

inż. Patryk Dziadowicz, dr inż. Izabela Kłapiszewska, dr hab. inż. Agnieszka Ślosarczyk, prof. PP,
Politechnika Poznańska, Wydział Inżynierii Lądowej i Transportu, Instytut Budownictwa

Rola nanotlenku cynku w kształtowaniu wybranych właściwości fizyko-mechanicznych niskoemisyjnych kompozytów cementowych

The role of zinc nanooxide in shaping selected physical and mechanical properties of low-emission cement composites

Streszczenie

W pracy badano wpływ domieszki nanotlenku cynku na wybrane właściwości fizykomechaniczne niskoemisyjnych kompozytów cementowych. Wykonano cztery rodzaje zapraw cementowych różniących się zastosowanym spoiwem cementowym, a następnie domieszkowano zaprawy tlenkiem cynku w ilości 0,1 % wag. Dla analizowanych kompozytów wykonano badania ciepła hydratacji, plastyczności, wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu i na ściskanie po 3, 28 i 56 dniach dojrzewania próbek. Dodatkowo analizowano czystość mikrobiologiczną i mikrostrukturę kompozytów. Wykazano, że działanie nanotlenku cynku zależy od rodzaju zastosowanego spoiwa cementowego.

Abstract

The study examined the effect of a zinc oxide admixture on the physical and mechanical properties of low-emission cement composites. Four types of cement mortar were prepared using different cement binders, and then zinc oxide was added to the mortars at a concentration of 0.1% by weight. The resulting composites were tested for hydration heat, plasticity, flexural strength and compressive strength at 3, 28 and 56 days of sample curing. Additionally, the microbiological purity and microstructure of the composites were analysed. The results showed that the effect of zinc oxide depends on the type of cement binder used.

1. Wprowadzenie

Ochrona betonu przed korozją biologiczną jest bardzo trudna i wiele prac naukowych poświęconych jest opracowaniu metod zapobiegawczych. Sposoby zabezpieczania betonu przed działaniem czynników biologicznych można podzielić na trzy grupy [1]. Pierwsza z nich to zastąpienie zwykłego cementu portlandzkiego (OPC) materiałami odpornymi na korozję. Ostatnie badania skupiają się głównie na zastąpieniu OPC geopolimerami, cementem glinowo-wapniowym i domieszkami mineralnymi, a wyniki wskazują, że zastąpienie to znacznie poprawia właściwości betonu narażonego na działanie mikroorganizmów [2, 3]. Drugi sposób zabezpieczania to zastosowanie ochronnych powłok na powierzchni betonu. Powłoki te obejmują głównie powłoki z zaprawy cementowej i powłoki organiczne, np. PVC, epoksydowe i poliuretanowe, które tworzą fizyczną barierę między betonem a środowiskiem agresywnym i zapobiegają przenikaniu niebezpiecznych jonów [4, 5]. Ostatnim środkiem zapobiegawczym jest dodanie środków biobójczych do powłok lub bezpośrednio do mieszanki betonowej. W rozwiązaniach tych najczęściej stosowane są azotyny, metale ciężkie i tlenki metali [6, 7]. Metody te charakteryzują się istotną skutecznością w przeciwdziałaniu korozji biologicznej na wczesnym etapie, ale mają też kilka wad. Na przykład powłoki mają zazwyczaj słabą przyczepność do podłoża betonowego i wykazują tendencję do odrywania się z powodu skurczu betonu i naprężeń mechanicznych, a naprawa i wymiana powłok wiąże się z wysokimi kosztami. Ponadto niepożądane wymywanie biocydów w trakcie użytkowania osłabia długotrwałe działanie antybakteryjne betonu [8].

Alternatywnym rozwiązaniem, na które w ostatnich latach coraz częściej zwraca się uwagę są inżynierskie kompozyty cementowe modyfikowane nanomateriałami o właściwościach przeciwdrobnoustrojowych [9]. W rozwiązaniach tych nanomateriały, głównie metale i tlenki metali o właściwościach fotokatalitycznych i antybakteryjnych, wprowadzane są w postaci powłoki lub w całej objętości do kompozytu cementowego. Zaletą stosowania nanomateriałów są ich nanometryczne wymiary oraz wysoki stosunek powierzchni właściwej BET do gęstości, dzięki czemu uzyskuje się istotną poprawę parametrów fizykochemicznych i antybakteryjnych matrycy cementowej już przy niewielkich udziałach wagowych, których nie wykazują typowe mikromateriały dodawane do matrycy cementowej. W rozwiązaniach tych najczęściej stosuje się metale Ag, Cu oraz tlenki Ti, Cu, Zn [10]. To co stanowi zaletę nanomateriałów z jednej strony, stanowi również ich wadę. Mianowicie wysoka powierzchnia właściwa BET nanododatków sprawia, że wykazują one tendencję do agregacji i aglomeracji podczas mieszania ze spoiwem cementowym. Dlatego też istotnym aspektem stosowania nanomateriałów w kompozytach jest ich efektywne rozmieszczenie w matrycy cementowej, które uzyskuje się przez stosowanie superplastyfikatorów, wstępne mieszanie mechaniczne na mieszadle magnetycznym czy przy udziale ultradźwięków lub tworzenie układów hybrydowych ułatwiających właściwe rozproszenie dodatków w kompozycie cementowym [11-13]. Problem ten jest tym bardziej istotny, że współczesne cementy charakteryzujące się niskim śladem węglowym, zawierają w swoim składzie duże ilości dodatków mineralnych o wysokiej powierzchni właściwej BET, które zwiększają wodożądność spoiwa cementowego, wpływają na proces wiązania i rozwoju wczesnych parametrów wytrzymałościowych kompozytów cementowych oraz mogą w sposób istotny

wpływać na zmianę zachowania się nanododatków w matrycy cementowej. Przykładowo, w pracy 14 wykazano, że obecność popiołów lotnych krzemionkowych oraz węglanów wapnia w spoiwie cementowym w sposób istotny wpływa na pogorszenie właściwości fotokatalitycznych diotlenku tytanu. Z kolei w pracy 15 i 16 wykazano, że nanostruktury, odpowiednio tlenek grafenu i nanokrzemionka, mogą pozytywnie wpływać na rozwój wczesnych wytrzymałości spoiw cementowych zawierających popioły lotne i wapnienie przeciwdziałając spadkom wytrzymałości wywołanych obniżoną zawartością klinkieru cementowego. Wcześniejsze badania nad zastosowaniem tlenku cynku w matrycy cementowej wykazały, że domieszka tlenku cynku już w niewielkich ilościach poniżej 0,5% wag. może w sposób istotny wpływać na czas wiązania, ciepło hydratacji i wczesne wytrzymałości kompozytów cementowych opartych o czyste cementy klinkierowe [17, 18]. Z drugiej strony, potrzeba obniżenia śladu węglowego we współczesnych cementach i betonach sprawia, że miejsce cementów wysokoklinkierowych zajmują cementy wieloskładnikowe o zdecydowanie niższej zawartości klinkieru cementowego, których składniki typu granulowany żużel wielkopiecowy, popioły lotne czy wapnienie determinują właściwości fizyko-chemiczne tych spoiw [19].

Dlatego też głównym celem badań w prezentowanym rozdziale było określenie współdziałania tlenku cynku z niskoemisyjnymi cementami różniącymi się rodzajem i ilością dodatków mineralnych oraz określenie podstawowych właściwości fizyko-mechanicznych i antybakteryjnych kompozytów cementowych.

2. Część eksperymentalna

2.1. Zastosowane materiały

W celu określenia roli domieszki tlenku cynku na właściwości kompozytów cementowych sporządzono osiem zapraw cementowych (4 referencyjne różniące się rodzajem cementu oraz cztery z domieszką tlenku cynku) o składzie: 450g cementu, 225 ml wody, 1350 g kruszywa normowego oraz 0,1 % wag. tlenku cynku. Jako spoiwo użyto następujące cementy firmy Holcim: CEM I 42,5 R, CEM II/B-V 42,5 R, CEM II/A-LL 42,5 R oraz CEM V/A (S-V) 42,5 N-LH/HSR/NA. Jako kruszywo zastosowano piasek normowy CEN PN-EN 196-1 firmy KWARCMIX oraz wodę destylowaną. Jako domieszkę antybakteryjną zastosowano tlenek cynku firmy Sigma-Aldrich, Saint Louis, Missouri, Stany Zjednoczone o powierzchni właściwej BET 12,5 m²/g oraz rozkładzie wielkości cząstek 142-531 nm. Zaprawy cementowe przygotowano według procedury zawartej w normie PN-EN 106-1, przy czym domieszkę tlenku cynku wstępnie mieszano na mieszadle magnetycznym w wodzie destylowanej, a następnie postępowano zgodnie z procedurą normową. Zastosowano następujące nazwy dla poszczególnych serii badawczych w zależności od rodzaju użytego cementu: CEM I, ZnO+CEM I; CEM II/B-V, ZnO+ CEM II/B-V, CEM II/A-LL, ZnO+ CEM II/A-LL, CEM V/A, ZnO+CEM V/A. Podstawowe właściwości fizyko-chemiczne użytych cementów według kart charakterystyk producenta zestawiono w Tabeli 1.

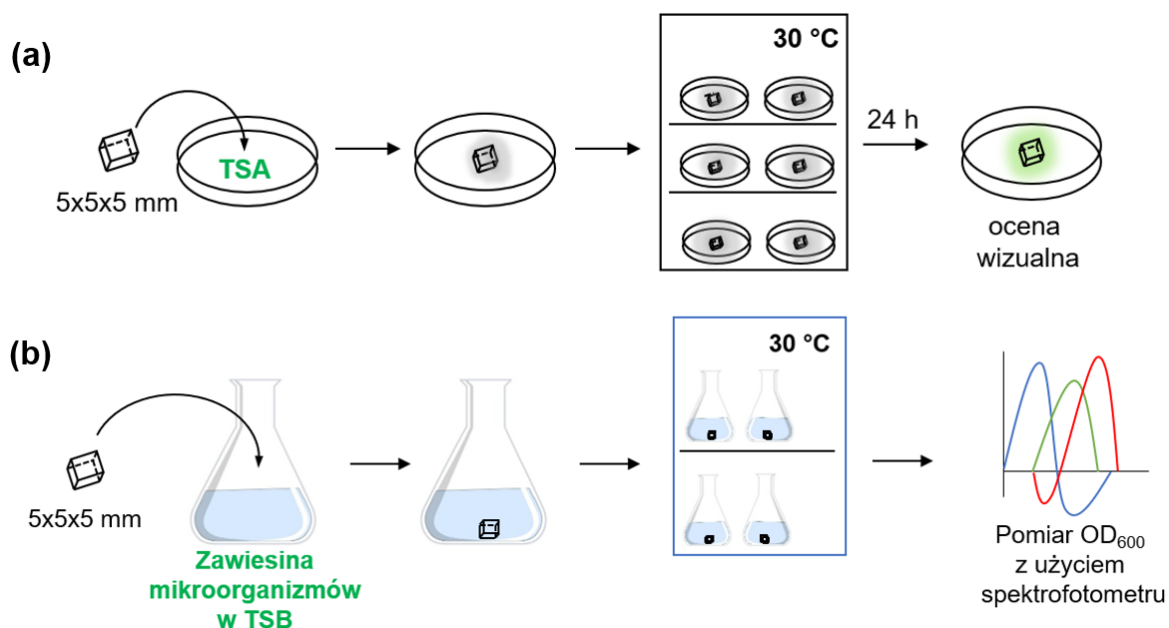
Tab.1. Podstawowe właściwości fizyko-chemiczne użytych cementów.

Składniki	CEM I 42,5 R	CEM II/A-LL 42,5 R	CEM II/B-V 42,5 R HSR	CEM V/A(S-V) 42,5 N LH/HSR/NA
Klinkier cementu portlandzkiego, %	95-100	80-94	65-70	40-64
Kamień wapienny LL, %	0-5	6-20	0-5	0-5
Granulowany żużel piecowy S, %	-	-	-	18-30
Popiół lotny krzemionkowy V, %	-	-	28-35	18-30
Siarczan(VI) wapnia, %	4-6	0-5	4-6	0-6
Pyły z produkcji cementu - portlandzkiego, %	0-0,5	-	0-1	0-1
Powierzchnia właściwa Blaine'a, cm²/g	3318	4670	4530	4870
Początek czasu wiązania, min	160	180	270	244
Koniec czasu wiązania, min	230	240	340	363
Wytrzymałość na ściskanie po 2 dniach, MPa	26,9	26,1	25,6	22,2
Wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach, MPa	56,9	51,8	56,8	57,6
Wodozadržność, %	27,9	28,4	31,6	28,9

2.2. Metodyka badań

Dla wytworzonych kompozytów cementowych przeprowadzono następujące badania. Dla świeżych zapraw cementowych wykonano badanie plastyczności zapraw na stoliku wstrząsowym zgodnie z procedurą opisaną w normie PN-EN 1015-

3, oraz ciepło hydratacji metodą semi-adiabatyczną zgodnie z PN-EN 196-9:2010 z wykorzystaniem kalorymetru firmy Testing, Berlin, Niemcy oraz oprogramowania LANGAVANT. Badanie wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu oraz wytrzymałości na ściskanie prowadzono zgodnie z procedurą opisaną w normie PN-EN 196-1 z wykorzystaniem prasy hydraulicznej Servo-Plus Evolution firmy Matest S.p.A., Treviolo BG, Włochy. Badanie mikrostruktury kompozytów cementowych przeprowadzono przy pomocy elektronowego mikroskopu skaningowego TESCAN 3VEGA, Brno, Czechy. Czystość mikrobiologiczna kompozytów cementowych została określona dwiema metodami: (i) metodą kontaktową na płytkach agarowych (Rys. 1a) oraz (ii) poprzez pomiar zmiany gęstości optycznej OD₆₀₀ nm (Rys. 1b). Ocena czystości mikrobiologicznej metodą kontaktową polegała na umieszczeniu próbki dojrzałego kompozytu cementowego o wymiarach ok. 5 x 5 x 5 mm w sterylnych płytkach Petriego i umieszczeniu w inkubatorze (30 °C) na 24 godziny. Po upływie określonego czasu próbki poddane zostały kontroli wizualnej pod kątem wzrostu drobnoustrojów na styku próbka/agar tryptonowo-sojowy (TSA). Widoczne kolonie lub skupiska biomasy drobnoustrojów świadczyły o niskiej czystości mikrobiologicznej, natomiast ich brak wskazywał na aktywność przeciwdrobnoustrojową próbek.



Rys.1. Schematyczne przedstawienie metod oceny czystości mikrobiologicznej kompozytów cementowych (a) – metoda kontaktowa; (b) – metoda gęstości optycznej OD.

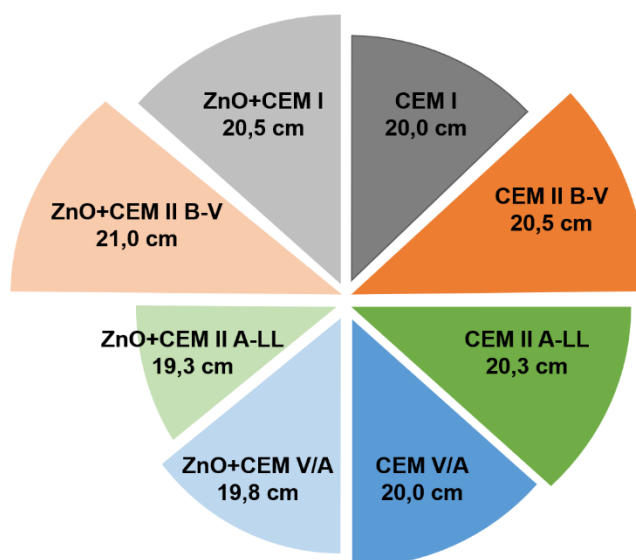
Druga metoda polegała na pomiarze gęstości optycznej (OD), która umożliwia pośrednie oszacowanie liczby komórek. 25 ml sterylnego płynnego podłoża, bulionu trypsyny sojowej (TSB), wprowadzano do sterylnych kolb o pojemności 100 ml, za pomocą sterylnej pęsety wprowadzano próbkę kompozytu cementowego o wymiarach ok. 5 x 5 x 5 mm, a następnie pobierano 250 ml podłoża i zmierzono

gęstość optyczną jako punkt odniesienia dla czasu założenia hodowli. Kolby z próbkami kompozytu zamknięto w celu zabezpieczenia hodowli przed mikroorganizmami z zewnątrz, umieszczono na wstrząsarce, wstrząsano i inkubowano w stałej temperaturze 30°C. Zmierzono gęstość optyczną przy 600 nm. Zmianę gęstości optycznej mierzono po 24 godzinach. Wszystkie próbki przygotowano w trzech powtórzeniach [13, 20].

3. Wyniki badań i dyskusja

3.1. Badania świeżych kompozytów cementowych

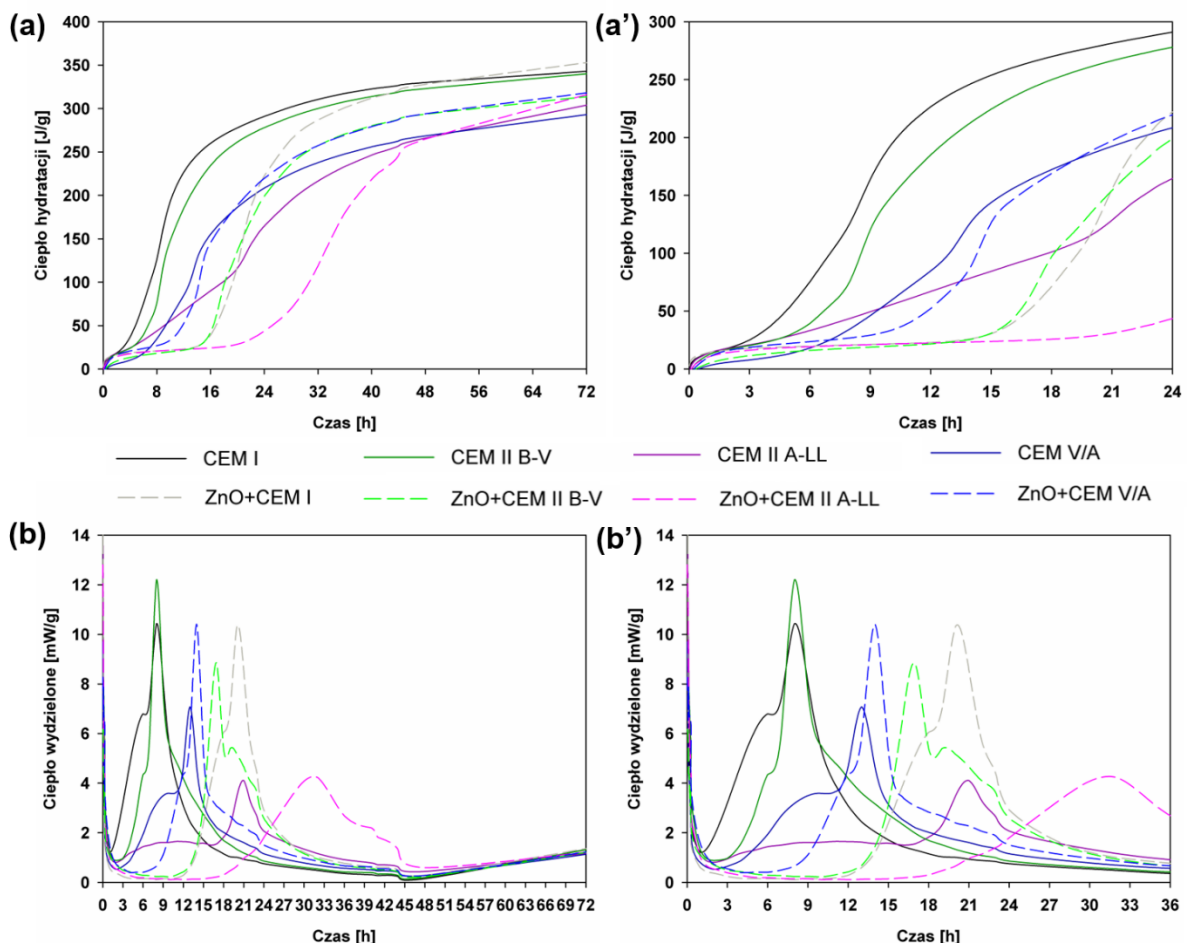
Na rysunku 2 zestawiono wyniki rozpliwów zapraw cementowych w zależności od rodzaju zastosowanego cementu i obecności w tlenku cynku. Na podstawie otrzymanych wyników można zauważyć, że nieznacznie większy rozpliw wykazały zaprawy wykonane na cemencie z dodatkiem popiołów lotnych krzemionkowych i węglanów wapnia, i wynosiły odpowiednio 20,5 i 20,3 cm. W przypadku cementu CEM I i CEM V rozplawy zapraw były porównywalne i wynosiły 20 cm. Obecność tlenku wapnia o powierzchni właściwej BET 12,5 m²/g ograniczyła plastyczność zaprawy wykonanej z cementu CEM II/A-LL oraz CEM V/A (S-V), które charakteryzowały się największymi powierzchniami Blaine'a. Natomiast w przypadku zapraw wykonanych z CEM I i CEM II/B-S obserwowano nieznaczną poprawę plastyczności po dodaniu tlenku cynku.



Rys.2. Wyniki rozpliwu kompozytów cementowych modyfikowanych tlenkiem cynku w zależności od rodzaju zastosowanego cementu.

Wyniki ciepła hydratacji wydzielonego w ciągu pierwszych 72h wiązania zapraw cementowych w zależności od rodzaju zastosowanego cementu i zawartości tlenku cynku w zaprawach przedstawiono na rysunku 3. Na podstawie

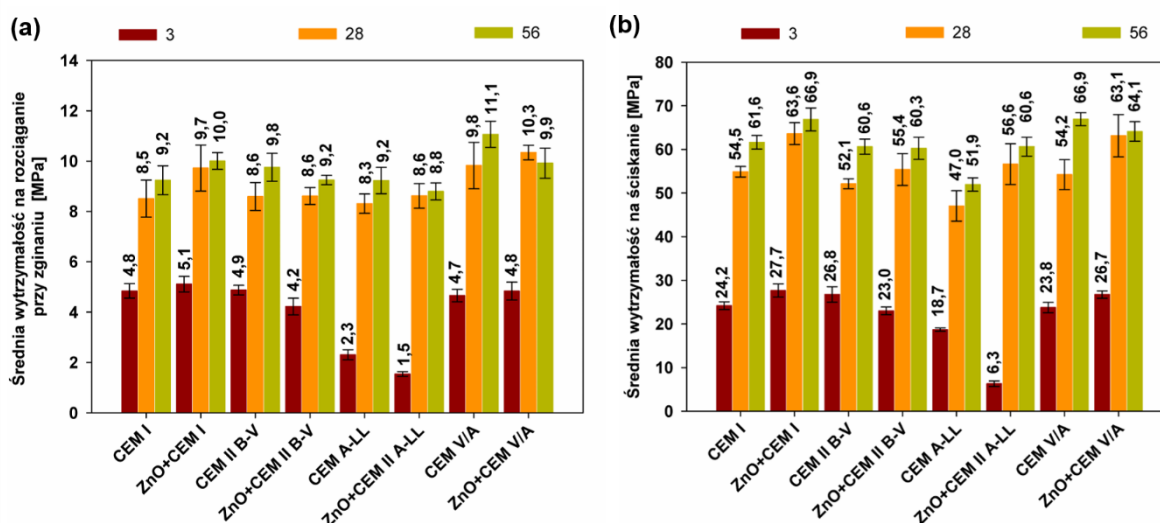
zamieszczonych krzywych można zauważyć, że dla wszystkich zastosowanych cementów, niezależnie od poszczególnych składników cementu domieszka 0,1% wag. tlenku cynku skutkowała obniżeniem wydzielonego ciepła hydratacji, a tym samym opóźnieniem hydratacji spoiwa cementowego w ciągu pierwszych 24 godzin wiązania. Największe opóźnienie wiązania odnotowano dla cementu z dodatkiem popiołów lotnych krzemionkowych CEM II/B-V i dodatkiem węglanów wapnia CEM II/A-LL. Dla cementu modyfikowanego węglanem wapnia całkowite ciepło hydratacji wydzielone po 72h było niższe niż 300 J/g, natomiast dla cementu CEM II/B-V było porównywalne z cementem czystym klinkierowym CEM I i wynosiło ponad 300 J/g. Jedynie dla cementu CEM V/A (S-V) tlenek cynku nie wpływał w sposób istotny na opóźnienie procesu hydratacji w ciągu 72 godzin wiązania, przebieg obu krzywych wydzielanego ciepła hydratacji był zbliżony, przy czym całkowite ciepło wydzielone podczas hydratacji cementu CEM V było niższe niż dla CEM I i wynosiło około 300 J/g.



Rys.3. Wyniki badania ciepła hydratacji kompozytów cementowych modyfikowanych tlenkiem cynku w zależności od zastosowanego cementu.

3.2. Badania stwardniałych kompozytów cementowych

Badania wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu oraz wytrzymałości na ściskanie dla wytworzonych kompozytów cementowych po 3, 28 i 56 dniach dojrzewania w zależności od rodzaju cementu i zawartości tlenku cynku przedstawiono na rysunku 4. Obecność tlenku cynku w zaprawie cementowej wykonanej z cementu CEM I i CEM V/A (S- V) w początkowym okresie wiązania, po 3 dniach, skutkowała nieznacznym wzrostem zarówno wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu, jak i wytrzymałości na ściskanie. Wyniki te są zbieżne z wynikami ciepła hydratacji, gdzie mimo początkowego opóźnienia procesu hydratacji po 72 h wydzielone ciepło było najwyższe spośród badanych cementów. W późniejszym czasie dojrzewania, po 28 i 56 dniach obserwowano dalsze przyrosty parametrów wytrzymałościowych, przy czym najwyższe parametry po 56 dniach dojrzewania uzyskano dla zaprawy cementowej wykonanej z CEM I i domieszkowanej 0,1 % wag. tlenku cynku. Wzrost parametrów wytrzymałościowych związane jest z obecnością w matrycy cementowej tlenku cynku, który stanowi dodatkowe centra aktywne, od których rozpoczyna się wzrost fazy C-S-H w przypadku klinkieru cementowego i fazy C-S-A-H w przypadku żużla wielkopiecowego. Efekt ten zwany jest „zarodkowaniem”, a rezultatem jest zwiększenie zagęszczenia struktury matrycy cementowej, wyższa przyczepność do kruszywa i wzrosty wytrzymałości na ściskanie kompozytu [21, 22].

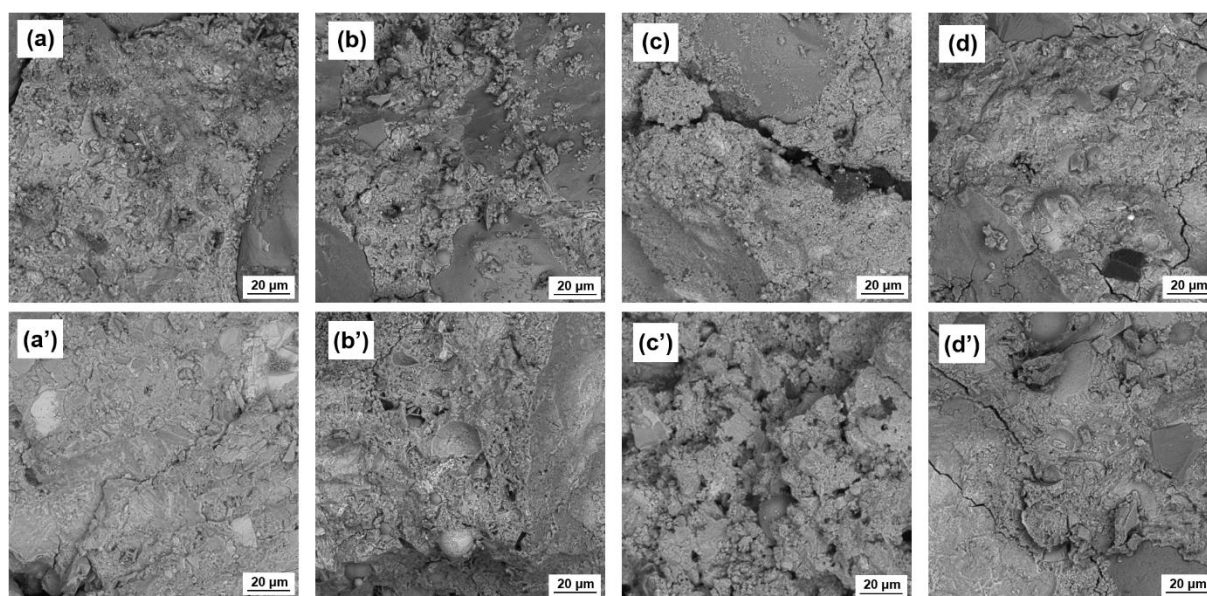


Rys.4. Wyniki wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu oraz na ściskanie kompozytów cementowych modyfikowanych tlenkiem cynku w zależności od rodzaju zastosowanego cementu.

Dla pozostałych dwóch cementów CEM II/A-LL oraz CEM II/B-V obecność tlenku cynku w pierwszych dniach wiązania opóźniała proces hydratacji spoiwa cementowego, szczególnie było to widoczne w przypadku cementu z dodatkiem węglanów wapnia. To skutkowało niższymi wartościami wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu i wytrzymałością na ściskanie po 3 dniach dojrzewania. Efekt spadku wytrzymałości jest związany z tzw. efektem rozcieńczenia, czyli mniejszą zawartością klinkieru cementowego w stosunku do cementu CEM I [22]. W przypadku CEM II/A-LL zawartość klinkieru zgodnie z danymi producenta wynosiła 80-94%, a w

przypadku CEM II/B-V 65-70%. Niemniej jednak po 28 i 56 dniach dojrzewania dla obu zapraw, niezależnie od obecności tlenku cynku, obserwowano znaczne przyrosty wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu i na ściskanie. Szczególną uwagę należy zwrócić na cement CEM II/A-LL, gdzie obecność tlenku cynku skutkowała znacznie wyższymi parametrami mechanicznymi niż w przypadku zaprawy bez domieszki. Mimo, że węglany wapnia nie wykazują właściwości wiążących ich mikrocząstki stanowią, podobnie jak cząstki tlenku cynku, dodatkowe centra aktywne od których rozpoczyna się wzrost fazy C-S-H i zagęszczenie struktury kompozytu cementowego wraz ze wzrostem wytrzymałości na ściskanie [23].

Mikrostruktury wykonane przy użyciu elektronowej mikroskopii skaningowej SEM wytworzonych kompozytów cementowych w zależności od zastosowanego cementu i obecności ZnO przedstawiono na rysunku 5. Zarówno dla zapraw wykonanych z CEM I, jak i cementów z dodatkami CEM II i CEM V po 28 dniach dojrzewania zaobserwować można zwartą i jednolitą fazę C-S-H i C-S-A-H bez istotnych mikrospękań i obecności porów czy pustek powietrznych. Najmniej zwartą strukturę wykazuje układ z dodatkiem węglanów wapnia i tlenku cynku przedstawiony na rysunku 4c', widać na nim ziarnistą budowę faz krzemianowych wynikającą z obecności w strukturze tlenku cynku. Z kolei w zaprawach oznaczonych jako 4b' i 4d' widoczne są nieprzereagowane ziarna popiołów lotnych.



Rys.5. Ocena mikrostruktury kompozytów cementowych modyfikowanych tlenkiem cynku w zależności od zastosowanego cementu (a-a') – CEM I; (b-b') – CEM II/B-V; (c-c') – CEM II/A-LL; (d-d') – CEM V/A (S-V).

3.3. Badania czystości mikrobiologicznej kompozytów cementowych w zależności od zastosowanego cementu

Badania czystości mikrobiologicznej próbek kompozytów cementowych domieszkowanych tlenkiem cynku i referencyjnych wykonano 2 metodami: metodą kontaktową na podłożu agarowym po 24 h inkubacji oraz metodą pomiaru zmiany gęstości optycznej. Wyniki zestawiono odpowiednio w Tabeli 2 i 3. Analiza czystości

mikrobiologicznej kompozytów cementowych domieszkowanych ZnO i referencyjnych wykazała, że obecność tlenku cynku w kompozytach cementowych oraz rodzaj spoiwa cementowego wpływają w sposób istotny na rozwój kolonii mikroorganizmów. Mały wzrost mikroorganizmów lub ich brak zarejestrowano dla układu CEM I+ZnO i CEM II/A-LL.

W pozostałych przypadkach obserwowano średni lub intensywny wzrost mikroorganizmów, niezależnie od obecności w kompozytach cementowych tlenku cynku. Badanie ilościowe wykonane metodą pomiaru gęstości optycznej wykazało, że wszystkie cementy wieloskładnikowe oraz układy domieszkowane tlenkiem cynku charakteryzowały się znacznie mniejszą tendencją do zasiedlania mikroorganizmów na powierzchni materiału. Szczególną zdolność do inhibitowania wzrostu mikroorganizmów przez cementy niskoemisyjne można tłumaczyć składem tlenkowym popiołów lotnych i żużla wielkopiecowego. Dodatki te zawierają istotne ilości tlenków Mg, Ti, Ca, Zn, Cu, czy Ag, które wykazują właściwości antybakteryjne [14]. Najkorzystniejsze układy o właściwościach antybakteryjnych to CEM II/A-LL +ZnO, CEM II/A-LL i CEM V/A (S-V).

Tab.2. Wyniki czystości mikrobiologicznej uzyskane metodą kontaktową po 24h inkubacji.

CEM I +ZnO	CE M I	CEMII A- LL+ZnO	CEM II A-LL	CEMII B- V+ZnO	CEMII B-V	CEMV/A +ZnO	CEM V/A
± -	+ ±	± ±	± -	± ±	± ±	± +	± ±

+ intensywny wzrost mikroorganizmów; ± mały wzrost mikroorganizmów; - brak wzrostu mikroorganizmów

Tab.3. Wyniki czystości mikrobiologicznej uzyskane metodą pomiaru gęstości optycznej (po 24h inkubacji)

CEMI +ZnO	CEM I	CEMII A- L +ZnO	CEMII A- LL	CEMII B- V +ZnO	CEMII B-V	CEMV/A +ZnO	CEM V/A
Metoda pomiaru OD600							
0.177 ± 0.09	0.898 ± 0.03	0.133 ± 0.03	0.140 ± 0.01	0.286 ± 0.02	0.288 ± 0.07	0.235 ± 0.010	0.120 ± 0.02
Liczba komórek bakterii (cel/mL)*							
1.42 x 10 ⁸ ± 7.2 x 10 ⁷	7.18 x 10 ⁸ ± 2.4 x 10 ⁷	1.06 x 10 ⁸ ± 2.4 x 10 ⁷	1.12 x 10 ⁸ ± 8.0 x 10 ⁶	2.29 x 10 ⁸ ± 1.6 x 10 ⁷	2.3 x 10 ⁸ ± 5.6 x 10 ⁷	1.88 x 10 ⁸ ± 8.0 x 10 ⁶	9.6 x 10 ⁷ ± 1.6 x 10 ⁷

* Uzyskane wartości gęstości optycznej zostały przeliczone na liczbę komórek mikroorganizmów za pomocą kalkulatora „E. coli Cell Culture Concentration from OD600 Calculator” (Kalkulator stężenia hodowli komórek E. coli na podstawie OD600).

4. Wnioski

W rozdziale przeanalizowano podstawowe właściwości fizyko-mechaniczne zapraw cementowych wykonanych z cementów charakteryzujących się niskim śladem węglowym i domieszkowanych tlenkiem cynku. Na podstawie przeprowadzonych badań można wyciągnąć następujące wnioski:

- Tlenek cynku wprowadzony do zapraw cementowych niezależnie od zastosowanego spoiwa cementowego wpływał nieznacznie na ich plastyczność, natomiast we wszystkich przypadkach opóźniał proces hydratacji spoiw w ciągu pierwszych 24 h. Największe opóźnienie hydratacji odnotowano w przypadku cementu z dodatkiem popiołów lotnych krzemionkowych i węglanów wapnia.
- Opóźnienie wiązania spoiw cementowych nie wpłynęło na wczesne wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu oraz na ściskanie dla CEM I i CEM V/A (S-V), natomiast w przypadku cementu CEM II/B-V i CEM II/A-LL pogarszało uzyskane parametry mechaniczne. Istotny spadek wytrzymałości na ściskanie odnotowano dla cementu z węglanami wapnia, spadek ten był jeszcze większy w obecności tlenku cynku.
- Po 28 i 56 dniach dojrzewania wszystkie zaprawy osiągnęły wysokie wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu i na ściskanie. Największy przyrost parametrów mechanicznych odnotowano dla zaprawy z cementu CEM II/A-LL. Dodatkowo obecność w strukturze tlenku cynku skutkowała dodatkowymi przyrostami wytrzymałości, co jest efektem zarodkowania cząstek tlenku cynku, od których rozpoczyna się wzrost uwodnionych krzemianów wapnia i glino-krzemianów wapnia.
- Wszystkie cementy z dodatkami charakteryzowały się większą czystością mikrobiologiczną niż CEM I, przy czym najlepszy efekt domieszkowania tlenkiem cynku w przeciwdziałaniu rozwojowi drobnoustrojów odnotowano w przypadku zaprawy CEM I + ZnO. Wysoką czystość mikrobiologiczną odnotowano w przypadku zapraw wykonanych z następujących cementów: CEM II/A-LL i CEM II/A-LL + ZnO oraz CEM V/A (S-V). Niestety nie we wszystkich układach obecność tlenku cynku skutkowała poprawą odporności na działanie mikroorganizmów. Mechanizm inhibitowania rozwoju mikroorganizmów w zależności od zastosowanego spoiwa i domieszki tlenku cynku wymaga dodatkowych badań, szczególnie w zakresie wpływu porowatości matrycy cementowej i jej składu tlenkowego na rozwój drobnoustrojów.

5. Podziękowania

Praca została zrealizowana w ramach subwencji badawczej MNiSW nr 0412/SBAD/0080.

6. Literatura

- [1] Noeiaghahi, T., Dhami, N., Mukherjee, A. Nanoparticles surface treatment on cemented materials for inhibition of bacterial growth. *Constr. Build. Mater.* 150 (2017) 880–891.
- [2] Grengg, C. Microbiologically induced concrete corrosion: a case study from a combined sewer network. *Cem. Concr. Res.* 77 (2015) 16–25.
- [3] Provis, J.L., Palomo, A., Shi, C., Advances in understanding alkali-activated materials. *Cement Concr. Res.* 78 (2015) 110–125.
- [4] Berndt, M., Evaluation of coatings, mortars and mix design for protection of concrete against sulphur oxidising bacteria. *Constr. Build. Mater.* 25 (2011) 3893–3902.
- [5] Almusallam, A., Khan, F., Dulaijan, S., Al-Amoudi, O., Effectiveness of surface coatings in improving concrete durability. *Cem. Concr. Compos.* 25 (2003) 473–481.
- [6] Jia, R., Unsal, T., Xu, D., Lebach, Y., Gu, T., Microbiologically influenced corrosion and current mitigation strategies: a state of the art review. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 137 (2019) 42–58.
- [7] Nemati, M., Mazutinec, T., Jenneman, G., Voordouw, G., Control of biogenic H₂S production with nitrite and molybdate. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* 26 (2001) 350–355.
- [8] Roghanian, N., Banthia, N., Development of a sustainable coating and repair material to prevent bio-corrosion in concrete sewer and waste-water pipes. *Cem. Concr. Compos.* 100 (2019) 99–107.
- [9] Noeiaghahi, T., Mukherjee, A., Dhami, N., Chae, S.-R., Biogenic deterioration of concrete and its mitigation technologies. *Construct. Build. Mater.* 149 (2017) 575–586.
- [10] Ślosarczyk A., Kłapiszewska I., Skowrońska D., Janczarek M., Jesionowski T., Kłapiszewski Ł. A comprehensive review of building materials modified with metal and metal oxide nanoparticles against microbial multiplication and growth, *Chem. Eng. J.* 466 (2023) 143276
- [11] Kłapiszewska I., Ławniczak Ł., Balicki S., Gapiński B., Wieczorowski M., Wilk K.A., Jesionowski T., Kłapiszewski Ł., Ślosarczyk A., Influence of zinc oxide particles dispersion on the functional and antimicrobial properties of cementitious composites, *J. Mater. Res. Technol.* 24 (2023) 2239–2264.
- [12] Horszczaruk E., Łukowski P., Seul C. Influence of dispersing method on the quality of nano-admixtures homogenization in cement matrix, *Materials* 13 (2020) 4865.
- [13] Kłapiszewska I., Parus A., Ławniczak Ł., Jesionowski T., Kłapiszewski Ł., Ślosarczyk A., Production of antibacterial cement composites containing ZnO/lignin and ZnO–SiO₂/lignin hybrid admixtures, *Cem Concr. Compos.* 124 (2021) 104250.
- [14] Ślosarczyk A., Kłapiszewska I., Jędrzejczak P., Thomas M., Gapiński B., Janczarek M., Kłapiszewski Ł. The role of titanium dioxide in enhancing low-emission properties of cementitious materials, *Sci. Rep.* 15 (2025) 22675.
- [15] Surehali S., Gustafson C., Srikanth Volaity S., Divigalpitiya R., Kumar A., Neithalath N. Rheology and early-age structure development in binary and ternary blends modified with novel graphene types. *Cem. Concr. Comp.* 156 (2025) 105869.

- [16] Gayathiri K., Praveenkumar S. Quaternary blended eco high performance concrete utilizing high volumes of siliceous additives, *Constr. Build. Mat.* 430 (2024) 136389.
- [17] Dyshlyuk L., Babich O., Ivanova S., Vasilchenko N., Atuchin V., Korolkov I., Russakov D., Prosekov A., Antimicrobial potential of ZnO, TiO₂ and SiO₂ nanoparticles in protecting building materials from biodegradation, *Int Biodeterior Biodegrad* 146 (2020) 104821.
- [18] Liu J., Jin H., Gu C., Yang Y., Effects of zinc oxide nanoparticles on early-age hydration and the mechanical properties of cement paste, *Constr Build Mater* 217 (2019) 352-362.
- [19] Knight K.A., Cunningham P.R., Miller S.A. Optimizing supplementary cementitious material replacement to minimize the environmental impacts of concrete, *Cem. Concr. Comp.* 139 (2023) 105049.
- [20] Kłapiszewska I., Kubiak A., Parus A., Janczarek M., Ślosarczyk A., The in situ hydrothermal and microwave syntheses of zinc oxides for functional cement composites, *Materials* 15 (2022) 1069.
- [21] Scrivener K.L., Nonat A., Hydration of cementitious materials, present and future, *Cem Concr Res* 41 (2011) 651-665.
- [22] Scrivener K., Ouzia A., Juilland P., Mohamed A.K., Advances in understanding cement hydration mechanisms, *Cem Concr Res* 124 (2019) 105823.
- [23] Matschei T., Lothenbach B., Glasser F.P., The role of calcium carbonate in cement hydration, *Cem. Concr. Res.* 37 (2007) 551-558