

XIII
KONFERENCJA

2025 DNI BETONU

TRADYCJA I NOWOCZESNOŚĆ

13-15 października 2025

MONOGRAFIE TECHNOLOGII BETONU - REFERATY



dnibetonu.com

Redakcja: Jan Deja
Bartosz Głowacz
Paulina Gos-Błaszczyk
Patryk Jóźwiak
Dariusz Konieczny
Grzegorz Krechowiecki
Zbigniew Pilch
Bożena Środa
Zespół SPC

Skład i łamanie tekstu,
opracowanie graficzne: AD-LINE.PL

Projekt: Artur Darłak

© Copyright by Stowarzyszenie Producentów Cementu, Kraków 2025

ISBN: 978-83-61331-51-3

Wydawca:  Stowarzyszenie Producentów Cementu
ul. Lubelska 29, 30-003 Kraków
tel. +48 12 423-33-55
e-mail: wydawnictwo@polskicement.pl
www.polskicement.pl

XIII
KONFERENCJA

2025.

DNI BETONU

T R A D Y C J A I N O W O C Z E S N O Ś Ć

13-15 października 2025

**MONOGRAFIE
TECHNOLOGII
BETONU**

- REFERATY



dnibetonu.com

ROLA DOMIESZEK CHEMICZNYCH W TECHNOLOGII BETONU I ZAPRAW

THE ROLE OF CHEMICAL ADMIXTURES
IN CONCRETE AND MORTAR TECHNOLOGY

dr inż., Wioletta Jackiewicz-Rek

dr inż., Maciej Kalinowski

dr inż., Karol Chilmon

Wydział Inżynierii Lądowej Politechniki Warszawskiej

mgr inż., Konrad Grzesiak

MC Bauchemie

mgr inż., Ewa Sienkiewicz-Makowska

mgr inż., Mateusz Kłos

SIENKIEWICZ MAT-BUD Sp. z o.o.

Wpływ domieszek napowietrzających i mikrosferycznych na wybrane właściwości wysokowartościowych fotokatalitycznych kompozytów cementowych

The influence of air-entraining and microspherical admixtures on selected properties of high-performance photocatalytic cement composites

Streszczenie

W artykule poddano analizie wpływ uwzględnienia w składzie wysokowartościowych fotokatalitycznych kompozytów cementowych domieszek – napowietrzającej i mikrosferycznej – na właściwości mechaniczne, cechy decydujące o trwałości kompozytu oraz specjalne w zakresie oczyszczania powietrza z tlenków azotu. Celem pośrednim była analiza skuteczności zastosowania mikrosfer polimerowych (domieszki mikrosferycznej) jako alternatywy dla tradycyjnych domieszek napowietrzających w kontekście poprawy cech kompozytów cementowych. Badania w zakresie oczyszczania powietrza przeprowadzono wg autorskiej metodyki opartej na ISO 22197-1, zmodyfikowanej w zakresie pozwalającym na odzwierciedlenie warunków oświetleniowych oraz poziomów zanieczyszczenia tlenkami azotu w aglomeracjach miejskich w Polsce. Przeprowadzone badania wykazały, że polimerowe mikrosfery można z powodzeniem stosować w kształtowaniu mrozoodporności i efektywności fotokatalitycznej wysokowartościowych kompozytów cementowych oraz, że mogą one pełnić rolę nośników nanocząstek, zapewniając ich równomierne rozproszczenie w objętości kompozytu.

Abstract

The article analyzes the impact of incorporating admixtures—air-entraining and microspherical—into the composition of high-performance photocatalytic cementitious composites on their mechanical properties, durability-related characteristics, and specific functionalities related to nitrogen oxide air purification. An additional objective was to evaluate the effectiveness of polymer microspheres (microspherical admixture) as an alternative to conventional air-entraining admixtures in enhancing the performance of cementitious composites. Air purification tests were carried out using an original methodology based on ISO 22197-1, modified to reflect

the lighting conditions and nitrogen oxide pollution levels typical of urban areas in Poland. The conducted research demonstrated that polymer microspheres can be effectively used to improve both the frost resistance and photocatalytic performance of high-performance cementitious composites, and they can also serve as carriers for nanoparticles, ensuring their uniform distribution within the volume of the composite.

1. Wprowadzenie

W ostatnim czasie fotokatalityczne kompozyty cementowe (PCC) zyskały uznanie zarówno środowisk akademickich, jak i branży budowlanej. Wskutek wprowadzenia do kompozytu cementowego ziaren fotokatalizatorów lub powleczenia jego powierzchni powłoką fotokatalityczną, jego funkcjonalność ulega rozszerzeniu o możliwość oczyszczania powietrza, samoczyszczenia oraz samodezynfekcji.

Właściwości te uzyskiwane są w wyniku procesu fotokatalizy heterogenicznej. Pod wpływem absorpcji kwantów promieniowania elektromagnetycznego o energii większej niż szerokość pasma wzbronionego półprzewodnikowego fotokatalizatora, dochodzi do generacji pary elektron-dziura (e^-/h^+). Na skutek dalszych reakcji z cząsteczkami obecnymi na powierzchni kompozytu lub w jego otoczeniu, powstają reaktywne formy tlenu (np. rodnik hydroksylowy $\bullet OH$, anionorodnik ponadtlenkowy $O_2^{\bullet -}$) oraz reaktywne formy wodoru, które inicjują reakcje utleniania i redukcji. Związki te wykazują wysoką aktywność chemiczną, umożliwiając skuteczną degradację zanieczyszczeń organicznych (takich jak wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne) oraz nieorganicznych (np. tlenki azotu, NO_x). W rezultacie, uzyskuje się efekt oczyszczania powietrza z toksycznych związków chemicznych, a także efekt samoczyszczenia (poprzez rozkład zanieczyszczeń osadzonych na powierzchni materiału) oraz efekt samodezynfekcji (poprzez degradację struktur komórkowych wirusów i bakterii) [1, 2, 3].

Fotokatalityczne kompozyty cementowe można wykorzystać przy produkcji prośrodowiskowych wielofunkcyjnych powierzchni, takich jak elewacje budynków czy nawierzchnie dróg oraz chodników, na terenach zurbanizowanych. Wdrożenia tego typu kompozytów napotykają w praktyce na wyzwania, często związane z trwałością efektu fotokatalitycznego, tzn. zmianami efektywności fotokatalitycznej w czasie [4]. Efektywność procesów fotokatalitycznych w kompozytach cementowych jest zależna od licznych czynników, które można pogrupować na czynniki: środowiskowe, materiałowe oraz technologiczne (Tabela 1). Do czynników środowiskowych należy uwzględnić natężenie oraz spektrum promieniowania elektromagnetycznego [4], w szczególności promieniowania wysokoenergetycznego w pasmach UV-A i UV-B [5], niezbędnych do wygenerowania par elektron-dziura w półprzewodniku fotokatalitycznym o stosunkowo szerokim paśmie wzbronionym, takim jak TiO_2 . Wśród czynników środowiskowych uwzględnić należy także wilgotność względną powietrza [6], od której zależy wydajność tworzenia rodników hydroksylowych oraz dostępność powierzchni aktywnej fotokatalitycznie, jak również charakterystykę przepływu powietrza przy powierzchni fotokatalitycznej, determinującą dostępność zanieczyszczeń gazowych i czas ich kontaktu z wolnymi rodnikami na powierzchni fotokatalitycznej [7].

Od strony materiałowej, kluczowe znaczenie ma struktura porowatości w strefie przypowierzchniowej – zarówno wielkość, kształt, jak i rozkład porów określają efektywność dyfuzji reagentów [8]. We współczesnych kompozytach cementowych,

jej charakterystyki mogą być szeroko modyfikowane poprzez dobór jakościowy (spoiwa, mikrowypełniaczy, domieszek, kruszyw drobnych i grubych itd.) jak i ilościowy (współczynnik woda-cement, krzywa uziarnienia kruszywa itd.) składu kompozytu cementowego. Biorąc pod uwagę projektowane funkcje fotokatalityczne, istotne jest zwiększenie dostępnej powierzchni fotoaktywnej jaka może wchodzić w interakcje z zanieczyszczeniami gazowymi, np. poprzez zwiększenie porowatości kapilarnej warstwy przypowierzchniowej kompozytu, umożliwiając w ten sposób dostęp do niej promieniowania zewnętrznego jak i zanieczyszczeń ze środowiska. Choć taka zmiana charakterystyki sieci porów jest pożądana z perspektywy fotokatalitycznej, może istotnie wpływać na trwałość PCC w przypadku długoterminowej ekspozycji na agresywne warunki środowiskowe. Jednocześnie, istotne są charakterystyki samego fotokatalizatora: powierzchnia właściwa jego ziaren, budowa krystaliczna, zawartość w masie kompozytu oraz jednorodność jego rozproszenia w matrycy cementowej [2]. W aspekcie technologicznym, decydujące są warunki formowania i pielęgnacji kompozytu. Proces mieszania, konsystencja oraz sposób zagęszczania i wibracji przekładają się na równomierność rozmieszczenia cząstek fotokatalizatora w matrycy cementowej, kształtując charakterystyki strefy przypowierzchniowej [9].

Tabela 1. Główne zmienne środowiskowe, materiałowe i technologiczne istotnie wpływające na właściwości fotokatalityczne PCC

Zmienne		
Środowiskowe	Materiałowe	Technologiczne
❖ Intensywność promieniowania ultrafioletowego ❖ Wilgotność względna powietrza ❖ Prędkość przepływu powietrza nad powierzchnią fotokatalityczną ❖ Stężenie zanieczyszczeń gazowych ❖ Czystość powierzchni, zabrudzenia, osady z cząstek stałych	❖ Rozmiar krystalitów fotokatalizatora ❖ Budowa krystaliczna fotokatalizatora ❖ Powierzchnia właściwa fotokatalizatora ❖ Skład chemiczny fotokatalizatora ❖ Rodzaj i zawartość spoiwa w kompozycie ❖ Rodzaj i zawartość wypełniaczy mineralnych w kompozycie ❖ Zawartość masowa fotokatalizatora w kompozycie ❖ Struktura porowatości matrycy cementowej	❖ Równomierność rozłożenia ziaren fotokatalitycznych w objętości matrycy cementowej ❖ Rozwinięcie powierzchni fotoaktywnej kompozytu ❖ Metoda i przebieg pielęgnacji

Fotokatalityczne kompozyty cementowe wykorzystane w infrastrukturze miejskiej, by spełniać swoje funkcje prośrodowiskowe w zakresie oczyszczania powietrza, powinny być wyeksponowane na działanie środowiska zewnętrznego (m. in.

zanieczyszczeń i promieniowania świetlnego). Taka ekspozycja wiąże się z narażeniem kompozytu na inne, niekorzystnie wpływające na trwałość kompozytów cementowych czynniki środowiskowe, między innymi cykliczne zamrażanie i rozmrażanie. Wymagania trwałościowe wobec elementów betonowych (elewacyjnych i nawierzchniowych), powodują konieczność kształtowania struktury porowej kompozytu cementowego w sposób zapewniający mu mrozoodporność. W kształtowaniu mrozoodporności kompozytów cementowych najczęściej stosuje się środki powierzchniowo czynne wchodzące w skład domieszek napowietrzających (AEA), gdyż jest to relatywnie tanie i łatwe w aplikacji rozwiązanie.

Kompozyty cementowe o właściwościach fotokatalitycznych wykonywane są najczęściej jako elementy wielowarstwowe, w których warstwę wierzchnią stanowi zaprawa lub beton o właściwościach fotokatalitycznych, nanoszona na warstwę betonu zwykłego. W celu obniżenia kosztów produkcji dąży się do minimalizacji grubości warstwy fotokatalitycznej, dlatego coraz częściej stosuje się wysokowartościowe zaprawy cementowe jako warstwę licową.

W przypadku tego typu kompozytów, ze względu na duży udział frakcji drobnych (cement, mikrowypełniacze), oraz wysoką ciekość, uzyskanie odpowiedniej struktury napowietrzenia przy użyciu domieszek napowietrzających jest utrudnione. Drobne pęcherzyki powietrza mają tendencję do zapadania się lub łączenia w większe pęcherze w wyniku zwiększonego parcia fazy stałej w układzie.

Podobne problemy obserwuje się również w przypadku współczesnych betonów cementowych, w których coraz częściej stosuje się cementy zawierające znaczny udział składników nieklinkierowych, drobno mielonych w celu uzyskania pożądanych właściwości betonu. Wysoka zawartość i rozdrobnienie tych składników utrudnia stabilizację struktury porowej z użyciem konwencjonalnych domieszek opartych na środkach powierzchniowo czynnych.

W celu zapewnienia pożądanej struktury napowietrzenia w opisywanych układach wykorzystuje się co raz częściej mikrosferyczne domieszki napowietrzające – ceramiczne bądź polimerowe. Jak pokazują wyniki badań [10,11,12] zastosowanie mikrosfer pozwala w sposób efektywny i powtarzalny kształtować strukturę napowietrzenia kompozytów cementowych, w szczególności tam gdzie ze względu na opisywane problemy jest to utrudnione z zastosowaniem konwencjonalnych domieszek opartych na środkach powierzchniowo czynnych. Domieszka mikrosferyczna może zapewnić porównywalny efekt poprawy mrozoodporności przy znacznie niższym udziale objętościowym (ok. 1%), eliminując wahania zawartości powietrza oraz zwiększając jednorodność i powtarzalność procesu produkcji kompozytów cementowych [11,12,13].

Autorzy postanowili sprawdzić w jaki sposób zastosowanie polimerowych mikrosfer wpłynie na podstawowe właściwości wysokowartościowych cementowych kompozytów fotokatalitycznych, zestawiając to z efektami zastosowania konwencjonalnej domieszki napowietrzającej. Ocenie poddano właściwości fotokatalityczne, mechaniczne oraz trwałość zapraw modyfikowanych z użyciem domieszki napowietrzającej oraz mikrosfer polimerowych.

2. Plan badań i metody badawcze

2.1. Plan badań

Zaprojektowano dwuwartościowy plan badań, w którym jako jakościową zmienną niezależną przyjęto rodzaj zastosowanego materiału wykorzystywanego w kształtowaniu mrozoodporności kompozytów cementowych: domieszki napowietrzającej oraz mikrosfer polimerowych. Dozowanie domieszki napowietrzającej oraz mikrosfer polimerowych określono w wyniku badań wstępnych, w ilości umożliwiającej osiągnięcie zawartości powietrza w świeżej zaprawie na poziomie $6 \pm 0,5$ % objętości. Przyjęto stałe współczynniki masowe: woda-spoivo (w/s), spoivo-kruszywo drobne (s/p) oraz stałą zawartość masową fotokatalizatora we wszystkich przypadkach. Ciekłość zapraw regulowano do rozplywu swobodnego w zakresie 240-280 mm przy zastosowaniu superplastyfikatora PCE w celu osiągnięcia właściwości samopoziomujących.

Jako zmienne zależne w planie eksperymentu przyjęto: wytrzymałość na zginanie i ściskanie według PN-EN 196-1 po 28 dniach, mrozoodporność w oparciu o procedurę IBDiM PB/TM-1/12, współczynnik absorpcji wody spowodowanej podciąganiem kapilarnym stwardniałej zaprawy według PN-EN 1015-18, a także skuteczność i selektywność fotokatalitycznego rozkładu tlenków azotu wg autorskiej metody badawczej opartej na ISO 22197-1.

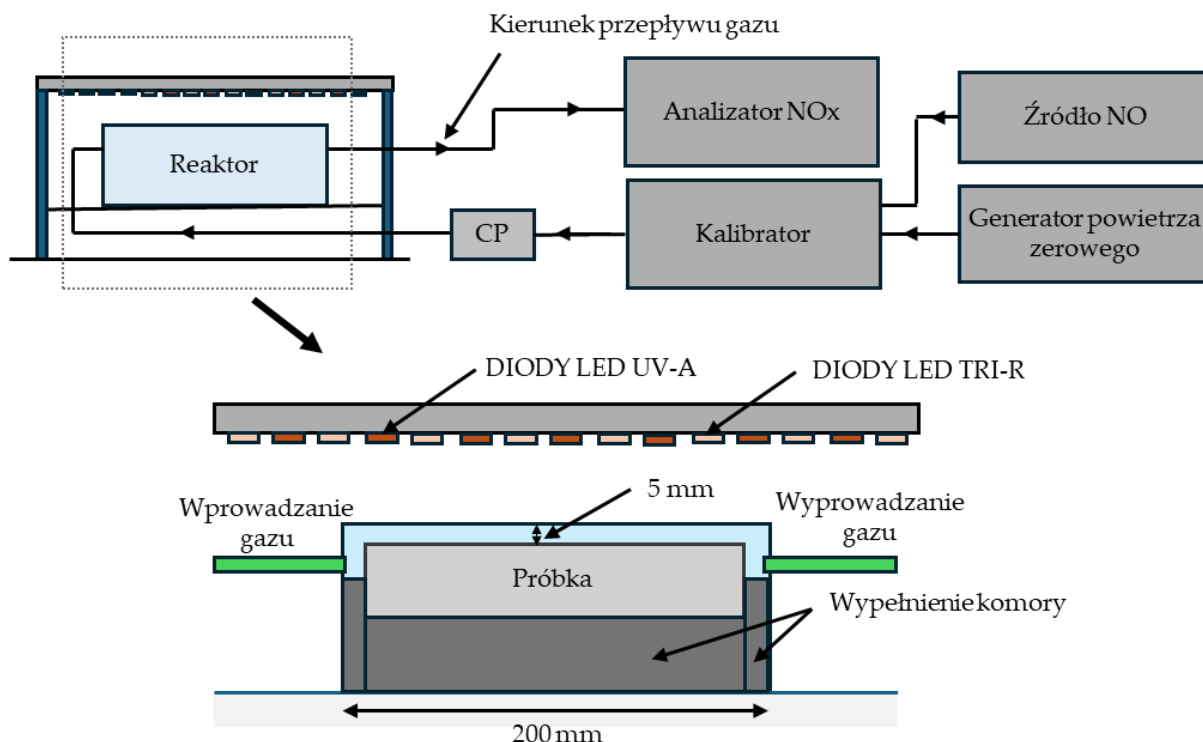
Tabela 2. Udział poszczególnych składników w masie zapraw

L.P.	Rodzaj domieszki	Zawartość domieszki, % m.s.	w/s (masowo), -	s/p (masowo), -	fotokatalizator nano-TiO ₂ , kg/m ³
1	-	-	0,36	0,60	10
2	napowietrzająca	0,3			
3	mikrosferyczna	0,7			

2.2. Metody badawcze

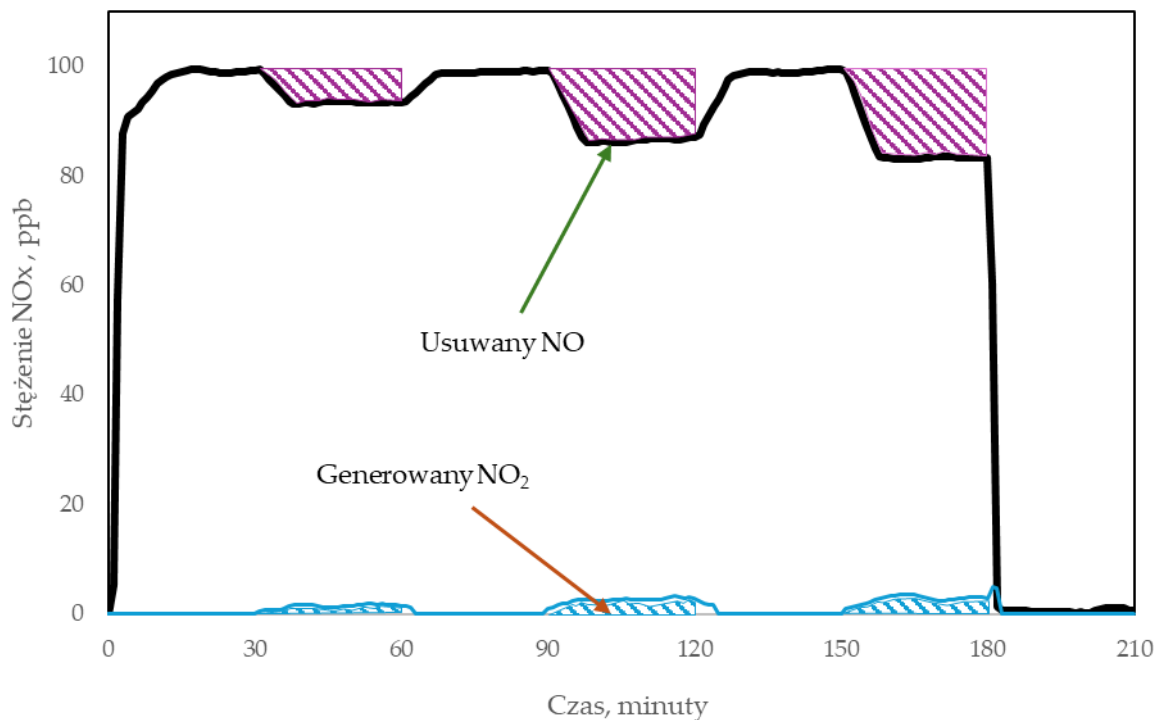
Zaprawy przygotowywano w trzyetapowym procesie, obejmującym: (1) wymieszanie i homogenizację wody zarobowej z domieszkami oraz fotokatalizatorem (2) dodatek tak przygotowanego układu koloidalnego do składników suchych, uprzednio wymieszanych wstępnie w mieszalniku do zapraw (3) mieszanie składników zaprawy do uzyskania jednorodności, ewentualne dozowanie wtórne superplastyfikatora i/lub domieszki napowietrzającej po kontroli ciekłości oraz zawartości powietrza.

Próbki zapraw rozformowywano po 24 godzinach od wykonania, po czym przechowywano je do dnia badania w komorze klimatycznej (RH > 95%, Temp = 20 +/- 2°C). Wytrzymałość na zginanie i ściskanie zapraw, skuteczność oczyszczania powietrza jak i absorpcję wody spowodowaną podciąganiem kapilarnym określono po 28 dniach dojrzewania próbek. Skuteczność oraz selektywność fotokatalitycznego rozkładu tlenków azotu oznaczono na trzech próbkach zapraw o wymiarach 140 x 160 x 40 mm dla każdej serii badawczej, umieszczanych w reaktorze szklanym o pojemności 4 dm³ (Rys. 1). Liczebność pozostałych serii próbek była zgodna z normami według których wykonywano badania.



Rysunek 1. Schemat układu wykorzystanego do badania zdolności do oczyszczania powietrza z tlenków azotu (CP – masowy czujnik przepływu).

Przepływ gazu w reaktorze w czasie badania wynosił 2 l/min. Stężenie tlenku azotu na wejściu do komory wynosiło 100 +/- 5 ppb i było utrzymywane przez cały czas trwania badania za pomocą kalibratora wielogazowego. Przyjęte stężenie było dziesięciokrotnie niższe od wykorzystywanego w ISO 22197-1. Odstępstwo od procedury normowej wprowadzono w celu odzwierciedlenia poziomów stężenia tlenków azotu powszechnie występujących w aglomeracjach miejskich na terenie Polski. W badaniach wykorzystywano dwa źródła oświetlenia LED odtwarzając rzeczywiste warunki oświetleniowe spotykane w naszym kraju w okresie jesienno-zimowym: UV-A (światło ultrafioletowe - 365 nm, 1,0 W/m²) oraz VIS (światło widzialne -150 W/m²). Źródło promieniowania VIS nie emitowało promieniowania w zakresie poniżej 400 nm. Wilgotność względna powietrza w komorze reakcyjnej w czasie badania była utrzymywana w zakresie 40 +/- 5%. Przykładowy przebieg badania przedstawiono na Rysunku 2. Podczas testu, wybrane źródła światła były naprzemiennie włączane i wyłączane, co pozwalało na stworzenie trzech różnych warunków naświetlania: kolejno światła widzialnego, światła UV-A oraz kombinacji światła widzialnego i UV-A.



Rysunek 2. Przykładowy przebieg zmian stężenia NO (czarna linia ciągła) i NO₂ (niebieska linia ciągła) podczas testu zdolności fotokatalitycznych PCC w zakresie usuwania tlenków azotu. W ramach badania włączano kolejno światło widzialne (pierwsza redukcja NO od lewej strony wykresu), światło UV-A oraz jednocześnie światło widzialne i UV-A. Każda faza naświetlania trwała 30 minut, z 30-minutowymi przerwami bez aktywnego źródła światła.

Redukcję stężenia tlenków azotu określono wg równania (1), natomiast selektywność procesu fotokatalitycznego utleniania NO_x wg równania (2). Szczegółowy opis procedury badawczej zawarto w [14].

$$\Delta NO_x = \frac{NO_{x_pocz} - NO_{x_konc}}{NO_{x_pocz}} \cdot 100\% \quad (1)$$

gdzie:

ΔNO_x – zmiana sumarycznego stężenia NO i NO₂ w wyniku reakcji fotokatalitycznych, %

NO_{x-pocz}- sumaryczne początkowe stężenie NO i NO₂ przed włączeniem źródła światła po ustabilizowaniu, ppb

NO_{x-konc}- sumaryczne stężenie NO i NO₂ po włączeniu źródła światła i ustabilizowaniu, ppb

$$S = \frac{\Delta NO_x}{\Delta NO} \cdot 100\% \quad (2)$$

gdzie:

S – selektywność fotokatalitycznego rozkładu NO_x, %

ΔNO_x – zmiana sumarycznego stężenia NO i NO₂ w wyniku reakcji fotokatalitycznych, %

ΔNO – zmiana stężenia NO w wyniku reakcji fotokatalitycznych, %

Badanie mrozoodporności zapraw przeprowadzono w oparciu o procedurę IBDiM PB/TM-1/12, poddając zaprawy 150 cyklom naprzemiennego zamrażania i rozmrażania. Próbkę zapraw (dwanaście próbek z serii badawczej o wymiarach 40x40x160 mm) rozformowywano po 24 godzinach od wykonania, po czym przechowywano je przez 28 dni w komorze klimatycznej ($RH = 90 \pm 5\%$, $Temp = 20 \pm 2^\circ C$). Następnie, przez 7 kolejnych dni próbki były przechowywane w wodzie wodociągowej, do stabilizacji masy. Po tym czasie, połowę próbek umieszczono w komorze do badania mrozoodporności (uprzednio określając ich masę) i poddano 150 cyklom zamrażania-rozmrażania. Po zakończeniu ostatniego cyklu zamrażania-rozmrażania, próbki z komory do badania mrozoodporności wyjęto, zważono i określono ich wytrzymałość na zginanie i ściskanie. W tym samym terminie, określono również wytrzymałość na zginanie i ściskanie próbek świadków (niepoddanych cyklicznemu zamrażaniu). Współczynnik absorpcji wody spowodowanej podciąganiem kapilarnym stwardniałej zaprawy określono wg PN-EN 1015-18 na 12 przełamach sześciu próbek o wymiarach 40 x 40 x 160 mm dla każdej z analizowanych serii próbek po 28 dniach przechowywania w komorze klimatycznej. Próbkę od strony przełamu i o ściankach bocznych pokrytych żywicą epoksydową były zanurzane na głębokość ok. 10 mm w wodzie destylowanej przez 10 i 90 minutach oraz po 24 godzinach. Współczynniki absorpcji wody c_{10-90} i c_{0-24} obliczono z równań (3) i (4).

$$C_{10-90} = 0,1 \cdot (M_{90} - M_{10}) \quad (3)$$

$$C_{0-24} = 0,625 \cdot (M_{24} - M_0) \quad (4)$$

gdzie:

M_0 – masa wysuszonej próbki pokrytej żywicą przed umieszczeniem w wodzie, kg

M_{10} – masa próbki po 10 minutach w wodzie, kg

M_{90} – masa próbki po 90 minutach w wodzie, kg

M_{24} – masa próbki po 24 godzinach w wodzie, kg

Uziarnienie mikrowypełniaczy oraz cementu określono z zastosowaniem laserowego analizatora uziarnienia HORIBA LA-300 według metodyki opisanej szczegółowo w [15].

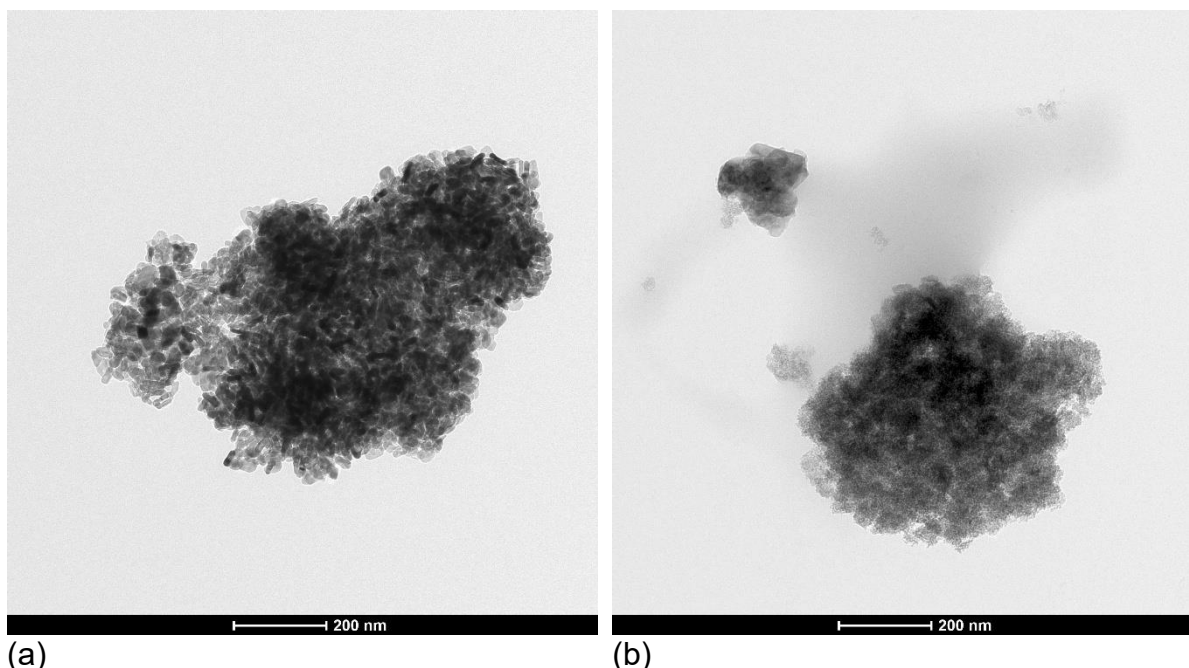
3. Materiały

Do wykonania wszystkich zapraw wykorzystano te same składniki, w tej samej ilości, oprócz analizowanych domieszek (napowietrzającej i mikrosferycznej).

Wykorzystano cement CEM II/A-S 52,5 R o właściwościach przedstawionych w Tabeli 3, mączkę wapienną, pył krzemionkowy, piaski kwarcowe o uziarnieniu 0,1/1,5, wodę wodociągową, superplastifikator PCE oraz mieszankę dwóch fotokatalizatorów – pierwszej i drugiej generacji (Rysunek 3).

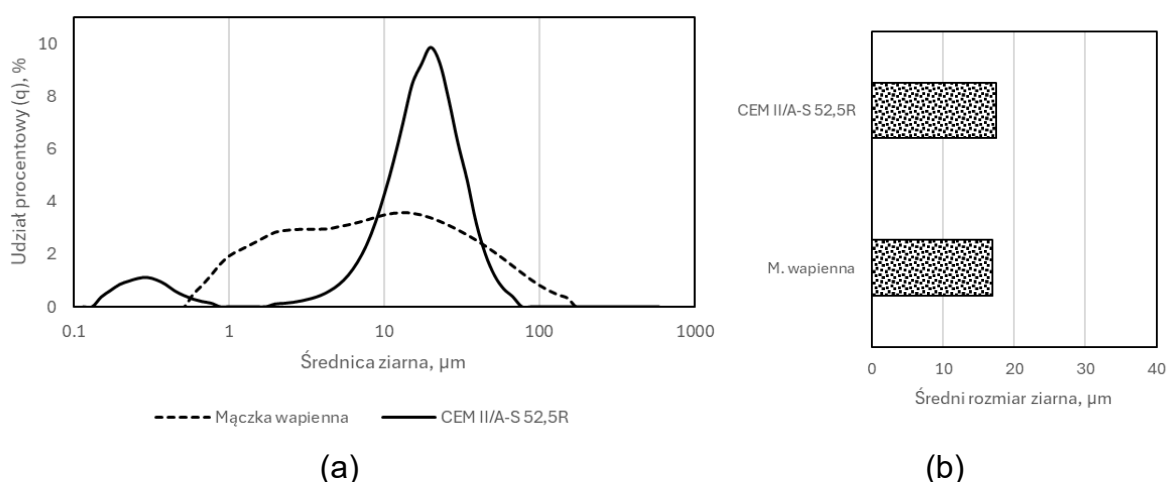
Tabela 3. Wyniki badań poszczególnych właściwości wykorzystanego w badaniach cementu CEM II/A-S 52,5R wg PN-EN 197-1

Wytrzymałość wczesna 2 dni, MPa	Wytrzymałość normowa 28 dni, MPa	Początek czasu wiązania, min	Powierzchnia właściwa, cm ² /g
30,11	53,34	220	4740



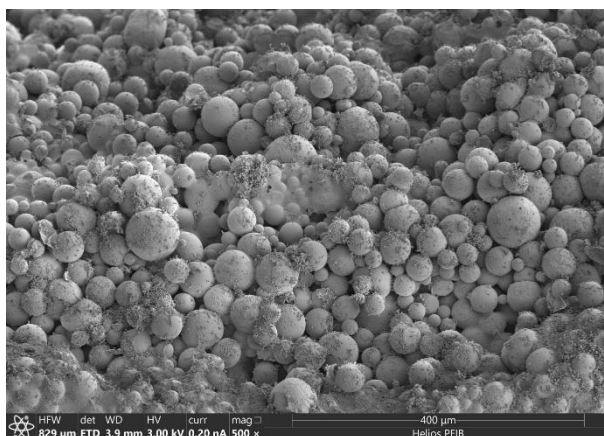
Rysunek 3. Mikrografie TEM aglomeratów krystalitów fotokatalizatorów pierwszej (a) i drugiej (b) generacji wykorzystanych w badaniach

Zastosowana mączka i cement charakteryzowały się uziarnieniem przedstawionym na Rysunku 4. Cement charakteryzował się bimodalnym rozkładem wielkości ziaren, z lokalnymi maksimami przypadającymi na około 0.5 oraz 30 μm . Mączka charakteryzowała się jednomodalnym rozkładem, z wartością średnią wielkości ziaren równą 17,0 μm .



Rysunek 4. (a) rozkład uziarnienia i (b) średni rozmiar ziaren cementu CEM II/A-S 52,5 R oraz mączki wapiennej wykorzystanych w badaniach

Domieszka napowietrzająca charakteryzowała się gęstością równą $1,01 \text{ g/cm}^3$ i rekomendowanym zakresie dozowania od 0,2 do 1,5 %. m.s., spełniającą wymagania normy EN 934-2. Wykorzystane mikrosfery polimerowe (prefabrykowane, puste w środku cząstki) charakteryzowały się wielkością w zakresie $47,3 \mu\text{m} \pm 20\%$, gęstością nasypową $0,102 \text{ g/cm}^3$ oraz sferyczną morfologią (Rysunek 5). Wprowadzone do mieszanki betonowej mikrosfery tworzą w matrycy cementowej pory o ustalonej średnicy i rozmieszczeniu, które są odporne na uszkodzenia podczas mieszania, transportu i wbudowywania. Funkcjonują one jako strefy relaksacyjne naprężeń powstałych w wyniku rozszerzania się zamarzającej wody.



Rysunek 5. Mikrografia SEM przedstawiająca morfologię ziaren mikrosfer polimerowych wykorzystanych w badaniach

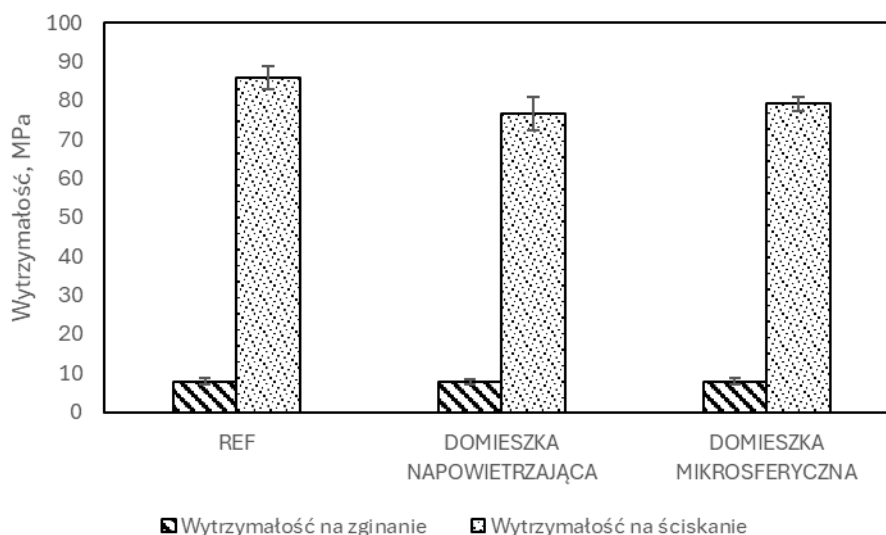
4. Wyniki badań

4.1 Wytrzymałość na zginanie i ściskanie

Średnia wytrzymałość na zginanie zapraw w 28. dniu dojrzewania zawierała się w przedziale od 7,83 do 7,92 MPa (Rysunek 6). Wprowadzenie rozpatrywanych domieszek nie miało istotnie statystycznego wpływu na zmianę wytrzymałości na zginanie. Średnia wytrzymałość na ściskanie w 28. dniu dojrzewania wynosiła od 76,51 do 85,90 MPa. Najwyższą wytrzymałość średnią uzyskano dla serii niemodyfikowanej. Najniższą wytrzymałością charakteryzowała się zaprawa z udziałem domieszki napowietrzającej (76,51 MPa). Jednocześnie, zaprawa ta charakteryzowała się najwyższym odchyleniem standardowym, sięgającym 4,34 MPa. Zaprawa modyfikowana mikrosferami polimerowymi charakteryzowała się średnią wytrzymałością na ściskanie równą 79,18 MPa oraz najmniejszym odchyleniem standardowym (1,79 MPa). W wyniku zastosowania domieszki napowietrzającej odnotowano 11% spadek wytrzymałości na ściskanie, a w przypadku zastosowania mikrosfer zaobserwowano około 8% spadek wytrzymałości na ściskanie względem zaprawy referencyjnej. Odnotowany spadek świadczył o zwiększeniu objętości porów w strukturze analizowanych zapraw poprzez zastosowanie obu rodzajów domieszek.

Biorąc jednak pod uwagę rozrzucenie wyników wokół średniej, można uznać, że użycie domieszki napowietrzającej jak i mikrosfer przyczyniło się do takiego samego,

z punktu widzenia statystycznego, spadku wytrzymałości na ściskanie zapraw. Świadczyło to o poprawnie dobranym dozowaniu obu domieszek i spełnieniu założenia o zbliżonym napowietrzeniu zapraw w obu przypadkach.

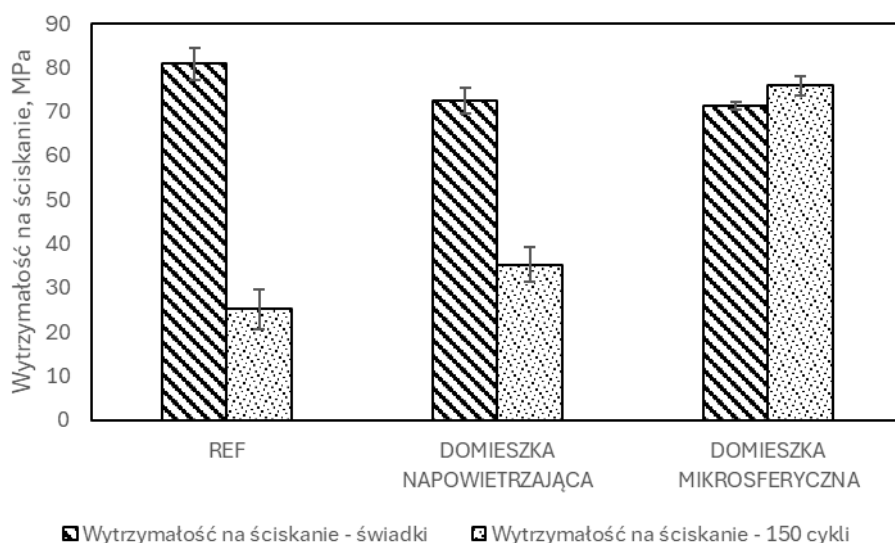


Rysunek 6. Wytrzymałość na zginanie i ściskanie po 28 dniach zapraw fotokatalitycznych w zależności od zastosowanej domieszki

4.2 Mrozoodporność

Po 150 cyklach zamrażania-rozmrażania nie zaobserwowano spadku masy żadnej z analizowanych serii próbek powyżej 5%. W przypadku serii referencyjnej oraz modyfikowanej domieszką napowietrzającą, na powierzchni próbek zaobserwowano zarysowania i spękania charakterystyczne dla korozji mrozowej. Wytrzymałość na ściskanie próbek niepoddanych cyklicznemu zamrażaniu i rozmrażaniu zawierała się w przedziale od 71,40 MPa do 80,95 MPa, przy czym najwyższą wytrzymałość uzyskała zaprawa referencyjna (Rysunek 7). W przypadku próbek poddanych cyklicznemu zamrażaniu, najniższą wytrzymałością na ściskanie charakteryzowała się seria referencyjna - 25,12 MPa. Uwzględnienie domieszki napowietrzającej w rozpatrywanej ilości przyczyniło się do nieznacznej poprawy wytrzymałości na ściskanie (35,24 MPa). W przypadku serii modyfikowanej domieszką mikrosferyczną zaobserwowano wzrost wytrzymałości w porównaniu do próbek świadków (z 71,43 MPa do 75,95 MPa). Zarówno próbki referencyjne jak i wykonane z udziałem domieszki napowietrzającej po poddaniu ich 150 cyklom naprzemiennego zamrażania i rozmrażania nie spełniały formułowanych w IBDiM PB/TM-1/12 wymagań pozwalających uznać te zaprawy za mrozoodporne w takich warunkach. Próbkę z udziałem mikrosfer polimerowych spełniły te wymagania (spadek wytrzymałości na ściskanie $\leq 20\%$, spadek masy $\leq 5\%$, brak rys i spękań). Niski spadek wytrzymałości na ściskanie próbek z mikrosferami świadczył o uzyskaniu pożądanej struktury napowietrzenia. Z kolei użycie konwencjonalnej domieszki napowietrzającej nie pozwoliło na uzyskanie zakładanej mrozoodporności zapraw, pomimo zbliżonej zawartości powietrza w zaprawie z domieszką do zaprawy z mikrosferami. Mogło to być spowodowane niewystarczającą stabilizacją

pęcherzyków powietrza o średnicy $<300\ \mu\text{m}$ w zaprawie, na co miała wpływ duża zawartości frakcji drobnych w zaprawie oraz jej wysoka ciekłość.



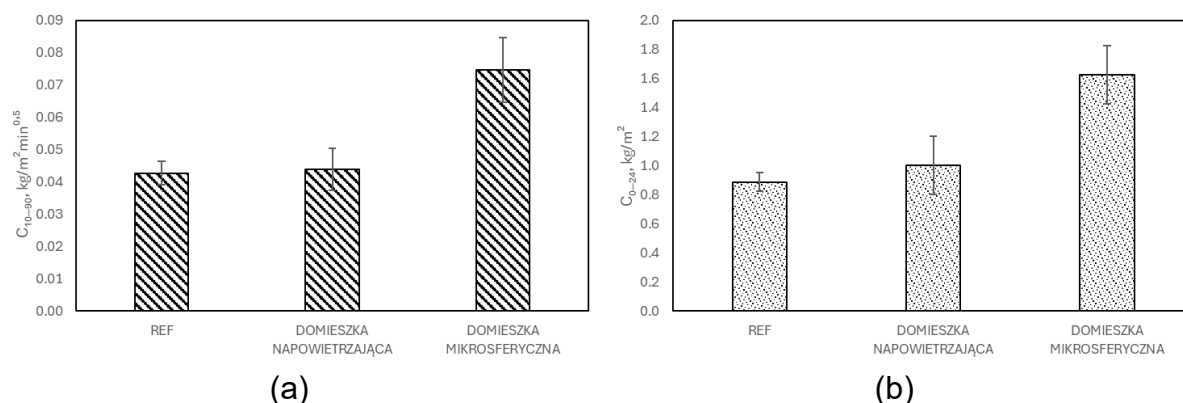
Rysunek 7. Wytrzymałość na ściskanie próbek pielęgnowanych w wodzie oraz poddanych 150 cyklom zamrażania-rozmrażania

4.3 Współczynnik absorpcji wody spowodowany podciąganiem kapilarnym

Wraz z wprowadzeniem domieszek napowietrzającej i mikrosferycznej zaobserwowano zwiększenie współczynników absorpcji wody spowodowanej podciąganiem kapilarnym analizowanych zapraw fotokatalitycznych (Rysunek 8). W przypadku zaprawy fotokatalitycznej modyfikowanej domieszką napowietrzającą zwiększenie absorpcji wody było nieznaczne – z c_{10-90} wynoszącego 0,043 do 0,044 $\text{kg/m}^2\text{min}^{0,5}$ oraz z c_{0-24} wynoszącego 0,89 do 1,01 kg/m^2 . Znaczący przyrost zaobserwowano w przypadku modyfikacji zaprawy domieszką mikrosferyczną – z c_{10-90} wynoszącego 0,043 do 0,075 $\text{kg/m}^2\text{min}^{0,5}$ oraz z c_{0-24} wynoszącego 0,89 do 1,63 kg/m^2 , co świadczyło o zwiększeniu objętości porów kapilarnych w zaprawie. Warto jednak zauważyć, że odnotowane w badaniach wartości współczynnika absorpcji wody spowodowanej podciąganiem kapilarnym były ok. 10-krotnie niższe od tradycyjnych zapraw stosowanych w murowaniu bądź tynkowaniu [16], wskazując na wysoką szczelność i niską porowatość kapilarną analizowanych kompozytów fotokatalitycznych.

Przedstawione wyniki świadczą o znacznie większym udziale porów kapilarnych w objętości zaprawy z mikrosferami w porównaniu z zaprawą referencyjną oraz wykonaną z użyciem domieszki napowietrzającej. Biorąc pod uwagę otrzymane odchylenia standardowe, można stwierdzić, że użycie domieszki napowietrzającej w analizowanym przypadku zaprawy wysokowartościowej, nie spowodowało statystycznie istotnego wzrostu porowatości kapilarnej w zaprawie. Przemawia to za hipotezą, że środki powierzchniowo czynne zawarte w tych domieszkach nie stabilizują pęcherzyków powietrza o wielkości $<300\ \mu\text{m}$ (kształtujących mrozoodporność kompozytów cementowych) w układach z wysokim udziałem drobnych frakcji i o wysokiej ciekłości w sposób efektywny. W wyniku braku wystarczającej stabilizacji drobne pęcherze powietrza ($<300\ \mu\text{m}$) zapadają się oraz łączą w większe pęcherze, tworzące pory powietrzne, które nie różnicują podciągania

kapilarnego zapraw oraz nie wpływają dodatnio na poprawę ich mrozoodporności. Hipotezę tę należałoby poddać dalszej weryfikacji zmieniając rodzaj środka powierzchniowo czynnego oraz jego stężenie w analizowanych zaprawach.



Rysunek 8. Współczynnik absorpcji wody spowodowany podciąganiem kapilarnym (a) C_{10-90} i (b) C_{0-24} określone dla analizowanych zapraw fotokatalitycznych

4.4 Skuteczność oraz selektywność fotokatalitycznego rozkładu tlenków azotu

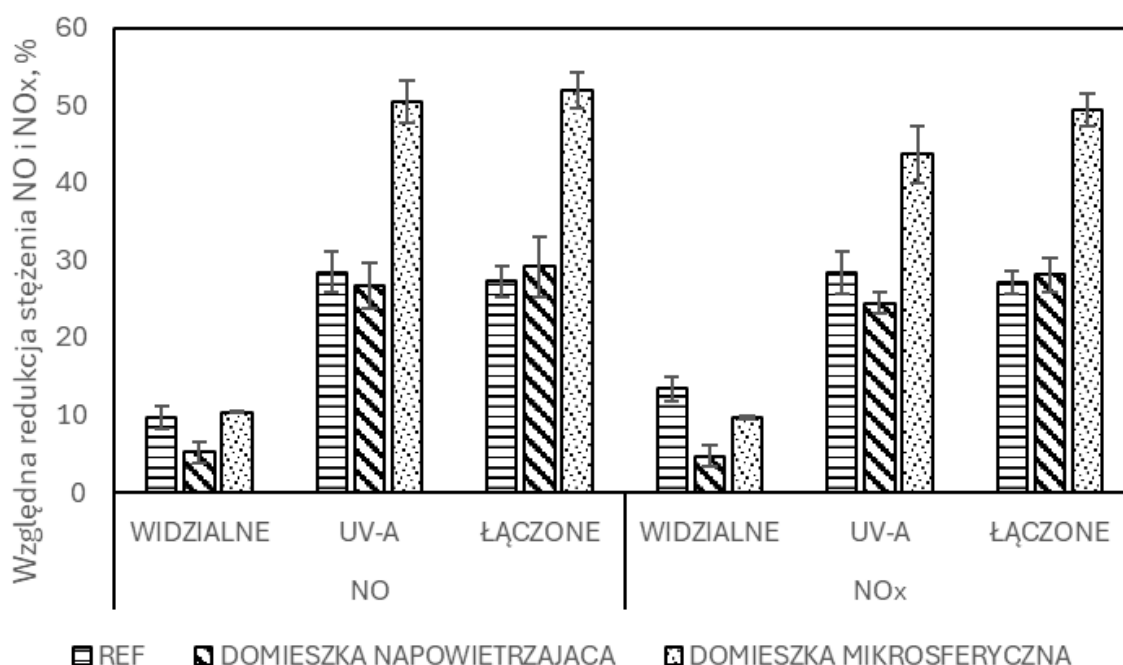
Skuteczność fotokatalitycznego rozkładu tlenków azotu była zróżnicowana zarówno ze względu na skład analizowanej zaprawy fotokatalitycznej jak i rodzaj źródła światła inicjującego procesy fotokatalityczne (Rysunek 9). Najniższe redukcje w stężeniu NO i NO_x zaobserwowano w świetle widzialnym o irradiancji 150 W/m², w zakresie od 5,2 % do 10,4 % redukcji NO i w zakresie od 4,7 % do 13,4 % redukcji NO_x. Najwyższą skutecznością wykazała się seria referencyjna. W przypadku światła UV-A o irradiancji 1 W/m² opracowane zaprawy fotokatalityczne przyczyniły się do redukcji stężenia NO w zakresie od 26,7 % do 50,5 % oraz redukcji stężenia NO_x w zakresie od 24,4 % do 43,6 %. Najwyższą skutecznością wykazała się zaprawa modyfikowana domieszką mikrosferyczną. W warunkach oświetlania światłem łączonym (widzialne + UV-A) zaobserwowano redukcje stężenia NO w zakresie od 27,2 % do 51,9 % oraz NO_x w zakresie 27,1 % do 49,4 %. W tych warunkach również zaprawa modyfikowana domieszką mikrosferyczną wykazała najwyższą skuteczność fotokatalityczną.

Selektywność utleniania tlenków azotu utrzymywała się na wysokim poziomie przekraczającym 85% dla wszystkich analizowanych zapraw fotokatalitycznych. Najwyższą selektywność (99-100%) zaobserwowano dla serii referencyjnej. Taki wynik oznacza bardzo wysoką efektywność fotokatalityczną, tj. equilibrium pomiędzy kinetyką utleniania NO do NO₂ i NO₂ do NO₃⁻. Największy spadek selektywności, tj. zwiększenie ilości generowanego NO₂ podczas fotokatalizy, zaobserwowano dla zaprawy fotokatalitycznej modyfikowanej domieszką mikrosferyczną. Efekt ten był związany ze znaczącym zwiększeniem efektywności utleniania NO do NO₂ w świetle UV-A i łączonym. Ponieważ reakcja dalszego utleniania NO₂ wymaga większej ilości energii, przy założonych w metodzie badania niskich poziomach irradiancji (1 W/m² UV-A i 150 W/m²), była ona niewystarczająca do całkowitego utlenienia całości NO₂ wygenerowanego w ramach pierwszej reakcji fotokatalitycznej (NO → NO₂). Ilość NO₂ która nie brała udziału w drugiej reakcji fotokatalitycznej nie przekraczała jednak 15% całkowitej ilości NO₂ skutecznie usuniętego z układu i

zmineralizowanego na powierzchni fotokatalitycznej, co świadczy o zachowaniu wysokiej efektywności procesu.

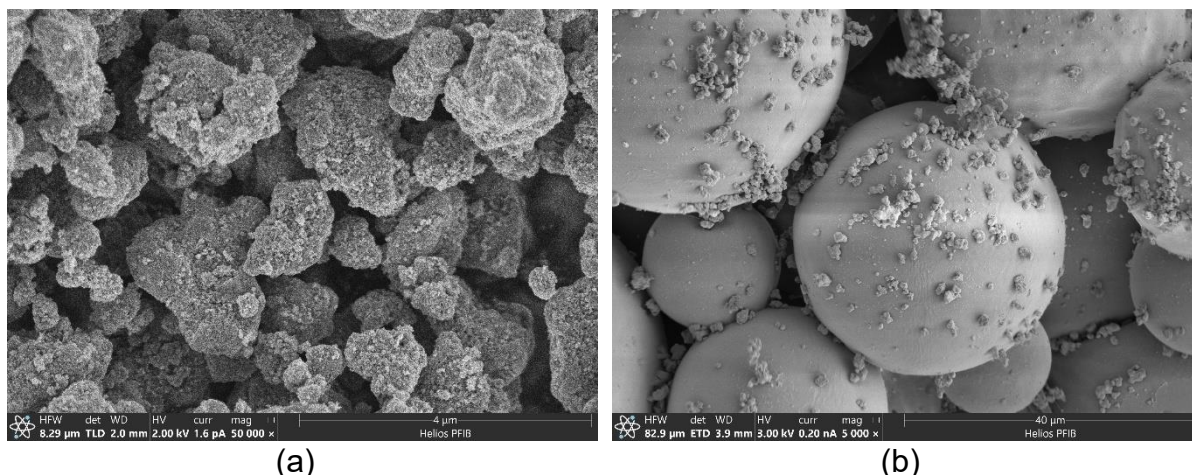
Tabela 4. Selektywność fotokatalitycznego rozkładu tlenków azotu (NO_x) w zależności od zastosowanej domieszki w składzie wysokowartościowej zaprawy fotokatalitycznej

	Selektywność w wybranym źródle światła, %		
	widzialne	UV-A	łączone
Ref	100	99,8	99,4
Domieszka napowietrzająca	90,3	91,5	96,7
Domieszka mikrosferyczna	92,8	86,4	95,1



Rysunek 9. Skuteczność fotokatalitycznego oczyszczania powietrza z tlenków azotu (NO i NO_x) w zależności od zastosowanej domieszki w składzie wysokowartościowej zaprawy fotokatalitycznej

Wzrost efektywności fotokatalitycznej zapraw modyfikowanych domieszką mikrosferyczną był prawdopodobnie spowodowany dwoma efektami: (1) wzrostem porowatości kapilarnej zapraw, co potwierdziły wyniki badań absorpcji wody spowodowanej podciąganiem kapilarnych oraz (2) zaadsorbowaniem części nanoziaren fotokatalizatora na powierzchni zewnętrznej mikrosfer, co przeciwdziałało ich nadmiernej aglomeracji i sprzyjało równomiernemu rozłożeniu w matrycy cementowej (Rysunek 10).



Rysunek 10. Mikrografie SEM przedstawiające (a) aglomeraty ziaren fotokatalizatorów w wysuszonej dyspersji wodnej; (b) rozłożenie ziaren fotokatalizatora na wysuszonych ziarnach nośnika mikrosferycznego

W [3,17] autorzy przedstawili wpływ charakterystyk sieci porowej matrycy cementowej na właściwości fotokatalityczne kompozytów cementowych. Pory kapilarne odgrywają kluczową rolę w transporcie płynów w matrycy cementowej i towarzyszących mu różnych procesach fizycznych i chemicznych [18,19,20]. Wraz ze zwiększaniem ilości porów kapilarnych w matrycy cementowej, zwiększana jest powierzchnia kompozytu dostępna dla płynów ze środowiska zewnętrznego oraz promieniowania słonecznego, zwiększając tym samym powierzchnię fotoaktywną kompozytu, a tym samym, jego efektywność fotokatalityczną. Pory te zapewniają ścieżki dyfuzji reagentów w kierunku miejsc fotokatalitycznych, wzmacniając interakcję między fotokatalizatorem a otaczającym środowiskiem [3,17]. Biorąc pod uwagę zwiększoną absorpcję wody spowodowaną podciąganiem kapilarnym zapraw fotokatalitycznych modyfikowanych domieszką mikrosferyczną, można stwierdzić, że objętość porów kapilarnych w matrycy cementowej uległa zwiększeniu. Pod kątem właściwości fotokatalitycznych, efekt ten spowodował znaczące zwiększenie efektywności fotokatalitycznej. Dodatkowo, wstępne wymieszanie nanomodifikatorów z domieszką mikrosferyczną i wodą zarobową umożliwiło wykorzystanie mikrosfer jako nośników ziaren fotokatalizatorów, pozwalając na ich jednorodne wbudowanie w objętości matrycy cementowej oraz praktyczną funkcjonalizację mikrosfer polimerowych. Jednocześnie, wprowadzona modyfikacja umożliwiła osiągnięcie założonego stopnia mrozoodporności kompozytu, nawet przy znacząco zwiększonej absorpcji wody spowodowanej podciąganiem kapilarnym.

5. Podsumowanie i wnioski

Wykorzystanie domieszek w kompozytach cementowych umożliwia modyfikację ich właściwości co może przyczynić się do poprawy ich trwałości oraz zwiększenia odporności na negatywny wpływ czynników środowiskowych. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że zastosowanie mikrosfer polimerowych umożliwia zbilansowanie charakterystyk kompozytu pozytywnie wpływających na jego właściwości fotokatalityczne (zwiększenie objętości sieci porów kapilarnych), unikając ich negatywnego wpływu na właściwości powiązane z trwałością.

Domieszka mikrosferyczna umożliwiła adsorpcję części ziaren fotokatalizatora na powierzchni zewnętrznej mikrosfer w wykorzystanym procesie wstępnego przygotowywania mieszaniny fotokatalizatora, domieszek i wody zarobowej, przeciwdziałając jego aglomeracji w matrycy cementowej. Zwiększyła w ten sposób powierzchnię fotoaktywną kompozytu oraz przyczyniła się do uzyskania zaprawy cementowej odpornej na działanie 150 naprzemiennych cykli zamrażania i rozmrażania. Zastosowana domieszka napowietrzająca nie poprawiła w oczekiwany sposób trwałości mrozowej zaprawy fotokatalitycznej, której wytrzymałość na ściskanie spadła o 51% po 150 cyklach zamrażania i rozmrażania, utrzymując jednocześnie właściwości fotokatalityczne kompozytu w zakresie zbliżonym do zaprawy referencyjnej. Nieosiągnięcie założonego stopnia mrozoodporności mogło być związane ze zbyt niską założoną zawartością środka powierzchniowo czynnego w analizowanym układzie, który ze względu na dużą zawartość drobnych frakcji oraz wysoką płynność sprzyjał zapadaniu się drobnych pęcherzyków powietrza oraz łączenia się ich w większe pory powietrzne.

Przeprowadzone badania prowadzą do wniosku, że mikrosfery polimerowe można z powodzeniem stosować w kształtowaniu mrozoodporności oraz efektywności fotokatalitycznej wysokowartościowych cementowych kompozytów fotokatalitycznych. Wyniki przedstawionych badań świadczą również o potencjale funkcjonalizacyjnym polimerowych mikrosfer, które mogą być nośnikami nano-cząstek, umożliwiając ich jednorodne rozłożenie w objętości kompozytu cementowego.

Literatura

- [1] Chen, K.; Qu, F.; Huang, Y.; Cai, J.; Wu, F.; Li, W. Advancing Photocatalytic Concrete Technologies for Design, Performance and Sustainable Futures. *Adv. Nanocompos.* 2024, 1(1), 180–200. <https://doi.org/10.1016/j.adna.2024.05.002>.
- [2] Chen, C.; Tang, B.; Cao, X.; Gu, F.; Huang, W. Enhanced Photocatalytic Decomposition of NO on Portland Cement Concrete Pavement Using Nano-TiO₂ Suspension. *Constr. Build. Mater.* 2021, 275, 122135. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.122135>.
- [3] Chilmon, K.; Kalinowski, M.; Jackiewicz-Rek, W. Effect of Cement Substitution with Mineral Fillers on NO_x Air-Purification Efficiency and Photocatalytic Reaction Selectivity of Nano-TiO₂-Modified Cementitious Composites. *Materials* 2024, 17, 5775. <https://doi.org/10.3390/ma17235775>.
- [4] Staub de Melo, J.V.; Trichês, G. Evaluation of the Influence of Environmental Conditions on the Efficiency of Photocatalytic Coatings in the Degradation of Nitrogen Oxides (NO_x). *Build. Environ.* 2012, 49, 117–123. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2011.09.016>.
- [5] Folli, A.; Bloh, J.Z.; Strøm, M.; Madsen, T.P.; Henriksen, T.; Macphee, D.E. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2014, 5 (5), 830–832. <https://doi.org/10.1021/jz402704n>.
- [6] Seo, D.; Yun, T.S. NO_x Removal Rate of Photocatalytic Cementitious Materials with TiO₂ in Wet Condition. *Build. Environ.* 2017, 112, 233–240. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2016.11.037>.

- [7] Wang, H.; Wu, Z.; Zhao, W.; Guan, B. Photocatalytic Oxidation of Nitrogen Oxides Using TiO_2 Loading on Woven Glass Fabric. *Chemosphere* 2007, 66(1), 185–190. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.04.071>.
- [8] Fei, H.; Wu, J.; Zhang, J.; Zhao, T.; Guo, W.; Wang, X.; Yang, S.; Liu, G. Photocatalytic Performance and Its Internal Relationship with Hydration and Carbonation of Photocatalytic Concrete: A Review. *J. Build. Eng.* 2024, 97, 110782. <https://doi.org/10.1016/j.job.2024.110782>.
- [9] Kalinowski, M.; Chilmon, K.; Jackiewicz-Rek, W.; Rakowski, B. The Influence of Selected Material Variables of Photocatalytic Cementitious Composites on the Self-Cleaning Properties and Air Purification Efficiency from NO_x Pollutants. *Sustainability* 2023, 15, 853. <https://doi.org/10.3390/su15010853>
- [10] Jackiewicz-Rek W., Grzesiak K., "Ocena możliwości poprawy odporności mrozowej betonu do nawierzchni poprzez zastosowanie mikrosfer polimerowych", *Dni Betonu* 2016.
- [11] Bury M.A., Ong F., Attiogbe E., Nmai C., Smith J., "Microsphere-Based Admixture for Durable Concrete", *Concrete International*, March 2014.
- [12] BASF, "Customer A and E Microsphere Project Overview", 2014.
- [13] MC-Bauchemie, "Centrament AirPolymer – Technical Data Sheet", 2022.
- [14] Kalinowski, M.; Chilmon, K.; Jackiewicz-Rek, W. Photocatalytic Performance of Cementitious Composites Modified with Second-Generation Nano- TiO_2 Dispersions: Influence of Composition and Granulation on NO_x Purification Efficiency. *Coatings* 2025, 15, 148. <https://doi.org/10.3390/coatings15020148>
- [15] Kępniak, M. Ocena przydatności odpadu z odpylania kruszywa jako składnika betonu cementowego. Rozprawa Doktorska. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2019, Warszawa
- [16] Lenart, M. Ocena wpływu składu zapraw na ich wybrane właściwości, *DNI BETONU* 2012
- [17] Chilmon K, Kalinowski M, Jackiewicz-Rek W. Predictive Modeling of Air Purification Efficiency in Nano- TiO_2 -Modified Photocatalytic Cementitious Composites Using High-Resolution EDS Mapping and Mercury Intrusion Porosimetry. *Purification*. 2025; 1(1):1. <https://doi.org/10.3390/purification1010001>
- [18] Wang, Y.; Liu, Z.; Wang, F.; Li, Y.; Gao, S.; Jiang, J. Non-Destructive Characterization of Pore Structure and Chloride Diffusion Coefficient of Cementitious Materials with Modified Non-Contact Electrical Resistivity Method. *J. Build. Eng.* 2024, 89, 109173. <https://doi.org/10.1016/j.job.2024.109173>.
- [19] Meng, Z.; Liu, Q.-F.; Ukrainczyk, N.; Mu, S.; Zhang, Y.; De Schutter, G. Numerical Study on the Chemical and Electrochemical Coupling Mechanisms for Concrete under Combined Chloride–Sulfate Attack. *Cem. Concr. Res.* 2024, 175, 107368. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2023.107368>.
- [20] Page, C.L.; Short, N.R.; El Tarras, A. Diffusion of Chloride Ions in Hardened Cement Pastes. *Cem. Concr. Res.* 1981, 11(3), 395–406. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(81\)90111-3](https://doi.org/10.1016/0008-8846(81)90111-3).

dr inż. Izabela Kłapiszewska
dr hab. inż. Agnieszka Śłosarczyk, prof. PP
dr hab. inż. Łukasz Kłapiszewski, prof. PP
Politechnika Poznańska

Zastosowanie cieczy jonowych jako funkcjonalnych domieszek do kompozytów cementowych

Application of ionic liquids as functional admixtures for cement composites

Streszczenie

Tendencja nanomateriałów do agregacji i aglomeracji w matrycy cementowej sprawia, że bez odpowiedniego ich zmodyfikowania lub wprowadzenia czynnika wspomagającego (np. plastyfikatora) trudno jest uzyskać ich równomierne rozmieszczenie, przyczyniające się do jednakowych właściwości w całej objętości materiału. Poszukiwanie efektywnych, tanich i przede wszystkim przyjaznych środowisku rozwiązań, stanowi ważny element rozwoju sektora materiałów budowlanych. W ostatnich latach w różnych gałęziach przemysłu wzrosło zainteresowanie związkami jonowymi. Mimo ich wysokiego potencjału, w budownictwie zastosowano je dotychczas jako impregnaty do drewna czy stali. W prezentowanej pracy zaproponowano dwa związki jonowe, różnego pochodzenia, w które wbudowano tlenek cynku, w roli funkcjonalnych domieszek do zapraw cementowych. Ideą przeprowadzonych badań było (i) zachowanie lub poprawa właściwości mechanicznych oraz plastyczności, (ii) przeciwdziałanie opóźniającemu wiązanie działaniu ZnO oraz jego tendencji do agregacji i aglomeracji, jak również (iii) nadanie domieszkowanej zaprawie cementowej właściwości przeciwdrobnoustrojowych. W ramach podjętych prac wytworzono kompozyty cementowe domieszkowane nowymi związkami jonowymi zawierającymi ZnO, a następnie scharakteryzowano je zarówno w formie świeżej, jak i dojrzałej zaprawy. Dokonano także oceny początków czasu wiązania, plastyczności, ciepła hydratacji oraz wytrzymałości mechanicznej. Finalny etap badań stanowiła ocena czystości mikrobiologicznej dojrzałych kompozytów cementowych.

Abstract

The tendency of nanomaterials to aggregate and agglomerate within the cement matrix poses a challenge to their uniform dispersion, which is essential for achieving consistent properties throughout the material. Without appropriate modification or the addition of dispersing agents (e.g., plasticizers), it is difficult to ensure homogeneous distribution. The pursuit of effective, low-cost, and environmentally friendly solutions remains a key focus in the development of modern construction materials.

In recent years, there has been growing interest across various industries in the use of ionic compounds. Despite their considerable potential, their application in construction has so far been largely limited to roles such as preservatives for wood and steel. This study proposes two ionic compounds of different origins, each incorporating zinc oxide (ZnO), as functional admixtures for cement mortars. The primary goals of the research were to: (i) maintain or enhance the mechanical properties and workability of the mortar; (ii) mitigate the setting delay and agglomeration tendency associated with ZnO; and (iii) impart antimicrobial properties to the admixed cement mortar. Cement composites incorporating the novel ZnO-containing ionic compounds were synthesized and subsequently characterized in both their fresh and hardened states. The investigation included assessment of initial setting times, workability, heat of hydration, and mechanical strength. The final phase of the study involved evaluating the microbiological cleanliness of the hardened cement composites.

Wprowadzenie

W ostatnich latach obserwuje się rosnące oczekiwania wobec trwałości oraz jakości materiałów stosowanych w budownictwie, co skłania branżę do poszukiwania innowacyjnych rozwiązań technologicznych. Szczególne zainteresowanie budzi nanotechnologia, która coraz częściej znajduje zastosowanie w modyfikacji właściwości kompozytów cementowych. Najpowszechniej stosowaną metodą jest zmiana ich mikrostruktury poprzez wprowadzanie dodatków w skali nano- i mikrometrycznej. Pomimo dynamicznego rozwoju tego obszaru, kluczowym zagadnieniem pozostaje opracowanie skutecznych metod syntezy oraz implementacji tych dodatków do struktury kompozytu. To właśnie precyzyjne zaprojektowanie procesu ich wprowadzania ma decydujące znaczenie dla uzyskania pożądanych efektów i stanowi jedno z głównych wyzwań dla współczesnych badaczy.

Zastosowanie nanocząstek przyczynia się do intensyfikacji procesu hydratacji cementu, w szczególności do szybszego formowania żelu C-S-H, a także umożliwia wypełnienie mikroporów i szczelin w strukturze kompozytu cementowego [1]. Kompozyty wzbogacone o nanomateriały zyskują dodatkowe właściwości, takie jak zdolności fotokatalityczne czy antybakteryjne [1-5]. Co więcej, mogą być one wykorzystywane w procesach degradacji barwników oraz w działaniach mających na celu redukcję zanieczyszczeń środowiskowych, takich jak eliminacja NO_x z powietrza czy szkodliwych związków z wody [6-10]. Nanomateriały te mogą być bezpośrednio wprowadzane do matrycy cementowej bez potrzeby wcześniejszej modyfikacji ich powierzchni, pod warunkiem zachowania wymaganych parametrów wytrzymałościowych [1]. Jednym z głównych wyzwań związanych z ich stosowaniem pozostaje jednak efektywna dyspersja w mieszance cementowej. Zwykle nanododatki są dozowane w postaci wodnych zawiesin do suchych składników, jednak ze względu na siły van der Waalsa często dochodzi do ich aglomeracji, co utrudnia równomierne rozmieszczenie cząstek w kompozycie. Może to prowadzić do powstawania lokalnych

osłabień i wzrostu porowatości, co z kolei negatywnie wpływa na właściwości mechaniczne materiału. Z tego względu kontrola i optymalizacja procesu dyspersji nanocząstek w matrycy cementowej pozostaje jednym z kluczowych obszarów badań w tej dziedzinie [11,12].

Nierównomierne rozmieszczenie nanocząstek, wynikające z ich aglomeracji, skutkuje obniżeniem ich reaktywności, powstawaniem lokalnych osłabień w strukturze, a w konsekwencji – trudnościami w uzyskaniu kompozytu o wysokiej wytrzymałości mechanicznej [13]. Oprócz działania sił van der Waalsa, które sprzyjają procesom agregacji i aglomeracji, istotne znaczenie mają również przemiany chemiczne zachodzące podczas hydratacji cementu oraz obecność jonów w środowisku reakcyjnym. W czasie hydratacji zmieniają się stężenia różnych jonów, takich jak: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} , jonów krzemianowych, siarczanowych oraz OH^- . W początkowych godzinach reakcji hydratacyjnych (do ok. 6 h) poziomy jonów Ca^{2+} , SO_4^{2-} i OH^- są względnie stabilne, jednak między 6. a 24. godziną obserwuje się spadek stężeń jonów wapniowych i siarczanowych oraz jednoczesny wzrost zawartości jonów hydroksylowych, glinowych i krzemianowych. Przebieg tych zmian może być modyfikowany przez obecność dodatków, takich jak superplastyfikatory, które wpływają m.in. na podniesienie poziomu jonów Na^+ i OH^- . Choć trudne jest jednoznaczne określenie wpływu tych jonów na wzajemne interakcje składników mieszaniny, istnieją przesłanki, że zwłaszcza jony wapniowe w obecności krzemionki mogą przyczyniać się do intensyfikacji procesu agregacji, a w konsekwencji aglomeracji nanocząstek. Dodatkowo, zmiany pH mają znaczący wpływ na stabilność układu – wzrost pH prowadzi do obniżenia potencjału elektrokinetycznego cząstek, co sprzyja ich ponownej aglomeracji wskutek ułatwionych interakcji między nimi [11, 14-17].

W celu efektywnego wprowadzenia nanocząstek do matrycy cementowej, naukowcy stosują różnorodne strategie, które mają na celu poprawę dyspersji i ograniczenie aglomeracji. Do najczęściej wykorzystywanych metod należą: (i) bezpośrednie dodanie nanocząstek w formie proszku, (ii) ich uprzednia dyspersja w wodzie przy użyciu ultradźwięków – z zastosowaniem lub bez chemicznych środków dyspergujących, (iii) użycie gotowych zawiesin nanomateriałów w środowisku wodnym, (iv) wprowadzenie surfaktantów ułatwiających rozproszenie cząstek, (v) chemiczna modyfikacja powierzchni nanocząstek w celu zwiększenia ich kompatybilności z matrycą cementową, (vi) tworzenie materiałów hybrydowych, opartych na synergii różnych prekursorów, (vii) synteza struktur typu *core-shell* – np. osadzanie nano- SiO_2 na powierzchni nano- TiO_2 w celu otrzymania $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$, co zapobiega aglomeracji cząstek tytanu, (viii) zastosowanie technologii wzrostu *in situ*, umożliwiającej uzyskanie jednorodnego rozproszenia nanocząstek w kompozycie, oraz (ix) wspólne mielenie cementu portlandzkiego z dodatkiem tlenku grafenu i gipsu w młynie planetarnym, co pozwala na integrację nanomateriałów już na etapie przygotowania spoiwa [18-20].

Pomimo dostępności wielu metod mających na celu ograniczenie zjawisk agregacji i aglomeracji nanocząstek, każda z nich wiąże się z określonymi wadami i ograniczeniami technologicznymi. Na przykład proces mielenia, choć stosunkowo prosty, cechuje się niską wydajnością, jest czasochłonny i wymaga znacznych nakładów energetycznych. Metody mieszania – zarówno magnetyczne, jak i mechaniczne – zapewniają dyspersję jedynie w czasie ich trwania; po zakończeniu mieszania cząstki wykazują tendencję do ponownego łączenia się w większe struktury.

Homogenizacja prowadzona z dużą prędkością przynosi dobre rezultaty głównie w przypadku nanomateriałów o strukturze warstwowej, takich jak tlenek grafenu, jednak jej skuteczność maleje w przypadku innych typów nanocząstek. Z kolei homogenizacja wysokociśnieniowa, choć efektywna, jest kosztowna i wiąże się z ryzykiem nadmiernego wzrostu temperatury, co może negatywnie wpłynąć na właściwości materiału. Również metoda ultradźwiękowa, często stosowana do rozbijania aglomeratów, może prowadzić do niepożądanego zmiany struktury nanocząstek właśnie wskutek podgrzania próbki [11].

W przypadku sektora budownictwa, ciecze jonowe stosowane są dotychczas w dość ograniczonym zakresie. Ciecze jonowe (z ang. *ionic liquids*, ILs) stanowią szczególny typ stopionych soli, które charakteryzują się temperaturą topnienia poniżej 100°C. Wyróżniają się one unikalnymi właściwościami fizykochemicznymi, takimi jak: niska lotność, wysoka przewodność elektryczna, znaczna stabilność chemiczna, dobra rozpuszczalność w związkach organicznych i nieorganicznych, a także niska toksyczność [21-23]. Dzięki tym cechom znajdują szerokie zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu – wykorzystywane są m.in. jako: rozpuszczalniki [24], składniki smarów i dodatków [24, 25], w czujnikach [25], magazynowaniu energii [26], jako środki antystatyczne [24] oraz w wielu innych obszarach, w tym również w inżynierii lądowej [27-29]. Ze względu na możliwość projektowania ich struktury, ciecze jonowe na bazie imidazolu są intensywnie badane jako inhibitory korozji [30]. Najczęściej wykorzystywane są jako „zielone” inhibitory korozji dla stali niskowęglowej w środowiskach kwaśnych [22, 30, 31] oraz w obecności chlorków [32]. Różnorodność form i zastosowań cieczy jonowych stwarza potencjał do opracowania zrównoważonych dodatków do kompozytów cementowych.

Inną interesującą grupą są rozpuszczalniki głęboko eutektyczne (z ang. *deep eutectic solvents*, DES), które stanowią nową klasę mieszanin charakteryzujących się znacznie obniżoną temperaturą topnienia względem ich pojedynczych składników. Wykazują one właściwości zbliżone do cieczy jonowych, a jednocześnie mogą stanowić tanią i funkcjonalną alternatywę dla modyfikatorów właściwości cementowych. DES-y uznawane są za ekologiczne i zrównoważone rozpuszczalniki, cechujące się wysoką stabilnością w obecności wody, dobrą biodegradowalnością oraz niską toksycznością [33-35]. Znalazły zastosowanie w badaniach nad elektroosadzaniem, kosmetyką, przetwarzaniem biomasy, procesami ekstrakcji i separacji, syntezą chemiczną, wychwytywaniem CO₂ oraz biokatalizą [36-38]. Niektóre mieszaniny DES wykazują również działanie biobójcze i hamujące wzrost bakterii, szczególnie Gram-dodatnich [33-35].

Właściwości przeciwdrobnoustrojowe DES zależą od różnych czynników, m.in.: (i) składu mieszaniny oraz (ii) delokalizacji ładunków zachodzącej w trakcie ich tworzenia. Jednym z najczęściej stosowanych składników DES-ów jest chlorek choline (ChCl), który posiada zdolność delokalizacji kationu. Dzięki temu możliwa jest jego interakcja z ujemnie naładowanymi grupami na powierzchni błon komórkowych, co prowadzi do ich deformacji i pęknięcia [39].

Biorąc pod uwagę wyzwania związane z efektywnym wprowadzaniem nanodomieszek do kompozytów cementowych oraz wysoki potencjał związków jonowych, w ramach niniejszych badań zaproponowano zastosowanie zarówno cieczy jonowej, jak i rozpuszczalnika głęboko eutektycznego w roli nośnika tlenu cynku. W tym celu do kompozytów cementowych wprowadzono: (i) ciecz jonową – triflan tris(1-metyloimidazolu)cynku ([Hmim][OTf])₃Zn oraz (ii) rozpuszczalnik głęboko eutektyczny,

w którego strukturę wprowadzono tlenek cynku. Domieszki te dodano w ilościach odpowiadających 0,125; 0,25 oraz 0,50% wag. w stosunku do masy cementu. Związki jonowe zawierające tlenek cynku zostały zaprojektowane jako skuteczne dyspersanty, mające na celu zapobieganie ponownej agregacji lub aglomeracji cząstek ZnO po ich wprowadzeniu do matrycy cementowej. Ocenie poddano efektywność zastosowanych związków jonowych oraz ich wpływ na podstawowe właściwości kompozytów cementowych, takie jak: ciepło hydratacji, czas wiązania, plastyczność mieszanki, wytrzymałość mechaniczną, mikrostrukturę, a także czystość mikrobiologiczną otrzymanych próbek.

Zastosowane materiały i metodyka badań

W ramach prezentowanych badań wykorzystano dwa związki jonowe, które wprowadzono w roli domieszek do kompozytów cementowych pozwalających na otrzymanie właściwości przeciwdrobnoustrojowych wytworzonych materiałów. Do zastosowanych związków jonowych należą: (i) triflan tris(1-metyloimidazolu)cynku (IL) otrzymany z połączenia 1-metyloimidazolu, kwasu trifluorometanosulfonowego oraz tlenku cynku(II) oraz (ii) rozpuszczalnik głęboko eutektyczny otrzymany z chlorku choline, mocznika oraz tlenku cynku (DES). W obu analizowanych przypadkach tlenek cynku został wbudowany w strukturę związku. Wytworzone związki jonowe scharakteryzowano, oceniając ich właściwości przeciwdrobnoustrojowe względem wybranego szczepu bakterii Gram dodatniej, Gram ujemnej i grzyba, a następnie zastosowano w roli domieszek do kompozytów cementowych.

Do wytworzenia kompozytów cementowych wykorzystano cement portlandzki CEM I 42,5R (Górażdże Heidelberg Materials, Górażdże, Polska), normowy piasek kwarcowy o średnicy ziarn < 2 mm (Kwarcmix, Tomaszów Mazowiecki, Polska) oraz wodę destylowaną. Wytworzone domieszki IL oraz DES wprowadzono do kompozytu cementowego w ilościach 0, 0,125, 0,25 oraz 0,50% wag. Mieszanie przebiegało normowo, zgodnie z PN-EN 196-1. W przypadku kompozytów zawierających badane związki jonowe, zastosowanie wody było poprzedzone wytworzeniem wodnej dyspersji odpowiedniej ilości danego związku jonowego w wodzie zarobowej, a następnie umieszczenie w misie mieszarki i kontynuowanie normowego procesu otrzymywania kompozytów cementowych. Po zakończonym mieszaniu świeżą zaprawę umieszczono w dwóch warstwach w formie, w celu uformowania beleczek o wymiarach 40 x 40 x 160 mm, każdą z warstw zagęszczając 60 uderzeniami wstrząsarki. Po 24 h próbki rozformowano i umieszczono w wodzie aż do momentu przeprowadzenia badania wytrzymałości mechanicznej.

Badaniom poddano także świeże zaczyny oraz zaprawy cementowe. Badanie początku czasu wiązania przeprowadzono na zaczynach cementowych zgodnie z PN-EN 196-3 aparatem Vicata, natomiast badanie wielkości rozptywu świeżych zapraw cementowych przeprowadzono na stoliku rozptywu w teście zgodnym z PN-EN 1015. Wyniki ciepła hydratacji uzyskano po przeprowadzeniu testu metodą semiadiabatyczną, zgodną z PN-EN 196-9. Ocenę parametrów wytrzymałości mechanicznej wytworzonych kompozytów wykonano po 3, 7 oraz 28 dniach dojrzewania. Badane beleczki cementowe zostały w pierwszym etapie poddane badaniu wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu, a następnie wytrzymałości na ściskanie. W przypadku próbek po 28 dniach dojrzewania, jedna połowa beleczki pozostała nie zniszczona, aby jej wycięte fragmenty poddać badaniu czystości mikrobiologicznej metodą kontaktową oraz metodą pomiaru gęstości optycznej OD₆₀₀,

które szczegółowo zostały omówione w naszej wcześniejszej pracy [40]. Ocenę mikrostruktury wykonano na próbce kompozytu cementowego po badaniu wytrzymałości mechanicznej po 28 dniach dojrzewania z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego SEM VEGA3, firmy Tescan (Brno, Czechy).

Wyniki badań

W pierwszym etapie zastosowane domieszki jonowe poddano badaniom właściwości przeciwdrobnoustrojowych względem bakterii Gram dodatniej *Staphylococcus aureus*, Gram ujemnej *Pseudomonas aeruginosa* oraz drożdżaka *Candida albicans*, dla których określono minimalne stężenie hamujące (MIC) oraz minimalne stężenie bakteriobójcze (MBC), co zestawiono w Tabeli 1. Na podstawie zaprezentowanych wyników badań wnioskowano, że próbka IL charakteryzuje się korzystniejszymi właściwościami przeciwdrobnoustrojowymi osiągając niższe wartości zarówno MIC, jak MBC, w porównaniu do próbki DES.

Tabela 1. Właściwości przeciwdrobnoustrojowe analizowanych związków jonowych przed wprowadzeniem ich do kompozytu cementowego

Substancja badana	<i>S. aureus</i> (bakteria G+)		<i>P. aeruginosa</i> (bakteria G-)		<i>C. albicans</i> (drożdżak)	
	MIC	MBC	MIC	MBC	MIC	MFC
IL	1,56	6,25	3,13	6,25	3,13	6,26
DES	12,5	200	25	100	50	200

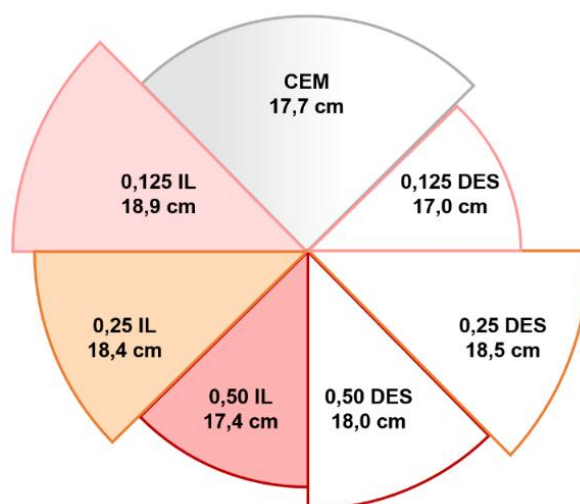
* stężenia wyrażone w mg/mL

Ocenę skuteczności działania oraz kompatybilności dla zaproponowanych domieszek jonowych rozpoczęto badaniem początku czasu wiązania dla świeżych zaczynów cementowych, których wyniki zestawiono w Tabeli 2. Próbkę odniesienia stanowi kompozyt bez domieszki, dla którego początek czasu wiązania wynosi 175 minut. Domieszka IL wydłużyła nieco okres procesu hydratacji zaczynu o 85 min w przypadku zastosowania 0,125% wag. domieszki, o 65 min po wprowadzeniu 0,25% wag. IL oraz o 55 min dla zaczynu zawierającego 0,50% wag. materiału jonowego. W przypadku zaczynu zawierającego domieszki rozpuszczalnika głęboko eutektycznego można zaobserwować zupełnie odmienne działanie materiału. Wprowadzenie 0,125% wag. DES nie wpłynęło znacząco na początek czasu wiązania, a zwiększenie ilości domieszki do 0,25% wag. skróciło ten czas o ok. 25 min. Dodatkowe zwiększenie ilości DES wprowadzonej do zaczynu skróciło początek czasu wiązania o ok. 35 min, w porównaniu z zaczynem referencyjnym.

Tabela 2. Zestawienie początków czasu wiązania oznaczonych metodą Vicata dla zaczynów cementowych bez oraz z odpowiednią domieszką związku jonowego

Próbka	IL	DES
	Początek czasu wiązania [min]	
CEM I	175	175
0,125% wag.	260	170
0,25% wag.	240	150
0,50% wag.	230	140

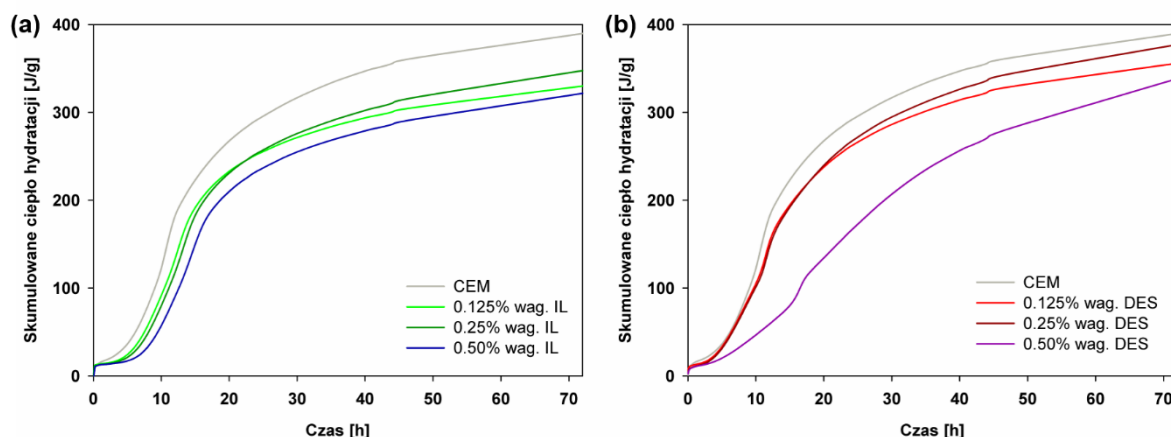
W kolejnym etapie badaniom poddano zaprawy cementowe, oceniając m.in. ich plastyczność za pomocą testu wielkości rozptywu, którego wyniki zestawiono na Rys. 1. Próbką zaprawy referencyjnej osiągnęła rozptyw o średnicy 17,7 cm. W przypadku zapraw zawierających domieszkę IL, największy rozptyw otrzymano dla kompozytu zawierającego 0,125% wag. domieszki, który wyniósł 18,9 cm, co stanowi wzrost plastyczności o ok. 7%. Wraz ze wzrostem zawartości domieszki uzyskane średnice rozptywu malały osiągając wielkości 18,4 cm oraz 17,4 cm dla kompozytów domieszkowanych, odpowiednio, 0,25% wag. oraz 0,50% wag. IL. Zastosowanie domieszki DES pozwoliło osiągnąć nieznacznie niższe wyniki wielkości rozptywów w odniesieniu do kompozytów z IL, aczkolwiek korzystne w odniesieniu do kompozytu referencyjnego. Wyłącznie 0,125% wag. DES zmniejszyło średnicę rozptywu o 0,7 cm. Najkorzystniejszy wynik osiągnęła próbka zawierająca 0,25% wag. DES zwiększając rozptyw o ok. 5%.



Rys. 1. Zestawienie wielkości rozptywów świeżej zaprawy bez oraz z odpowiednią domieszką związku jonowego

Przeprowadzone badanie ciepła hydratacji metodą semiadiabatyczną pozwoliło na zarejestrowanie wydzielanego skumulowanego ciepła hydratacji, co graficznie przedstawiono dla analizowanych domieszek na Rys. 2. Zarejestrowane wyniki dla obu analizowanych związków jonowych dowiodły obniżenia wydzielanego ciepła hydratacji badanych zapraw cementowych niezależnie od zastosowanej ilości domieszki w odniesieniu do kompozytu referencyjnego. Z uwagi jednak na zastosowany cement, kompozyty te wciąż znajdują się w obszarze materiałów o standardowym cieple hydratacji.

W Tabeli 3 zamieszczono zestawienie średnich wyników gęstości, wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu oraz wytrzymałości na ściskanie po 3, 7 oraz 28 dniach dojrzewania dla wszystkich analizowanych kompozytów cementowych. Analizując wyniki średnich gęstości, próbka referencyjna charakteryzuje się gęstością na poziomie 2,30 g/cm³. Wyniki uzyskane dla domieszki IL oraz DES wykazują niewielkie różnice w odniesieniu do próbki referencyjnej osiągając nieznacznie niższe (IL) lub wyższe (DES) wartości.



Rys. 2. Krzywe prezentujące wyniki skumulowanego ciepła hydratacji oznaczonego metodą semiadiabatyczną dla kompozytów cementowych zawierających domieszkę (a) IL oraz (b) DES

Kolejnym, ważnym badaniem przeprowadzonym dla analizowanych kompozytów cementowych była ocena ich właściwości mechanicznych. Analizując wyniki średniej wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu dla próbki referencyjnej osiągnięto rezultaty wynoszące 6,6 MPa po 3 dniach dojrzewania, 7,8 MPa po 7 dniach, natomiast 28-dniowa wytrzymałość wyniosła 9,2 MPa. Biorąc pod uwagę wyniki badań otrzymane dla kompozytów cementowych zawierających domieszkę IL zaobserwowano, że najkorzystniejsze parametry średniej wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu osiągnęła próbka zawierająca 0,25% wag. domieszki, o czym świadczą uzyskane kolejno po 3, 7 oraz 28 dniach wyniki na poziomie 6,7 MPa, 8,6 MPa oraz 9,6 MPa. W przypadku analizy wyników dla kompozytów zawierających drugi z badanych związków zaobserwowano, że niezależnie od ilości wprowadzonej domieszki DES, zarówno po 3, 7 jak i 28 dniach dojrzewania wyniki badań są bardzo zbliżone do siebie. Kompozyty zbadane po 28 dniach osiągnęły nieznacznie wyższe wyniki średniej wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu osiągając 9,4 MPa (kompozyt zawierający 0,25% wag. DES) oraz 9,5 MPa (0,125 oraz 0,50% wag.). Nieodłącznym elementem oceny właściwości mechanicznych kompozytów cementowych jest określenie średniej wytrzymałości na ściskanie. W tym teście, badana próbka kompozytu referencyjnego osiągnęła wynik 32,1 MPa po 3 dniach dojrzewania. Ze wszystkich analizowanych układów wyłącznie próbka zawierająca 0,50% wag. domieszki IL osiągnęła wynik niższy, wynoszący 28,5 MPa. Z kolei kompozyt zawierający 0,25% wag. DES osiągnął wynik najwyższy wynoszący 39,2 MPa. W przypadku rezultatów otrzymanych dla badanych próbek kompozytów po 7 dniach sezonowania to właśnie próbka referencyjna osiągnęła najniższy wynik, wynoszący 46,9 MPa, a najwyższy uzyskany wynik zarejestrowano dla kompozytu domieszkowanego 0,50% wag. IL (50,8 MPa). Finalny etap badań właściwości mechanicznych stanowiła ocena średniej wytrzymałości na ściskanie po 28 dniach. Ponownie próbkę o najniższej średniej wytrzymałości stanowi próbka referencyjna z wynikiem 61,1 MPa. W przypadku kompozytów domieszkowanych związkami jonowymi, w obu przypadkach najkorzystniejsze wyniki osiągnięto dla 0,25% wag.

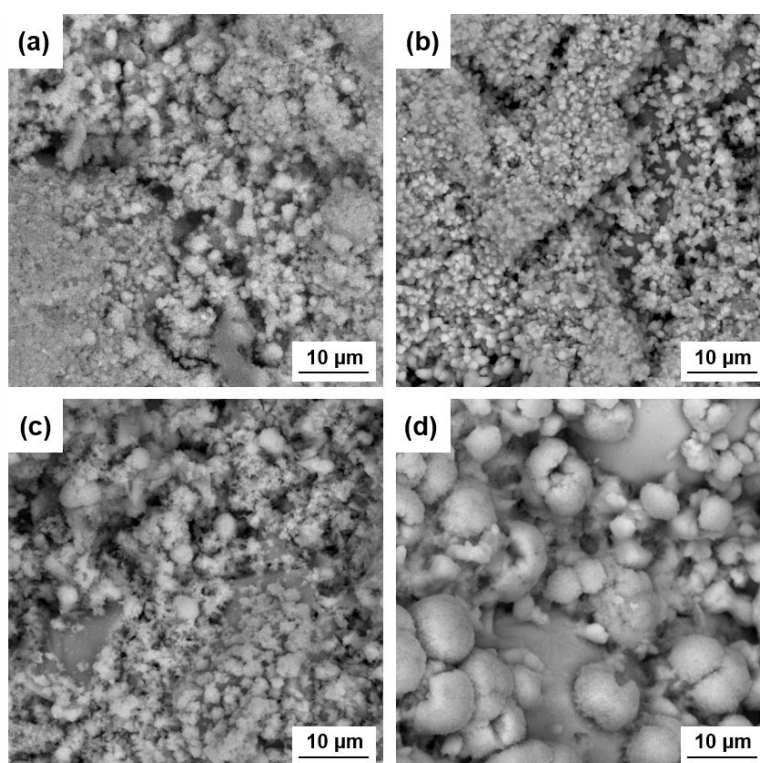
domieszki. Średnia wytrzymałość na ściskanie próbki zawierającej domieszkę IL wyniosła 65,9 MPa, natomiast dla próbki domieszkowanej DES 64,8 MPa.

Tabela 3. Zestawienie wartości gęstości oraz parametrów wytrzymałości mechanicznej badanych kompozytów cementowych po 3, 7 oraz 28 dniach dojrzewania

Ilość i rodzaj domieszki [% wag.]		Gęstość [g/cm ³]			Średnia wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu [MPa]			Średnia wytrzymałość na ściskanie [MPa]		
		3 dni	7 dni	28 dni	3 dni	7 dni	28 dni	3 dni	7 dni	28 dni
CEM I	0	2,31	2,27	2,32	6,6±0,5	7,8±0,4	9,2±0,3	32,1±2,1	46,9±1,3	61,1±8,2
	0,125	2,28	2,30	2,27	6,4±0,4	8,1±0,5	9,4±0,5	33,3±5,2	48,3±2,9	63,5±9,4
	0,25	2,25	2,29	2,24	6,7±0,3	8,6±0,3	9,6±0,4	34,3±4,6	50,0±0,8	65,9±5,9
IL	0,50	2,26	2,27	2,24	6,3±0,3	7,9±0,7	8,9±0,3	28,5±5,2	50,8±1,4	61,5±6,1
	0,125	2,30	2,34	2,35	6,6±0,2	7,6±0,4	9,5±0,2	38,5±0,5	50,3±1,2	64,2±2,0
	0,25	2,29	2,34	2,35	6,7±0,3	7,8±0,3	9,4±0,6	39,2±1,0	50,3±1,0	64,8±1,6
DES	0,50	2,32	2,34	2,34	6,7±0,4	7,6±0,4	9,5±0,4	38,3±1,1	50,2±1,4	64,6±1,8
	0,125	2,30	2,34	2,35	6,6±0,2	7,6±0,4	9,5±0,2	38,5±0,5	50,3±1,2	64,2±2,0
	0,25	2,29	2,34	2,35	6,7±0,3	7,8±0,3	9,4±0,6	39,2±1,0	50,3±1,0	64,8±1,6

Dodatkowym elementem przeprowadzonych badań była ocena mikrostruktury wytworzonych kompozytów cementowych. Przykładowe zestawienie dla próbki referencyjnej oraz kompozytów domieszkowanych IL zestawiono na Rys. 3. Zarówno na prezentowanych zdjęciach na rysunku 3b-d, jak i nieprezentowanych dla

kompozytów domieszkowanych DES, obserwowane zachowanie domieszek jest bardzo podobne. Struktura kompozytów domieszkowanych związkami jonowymi jest jednorodna, zagęszczona, pozbawiona pęcherzy powietrza czy pęknięć. Obecność ZnO w strukturze związku jonowego w matrycy cementowej działa podobnie jak sama obecność tlenku cynku – jako centrum aktywnego, w których efektywniej zachodzą procesy hydratacji, zagęszczając strukturę zaprawy cementowej [1].



Rys. 3. Obrazy mikrostruktury kompozytów cementowych: (a) bez oraz zawierające domieszkę IL w ilości (b) 0,125% wag., (c) 0,25% wag. oraz (d) 0,50% wag.

Finalny etap badań nad kompozytami cementowymi stanowiła ocena czystości mikrobiologicznej przeprowadzona dwiema metodami – metodą kontaktową oraz metodą pomiaru gęstości optycznej OD_{600} po 24 h ekspozycji próbek, których wyniki zestawiono w Tabeli 4. Obserwacje uzyskane metodą kontaktową dowiodły bardzo wysokiej czystości próbek domieszkowanych związkami jonowymi. Wszystkie analizowane kompozyty zawierające DES, niezależnie od wprowadzonego stężenia domieszki, charakteryzują się brakiem obecności mikroorganizmów. W przypadku zapraw zawierających IL kompozyty zawierające 0,25 oraz 0,50% wag. wykazują bardzo wysoką czystość. W przypadku kompozytu 0,125% wag. IL jedna z trzech badanych próbek wykazała obecność drobnoustrojów, jednak w porównaniu do kompozytu referencyjnego, dla którego wykazano obecność mikroorganizmów we wszystkich wykonanych powtórzeniach, już niewielka ilość domieszki wpłynęła pozytywnie na zachowanie czystości mikrobiologicznej.

Wyniki badań uzyskane z pomiaru gęstości optycznej OD_{600} potwierdziły zależności zaobserwowane badaniem metodą kontaktową. Kompozyt referencyjny uzyskał średnią pomiaru na poziomie 0,815, co stanowi najwyższy z wyznaczonych wyników badań. W przypadku kompozytów domieszkowanych IL najkorzystniejszy

wynik wynoszący 0,196 osiągnęła próbka z 0,25% wag. IL. Z kolei analizując wyniki otrzymane dla kompozytów zawierających DES, najniższy wynik, 0,088, wyznaczono dla kompozytu zawierającego 0,25% wag. domieszki. Porównując wartości OD_{600} dla obu badanych związków jonowych, kompozyt zawierający DES charakteryzuje się niższymi wartościami parametru OD_{600} , a w konsekwencji większą czystością mikrobiologiczną oraz skuteczniejszym hamowaniem rozwoju drobnoustrojów.

Tabela 4. Zestawienie czystości mikrobiologicznej kompozytów cementowych prezentowane dwiema metodami – kontaktową (oznaczenia + oraz -) oraz metodą pomiaru gęstości optycznej OD_{600} po 24 h prowadzonej obserwacji

Rodzaj próbki	po 24h			
	powtórzenie			OD_{600}
	I	II	III	$\bar{S}r \pm SD$
<i>Próba ślepa</i>				0,085 ± 0,001
CEM I	+	+	+	0,815 ± 0,080
0,125% wag. IL	+	-	-	0,352 ± 0,090
0,25% wag. IL	-	-	-	0,196 ± 0,040
0,50% wag. IL	-	-	-	0,205 ± 0,050
0,125% wag. DES	-	-	-	0,095 ± 0,009
0,25% wag. DES	-	-	-	0,088 ± 0,002
0,50% wag. DES	-	-	-	0,109 ± 0,006

- czyste; + porośnięte

Dyskusja

Analizując doniesienia literaturowe dotyczące domieszki tlenku cynku lub materiałów zawierających tlenek cynku w zakresie czasu wiązania kompozytów cementowych domieszkowanych ZnO badacze są zgodni – domieszka tlenku cynku związana jest z opóźniającym wiązaniem spoiwa cementowego [40]. Zaletą przedstawionych rozwiązań jest zniwelowanie znacznie opóźniającego wiązanie działania ZnO, do poziomu krótszego (kompozyty zawierające DES) lub nieznacznie dłuższego (kompozyty zawierające IL), w odniesieniu do próbki referencyjnej. Podobnie korzystny rezultat uzyskano w badaniach nad materiałami hybrydowymi ZnO-lignina gdzie w połączeniu z ligniną, efekt opóźniający ZnO nie był tak znaczący, jak w przypadku czystego tlenku [41]. W przypadku badań dotyczących wielkości rozplywu, domieszka tlenku cynku nie wpływa znacząco, lub powoduje obniżenie plastyczności świeżej zaprawy [40]. Podobnie i w tym przypadku, połączenie tlenku cynku z ligniną daje pozytywny efekt, zwiększający plastyczność kompozytu cementowego [41] tak, jak ma to miejsce w przypadku analizowanych domieszek jonowych. Analizując aspekt ciepła hydratacji zaobserwowano, że domieszka tlenku cynku wpływa na nieznaczny wzrost wydzielanego ciepła podczas wiązania zaprawy [41], podczas gdy badane domieszki jonowe zarówno IL, jak i DES już w niewielkich ilościach wpływają na obniżenie efektu cieplnego zachodzącej reakcji. Kluczowym aspektem w badaniach nad kompozytami cementowymi jest ocena wpływu domieszki na właściwości mechaniczne. W przypadku kompozytów domieszkowanych ZnO, średnia wytrzymałość na ściskanie wynosi ok 65 MPa [40,41], co stanowi wynik porównywalny z prezentowanymi w niniejszym rozdziale dla 0.25% wag. domieszki zarówno IL, jak i DES. Finalny aspekt stanowi ocena czystości mikrobiologicznej domieszkowanych

kompozytów. ZnO znane jest ze swoich właściwości przeciwdrobnoustrojowych [40,41] i podobnie jak sama domieszka ZnO tak i związki jonowe zawierające wbudowane ZnO charakteryzują się zadowalającymi właściwościami hamującymi rozwój drobnoustrojów.

Wnioski

W ramach prezentowanego rozdziału zastosowano dwa związki jonowe: triflan tris(1-metyloimidazolu)cynku ($[(\text{Hmim})[\text{OTf})_3\text{Zn}]$ oraz rozpuszczalnik głęboko eutektyczny zawierający ZnO w roli domieszki do kompozytów cementowych, które następnie scharakteryzowano. Dowiedziono, że wprowadzenie w ten sposób do kompozytu tlenku cynku może skutecznie zapobiegać jego ponownej agregacji lub aglomeracji w matrycy cementowej. Dodatkowo, skutecznie przyczynia się to zredukowania opóźniającego wiązania samego tlenku cynku podczas wiązania spoiwa cementowego. Zastosowane domieszki wpłynęły również na obniżenie ciepła hydratacji w odniesieniu do kompozytu referencyjnego oraz zwiększyły wytrzymałość mechaniczną wytworzonych kompozytów. Finalnym aspektem realizowanych badań była ocena czystości mikrobiologicznej wytworzonych produktów. Zastosowane domieszki wykazują zadowalającą czystość mikrobiologiczną niezależnie od wprowadzonej ilości materiału. Biorąc pod uwagę wszystkie analizowane czynniki za najkorzystniejszy udział stosowanych domieszek jonowych uznano 0,25% wag.

Podziękowania

Praca została zrealizowana w ramach projektu badawczego nr 2022/45/B/ST8/02288 sfinansowanego przez Narodowe Centrum Nauki. Autorzy składają serdeczne podziękowania członkom zespołu naukowego prof. Anny Chrobok z Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej oraz dr hab. inż. Annie Parus z Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej za pomoc w realizacji wybranych badań.

Literatura

- [1] A.N. Shankar, P. Mandal, Mechanical and photocatalytic properties of cement composites containing metal and oxide nanoparticles. *J Mater Eng Perform* 33 (2024) 3559–69.
- [2] Y. Wei, Q. Wu, H. Meng, Y. Zhang, C. Cao, Recent advances in photocatalytic self-cleaning performances of TiO_2 -based building materials. *RSC Adv* 13 (2023) 20584–97.
- [3] V.M. Tena-Santafé, J.M. Fernández, C. Fernández-Acevedo, T. Oroz-Mateo, I. Navarro-Blasco, J.I. Álvarez, Development of photocatalytic coatings for building materials with Bi_2O_3 -ZnO nanoparticles. *Catalysts* 13 (2023) 1412.
- [4] P. Jędrzejczak, M. Janczarek, A. Parus, B. Gapiński, P. Hotěk, L. Fiala, T. Jesionowski, A. Ślosarczyk, R. Černý, Ł. Kłapiszewski, Carbon-modified TiO_2 as a promising and efficient admixture for cementitious composites: A comprehensive study of photocatalytic, mechanical and structural properties. *J Build Eng* 78 (2023) 107747.
- [5] S.K. Kirthika, G. Goel, A. Matthews, S. Goel, Review of the untapped potentials of antimicrobial materials in the construction sector. *Prog Mater Sci* 133 (2023) 101065.
- [6] A. Rabajczyk, M. Zielecka, W. Kłapsa, A. Dziechciarz, Self-cleaning coatings and surfaces of modern building materials for the removal of some air pollutants. *Materials* 14 (2021) 2161.
- [7] C. Rodwihok, M. Suwannakeaw, K. Charoensri, D. Wongratanaphisan, S. Woon Woo, H.S. Kim, Alkali/zinc-activated fly ash nanocomposites for dye removal and antibacterial applications. *Bioresour Technol* 331 (2021) 125060.

- [8] S. Feng, J. Song, F. Liu, X. Fu, H. Guo, J. Zhu, Q. Zeng, X. Peng, X. Wang, Y. Ouyang, F. Li, Photocatalytic properties, mechanical strength and durability of TiO_2 /cement composites prepared by a spraying method for removal of organic pollutants. *Chemosphere* 254 (2020) 126813.
- [9] M. Kumar, Z.M. Elqahtani, Z.A. Alrowaili, M.S. Al-Buriahi, I. Kebaili, I. Boukhris, R. Vaish, Photocatalytic BiVO_4 -cement composites for dye degradation. *J Electron Mater* 52 (2023) 4672–85.
- [10] J. Zhang, H. Tan, X. Deng, NO_x removal ability of photocatalytic cement-based materials with porous structure. *J Clean Prod* 377 (2022) 134396.
- [11] E. Horszczaruk, P. Łukowski, C. Seul, Influence of dispersing method on the quality of nano-admixtures homogenization in cement matrix. *Materials* 13 (2020) 4865.
- [12] Z. Luo, W. Li, P. Li, K. Wang, S.P. Shah, Investigation on effect of nanosilica dispersion on the properties and microstructures of fly ash-based geopolymer composite. *Constr Build Mater* 282 (2021) 122690.
- [13] R.A. Mahmood, N.U. Kockal, Nanoparticles used as an ingredient in different types of concrete. *SN Appl Sci* 3 (2021) 529.
- [14] S. Shrestha, B. Wang, P. Dutta, Nanoparticle processing: Understanding and controlling aggregation. *Adv Colloid Interface Sci* 279 (2020) 102162.
- [15] A.H. Korayem, N. Tourani, M. Zakertabrizi, A.M. Sabziparvar, W.H. Duan, A review of dispersion of nanoparticles in cementitious matrices: Nanoparticle geometry perspective. *Constr Build Mater* 153 (2017) 346–57.
- [16] X. Wang, T. Sun, H. Zhu, T. Han, J. Wang, H. Dai, Roles of pH, cation valence, and ionic strength in the stability and aggregation behavior of zinc oxide nanoparticles. *J Environ Manage* 267 (2020) 110656.
- [17] M.O. Fatehah, H.A. Aziz, S. Stoll, Stability of ZnO nanoparticles in solution. Influence of pH, dissolution, aggregation and disaggregation effects. *J Colloid Sci Biotechnol* 3 (2014) 75–84.
- [18] B. Liu, X. Lu, H. Meng, G. Pan, D. Li, Dispersion of in-situ controllably grown nano- SiO_2 in alkaline environment for improving cement paste. *Constr Build Mater* 369 (2023) 130460.
- [19] R. Wang, R. Sun, L. Zhao, T. Zhang, X. Kong, Y. Fu, Investigation of the dispersion of reduced graphene oxide in cementitious composites under different mixing strategies. *J Build Eng* 77 (2023) 107447.
- [20] Y. Reches, Nanoparticles as concrete additives: Review and perspectives. *Constr Build Mater* 175 (2018) 483–95.
- [21] R. Hayes, G.G. Warr, R. Atkin, Structure and nanostructure in ionic liquids. *Chem Rev* 115 (2015) 6357e426.
- [22] R. Aslam, M. Mobin, Huda, I.B. Obot, A.H. Alamri, Ionic liquids derived from α -amino acid ester salts as potent green corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl. *J Mol Liq* 318 (2020) 113982.
- [23] D. He, R. Liang, J. Zhao, Z. Liu, Z. Lu, G. Sun, Effect of ionic liquids in compatibility with PCE and cement paste containing clay. *Constr Build Mater* 264 (2020) 120265.
- [24] A.J. Greer, J. Jacquemin, C. Hardacre, Industrial applications of ionic liquids. *Molecules* 25 (2020) 5207.
- [25] G. Kaur, H. Kumar, M. Singla, Diverse applications of ionic liquids: A comprehensive review. *J Mol Liq* 351 (2022) 118556.
- [26] H. Liu, H. Yu, Ionic liquids for electrochemical energy storage devices applications. *J Mater Sci Technol* 35 (2019) 674–86.
- [27] H. Zhao, G.A. Baker, Functionalized ionic liquids for CO_2 capture under ambient pressure. *Green Chem Lett Rev* 16 (2023) 2149280.
- [28] S.P. Neofotistos, A. Tzani, A. Detsi, Ionic liquids: Advances and applications in phase transfer catalysis. *Catalysts* 13 (2023) 474.

- [29] N. Nasirpour, M. Mohammadpourfard, S. Zeinali Heris, Ionic liquids: Promising compounds for sustainable chemical processes and applications. *Chem Eng Res Des* 160 (2020) 264–300.
- [30] J. Wang, C. Liu, B. Qian, A novel *l*-histidine based ionic liquid (LHIL) as an efficient corrosion inhibitor for mild steel. *RSC Adv* 12 (2022) 2947–58.
- [31] M. Mobin, R. Aslam, R. Salim, S. Kaya, An investigation on the synthesis, characterization and anti-corrosion properties of choline based ionic liquids as novel and environmentally friendly inhibitors for mild steel corrosion in 5% HCl. *J Colloid Interface Sci* 620 (2022) 293–312.
- [32] T.E. Schmitzhaus, M.R. Ortega Vega, R. Schroeder, I.L. Muller, S. Mattedi, C. de F. Malfatti, An amino-based protic ionic liquid as a corrosion inhibitor of mild steel in aqueous chloride solutions. *Mater Corros* 71 (2020) 1175–93.
- [33] N. Akbar, N.A. Khan, T. Ibrahim, M. Khamis, A.S. Khan, A.M. Alharbi, H. Alfahemi, R. Siddiqui, Antimicrobial activity of novel deep eutectic solvents. *Sci Pharm* 91 (2023) 9.
- [34] J. Yu, S. Xu, G. Goksen, C. Yi, P. Shao, Chitosan films plasticized with choline-based deep eutectic solvents: UV shielding, antioxidant, and antibacterial properties. *Food Hydrocoll* 135 (2023) 108196.
- [35] G. Zhu, J. Zhang, J. Huang, X. Yu, J. Cheng, Q. Shang, Y. Hu, C. Liu, M. Zhang, L. Hu, Y. Zhou, Self-Healing, antibacterial, and 3D-printable polymerizable deep eutectic solvents derived from tannic acid. *ACS Sustain Chem Eng* 10 (2022) 7954–64.
- [36] A. Macchia, R. Strangis, S. De Angelis, M. Cersosimo, A. Docci, M. Ricca, B. Gabriele, R. Mancuso, M.F. La Russa, Deep Eutectic Solvents (DESS): Preliminary results for their use such as biocides in the building cultural heritage. *Materials* 15 (2022) 4005.
- [37] Z. Fan, H. Sun, L. Zhang, X. Zhao, Y. Hu, Lightweight, high-strength wood prepared by Deep Eutectic Solvent treatment as a green structural material. *ACS Sustain Chem Eng* 10 (2022) 9600–11.
- [38] J. Serna-Vázquez, M.Z. Ahmad, G. Boczkaj, R. Castro-Muñoz, Latest insights on novel deep eutectic solvents (DES) for sustainable extraction of phenolic compounds from natural sources. *Molecules* 26 (2021) 5037.
- [39] R. Castro-Muñoz, F. Galiano, A. Figoli, G. Boczkaj, Deep eutectic solvents – A new platform in membrane fabrication and membrane-assisted technologies. *J Environ Chem Eng* 10 (2022) 106414.
- [40] I. Kłapiszewska, Ł. Ławniczak, S. Balicki, B. Gapiński, M. Wieczoroski, K.A. Wilk, T. Jesionowski, Ł. Kłapiszewski, A. Ślosarczyk, Influence of zinc oxide particles dispersion on the functional and antimicrobial properties of cementitious composites. *J Mater Res Technol* 24 (2023) 2239–2264.
- [41] I. Kłapiszewska, A. Parus, Ł. Ławniczak, T. Jesionowski, Ł. Kłapiszewski, A. Ślosarczyk, Production of antibacterial cement composites containing ZnO/lignin and ZnO-SiO₂/lignin hybrid admixtures. *Cem Concr Compos* 124 (2021) 104250.

Björn Mordhorst

General Manager Ha-Be Betonchemie GmbH, Germany

Mitigation of Alkali-Silica Reaction (ASR) in Concrete

Experimental Evaluation of a Liquid Admixture

Abstract

The alkali-silica reaction (ASR) is a documented degradation mechanism affecting certain concrete structures in several countries, including roads, leading to damage such as cracking and spalling.

This study examines a liquid concrete admixture developed for the mitigation of ASR, intended to limit the formation of expansive alkali-silica gels. Extensive laboratory testing was conducted to assess its effectiveness. Rapid mortar tests were used to select a highly reactive aggregate for subsequent concrete performance verification. In alternating climate storage tests, concrete specimens containing the admixture maintained expansions well below critical thresholds. Microscopic examination confirmed the absence of ASR-related damage in treated specimens.

The admixture was found to be compatible with standard concrete mix designs and to have no adverse impact on fresh or hardened concrete properties at the tested dosage levels. The use of regional aggregates and recycled concrete gravel was feasible without negative effects. The findings indicate that the tested admixture can contribute to ASR risk mitigation in infrastructure applications.

Introduction

Concrete infrastructure across Europe is increasingly subject to long-term durability threats, including ASR.

ASR was first identified around 1920 in the USA as a cause of concrete damage and is now a well-documented degradation mechanism. ASR refers to a chemical reaction between various forms of silica (SiO_2) in the concrete aggregates and the alkali hydroxides (NaOH, KOH) in the pore solution of the hardened concrete or alkalis penetrating from the outside. The resulting alkali-silica gel expands due to water absorption, exerting internal pressure, and can lead to concrete damage, such as internal cracking, and eventual loss of load-bearing capacity.

Challenges

ASR is of growing concern in several countries, including Poland, where documented ASR-related damage has affected parts of motorways and regional road networks. Notable locations include sections of the S8 and S7 expressways, as well as the A4, A2, and A1 motorways, where reactive aggregates have been identified, leading to cracks and surface degradation.

Public reports and research, e.g. from the Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN, confirm the presence of reactive aggregates and problematic interaction with deicing salts, indicating a need for regulatory attention as well as action from construction professionals.

Conventional ASR mitigation measures, such as low-alkali cements or supplementary cementitious materials, may not sufficiently address ASR risk—particularly in environments that combine reactive aggregates with cyclic salt exposure and freeze-thaw conditions. This discrepancy between laboratory screening and field performance presents a serious challenge for all stakeholders in concrete infrastructure.

Traditional strategies for ASR protection, such as the selection of low-alkali cements or the use of inactive aggregates, are increasingly reaching their limits. The availability of suitable materials is regionally restricted, and alternative binders are not always economically or technically feasible in every project. As a result, the likelihood of a concrete-damaging reaction remains in many cases, especially where exposure to deicing salts cannot be avoided. The reliable mitigation of ASR under these conditions remains a key challenge.

Evaluation and performance verification

For this purpose, a liquid admixture developed by Ha-Be Betonchemie GmbH, added to the concrete at the plant during mixing, following standard procedures for liquid admixtures, was subjected to laboratory investigations.

Its effectiveness in mitigating ASR under defined exposure conditions was evaluated at the F.A. Finger Institute for Building Materials Science, Bauhaus University Weimar, Germany, an independent third-party laboratory, in accordance with European standards.

Scope of testing

The testing program was divided into three sections:

1. Characterization of the admixture
2. Verification of its compatibility with concrete performance
3. Verification of its effectiveness.

The tests for admixture characterization and compatibility were carried out in accordance with DIN EN 934.

1. Characterization of the admixture

The admixture is a clear aqueous solution with the following properties:

Parameter	Value
pH	7.54
Density	1.20 g/cm ³
Solid content	32.9 mass-%

It remained visually homogeneous and stable over 12 months, with no segregation or discoloration. No corrosion-promoting behavior was observed.

2. Verification of its compatibility with concrete performance

Compatibility tests evaluated potential impacts on key concrete properties, including:

- 2.1 Effects on water demand, setting behaviour, and volume stability of cement paste
- 2.2 Effects on fresh concrete properties (air content, consistency, workability retention) and effects on hardened concrete properties (compressive strength)

2.1 Effects on water demand, setting behaviour, and volume stability of cement paste

The tests were carried out using the maximum proposed dosage of the concrete admixture, 3.5% b.w.o.c. The admixture's water content of 70% was fully considered as part of the mixing water. To evaluate its performance with various cement types, tests on setting behavior and volume stability were conducted in accordance with DIN EN 196-3, using a total of nine different cements.

Results indicated a reduction in water demand, typically by 0.5% b.w.o.c., and up to 2.0% in individual cases. Compliance with the setting time requirements of the cements was fully maintained. All results of the volume stability tests remained well within the permissible expansion limit of 10 mm. Slight variations in expansion were observed, all within a stable and consistent range.

2.2 Effects on fresh and hardened concrete properties

The objective of the testing was to systematically assess the influence of the admixture on key fresh and hardened concrete properties under standardized conditions. Concrete tests were conducted on three different mix designs to make any potential effects as evident as possible. Two of the mixes used different types of cement, while the third was formulated as air-entrained concrete. All mixes utilized natural gravel-sand aggregates in compliance with DIN EN 12620, with particle size distributions specified in DIN 1045-2.

For the hardened concrete, compressive strength at 28 days was measured.

Concrete mix design

Mix	Ia		Ib		II	
	Reference concrete	with ASR-mitigating admixture	Reference concrete	with ASR-mitigating admixture	Reference concrete	with ASR-mitigating admixture
Cement type	CEM I 42,5 N		CEM III/A 42,5 N		CEM I 42,5 N	
Cement content	300 kg/m ³		300 kg/m ³		350 kg/m ³	
w/c ratio	0.6		0.6		0.50	
Added water	180 kg/m ³	172.6 kg/m ³	180 kg/m ³	172.6 kg/m ³	175 kg/m ³	166.4 kg/m ³
Water in ASR-mitigating admixture	–	7.4 kg/m ³	–	7.4 kg/m ³	–	8.6 kg/m ³
Aggregates	657 kg/m ³		654 kg/m ³		530 kg/m ³	
0/2mm	460 kg/m ³		458 kg/m ³		260 kg/m ³	
2/8 mm	737 kg/m ³		733 kg/m ³		434 kg/m ³	
8/16 mm	A16/ B16		A16/B16		520 kg/m ³	
16/32 mm					A32/B32	
Grading						
Target air content	1.5 Vol. -%		1.5 Vol. -%		4.5 Vol. -%	
ASR-mitigating admixture	–	10.5 kg/m ³	–	10.5 kg/m ³	–	12.3 kg/m ³
Air entraining agent	–	–	–	–	0.36 kg/m ³	0.36 kg/m ³

* Water content in ASR-mitigating admixture: 70%

Fig. 1: Table of concrete mix design

Summary of results

	Ia Reference concrete	Ia with ASR-mitigating admixture	Ib Reference concrete	Ib with ASR-mitigating admixture	II Reference concrete	II with ASR-mitigating admixture
Flow table test a_5 [mm]	560	530	490	480	560	580
Flow table test a_{50} [mm]	440	430	420	420	490	500
Air content	0.4	0.9	1.3	1.7	4.3	4.5
Compressive strength 7 d	28	28	21	21	28	24
Compressive strength 28 d	39	36	35	37	36	31

Fig. 2: Table of Results

No systematic influence was observed on concretes with the admixture for the mitigation of ASR regarding air content and fresh concrete densities. In concrete with an air entraining agent, the air content remained nearly constant, demonstrating stability in the mixture's properties.

Similarly, no effect on the consistency of the concrete was observed, as measured by the flow table test 5 minutes after mixing. No impact on the setting behavior of the concrete was noted. Compressive strength values remained within the expected range.

3. Verification of its effectiveness

The objective of the tests was to verify the ability of the admixture to prevent or reduce ASR in concrete within the specified dosage range.

For the effectiveness testing, a highly reactive aggregate from the group of slowly and late-reacting aggregates ("slow late") was selected. The choice of this aggregate was based on rapid mortar tests performed in accordance with TP B-StB, Part 1.12. These tests served to comparatively assess the alkali sensitivity of potential aggregates.

Based on the selected critical aggregate, the concrete effectiveness tests were carried out using two standardized mix designs specified in ARS 04/2013 "Prevention of damage to concrete pavements caused by alkali-silica reaction (ASR)", published by the German Federal Ministry of Transport and Digital Infrastructure (BMVI), as part of the WS baseline test protocol (WS refers to a moisture exposure class characterized by continuous moisture, potential external alkali ingress, and high dynamic loading, typically encountered in structural elements exposed to deicing salts and heavy traffic).

Concrete mix design for top concrete 0/8 mm

Cement content: 430 kg/m³

w/c - ratio = 0.45

Air content: 5.5–6.5 vol.-%

Aggregates:

- 30 vol.-% sand 0/2 mm
- 70 vol.-% critical aggregate 2/8 mm

Concrete mix design for top concrete ($D > 8$ mm) and base concrete

Cement content: 360 kg/m³

w/c-ratio = 0.45

Air content: 4.0–5.0 vol.-%

Aggregates:

- 30 vol.-% sand 0/2 mm
- 15 vol.-% critical aggregate 2/8 mm
- 25 vol.-% critical aggregate 8/16 mm
- 30 vol.-% critical aggregate 16/22 mm

The cement used was the official test cement for the WS baseline testing, with a sodium equivalent of approximately 0.80 wt.-%. The effectiveness evaluation was conducted using the alternating climate storage method, a well-established procedure that has proven reliable over several decades for assessing the ASR potential of concrete mixtures.

3.1 Rapid Mortar Tests

The rapid mortar tests assess the ASR potential of individual aggregate fractions or blends.

The test involves producing mortar prisms ($4 \times 4 \times 16$ cm³) from the aggregate under investigation, an alkali-rich cement, and an additional NaOH dosage. Prisms are cured for 28 days at 70 °C above water. Coarse aggregates are crushed to a maximum particle size of $D \leq 2$ mm. The expansion of the prisms at the end of the curing period serves as the evaluation criterion. Expansions exceeding 2.0 mm/m indicate a high ASR potential, though confirmation by concrete testing is required.

This method is suitable for monitoring changes in alkali sensitivity of aggregates intended for concrete traffic areas. In the present case, it was used to preselect aggregates with sufficient ASR potential for subsequent concrete testing.

Five aggregates with varying reactivity levels were tested. As shown in Figure 3, two of them exhibited pronounced reactivity, with expansions significantly exceeding 2.0 mm/m. Based on these results, Rhyolite 1 was selected for the concrete investigations. The expansion at the end of the rapid mortar test was 4.01 mm/m.

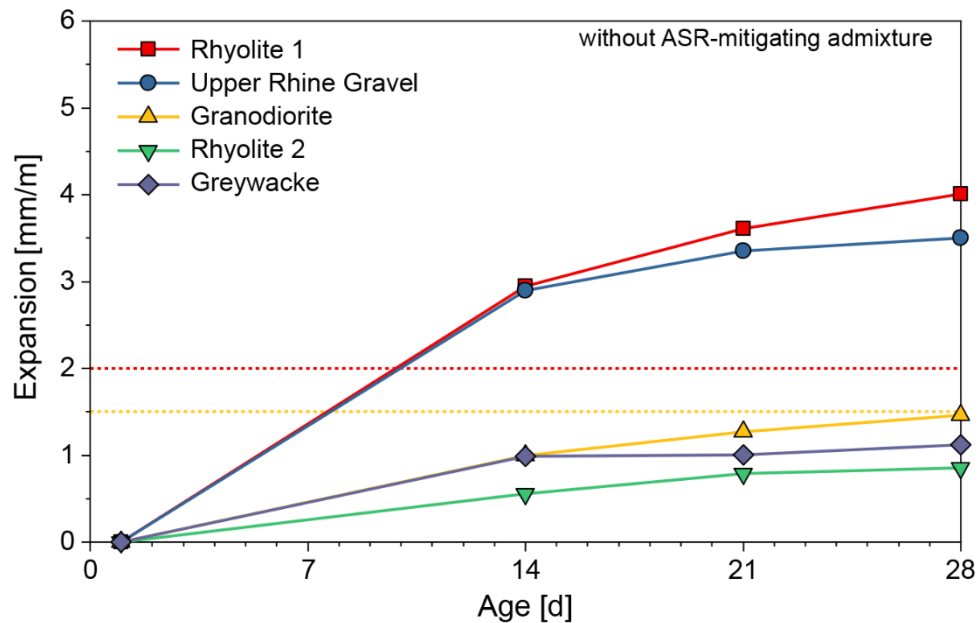


Fig. 3: Rapid mortar test to identify alkali-reactive aggregates

3.2 Alternating climate storage method

The effectiveness of the concrete mix was evaluated using alternating climate storage in accordance with the German “Technical Test Specification for Concrete Structures” (TP B-StB, Part 1.1.10). This method simulates alternating environmental conditions in 21-day cycles consisting of drying, mist exposure, and freeze-thaw phases. For pavement concretes, 12 cycles (approx. 8 months) are applied to assess ASR durability. After each cycle, strain and mass change of the specimens are measured. Test solutions included water, 3.6% NaCl solution, and potassium acetate.

The strain limit for water exposure is 0.40 mm/m; due to the hygroscopic nature of salts, a higher strain limit of 0.50 mm/m applies under deicing salt exposure. Microstructural changes and phase formations are assessed via thin-section analysis using polarized light microscopy after completion of the test cycles. In this specific study, additional evaluation will determine the extent of nitrate leaching from the concrete.

3.2.1 Base concrete

The tests on the base concrete were carried out using the mix designs shown in Figure 4, both without and with 3.5% b.w.o.c. of the admixture for the mitigation of ASR.

	Base Concrete 0/22 Reference	Base Concrete 0/22 with ASR-mitigating admixture
Cement type	WS-test cement CEM I 42,5 N	WS-test cement CEM I 42,5 N
Cement amount	360 kg/m ³	360 kg/m ³
w/c-ratio*	0.45	0.45
Aggregates	1771 kg/m ³	1771 kg/m ³
Grading	A/B 22	A/B 22
ASR-mitigating admixture [% b.w.o.c.]	–	3.5
Air entraining agent [% b.w.o.c.]	0.03	0.02

* Water content in ASR-mitigating admixture: 70%

Fig. 4: Table of base concrete 0/22

3.2.1.1 Base concrete without ASR-mitigating admixture

All tested concrete series exhibited an initial expansion of less than 0.2 mm/m, which is characteristic of alternating climate storage and attributed to hygric expansion due to initial moisture uptake. Under exposure to water only, the expansions remained uncritical throughout the test period. In contrast, when external alkalis were introduced via NaCl solution or deicing solution, a significant increase in expansion was observed starting from the 5th cycle. The expansions continued to rise markedly until the end of the 12th cycle. The critical expansion limit of 0.5 mm/m was exceeded between the 8th and 9th cycle under these conditions. Based on these results, the concrete mix must be classified as critical with respect ASR when subjected to external alkali input (Fig. 5).

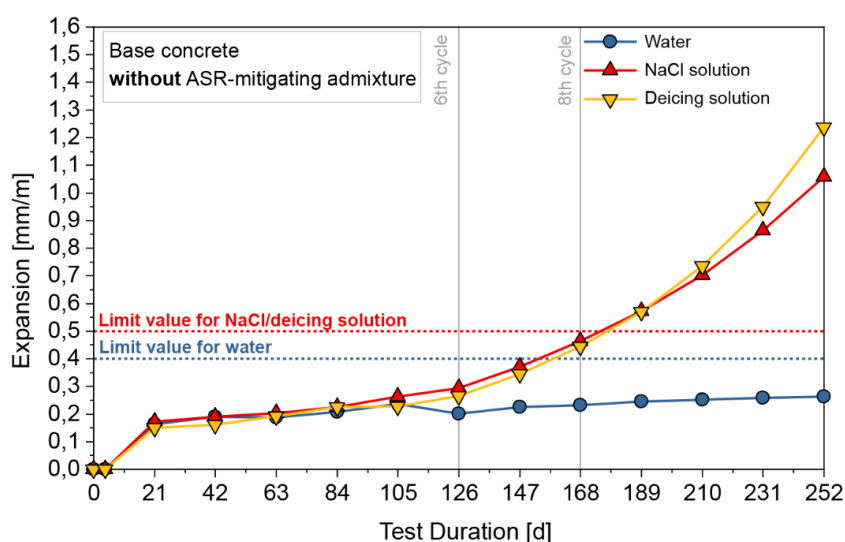


Fig. 5: Expansions base concrete without ASR-mitigating admixture

3.2.1.2 Base concrete with ASR-mitigating admixture

All test series show an uncritical expansion behavior. External alkali input did not cause greater expansion than exposure to water alone. This concrete mix is therefore to be classified as non-critical with regard to ASR (Fig. 6).

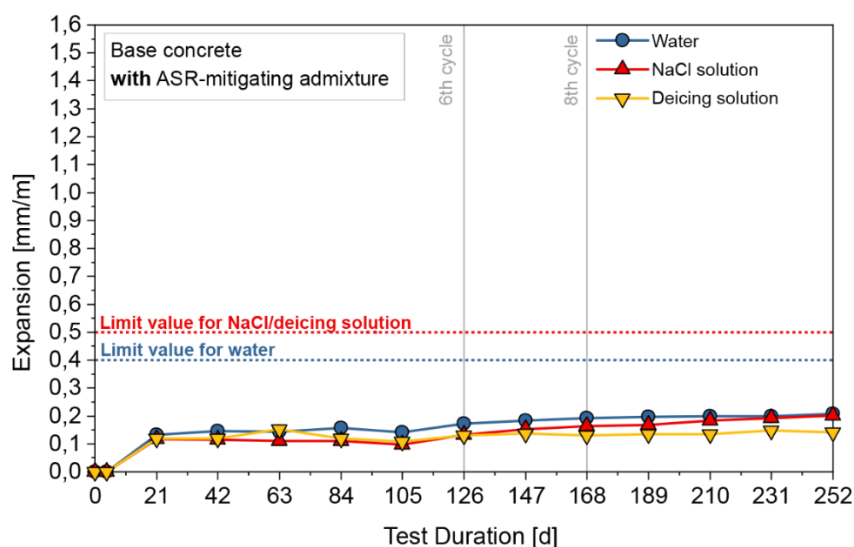


Fig. 6: Expansions base concrete with ASR-mitigating admixture

3.2.2 Top concrete

The tests on the top concrete were carried out using the mix designs shown in Figure 7, both without and with 3.5% b.w.o.c. of ASR-mitigating admixture.

	Top Concrete 0/8 Reference	Top Concrete 0/8 with ASR-mitigating admixture
Cement type	WS-test cement CEM I 42,5 N	WS-test cement CEM I 42,5 N
Cement amount	430 kg/m ³	430 kg/m ³
w/c-ratio*	0.45	0.45
Aggregates	1583 kg/m ³	1583 kg/m ³
Grading	A/B 8	A/B 8
ASR-mitigating admixture [% b.w.o.c.]	–	3.5
Air entraining agent [% b.w.o.c.]	0.02	0.02

* Water content in ASR-mitigating admixture: 70%

Fig. 7: Table of top concrete 0/8

3.2.2.1 Top concrete without ASR-mitigating admixture

The testing of the top concrete, which contains a significantly higher cement content and consequently more alkalis, confirms the results from alternating climate storage of the base concrete. Under exposure to water only, the expansions remain uncritical. However, when external alkalis are introduced via NaCl solution or deicing solution, expansion begins to increase from the 5th cycle onward. This trend continues with a significant rise in expansion until the end of the 12-cycle test period. The critical expansion limit of 0.5 mm/m is exceeded after the 8th cycle under external alkali exposure. Based on these results, the concrete mix must be classified as critical with respect to ASR when subjected to external alkali input (Fig. 8).

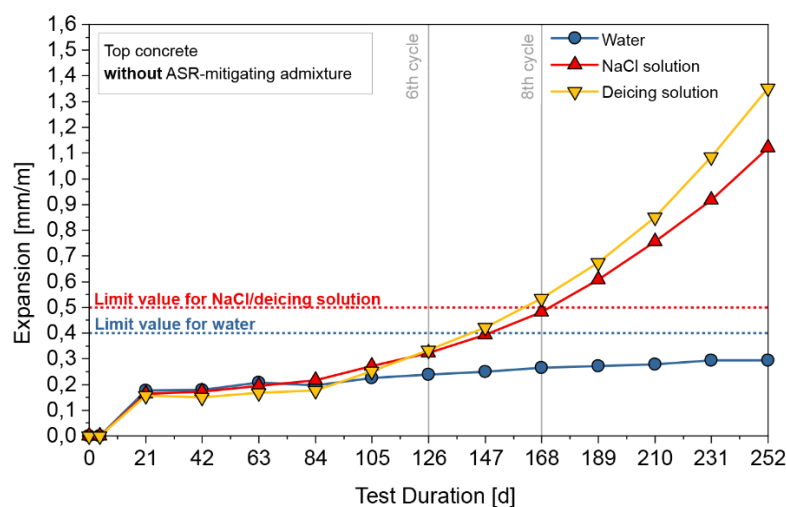


Fig. 8: Expansions top concrete without ASR-mitigating admixture

3.2.2.2 Top concrete with ASR-mitigating admixture

All test series exhibit an uncritical expansion behavior. External alkali input caused only slightly increased expansions, well below the limit value, toward the end of the alternating climate storage, compared to exposure to water alone. This concrete mix is therefore to be classified as non-critical with regard to ASR.

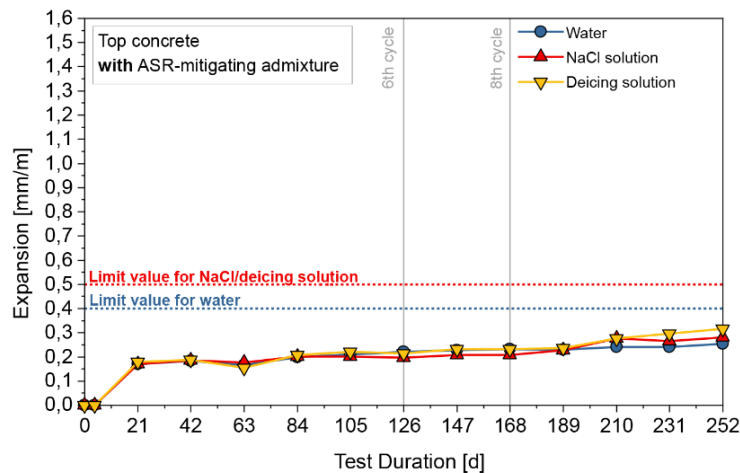


Fig. 9: Expansions top concrete with ASR-mitigating admixture

3.2.3. Light microscopic analysis

Following alternating climate storage, selected concrete mix designs underwent light microscopic analysis of thin sections. The evaluation confirmed distinct signs of ASR in specimens without admixture for mitigation of ASR.

Figure 10 shows a representative micrograph from a surface concrete mix without admixture for mitigation of ASR that had been exposed to deicing solution. The image clearly reveals a fractured rhyolite grain in the upper right area and an adjacent pore filled with ASR gel. These features are characteristic of advanced ASR damage and highlight the susceptibility of the unmodified mix design.



Fig.10: Light microscopic detail image of a saw-cut surface; surface concrete 0-8 without ASR-mitigating admixture

In the specimen of the surface concrete mix with admixture for mitigation of ASR no signs of ASR were detectable in this specimen (see Figure 11).

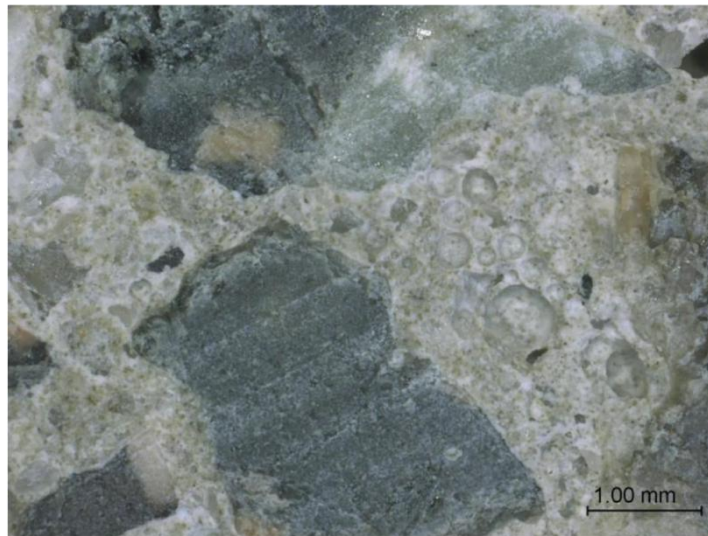


Fig.11: Light microscopic detail image of a saw-cut surface; surface concrete 0-8 with ASR-mitigating admixture

Conclusion

Alkali-silica reaction (ASR) presents a significant risk to concrete durability, particularly in infrastructure projects. This reaction can lead to the formation of expansive gels within the concrete, causing cracks and structural damage over time. Therefore, it is essential to implement measures to mitigate ASR risks in concrete construction.

A liquid ASR-mitigating admixture developed by Ha-Be Betonchemie GmbH was evaluated for its effectiveness in reducing ASR-related damage under standardized testing. In rapid mortar tests (TP B-StB, Part 1.1.12) and alternating climate storage tests (TP B-StB, Part 1.1.10), treated specimens consistently exhibited deformations below critical thresholds. Microscopic analysis confirmed the absence of ASR-related damage.

The admixture was incorporated into concrete mixes following standard procedures for liquid admixtures, without adversely affecting other concrete properties. Its compatibility with regional aggregates and recycled concrete gravel was also assessed. Considering ASR risks in infrastructure projects, including those in Poland, these results provide evidence of the admixture's potential to enhance concrete durability.

References

Stark, J., B. Wicht. 2001. Dauerhaftigkeit von Beton: Der Baustoff als Werkstoff, 288-330. Birkhäuser Verlag.

Müller, Dr.-Ing. M. 2024. Test Report ASR-mitigating admixture. BMC Building Materials Consult GmbH.

Glinicki, M.A., A. Antolik, M. Dąbrowski, K. Dziedzic, K. Gibas, D. Józwiak-Niedźwiedzka, and M. Sobczak. 2018. Diagnostyka betonu w nawierzchni drogi S8 Wolbórz–Polichno na podstawie badań odwiertów. Polska Akademia Nauk, Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN.

Mgr inż. Piotr Arabczyk¹
Dr inż. Mateusz Techman²
Dr inż. Norbert Olczyk²

Midfortec Sp. z o.o.¹
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie²

Wpływ domieszki krystalizującej na samonaprawę betonu z uwzględnieniem aspektów finansowych i ekologicznych

The influence of crystalline admixture on self-healing of concrete including financial and environmental aspects

Streszczenie

Trwałość konstrukcji stanowi kluczowy aspekt nowoczesnego budownictwa. Niewłaściwy dobór lub zastosowanie materiałów zwiększa koszty z napraw i utrzymaniem obiektów. Jednym z nowoczesnych rozwiązań poprawiających trwałość konstrukcji jest stosowanie domieszek krystalizujących, które powodują, że beton wykazuje właściwości samonaprawy. Technologia ta, znana i stosowana od dekad w ponad 40 krajach świata, od kilku lat dynamicznie rozwija się również w Polsce, znajdując zastosowanie w licznych projektach (np. obiekty infrastrukturalne, zbiorniki retencyjne). Artykuł zawiera przegląd literatury oraz wyniki badań własnych wpływu jednej z dostępnych na polskim rynku domieszek krystalicznych Krystaline ADD1 na parametry mieszanek betonowych i stwardniałego betonu. Przeprowadzono badania kalorymetryczne oraz mikroskopowe, a także oceniono zdolność materiału do autogenicznego zasklepiania rys w czasie. Dodatkowo oceniono aspekty ekonomiczne i ekologiczne zastosowania domieszki krystalicznej dla przykładowej obiektu. Wyniki badań wykazały pozytywny wpływ domieszki krystalizującej na obniżenie ciepła hydratacji. Ponadto, beton z domieszką wykazał zdolność do całkowitego zasklepiania rys. Zastosowanie domieszki krystalizującej pozwala na obniżenie kosztów wykonania inwestycji oraz potencjalnej naprawy oraz obniża wpływ inwestycji na środowisko.

Abstract

The durability of concrete structures is a key aspect of modern construction. Improper selection or application of materials leads to increased maintenance and repair costs. One of the innovative solutions that enhances the durability of concrete structures is the use of crystallizing admixtures, which impart self-healing properties to concrete. This technology, known and applied for decades in over 40 countries worldwide has also been developing dynamically in Poland in recent years, finding application in numerous projects (e.g., infrastructure facilities, retention tanks). This article presents a literature review and the results of original research on the influence of one of the crystallizing admixtures available on the Polish market—Krystaline ADD1—on the properties of concrete mixes and hardened concrete. Calorimetric and microscopic tests were conducted, as well as an evaluation of the material's ability to autogenously

heal cracks over time. Additionally, the economic and environmental aspects of using the crystallizing admixture in a sample construction project were assessed.

The research results demonstrated a positive effect of the crystallizing admixture in reducing the heat of hydration. Moreover, the concrete containing the admixture exhibited the ability to completely heal cracks. The use of the crystallizing admixture enables a reduction in both construction and potential repair costs, while also lowering the environmental impact of the investment.

Wstęp

Szczelność konstrukcji żelbetowych stanowi jedno z kluczowych kryteriów decydujących o ich trwałości, bezpieczeństwie użytkowania oraz spełnieniu funkcji użytkowych w obiektach inżynierskich. Szczególne znaczenie ma to w przypadku konstrukcji pracujących w warunkach kontaktu z wodą, takich jak zbiorniki, baseny kąpielowe czy elementy konstrukcyjne znajdujące się poniżej poziomu zwierciadła wody gruntowej. Dla powyższych obiektów obliczeniowe zagwarantowanie bezpieczeństwa użytkowania przez spełnienie stanów granicznych nośności jest niewystarczające. Wysokie wymagania szczelności sprawiają, że spełnienie stanu SGN jest podstawowym i miarodajnym przy określaniu grubości ściany i stopnia jej zbrojenia [1]. W tego rodzaju obiektach szczelność nie jest jedynie kwestią komfortu użytkowania, ale wymogiem technicznym, związanym z koniecznością zapobiegania migracji cieczy oraz agresywnych substancji, które mogłyby doprowadzić do korozji stali zbrojeniowej i degradacji betonu. Pomimo że beton jako materiał charakteryzuje się relatywnie niską przepuszczalnością, to jednak jego naturalna porowatość oraz skłonność do zarysowań czynią go podatnym na wnikanie czynników zewnętrznych.

W praktyce inżynierskiej, w celu zapewnienia szczelności konstrukcji żelbetowych, stosuje się różne techniki hydroizolacyjne, które można podzielić na dwie główne grupy: izolacje zewnętrzne i wewnętrzne (powłokowe) oraz rozwiązania integralne (domieszki do betonu). Do najczęściej wykorzystywanych metod należą: membrany bitumiczne, powłoki polimerowe, folie z tworzyw sztucznych, szlasy mineralne czy iniekcje ciśnieniowe. Metody te wymagają jednak starannego wykonania i często są podatne na uszkodzenia mechaniczne, starzenie się materiału, problemy z przyczepnością czy niewłaściwe przygotowanie podłoża. Dodatkowo, nie zapewniają one trwałości na całym przekroju konstrukcji, lecz działają głównie powierzchniowo.

Z tego względu w konstrukcjach, od których wymagana jest szczelność, projektowanie odbywa się zgodnie z dodatkowymi wymaganiami dotyczącymi ograniczenia szerokości rys. Przepisy normowe, w tym przede wszystkim norma PN-EN 1992-1-1:2008 (Eurokod 2) [2], zawierają szczegółowe wytyczne dotyczące warunków zarysowania konstrukcji żelbetowych. Wymagania te mają na celu ograniczenie propagacji rys, które mogą stanowić drogi wnikania cieczy i prowadzić do utraty szczelności konstrukcji.

Na przykładzie zbiorników można zwrócić uwagę, że za równoważne uznaje się dwa rozwiązania - zapewnienie szczelności z uwagi na strukturę ściany lub zrekompensowanie tego w postaci wyłożenia ścian szczelną okładziną. Za szczelne uznaje się przegrody bez okładzin, gdzie szerokość rozwarcia rysy nie przekracza 0,1 mm.

W odpowiedzi na powyższe ograniczenia, coraz większe zainteresowanie budzi stosowanie domieszek krystalicznych, które umożliwiają tworzenie strukturalnej, trwałej i samouszczelniającej się bariery wodnej w strukturze przegrody [3]. Domieszki

te są dodawane do mieszanki betonowej podczas jej przygotowania, co oznacza, że proces hydroizolacji jest integralną częścią samego materiału. Działanie domieszek krystalicznych opiera się na reakcji chemicznej zachodzącej pomiędzy aktywnymi składnikami domieszki a związkami chemicznymi występującymi w cemencie i wodzie zarobowej. W wyniku tej reakcji tworzą się kryształy, które wypełniają kapilary i mikroszczeliny betonu, blokując migrację cieczy [4].

W artykule przedstawiono wyniki badań dla jednej z dostępnych na polskim rynku domieszki krystalizującej Krystaline ADD1 dostępne w literaturze, rozszerzone o wyniki badań własnych mających na celu przebadanie wpływu zastosowania domieszki na właściwości betonów.

Dodatkowo w artykule podjęto próbę oceny ekonomicznej i uproszczoną analizę wpływu na środowisko różnych rodzajów hydroizolacji, typowych dla konstrukcji żelbetonowych.

Uwarunkowania normowe szczelności konstrukcji

Eurokody, stanowiące podstawę projektowania konstrukcji w Unii Europejskiej, obligują do sprawdzenia stanów granicznych użytkowalności (SGU), w tym kontroli rozwarcia rys. Szczegółowe wymagania dotyczące szczelności konstrukcji mających kontakt z cieczami określa PN-EN 1992-3 [5]. Norma ta wprowadza podział na cztery klasy szczelności, definiujące dopuszczalny poziom przecieków lub zawilgocenia:

- Klasa szczelności 0 – Dopuszczalny jest pewien stopień przecieków lub przecieki nie mają znaczenia dla funkcji konstrukcji.
- Klasa szczelności 1 – przecieki ogranicza się do niewielkiej ilości, miejscowe zawilgocenie lub niewielkie przemakanie powierzchni jest akceptowalne
- Klasa szczelności 2 – Przecieki powinny być minimalne; ewentualne przemakanie nie może powodować widocznych uszkodzeń ani istotnie pogarszać wyglądu konstrukcji.
- Klasa szczelności 3 – Nie dopuszcza się żadnych przecieków (konstrukcja szczelna).

W praktyce inżynierskiej najczęściej projektuje się konstrukcje w klasie 2 lub 3.

W ujęciu normowym [2] kontrola zarysowania może być realizowana na kilka sposobów – poprzez ograniczenie naprężeń w zbrojeniu (metoda pośrednia), weryfikację szerokości rys (metoda bezpośrednia), a także przez dobór odpowiedniej klasy ekspozycji i minimalnego otulenia zbrojenia.

Metoda pośrednia polega na ograniczeniu naprężeń w zbrojeniu do wartości zależnych od: średnicy prętów, charakterystycznej wytrzymałości betonu na rozciąganie, rozstawu prętów. Dla obliczonej maksymalnej średnicy pręta (1) i żądanej granicznej szerokości rysy odczytuje się naprężenia σ_s (Rys 1a). Następnie po określeniu dopuszczalnych naprężeń wyznacza się maksymalny rozstaw prętów zbrojeniowych (Rys 1b). Po otrzymaniu wszystkich danych należy obliczyć zbrojenie minimalne.

$$\Phi_s^* = \frac{\Phi * 2,9 * 10 * (h - d)}{f_{ct,eff} * h} \quad (1)$$

gdzie:

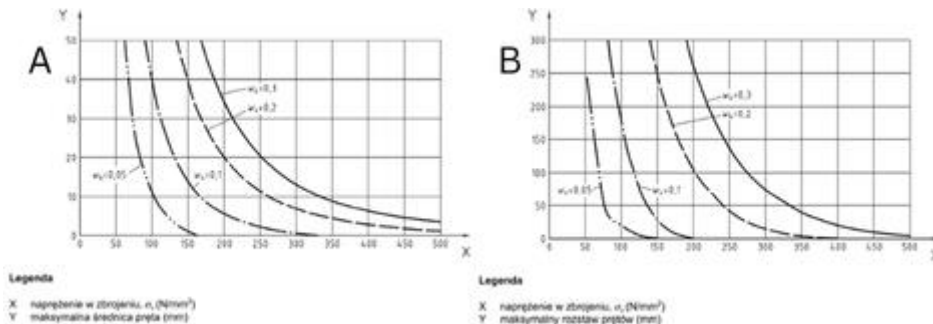
Φ - maksymalna skorygowana średnica pręta;

Φ_s^* - maksymalna średnica pręta;

H - całkowita wysokość przekroju poprzecznego elementu;

d - wysokość użyteczna przekroju.

$f_{ct,eff}$ - efektywna wartość średniej wytrzymałości betonu na rozciąganie



Rys. 1. Maksymalne średnice (A) i rozstawy (B) prętów przy kontroli rys [5]

Metoda bezpośrednia polega na obliczeniu minimalnego pola przekroju zbrojenia ze wzoru (2)

$$A_{s,min} = \frac{k_c * k * f_{ct,eff} * A_{ct}}{\sigma_s} \quad (2)$$

$A_{s,min}$ - minimalne pole przekroju stali zbrojeniowej w strefie rozciąganej;

k - współczynnik zależny od nierównomiernych, samorównoważających się naprężeń;

k_c - współczynnik zależny od rozkładu naprężeń w przekroju;

$f_{ct,eff}$ - średnia wartość wytrzymałości betonu na rozciąganie;

A_{ct} - pole przekroju strefy rozciąganej betonu;

σ_s - wartość bezwzględna maksymalnego dozwolonego naprężenia w zbrojeniu.

Eurokod 2 wskazuje, że w zależności od klasy ekspozycji, dopuszczalna szerokość rys może wynosić od 0,2 mm (dla konstrukcji wymagających wysokiej szczelności, np. zbiorników wodnych) od 0,4 mm (w sytuacji, gdy estetyka nie ma znaczenia). W przypadku konstrukcji wodoszczelnych, dopuszczalne szerokości rys bywają jeszcze bardziej rygorystyczne i wynoszą od 0,05 mm do 0,2 mm. Spełnienie takich wymagań pociąga za sobą konieczność stosowania zwiększonego zbrojenia oraz wzmożonej kontroli jakości wykonania [2].

Tabela 1 Przedstawiono minimalne zużycie stali zbrojeniowej w zależności od dopuszczalnej szerokości rozwarcia rysy. Analizę porównawczą wykonano dla metrowego pasma ściany żelbetowej, o grubości 0,25 cm (4m² ściany przy zużyciu 1 m³ betonu) wykonanej z betonu C30/37, zbrojonego prętami o średnicy 16 mm, ze stali o module sprężystości 200 GPa. Analizę wykonano w oparciu o [2,6] Wartość stopnia zbrojenia podano tylko na 1 kierunku (podłużnym) pracy elementu (zbrojenie górne i dolne łącznie). Zakładając, że zbrojenie elementu będzie dwukierunkowe, np. dla

wielkopowierzchniowych płyt fundamentowych, płyt dennych lub płyt o kształcie zbliżonym do kwadratu, wartości należy podwoić.

Tab. 1. Zestawienie wymaganego zbrojenia dla danego dopuszczalnego zarysowania

Szerokość dopuszczalna rozwarcia rysy	0,1 mm		0,2 mm		0,3 mm		0,4 mm		0,5 mm	
Norma	DIN	EC	DIN	EC	DIN	EC	DIN	EC	DIN	EC
Pole zbrojenia [cm ² /mb]	27,81	34,86	19,66	24,58	16,06	20,07	13,90	17,38	12,44	15,55
Stopień zbrojenia [%]	1,11	1,39	0,78	0,98	0,64	0,80	0,56	0,70	0,50	0,62
Stopień zbrojenia [kg/m ²]	21,83	27,37	15,43	19,30	12,61	15,75	10,91	13,64	9,77	12,21
Stopień zbrojenia [kg/m ³]	87,32	109,46	61,73	77,18	50,43	63,02	43,65	54,57	39,06	48,83

Zmiana warunku SGU dla dopuszczalnej szerokości rysy z 0,1 mm do 0,4 mm pozwala na ograniczenie stopnia zbrojenia dla analizowanego przypadku blisko o połowę. Należy przy tym pamiętać, że przy wykonawstwie cena samego materiału nie jest ceną ostateczną, należy również uwzględnić koszty montażu (robocizny), materiałów dodatkowych (druć wiązałkowy, dystanse zbrojeniowe) oraz transportu, zarówno z zakładu produkcji na plac budowy, jak i transportu pionowego i poziomego w pobliżu miejsca wbudowania.

Dodatkowo, aby zapewnić szczelność zbiornika, prócz przyjętej klasy szczelności oraz spełnienia warunków SGU należy:

- Wykonywać zbiornik ze szczelnego strukturalnie betonu;
- Używać deskowań bezściągowych lub starannie uszczelnić przejścia;
- Podczas betonowania stosować dylatacje skurczowe;
- Uszczelniać przerwy robocze i dylatacyjne;
- Uszczelnić przejścia instalacyjne [1].

Wymienione wyżej wymagania dotyczące konstrukcji o wymaganej szczelności podnoszą znacznie jej koszt, czas wykonania, a także negatywnie wpływają na środowisko generując odpady.

Domieszka krystalizująca ADD1

Jak wspomniano we wstępie, działanie domieszek krystalicznych związane jest z reakcją aktywnych składników domieszki w kontakcie z wodą. Skład domieszek krystalicznych jest objęty często tajemnicą handlową, stąd dokładny opis ich działania jest niemożliwy do określenia. Najczęściej jednak domieszki te powodują wzmożone wytwarzanie się węgla wapnia [7] lub fazy C-S-H [8]. Domieszka ADD1 działa poprzez poprawę procesu hydratacji betonu – zwiększa ilość uwodnionego krzemianu wapnia (C-S-H), a zmniejsza ilość wodorotlenku wapnia. Skutkuje to intensywniejszym tworzeniem większej liczby i większych objętościowo amorficznych żeli oraz stopniowym zagęszczaniem sieci porów i kapilar w betonie. Zastosowanie domieszek opartych na technologii C-S-H prowadzi do ciągłego zmniejszania całkowitej objętości, jak i średniej wielkości porów w ramach ulepszonego procesu hydratacji. Udoskonalona hydratacja będzie przebiegać przez cały okres życia betonu, o ile

obecna jest wilgoć, i stanowi główny mechanizm stymulujący zwiększoną zdolność samonaprawy. Dodanie technologii C-S-H do betonu podnosi jego właściwości, poprawiając parametry użytkowe we wszystkich aspektach, zapewniając większą trwałość, szczelność oraz zrównoważony charakter materiału. Badania pokazują, że wypełnienie rys, w związku z działaniem domieszek krystalicznych może mieć bardziej zwartą strukturę, niż beton znajdujący się obok wypełnionego spękania [9]. Dzięki temu domieszka ADD1 oferuje długotrwałą i aktywną ochronę, nawet w przypadku trudnych warunków eksploatacyjnych.

Naprawa obiektów po kilkunastu latach eksploatacji, wiąże się już z dużym nakładem kosztów z uwagi na niezbędny do wykonania zakres robót takich jak np. odkopanie elementu, usunięcie istniejących powłok, ich utylizacja, aplikacja nowych, zasypanie, przywrócenie zagospodarowania terenu, co często przekracza założony budżet powodując, że prace nie zostają podjęte w odpowiednim czasie, a element popada w dalszą degradację.

Domieszka krystaliczna ADD1 ma postać białego proszku, który dodawany jest do betonu w czasie procesu mieszania. Dozowanie mieszanki wynosi 1 kg/m^3 , co jest unikalnym rozwiązaniem ułatwiającym stosowanie domieszki. Typowo dozowanie ustalane jest w stosunku do masy cementu w betonie. Producent domieszki opisuje ją jako hydrofilowy katalizator krystalizacji, powodujący reakcję chemiczną pomiędzy nieprzereagowanymi cząstkami cementu i wodą, co wytwarza nierozpuszczalne osady krystaliczne [5]. Pozwala to na wypełnienie powstałej rysy, bądź porów, poprawiając trwałość i szczelność betonu. Producent domieszki szczyci się certyfikatem potwierdzającym samonaprawę rys do $0,5 \text{ mm}$ [10], co jest wartością większą niż dla typowych domieszek krystalicznych [11].

W celu poznania wpływu domieszki na właściwości kompozytów cementowych, zestawiono dostępne w literaturze artykuły opisujące bezpośrednio jej działanie.

Calvo et al. [12] przeprowadzili badania wpływu domieszki Krystaline ADD1 na dwóch betonach. Badania pokazały, że zastosowanie domieszki poprawiło urabialność przygotowanego betonu. Zastosowanie ADD1 poprawiło penetrację wody pod ciśnieniem o 49%. Wytrzymałość na ściskanie mieszanki modyfikowanej domieszką krystaliczną wzrosła o około 16%. Badania rozkładu porów, wskazały natomiast na brak znaczących różnic między betonem referencyjnym, a modyfikowanym.

W badaniach przeprowadzonych przez Naidenov et al. [13, 14] przeprowadzono porównanie działania pięciu domieszek krystalicznych dostępnych komercyjnie. Przeprowadzone zostały podstawowe badania mieszanki jak badanie opadu stożka i napowietrzenia. W przypadku badań betonu, wykonano badania wytrzymałości na ściskanie i rozciąganie przy rozłupywaniu, analizę głębokości wody pod ciśnieniem, a także badania mikrostruktury oraz m.in. analizy DTA i BET. Autorzy artykułu zwrócili uwagę na łatwość dozowania mieszanki, która jest stała niezależnie od betonu. Producent wymaga jedynie zastosowania co najmniej 300 kg/m^3 cementu w betonie. W badaniach założono stały poziom opadu stożka (13 cm). Domieszka ADD1 w największym stopniu, ze wszystkich porównywanych, pozwoliła na redukcję wody, przy jednoczesnym uzyskaniu założonej konsystencji. Wyniki badania rozkładu porów, pokazały, że właśnie ta domieszka w największym stopniu obniżyła objętość mikroporów w badanych betonach. Zastosowanie ADD1 przyczyniło się do zwiększenia wytrzymałości na ściskanie o ponad 25%, a także pozwoliło na zmniejszenie penetracji wody o ponad 60%.

W badaniach Ciak et al. [15] przeprowadzono analizę porównawczą wpływu trzech mieszanek ADD znajdujących się w ofercie producenta. Przeprowadzono badania wpływu domieszek na czas wiązania zaczynów cementowych. Zastosowanie domieszki ADD1 wydłużyło początek czasu wiązania o około 12%, przy równoczesnym wydłużeniu końca czasu wiązania o około 20%. Wyniki badań wskazały na zwiększenie wytrzymałości na ściskanie o około 30% w stosunku do betonu referencyjnego.

Badania własne

Do badań własnych wykorzystano dwie mieszanki betonowe opracowane i wytworzone przez lokalną wytwórnię betonu. Mieszanka referencyjna jest typowym betonem towarowym klasy C30/37. W celu określenia wpływu domieszki Krystaline ADD1 do betonu referencyjnego dodano ją w ilości zalecanej przez producenta (1kg/m^3). Odpowiednie dozowanie domieszki krystalicznej oraz spełnienie wszystkich wymogów producenta jest niezwykle ważne do osiągnięcia założonych parametrów betonu [16]. Obie mieszanki charakteryzowały się klasą konsystencji S4 (opad stożka między 160 mm a 210 mm).

Tab. 2. Skład badanych betonów

Skład		ADD1 kg/m^3	REF
1	CEM II/B-S 42,5 N	320	320
2	Master Pozzolith	1,44	1,76
3	Master Polyheed	2,56	2,88
4	Piasek 0/2 mm	705,57	705,31
5	Kruszywo grube. 2-8 mm	464,19	464,02
6	Kruszywo grube. 8-16	687	686,75
7	Woda	160	160
8	Krystaline ADD1	1	

W artykule przedstawiono wybrane badania wpływu domieszki ADD1 na właściwości mieszanek betonowych i betonów.

Przeprowadzono badania kalorymetryczne świeżej mieszanki, wykorzystując do tego kalorymetr adiabatyczny oraz izotermiczny. Określono całkowite ciepło wydzielone przez mieszankę i rozwój temperatury w trakcie dojrzewania. Mieszanki do badania w kalorymetrze adiabatycznym zostały zaformowane w specjalnie do tego przeznaczonych styropianowych formach o wymiarach 15 cm x 15 cm x 15 cm. Próbkę do badania w kalorymetrze izotermicznym zostały przygotowane poprzez odważenie 100 g mieszanki do przystosowanych pojemników i umieszczenie ich w kalorymetrze. Badania kalorymetryczne były prowadzone przez 7 dni.

W celu określenia zdolności do samonaprawy badanych betonów, z próbek walcowych po 56 dniach dojrzewania wycięto plastry o grubości około 1 cm. Powierzchnia próbek badawczych została wyszlifowana przy użyciu węgliku krzemu o różnym gradiencie. Wyszlifowane próbki umieszczono w prasie elektromechanicznej w celu wymuszenia rysy na około 2/3 wysokości przekroju poprzecznego. Następnie próbki zostały zobrazowane przy użyciu mikroskopu optycznego (powiększenie 50x),

w celu określenia stanu pierwotnego po zarysowaniu (0d). Po 14 dniach wykonano ponownie pomiar w celu określenia zakresu zasklepienia się rys.

Na potrzeby przeprowadzenia analizy ekonomicznej i wpływu domieszki ADD1 na środowisko, porównano ją do dwóch przykładowych rozwiązań hydroizolacyjnych dostępnych na polskim rynku: maty bentonitowej (MB) oraz izolacji bitumicznej (KMB). Z uwagi na czysto naukowy charakter analizy pominięto nazwy producentów i produktów.

W ramach analizy ekonomicznej stosowanej domieszki określono jej koszt na 1 m³ betonu i porównano go do kosztu wykonania przykładowych hydroizolacji na 1 m² elementu. Analizę przedstawiono dla elementów o różnej grubości. Przyjęto zużycie i ceny na podstawie ogólnodostępnych kart produktu i ofert cenowych: ADD1 – 1 kg/m³, cena 81 zł/kg MB – 1 m²/1 m², cena 55 zł/m², KMB – 4,8 kg/m², cena 16,25 zł/kg brutto. W analizie przyjęto tylko koszt wymienionych materiałów, bez kosztów akcesoriów niezbędnych do uszczelnienia przerw roboczych (zaleca się stosowanie dla obu wariantów analizy) oraz pomijając koszt robocizny związany z układaniem hydroizolacji.

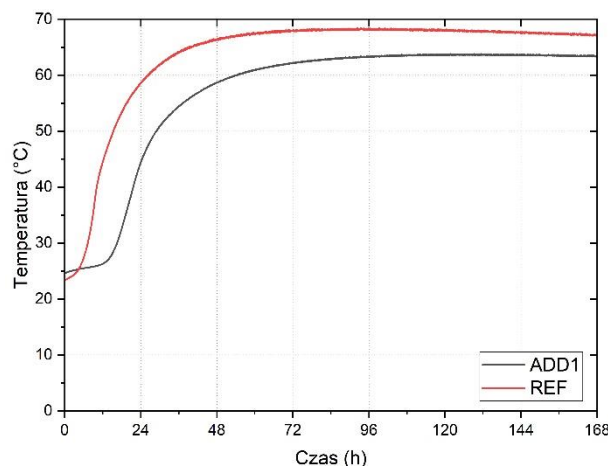
W celu określenia wpływu domieszki na środowisko przeprowadzono uproszczoną analizę LCA. Ze względu na niewielką ilość dostępnych danych [17] oraz często niepełny wymiar określonych w nich wskaźników ekologicznych, autorzy niniejszego artykułu ograniczyli zakres analizy LCA. Analiza skupiała się na wskaźniku „GWP (ang. *Global Warming Potential*) - Globalne ocieplenie CO₂-eq”, obejmującą procesy „od pobrania surowców do bram zakładu” [18]. Wartości dla analizowanych materiałów zostały uzyskane z deklaracji środowiskowych (ang. EPD – *Environmental Product Declaration*) uzyskanych od producentów. Uwzględniono trzy składowe: A1 – dostawa i surowce, A2 – transport, A3 – wytwarzanie, a ich suma była podstawą analizy. Całkowitą wartość wskaźnika dla przykładowego elementu konstrukcyjnego określono na podstawie odczytanych wartości oraz całkowitego zużycia materiału. W analizie LCA pominięto wpływ samego betonu, zakładając, że skład betonu będzie taki sam w każdym przypadku.

Jako przykładową konstrukcję przyjęto ściany garażu podziemnego o wymiarach w planie 60 m x 40 m, wysokości ścian 3,0 m. Zestawienie kosztów przedstawiono dla ścian o zmiennej grubości od 15 cm do 40 cm, w skoku co 5 cm.

Wyniki i dyskusja

Wyniki badania kalorymetrem adiabatycznym przedstawia Rysunek 2. Mieszanka referencyjna (REF) wykazuje szybszy i intensywniejszy wzrost temperatury, osiągając blisko 60 °C w ciągu pierwszych 24 godzin. W tym samym czasie, mieszanka wzbogacona o ADD1 osiągnęła temperaturę około 45 °C. Mieszanka z domieszką uzyskała temperaturę maksymalną niższą o 5 °C od mieszanki referencyjnej.

Widoczne różnice sugerują, że domieszka ADD1 efektywnie spowalnia tempo reakcji hydratacyjnych i redukuje intensywność wydzielanego przez mieszkankę ciepła. Taki efekt jest szczególnie pożądany w zastosowaniach, gdzie zachodzi potrzeba ograniczenia wzrostu temperatury wewnątrz elementów betonowych o dużych wymiarach lub robót prowadzonych w okresie letnim, co pozwala na redukcję ryzyka powstawania spękań termicznych.

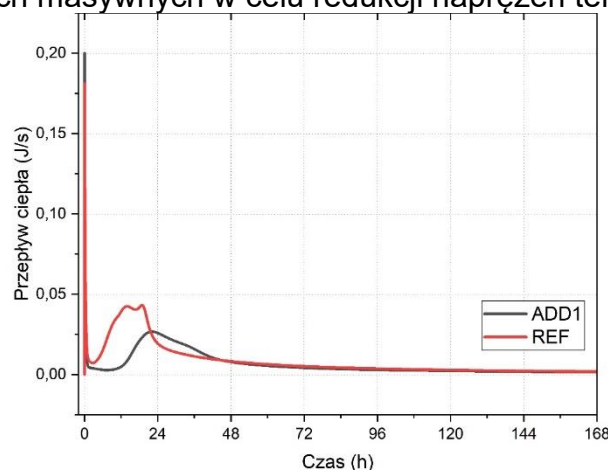


Rys. 2. Wyniki badania kalorymetrem adiabatycznym

Równolegle przeprowadzone zostało badanie w kalorymetrze izotermicznym (Rys. 3). Przebieg wydzielania się ciepła obu mieszanek wskazuje na typowy charakter hydratacji cementu. Wyraźny pik początkowy, odpowiada reakcji wstępnej, po której następuje faza uspiania, a następnie główny pik hydratacyjny związany z intensywnym wytwarzaniem się produktów hydratacji, przede wszystkim C-S-H i ettringitu. Widoczne są jednak wyraźne różnice w intensywności i czasie wystąpienia tych pików, co świadczy o wpływie domieszki ADD1 na kinetykę reakcji hydratacji.

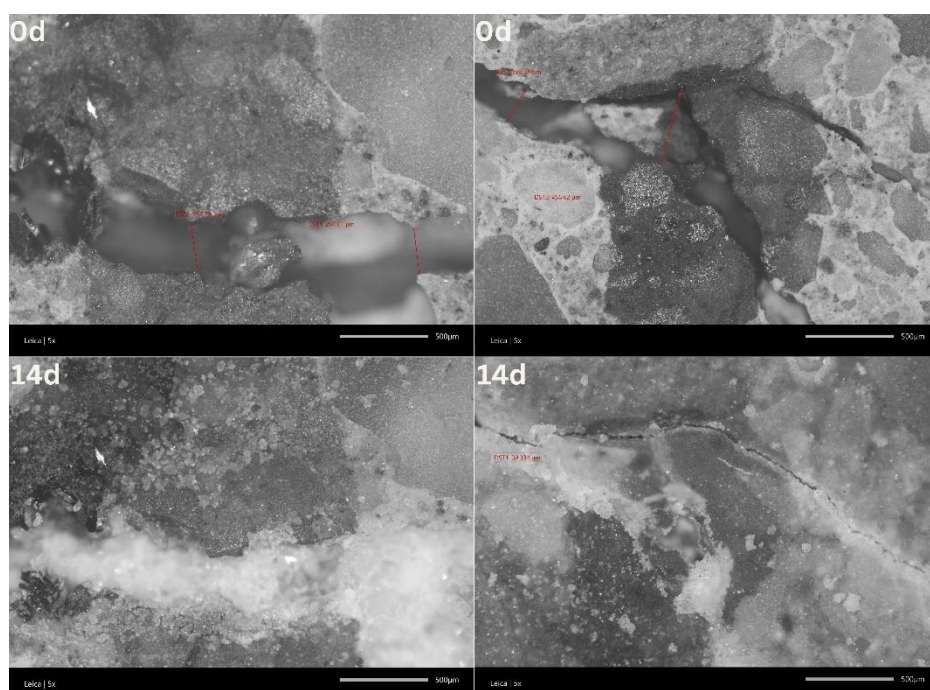
Otrzymane wyniki jednoznacznie wskazują, że ADD1 modyfikuje przebieg hydratacji cementu. Obniżenie temperatury maksymalnej oraz przesunięcie głównego piku potwierdzają działanie typowe dla środków o charakterze opóźniającym, które poprzez adsorpcję jonów Ca^{2+} i modyfikację fazy ciekłej spowalniają narastanie produktów hydratacji [19,20]

Domieszka ADD1 powoduje opóźnienie głównej reakcji hydratacyjnej w porównaniu do próbki referencyjnej o około 12 godzin. Może to być korzystne z punktu widzenia kontroli reologii mieszanki i obniżenia ryzyka wystąpienia naprężeń termicznych. Obniżona intensywność głównego piku dla mieszanki z domieszką ADD1 sugeruje również możliwe ograniczenie szybkości wydzielania się ciepła w początkowej fazie dojrzewania. Potwierdza to postanowia wcześniej tezę, że mieszanka ta może być stosowana w betonach masywnych w celu redukcji naprężeń termicznych.



Rys. 3. Wyniki badania kalorymetrem izotermicznym

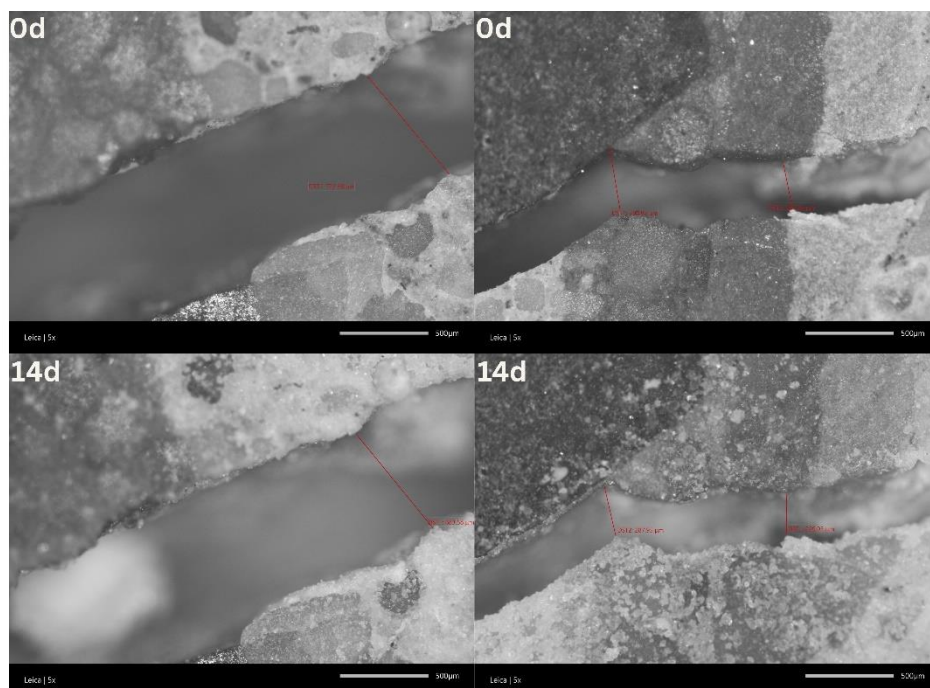
Wyniki badania zdolności do samonaprawy betonu z domieszką ADD1 przedstawione zostały na Rysunku 4. Rozwartość rysy przedstawiona na fotografiach wynosiła do 350 μm . Zauważalna jest wyraźna redukcja szerokości rys lub ich całkowite zamknięcie produktami krystalizacji. Wypełnienia te przyjmują formę krystalicznych osadów i wskazują na postępujący proces autogenicznego leczenia, co spowodowane jest poprzez wytrącanie się produktów takich jak węglan wapnia (CaCO_3) lub wtórne żele C-S-H. Literatura dotycząca domieszek krystalizujących podaje różne skuteczności domieszek w zakresie naprawy rys. Typowo domieszki te mają naprawiać rysy o rozwartości do 0,1 mm [6]. Domieszka ADD1 pozwoliła na zasklepienie rys ponad dwukrotnie większych.



Rys. 4. Wyniki badania zdolności do samonaprawy betonu z domieszką ADD1

Wyniki badania zdolności do samonaprawy betonu referencyjnego przedstawione zostały na Rysunku 5. Po 14 dniach od zarysowania widoczne jedynie są niewielkie krystaliczne struktury na powierzchni całej próbki. Formacje prawdopodobnie są wykwitami związanymi z tlenkami zawartymi w wodzie wodociągowej wykorzystanej do przechowywania próbek. Beton referencyjny nie wykazał zdolności do samonaprawy rysy wymuszonej.

Dla wybranych typów izolacji wykonano zestawienie kosztów wykonania izolacji (Tabela 3) dla przyjętej powierzchni ścian garażu o zmiennej grubości. W analizie pominięto koszt robocizny, uwzględniając tylko cenę rynkową oraz zalecane zużycie materiału podane przez producenta. Wykonana analiza pokazała, że nawet uwzględniając jedynie koszt materiałowy, zastosowanie domieszki krystalizującej ADD1 kosztuje prawie czterokrotnie mniej niż typowa ciężka izolacja KMB, biorąc pod uwagę typową grubość ściany równą 25 cm. Dla maty bentonitowej, różnica ta jest mniejsza, lecz koszt materiału na wykonanie izolacji matą jest i tak ponad 2,5 razy większy.



Rys. 5. Wyniki badania zdolności do samonaprawy betonu referencyjnego REF

Tab. 3. Obliczenie kosztu materiałowego analizowanych izolacji

	ADD1	MB	KMB
Powierzchnia ścian	600 m ²		
Cena jdn.	81 zł/kg	55 zł/m ²	16,25 zł/kg
Zużycie	1 kg/m ³	1 m ² /m ²	4,8 kg/m ²
Koszt na m² ściany			
15 cm	7 290,00 zł	33 000,00 zł	46 800,00 zł
20 cm	9 720,00 zł		
25 cm	12 150,00 zł		
30 cm	14 580,00 zł		
35 cm	17 010,00 zł		
40 cm	19 440,00 zł		

Wyniki uproszczonej analizy LCA dla parametru GWP dla zaproponowanej konstrukcji ścian garażu pokazały znacząco różne wyniki wpływu na ekologię analizowanych typów hydroizolacji (Tabela 4).

Tab. 4. Wpływ zastosowania danego typu izolacji na ekologię

Analiza LCA (A1-A3)			
	ADD1	MB	KMB
Powierzchnia ścian	600 m ²		
Wskaźnik	GWP (kg CO₂-eq.)		
Wartość jdn.	0,949/kg	3,47/m ²	1,11/kg
Wartość całkowita			
15 cm	85,41	2082	3196,8
20 cm	113,88		
25 cm	142,35		
30 cm	170,82		
35 cm	199,29		
40 cm	227,76		

Zastosowanie domieszki ADD1 wygenerowało ponad dziesięciokrotnie mniej CO₂ niż mata bitumiczna i prawie osiemnastokrotnie mniejszy ekwiwalent dwutlenku węgla obliczony dla produkcji materiału (A1-A3). Zastosowanie domieszki krystalicznej jako systemu hydroizolacji wpisuje się w ideę zrównoważonego budownictwa poprzez ograniczenie potrzeby stosowania dodatkowych materiałów izolacyjnych oraz wydłużenie trwałości konstrukcji. Skuteczność systemu hydroizolacji ADD1 została potwierdzona w trakcie realizacji wielu inwestycji na całym świecie [21-23]. Dzięki możliwości samoaktywacji w obecności wilgoci, domieszki krystaliczne pozwalają na wieloletnie zachowanie właściwości hydroizolacyjnych bez potrzeby renowacji, co zmniejsza ślad węglowy związany z eksploatacją obiektu. Rozwiązania tego typu wspierają gospodarkę o obiegu zamkniętym (GOZ), ponieważ ograniczają ilość odpadów budowlanych i umożliwiają bardziej efektywne wykorzystanie zasobów materiałowych. Analiza LCA wskazuje, że zastosowanie domieszki krystalicznej może prowadzić do zmniejszenia całkowitej emisji gazów cieplarnianych w cyklu życia obiektu, głównie dzięki redukcji materiałów dodatkowych i zwiększeniu trwałości betonu. Domieszki krystaliczne to rozwiązanie proekologiczne, które wspiera nowoczesne podejście do projektowania materiałów o przedłużonym cyklu życia i niskiej ingerencji serwisowej.

Wnioski

Przeprowadzone badania pozwoliły na wyciągnięcie następujących wniosków:

1. Zastosowanie domieszki krystalicznej do betonu może wpłynąć zarówno na parametry reologiczne jak i wytrzymałościowe wytwarzanego betonu. Niezbędne jest więc stosowanie wysokiego reżimu produkcyjnego, uwzględniającego wszystkie wymagania producenta.
2. Domieszka ADD1 firmy Krystaline wpływa znacząco na przebieg procesu hydratacji betonu. Zastosowanie tej domieszki opóźnia wiązanie betonu oraz znacząco ogranicza temperaturę wydzielaną przez mieszaninę w czasie twardnienia, co może mieć pozytywny efekt w przypadku betonów masywnych.
3. Beton modyfikowany domieszką ADD1 wykazał się zdolnością do całkowitego wypełnienia przygotowanych na potrzeby badania rys o szerokości około 0,3 mm. Producent zapewnia również certyfikację naprawy rys większych, o szerokości do 0,5 mm, przy czym w badaniach laboratoryjnych wykonanych

przez producenta, uzyskano również wypełnienie rys do 0,7 mm, a miejscowo 0,9 mm.

4. Analiza kosztów przeprowadzona dla ścian garażu podziemnego i dwóch typowych rozwiązań hydroizolacji dostępnych na polskim rynku pokazała, że wykonanie izolacji poprzez zastosowanie domieszki krystalicznej ADD1 może być ponad dwukrotnie tańsze niż pozostałe rozwiązania. Zastosowanie domieszki nie wymaga również nakładów pracy związanych z układaniem hydroizolacji na elementach konstrukcji.
5. Zastosowanie domieszki krystalicznej ADD1 w uproszczonej analizie LCA dotyczącej wskaźnika CO₂eq dla globalnego ocieplenia, pokazało, że zastosowanie tej domieszki powoduje obniżenie ilości wyprodukowanego CO₂ co najmniej 10-krotnie od porównywanych rozwiązań hydroizolacyjnych.
6. Zastosowanie domieszki krystalicznej ADD1, bazując na wynikach szerokości samonaprawy rys i danych producenta, może znacznie przyczynić się do zmniejszenia ilości zbrojenia niezbędnego do wykonania konstrukcji o podwyższonych parametrach szczelności. Przekłada się to na znacznie niższy koszt wykonania obiektu.

Wykorzystanie nowoczesnych technologii takich jak domieszki krystaliczne, w znacznym stopniu wpływa na poprawę i trwałość, a także na ogólne koszty wykonania konstrukcji. Jest to również rozwiązanie proekologiczne, obniżające ślad węglowy inwestycji.

Literatura

- [1] A. Halicka, D.J. Franczak-Balmas. Żelbetowe zbiorniki na ciecze i materiały sypkie, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2020
- [2] PN-EN 1992-1-1:2008 - Eurokod 2 -- Projektowanie konstrukcji z betonu -- Część 1-1: Reguły ogólne i reguły dla budynków
- [3] H-L Wang, J-G Dai, X-Y Sun, X-L Zhang. Characteristics of concrete cracks and their influence on chloride penetration, Construction and Building Materials, 107, 2016
- [4] X. Lin, W. Li, A. Caster, T. Kim, Y. Huang, K. Wang. A comprehensive review on self-healing cementitious composites with crystalline admixtures: Design, performance and application, Construction and Building Materials, 409, 2023
- [5] PN-EN 1992-3:2008 - Eurokod 2 -- Projektowanie konstrukcji z betonu -- Część 3: Silosy i zbiorniki na ciecze
- [6] DIN 1045-1:2008 – Tragwerke aus Beton, Stahlbeton und Spannbeton. Teil 1: Bemessung und Konstruktion
- [7] X. Hu, J. Xiao, Z. Zhang, C. Wang, C. Long, L. Dai. Effects of CCCW on properties of cement-based materials: A review, Journal of Building Engineering, 50, 2022
- [8] R.M. Flores, S. Moscato, P. Serna, L. Ferrara. Self-healing capability of concrete with crystalline admixtures in different environments, Construction and Building Materials, 86, 2015
- [9] Z. Jiang, W. Li, Z. Yuan. Influence of mineral additives and environmental conditions on the self-healing capabilities of cementitious materials, Cement and Concrete Composites, 57, 2015
- [10] Karta techniczna ADD1 - <https://midfortec.com.pl/>, dostęp 27.05.2025

- [11] D. Jaroenratanapirom, R. Sahamitmongkol. Self-crack closing ability of mortar with different additives, *Journal of Metals, Materials and Minerals*, 21 (1), 2011
- [12] J.L.G Calvo, M.S. Moreno, P. Carballosa, F. Pedrosa. F. Tavares. Improvement of the Concrete Permeability by Using Hydrophilic Blended Additive. *Materials*, 12(15), 2019
- [13] V. Naidenov, M. Mironova. Improvement of the concrete permeability by using hydrophilic blended additive, *Machines, Technologies & Materials*, 3, 2020
- [14] V. Naidenov, M. Mironova, I. Rostovsky. Investigation on the efficiency of internal crystallization chemical admixtures for cement concrete - mechanical characteristics, *Machines, Technologies & Materials*, 14, 2020
- [15] N. Ciak, M.J. Ciak. Wpływ środka hydrofilowego na właściwości betonu, *Materiały Budowlane*, 10, 2018
- [16] H. Hermawan, P. Minne, P. Serna, E. Gruyaert. Understanding the Impacts of Healing Agents on the Properties of Fresh and Hardened Self-Healing Concrete: A Review, *Processes*, 9(12), 2021
- [17] Deklaracja środowiskowa ADD1 - <https://api.environdec.com/api/v1/EPDLibrary/Files/d9132067-6f62-4607-c8b9-08dafef7b801/Data>, dostęp 27.05.2025
- [18] J. Tomaszewska, D. Bekierski, M. Piasecki. Deklaracje środowiskowe wyrobów budowlanych narzędziem wspierającym rozwój zrównoważonego budownictwa, *Przegląd budowlany*, 10, 2017
- [19] W. Kurdowski. *Chemia cementu i betonu*, Stowarzyszenie Producentów Cementu & WN PWN, 2010.
- [20] V.S. Ramachandran (ed.) *Concrete Admixtures Handbook: Properties, Science and Technology*, 2nd ed., Noyes/Elsevier, 1995.
- [21] <https://krystaline.es/krystalineprojects/high-rise-apartments-india/>, dostęp 27.05.2025
- [22] <https://krystaline.es/krystalineprojects/distrto-digital/>, dostęp 27.05.2025
- [23] <https://krystaline.es/krystalineprojects/morskie-centrum-nauki-krystaline/>, dostęp 27.05.2025

Aleksandra Pełczyńska

Cyprian Pełczyński

Tomasz Nowacki

Stachema Polska Sp. z o.o.

Rola domieszek w kształtowaniu właściwości reologicznych i użytkowych betonów z kruszywami zawierającymi minerały ilaste

The role of admixtures in shaping the rheological and performance properties of concretes with aggregates containing clay minerals

Streszczenie

Obecność minerałów ilastych w piasku stosowanym do produkcji betonów może mieć istotny wpływ na jej właściwości reologiczne mieszanki betonowej. Minerały te, takie jak kaolinit czy montmorylonit, posiadające dużą powierzchnię właściwą oraz zdolność do absorpcji wody i domieszek, mogą prowadzić do zwiększenia wodożądności mieszanki betonowej, co skutkuje koniecznością dodania większej ilości wody w celu uzyskania pożądanej konsystencji. To z kolei może skutkować obniżeniem wytrzymałości i trwałości betonu. Dodatkowo, minerały ilaste mogą adsorbować domieszki upłynniające, co wpływa na obniżenie ich efektywności oraz prowadzi do szybszej utraty ciekłości mieszanki betonowej.

W niniejszej pracy określono wpływ obecności minerałów ilastych na właściwości reologiczne mieszanek betonowych, analizując zachowanie reologiczne zapraw cementowych wykonanych z zastosowaniem piasków zanieczyszczonych tymi minerałami. W pracy podjęto również próbę poprawy negatywnego wpływu działania minerałów ilastych poprzez zastosowanie środków alternatywnych w stosunku do domieszek zgodnych z EN 934-2+A1. Dodatkowo, określono, w jaki sposób obecność wymienionych substancji oddziałuje na kompatybilność układu składającego się z domieszki, spoiwa oraz piasku z obecnymi minerałami ilastymi.

Opracowane rozwiązania zostały przetestowane na mieszankach betonowych, gdzie, oprócz oceny zachowania reologicznego, zbadano także wpływ na właściwości mechaniczne wykonanych betonów.

Prezentowany w pracy sposób postępowania badawczo-rozwojowego stanowi przykład innowacyjnego podejścia do rozwiązywania problemu negatywnego oddziaływania obecności minerałów ilastych w kruszywach na właściwości betonu.

Abstract

The presence of clay minerals in sand used for concrete production can have a significant impact on the rheological properties of the concrete mix. These minerals, such as kaolinite and montmorillonite, due to their high specific surface area and ability to absorb water and admixtures, can increase the water demand of the concrete mix. This necessitates the addition of more water to achieve the desired workability, which in turn may lead to reduced strength and durability of the hardened concrete. Furthermore, clay minerals can adsorb superplasticizers, diminishing their effectiveness and leading to a more rapid loss of workability.

This study investigates the impact of clay mineral contamination on the rheological properties of concrete mixes by analysing the rheological behaviour of cement mortars prepared using sands containing these minerals. The research also explores methods to mitigate the negative effects of clay minerals through the use of alternative agents in place of admixtures compliant with EN 934-2+A1. Additionally, the study evaluates how the presence of these substances influences the compatibility within a system comprising the admixture, binder, and sand contaminated with clay minerals. The proposed solutions were tested in concrete mixes, where, apart from rheological performance, the mechanical properties of the resulting concretes were also assessed.

1. Wprowadzenie

Niniejsza praca stanowi pierwszy etap kompleksowych badań ukierunkowanych na ocenę wpływu obecności minerałów ilastych w kruszywach na właściwości betonu. Zgodnie z doniesieniami literaturowymi, nawet niewielkie ilości minerałów ilastych — w szczególności montmorylonitu, kaolinitu czy illitu — mogą istotnie zaburzać reologię mieszanek betonowych, wpływając niekorzystnie na urabialność, zapotrzebowanie na wodę zarobową oraz skuteczność działania domieszek do betonów, w tym plastyfikatorów i superplastyfikatorów [1 – 4]. Zjawiska te mają bezpośredni wpływ na właściwości betonu zarówno na etapie przygotowania mieszanki i jej zagęszczania, jak i po zakończeniu procesów wiązania i twardnienia, co przekłada się jego wytrzymałość, szczelność oraz trwałość [5 – 6].

W ramach prezentowanego etapu prac wykorzystano możliwości badawczo – rozwojowe reometru rotacyjnego, umożliwiającego szczegółową analizę właściwości reologicznych zapraw cementowych wykonanych z dodatkiem kontrolowanych ilości minerałów ilastych. Uzyskane wyniki stanowią punkt wyjścia do dalszej, pogłębionej analizy wpływu obecności minerałów ilastych w kruszywach na właściwości betonu.

2 Program badawczy

2.1 Założenia

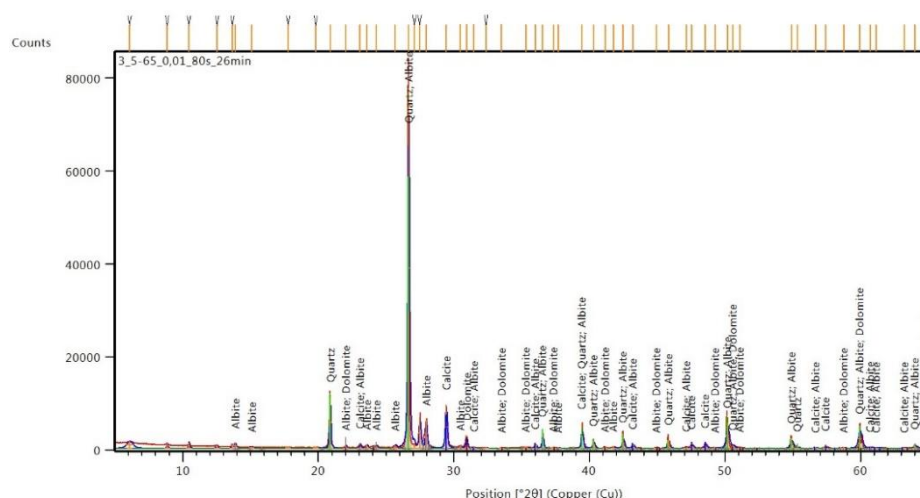
Celem programu badawczego była analiza wpływu zarówno samej obecności, jak i ilości minerałów ilastych na właściwości reologiczne zapraw cementowych. W dalszej części badań podjęto próbę ograniczenia negatywnych skutków obecności tych minerałów poprzez zastosowanie wybranych środków modyfikujących, odmiennych od standardowych domieszek do betonu definiowanych w normie EN 934-2+A1.

2.2 Materiały i metody badań

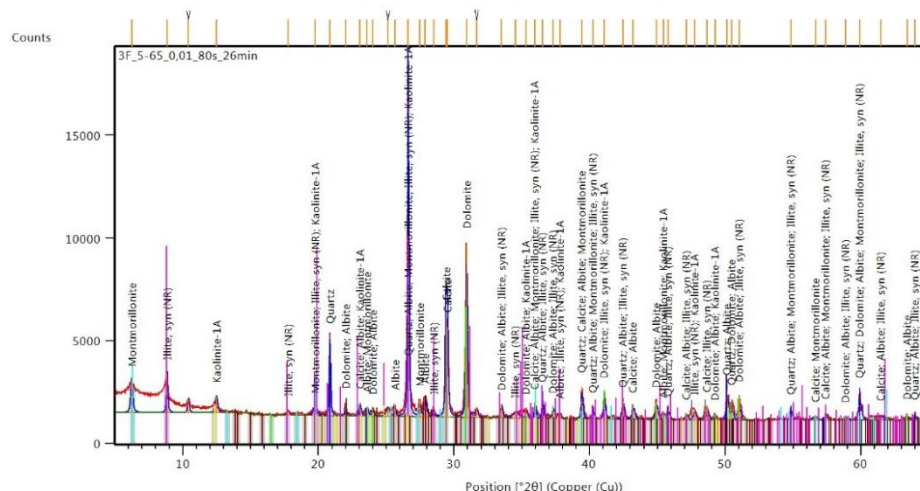
Do realizacji programu badawczego wykorzystano zaprawy cementowe przygotowane z zastosowaniem dwóch rodzajów kruszywa: piasku płukanego oraz piasku celowo zanieczyszczonego montmorylonitem w ilościach od 0,5% do 4,0% masy piasku. Dodatkowo przeprowadzono porównanie właściwości reologicznych zapraw cementowych wykonanych z użyciem piasku w stanie naturalnym oraz piasku celowo płukanego wodą w celu usunięcia części frakcji droбноziarnistej.

Na podstawie uzyskanych wyników analizy rentgenograficznej (XRD) stwierdzono, że w stanie naturalnym, w frakcji poniżej 0,063 mm piasku, obecne są minerały ilaste. Ich obecność została jednoznacznie potwierdzona poprzez identyfikację charakterystycznych pików dyfrakcyjnych. Na Rys. 2 widoczne są wyraźne sygnały pochodzące od typowych minerałów ilastych, takich jak montmorylonit, illit czy kaolinit. Szczególnie wyraźne refleksy dla montmorylonitu występują w zakresie niskich kątów ($2\theta \approx 5 - 10^\circ$), co jest typowe dla minerałów o strukturze warstwowej i zdolności do wbudowywania cząsteczek wody w przestrzenie międzypakietowe. Illit identyfikowany jest na podstawie pików zlokalizowanych w rejonie $2\theta \approx 8 - 10^\circ$ oraz $17 - 18^\circ$, natomiast kaolinit wykazuje charakterystyczne refleksy w obszarze $2\theta \approx 12 - 13^\circ$ oraz $24 - 25^\circ$.

Rys.1 Dyfraktogram piasku dla frakcji powyżej 0,063 mm.



Rys.2. Dyfraktogram piasku dla frakcji poniżej 0,063 mm.



Do wykonania zapraw zastosowano cement portlandzki wapienny CEM II/A-LL 42,5R oraz wodę wodociągową. Skład zapraw przeliczono bezpośrednio ze składu mieszanki betonowej z zachowaniem stałej ilości wody zarobowej na poziomie 192 l/m³ w mieszance betonowej.

Właściwości reologiczne zapraw oceniano za pomocą reometru rotacyjnego, umożliwiającego ciągły pomiar zmian właściwości reologicznych w czasie rzeczywistym. Reometr rejestruje zmianę momentu obrotowego w funkcji czasu przy ustalonej prędkości mieszania, która w ramach prowadzonych badań wynosiła 50 obrotów na minutę. Na podstawie uzyskanych krzywych reologicznych określono początkowy efekt upłynnienia zaprawy oraz utrzymanie konsystencji zaprawy w czasie trwania pomiaru.

W badaniach uwzględniono również wpływ zastosowania środków modyfikujących spoza zakresu normy EN 934-2+A1 (tzw. środków alternatywnych) oraz domieszki upłynniającej PCE, opartej na zastosowaniu molekuły „hybrydowej” (SWR), łączącej właściwości silnej redukcji wody zarobowej z utrzymaniem konsystencji mieszanki w czasie.

Do realizacji badań zastosowano środek alternatywny, który według klasyfikacji producenta pełni funkcję ograniczającą pęcznienie skał ilastych. Mechanizm działania takich preparatów polega na ograniczeniu zdolności minerałów ilastych do pochłaniania wody i rozwarstwiania się ich struktury. Zjawisko pęcznienia występuje przede wszystkim w minerałach z grupy smektytów (np. montmorylonitu), charakteryzujących się możliwością wchłaniania cząsteczek wody do przestrzeni międzywarstwowych (tzw. interlayer swelling). Działanie środków tego typu opiera się na oddziaływaniach fizykochemicznych z tymi minerałami [7]. Jak wskazują dane literaturowe [8 – 9], mechanizm ich aktywności jest zróżnicowany i zależy od składu chemicznego danego preparatu. W literaturze wyróżnia się m.in. mechanizm wymiany kationowej oraz tworzenie ochronnej powłoki fizycznej na powierzchni ziaren minerałów ilastych

Ocena właściwości mechanicznych zapraw cementowych została przeprowadzona po 7 dniach dojrzewania próbek w warunkach normowych.

Program badawczy podzielono na cztery etapy, z których każdy koncentrował się na innym aspekcie wpływu obecności montmorylonitu lub zastosowanych modyfikacji na właściwości zapraw:

- etap I – analiza wpływu zawartości montmorylonitu na właściwości reologiczne zapraw cementowych,
- etap II – ocena skuteczności zastosowania środków alternatywnych,
- etap III – badanie wpływu zwiększenia ilości wody zarobowej na parametry reologiczne,
- etap IV – ocena efektywności domieszki upłynniającej PCE.

3 Badania zapraw cementowych

3.1 Ocena wpływu dodatku montmorylonitu na właściwości reologiczne zapraw cementowych

Badania rozpoczęto od analizy wpływu różnych zawartości montmorylonitu (od 0,5% do 4,0% masy piasku) na właściwości reologiczne zapraw cementowych (Rys.3). Porównano także właściwości reologiczne zapraw wykonanych z zastosowaniem piasku niepłukanego i płukanego (Rys.4). Wyniki powadzone były przy stałej ilości wody zarobowej w mieszance betonowej (192 l/m^3). Przeliczone składy zapraw wykonanych na piasku płukanym przedstawiono w Tab.1.

Tab.1. Składy zapraw cementowych

	Z _{REF}	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8
Cement [g]	237,0								
Montmorylonit [g]	-	2,5	5,0	7,5	9,9	12,4	14,9	17,4	19,9
Piasek płukany [g]	496,8	494,3	491,8	489,3	486,9	484,4	481,9	479,4	476,9
Woda [g]	142,2								

3.2 Ocena wpływu zastosowania środków alternatywnych

W dalszej części badań porównano skuteczność działania dwóch środków alternatywnych w stosunku do domieszek sklasyfikowanych zgodnie z EN 934-2+A1. Badania prowadzono na zaprawach cementowych zawierających 2,5% dodatku montmorylonitu (MM), wprowadzonego zamiast odpowiedniej ilości piasku. Kolejne testy prowadzone były na zaprawach cementowych z zastosowaniem dodatku środka alternatywnego w ilościach 1,0%, 2,0%, 3,0% masy cementu.

3.3 Ocena wpływu zastosowania zwiększonej ilości wody

W tej części projektu określono wpływ zwiększenia ilości wody zarobowej na właściwości reologicznych zapraw cementowych zanieczyszczonych 2,5% dodatkiem montmorylonitu. Uzyskane wyniki skonfrontowano z działaniem 3,0% dodatku środka alternatywnego.

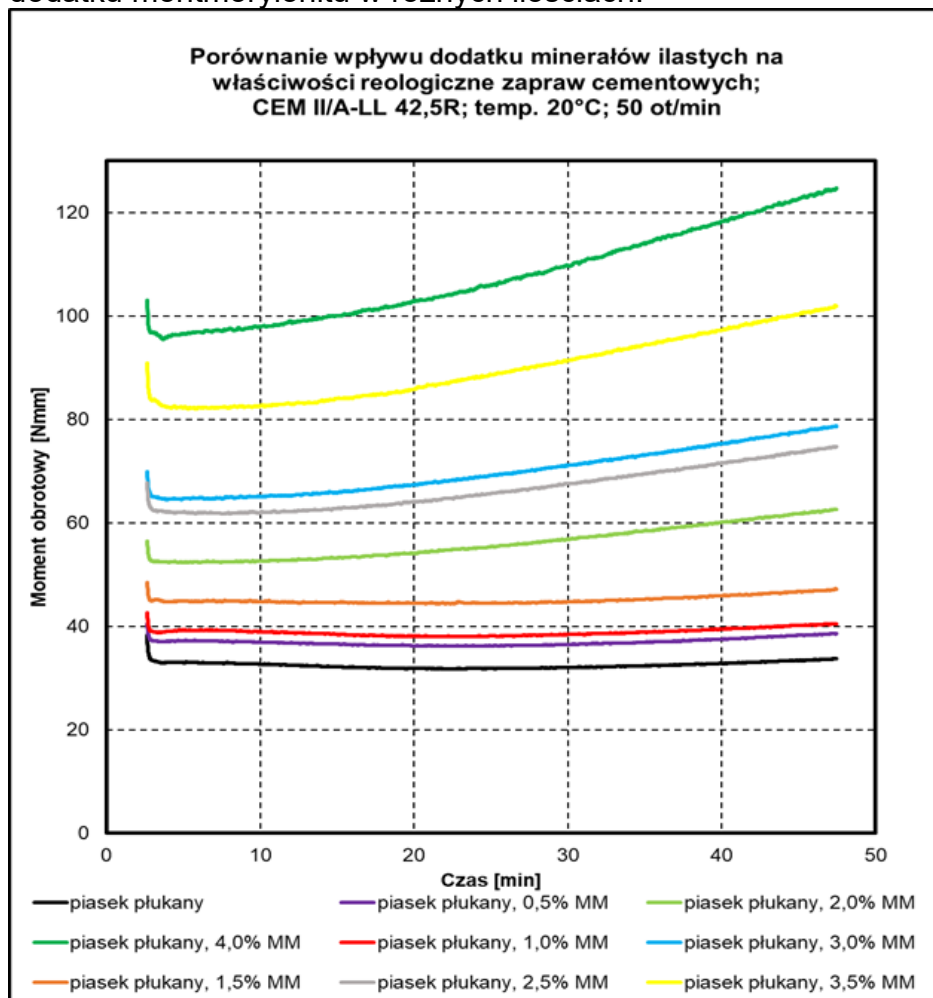
3.4 Ocena wpływu dodatku domieszki upłynniającej

Badania prowadzono przy zastosowaniu 0,7% masy cementu domieszki upłynniającej na bazie PCE. Określono w jaki sposób dodatek minerałów ilastych wpływa na skuteczność działania superplastyfikatorów. W kolejnym kroku dokonano oceny efektywności działania środków alternatywnych w obecności domieszki upłynniającej PCE i piasku zawierającego 3,0% dodatek montmorylonitu (MM).

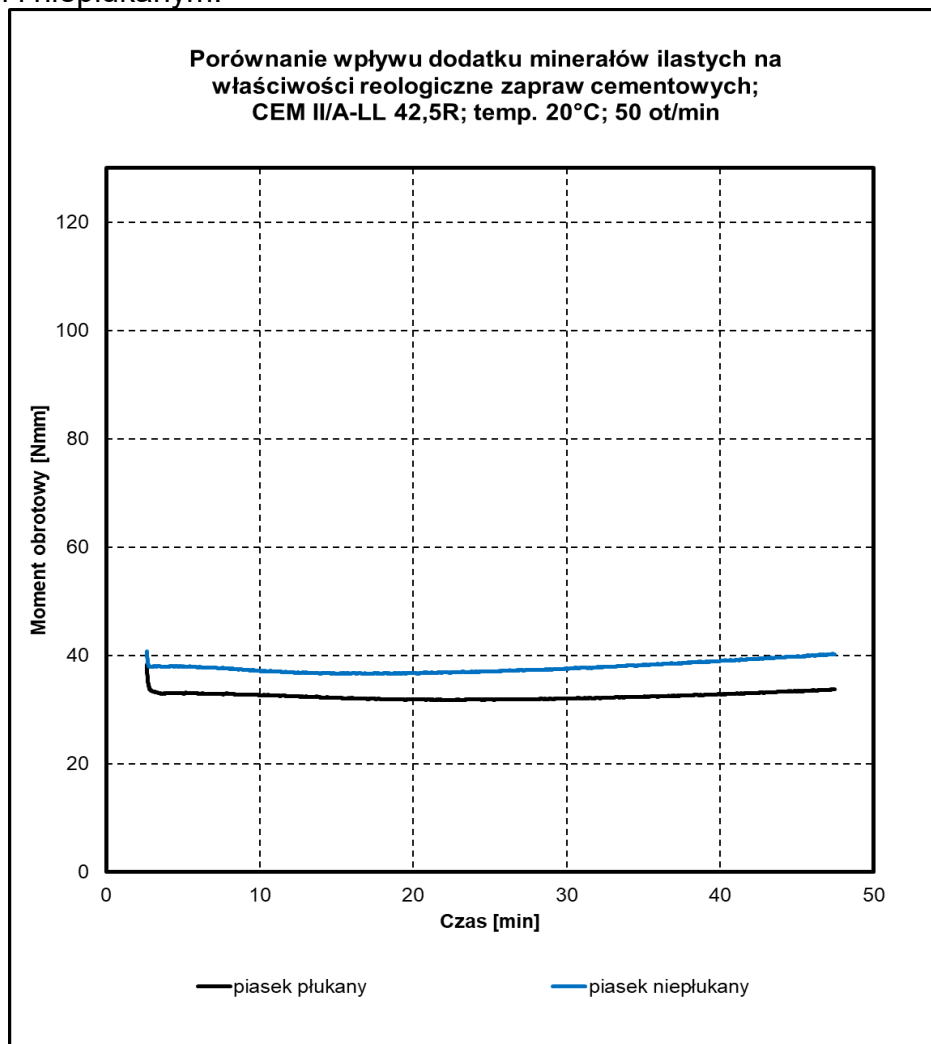
4 Wyniki badań

4.1 Ocena wpływu montmorylonitu na właściwości reologiczne zapraw cementowych

Rys.3. Właściwości reologiczne zapraw cementowych wykonanych z zastosowaniem dodatku montmorylonitu w różnych ilościach.



Rys.4. Właściwości reologiczne zapraw cementowych wykonanych na piasku płukany i niepłukany.



4.2 Ocena wpływu zastosowania środków alternatywnych

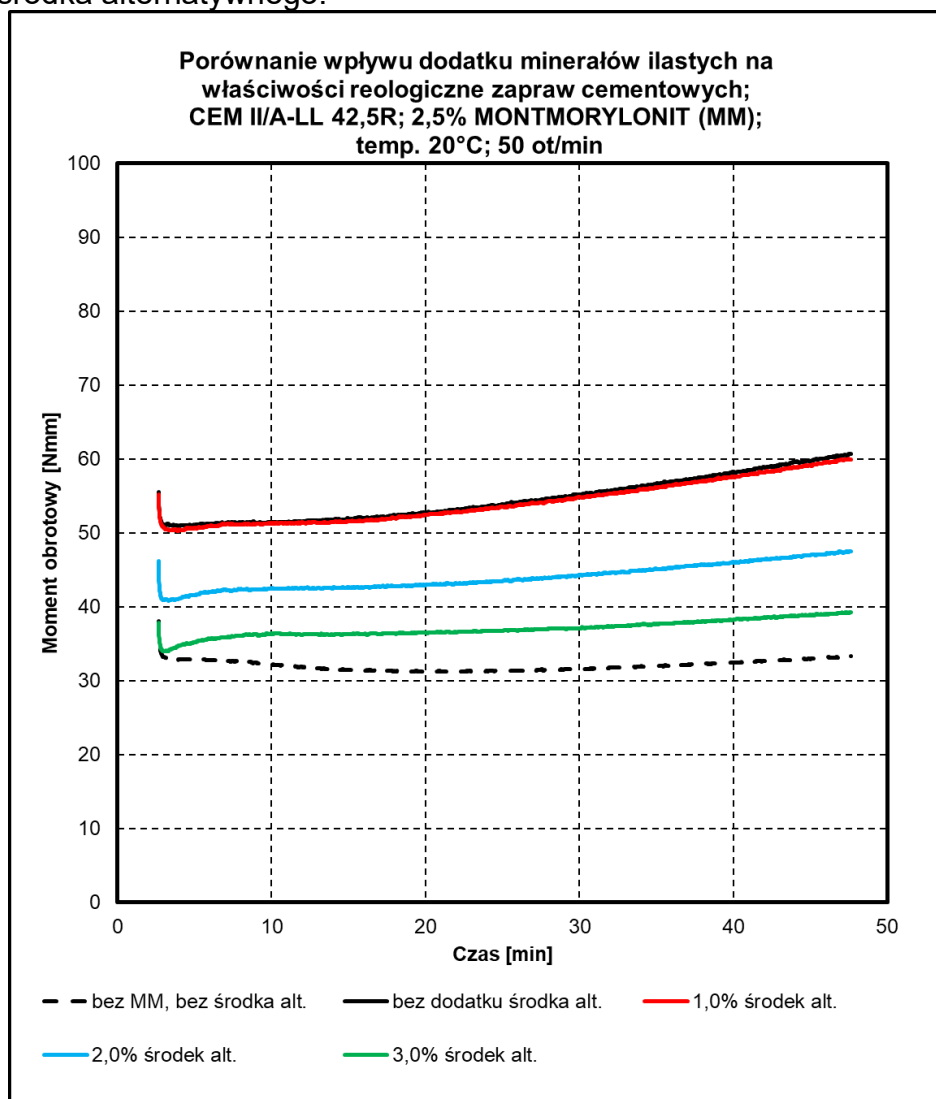
W ramach badań prowadzonych na tym etapie oceniono wpływ dwóch środków alternatywnych na właściwości reologiczne zapraw cementowych zawierających 2,5% dodatku montmorylonitu w stosunku do masy kruszywa.

Zastosowanie pierwszego z analizowanych środków bezpośrednio na etapie mieszania składników zaprawy doprowadziło do jej natychmiastowego zagęszczenia, skutkującego powstaniem zwartej, niemal suchej aglomeracji materiału.

Zaobserwowane zjawisko całkowicie wyeliminowało możliwość przeprowadzenia pomiarów reologicznych za pomocą reometru rotacyjnego ze względu na brak możliwości uzyskania wymaganej początkowej konsystencji próbki.

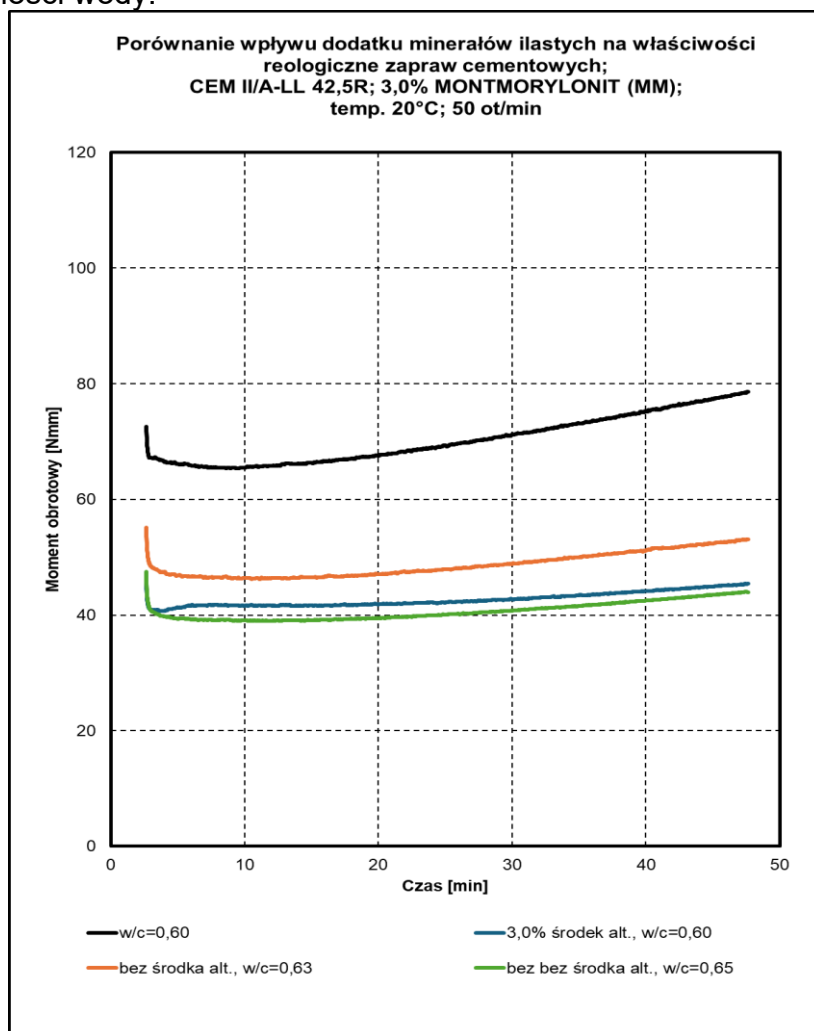
Wyniki pomiarów przeprowadzonych dla drugiego środka alternatywnego przedstawiono na Rys.5.

Rys.5. Właściwości reologiczne zapraw cementowych wykonanych z zastosowaniem dodatku środka alternatywnego.



4.3 Ocena wpływu zastosowania zwiększonej ilości wody

Rys.6. Właściwości reologiczne zapraw cementowych wykonanych z zastosowaniem zwiększonej ilości wody.

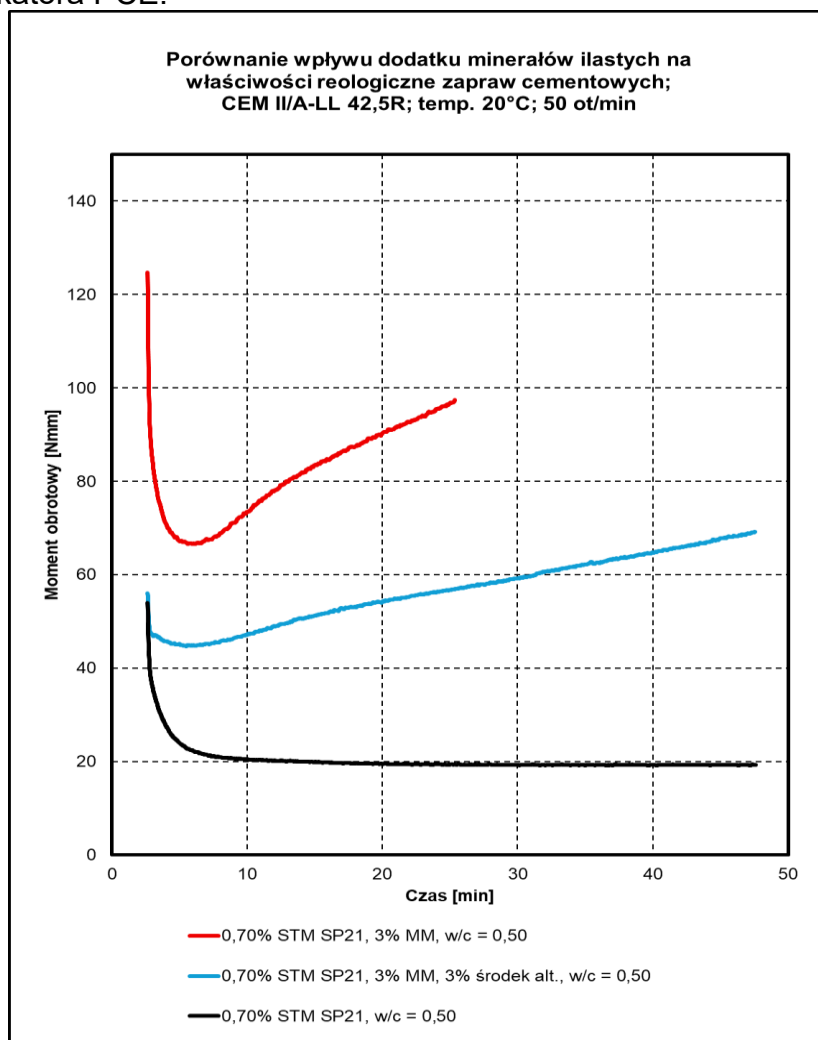


Tab.2. Właściwości zapraw cementowych po pomiarach na reometrze.

Oznaczenie receptury zaprawy cementowej	w/c	Dozowanie (%MM / %środek alternatywny)	Konsystencja [mm]	Masa próbki [g]	Gęstość próbki [kg/m³]	Fz [MPa] po 7 dniach	Fs [MPa] po 7 dniach
Montmorylonit (MM)	0,60	3,0% masy piasku	86	572,24	2235	7,6	33,7
Montmorylonit (MM), środek alternatywny	0,60	3,0% masy piasku / 3,0% masy cementu	105	569,15	2223	6,7	33,2
Montmorylonit (MM)	0,63	3,0% masy piasku	96	569,90	2226	6,9	32,6
Montmorylonit (MM)	0,65	3,0% masy piasku	104	565,19	2208	6,1	27,3

4.4 Ocena wpływu dodatku domieszki upłynniającej

Rys.7. Właściwości reologiczne zapraw cementowych wykonanych z zastosowaniem superplastyfikatora PCE.



Tab.3. Właściwości zapraw cementowych po pomiarach na reometrze.

Oznaczenie receptury zaprawy cementowej	w/c	Dozowanie (%MM / %środek alternatywny)	Konsystencja [mm]	Masa próbki [g]	Gęstość próbki [kg/m ³]	Fz [MPa] po 7 dniach	Fs [MPa] po 7 dniach
PCE	0,5	-	206	591,07	2309	7,0	43,0
PCE+MM	0,5	3,0% masy piasku	85	570,40	2228	6,8	38,4
PCE+MM+środek alt.	0,5	3,0% masy piasku / 3,0% masy cementu	96	574,35	2244	6,9	39,7

5 Analiza wyników badań

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że obecność minerałów ilastych, w szczególności montmorylonitu, w piasku stosowanym do produkcji zapraw cementowych ma jednoznacznie niekorzystny wpływ na ich właściwości robocze i mechaniczne. Na podstawie Rys.3 stwierdza się, że zanieczyszczenie piasku montmorylonitem prowadzi do pogorszenia właściwości reologicznych zapraw, przy czym intensywność tego zjawiska rośnie wraz ze wzrostem zawartości minerałów ilastych w zaprawie. Pogorszenie urabialności wynika prawdopodobnie z wysokiej zdolności sorpcyjnej oraz znacznej powierzchni właściwej montmorylonitu, co skutkuje wiązaniem znacznych ilości wody zarobowej [1 – 4].

Analiza przedstawiona na Rys. 4 jednoznacznie wskazuje, że jakość kruszywa odgrywa kluczową rolę w kształtowaniu właściwości zapraw cementowych – płukanie piasku przed jego zastosowaniem skutkuje wyraźną poprawą parametrów reologicznych zaprawy, co potwierdza istotne znaczenie eliminacji zanieczyszczeń ilastych dla zapewnienia stabilności technologicznej kompozytów cementowych.

Zastosowanie wybranych środków modyfikujących, określanych jako środki alternatywne, umożliwia częściową kompensację negatywnego wpływu montmorylonitu na reologię zapraw cementowych. Na podstawie Rys.5 stwierdza się, że efektywność działania tych dodatków uzależniona jest od ich charakterystyki chemicznej oraz dawkowania – wraz ze wzrostem udziału środka alternatywnego obserwuje się poprawę urabialności.

W kontekście poprawy urabialności badanych zapraw cementowych jedną z możliwych alternatyw jest zwiększenie ilości wody zarobowej, co znajduje potwierdzenie w wynikach zaprezentowanych na Rys.6. Choć zabieg ten może przynieść efekt reologiczny porównywalny do działania środków alternatywnych, to jednak prowadzi do istotnego pogorszenia końcowych właściwości mechanicznych zapraw, co czyni go rozwiązaniem niepożądanym z punktu widzenia trwałości materiału.

Na podstawie wyników przedstawionych na Rys.7 stwierdza się, że w przypadku zastosowania montmorylonitu w ilości 3,0% jako zamiennika piasku, zaobserwowano istotne pogorszenie zarówno właściwości reologicznych, jak i mechanicznych zapraw cementowych, nawet przy udziale domieszki upłynniającej na bazie eterów polikarboksylowych (PCE). Dopiero wprowadzenie środka alternatywnego umożliwiło znaczną poprawę reologii oraz częściowe ograniczenie spadku wytrzymałości na ściskanie. Wyniki te potwierdzają konieczność kontroli zawartości minerałów ilastych w kruszywach stosowanych w technologii betonu.

6 Podsumowanie

Przedstawione badania stanowią pierwszy etap kompleksowego projektu badawczo-rozwojowego ukierunkowanego na ocenę wpływu obecności minerałów ilastych w kruszywach na właściwości betonu. Jak wykazano we Wprowadzeniu, literatura przedmiotu jednoznacznie wskazuje, że nawet niewielkie ilości takich minerałów, jak montmorylonit, kaolinit czy illit mogą znacząco pogarszać właściwości reologiczne mieszanek betonowych oraz końcowe parametry stwardniałego betonu. Badania z wykorzystaniem reometru rotacyjnego do analizy zapraw cementowych pozwoliły na rozpoznanie kluczowych efektów oddziaływania montmorylonitu na właściwości

reologiczne oraz na ocenę efektywności zastosowanych środków alternatywnych i metod technologicznych ograniczających jego negatywny wpływ.

Otrzymane rezultaty wykazały, że nawet niewielka ilość minerałów ilastych w kruszywie może istotnie zaburzać właściwości zapraw cementowych, prowadząc do pogorszenia ich urabialności oraz właściwości mechanicznych. Równocześnie wskazano potencjalne sposoby modyfikacji składu zapraw, umożliwiające częściowe ograniczenie negatywnych efektów ich obecności.

W kolejnych fazach projektu badawczego przewiduje się rozszerzenie zakresu analiz o testy na mieszankach betonowych, co pozwoli na wszechstronną ocenę wpływu obecności minerałów ilastych na właściwości betonu zarówno w stanie świeżym, jak i po stwardnieniu. Planowane badania skoncentrują się na kluczowych aspektach technologicznych mieszanki, takich jak konsystencja i utrzymanie urabialności w czasie, a także na właściwościach mechanicznych i trwałościowych betonu, obejmujących m.in. wytrzymałość na ściskanie oraz odporność na oddziaływanie czynników środowiskowych.

7 Literatura

- [1] Siddique, R., Klaus, J., Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: A review. *Applied Clay Science*, 2009, 43(3), 392–400.
- [2] Wang, Y., Kong, X., Li, L., Zhang, Y., Effect of clay content in sand on the properties of fresh and hardened concrete. *Construction and Building Materials*, 2014, 68, 304–312.
- [3] Al-Rousan, R., Asi, I.M., Influence of clay content of fine aggregates on concrete compressive strength and flexural strength. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2011, 23(9), 1315–1321.
- [4] Plank, J., Sachsenhauser, B., Influence of clay minerals on the rheology of cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 2009, 39(5), 435–442.
- [5] Wild, S., Khatib, J.M., Jones, A., Relative strength, pozzolanic activity and cement hydration in superplasticised metakaolin concrete. *Cement and Concrete Research*, 1996, 26(10), 1537–1544.
- [6] Hossain, K.M.A., Properties of volcanic pumice based cement and lightweight concrete. *Cement and Concrete Research*, 2003, 33(10), 1601–1605.
- [7] Karpiński B., Szkodo M., Clay minerals – mineralogy and phenomenon of clay swelling in oil & gas industry, *ADVANCES IN MATERIALS SCIENCE*, Vol. 15, No. 1 (43), March 2015, 37-55.
- [8] Suter, J.L., Coveney, P.V., Anderson, R.L., Greenwell, H.C., Cliffe, S., *Rule-based design of clay-swelling inhibitors*. *Energy & Environmental Science*, 4, 2011, 4572–4586
- [9] Luckham, P.F., Rossi, S., The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1999, 82, 43–92

Dr hab. inż. Gabriela Rutkowska, prof. SGGW

Instytut Inżynierii Lądowej

Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie

Nowoursynowska 166, 02-787 Warszawa

Mgr inż. Michał Musiał

Kerakoll Polska Sp. z o.o., ul. Katowicka 128, 95-030 Rzgów

Trwałość zaczynów i zapraw żużlowo-alkalicznych w warunkach wysokich temperatur

Durability of Slag-Alkali Pastes and Mortars under High-Temperature Conditions

Streszczenie

Dynamiczny postęp budownictwa wymusza prace nad zwiększeniem trwałości materiałów budowlanych w różnych warunkach środowiskowych. Jednym z najpopularniejszych materiałów budowlanych jest beton, który powstaje z połączenia cementu, kruszywa, wody i dodatków. Środowisko o wysokiej temperaturze jest przykładem wymagających warunków. Od wielu lat prowadzone są badania nad tradycyjnymi zaprawami cementowymi i betonem w tym środowisku. Celem badań eksperymentalnych była ocena wpływu wysokiej temperatury na mikrostrukturę i wybrane właściwości past, w których OPC został całkowicie zastąpiony spoiwem geopolimerowym. Do badań przygotowano dwie pasty geopolimerowe na bazie różnych GGBS aktywowanych alkalicznie i porównano z pastą OPC. Próbkę past utwardzano, a następnie ogrzewano w piecu w temperaturze 200, 400, 600, 800, 1000, 1200°C. Właściwości funkcjonalne past wiążących, tj. wytrzymałość na ściskanie po 2, 7 i 28 dniach dojrzewania, a także wytrzymałość na ściskanie w podwyższonej temperaturze, określano na próbkach o wymiarach 40x40x160 mm i weryfikowano zmiany liniowe. W ostatnim etapie eksperymentu ogrzewane próbki badano za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej i SEM. Stosując spoiwo geopolimerowe zamiast OPC można uzyskać beton odporny na środowisko o wysokiej temperaturze. Badania wykazały, że zaczyny żużlowo-alkaliczne charakteryzują się wysoką odpornością na działanie wysokich temperatur, często osiągając stabilność nawet w temperaturach powyżej 1000°C.

Abstract

One of the most popular building material is concrete which is made of a combination of cement, aggregate, water and additives. High-temperature environment is an example of demanding conditions. Research on traditional cement mortars and concrete in this environment has been provided for many years. The aim of the experimental studies was to evaluate the effect of high temperature on the microstructure and other properties of pastes where OPC was totally replaced by geopolimer binder. In this study were tested two geopolimer pastes based on different GGBS alkali activated and compared to OPC paste. Samples of pastes were cured and then heated in an oven at 200, 400, 600, 800, 1000, 1200°C. The functional properties of binder pastes, i.e., compressive strength after 2, 7 and 28 days of maturation, as well as compressive strength at elevated temperature, were determined using samples of 40x40x160 mm and linear changes were verified. In last stage of experiment heated samples were tested with X-ray diffraction and SEM. Using geopolimer binder instead of OPC it is possible to

obtain concrete resistant in high temperature environment. Studies have shown that slag-alkaline binders exhibit high resistance to high temperatures, often maintaining stability even at temperatures exceeding 1000°C.

1. Wprowadzenie

Współczesna cywilizacja w dużej mierze opiera się na wykorzystywaniu zaawansowanych materiałów budowlanych, w tym betonu, który odgrywa fundamentalną rolę w tworzeniu infrastruktury. Wzrost wymagań dotyczących wytrzymałości, trwałości oraz odporności na ekstremalne warunki środowiskowe, w tym wysokie temperatury, stawia przed technologami betonu nowe wyzwania. Konieczność opracowania materiałów, które będą w stanie utrzymać swoje właściwości w skrajnych warunkach, staje się szczególnie istotna w kontekście rosnącego zapotrzebowania na beton odporny na wysokie temperatury. Tradycyjne betony, a także zaprawy cementowe, były już od dawna przedmiotem badań pod kątem ich odporności termicznej. Badania te ujawniają jednak poważne ograniczenia – betony oparte na cemencie portlandzkim tracą swoje właściwości mechaniczne już w temperaturach powyżej 200°C, a przy 700°C ich wytrzymałość maleje do zaledwie 5% początkowej wartości. Betony wysokowartościowe wykazują większą odporność, utrzymując swoje parametry do około 400°C, ale dalszy wzrost temperatury prowadzi do ich poważnego osłabienia. Jednym z obiecujących rozwiązań w tym zakresie są spoiwa żużlowo-alkaliczne, opracowane w połowie XX wieku. Ich badania rozpoczął Kühl, a rozwinięciem tej technologii zajął się Purdon. Przełomowy moment nastąpił jednak w latach 70. XX wieku, kiedy Głuchowski dokładnie opisał proces produkcji spoiw żużlowo-alkalicznych, które nie wymagają klinkieru [1]. Od tego czasu materiały te zyskują coraz większe zainteresowanie wśród inżynierów i naukowców. Spoiwa żużlowo-alkaliczne charakteryzują się wyjątkową odpornością na działanie środowisk korozyjnych oraz wysoką wytrzymałością mechaniczną. Ich głównymi składnikami są granulowany żużel wielkopiecowy, będący produktem ubocznym procesu produkcji surówki żelaza, oraz aktywator alkaliczny. Produkcja tych materiałów jest mniej energochłonna w porównaniu do tradycyjnych spoiw cementowych, co czyni je bardziej ekologicznymi oraz ekonomicznymi. Choć mechanizmy oddziaływania wysokich temperatur na klasyczne zaczyny cementowe są stosunkowo dobrze poznane, sytuacja w przypadku spoiw żużlowo-alkalicznych jest znacznie mniej zbadana. Dopiero w ostatnich latach, szczególnie w Czechach, zainteresowanie tym tematem wzrosło, a badania nad właściwościami tych materiałów stają się coraz bardziej intensywne. W szczególności badania prowadzone przez Rovnaníka, Bayera i Rovnaníkovą wskazują na potencjał tych spoiw, który może znaleźć zastosowanie w materiałach odpornych na wysokie temperatury [2-5]

W pierwszym eksperymencie zbadano podstawowe właściwości zapraw żużlowo-alkalicznych (gęstość, porowatość, wytrzymałość, przewodnictwo cieplne). Do ich wytworzenia użyto żużla wielkopiecowego aktywowanego szkłem wodnym i piasku normowego. Próbkę formowano, dojrzewały 28 dni w wodzie, a następnie je suszono i nagrzewano do 1200°C. Wraz ze wzrostem temperatury rosła porowatość (najmocniej między 200–600°C), a gęstość malała do 600°C. Wytrzymałość na ściskanie spadała do 800–900°C, by potem rosnąć dzięki krystalizacji nowych faz. Podobnie zachowywała się wytrzymałość na zginanie. Przewodnictwo cieplne ostatecznie spadło o 40%. Kluczowe zmiany zachodziły przy 600°C (dehydratacja), 800°C (rozpad CSH) i 1200°C (krystalizacja akermanitu, spiekanie).

Zaprawy wykazały lepszą odporność na wysokie temperatury niż tradycyjny beton, co czyni je odpowiednimi do zastosowań ognioodpornych. Rovnaník, Bayer i Rovnaníková badali zastosowanie rozdrobnionej porcelany elektrotechnicznej (także z wermikulitem) jako kruszywa w zaprawach żużlowo-alkalicznych. Użyto żużla aktywowanego szkłem wodnym. Porcelana, w przeciwieństwie do piasku, zachowuje stabilność objętościową do 1200°C, co czyni ją odpowiednią do zastosowań wysokotemperaturowych. Badania wykazały: wytrzymałość na ściskanie spada do 800°C, a potem rośnie – przy porcelanie wzrost jest intensywniejszy dzięki fazie szklistej, wytrzymałość na zginanie zmniejsza się łagodniej niż ściskanie, potem rośnie dzięki zagęszczeniu strefy kontaktu, porowatość rośnie od 600°C, ale przy porcelanie spada przy 1200°C dzięki tworzeniu fazy ciekłej, wypełniającej pory. Porcelana poprawia odporność termiczną, ogranicza niekorzystne przemiany krzemionki i wzmacnia strukturę zaprawy w wysokich temperaturach. Aby poprawić odporność zapraw żużlowo-alkalicznych na wysokie temperatury, badacze zastąpili tradycyjne kruszywo mieszaniną porcelany elektrotechnicznej i wermikulitu. Wermikulit, lekki i stabilny termicznie minerał, miał ograniczyć spadki wytrzymałości przy 200–800°C. Choć dodatek ten rzeczywiście łagodził tempo spadku wytrzymałości, to zaprawy z wermikulitem wykazywały 2–3 razy niższą wytrzymałość na ściskanie niż te z porcelaną lub piaskiem. Po 1000°C wzrost wytrzymałości był niewielki, co wiązano z początkiem spiekania wermikulitu (ok. 1150°C). Zaprawy z wermikulitem były też bardziej porowate – szczególnie w okolicach 1000°C, kiedy osiągał on maksimum pęcznienia. Choć porcelana częściowo kompensowała te efekty poprzez tworzenie fazy ciekłej, ostatecznie stwierdzono, że wermikulit obniża trwałość i zwartość zapraw, a jego użycie jest niekorzystne technologicznie i ekonomicznie. Do produkcji spoiwa żużlowo-alkalicznego stosuje się granulowany żużel wielkopiecowy o wysokim stopniu zeszklenia, uzyskiwany dzięki szybkiemu chłodzeniu. Dawniej chłodzony wolno na hałdach, żużel krystalizował, tracąc właściwości hydrauliczne. Próby użycia krystalicznego żużla jako kruszywa w zaprawach ogniotrwałych wykazały, że zaprawy te szybko tracą wytrzymałość – już przy 200°C spada ona o 50%, a przy 1000°C następuje ich całkowita destrukcja. Podobny przebieg ma wytrzymałość na zginanie. W związku z tym krystaliczny żużel nie nadaje się do zastosowań wysokotemperaturowych, choć może być wykorzystywany w zaprawach do warunków standardowych. Niemniej jednak, nic nie stoi na przeszkodzie, aby używać tego rodzaju surowca wtórnego do produkcji zapraw pracujących w normalnych warunkach, co jest korzystne ze względu na uzyskiwanie wysokich wytrzymałości. Włókna polipropylenowe, choć skuteczne w tradycyjnych betonach, nie poprawiają wytrzymałości zapraw żużlowo-alkalicznych w wysokich temperaturach. Badania wykazały, że zaprawy z ich dodatkiem mają niższą wytrzymałość na ściskanie, a ich wytrzymałość na zginanie spada szybciej powyżej 300°C. Znacznie lepsze efekty uzyskano stosując rozdrobnioną porcelanę elektrotechniczną jako kruszywo – poprawia ona trwałość w wysokich temperaturach i sprawdza się jako warstwa ognioodporna, zwłaszcza w tunelach komunikacyjnych [2-4].

Celem przeprowadzonych badań była szczegółowa ocena trwałości zaczynów żużlowo-alkalicznych poddanych działaniu podwyższonych temperatur oraz analiza związanych z tym zmian w mikrostrukturze i właściwościach mechanicznych. Badania pozwoliły na identyfikację dominujących mechanizmów degradacji oraz wskazanie potencjalnych kierunków optymalizacji ich składu dla zwiększenia ich stabilności cieplnej i mechanicznej.

2. Materiał badawczy i metodyka

Do badań przygotowano zaczyn referencyjny oraz dwa zaczyny geopolimerowe do sporządzenia których wykorzystano dwa rodzaje żużla wielkopiecowego mielonego (GGBS). Pierwszy pochodził z huty stali Port Talbot (Wielka Brytania), a drugi z huty stali w Katowicach (Polska). Zaczyny zawierające żużel aktywowane były węglanem sodu. Charakterystyka chemiczna obu zastosowanych żużli została przebadana i przedstawiona w tabeli 1. Próbkę oznaczono:

CEM - zaczyn cementowy

ZAW – zaczyn z żużla angielskiego aktywowany węglanem sodu,

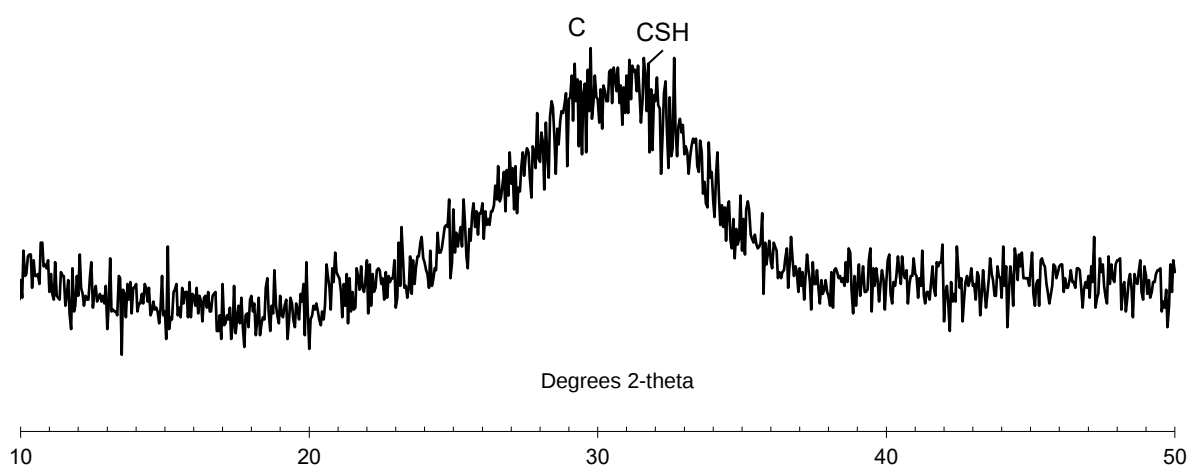
ZKW – zaczyn z żużla katowickiego aktywowany węglanem sodu.

Tabela 1. Skład chemiczny żużla wielkopiecowego

Table 1. Chemical composition of blast furnace slag

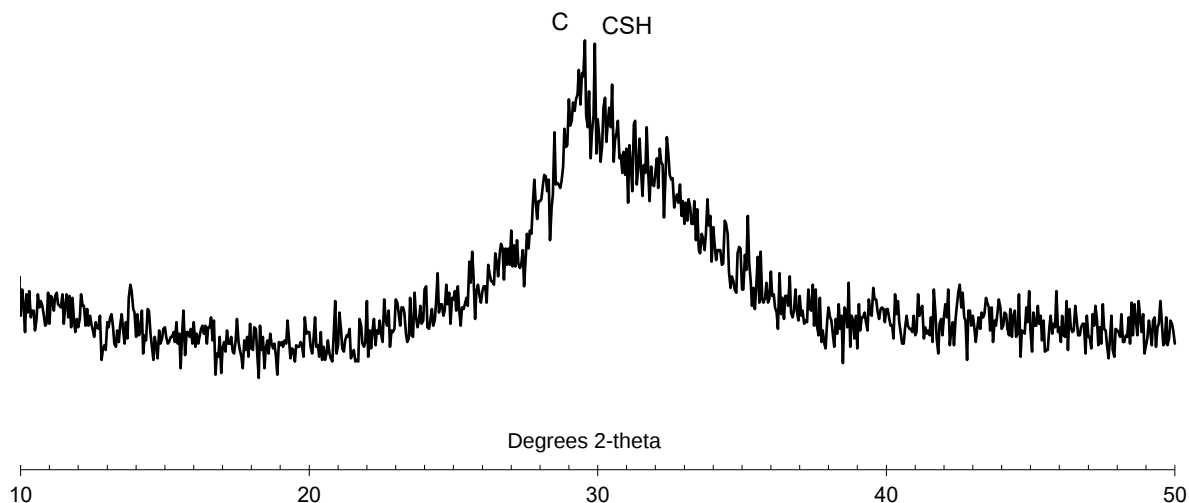
Rodzaj żużla	Skład chemiczny [% mas.]						Powiechnia amorficzna fazy [%]	Powierzchnia Blaine [cm ² /g]
	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O _{eq}		
Port Talbot (UK)	35,28	40,02	12,89	8,23	0,23	1,14	95	475
Katowice (PL)	38,73	45,90	8,18	4,33	0,90	1,22	90	380

Żużle wykazują niewielkie różnice w składzie, przy czym żużel brytyjski charakteryzuje się drobniejszą strukturą i wyższym stopniem zeszklenia. Przeprowadzona analiza składu fazowego metodą rentgenograficzną – rysunek 1 i 2, potwierdziła wysoki stopień amorficzności obu materiałów, z wyraźnym maksimum w zakresie 25–35 stopni 2θ, związanym z obecnością faz C-S-H oraz kalcytu.



Rys.1. XRD żużla z Port Talbot GGBS

Fig. 1. XRD of slag from Port Talbot GGBS



Rys. 2. XRD żużla z Katowic GGBS

Fig. 2. XRD of slag from Katowice GGBS

Do przygotowania zaczynu referencyjnego wykorzystano cement portlandzki (OPC) CEM I 32.5N o normalnej wytrzymałości wczesnej, spełniający wymagania zawarte w EN 197-1:2012 [11]. Jako aktywatora alkalicznego żużli wielkopiecowych użyto szkła wodnego o module krzemianowym $M_k=1,3$ i orientacyjnej zawartości wody ok. 50% a także bezwodnego węgla sodu. Skład zaczynów przedstawiono w tabeli.2.

Tabela 2. Skład przygotowanych zaczynów

Table 2. Composition of prepared slurries

Rodzaj próbki	Ilość składników [mas %]					
	Port GGBS	Katowice GGBS	CEM I 32,5 N	Na_2CO_3	Szkło wodne	Woda
ZAS	73,5%	-	-	-	12	17,7%
ZKS	-	72,0%	-	-	12	18,0%
CEM	-	-	80%	-		20,0%

Zawartość wody w zaprawach została określona zgodnie z normą EN 196-3:2016-12 [12], w celu uzyskania standardowej konsystencji. Po wymieszaniu przygotowano próbki o wymiarach 40×40×160 mm, wykorzystując stół wibracyjny. Wszystkie próbki były następnie przechowywane przez 28 dni w temperaturze $22\pm 2^\circ C$ i przy wilgotności względnej wynoszącej co najmniej 90%. W pierwszej fazie badań, skupiającej się na dynamice hydratacji, przeprowadzono badania wytrzymałości na ściskanie po 2, 7 i 28 dniach, zgodnie z normą EN 196-1:2016-07 [13]. W drugiej fazie utwardzone próbki zaczynów były poddawane ogrzewaniu w piecu laboratoryjnym, a następnie badane. Próbki zostały podzielone na grupy i poddane działaniu różnych temperatur, w zakresie od $200^\circ C$ do $1200^\circ C$. Temperaturę w piecu zwiększano ze stałą szybkością $5^\circ C$ na minutę, utrzymywano ją na docelowym poziomie przez 60 minut, a następnie pozwolono próbkom na naturalne chłodzenie po wyłączeniu pieca. Po schłodzeniu próbki poddano badaniom wytrzymałości na ściskanie zgodnie z normą EN 196-1:2016-07 [13], a także zbadano ich zmiany liniowe. W końcowym etapie eksperymentu próbki

po ogrzewaniu analizowano przy użyciu dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) oraz skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM). Analiza mikrostrukturalna została przeprowadzona przy użyciu SEM Quanta 250 FEG (FEI) wyposażonego w system spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii (EDS) do analizy składu chemicznego. Skład fazowy został określony metodą proszkową Debye’a-Scherrera-Hulla [14]. Metoda ta zakłada, że w badanej próbce część ziaren jest ustawiona względem padającego promieniowania rentgenowskiego w taki sposób, że określona liczba płaszczyzn sieciowych spełnia warunek interferencji opisany równaniem Bragga-Wulfa:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta$$

gdzie:

n – rząd odbicia,

λ – długość fali promieniowania rentgenowskiego [nm],

d – odległość międzypłaszczyznowa [nm],

θ – kąt Bragga [°].

3. Wyniki i dyskusja

W tabeli 3 przedstawiono wyniki badań wytrzymałości na zginanie i ściskanie po 2, 7 i 28 dniach dojrzewania.

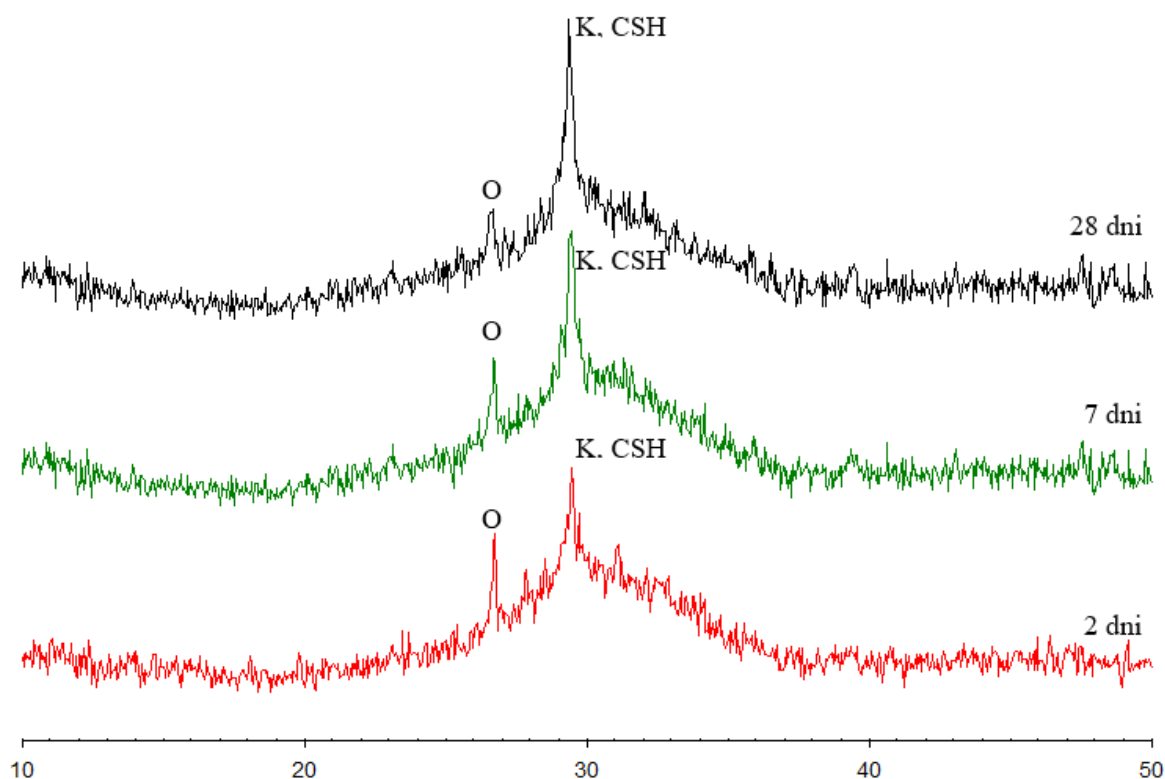
Tabela 3. Wytrzymałość na zginanie i ściskanie poszczególnych próbek

Table. 3. Flexural and compressive strength of individual samples

Okres dojrzewania [dni]	Wytrzymałość na zginanie [MPa]			Wytrzymałość na ściskanie [MPa]		
	CEM	ZAW	ZKW	CEM	ZAW	ZKW
2	3,6	2,3	1,1	16,2	14,3	7,4
7	4,7	2,8	2,4	30,8	21,0	16,0
28	6,6	3,7	3,5	43,6	33,4	21,7

Zaczyn cementowy (CEM) wykazuje najwyższą wytrzymałość na zginanie w każdym okresie dojrzewania, osiągając 6,6 MPa po 28 dniach. Zaczyn z żużlu angielskiego (ZAW) i katowickiego (ZKW) charakteryzują się niższą wytrzymałością, przy czym ZAW osiąga nieco lepsze parametry niż ZKW na każdym etapie dojrzewania. W porównaniu do CEM, ZAW po 28 dniach osiąga 56% jego wytrzymałości, natomiast ZKW jedynie 53%. Podobnie jak w przypadku wytrzymałości na zginanie, CEM wykazuje najwyższą wytrzymałość na ściskanie, osiągając 43,6 MPa po 28 dniach. W przypadku zaczynów z żużlem wytrzymałość na ściskanie również rośnie wraz z wiekiem, jednak jest niższa niż dla zaczynu cementowego. Najlepsze wyniki wśród zaczynów osiąga ZAW, który po 28 dniach osiąga 76% wytrzymałości CEM, natomiast ZKW tylko 50% tej wartości. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że zaczyn cementowy (CEM) stanowi punkt odniesienia dla oceny właściwości zaczynów z żużlem aktywowanych węglanem sodu. Wykazuje on znacznie wyższą wytrzymałość zarówno na zginanie, jak i na ściskanie, co potwierdza jego dominację pod względem właściwości mechanicznych. Zaczyny z żużlem, zwłaszcza ZAW, wykazują umiarkowaną wytrzymałość i mogą być stosowane w aplikacjach o niższych wymaganiach konstrukcyjnych. Ich użycie może być uzasadnione względami ekologicznymi i ekonomicznymi, jednak wymaga dalszej optymalizacji składu oraz technik aktywacji w celu

zwiększenia ich parametrów wytrzymałościowych. Wykonane badania składu fazowego metodą XRD (rysunek 3) wykazują zwiększoną ilość kalcytu [K] - świadczącą o większym stopniu zkarbonatyzowania próbek zaczynów. Obecny jest również kwarc oraz charakterystyczny rozmyty pik pochodzący od fazy CSH. Poza rosnącą ilością kalcytu nie obserwuje się zmian.



Rys. 3. Dyfraktogramy zaczynu ZAW po 2, 7 i 28 dniach dojrzewania
Fig. 3. Diffraction patterns of ZAW paste after 2, 7, and 28 days of curing

Krzywe DTA-TG potwierdzają obecność fazy CSH poprzez obecność dużych efektów endotermicznych w zakresie temperatur 155-170°C związanych z dehydratacją uwodnionych krzemianów wapniowych oraz wyraźnych efektów egzotermicznych związanych z wolastonizacją i krystalizacją niezhydratyzowanego żużla. Trzeba zauważyć, iż odnotowano mniejsze straty masy związane z dehydratacją. Na podstawie uzyskanych wyników zaobserwowano duże efekty endotermiczne z minimum w przedziale temperatur 140-165°C, nie zaobserwowano wyraźnych efektów egzotermicznych związanych z wolastonizacją oraz krystalizacją niezhydratyzowanego żużla, co nie oznacza, że procesy te nie zaszły. Prawdopodobnie zwiększona ilość węgla wapnia, zawartego w zaczynie, pochłonęła pewną ilość energii cieplnej na rzecz reakcji dekarbonatyzacji, zachodzącej w zbliżonych temperaturach. Po 28 dniach dojrzewania beleczki poddano wygrzewaniu w piecu we wcześniej założonych temperaturach. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 4.

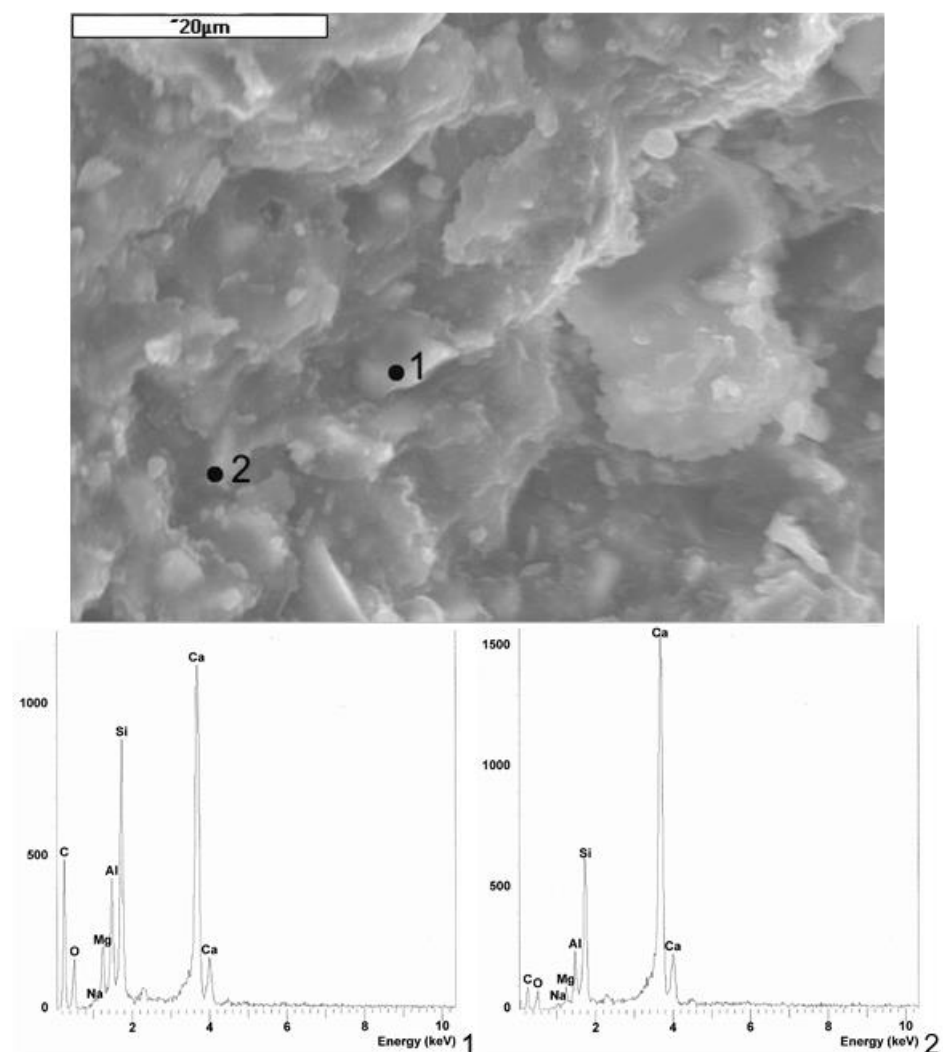
Tabela. 4. Wytrzymałość na zginanie i ściskanie próbek wygrzewanych w różnych temperaturach

Table 4. Flexural and compressive strength of samples cured at different temperatures

Rodzaj próbki	Temperatura [° C] / Wytrzymałość na zginanie [MPa]						
	20	200	400	600	800	1000	1200
CEM	6,6	6,9	1,7	1,1	1,0	0,9	1,3
ZAW	3,7	6,9	3,4	1,6	1,0	1,5	2,9
ZKW	3,5	6,0	3,2	1,2	0,9	0,5	1,0
	Temperatura [° C] / Wytrzymałość na ściskanie [MPa]						
	20	200	400	600	800	1000	1200
CEM	43,6	48,1	54,8	35,4	23,7	9,6	18,6
ZAW	33,4	44,8	44,0	48,4	38,5	29,5	23,3
ZKW	21,7	42,3	41,5	36,8	14,5	5,6	3,7

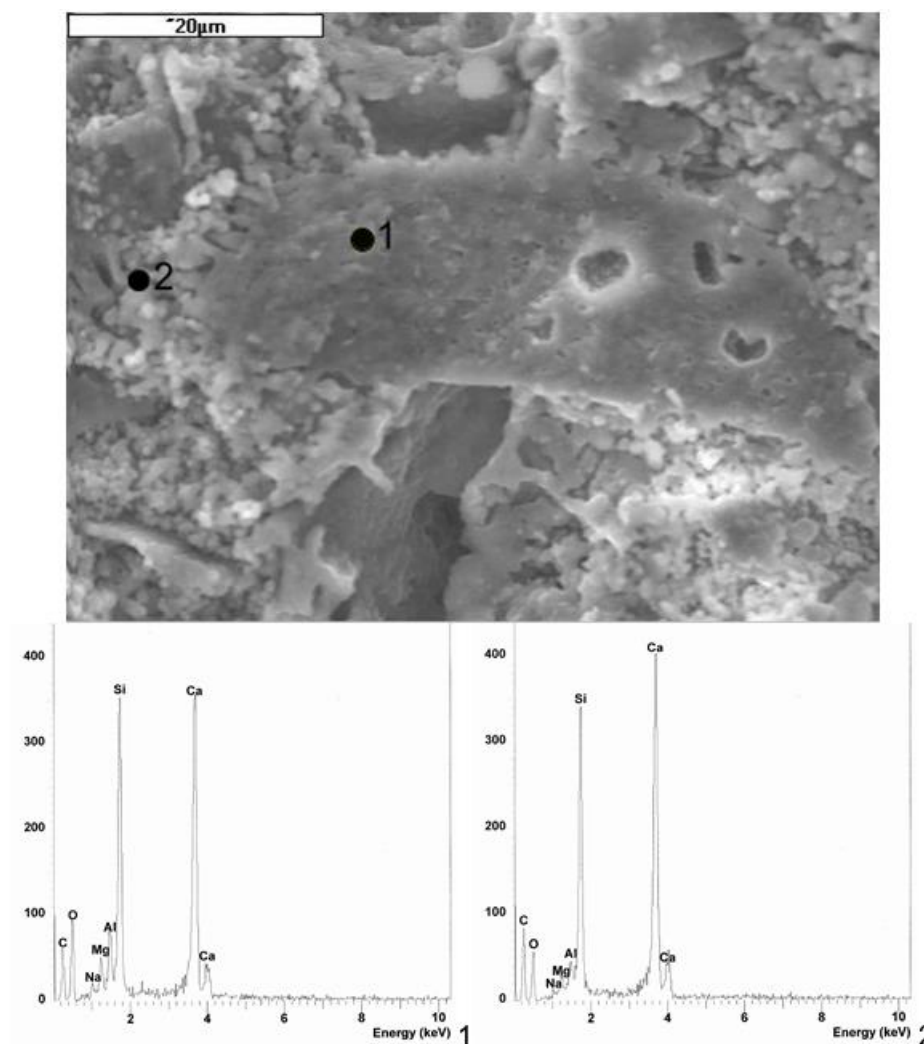
Trend zmian wytrzymałości na zginanie pozostaje ten sam (ZAW). Dwukrotny wzrost wytrzymałości próbek w 200°C, następnie sukcesywny spadek do minimalnej wartości tym razem w 800°C i kolejno ponowny wzrost. Wytrzymałość próbki z najwyższej temperatury jest trochę mniejsza od wytrzymałości próbki początkowej dojrzewającej w warunkach normalnych. Zmiany te tradycyjnie już połączone są ze zmianami wymiarów liniowych kształtek. W niższych temperaturach obserwuje się pęcznienie, potem od 800°C duży skurcz, zmniejszający swą wartość dopiero przy 1200°C. Żużel katowicki (ZKW) aktywowany węglanem sodu wykazał niski poziom wytrzymałości. Wzrost pierwotnej wytrzymałości zaobserwowano jedynie po przetrzymaniu w 200°C. Wyższym temperaturom obróbki towarzyszy już tylko regularny spadek wytrzymałości na zginanie. Z początkowego poziomu 3,5 MPa w 20°C próbka uzyskuje 1 MPa w 1200°C. Należy w tym miejscu nadmienić, że kształtki wykonane z żużla katowickiego i węgla sodu, pod względem wizualnym, prezentowały się najgorzej. Od temperatury 600°C towarzyszyły im liczne defekty powierzchniowe, z największą ich intensywnością w próbce wygrzewanej w 1000°C. Charakteryzowały je także najmniejsze liniowe zmiany wymiarów. Wytrzymałość na zginanie zaczynu cementowego (CEM) utrzymuje się na rozsądnym poziomie jedynie do temperatury 200°C. Od 400°C odnotowano gwałtowny spadek wytrzymałości, która zmniejsza się jeszcze bardziej w 600°C aby dalej utrzymywać się na stałym, ale bardzo niskim poziomie rzędu 1 MPa. Kształtki cementowe charakteryzują się również niewielkimi zmianami wymiarów, troszkę większym pęcznieniem w niższych temperaturach i skurczem w wyższych temperaturach. Podobnie jak wytrzymałość na zginanie próbek, tak i wytrzymałość na ściskanie dla zaczynu ZKW nie jest imponująca. Zapoczątkowany wzrost w 200°C maleje wraz ze zwiększającą się temperaturą wygrzewania osiągając minimum w 1200°C. Powodem może być zła „współpraca” aktywatora z żużlem bądź zbyt mała jego ilość w stosunku do żużla. W przypadku zaczynu ZAW wytrzymałość na ściskanie rośnie wraz ze wzrostem temperatury, osiągając wartość maksymalną - 48,4 MPa – w 600°C. Wraz z dalszym zwiększaniem temperatury próbki tracą wytrzymałości, uzyskując wartość minimalną w 1200°C – 23,3 MPa. Podobny trend będzie można zaobserwować w następnym zaczynie, aktywowanym także węglanem sodu. Dla próbek zaczynu CEM wyniki wytrzymałości na ściskanie prezentują się nieco lepiej niż na zginanie (tabela 4). Do temperatury 400°C zaobserwowano wzrost wytrzymałości, podczas gdy w wyższych temperaturach już tylko spadek, z tym że mniej gwałtowny niż w przypadku wytrzymałości na zginanie. Zauważono także wyraźne minimum wytrzymałości w temperaturze 1000°C – 9,6 MPa. Krańcowa wytrzymałość z 1200°C kształtuje się na poziomie 12 MPa.

Mikrostruktura zaczynu została zaprezentowana na zdjęciach mikroskopowych. Pierwsze dwa rysunki 4, 5 przedstawiają próbki wygrzewane w 200°C i 1200°C dla zaczynu ZAW. Obraz mikrostruktury potwierdza amorficzny charakter materiału. Obłe, bezkształtne struktury tworzą matrycę zaczynu. Wyraźnie widoczne są mikropęknięcia spowodowane działaniem podwyższonej temperatury. Rysy te zostają wyeliminowane w wyższych temperaturach, prawdopodobnie dzięki zainicjowanemu procesowi spiekania. Zjawisko to powoduje zmniejszenie porowatości, zagęszczenie struktury, a także skurcz materiału. Zwartą, spieczoną strukturę możemy oglądać przy temperaturze 1200°C.



Rys 4. Mikrostruktura zaczynu ZAW przetrzymywanego w temperaturze 200°C wraz z analizą EDS w powiększeniu 2000x

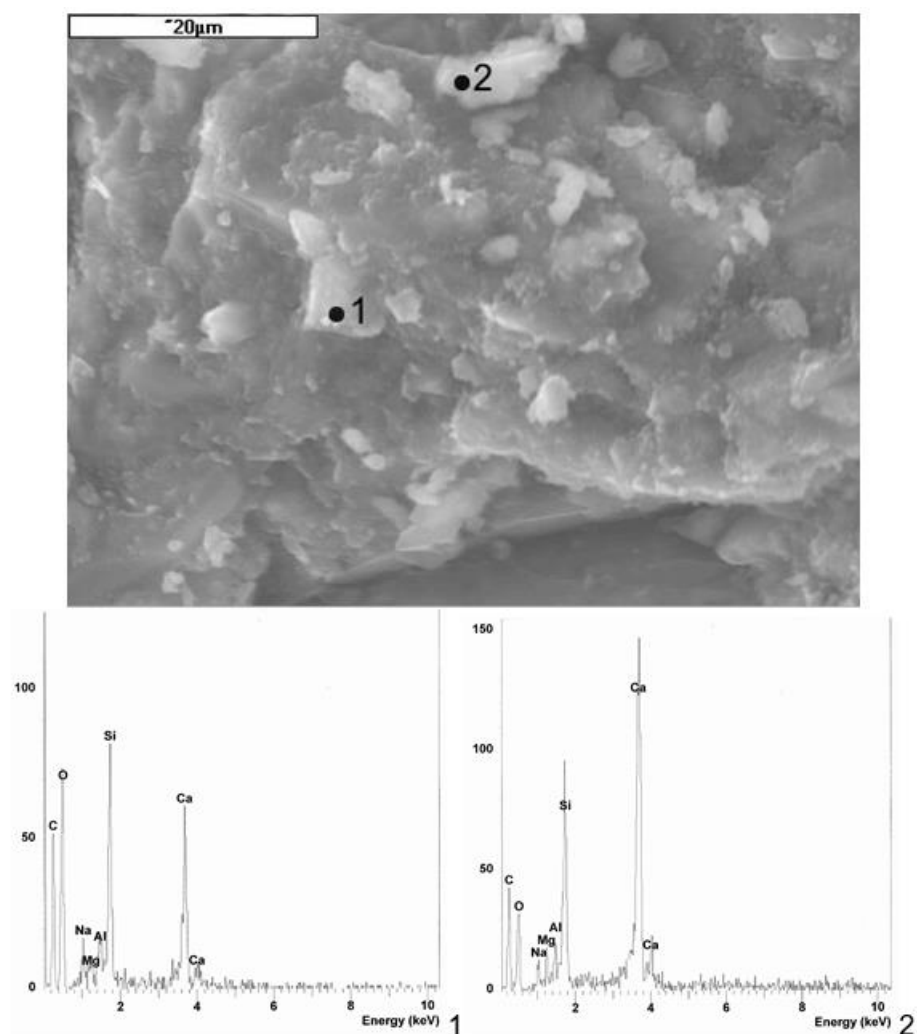
Fig. 4. Microstructure of ZAW paste kept at 200°C with EDS analysis at 2000× magnification



Rys 5. Mikrostruktura zaczynu ZAW przetrzymywanego w temperaturze 1200°C wraz z analizą EDS w powiększeniu 2000x

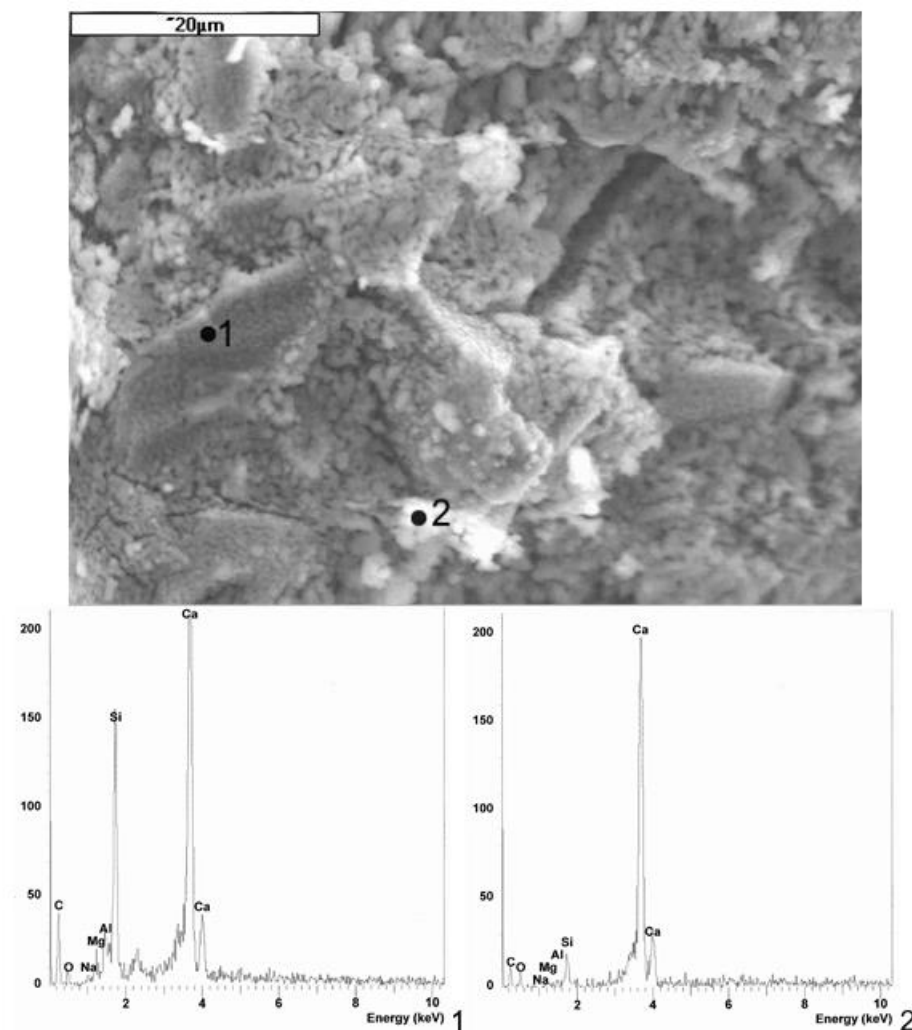
Fig. 5. Microstructure of ZAW paste kept at 1200°C with EDS analysis at 2000× magnification

Rentgenowska analiza składu fazowego, której wyniki przedstawiono na rysunku 6, nasuwa wniosek, że za niską trwałość zaczynu ZKW, może również ponosić odpowiedzialność niższa zawartość faz krystalicznych w wysokich temperaturach. Dyfraktogramy obydwu zaczynów aktywowanych węglanem sodu są bardzo podobne. W pierwszych trzech temperaturach wygrzewania brak znaczących zmian składu fazowego, z wyjątkiem zmniejszającej się intensywności rozmytego pików w zakresie 25-35° 2θ (CSH i Kalcyt). W wyższych temperaturach (800-1200°C) pojawiają się fazy krystaliczne w postaci akermanit-gehlenit, merwinait i rankinit, lecz w znacznie mniejszych ilościach niż w próbkach aktywowanych szkłem wodnym. Oznaki słabej trwałości wysokotemperaturowej tego zaczynu można także obserwować na fotografiach mikroskopowych szczególnie na rysunku 7 w temperaturze 1200°C, gdzie bardzo wyraźnie widać sieć mikropęknięć.



Rys 6. Mikrostruktura zaczynu ZKW przetrzymywanego w temperaturze 200°C
 wraz z analizą EDS w powiększeniu 2000x

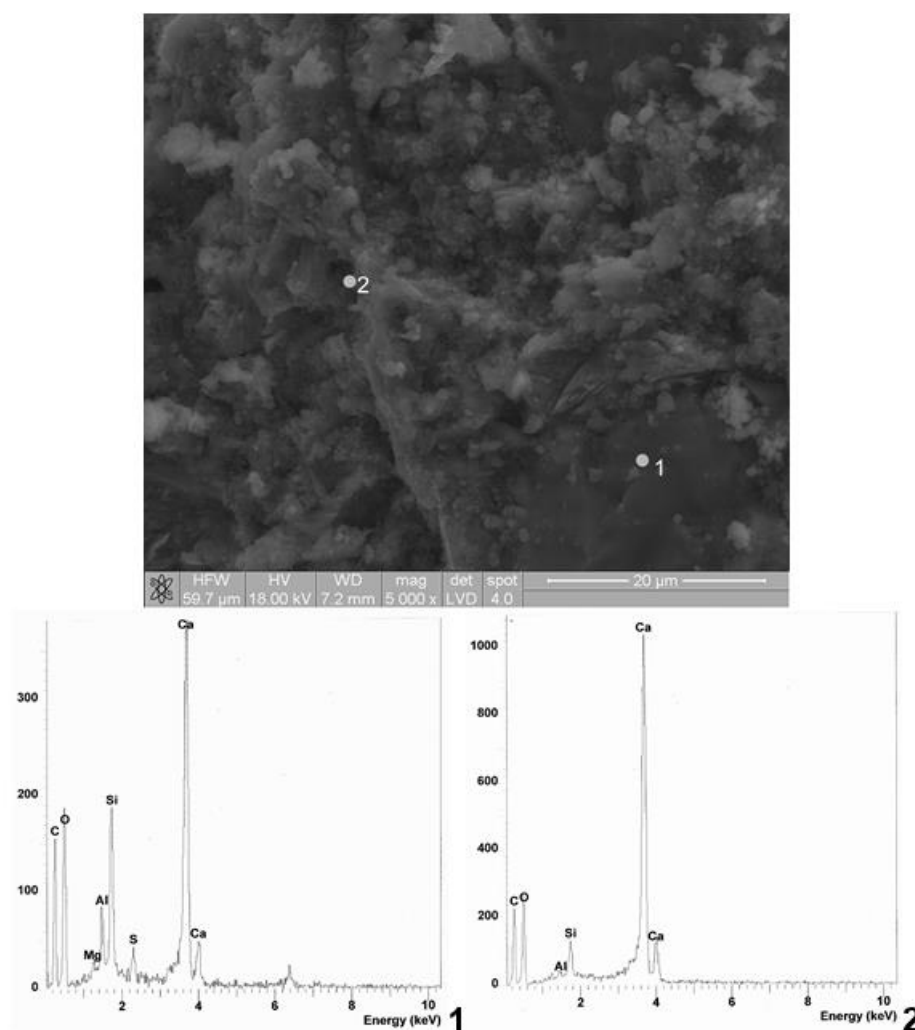
Fig. 6. Microstructure of ZKW paste kept at 200°C with EDS analysis at 2000× magnification



Rys 7. Mikrostruktura zaczynu ZKW przetrzymywanego w temperaturze 1200°C wraz z analizą EDS w powiększeniu 2000x

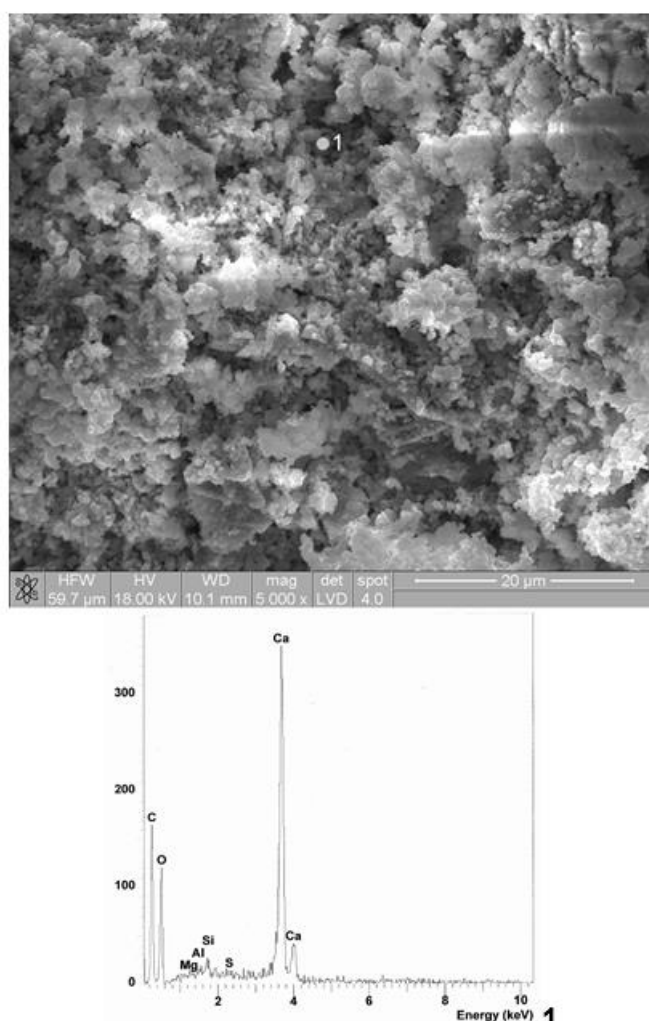
Fig. 7. Microstructure of ZKW paste kept at 1200°C with EDS analysis at 2000× magnification

Rysunek 8, 9 przedstawia zdjęcia mikroskopowych obrazów przeciętnej mikrostruktury zaczynu cementowego - CEM. Wyraźnie widać różnicę między semikrystaliczną strukturą zaczynu w 200°C a krystaliczną w 1200°C.



Rys 8. Mikrostruktura zaczynu CEM przetrzymywanego w temperaturze 200°C wraz z analizą EDS w powiększeniu 2000x

Fig. 8. Microstructure of CEM paste kept at 200°C with EDS analysis at 2000× magnification



Rys 9. Mikrostruktura zaczynu CEM przetrzymywanego w temperaturze 1200°C wraz z analizą EDS w powiększeniu 2000x

Fig. 9. Microstructure of CEM paste kept at 1200°C with EDS analysis at 2000× magnification

4. Podsumowanie i wnioski

Na podstawie przeglądu wyników badań nad trwałością zaczynów żużlowo-alkalicznych w warunkach narażenia na wysoką temperaturę, można stwierdzić kilka istotnych wniosków dotyczących ich właściwości, mechanizmów degradacji oraz potencjalnych metod poprawy ich trwałości w takich warunkach:

1. **Wysoka odporność na wysoką temperaturę:** Badania wykazują, że zaczyny żużlowo-alkaliczne charakteryzują się wysoką odpornością na działanie wysokich temperatur, często osiągając stabilność nawet w temperaturach powyżej 1000°C. W przypadku zaczynów modyfikowanych dodatkami, takimi jak popioły lotne czy tlenki metali, ich właściwości termiczne mogą być jeszcze bardziej poprawione. Wysoka temperatura

wpływa na zmiany strukturalne w materiale, jednak zaprawy te wykazują lepszą odporność na degradację w porównaniu do tradycyjnych materiałów budowlanych.

2. **Brak istotnych zmian strukturalnych w temperaturze do 1000°C:** Prace badawcze wskazują, że zaczyny oparte na żużlu wielkopieczowym utrzymują swoją spójność i wytrzymałość do około 1000°C, nie wykazując dużych zmian w strukturze chemicznej ani mechanicznej. Mechanizm ten wynika z tworzenia stabilnych faz mineralnych, które utrzymują integralność materiału w ekstremalnych warunkach.
3. **Zjawiska spiekania i pękania w wyższych temperaturach:** W badaniach nad zaczynami żużlowo-alkalicznymi zauważono, że po przekroczeniu temperatury 1000°C mogą zachodzić zjawiska spiekania, które prowadzą do zmniejszenia porowatości, co z kolei wpływa na zmniejszenie jej elastyczności i wytrzymałości. Jednak dzięki odpowiednim modyfikacjom, np. dodaniu włókien polipropylenowych czy innych materiałów stabilizujących, można zmniejszyć ryzyko pękania i poprawić odporność na wysokie temperatury.
4. **Reaktywność i formowanie nowych faz mineralnych:** Z badań wynika, że zaczyny żużlowo-alkaliczne, pod wpływem wysokich temperatur, przechodzą w reakcje chemiczne, które prowadzą do formowania nowych faz mineralnych. Te nowe fazy mineralne, takie jak fazy ceramiczne i krystaliczne, przyczyniają się do wzmocnienia struktury i zwiększenia jej odporności na wysoką temperaturę. Przykładem są badania nad reakcjami żużli pomiedziowych, które, po alkalicznej aktywacji, tworzą stabilne struktury odporne na wysoką temperaturę.
5. **Modyfikacja materiału w celu poprawy wytrzymałości:** Wiele badań pokazuje, że modyfikowanie zaczynów żużlowo-alkalicznych poprzez dodatek różnych składników (np. tlenków metali, popiołów lotnych, włókien polipropylenowych) może poprawić ich właściwości termiczne. Dodatki te zmieniają strukturę materiału, poprawiając jego odporność na zmiany objętości, pękanie oraz degradację spowodowaną wysoką temperaturą. Takie zmiany mogą prowadzić do materiałów o wyższej trwałości i lepszych właściwościach mechanicznych w ekstremalnych warunkach.
6. **Potencjalne zastosowania w przemyśle:** Ze względu na swoją odporność na wysokie temperatury, zaczyny żużlowo-alkaliczne mogą znaleźć szerokie zastosowanie w przemyśle budowlanym, energetycznym i hutniczym. Zapewniają one odporność na działanie ciepła i agresywnych substancji chemicznych, co sprawia, że mogą być wykorzystywane w konstrukcjach takich jak ściany kominów, pieców hutniczych, czy innych urządzeń narażonych na działanie wysokich temperatur. Dodatkowo, ich produkcja może być bardziej ekologiczna, dzięki wykorzystaniu odpadów przemysłowych, takich jak żużel, co przyczynia się do zmniejszenia negatywnego wpływu na środowisko.

5. Bibliografia

1. Deja J., Trwałość zapraw i betonów żużlowo-alkalicznych, Prace komisji Nauk Ceramicznych. Polski Biuletyn Ceramiczny. Ceramika vol. 83, Kraków 2004
2. Bayer P., Cerny R., Pavlik Z., Rovankova P., Zuda L., Properties of Alkali Activated Aluminosilicate Material after Thermal Load, International Journal of Thermophysics 29 (2006), s. 1250-1263

3. Bayer P., Rovnaník P., Rovnaníková P., Properties of Alkali Activated Aluminosilicate Composite after Thermal Treatment, 2nd International Symposium NON-TRADITIONAL CEMENT & CONCRETE, Brno 2005, s. 48-54
4. Bayer P., Rovnaník P., Rovnaníková P., New Possibilities of Fire Protection of Tunnel Walls, 2nd Central European Congress on Concrete Engineering, Hradec Kralove, Czech Republic 2006, s. 496-501
5. H. T. Türker, M. Balçıkanlı, İ. H. Durmuş, E. Özbay, M. Erdemir, Microstructural alteration of alkali activated slag mortars depend on exposed high temperature level. Construction and Building Materials, 2016, vol. 104, 169-180. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.12.070>
6. S. Çelikten, M. Sarıdemir, İ. Ö. Deneme Mechanical and microstructural properties of alkali-activated slag and slag + fly ash mortars exposed to high temperature. Construction and Building Materials, 2019, vol. 217, 50-61. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.05.055>
7. S. A. Bernal, R. Mejía de Gutiérrez, F. Ruiz, H. Quiñones, High-temperature performance of mortars and concretes based on alkali-activated granulated blast-furnace slag/metakaolin blends. Materials de Construcción. 2012, vol. 62, 471-488. <https://doi.org/10.3989/mc.2012.01712>
8. H. Y. Zhang, V. Kodur, B. Wu, L. Cao, F. Wang ^a Thermal behavior and mechanical properties of geopolymer mortar after exposure to elevated temperatures. Construction and Building Materials, 2016, vol. 109, 17-24. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.01.043>
9. F. Qu, W. Li, Z. Tao, A. Castel, K. Wang. High temperature resistance of fly ash/GGBFS-based geopolymer mortar with load-induced damage. Materials and Structures, 2020, 53:111 <https://doi.org/10.1617/s11527-020-01544-2>
10. H. Ma, C. Wu, Mechanical and microstructural properties of alkali-activated fly ash-slag material under sustained moderate temperature effect. Cement and Concrete Composites 2022, 134 (2022) 104744. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104744>.
11. EN 197-1: 2012 Cement -- Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku
12. EN 196-3:2016-12
13. EN 196-1:2016-07
14. Praca zbiorowa „Materiały budowlane – podstawy technologii i metody badań”. Skrypt AGH Kraków 2005

Mgr inż. Jakub Augustyn

Chryso Polska Sp. Z o.o.

Mgr inż. August Kożuchowski

Chryso Polska Sp. Z o.o.

Mgr inż. Maciej Adamowicz

Chryso Polska Sp. Z o.o.

Popiół lotny wapienny w betonie towarowym modyfikowanym domieszkami

Calcareous fly ash in a ready-mix concrete modified by admixtures

Streszczenie

Popiół lotny wapienny (PLW) to materiał, który budzi duże obawy w kontekście stosowania go w betonie towarowym. Głównymi przeszkodami w powszechnym wykorzystaniu tego materiału w składzie betonu jest zwiększona wodożądność mieszanki betonowej oraz trudności w utrzymaniu konsystencji. Istnieją też ograniczenia we wprowadzaniu popiołu lotnego wapiennego jako dodatku typu drugiego.

W okresie gdy popiół lotny krzemionkowy (PLK) był powszechnie dostępny i relatywnie tani, powyższe przeszkody były skuteczne w blokowaniu próby wprowadzenia popiołu lotnego wapiennego do składu betonu towarowego. Dziś wysokie ceny oraz okresowy brak dostępności na rynku popiołu lotnego krzemionkowego sprawia, że zastosowanie PLW staje się ciekawą alternatywą, dzięki której można ograniczyć koszty oraz ślad węglowy betonu.

W referacie zbadano wpływ wybranych domieszek na mieszankę betonową z PLW w odniesieniu do betonów z PLK. Uzyskanie mieszanki o kontrolowanym W/C oraz dobrze utrzymującej konsystencję poprzez modyfikację domieszkami jest kluczem w kontekście stosowania tego materiału w betonie towarowym. Sprawdzono również wpływ tego dodatku na wytrzymałość na ściskanie. Rozważono alternatywne drogi wprowadzenia PLW do obrotu w ramach istniejących norm.

Abstract

Calcareous fly ash is a material that raises great concerns in the context of its use in ready-mix concrete. The main obstacles to the widespread use of this material are the increased water demand of the concrete mix and the difficulties in maintaining consistency. There are also limitations to the introduction of lime fly ash as a type II additive.

Until now, where silica fly ash was widely available and relatively cheap, the above obstacles were effective in blocking attempts to tame lime fly ash in ready-mix concrete. In the new reality of high prices and periodic shortages of silica fly ash on the market, the use of lime fly ash is an interesting alternative that can reduce the costs and carbon footprint of concrete.

The paper examines the effect of selected admixtures on a concrete mix with lime fly ash in relation to concretes with silica fly ash. Obtaining a mixture with controlled W/C and good consistency retention through modification with admixtures is key in the context of using this material in ready-mix concrete. The influence on compressive strength. Alternative ways of introducing PLW into circulation within the framework of existing standards were considered.

1. Wprowadzenie

Współczesna branża budowlana, dążąc do zrównoważonego rozwoju oraz optymalizacji kosztów produkcji betonu, coraz częściej poszukuje alternatywnych surowców zastępujących tradycyjne dodatki mineralne. Jednym z istotnych wyzwań jest ograniczona dostępność oraz rosnące koszty PLK, który dotychczas był szeroko stosowany jako dodatek do betonu towarowego ze względu na swoje właściwości poprawiające trwałość i reologię mieszanki. W tej sytuacji PLW staje się interesującą alternatywą – zwłaszcza, że jego wykorzystanie może znacząco ograniczyć zależność producentów betonu od trudno dostępnych surowców.

W praktyce inżynierskiej w odpowiedzi na braki PLK rozważa się zastosowanie mączki wapiennej, dolomitowej lub zwiększenie zawartości cementu w mieszance. Stosuje się także mieszanie cementów. Praktykowane jest także zwiększenie ilości cementu o niższych wytrzymałościach celem uzyskanie większych zawartości pyłów szczególnie gdy producent dysponuje piaskiem o zmniejszonej ilości frakcji drobnych, która wpływa na gorszą pompowalność. Generalnie technologowie wykazują się tutaj dużą kreatywnością aczkolwiek wszystkie te rozwiązania wiążą się z istotnym wzrostem kosztów produkcji oraz w niektórych przypadkach, negatywnym wpływem na właściwości betonu. Praca ta poświęcona jest sprawdzeniu czy układ dwóch domieszek (superplastyfikator + domieszka regulująca utrzymanie konsystencji) pozwoli na stosowanie PLW w mieszankach betonowych. Baza chemiczną dla obu rozwiązań są domieszki polimerowe.

PLW jest ubocznym produktem spalania węgla brunatnego w elektrowniach. Głównym producentem tego materiału w Polsce jest zakład energetyczny zlokalizowany w Bełchatowie. Popiół z tej elektrowni został przebadany w tej pracy. Wydajność produkcji wynosi ok 4 miliony ton/rok a tylko niewielka jego część jest wykorzystywana w przemyśle natomiast reszta jest składowana na hałdach.

Celem niniejszego referatu jest omówienie możliwości zastosowania PLW w betonie towarowym, ze szczególnym uwzględnieniem roli domieszek chemicznych w modyfikacji jego właściwości technologicznych takich jak utrzymanie konsystencji oraz wpływ na wodozadržność.

2. Charakterystyka popiołu lotnego wapiennego

2.1. Definicje

Zgodnie z normą PN-EN 450-1, popiół lotny to drobny pył składający się głównie z kulistych, zeszkliwionych ziaren, powstający podczas spalania pyłu węglowego, z lub bez udziału innych materiałów współspalanych. Charakteryzuje się właściwościami pucolanowymi i zawiera głównie SiO_2 oraz Al_2O_3 . Otrzymuje się go poprzez elektrostatyczne lub mechaniczne oddzielanie cząstek pylastych z gazów odlotowych elektrowni. Popiół ten może przejść obróbkę, taką jak separacja, sortowanie, przesiewanie, suszenie, mielenie czy zmniejszanie zawartości węgla, albo ich kombinację w specjalistycznych zakładach produkcyjnych. Obróbka ta pozwala na uzyskanie popiołów z różnych źródeł, które spełniają powyższą definicję. Warto zaznaczyć, że definicja ta nie obejmuje popiołów powstałych ze spalania odpadów miejskich lub przemysłowych [3].

Norma PN-EN 197-1 [5] wyróżnia dwa typy popiołów lotnych: krzemionkowy (V) oraz wapienny (W).

Popiół lotny wapienny jest bardzo drobnym pyłem, wykazującym właściwości hydrauliczne i pucolanowe. Składa się głównie z reaktywnego tlenku wapnia (CaO) (powyżej 10%), reaktywnego krzemionki (SiO_2) oraz tlenku glinu (Al_2O_3). W jego składzie występują także tlenek żelaza (Fe_2O_3) oraz inne związki.

PLW został bardzo dobrze opisany w szeregu ogólnie dostępnych pracach takich jak [8], [9], [10], [11], [12], [13], [14], [15], [16], [17]. W przytoczonych pracach zabrakło rozważań o regulowaniu utrzymania konsystencji mieszanek poprzez zastosowanie specjalnie zaprojektowanych pod ten cel domieszek. Praca ta jest uzupełnieniem tego zagadnienia.

2.2. Skład chemiczny oraz fazowy popiołów wapiennych

PLW w odróżnieniu od krzemionkowych posiadają oprócz właściwości pucolanowych również właściwości hydrauliczne, a więc nie można ich traktować jako klasyczną pucolanę. Poniżej przedstawiono skład chemiczny oraz fazowy popiołów lotnych wapiennych dostępną w pracy [12], pochodzących z Elektrowni Bełchatów.

Popiół	Zawartość [%masy]*												
	Strata	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O ₃ **	SiO _{2reakt}	CaO _{wolny}	Miatkość	Faza amorficzna	Faza krystaliczna
1	2,6	33,5	19,2	5,4	31,2	1,8	4,3	0,38	25,9	3,4	36,4	30,6	69,4
2	3,4	35,4	21,9	6,1	25,6	1,5	4,2	0,25	22,1	1,2	35,4	-	-
3	1,8	40,2	24	5,9	22,4	1,3	2,5	0,28	33,8	1,5	55,6	-	-
4	2,7	45,2	20,8	4,6	20,6	1,5	2,5	0,36	38,5	1,2	57,2	48,6	51,4
5	2,1	40,9	19	4,3	26,00	1,7	3,9	0,22	35,3	1,1	46,3	64,4	35,6
6	2,7	47,4	20,5	4,5	19,1	1,5	2,3	0,21	33,5	1,0	59,2	-	-
*-w tabeli pomięto zawartości P ₂ O ₅ ,TiO ₂ ,Mn ₂ O ₃ oraz ZnO													
**-Na ₂ Oe=Na ₂ O+0,658K ₂ O													

Tab. 1 Skład chemiczny oraz fazowy popiołów wapiennych [12]

2.3. Stan unormowania w zakresie stosowania popiołu lotnego w betonie towarowym

Popioły lotne do betonu muszą spełniać wymagania normy PN-EN 450-1 [3]. Jeden z zapisów normy podaje, że zawartość reaktywnego tlenku wapnia powinna być obliczana zgodnie z EN 197-1:2011, 3.1 i nie może być większa niż 10 % masy [3]. Tymczasem norma PN-EN 197-1 [4] głosi, iż udział reaktywnego tlenku wapnia w popiele lotnym wapiennym nie powinien być mniejszy od 10,0 % masy. Ponadto norma PN-EN 206 [1] w rozdziale poświęconym wymaganiom dotyczącym betonu stwierdza, iż ogólną przydatność dodatków typu II ustala się dla popiołu lotnego zgodnie z EN 450. Jak widać norma PN-EN 450-1 dyskwalifikuje PLW jako dodatek do betonu typu II ze względu na zbyt wysoką zawartość reaktywnego tlenku wapnia. Taki stan prawny wpływa na dotychczasowe niskie zainteresowanie tym materiałem w charakterze dodatku do betonu. Aktualnie popiół lotny wapienny funkcjonuje na rynku jako popiół lotny do mieszanek związanych spoiwem hydraulicznym (PN-EN 14227-4:2013-10). Stosowany jest również przez dwie cementownie w CEM II/A-W 42,5 N (cementownia Warta) oraz CEM II/C-M(W-LL) 32,5R (cementownia Cemex Rudniki). Należy rozważyć możliwość wprowadzenia PLW jako kruszywo wypełniające do betonu wg PN-EN 12620.

3. Badania własne

Jedną z głównych przyczyn braku zainteresowania popiołem lotnym wapiennym w technologii betonu towarowego jest szybki spadek konsystencji wraz z zastosowaniem tego materiału. Głównym celem tej pracy jest sprawdzenie czy możliwe jest sterowanie parametrem utrzymania konsystencji dodatkową domieszką. W celu sprawdzenia przygotowano 4 składy betonu z zastosowaniem dwóch cementów. Dla porównania wykonano zaroby z PLK z Kozienic oraz beton z PLW bez dodatkowej domieszki. Sprawdzono utrzymanie konsystencji przy różnym dozowaniu domieszek oraz wpływ na wytrzymałości na ściskanie. Ilość wody dozowana była w ten sposób, aby uzyskać podobne stożki początkowe.

3.1. Badania na CEM II/A-M (S-LL) 52,5 N

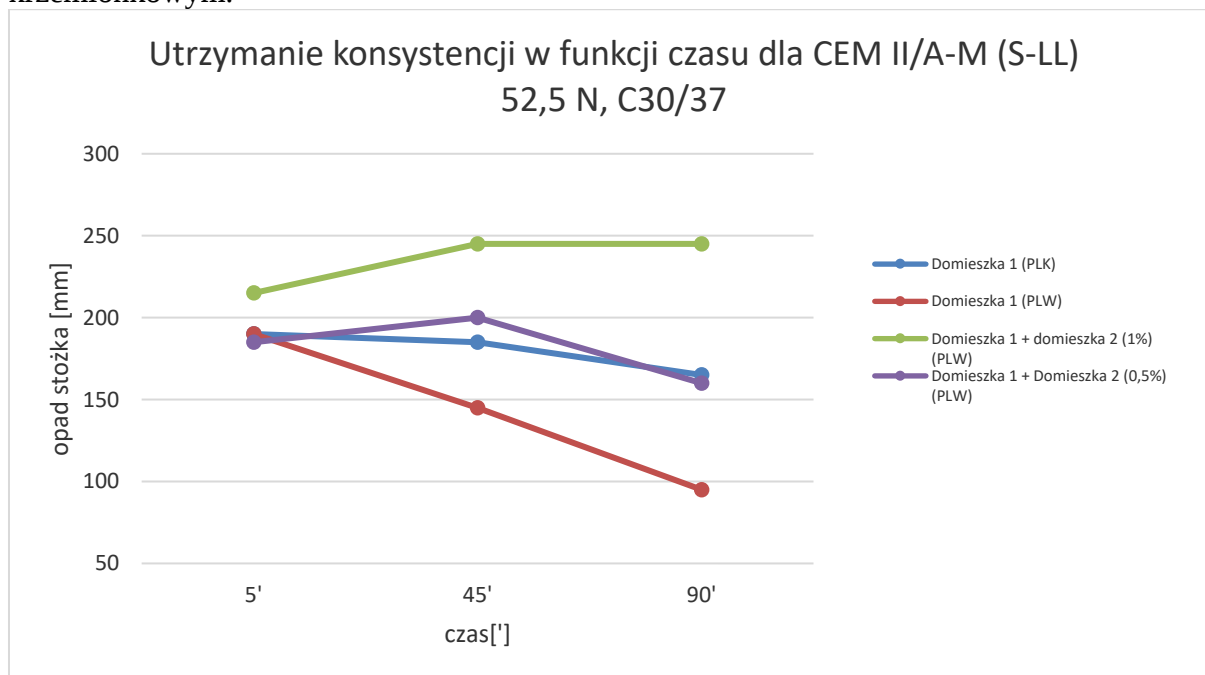
3.1.1. Badanie na betonie C30/37

W tabeli 2 przedstawiono 4 warianty składów betonu klasy C30/37 które zostały wykonane do tego testu.

	13101	13102	13103	13104
	C30/37	C30/37	C30/37	C30/37
W/C	0,64	0,70	0,67	0,69
CEM II/A-M (S-LL) 52,5 N	280	280	280	280
Popiół lotny	65 PLK	65 PLW	65 PLW	65 PLW
Piasek 0/2	666	666	666	666
Żwir 2/8	450	450	450	450
Żwir 8/16	684	684	684	684
Woda	179	196	188	192
[%]	Domieszka 1	Domieszka 1	Domieszka 1	Domieszka 1
kg/m ³	0,80%	0,80%	0,80%	0,80%
[%]	2,24	2,24	2,24	2,24
kg/m ³				
			Domieszka 2	Domieszka 2
			1,00%	0,50%
			2,80	1,40

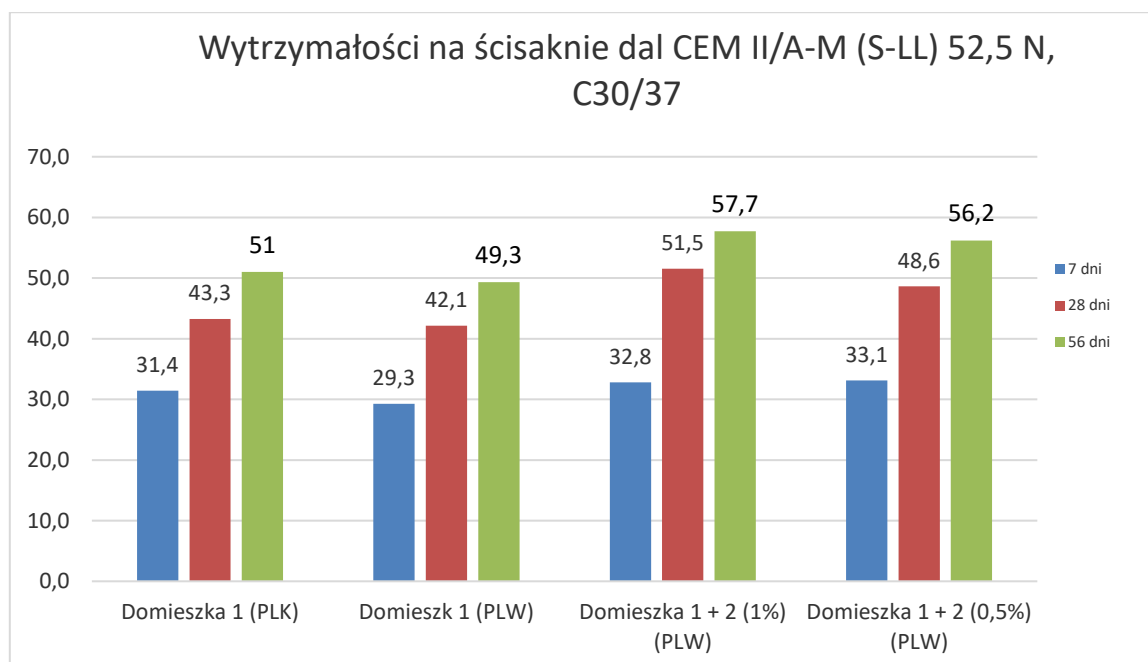
Tabela 2. Składy betonów C30/37 z CEM II/A-M (S-LL) 52,5 N

Dzięki zastosowaniu specjalnie zaprojektowanej domieszki można sterować utrzymaniem konsystencji w mieszance betonowej zawierającej popiół lotny wapienny. Przy wysokim (1%) dozowaniu uzyskuje się efekt dopłynnienia. Przy dozowaniu niższym (0,5%) otrzymuje się utrzymanie konsystencji zbliżone do mieszanki na popiele lotnym krzemionkowym.



Rysunek 1. Utrzymanie konsystencji w funkcji czasu. Beton klasy C30/37. Cement CEM II/A-M(S-LL) 52,5 N

Betony zawierające PLW oraz dedykowane rozwiązanie domieszkowe osiągnęły lepsze wyniki wytrzymałości na ściskanie niż skład referencyjny pomimo wyższego współczynnika W/C.



Rysunek 2. Wytrzymałości na ściskanie. Beton klasy C30/37.
Cement CEM II/A-M(S-LL) 52,5 N

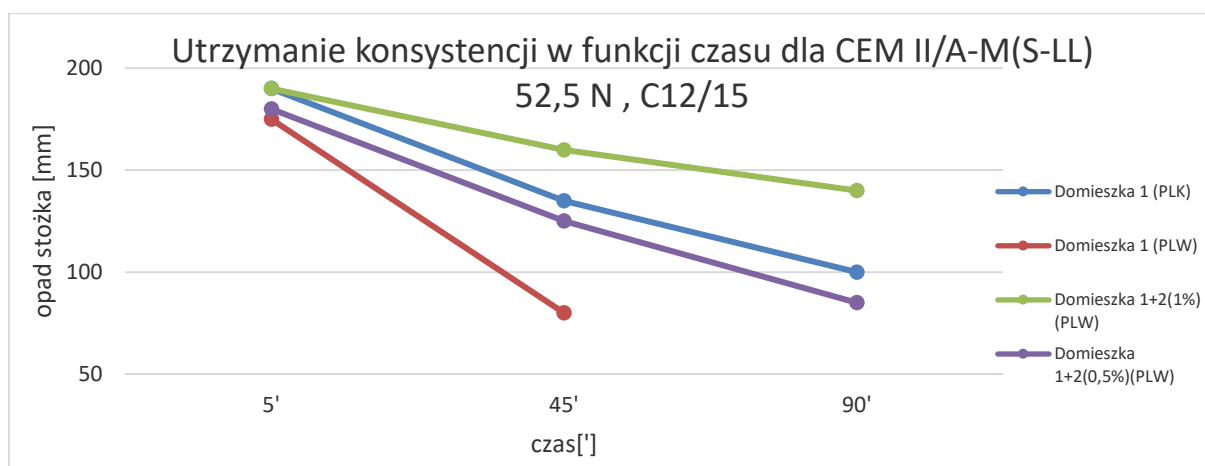
3.1.2. Badanie na betonie klasy C12/15 na CEM II/A-M(S-LL) 52,5N

Zaroby laboratoryjne wykonano na 4 receptach zgodnie z tabelą poniżej.

	13309		13310		13311		13312	
	C12/15		C12/15		C12/15		C12/15	
W/C	0,96		1,08		1,05		1,02	
CEM II/A-M (S-LL) 52,5 N	190		190		190		190	
Popiół lotny	75 PLK		75 PLW		75 PLW		75 PLW	
Piasek 0/2	736		736		736		736	
Żwir 2/8	441		441		441		441	
Żwir 8/16	662		662		662		662	
Woda	183		206		199		194	
[%]	Domieszka 1	0,80%	Domieszka 1	0,80%	Domieszka 1	0,80%	Domieszka 1	0,80%
kg/m³		1,52		1,52		1,52		1,52
[%]	0,00	0,00%	0,00	0,00%	Domieszka 2	0,50%	Domieszka 2	1,00%
kg/m³		0,00		0,00		0,95		1,90

Tabela 3. Składy betonów C12/15 z CEM II/A-M (S-LL) 52,5 N

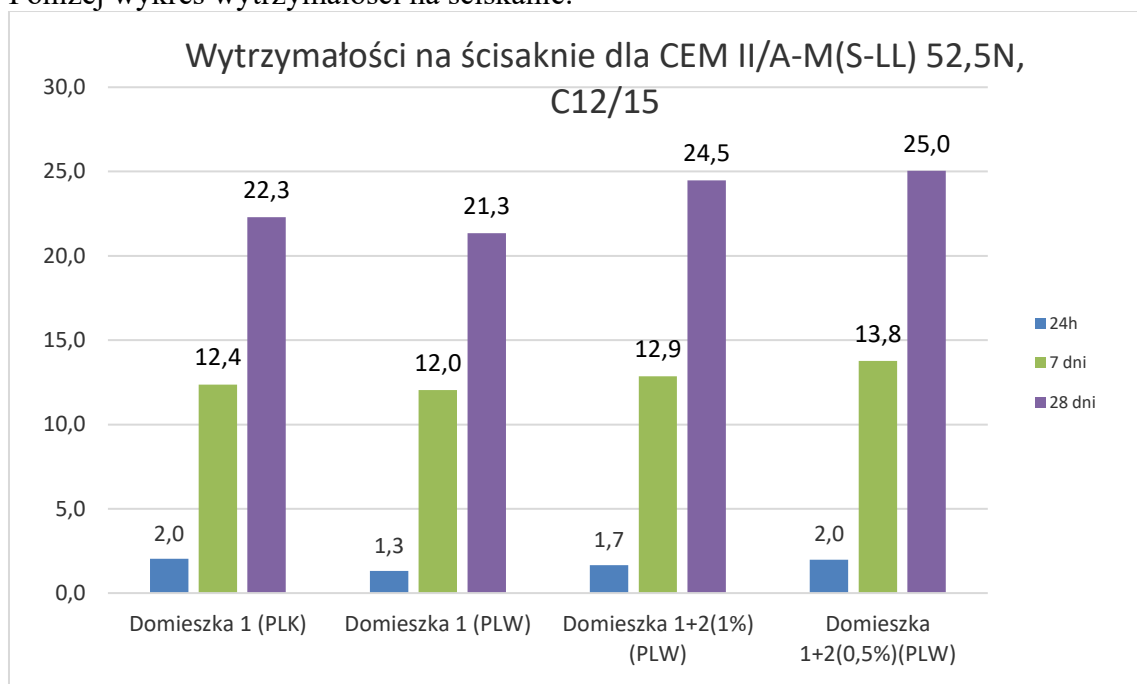
Poniżej wykres utrzymania konsystencji:



Rysunek 3. Utrzymanie konsystencji w funkcji czasu. Beton klasy C12/15.
Cement CEM II/A-M(S-LL) 52,5 N

Kolejny raz domieszka 2 w dozowaniu 0,5% poprawiła utrzymanie konsystencji a dozowanie 1% znacząco poprawiło reologie betonu.

Poniżej wykres wytrzymałości na ściskanie:



Rysunek 4 Wytrzymałości na ściskanie. Beton klasy C12/15.
Cement CEM II/A-M(S-LL) 52,5 N

Wyniki z zastosowaniem PLW oraz domieszki 2 są wyższe niż na betonie z popiołem lotnym krzemionkowym. Wytrzymałości po 24h są porównywalne.

3.2. Badania na CEM II/A-V 42,5 N-NA

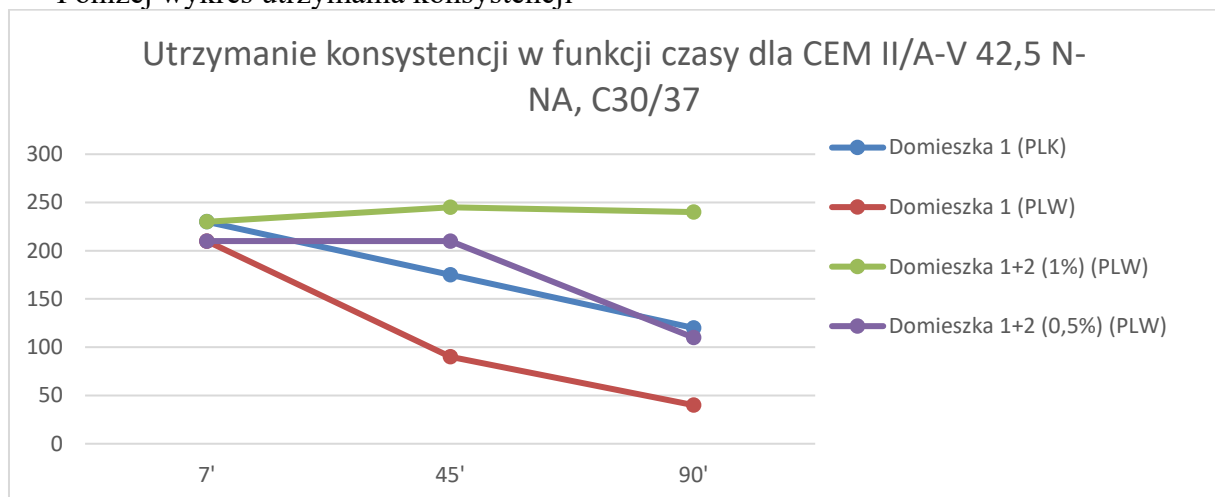
3.2.1. Badanie na betonie C30/37

Zaroby laboratoryjne wykonano na 4 receptach zgodnie z tabelą poniżej.

	13212	13213	13214	13215
	C30/37	C30/37	C30/37	C30/37
W/C	0,59	0,63	0,60	0,61
CEM II/A-V 42,5 N-NA	280	280	280	280
Popiół lotny	65 PLK	65 PLW	65 PLW	65 PLW
Piasek 0/2	666	666	666	666
żwir 2/8	450	450	450	450
Żwir 8/16	684	684	684	684
Woda	184	199	188	192
[%]	Domieszka	Domieszka	Domieszka 1	Domieszka 1
kg/m ³	1	1	1	1
[%]	0,80%	0,80%	0,80%	0,80%
kg/m ³	2,24	2,24	2,24	2,24
[%]	0,00	0,00	Domieszka 2	Domieszka 2
kg/m ³	0,00	0,00	2,80	1,40

Tabela 4. Składy betonów C30/37 z CEM II/A-V 42,5 N-NA

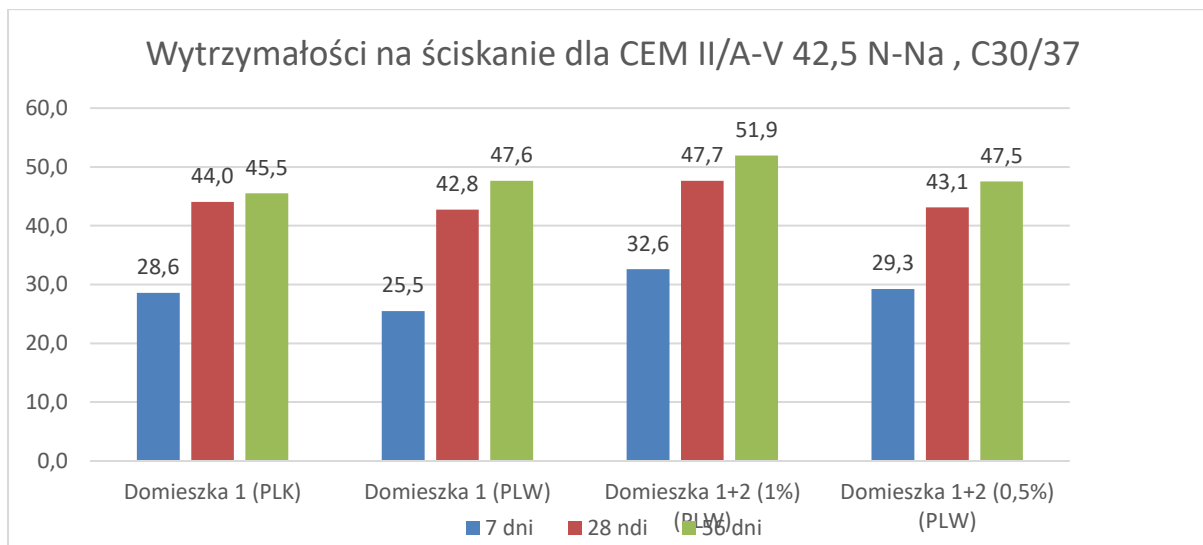
Poniżej wykres utrzymania konsystencji



Rysunek 5. Utrzymanie konsystencji w funkcji czasu. Beton klasy C30/37. Cement CEM II/A-V 42,5 N-NA

Domieszka 2 która ma na celu poprawę utrzymania konsystencji zadziałała z kolejnym cementem. Przy dużej dawce obserwowano dopłynnienie się w czasie mieszanki betonowej, przy dozowaniu 0,5% reologia podobna do betonu z popiołem lotnym krzemionkowym.

Poniżej wykres wytrzymałości na ściskanie:



Rysunek 6 Wytrzymałości na ściskanie. Beton klasy C30/37.
Cement CEM II/A-V 42,5 N-Na

Wyniki wytrzymałości z zastosowaniem PLW i domieszki 1+2 są porównywalne lub wyższe względem PLK.

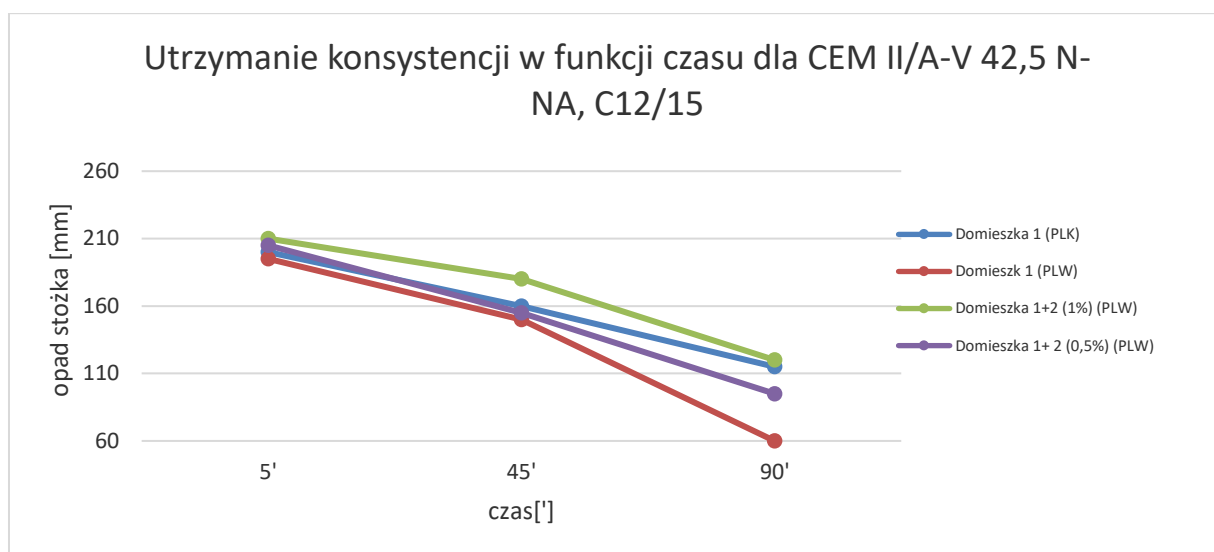
3.2.2. Badanie na betonie klasy C12/15 na CEM II/A-V 42,5 N-Na

Zaroby laboratoryjne wykonano na 4 receptach zgodnie z tabelą poniżej.

	13367		13368		13369		13370	
	C12/15		C12/15		C12/15		C12/15	
	0,99		1,14		1,10		1,05	
CEM II/A-V 42,5 N-Na	190		190		190		190	
Popiół lotny	75 PLK		75 PLW		75 PLW		75 PLW	
Piasek 0/2	736		736		736		736	
Żwir 2/8	441		441		441		441	
Żwir 8/16	662		662		662		662	
Woda	188		218		210		200	
[%]	Domieszka 1	0,80%	Domieszka 1	0,80%	Domieszka 1	0,80%	Domieszka 1	0,80%
kg/m ³		1,52		1,52		1,52		1,52
[%]	0,00	0,00%	0,00	0,00%	Domieszka 2	0,50%	Domieszka 2	1,00%
kg/m ³		0,00		0,00		0,95		1,90

Tabela 5. Składy betonów C12/15 z CEM II/A-V 42,5 N-Na

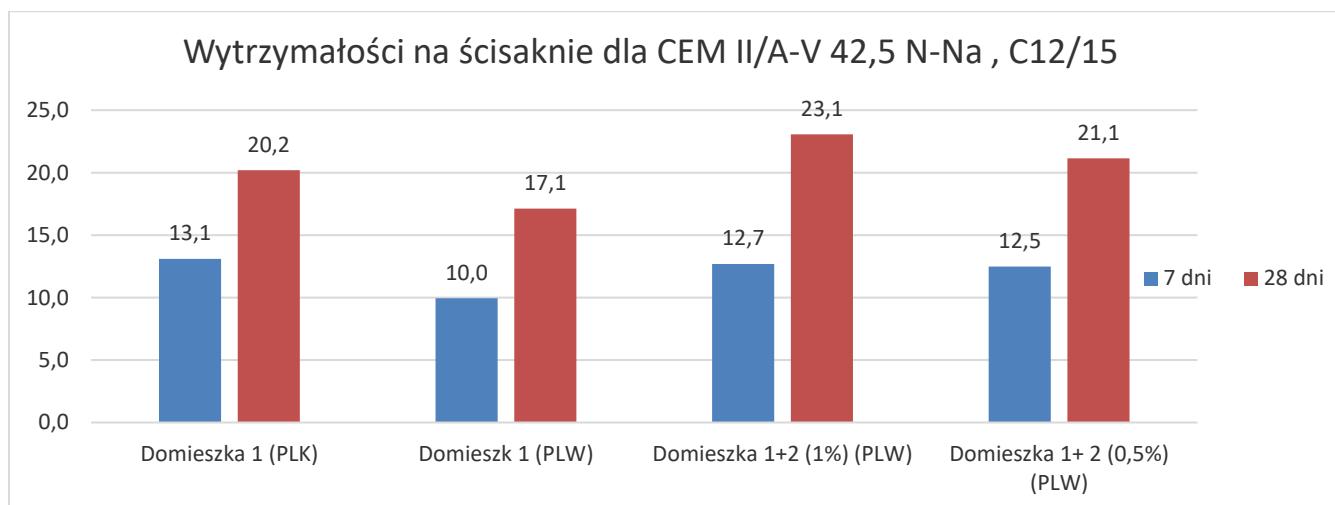
Poniżej wykres utrzymania konsystencji:



Rysunek 7 Utrzymanie konsystencji w funkcji czasu. Beton klasy C12/15.
Cement CEM II/A-V 42,5 N-NA

Dzięki zastosowaniu układu domieszek 1+2 otrzymano podobną reologię jak w przypadku PLK.

Poniżej wykres wytrzymałości na ściskanie:



Rysunek 8 Wytrzymałości na ściskanie. Beton klasy C12/15.
Cement CEM II/A-V 42,5 N-NA

Wyniki wytrzymałości z zastosowaniem domieszki 1+2 oraz PLW są wyższe niż z zastosowaniem PLK.

4. Podsumowanie i wnioski

Na podstawie przedstawionych wyników można wysnuć poniższe wnioski:

- Mieszanki betonowe z zastosowaniem PLW porównaniu do PLK ma wyższą wodożądność oraz charakteryzuje się szybszą utratą konsystencji bez dodatkowych modyfikacji
- Zastosowanie dodatkowej domieszki regulującej utrzymanie konsystencji w sposób istotny poprawia reologię mieszanek betonowych
- Dozowanie dodatkowej domieszki ma istotny wpływ na utrzymanie konsystencji w mieszankach z PLW i pozwala ją regulować w szerokim zakresie. Możliwe jest uzyskanie efektu dopłynnienia, wraz z zmniejszeniem dozowania efekt zanika.
- Przy wyższych klasach betonu i wysokim dozowaniu domieszki poprawiającej utrzymanie konsystencji obserwowano dopłynnienie się mieszanek. Tego efektu nie widać przy niższych klasach. Wynika to najprawdopodobniej z różnych proporcji domieszki do PLW w klasie C30/37 i C12/15.
- Wytrzymałości na ściskanie w mieszankach z jedną domieszką i PLW są najniższe, prawdopodobnie ze względu na znacząco wyższe W/C względem mieszanki z PLK
- Wytrzymałości na ściskanie z zastosowaniem dodatkowej domieszki pomimo wyższego W/C względem wzorca są wyższe. Może wynikać to z większej reaktywności PLW
- Badania pokazują że reologia mieszanek modyfikowanych domieszkami z PLW może być podobna do mieszanek z PLK
- Należy rozważyć stosowanie popiołu lotnego wapiennego w betonie towarowym

Mieszanka betonowa modyfikowana specjalnym domieszkami z dodatkiem popiołu lotnego wapiennego może być ciekawym rozwiązaniem dla betonu towarowego. Duża dostępność PLW oraz niska cena powinny skłonić do kolejnych badań nad tym materiałem. Aktualnie popiół lotny wapienny jest składnikiem cementów funkcjonujących na rynku betonu towarowego. Wprowadzenie tego materiału do powszechnej produkcji na węzłach betonarskich powinno być rozważone jako prośrodowiskowe oraz proekonomiczne.

5. Literatura

- [1] PN-EN 206+A2:2021-08 Beton. Wymagania, właściwości użytkowe, produkcja zgodność
- [2] PN-B-06265:2022-08 Beton -- Wymagania, właściwości użytkowe, produkcja i zgodność -- Krajowe uzupełnienie PN-EN 206+A2:2021-08
- [3] PN-EN 450-1:2012 Popiół lotny do betonu. Część 1: Definicje, specyfikacje i kryteria zgodności
- [4] PN-EN 12620+A1:2010 Kruszywa do betonu
- [5] PN-EN 197-1:2012 Cement - Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku.
- [6] PN-EN 12350-2:2019-07 Badania mieszanki betonowej -- Część 2: Badanie konsystencji metodą opadu stożka.
- [7] PN-EN 12390-3:2019-07 Badania betonu -- Część 3: Wytrzymałość na ściskanie próbek do badań.
- [8] Giergiczny Z., Popiół lotny w składzie cementu i betonu. Gliwice: Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, 2013.
- [9] Ostrowski M., Charakterystyka morfologii popiołów lotnych ze spalania węgla brunatnych. Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych. 2011, R. 4, nr 8, 136-50.

- [10] Gołaszewski, J., Kostrzanowska, A., Ponikiewski, T., Antonowicz, G., Influence of calcareous fly ash on rheological properties of cement pastes and mortars. Roads and Bridges - Drogi i Mosty. 2013, Vol. 12, no. 1, 99-112.
- [11] Giergiczny Z., Rola popiołów lotnych wapiennych i krzemionkowych w kształtowaniu właściwości spoiw budowlanych i tworzyw cementowych [role of high calcium and low calcium fly ashes in shaping properties of construction binders and cement materials]. Politechnika Krakowska, Kraków. 2006.
- [12] Giergiczny, Z., Garbacik, A., Ostrowski, M., Pozzolanitic and hydraulic activity of calcareous fly ash. Roads and Bridges - Drogi i Mosty. 2013, Vol. 12, no. 1, 71-81.
- [13] Możliwość aktywacji fizykochemicznej właściwości pucolanowo-hydraulicznych popiołów lotnych wapiennych. Kraków-Gliwice: Praca zbiorowa prowadzona w ramach projektu strukturalnego nr POIG 01.01.02.-24-005/09 "Innowacyjne spoiwa cementowe i betony z wykorzystaniem popiołu lotnego wapiennego", 2011.
- [14] Ostrowski M. G.M., Aktywność wapiennych popiołów lotnych z elektrowni "bełchatów" jako składnika cementów powszechnego użytku. Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych. 2012, 5, 66-75.
- [15] Giergiczny, Z., Synowiec, K., Żak, A., Ocena przydatności popiołu lotnego wapiennego jako aktywnego dodatku mineralnego do betonu. Roads and Bridges - Drogi i Mosty. 2013, Vol. 12, no. 1, 83-97.
- [15] Neville A.M., Właściwości betonu. Kraków: Polski Cement, 2000.
- [16] Dąbrowski M., Glinicki M.A., Air void system parameters and frost resistance of air-entrained concrete containing calcareous fly ash. Roads and Bridges - Drogi i Mosty. 2013, Vol. 12, no. 1, 41-55.
- [17] Szarek M., The issue of the use of calcareous fly ash in concrete technology.

Dr inż. Małgorzata Lenart

Politechnika Krakowska

Dr inż. Maciej Gruszczyński

Politechnika Krakowska,

Stowarzyszenie Producentów Betonu Towarowego w Polsce

Wpływ dodatku polimerowego na przebieg odkształceń skurczowych drobnoziarnistych kompozytów cementowych

Effect of polymer additive on the course of shrinkage deformation of fine-grained cementitious composites

Streszczenie

W artykule zostaną przedstawione wyniki badania skurczu i innych wybranych właściwości kompozytów cementowych modyfikowanych dodatkiem polimerowym a pielęgnowanych na trzy sposoby: brak dodatkowej ochrony przed wysychaniem, pokrycie próbek preparatem pielęgnacyjnym oraz przykrycie próbek folią. Dodatek polimerowy, poprzez swoje działanie strukturalne, spowodował upłynnienie świeżych kompozytów o 25% w odniesieniu do kompozytu wzorcowego. Z kolei sam dodatek nie spowodował znaczących zmian wytrzymałości na ściskanie i zginanie, natomiast, co jest wiadome, znaczący wpływ na te parametry miał sposób pielęgnacji. Dodatek polimerowy, poprzez rozłożenie w strukturze blokujące odparowanie wody z kapilar, spowodował zmniejszenie skurczu o 30% a przy synergicznym wpływie dodatku i pielęgnacji próbek pod folią zmniejszenie skurczu całkowitego wyniosło 65%.

Abstract

The article will present the results of the study of shrinkage and other selected properties of cement composites modified with a polymer additive and cured in three ways: no additional protection against drying, covering the samples with a curing agent and covering the samples with foil. The polymer additive, through its structural effect, caused the fresh composites to liquefy by 25% in relation to the reference composite. In turn, the additive itself did not cause significant changes in

compressive and flexural strength, but, as is known, the method of curing had a significant effect on these parameters. The polymer additive, through its distribution in the structure blocking the evaporation of water from the capillaries, caused a reduction in shrinkage by 30%. And with the synergistic effect of the additive and curing the samples under the foil, the reduction in total shrinkage was 65%.

1. Wprowadzenie

Współcześnie najpowszechniej stosowanym materiałem budowlanym jest beton cementowy. Posiada on wiele zalet, m.in. elastyczność w formowaniu oraz bardzo dobrą wytrzymałość na ściskanie. Jednakże nie jest on pozbawiony wad do których należy zaliczyć m.in. bardzo niską wytrzymałość na rozciąganie, zginanie oraz niekorzystne zmiany objętościowe takie jak skurcz [1, 2]. Oczywiście wady te można ograniczać w różnoraki sposób np. poprzez zastosowanie zbrojenia rozproszonego (włókien), zastosowanie odpowiedniego składu kompozytu np. poprzez użycie dodatków polimerowych a przede wszystkim poprzez zastosowanie odpowiedniej pielęgnacji kompozytu wbudowanego w konstrukcję [3].

Celem niniejszych badań było porównanie wpływu modyfikacji kompozytu cementowego poprzez zastosowanie dodatku polimerowego (dozowanego na dwóch poziomach) oraz równoczesnego wpływu różnego typu pielęgnacji próbek badawczych na przebieg sumarycznego skurczu rejestrowanego w ciągu 90 dni.

2. Rodzaje zmian objętościowych kompozytów cementowych

Zmiany objętościowe betonu nieobciążonego możemy podzielić na autogeniczne, do których zaliczyć można: skurcz chemiczny (wynikający ze zmniejszenia objętości produktów reakcji hydratacji w stosunku do objętości substratów) oraz skurcz od samoosuszania (polegający na pobieraniu wody z porów kapilarnych przez hydratujące ziarna cementu) [4, 5]. Do zmian autogenicznych należy zaliczyć również pęcznienie autogeniczne spowodowane np. zbyt dużą zawartością siarczanów, wolnego CaO, MgO w cemencie czy też reakcją alkalia – krzemionka.

Z kolei do zmian objętościowych spowodowanych przez czynniki zewnętrzne należy zaliczyć: skurcz od wysychania ewentualnie pęcznienie kompozytu w środowisku wodnym wynikające z absorpcji wody, skurcz spowodowany ekstremalnym spadkiem temperatury jak również ekspansja spowodowana skrajnym wzrostem temperatury [6]. Do zmian objętościowych spowodowanych przez czynniki zewnętrzne należy również zaliczyć zmiany wynikające z reakcji chemicznych pomiędzy agresywnym środowiskiem zewnętrznym a związkami chemicznymi zawartymi w kompozycie cementowych np. skurcz od karbonatyzacji czy też pęcznienie spowodowane korozją siarczanową [7, 8]. Wpływ agresywnego środowiska zewnętrznego na kompozyt cementowy jest uwzględniony w klasach ekspozycji wymienionych w normie EN 206 „Beton – Wymagania, właściwości użytkowe, produkcja i zgodność”.

Wśród zmian objętościowych mających istotne znaczenie praktyczne należy wymienić również skurcz plastyczny, który zachodzi w betonie ułożonym na miejscu betonowania a będącym w stanie plastycznym. Skurcz ten częściowo związany jest ze zmianami autogenicznymi a częściowo z czynnikami zewnętrznymi jak odparowywanie wody z powierzchni świeżo ułożonego betonu i/lub zasysania wody przez chłonne podłoże [9].

3. Czynniki wpływające na odkształcenia skurczowe

Jak już wcześniej wspomniano wielkość odkształceń skurczowych zależy zarówno od składu materiałowego kompozytu jak również od środowiska zewnętrznego, w którym eksploatowany jest dany kompozyt cementowy. Wśród czynników materiałowych należy wymienić: wielkość współczynnika w/c (im wyższy tym większy skurcz), ilość i wielkość kruszywa zawartego w kompozycie (im więcej kruszywa – zarówno ilościowo jak i wielkościowo w kompozycie – tym mniejszy skurcz) ilości i rodzaju cementu (im więcej cementu i im bardziej jest on miałki tym większy skurcz), rodzaju i ilości domieszek i/lub dodatków zastosowanych w kompozycie (np. domieszki przeciwskurczowe, dodatki polimerowe, włókna) [10].

Jak zostało udowodnione dodatki polimerowe powodują korzystne zmiany w strukturze modyfikowanego kompozytu. Zastosowanie dodatków polimerowych powoduje:

- powstanie ciągłej błony przenikającej matrycę cementową,
- zmiany wielkości i typu kryształów w spoiwie cementowym,
- zmniejszenie porowatości kompozytu na skutek ograniczenia ilości wody zarobowej.

Dodatkowo obecność polimeru powoduje istotny wpływ na poprawę budowy warstwy kontaktowej zaczynu cementowego z kruszywem. W kompozytach polimerowo – cementowych przestrzeń między ziarnami cementu jest wypełniona ukierunkowanymi cząsteczkami polimeru, co zwiększa powierzchnię kontaktu matrycy z kruszywem i w efekcie powoduje zagęszczenie strefy międzyfazowej.

Wytworzona błona polimerowa oprócz kruszywa otacza także ziarna cementu. Spowalnia tym samym proces jego hydratacji. Właściwość ta powoduje opóźnienie rozwoju wytrzymałości kompozytu na ściskanie, ale z drugiej strony pozwala na obniżenie wartości skurczu. Innym korzystnym efektem wprowadzenia do kompozytu cementowego dodatku polimeru jest jego zdolność do mostkowania mikrorys, co jest korzystne ze względu na redukcję skurczu i poprawę trwałości

Skurcz całkowity zależy również od zewnętrznych warunków atmosferycznych tj. wilgotności względnej, temperatury otoczenia, prędkości wiatru oraz związanej z tym prowadzonej pielęgnacji betonu. Zależy on również od wieku betonu, ponieważ znacząco maleje on wraz z upływem czasu [7]. Skurcz zależy również od wymiaru elementu betonowego, im moduł powierzchniowy elementu (iloraz powierzchni elementu betonowego narażonego na oddziaływania zewnętrzne do jego objętości) jest większy tym skurcz też jest większy [11].

4. Metody oznaczania skurczu kompozytów cementowych

Oznaczanie wielkości skurczu jest od dawna w obszarze zainteresowań badaczy. W związku z tym istnieje wiele metod badawczych skurczu, wśród których można przykładowo wymienić:

- Ring Test stosowany w metodzie zgodnej z ASTM C1581 oraz AASHTO T 334-08 (2020),
- Pomiar miernikiem odległości (measurement gauge) stwardniałych próbek stosowane m.in. w: normie EN 12390-16, w metodzie Amslera (PN-84/B-06714/23), w metodzie Graff-Kaufmana (PN-84/B-06714/24), ASTM C157 i wielu innych,

- Pomiar rynnami skurczowymi – metoda stosowana pierwotnie w normie OENORM B 3329, można w niej mierzyć zmiany objętościowe począwszy od ułożenia materiału w rynnie aż do późniejszego skurczu od wysychania,
- Bending drain test stosowany do pomiaru stabilności wymiarowej materiałów na podkłady podłogowe na bazie m.in. cementu, zgodnie z EN 13892-9. W metodzie tej można również określić wpływ zmiany temperatury na stabilność wymiarową (wpływ ogrzewania podłogowego).
- Pomiar wczesnych zmian skurczowych metodą stożka skurczowego lub metodą Thin-Layer-Measurement System zastosowanych w przyrządach produkowanych przez firmę Schleibinger,
- Pomiar skurczu chemicznego metodami opisanymi np. w [12].

Podsumowując można zauważyć, że jest wiele czynników wpływających na skurcz kompozytów cementowych, co więcej różne metody badawcze, mające swoje wady i zalety, określają różny rodzaj skurczu w zależności od zastosowanych procedur pomiarowych. W związku z tym do badań własnych zastosowano system skurczowych rynien pomiarowych ponieważ w największym stopniu mierzą one całkowity skurcz występujący w badanym kompozycie cementowym oraz wyniki badań są rejestrowane automatycznie, bez udziału człowieka z założoną wcześniej częstotliwością, a także wyniki te rejestrowane są bezpośrednio w milimetrach na metr długości próbki.

5. Badania własne

Celem badań własnych było określenie wpływu dodatku polimerowego dozowanego na dwóch poziomach na przebieg odkształceń skurczowych w przeciągu 90 dni prowadzenia badania. Skurcz oznaczano w rynnach skurczowych według własnej procedury badawczej, bazującej na oryginalnej wymienionej w punkcie 4. Dodatkowo badano wpływ rodzaju pielęgnacji na przebieg wspomnianych odkształceń skurczowych. Zastosowano trzy warianty pielęgnacji próbek: A – brak dodatkowej ochrony przed wysychaniem, co jest równoważne z brakiem pielęgnacji, B – pielęgnacja preparatem pielęgnacyjnym natryskiwanym na próbki, C – ochrona standardową folią przed wysychaniem próbek.

5.1. Zastosowane materiały i przebieg badań

Do badań zastosowano cement portlandzki popiołowy CEM II/B-V 32,5R spełniający wymagania normy PN-EN 197-1. Zawartość popiołu lotnego krzemionkowego w cemencie wynosiła 21-35% zgodnie z deklaracją producenta. Wytypowano ten cement do badań ponieważ z jednej strony charakteryzuje się on dobrymi parametrami technologicznymi, jest łatwo dostępny a przede wszystkim cement ten ma niższy ślad węglowy niż cement portlandzki czysto klinkierowy, stąd jest pro-ekologiczny, bardziej „przyjazny” środowisku.

Do badań jako kruszywo drobne zastosowano piasek kwarcowy otoczakowy o uziarnieniu przedstawionym w tablicy 1.

Tablica 1. Uziarnienie piasku zastosowanego do badań.

Frakcja	0-0,125	0,125-0,25	0,25-0,5	0,5-1,0	1,0-2,0	2,0-4,0
Zawartość [%]	2	16	44	22	11	5

Jako dodatek polimerowy zastosowano karboksylowany lateks stearynowo-butadienowy w postaci emulsji polimerowo – wodnej. Dodatek był w postaci białej, nieprzezroczystej cieczy o gęstości ok. 1,03 kg/dm³. Dodatek dodawano do wody zarobowej stosując prostą podmianę tj. zastępując odpowiednią ilość wody przez emulsję polimerową. Dodatek dozowano na dwóch poziomach stosując proporcje mieszania wody do emulsji polimerowej wynoszące 1:3 oraz 1:1.

W trakcie badań wykonano trzy rodzaje zapraw: M1 – wzorcową, M2 – zaprawę wykonaną na cieczy zarobowej zawierającej 30% emulsji polimerowej oraz M3 – zaprawę zawierającą 50% emulsji polimerowej w cieczy zarobowej. Wszystkie zaprawy miały stały stosunek cieczy zarobowej do cementu wynoszący 0,5, a ich skład stanowił modyfikację zaprawy normowej zgodnej z EN 196-1.

Bezpośrednio po wymieszaniu składników, poszczególne zaprawy zostały umieszczone w rynnach do pomiaru skurczu. Odczyty zmian objętościowych zapraw umiejscowionych w rynnach były rejestrowane i zapisywane automatycznie przez okres 90 dni.

W celu określenia wpływu pielęgnacji na wielkość mierzonych zmian objętościowych każdą z badanych zapraw umieszczono w trzech różnych rynnach pomiarowych, które zabezpieczono w różny sposób. Pierwszą pozostawiono odkrytą (brak dodatkowego zabezpieczenia przed wysychaniem), drugą pokryto preparatem pielęgnacyjnym a trzecią zabezpieczono folią.

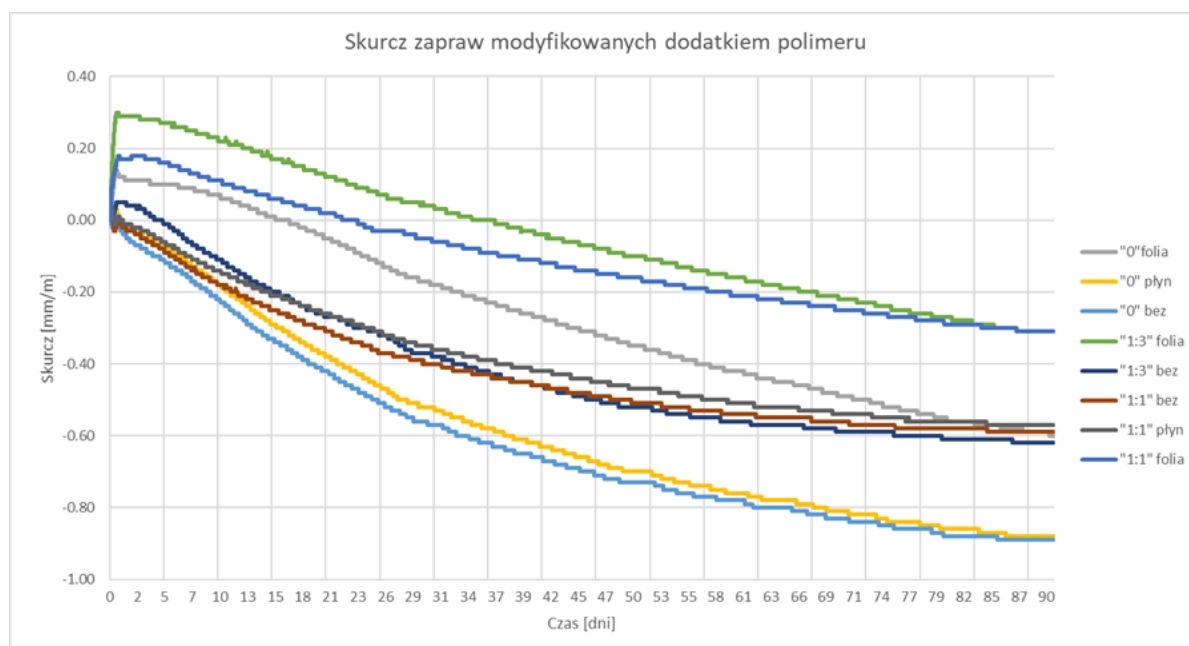
W trakcie badań monitorowano temperaturę i wilgotność otoczenia, temperatura praktycznie była niezmienna i wynosiła 20÷21oC a wilgotność względna otoczenia wahała się w granicach 50÷60% przez cały okres prowadzenia badania. Na rys. 1 przedstawiono widok stanowiska badawczego.



Rys. 1. Widok badanych próbek i stanowiska badawczego.

5.2. Wyniki i analiza uzyskanych wyników badań

Analizując wykresy przedstawione na rysunku 2 można zauważyć, że w każdej z badanych zapraw zaobserwowano zwiększenie wymiarów w początkowym okresie badań. Największe te zmiany zaobserwowano dla zapraw pielęgnowanych pod folią i wynosiły one: +0,12 mm/m dla zaprawy wzorcowej, +0,18 mm/m dla zaprawy z 50% zawartością polimeru oraz +0,30 mm/m dla zaprawy z 30% zawartością polimeru.



Rys. 2. Wykres zmian skurczowych badanych zapraw w okresie 90 dni.

Po 90 dniach badania można zauważyć, że uzyskane wyniki pogrupowały się w trzy obszary. Pierwszy z nich (największy skurcz najniższe wykresy w 90-tym dniu badania na rys. 2) obejmuje przebieg skurczu dla zapraw wzorcowych bez pielęgnacji (-0,89 mm/m) oraz zaprawy wzorcowej pokrytej preparatem pielęgnacyjnym (-0,88 mm/m). Jak można zauważyć wpływ pielęgnacji preparatem pielęgnacyjnym nie jest aż tak znaczący jak wpływ pielęgnacji pod folią. Niemniej jednak jego wpływ jest zauważalny i znaczący zwłaszcza w pierwszym okresie od ułożenia świeżych zapraw w rynnach.

Trzeci obszar (najwyższe wykresy w 90-tym dniu badania na rys.2) obejmuje przebieg skurczu obu zapraw modyfikowanych polimerem, zarówno tej z 30 % jak i 50% zawartością polimeru pielęgnowanych pod folią. Ich skurcz po 90 dniach badania wyniósł -0,31 mm/m. Analizując przebieg krzywej skurczowej zaprawy z 50% zawartością polimeru można zauważyć, że ma ona łagodniejszy przebieg, co będzie skutkowało najmniejszym skurczem w dłuższym okresie czasu (w którym nie prowadzono już pomiarów).

W drugim obszarze wyników (środkowe wykresy w 90-tym dniu badania przedstawione na rys. 2) znalazły się wszystkie pozostałe próbki modyfikowane polimerem a pielęgnowane preparatem lub nie zabezpieczone przed odparowywaniem. Ich skurcz wyniósł od -0,57 mm/m dla zaprawy modyfikowanej 50% zawartością polimeru i pielęgnowanej preparatem pielęgnacyjnym do -0,62 mm/m dla zaprawy z 30% zawartością polimeru i nie poddanej żadnej pielęgnacji.

W tym obszarze znalazła się również zaprawa wzorcowa pielęgnowana pod folią. Analizując przebieg zmian objętościowych dla tego przypadku warto zauważyć, że po zaformowaniu zaprawa ta nie wykazywała ujemnych zmian (skurczu) przez długi okres czasu tj. przez 15 dni, czyli zabezpieczenie folią przed odparowaniem wody spełniło oczekiwania. Niemniej jednak przebieg wykresu dla tej próbki ma dość gwałtowny spadek, co pozwala szacować, że w dłuższym okresie czasu (wykraczającym poza czas trwania badania) skurcz dla tego przypadku będzie znacząco wyższy niż dla próbek modyfikowanych polimerem.

6. Podsumowanie i wnioski

Podsumowując można zauważyć synergiczny wpływ zarówno pielęgnacji kompozytu jak i jego modyfikacji polimerem na skurcz oznaczony po 90 dniach twardnienia. Najwyższym skurczem, zgodnie z oczekiwaniami, wykazały się zaprawy niemodyfikowane i nie pielęgnowane lub pielęgnowane poprzez pokrycie preparatem pielęgnacyjnym. Skurcz ten wyniósł -0,89 mm/m. Kolejnym poziomem skurczu wykazały się kompozyty modyfikowane polimerem na różnym poziomie, pielęgnowane preparatem oraz nie pielęgnowane. Ich skurcz wynosił od -0,57 mm/m do -0,62 mm/m, co stanowi od 64% do 70% skurczu zaprawy wzorcowej niemodyfikowanej i nie pielęgnowanej. Najmniejszym skurczem wykazały się zaprawy modyfikowane polimerami oraz pielęgnowane pod folią. Ich skurcz po 90 dniach wyniósł -0,31 mm/m, co stanowi ok. 35% skurczu zaprawy niemodyfikowanej i nie pielęgnowanej.

W związku z tym na podstawie zrealizowanego programu badawczego można wyciągnąć następujące wnioski:

1. Dodatek karboksylowanego lateksu stearynowo-butadienowego powoduje zmniejszenie zmian skurczowych o ok. 30% w odniesieniu do zaprawy wzorcowej niemodyfikowanej, określonych po 90 dniach twardnienia.
2. Po 90 dniach twardnienia kompozytów nie zauważono dużych, znaczących zmian w poziomie oznaczonego skurczu dla zapraw modyfikowanych 30% i 50% zawartością karboksylowanego lateksu stearynowo-butadienowego.
3. Synergiczne oddziaływanie pielęgnacji pod folią oraz modyfikacji polimerem spowodowało zmniejszenia zmian skurczowych określonych po 90 dniach twardnienia aż o 65% w odniesieniu do zaprawy wzorcowej niepielęgnowanej.

7. Literatura

- [1] Dadd L., Visintin P., Bennett B., Xie T., 2025. Characterisation of shrinkage, carbonation and chloride penetration in multi-generation recycled aggregate concrete at equivalent compressive strengths, *Constr. Build. Mater.* 474. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2025.141111>.
- [2] Lenart M., Gruszczyński M., 2019. The research of mortars shrinkage made with reclaimed aggregate, *Procedia Struct. Integr.* 23, 113–118. <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2020.01.072>.
- [3] Pichler C., Schmid M., Traxl R., Lackner R., 2017. Influence of curing temperature dependent microstructure on early-age concrete strength development, *Cem. Concr. Res.* 102, 48–59. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.08.022>.

- [4] Zhang N., Yang Q., Li D., Yu Y., Jiang X., Xu J., 2025. Autogenous and drying shrinkage properties of precast recycled aggregate concrete, *Case Stud. Constr. Mater.* 22, e04355. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2025.e04355>.
- [5] Shen D., Jiang J., Shen J., Yao P., Jiang G., 2016. Influence of curing temperature on autogenous shrinkage and cracking resistance of high-performance concrete at an early age, *Constr. Build. Mater.* 103, 67–76. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.11.039>.
- [6] Li Q., Xia H., Yuan G., Shu Q., 2022. Experimental study on the free expansion deformation of concrete during the cooling process after being heated to high temperature, *Constr. Build. Mater.* 337, 127617. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.127617>.
- [7] Neville A.M., 2012. *Properties of concrete* (5th edition), Pearson.
- [8] Song Y., Damiani R.M., Lange D.A., 2024. Continuous monitoring of the moisture, shrinkage, and carbonation effects on foam concrete performance, *Constr. Build. Mater.* 411, 134185. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.134185>.
- [9] Nasir M., Alimi W.O., Adeoluwa Oladapo E., Imran M., Kazmi Z.A., 2023. Behavior of drying and plastic shrinkage of Portland cement concrete prepared and cured under harsh field, *Dev. Built Environ.* 16, 100252. <https://doi.org/10.1016/j.dibe.2023.100252>.
- [10] Wang J., Zhao C., Li Q., Song G., Hu Y., 2025. The synergistic effect of recycled steel fibers and rubber aggregates from waste tires on the basic properties, drying shrinkage, and pore structures of cement concrete, *Constr. Build. Mater.* 470, 140574. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2025.140574>.
- [11] Lenart M., 2015. Assessment of mortar shrinkage in aspect of organic and inorganic modifiers use, *Procedia Eng.*, 108, 309-315. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.06.152>.
- [12] Holt E.E., 2001. Early age autogenous shrinkage of concrete, *VTT Publ.* 2–184.

XIII
KONFERENCJA

DNI BETONU 2025

13-15 października 2025



DNI
BETONU
2025
TRADYCJA I NOWOCZESNOŚĆ

www.dnibetonu.com



PARTNERZY PROGRAMOWI



SPONSORZY / FIRMY



PATRONAT MEDIALNY

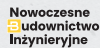
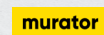
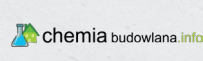


www.bta-czasopismo.pl



SCAN ME

WSPÓŁPRACA MEDIALNA



ORGANIZATOR



Stowarzyszenie Producentów Cementu

30-003 Kraków • ul. Lubelska 29 • tel.: +48-12-423-33-55

biuro@polskicement.pl • dnibetonu@polskicement.pl

www.polskicement.pl

Bądź z nami w kontakcie:

www.facebook.com/PolskiCement

www.facebook.com/ArchitekturaBetonowa

x.com/polskicement

www.instagram.com/architektura_betonowa



ISBN: 978-83-61331-51-3