzystywanych w warunkach oddziaływania wysokoenergetycznego promieniowania takich jak ołów, granit, ceramika - w zależności od energii promieniowania gamma.

Tabela 7. Grubości warstwy materiału osłabiającej natężenie wiązki promieniowania o połowę dla różnych materiałów w zależności od energii promieniowania gamma (HVT; w odniesieniu do grubości, cm).

Rodzaj próbki	Half Value Thickness - grubość warstwy materiału osłabiającej natężenie wiązki promieniowania o połowę HVT, cm			
	0.662 MeV	1.173 MeV	1.253 MeV	1.333 MeV
Zaprawa z cementem CEM I 42,5R	4,70	6,48	6,73	6,86
Zaprawa z 75% CEM I 42,5R i 25% popiołu lotnego w postaci wyjściowej	4,28	6,06	6,06	5,96
Zaprawa z 75% CEM I 42,5R i 25% dodatku z popiołu lotnego po obróbce trybochemicznej	4,12	4,87	5,07	5,17
Ołów Pb	0,56	0,99	1,04	1,09
Granit	3,73	5,12	5,13	5,14
Ceramika- klinkier	4,46	6,10	6,045	5,99

Jak wynika z tabeli 7 grubość warstwy materiału osłabiającej natężenie wiązki promieniowania o połowę dla badanego kompozytu nowej generacji (Zaprawa z 75% CEM I 42,5R i 25% dodatku z popiołu lotnego po obróbce trybochemicznej) jest porównywalna z grubością warstwy granitu.

Efekt działania promieni gamma oceniano na podstawie obserwacji SEM powierzchni próbek przed i po różnych dawkach napromieniowania. Wyniki obserwacji mikroskopowych SEM przedstawiają fig. 6, 7 i 8

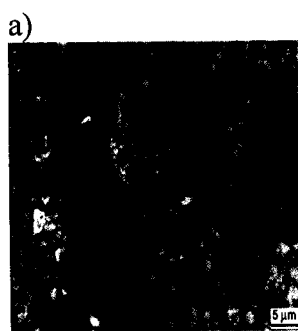
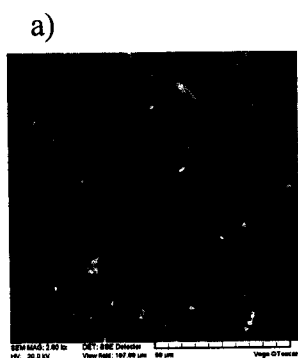


fig.5. Obrazy SEM zaczynu bez dodatku po różnych dawkach promieniowania [MGy]:
a) - 0; b) - 4,7; c) - 19,7

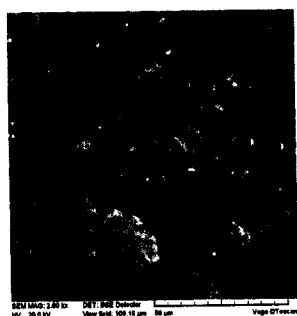


c)

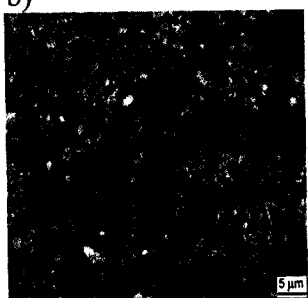


fig. 6. Obrazy SEM zaczynu z wyjściowym popiołem lotnym „Karolin” po różnych dawkach promieniowania [MGy]: a) - 0; b) - 4,7; c) – 19,7

a)



b)



c)

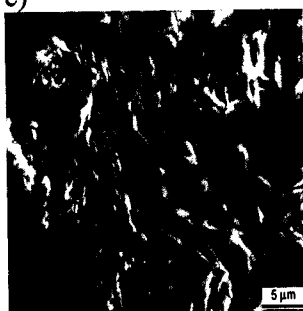


fig.7. Obrazy SEM zaczynu z dodatkiem uzyskanym na drodze obróbki trybochemicznej z popiołu lotnego „Karolin” po różnych dawkach promieniowania [MGy]: a) - 0; b) - 4,7; c) - 19,7

Obserwowane zmiany naświetlanych powierzchni badanych kompozytów cementowych (fig. 5 - 7) wskazują na stopniową zmianę ich struktury w wyniku absorpcji energii promieniowania. Najbardziej pożądany kierunek przemian, skutkujący zwiększeniem odporności radiacyjnej obserwuje się dla kompozytu cementowego modyfikowanego dodatkiem uzyskanym na drodze obróbki trybochemicznej z popiołu lotnego „Karolin” (tzn. rozpad kompozytu wymaga większej dawki promieniowania gamma). W pozostałych badanych kompozytach obserwowane zmiany prowadzą do destrukcji → stosunkowo szybko dla kompozytu bez dodatku, znacznie wolniej w porównaniu z nim dla kompozytu modyfikowanego popiołem lotnym „Karolin” w postaci wyjściowej.


Barbara Orbańska-Luczak
rzecznik patentowy