



**UNIwersytet
MIKOŁAJA KOPERNIKA
W TORUNIU**

Wydział Chemii

Katedra Chemii Fizycznej i Fizykochemii Polimerów

mgr inż. Weronika Kujawa

ROZPRAWA DOKTORSKA

**Opracowanie nowego, wzmocnionego kompozytu cementowego
kompatybilnego z panelami fotowoltaicznymi**

Promotor pracy:

dr hab. Ewa Olewnik-Kruszkowska, prof. UMK

Toruń 2024

Praca powstała w wyniku realizacji programu „Doktorat wdrożeniowy” w ramach zatrudnienia w firmie Seleno Industrial Technologies sp. z o.o.

Składam najserdeczniejsze podziękowania
Pani dr hab. Ewie Olewnik-Kruszkowskiej, prof. UMK
za poświęcony czas i cenne wskazówki, dzięki którym
praca przyjęła obecną formę.

Moim najbliższym, za wsparcie,
niewyczerpaną cierpliwość i wyrozumiałość.

SPIS TREŚCI

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH SKRÓTÓW I SYMBOLI	6
STRESZCZENIE	8
ABSTRACT	10
WSTĘP	12
I. CZĘŚĆ TEORETYCZNA	15
1. Fasady budynków	15
1.1. Rodzaje fasad budynków	16
1.2. Materiały stosowane do wykonania fasad budynków	17
1.3. Koncepcja fasad wentylowanych ze zintegrowanymi panelami fotowoltaicznymi	19
2. Kompozyty cementowe w budownictwie	23
2.1 Składniki kompozytów cementowych stanowiących przedmiot pracy	24
2.1.1 Substancje wiążące	27
2.1.1.1 Cement portlandzki	27
2.1.1.2 Reaktywne dodatki mineralne - pucolany	33
2.1.2. Wypełniacze lekkie	36
2.1.3 Włókna	39
2.1.4. Substancje na bazie polimerów	43
3. Optymalizacja składu kompozytu cementowego metodą powierzchni odpowiedzi	51
4. Teza i cel pracy	54
II. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	56
1. Program badań	56
2. Wykorzystane materiały	58
2.1 Cement portlandzki	58
2.2 Reaktywne pucolany	59
2.2.1 Metakaolin	59
2.2.2 Pył krzemionkowy	61
2.3 Wypełniacze	63
2.3.1 Piasek kwarcowy	63
2.3.2 Mączka wapienna	63
2.3.3 Lekkie wypełniacze	64
2.4 Włókna	66
2.5. Substancje pomocnicze	67
3. Przygotowanie materiałów do badań	68
4. Metodyka badań	68
4.1 Metodyka badań mikrostruktury	68

4.1.1 Porowatość	68
4.1.2 Rentgenografia strukturalna	70
4.1.3 Analiza struktury za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej	70
4.1.4 Nieniszcząca metoda ultradźwiękowa	70
4.2 Metodyka badań właściwości fizycznych i mechanicznych	71
4.2.1 Gęstość nasypowa	71
4.1.2 Analiza uziarnienia wypełniaczy	71
4.2.2 Wytrzymałość na zginanie i ściskanie	71
4.2.3 Czas wiązania	72
4.2.4 Zmiany liniowe	72
4.2.5 Absorpcja wody	73
4.2.6 Odporność na cykle zamrażania-rozmrażania	73
4.2.7 Rozpływ z pierścienia	74
5. Badania	74
5.1 Pierwszy etap badań – wybór składników kompozytu cementowego	74
5.1.1 Wskazanie reaktywnej pucolany jako dodatku do cementu na podstawie badań wytrzymałości na ściskanie i zginanie	75
5.1.2 Określenie optymalnej ilości reaktywnej pucolany na podstawie badań jej wpływu na wytrzymałość kompozytu cementowego, gęstości objętościowej i porowatości	77
5.1.3 Określenie wpływu wyznaczonej ilości reaktywnej pucolany na wybrane właściwości	82
5.1.4 Wskazanie najbardziej obiecującego wypełniacza lekkiego na podstawie wyników badań wytrzymałości na zginanie i ściskanie po 7 dniach sezonowania, mikrostruktury i gęstości objętościowej	96
5.1.5 Określenie wpływu wybranego wypełniacza lekkiego na właściwości kompozytu cementowego	105
5.1.6 Badania wpływu włókien na wybrane właściwości kompozytu cementowego	111
5.2 Optymalizacja składu kompozytu cementowego metodą RSM	120
5.3 Wybrane właściwości opracowanego lekkiego kompozytu cementowego	124
6. Podsumowanie i wnioski	130
LITERATURA	134
SPIS RYSUNKÓW	153
SPIS TABEL	158
WYKAZ DZIAŁALNOŚCI NAUKOWEJ	160

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH SKRÓTÓW I SYMBOLI

Instalacje fotowoltaiczne:

PV - panele fotowoltaiczne

BIPV - instalacje fotowoltaiczne zintegrowane ze strukturą budynku

BAPV - instalacje fotowoltaiczne zastosowana na budynkach

Materiały:

GFRC- płyty betonowe zbrojone włóknem szklanym

ETICS - systemy zewnętrznej izolacji termicznej

EPS - polistyren ekspandowany

XPS - polistyren ekstrudowany

PUR – poliuretan

SNF - kwasy sulfinowane naftalenowo-formaldehydowych polimerów

SMF - sole sulfonowanych melaminowo-formaldehydowych polimerów

CLAP - mieszaniny sulfonatów melaminowo-naftalenowych

PCE – eter polikarboksylowy

MC - metyloceluloza

HEC – hydroksyetyloceluloza

MHEC – metylohydroksyetyloceluloza

HPC - hydroksypropyloceluloza

HPMC – hydroksypropylometyloceluloza

PP - polipropylen

PE - polietylen

PET – poli(tereftalan etylenu)

PVA – poli(alkohol winylowy)

PBO – poli(p-fenyleno-2,6-benzobisoksazol)

SBR – kopolimer styrenowo-butadienowy

PAE – poliestry akrylowe

SAE - kopolimer styrenowo-akrylowy

EVA – poli(etylen-co-octan winylu)

VA/VeoVa – poli(octan winylu-co-ester kwasu wersenowego)

RDP - polimerowe proszki redyspergowalne

Metody planowania eksperymentów:

RSM – Metoda Powierzchni Odpowiedzi

CCD – Centralne Plany Kompozycyjne

BBD - Plany Box-Behnken

Notacja stosowana w chemii cementu:

C – tlenek wapnia(II)

H – woda

A – tlenek glinu(III)

S – tlenek krzemu(IV)

F – tlenek żelaza(III)

C₃S – krzemian trójwapniowy

β-C₂S – krzemian dwuwapniowy

C₃A – glinian trójwapniowy

CH – wodorotlenek wapnia

C₄AF – glinożelazian wapnia

C-S-H – uwodnione krzemiany wapnia

C-S-A-H – uwodnione glinokrzemiany wapnia

AFt – ettringit

AFm - monosiarczan

w/c – stosunek wodno-cementowy

ASR – reakcja alkalia-krzemionka

Metody badań:

XRD – dyfrakcja rentgenowska

SEM – skaningowa mikroskopia elektronowa

LOI - straty prażenia

STRESZCZENIE

Przedstawiona rozprawa podejmuje problematykę związaną z kształtowaniem składu współczesnych materiałów cementowych, uwzględniając wymagania ekologiczne i praktyczne. Ograniczenie zużycia cementu, redukcja emisji tlenku węgla(IV), stosowanie trwałych materiałów oraz implementacja technologii wykorzystujących odnawialne źródła energii są niezbędnymi działaniami, które należy wdrożyć, aby osiągnąć założenia neutralności klimatycznej w budownictwie. Te działania są zgodne z ustalonymi w 2019 r. celami Europejskiego Zielonego Ładu, który zakłada przekształcenie europejskiej gospodarki w bardziej zrównoważoną i ekologiczną do 2050 roku.

Celem pracy było opracowanie lekkiego, wzmocnionego kompozytu cementowego, który mógłby znaleźć zastosowanie jako element fasad wentylowanych ze zintegrowanymi panelami fotowoltaicznymi.

Przeprowadzone studium literaturowe zaprezentowano w części teoretycznej niniejszej dysertacji. Przedstawiono aktualny stan wiedzy w zakresie wykorzystania modyfikatorów matrycy cementowej, takich jak: reaktywne dodatki mineralne, kruszywa lekkie, włókna oraz polimerowe substancje pomocnicze – superplastyfikatory, zagęstniki celulozowe, polimerowe proszki redyspergowalne oraz odpieniacze. Opisano również założenia przeprowadzenia optymalizacji materiału metodą powierzchni odpowiedzi.

Część eksperymentalna zmierzająca do zaprojektowania lekkiego kompozytu cementowego z dodatkiem reaktywnych pucolan oraz włókien została podzielona na trzy główne etapy:

- 1) wybór składników kompozytu cementowego, poprzez porównanie wybranych właściwości materiału oraz analizy efektów, jakie zostały osiągnięte w wyniku zastosowania różnych modyfikatorów matrycy cementowej, takich jak reaktywne pucolany, lekkie wypełniacze oraz włókna,

- 2) przeprowadzenie optymalizacji składu materiałowego lekkiego kompozytu cementowego metodą powierzchni odpowiedzi,

- 3) określenie potencjału aplikacyjnego opracowanego materiału. W ramach przeprowadzonych badań oceniono wybrane właściwości materiału w stanie świeżym i utwardzonym.

Wykonana w pierwszym etapie badań ocena substancji oraz ich wpływu na wybrane właściwości materiału cementowego umożliwiła zastosowanie kompatybilnych modyfikatorów o synergistycznym działaniu, które znacząco poprawiają właściwości mechaniczne oraz trwałość kompozytu. Opracowany materiał składał się z mieszaniny cementu, metakaolinu, kruszyw zwykłych, perlitu, włókien hybrydowych bazaltowo-wollastonitowych oraz polimerowych substancji pomocniczych. Rezultaty badań wykazały, że perlit jest efektywnym lekkim wypełniaczem, zapewniającym niską gęstość objętościową wynoszącą około 1.8 g/cm^3 przy zaledwie 2% jego dodatku. Zastosowany w badaniach metakaolin charakteryzował się wysoką aktywnością pucolanową. Ponadto analiza początkowego okresu twardnienia i wiązania materiału wykazała, że metakaolin uczestniczy w procesie dojrzewania cementu już w ciągu pierwszych 24 godzin od wymieszania suchego materiału z wodą. Natomiast dodatek mieszaniny włókien bazaltowych i wollastonitu powoduje synergiczny efekt w zakresie zwiększenia wytrzymałości na zginanie i ściskanie lekkiego materiału cementowego. Zastosowane modyfikatory polimerowe, takie jak superplastykator, zagęstnik celulozowy oraz odpieniacz, umożliwiły uzyskanie pożądanej urabialności mieszanki cementowej, co jest kluczowe dla łatwości aplikacji i formowania materiału.

W rezultacie, dzięki zastosowaniu kombinacji różnych kompatybilnych modyfikatorów uzyskano lekki, wieloskładnikowy kompozyt cementowy o klasie gęstości D1.8 ($1.6\text{-}1.8 \text{ g/cm}^3$), który wyróżnia się wysoką wytrzymałością na ściskanie (43.83 MPa) i zginanie (10.78 MPa).

ABSTRACT

This dissertation addresses the issue of engineering the composition of modern cement materials, taking into account ecological and practical requirements. Reducing cement consumption, decreasing carbon oxide(IV) emissions, utilizing durable materials, and implementing technologies that use renewable energy sources are essential considerations that when striving to achieve climate neutrality in the construction sector. These actions are in line with the objectives outlined by the European Green Deal established in 2019, which aims to transform the European economy into a more sustainable and environmentally friendly one by 2050.

The aim of this study was to develop a lightweight, reinforced cement composite that could be used as a component of ventilated facades integrated with photovoltaic panels.

The literature review has been presented in the theoretical section of this dissertation. It outlines the current state of knowledge regarding the utilization of matrix modifiers, such as reactive mineral additives, lightweight aggregates, fibers, and polymer auxiliary substances—including superplasticizers, cellulose thickeners, re-dispersible polymer powders, and defoamers. The prerequisites for optimizing the material using the Response Surface Methodology were also described.

The experimental part aimed at designing a lightweight cement composite with the addition of reactive pozzolans and fibers has been divided into three main stages:

- 1) Selection of cement composite components by comparing the properties of the materials and analyzing the effects achieved through the application of various matrix modifiers, including reactive pozzolans, lightweight fillers, and fibers.
- 2) Optimization of the configuration of the lightweight cement composite using the response surface methodology.
- 3) Determining the application potential of the developed material. As part of the performed research, selected properties of the material were evaluated in both fresh and hardened states.

The assessment of the substances carried out in the first stage of the research, along with the effect they had on specific properties of the cement material, enabled the use of compatible modifiers with synergistic effects that significantly enhance the mechanical features and

durability of the composite. The developed material consisted of a mixture of cement, metakaolin, conventional aggregates, perlite, basalt-wollastonite hybrid fibers, and polymeric auxiliary substances. The results indicated that perlite is an effective lightweight filler, providing a low bulk density of approximately 1.8 g/cm³ with only a 2% addition. The metakaolin utilized in the experiments exhibited high pozzolanic activity. Furthermore, the analysis of the initial setting and hardening period of the material demonstrated that metakaolin participates in the cement hydration process within the first 24 hours after mixing the dry material with water. The incorporation of hybrid basalt and wollastonite fibers resulted in a synergistic effect on enhancing the flexural and compressive strength of the lightweight cement material. The employed polymer modifiers, such as superplasticizers, cellulose thickeners, and defoamers, enabled the achievement of the desired workability of the cement mixture, which is crucial for ease of application and material forming.

As a result, by employing a combination of various compatible modifiers, a lightweight, multi-component cement composite was developed, characterized by a bulk density class of D1.8 (1.6–1.8 g/cm³) and high compressive strength of 43.83 MPa as well as flexural strength of 10.78 MPa.

WSTĘP

Rozwój przemysłu materiałów budowlanych odgrywa kluczową rolę w nowoczesnym budownictwie. Dostarcza on bowiem rozwiązania, które pozwalają tworzyć trwałe, funkcjonalne oraz estetyczne konstrukcje. W ostatnich latach branża ta doświadcza dynamicznych transformacji, napędzanych zarówno przez innowacje technologiczne, jak i globalne wyzwania związane ze zmianami klimatycznymi. W 2019 roku Komisja Europejska ustaliła pakiet inicjatyw politycznych, tzw. Europejski Zielony Ład (ang. *European Green Deal*), mających na celu ograniczenie emisji gazów cieplarnianych do atmosfery oraz uczynienie Europy neutralną dla klimatu do 2050 roku. Niestety obecnie branża budowlana jest jednym z sektorów o znaczącym udziale w emisji tlenku węgla(IV), zarówno na etapie wytworzenia budynku jak i podczas jego użytkowania. W konsekwencji, konieczna jest zmiana podejścia zarówno do projektowania budynków jak i wytwarzania nowoczesnych materiałów budowlanych.

Strategie w zakresie projektowania budynków służące redukcji ich negatywnego oddziaływania na środowisko koncentrują się wokół wykorzystywania odnawialnych źródeł energii (np. paneli fotowoltaicznych przetwarzających energię słoneczną na energię elektryczną), tworzenia domów o zerowej emisji tlenku węgla(IV) oraz modernizacji termicznej istniejących obiektów. Natomiast dominującym trendem w przemyśle materiałów budowlanych jest nacisk na ekologiczne oraz trwałe produkty, zgodne z ideą zrównoważonego rozwoju.

Materiały na bazie cementu stanowią kluczowy segment wśród wszystkich produkowanych materiałów budowlanych. Ich podstawowym składnikiem jest cement, będący jednym z najbardziej energochłonnych materiałów wiążących, bezpośrednio przyczyniający się do znacznej emisji CO₂. Z tego względu, prowadzone są intensywne prace nad możliwością jego częściowej eliminacji i zastąpienia innymi substancjami. Najlepiej poznanymi i aktualnie powszechnie stosowanymi dodatkami mineralnymi są popioły lotne oraz granulowany żużel wielkopiecowy. Jednakże, z uwagi na zaostrzone wymogi prawne dotyczące ograniczenia stosowania węgla kamiennego, ilość dostępnych popiołów lotnych maleje. Podobna sytuacja występuje w przypadku przemysłu hutniczego, gdzie konieczność ograniczenia emisji CO₂ wymusza zmiany technologiczne produkcji stali, co z kolei może wpłynąć na jakość i ilość produkowanego żużla. W przedstawionym powyżej kontekście, na znaczeniu zyskują inne dodatki mineralne, wśród których szczególnego znaczenia nabiera metakaolin.

Metakaolin jest reaktywną pucolaną uzyskiwaną przez kalcynację kaolinu w temperaturze znacznie niższej niż cement, dlatego jej zastosowanie może znacząco przyczynić się do obniżenia śladu węglowego. Dotychczas w literaturze wykazano, że reaktywność metakaolinu jest wysoka, a częściowa podmiana cementu na poziomie 5-25% skutkuje uzyskaniem dobrych właściwości mechanicznych przez formowane materiały [1–4]. Mimo, że przytoczone dane literaturowe potwierdzają skuteczność jego działania, ilość prac poświęconych badaniom nad użyciem metakaolinu w kompozytach cementowych jest niewielka, w porównaniu do innych dodatków mineralnych.

Kolejnym wyraźnym trendem ukierunkowanym na dbałość o aspekty ekologiczne, w przemyśle budowlanym dotyczącym materiałów na bazie cementu, jest stosowanie ich lekkich odpowiedników. Stosowanie materiałów o mniejszej gęstości pozwala na ograniczenie zużycia substancji wiążących, a dodatkowo wpływa na obniżenie wagi całego budynku. Zmniejszenie gęstości uzyskuje się przez użycie lekkich wypełniaczy. W przypadku projektowania takich materiałów konieczne jest zapewnienie pożądanych właściwości mechanicznych. Wśród znanych i w praktyce stosowanych metod zwiększenia wytrzymałości mechanicznej materiałów na bazie cementu wymienić można: obniżenie ilości wody zarobowej, dodatek włókien, stosowanie zbrojenia z prętów stalowych i włókna szklanego, dodatek polimerów w postaci dyspersji i proszków redyspersgowalnych oraz stosowanie reaktywnych pucolanów. Jednakże nie wszystkie wymienione powyżej sposoby mogą być stosowane w przypadku materiałów lekkich, a także nie zawsze przyczyniają się one do uzyskania odpowiednich właściwości użytkowych. Ważne jest, aby dokładnie rozważyć i przetestować każdy potencjalny dodatek w kontekście konkretnego zastosowania materiału lekkiego. Nieodpowiednie połączenie składników może prowadzić do osłabienia struktury kompozytu lub do innych niepożądanych efektów, takich jak niska odporność na warunki atmosferyczne czy zmniejszona żywotność materiału. Dlatego kluczowe jest przeprowadzanie badań eksperymentalnych i adaptowanie rozwiązań w sposób, który gwarantuje osiągnięcie zarówno lekkości materiału, jak i jego trwałości.

Powyższe rozwiązania materiałowe mogą znaleźć zastosowanie w stosunkowo nowej technologii, określanej jako instalacje fotowoltaiczne zintegrowane ze strukturą budynku (BIPV - ang. *Building-Integrated Photovoltaics*). Głównym celem tej technologii jest wykorzystanie źródeł energii odnawialnej do produkcji energii elektrycznej przy jednoczesnym spełnieniu podstawowych funkcji budynku. W kontekście elewacji budynków, takie rozwiązania mogą być zastosowane w fasadach wentylowanych. Obecnie do ich montażu

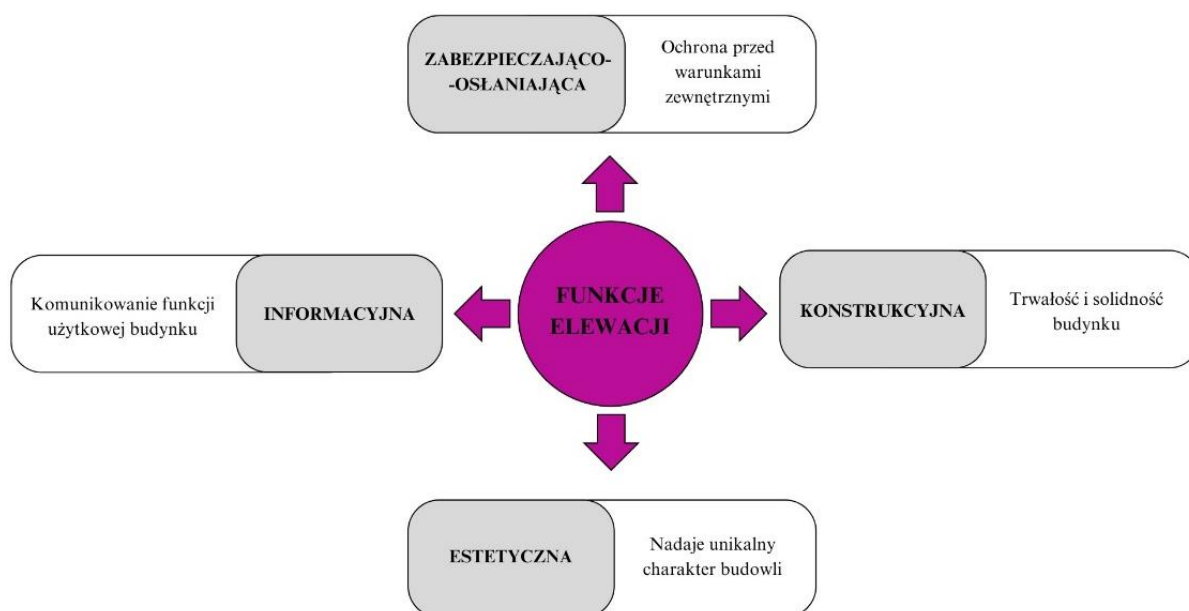
używane są płyty betonowe zbrojone włóknem szklanym (GFRC - ang. *Glass Fiber Reinforced Concrete*). Do ich produkcji stosowane są włókna szklane, które są szkodliwe dla zdrowia. Z tego względu konieczne jest prowadzenie prac badawczych, jak i wdrożeniowych, nad opracowaniem nowych, lekkich materiałów na bazie cementu o ograniczonym negatywnym wpływie na zdrowie ludzi i środowisko naturalne, zachowując jednocześnie pożądane właściwości estetyczne i użytkowe. Takie rozwiązania mogą być szczególnie wartościowe w budownictwie opartym na idei zrównoważonego rozwoju.

Zakres prezentowanej pracy doktorskiej obejmuje zaprojektowanie oraz optymalizację składu materiałowego kompozytu cementowego. W ramach badań przetestowano dodatek reaktywnych pucolan, wypełniaczy lekkich oraz włókien o różnej charakterystyce. Uzyskane efekty przeanalizowano i określono wpływ powyższych substancji na wybrane właściwości świeżego i utwardzonego materiału.

I. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

1. Fasady budynków

Fasady, będące zewnętrzną częścią budynków, stanowią ważny element architektoniczny. Spełniają one nie tylko rolę estetyczną, ale również pełnią szereg istotnych funkcji praktycznych. Od ich konstrukcji i materiałów z których są wykonane, zależy wiele aspektów związanych z trwałością, efektywnością energetyczną oraz komfortem użytkowania budynku. Analizując funkcje przypisywane elewacjom i ścianom zewnętrznym, J. Tymkiewicz [5] dokonała kategoryzacji omawianego zagadnienia na cztery grupy: zabezpieczająco-osłaniająca, konstrukcyjna, estetyczna i informacyjna (rys. 1).



Rysunek 1. Podstawowe funkcje elewacji

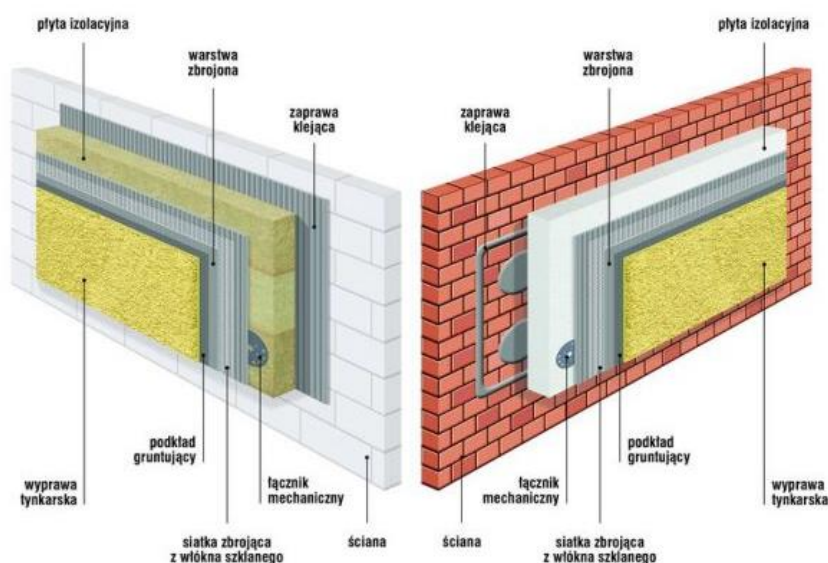
Elewacja, jako główna bariera pomiędzy wnętrzem budynku a jego otoczeniem, ma bezpośredni wpływ na zdolność obiektu do zachowania stałej temperatury wewnętrznej niezależnie od warunków otoczenia. Biorąc pod uwagę efektywność energetyczną budynków i związaną z nią emisję dwutlenku węgla, nie można pomijać roli odpowiednio zaprojektowanych i wykonanych elewacji. Elewacje są miejscem przez które może dochodzić do znacznej utraty ciepła. Właściwie zaprojektowana i wykonana izolacja termiczna ścian zewnętrznych może znacząco zredukować te straty, przyczyniając się do znacznego zmniejszenia zużycia energii potrzebnego do ogrzewania lub chłodzenia budynku. Znaczący wpływ na efektywność energetyczną mają także materiały, z których wykonana jest elewacja

oraz zastosowana metoda izolacji termicznej obiektu. Dlatego efektywność energetyczna budynku jest wynikiem zastosowanej technologii oraz użytych materiałów.

1.1. Rodzaje fasad budynków

Rodzaje fasad jako elementów zewnętrznych budynków można podzielić na cztery główne grupy: systemy zewnętrznej izolacji termicznej (ETICS - ang. *External Thermal Insulation Composite Systems*), fasady wentylowane, fasady z płyt warstwowych oraz fasady kurtynowe szklane. W Polsce, podobnie jak w wielu krajach Europy, do wykończenia ścian zewnętrznych budynków wykorzystuje się głównie dwa systemy - ETICS oraz fasady wentylowane - gdzie znaczącą przewagę rynkową mają pierwsze wymienione [6–9]. Oba te systemy zostały scharakteryzowane poniżej.

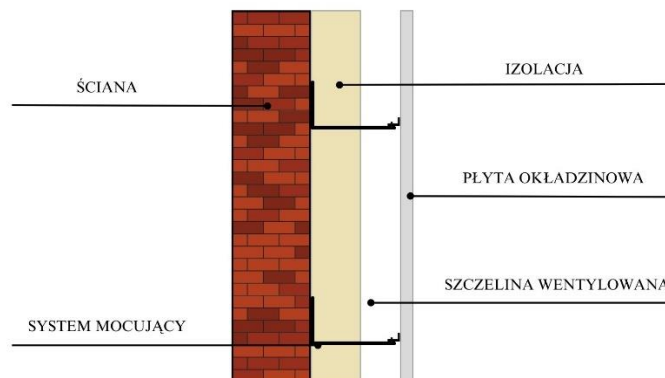
System ETICS polega na przyklejaniu płyt izolacyjnych (najczęściej styropianu lub wełny mineralnej) do ściany zewnętrznej, a następnie pokrywaniu ich warstwą tynku zbrojonego siatką [10,11]. Typowy układ warstw w systemie ETICS ilustruje rysunek 2.



Rysunek 2. Typowy układ warstw w systemie ETICS [12]

Fasada wentylowana jest systemem wielowarstwowym, w którym na konstrukcję nośną budynku nakładana jest warstwa izolacji termicznej, a następnie przytwierdzana jest do niej warstwa elewacyjna z przestrzenią powietrzną pomiędzy nimi (rys. 3.) [9]. Możliwość swobodnej cyrkulacji powietrza między ścianą, a fasadą pozwala na lepsze odprowadzenie wilgoci z budynku. Zapobiega także kondensacji pary wodnej, która jest główną przyczyną powstawania grzybów pleśniowych - problemu często spotykanego w przypadku fasad

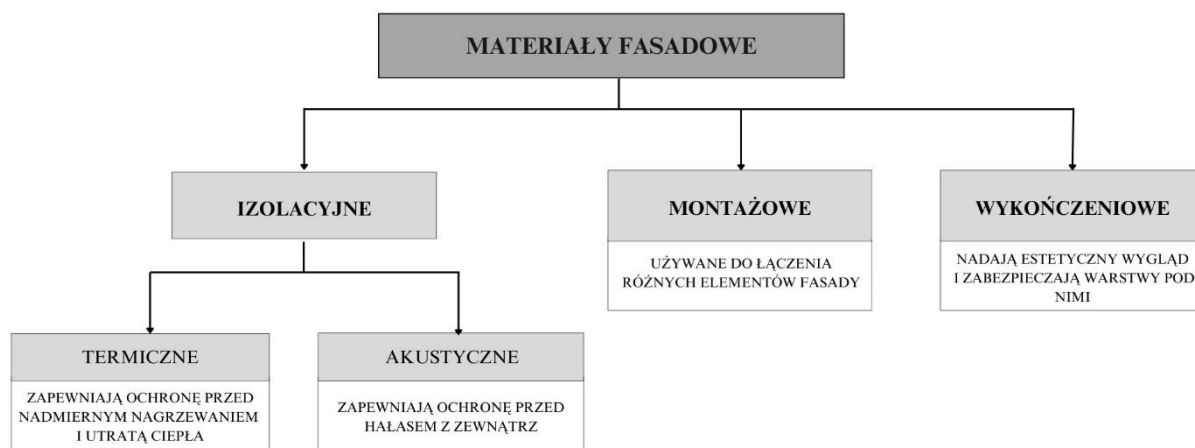
wykonanych metodą ETICS [13]. Zastosowanie fasady wentylowanej może również zwiększyć efektywność termiczną ścian [14]. Uwzględniając liczne zalety fasad wentylowanych prognozowany jest ich coraz większy udział w rynku dociepleń.



Rysunek 3. Typowy układ warstw fasady wentylowanej (na podstawie [15])

1.2. Materiały stosowane do wykonania fasad budynków

Ze względu na rodzaj pełnionej funkcji materiały stosowane do wykonywania fasad budynków można podzielić na trzy podstawowe grupy: materiały izolacyjne, montażowe oraz wykończeniowe (rys. 4). Materiały termoizolacyjne zapewniają ochronę przed nadmiernym nagrzewaniem się budynku latem oraz utratą ciepła w zimie. Jednocześnie mogą one pełnić funkcję izolacji akustycznej ograniczając dopływ dźwięków z zewnątrz. Wśród najbardziej powszechnych materiałów izolacyjnych można wymienić wełnę mineralną, polistyren ekspandowany (EPS), polistyren ekstrudowany (XPS) oraz poliuretan (PUR) [16,17]. Materiały montażowe używane są do łączenia różnych elementów fasady oraz mocowania ich do konstrukcji nośnej budynku. Należą do nich np. kleje montażowe, śruby, wkręty, profile montażowe. Najszerszą grupę stanowią materiały wykończeniowe, które odpowiadają za estetykę fasady oraz pełnią funkcję zabezpieczającą przed czynnikami atmosferycznymi. W tabeli 1 przedstawiono przykłady materiałów odpowiadających przyjętej klasyfikacji.



Rysunek 4. Podział materiałów fasadowych ze względu na pełnioną funkcję

Tabela 1. Przykłady materiałów stosowanych na fasadach budynków wraz z rodzajem pełnionej funkcji

Funkcja	Rodzaj materiału	Przykłady
Izolacyjna	Nieorganiczny	Włna szklana Włna mineralna Wermikulit
	Organiczny	Poliuretan Polistyren ekspandowany Polistyren ekstrudowany Włókna drzewne Włna konopna Włókna celulozowe
Montażowa	Kleje	Pianoklej poliuretanowy Klej cementowy do siatki Klej cementowy do styropianu
	Śruby	Aluminiowe
	Kołki rozporowe	Polipropylenowe
	Siatki zbrojeniowe	Włókno szklane
	Profile montażowe	Aluminiowe
Wykończeniowe	Tynki	Tynk cementowy Tynk akrylowy Tynk silikonowy Tynk silikatowy
	Płyty okładzinowe	Włóknisto-cementowe Gres HPL (ang. <i>High Pressure Laminate</i>) Kompozyty aluminiowe Spieki kwarcowe

1.3. Koncepcja fasad wentylowanych ze zintegrowanymi panelami fotowoltaicznymi

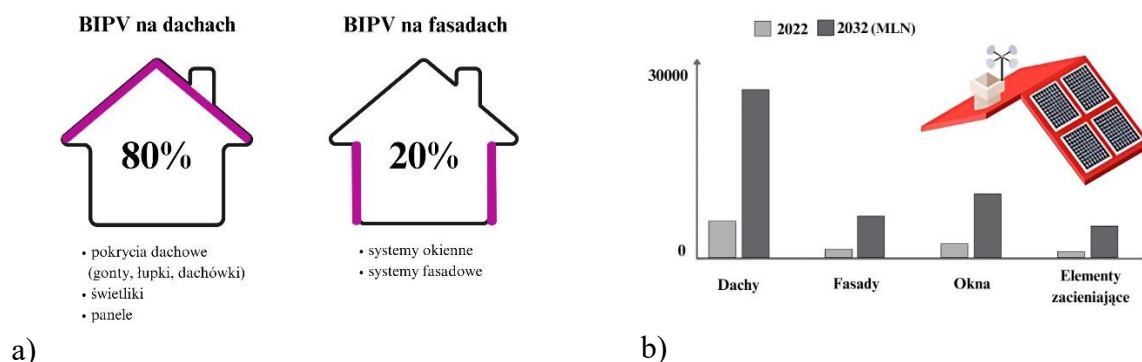
Energia słoneczna jest najczęściej wybieranym źródłem energii odnawialnej stosowanym w sektorze budownictwa [18], a zgodnie z przewidywaniami utrzyma również dominującą pozycję w przyszłości [19]. Rynek technologii fotowoltaicznej dynamicznie się rozwija co odzwierciedla skumulowany roczny wskaźnik wzrostu (ang. *Compound Annual Growth Rate*) na poziomie ok. 34% w latach 2010-2020 [20]. Obecnie większość instalacji fotowoltaicznych jest wykonywana w technologii BAPV (ang. *Building Applied Photovoltaics*). BAPV polega na montażu instalacji fotowoltaicznej na istniejących już strukturach budynku [21]. Przeważająca część instalacji BAPV jest montowana na dachach, głównie z powodu dobrej ekspozycji na działanie promieni słonecznych. Jednakże w przypadku wyższych konstrukcji pojawiają się ograniczenia związane z niewystarczającą przestrzenią do montażu odpowiedniej ilości paneli fotowoltaicznych [22,23]. Ponadto, często wymienianą wadą takich rozwiązań jest ich aspekt wizualny – mało estetyczny wygląd oraz niespójność ze stylistyką budynku (rys. 5).



Rysunek 5. Przykład budynku z zamontowaną instalacją fotowoltaiczną w technologii BAPV [24]

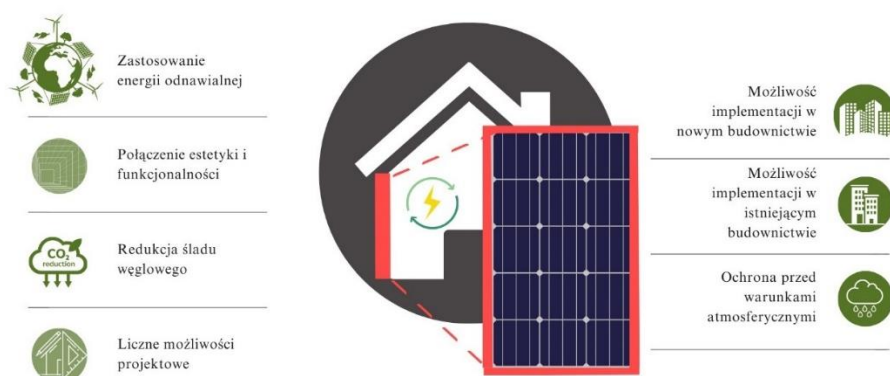
BIPV to technologia, w której systemy fotowoltaiczne są zintegrowane z elementami budynku, takimi jak dachy [22,25–27], fasady [22,25–30], okna i rolety okienne [26,31], świetliki [25], parapety [26] oraz barierki balkonowe [26]. Zaletą koncepcji BIPV jest możliwość stworzenia spójnego rozwiązania pod względem konstrukcyjnym, projektowym i energetycznym. Z analizy literaturowej wynika, że chociaż 80% instalacji BIPV to systemy dachowe, to udział instalacji fasadowych, stanowiących obecnie 20%, jest w fazie dynamicznego wzrostu (rys. 6) [22,27,32]. Według autorów, głównym czynnikiem napędzającym wzrost popularności montowania BIPV na fasadach są aspekty estetyczne [27,33,34]. Rozpatrując jednak zagadnienie szerzej, w kontekście wymagań Europejskiego Zielonego Ładu, który narzuca wysokie restrykcje w zakresie efektywności energetycznej

budynków, technologia BIPV połączona z fasadami wydaje się być optymalnym rozwiązaniem, zgodnym z ideą budownictwa pasywnego.



Rysunek 6. Podział rynku instalacji BIPV ze względu na miejsce aplikacji: a) stan aktualny [35]; b) prognozowany rozwój rynku do 2032 r. [32]

Zastosowanie zintegrowanych paneli fotowoltaicznych z fasadami wentylowanymi jest nowatorskim podejściem, oferującym wiele korzyści, które zostały wskazane na rys. 7. Te zalety podkreślają znaczenie omawianego rozwiązania w innowacyjnych strategiach projektowania nowych obiektów budowlanych i renowacji już istniejących. Przykłady projektów nowoczesnych domów jednorodzinnych z zastosowaniem technologii BIPV z fasadami wentylowanymi oraz z dachem budynku zostały przedstawione na rys. 8. Natomiast na rysunku 9 zaprezentowano realizację modernizacji hiszpańskiego Ośrodka Badań nad Energią, Środowiskiem i Technologią (CIEMAT), gdzie technologia BIPV zintegrowana z fasadami wentylowanymi została harmonijnie wpleciona w wygląd elewacji. Projekty te ukazują potencjał estetyczny oraz funkcjonalny zastosowania fasadowej technologii BIPV w praktyce współczesnego budownictwa [36].



Rysunek 7. Zalety zintegrowanego systemu fotowoltaicznego z fasadami wentylowanymi (opracowanie własne)



Rysunek 8. Projekty nowoczesnych budynków typu „stodoła” wykorzystujących technologię BIPV (opracowanie wewnętrzne firmy Selenia Industrial Technologies sp. z o.o.)



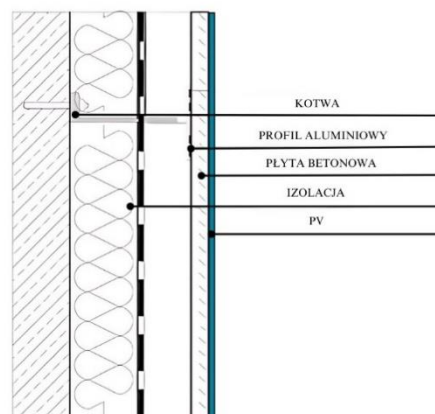
a)



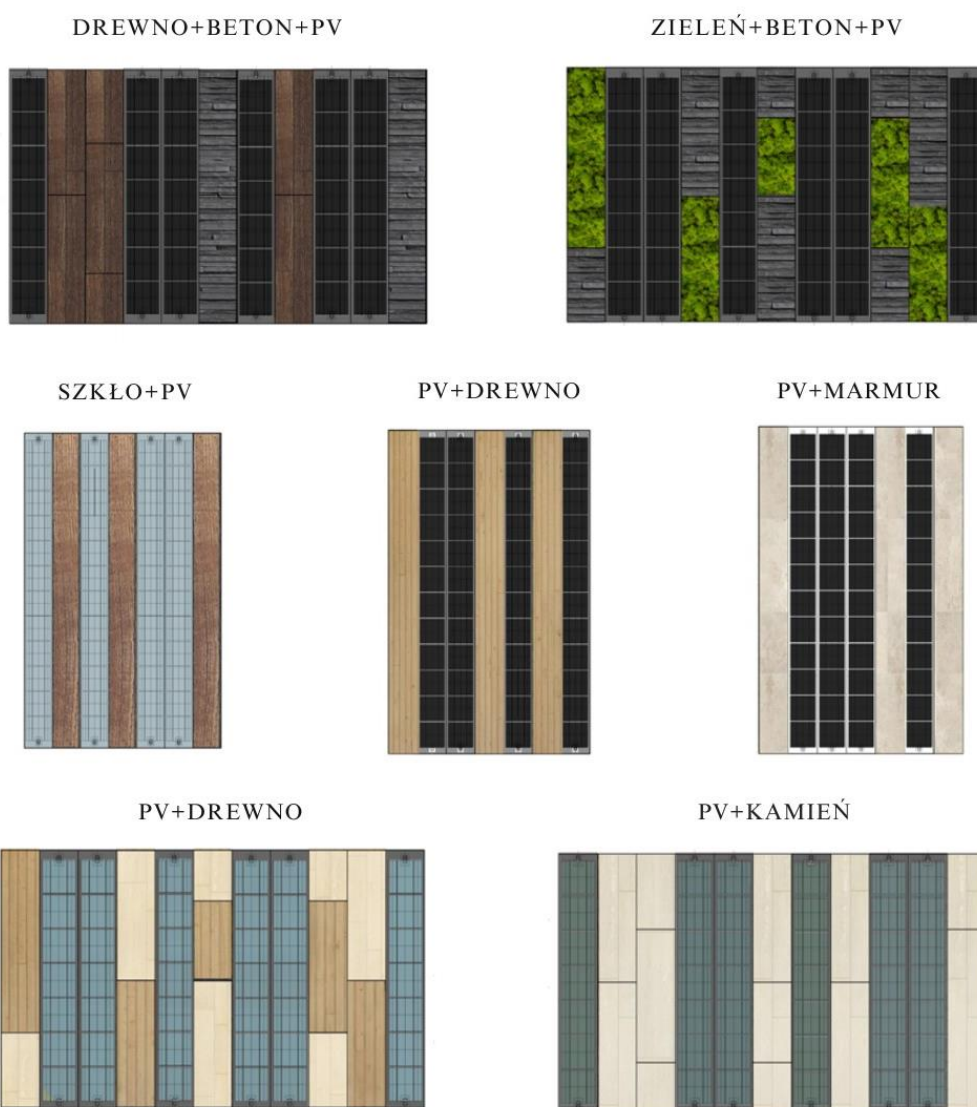
b)

Rysunek 9. Modernizacja obiektu CINEMAT w Hiszpanii z zastosowaniem technologii BIPV: a) przed modernizacją; b) po modernizacji [36]

Przekrój warstwowy fasady wentylowanej ze zintegrowanym systemem fotowoltaicznym jest przedstawiony na rys. 10. Na budowę takiej instalacji składa się podkonstrukcja aluminiowa mocowana do ściany budynku, warstwa izolacyjna, przestrzeń wentylacyjna, warstwa okładzinowa z zainstalowanymi panelami fotowoltaicznymi oraz elektroniczny system połączeń (m.in. przewody, inwertery). Warstwę okładzinową stanowi płyta betonowa, na której następnie montowana jest instalacja fotowoltaiczna. Ponadto, możliwe jest wykorzystanie dodatkowych naturalnych materiałów wykończeniowych o charakterze ozdobnym, np. betonu, kamienia, mchu ozdobnego, drewna itp. Przykładowe aranżacje fasad z zastosowaniem różnych kolorów paneli fotowoltaicznych (PV) oraz elementów dekoracyjnych są przedstawione na rys. 11.



Rysunek 10. Przekrój warstwowy fasady wentylowanej ze zintegrowanym systemem fotowoltaicznym (opracowanie własne)



Rysunek 11. Przykładowe projekty aranżacji fasad wentylowanych ze zintegrowanym systemem fotowoltaicznym wykorzystującym różne materiały dekoracyjne (opracowanie wewnętrzne firmy Selenia Industrial Technologies sp. z o.o.)

Jako warstwę podkładową do instalacji paneli fotowoltaicznych dedykowanych na fasady budynków wybierane są płyty betonowe GFRC. Charakteryzują się one dużą wytrzymałością na ściskanie oraz zginanie [37–39], stosunkowo niewielką wagą [40] oraz możliwością formowania z nich rozmaitych kształtów [41]. Głównymi składnikami kompozytów GFRC są cement, piasek oraz włókna szklane [37,40–43]. W literaturze kompozyty GFRC są określane jako materiały zrównoważone oraz zgodne z trendami współczesnego budownictwa ze względu na ich stosunkowo niewielką wagę i wykorzystanie surowców pochodzenia naturalnego [40,42]. Zmniejszona grubość oraz waga kompozytów GFRC w porównaniu do zwykłych betonów prefabrykowanych, wiąże się ze zmniejszoną ilością używanych do ich produkcji surowców (o ok. 80%) [40]. Ponadto, niższa waga oraz wymiary paneli GFRC przekładają się na niższe koszty transportu, co z kolei przyczynia się do ograniczenia emisji CO₂. Głównym problemem związanym z produkcją kompozytów GFRC jest wysoka zawartość cementu – surowca o znaczącej emisji ditlenku węgla. Niemniej istotne jest również to, że zastosowanie włókien szklanych może prowadzić do negatywnych skutków zdrowotnych [44]. Biorąc pod uwagę wyżej wymienione aspekty, zasadnym jest opracowanie nowych kompozytów cementowych o zmniejszonym niekorzystnym wpływie na zdrowie ludzi oraz środowisko naturalne.

2. Kompozyty cementowe w budownictwie

Materiały cementowe stosowane w inżynierii budowlanej stanowią obszerną grupę kompozytów. Ich aplikacja rozciąga się na niemal wszystkie segmenty budownictwa, począwszy od elementów fundamentowych, poprzez konstrukcje ścienne, stropowe, nawierzchnie podłogowe, aż po komponenty inżynierii mostowej czy drogowej. Skupiając się wyłącznie na budynkach, można wyróżnić m.in. następujące materiały budowlane: beton konstrukcyjny i architektoniczny, zaprawy, kleje, posadzki, masy wyrównujące, masy naprawcze, tynki, fugi czy hydroizolacje.

G. Golewski w swojej pracy [45] wymienił pięć istotnych właściwości nowoczesnych materiałów budowlanych: innowacyjność, trwałość, ekonomiczność, ekologiczność oraz wyspecjalizowanie. Aby możliwe było zapewnienie powyższych cech dla opracowywanych materiałów cementowych konieczna jest analiza oraz optymalizacja ich składu chemicznego, struktury i technologii produkcji. Odpowiedni dobór surowców umożliwia otrzymanie produktów cementowych o zróżnicowanych właściwościach, dostosowanych do ich aplikacji

oraz późniejszej eksploatacji. Wymagania stawiane poszczególnym materiałom opisane są w normach krajowych i europejskich, których przykłady wymieniono w tabeli 2.

Tabela 2. Wybrane materiały cementowe i odpowiednie dla nich wymagania normowe

Rodzaj materiału	Norma	Przykład	Wymagania normowe	
			Właściwość	Wymagania
Wylewka samopoziomująca	PN-EN 13813 – Podkłady podłogowe i materiały do ich wykonania. Materiały, właściwości i wymagania. [46]	Podkład podłogowy na bazie cementu, klasy wytrzymałości C20 i F5	Wytrzymałość na ściskanie, C	≥ 20 MPa
			Wytrzymałość na zginanie, F	≥ 5 MPa
Klej do płytek	PN-EN 12004-1:2017-03 - Kleje do płytek ceramicznych - Część 1: Wymagania, ocena i weryfikacja stałości właściwości użytkowych, klasyfikacja i znakowanie. [47]	Klej cementowy do płytek, klasy C1TE	Przyczepność początkowa	≥ 0.5 MPa
			Przyczepność po zanurzeniu w wodzie	≥ 0.5 MPa
			Przyczepność po starzeniu termicznym	≥ 0.5 MPa
			Przyczepność po cyklu zamrażania-rozmrażania	≥ 0.5 MPa
			Spływ	< 0.5 mm
			Przyczepność do podłoża po wydłużonym czasie otwartym (nie mniej niż po 30 min)	≥ 0.5 MPa
Fuga	PN-EN 13888 – Zaprawy do spoinowania płytek. Wymagania, ocena zgodności, klasyfikacja i oznaczenie. [48]	Fuga cementowa, klasy CG2WA	Wytrzymałość na zginanie po przechowywaniu w warunkach suchych	≥ 2.5 MPa
			Wytrzymałość na zginanie po cyklach zamrażania-rozmrażania	≥ 2.5 MPa
			Wytrzymałość na ściskanie po przechowywaniu w warunkach suchych	≥ 15 MPa
			Wytrzymałość na ściskanie po cyklach zamrażania-rozmrażania	≥ 15 MPa
			Wysoka odporność na ścieranie	≤ 1000 mm ³
			Zmniejszona absorpcja wody po 30 min	≤ 2 g
			Zmniejszona absorpcja wody po 240 min	≤ 5 g
			Skurcz	≤ 3 mm/m

2.1 Składniki kompozytów cementowych stanowiących przedmiot pracy

Podstawowe komponenty wchodzące w skład kompozytów cementowych to cement portlandzki, kruszywo i woda. Poza tymi głównymi składnikami, często stosuje się dodatkowe modyfikatory, takie jak: superplastyfikatory, katalizatory, inhibitory czy zagęstniki. Przykłady

wraz z możliwym działaniem zostały wymienione w tabeli 3. Norma PN-EN 934-2+A1:2012 „Domieszki do betonu, zaprawy i zaczynu -- Część 2: Domieszki do betonu -- Definicje, wymagania, zgodność, oznakowanie i etykietowanie” [49] dzieli modyfikatory układów cementowych na dodatki i domieszki. Domieszką jest substancja dodawana podczas wytwarzania mieszanki cementowej w ilości nieprzekraczającej 5% masy cementu, natomiast dodatkiem określona jest substancja, której zawartość przekracza 5% masy cementu. Skuteczność działania dodatków i domieszek uzależniona jest od wielu czynników technologicznych, a ich selekcja i proporcje stanowią jeden z największych problemów w technologii materiałów cementowych.

Tabela 3. Modyfikatory układów cementowych [50,51]

Modyfikatory	Charakterystyka	Rodzaj substancji	Rezultat	Działanie uboczne	Przykład zastosowania
Plastyfikatory i superplastyfikatory	Substancje powodujące zmniejszenie ilości wody zarobowej	Kwasy lignosulfonowe i ich sole, kwasy hydroksykarboksylowe i ich sole, SNF, SMF, PC, PCE	Upłynnienie i/lub uplastycznienie mieszanki poprzez zmianę właściwości reologicznych, zmniejszenie ilości wody zarobowej	Czas wiązania cementu; Zawartość powietrza; Zwiększenie wytrzymałości na ściskanie; Zwiększenie wytrzymałości na zginanie	Wylewki samopoziomujące, beton towarowy, zaprawy
Modyfikatory zwiększające lepkość	Substancje zwiększające wiązliwość wody	Etery celulozy, poli(tlenek etylenu), poliakryloamidy, poli(alkohol winylowy); kopolimery styrenowe z grupami karboksylowymi, naturalne gumy	Zwiększenie lepkości skutkujące zmianą właściwości reologicznych mieszanki, zmniejszenie segregacji mieszanki	Czas wiązania cementu; Zawartość powietrza	Kleje cementowe, masy posadzkowe,
Katalizatory	Substancje skracające czas przechodzenia mieszanki ze stanu plastycznego w sztywny i/lub przyspieszające narastanie wytrzymałości	Sole sodu i potasu, (głównie siarczany i węglany), azotki i azotany, trietanolamina, mrówczan sodu, mrówczan wapnia, rodanek sodu	Skrócenie czasu wiązania, Zwiększenie wytrzymałość na ściskanie i zginanie	Ciepło hydratacji, zawartość powietrza	Zaprawy szybkowiążące, wylewki samopoziomujące
Inhibitory	Substancje wydłużające czas przechodzenia mieszanki ze stanu plastycznego w sztywny	Cukry proste i złożone, kwasy i sole kwasów hydroksykarboksylowych, kwasy fosforowe i ich sole, fluorki, tlenki metali Pb, Zn, lignosulfoniany	Wydłużenie czasu wiązania	Ciepło hydratacji, zawartość powietrza	Wylewki samopoziomujące, beton towarowy
Substancje przeciwskurczowe	Substancje zapobiegające występowaniu	Prekursory fazy C-S-H,	Ograniczenie występowania	Zawartość powietrza,	Wylewki samopoziomujące,

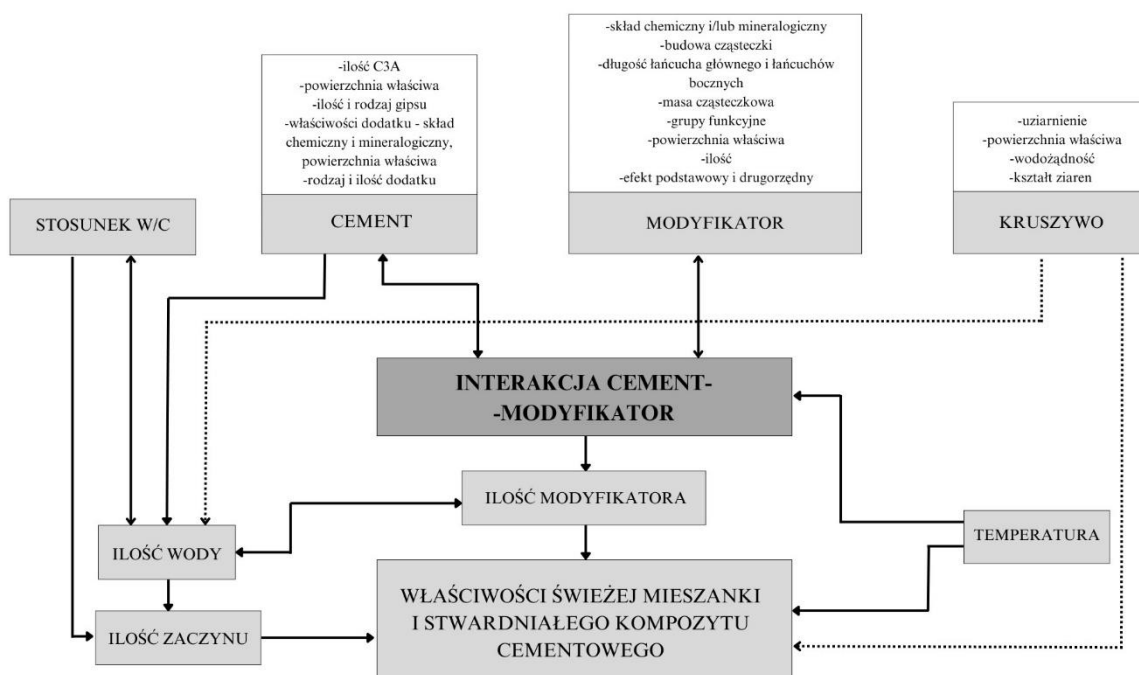
	skurczu plastycznego i/lub chemicznego	glikole na nośniku nieorganicznym,	rys skurczowych	wytrzymałość na ściskanie i zginanie	fugi cementowe, masy posadzkowe
Substancje napowietrzające	Substancje umożliwiające wprowadzenie równomiernie rozmieszczonych pęcherzyków powietrza	Tłuszcze i oleje pochodzenia zwierzęcego i roślinnego, kwasy tłuszczowe, żywice naturalne reagujące z CaO i dające sole kwasów żywiczych, sole sodowe lub potasowe kwasów sulfonowych lub alkilosiarkowych	Poprawa mrozoodporności	Właściwości reologiczne, obniżenie wytrzymałości na ściskanie (zwiększenie napowietrzenia o 1% powoduje spadek wytrzymałości ok. 5MPa)	Beton mostowy i drogowy nawierzchniowy
Substancje odpowietrzające	Substancje odpowiedzialne za zmniejszenie ilości powietrza w świeżej mieszance	Substancje naturalne (np. oleje mineralne i kwasy tłuszczowe), polisiloksany, polietera oraz polisiloksany modyfikowane polimerami (np. polieterami)	Zwiększenie kohezji materiału, zwiększenie wytrzymałości na ściskanie	Właściwości reologiczne	Fuga cementowa, wylewki samopoziomujące
Hydrofobizatory	Zmniejszenie absorpcji wody	Kwasy tłuszczowe, woski, teflon	Zmniejszenie absorpcji wody	Właściwości reologiczne	Fuga cementowa, hydroizolacje

O efektywności działania modyfikatorów decydują trzy elementy: efektywność techniczna, efektywność ekonomiczna oraz efektywność technologiczna, które określają zasadność ich wykorzystania. Na efektywność techniczną, którą należy rozumieć jako iloraz wymaganego efektu modyfikacji oraz minimalnej ilości modyfikatora koniecznego do jego wywołania, wpływa rodzaj modyfikatora, jego skład chemiczny, masa cząsteczkowa, koncentracja substancji aktywnej, ilość w mieszaninie, obecność innych modyfikatorów oraz skład mieszanki (m.in. rodzaj i ilość kruszyw, stosunek wodno-cementowy, zapisywany w skrócie jako w/c) Efektywność technologiczna określa łatwość oraz bezpieczeństwo stosowania modyfikatora. Efektywność ekonomiczna natomiast określana jest jako koszt jednostki zamierzonego efektu podstawowego modyfikacji materiału. W praktyce, efektywność ekonomiczna obok efektywności technicznej, jest jednym z podstawowych czynników decydujących o jego wyborze [50].

Niemniej ważnym elementem wyboru modyfikatorów, który jest istotny na etapie projektowania materiałów cementowych, jest kompatybilność dodatków i domieszek z cementem oraz z pozostałymi składnikami kompozytu [50,52]. Kompatybilność modyfikatorów z cementem, w ujęciu technicznym, oznacza uzyskanie wymaganych

właściwości materiału przy użyciu minimalnej ilości modyfikatora oraz przy zminimalizowaniu jego efektów ubocznych. Istotę problemu kompatybilności stanowi interakcja mechanizmu działania modyfikatora oraz procesu hydratacji cementu. Dodawane do cementu substancje mogą częściowo adsorbować się na jego powierzchni oraz na powierzchni produktów hydratacji cementu, pozostawać w zaczynie w stanie wolnym - stałym bądź rozpuszczonym, lub mogą ulegać reakcji tworząc nowe związki chemiczne. Zależnie od charakteru interakcji z cementem, w różnym stopniu wpływają one na proces hydratacji.

Warunkiem koniecznym do uzyskania pożądanego rezultatu modyfikacji jest właściwie zaprojektowany skład materiału. Na rysunku 12 przedstawiono schemat wzajemnych interakcji pomiędzy podstawowymi składnikami i czynnikami wpływającymi na właściwości kompozytów cementowych ilustrujący złożoność projektowania takich materiałów.



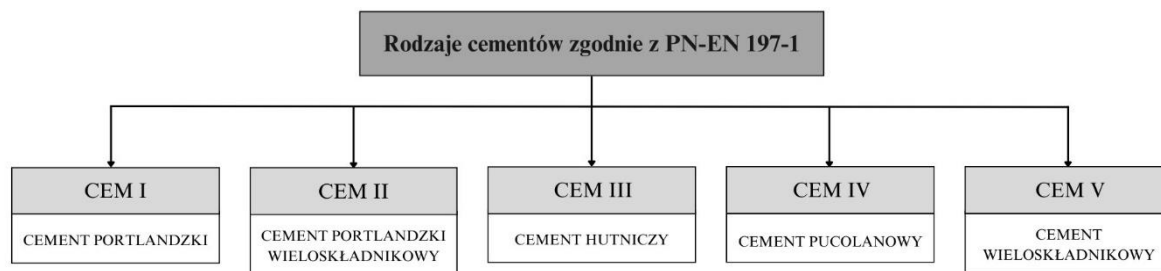
Rysunek 12. Schemat wzajemnych interakcji pomiędzy podstawowymi składnikami i czynnikami wpływającymi na właściwości kompozytów cementowych (opracowanie własne na podstawie [53])

2.1.1 Substancje wiążące

2.1.1.1 Cement portlandzki

Cement jest podstawowym spoiwem w chemii materiałów budowlanych. W normie PN-EN 197-1 „Cement - Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku” [54] wyszczególnione i opisane są wszystkie rodzaje cementów

powszechnego użytku. Cementy powszechnego użytku dzieli się na pięć głównych rodzajów, które przedstawiono na rysunku 13.



Rysunek 13. Rodzaje cementów powszechnego użytku zgodnie z normą PN-EN 197-1 [54]

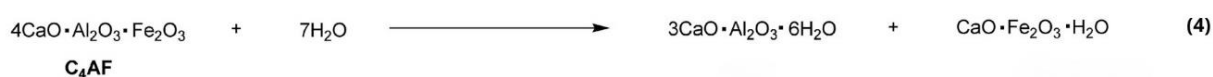
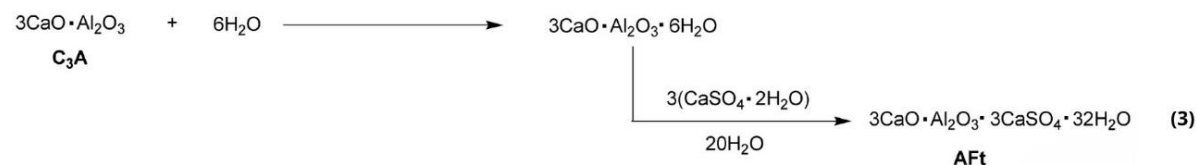
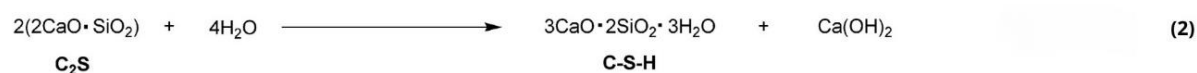
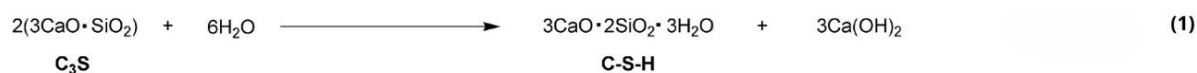
Poza tym, można dokonać podziału cementu na klasy ze względu na wartość wytrzymałości na ściskanie po 28 dniach twardnienia [54]:

- klasa 32.5
- klasa 42.5
- klasa 52.5

Biorąc pod uwagę wytrzymałość wczesną, która zgodnie z normą PN-EN 197-1 oznaczana jest po 2 lub 7 dniach twardnienia, wyróżnia się cementy o niskiej wytrzymałości wczesnej (L), cementy o normalnej wytrzymałości wczesnej (N) oraz cementy o wysokiej wytrzymałości wczesnej (R).

Obok cementów powszechnego użytku można wymienić także cementy specjalne, których skład jest regulowany przez normy PN-B-19707:2023-05 „*Cement - Cement specjalny - Skład, wymagania i kryteria zgodności*” [55] oraz PN-EN 14216:2015-09 „*Cement - Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów specjalnych o bardzo niskim cieple hydratacji*” [56].

Cement portlandzki jest spoiwem hydraulicznym, co oznacza, że po wymieszaniu z wodą tworzy zaczyn wiążący oraz twardniejący w wyniku reakcji chemicznych [57] przedstawionych poniższymi równaniami 1-4:



W skład cementu powszechnego użytku, w tym także cementu portlandzkiego, wchodzi następujące składniki:

- główne – klinkier i nieklinkierowe dodatki mineralne;
- drugorzędne – ich udział nie przekracza 5% masy cementu, należą do nich substancje nieorganiczne;
- regulator czasu wiązania – siarczan wapnia w postaci gipsu $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ lub anhydrytu CaSO_4 ;
- dodatki – stosowane w celu poprawy właściwości cementu bądź wydajności produkcji.

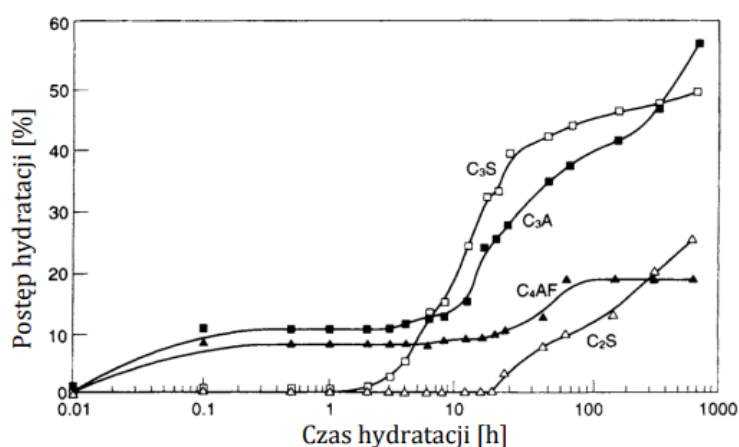
Podstawowym składnikiem cementu portlandzkiego jest klinkier portlandzki, którego zawartość mieści się w zakresie od 95% do 100% masy cementu. Pod względem chemicznym składa się on z czterech głównych tlenków: CaO , SiO_2 , Al_2O_3 oraz Fe_2O_3 , które tworzą cztery główne fazy: krzemian trójwapniowy, krzemian dwuwapniowy, glinian trójwapniowy oraz glinożelazian czterowapniowy. Oprócz nich, w składzie cementu można wyszczególnić fazę siarczanu wapnia będącego regulatorem czasu wiązania cementu. Zgodnie z przyjętą nomenklaturą w chemii cementu stosowane się skróty odpowiadające poszczególnym składnikom mineralnym cementu: C- CaO , S- SiO_2 , A- Al_2O_3 , F- Fe_2O_3 , H- H_2O , $\bar{\text{S}}$ - SO_3 , M- MgO , $\checkmark$ - CO_2 . Skład chemiczny oraz fazowy cementu portlandzkiego przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Skład chemiczny i fazowy cementu portlandzkiego

Nazwa chemiczna	Wzór chemiczny	Wzór skrócony	Nazwa minerału	Udział procentowy
Krzemian trójwapniowy	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	C_3S	Alit	30-65
Krzemian dwuwapniowy	$\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	$\beta\text{-}\text{C}_2\text{S}$	Belit	15-45
Glinian trójwapniowy	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	Celit	5-15
Gliń żelazian czterowapniowy	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	Brownmilleryt (ferryt)	5-15
Siarczan dwuwodny	wapni $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$	Gips	2-5

Cement po wymieszaniu z wodą ulega hydratacji, która obejmuje wszystkie procesy fizykochemiczne zachodzące podczas reakcji cementu z wodą, takie jak rozpuszczanie, uwodnienie, hydrolizę oraz wytrącanie i krystalizację [58–60]. Hydratacja cementu jest reakcją egzotermiczną i heterogeniczną, a na jej przebieg wpływają takie parametry jak: temperatura, ciśnienie, stężenie, stopień rozdrobnienia fazy stałej, obecność jonów w sieci krystalicznej składników mineralnych klinkieru [61–63].

Reaktywność poszczególnych składników klinkieru jest różna, co zostało zilustrowane na rysunku 14. Największą reaktywność wykazuje C_3A , następny w kolejności jest C_3S , który w znacznym stopniu przyczynia się do wzrostu początkowej wytrzymałości materiału [63,64]. Zdecydowanie niższą reaktywnością charakteryzuje się $\beta\text{-}\text{C}_2\text{S}$ oraz C_4AF , które odpowiadają za narastanie wytrzymałości materiału w późniejszym okresie [63,64].

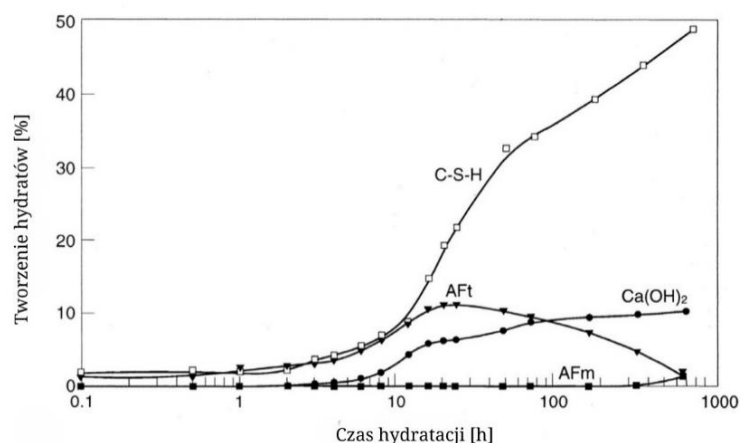


Rysunek 14. Postęp hydratacji faz klinkierowych w czasie [63]

Produktami hydratacji cementu są uwodnione krzemiany wapnia, uwodniony siarczanoglinian wapnia, wodorotlenek wapnia oraz uwodnione gliniany wapnia i ferryty. Wspomniane produkty zostały przedstawione w tabeli 5. Utworzona w wyniku hydratacji alitu oraz belitu faza C-S-H decyduje o właściwościach fizycznych i chemicznych zaczynu cementowego [65]. Hydratyzujący alit w głównym stopniu wpływa na wytrzymałość wczesną stwardniałego zaczynu, natomiast wolniej hydratyzujący belit oraz glinożelazian odpowiadają za wytrzymałości w późniejszym czasie [60]. W literaturze opisany jest korzystny wpływ fazy C-S-H na trwałość betonu [63,65]. Jest to efekt wypełnienia porów kapilarnych w matrycy cementowej przez tę fazę, co prowadzi do zmniejszenia jej przepuszczalności. Powstające podczas hydratacji glinianów trójwapniowych uwodnione gliniany C_2AH_8 i C_4AH_{19} przyjmują kształt heksagonalnych, płaskich kryształów. Jednakże, są one nietrwałe, dlatego po pewnym czasie tworzą słabiej rozpuszczalny trwały hydrat C_3AH_6 . Produktami reakcji uwodnienia fazy glinożelazianowej są C_2AH_8 oraz $4CaO \cdot (Al_2O_3, Fe_2O_3) \cdot 13H_2O$, które przekształcają się w C_3FH_6 . Portlandyt o kształcie płaskich płytek stanowi ok. 20-25% objętości produktów hydratacji cementu [65]. Produktem hydratacji C_3A w obecności siarczanu wapnia jest ettringit o kształcie igieł [60]. W momencie, gdy w zaczynie cementowym występuje niewystarczająca ilość anionów siarczanowych SO_4^{2-} , wówczas zaczyna się tworzyć nowa faza AFm, o kształcie blaszek pseudoheksagonalnych [60]. Weerdt oraz współautorzy [66] wykazali, że obecność mączki wapiennej predysponuje powstawanie mono-karboglinianu oraz hemi-karboglinianu, które stabilizują ettringit. Zmianę procentowego składu produktów hydratacji w czasie zobrazowano na rysunku 15.

Tabela 5. Główne produkty hydratacji cementu [63,67]

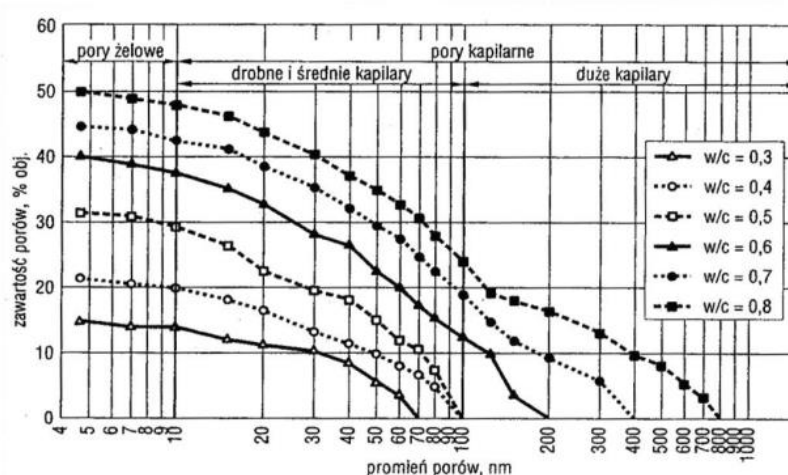
Produkt	Skrót	Wzór chemiczny	Faza
Uwodnione krzemiany wapnia	C-S-H	$3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$	Żelowa, submikrokryształiczna
Ettringit (uwodniony siarczanoglinian wapnia)	Aft	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$	krystaliczna
Portlandyt	CH	$Ca(OH)_2$	Krystaliczna, submikrokryształiczna
Monosulfat	AFm	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$	krystaliczna
Gliniany	C_2AH_8	$2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$	krystaliczna
	C_3AH_6	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$	krystaliczna
	C_4AH_{19}	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 19H_2O$	krystaliczna



Rysunek 15. Zmiana procentowego składu produktów hydratacji w czasie [63]

Stwardniały zaczyn cementowy to układ heterogeniczny, w którym zachodzą długotrwałe procesy hydratacji resztek bezwodnych ziaren cementu. Składa się on z produktów hydratacji cementu oraz niezhydratyzowanych pozostałości ziaren cementu, między którymi występują wolne przestrzenie, nazywane porami.

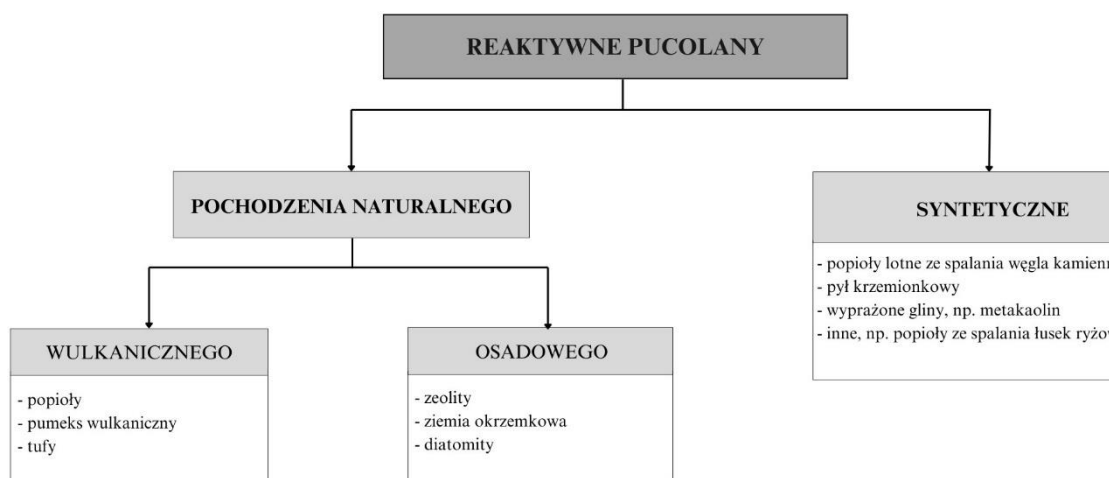
Zasadniczy wpływ na właściwości stwardniałego zaczynu cementowego ma porowatość tworzącego się żelu. Porowatość jest ściśle powiązana ze stosunkiem wody do cementu, gdzie wraz ze wzrostem w/c, rośnie porowatość materiału (rys. 16). Wytrzymałość na ściskanie jest odwrotnie proporcjonalna do porowatości [68,69], dlatego niezwykle istotne jest utrzymanie w/c na niskim poziomie np. poprzez zastosowanie superplastyfikatorów.



Rysunek 16. Wpływ stosunku w/c na porowatość zaczynu cementowego po 28 dniach twardnienia [70]

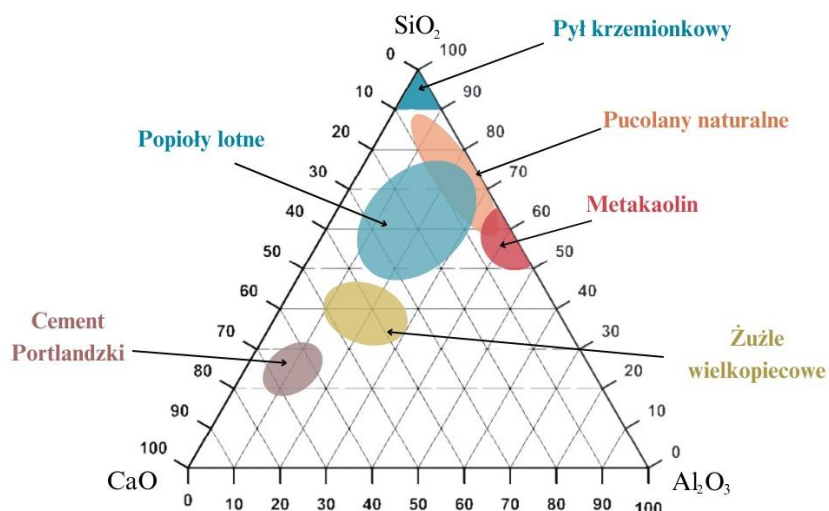
2.1.1.2 Reaktywne dodatki mineralne - pucolany

Reaktywne dodatki mineralne, ze względu na ich charakter, można podzielić na materiały o charakterze pucolanowym, hydraulicznym bądź mieszanym. Pojęcie „*pucolan*” obejmuje wszystkie substancje krzemianowe, krzemionkowe oraz glinokrzemianowe, które w reakcji z wodorotlenkiem wapnia w środowisku wodnym prowadzą do powstania hydraulicznych produktów podobnych do tych, które tworzą się w zaczynie cementowym. Materiały te mogą być pochodzenia naturalnego lub syntetycznego (rys. 17).



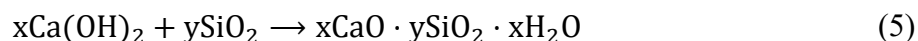
Rysunek 17. Podział reaktywnych dodatków pucolanowych ze względu na ich pochodzenie

Pośród dobrze poznanych oraz opisanych w literaturze [1,71–77] reaktywnych dodatków pucolanowych można wyszczególnić popiół lotny, pył krzemionkowy i kalcynowane gliny, np. metakaolin [78]. Ich typowe składy zostały przedstawione na diagramie trójfazowym (rys. 18). Cechami wspólnymi wyżej wymienionych dodatków jest obecność aktywnego tlenku krzemu i/lub tlenku glinu, występujących w stanie szklistym w popiołach lotnych, a w pył krzemionkowym i metakaolinie w postaci amorficznej. Sumaryczna zawartość aktywnych tlenków jest różna w poszczególnych materiałach, dlatego występują między nimi różnice w aktywności pucolanowej [79].



Rysunek 18. Diagram trójskładnikowy CaO-Al₂O₃-SiO₂ materiałów cementowych (opracowanie własne na podstawie [80–82])

Reakcja substancji pucolanowych z wodorotlenkiem wapnia nazywana jest reakcją pucolanową, której ogólny przebieg przedstawiono poniżej (5) [83,84]:



Obecność reaktywnych dodatków mineralnych w zaczynie cementowym powoduje zmianę składu fazowego hydratyzującego układu w kierunku zmniejszenia ilości Ca(OH)₂ oraz stosunku CaO/SiO₂ w fazie C-S-H. Ponadto, zachodzi tworzenie się hydrogelinitu oraz hydrogranatów bogatych w krzemionkę. W trakcie hydratacji w pierwszej kolejności tworzy się znacząca ilość fazy C-S-H w formie żelu i plastra pszczelego. W późniejszym okresie powstają submikrokrystaliczne włókna. W rezultacie utwardzony zaczyn cementowy ma znacznie bardziej zwartą mikrostrukturę niż w przypadku zaczynu z cementu portlandzkiego [71]. Wynikiem modyfikacji kompozytów cementowych reaktywnymi dodatkami mineralnymi jest zwiększenie ich odporności na korozję, zwiększenie wytrzymałości na ściskanie i trwałości.

Rezultat działania substancji pucolanowych można określić na podstawie narastania wytrzymałości materiału w czasie [83]. Dodatki pucolanowe różnią się reaktywnością, co zostało udowodnione przez licznych naukowców [79,85–87]. Wczesna wytrzymałość na ściskanie (do 10 dnia twardnienia) zapraw z dodatkami pucolanowymi jest niższa, niż cementu OPC, za wyjątkiem zaprawy z dodatkiem metakaolinu. W przypadku większości dodatków pucolanowych reakcja pucolanowa jest opóźniona względem reakcji hydratacji cementu, a jej relatywny wpływ na właściwości kompozytów cementowych z ich dodatkiem obserwowany

jest po dłuższym czasie twardnienia. Wyjątkiem jest metakaolin, który charakteryzuje się zwiększeniem wytrzymałości w całym badanym zakresie [85]. W tabeli 6 porównano i w uproszczony sposób opisano wybrane reaktywne dodatki pucolanowe oraz ich rolę w kształtowaniu właściwości kompozytów cementowych.

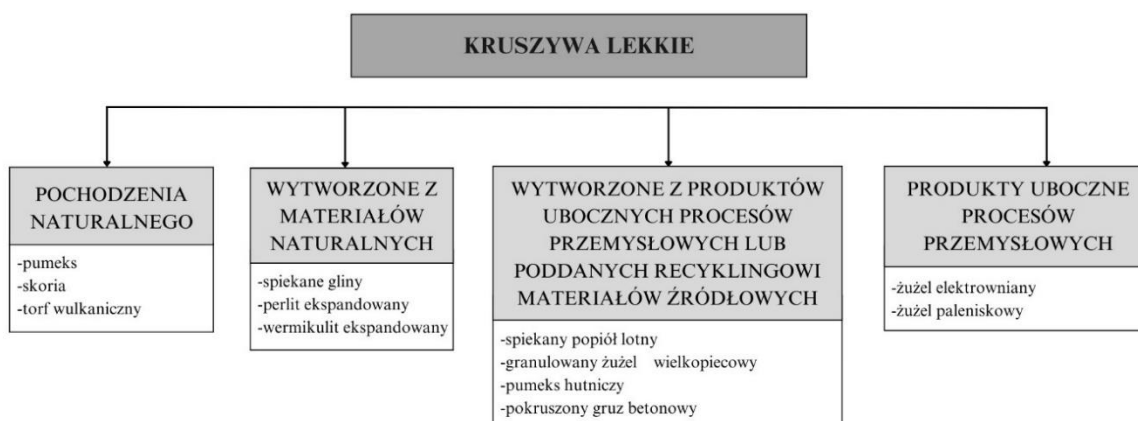
Tabela 6. Charakterystyka wybranych reaktywnych dodatków pucolanowych oraz ich wpływ na właściwości kompozytów cementowych [71,75–77,87,88]

	Pył krzemionkowy	Popiół lotny	Metakaolin
Pochodzenie	Powstaje jako odpad przy produkcji metalicznego krzemu, oraz stopów krzemowych w temperaturze ok. 2000°C	Powstaje ze spalania węgla kamiennego w temperaturze 1200-1700°C	Powstaje w wyniku prażenia kaolinu w temperaturze 700-1200°C
Skład chemiczny	80-99% stanowi SiO ₂ oraz niewielkie ilości Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , MgO, CaO, Na ₂ O, K ₂ O	Zawiera 50-60% fazy amorficznej. Fazę krystaliczną stanowią: 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ i β-SiO ₂ (kwarc). W niewielkich ilościach mogą występować również: α-Fe ₂ O ₃ (hematyt), Fe ₃ O ₄ (magnetyt), niezwiązany tlenek wapnia CaO i CaSO ₄ (anhydryt), niespalona pozostałość węgla	Zawiera aktywne tlenki: SiO ₂ – 50-60% Al ₂ O ₃ – 30-40% oraz tlenki pochodzące z zanieczyszczeń innymi minerałami ilastymi, np. Fe ₂ O ₃ , MgO, CaO, Na ₂ O, K ₂ O
Morfologia ziaren	Drobne, sferyczne ziarna amorficznej krzemionki; średnia wielkość ziaren 1-200 μm	Kształt kulisty z drobnymi igłami mullitu w warstwach przypowierzchniowych ziaren; średnia wielkość ziaren 0.1-0.2 μm	Nieregularne i amorficzne ziarna; średnia wielkość ziaren 1-16 μm
Mikrostruktura zaczynu	Zwarta i nieprzepuszczalna, amorficzna; bardzo drobne ziarna wypełniają przestrzeń w kompozytach cementowych, dzięki czemu powstaje szczelniejsza struktura; zamiast dużych kryształów portlandytu tworzą się drobniejsze i bardziej rozproszone	Na ziarnach popiołu tworzy się podwójna warstwa złożona z C-S-H oraz Ca(OH) ₂	Zwarta struktura, która jest wynikiem podwójnego efektu – wypełnienia oraz utworzenia fazy C-S-H. W jej następstwie zmniejsza się ilość porów kapilarnych, a wzrasta ilość porów żelowych.

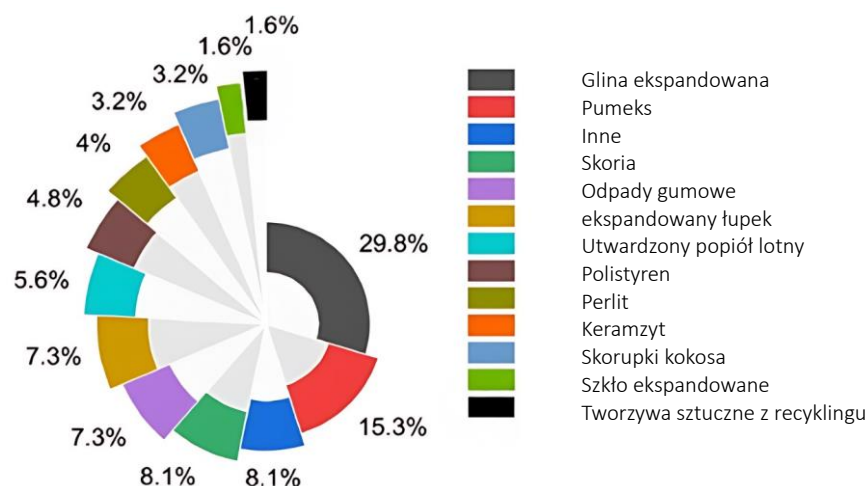
Porowatość	Znacznie zmniejszona względem kompozytów cementowych bez dodatku pyłów	Zbliżona bądź nieznacznie zwiększona porowatość całkowita względem kompozytów cementowych bez dodatku popiołów. Przeważają pory żelowe o małej średnicy.	Nie wpływa na porowatość całkowitą, zmianie ulega rozkład wielkości porów – średnia wielkość porów zmniejsza się z 35 nm do ok. 16 nm
Wytrzymałość na ściskanie	Szybki przyrost wytrzymałości	Niska dynamika przyrostu wytrzymałości na ściskanie w początkowym okresie twardnienia	Szybki przyrost wytrzymałości

2.1.2. Wypełniacze lekkie

Właściwości kruszyw lekkich reguluje norma PN-EN 13055:2016-7 [89], zgodnie z którą gęstość ziaren kruszywa w stanie suchym nie może przekraczać 2000 kg/m^3 lub gęstość nasypowa w stanie luźnym może wynosić maksymalnie 1200 kg/m^3 . Natomiast gęstość ziaren kruszyw zwykłych w stanie suchym mieści się w zakresie od 2000 kg/m^3 do 3000 kg/m^3 . Ponadto wyżej wymieniona norma klasyfikuje kruszywa na cztery grupy: naturalne kruszywa lekkie, kruszywa lekkie wytworzone z materiałów naturalnych, kruszywa lekkie wytworzone z produktów ubocznych procesów przemysłowych lub poddanych recyklingowi materiałów źródłowych oraz kruszywa lekkie jako produkty uboczne procesów przemysłowych (rys. 19). Rysunek 20 przedstawia najczęściej wykorzystywane lekkie kruszywa w obszarze materiałów cementowych na przestrzeni ostatnich 20 lat [90,91].



Rysunek 19. Podział kruszyw lekkich zgodnie z normą PN-EN 13055:2016-7 wraz z przykładami [89]



Rysunek 20. Udział procentowy poszczególnych lekkich kruszyw wykorzystywanych w sektorze budownictwa w ciągu ostatnich 20 lat [90,91]

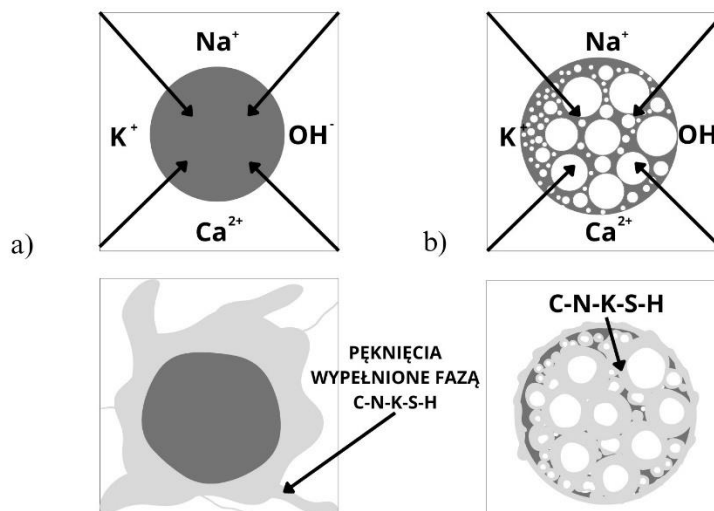
Kruszywa lekkie różnią się w bardzo szerokim zakresie, zdecydowanie większym niż kruszywa zwykłe. Kruszywa lekkie charakteryzują się wysoką porowatością wahającą się w przedziale od 40% do 80%, przekładającą się na zróżnicowanie gęstości ziaren (od 100 do 2000 kg/m³). Równie istotna jest struktura porowatości. Można wyszczególnić kruszywa lekkie o przeważającej ilości drobnych porów zamkniętych, o przeważającej ilości porów otwartych znacznych rozmiarów oraz te, o porach zamkniętych z zewnątrz i porach otwartych wewnątrz ziaren. Ta cecha wpływa na zróżnicowanie ich właściwości fizycznych oraz mechanicznych. W efekcie tak różnorodnej mikrostruktury ich nasiąkliwość może zmieniać się w zakresie od 2% do ponad 45%. Ponadto, wytrzymałość na miażdżenie kruszyw lekkich wynosi od 0.5 MPa do 10 MPa, natomiast ich moduł sprężystości jest zbliżony do modułu sprężystości zaczynów cementowych i wynosi od 5 do 20 GPa. Kruszywa o ograniczonej porowatości otwartej, szczególnie w zewnętrznej warstwie ziaren, cechują się większą wytrzymałością oraz zmniejszoną nasiąkliwością w porównaniu do kruszyw o znaczącej przewodzie porów otwartych. Powyższe cechy mają istotne znaczenie w kształtowaniu struktury lekkich kompozytów cementowych, wpływając na ich właściwości mechaniczne i trwałość (np. mrozoodporność, odporność na karbonatyzację, odporność na ścieranie). Przekłada się to również na urabialność świeżej mieszanki cementowej, gdzie dodatek kruszyw o znaczącym udziale porów otwartych może powodować znaczące pogorszenie jej urabialności. Kruszywa lekkie występują w różnych kształtach i rozmiarach cząstek. Rozkład wielkości cząstek ma kluczowe znaczenie w zastosowaniach inżynierskich. Zastosowanie kruszyw o łagodnie przebiegającej krzywej uziarnienia pozwala na minimalizację pustych przestrzeni między ziarnami oraz zaczynem cementowym prowadząc do optymalnej urabialności i wytrzymałości

kompozytu [92]. Na rynku dostępne są liczne rodzaje lekkich kruszyw, które charakteryzują się różnymi parametrami.

Skład chemiczny kruszywa lekkiego może odgrywać znaczącą rolę w kształtowaniu właściwości utwardzonego kompozytu cementowego. Substancje zawierające tlenek krzemu mogą wykazywać aktywność pucolanową. Zgodnie z danymi literaturowymi wyszczególnionymi w tabeli 7 ekspandowana glina, perlit, pumeks i skoria składają się głównie z tlenku krzemu (55.2% - 90.5%) [91]. Mo i współautorzy [93] dokonali przeglądu literaturowego i stwierdzili, że lekkie kruszywa zawierające fazę szklaną oraz charakteryzujące się znaczną zawartością krzemionki mogą uczestniczyć w reakcjach pucolanowych prowadzących do reakcji alkalia-krzemionka (ASR – ang. *alkali-silica reaction*). W wyniku reakcji kruszywa z alkaliami powstaje żel alkaliczno-krzemionkowy C-N-K-S-H. Reakcja ASR jest zjawiskiem niekorzystnym i może prowadzić do obniżenia trwałości materiału powodując jego pękanie [93,94]. Jednakże, w przypadku kruszyw lekkich nie ma jednoznacznej odpowiedzi, które kruszywa ulegają reakcjom z alkaliami prowadząc do zniszczenia materiału. W przypadku ekspandowanych kulek szklanych oraz ekspandowanego perlitu istnieją oznaki takiej reaktywności, jednakże nie stwierdzono szkodliwej ekspansji żelu alkaliczno-krzemionkowego [93]. Sama obecność żelu nie koresponduje z występowaniem destrukcyjnego procesu. Niektóre żele pęcznią w ograniczonym zakresie lub są całkowicie niepęczniące. Ponadto, w przypadku kruszyw lekkich, które charakteryzuje wysoka porowatość, możliwe jest gromadzenie się produktów reakcji ASR wewnątrz porów kruszywa, zapobiegając w ten sposób powstawaniu pęknięć (rys. 21). Chociaż wiedza w tym zakresie jest ograniczona, a ocena podatności kruszyw lekkich do ulegania reakcji alkalia-krzemionka opiera się na wykonywaniu badań empirycznych, możliwe jest ograniczenie ryzyka jego występowania poprzez zastosowanie reaktywnych pucolan lub niskoalkalicznego cementu [93–95].

Tabela 7. Skład chemiczny wybranych kruszyw lekkich

Kruszywo lekkie	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	SiO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Lit.
Glina	74.10	12.18	6.05	3.89	2.30	-	-	0.65	0.83	-	-	-	[96]
ekspandowana	66.05	16.57	7.10	2.46	1.99	-	0.03	2.69	0.69	0.78	0.09	0.21	[97]
Pumeks	55.43	21.04	2.25	0.72	0.15	0.07	-	4.65	11.52	0.29	3.81	0.08	[98]
	42.49	14.83	14.86	9.45	10.07	-	-	1.45	3.89	-	-	-	[99]
Perlit	72.31	14.32	0.76	1.35	0.34	0.005	-	5.46	4.62	0.023	0.086	0.012	[97]
	72.10	12.95	0.88	1.47	0.25	-	-	3.92	3.16	-	-	-	[100]



Rysunek 21. Schemat przedstawiający przebieg zjawiska reakcji ASR w kompozytach cementowych zawierających a) kruszywo o normalnej gęstości, b) kruszywo lekkie (opracowanie własne na podstawie [95])

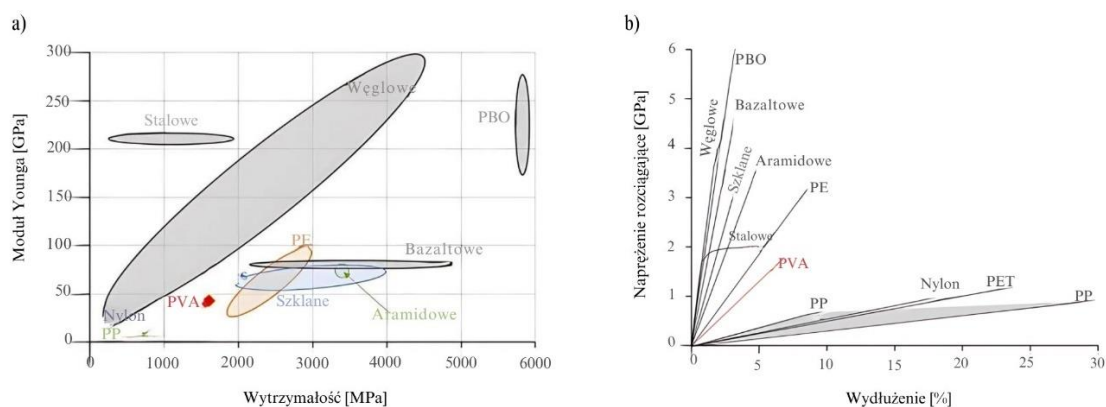
Lekkie kompozyty cementowe można uzyskać dzięki zastosowaniu specjalnie dobranych lekkich kruszyw. Zgodnie z normą PN-EN 206 lekki beton kruszywowy ma gęstość w stanie suchym mieszczącą się w zakresie $800\text{--}2000\text{ kg/m}^3$ [101]. W literaturze [102,103] lekkie kompozyty cementowe często opisywane są jako materiały o ograniczonym negatywnym wpływie na środowisko w porównaniu do kompozytów o gęstości przekraczającej 2000 kg/m^3 . Wynika to z ich niższej wagi, co skutkuje mniejszą emisją CO_2 podczas transportu, oraz z mniejszego zużycia surowców wykorzystywanych do ich produkcji. Pomimo licznych prac naukowych [104–110] oraz przykładów realizacji obiektów budowlanych stosowanie tego typu materiałów wciąż nie jest zbyt popularne.

2.1.3 Włókna

Zabieg wzmocnienia struktury cementowej poprzez dodatek włókien znany jest od wczesnych lat sześćdziesiątych XX wieku, kiedy Romualdi i Batson przedstawili koncepcję drutobetonu [111]. Wdrożenie włókien stalowych do praktyki inżynierskiej spowodowało poszerzenie badań nad mikrozbrojeniem kompozytów cementowych o inne typy włókien, z których włókna polipropylenowe i szklane należą do najczęściej stosowanych [112–116]. Niemniej, od przeszło sześćdziesięciu lat trwają badania nad fibrokompozytami cementowymi, których tematyka koncentruje się na wpływie różnych rodzajów włókien i ich morfologii na właściwości i trwałość kompozytów cementowych.

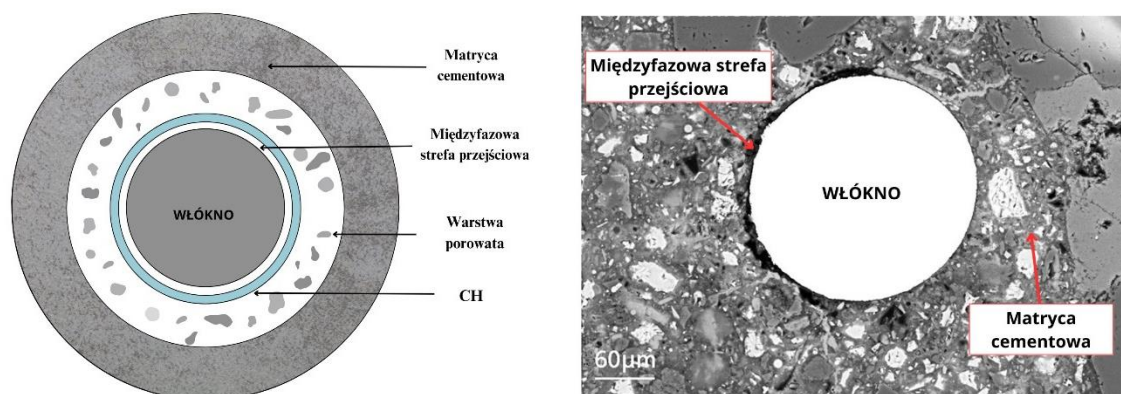
Dzisiejszy stan wiedzy jednoznacznie wskazuje na użyteczność stosowania włókien. Ich rozproszenie w całej objętości matrycy cementowej umożliwia zredukowanie charakterystycznej dla niej kruchości [116,117]. Dzieje się tak, ponieważ włókna te przejmują obciążenia w momencie, gdy matryca osiąga swoje naprężenie graniczne [117]. Potwierdzone licznymi publikacjami [117–129] poprawione właściwości mechaniczne fibrokompozytów cementowych obejmują wytrzymałość na ściskanie, wytrzymałość na zginanie, wytrzymałość na rozciąganie, ograniczenie propagacji rys, odporność na ścieranie oraz obciążenia dynamiczne.

Włókna stosowane w kompozytach cementowych można podzielić, w zależności od materiału z jakiego są wykonane, na: naturalne, szklane, stalowe, syntetyczne, węglowe, bazaltowe i mieszane [117]. Różnią się one budową chemiczną, co bezpośrednio przekłada się na ich właściwości fizyczne i mechaniczne. Włókna polimerowe, takie jak np. PP, PE, PET, PVA, charakteryzują się niską wartością modułu Younga oraz zdecydowanie niższą wytrzymałością na rozciąganie w porównaniu do włókien stalowych, poli(p-fenyleno-2,6-benzobisoksazolowych), bazaltowych i węglowych (rys.22 a). Odwrotna zależność występuje w przypadku wydłużenia przy zerwaniu, gdzie większe wartości uzyskiwane są dla pierwszych wyżej wymienionych (rys.22 b) [129]. Konsekwencją tych różnic są odmienne właściwości fibrokompozytów w zależności od rodzaju zastosowanych włókien. Wprowadzenie do matrycy cementowej włókien o wysokim module Younga takich jak np. włókna stalowe, powoduje wzrost jej wytrzymałości jednakże nie następuje znacząca poprawa jej zdolności do odkształceń pod wpływem naprężenia zewnętrznego [127]. Włókna o niskim module Younga, mimo niższej wytrzymałości na rozciąganie, poprawiają zdolność fibrokompozytu cementowego do odkształceń, co może prowadzić do lepszej odporności na powstawanie pęknięć [129,130]. Natomiast twarde włókna bazaltowe powodują zwiększenie odporności fibrokompozytu cementowego na ścieranie. Dodatkowo w przeciwieństwie do włókien szklanych, są odporne na działanie środowiska alkaicznego, zwiększając tym samym trwałość materiału.



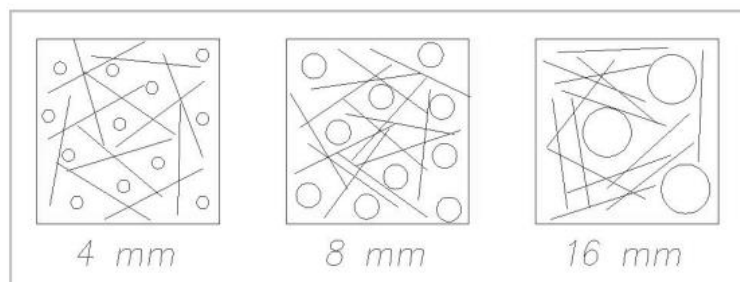
Rysunek 22. Porównanie właściwości mechanicznych wybranych włókien [129]

Właściwości fibrokompozytów cementowych ze zbrojeniem rozproszonym są kształtowane głównie przez takie parametry jak: długość włókien, ich kształt, średnica oraz udział procentowy w mieszaninie [124,126,129]. W zależności od rodzaju włókien optymalna ich zawartość w materiale pozwalająca uzyskać najlepsze właściwości mechaniczne jest zróżnicowana. W praktyce ilość dodawanych włókien wyznaczana jest empirycznie. Konsekwencją ich stosowania jest zmiana właściwości reologicznych, dlatego niezwykle istotna jest kontrola zawartości wody w mieszaninie poprzez zastosowanie superplastyfikatorów [127]. Skuteczność stosowania włókien w celu poprawy parametrów kompozytu cementowego zależy także od interakcji włókno-matryca cementowa, gdzie tworzy się międzyfazowa strefa przejściowa (ang. *Interfacial Transition Zone*) (rys. 23) [131]. Obszar ten można uznać za trzecią fazę wykazującą odmienne właściwości w porównaniu do matrycy cementowej jak i włókien. Tworzące się wokół włókna przestrzenie wypełnione wodą, powodują, że obszar w odległości do ok. 50 μm od powierzchni włókna w stwardniałym kompozycie cementowym jest słabszy i bardziej porowaty od pozostałych obszarów materiału [117,131]. Właściwości tej strefy są osobnym tematem obserwacji i badań nad fibrokompozytami cementowymi.



Rysunek 23. Międzyfazowa strefa przejściowa pomiędzy włóknem, a matrycą cementową (opracowanie własne na podstawie [132])

Do podstawowych zadań włókien w kompozytach cementowych należy zapobieganie powstawaniu mikropęknięć oraz ich propagacji wewnątrz materiału. Rysy w kompozycie cementowym powstają na skutek przekroczenia jego wytrzymałości w wyniku działania naprężenia rozciągające [116,133]. Jako przyczyny ich powstawania można wyróżnić m.in. skurcz plastyczny, skurcz autogeniczny, skurcz podczas wysychania, nadmierne obciążenia [116,133]. Obecność włókien w kompozycie powoduje podwyższenie jego wytrzymałości, równomierne rozprowadzenie koncentracji lokalnych naprężeń oraz przenoszenie naprężeń z fragmentu pękającej matrycy zmieniając sposób jego zniszczenia [116,119,133]. Skuteczność działania włókien pod względem wzmocnienia kompozytu cementowego i przenoszenia obciążeń uzależniona jest od kompatybilności i przyczepności włókna do matrycy cementowej [128]. Kompozyty ze zbrojeniem rozproszonym są uznawane za jednorodne materiały o izotropowych właściwościach. Jednak aby możliwe było statystyczne rozprowadzenie włókien, konieczne jest zastosowanie drobnego kruszywa (rys. 24). Najbardziej korzystne rozmieszczenie włókien otrzymywane jest w kompozytach o uziarnieniu kruszywa do 5 mm [117].



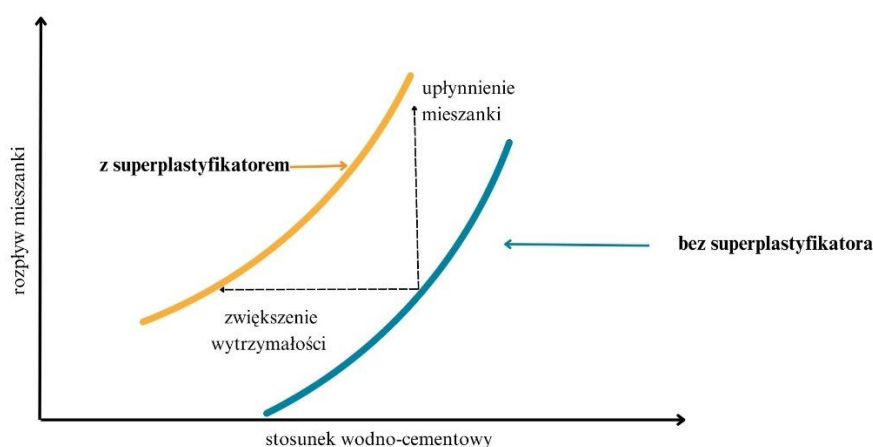
Rysunek 24. Rozkład włókien w matrycy cementowej w zależności od średnicy ziaren kruszywa [117]

Pomimo licznych prac opisujących wykorzystanie włókien do zwiększenia wytrzymałości materiałów cementowych [132,134–139], większość z opisywanych włókien nie znajduje zastosowania praktycznego. Ograniczenia te wynikają z wysokiej ceny (np. włókna węglowe, aramidowe) lub ich niskiej trwałości (np. włókna roślinne). Należy jednak zwrócić uwagę na włókna bazaltowe oraz wollastonitowe, które zyskują coraz większą popularność ze względu na obfitość złóż minerałów w skorupie ziemskiej oraz stosunkowo niski koszt produkcji.

2.1.4. Substancje na bazie polimerów

Substancje pomocnicze stosowane do produkcji kompozytów cementowych tworzą obszerną grupę surowców organicznych. Spełniają one funkcje specjalistyczne w kompozytach, zmieniając właściwości zarówno świeżej mieszanki jak i po jej stwardnieniu. Poniżej zostały opisane substancje na bazie polimerów istotne z punktu widzenia prezentowanej pracy.

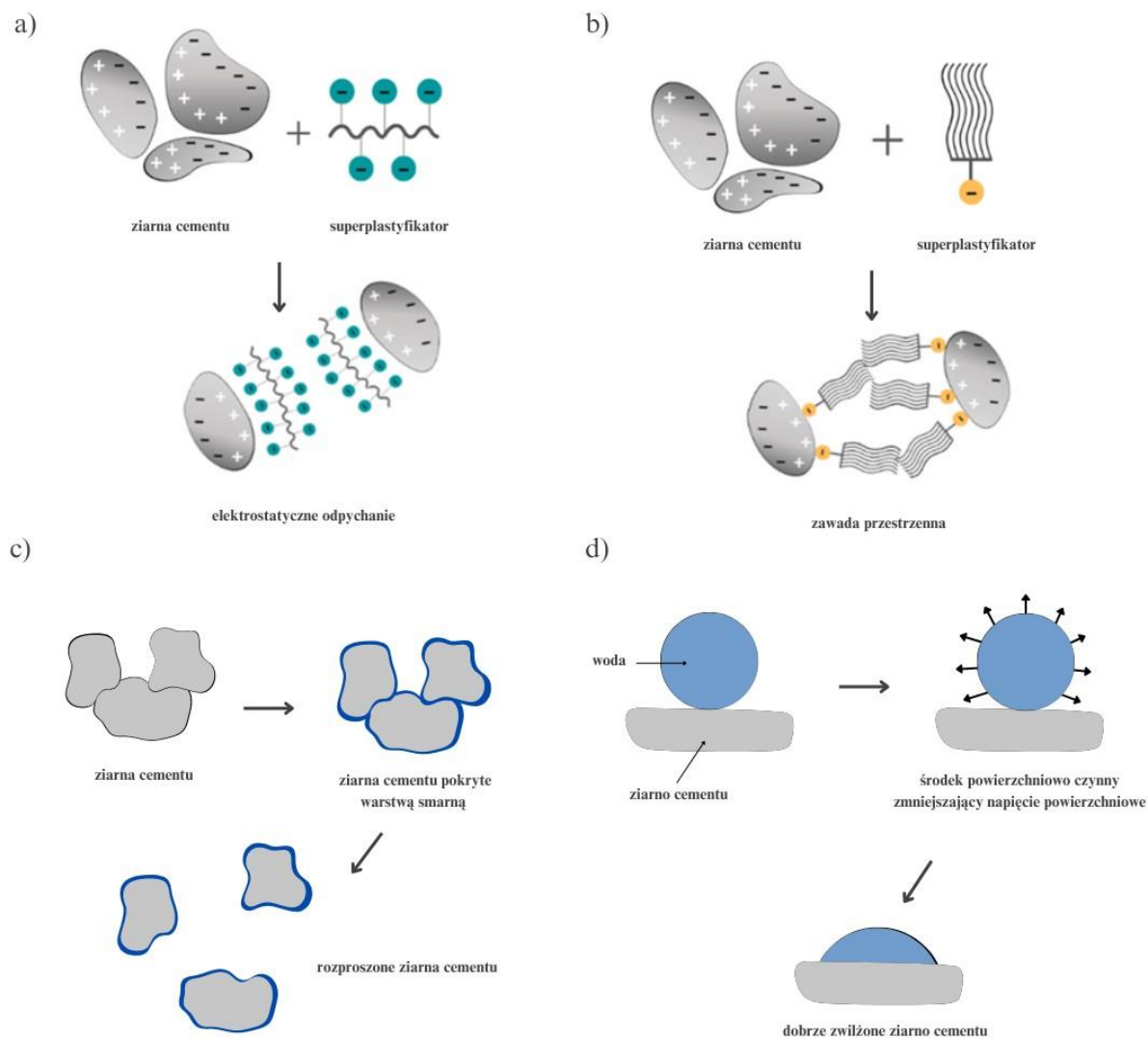
Superplastyfikatory to substancje, które pozwalają na zmniejszenie ilości wody zarobowej w układzie o ponad 20%. Dodatkowym efektem ich stosowania jest upłynnienie mieszanki, dzięki czemu staje się ona łatwiejsza do układania i formowania. Zmniejszenie zawartości wody w kompozycie cementowym, dzięki zastosowaniu superplastyfikatorów, prowadzi do jego większej wytrzymałości i trwałości po stwardnieniu, z uwagi na obniżoną porowatość materiału w porównaniu do mieszanki bez wspomnianych dodatków. Sens stosowania środków upłynniających przedstawia wykres zmian konsystencji świeżej mieszanki w funkcji wartości stosunku wodno-cementowego w obszarze dwóch krzywych (rys. 25).



Rysunek 25. Zmiana konsystencji świeżych mieszanek cementowych z zastosowaniem superplastyfikatorów oraz bez ich użycia (opracowanie własne na podstawie [51]).

Dostępne są różne rodzaje superplastifikatorów, które ze względu na ich budowę chemiczną można podzielić na: sulfonowane żywice melaminowo-formaldehydowe (SMF), sulfonowane kondensaty naftalenowo-formaldehydowe (SNF), mieszaniny sulfonatów melaminowo-naftalenowych, usieciowane żywice akrylowe (CLAP) oraz superplastyfikatory polikarboksyłanowe [140–142].

Wymienione wyżej substancje wykazują różne mechanizmy działania, przedstawione schematycznie na rysunku 26. Upłynnienie mieszanki cementowej może następować na skutek: elektrostatycznego odpychania cząstek, występowania efektu sterycznego, mechanizmu hydrofilowego lub smarnego [143–145]. Mechanizm elektrostatyczny polega na indukowaniu jednoimiennych ładunków elektrycznych na powierzchni ziaren cementu. To zjawisko fizyczne powoduje odpychanie się ujemnie naładowanych cząstek cementu, prowadząc do rozpadu brył cementu na mniejsze cząstki. Przykładem substancji wykazującej ten mechanizm działania jest np. SNF [143]. Mechanizm steryczny odnosi się do superplastifikatorów polimerowych. Polega on na absorpcji ujemnie naładowanych anionów znajdujących się w szkielecie polimeru, na dodatnio naładowanych powierzchniach ziaren cementu. Jednocześnie szczepione łańcuchy boczne utrudniają agregację cząstek cementu, co powoduje odpychanie steryczne i efekt upłynniania [146]. Mechanizm hydrofilowy dotyczy związków powierzchniowo czynnych, np. modyfikowanych lignosulfonianów sodowych i kopolimerów kwasu mrówkowego z kwasem naftalenowo-sulfonowym. Ich działanie powoduje zmniejszenie napięcia powierzchniowego na granicy woda-cement, dzięki czemu ziarna cementu są lepiej zwilżane [51,147]. Mechanizm smarny polega na absorpcji substancji na powierzchni cementu, tworząc tzw. „warstwę smarną” o grubości molekularnej. Występowanie tej warstwy powoduje zmniejszenie tarcia wewnętrznego mieszaniny, przyczyniając się do rozproszenia ziaren cementu [51].

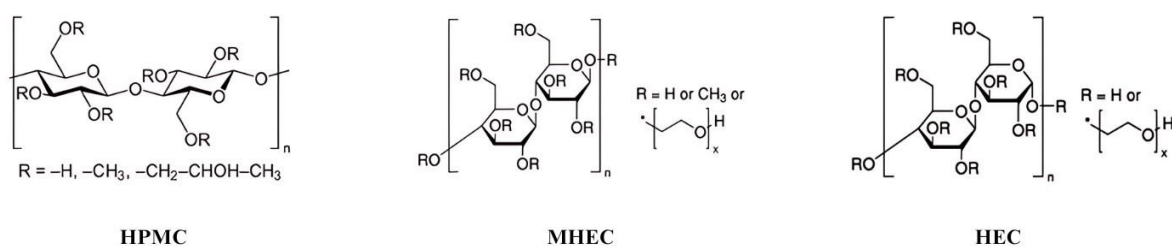


Rysunek 26. Mechanizmy działania superplastyfikatorów: a) mechanizm elektrostatyczny, b) mechanizm steryczny, c) mechanizm smarny, d) mechanizm hydrofilowy (opracowanie własne na podstawie [51,148])

Skuteczność działania superplastyfikatorów jest determinowana przez ilość zaadsorbowanych jego cząstek na powierzchni ziaren cementu [149,150]. Wśród dostępnych na rynku superplastyfikatorów najwyższą efektywnością wyróżniają się polikarboksylany. Polikarboksylany charakteryzują się obecnością grup -COO^- , które mają największe powinowactwo do kationów Ca^{2+} , w porównaniu do grup sulfonianowych, siarczanowych i alkoholowych. Z praktycznego punktu widzenia istotny jest fakt, iż dodatek PCE wpływa na wydłużenie czasu wiązania cementu oraz może być źródłem utworzenia nowych porów w matrycy cementowej [151,152].

Zagęstniki są dodawane do mieszanki cementowej w celu osiągnięcia pożądanej konsystencji poprzez zwiększenie jej lepkości. Odpowiednia lepkość umożliwia równomierne rozprowadzenie kruszywa i innych składników w całej objętości mieszaniny, eliminując problem separację składników [153]. Jest to szczególnie istotne w przypadku kompozytów cementowych o właściwościach samopoziomujących, gdzie częstym problemem jest rozwarstwienie mieszanki przyczyniające się do osłabienia stwardniałej struktury [154]. Dodatek zagęstników powoduje retencję wody w układzie [155–159], co sprzyja prawidłowej hydratacji cementu i zapobiega powstawaniu rys skurczowych, zwiększając tym samym trwałość kompozytu [157,159].

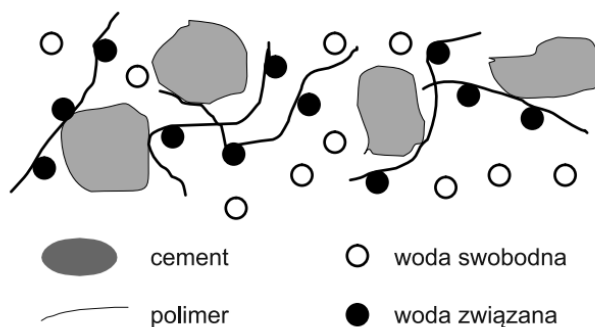
Jako zagęstniki do układów cementowych stosowane są najczęściej pochodne celulozy, wśród których można wyszczególnić między innymi: metylcelulozę (MC), hydroksyetylocelulozę (HEC), metylohydroksyetylocelulozę (MHEC), hydroksypropylcelulozę (HPC), hydroksypropylmetylocelulozę (HPMC) [159–162]. Strukturę wybranych wspomnianych zagęstniki przedstawiono na rys. 27. Wspomniane pochodne celulozy powstają w wyniku złożonych procesów przetwarzania celulozy o wysokim stopniu czystości pozyskiwanej z bawełny, drewna, słomy, trzciny i innych roślin [156,162]. Zastosowanie dodatków i/lub zmiana warunków eteryfikacji determinuje powstanie wielu odmian eterów celulozy [162,163]. Stopień modyfikacji celulozy decyduje o późniejszych jej właściwościach i sposobie działania w kontakcie z cementem [162].



Rysunek 27. Struktury chemiczne wybranych eterów celulozy

Najważniejszą cechą omawianych pochodnych celulozy jest lepkość ich roztworów wodnych. Na rynku dostępne są metylcelulozy w formie proszku, które po dodaniu wody tworzą zawiesiny o bardzo szerokim spektrum lepkości, wahającej się od 10000 do 150000 mPa·s. Podczas projektowania wyrobów cementowych wybór pochodnej celulozy o określonej lepkości podyktowany jest sposobem jego późniejszej aplikacji. Zmiana lepkości układu cementowego, wynikająca z użycia eteru celulozy, jest efektem jego rozpuszczania w kontakcie

z wodą [164]. Rozpuszczalność pochodnej celulozy zależy od struktury chemicznej oraz jej masy cząsteczkowej [160]. Rozpuszczanie eteru celulozy i wiązanie cząsteczek wody przez jego grupy funkcyjne w wyniku powstawania wiązań wodorowych, skutkuje aglomeracją i tworzeniem koloidalnego roztworu (rys. 28) [155,164]. Powstały żel może następnie oddawać część wody z układu w miarę postępującej hydratacji cementu.



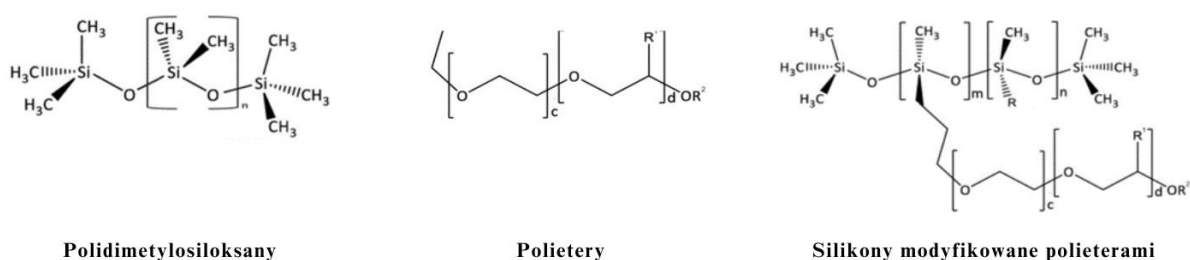
Rysunek 28. Mechanizm działania substancji modyfikujących lepkość świeżego kompozytu cementowego [165]

Zmiana lepkości nie jest jedynym efektem zastosowania pochodnych celulozy w układzie z cementem. Wpływa również na mikrostrukturę stwardniałego kompozytu, kształtując jego właściwości, takie jak przyczepność do podłoża, wytrzymałość na ściskanie, wytrzymałość na rozciąganie, absorpcję wody oraz skurcz [157,160,166]. Doniesienia dotyczące modyfikacji kompozytów cementowych eterami celulozy obejmuje zazwyczaj tematykę dotyczącą właściwości świeżej mieszanki, a problematyka oceny jego wpływu na właściwości stwardniałego materiału jest ograniczona. Często poruszanym w literaturze [167–169] zagadnieniem jest interakcja eteru celulozy z cementem. Metyloceluloza może adsorbować się na powierzchni ziaren cementu, produktach hydratacji cementu i hydratyzujących fazach klinkierowych opóźniając reakcje hydratacji cementu [158–160].

Substancje odpieniające są wysoko wyspecjalizowanymi substancjami, których rolą jest zmniejszenie ilości pęcherzyków powietrza uwięzionych wewnątrz świeżego materiału, zwyczajowo określanych pianą [152]. Źródłem powstawania piany w mieszankach cementowych są: wprowadzane surowce, które wypierają powietrze podczas ich zwilżania wodą (np. lekkie wypełniacze), reakcje chemiczne zachodzące wewnątrz materiału oraz mechaniczne wprowadzenie gazu do mieszanki podczas procesu wytwarzania (mieszania suchej mieszanki z wodą) [170]. Niepożądana stabilizacja zalegających pęcherzyków powietrza następuje pod wpływem substancji powierzchniowo czynnych występujących często

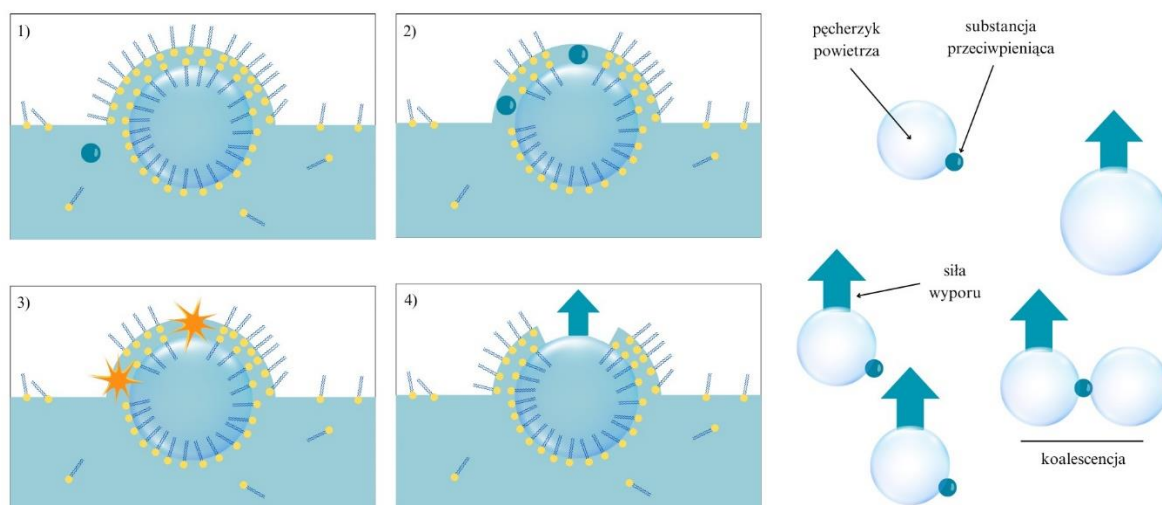
jako środki pomocnicze w innych składnikach kompozytu cementowego. Występowanie piany jest zjawiskiem niekorzystnym, które wpływa na pogorszenie właściwości aplikacyjnych oraz parametrów mechanicznych materiału.

Pod względem chemicznym, można wyróżnić cztery główne typy powszechnie stosowanych substancji odpieniających: substancje naturalne (np. oleje mineralne i kwasy tłuszczowe), polisiloksany, polietery oraz polisiloksany modyfikowane polimerami (np. polieterami) (rys. 29) [152,171,172].



Rysunek 29. Struktury chemiczne wybranych środków odpieniających

Mechanizm działania środków odpieniających polega na zmniejszeniu napięcia powierzchniowego wody. Substancje odpieniające gromadzące się wokół pęcherzyka gazu wypierają cząsteczki surfaktanta i powodują jego destabilizację prowadzącą do pęknięcia bądź połączenia z innymi pęcherzykami powietrza, które następnie są wynoszone na powierzchnię cieczy pod wpływem siły wyporu [173]. Na rysunku 30 przedstawiono ogólny schemat działania substancji odpieniających.

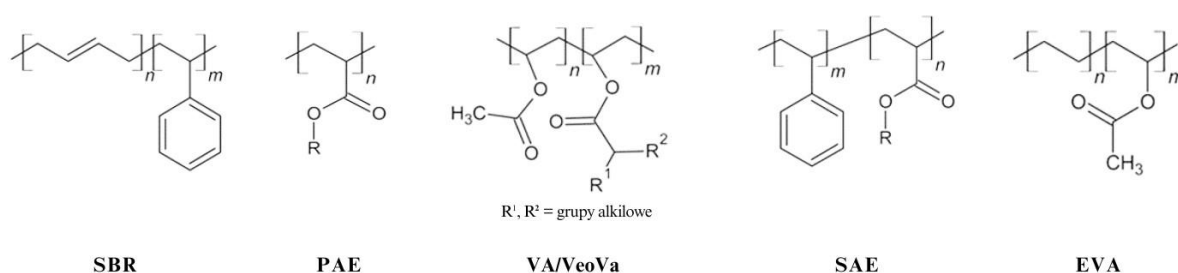


Rysunek 30. Schemat działania substancji odpieniających (opracowanie własne na podstawie [174])

Zgodnie z danymi literaturowymi [175–177], dodatek środka odpieniającego powoduje zmniejszenie porowatości kompozytów cementowych, skutkujące poprawą jego właściwości mechanicznych. Ponadto, dodatek środka odpieniającego powoduje zmniejszenie grubości międzyfazowej strefy przejściowej pomiędzy włóknem a matrycą cementową [175]. Należy jednak podkreślić, że pomimo obiecujących wyników, dane dotyczące wpływu środków odpieniających na kompozyty cementowe są wciąż nieliczne ze względu na niewielką ilość opracowań naukowych, co podkreśla znaczenie dalszych badań w tym zakresie.

Polimerowe proszki redyspergowalne

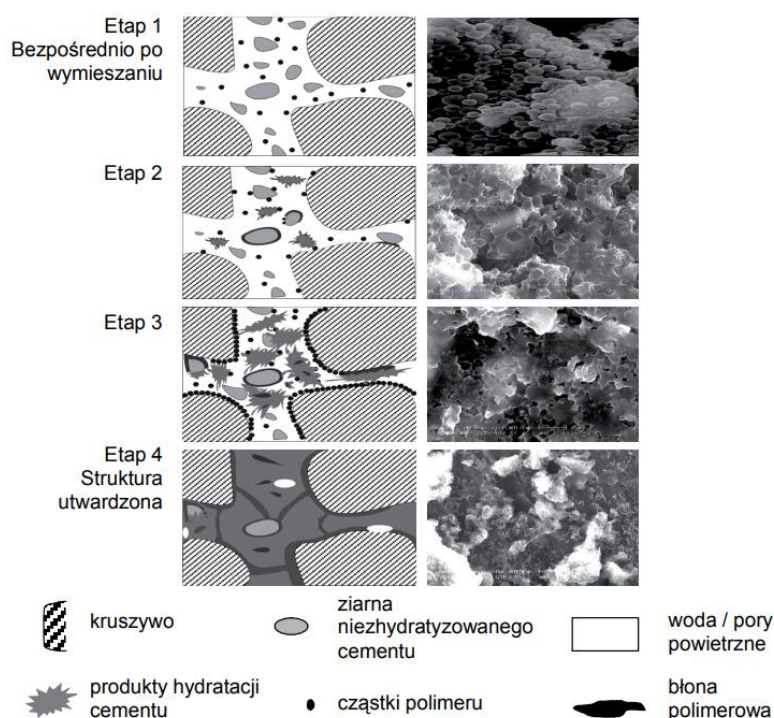
Jednym ze sposobów modyfikacji kruchej matrycy cementowej jest dodatek polimerowych proszków redyspergowalnych. Technologia produkcji proszków RDP obejmuje dwa główne etapy: polimeryzację oraz suszenie rozpyłowe [178,179]. Po pierwszym etapie, w którym powstaje główny produkt, dodawane są do dyspersji polimerowej substancje pomocnicze (np. substancje przeciwbrylające, przeciwgrzybicze i antypieniące) [180]. Następnie mieszanina poddawana jest procesowi suszenia rozpyłowego, po którym powstaje polimerowy proszek redyspergowalny [179]. W zależności od zastosowanych monomerów otrzymuje się różne pod względem chemicznym polimery. Do najpopularniejszych polimerów stosowanych do otrzymywania RDP należą: poli(etylen-co-octan winylu) (EVA), poli(octan winylu-co-ester kwasu wersenowego) (VA/VeoVa), kopolimer styrenowo-akrylowy (SAE), estry poliakrylowe (PAE) oraz kopolimer styrenowo-butadienowy (SBR) (rys. 31) [178,181].



Rysunek 31. Struktury chemiczne wybranych polimerowych proszków redyspergowalnych

RDP są powszechnie stosowane do modyfikacji kompozytów cementowych w postaci gotowych do użycia suchych mieszanek. Dodatek wody do suchej mieszanki cementowej z RDP inicjuje dwa równoczesne procesy – hydratację cementu i tworzenie filmu polimerowego. W miarę postępu reakcji część wody jest zużywana w procesie hydratacji, natomiast część

odparowuje z układu. W rezultacie powstaje złożona struktura składająca się z wzajemnie splecionych łańcuchów polimerowych oraz hydratów (rys. 32) [181–183]. RDP mogą poprawiać podstawowe parametry kompozytów cementowych, takie jak właściwości mechaniczne [184,185], reologiczne [186,187], przepuszczalność [188], przyczepność [178] i odporność na cykle zamrażania-rozmrażania [188]. W zależności od zamierzonego zastosowania kompozytu cementowego dobiera się doświadczalnie rodzaj i ilość RDP.



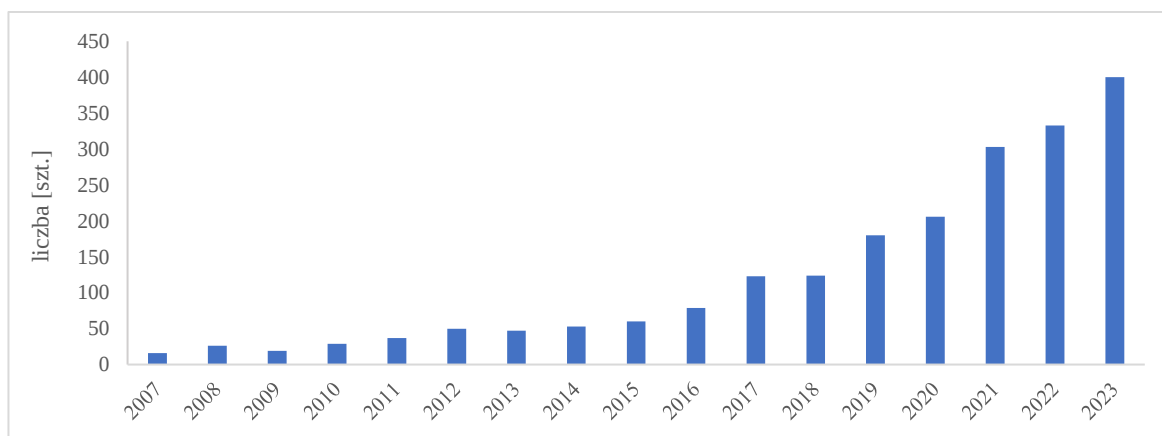
Rysunek 32. Model tworzenia się struktury kompozytu polimerowo-cementowego [181]

W ostatnich latach szczegółowo zbadano wpływ polimerów na proces hydratacji cementu. Charakter interakcji pomiędzy polimerem i cementem jest przedmiotem ciągłej debaty wśród naukowców [182]. Wiele badań [189–192] wyjaśnia fizyczne interakcje pomiędzy spoiwem cementowym i polimerowym oraz ich wpływ na właściwości stwardniałej zaprawy i betonu. Badacze donoszą także o interakcjach chemicznych i fizycznych pomiędzy cementem i polimerami, teoretyzując powstawanie nowych złożonych struktur i zmiany w morfologii materiałów cementowych, takich jak skład i jakość faz uwodnionych [193–198]. Substancje pomocnicze obecne w składzie proszków RDP również nie pozostają inertne w układzie RDP-cement, a ich obecność może w zasadniczy sposób wpływać na proces powstawania filmu polimerowego. Jednakże, informacje o substancjach pomocniczych użytych w procesie wytwarzania RDP są tajemnicą producenta, dlatego konieczne jest każdorazowo

przeprowadzenie testów mających na celu ocenę efektu ich zastosowania w kompozycie cementowym.

3. Optimalizacja składu kompozytu cementowego metodą powierzchni odpowiedzi

Zastosowanie metody powierzchni odpowiedzi przynosi wiele korzyści w kontekście analizy oraz optymalizacji składu materiałowego projektowanych kompozytów. RSM jest zbiorem statystycznych oraz analitycznych technik obliczeniowych, dającym możliwość zbadania większej ilości czynników wpływających na pożądane parametry projektowanych materiałów. Jest to również metoda ekonomiczna, pozwalająca na zredukowanie liczby eksperymentów w porównaniu z ilością wymaganą w klasycznej metodzie optymalizacji bazującej na jednej zmiennej. RSM jest stosunkowo popularnym narzędziem w wielu dziedzinach, w tym w inżynierii materiałowej i chemicznej, jednakże w odniesieniu do optymalizacji składu materiałów cementowych, zauważalna jest pewna luka w literaturze. Zgodnie z danymi z bazy Science Direct, w latach 2007-2023 opublikowano 2087 artykułów naukowych poświęconych zagadnieniu optymalizacji składu materiałów cementowych za pomocą metody powierzchni odpowiedzi (rys. 33). W ostatnich latach obserwuje się wzrost zainteresowania zastosowaniem metody RSM w projektowaniu materiałów cementowych. Poszukiwanie efektywnych metod umożliwiających tworzenie bardziej zrównoważonych materiałów cementowych, które minimalizują zużycie zasobów i mają mniejszy negatywny wpływ na środowisko, staje się szczególnie istotne.



Rysunek 33. Liczba artykułów naukowych poświęconych zastosowaniu metody RSM do optymalizacji składu materiałów na bazie cementu (w latach 2007-2023), zgodnie z danymi bazy Science Direct

Proces optymalizacji z wykorzystaniem metody RSM składa się z sześciu etapów: określenie niezależnych parametrów, wybór planu eksperymentu, wykonanie eksperymentów, wybór modelu, analiza wyników i wybranego modelu oraz określenie optymalnego składu kompozytu cementowego [199–201].

W pierwszej kolejności należy określić niezależne parametry, które w znaczącym stopniu wpływają na wartość powierzchni odpowiedzi oraz określone właściwości kompozytu cementowego. Kolejny krok polega na selekcji planu eksperymentu, który ma istotny wpływ na uzyskaną powierzchnię odpowiedzi. Analizując dane literaturowe można zauważyć, że autorzy do określenia optymalnego składu materiałów cementowych stosują różne plany eksperymentu. Do najczęściej wybieranych należą centralny plan kompozycyjny (CCD, ang. *Central Composite Design*) [202–204] oraz plan Box-Behnken (BBD, ang. *Box-Behnken Design*) [205–207]. W trzecim etapie wykonuje się eksperymenty, a następnie po ustaleniu istotności poszczególnych badanych czynników koduje się wartości wejściowe jako poziomy: -1, 0, +1. Uzyskane wyniki doświadczeń przekształcane są w wartości zakodowane przy użyciu ogólnego równania (6):

$$x_i = \frac{X_i - X_0}{\Delta X_0} \quad (6)$$

gdzie:

x_i – kodowana wartość badanego czynnika,

X_i - rzeczywista wartość badanego czynnika,

X_0 - rzeczywista wartość badanego czynnika w punkcie centralnym,

ΔX_0 - jednostka zmienności kodowanego czynnika

Następnie zakodowane wyniki eksperymentalne są dopasowywane do wybranego modelu za pośrednictwem dedykowanego oprogramowania komputerowego (np. Statistica, Minitab), a odpowiedź układu może być przedstawiona za pomocą wykresu trójwymiarowego. W kolejnym kroku wybrany model jest weryfikowany przy użyciu analizy wariancji (ANOVA). W końcowej fazie definiuje się optymalny skład materiałowy kompozytu cementowego. Ewaluacja polega na ustaleniu, czy wartości zmiennych niezależnych odpowiadają punktom skrajnym powierzchni odpowiedzi. Jeżeli tak, wyznaczana jest optymalna wartość funkcji wielomianowej reprezentującej tę powierzchnię. W sytuacji, gdy takie dopasowanie nie występuje, konieczne jest eksplorowanie obszaru odpowiedzi dla wszystkich kombinacji

wartości czynników wejściowych, uwzględniając zdefiniowany krok zmienności (krok próbkowania), aby zidentyfikować punkt optymalny funkcji.

4. Teza i cel pracy

Ostatnie lata to czas dynamicznego rozwoju w sektorze materiałów budowlanych, gdzie kluczowymi zagadnieniami stały się trwałość, ekologia i estetyka. Doprowadziło to do zmiany podejścia w technologii produkcji cementu i kompozytów cementowych, szczególnie z perspektywy specyfiki ich zastosowania, w której dodatki i domieszki zaczęły odgrywać kluczową rolę w kształtowaniu ich właściwości.

Dotychczas dobrze znane i opisane w literaturze modyfikatory takie jak popiół lotny, granulowany żużel wielkopiecowy, włókna polipropylenowe czy superplastyfikatory spełniały oczekiwania. Jednakże, w związku z intensywnymi zmianami w sektorze budownictwa wynikającymi z restrykcji wprowadzonych przez Unię Europejską, konieczne jest poszukiwanie materiałów o nowych, ulepszonych właściwościach odpowiadających aktualnym wyzwaniom branży budowlanej.

Analiza danych literaturowych dotyczących opracowania materiałów cementowych z wykorzystaniem wielu modyfikatorów wykazała, że zagadnienie to jest złożone i wiedza w tym zakresie jest nadal bardzo ograniczona. W związku z tym, głównym celem pracy było **opracowanie lekkiego kompozytu cementowego, który mógłby znaleźć praktyczne zastosowanie jako element fasad wentylowanych, zintegrowanych z panelami fotowoltaicznymi**. Oprócz celu głównego, w ramach przedstawionej pracy, zostały zrealizowane cele szczegółowe o charakterze poznawczym i aplikacyjnym, takie jak:

- Określenie wpływu badanych reaktywnych pucolan na wybrane właściwości kompozytów cementowych.
- Porównanie lekkich wypełniaczy i określenie ich wpływu na wybrane właściwości kompozytów cementowych.
- Określenie wpływu włókien na wybrane właściwości kompozytów cementowych.

W niniejszej rozprawie przedstawiono następujące tezy:

- Modyfikacja matrycy cementowej za pomocą pucolan, wypełniacza lekkiego, włókien i dodatków polimerowych prowadzi do stworzenia kompozytu o właściwościach umożliwiających jego wykorzystanie w nowoczesnych rozwiązaniach budowlanych.
- Zastosowanie wielu modyfikatorów układu cementowego może korzystnie wpływać na właściwości otrzymanego kompozytu cementowego.
- Wykorzystanie metodologii RSM pozwala na skuteczną optymalizację składu kompozytu cementowego.

Rezultaty pracy pozwalają na poszerzenie wiedzy na temat projektowania i optymalizacji składu lekkich kompozytów cementowych z dodatkami modyfikującymi, prowadząc do redukcji kosztów produkcji oraz ułatwiając ich wdrożenie. Wyniki mogą wpłynąć na praktyczną implementację takich rozwiązań, zwiększając efektywność energetyczną budynków i zmniejszając ich ślad węglowy, wspierając tym samym zielone praktyki budowlane oraz zrównoważony rozwój miejski.

II. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1. Program badań

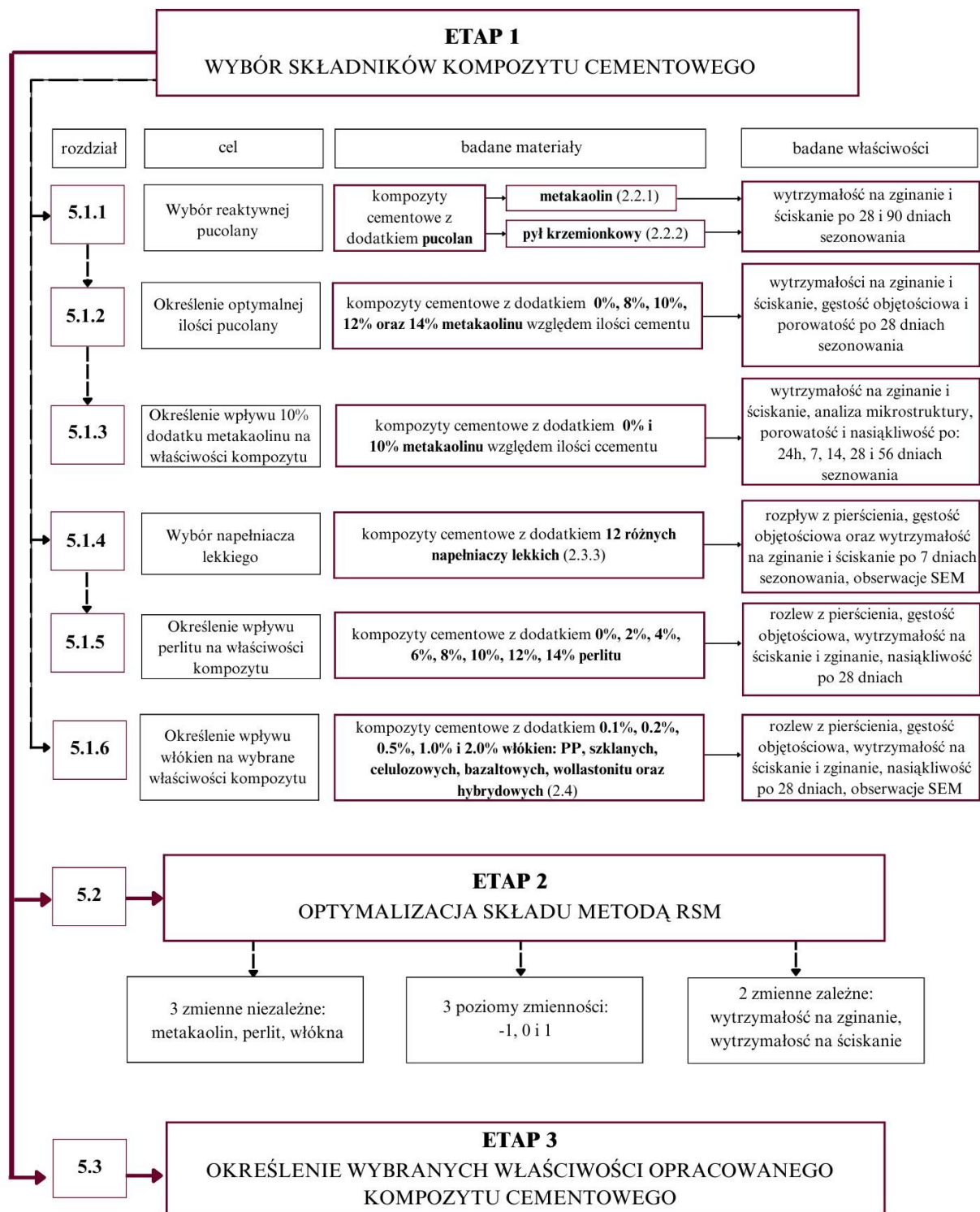
Z uwagi na złożoność podjętego zagadnienia badawczego zakres prac w ramach niniejszej dysertacji został podzielony na kilka etapów.

- W pierwszym etapie przeprowadzono badania mające na celu wybór składników kompozytu cementowego - reaktywnej pucolany, wypełniacza lekkiego oraz włókien. Selekcji materiałów dokonano na podstawie wyników badań świeżego i stwardniałego kompozytu, takich jak: rozpływ z pierścienia, wytrzymałość na zginanie i ściskanie, gęstość objętościowa, nasiąkliwość i porowatość. Badania zostały poszerzone o analizę mikrostruktury stwardniałych kompozytów.

- Drugi etap obejmował przeprowadzenie optymalizacji składu kompozytu cementowego metodą powierzchni odpowiedzi. Eksperyment zaplanowano w oparciu o model Boxa-Behnkena.

- W trzecim etapie wykonano badania mające na celu ocenę potencjału aplikacyjnego opracowanego materiału cementowego poprzez analizę jego parametrów w stanie świeżym i utwardzonym.

W badaniach zostały wykorzystane domieszki organiczne w celu zapewnienia pożądanych właściwości aplikacyjnych. Aby osiągnąć założone efekty zastosowano dodatek superplastyfikatora (Melflux 2651F), zagęstnika celulozowego (Tylose H300P20) oraz substancji odpowietrzającej (Agitan P841). Schematyczny przebieg prac i badań przedstawiono na rysunku 34.



Rysunek 34. Schemat przeprowadzonych eksperymentów

2. Wykorzystane materiały

Do badań wybrano surowce obecne w obrocie handlowym. Decydującymi czynnikami w wyborze tych materiałów była ich dostępność, cena oraz zgodność z wymogami i możliwościami technologicznymi w zakładach produkcyjnych firmy Selenia Industrial Technologies. Dla wytypowanych surowców przeprowadzono badania składu chemicznego. Surowce pomocnicze zostały scharakteryzowane na podstawie deklaracji właściwości wydanych przez producentów. Wspomniane materiały posłużyły do wykonania kompozytów cementowych o różnym składzie.

2.1 Cement portlandzki

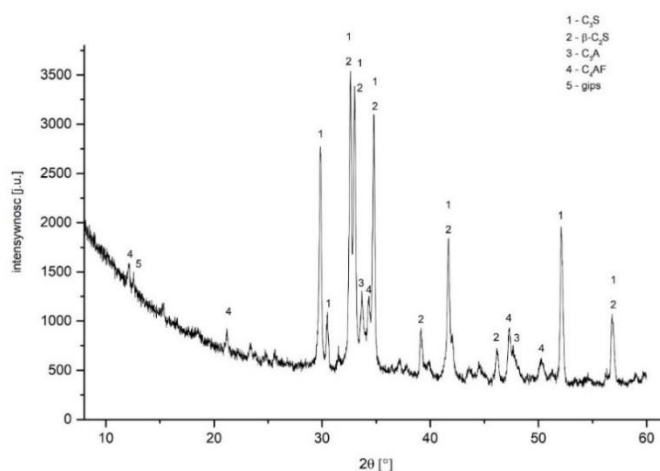
Do badań użyto cementu portlandzkiego, sklasyfikowanego zgodnie z normą PN-EN 197-1 [54] jako CEM I 52,5 R-NA. Jego skład chemiczny i fazowy przedstawiono w tabelach 8 i 9 oraz na rysunku 35, a jego właściwości fizyczne w tabeli 10.

Tabela 8. Skład chemiczny cementu portlandzkiego użytego w badaniach

Składnik	LOI	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	SO ₃
Ilość, [%]	0.89	21.67	4.64	66.86	0.92	0.46	0.18	4.15	0.43

Tabela 9. Skład fazowy cementu portlandzkiego użytego w badaniach, wg. metody Bogue'a

Faza	C ₃ S	β-C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
Ilość, [%]	61.6	15.6	5.3	12.6



Rysunek. 35. Dyfraktogram cementu portlandzkiego

Tabela 10. Właściwości fizyczne i mechaniczne cementu portlandzkiego

Cecha		Wartość	Badanie wg. norm
Czas wiązania, [min]	Początek czasu wiązania	120	PN-EN 196-3 [208]
	Koniec czasu wiązania	165	PN-EN 196-3 [208]
Powierzchnia właściwa, [cm ² /g]		5108	PN-EN 196-6 [209]
Stałość objętości, [mm]		1	PN-EN 196-3 [208]
Gęstość właściwa, [g/cm ³]		3.12	PN-EN 196-6 [209]
Wytrzymałość na ściskanie, [MPa]	Wytrzymałość na ściskanie po 1 dniu	20.8	PN-EN 196-1 [210]
	Wytrzymałość na ściskanie po 3 dniach	33.7	
	Wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach	66.5	

Zgodnie z powyższymi danymi można zauważyć, że wykorzystany do badań cement charakteryzuje się wysoką wytrzymałością wczesną, należy do cementów normalnie wiążących oraz nie jest odporny na siarczany.

2.2 Reaktywne pucolany

Na podstawie przeglądu literaturowego [106,211] wytypowano do badań dwie reaktywne pucolany: metakaolin i pył krzemionkowy. Następnie przygotowano materiały z ich dodatkiem, które poddano badaniom. W oparciu o uzyskane dane pomiarowe, takie jak wytrzymałość na zginanie i ściskanie, wybrano jedną pucolanę, którą wykorzystano w dalszych eksperymentach.

2.2.1 Metakaolin

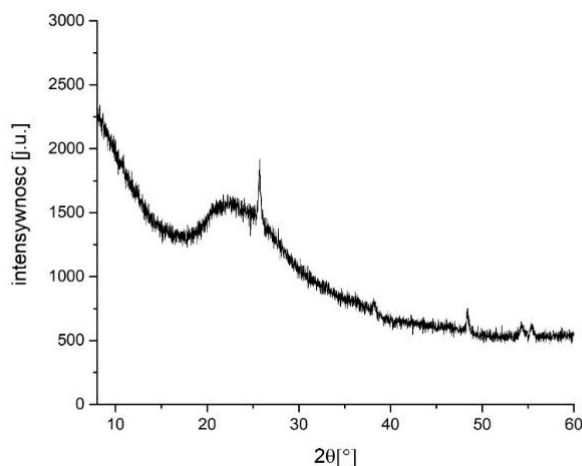
W badaniach użyto dostępnego handlowo metakaolinu syntetycznego. W tabeli 11 zestawiono wybrane właściwości fizyczne metakaolinu, a w tabeli 12 jego skład chemiczny. Ponadto, w celu dokładnego scharakteryzowania materiału wykonano analizę rentgenograficzną (rysunek 36) oraz określono jego aktywność pucolanową (tabela 13).

Tabela 11. Właściwości fizyczne metakaolinu

Cecha	Wartość
Postać fizyczna	Biały proszek
Ciężar właściwy, [g/cm ³]	2.50
Gęstość nasypowa, [kg/m ³]	260
Średnia wielkość ziaren, [μm]	1.3
Powierzchnia właściwa, [m ² /g]	13

Tabela 12. Skład chemiczny metakaolinu

Składnik	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	SO ₃	P ₂ O ₅	TiO ₂	LOI
Ilość, [%]	53.0	43.8	0.02	0.03	0.19	0.23	0.43	0.03	0.03	1.70	0.54



Rysunek 36. Dyfraktogram metakaolinu

Metakaolin w swoim składzie zawiera 53.0% tlenku krzemu(IV) i 43.8% tlenku glinu(III), co razem stanowi 96.8% aktywnych tlenków odpowiedzialnych za reakcję pucolanową. Dyfraktogram metakaolinu charakteryzuje się niską intensywnością sygnałów i wysokim poziomem szumów, co wskazuje na jego amorficzną strukturę. Dodatkowo, można zaobserwować pojedyncze linie dyfrakcyjne o niskiej intensywności, które odpowiadają obecności tlenku tytanu(IV).

Aktywność pucolanową metakaolinu określono w oparciu o wymagania normy PN-EN 450-1:2012 [212]. Badanie polega na porównaniu wyników wytrzymałości na ściskanie dwóch zapraw - zaprawy normowej oraz zaprawy przygotowanej z mieszaniny 75% cementu i 25% dodatku pucolany stanowiącej substytut cementu. Zaprawa normowa została wykonana z 450 g cementu, 1350 g piasku kwarcowego i 225 g wody. Ocena wyników wytrzymałości dokonywana była po 28 i 90 dniach od wymieszania suchej mieszanki z wodą. W przypadku tej metody pożądany wynik wskaźnika pucolanowości powinien wynosić powyżej 75% po 28 dniach i powyżej 85% po 90 dniach. Otrzymane wyniki badań zestawiono w tabeli 13.

Tabela 13. Dane oznaczenia wskaźnika pucolanowości metakaolinu

Mieszanka cementowa [% mas.]			Wytrzymałość na ściskanie [MPa]		Wskaźnik pucolanowości [%]	
CEM I R-NA	52,5	Metakaolin	28 dni	90 dni	28 dni	90 dni
100.0	-		54.23	62.10	100.0	100.0
75.0	25.0		54.99	73.22	101.4	117.9

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że aktywność pucolanowa metakaolinu wynosi odpowiednio 101.4% po 28 dniach i 117.9% po 90 dniach sezonowania próbek. Na podstawie danych literaturowych ustalono [213–215], że badana substancja należy do grupy wysoko reaktywnych materiałów.

2.2.2 Pył krzemionkowy

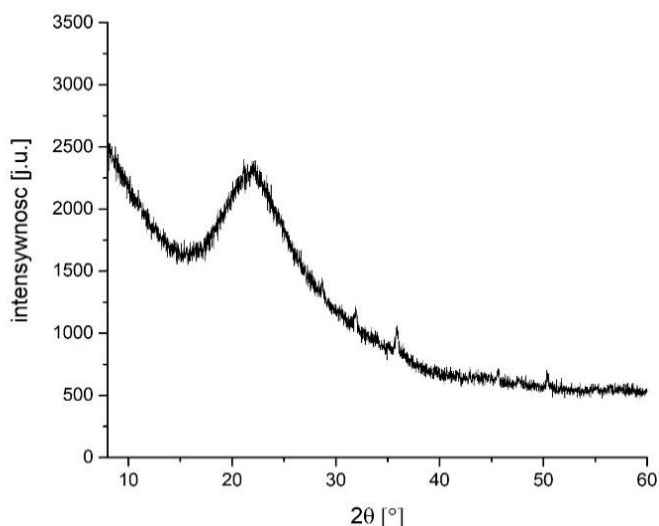
Wykorzystany do badań pył krzemionkowy pochodził z Huty Łaziska S.A. Jego właściwości fizyczne przedstawiono w tabeli 14, natomiast skład chemiczny w tabeli 15, a dyfraktogram rentgenowski na rysunku 37.

Tabela 14. Właściwości fizyczne pyłu krzemionkowego

Cecha	Wartość
Postać fizyczna	Szary proszek
Gęstość nasypowa, [kg/m ³]	350
Średnia wielkość ziaren, [μm]	18
Powierzchnia właściwa, [m ² /g]	15

Tabela 15. Skład chemiczny pyłu krzemionkowego pochodzącego z Huty Łaziska

Składnik	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	H ₂ O	MnO	P ₂ O ₅	C	S	TiO ₂	Cr ₂ O ₃
Ilość, [%]	94.0	0.33	0.16	1.07	0.70	0.60	0.84	0.40	0.12	0.06	1.30	0.15	0.003	0.012



Rysunek 37. Dyfraktogram pyłu krzemionkowego pochodzącego z Huty Łaziska

Głównym składnikiem chemicznym pyłu krzemionkowego jest tlenek krzemu(IV), którego zawartość wynosi 94%. Obserwowane na dyfraktogramie szerokie, rozmyte tło i niski poziom intensywności sygnału w porównaniu do szumu odpowiadają charakterystyce substancji amorficznych. Widoczne jest także podniesienie tła w zakresie kątów $20-25^\circ 2\theta$ z maksimum odpowiadającemu krystobalitowi oraz pojedyncze sygnały odpowiadające tlenkowi magnezu(II) i tlenkowi żelaza(III).

Aktywność pucolanową pyłu krzemionkowego oznaczono w oparciu o wymagania normy PN-EN 450-1:2012 [212]. Wyniki przedstawiono w tabeli 16.

Tabela 16. Oznaczenie wskaźnika pucolanowości pyłu krzemionkowego

Mieszanek cementowa [% mas.]			Wytrzymałość na ściskanie [MPa]		Wskaźnik pucolanowości [%]	
CEM I R-NA	52,5	Pył krzemionkowy	28 dni	90 dni	28 dni	90 dni
100.0	-	-	54.23	62.10	100.0	100.0
75.0	25.0	-	40.02	54.92	73.8	88.4

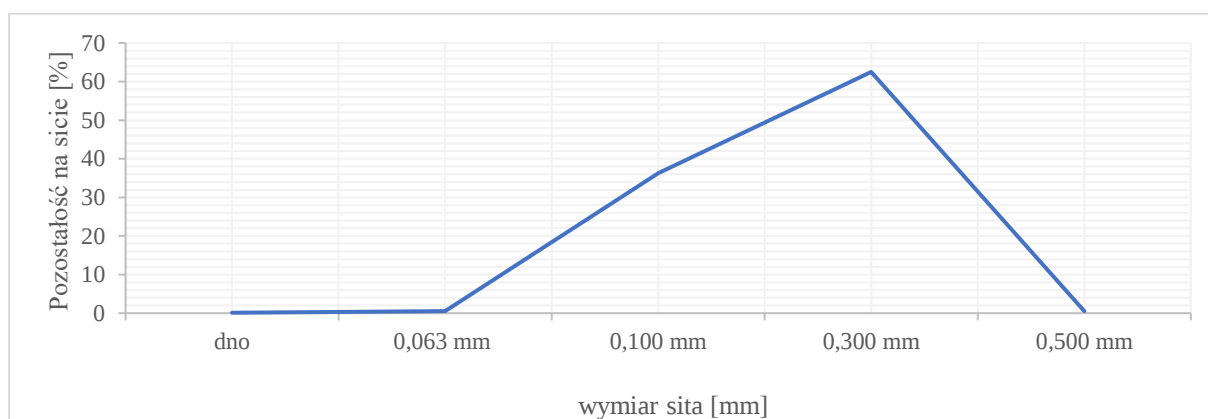
Aktywność pucolanowa pyłu krzemionkowego po 28 dniach wynosi 73.8%, co jest o 1.2% niższą wartością niż wymagania normowe. Natomiast po 90 dniach sezonowania próbek wskaźnik pucolanowości osiągnął 88.4%. Wynik ten jest zgodny z wymaganiami określonymi w normie.

2.3 Wypełniacze

Do otrzymania materiałów wykorzystano mieszaniny wypełniaczy, w tym piasku kwarcowego i mączki wapiennej. Dodatkowo przetestowano 12 różnych lekkich wypełniaczy, z których wybrano jeden przeznaczony do dalszych badań (rozdział 4.1.4). Dokładna charakterystyka lekkich wypełniaczy znajduje się w rozdziale 2.3.3. Motywacją do zastosowania lekkiego wypełniacza było założenie, aby projektowany kompozyt cementowy cechował się niską gęstością objętościową zachowując jednocześnie właściwości wytrzymałościowe.

2.3.1 Piasek kwarcowy

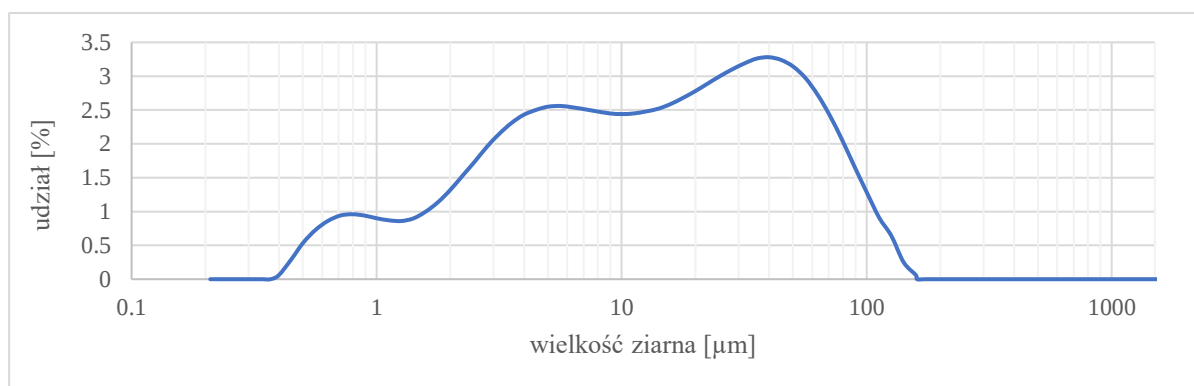
Zastosowano piasek kwarcowy zgodny z wymaganiami normy PN-EN 196-1 [210], o nazwie handlowej Anmar (producent Anmar, Skoki Duże, Polska). Jest to naturalny piasek o zawartości tlenu krzemu(IV) $\geq 98\%$. Rozkład wielkości ziaren piasku kwarcowego został przedstawiony na rysunku 38.



Rysunek 38. Rozkład ziarnowy piasku kwarcowego wykorzystanego w badaniach

2.3.2 Mączka wapienna

Aby uzyskać pożądane właściwości aplikacyjne materiału jako jeden z wypełniaczy formowanych materiałów zastosowano dostępną komercyjnie mączkę wapienną (producent Kopalnia Wapienia Czatkowice, Czatkowice, Polska). W celu dokładnego określenia jej rozkładu ziarnowego wykonano pomiar z zastosowaniem techniki dyfrakcji laserowej (rysunek 39).



Rysunek 39. Rozkład wielkości ziaren mączki wapiennej

2.3.3 Lekkie wypełniacze

Lekkie wypełniacze wytypowano na podstawie ich dostępności oraz ceny. Deklarowane przez producentów właściwości chemiczne i fizyczne wypełniaczy przedstawiono w tabeli 17.

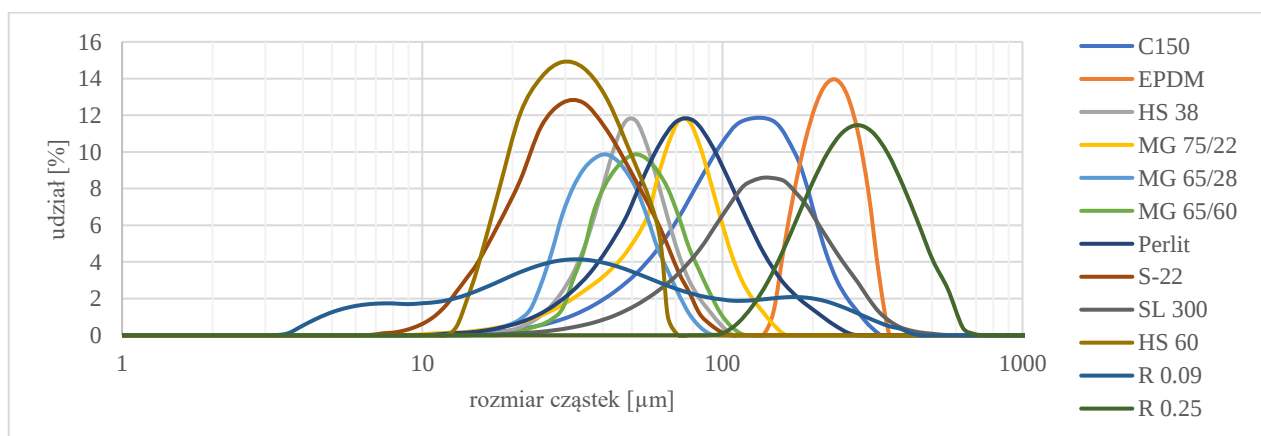
Tabela 17. Właściwości chemiczne i fizyczne deklarowane przez producentów

Wypełniacz	Skrócona nazwa	Skład chemiczny	Gęstość nasypowa [g/cm ³]	D ₅₀ [μm]	Wytrzymałość na zgniatanie [MPa]
Perlit o nazwie handlowej FilloCell 300H (producent Nordisk Perlite)	Perlit	SiO ₂ 73 % Al ₂ O ₃ 17 % CaO 1 % K ₂ O 5 % Na ₂ O 3 %	0.119	69	-
Granulat gumowy (producent Unirubber)	EPDM	Guma EPDM - -Terpolimer etylenu, propylenu i dienu	0.158	-	-
Kulki szklane o nazwie handlowej S-22 (producent 3M)	S-22	Sodowo-wapniowe szkło borokrzemianowe	0.220	35	2.8
Kulki ceramiczne o nazwie handlowej SL 300 (producent Envirospheres)	SL 300	SiO ₂ 55 – 60% Fe ₂ O ₃ 0.4 – 0.6% Al ₂ O ₃ 35 – 40% TiO ₂ 1.4 – 1.6%	0.400	150	33
Kulki szklane o nazwie handlowej HS 38 (producent Hollowlite)	HS 38	Sodowo-wapniowe szkło borokrzemianowe	0.260	50	38
Kulki szklane o nazwie handlowej HS 60 (producent Hollowlite)	HS 60	Sodowo-wapniowe szkło borokrzemianowe	0.390	40	82
Granulat mineralny o nazwie handlowej Rotocell 0.09-0.30 (producent Rotec)	R 0.09	Naturalny krzemian	0.390	-	22

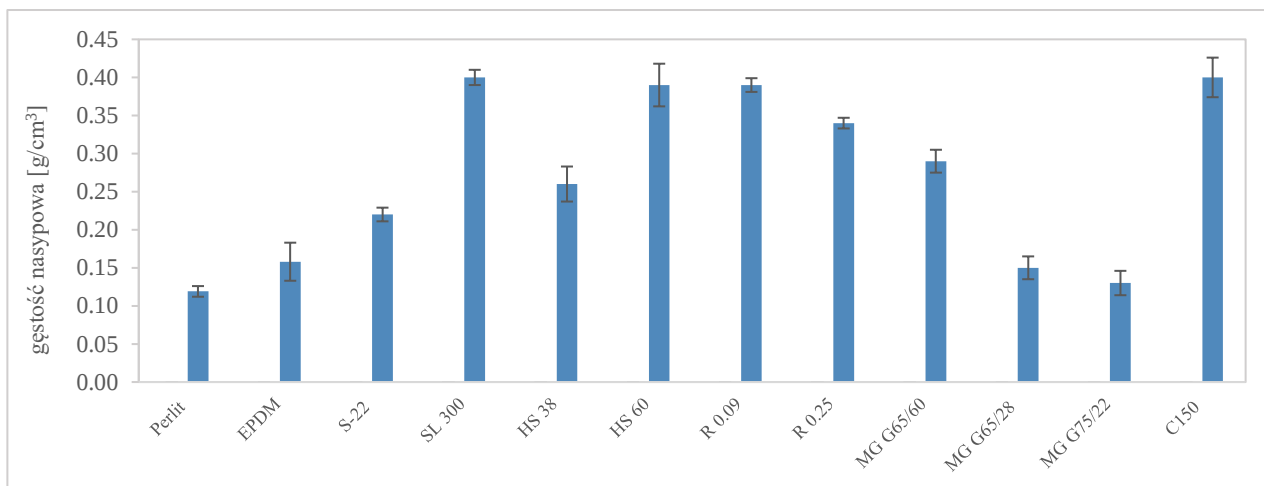
Granulat mineralny o nazwie handlowej Rotocell 0.25-0.50 (producent Rotec)	R 0.25	Naturalny krzemian	0,340	-	18
Kulki szklane o nazwie handlowej MagSpheres G65/60 (producent Magsphere Inc.)	G65/60	krzemian boru	0.290	65*	83
Kulki szklane o nazwie handlowej MagSpheres G65/28 (producent Magsphere Inc.)	G65/28	krzemian boru	0.150	65*	28
Kulki szklane o nazwie handlowej MagSpheres G75/22 (producent Magsphere Inc.)	G 75/22	krzemian boru	0.130	70*	8.3
Kulki ceramiczne o nazwie handlowej MagSpheres C150 (producent Magsphere Inc.)	C150	Al ₂ O ₃ 24-34 % SiO ₂ 40-58 % CaO 1-5 % Fe ₂ O ₃ 1-7 % MgO 0.5-2 %	0.400	120	-

*D₉₀, [μm]

Wskazane w tabeli 17 lekkie wypełniacze stanowiły ważny element pracy, dlatego, w celu dokładnego ich scharakteryzowania wykonano analizę rozkładu wielkości cząstek z wykorzystaniem techniki dyfrakcji laserowej, poddano je obserwacji mikroskopowej przy wykorzystaniu skaningowej mikroskopii elektronowej oraz zmierzono ich gęstość nasypową. Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunkach 40 i 41 oraz w dalszej części dysertacji.



Rysunek 40. Rozkład wielkości cząstek testowanych lekkich wypełniaczy

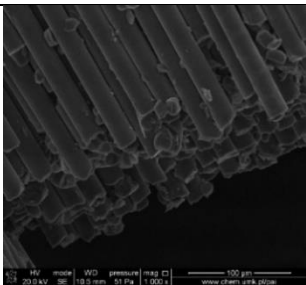


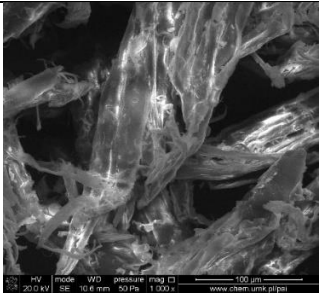
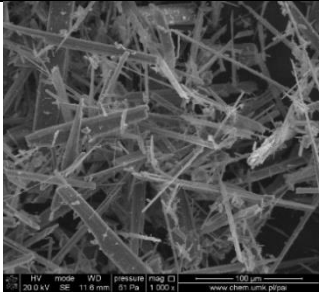
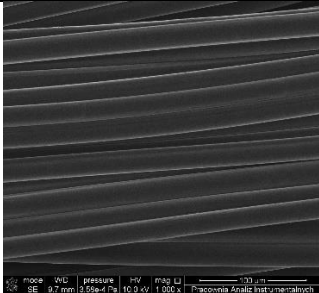
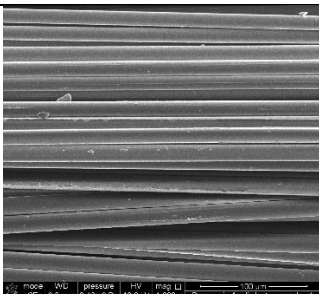
Rysunek 41. Gęstość nasypowa badanych lekkich wypełniaczy

2.4 Włókna

Do badań wybrano trzy najpopularniejsze w Polsce rodzaje krótkich włókien stosowane w kompozytach cementowych [116]– włókna szklane, PP i celulozowe - oraz dwa rodzaje włókien mineralnych będących przedmiotem badań naukowców w ostatnich latach [136,216–218] – włókna bazaltowe oraz wollastonitowe. Ich właściwości fizyczne zostały przedstawione w tabeli 18. Włókna szklane, polipropylenowe i celulozowe stanowiły punkty odniesienia do oceny właściwości włókien bazaltowych i wollastonitowych oraz ich wpływu na parametry świeżego i stwardniałego kompozytu cementowego.

Tabela 18. Właściwości fizyczne testowanych włókien

Rodzaj włókien	Zdjęcia SEM	Kształt	Średnica włókien [μm]	Długość włókien [mm]	Gęstość nasypowa [g/cm³]
Włókna szklane cyrkonowe		proste	23	7	2.50

Włókna celulozowe 250		nieregularny	20-45	0.25	1.96
Wollastonit F75		igły	6-28	0.15	0.55
Włókna polipropylenowe		prosty	23	3	0.81
Włókna bazaltowe		prosty	15	3	2.64

2.5. Substancje pomocnicze

Do przygotowania kompozytów cementowych zastosowano dodatki organiczne, takie jak superplastyfikator polikarboksylowy, zagęstnik celulozowy (HEC) oraz odpieniacz, aby zapewnić pożądane właściwości aplikacyjne i nadać świeżej zaprawie właściwości samorozlewnych. Właściwości wymienionych wyżej dodatków deklarowane przez producentów zestawiono w tabeli 19.

Tabela 19. Właściwości fizykochemiczne organicznych środków pomocniczych

Środek pomocniczy	Superplastyfikator	Zagęstnik	Odpieniacz
Nazwa handlowa	Melflux 2651F	Tylose H300P2	Agitan P841
Producent	BASF	SE Tylose	Münzing
Skład chemiczny	Eter polikarboksylowy	Hydroksyetyloceluloza	Mieszanina środków odpieniających na nośniku nieorganicznym
Postać fizyczna	Żółty proszek	Biały proszek	Biały proszek
Gęstość nasypowa [g/cm ³]	0.380	0.450	0.540
Zawartość wody [%]	< 2	< 6	<2

3. Przygotowanie materiałów do badań

Próbki do badań wytrzymałości na zginanie i ściskanie, zmian liniowych, absorpcji wody oraz odporności na cykle zamrażania-rozmrażania przygotowano przez wsypanie suchej mieszanki cementowej do odmierzonej ilości wody i wymieszanie mieszarką Multiserw Morek (140 obr/min) przez 60 sekund. Po tym czasie zatrzymano mieszarkę na 90 sekund i ponownie mieszano przez 30 sekund utrzymując wysokie obroty mieszarki (280 obr/min). Tak wymieszany materiał umieszczono w metalowej formie trójdzielnej zabezpieczonej od wewnętrznej strony środkiem antyadhezyjnym. Próbki rozformowano po 24 h przechowywania w warunkach otoczenia: temperatura $20.0 \pm 1^\circ\text{C}$, wilgotność względna $>90\%$, a następnie kondycjonowano w warunkach standardowych przez określony czas (24h, 7, 14, 28, 56 i 90). Z każdej formy otrzymywano trzy próbki o wymiarach 160 mm x 40 mm x 40 mm.

4. Metodyka badań

4.1 Metodyka badań mikrostruktury

4.1.1 Porowatość

Badanie porowatości przeprowadzono na trzech utwardzonych próbkach każdego z badanych materiałów w temperaturze $23 \pm 2^\circ\text{C}$ metodą piknometryczną zgodnie z normą PN-EN 1936:2010 [219]. Próbkę badanego materiału rozdrobiono przy użyciu moździerza i zważono (m_s). Następnie sproszkowaną próbkę umieszczono w piknometrze i wypełniono alkoholem etylowym (99%, Brenntag). Dokonano pomiarów: masy piknometru wypełnionego

próbką i alkoholem etylowym (m_p) oraz masy piknometru wypełnionego samym alkoholem (m_a).

Dla każdej badanej próbki wyznaczono:

- 1) Gęstość całkowitą próbki ρ_r [g/cm^3] zgodnie z poniższym równaniem (7):

$$\rho_r = \frac{m_s}{m_s + m_a - m_p} \cdot \rho_a \quad (7)$$

gdzie,

m_s – masa wysuszonej sproszkowanej próbki, [g]

m_a – masa piknometru wypełnionego alkoholem, [g]

m_p – masa piknometru wypełnionego próbką i alkoholem, [g]

ρ_a – gęstość alkoholu [g/cm^3]

- 2) Gęstość pozorną ρ_b [g/cm^3] zgodnie z poniższym równaniem (8):

$$\rho_b = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \cdot \rho_w \quad (8)$$

gdzie,

m_1 – masa próbki ważona w powietrzu, [g]

m_2 – masa próbki ważona w wodzie, [g]

m_3 – masa próbki nasyconej wodą ważona w powietrzu, [g]

ρ_w – gęstość wody w 23°C [g/cm^3]

- 3) Porowatość całkowitą P [%] zgodnie z poniższym równaniem (9):

$$P = \left[1 - \frac{\rho_b}{\rho_r} \right] \cdot 100\% \quad (9)$$

gdzie,

ρ_b – gęstość objętościowa próbki, [g/cm^3]

ρ_r – gęstość całkowita próbki [g/cm^3]

- 4) Objętość porów otwartych V [cm^3] zgodnie z poniższym równaniem (10):

$$V = \frac{(m_3 - m_2)}{\rho_w} \quad (10)$$

gdzie,

m_2 – masa próbki ważona w wodzie, [g]

m_3 – masa próbki nasyconej wodą ważona w powietrzu, [g]

ρ_w – gęstość wody w 23°C [g/cm³]

5) Porowatość otwartą P_o [%] zgodnie z poniższym równaniem (11):

$$P_o = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \cdot 100\% \quad (11)$$

gdzie,

m_1 – masa próbki ważona w powietrzu, [g]

m_2 – masa próbki ważona w wodzie, [g]

m_3 – masa próbki nasyconej wodą ważona w powietrzu, [g]

4.1.2 Rentgenografia strukturalna

Oznaczenie składu fazowego surowców zbadano z wykorzystaniem dyfrakcji promieni rentgenowskich (XRD). Badania przeprowadzono na aparacie Philips X'Pert, z detektorem X'Celerator Scientific. Pomiary przeprowadzono w zakresie kątowym $2\theta=10^\circ$ - 100° z krokiem 0.001° . Próbkę do badań przygotowano przez rozdrobnienie ich w moździerz do uzyskania frakcji <0.063 mm.

4.1.3 Analiza struktury za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej

Obserwacje mikroskopowe zostały przeprowadzone za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego Quanta 3D FEG SEM/FIB (SEM, FEI Company, Hillsboro, OR, USA) o rozdzielczości 1.2 nm. Przed analizą próbki do badań zostały nasycone nanometryczną warstwą złota.

4.1.4 Nieniszcząca metoda ultradźwiękowa

Do analizy początkowego etapu wiązania i twardnienia materiałów cementowych wykorzystano metodę ultradźwiękową. Prędkość fali ultradźwiękowej mierzono przez 24 h od momentu wymieszania suchego materiału z wodą za pomocą urządzenia Ultratest IP-8 (Achim, Niemcy). Pomiary rejestrowano co minutę, jednocześnie monitorując zmiany temperatury wewnątrz badanych próbek. Testy przeprowadzono w warunkach standardowych.

4.2 Metodyka badań właściwości fizycznych i mechanicznych

4.2.1 Gęstość nasypowa

Gęstość nasypową surowców do badań określono na podstawie normy PN-EN 1097-6:2022-07 [220]. W tym celu próbkę surowca umieszczono w zamkniętym lejku umieszczonym centralnie nad naczyniem o stałej objętości 100 ml. Następnie zwolniono blokadę znajdującą się na spodniej stronie lejka inicjując swobodne przesypywanie materiału do naczynia. Nadmiar surowca ponad poziomem krawędzi naczynia usunięto za pomocą noża. Gęstość nasypową obliczono zgodnie z poniższym równaniem 12:

$$d = \frac{m}{V} \quad (12)$$

d – gęstość nasypowa, [g/cm³]

m – masa zawartości naczynia pomiarowego, [g]

V – objętość naczynia pomiarowego, [cm³]

Wynikiem oznaczenia jest średnia arytmetyczna z 10 pomiarów.

4.1.2 Analiza uziarnienia wypełniaczy

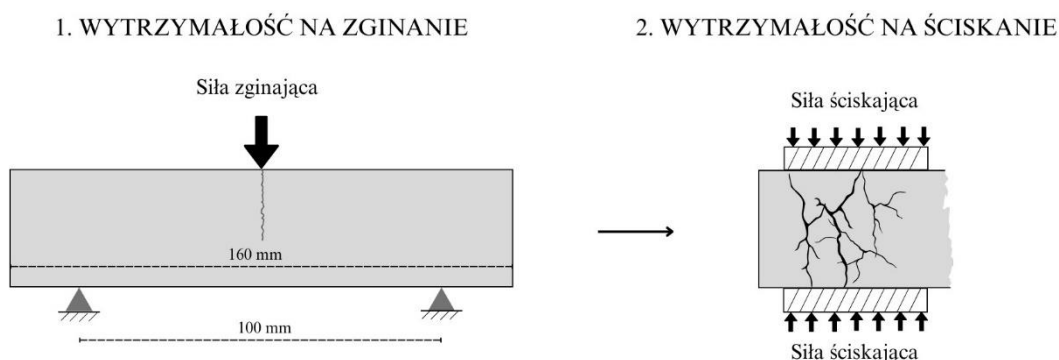
Rozkład wielkości ziaren badanych wypełniaczy lekkich oraz mączki wapiennej określono za pomocą aparatu Mastersizer 2000 (Malvern Instruments) z przystawką dyspergującą Hydro2000Mu (Malvern Instruments), z wykorzystaniem techniki dyfrakcji laserowej. Analizy wykonano dla materiału w formie proszku, który wprowadzano do zlewki z wodą.

Rozkład wielkości ziaren piasku wyznaczono wykorzystując analizę sitową. Próbkę 1000 g piasku przesiano przez zestaw sit o wymiarach oczek 0.5 mm, 0.3 mm, 0.1 mm i 0.063 mm. Otrzymane frakcje piasku zatrzymane na poszczególnych sitach zostały zważone, a następnie obliczono ich zawartość procentową.

4.2.2 Wytrzymałość na zginanie i ściskanie

Badanie wytrzymałości na ściskanie i zginanie wykonano zgodnie z normą PN-EN 1892-2:2004 z wykorzystaniem maszyny wytrzymałościowej 15/250kN Multiserw Morek (Brzeźnica, Polska). Trzy próbki o wymiarach 160 mm x 40 mm x 40 mm, były poddawane w pierwszej kolejności badaniu wytrzymałości na zginanie, a następnie wytrzymałości na ściskanie (rysunek 42). Próbkę przeznaczoną do badania wytrzymałości na zginanie

umieszczano centrycznie na dwóch podporach prasy wytrzymałościowej i obciążano ze stałą prędkością przesuwu tłoka 50 N/s do momentu jej zniszczenia. Następnie sześć próbek powstałych po badaniu wytrzymałości na zginanie poddawano badaniu wytrzymałości na ściskanie umieszczając każdą z próbek w prasie i obciążając ze stałą prędkością 2400 N/s do momentu jej zniszczenia. Wynikiem badania jest średnia arytmetyczna z pomiarów z dokładnością do 0.01 MPa.



Rysunek 42. Schemat badania wytrzymałości na zginanie i ściskanie (opracowanie własne)

4.2.3 Czas wiązania

Czas wiązania próbek oznaczono przy wykorzystaniu aparatu Vicata (Multiserw Morek, Brzeźnica, Polska) zgodnie z normą PN-EN 196-3:2016-12 [208]. Po wymieszaniu suchej mieszanki cementowej z wodą, świeżą mieszankę umieszczono w pierścieniu Vicata, ustawionym na szklanej płytce o wymiarach 100 x 100 mm. Warstwę świeżej mieszanki wyrównano do górnej krawędzi pierścienia za pomocą noża. Następnie koniec trzonu aparatu Vicata ustawiono tak, aby jego końcówka dotykała powierzchni badanej próbki. Oznaczenie przeprowadzono poprzez swobodne zanurzenie igły w różnych miejscach badanej próbki. Początkiem wiązania jest czas liczony od momentu wymieszania suchej mieszanki cementowej z wodą do chwili, gdy igła zanurzona w świeżej mieszance zatrzymuje się w odległości 4 ± 1 mm nad powierzchnią płytki. Końcem wiązania jest czas liczony od momentu wymieszania suchej mieszanki cementowej z wodą do chwili, gdy igła zanurzona w świeżej mieszance zagłębia się na maksymalną głębokość 0.5 mm.

4.2.4 Zmiany liniowe

Oznaczenie zmian liniowych wykonano przy użyciu aparatu Graf-Kaufmana, zgodnie z normą PN-EN 13872:2004 [221]. Trzy próbki o wymiarach 160 mm x 40 mm x 40 mm były

zakończone kółkami pomiarowymi trwale związanymi z badanym materiałem. Zmiany wymiarów badanych próbek określono na podstawie różnicy między wartością długości próbki po przechowywaniu, a długością próbki po rozformowaniu wyrażoną w procentach. Wynikiem badania jest średnia arytmetyczna z trzech pomiarów.

4.2.5 Absorpcja wody

Badanie absorpcji wody przez próbki cementowe wykonano na podstawie normy PN-EN 1015-18:2003 [222]. Badanie przeprowadzono na przełamach próbek, których boki zostały zabezpieczone substancją uszczelniającą (poza powierzchnią przełomu). Tak przygotowane próbki umieszczono w kuwecie wypełnionej wodą, powierzchnią przełomu skierowaną ku dołowi. Zanurzenie próbek utrzymywano na poziomie 5–10 mm przez odpowiedni czas 10 min lub 90 min. Po upływie pożądanego czasu próbki wyciągnięto z wody, wytarto wilgotną ściereczką i zważono. Wynikiem badania jest obliczony współczynnik absorpcji wody na podstawie poniższego wzoru (13):

$$C = 0.1(M2 - M1)kg/m^2 \cdot min^{0.5} \quad (13)$$

gdzie,

C – współczynnik absorpcji, $[kg/m^2 \cdot min^{0.5}]$

M1 – masa próbki po 10 min moczenia w wodzie, [g]

M2 – masa próbki po 90 min moczenia w wodzie, [g]

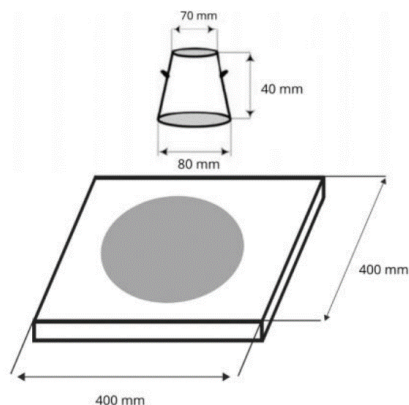
Wynikiem badania jest średnia arytmetyczna z badanych próbek.

4.2.6 Odporność na cykle zamrażania-rozmrażania

Badania przeprowadzono na trzech utwardzonych próbkach poddanych badaniu zgodnie z normą PN-EN 13892-2:2004, kondycjonowanych przez 28 dni w warunkach standardowych. Wysezonowane próbki zostały poddane działaniu 25 cykli zamrażania i rozmrażania. Na jeden cykl składało się: utrzymywanie próbki w temperaturze $-20 \pm 2^\circ C$ przez 4 h oraz w $20 \pm 2^\circ C$ przez 4 h. Po wykonaniu 25 cykli zamrażania i rozmrażania dokonano oceny wizualnej próbek, oznaczono zmianę masy próbek oraz przeprowadzono badanie wytrzymałości na zginanie i ściskanie.

4.2.7 Rozpływ z pierścienia

Pomiar konsystencji świeżych mieszanek cementowych wykonano metodą rozpływu z pierścienia (rysunek 43). Próbkę do badań przygotowano przez wsypanie suchej mieszanki cementowej do odmierzonej ilości wody i wymieszanie mieszadłem (140 obr/min) przez 60 sekund. Po tym czasie zatrzymano mieszarkę na 90 sekund i ponownie mieszano przez 30 sekund utrzymując wysokie obroty mieszarki (280 obr/min). Tak wymieszany materiał umieszczono w pierścieniu zabezpieczonym od wewnętrznej strony za pomocą środka antyadhezyjnego. Następnie pierścień uniesiono w górę pozwalając na swobodne rozlewanie się mieszanki cementowej. Dokonano trzech pomiarów średnicy utworzonego rozlewu. Wynikiem oznaczenia jest średnia arytmetyczna z pomiarów.



Rysunek 43. Schemat badania konsystencji świeżej mieszanki cementowej przy wykorzystaniu metody rozpływu z pierścienia (opracowanie własne)

5. Badania

5.1 Pierwszy etap badań – wybór składników kompozytu cementowego

Badania obejmowały:

- wskazanie najkorzystniejszej reaktywnej pucolany jako napełniacza do kompozytu cementowego na podstawie wyników badań wytrzymałości na zginanie i ściskanie po 28 i 90 dniach kondycjonowania,
- wyznaczenie najkorzystniejszej ilości wybranej reaktywnej pucolany do kompozytu cementowego na podstawie wyników wytrzymałości na zginanie i ściskanie po 28 dniach, gęstości objętościowej i porowatości,

- określenie wpływu wyznaczonej ilości reaktywnej pucolany na wytrzymałość na zginanie i ściskanie po 24h, 7, 14, 28 i 56 dniach, mikrostrukturę i porowatość kompozytu cementowego i nasiąkliwość,
- wyznaczenie najbardziej obiecującego wypełniacza lekkiego na podstawie wyników badań wytrzymałości na zginanie i ściskanie po 7 dniach sezonowania, mikrostruktury i gęstości objętościowej,
- wyznaczenie najkorzystniejszej ilości wybranego wypełniacza lekkiego do kompozytu cementowego na podstawie wyników wytrzymałości na zginanie i ściskanie po 28 dniach dojrzewania oraz porowatości i nasiąkliwości,
- badania wpływu włókien na właściwości kompozytu cementowego na podstawie badań wytrzymałości po 28 dniach sezonowania i mikrostruktury

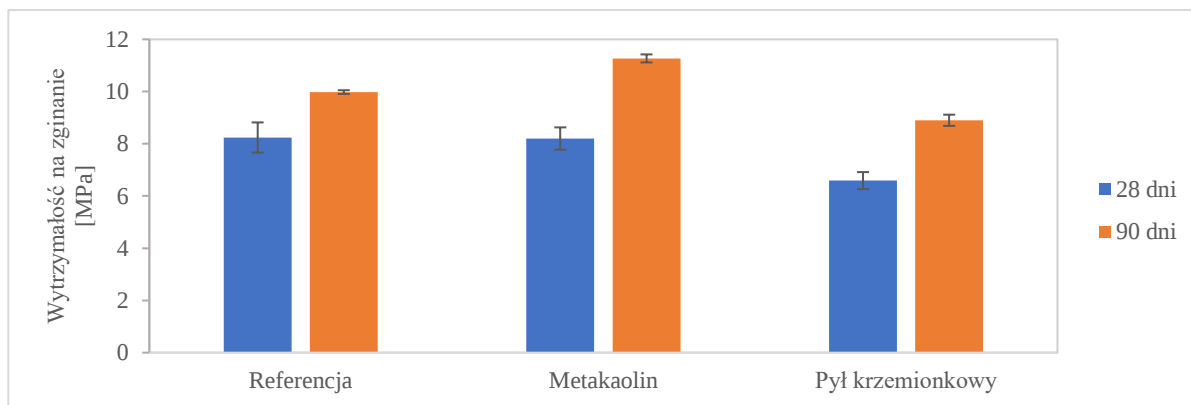
5.1.1 Wskazanie reaktywnej pucolany jako dodatku do cementu na podstawie badań wytrzymałości na ściskanie i zginanie

W celu wyboru najskuteczniejszej reaktywnej pucolany jako dodatku do cementu wykonano badania wytrzymałości na zginanie i ściskanie po 28 dniach i 90 dniach sezonowania próbek. W badaniach próbą referencyjną była zaprawa normowa wykonana z następujących składników zestawionych w tabeli 20.

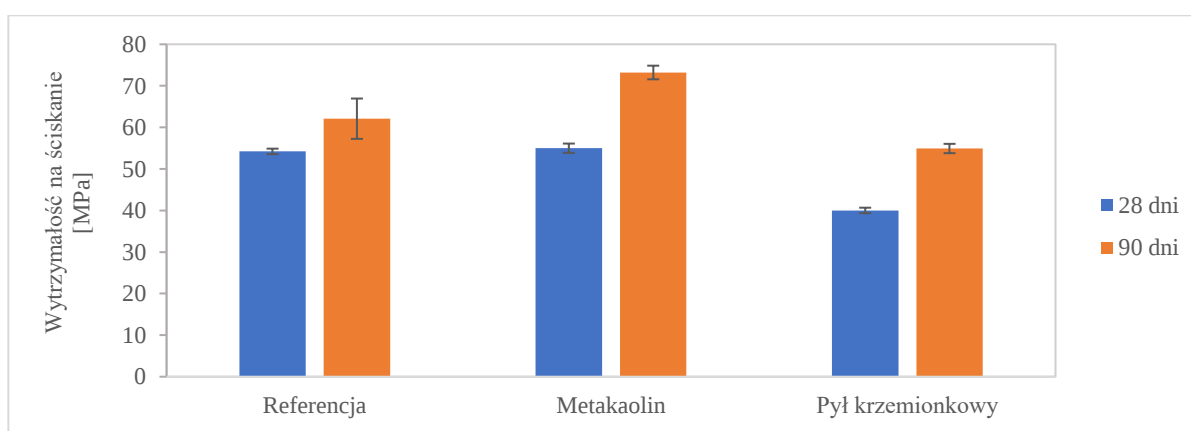
Tabela 20. Skład zaprawy normowej

Składnik	Ilość [g]
Cement	450
Piasek normowy	1350
Woda	225

W przypadku próbek wykonanych z dodatkiem reaktywnych pucolan cement został zastąpiony w 25% reaktywną pucolaną, tj. metakaolinem lub pyłem krzemionkowym. Wyniki badań przedstawiono na rysunkach 44 i 45.



Rysunek 44. Wytrzymałość na zginanie zaprawy normowej i zapraw z dodatkiem metakaolinu i pyłu krzemionkowego po 28 i 90 dniach kondycjonowania



Rysunek 45. Wytrzymałość na ściskanie zaprawy normowej i zapraw z dodatkiem metakaolinu i pyłu krzemionkowego po 28 i 90 dniach kondycjonowania

Analizując otrzymane wyniki badań można zaobserwować, że dla wszystkich badanych próbek wytrzymałość na zginanie po 90 dniach jest wyższa niż po 28 dniach. Próbkę wykonaną z dodatkiem pyłu krzemionkowego mają najniższą wytrzymałość na zginanie z spośród diskutowanych materiałów, zarówno po 28 dniach (6.59 MPa) jak i po 90 dniach (8.90 MPa). Najwyższą wytrzymałość na zginanie wykazuje kompozyt z metakaolinem po 90 dniach (11.27 MPa).

Podobnie jak w przypadku wytrzymałości na zginanie, dla wszystkich badanych próbek zaobserwowano wzrost wytrzymałości na ściskanie po 90 dniach w porównaniu do wyników uzyskanych po 28 dniach sezonowania materiałów. W przypadku próby referencyjnej przyrost ten był mniej widoczny (15%), niż dla próbek z metakaolinem (33%) i pyłem krzemionkowym (37%). Najwyższą wytrzymałość na ściskanie wykazuje kompozyt z metakaolinem po 90 dniach (73.22 MPa), co potwierdza jego pozytywny wpływ na właściwości mechaniczne kompozytów cementowych.

W literaturze wzrost wytrzymałości materiałów cementowych z dodatkiem pucolan przypisywany jest zachodzącej reakcji pucolanowej [85,215,223]. Zgodnie z obserwacjami Setina [224], aktywność pucolanowa zależy od składu chemicznego pucolan, a dokładniej od zawartości aktywnych tlenków, takich jak SiO_2 , Al_2O_3 i Fe_2O_3 . Wraz ze wzrostem udziału procentowego wyżej wymienionych tlenków w reaktywnych dodatkach autorzy obserwowali zwiększenie wytrzymałości materiałów cementowych.

W badaniach własnych zastosowano metakaolin zbudowany z tlenku krzemu(IV) i tlenku glinu(III) (rozdział 2.2.1), oraz pył krzemionkowy składający się z tlenku krzemu(IV) (rozdział 2.2.2). Sumaryczna ilość aktywnych tlenków w metakaolinie była wyższa, niż w pyłe krzemionkowym. Odpowiada to otrzymanym wynikom badań wytrzymałościowych, gdzie wytrzymałość na zginanie i ściskanie była osiągnięta zdecydowanie większe wartości dla próbek z dodatkiem metakaolinu, niż materiałów zawierających pył krzemionkowy. Podobne spostrzeżenia są raportowane w literaturze [76,85,225].

Oprócz zachodzącej reakcji chemicznej, niektórzy badacze podkreślają również efekt fizycznego wypełnienia pustych przestrzeni między składnikami kompozytu cementowego [75,76,226]. Ogólnie zakłada się, że zwarta struktura materiału o zmniejszonej ilości porów zapewnia lepszą wytrzymałość materiału [227]. Porównując wielkość ziaren badanych pucolan można zauważyć, że metakaolin posiada ziarna kilkunastokrotnie mniejsze ($1.2\ \mu\text{m}$), niż pył krzemionkowy ($18\ \mu\text{m}$), pozwalając tym samym na wypełnienie nawet najdrobniejszych szczelin w kompozycie cementowym. Tym samym można przypuszczać, że uzyskane wyższe wartości wytrzymałości próbek z metakaolinem są efektem jego fizycznego i chemicznego działania.

Na podstawie powyższych danych wytypowano do dalszych badań metakaolin, którego obecność w mieszaninie z cementem spowodowała znaczący wzrost wytrzymałości na zginanie i ściskanie. W kolejnych eksperymentach została określona jego optymalna zawartość w projektowanym układzie.

5.1.2 Określenie optymalnej ilości reaktywnej pucolany na podstawie badań jej wpływu na wytrzymałość kompozytu cementowego, gęstości objętościowej i porowatości

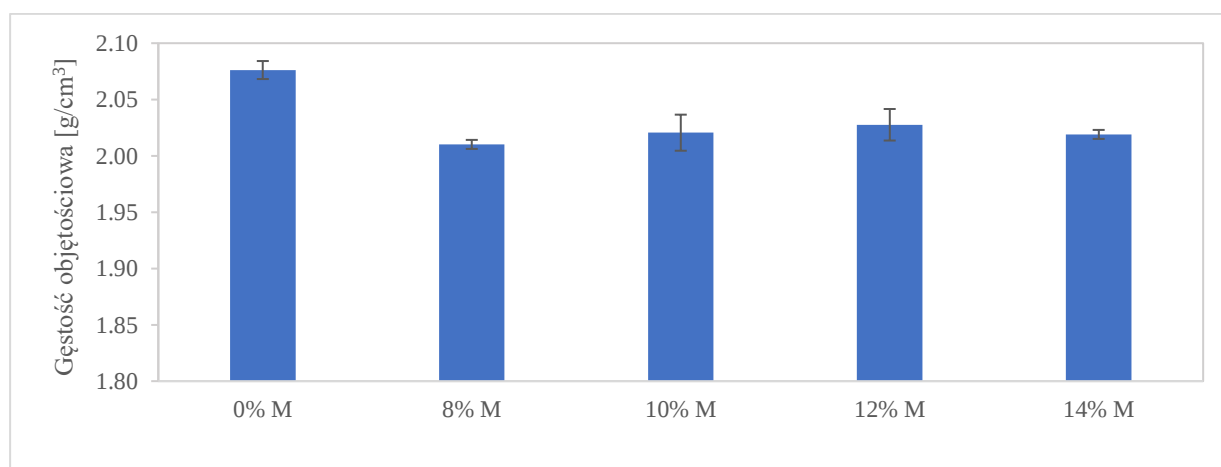
W celu ustalenia optymalnej ilości metakaolinu dla materiałów zawierających wspomnianą pucolanę wykonano badania wytrzymałości na zginanie i ściskanie, gęstości objętościowej i porowatości. Badane materiały zawierały następujące ilości metakaolinu: 0%, 8%, 10%, 12% oraz 14% w stosunku do masy cementu. Dokładny skład materiałów zestawiono w tabeli 21. Współczynnik w/c

wynosił 0.24 dla wszystkich próbek. Wymienione wyżej badania wykonano po 28 dniach sezonowania próbek, a uzyskane rezultaty przedstawiono na rysunkach 46-52.

Tabela 21. Skład materiałów o różnej zawartości metakaolinu

Składniki	0% M	8% M	10% M	12% M	14% M
Cement, [g]	600	600	600	600	600
Metakaolin, [g]	0	48	60	72	84
Mączka wapienna, [g]	200	200	200	200	200
Piasek, [g]	1127	1127	1127	1127	1127
Tylose H3002, [g]	3	3	3	3	3
Melflux 2651F, [g]	10	10	10	10	10

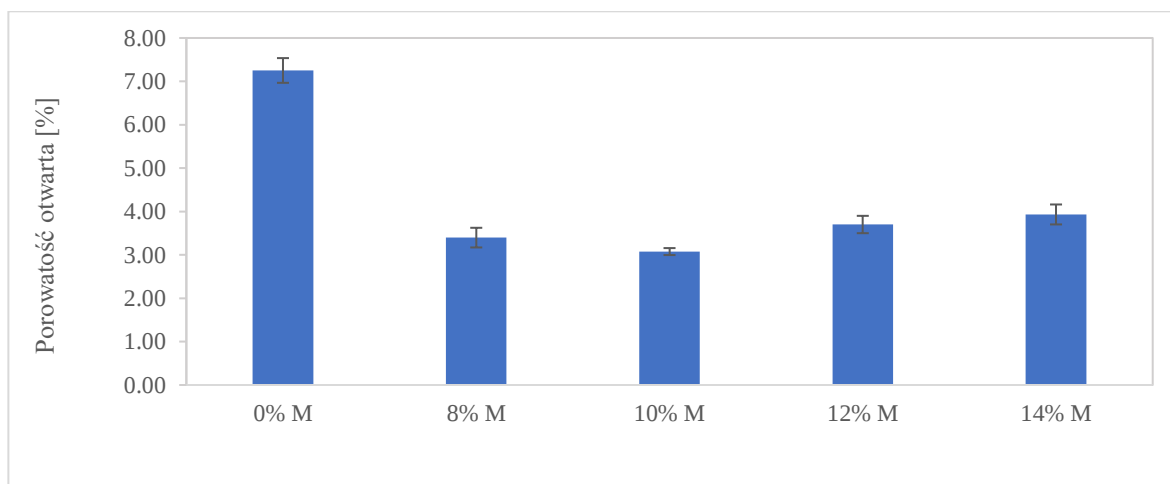
Wyniki badań gęstości objętościowej przedstawiono na rysunku 46. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że dodatek metakaolinu powoduje nieznaczne obniżenie wartości gęstości objętościowej dla wszystkich stwardniałych kompozytów cementowych. Jednocześnie należy zauważyć, że wprowadzenie większych ilości metakaolinu z nie wpływa w istotny sposób na zmianę gęstości objętościowej stwardniałych próbek.



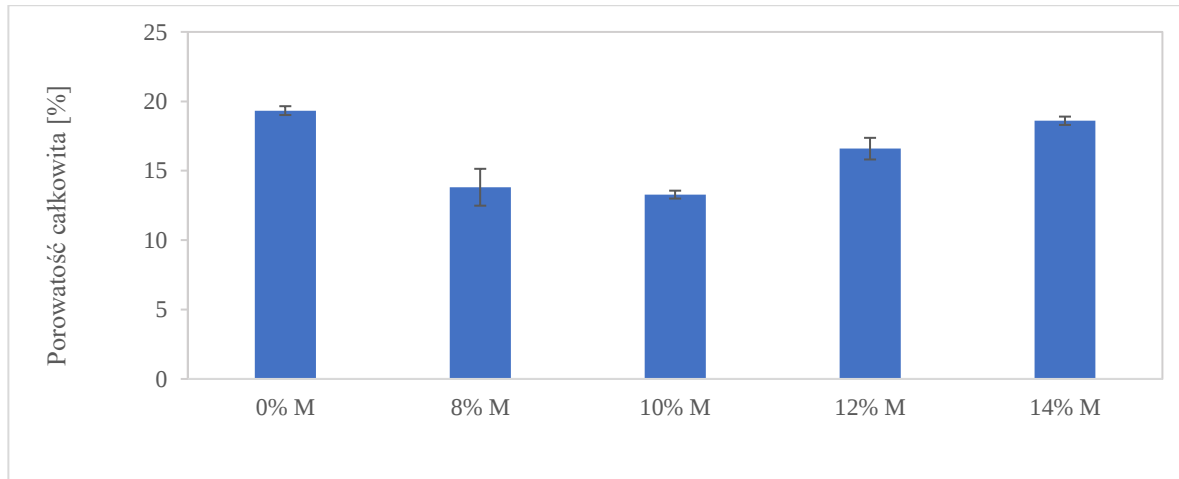
Rysunek 46. Gęstość objętościowa próbek cementowych ze zmienną ilością metakaolinu

Natomiast przeprowadzone badania porowatości materiałów referencyjnych oraz z dodatkiem różnych ilości metakaolinu wykazały, że wprowadzony dodatek znacząco obniża porowatość otwartą stwardniałych kompozytów cementowych w porównaniu do próby kontrolnej (rys. 47). Najniższą porowatość otwartą, wynoszącą 3.08%, zanotowano dla materiałów o zawartości 10% metakaolinu. Ponadto, rezultaty badań wskazują na zmniejszenie porowatości całkowitej kompozytów z dodatkiem metakaolinu (rys. 48). Zwiększenie zawartości metakaolinu od 0% do 10% powoduje znaczące zmniejszenie porowatości

całkowitej. Natomiast po przekroczeniu 10% zawartości metakaolinu porowatość całkowita zaczyna ponownie rosnąć, jednakże wartości te są niższe niż dla próbki kontrolnej. Można przypuszczać, że obserwowane zjawisko jest związane z „efektem rozcieńczenia”, który wynika ze zmiany stosunku między cementem a metakaolinem, wpływając tym samym na właściwości kompozytu [228–230].



Rysunek 47. Porowatość otwarta stwardniałych próbek cementowych z różną ilością metakaolinu

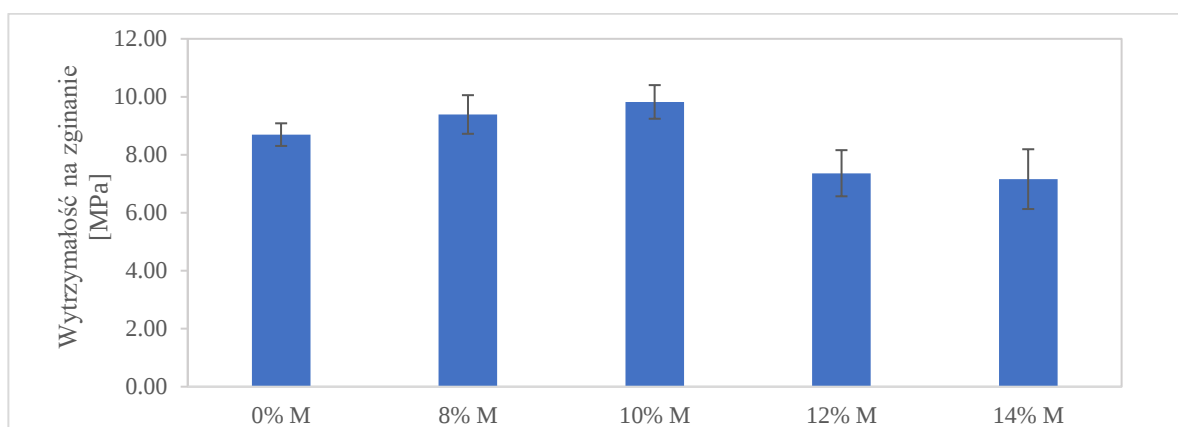


Rysunek 48. Porowatość całkowita stwardniałych próbek cementowych ze zmienną ilością metakaolinu

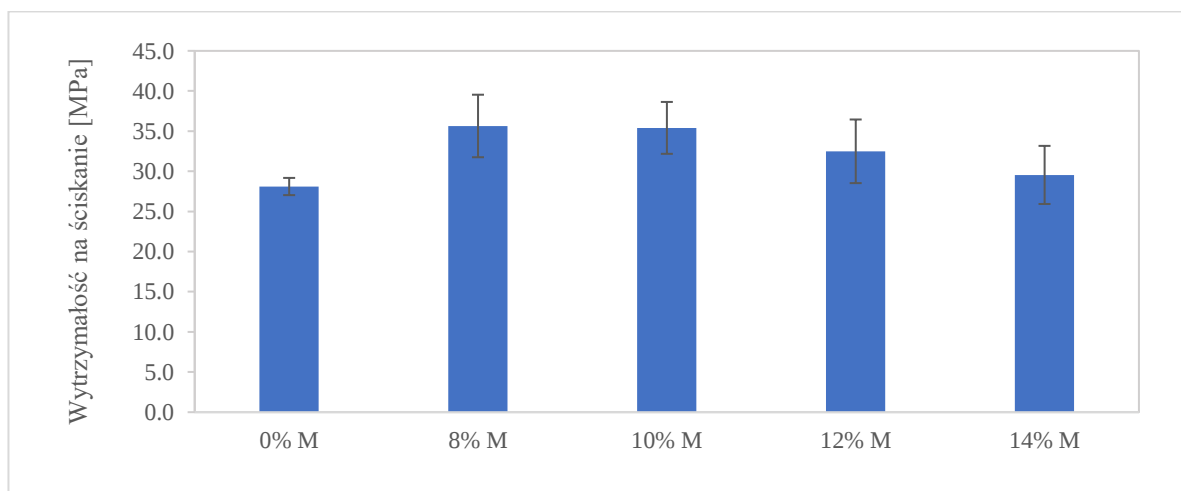
Jak zostało wspomniane w poprzednim rozdziale, metakaolin, ze względu na niewielki rozmiar ziaren może fizycznie wypełniać puste przestrzenie pomiędzy pozostałymi składnikami kompozytu, tworząc bardziej zwartą strukturę [75,76]. Ponadto, fazy C-S-H i C-S-A-H, powstające w wyniku reakcji wodorotlenku wapnia i metakaolinu dodatkowo zagęszczają strukturę kompozytu, zwłaszcza w strefie kontaktowej między zaczynem

cementowym, a ziarnami kruszywa [87,231]. Zmniejszenie porowatości materiału cementowego jest pożądanym efektem, ponieważ prowadzi do zwiększenia jego wytrzymałości, zmniejszenia przepuszczalności dla gazów oraz absorpcji wody. To z kolei przyczynia się do wydłużenia trwałości materiału podczas jego eksploatacji [1,76,231].

Dla kompozytów cementowych z dodatkiem różnej ilości metakaolinu wykonano również badania wytrzymałości na zginanie i ściskanie. Otrzymane wyniki przedstawiono na rysunkach 49 i 50.



Rysunek 49. Wytrzymałość na zginanie próbek cementowych ze zmienną ilością metakaolinu



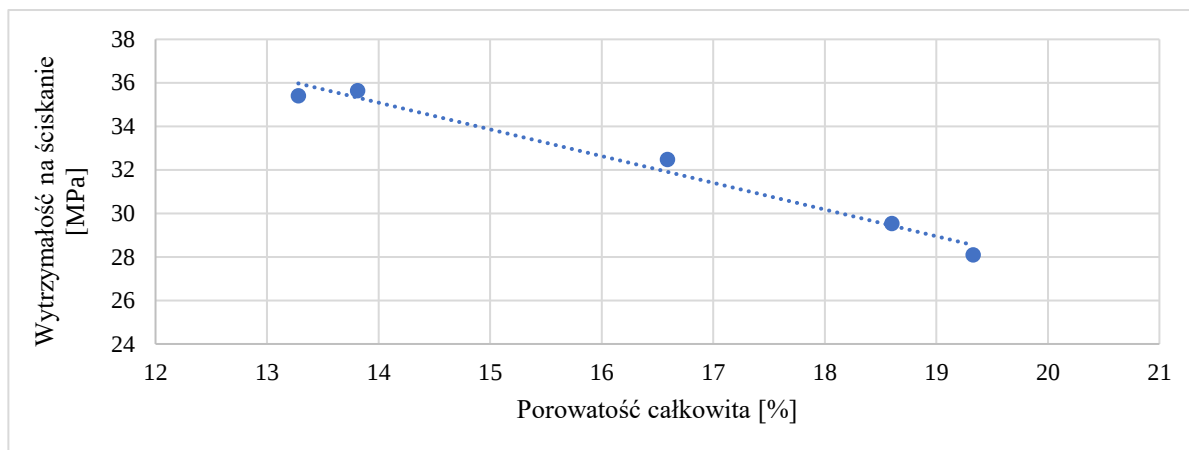
Rysunek 50. Wytrzymałość na ściskanie próbek cementowych ze zmienną ilością metakaolinu

Najwyższą wytrzymałość na zginanie (9.82 MPa) osiągnięto dla materiału zawierającego 10% metakaolinu. Wynik ten jest o 13% wyższy niż wytrzymałość próbki wykonanej bez dodatku napełniacza. Badania pokazują, że zwiększenie ilości metakaolinu powyżej 10% masy cementu stopniowo zmniejsza wytrzymałości na zginanie. Na tej podstawie ustalono, że 10% metakaolinu jest optymalną ilością, w zakresie badanych składów, do uzyskania najlepszej wytrzymałości na zginanie.

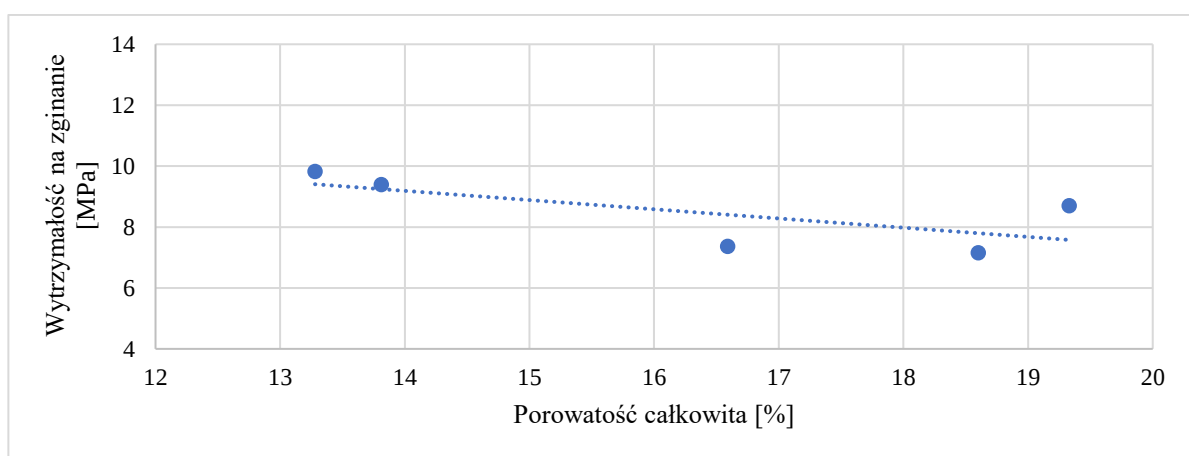
Natomiast analiza wytrzymałości na ściskanie wykazała, że wprowadzenie metakaolinu do badanego układu znacznie zwiększa wytrzymałość kompozytów cementowych w porównaniu do próbek bez omawianego dodatku. Najwyższe wartości uzyskano dla próbek 8% M i 10% M (odpowiednio 35.6 MPa i 35.4 MPa). Wyniki te są o około 26% wyższe niż otrzymane dla próby kontrolnej. Wytrzymałość na ściskanie próbek 12% M i 14% M jest niższa w porównaniu do próbek zawierających 8% i 10% dodatku, ale jednocześnie wyższa niż wartości obserwowane dla próbek bez dodatku metakaolinu. Otrzymane wyniki potwierdzają, iż optymalna zawartość metakaolinu nie powinna przekraczać 10%.

Określona jako optymalna 10% zawartość metakaolinu jest wartością zbliżoną do wartości podawanych w źródłach literaturowych [4,232–235]. Autorzy w swoich badaniach obserwowali najwyższe wytrzymałości materiałów cementowych po dodaniu 10% [232–234], bądź 15% metakaolinu [4,235]. Rozbieżności wynikają z różnic w budowie chemicznej wykorzystanych do testów składników. Efektywność metakaolinu reagującego z cementem zależy od proporcji alitu i belitu [87]. Ważny jest także rodzaj samego metakaolinu, którego charakterystyka zależy od procesu jego wytwarzania [1,223,226]. Z tego względu przeprowadzenie badań na lokalnych surowcach jest niezwykle istotne z punktu widzenia projektowania materiału cementowego.

Na przedstawionych poniżej wykresach przedstawiono wpływ porowatości całkowitej na wytrzymałość na ściskanie (rys. 51) i zginanie (rys. 52) kompozytów cementowych z różną zawartością metakaolinu. Wykres zależności wytrzymałości na ściskanie od porowatości całkowitej pokazuje, że wzrost porowatości prowadzi do znaczącego spadku wytrzymałości. Najwyższą wytrzymałość na ściskanie (około 36 MPa) zaobserwowano dla próbki 10% M o porowatości około 14%, podczas gdy dla materiały 0% M o porowatości wynoszącej 20% wytrzymałość osiągnęła wartość tylko około 28 MPa. Obserwowany trend na wykresie potwierdza, że wytrzymałość na ściskanie materiału zmniejsza się wraz ze wzrostem jego porowatości. Podobny liniowy trend zaobserwowano na wykresie zależności wytrzymałości na zginanie od porowatości całkowitej. Jest to zgodne z ogólną zasadą, że wyższa porowatość materiału cementowego zmniejsza jego zdolność do przenoszenia obciążeń [227].



Rysunek 51. Zależność wytrzymałości na ściskanie od porowatości całkowitej



Rysunek 52. Zależność wytrzymałości na zginanie od porowatości całkowitej

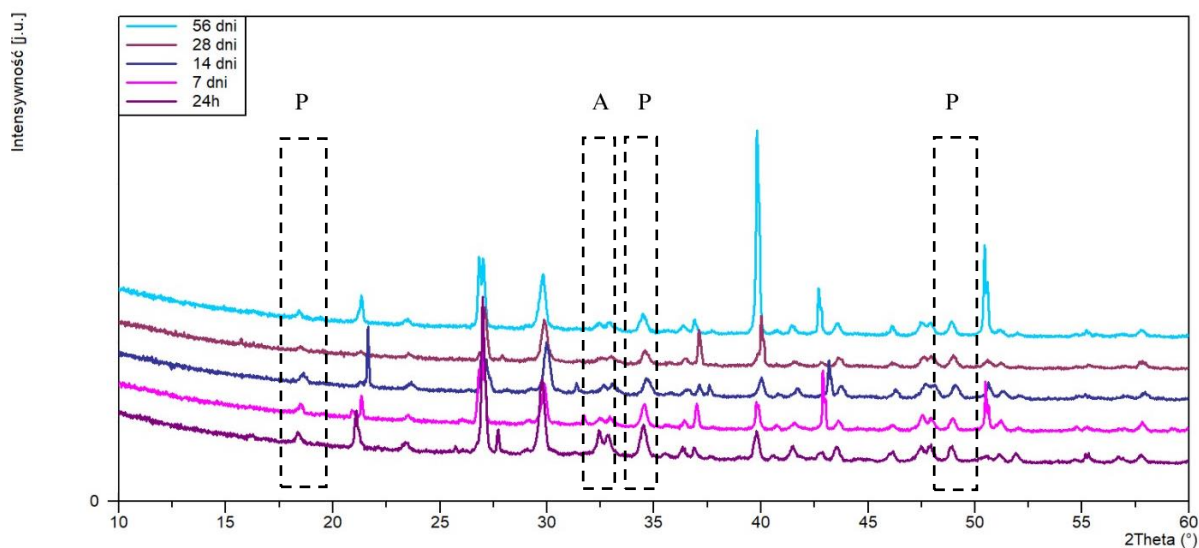
Analiza wyników omówionych wyżej testów wykonanych dla otrzymanych kompozytów cementowych, przeprowadzonych zarówno bez dodatku metakaolinu, jak i z jego różnymi zawartościami, wykazała, że optymalną ilości metakaolinu stanowi 10% względem masy cementu. Wybór ten opiera się na obserwacjach, wskazujących, że przy tej zawartości metakaolinu badane kompozyty osiągają najwyższe wartości wytrzymałości na ściskanie i zginanie, jednocześnie charakteryzując się najniższą porowatością.

5.1.3 Określenie wpływu wyznaczonej ilości reaktywnej pucolany na wybrane właściwości

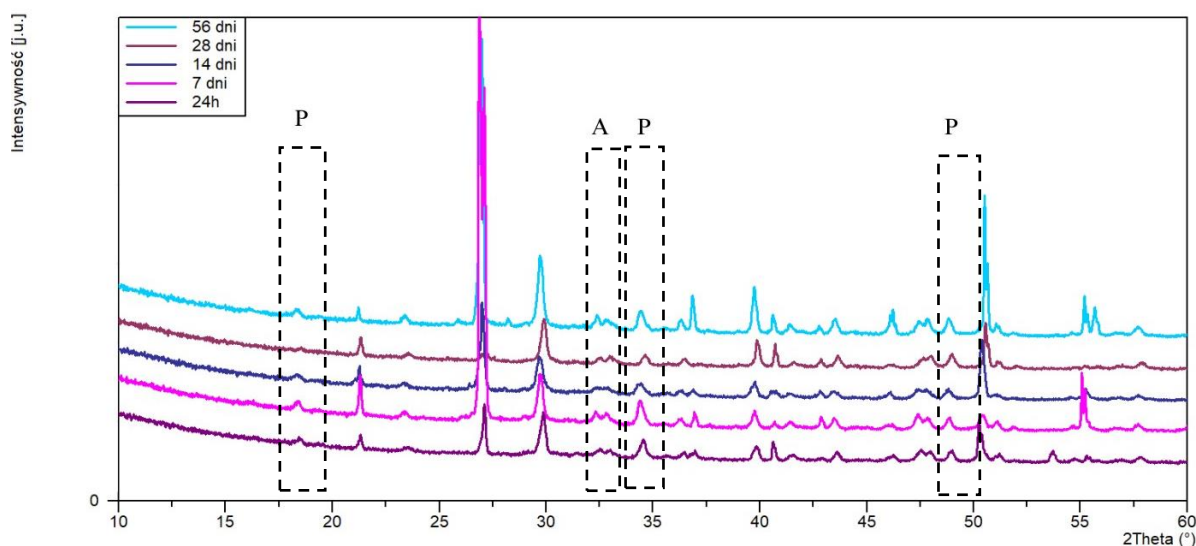
W celu określenia wpływu 10% dodatku metakaolinu względem masy cementu na właściwości kompozytu cementowego przeprowadzono dodatkowe badania mechaniczne i strukturalne. Wykonano pomiary wytrzymałości na zginanie i ściskanie po 24 godzinach oraz po 7, 14, 28 i 56 dniach sezonowania próbek, określono ich porowatość oraz nasiąkliwość, a wyniki porównano z próbą kontrolną. Wykonano również pomiary rentgenograficzne we

wskazanych powyżej terminach w celu określenia zachodzących procesów wewnątrz materiałów. Do analizy początkowego etapu wiązania i twardnienia zastosowano również nieniszczącą metodę ultradźwiękową. Pomiarów wspomnianych etapów prowadzono przez 24 h od momentu wymieszania suchego materiału z wodą. W tym samym czasie rejestrowano zmianę temperatury wewnątrz badanych materiałów. Wyniki wszystkich wymienionych wyżej badań zaprezentowano na rysunkach 53-64 oraz w tabelach 22-23. W badaniach wykorzystano mieszanki opisane jako 0% M i 10% M, których skład został przedstawiony w poprzednim rozdziale 4.1.2 (tab. 21). W przypadku pomiaru prędkości impulsu ultradźwiękowego zastosowano jedynie materiały wiążące (cement lub mieszanina: 90% cementu i 10% metakaolinu), aby uniknąć zakłóceń pomiaru wywołanych przez obecność kruszywa i substancji pomocniczych [236,237].

Na rysunkach 53 i 54 przedstawiono dyfraktogramy badanych materiałów po 24h, 7, 14, 28 i 56 dniach sezonowania.



Rysunek 53. Dyfraktogramy rentgenowskie próby kontrolnej po 24h, 7, 14, 28 i 56 dniach sezonowania. Oznaczenia: A- alit, P- portlantyd



Rysunek 54. Dyfraktogramy rentgenowskie próbki 10% M po 24h, 7, 14, 28 i 56 dniach sezonowania. Oznaczenia: A- alit, P- portlandyt

Wyniki analizy rentgenograficznej pozwoliły na ocenę zmiany składu fazowego kompozytu cementowego i cementowo-metakaolinowego w czasie. Postęp reakcji pucolanowej określono na podstawie porównania intensywności linii dyfrakcyjnych odpowiadających portlandytowi i alitowi. Analizowane zakresy zaznaczono na rysunkach 49 i 50. Na zaprezentowanych powyżej dyfraktogramach można zauważyć, że po 24h od wymieszania suchych składników z wodą intensywność linii dyfrakcyjnych w zakresie kątowym $32-34^\circ$ (alit) jest większa w próbce referencyjnej niż metakaolinowo-cementowej. Sugeruje to, że w obecności metakaolinu zwiększa się szybkość rozpuszczania alitu bądź jego obecność katalizuje hydratację alitu. Podobne obserwacje zmniejszenia zawartości alitu w obecności metakaolinu opisano w literaturze [238]. Analizując zakresy kątów odbłyску charakterystyczne dla wodorotlenku wapnia zaobserwowano, że po 24h dojrzewania w próbce cementowej udział portlandytu jest większy niż w materiale z metakaolinem. Pozwala to przypuszczać, że już w początkowej fazie hydratacji metakaolin ulega reakcji pucolanowej wykorzystując Ca(OH)_2 do utworzenia nowych faz C-S-H i C-S-A-H. Ponadto po 7 dniach sezonowania kompozytu cementowo-metakaolinowego zaobserwowano zwiększenie intensywności linii dyfrakcyjnych odpowiadających wodorotlenkowi wapnia, co najprawdopodobniej wynika z dalszego rozpuszczania faz klinkierowych [239]. W kolejnych etapach dojrzewania materiału 10% M, w 14 i 28 dniu sezonowania, odnotowano zmniejszenie intensywności linii dyfrakcyjnych portlandytu w porównaniu do 7 dnia sezonowania. Natomiast w kompozycie cementowym intensywność linii dyfrakcyjnych wodorotlenku

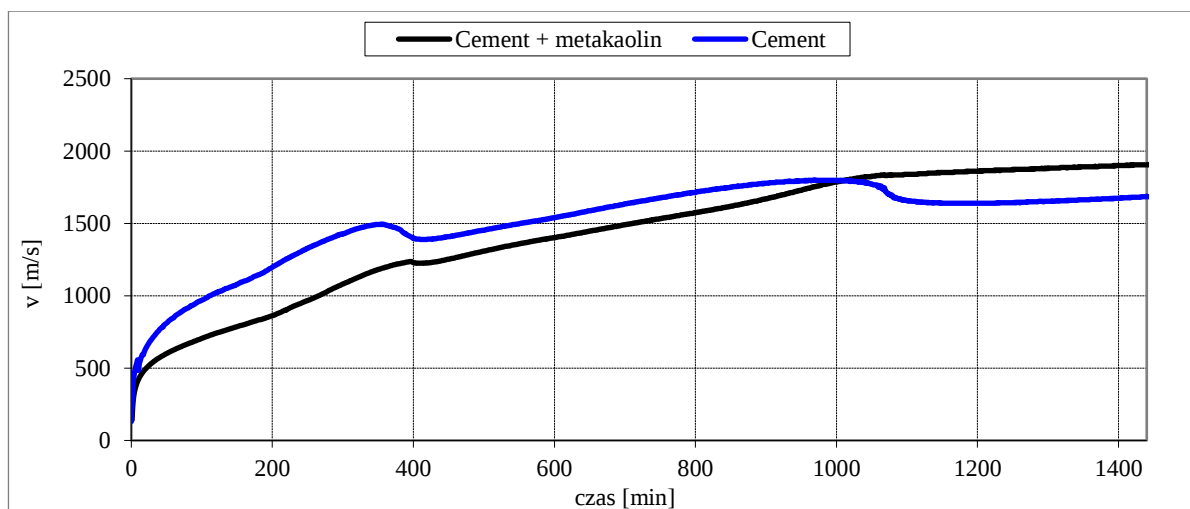
wapnia zmniejszyła się dopiero w 28 dniu dojrzewania. Powyższe obserwacje wskazują na występowanie reakcji pucolanowej w obecności metakaolinu. W 56 dniu dojrzewania próbek widoczne na rysunkach 49 i 50 linie dyfrakcyjne alitu o niewielkiej intensywności sugerują obecność niezhidratyzowanych faz klinkierowych w obu badanych materiałach.

W większości opublikowanych prac metoda ultradźwiękowa wykorzystywana była do określenia struktury stwardniałego betonu oraz identyfikacji obszarów o słabszych parametrach mechanicznych [240–242]. Jednakże, niektórzy badacze wykorzystali tę metodę do oceny początkowego okresu twardnienia [236,237,243–246]. Podstawą do zastosowania tej metody w badaniach własnych jest fakt, że prędkość rozchodzenia się fali ultradźwiękowej zależy od ośrodka, przez który przechodzi [236]. Rozważając świeżą mieszankę cementową jako hydratyzującą, niejednorodną mieszaninę dwufazową, można oczekiwać, że w miarę postępu reakcji i wytrącania się fazy stałej, prędkość rozchodzenia się fali ultradźwiękowej będzie wzrastać.

W literaturze można znaleźć niejednoznaczne informacje dotyczące wpływu metakaolinu na początkowy etap twardnienia materiałów cementowych. Według części autorów [239] efekt działania metakaolinu związany jest jedynie z jego fizyczną obecnością w mieszaninie. Zdaniem innych [238,247,248], metakaolin katalizuje reakcję hydratacji cementu poprzez tworzenie dodatkowych miejsc zarodkowania i/lub zwiększając szybkość rozpuszczania faz cementu. Ograniczona liczba badań w tym zakresie oraz brak konsensusu wśród autorów wskazują na potrzebę dalszych eksploracji tego zagadnienia. Z praktycznego punktu widzenia informacje dotyczące początkowego etapu twardnienia materiałów mogą być użyteczne, zwłaszcza biorąc pod uwagę materiały szybkowiążące, gdzie wymagana jest wysoka wytrzymałość wczesna. W związku z powyższym podjęto próbę określenia wpływu metakaolinu na początkowy okres twardnienia cementu z wykorzystaniem metody ultradźwiękowej.

Uzyskane dane pomiarowe zaprezentowano na rysunkach 51-55. Na rysunku 51 zestawiono krzywe zmiany prędkości impulsu ultradźwiękowego dla badanych materiałów. Obserwowane zmiany prędkości fali odzwierciedlają zmiany mikrostrukturalne związane z przejściem badanych materiałów ze stanu plastycznego do związanego [63]. Zauważono, że przebieg krzywych jest różny, co sugeruje, że zachodzące zmiany wewnątrz materiału cementowego i cementowo-metakaolinowego przebiegają z odmienną szybkością. Należy zaznaczyć, że wpływ na wynik pomiaru ma ilość obecnej wody w układzie [243]. Przygotowane do badań zaczyny cementowe różniły się zawartością wody, ze względu na różną wodozadność badanych sypekich materiałów (próbka cementowa – 80 g wody, próbka

cementowo-metakaolinowa – 92 g wody). W związku z tym, rozbieżność w przebiegu krzywych do ok. 380 minuty prawdopodobnie wynika z różnej ilości wody w układzie, która w tym czasie stopniowo jest wykorzystywana w procesie hydratacji oraz częściowo ulega odparowaniu.

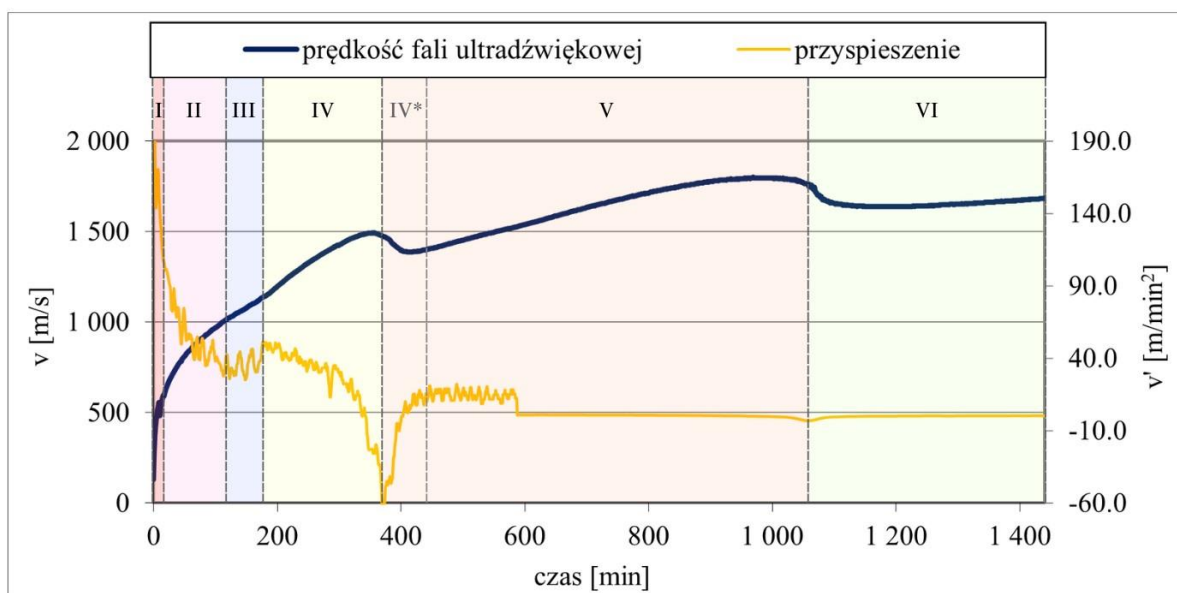


Rysunek 55. Zestawienie prędkości fali ultradźwiękowej dla próbki cementu i mieszaniny cementu z metakaolinem w czasie pomiaru metodą ultradźwiękową

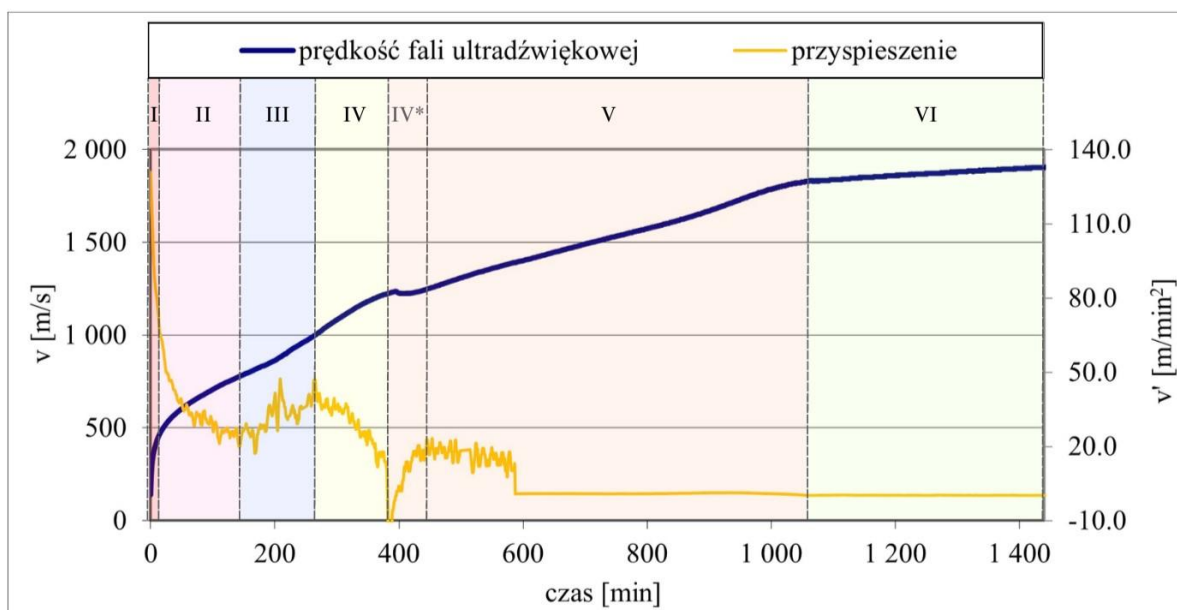
Analizując przebieg krzywych zmiany prędkości fali ultradźwiękowej oraz jej pierwszej pochodnej w czasie dla cementu i mieszaniny cementu z metakaolinem na rysunkach 52 i 53 wyszczególniono kilka głównych etapów: I– rozpuszczanie, II– kondensacja, III– indukcja, IV– przyspieszenie, V- hamowanie, VI- stabilizacja [237,243,249]. Zakres czasowy poszczególnych etapów wczesnego dojrzewania materiałów przedstawiono w tabeli 22. Poszczególne etapy zostały wyznaczone na podstawie punktów przegięcia na wykresie pierwszej pochodnej prędkości rozchodzenia się fali ultradźwiękowej w czasie. Poniżej przedstawiono dokładniejszą analizę każdego etapu.

Tabela 22. Zkres czasowy poszczególnych etapów wczesnego dojrzewania materiałów

Etap	Cement		Cement + metakaolin	
	początek, [min]	koniec, [min]	początek, [min]	koniec, [min]
I	0	10	0	10
II	10	123	10	147
III	123	173	147	278
IV	173	369	278	390
V	369	1061	390	1067
VI	1061	1440	1067	1440



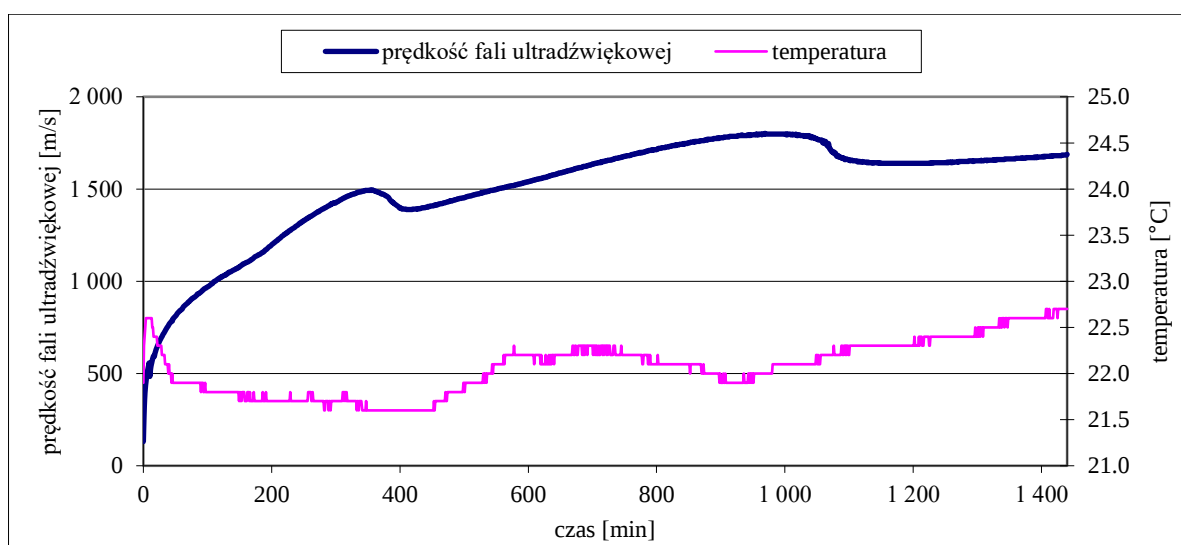
Rysunek. 56. Prędkość fali ultradźwiękowej oraz jej pierwsza pochodna dla próbki cementowej w czasie pomiaru metodą ultradźwiękową



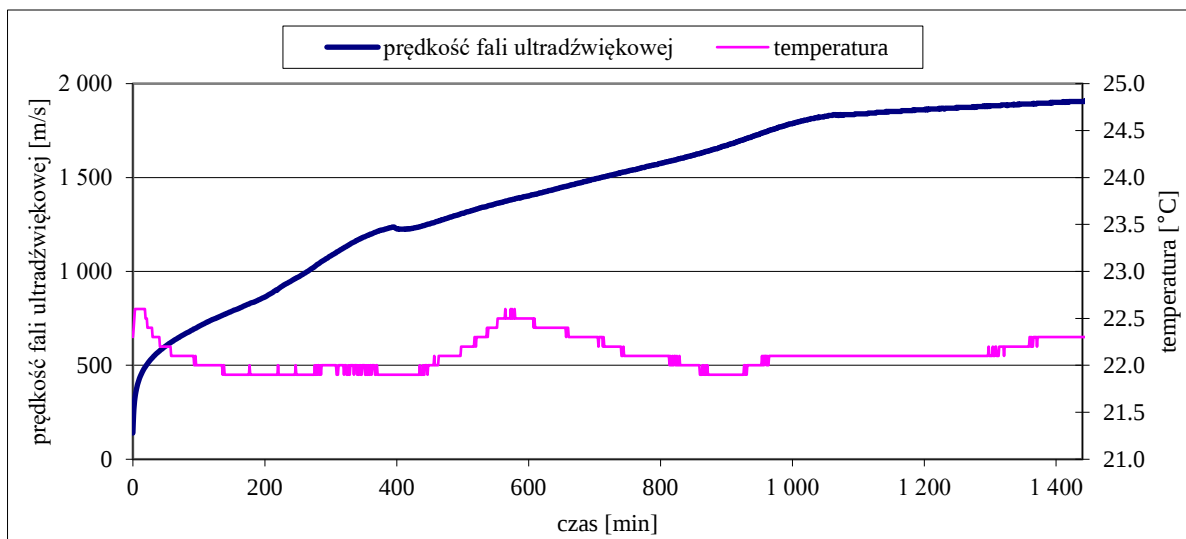
Rysunek. 57. Prędkość fali ultradźwiękowej oraz jej pierwsza pochodna dla próbki cementowo-metakaolinowej w czasie pomiaru metodą ultradźwiękową

Początkowa szybkość fal ultradźwiękowych wynosiła około 130 m/s i była taka sama dla obu materiałów. Niskie wartości sugerują, że w mieszaninie były obecne drobne pęcherzyki powietrza powstałe podczas mieszania suchego materiału z wodą [246]. Etap I, któremu

przypisywane jest rozpuszczanie się ziaren fazy stałej oraz tworzenie ettringitu [249], trwa około 10 minut w obu materiałach. Zjawisku rozpuszczania się ziaren cementu towarzyszy podwyższenie temperatury [63], co zaobserwowano zarówno w przypadku próbki cementowej, jak i mieszaniny cementowo-metakaolinowej (rys. 54 i 55). Zarejestrowana maksymalna wartość temperatury próbki cementowej wynosiła 22.6°C w I etapie. Dokładnie taką samą wartość temperatury odnotowano w próbce cementowo-metakaolinowej. Sugeruje to, że pierwszy etap dojrzewania przebiega w analogiczny sposób w obu badanych materiałach. Warto w tym miejscu zaznaczyć, że zarejestrowane temperatury są niższe niż te w izolowanym układzie, ponieważ w metodzie ultradźwiękowej układ pozostaje częściowo otwarty. W związku z tym, odnotowana temperatura jest wypadkową temperatury wewnątrz materiału oraz temperatury otoczenia, do której częściowo oddawana jest energia. Obserwowany początkowy wzrost prędkości ultradźwięków jest także związany z występującymi procesami fizycznym, takimi jak migracja pęcherzyków powietrza na powierzchnię oraz niewielkie grawitacyjne osiadanie cząstek stałych, powodujące miejscowe zagęszczenie struktury [237,250].



Rysunek. 58. Zmiana prędkości fali ultradźwiękowej oraz temperatury próbki cementowej w czasie pomiaru metodą ultradźwiękową



Rysunek. 59. Zmiana prędkości fali ultradźwiękowej oraz temperatury próbki cementowo-metakaolinowej w czasie pomiaru metodą ultradźwiękową

W II etapie dojrzewania materiałów obserwowany jest wzrost prędkości impulsu ultradźwiękowego. W tym czasie, zgodnie z obecnym stanem wiedzy, tworzone są pierwsze produkty hydratacji cementu, głównie faza C-S-H, portlantyd oraz ettringit [59,60,63,251]. Następnym etapem postępujących reakcji jest zmiana stanu skupienia z fazy ciekłej w fazę stałą. Wydłużony czas trwania etapu II materiału cementowo-metakaolinowego względem próbki cementowej może być związany z zachodzeniem dodatkowych procesów zwilżania i rozpuszczania ziaren cementu i metakaolinu [238,252]. Warto zaznaczyć, że szybkość rozpuszczania się ziaren metakaolinu zależy od pH roztworu, które zmienia się w trakcie hydratacji cementu [238].

Trzeci etap dojrzewania nazwany okresem indukcji, charakteryzuje się niewielkim wzrostem prędkości impulsu ultradźwiękowego. W tym czasie następuje wzrost objętości fazy stałej, a produkty hydratacji zaczynają łączyć się w większe aglomeraty. Rozpoczyna się tworzenie struktury związanej porowatej [237]. W próbce cementowej początek tego etapu odnotowano w 123 minucie, a koniec w 173 minucie. Wyniki te korelują z początkiem i końcem czasu wiązania określonymi według metody Vicata (rozdział 2.1, tabela 10), gdzie początek czasu wiązania wskazano w 120 minucie, a koniec w 165 minucie. Aby potwierdzić, że etap III określa początek i koniec wiązania materiałów wykonano dodatkowe badanie czasu wiązania próbki cementowo-metakaolinowej metodą Vicata. Początek czasu wiązania próbki z metakaolinem odnotowano w 137 minucie, a koniec w 280 minucie. Uzyskane wartości niewiele odbiegają od tych wyznaczonych metodą ultradźwiękową, gdzie początek i koniec etapu III w materiale cementowo-metakaolinowym przypada odpowiednio: w 147 i 278

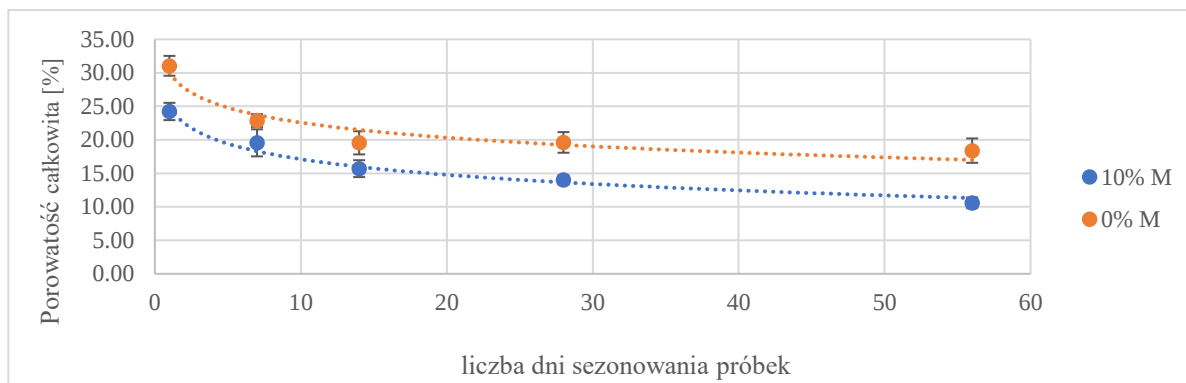
minucie. Potwierdzono zatem możliwość zastosowania metody ultradźwiękowej do określenia czasu wiązania materiałów wiążących. Ponadto, zaobserwowano dwie kluczowe różnice w przebiegu etapu III w badanych materiałach. Pierwsza dotyczy czasu trwania tego okresu. W próbce cementowej etap indukcji trwał 50 minut, natomiast w próbce cementowo-metakaolinowej aż 131 minut. Wydłużony czas wiązania materiałów cementowych z dodatkiem pucolan w porównaniu do próbek cementowych zauważyli także Brook [253] i Batis [254]. Możliwą przyczyną tego zjawiska jest opisywany w literaturze tzw. efekt rozcieńczenia, związany ze zmniejszoną ilością cementu w materiale [255,256], oraz wspomniana wcześniej szybkość rozpuszczania się ziaren metakaolinu zależna od pH roztworu [238]. Kolejna różnica dotyczy ilości obserwowanych punktów przegięcia pochodnej prędkości fali ultradźwiękowej w badanych materiałach. W próbce cementowej zidentyfikowano jeden punkt przegięcia w 173 minucie, natomiast w próbce z metakaolinem dwa punkty – pierwszy w 205 minucie i drugi w 278 minucie. Odnotowane dwukrotne przyśpieszenie prędkości fali ultradźwiękowej sugeruje, że wewnątrz materiału cementowo-metakaolinowego zachodzą dodatkowe procesy tworzenia produktów reakcji. Sprzyja to twierdzeniu, że metakaolin wykazuje działanie nukleacyjne i może stanowić dodatkowe miejsca powstawania hydratów, co zostało opisane w literaturze [238,239,247].

Kolejny etap (IV) dojrzewania materiałów związany jest z dalszym rozpuszczaniem faz klinkierowych oraz wytrącaniem produktów reakcji [59]. Juilland i współautorzy [257] zauważyli, że szybkość rozpuszczania faz klinkierowych zmniejsza się podczas wytrącania $\text{Ca}(\text{OH})_2$, pośrednio wpływając na ilość powstającej fazy C-S-H. Po tym etapie obserwowane jest nieznaczne zmniejszenie prędkości fali ultradźwiękowej w około 380 minucie w obu materiałach. Zgodnie z badaniami John i Lothenbach [258] możliwą przyczyną tego zjawiska jest częściowe rozpuszczanie się portlandydu. Utworzone jony Ca^{2+} i OH^- mogą następnie migrować w porach kompozytu cementowego i inicjować dalsze procesy hydratacji z utworzeniem kolejnej fazy C-S-H. Istotną różnicą pomiędzy dwoma badanymi materiałami jest ten etap (IV*). W próbce z metakaolinem zmiana prędkości fali ultradźwiękowej jest zdecydowanie mniejsza niż w materiale cementowym, co może oznaczać, że już w tym okresie część portlandydu jest wykorzystywana na reakcję pucolanową, która prowadzi do utworzenia fazy C-S-H i C-S-A-H [1,248,252,259]. Inną możliwością jest opisywana wcześniej zdolność metakaolinu do nukleacji, skutkująca utworzeniem większej ilości fazy C-S-H. Powstanie tych dodatkowych produktów reakcji może skutkować łagodniejszą zmianą prędkości fali ultradźwiękowej w tym okresie.

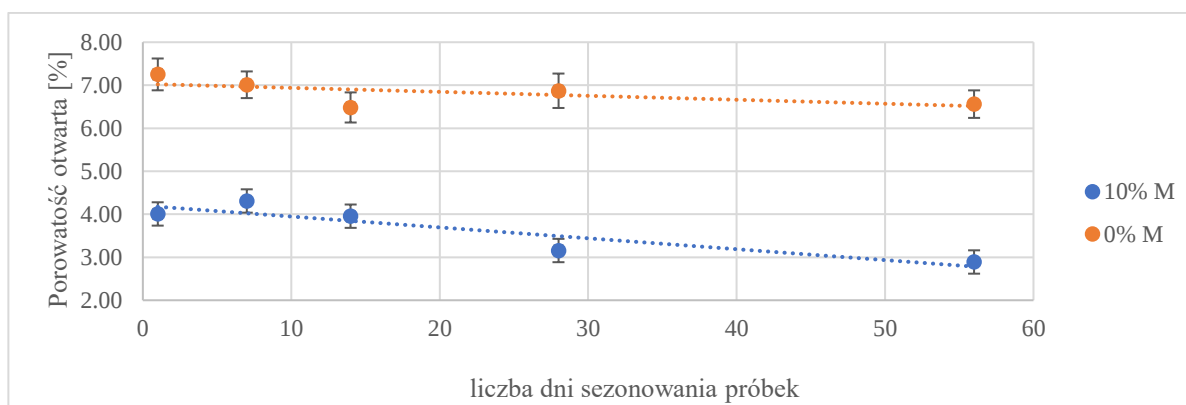
Dalszy przebieg krzywej narastania prędkości fali charakteryzuje się mniejszym nachyleniem w porównaniu do wcześniejszego etapu (IV). Towarzyszące temu zmiany mikrostrukturalne wynikają z tworzenia się kolejnych uwodnionych produktów reakcji. W czasie trwania tego okresu obserwowany jest również wzrost temperatury w obu badanych materiałach. W przypadku próbki cementowej zmiana temperatury podczas etapu V obejmuje szeroki przedział czasowy od 454 do 902 minuty. Wartości zarejestrowanej temperatury w tym wypadku pozostają podwyższone (22.3°C), jednak nie osiągają wyraźnie zdefiniowanego maksimum. Taka charakterystyka sugeruje, że procesy zachodzące w materiale cementowym w etapie V są stopniowe. Natomiast w próbce cementowo-metakaolinowej zmiana temperatury podczas etapu V przebiega z wyraźnie zaznaczonym maksimum w 576 minucie (22.6°C). Pozwala to przypuszczać, że w tym okresie procesy hydratacji materiału cementowo-metakaolinowego zachodzą z większą intensywnością niż w próbce cementowej. Obserwacje potwierdzają, że metakaolin powoduje wzrost temperatury mieszanki cementowej oraz pozwalają przypuszczać, że w jego obecności powstaje więcej zarodków produktów hydratacji cementu.

W miarę postępu twardnienia cementu, szybkość wytrącania produktów hydratacji maleje [63], co skutkuje obserwowanym mniejszym przyrostem prędkości fal ultradźwiękowych w porównaniu do poprzednich etapów. Pod koniec etapu VI, nazwanego etapem stabilizacji, odnotowano kolejne zmniejszenie prędkości ultradźwięków w 1049 minucie w próbce cementowej, co ponownie można przypisać częściowemu rozpuszczaniu się portlandytu [260]. W materiale cementowo-metakaolinowym nie zaobserwowano takiego zjawiska. Uwzględniając przebieg prędkości impulsu ultradźwiękowego w całym okresie badawczym można stwierdzić, że tworzenie produktów hydratacji w obecności 10% metakaolinu jest stabilniejsze niż w czystym materiale cementowym.

Porowatość badanych kompozytów cementowych, zarówno z dodatkiem metakaolinu, jak i bez niego, została zbadana w tych samych okresach co ich wytrzymałość. Wyniki porowatości całkowitej zostały przedstawione na rysunku 56, natomiast wyniki porowatości otwartej zamieszczono na rysunku 57. Następnie uzyskane dane dotyczące porowatości całkowitej porównano z wynikami wytrzymałości, aby ocenić wzajemne zależności pomiędzy tymi parametrami. Z kolei porowatość otwartą porównano z wynikami nasiąkliwości.



Rysunek 60. Porowatość całkowita badanych kompozytów cementowych



Rysunek 61. Porowatość otwarta badanych kompozytów cementowych

Kompozyty cementowe są z natury materiałami porowatymi. Zmiana porowatości tych materiałów w czasie jest odzwierciedleniem zachodzącego procesu hydratacji cementu. Próbkę bez dodatku metakaolinu (0% M) początkowo wykazywały porowatość całkowitą na poziomie 31.05% jednakże, w ciągu pierwszych 14 dni zaobserwowano znaczący spadek ich porowatości do 19.55%. W tym czasie, najczęściej, następują znaczące zmiany składu fazowego hydratyzującego układu i tworzenie bezpostaciowej fazy C-S-H [59]. Eksperymentatorzy są zgodni, że wzrost fazy C-S-H wpływa na przyspieszenie reakcji w początkowym okresie, podobnie jak strącanie i wzrost kryształów wodorotlenku wapnia [59,63]. Dalszy przebieg reakcji i wzrost wielkości produktów hydratacji cementu powoduje spowolnienie reakcji [59]. W przeprowadzonych badaniach zaobserwowano także okres spowolnienia hydratacji, występujący między 14, a 56 dniem twardnienia (rys. 56). W tym okresie zmiana porowatości materiału była zdecydowanie niższa, niż w pierwszych 14 dniach. Dobrze to odzwierciedla przyporządkowana linia trendu o przebiegu logarytmicznym.

Z kolei próbki z 10% dodatkiem metakaolinu (10% M) początkowo wykazywały porowatość całkowitą wynoszącą 24.23% po jednym dniu sezonowania. Jest to wartość o

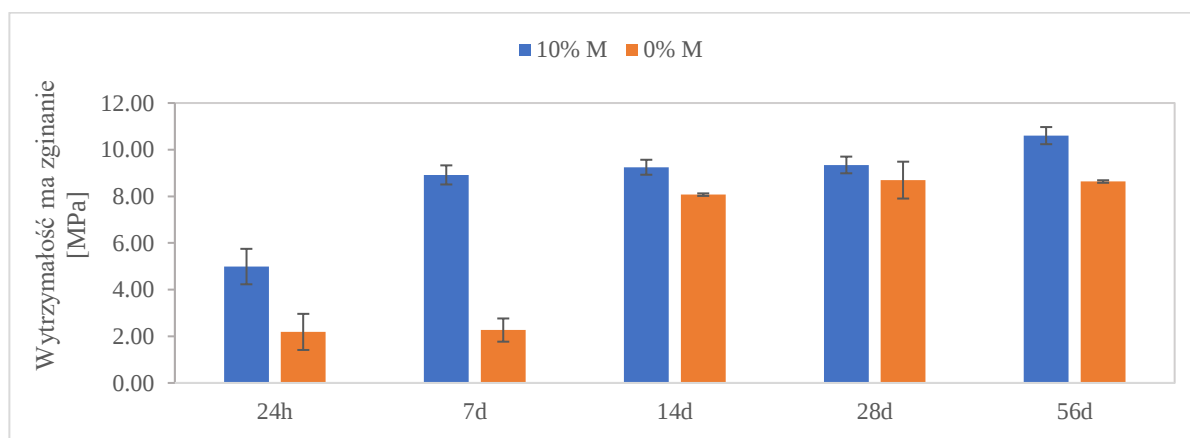
prawie 7% niższa w porównaniu do 31.05% porowatości próby kontrolnej. Jing i współautorzy [239] prowadzili badania dotyczące początkowego etapu hydratacji mieszaniny cementu i metakaolinu. Stwierdzili, że zmniejszenie porowatości materiału w okresie pierwszych trzech dni twardnienia jest związane z efektem wypełnienia matrycy cementowej przez metakaolin. Natomiast Lagier i Kurtis [4] uważają, że w pierwszych 24h metakaolin katalizuje hydratację cementu tworząc dodatkowe miejsca zarodkowania i/lub zwiększając szybkość rozpuszczania faz cementu. Przeprowadzone badania metodą ultradźwiękową potwierdzają zmiany w przebiegu reakcji w obecności metakaolinu w początkowym etapie twardnienia, co zostało dokładniej omówione na początku tego rozdziału.

Analizując okres początkowych 14 dni twardnienia próbek 10% M zauważono, że porowatość otwarta zmniejszyła się istotnie osiągając wartość 15.70%. Porowatość całkowita tego materiału była niższa, niż porowatość materiału kontrolnego w tym samym dniu badania, która wynosiła 19.55%. Uzyskana niższa porowatość materiału 10% M jest związana z zachodzącą reakcją pucolanową i tworzeniem faz C-S-H i C-S-A-H, których obecność powoduje zagęszczenie struktury wewnątrz materiału [1,225,239,259].

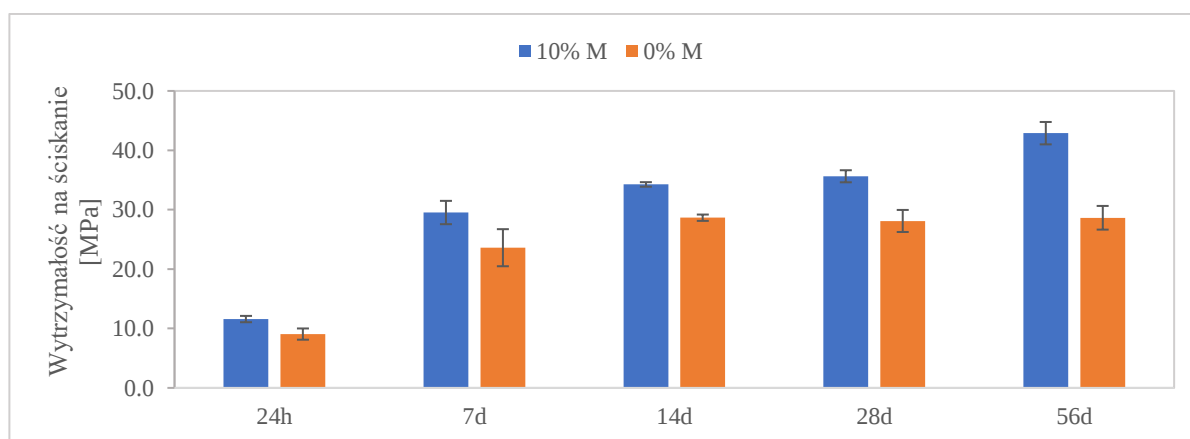
Po 28 dniach sezonowania porowatość całkowita próbek 0% M wynosiła około 19.61%, a po 56 dniach niewiele się zmieniła i spadła do wartości 18.39%. Natomiast porowatość całkowita próbek 10% M wynosiła odpowiednio: 14.01% po 28 dniach oraz 10.60% po 56 dniach sezonowania. Obserwowane dane wskazują, że porowatość całkowita kompozytów cementowych z dodatkiem metakaolinu oraz bez dodatku maleje wraz z wydłużeniem okresu sezonowania. Próbkę z dodatkiem 10% metakaolinu względem masy cementu wykazują jednakże niższą porowatość całkowitą na każdym etapie badania w porównaniu do próbek bez metakaolinu.

Podobne zależności zaobserwowano analizując wytrzymałość na zginanie i ściskanie badanych materiałów (rys. 58 i 59). Kompozyty cementowe z metakaolinem charakteryzowały się wyższą wytrzymałością na zginanie i ściskanie we wszystkich badanych okresach. Największe różnice zaobserwowano w początkowych okresach dojrzewania próbek, tj. po 24 godzinach i 7 dniach, podobnie jak w przypadku porowatości tych materiałów (rys. 56). Po 24 godzinach próbka 10% M wykazywała dwukrotnie wyższą wytrzymałość na zginanie niż próba kontrolna, a po 7 dniach różnica w ich wytrzymałościach była ponad trzykrotna. W kolejnych dniach sezonowania materiałów, między 14 a 56 dniem, przyrost wytrzymałości był mniej widoczny zarówno w przypadku materiałów 0% M jak i 10% M. Analogiczne zależności odnotowano w przypadku ich porowatości w tym okresie (rys. 56). Sugeruje to, że wzrost wytrzymałości materiałów z metakaolinem jest wynikiem zachodzących zmian

mikrostrukturalnych, które są odmienne, niż w układzie składającym się jedynie z cementu portlandzkiego. Dodatkowo, warto zaznaczyć, że maksymalny efekt reakcji metakaolinu z portlantydem przypada między 7 a 14 dniem od wymieszania mieszanek z wodą [211].

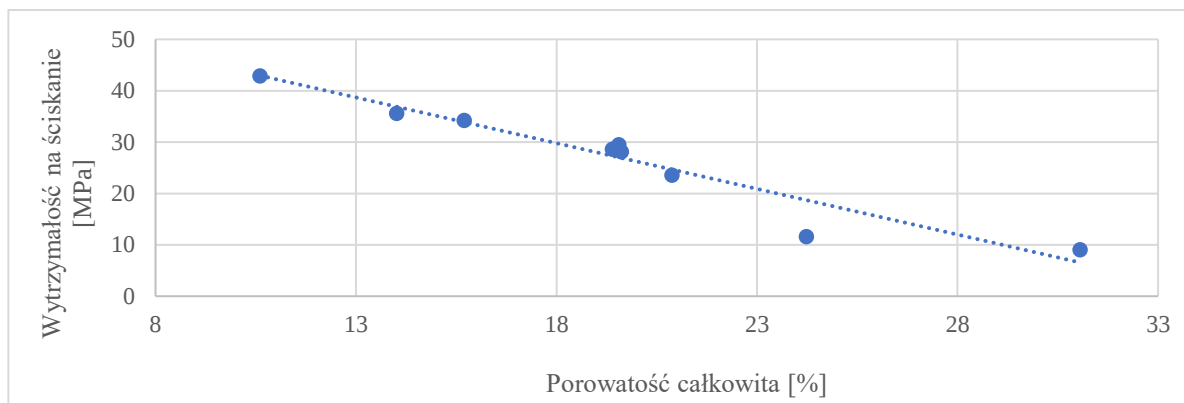


Rysunek 62. Wytrzymałość na zginanie badanych próbek cementowych po różnym czasie sezonowania



Rysunek 63 Wytrzymałość na ściskanie badanych próbek cementowych po różnym czasie sezonowania

Uzyskane wyniki badań wytrzymałości na ściskanie i porowatości całkowitej w całym badanym okresie sezonowania dla próbek z 10% dodatkiem metakaolinu względem masy cementu i bez wprowadzonego dodatku, zestawiono na wykresie (rys. 60). Linia trendu o nachyleniu ujemnym wskazuje na odwróconą zależność między porowatością całkowitą, a wytrzymałością na ściskanie. Oznacza to, że podobnie jak w przypadku wytrzymałości na zginanie, wraz ze wzrostem porowatości wytrzymałość na ściskanie kompozytów cementowych maleje.



Rysunek 64. Zależność wytrzymałości na ściskanie od porowatości całkowitej badanych kompozytów cementowych

Porowatość otwarta bezpośrednio przekłada się na zdolności sorpcyjne materiału. Próbkę bez dodatku metakaolinu wykazywały wyższe wartości porowatości otwartej na przestrzeni całego okresu sezonowania w porównaniu do kompozytów z dodatkiem 10% metakaolinu względem masy cementu (rys. 61). Redukcja porowatości otwartej powinna przyczyniać się także do zmniejszenia absorpcji wody przez materiał, co zostało sprawdzone. Dla formowanych materiałów wykonano również badania nasiąkliwości w założonym okresie badawczym, czyli po 24h, 7, 14, 28 i 56 dniach od wymieszania suchej mieszanki cementowej z wodą. Otrzymane wyniki badań przedstawiono w tabeli 23.

Tabela 23. Nasiąkliwość badanych kompozytów cementowych

Czas sezonowania	Nasiąkliwość [$\text{kg/m}^2 \cdot \text{min}^{0,5}$]				
	24h	7 dni	14 dni	28 dni	56 dni
0% M	0.118±0.022	0.112±0.007	0.084±0.014	0.068±0.004	0.062±0.013
10% M	0.044±0.007	0.057±0.016	0.042±0.015	0.040±0.011	0.034±0.005

Próbki z dodatkiem 10% metakaolinu względem masy cementu wykazywały niższą nasiąkliwość na każdym etapie sezonowania w porównaniu do materiałów bez dodatku. Po 24 godzinach oraz po 7, 14 i 56 dniach sezonowania, nasiąkliwość kompozytów cementowych z metakaolinem była średnio dwukrotnie niższa niż próby kontrolnej. Można zatem oczekiwać, że materiały z dodatkiem metakaolinu będą charakteryzować się większą trwałością w porównaniu do materiałów cementowych. W obu przypadkach, zarówno dla próbek z metakaolinem, jak i bez, obserwowano spadek nasiąkliwości wraz z wydłużaniem czasu sezonowania. Jest to zgodne z wynikami porowatości otwartej badanych materiałów, gdzie wraz z wydłużeniem czasu dojrzewania próbek, uzyskane wartości porowatości były osiągały

niższe wartości. Przeprowadzone badania potwierdzają przypuszczenie, że nasiąkliwość materiałów cementowych zależy od ich porowatości otwartej.

5.1.4 Wskazanie najbardziej obiecującego wypełniacza lekkiego na podstawie wyników badań wytrzymałości na zginanie i ściskanie po 7 dniach sezonowania, mikrostruktury i gęstości objętościowej

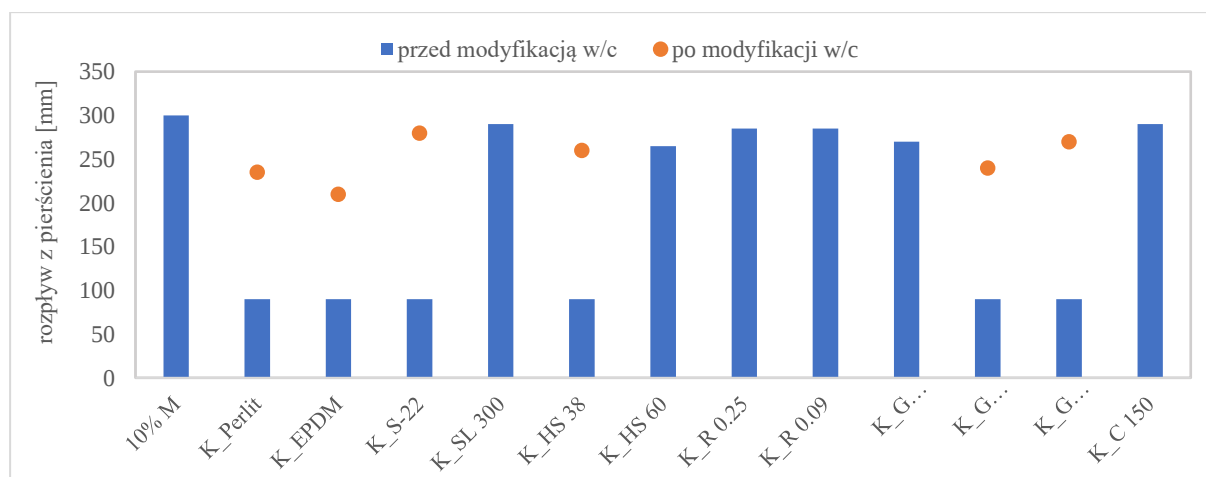
Założeniem projektu było opracowanie lekkiego kompozytu cementowego o gęstości objętościowej poniżej 2.000 g/cm^3 . Zastosowanie takiego materiału w praktyce może przyczynić się do zmniejszenia negatywnego wpływu na środowisko poprzez redukcję jego śladu węglowego [108]. Jednym ze sposobów uzyskania materiałów o niskiej gęstości objętościowej jest zastosowanie lekkich wypełniaczy, które są częściowo wypełnione powietrzem. Inną możliwością jest wprowadzenie do mieszaniny substancji zwiększających objętość pod wpływem temperatury lub procesu mieszania. Jednakże przeprowadzone próby z wykorzystaniem substancji zwiększających objętość nie dały satysfakcjonujących efektów, dlatego nie zostały uwzględnione w niniejszej rozprawie. W związku z powyższym zdecydowano się na zastosowanie lekkich wypełniaczy, które umożliwiają lepszą kontrolę objętości powietrza wprowadzanego do materiału w porównaniu z innymi metodami napowietrzania kompozytów cementowych.

Wykonano kompozyty z zastosowaniem dwunastu różnych lekkich wypełniaczy scharakteryzowanych w rozdziale 2.3.3. Z analizy źródeł literaturowych wynika, że często badanym i akceptowanym poziomem dodatku lekkich kruszyw jest 10% ich udziału w kompozycie cementowym [261], dlatego zdecydowano się na zastosowanie tej proporcji w przeprowadzonych pracach badawczych. Ilość każdego napelniacza wynosiła 10% względem masy mieszaniny. Oceniono ich wpływ na reologię świeżej mieszanki, gęstość objętościową stwardniałych próbek oraz wytrzymałość na zginanie i ściskanie po 7 dniach sezonowania. Próbę kontrolną stanowił kompozyt cementowy z dodatkiem 10% metakaolinu (tab. 24) opisany szczegółowo w poprzednim rozdziale 4.1.3. Współczynnik w/c dla tej próbki wynosił 0.24. Dla zachowania porządku, próbę kontrolną w tym rozdziale opisywano tak jak w poprzednich rozdziałach, czyli jako „10% M”. Nazwy pozostałych próbek składały się z litery „K” (kompozyt) oraz skróconej nazwy zastosowanego wypełniacza, np. próbka opisana jako „K_S-22” zawierała dodatek 10% kulek szklanych S-22 oraz pozostałe składniki wymienione w tabeli 24. Skróty wykorzystane dla poszczególnych napelniaczy zostały zestawione w tabeli 17.

Tabela 24. Skład próby kontrolnej o nazwie 10% M

Składniki	10% M
Cement, [g]	600
Metakaolin, [g]	60
Mączka wapienna, [g]	200
Piasek, [g]	1127
Tylose H300P2, [g]	3
Melflux 2651F, [g]	10

Dodatek lekkich wypełniaczy do mieszaniny może wiązać się ze zmniejszeniem urabialności świeżej mieszanki cementowej [108,262]. W związku z tym wykonano badania rozplwy z pierścienia próbek przy współczynniku $w/c=0.24$ (rys. 65). Część wypełniaczy spowodowała znaczącą zmianę reologii, dlatego konieczne było zwiększenie ilości wody (tab. 25). Były to następujące wypełniacze: S-22, perlit, HS 38, G 75/22 i G 65/28. Rozplwy z pierścienia po modyfikacji ilości wody zaznaczono punktami na wykresie (rys. 65). Ponieważ nie zaobserwowano trudności w uzyskaniu homogenicznych mieszanek z dodatkiem badanych wypełniaczy zrezygnowano z opisywanej w literaturze wstępnej obróbki tych substancji, polegającej na zwilżeniu wodą kruszywa lekkiego [263]. Zatem wprowadzone do mieszaniny lekkie kruszywa były w stanie powietrzno-suchym.



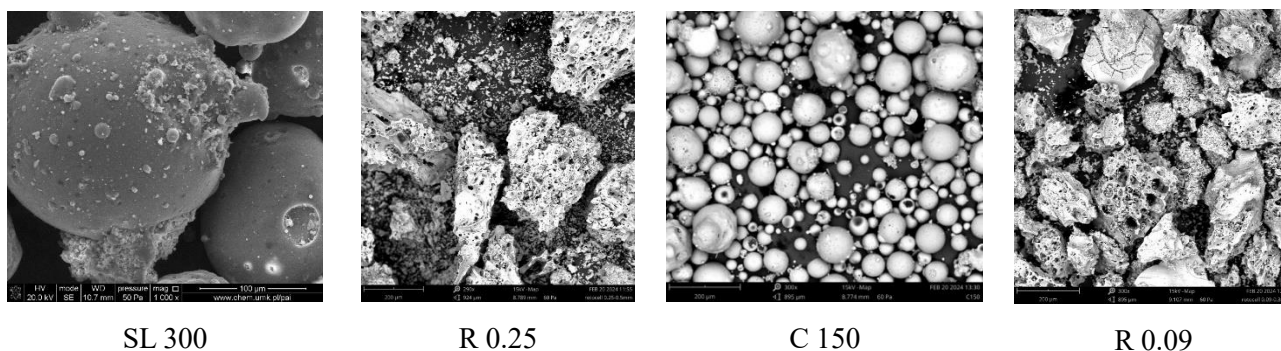
Rysunek 65. Rozplwy z pierścienia kompozytów cementowych z dodatkiem lekkich wypełniaczy

Tabela 25. Współczynnik w/c dla mieszanek z dodatkiem lekkich wypełniaczy

Próbka z dodatkiem:	Perlit	S-22	EPDM	SL300	HS38	HS60	R 0.25	R 0.09	G 65/60	G 65/28	G 75/22	C150
w/c	0.26	0.48	0.28	0.24	0.28	0.24	0.24	0.24	0.24	0.28	0.38	0.24

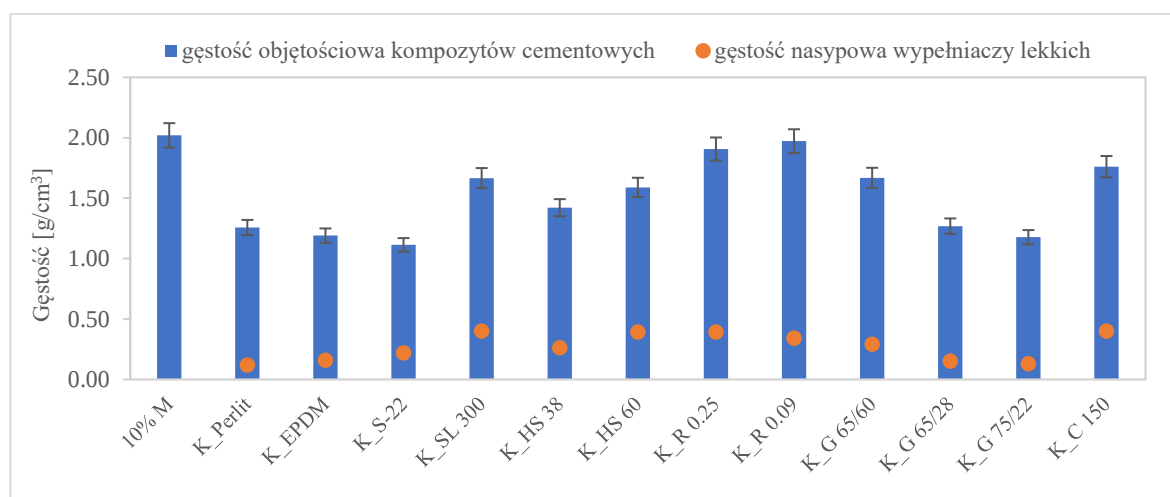
Analizując uzyskane dane można stwierdzić, że istotny wpływ na wynik badania miała gęstość nasypowa zastosowanych wypełniaczy wskazana w tabeli 17. Z uwagi na to, że wypełniacze dozowano masowo, największą zmianę reologii świeżych mieszanek cementowych powodowały dodatki o najmniejszej gęstości nasypowej. Skutkiem wprowadzonej większej objętości kruszywa lekkiego była zwiększona wodożądność tych mieszanek. W takim wypadku, aby utrzymać wymaganą urabialność kompozytu cementowego możliwe jest zwiększenie ilości wody zarobowej lub superplastyfikatora. Dodatek wody może bowiem skutkować obniżeniem wytrzymałości materiału [264], natomiast zwiększenie ilości superplastyfikatora może być ekonomicznie nieopłacalne.

Ponadto ustalono, że niewielkie zmiany w konsystencji testowanych mieszanek mogą wynikać z różnic w morfologii ziaren lekkich wypełniaczy. W tym celu porównano dodatki o podobnym ciężarze nasypowym oraz o podobnej wielkości cząstek – SL 300, R 0.25, R 0.9 oraz C150. Jednakże należy podkreślić, że pomimo podobnej wielkości cząstek wypełniacze te charakteryzowały się odmienną budową ziaren, tj. kształtem oraz strukturą zewnętrzną. SL 300 i C150 posiadały kształt kulisty z dominacją porów zamkniętych, natomiast R 0.25 i R 0.09 wyróżniały się nieregularnym kształtem cząstek o otwartych porach zewnętrznych (rys. 66). Zauważono, że mieszanki wykonane z dodatkiem SL 300 i C150 wykazywały nieznacznie większy rozptył (290 mm), niż próbki z dodatkiem R 0.25 oraz R 0.09 (285 mm). Nieregularnie ukształtowane ziarna o widocznych ostrych krawędziach zwiększają tarcie wewnętrzne, w przeciwieństwie do tych o kształcie kulistym, które powodują tzw. *ball-bearing effect*, poprawiając płynność świeżej mieszanki [265,266]. Ponadto budowa zewnętrznej warstwy kruszywa lekkiego wpływa na jego zdolność do absorpcji wody i/lub zaczynu cementowego [264]. Należy również podkreślić, iż wypełniacze o porowatości otwartej mogą pochłaniać większą ilość wody i/lub zaczynu cementowego w porównaniu do cząstek o strukturze zamkniętej zmniejszając tym samym urabialność świeżej mieszanki [264,266].



Rysunek 66. Porównanie morfologii ziaren wybranych wypełniaczy lekkich

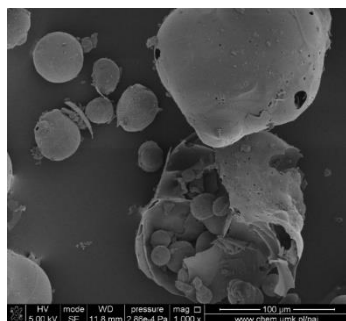
Po ustaleniu wymaganej ilości wody uformowano próbki, sezonowano przez 7 dni w warunkach standardowych, a następnie przeprowadzono badania wytrzymałości na zginanie i ściskanie oraz zmierzono ich gęstość objętościową. Zdecydowano się na wykonanie pomiarów po 7 dniach utwardzania, aby sprawdzić potencjał badanych wypełniaczy do absorpcji wody i/lub zaczynu cementowego z mieszaniny. Udowodniono bowiem, że zgromadzona woda wewnątrz kruszywa lekkiego może być stopniowo uwalniana w trakcie dojrzewania kompozytu cementowego, co jest pozytywnym, dodatkowym efektem zastosowania tych substancji [264]. Pierwszym analizowanym parametrem była gęstość objętościowa, której wyniki przedstawiono na rysunku 67.



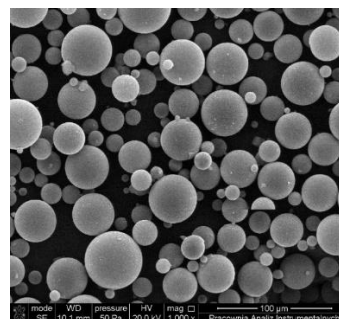
Rysunek 67. Gęstość objętościowa utwardzonych próbek oraz gęstość nasypowa badanych lekkich wypełniaczy

Dodatek każdego testowanego kruszywa lekkiego spowodował obniżenie gęstości objętościowej stwardniałego materiału cementowego. Gęstość objętościowa otrzymanych próbek wynosiła od 1.11 do 1.97 g/cm³. Dla większości badanych materiałów uzyskane wyniki gęstości kompozytu korelują z wartościami gęstości nasypowej badanych wypełniaczy lekkich. Próbką z S-22 uzyskała gęstość objętościową wynoszącą 1.11 g/cm³, czyli najniższą spośród analizowanych materiałów mimo, że gęstość nasypowa tego wypełniacza nie była najniższą z pośród testowanych substancji. Przyczyną tego zjawiska może być wysoki współczynnik w/c, który w zasadniczy sposób wpływa na porowatość materiału cementowego [267]. Materiał z EPDM miał niższą gęstość objętościową (1.19 g/cm³) niż materiał z G 65/28 (1.27 g/cm³) pomimo tego, że oba wymienione wypełniacze charakteryzowały się podobną gęstością

nasypową, wynoszącą ok. 1.50 g/cm^3 . Możliwym powodem występowania tych różnic jest budowa chemiczna wskazanych wyżej wypełniaczy. Sddique i Naik [268] zaobserwowali, że niepolarny charakter cząstek gumy może sprzyjać zatrzymywaniu powietrza zwiększając jego zawartość w mieszaninie. Porównując kompozyty z dodatkiem kruszyw o najwyższych gęstościach nasypowych, tj. SL 300, R 0.25, R 0.09 i C150 można zauważyć pewne różnice w uzyskanych wynikach badań. Zdecydowanie niższe wartości gęstości objętościowej otrzymano dla materiałów z dodatkiem kruszyw SL 300 i C 150, niż próbek zawierających R 0.25 i R 0.09. Jak zostało wcześniej wspomniane, wypełniacze te różniły się budową ziaren, co zostało zaprezentowane na rysunku 66. Duża ilość porów otwartych ziaren R 0.25 i R 0.09 mogła zostać wypełniona przez inne drobne cząstki obecne w mieszaninie powodując zagęszczenie materiału. Ponadto, pory zewnętrznie otwarte sprzyjają wchłanianiu wody i/lub zaczynu cementowego, co mogło przyczyniać się do zwiększenia gęstości kompozytu cementowego [264]. Podobne różnice w gęstości objętościowej zaobserwowano dla próbek z wypełniaczami o najniższych gęstościach nasypowych, tj. z perlitem i G 75/22, które również charakteryzowały się odmienną morfologią ziaren (rys. 68). Ziarno perlitu jest zbudowane z cienkiej warstwy zewnętrznej i wielu drobniejszych cząstek wewnątrz, natomiast ziarno G 75/22 posiada budowę kulistą o strukturze zewnętrznej zamkniętej i będące puste wewnątrz. Gęstość nasypowa tych wypełniaczy to odpowiednio: 0.119 g/cm^3 i 0.130 g/cm^3 . Zgodnie z powyższym należałoby oczekiwać, że próbka z perlitem będzie charakteryzować się niższą gęstością objętościową, niż z G 75/22. Jednakże zauważono, że gęstość objętościowa próbki z perlitem wynosiła 1.26 g/cm^3 , natomiast z G 75/22 1.18 g/cm^3 . Odnotowane zmiany gęstości objętościowej prawdopodobnie wynikają z różnej zdolności tych wypełniaczy do absorpcji wody i/lub zaczynu cementowego albo częściowego wypełnienia porów otwartych perlitu przez inne cząstki obecne w mieszaninie.



Perlit

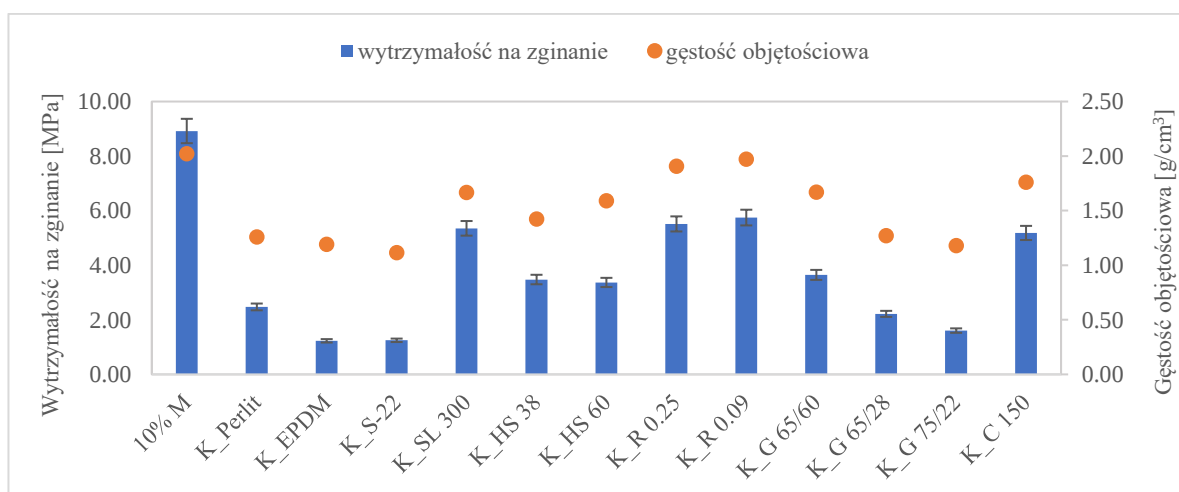


G 75/22

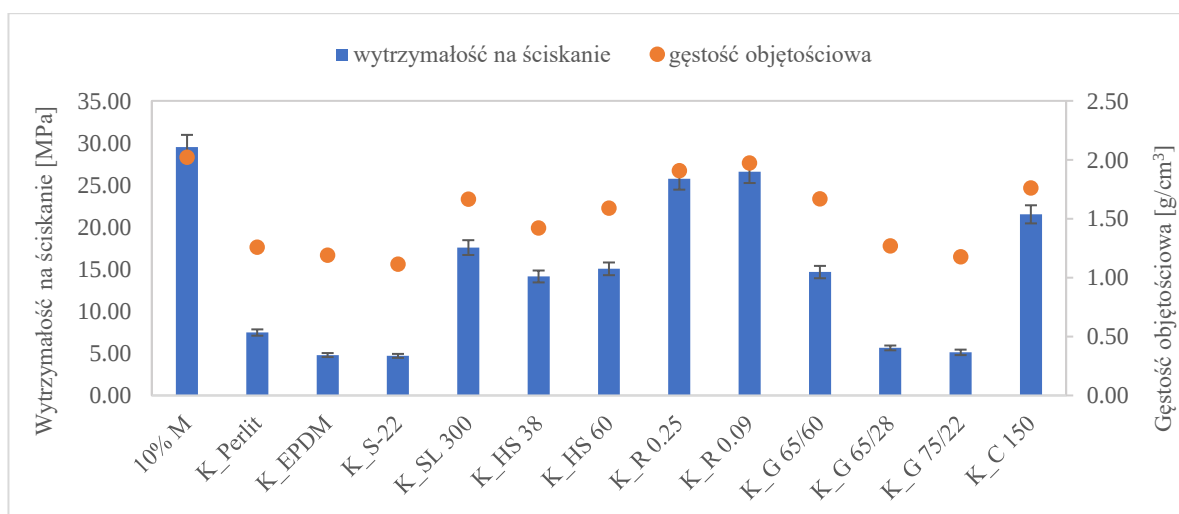
Rysunek 68. Budowa ziarna perlitu i G 75/22

Analizując efektywność techniczną badanych dodatków pod względem gęstości objętościowej próbek cementowych z ich udziałem jako najbardziej obiecujące można wskazać następujące wypełniacze: S-22, perlit, G 65/28 i G 75/22. Materiały R 0.25 i R 0.09 posiadały gęstość objętościową zbliżoną do materiału kontrolnego, dlatego sklasyfikowano je jako nieefektywne.

W przypadku lekkich materiałów cementowych szczególnie istotnym parametrem jest wytrzymałość mechaniczna. W związku z tym postanowiono określić wpływ różnych lekkich wypełniaczy na wytrzymałość na zginanie i ściskanie kompozytów cementowych. Wyniki badań przedstawiono w formie graficznej z uwzględnieniem ich gęstości objętościowej (rys. 69 i 70).



Rysunek 69. Zestawienie wytrzymałości na zginanie oraz gęstości objętościowej dla badanych kompozytów z i bez dodatku lekkich wypełniaczy

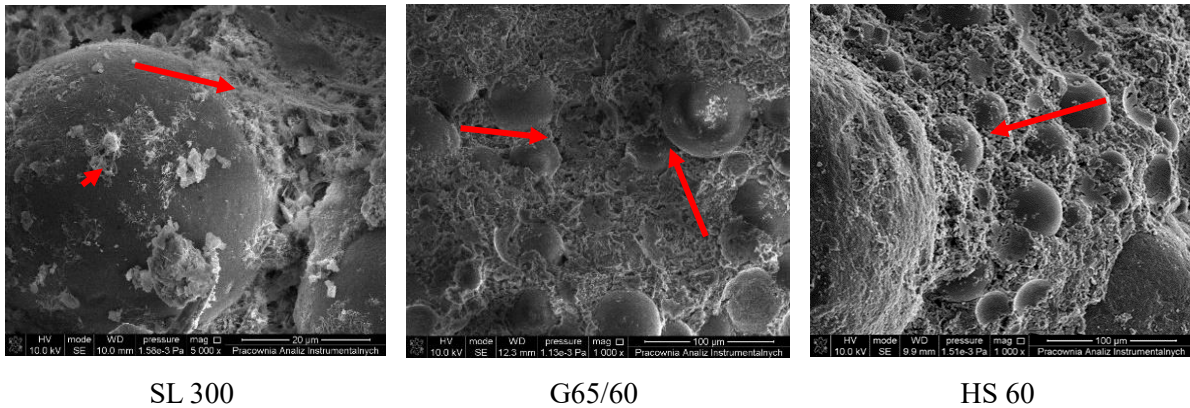


Rysunek 70. Zestawienie wytrzymałości na ściskanie oraz gęstości objętościowej dla badanych kompozytów z i bez dodatku lekkich wypełniaczy

Dodatek każdego kruszywa lekkiego spowodował pogorszenie właściwości mechanicznych próbek, co jest zgodne z danymi literaturowymi [267]. Wynika to z obecności powietrza wewnątrz cząstek lekkich wypełniaczy, a jak zostało przedstawione w poprzednich rozdziałach, wytrzymałość kompozytu cementowego silnie zależy od jego porowatości (rys.60). Najniższą wytrzymałość na zginanie i ściskanie miały próbki z dodatkiem S-22, a ich wartości wynosiły odpowiednio: 1.25 MPa i 4.70 MPa. Niewątpliwie niska wytrzymałość tego kompozytu jest efektem kilku czynników: wysokiego współczynnika w/c, niskiej gęstości objętościowej oraz niskiej wytrzymałości na miażdżenie tego wypełniacza, która wynosi 2.8 MPa (tabela 17, rozdział 2.3.3). Z kolei próbki K_R 0.25 i K_R 0.09 osiągnęły najwyższe wartości wytrzymałości na zginanie (5.51 i 5.75 MPa) i ściskanie (25.74 i 26.57 MPa) pośród testowanych lekkich kompozytów cementowych. Jednakże pomimo ich względnie wysokiej wytrzymałości na ściskanie porównywalnej do wytrzymałości próby kontrolnej (29.5 MPa), dodatki te były nieefektywne pod względem redukcji gęstości kompozytów cementowych.

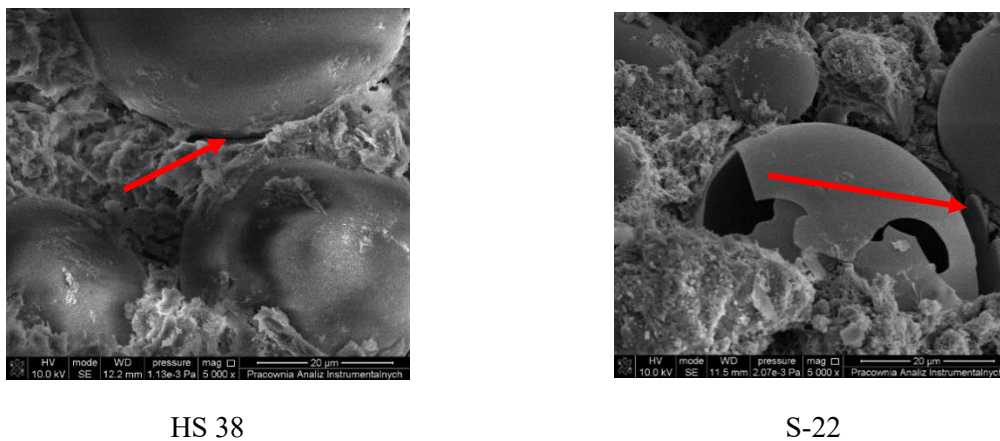
Przeanalizowano również wytrzymałość na zginanie i ściskanie próbek z G65/28 i G75/22. Wymienione wypełniacze miały taki sam skład chemiczny, podobną gęstość nasypową oraz wielkość cząstek, natomiast znacząco różniły się wytrzymałością na zgniatanie – 28 MPa i 8.3 MPa. Kompozyt z G 65/28 osiągnął wyższą wytrzymałość na zginanie i ściskanie (2.22 MPa i 5.65 MPa) niż materiał z G 75/22 (1.61 MPa i 5.12 MPa). Podobne różnice zauważono w przypadku próbek z sodowo-wapniowym szkłem borokrzemianowym, tj. HS38, S-22 i HS60. W tym przypadku najwyższą wytrzymałość posiadał materiał z dodatkiem HS 60 charakteryzującym się najwyższą wytrzymałością na zgniatanie (82 MPa). Biorąc pod uwagę naturalne krzemiany – R 0.09 i R 0.25 o zbliżonej gęstości nasypowej i niewielkich różnicach wytrzymałości na zgniatanie (22 MPa i 18 MPa) zaobserwowano nieznaczne różnice w wytrzymałości na ściskanie (2.57 MPa i 25.74MPa) i zginanie (5.75 MPa i 5.51 MPa) próbek z ich dodatkiem. Opierając się na powyższych obserwacjach można stwierdzić, że częściowy wpływ na wytrzymałość kompozytu cementowego ma wytrzymałość na zgniatanie kruszywa lekkiego.

Analizując próbki z wypełniaczami o różnym charakterze chemicznym, ale zbliżonej gęstości objętościowej kompozytu cementowego, tj. SL 300, G 65/60 i HS 60 odnotowano różnice w ich wytrzymałości na zginanie i ściskanie. W tym przypadku charakter chemiczny kruszywa decyduje o sposobie jego łączenia się z matrycą cementową, co potwierdzają obserwacje mikroskopowe (rys. 71).



Rysunek 71. Zdjęcia SEM próbek: K_SL 300, K_G65/60 i K_HS 60

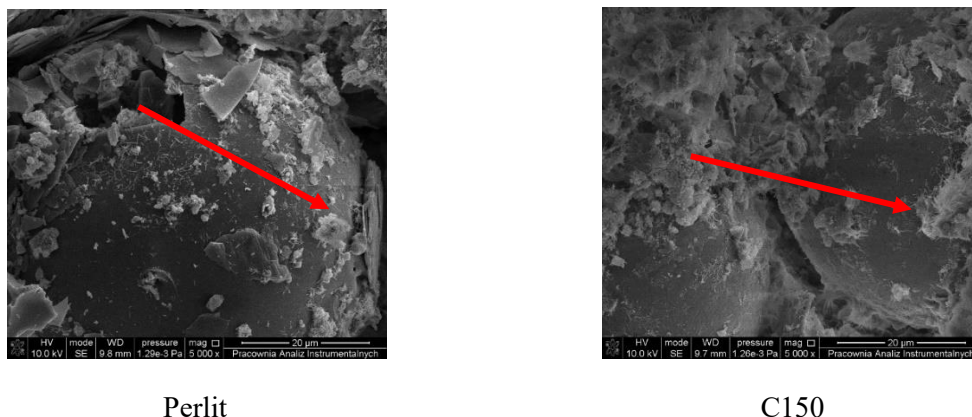
Pośród wymienionych materiałów najwyższą wytrzymałość zarówno na zginanie jak i na ścisnienie posiadał materiał K_SL 300. Widoczne na powierzchni ziarna produkty hydratacji cementu powodują wzmocnienie najsłabszego obszaru jakim jest granica styku kruszywo-matryca cementowa [264]. W przypadku kompozytów K_HS 60 i K_G 65/60 zaobserwowano występowanie niewielkich obszarów niezwiązanych z osnową, co może być przyczyną zarejestrowanej niższej wytrzymałości tych materiałów. Podobny niezwiązany obszar występujący między lekkim wypełniaczem HS 60, a matrycą cementową zaobserwowano w próbkach K_S-22 i K_HS 38. Wypełniacze S-22, HS 38 i HS 60 są sodowo-wapniowym szkłem borokrzemianowym (rys. 72).



Rysunek 72. Zdjęcia SEM próbek kompozytów: K_HS 38, K_S-22

Ponadto, warto wspomnieć, że wypełniacze SL 300, perlit oraz C150 składem chemicznym przypominają metakaolin. Wszystkie wymienione substancje zbudowane są z tlenków krzemu i glinu (tab. 17, rozdział 2.3.3), co może świadczyć o potencjale tych wypełniaczy do ulegania reakcji pucolanowej. Obserwacje mikroskopowe kompozytów z

perlitom oraz C150 potwierdzają występowanie produktów hydratacji na powierzchni tych ziaren (rys. 73).



Rysunek 73. Zdjęcia SEM próbek kompozytów cementowych: K_perlit, K_C150

Uzyskane wyniki badań nie wskazują jednoznacznie na wypełniacz, który zapewniałby jednocześnie wysoką wytrzymałość na zginanie i ściskanie oraz niską gęstość objętościową przy badanym poziomie dodatku (10%). Jednakże, po przeprowadzeniu szczegółowej analizy wyników, sposobie łączenia się z osnową cementową oraz uwzględnieniu efektywności technicznej badanych substancji, zdecydowano o kontynuacji badań z wykorzystaniem perlitu. Aby potwierdzić słuszność tego wyboru oraz ocenić potencjał wykorzystania perlitu w kompozycie, przeprowadzono dodatkowe badania gęstości objętościowej oraz wytrzymałości na zginanie i ściskanie przy 5% dodatku perlitu po 7 dniach sezonowania (tab. 26). Współczynnik w/c dla badanej mieszaniny wynosił 0.24.

Tabela 26. Wyniki badań kompozytu cementowego z dodatkiem 5% perlitu

Właściwości	Gęstość objętościowa, [g/cm ³]	Wytrzymałość na ściskanie, [MPa]	Wytrzymałość na zginanie, [MPa]
5% perlitu	1.50± 0.02	13.55±0.19	3.38± 0.37

Porównując rezultaty badań z wynikami przedstawionymi na rysunkach 65 i 66, można zauważyć, że kompozyt z 5% zawartością perlitu charakteryzuje się wytrzymałością na ściskanie (13.55 MPa) oraz na zginanie (3.38 MPa) porównywalną z materiałami zawierającymi 10% dodatku, takimi jak K_HS 38, K_HS 60 oraz K_G65/60. Wytrzymałość na zginanie i ściskanie dla wspomnianych kompozytów wynoszą odpowiednio: 3.48 MPa i 14.14 MPa (HS 38); 3.37 MPa i 15.05 MPa (HS 60); 3.65 MPa i 14.66 MPa (G65/60). Uzyskane

wyniki potwierdzają wysoką efektywność perlitu jako składnika kompozytów cementowych. Można także przypuszczać, że dalsze obniżenie jego zawartości pozwoli uzyskać relatywnie wysoką wytrzymałość kompozytu po 28 dniach sezonowania, przy jednoczesnym osiągnięciu zakładanej gęstości objętościowej mniejszej niż 2.000 g/cm³.

5.1.5 Określenie wpływu wybranego wypełniacza lekkiego na właściwości kompozytu cementowego

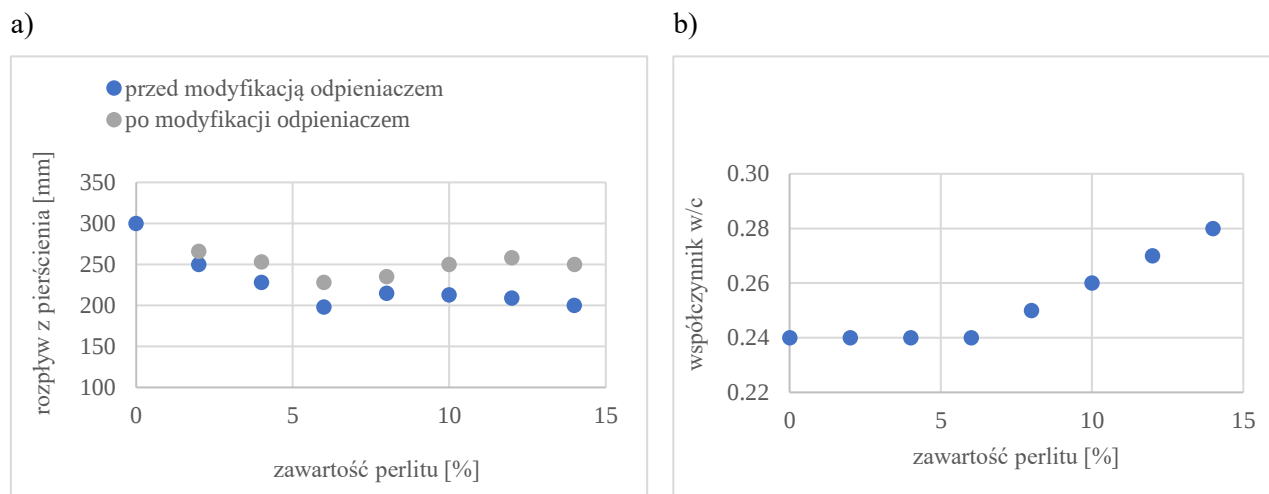
W poprzednim rozdziale wytypowano do dalszych badań perlit jako napełniacz lekki, który miał na celu zmniejszenie gęstości materiału przy jednoczesnym utrzymaniu właściwości wytrzymałościowych. W niniejszym rozdziale oceniono jego wpływ na wybrane właściwości oraz określono optymalną zawartość w mieszaninie. W tym celu zbadano rozlew z pierścienia, wytrzymałość na ściskanie i zginanie po 28 dniach oraz nasiąkliwość materiałów zawierających różną zawartość perlitu. Skład testowanych materiałów przedstawiono w tabeli 27. Próbę kontrolną stanowił wcześniej wytypowany materiał zawierający 10% metakaolinu i oznaczony jako 10% M.

Tabela 27. Skład badanych materiałów z różną zawartością perlitu

Składniki	10% M	2% P	4% P	6% P	8% P	10% P	12% P	14% P
Cement, [g]	600	600	600	600	600	600	600	600
Metakaolin, [g]	60	60	60	60	60	60	60	60
Perlit, [g]	0	40	80	120	160	200	240	280
Mączka wapienna, [g]	200	200	200	200	200	200	200	200
Piasek, [g]	1127	1127	1127	1127	1127	1127	1127	1127
Tylose H300P2, [g]	3	3	3	3	3	3	3	3
Melflux 2651F, [g]	10	10	10	10	10	10	10	10

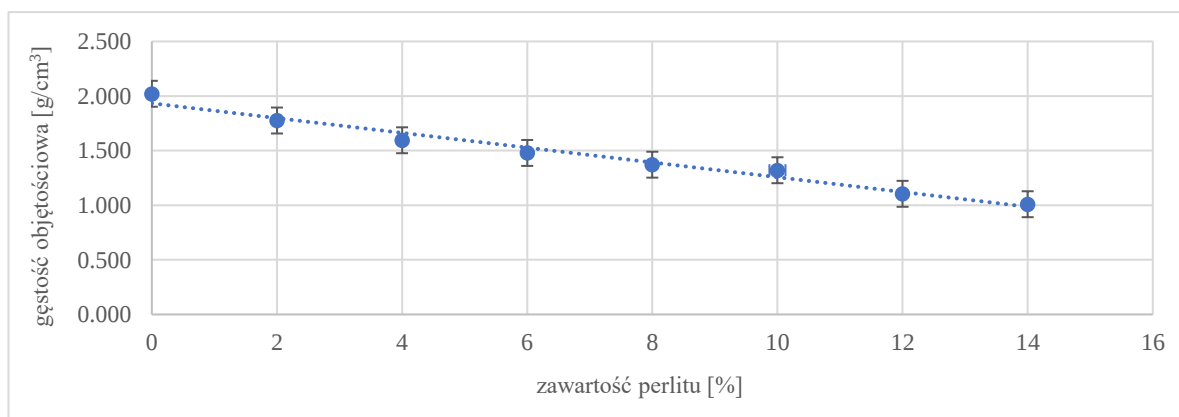
Wyniki rozplywu z pierścienia przedstawiono na rysunku 74a. Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem zawartości perlitu w mieszaninie rozplyw z pierścienia malał. W efekcie dodatek 8%-14% perlitu spowodował brak urabialności materiału wskutek zmiany wodożądności mieszanki. W związku z tym konieczne było zwiększenie ilości wody zarobowej. Zależność w/c od zawartości perlitu w materiale przedstawiono na rysunku 74b. Zauważono, że mieszanki były częściowo zapowietrzone, co jest niepożądanym efektem, dlatego zdecydowano się na zastosowanie środka odpieniającego scharakteryzowanego w tabeli 19, rozdział 2.5. Dodano po 2 gramy odpieniacza do każdej mieszanki z perlitem, a następnie ponownie sprawdzono ich rozplyw z pierścienia (rys. 74a). Obecność substancji odpieniającej w mieszaninach skutkowała zwiększeniem rozplywów z pierścienia. Doniesienia literaturowe potwierdzają pozytywny efekt stosowania substancji odpieniających w kompozytach cementowych, powodując

zwiększenie wytrzymałości materiału [151]. Wobec tego podjęto decyzję o kontynuowaniu badań z dodatkiem odpieniacza.



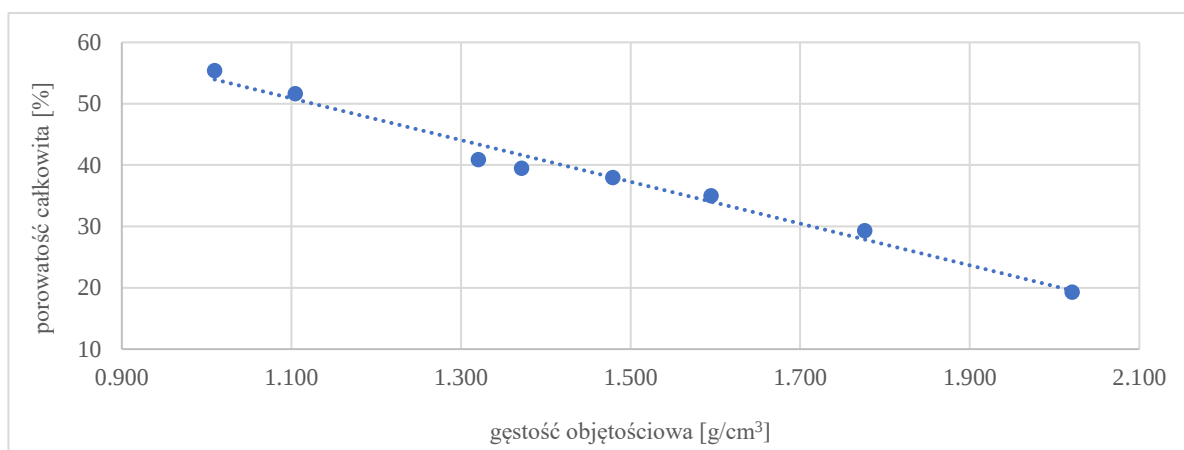
Rysunek 74. Rozpływ z pierścienia (a) oraz zmiana współczynnika w/c (b) przy różnej zawartości perlitu

Zależność gęstości objętościowej stwardniałego kompozytu cementowego od zawartości perlitu przedstawiono na rysunku 75. Uzyskane wartości zmieniały się w zakresie od 2.021 do 1.009 g/cm³. Wraz ze wzrostem ilości perlitu gęstość materiału malała. Dodatek jedynie 2% tego kruszywa lekkiego pozwolił na uzyskanie materiału o gęstości 1.776 g/cm³, co potwierdza jego bardzo wysoką efektywność techniczną.



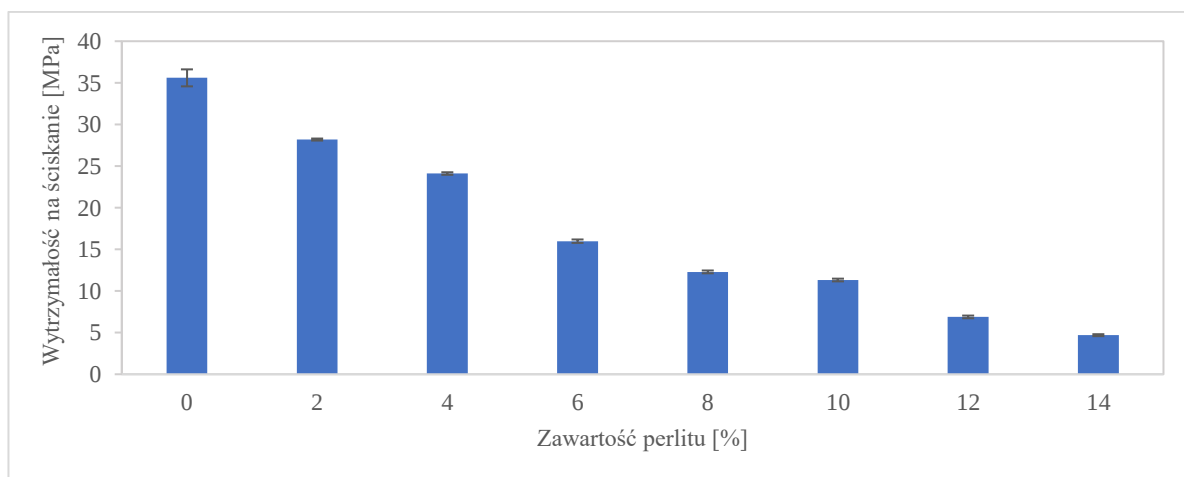
Rysunek 75. Zależność gęstości objętościowej stwardniałego kompozytu od procentowej zawartości perlitu

Wraz z obniżeniem gęstości objętościowej badanych próbek zaobserwowano wzrost ich porowatości całkowitej (rys. 76). Podobne efekty obniżenia gęstości kompozytu cementowego po dodaniu perlitu ekspandowanego oraz związane z tym zwiększenie jego porowatości opisywano w literaturze [261,269–271].

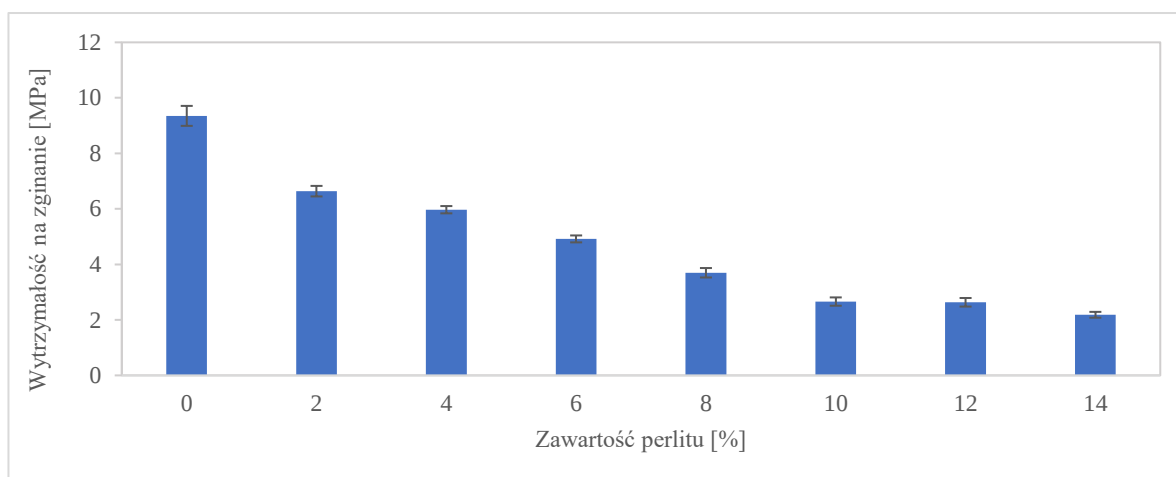


Rysunek 76. Zależność porowatości całkowitej próbek od ich gęstości objętościowej

Wzrost porowatości materiału przekładał się na otrzymane wyniki wytrzymałości na ściskanie (rys. 77) oraz zginanie (rys. 78). Najwyższą wytrzymałość na ściskanie i zginanie odnotowano dla próby kontrolnej, której wartości wynosiły odpowiednio: 35.6 MPa oraz 9.35 MPa. Najniższą wytrzymałość mechaniczną posiadała próbka z dodatkiem 14% perlitu, dla której wytrzymałość na zginanie wynosiła 2.18 MPa, a wytrzymałość na ściskanie 4.7 MPa. Można zauważyć, że zmiana zawartości perlitu w mieszaninie ma wyraźny wpływ na wytrzymałość materiału cementowego. Należy jednak zaznaczyć, że częściowo wpływ na wytrzymałość próbek z dodatkiem perlitu powyżej 8% miała również zwiększona zawartość wody.

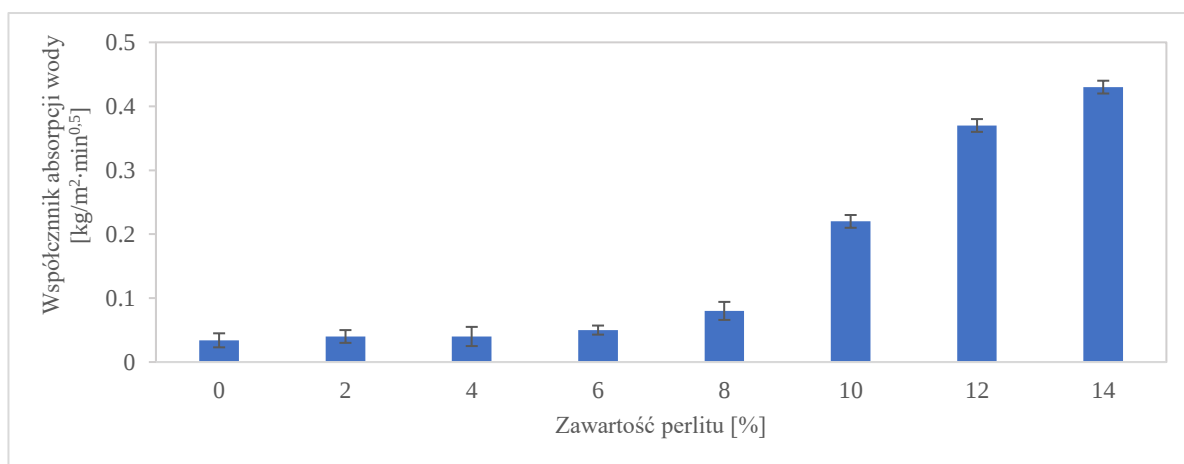


Rysunek 77. Wytrzymałość na ściskanie próbek ze zmienną ilością perlitu po 28 dniach sezonowania



Rysunek 78. Wytrzymałość na zginanie próbek ze zmienną ilością perlitu po 28 dniach sezonowania

Dodatek kruszyw lekkich, zwłaszcza o dużej porowatości otwartej, może przyczyniać się do wzrostu sorpcyjności materiału [104]. W związku z tym sprawdzono nasiąkliwość kompozytu cementowego z różną zawartością perlitu (rys. 79). Zgodnie z uzyskanymi wynikami można stwierdzić, że wraz ze wzrostem ilości perlitu w mieszaninie rośnie współczynnik absorpcji wody. Zaobserwowano, że zwiększając dodatek perlitu między 2% a 6% nasiąkliwość zmienia się w niewielkim zakresie (od 0.034 do $0.05 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{min}^{0.5}$). Natomiast przy zawartości kruszywa lekkiego równej oraz przekraczającej 8%, współczynnik absorpcji wody wzrasta wielokrotnie – od $0.08 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{min}^{0.5}$ do aż $0.43 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{min}^{0.5}$. Badania dotyczące lekkich kompozytów cementowych kruszywowych o wysokiej wytrzymałości wskazują, że absorpcja wody zależy w większym stopniu od szczelności matrycy cementowej niż od właściwości lekkiego wypełniacza [262]. Podobne obserwacje poczynili Esfandiar i Loghmani [270], którzy badali współczynnik absorpcji wody przez materiał cementowy z dodatkiem perlitu i pyłu krzemionkowego. Badacze otrzymali niższy wskaźnik nasiąkliwości w próbkach z dodatkiem pyłu krzemionkowego, niż samego perlitu. Porównując współczynnik absorpcji wody dla próbek: z dodatkiem perlitu i metakaolinu (rys. 79) oraz próbki bez dodatku metakaolinu oraz perlitu (tabela 23, rozdział 5.1.3) można zauważyć, że próbka bez metakaolinu i perlitu miała wyższą nasiąkliwość po 28 dniach sezonowania ($0.066 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{min}^{0.5}$), niż próbki 2%P, 4%P i 6%P. Dopiero po przekroczeniu 8% zawartości perlitu, nastąpiła istotna zmiana nasiąkliwości materiału, która może być efektem zwiększonej zawartości wody, wpływającej na zwiększenie porowatości matrycy cementowej.



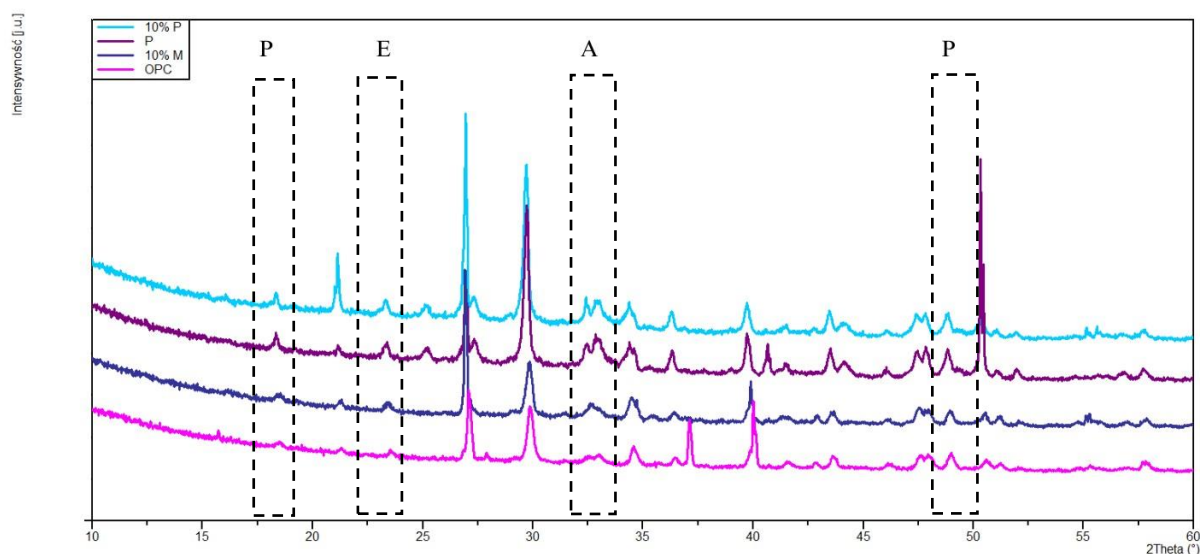
Rysunek 79. Zależność współczynnika absorpcji wody od zawartości perlitu w mieszaninie

Biorąc pod uwagę uzyskane rezultaty badań ustalono jako optymalną zawartość 2% perlitu w mieszaninie, która pozwala na uzyskanie względnie wysokich wytrzymałości materiału, niskiej nasiąkliwości oraz obniżonej gęstości objętościowej wynoszącej 1.776 g/cm³.

Aby sprawdzić potencjał testowanego perlitu do ulegania reakcji pucolanowej przeprowadzono badania porównawcze kompozytu cementowego z dodatkiem: 1) perlitu i metakaolinu, 2) perlitu, 3) meakaolinu, 4) bez dodatków. Materiały nazwano odpowiednio: 1) 10% P; 2) P; 3) 10% M; 4) OPC. Składy badanych materiałów przedstawiono w tabeli 28. Zdecydowano się na dodatek 10% perlitu, aby jego ilość w mieszaninie była porównywalna do zawartości metakaolinu. Oba wymienione składniki charakteryzowały się podobną gęstością nasypową (tab. 17, rozdział 2.3.3). Stosunek w/c dla materiałów 10%P i P wynosił 0.26, a dla 10% M i OPC wynosił 0.24. Przeprowadzono badania strukturalne powyższych materiałów, których wyniki zaprezentowano na rysunku 80.

Tabela 28. Skład badanych materiałów

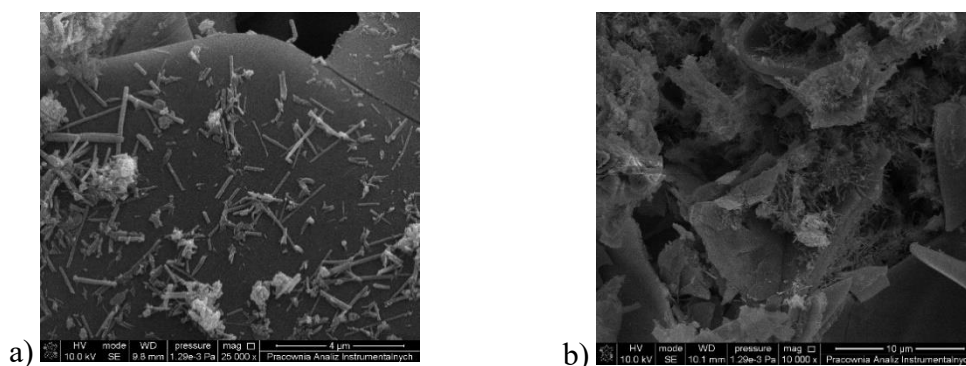
Składniki	10% P	P	10% M	OPC
Cement, [g]	600	600	600	600
Metakaolin, [g]	60	0	60	0
Perlit, [g]	200	200	0	0
Mączka wapienna, [g]	200	200	200	200
Piasek, [g]	1127	1127	1127	1127
Tylose H300P2, [g]	3	3	3	3
Melflux 2651F, [g]	10	10	10	10
Agitan P841, [g]	2	2	0	0



Rysunek 80. Dyfraktogramy próbek: 10% P, P, 10% M i OPC. Oznaczenia: A- alit, P- portlandyt, E- ettringit

Różnice w intensywności sygnałów na dyfraktogramach sugerują występowanie zmienności w strukturze fazowej testowanych materiałów. Na rysunku 77 zaznaczono analizowane zakresy, które odpowiadają obecności faz klinkierowych oraz produktów hydratacji. Jako miarę oceny postępu hydratacji ustalono ilość wykrystalizowanego portlandytu i ettringitu oraz zawartość niezhydratyzowanego alitu. Należy podkreślić, że w analizie skupiono się na obserwacji zmian intensywności sygnałów dyfrakcyjnych. Zauważono, że w zakresie kątów odbłyśku między $32-34^\circ$ odpowiadającym obecności alitu intensywność sygnałów jest większa w próbkach z dodatkiem perlitu, tj. P i 10% P. Zwiększona intensywność sygnałów na dyfrakoragamch omawianych materiałów zawierających perlit świadczą o mniejszym stopniu hydratacji cementu w próbkach z perlitem, co najprawdopodobniej jest związane z większą porowatością tego materiału i jego zdolnością do zatrzymywania wody. Zostało to również zaobserwowane na wcześniejszym etapie badań i opisane w rozdziale 4.1.4. Porównując syały odpowiadające portlantydowi i ettringitowi stwierdzono, że większa zawartość tych produktów hydratacji znajduje się w próbkach P i 10% P, niż 10% M i OPC. Można przypuszczać, że jest to związane z większą dostępnością porów w materiale, które sprzyjają wytrącaniu w tych miejscach drobnych kryształów $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oraz ettringitu. Potwierdzają to również obserwacje mikroskopowe, gdzie hydraty widoczne są wewnątrz złamanego ziarna perlitu (rys.78b). Zwiększona zawartość portlantydu w próbkach P i 10% P nasuwa przypuszczenie, że perlit nie ulegał reakcji pucolanowej. Porównując materiały P i 10% P, które różniły się tylko zawartością metakaolinu, można zaobserwować, że

intensywność linii dyfrakcyjnej portlandytu jest niższa w próbce z metakaolinem, co potwierdza zachodzenie reakcji pucolanowej w obecności metakaolinu. Demir i Baspinar [272] również sprawdzali efektywność pucolanową perlitu jednakże w układzie z pyłem krzemionkowym. Ich wyniki także wskazały, że perlit pozostaje inertny. Autorzy jako jeden z argumentów podkreślali brak występowania produktów hydratacji na powierzchni ziaren perlitu. Natomiast przeprowadzone własne obserwacje mikroskopowe potwierdzają występowanie w kompozytach z perlitem ettringitu, portlandytu oraz fazy C-S-H zarówno na powierzchni ziaren perlitu oraz wewnątrz (rys. 81). Wyniki badań w tym zakresie nie są jednoznaczne, dlatego wydaje się być konieczne przeprowadzenie dalszych analiz w tym zakresie w przyszłości.



Rysunek 81. Obserwacje mikroskopowe próbek z perlitem: powierzchnia ziarna perlitu (a) i złamane ziarno perlitu (b)

5.1.6 Badania wpływu włókien na wybrane właściwości kompozytu cementowego

W celu zwiększenia wytrzymałości kompozytu cementowego przetestowano dodatek krótkich włókien o różnej charakterystyce, przedstawionej w rozdziale 2.3.4. Literatura dotycząca wykorzystania włókien w kompozytach cementowych jest bardzo szeroka [120,122,126,132,139,273,274], jednakże w kontekście ich wykorzystania w lekkich kompozytach cementowych nadal jest ograniczona. Jednoznaczną ocenę wpływu włókien na właściwości materiału lekkiego komplikuje różnorodność testowanych włókien oraz szeroki asortyment kruszyw lekkich o odmiennych właściwościach. W związku z tym w niniejszym rozdziale przedstawiono wpływ dodatku włókien bazaltowych (B), wollastonitowych (W) i bazaltowo-wollastonitowych (BW) (nazywanych również w przedstawionej rozprawie włóknami hybrydowymi) na rozlew z pierścienia, gęstość objętościową oraz wytrzymałość na zginanie i ściskanie lekkiego kompozytu cementowego po 28 dniach sezonowania. Wyniki badań porównano z materiałami zawierającymi dodatek włókien polipropylenowych (PP),

szklanych (WS) oraz celulozowych (WC), a także z materiałem bez włókien o nazwie 2% P, opisanego w poprzednim rozdziale.

W pierwszej kolejności określono wpływ włókien: PP, szklanych, celulozowych, bazaltowych i wollastonitowych na właściwości reologiczne mieszanek co pozwoliło ustalić maksymalny zakres ich dozowania. W tym celu włókna dodawano do mieszaniny w ilości: 0.1%, 0.2%, 0.5%, 1.0% i 2.0%. Zakres dozowania ustalono na podstawie przeglądu literatury, gdzie wskazano, że dodatek włókien przekraczający zawartość 2.0% może spowodować utratę urabialności materiału [275,276]. Współczynnik w/c dla wszystkich próbek wynosił 0.24. Rezultaty badań przedstawiono na rysunku 82, a skład próbek w tabeli 29. Zastosowano następujący system nazewnictwa: ilość + rodzaj włókna, np. 0.1 PP oznacza materiał z dodatkiem 0.1% włókien PP.

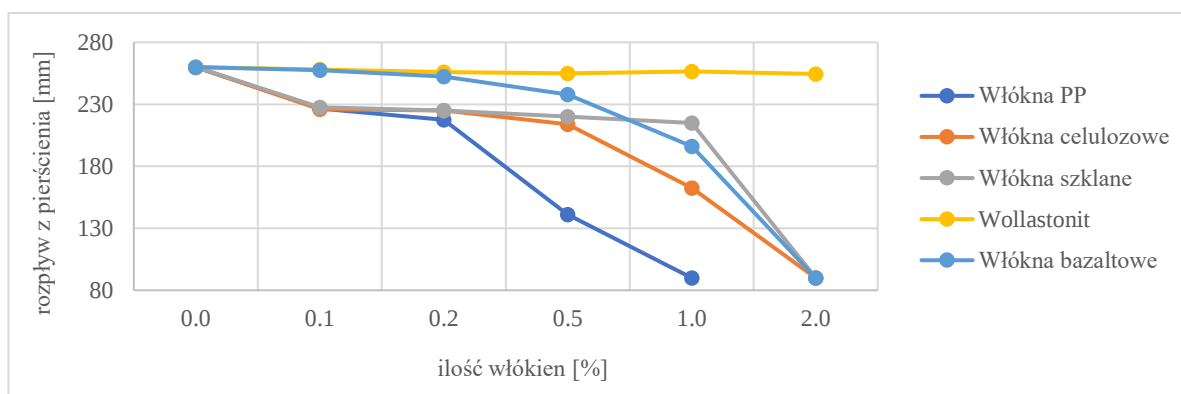
Tabela 29. Skład badanych lekkich kompozytów cementowych z włóknami

Nazwa próbki	Cement, [g]	Metakaolin, [g]	Perlit, [g]	Mączka wapienna, [g]	Piasek, [g]	Melflux 2651F, [g]	Tylose H300P2, [g]	Agitan P841, [g]	Rodzaj i ilość włókna
2% P	600	60	40	200	1127	10	3	2	
Nazwa próbki	Cement, [g]	Metakaolin, [g]	Perlit, [g]	Mączka wapienna, [g]	Piasek, [g]	Melflux 2651F, [g]	Tylose H300P2, [g]	Agitan P841, [g]	Włókna PP, [g]
0.1 PP	600	60	40	200	1127	10	3	2	2
0.2 PP	600	60	40	200	1127	10	3	2	4
0.5 PP	600	60	40	200	1127	10	3	2	10
1.0 PP	600	60	40	200	1127	10	3	2	20
2.0 PP	600	60	40	200	1127	10	3	2	40
Nazwa próbki	Cement, [g]	Metakaolin, [g]	Perlit, [g]	Mączka wapienna, [g]	Piasek, [g]	Melflux 2651F, [g]	Tylose H300P2, [g]	Agitan P841, [g]	Włókna szklane, [g]
0.1 WS	600	60	40	200	1127	10	3	2	2
0.2 WS	600	60	40	200	1127	10	3	2	4
0.5 WS	600	60	40	200	1127	10	3	2	10
1.0 WS	600	60	40	200	1127	10	3	2	20
2.0 WS	600	60	40	200	1127	10	3	2	40
Nazwa próbki	Cement, [g]	Metakaolin, [g]	Perlit, [g]	Mączka wapienna, [g]	Piasek, [g]	Melflux 2651F, [g]	Tylose H300P2, [g]	Agitan P841, [g]	Włókna celulozowe, [g]
0.1 WC	600	60	40	200	1127	10	3	2	2
0.2 WC	600	60	40	200	1127	10	3	2	4
0.5 WC	600	60	40	200	1127	10	3	2	10
1.0 WC	600	60	40	200	1127	10	3	2	20
2.0 WC	600	60	40	200	1127	10	3	2	40
Nazwa próbki	Cement, [g]	Metakaolin, [g]	Perlit, [g]	Mączka wapienna, [g]	Piasek, [g]	Melflux 2651F, [g]	Tylose H300P2, [g]	Agitan P841, [g]	Włókna bazaltowe, [g]
0.1 B	600	60	40	200	1127	10	3	2	2
0.2 B	600	60	40	200	1127	10	3	2	4
0.5 B	600	60	40	200	1127	10	3	2	10
1.0 B	600	60	40	200	1127	10	3	2	20
2.0 B	600	60	40	200	1127	10	3	2	40
Nazwa próbki	Cement, [g]	Metakaolin, [g]	Perlit, [g]	Mączka wapienna, [g]	Piasek, [g]	Melflux 2651F, [g]	Tylose H300P2, [g]	Agitan P841, [g]	Wollastonit, [g]
0.1 W	600	60	40	200	1127	10	3	2	2
0.2 W	600	60	40	200	1127	10	3	2	4

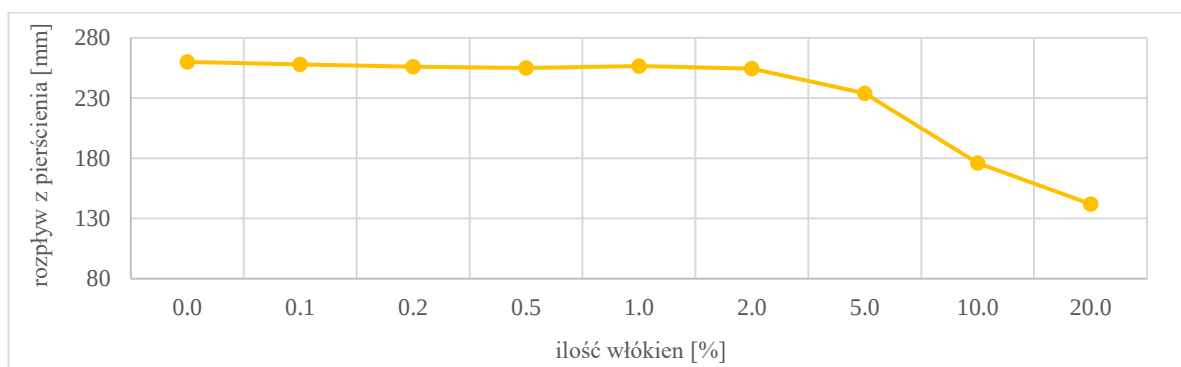
0.5 W	600	60	40	200	1127	10	3	2	10	
1.0 W	600	60	40	200	1127	10	3	2	20	
2.0 W	600	60	40	200	1127	10	3	2	40	
Nazwa próbki	Cement, [g]	Metakaolin, [g]	Perlit, [g]	Mączka wapienna, [g]	Piasek, [g]	Melflux 2651F, [g]	Tylose H300P2, [g]	Agitan P841, [g]	W, [g]	B, [g]
0.1 BW	600	60	40	200	1127	10	3	2	1	1
0.2 BW	600	60	40	200	1127	10	3	2	2	2
0.5 BW	600	60	40	200	1127	10	3	2	5	5
1.0 BW	600	60	40	200	1127	10	3	2	10	10
2.0 BW	600	60	40	200	1127	10	3	2	20	20

Zastosowane oznaczenia: PP – włókna polipropylenowe; WS – włókna szklane; WC – włókna celulozowe; B – włókna bazaltowe; W – wollastonit; BW – włókna hybrydowe wollastonitowo-bazaltowe

Ustalono, że dodatek włókien do mieszaniny w zasadniczy sposób wpływa na rozplływ z pierścienia. Włókna będące substancjami o dużej powierzchni właściwej powodują zwiększenie wodożądności świeżego materiału. Ponadto ich kształt – wydłużony, o niewielkiej średnicy poprzecznej – utrudnia przemieszczanie się pozostałych substancji obecnych w kompozycie [139]. Największą zmianę reologii wywołał dodatek włókien polipropylenowych, których maksymalna zawartość, zapewniająca dobrą urabialność mieszanki bez konieczności zwiększania wody oraz ilości superplastyfikatora wynosiła 0.5%. Powyżej tej wartości świeża mieszanina traciła swoje właściwości samorozlewne. Podobne efekty zmniejszenia rozlewu z pierścienia wraz ze wzrostem zawartości włókien PP opisywano w literaturze [277,278]. Dodatek włókien celulozowych, szklanych i bazaltowych również spowodował obniżenie rozplwywu. Ustalono, że maksymalna zawartość wyżej wymienionych włókien może wynosić 1.0%. Wollastonit jako jedyny nie wpłynął w istotny sposób na zmianę reologii w testowanych zakresach dozowania. W związku z tym postanowiono sprawdzić rozlew z pierścienia mieszanin ze zwiększoną zawartością wollastonitu: 5%, 10% i 20%. Wyniki zaprezentowano na rysunku 83. Zgodnie z uzyskanymi danymi wprowadzenie wollastonitu 5% spowodowało zmianę reologii mieszanki, dla której rozplływ z pierścienia wynosił 234 mm. Podobną wartość rozplwywu uzyskały mieszanki z dodatkami 0.1% włókien szklanych, 0.1% włókien celulozowych, 0.1% włókien PP oraz 0.5% włókien bazaltowych. Oznacza to, że możliwe jest wprowadzenie znaczącej ilości wollastonitu bez zmiany urabialności mieszanki.

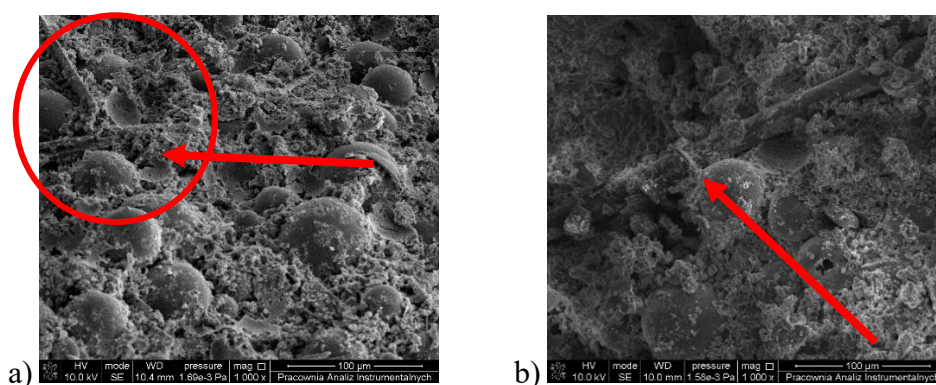


Rysunek 82. Rozptył z pierścienia mieszanek ze zmienną ilością włókien



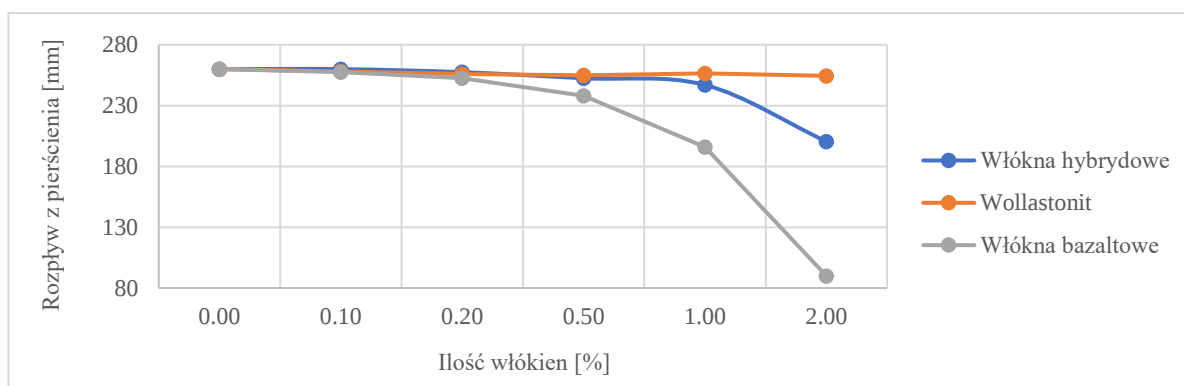
Rysunek 83. Rozptył z pierścienia mieszanek ze zmienną ilością wollastonitu

W literaturze opisywany jest pożądaný efekt stosowania włókien hybrydowych w materiałach cementowych polegający na poprawie ich właściwości mechanicznych [279]. W związku z tym podjęto decyzję, aby przeprowadzić badania z wykorzystaniem mieszaniny włókien bazaltowych i wollastonitowych, których zawartość wynosiła: 0.1%, 0.2%, 0.5%, 1.0% i 2.0% (tab. 29). Stosunek włókien bazaltowych do wollastonitowych wynosił 1:1. Wymienione powyżej włókna różniły się długością (0.15 mm wollastonit; 3 mm włókna bazaltowe), co jest podstawą ich wyboru jako włókien hybrydowych. Ponadto, jak wynika z literatury [206,280], włókna wollastonitowe i bazaltowe dobrze łączą się z matrycą cementową co powinno wzmacniać efekt zastosowania obu rodzajów dodatków w jednym kompozycie. Potwierdzają to także własne obserwacje mikrostruktury materiałów zawierających pojedyncze włókna wollastonitowe lub bazaltowe (rys. 84).



Rysunek 84. Obserwacje mikrostruktury próbki z wollastonitem (a) i włóknami bazaltowymi (b)

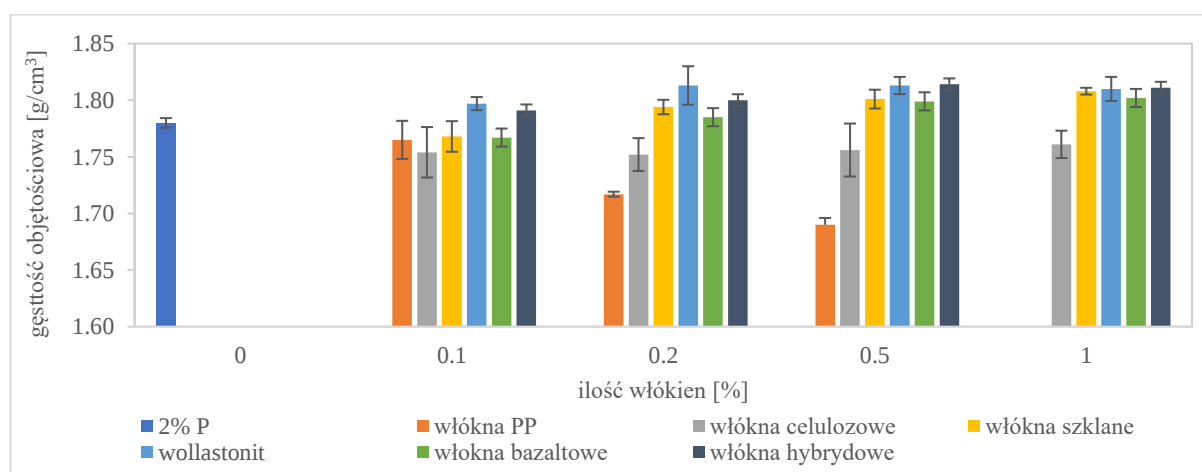
Na rysunku 85 porównano rozplływ z pierścienia dla próbek ze zmienną ilością włókien bazaltowych, wollastonitu oraz włókien hybrydowych. Na podstawie otrzymanych wyników, można zauważyć, że do 0.2% zawartości każdego rodzaju wymienionych wyżej włókien rozplwy z pierścienia mieszanek były na zbliżonym poziomie i wynosiły około 255 mm. Zwiększenie zawartości włókien do 0.5% spowodowało zmniejszenie rozlewu jedynie mieszanki z włóknami bazaltowymi, pozostałe materiały oscylowały wciąż wokół wartości 255 mm. Dodatek 1% i 2% włókien przyczynił się do zauważalnych różnic w urabialności mieszanek. Próbka 1.0 B charakteryzowała się najniższą urabialnością spośród materiałów zawierających 1% omawianych włókien wollastonitowych, bazaltowych i hybrydowych i wynosiła 196 mm. Przy tej samej zawartości włókien (1%) próbki 1.0 W i 1.0 BW charakteryzowały się rozlewem odpowiednio: 265.5 mm i 256.5 mm. Największą różnicę w uzyskanych wynikach zauważono przy dodatku 2% włókien, gdzie rozplw z pierścienia dla kompozytu z wollastonitem pozostał bez istotnych zmian, próbka 2.0 B całkowicie utraciła urabialność, natomiast materiał 2.0 BW wykazywał rozlew na poziomie 200.5 mm. Można także zaobserwować, że przy 1.0% zawartości włókien hybrydowych rozlew z pierścienia (247 mm) jest zbliżony do rozlewu próbki zawierającej 0.5% włókien bazaltowych (238 mm). Podobne zależności występują dla 2.0% zawartości włókien hybrydowych (200.5 mm) i 1.0% włókien bazaltowych (196 mm). Oznacza to, że głównym czynnikiem limitującym urabialność mieszanek bazaltowo-wollastonitowych jest ilość włókien bazaltowych, co wynika z ich morfologii. Włókna bazaltowe posiadały długości 3 mm, natomiast wollastonitowe 0.15 mm. Zaobserwowane zjawisko jest zgodne z wynikami opisanymi w literaturze, gdzie wykazano, że wraz ze zwiększeniem długości włókien następuje pogorszenie reologii świeżych mieszanek cementowych [281,282].



Rysunek 85. Porównanie rozptywu z pierścienia próbek ze zmienną ilością włókien bazaltowych, wollastonitu oraz włókien hybrydowych

Analizując rezultaty badań rozptywu z pierścienia postanowiono wykonać dalsze testy materiałów z dodatkiem włókien w zakresie dozowania 0.1-1.0%, aby możliwe było porównanie właściwości materiałów o właściwościach samorozlewnych. Jedynym wyjątkiem był kompozyt cementowy z włóknami PP, których maksymalna wprowadzona ilość wynosiła 0.5%.

Na rysunku 86 przedstawiono wyniki pomiarów gęstości objętościowej wskazanych materiałów po ich utwardzeniu. W przypadku włókien PP obserwuje się obniżenie gęstości kompozytu cementowego wraz ze wzrostem ich zawartości w mieszaninie. Dodatek 0.1%-0.5% włókien PP spowodował obniżenie gęstości objętościowej próbek do zakresu 1.765-1.690 g/cm³. Prawdopodobnie jest to wynikiem zatrzymywania powietrza w mieszance, co jest efektem niepolarnego charakteru tych włókien [277]. Ponadto, przy zawartości 0.5% włókien PP świeży materiał charakteryzował się obniżoną urabialnością, co sprzyja nierównomiernemu rozmieszczeniu włókien w matrycy cementowej, co również może skutkować lokalnym zatrzymywaniem powietrza w mieszaninie [283].



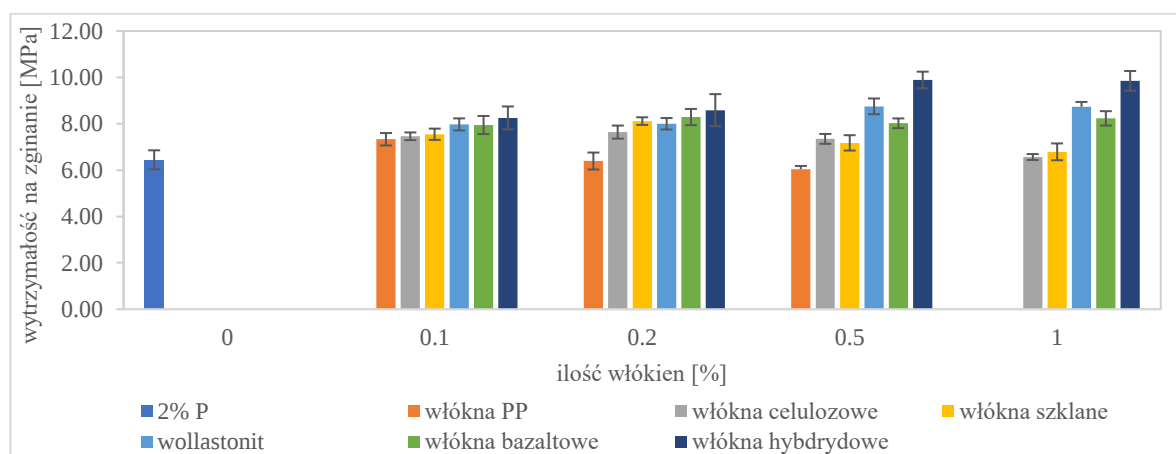
Rysunek 86. Gęstość objętościowa testowanych materiałów

Wprowadzenie włókien celulozowych do mieszanki cementowej spowodowało nieznaczne obniżenie gęstości objętościowej względem próby kontrolnej. Niezależnie od zawartości włókien celulozowych, gęstość próbek po utwardzeniu wynosiła około 1.75 g/cm^3 , w stosunku do 1.78 g/cm^3 osiągniętej dla próby referencyjnej. Włókna celulozowe, ze względu na ich hydrofilowy charakter, mają zdolność pochłaniania wody. Procesy absorpcji i desorpcji mogą zatem prowadzić do zmian wymiarów tych włókien, co skutkuje powstawaniem pustych przestrzeni w materiale po utwardzeniu [284].

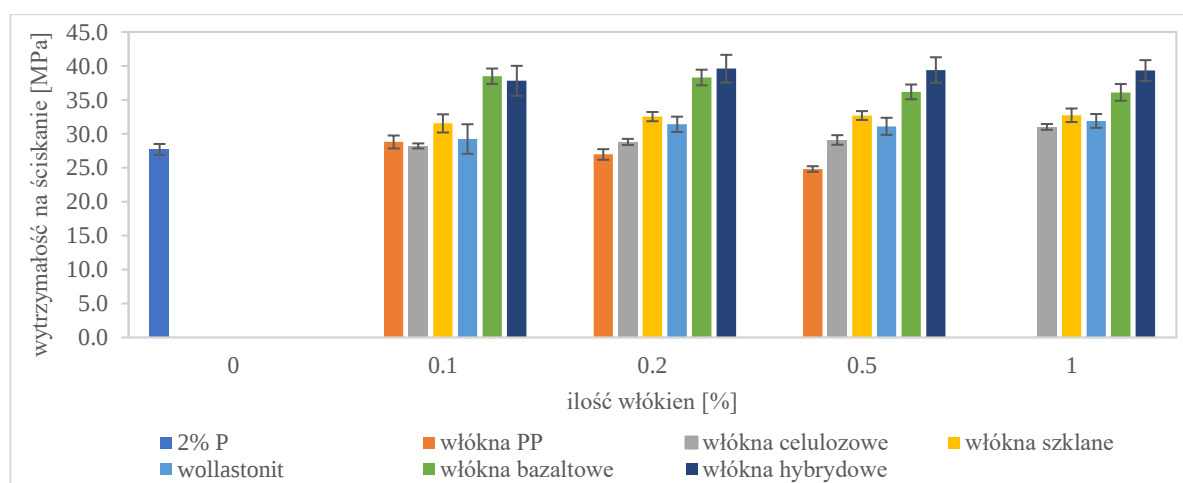
W przypadku włókien szklanych, bazaltowych, wollastonitu oraz włókien hybrydowych obserwuje się zwiększenie gęstości objętościowej próbek w miarę zwiększania ich zawartości w mieszaninie. Włókna szklane i bazaltowe charakteryzowały się najwyższymi gęstościami nasypowymi (2.50 i 2.64 g/cm^3) wśród testowanych włókien, dlatego większy ich udział procentowy w mieszaninie skutkuje wyższą wartością gęstości objętościowej materiału cementowego. Warto zaznaczyć, że dla próbek 0.1 WS i 0.1 B odnotowano niższą gęstość objętościową w porównaniu do próby kontrolnej. Możliwą przyczyną tego zjawiska jest nierównomierne rozmieszczenie składników kompozytów w obecności wymienionych powyżej włókien, skutkujące miejscowym zatrzymywaniem powietrza [264]. Natomiast w przypadku wollastonitu, którego gęstość nasypowa wynosiła zaledwie 0.55 g/cm^3 , obserwowane zwiększenie gęstości kompozytu cementowego jest najprawdopodobniej spowodowane przez ich niewielki rozmiar pozwalający na wypełnienie pustych obszarów pomiędzy pozostałymi składnikami materiału. W przypadku tych włókien odnotowano najwyższą wartość gęstości objętościowej materiału 0.5W na poziomie 1.813 g/cm^3 . Włókna hybrydowe, będące kombinacją włókien bazaltowych i wollastonitu, w ilości 0.1% i 0.2% skutkują niższą gęstością objętościową mieszanki w porównaniu z próbkami zawierającymi jedynie wollastonit, ale wyższą niż dla próbek z bazaltem. Przy zastosowaniu 0.5% i 1.0% włókien hybrydowych gęstość objętościowa próbek jest niemal identyczna co dla próbek z dodatkiem wollastonitu. Można zatem potwierdzić, że wollastonit powoduje efekt wypełnienia pustych przestrzeni w kompozycie cementowym.

Dla materiałów zawierających wszystkie omawiane włókna w ilości 0.1%, 0.2%, 0.5% i 1.0% wykonano badania wytrzymałości na zginanie i ściskanie, których wyniki zaprezentowano na rysunkach 87 i 88. Przeprowadzone testy potwierdzają zasadność wykorzystania włókien jako sposobu na wzmocnienie lekkiego kompozytu cementowego. Jednakże, efekt ten różni się w zależności od ich rodzaju. Zauważono, że dodatek włókien wpływa na podwyższenie wytrzymałości materiału na zginanie i ściskanie. Jedynie dwie próbki

spośród testowanych miały niższą wytrzymałość na zginanie niż próba kontrolna. Były to próbki z dodatkiem włókien PP w ilości 0.2% i 0.5%, które również charakteryzowały się najniższą gęstością objętościową. Te same materiały uzyskały najniższe wartości wytrzymałości na ściskanie pośród wszystkich badanych kompozytów (26.96 MPa i 24.82 MPa). Stwierdzono, że optymalna zawartość włókien PP, zapewniająca najwyższą wytrzymałość na zginanie (7.64 MPa) i ściskanie (28.80 MPa) wynosi 0.1%. Podobne rezultaty uzyskali Ghone i współautorzy [285], którzy badali wpływ włókien polipropylenowych na właściwości mechaniczne lekkich kompozytów cementowych z dodatkiem keramzytu.



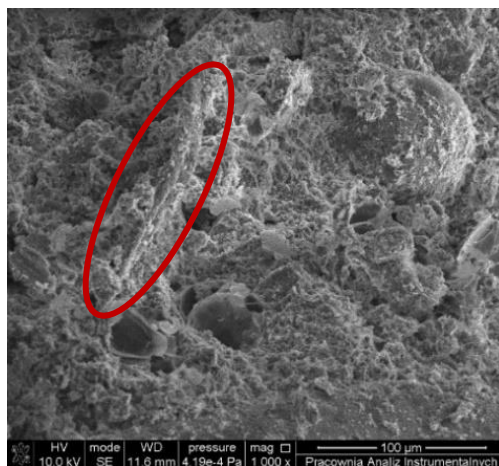
Rysunek 87. Wytrzymałość na zginanie testowanych kompozytów



Rysunek 88. Wytrzymałość na ściskanie badanych materiałów

Analizując wyniki badań wykonanych dla kompozytów z włóknami celulozowymi można stwierdzić, że najwyższą wytrzymałość na zginanie, wynoszącą 7.64 MPa, uzyskano dla materiału o zawartości 0.2% tych włókien. Natomiast najwyższą wytrzymałość na ściskanie, wynoszącą 31.02 MPa, uzyskano dla kompozyty z 1.0% dodatku. Obserwowany wzrost wytrzymałości na ściskanie w miarę zwiększania zawartości włókien celulozowych sugeruje,

że zdolność do absorpcji wody przez te włókna przyczynia się do zwiększenia stopnia hydratacji lekkiego kompozytu cementowego, co z kolei zwiększa wytrzymałość materiału na ściskanie. Jednakże, utworzone produkty reakcji cementu na powierzchni i/lub wewnątrz tych włókien mogą zwiększać ich kruchość przez co wytrzymałość na zginanie uległa obniżeniu [286]. Obserwacje mikroskopowe potwierdzają występowanie produktów hydratacji na powierzchni włókien celulozowych (rys. 89).



Rysunek 89. Obserwacje mikrostruktury kompozytu cementowego z włóknami celulozowymi

W przypadku kompozytów cementowych zawierających włókna szklane zauważono, że dodatek zaledwie 0.1% skutkował podwyższeniem wytrzymałości na zginanie i ściskanie względem próby kontrolnej odpowiednio o 17% i 14%. Jednak najwyższą wytrzymałość na zginanie zaobserwowano przy ilości 0.2% włókien szklanych, która wynosiła 8.11 MPa, co jest o 26% wyższą wartością od materiału referencyjnego. Przy tym dozowaniu wytrzymałość na ściskanie kompozytu wynosiła 32.5 MPa co jest znacznie wyższą wartością, niż wytrzymałość na ściskanie próby kontrolnej (27.7 MPa). Podobne zależności zauważono w przypadku próbek z dodatkiem włókien bazaltowych. W tym przypadku również 0.2% dodatek włókien bazaltowych ustalono jako optymalną zawartość dla uzyskania najwyższych wartości wytrzymałości materiału na zginanie (8.29 MPa) oraz ściskanie (38.5 MPa). Obserwowany wzrost wytrzymałości lekkiego kompozytu cementowego z dodatkiem włókien szklanych i bazaltowych związany jest z ich wysokim modułem sprężystości, dzięki czemu możliwe jest przenoszenie naprężeń powstających pod wpływem obciążenia materiału [216,287].

W przypadku próbek z dodatkiem wollastonitu, wzrost jego zawartości w mieszance przyczynia się do wzrostu wytrzymałości na zginanie lekkiego kompozytu cementowego, osiągając najwyższą wartość 8.75 MPa dla kompozytu zawierającego 0.5% omawianych

włókien. Dodatek 0.1% wollastonitu spowodował wzrost wytrzymałości na ściskanie o 5%, natomiast w zakresie dozowania 0.2-1.0% obserwowano wzrost wytrzymałości na poziomie 15% względem próby referencyjnej. Niewielki rozmiar cząstek wollastonitu pozwala na lepsze wypełnienie porów skutkując gęstszą strukturą materiału, co zostało zaobserwowane we wcześniejszych testach (rysunek 86). To z kolei przekłada się na poprawione właściwości mechaniczne kompozytu cementowego. Podobne obserwacje opisano w pracy Kalla [288], który przeprowadził badania właściwości mechanicznych kompozytu cementowego z dodatkiem wollastonitu i pyłu krzemionkowego. Natomiast Zhang i współautorzy [280] w swojej niedawno opublikowanej pracy wykazali, że jednoczesne zastosowanie metakaolinu i wollastonitu w materiałach cementowych prowadzi do synergicznego efektu, który objawia się wyższą wytrzymałością materiału w porównaniu do materiałów z tylko jednym dodatkiem.

Podsumowując otrzymane wyniki dla wszystkich materiałów lekkich z dodatkiem włókien należy zauważyć, iż najwyższe wytrzymałości na zginanie i ściskanie osiągnęły próbki z dodatkiem włókien hybrydowych. W niemal każdym zakresie dozowania ich wytrzymałość na ściskanie i zginanie była wyższa, niż dla pozostałych materiałów. Najwyższą wytrzymałością na ściskanie charakteryzował się kompozyt z dodatkiem 0.2% włókien bazaltowo-wollastonitowych osiągając wartość 39.6 MPa. Natomiast wytrzymałość na zginanie była najwyższa pośród badanych próbek dla materiału z 0.5% dodatkiem włókien hybrydowych. W przypadku tych materiałów obserwowany efekt wzmocnienia matrycy cementowej jest wypadkową zastosowanych włókien o różnej charakterystyce. Wollastonit o niewielkich rozmiarach może skutecznie wypełniać puste przestrzenie zwiększając gęstość materiału, natomiast włókna bazaltowe o wysokim module sprężystości poprawiają odporność materiału na działanie siły zewnętrznej. Ponadto zastosowanie włókien o różnej długości może przyczyniać się do skuteczniejszego mostkowania pęknięć – drobne mikrorysy przez krótsze włókna wollastonitu, a większe przez dłuższe włókna bazaltowe [274,289].

5.2 Optymalizacja składu kompozytu cementowego metodą RSM

W pierwszym etapie badań przetestowano różne składniki kompozytu cementowego, takie jak reaktywne pucolany, wypełniacze lekkie oraz włókna. Na podstawie uzyskanych wyników wybrano najkorzystniejsze dodatki, którymi były metakaolin, perlit oraz włókna hybrydowe wollastonitowo-bazaltowe. Stosunek wollastonitu do włókien bazaltowych wynosił 1:1. Określono również ich wpływ na wybrane właściwości kompozytu cementowego. W tym rozdziale zaprezentowano sposób optymalizacji składu materiału z użyciem Metody

Powierzchni Odpowiedzi (RSM). Na podstawie przeglądu literatury ustalono, że najskuteczniejszym modelem planowania eksperymentu o wielu zmiennych będzie plan Boxa-Behnkena [205–207]. Do przeprowadzenia analiz wykorzystano program Minitab 17.

Pierwszym krokiem optymalizacji było zakodowanie wartości badanych czynników (ilość metakaolinu, perlitu i włókien hybrydowych) na odpowiednie poziomy. Zmienne niezależne oraz ich poziomy przedstawiono w tabeli 30. Dokładne składy materiałów zamieszczono na końcu rozprawy (tab. Z1).

Tabela 30. Rzeczywiste i kodowane poziomy zmienności badanych czynników

Zmienne niezależne	Symbol	Poziomy zmienności			Przedział zmian
		-1	0	1	
Metakaolin, [g]	x ₁	9	10	11	1
Perlit, [g]	x ₂	2	3	4	1
Włókna, [g]	x ₃	0.10	0.30	0.50	0.20

Zgodnie z otrzymaną macierzą eksperymentu (tab. 31) wykonano próbki do badań wytrzymałości na zginanie i ściskanie (zmienne zależne), a po 28 dniach sezonowania przeprowadzono testy.

Tabela 31. Kodowane poziomy zmienności badanych czynników

Nr eksperymentu	x ₁	x ₂	x ₃
1	-1	0	1
2	1	-1	0
3	1	1	0
4	1	0	1
5	0	1	1
6	0	-1	-1
7	0	0	0
8	1	0	-1
9	0	0	0
10	-1	1	0
11	0	0	0
12	0	1	-1
13	0	-1	1
14	-1	0	-1
15	-1	-1	0

Otrzymano funkcje modelu opisujące wpływ ilości poszczególnych składników kompozytu cementowego (zmiennych niezależnych) na zmienne zależne: wytrzymałość na zginanie (Y₁) i ściskanie (Y₂), zgodnie z ogólnym równaniem [290]:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^3 \beta_i X_i + \sum_{i=1}^3 \beta_{ii} X_{ii}^2 + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=i+1}^3 \beta_{ij} X_i X_j \quad (13)$$

gdzie:

Y - przewidywana odpowiedź (zmienna zależna),

$\beta_0, \beta_i, \beta_{ii}, \beta_{ij}$ – współczynniki regresji,

X_i, X_j, X_{ij} – zmienne niezależne

Dokładne równania modelu (14 i 15) dla Y_1 i Y_2 przedstawiono poniżej:

$$Y_1 = -9.2 + 2.72x_1 + 0.22x_2 + 16.66x_3 - 0.102x_1^2 + 0.101x_2^2 - 6.48x_3^2 - 0.063x_1x_2 - 0.512x_1x_3 - 1.375x_2x_3 \quad (14)$$

$$Y_2 = 215.9 - 41.42x_1 + 3.57x_2 + 9.0x_3 + 2.299x_1^2 - 0.581x_2^2 + 5.5x_3^2 - 0.090x_1x_2 + 0.56x_1x_3 - 5.09x_2x_3 \quad (15)$$

Graficzne przedstawienie równań 14 i 15 zaprezentowano na rysunkach 87 i 88.

Przeprowadzono analizę regresji i oceniono istotność statystyczną modeli. Analiza wariacji (tab. 32) wykazała, że modele regresji dla zmiennych zależnych Y_1 i Y_2 są istotne statystycznie. Współczynnik determinacji (R^2) i skorygowany współczynnik determinacji (R^2 adj) modelu zmiennej Y_1 wynosił odpowiednio 94.73% i 85.24%, co oznacza dobre dopasowanie przewidywanych wartości do rzeczywistych. Jeszcze wyższe wartości współczynników regresji uzyskano dla modelu zmiennej Y_2 . Dopasowanie na poziomie $R^2=98.66\%$ i R^2 adj=96.24% oznacza, że model bardzo dobrze odzwierciedla dane empiryczne. Ponadto, wysokie wartości F i wartości p (prawdopodobieństwa testowego) poniżej 0,05 dla obu modeli wskazują na ich znaczącą statystyczną istotność.

Tabela 32. Analiza wariacji ANOVA

	R^2 [%]	R^2 adj [%]	p-wartość	F-wartość
Y_1	94.73	85.24	0.010	9.99
Y_2	98.66	96.24	0.001	40.81

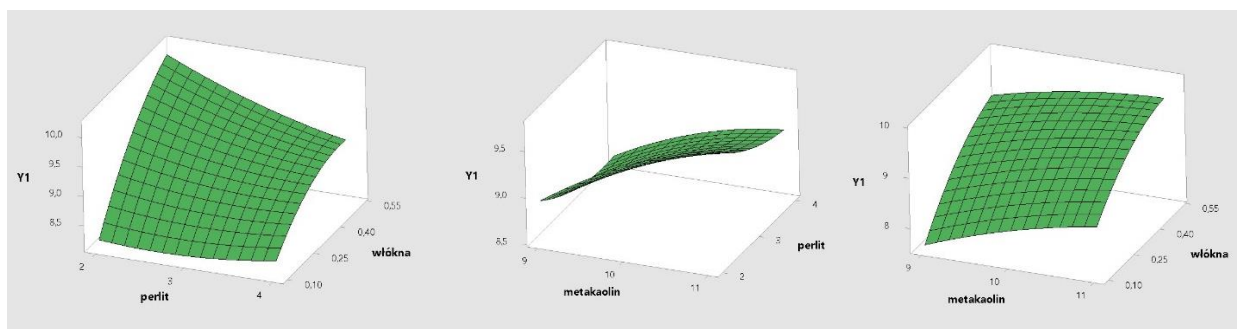
W tabeli 33 zaprezentowano współczynniki regresji dla uzyskanych wielomianów drugiego stopnia. Uwzględniono wartości p i T , które wykorzystano do oceny istotności każdego współczynnika i efektów ich oddziaływania.

Tabela 33. Współczynniki regresji dla poszczególnych czynników

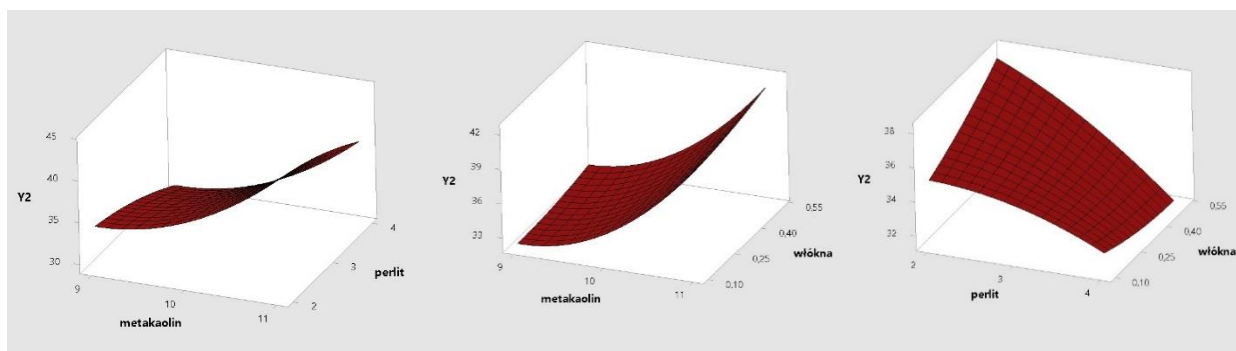
Y_1	Efekt	Współczynnik	Błąd standardowy	T-wartość	p-wartość
Stała		9.143	0.149	61.40	0.000
x_1	0.6950	0.3475	0.0912	3.81	0.012
x_2	-0.4225	-0.2113	0.0912	-2.32	0.068
x_3	1.4075	0.7038	0.0912	7.72	0.001
x_1^2	-0.203	-0.102	0.134	-0.76	0.483
x_2^2	0.202	0.101	0.134	0.75	0.486
x_3^2	-0.518	-0.259	0.134	-1.93	0.111
x_1x_2	-0.125	-0.062	0.129	-0.48	0.648

x_1x_3	-0.205	-0.102	0.129	-0.79	0.463
x_2x_3	-0.550	-0.275	0.129	-2.13	0.086
Y_2	Efekt	Współczynnik	Błąd standardowy	T-wartość	p-wartość
Stała		34.707	0.459	75.65	0.000
x_1	8.933	4.466	0.281	15.90	0.001
x_2	-4.692	-2.346	0.281	-8.35	0.001
x_3	1.085	0.543	0.281	1.93	0.111
x_1^2	4.598	2.299	0.414	5.56	0.003
x_2^2	-1.162	-0.581	0.414	-1.40	0.219
x_3^2	0.443	0.222	0.414	0.54	0.615
x_1x_2	-0.180	-0.090	0.397	-0.23	0.830
x_1x_3	0.225	0.113	0.397	0.28	0.788
x_2x_3	-2.035	-1.018	0.397	-2.56	0.051

Efekty liniowe dla metakaolinu, perlitu i włókien są istotne, przy czym szczególnie znaczący wpływ na wytrzymałość na zginanie ma zawartość włókien (wartość $p=0.001$; wartość $T=7.72$) i metakaolinu (wartość $p=0.012$; wartość $T=3.81$). Perlit również ma wpływ na ten parametr, jednakże jego istotność statystyczna jest na granicy założeń analizy (wartość $p=0.068$; wartość $T=-2.32$). Część kwadratowa modelu opisująca efekty nieliniowe nie jest statystycznie istotna (wartość $p>0.05$), podobnie jak interakcje między zmiennymi niezależnymi. Warto jednak zaznaczyć, że interakcja włókien i perlitu była bliska poziomu istotności (wartość $p=0.086$; wartość $T=-2.13$). Ocena efektów wskazuje, że największy wpływ na wytrzymałość na ściskanie ma ilość metakaolinu (p -wartość=0.001; T -wartość=15.90) oraz perlitu (p -wartość=0.001; T -wartość=-8.35). Efekt kwadratowy metakaolinu jest istotny, co oznacza, że jego wpływ na wytrzymałość na ściskanie zmienia się w zależności od jego poziomu. Natomiast analizując dane dotyczące interakcji między zmiennymi niezależnymi można zauważyć, że interakcja między perlitem a włóknami jest bliska poziomu istotności (p -wartość=0.051; t -wartość=-2.56).



Rysunek 90. Wykresy powierzchni odpowiedzi dla wytrzymałości na zginanie w układzie czynników niezależnych: perlit-włókna, metakaolin-perlit, metakaolin-włókna



Rysunek 91. Wykresy powierzchni odpowiedzi dla wytrzymałości na ściskanie w układzie czynników niezależnych: metakaolin-perlit, metakaolin-włókna, perlit-włókna

Jako cel optymalizacji ustalono maksymalizację wartości zmiennych zależnych. Wartości aproksymowane będące rozwiązaniem wielomianów o skorygowanych współczynnikach wynoszą: $Y_1=10.38$ i $Y_2=40.51$, przy optymalnych wartościach zmiennych zależnych, tj. 11% metakaolinu względem masy cementu, 2% perlitu oraz 0.5% włókien wollastonitowo-bazaltowych.

W celu weryfikacji przeprowadzonej optymalizacji wykonano testy sprawdzające z użyciem mieszaniny, w której uwzględniono określone wcześniej ilości poszczególnych składników (tab. 34). Przeprowadzono badania wytrzymałości na zginanie oraz ściskanie po 28 dniach sezonowania próbek, których wartości wynosiły odpowiednio: 10.78 MPa i 43.83 MPa. Otrzymane rezultaty były zbliżone do wartości określonej w procesie optymalizacji, co potwierdza zasadność wykorzystania tej metody.

Tabela 34. Zoptymalizowany skład lekkiego kompozytu cementowego

Składnik	Ilość [g]
Cement	600
Metakaolin	66
Piasek	1127
Mączka wapienna	200
Perlit	20
Melflux 2651F	10
Tylose H300P2	3
Agitan P841	2
Wollastonit	5
Włókna bazaltowe	5

5.3 Wybrane właściwości opracowanego lekkiego kompozytu cementowego

W niniejszym rozdziale przedstawiono charakterystykę opracowanego lekkiego kompozytu cementowego, którego skład końcowy zaprezentowano w tabeli 34.

Przeprowadzone badania miały na celu ocenę potencjału aplikacyjnego nowego materiału poprzez analizę jego parametrów w stanie świeżym i utwardzonym. W ramach oceny właściwości roboczych sprawdzono rozplływ z pierścienia oraz czas wiązania mieszanki. Ponadto w zakresie badań stwardniałego materiału przeanalizowano właściwości fizyczne i mechaniczne, takie jak: gęstość objętościowa, wytrzymałość na zginanie i ściskanie, skurcz liniowy, odporność na cykle zamrażania-rozmrażania oraz nasiąkliwość. Właściwości stwardniałego kompozytu określono po 28 dniach sezonowania próbek.

Zaprojektowany kompozyt cementowy cechował się właściwościami samorozlewnymi, co umożliwiało jego samoczynne rozplywanie się i wypełnianie form bez potrzeby zawibrowania mieszanki. Konsystencję opracowanego kompozytu określono na podstawie wielkości rozplwyu z pierścienia, który wyniósł 255 mm. Uzyskana wartość jest odpowiednia do prawidłowego zaformowania elementów o kształcie prostopadłościanu. Nie zaobserwowano niepożądanego rozwarstwienia materiału. Z kolei pomiar czasu wiązania dostarczył informacji o czasie roboczym materiału. Powszechnie wiadomo, iż po przekroczeniu czasu wiązania, obróbka świeżego materiału nie jest możliwa. Początek wiązania dla badanego kompozytu odnotowano w 156 min, natomiast koniec czasu wiązania przypadał w 281 min, co stanowi optymalny czas umożliwiający formowanie elementów bez konieczności stosowania dodatkowych substancji opóźniających lub przyspieszających wiązanie. Wyniki badań świeżej mieszanki cementowej zestawiono w tabeli 35.

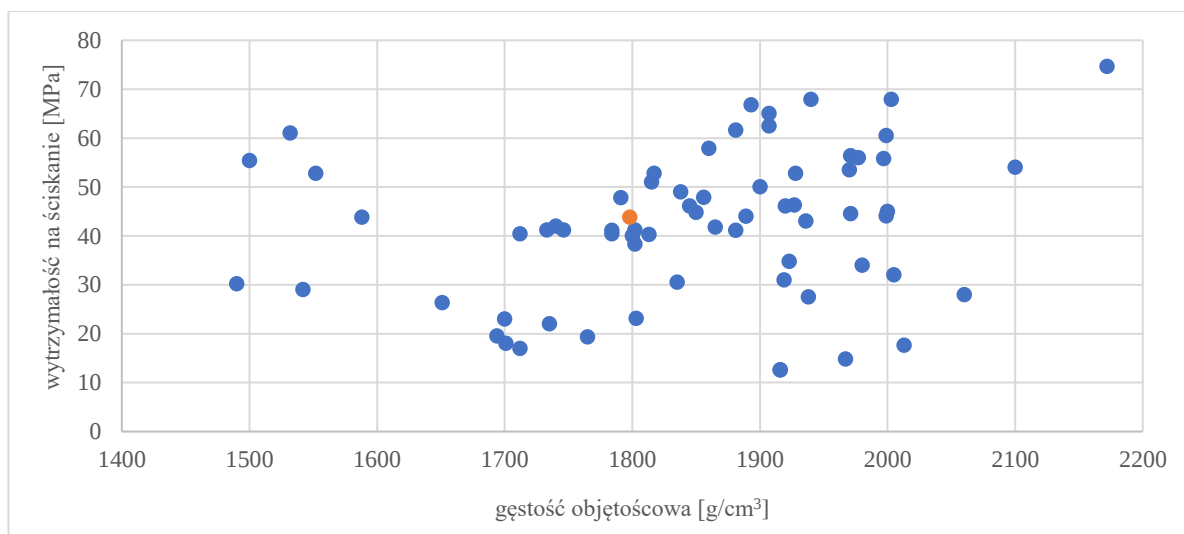
Tabela 35. Właściwości świeżej mieszanki cementowej

Właściwość	Wynik badania
Rozplływ z pierścienia, [mm]	255
Początek wiązania, [min]	156
Koniec wiązania, [min]	281

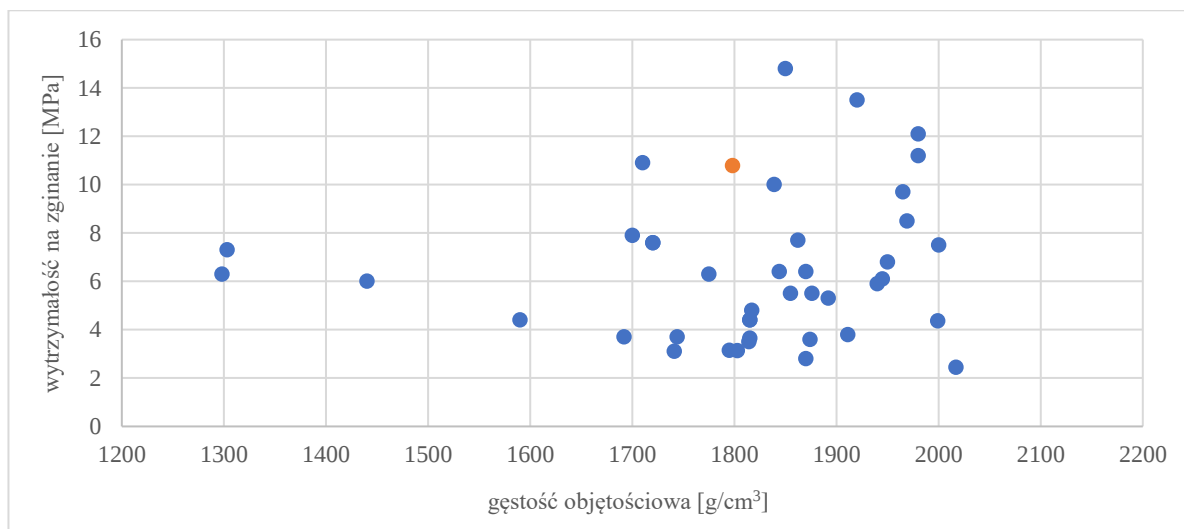
Właściwości utwardzonego materiału cementowego stanowią kluczowy element oceny jego funkcjonalności i trwałości w zastosowaniach budowlanych. W odniesieniu do materiałów lekkich szczególnie istotna jest wytrzymałość materiału przy jednoczesnym zachowaniu gęstości mniejszej niż 2.000 g/cm^3 . Gęstość objętościowa opracowanego kompozytu cementowego wynosiła 1.794 g/cm^3 , co odpowiada pożądanej klasie gęstości materiału D1.8 [101].

Uzyskane wyniki wytrzymałości na ściskanie i zginanie dla zaprojektowanego kompozytu przedstawiono na rysunkach i porównano z rezultatami innych naukowców (rys. 92 i 93). Na osi odciętych zaznaczono gęstość objętościową materiału, natomiast na osi

rzędnych odpowiednio wytrzymałość na ściskanie (rys. 92) lub zginanie (rys. 93). Wszystkie analizowane dane dotyczą lekkich kruszywowych kompozytów cementowych. Pomarańczowe punkty oznaczają wyniki własne, natomiast niebieskie punkty reprezentują dane literaturowe.



Rysunek 92. Porównanie wytrzymałości na ściskanie opracowanego materiału z innymi lekkimi kompozytami cementowymi [104,262,291,292]

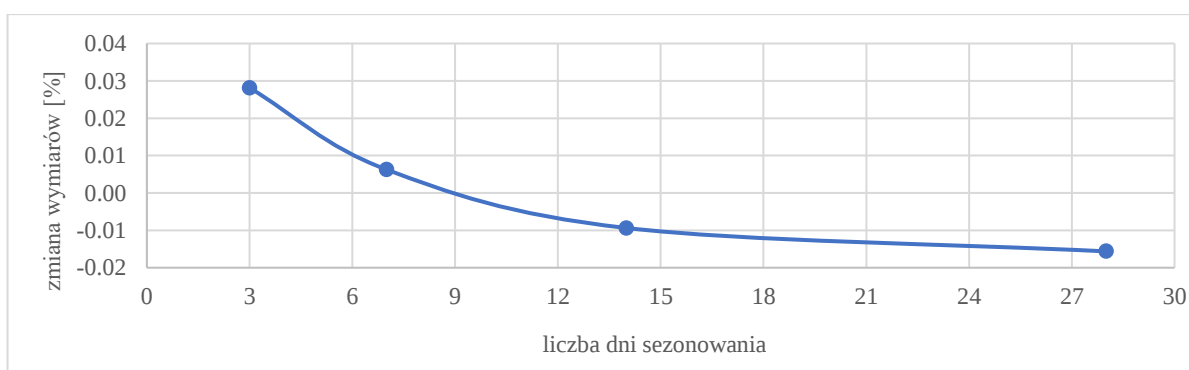


Rysunek 93. Porównanie wytrzymałości na zginanie opracowanego materiału z innymi lekkimi kompozytami cementowymi [104,292]

Analizując rezultaty badań można stwierdzić, że wytrzymałość na ściskanie opracowanego materiału (43.83 MPa) zawiera się w okolicach średniej uzyskiwanej przez innych autorów. Ponadto, opracowany kompozyt można zaklasyfikować jako lekki materiał o wysokiej wytrzymałości, ponieważ jego wytrzymałość na ściskanie przekroczyła 40.00 MPa, co jest uznawane za minimalną wartość dla tego typu materiałów [104,262]. Natomiast

wytrzymałość na zginanie otrzymanego lekkiego kompozytu wynosząca 10.78 MPa znajduje się w górnym przedziale wyników przedstawionych w literaturze. Należy podkreślić, iż otrzymane wyniki i jednoznacznie wskazują, że opracowany materiał cementowy łączy w sobie korzystną równowagę między niską gęstością, a wysokimi właściwościami wytrzymałościowymi. Takie właściwości predysponują go do zastosowań, w których kluczowe znaczenie mają zarówno redukcja masy elementu, jak i zachowanie odpowiedniej wytrzymałości mechanicznej, m.in. elementów fasadowych. Ponadto wiadomo, że materiały o podobnej gęstości i wytrzymałości stosowane są w praktyce inżynierskiej [262].

Na rysunku 94 zaprezentowano zmianę wymiarów liniowych otrzymanego kompozytu cementowego w zależności od liczby dni jego sezonowania. Pomiary zostały przeprowadzone po 3, 7, 14 i 28 dniach sezonowania próbek. Analiza wykresu wskazuje na systematyczny spadek wartości skurczu liniowego w miarę upływu czasu sezonowania. Po 28 dniach skurcz materiału wynosił jedynie -0.02%, co oznacza, że zaprojektowany kompozyt charakteryzuje się dobrą stabilnością wymiarów podczas jego dojrzewania. Niskie wartości skurczu są korzystne również z punktu widzenia minimalizacji ryzyka powstawania pęknięć i odkształceń w trakcie użytkowania [264].



Rysunek 94. Zmiana wymiarów liniowych opracowanego kompozytu cementowego w zależności od liczby dni jego sezonowania

Nasiąkliwość i odporność na cykle zamrażania i rozmrażania są parametrami wykorzystywanymi do oceny trwałości materiałów cementowych. Wyniki tych parametrów dla otrzymanego kompozytu przedstawiono w tabeli 36. Jednakże ze względu na zróżnicowanie metod badawczych powyższych parametrów oraz ograniczoną ilość badań dotyczących trwałości lekkich materiałów cementowych, porównanie wyników z innymi materiałami jest utrudnione. W związku z tym rezultaty badań własnych odniesiono do nielicznych, dostępnych w literaturze danych.

Tabela 36. Wyniki badań opracowanego kompozytu cementowego

Cecha badana		Wynik badania
Nasiąkliwość, [kg/m ² ·min ^{0,5}]		0.040
Mrozoodporność	Ocena wizualna	brak widocznych defektów
	Zmiana wytrzymałości na zginanie, [%]	-4.3
	Zmiana wytrzymałości na ściskanie, [%]	-3.5
	Zmiana masy, [%]	-1.4

Porowatość kompozytu cementowego wpływa na wiele cech materiału, zwłaszcza na jego wytrzymałość na ściskanie, co zostało potwierdzone i przedstawione w poprzednich rozdziałach (rozdział 4.1.2, rys. 51; rozdział 4.1.3, rys. 64). Warto zauważyć, że porowatość ma kluczowe znaczenie nie tylko dla wytrzymałości, ale także dla trwałości materiału podczas eksploatacji [291]. W związku z tym dąży się do obniżenia porowatości i zwiększenia szczelności materiału [264,291,292]. Badania własne potwierdziły skuteczność zastosowania metakaolinu w redukcji porowatości materiału cementowego (rys. 43 i 44). W związku z powyższym, oczekiwano, że opracowany materiał będzie charakteryzował się niską nasiąkliwością i dobrą odpornością na cykle zamrażania i rozmrażania. Współczynnik absorpcji wody określający nasiąkliwość badanego materiału wyniósł 0.040 kg/m²·min^{0,5} co jest niską wartością gwarantującą ograniczoną penetrację materiału przez wodę, która może przyczyniać się do jego degradacji w trakcie eksploatacji [293]. Do oceny odporności na cykle zamrażania-rozmrażania przyjęto zgodnie z normą PN-EN 13892-2:2004 poniższe kryteria: brak widocznych defektów na powierzchni próbek po cyklach zamrażania-rozmrażania; różnica pomiędzy masą próbek przed badaniem a masą próbek po 25 cyklach zamrażania i rozmrażania nie większa niż 5%; różnica pomiędzy wytrzymałością na ściskanie i zginanie próby kontrolnej a próbkami po 25 cyklach zamrażania-rozmrażania nie większa niż 20%. Analizując rezultaty badań można zauważyć, że otrzymane wyniki są zgodne z opisanymi powyżej kryteriami oceny. Ponadto, porównując wyniki odporności na cykle zamrażania-rozmrażania z badaniami innych autorów można stwierdzić, że trwałość kompozytu cementowego z dodatkiem metakaolinu, perlitu i włókien hybrydowych jest wyższa, niż innych lekkich materiałów cementowych opisanych w literaturze [279,294]. Gencel i współautorzy [294] sprawdzili trwałość spienionych materiałów cementowych z dodatkiem ekspandowanego perlitu i wypełniacza szklanego. Po 25 cyklach zamrażania-rozmrażania tych kompozytów odnotowali spadek wytrzymałości na ściskanie w zakresie od 13.2 do aż 36.2%, spadek wytrzymałości na zginanie w zakresie od 6.9 do 12.7% oraz redukcję masy od 5.4% do 12.2%. Natomiast Wang i współautorzy [279] sprawdzili trwałość kompozytu cementowego z dodatkiem włókien

hybrydowych bazaltowo-sizalowych i odnotowali redukcję wytrzymałości na ściskanie w zakresie od 3% do 9% i masy od 2.8% do 3.8%.

Wyniki tej pracy mogą przyczynić się do wdrożenia bardziej ekologicznych rozwiązań budowlanych oraz do osiągnięcia zamierzonych celów związanych ze zrównoważonym rozwojem w budownictwie. W kontekście przyszłej implementacji przedstawionego systemu fasadowego konieczne jest przeprowadzenie dalszych badań z wykorzystaniem opracowanego materiału w pełnym systemie fasadowym. Uwzględnienie wszystkich elementów składowych systemu fasadowego jest kluczowe, aby dokładnie ocenić wzajemne oddziaływania oraz ich wpływ na ogólną funkcjonalność i trwałość systemu.

6. Podsumowanie i wnioski

Tematyka zaprezentowanej rozprawy jest związana z aktualnym zagadnieniem poszukiwania nowych materiałów cementowych zgodnych z polityką zrównoważonego rozwoju. Ograniczenie emisji tlenku węgla(IV) w sektorze budownictwa oraz poprawa trwałości materiałów w warunkach eksploatacji są bieżącymi wyzwaniami branży budowlanej.

Zakres pracy obejmował przegląd literaturowy odnoszący się do aktualnego stanu wiedzy w zakresie wpływu reaktywnych dodatków mineralnych, lekkich kruszyw, włókien oraz polimerowych substancji pomocniczych na właściwości świeżego i utwardzonego kompozytu cementowego.

Część eksperymentalna została zrealizowana w trzech etapach:

W pierwszym etapie wybrano składniki kompozytu cementowego pozwalające na uzyskanie materiału o gęstości objętościowej mniejszej niż 2.000 g/cm^3 , charakteryzującego się właściwościami samorozlewnymi i o poprawionych właściwościach wytrzymałościowych względem materiału referencyjnego. Wykonano materiały z dodatkiem reaktywnych pucolan, takich jak pył krzemionkowy i metakaolin. Przeprowadzono badania wytrzymałości na zginanie i ściskanie tych kompozytów oraz oceniono aktywność pucolanową testowanych dodatków mineralnych. Należy podkreślić, iż materiały z dodatkiem metakaolinu charakteryzowały się znacząco wyższą wytrzymałością na zginanie i ściskanie w porównaniu do tych z dodatkiem pyłu krzemionkowego. W związku z tym kontynuowano badania z wykorzystaniem metakaolinu. Określono optymalną zawartość metakaolinu, ustaloną na 10% względem masy cementu, na podstawie badań wpływu różnej ilości metakaolinu na wytrzymałość kompozytu cementowego, gęstość objętościową oraz porowatość. Następnie oceniono efekty wywoływane przez 10% metakaolinu. Analiza uzyskanych rezultatów wykazała, że obecność metakaolinu wpływa na przebieg hydratacji cementu, a zmiany te zachodzą już w początkowym okresie dojrzewania materiału (24h od połączenia suchej mieszaniny z wodą). Efektem tego jest znaczący przyrost wytrzymałości na zginanie i ściskanie w porównaniu do materiału kontrolnego. Zwiększenie wytrzymałości na zginanie i ściskanie kompozytów cementowych z dodatkiem metakaolinu w stosunku do materiału referencyjnego zaobserwowano we wszystkich terminach badania: po 24 godzinach, a także po 7, 14, 28 i 56 dniach sezonowania. Kolejnym zrealizowanym zadaniem w ramach pierwszego etapu badań była ocena materiałów wykonanych z dodatkiem dwunastu różnych wypełniaczy lekkich. Perlit wykazywał wysoką efektywność w zakresie zmniejszenia gęstości materiału. W toku badań zdecydowano o wprowadzeniu substancji odpieniającej, co skutkowało zwiększeniem rozplywu z pierścienia świeżych mieszanek z dodatkiem perlitu oraz eliminacją defektów na powierzchni materiału. W wyniku przeprowadzonych badań uzyskano lekki kompozyt cementowy o wytrzymałości na ściskanie wynoszącej 28.19 MPa i wytrzymałości na zginanie 6.68 MPa przy zastosowaniu 2% perlitu. Realizacja celu badawczego uzyskano poprawę właściwości mechanicznych projektowanego kompozytu dzięki zastosowaniu hybrydowych włókien wollastonitowo-bazaltowych, które wykazały

efekt synergiczny. Należy podkreślić, iż porównano także efekty wzmocnienia lekkiej matrycy cementowej z użyciem włókien hybrydowych z lekkimi materiałami zawierającymi włókna polipropylenowe, celulozowe, szklane, bazaltowe oraz wollastonit. Ponadto przetestowano wpływ wyżej wymienionych włókien na rozptyw z pierścienia w zakresie dozowania od 0.1% do 2.0%, aby ocenić możliwość formowania z nich elementów. Jedynym dodatkiem, który nie powodował pogorszenia urabialności świeżej mieszaniny w zakresie dozowania do 2.0% był wollastonit. Co istotne dopiero po przekroczeniu 5% zawartości wollastonitu rozlew z pierścienia uległ zmniejszeniu.

W drugim etapie przeprowadzono optymalizację składu materiału, wykorzystując metodę powierzchni odpowiedzi. Zaprojektowano eksperyment w oparciu o plan Boxa-Behnkena z użyciem trzech zmiennych niezależnych: metakaolinu, perlitu, włókien. Zmiennymi zależnymi były wytrzymałość na zginanie i ściskanie. Jako cel optymalizacji ustalono maksymalizację wartości wytrzymałości na zginanie i ściskanie. W rezultacie otrzymano materiał o wytrzymałości na zginanie wynoszącej 10.78 MPa i wytrzymałości na ściskanie wynoszącej 43.83 MPa.

Etap trzeci skupił się na określeniu potencjału aplikacyjnego opracowanego kompozytu. Wykazano, że parametry świeżego materiału, takie jak czas wiązania oraz rozptyw z pierścienia, są optymalne do zastosowań praktycznych. Zaprojektowany kompozyt charakteryzował się dobrą stabilnością wymiarów podczas jego dojrzewania o czym świadczy niska wartość skurczu liniowego po 28 dniach sezonowania (-0.02%). Ponadto uzyskane wyniki odporności na cykle zamrażania-rozmrażania i nasiąkliwości zaprojektowanego kompozytu sugerują dobrą trwałość materiału w warunkach eksploatacji.

Na podstawie przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski:

1. Zastosowanie **wielu kompatybilnych modyfikatorów matrycy cementowej** umożliwia otrzymanie lekkiego kompozytu cementowego o wysokiej wytrzymałości na zginanie i ściskanie wynoszących odpowiednio: 10.78 MPa i 43.83 MPa.
2. Sposób łączenia modyfikatorów z matrycą cementową zależy od ich budowy chemicznej, co potwierdzają obserwacje mikrostruktury kompozytów wykonane przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego, jak również różnice w ich wytrzymałości. W materiałach cementowych zawierających kulisty napelniacz zbudowany z sodowo-wapniowego szkła borokrzemianowego istnieje niezwiązany obszar pomiędzy matrycą cementową a wypełniaczem.
3. Wykorzystany do badań metakaolin charakteryzuje się **dużą aktywnością pucolanową**, znacznie większą niż tradycyjnie stosowany pył krzemionkowy. Aktywność pucolanową określono na podstawie wytrzymałości na ściskanie i zginanie materiałów z 25% dodatkiem pucolany po 28 i 90 dniach sezonowania. Metakaolin wykazał najwyższą aktywność

pucolanową wśród badanych dodatków mineralnych, osiągając wartość 101.4% po 28 dniach sezonowania oraz 117.9% po 90 dniach sezonowania.

4. Przeprowadzone badania początkowego okresu wiązania i twardnienia cementu w obecności metakaolinu wykazały, że **metakaolin bierze udział w procesach dojrzewania materiałów cementowych już w pierwszych 24 godzinach od wymieszania suchego materiału z wodą**. Wykonane badania rentgenografii strukturalnej oraz zastosowanie nieniszczącej metody ultradźwiękowej pozwoliło porównać zmiany w przebiegu procesu wiązania i twardnienia materiału cementowego i cementowo-metakaolinowego. Obecność metakaolinu powoduje obniżenie zawartości portlandytu i zmniejszenie zawartości nieprzereagowanego alitu w materiale cementowym po 24h.
5. Materiały wykonane z dodatkiem metakaolinu odznaczały się zmniejszoną zawartością portlandytu względem materiału referencyjnego, co jest efektem zachodzącej reakcji pucolanowej. Znalazło to odzwierciedlenie w wyższej wytrzymałości na ściskanie i zginanie kompozytów z metakaolinem niż materiału referencyjnego.
6. Zastosowanie **nieniszczącej metody ultradźwiękowej** umożliwia obserwację zmian mikrostrukturalnych oraz dynamiki procesu wiązania i twardnienia materiałów cementowych, co pozwala na porównanie przebiegu tych procesów dla różnych materiałów. Wykorzystując tę metodę możliwe jest **wyznaczenie początku i końca czasu wiązania materiałów cementowych**. Zostało to potwierdzone przez porównanie początku i końca czasu wiązania materiału cementowego i cementowo-metakaolinowego wyznaczonego metodą Vicata oraz metodą ultradźwiękową.
7. Dodatek 10% metakaolinu względem masy cementu powoduje **wydłużenie czasu wiązania materiału cementowego**, co zostało sprawdzone za pomocą metody Vicata i nieniszczącej metody ultradźwiękowej.
8. Zastosowany w badaniach wollastonit **nie powoduje niepożądaney zmiany reologii świeżego kompozytu cementowego w szerokim zakresie dozowania od 0.1% do 2.0%**. Podczas gdy włókna polipropylenowe, celulozowe, szklane i bazaltowe dodane w ilości 2.0% do mieszaniny powodowały całkowitą utratę urabialności materiału.
9. Zastosowanie włókien hybrydowych **wollastonitowo-bazaltowych powoduje synergiczny efekt działania** w zakresie zwiększenia wytrzymałości na zginanie i ściskanie materiału cementowego. Potwierdzają to wykonane badania wytrzymałości na zginanie i ściskanie kompozytów cementowych z dodatkiem włókien bazaltowych, wollastonitowych oraz hybrydowych wśród których materiały z włóknami hybrydowymi osiągały najwyższe wartości wytrzymałości na ściskanie w zakresie dozowania 0.2%- 1.0% oraz wytrzymałości na zginanie w zakresie dozowania 0.1%-1.0%.
10. **Perlit wykazuje wysoką efektywność w obniżeniu gęstości objętościowej** utwardzonego kompozytu cementowego i może być z powodzeniem stosowany do uzyskania lekkich

materiałów cementowych. Dodatek zaledwie 2.0% perlitu powoduje otrzymanie kompozytu cementowego o gęstości objętościowej ok. 1.800 g/cm³.

11. Współczynnik absorpcji wody materiału cementowego zależy od rodzaju i ilości wprowadzonego modyfikatora. Optymalna ilość metakaolinu pozwalająca na uzyskanie niskiego współczynnika absorpcji wody wynosi 10% względem masy cementu. Dodatek 8%-14% perlitu powoduje znaczne zwiększenie współczynnika absorpcji wody.
12. **Zastosowanie odpieniacza powoduje zwiększenie rozplywu z pierścienia** świeżego kompozytu cementowego z dodatkiem perlitu o właściwościach samorozlewnych
13. Optymalizacja składu materiału metodą powierzchni odpowiedzi wykazała, że zawartość metakaolinu i perlitu ma istotny wpływ na wytrzymałość na ściskanie, podczas gdy największy efekt na wytrzymałość na zginanie wywiera zawartość włókien i metakaolinu.

W ramach zrealizowanej pracy doktorskiej opracowano lekki kompozyt cementowo-metakaolinowy wzmocniony włóknami hybrydowymi wollastonitowo-bazaltowymi przeznaczony do zastosowania jako element fasad wentylowanych ze zintegrowanymi panelami fotowoltaicznymi. Materiał charakteryzował się gęstością objętościową o klasie D1.8, wytrzymałością na zginanie wynoszącą 10.78 MPa oraz wytrzymałością na ściskanie wynoszącą 43.83 MPa. W związku z tym spełnia wymagania dotyczące zastosowania jako element fasadowy z panelami fotowoltaicznymi.

LITERATURA

1. Małaszkiwicz D., Metakaolinit jako pucolanowy dodatek do betonu – Przegląd stanu wiedzy, *Civil and Environmental Engineering. Budownictwo i Inżynieria Środowiska* **2015**, 6, 81–94.
2. Kocak, Y. Effects of Metakaolin on the Hydration Development of Portland–Composite Cement. *Journal of Building Engineering* **2020**, 31, 101419, doi:10.1016/J.JOBE.2020.101419.
3. Wild, S.; Khatib, J.M.; Jones, A. Relative Strength, Pozzolan Activity and Cement Hydration in Superplasticised Metakaolin Concrete. *Cem Concr Res* **1996**, 26, 1537–1544, doi:10.1016/0008-8846(96)00148-2.
4. Madandoust, R.; Mousavi, S.Y. Fresh and Hardened Properties of Self-Compacting Concrete Containing Metakaolin. *Constr Build Mater* **2012**, 35, 752–760, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2012.04.109.
5. Tymkiewicz, J. Funkcje ścian zewnętrznych w aspektach badań jakościowych. Wpływ rozwiązań architektonicznych elewacji na kształtowanie jakości budynku, *Wydawnictwo Politechniki Śląskiej*, Gliwice, 2012;
6. Nurzyński J., Lekki system ocieplania ETICS – czy właściwości cieplne idą w parze z akustyką? Thermal insulation system ETICS – is thermal performance in line with the acoustic?, *Czasopismo Techniczne. Budownictwo*, 2-B, 2012.
7. Ślusarek, J.; Orlik-Koźdoń, B.; Bochen, J.; Muzyczuk, T. Impact of the Imperfection of Thermal Insulation on Structural Changes of Thin-Layer Façade Claddings in ETICS. *Journal of Building Engineering* **2020**, 32, 101487, doi:10.1016/J.JOBE.2020.101487.
8. Varela Luján, S.; Viñas Arrebola, C.; Rodríguez Sánchez, A.; Aguilera Benito, P.; González Cortina, M. Experimental Comparative Study of the Thermal Performance of the Façade of a Building Refurbished Using ETICS, and Quantification of Improvements. *Sustain Cities Soc* **2019**, 51, 101713, doi:10.1016/J.SCS.2019.101713.
9. Borodulin, V.Y.; Nizovtsev, M.I. Modeling Heat and Moisture Transfer of Building Facades Thermally Insulated by the Panels with Ventilated Channels. *Journal of Building Engineering* **2021**, 40, 102391, doi:10.1016/J.JOBE.2021.102391.
10. Azevedo, A.; Almeida, J.; Gonçalves, M.; Simões, N.; Castro, N.; Santos, A.; Tadeu, A. Strategies to Enhance the Resistance of ETICS Finishing Coats to Microbiological Growth: A Systematic Study Based on Small- and Large-Scale Laboratory Tests. *Constr Build Mater* **2023**, 407, 133499, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2023.133499.
11. Viegas, C.A.; Borsoi, G.; Moreira, L.M.; Parracha, J.L.; Nunes, L.; Malanho, S.; Veiga, R.; Flores-Colen, I. Diversity and Distribution of Microbial Communities on the Surface of External Thermal Insulation Composite Systems (ETICS) Facades in Residential Buildings. *Int Biodeterior Biodegradation* **2023**, 184, 105658, doi:10.1016/J.IBIOD.2023.105658.
12. Szczepański W., Z Czego Składa Się System Ociepleń?, www.termomodernizacja.org, [dostęp: 24.10.2023]
13. Amaro, B.; Saraiva, D.; De Brito, J.; Flores-Colen, I. Statistical Survey of the Pathology, Diagnosis and Rehabilitation of ETICS in Walls. *Journal of Civil Engineering and Management* **2014**, 20, 511–526.
14. Rahiminejad, M.; Khovalyg, D. Numerical and Experimental Study of the Dynamic Thermal Resistance of Ventilated Air-Spaces behind Passive and Active Façades. *Build Environ* **2022**, 225, 109616, doi:10.1016/J.BUILDENV.2022.109616.

15. Aleksander Byrdy Projektowanie Energooszczędnych Systemów Mocowań Dla Fasad Wentylowanych.
16. Insulation Material Market Report – Europe; 2022;
17. Thermal Insulation Material Market by Material Type (Fiberglass, Stone Wool, Foam, Wood Fiber), Temperature Range (0-100st C, 100-500st C, 500st C and above), End Use Industry (Construction, Automative, HVAC, Industrial), and Region - Global Forecast to 2028; 2023;
18. Chel, A.; Kaushik, G. Renewable Energy Technologies for Sustainable Development of Energy Efficient Building. *Alexandria Engineering Journal* **2018**, *57*, 655–669, doi:10.1016/J.AEJ.2017.02.027.
19. Wang, W.T.; Yang, H.; Xiang, C.Y. Green Roofs and Facades with Integrated Photovoltaic System for Zero Energy Eco-Friendly Building – A Review. *Sustainable Energy Technologies and Assessments* **2023**, *60*, 103426, doi:10.1016/J.SETA.2023.103426.
20. Allouhi, A.; Rehman, S.; Buker, M.S.; Said, Z. Up-to-Date Literature Review on Solar PV Systems: Technology Progress, Market Status and R&D. *J Clean Prod* **2022**, *362*, 132339, doi:10.1016/J.JCLEPRO.2022.132339.
21. Ding, L.; Zhu, Y.; Zheng, L.; Dai, Q.; Zhang, Z. What Is the Path of Photovoltaic Building (BIPV or BAPV) Promotion? --The Perspective of Evolutionary Games. *Appl Energy* **2023**, *340*, 121033, doi:10.1016/J.APENERGY.2023.121033.
22. Jhumka, H.; Yang, S.; Gorse, C.; Wilkinson, S.; Yang, R.; He, B.-J.; Prasad, D.; Fiorito, F. Assessing Heat Transfer Characteristics of Building Envelope Deployed BIPV and Resultant Building Energy Consumption in a Tropical Climate. *Energy Build* **2023**, *298*, 113540, doi:10.1016/J.ENBUILD.2023.113540.
23. Alhammadi, N.; Rodriguez-Ubinas, E.; Alzarouni, S.; Alantali, M. Building-Integrated Photovoltaics in Hot Climates: Experimental Study of CIGS and c-Si Modules in BIPV Ventilated Facades. *Energy Convers Manag* **2022**, *274*, 116408, doi:10.1016/J.ENCONMAN.2022.116408.
24. Antkiewicz J., Jak duża powinna być instalacja fotowoltaiczna?, www.budujemydom.pl, [dostęp: 27.10.2023]
25. Shukla, A.K.; Sudhakar, K.; Baredar, P. Recent Advancement in BIPV Product Technologies: A Review. *Energy Build* **2017**, *140*, 188–195, doi:10.1016/J.ENBUILD.2017.02.015.
26. Yang, R.J.; Imalka, S.T.; Wijeratne, W.M.P.; Amarasinghe, G.; Weerasinghe, N.; Jayakumari, S.D.S.; Zhao, H.; Wang, Z.; Gunarathna, C.; Perrie, J.; et al. Digitalizing Building Integrated Photovoltaic (BIPV) Conceptual Design: A Framework and an Example Platform. *Build Environ* **2023**, *243*, 110675, doi:10.1016/J.BUILDENV.2023.110675.
27. Azami, A.; Sevinç, H. The Energy Performance of Building Integrated Photovoltaics (BIPV) by Determination of Optimal Building Envelope. *Build Environ* **2021**, *199*, 107856, doi:10.1016/J.BUILDENV.2021.107856.
28. Fu, Y.; Xu, W.; Wang, Z.; Zhang, S.; Chen, X.; Zhang, X. Experimental Study on Thermoelectric Effect Pattern Analysis and Novel Thermoelectric Coupling Model of BIPV Façade System. *Renew Energy* **2023**, *217*, 119055, doi:10.1016/J.RENENE.2023.119055.
29. Fu, Y.; Xu, W.; Wang, Z.; Zhang, S.; Chen, X.; Chu, J. Experimental Investigation on Thermal Characteristics and Novel Thermal Estimation Method of BIPV Façade Air Channel under Actual Operation. *Journal of Building Engineering* **2023**, *72*, 106489, doi:10.1016/J.JOBE.2023.106489.

30. Saretta, E.; Caputo, P.; Frontini, F. A Review Study about Energy Renovation of Building Facades with BIPV in Urban Environment. *Sustain Cities Soc* **2019**, *44*, 343–355, doi:10.1016/J.SCS.2018.10.002.
31. Yu, G.; Yang, H.; Luo, D.; Cheng, X.; Ansah, M.K. A Review on Developments and Researches of Building Integrated Photovoltaic (BIPV) Windows and Shading Blinds. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2021**, *149*, 111355, doi:10.1016/J.RSER.2021.111355.
32. *GLOBAL BUILDING INTEGRATED PHOTOVOLTAICS MARKET FORECAST 2023-2032*; 2022;
33. Tripathy, M.; Sadhu, P.K. Building Integrated Photovoltaic Market Trend and Its Applications. *TELKOMNIKA Indonesian Journal of Electrical Engineering* **2015**, *14*, doi:10.11591/telkomnika.v14i2.7338.
34. Osseweijer, F.J.W.; Van Den Hurk, L.B.P.; Teunissen, E.J.H.M.; Van Sark, W.G.J.H.M. A Review of the Dutch Ecosystem for Building Integrated Photovoltaics. *Energy Procedia* **2017**, *111*, 974–981, doi:10.1016/J.EGYPRO.2017.03.260.
35. Jahangiri, M.; Yousefi, Y.; Pishkar, I.; Hosseini Dehshiri, S.J.; Hosseini Dehshiri, S.S.; Fatemi Vanani, S.M. Techno–Econo–Enviro Energy Analysis, Ranking and Optimization of Various Building-Integrated Photovoltaic (BIPV) Types in Different Climatic Regions of Iran. *Energies (Basel)* **2023**, *16*, doi:10.3390/en16010546.
36. Martín-Chivelet, N.; Gutiérrez, J.C.; Alonso-Abella, M.; Chenlo, F.; Cuenca, J. Building Retrofit with Photovoltaics: Construction and Performance of a BIPV Ventilated Façade. *Energies (Basel)* **2018**, *11*, doi:10.3390/en11071719.
37. Arunakanthi, E.; Kumar, J.D. *EXPERIMENTAL STUDIES ON FIBER REINFORCED CONCRETE (FRC)*; 2016; Vol. 7;.
38. Enfedaque, A.; Cendón, D.; Gálvez, F.; Sánchez-Gálvez, V. Failure and Impact Behavior of Facade Panels Made of Glass Fiber Reinforced Cement(GRC). *Eng Fail Anal* **2011**, *18*, 1652–1663, doi:10.1016/J.ENGFAILANAL.2011.01.004.
39. Payá, J.; Bonilla, M.; Borrachero, M. V.; Monzó, J.; Peris-Mora, E.; Lalinde, L.F. Reusing Fly Ash in Glass Fibre Reinforced Cement: A New Generation of High-Quality GRC Composites. *Waste Management* **2007**, *27*, 1416–1421, doi:10.1016/J.WASMAN.2007.03.014.
40. Pastor, J.M.; García, L.D.; Quintana, S.; Peña, J. Glass Reinforced Concrete Panels Containing Recycled Tyres: Evaluation of the Acoustic Properties of for Their Use as Sound Barriers. *Constr Build Mater* **2014**, *54*, 541–549, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2013.12.040.
41. Kumar, D.; Rex, L.K.; Sethuraman, V.S.; Gokulnath, V.; Saravanan, B. High Performance Glass Fiber Reinforced Concrete. In *Proceedings of the Materials Today: Proceedings*; Elsevier Ltd, January 1 2020; Vol. 33, pp. 784–788.
42. García, L.D.; Pastor, J.M.; Peña, J. Self Cleaning and Depolluting Glass Reinforced Concrete Panels: Fabrication, Optimization and Durability Evaluation. *Constr Build Mater* **2018**, *162*, 9–19, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2017.11.156.
43. Purnell, P.; Beddows, J. Durability and Simulated Ageing of New Matrix Glass Fibre Reinforced Concrete. *Cem Concr Compos* **2005**, *27*, 875–884, doi:10.1016/J.CEMCONCOMP.2005.04.002.
44. Górny, R.L.; Gołofit-Szymczak, M. *Zagrożenie Środowiskowe Powodowane Przez Włókna Szklane*;
45. Golewski, G.L. *Beton Modyfikowany Popiołem Lotnym Krzemionkowym Poddany Ekspozycji Niskich Temperatur*; ISBN 9788379473809.

46. PN-EN 13813 "Podkłady Podłogowe Oraz Materiały Do Ich Wykonania -- Materiały -- Właściwości i Wymagania."
47. PN-EN 12004-1:2017-03 "Kleje Do Płytek Ceramicznych - Część 1: Wymagania, Ocena i Weryfikacja Stałości Właściwości Użytkowych, Klasyfikacja i Znakowanie."
48. PN-EN 13888 "Zaprawy Do Spoinowania Płytek. Wymagania, Ocena Zgodności, Klasyfikacja i Oznaczenie."
49. PN-EN 934-2+A1:2012 „Domieszki Do Betonu, Zaprawy i Zaczynu -- Część 2: Domieszki Do Betonu -- Definicje, Wymagania, Zgodność, Oznakowanie i Etykietowanie”.
50. Gołaszewski Jacek Współpraca Domieszek z Cementami. *Materiały Budowlane* **2013**, 495, 89–92.
51. J.Jasiczak, Technologia Betonu Modyfikowanego Domieszkami i Dodatkami; Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej; Poznań, 2003;
52. Szwabowski J., Kompatybilność Układu: Cement-Domieszka Napowietrzająca--Domieszka Upłynniająca w Mieszankach Na Spoiwach Cementowych;
53. Gołaszewski J., Współpraca Domieszek z Cementami. *Materiały budowlane* **2013**, 495, 89–92.
54. PN-EN 197-1 „Cement - Część 1: Skład, Wymagania i Kryteria Zgodności Dotyczące Cementów Powszechnego Użytku” .
55. PN-B-19707:2023-05 „Cement - Cement Specjalny - Skład, Wymagania i Kryteria Zgodności”.
56. PN-EN 14216:2015-09 „Cement - Skład, Wymagania i Kryteria Zgodności Dotyczące Cementów Specjalnych o Bardzo Niskim Ciepłe Hydratacji”.
57. Yihong Zhang, Y.W.P.Z.Z.S.Y.J.W.O.R.L.Y.S. Effects of Using Aluminum Sulfate as an Accelerator and Acrylic Acid, Aluminum Fluoride, or Alkanolamine as a Regulator in Early Cement Setting. *Materials* **2023**, 16, 1620.
58. Liu, Y.; Liu, M.; Li, H.; Luo, G.; Tan, H.; Liu, Q. Hydration Kinetics of Portland Cement Shifting from Silicate to Aluminate Dominance Based on Multi-Mineral Reactions and Interactions. *Mater Des* **2023**, 233, 112228, doi:10.1016/J.MATDES.2023.112228.
59. Scrivener, K.; Ouzia, A.; Juilland, P.; Kunhi Mohamed, A. Advances in Understanding Cement Hydration Mechanisms. *Cem Concr Res* **2019**, 124, 105823, doi:10.1016/J.CEMCONRES.2019.105823.
60. Bullard, J.W.; Jennings, H.M.; Livingston, R.A.; Nonat, A.; Scherer, G.W.; Schweitzer, J.S.; Scrivener, K.L.; Thomas, J.J. Mechanisms of Cement Hydration. *Cem Concr Res* **2011**, 41, 1208–1223, doi:10.1016/J.CEMCONRES.2010.09.011.
61. Bortoletto, M.; Sanches, A.O.; Santos, J.A.; da Silva, R.G.; Tashima, M.M.; Payá, J.; Soriano, L.; Borrachero, M. V.; Malmonge, J.A.; Akasaki, J.L. New Insights on Understanding the Portland Cement Hydration Using Electrical Impedance Spectroscopy. *Constr Build Mater* **2023**, 407, 133566, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2023.133566.
62. Lothenbach, B. Thermodynamic Equilibrium Calculations in Cementitious Systems. *Materials and Structures/Materiaux et Constructions* **2010**, 43, 1413–1433, doi:10.1617/s11527-010-9592-x.
63. Beaudoin, J.; Odler, I. Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement. In *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*; Elsevier, 2019; pp. 157–250 ISBN 9780081007730.
64. Krudowski W., *Chemia Cementu i Betonu*; Warszawa, 2010;

65. Kurdowski, W.; Trybalska, B. Skład Fazowy Zaczynu Cementowego a Właściwości Betonu- Cement paste composition and the properties of concrete: Dni Betonu : tradycja i nowoczesność : konferencja : Wisła 11–13 października 2004 / red. Piotr Kijowski, Jan Deja. — Kraków : Polski Cement Sp. z o. o., 2004
66. De Weerd, K.; Haha, M. Ben; Le Saout, G.; Kjellsen, K.O.; Justnes, H.; Lothenbach, B. Hydration Mechanisms of Ternary Portland Cements Containing Limestone Powder and Fly Ash. *Cem Concr Res* **2011**, *41*, 279–291, doi:10.1016/J.CEMCONRES.2010.11.014.
67. Sylvie C. Bouffard Review of Agglomeration Practice and Fundamentals in Heap Leaching. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* **2005**, *26*, 233–294.
68. Kjellsen, K.O.; Atlasi, E.H. Pore Structure of Cement Silica Fume Systems Presence of Hollow-Shell Pores. *Cem Concr Res* **1999**, *29*, 133–142, doi:10.1016/S0008-8846(98)00166-5.
69. Ouellet, S.; Bussière, B.; Aubertin, M.; Benzaazoua, M. Microstructural Evolution of Cemented Paste Backfill: Mercury Intrusion Porosimetry Test Results. *Cem Concr Res* **2007**, *37*, 1654–1665, doi:10.1016/J.CEMCONRES.2007.08.016.
70. Kurdowski, W. *The Properties of Cement Paste*. In: *Cement and Concrete Chemistry*; Springer, 2014;
71. McCarthy, M.J.; Dyer, T.D. Pozzolanas and Pozzolanic Materials. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete* **2019**, 363–467, doi:10.1016/B978-0-08-100773-0.00009-5.
72. Weise, K.; Ukrainczyk, N.; Koenders, E. Pozzolanic Reactions of Metakaolin with Calcium Hydroxide: Review on Hydrate Phase Formations and Effect of Alkali Hydroxides, Carbonates and Sulfates. *Mater Des* **2023**, *231*, 112062, doi:10.1016/J.MATDES.2023.112062.
73. Singh, V.K. Classification of Pozzolana and Production of Pozzolanic Cements. *The Science and Technology of Cement and Other Hydraulic Binders* **2023**, 653–694, doi:10.1016/B978-0-323-95080-0.00018-2.
74. Navarrete, I.; Valdes, J.; Lopez, M.; Vargas, F. Replacement of Pozzolanic Blended Cement by Supplementary Cementitious Materials: Mechanical and Environmental Approach. *Constr Build Mater* **2023**, *394*, 132263, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2023.132263.
75. Ndahirwa, D.; Zmamou, H.; Lenormand, H.; Leblanc, N. The Role of Supplementary Cementitious Materials in Hydration, Durability and Shrinkage of Cement-Based Materials, Their Environmental and Economic Benefits: A Review. *Cleaner Materials* **2022**, *5*, 100123, doi:10.1016/J.CLEMA.2022.100123.
76. Fode, T.A.; Chande Jande, Y.A.; Kivevele, T. Effects of Different Supplementary Cementitious Materials on Durability and Mechanical Properties of Cement Composite – Comprehensive Review. *Heliyon* **2023**, *9*, e17924, doi:10.1016/J.HELİYON.2023.E17924.
77. Nayak, D.K.; Abhilash, P.P.; Singh, R.; Kumar, R.; Kumar, V. Fly Ash for Sustainable Construction: A Review of Fly Ash Concrete and Its Beneficial Use Case Studies. *Cleaner Materials* **2022**, *6*, 100143, doi:10.1016/J.CLEMA.2022.100143.
78. Ndahirwa, D.; Zmamou, H.; Lenormand, H.; Leblanc, N. The Role of Supplementary Cementitious Materials in Hydration, Durability and Shrinkage of Cement-Based Materials, Their Environmental and Economic Benefits: A Review. *Cleaner Materials* **2022**, *5*, 100123, doi:10.1016/J.CLEMA.2022.100123.
79. Kotwica, Ł.; Pichór, W.; Kapelusznia, E.; Różycka, A. Utilization of Waste Expanded Perlite as New Effective Supplementary Cementitious Material. *J Clean Prod* **2017**, *140*, 1344–1352, doi:10.1016/J.JCLEPRO.2016.10.018.

80. Safhi, A. el M.; Rivard, P.; Yahia, A.; Henri Khayat, K.; Abriak, N.E. Durability and Transport Properties of SCC Incorporating Dredged Sediments. *Constr Build Mater* **2021**, *288*, 123116, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2021.123116.
81. Lothenbach, B.; Scrivener, K.; Hooton, R.D. Supplementary Cementitious Materials. *Cem Concr Res* **2011**, *41*, 1244–1256.
82. Łukasz Gołek, E.K.K.R.A.R.Ł.K. Wpływ CaO, Al₂O₃ i Alkaliów Na Aktywność Fazy Szklistej Występującej w Odpadach Ze Spalarni Komunalnych i Specjalnych. *DNI BETONU* **2018**, 585–598.
83. Elyasigorji, F.; Farajiani, F.; Hajipour Manjili, M.; Lin, Q.; Elyasigorji, S.; Farhangi, V.; Tabatabai, H. Comprehensive Review of Direct and Indirect Pozzolan Reactivity Testing Methods. *Buildings* **2023**, *13*.
84. Sargent, P. The Development of Alkali-Activated Mixtures for Soil Stabilisation. *Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes* **2015**, 555–604, doi:10.1533/9781782422884.4.555.
85. Kadri, E.H.; Kenai, S.; Ezziane, K.; Siddique, R.; De Schutter, G. Influence of Metakaolin and Silica Fume on the Heat of Hydration and Compressive Strength Development of Mortar. *Appl Clay Sci* **2011**, *53*, 704–708, doi:10.1016/J.CLAY.2011.06.008.
86. Ruben Snellings, K.L.S. Rapid Screening Tests for Supplementary Cementitious Materials: Past and Future. *Materials and Structures* **2016**, *49*, 3265–3279.
87. Lis Paweł Wpływ Metakaolinitu Na Proces Hydratacji Cementu. *Budownictwo, Technologie, Architektura* **2014**, *1*, 56–59.
88. Pei, J.S.F.; Soh, M.; Choo, C.S.; Ong, D.E.L.; Ng, S.M.; Sunarso, J. Harnessing Fluidised Bed Combustion Fly Ash as a Potential Green Binder: Origin, Characteristics, Mechanisms, and Products Properties. *Next Materials* **2023**, *1*, 100015, doi:10.1016/J.NXMATE.2023.100015.
89. PN-EN 13055:2016-7 “Kruszywa Lekkie.”
90. Kumar, P.; Pasla, D.; Jothi Saravanan, T. Self-Compacting Lightweight Aggregate Concrete and Its Properties: A Review. *Constr Build Mater* **2023**, *375*, 130861, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2023.130861.
91. Adhikary, S.K.; Ashish, D.K.; Sharma, H.; Patel, J.; Rudzionis, Ž.; Al-Ajamee, M.; Thomas, B.S.; Khatib, J.M. Lightweight Self-Compacting Concrete: A Review. *Resources, Conservation & Recycling Advances* **2022**, *15*, 200107, doi:10.1016/J.RCRADV.2022.200107.
92. Ting, T.Z.H.; Rahman, M.E.; Lau, H.H.; Ting, M.Z.Y. Recent Development and Perspective of Lightweight Aggregates Based Self-Compacting Concrete. *Constr Build Mater* **2019**, *201*, 763–777, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2018.12.128.
93. Mo, K.H.; Ling, T.C.; Tan, T.H.; Leong, G.W.; Yuen, C.W.; Shah, S.N. Alkali-Silica Reactivity of Lightweight Aggregate: A Brief Overview. *Constr Build Mater* **2021**, *270*, 121444, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2020.121444.
94. Zapaśnik Witold Przyczyny Oraz Przykłady Występowania Reakcji Alkalii-Kruszywa (AAR) w Betonie, Na Podstawie Doświadczeń Amerykańskich i Australijskich. Część 1. Przyczyny Reakcji Alkalii-Kruszywa (AAR) w Betonie. *Drognictwo* **2015**, *8*, 259–265.
95. Popov Maxim, Z.L.V.V.H. s Performance of Lightweight Concrete Based on Granulated Foamglass. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng* **2015**, *96*, 012017.
96. Özkılıç, Y.O.; Beskopylny, A.N.; Stel'makh, S.A.; Shcherban', E.M.; Mailyan, L.R.; Meskhi, B.; Chernil'nik, A.; Ananova, O.; Aksoylu, C.; Madenci, E. Lightweight Expanded-Clay Fiber

- Concrete with Improved Characteristics Reinforced with Short Natural Fibers. *Case Studies in Construction Materials* **2023**, *19*, e02367, doi:10.1016/J.CSCM.2023.E02367.
97. Dolatabad, Y.A.; Kamgar, R.; Jamali Tazangi, M.A. Effects of Perlite, Leca, and Scoria as Lightweight Aggregates on Properties of Fresh and Hard Self-Compacting Concretes. *Journal of Advanced Concrete Technology* **2020**, *18*, 633–647, doi:10.3151/JACT.18.633.
 98. Pavlík, Z.; Vyšvařil, M.; Pavlíková, M.; Bayer, P.; Pivák, A.; Rovnaníková, P.; Záleská, M. Lightweight Pumice Mortars for Repair of Historic Buildings –Assessment of Physical Parameters, Engineering Properties and Durability. *Constr Build Mater* **2023**, *404*, 133275, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2023.133275.
 99. Sevinç, A.H.; Durgun, M.Y. Elevated Temperature Performance of Cementitious Mortars Containing Pumice, Barite, and Basalt Powder. *Journal of Building Engineering* **2023**, *78*, 107552, doi:10.1016/J.JOBE.2023.107552.
 100. Bakhshi, M.; Dalalbashi, A.; Soheili, H. Energy Dissipation Capacity of an Optimized Structural Lightweight Perlite Concrete. *Constr Build Mater* **2023**, *389*, 131765, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2023.131765.
 101. PN-EN 206+A2:2021-08 “Beton -- Wymagania, Właściwości Użytkowe, Produkcja i Zgodność.”
 102. Lu, J.X.; Ali, H.A.; Jiang, Y.; Guan, X.; Shen, P.; Chen, P.; Poon, C.S. A Novel High-Performance Lightweight Concrete Prepared with Glass-UHPC and Lightweight Microspheres: Towards Energy Conservation in Buildings. *Compos B Eng* **2022**, *247*, 110295, doi:10.1016/J.COMPOSITESB.2022.110295.
 103. Alqahtani, F.K.; Sherif, M.; Abotaleb, I.S.; Hosny, O.; Nassar, K.; Mohamed, A.G. Integrated Design Optimization Framework for Green Lightweight Concrete. *Journal of Building Engineering* **2023**, *73*, 106838, doi:10.1016/J.JOBE.2023.106838.
 104. Sifan, M.; Nagaratnam, B.; Thamboo, J.; Poologanathan, K.; Corradi, M. Development and Prospectives of Lightweight High Strength Concrete Using Lightweight Aggregates. *Constr Build Mater* **2023**, *362*, 129628, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2022.129628.
 105. Mo, K.H.; Alengaram, U.J.; Jumaat, M.Z. Bond Properties of Lightweight Concrete – A Review. *Constr Build Mater* **2016**, *112*, 478–496, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2016.02.125.
 106. Mo, K.H.; Ling, T.C.; Alengaram, U.J.; Yap, S.P.; Yuen, C.W. Overview of Supplementary Cementitious Materials Usage in Lightweight Aggregate Concrete. *Constr Build Mater* **2017**, *139*, 403–418, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2017.02.081.
 107. Ting, T.Z.H.; Rahman, M.E.; Lau, H.H.; Ting, M.Z.Y. Recent Development and Perspective of Lightweight Aggregates Based Self-Compacting Concrete. *Constr Build Mater* **2019**, *201*, 763–777, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2018.12.128.
 108. Adhikary, S.K.; Ashish, D.K.; Sharma, H.; Patel, J.; Rudžionis, Ž.; Al-Ajamee, M.; Thomas, B.S.; Khatib, J.M. Lightweight Self-Compacting Concrete: A Review. *Resources, Conservation & Recycling Advances* **2022**, *15*, 200107, doi:10.1016/J.RCRADV.2022.200107.
 109. Kumar, P.; Pasla, D.; Jothi Saravanan, T. Self-Compacting Lightweight Aggregate Concrete and Its Properties: A Review. *Constr Build Mater* **2023**, *375*, 130861, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2023.130861.
 110. Alqahtani, F.K.; Zafar, I. Plastic-Based Sustainable Synthetic Aggregate in Green Lightweight Concrete – A Review. *Constr Build Mater* **2021**, *292*, 123321, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2021.123321.

111. Zollo, R.F. *Fiber-Reinforced Concrete: An Overview after 30 Years of Development*; 1997; Vol. 19;.
112. Transparency Market Research *Global Fiber Reinforced Concrete Market Outlook 2031*;
113. UnivDatos Markets Insights *Concrete Fibers Market: SWOT Analysis [2023-2028]*;
114. *Concrete Reinforcing Fiber Market Size, Share & Trends Analysis Report By Product (PE, PP, Steel, Basalt), By Application (Infrastructure, Building & Construction, Industrial), And Segment Forecasts, 2022 - 2030*;
115. Global Report Insights *Concrete Fibers Market - By Products (Steel, Synthetic (Polypropylene, Nylon, Polyester), Glass, Natural, Basalt), By Application (Pavement, Shotcrete, Precast, Slabs On Grade, Composite Metal Decks), By End Users & Global Forecast, 2023-2032*; 2023;
116. Zych, T. Współczesny fibrobeton – Możliwość kształtowania elementów konstrukcyjnych i form architektonicznych. Contemporary fibre reinforced concrete – possibility of forming of structural elements and architectural forms, 2010
117. Głodkowska Wiesława *Waste Sand Fiber Composite. – Models of Description of Properties and Application*; 2018;
118. A.R. Krishnaraja, S.K.S.A.S.M.J. Wytrzymałość Kompozytów Cementowych Zbrojonych Włóknami Mieszanymi. *Cement Wapno Beton* **2019**.
119. Pichór Waldemar, P.M. WŁAŚCIWOŚCI KOMPOZYTÓW CEMENTOWO-WŁÓKNISTYCH Z DODATKIEM MIKROSFER. *Kompozyty* **2004**, 4.
120. Ahmad, J.; Zhou, Z. Mechanical Properties of Natural as Well as Synthetic Fiber Reinforced Concrete: A Review. *Constr Build Mater* **2022**, 333, 127353, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2022.127353.
121. Esaker, M.; Thermou, G.E.; Neves, L. Impact Resistance of Concrete and Fibre-Reinforced Concrete: A Review. *Int J Impact Eng* **2023**, 180, 104722, doi:10.1016/J.IJIMPENG.2023.104722.
122. Zhao, C.; Wang, Z.; Zhu, Z.; Guo, Q.; Wu, X.; Zhao, R. Research on Different Types of Fiber Reinforced Concrete in Recent Years: An Overview. *Constr Build Mater* **2023**, 365, 130075, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2022.130075.
123. Li, J.; Xia, J.; Di Sarno, L.; Gong, G. Fiber Utilization in Pervious Concrete: Review on Manufacture and Properties. *Constr Build Mater* **2023**, 406, 133372, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2023.133372.
124. Gong, J.; Ma, Y.; Fu, J.; Hu, J.; Ouyang, X.; Zhang, Z.; Wang, H. Utilization of Fibers in Ultra-High Performance Concrete: A Review. *Compos B Eng* **2022**, 241, 109995, doi:10.1016/J.COMPOSITESB.2022.109995.
125. Wu, H.; Lin, X.; Zhou, A. A Review of Mechanical Properties of Fibre Reinforced Concrete at Elevated Temperatures. *Cem Concr Res* **2020**, 135, 106117, doi:10.1016/J.CEMCONRES.2020.106117.
126. Wen, C.; Zhang, P.; Wang, J.; Hu, S. Influence of Fibers on the Mechanical Properties and Durability of Ultra-High-Performance Concrete: A Review. *Journal of Building Engineering* **2022**, 52, 104370, doi:10.1016/J.JOBE.2022.104370.
127. Yin, S.; Tuladhar, R.; Shi, F.; Combe, M.; Collister, T.; Sivakugan, N. Use of Macro Plastic Fibres in Concrete: A Review. *Constr Build Mater* **2015**, 93, 180–188, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2015.05.105.

128. Tran, N.P.; Gunasekara, C.; Law, D.W.; Houshyar, S.; Setunge, S. Microstructural Characterisation of Cementitious Composite Incorporating Polymeric Fibre: A Comprehensive Review. *Constr Build Mater* **2022**, *335*, 127497, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2022.127497.
129. Zhang, D.; Yu, J.; Wu, H.; Jaworska, B.; Ellis, B.R.; Li, V.C. Discontinuous Micro-Fibers as Intrinsic Reinforcement for Ductile Engineered Cementitious Composites (ECC). *Compos B Eng* **2020**, *184*, 107741, doi:10.1016/J.COMPOSITESB.2020.107741.
130. Pakravan, H.R.; Latifi, M.; Jamshidi, M. Hybrid Short Fiber Reinforcement System in Concrete: A Review. *Constr Build Mater* **2017**, *142*, 280–294, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2017.03.059.
131. Lin, C.; Kanstad, T.; Jacobsen, S.; Ji, G. Bonding Property between Fiber and Cementitious Matrix: A Critical Review. *Constr Build Mater* **2023**, *378*, 131169, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2023.131169.
132. Mohammed A. Mujalli, S.D.E.M.A.H.A.M. Evaluation of the Tensile Characteristics and Bond Behaviour of Steel Fibre-Reinforced Concrete: An Overview. *Fibers* **2022**, *10*, 104.
133. Zieliński Adam, K.M. Analiza Procesu Pęknięcia Betonów Samozagęszczalnych w Wyniku Oddziaływań Skurczowych. *DNI BETONU* **2016**.
134. Zhao, C.; Wang, Z.; Zhu, Z.; Guo, Q.; Wu, X.; Zhao, R. Research on Different Types of Fiber Reinforced Concrete in Recent Years: An Overview. *Constr Build Mater* **2023**, *365*, 130075, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2022.130075.
135. Ahmad, J.; Zhou, Z. Mechanical Properties of Natural as Well as Synthetic Fiber Reinforced Concrete: A Review. *Constr Build Mater* **2022**, *333*, 127353, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2022.127353.
136. Li, Z.; Shen, A.; Zeng, G.; Chen, Z.; Guo, Y. Research Progress on Properties of Basalt Fiber-Reinforced Cement Concrete. *Mater Today Commun* **2022**, *33*, 104824, doi:10.1016/J.MTCOMM.2022.104824.
137. El-Abbasy, A.A. Tensile, Flexural, Impact Strength, and Fracture Properties of Ultra-High-Performance Fiber-Reinforced Concrete – A Comprehensive Review. *Constr Build Mater* **2023**, *408*, 133621, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2023.133621.
138. Wang, W.; Zhang, Y.; Mo, Z.; Chouw, N.; Jayaraman, K.; Xu, Z. A Critical Review on the Properties of Natural Fibre Reinforced Concrete Composites Subjected to Impact Loading. *Journal of Building Engineering* **2023**, *77*, 107497, doi:10.1016/J.JOBE.2023.107497.
139. Chen, L.; Chen, Z.; Xie, Z.; Wei, L.; Hua, J.; Huang, L.; Yap, P.S. Recent Developments on Natural Fiber Concrete: A Review of Properties, Sustainability, Applications, Barriers, and Opportunities. *Developments in the Built Environment* **2023**, *16*, 100255, doi:10.1016/J.DIBE.2023.100255.
140. Ma, R.; Wang, Y.; Li, H.; Bai, Y. Progress in the Polycarboxylate Superplasticizer and Their Structure-Activity Relationship – A Review. *Mater Today Commun* **2023**, *35*, 105838, doi:10.1016/J.MTCOMM.2023.105838.
141. Breilly, D.; Fadlallah, S.; Froidevaux, V.; Colas, A.; Allais, F. Origin and Industrial Applications of Lignosulfonates with a Focus on Their Use as Superplasticizers in Concrete. *Constr Build Mater* **2021**, *301*, 124065, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2021.124065.
142. Janowska-Renkas, E. The Effect of Superplasticizers' Chemical Structure on Their Efficiency in Cement Pastes. *Constr Build Mater* **2013**, *38*, 1204–1210, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2012.09.032.

143. Kapelko, A. The Possibility of Adjusting Concrete Mixtures' Fluidity by Means of Superplasticizer SNF. *Archives of Civil and Mechanical Engineering* **2006**, 6, 37–53, doi:10.1016/S1644-9665(12)60240-4.
144. Stecher, J.; Plank, J. Adsorbed Layer Thickness of Polycarboxylate and Polyphosphate Superplasticizers on Polystyrene Nanoparticles Measured via Dynamic Light Scattering. *J Colloid Interface Sci* **2020**, 562, 204–212, doi:10.1016/J.JCIS.2019.11.108.
145. Gelardi, G.; Flatt, R.J. Working Mechanisms of Water Reducers and Superplasticizers. *Science and Technology of Concrete Admixtures* **2016**, 257–278, doi:10.1016/B978-0-08-100693-1.00011-4.
146. Lei, L.; Hirata, T.; Plank, J. 40 Years of PCE Superplasticizers - History, Current State-of-the-Art and an Outlook. *Cem Concr Res* **2022**, 157, 106826, doi:10.1016/J.CEMCONRES.2022.106826.
147. P. Aïtcin, R.F. *Science and Technology of Concrete Admixture*; Elsevier: Cambridgev, 2016;
148. Fahim Al-Neshawy, T.O.J.P. Stability of Air Content in Fresh Concretes with PCE-Based Superplasticizers. *Nordic Concrete Research* **2019**, 60, 145–158.
149. Hanehara, S.; Yamada, K. Rheology and Early Age Properties of Cement Systems. *Cem Concr Res* **2008**, 38, 175–195, doi:10.1016/J.CEMCONRES.2007.09.006.
150. Pourchet, S.; Liautaud, S.; Rinaldi, D.; Pochard, I. Effect of the Repartition of the PEG Side Chains on the Adsorption and Dispersion Behaviors of PCP in Presence of Sulfate. *Cem Concr Res* **2012**, 42, 431–439, doi:10.1016/J.CEMCONRES.2011.11.011.
151. Chen, J.; Shan, G.; Wu, J.; Qiao, M.; Gao, N.; Ran, Q. Branched Alkyl Polyethers as Novel Defoamers for Concrete. *Cem Concr Res* **2022**, 157, 106821, doi:10.1016/J.CEMCONRES.2022.106821.
152. Qiao, M.; Chen, J.; Gao, N.; Shan, G.; Wu, J.; Ran, Q. Synthesis and Properties of Different Alkyl Alcohol Polyethers as the Defoamers for Concrete. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* **2022**, 646, 128998, doi:10.1016/J.COLSURFA.2022.128998.
153. Knaus, S.; Bauer-Heim, B. Synthesis and Properties of Anionic Cellulose Ethers: Influence of Functional Groups and Molecular Weight on Flowability of Concrete. *Carbohydr Polym* **2003**, 53, 383–394, doi:10.1016/S0144-8617(03)00106-1.
154. Ma, B.; Peng, Y.; Tan, H.; Jian, S.; Zhi, Z.; Guo, Y.; Qi, H.; Zhang, T.; He, X. Effect of Hydroxypropyl-Methyl Cellulose Ether on Rheology of Cement Paste Plasticized by Polycarboxylate Superplasticizer. *Constr Build Mater* **2018**, 160, 341–350, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2017.11.010.
155. Pierre, A.; Perrot, A.; Picandet, V.; Guevel, Y. Cellulose Ethers and Cement Paste Permeability. *Cem Concr Res* **2015**, 72, 117–127, doi:10.1016/J.CEMCONRES.2015.02.013.
156. Zhang, Y.; Zhao, Q.; Liu, C.; Zhou, M. Properties Comparison of Mortars with Welan Gum or Cellulose Ether. *Constr Build Mater* **2016**, 102, 648–653, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2015.10.116.
157. SPYCHAŁ EDYTA THE INFLUENCE OF VISCOSITY MODIFYING ADMIXTURE ON THE SHRINKAGE OF PLASTERING MORTARS . *Structure and Environment* **2017**, 9, 248–255.
158. Patural, L.; Marchal, P.; Govin, A.; Grosseau, P.; Ruot, B.; Devès, O. Cellulose Ethers Influence on Water Retention and Consistency in Cement-Based Mortars. *Cem Concr Res* **2011**, 41, 46–55, doi:10.1016/J.CEMCONRES.2010.09.004.

159. Li, J.; Wang, R.; Xu, Y. Influence of Cellulose Ethers Chemistry and Substitution Degree on the Setting and Early-Stage Hydration of Calcium Sulphoaluminate Cement. *Constr Build Mater* **2022**, *344*, 128266, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2022.128266.
160. Nguyen, D.D.; Devlin, L.P.; Koshy, P.; Sorrell, C.C. Impact of Water-Soluble Cellulose Ethers on Polymer-Modified Mortars. *J Mater Sci* **2014**, *49*, 923–951.
161. Wang, S.; Zhang, G.; Wang, Z.; Luo, S.; Huang, T.; Wu, M. Long-Term Performance and Hydration of Cement Mortars with Hydroxyethyl Methyl Cellulose Cured at 5°C Low Temperature. *Constr Build Mater* **2021**, *307*, 124963, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2021.124963.
162. Spychał Edyta Reologia Zaczynów Cementowych z Dodatkiem Wapna Hydratyzowanego i Eterem Celulozy, a Wybrane Właściwości Zapraw Tynkarskich. *Cement Wapno Beton* **2020**, *25*, 21–30.
163. Spychał, E. The Effect of Lime and Cellulose Ether on Selected Properties of Plastering Mortar. *Procedia Eng* **2015**, *108*, 324–331, doi:10.1016/J.PROENG.2015.06.154.
164. Silva, S.M.C.; Pinto, F. V.; Antunes, F.E.; Miguel, M.G.; Sousa, J.J.S.; Pais, A.A.C.C. Aggregation and Gelation in Hydroxypropylmethyl Cellulose Aqueous Solutions. *J Colloid Interface Sci* **2008**, *327*, 333–340, doi:10.1016/J.JCIS.2008.08.056.
165. Łukowski Paweł Współczesne Osiągnięcia w Dziedzinie Polimerowych Domieszek Do Betonu. *Materiały budowlane* **2014**, *11*, 16–17.
166. Hwang, H.Y.; Kwon, Y.H.; Hong, S.G.; Kang, S.H. Comparative Study of Effects of Natural Organic Additives and Cellulose Ether on Properties of Lime-Clay Mortars. *Journal of Building Engineering* **2022**, *48*, 103972, doi:10.1016/J.JOBE.2021.103972.
167. Xie, Z.; Yao, H.; Yuan, Q.; Zhong, F. The Roles of Water-Soluble Polymers in Cement-Based Materials: A Systematic Review. *Journal of Building Engineering* **2023**, *73*, 106811, doi:10.1016/J.JOBE.2023.106811.
168. Longlong, H.; Yan, H.; Huaicheng, C.; Yuli, C.; Peng, L.; Dongyu, X. Ultrasonic Propagation Characteristics and Microstructure Analysis of Cement Paste Doped with Cellulose Ether. *Constr Build Mater* **2024**, *420*, 135653, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2024.135653.
169. Weyer, H.J.; Müller, I.; Schmitt, B.; Bosbach, D.; Putnis, A. Time-Resolved Monitoring of Cement Hydration: Influence of Cellulose Ethers on Hydration Kinetics. *Nucl Instrum Methods Phys Res B* **2005**, *238*, 102–106, doi:10.1016/J.NIMB.2005.06.026.
170. Xiao, J.; Lv, Z.; Duan, Z.; Zhang, C. Pore Structure Characteristics, Modulation and Its Effect on Concrete Properties: A Review. *Constr Build Mater* **2023**, *397*, 132430, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2023.132430.
171. Fei Wu, C.C.W.-B.Y.Z.-P.C.Y.W. Antifoaming Performance of Polysiloxanes Modified with Fluoroalkyls and Polyether. *J Appl Polym Sci* **2008**, *109*, 1950–1954.
172. Fei Wu, C.C.L.W.Z.C. and W.Y. Breaking and Inhibiting Foam Performance of Modified Silicone Oils in Oil-Based Systems. *J Dispers Sci Technol* **2008**, *29*, 792–795.
173. Łaźniewska-Piekarczyk Beata The Effect of Superplasticizers and Anti-Foaming Agents on the Air Entrainment and Properties of the Mix of Self Compacting Concrete. *Cement Wapno Beton* **2009**, *3*.
174. Beata Łaźniewska-Piekarczyk, J.S. Anti-Foaming Admixture (AFA) and Its Influences on the Properties of a Fresh Self-Compacting Concrete Mix. *Journal of Civil Engineering and Management* **2012**, *18*, 151–157.

175. Zhang, P.; Hu, J.; Yu, J.; Weng, Y.; Zhang, D. Enhancing Mechanical Properties of Engineering Cementitious Composite by Defoamer. *Constr Build Mater* **2022**, *339*, 127670, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2022.127670.
176. Puthipad, N.; Ouchi, M.; Rath, S.; Attachaiyawuth, A. Enhanced Entrainment of Fine Air Bubbles in Self-Compacting Concrete with High Volume of Fly Ash Using Defoaming Agent for Improved Entrained Air Stability and Higher Aggregate Content. *Constr Build Mater* **2017**, *144*, 1–12, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2017.03.049.
177. Łażniewska-Piekarczyk, B. The Influence of Chemical Admixtures on Cement Hydration and Mixture Properties of Very High Performance Self-Compacting Concrete. *Constr Build Mater* **2013**, *49*, 643–662, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2013.07.072.
178. Bin Mobarak, M.; Hossain, M.S.; Mahmud, M.; Ahmed, S. Redispersible Polymer Powder Modified Cementitious Tile Adhesive as an Alternative to Ordinary Cement-Sand Grout. *Heliyon* **2021**, *7*, e08411, doi:10.1016/J.HELİYON.2021.E08411.
179. Tarannum, N.; Pooja, K.; Khan, R. Preparation and Applications of Hydrophobic Multicomponent Based Redispersible Polymer Powder: A Review. *Constr Build Mater* **2020**, *247*, 118579, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2020.118579.
180. Baueregger, S.; Perello, M.; Plank, J. Role of PVOH and Kaolin on Colloidal Stability of Liquid and Powder EVA and SB Latexes in Cement Pore Solution. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* **2013**, *434*, 145–153, doi:10.1016/j.colsurfa.2013.05.047.
181. Czarnecki, L.; Łukowski, P. Polymer-Cement Concretes. *Cement, wapno, beton* **2010**, 243–258.
182. Fan, L.; Xu, F.; Wang, S.; Yu, Y.; Zhang, J.; Guo, J. A Review on the Modification Mechanism of Polymer on Cement-Based Materials. *Journal of Materials Research and Technology* **2023**, *26*, 5816–5837, doi:10.1016/J.JMRT.2023.08.291.
183. Afridi, M.U.K.; Ohama, Y.; Demura, K.; Iqbal, M.Z. Development of Polymer Films by the Coalescence of Polymer Particles in Powdered and Aqueous Polymer-Modified Mortars. *Cem Concr Res* **2003**, *33*, 1715–1721, doi:10.1016/S0008-8846(02)01094-3.
184. Medeiros, M.H.F.; Helene, P.; Selmo, S. Influence of EVA and Acrylate Polymers on Some Mechanical Properties of Cementitious Repair Mortars. *Constr Build Mater* **2009**, *23*, 2527–2533, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2009.02.021.
185. Yang, Y.; Chen, B.; Chen, Y.; Liu, F.; Xie, X.; Guo, W.; Wang, H. Development of a High Strength Cementitious Grout for Filling the Joints of UHPC Permanent Formwork. *Developments in the Built Environment* **2023**, *13*, 100120, doi:10.1016/J.DIBE.2023.100120.
186. Gwon, S.; Jang, S.Y.; Shin, M. Microstructure Evolution and Strength Development of Ultra Rapid Hardening Cement Modified with Redispersible Polymer Powder. *Constr Build Mater* **2018**, *192*, 715–730, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2018.10.178.
187. Do, J.; Soh, Y. Performance of Polymer-Modified Self-Leveling Mortars with High Polymer–Cement Ratio for Floor Finishing. *Cem Concr Res* **2003**, *33*, 1497–1505, doi:10.1016/S0008-8846(02)01057-8.
188. Dong, D.; Huang, Y.; Gao, X.; Bian, Y.; Zhu, J.; Hou, P.; Chen, H.; Zhao, P.; Wang, S.; Lu, L. Effect of Polyvinyl Alcohol Powder on the Impermeability, Frost Resistance and Pore Structure of Calcium Sulfoaluminate Cement Concrete. *Constr Build Mater* **2023**, *409*, 133858, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2023.133858.
189. Su, Z.; Sujata, K.; Bijen, J.M.J.M.; Jennings, H.M.; Fraaij, A.L.A. The Evolution of the Microstructure in Styrene Acrylate Polymer-Modified Cement Pastes at the Early Stage of Cement Hydration. *Advanced Cement Based Materials* **1996**, *3*, 87–93, doi:10.1016/S1065-7355(96)90041-3.

190. Wang, Y.; Liu, Q. Investigation on Fundamental Properties and Chemical Characterization of Water-Soluble Epoxy Resin Modified Cement Grout. *Constr Build Mater* **2021**, *299*, 123877, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2021.123877.
191. Li, X.; Liu, R.; Li, S.; Zhang, C.; Li, J.; Cheng, B.; Liu, Y.; Ma, C.; Yan, J. Effect of SBR and XSBRL on Water Demand, Mechanical Strength and Microstructure of Cement Paste. *Constr Build Mater* **2022**, *332*, 127309, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2022.127309.
192. Sun, K.; Wang, S.; Zeng, L.; Peng, X. Effect of Styrene-Butadiene Rubber Latex on the Rheological Behavior and Pore Structure of Cement Paste. *Compos B Eng* **2019**, *163*, 282–289, doi:10.1016/J.COMPOSITESB.2018.11.017.
193. Larbi, J.A.; Bijen, J.M.J.M. Interaction of Polymers with Portland Cement during Hydration: A Study of the Chemistry of the Pore Solution of Polymer-Modified Cement Systems. *Cem Concr Res* **1990**, *20*, 139–147, doi:10.1016/0008-8846(90)90124-G.
194. Betioli, A.M.; Hoppe Filho, J.; Cincotto, M.A.; Gleize, P.J.P.; Pileggi, R.G. Chemical Interaction between EVA and Portland Cement Hydration at Early-Age. *Constr Build Mater* **2009**, *23*, 3332–3336, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2009.06.033.
195. Wang, M.; Wang, R.; Zheng, S.; Farhan, S.; Yao, H.; Jiang, H. Research on the Chemical Mechanism in the Polyacrylate Latex Modified Cement System. *Cem Concr Res* **2015**, *76*, 62–69, doi:10.1016/J.CEMCONRES.2015.05.008.
196. Pang, B.; Zhang, Y.; Liu, G. Study on the Effect of Waterborne Epoxy Resins on the Performance and Microstructure of Cement Paste. *Constr Build Mater* **2018**, *167*, 831–845, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2018.02.096.
197. De Windt, L.; Bertron, A.; Larreur-Cayol, S.; Escadeillas, G. Interactions between Hydrated Cement Paste and Organic Acids: Thermodynamic Data and Speciation Modeling. *Cem Concr Res* **2015**, *69*, 25–36, doi:10.1016/J.CEMCONRES.2014.12.001.
198. Tian, Y.; Jin, X.Y.; Jin, N.G.; Zhao, R.; Li, Z.J.; Ma, H.Y. Research on the Microstructure Formation of Polyacrylate Latex Modified Mortars. *Constr Build Mater* **2013**, *47*, 1381–1394, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2013.06.016.
199. Tewari, S.; Dwivedi, U.D.; Biswas, S. Intelligent Drilling of Oil and Gas Wells Using Response Surface Methodology and Artificial Bee Colony. *Sustainability (Switzerland)* **2021**, *13*, 1–27, doi:10.3390/su13041664.
200. Chamoli, S. ANN and RSM Approach for Modeling and Optimization of Designing Parameters for a v down Perforated Baffle Roughened Rectangular Channel. *Alexandria Engineering Journal* **2015**, *54*, 429–446, doi:10.1016/j.aej.2015.03.018.
201. Hazwan, M.H.M.; Shayfull, Z.; Sharif, S.; Nasir, S.M.; Zainal, N. Optimisation of Warpage on Plastic Injection Moulding Part Using Response Surface Methodology (RSM). In Proceedings of the AIP Conference Proceedings; American Institute of Physics Inc., April 26 2017; Vol. 1835.
202. Ali, M.; Kumar, A.; Yvaz, A.; Salah, B. Central Composite Design Application in the Optimization of the Effect of Pumice Stone on Lightweight Concrete Properties Using RSM. *Case Studies in Construction Materials* **2023**, *18*, e01958, doi:10.1016/J.CSCM.2023.E01958.
203. Ali, M.; Khan, M.I.; Masood, F.; Alsulami, B.T.; Bouallegue, B.; Nawaz, R.; Fediuk, R. Central Composite Design Application in the Optimization of the Effect of Waste Foundry Sand on Concrete Properties Using RSM. *Structures* **2022**, *46*, 1581–1594, doi:10.1016/J.ISTRUC.2022.11.013.
204. Bassar, H.; Shaghaghi, T.M.; Afshin, H.; Ahari, R.S.; Mirrezaei, S.S. An Experimental Investigation and Response Surface Methodology-Based Modeling for Predicting and

- Optimizing the Rheological and Mechanical Properties of Self-Compacting Concrete Containing Steel Fiber and PET. *Constr Build Mater* **2022**, 315, doi:10.1016/j.conbuildmat.2021.125370.
205. Asadzadeh, S.; Khoshbayan, S. Multi-Objective Optimization of Influential Factors on Production Process of Foamed Concrete Using Box-Behnken Approach. *Constr Build Mater* **2018**, 170, 101–110, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2018.02.189.
 206. Hari, R.; Mini, K.M. Mechanical and Durability Properties of Basalt-Steel Wool Hybrid Fibre Reinforced Pervious Concrete – A Box Behnken Approach. *Journal of Building Engineering* **2023**, 70, 106307, doi:10.1016/J.JOBE.2023.106307.
 207. Kumar, R. Modified Mix Design and Statistical Modelling of Lightweight Concrete with High Volume Micro Fines Waste Additive via the Box-Behnken Design Approach. *Cem Concr Compos* **2020**, 113, 103706, doi:10.1016/J.CEMCONCOMP.2020.103706.
 208. PN-EN 196-3:2016-12 - Metody Badania Cementu - Część 3: Oznaczanie Czasów Wiązania i Stałości Objętości.
 209. PN-EN 196-6 - Metody Badania Cementu - Część 6: Oznaczanie Stopnia Zmielenia.
 210. PN-EN 196-1 - Metody Badania Cementu - Część 1: Oznaczanie Wytrzymałości.
 211. Małaszkiwicz, D. *METAKAOLINIT JAKO PUCOLANOWY DODATEK DO BETONU-PRZEGLĄD STANU WIEDZY*; 2018;
 212. PN-EN 450-1:2012 - Popiół Lotny Do Betonu - Część 1: Definicje, Specyfikacje i Kryteria Zgodności.
 213. Yoon, J.; Jafari, K.; Tokpatayeva, R.; Peethamparan, S.; Olek, J.; Rajabipour, F. Characterization and Quantification of the Pozzolanic Reactivity of Natural and Non-Conventional Pozzolans. *Cem Concr Compos* **2022**, 133, 104708, doi:10.1016/J.CEMCONCOMP.2022.104708.
 214. Nwankwo, C.O.; Bamigboye, G.O.; Davies, I.E.E.; Michaels, T.A. High Volume Portland Cement Replacement: A Review. *Constr Build Mater* **2020**, 260, 120445, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2020.120445.
 215. Kocak, Y. Effects of Metakaolin on the Hydration Development of Portland–Composite Cement. *Journal of Building Engineering* **2020**, 31, 101419, doi:10.1016/J.JOBE.2020.101419.
 216. Zheng, Y.; Zhang, Y.; Zhuo, J.; Zhang, Y.; Wan, C. A Review of the Mechanical Properties and Durability of Basalt Fiber-Reinforced Concrete. *Constr Build Mater* **2022**, 359.
 217. Pawan Kalla a, A.R.Y.B.C.A.M.L.C. Durability Studies on Concrete Containing Wollastonite. *J Clean Prod* **2015**, 87, 726–734.
 218. Sharma, S.K. Properties of SCC Containing Pozzolans, Wollastonite Micro Fiber, and Recycled Aggregates. *Heliyon* **2019**, 5, e02081, doi:10.1016/J.HELİYON.2019.E02081.
 219. PN-EN 1936:2010 - Metody Badań Kamienia Naturalnego - Oznaczanie Gęstości i Gęstości Objętościowej Oraz Całkowitej i Otwartej Porowatości.
 220. PN-EN 1097-6:2022-07 - Badania Mechanicznych i Fizycznych Właściwości Kruszyw - Część 6: Oznaczanie Gęstości Ziarn i Nasiąkliwości.
 221. PN-EN 13872:2004 - Metody Badania Hydraulicznie Wiążących Połogowych Zapraw Szpachlowych i/Lub Wyrównujących. Oznaczenie Zmiany Wymiarów.
 222. PN-EN 1015-18:2003 - Określenie Współczynnika Absorpcji Wody Spowodowanej Podciąganiem Kapilarnym Stwardniałej Zaprawy.

223. Weise, K.; Ukrainczyk, N.; Koenders, E. Pozzolanic Reactions of Metakaolin with Calcium Hydroxide: Review on Hydrate Phase Formations and Effect of Alkali Hydroxides, Carbonates and Sulfates. *Mater Des* **2023**, *231*, 112062, doi:10.1016/J.MATDES.2023.112062.
224. Setina, J.; Gabrene, A.; Juhnevica, I. Effect of Pozzolanic Additives on Structure and Chemical Durability of Concrete. *Procedia Eng* **2013**, *57*, 1005–1012, doi:10.1016/J.PROENG.2013.04.127.
225. Poon, C.S.; Lam, L.; Kou, S.C.; Wong, Y.L.; Wong, R. Rate of Pozzolanic Reaction of Metakaolin in High-Performance Cement Pastes. *Cem Concr Res* **2001**, *31*, 1301–1306, doi:10.1016/S0008-8846(01)00581-6.
226. Ruben Snellings, G.M. and J.E. Supplementary Cementitious Materials. *Rev Mineral Geochem* **2012**, *74*, 211–278.
227. Ren, J.; Luo, X.; Bai, R.; Pan, C.; Zhang, J. Pore Characteristics of Different Phase in Nano-Modified Concrete and Their Influences on the Compressive Strength. *Journal of Building Engineering* **2022**, *46*, 103784, doi:10.1016/J.JOBE.2021.103784.
228. Liang, C.; Xing, Y.M.; Hou, X.; Ma, H. Optimization Mechanism of Metakaolin on Micro-Mechanical Properties and Pore Characteristics of Steel Fiber-Cement Matrix Interface. *Mater Chem Phys* **2024**, *322*, 129499, doi:10.1016/J.MATCHEMPHYS.2024.129499.
229. Elhadi, K.M.; Ali, T.; Qureshi, M.Z.; Anwar, N.; Zaid, O.; Majdi, A.; Qaisar, M.; Khan, A. Improving the Engineering Properties of Sustainable Recycled Aggregate Concrete Modified with Metakaolin. *Case Studies in Construction Materials* **2023**, *19*, e02430, doi:10.1016/J.CSCM.2023.E02430.
230. Homayoonmehr, R.; Ramezaniapour, A.A.; Mirdarsoltany, M. Influence of Metakaolin on Fresh Properties, Mechanical Properties and Corrosion Resistance of Concrete and Its Sustainability Issues: A Review. *Journal of Building Engineering* **2021**, *44*, 103011, doi:10.1016/J.JOBE.2021.103011.
231. Keleştemur, O.; Demirel, B. Effect of Metakaolin on the Corrosion Resistance of Structural Lightweight Concrete. *Constr Build Mater* **2015**, *81*, 172–178, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2015.02.049.
232. Badogiannis, E.; Kakali, G.; Dimopoulou, G.; Chaniotakis, E.; Tsivilis, S. Metakaolin as a Main Cement Constituent. Exploitation of Poor Greek Kaolins. *Cem Concr Compos* **2005**, *27*, 197–203, doi:10.1016/J.CEMCONCOMP.2004.02.007.
233. Poon, C.S.; Kou, S.C.; Lam, L. Compressive Strength, Chloride Diffusivity and Pore Structure of High Performance Metakaolin and Silica Fume Concrete. *Constr Build Mater* **2006**, *20*, 858–865, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2005.07.001.
234. Asadollahfardi, G.; MohsenZadeh, P.; Saghravani, S.F.; mohamadzadeh, N. The Effects of Using Metakaolin and Micro-Nanobubble Water on Concrete Properties. *Journal of Building Engineering* **2019**, *25*, 100781, doi:10.1016/J.JOBE.2019.100781.
235. Nivin Philip, A.J.A.E.V.J.J. 1 Influence of Pore Structure on Corrosion Resistance of High Performance Concrete Containing Metakaolin. *Cement Wapno Beton* **2022**, *27*, 302–319.
236. Robeyst, N.; Grosse, C.U.; De Belie, N. Measuring the Change in Ultrasonic P-Wave Energy Transmitted in Fresh Mortar with Additives to Monitor the Setting. *Cem Concr Res* **2009**, *39*, 868–875, doi:10.1016/J.CEMCONRES.2009.06.016.
237. Uppalapati, S.; Vandewalle, L.; Cizer, Ö. Monitoring the Setting Process of Alkali-Activated Slag-Fly Ash Cements with Ultrasonic P-Wave Velocity. *Constr Build Mater* **2021**, *271*, 121592, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2020.121592.

238. Li, W.; Hua, L.; Shi, Y.; Wang, P.; Liu, Z.; Cui, D.; Sun, X. Influence of Metakaolin on the Hydration and Microstructure Evolution of Cement Paste during the Early Stage. *Appl Clay Sci* **2022**, *229*, 106674, doi:10.1016/J.CLAY.2022.106674.
239. Jing, H.; Li, M.; Zhang, Y.; Gao, M. Hydration Kinetics, Microstructure and Physicochemical Performance of Metakaolin-Blended Cementitious Composites. *Constr Build Mater* **2023**, *408*, 133756, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2023.133756.
240. Yim, H.J.; Kim, J.H.; Park, S.J.; Kwak, H.G. Characterization of Thermally Damaged Concrete Using a Nonlinear Ultrasonic Method. *Cem Concr Res* **2012**, *42*, 1438–1446, doi:10.1016/J.CEMCONRES.2012.08.006.
241. Khedmatgozar Dolati, S.S.; Malla, P.; Ortiz, J.D.; Mehrabi, A.; Nanni, A. Identifying NDT Methods for Damage Detection in Concrete Elements Reinforced or Strengthened with FRP. *Eng Struct* **2023**, *287*, 116155, doi:10.1016/J.ENGSTRUCT.2023.116155.
242. Xu, X.; Ran, B.; Jiang, N.; Xu, L.; Huan, P.; Zhang, X.; Li, Z. A Systematic Review of Ultrasonic Techniques for Defects Detection in Construction and Building Materials. *Measurement* **2024**, *226*, 114181, doi:10.1016/J.MEASUREMENT.2024.114181.
243. Trtnik, G.; Valič, M.I.; Kavčič, F.; Turk, G. Comparison between Two Ultrasonic Methods in Their Ability to Monitor the Setting Process of Cement Pastes. *Cem Concr Res* **2009**, *39*, 876–882, doi:10.1016/J.CEMCONRES.2009.07.002.
244. Trtnik, G.; Valič, M.I.; Kavčič, F.; Turk, G. Comparison between Two Ultrasonic Methods in Their Ability to Monitor the Setting Process of Cement Pastes. *Cem Concr Res* **2009**, *39*, 876–882, doi:10.1016/J.CEMCONRES.2009.07.002.
245. Yim, H.J.; Bae, Y.H.; Jun, Y. Hydration and Microstructural Characterization of Early-Age Cement Paste with Ultrasonic Wave Velocity and Electrical Resistivity Measurements. *Constr Build Mater* **2021**, *303*, 124508, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2021.124508.
246. Huang, L.; Tang, L.; Löfgren, I.; Olsson, N.; Babaahmadi, A.; Esping, O.; Li, Y.; Yang, Z. Non-Destructive Test System to Monitor Hydration and Strength Development of Low CO₂ Concrete. *Constr Build Mater* **2023**, *408*, 133774, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2023.133774.
247. Lagier, F.; Kurtis, K.E. Influence of Portland Cement Composition on Early Age Reactions with Metakaolin. *Cem Concr Res* **2007**, *37*, 1411–1417, doi:10.1016/J.CEMCONRES.2007.07.002.
248. Li, M.; Zheng, K.; Chen, L.; Prateek, G.; Zhou, X.; Yuan, Q. Using Metakaolin to Improve Properties of Aged Portland Cement: Effectiveness and the Mechanism. *Constr Build Mater* **2024**, *428*, 136299, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2024.136299.
249. Xu, Z.; Ji, Y.; Ma, Z.; Xu, S.; Zhang, J.; Zhang, Z.; Xue, Q. Strengthening Mechanism of Ultrasonic Action on Mechanical Properties of Cement-Based Materials. *Constr Build Mater* **2023**, *362*, 129788, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2022.129788.
250. Carette, J.; Staquet, S. Monitoring the Setting Process of Eco-Binders by Ultrasonic P-Wave and S-Wave Transmission Velocity Measurement: Mortar vs Concrete. *Constr Build Mater* **2016**, *110*, 32–41, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2016.02.019.
251. Wang, Y.; Lei, L.; Liu, J.; Ma, Y.; Liu, Y.; Xiao, Z.; Shi, C. Accelerators for Normal Concrete: A Critical Review on Hydration, Microstructure and Properties of Cement-Based Materials. *Cem Concr Compos* **2022**, *134*, 104762, doi:10.1016/J.CEMCONCOMP.2022.104762.
252. Cai, R.; He, Z.; Tang, S.; Wu, T.; Chen, E. The Early Hydration of Metakaolin Blended Cements by Non-Contact Impedance Measurement. *Cem Concr Compos* **2018**, *92*, 70–81, doi:10.1016/J.CEMCONCOMP.2018.06.001.

253. Brooks, J.J.; Megat Johari, M.A.; Mazloom, M. Effect of Admixtures on the Setting Times of High-Strength Concrete. *Cem Concr Compos* **2000**, *22*, 293–301, doi:10.1016/S0958-9465(00)00025-1.
254. Batis, G.; Pantazopoulou, P.; Tsivilis, S.; Badogiannis, E. The Effect of Metakaolin on the Corrosion Behavior of Cement Mortars. *Cem Concr Compos* **2005**, *27*, 125–130, doi:10.1016/J.CEMCONCOMP.2004.02.041.
255. EWELINA TKACZEWSK THE INFLUENCE OF CEMENT BYPASS DUST ON THE PROPERTIES OF CEMENT CURING UNDER NORMAL AND AUTOCLAVE CONDITIONS. *Structure and Environment* **2019**, *11*, 5–22.
256. Jarosław Pawluk, P.Z. The Importance of Grinding Technology in the Strength Development of Blastfurnace Cement CEM III/A. *Cement Wapno Beton* **2017**, *22*, 138–144.
257. Juilland, P.; Gallucci, E.; Flatt, R.; Scrivener, K. Dissolution Theory Applied to the Induction Period in Alite Hydration. *Cem Concr Res* **2010**, *40*, 831–844, doi:10.1016/J.CEMCONRES.2010.01.012.
258. Elisabeth John, B.L. Cement Hydration Mechanisms through Time – a Review. *J Mater Sci* **2023**, *58*, 9805–9833.
259. Cai, R.; Tian, Z.; Ye, H.; He, Z.; Tang, S. The Role of Metakaolin in Pore Structure Evolution of Portland Cement Pastes Revealed by an Impedance Approach. *Cem Concr Compos* **2021**, *119*, 103999, doi:10.1016/J.CEMCONCOMP.2021.103999.
260. Scherb, S.; Maier, M.; Beuntner, N.; Thienel, K.C.; Neubauer, J. Reaction Kinetics during Early Hydration of Calcined Phyllosilicates in Clinker-Free Model Systems. *Cem Concr Res* **2021**, *143*, 106382, doi:10.1016/J.CEMCONRES.2021.106382.
261. Rashad, A.M. A Synopsis about Perlite as Building Material – A Best Practice Guide for Civil Engineer. *Constr Build Mater* **2016**, *121*, 338–353, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2016.06.001.
262. Lu, J.X. Recent Advances in High Strength Lightweight Concrete: From Development Strategies to Practical Applications. *Constr Build Mater* **2023**, *400*, 132905, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2023.132905.
263. Lo, Y.; Gao, X.F.; Jeary, A.P. Microstructure of Pre-Wetted Aggregate on Lightweight Concrete. *Build Environ* **1999**, *34*, 759–764, doi:10.1016/S0360-1323(98)00060-2.
264. Lucyna Domagała Konstrukcyjne Lekkie Betony Kruszywowe. *Inżynieria lądowa* 2014.
265. Puthipad, N.; Ouchi, M.; Rath, S.; Attachaiyawuth, A. Enhancement in Self-Compactability and Stability in Volume of Entrained Air in Self-Compacting Concrete with High Volume Fly Ash. *Constr Build Mater* **2016**, *128*, 349–360, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2016.10.087.
266. Mandal, R.; Panda, S.K.; Nayak, S. Rheology of Concrete: Critical Review, Recent Advancements, and Future Prospectives. *Constr Build Mater* **2023**, *392*, 132007, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2023.132007.
267. Fořt, J.; Afolayan, A.; Medved', I.; Scheinherrová, L.; Černý, R. A Review of the Role of Lightweight Aggregates in the Development of Mechanical Strength of Concrete. *Journal of Building Engineering* **2024**, *89*, 109312, doi:10.1016/J.JOBE.2024.109312.
268. Siddique, R.; Naik, T.R. Properties of Concrete Containing Scrap-Tire Rubber – an Overview. *Waste Management* **2004**, *24*, 563–569, doi:10.1016/J.WASMAN.2004.01.006.
269. Tsardaka, E.C.; Tsampali, E.; Stefanidou, M. Assessment of Perlite By-Product as Pozzolan Material in Cement Pastes. *Journal of Building Engineering* **2024**, *91*, 109513, doi:10.1016/J.JOBE.2024.109513.

270. Esfandiari, J.; Loghmani, P. Effect of Perlite Powder and Silica Fume on the Compressive Strength and Microstructural Characterization of Self-Compacting Concrete with Lime-Cement Binder. *Measurement* **2019**, *147*, 106846, doi:10.1016/J.MEASUREMENT.2019.07.074.
271. Sengul, O.; Azizi, S.; Karaosmanoglu, F.; Tasdemir, M.A. Effect of Expanded Perlite on the Mechanical Properties and Thermal Conductivity of Lightweight Concrete. *Energy Build* **2011**, *43*, 671–676, doi:10.1016/J.ENBUILD.2010.11.008.
272. Demir, I.; Serhat Baspinar, M. Effect of Silica Fume and Expanded Perlite Addition on the Technical Properties of the Fly Ash–Lime–Gypsum Mixture. *Constr Build Mater* **2008**, *22*, 1299–1304, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2007.01.011.
273. Fallah, S.; Nematzadeh, M. Mechanical Properties and Durability of High-Strength Concrete Containing Macro-Polymeric and Polypropylene Fibers with Nano-Silica and Silica Fume. *Constr Build Mater* **2017**, *132*, 170–187, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2016.11.100.
274. Ma, J.; Yuan, H.; Zhang, J.; Zhang, P. Enhancing Concrete Performance: A Comprehensive Review of Hybrid Fiber Reinforced Concrete. *Structures* **2024**, *64*, 106560, doi:10.1016/J.ISTRUC.2024.106560.
275. Ahmad, J.; Zhou, Z. Waste Marble Based Self Compacting Concrete Reinforced with Steel Fiber Exposed to Aggressive Environment. *Journal of Building Engineering* **2024**, *81*, 108142, doi:10.1016/J.JOBE.2023.108142.
276. Rao, M.D.; Dey, S.; Rao, B.P. Characterization of Fiber Reinforced Self-Compacting Concrete by Fly Ash and Cement. *Chemistry of Inorganic Materials* **2023**, *1*, 100010, doi:10.1016/J.CINORG.2023.100010.
277. Signorini, C.; Marinelli, S.; Volpini, V.; Nobili, A.; Radi, E.; Rimini, B. Performance of Concrete Reinforced with Synthetic Fibres Obtained from Recycling End-of-Life Sport Pitches. *Journal of Building Engineering* **2022**, *53*, 104522, doi:10.1016/J.JOBE.2022.104522.
278. Ye, P.; Chen, Z.; Su, W. Mechanical Properties of Fully Recycled Coarse Aggregate Concrete with Polypropylene Fiber. *Case Studies in Construction Materials* **2022**, *17*, e01352, doi:10.1016/J.CSCM.2022.E01352.
279. Wang, X.; Jin, Y.; Huang, W.; Li, X.; Ma, Q. Effect of Hybrid Basalt and Sisal Fibers on Durability and Mechanical Properties of Lightweight Roadbed Foam Concrete. *Case Studies in Construction Materials* **2023**, *19*, e02592, doi:10.1016/J.CSCM.2023.E02592.
280. Zhang, X.; Bai, Y.; Luo, Q. Exploring Synergistic Effects and Hydration Mechanisms in Metakaolin-Blended Cement System with Varying Metakaolin and Wollastonite Content. *Constr Build Mater* **2024**, *425*, 135962, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2024.135962.
281. Mastali, M.; Dalvand, A.; Sattarifard, A.R.; Abdollahnejad, Z. Effect of Different Lengths and Dosages of Recycled Glass Fibres on the Fresh and Hardened Properties of SCC. *Magazine of Concrete Research* **2018**, *70*, 1175–1188, doi:10.1680/JMACR.17.00180.
282. Al-Rousan, E.T.; Khalid, H.R.; Rahman, M.K. Fresh, Mechanical, and Durability Properties of Basalt Fiber-Reinforced Concrete (BFRC): A Review. *Developments in the Built Environment* **2023**, *14*, 100155, doi:10.1016/J.DIBE.2023.100155.
283. Liao, Q.; Zhao, X.D.; Wu, W.W.; Lu, J.X.; Yu, K.Q.; Poon, C.S. A Review on the Mechanical Performance and Durability of Fiber Reinforced Lightweight Concrete. *Journal of Building Engineering* **2024**, *88*, 109121, doi:10.1016/J.JOBE.2024.109121.
284. Ballesteros, J.E.M.; Santos, S.F.; Mármol, G.; Savastano, H.; Fiorelli, J. Evaluation of Cellulosic Pulps Treated by Hornification as Reinforcement of Cementitious Composites. *Constr Build Mater* **2015**, *100*, 83–90, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2015.09.044.

285. Ghone, M.O.; Long, G.; Yang, K.; Ma, X.; Islam, N. Toughness Improvement of Low Strength Ceramsite Lightweight Concrete by Polypropylene Fiber and Recycled Rubber Particle. *Constr Build Mater* **2024**, *422*, 135716, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2024.135716.
286. Yew, M.K.; Mahmud, H. Bin; Ang, B.C.; Yew, M.C. Influence of Different Types of Polypropylene Fibre on the Mechanical Properties of High-Strength Oil Palm Shell Lightweight Concrete. *Constr Build Mater* **2015**, *90*, 36–43, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2015.04.024.
287. Patil, S.; Sudarsana Rao, H.; Ghorpade, V.G. The Influence of Metakaolin, Silica Fume, Glass Fiber, and Polypropylene Fiber on the Strength Characteristics of High Performance Concrete. *Mater Today Proc* **2023**, *80*, 577–586, doi:10.1016/j.matpr.2022.11.051.
288. Kalla, P.; Misra, A.; Gupta, R.C.; Csetenyi, L.; Gahlot, V.; Arora, A. Mechanical and Durability Studies on Concrete Containing Wollastonite–Fly Ash Combination. *Constr Build Mater* **2013**, *40*, 1142–1150, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2012.09.102.
289. Vairagade, V.S.; Dhale, S.A. Hybrid Fibre Reinforced Concrete – A State of the Art Review. *Hybrid Advances* **2023**, *3*, 100035, doi:10.1016/J.HYBADV.2023.100035.
290. Cimen Demirel, A.K.D.H.A.S.Č.M.O.D. Using Box–Behnken Design Coupled with Response Surface Methodology for Optimizing Rapeseed Oil Expression Parameters under Heating and Freezing Conditions. *Processes* **2022**, *10*, 490.
291. Adhikary, S.K.; Ashish, D.K.; Sharma, H.; Patel, J.; Rudžionis, Ž.; Al-Ajamee, M.; Thomas, B.S.; Khatib, J.M. Lightweight Self-Compacting Concrete: A Review. *Resources, Conservation & Recycling Advances* **2022**, *15*, 200107, doi:10.1016/J.RCRADV.2022.200107.
292. Nadesan, M.S.; Dinakar, P. Structural Concrete Using Sintered Flyash Lightweight Aggregate: A Review. *Constr Build Mater* **2017**, *154*, 928–944, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2017.08.005.
293. Das, P.; Haque, M.A.; Islam, M.; Chakraborty, A. Water Proofing Performance Assessment of Hydrophobic Agent-Based Portland Cement Concrete: A Multi-Dimensional Experiment Approach. *Journal of Building Engineering* **2024**, *96*, 110600, doi:10.1016/J.JOBE.2024.110600.
294. Gencel, O.; Yavuz Bayraktar, O.; Kaplan, G.; Arslan, O.; Nodehi, M.; Benli, A.; Gholampour, A.; Ozbakkaloglu, T. Lightweight Foam Concrete Containing Expanded Perlite and Glass Sand: Physico-Mechanical, Durability, and Insulation Properties. *Constr Build Mater* **2022**, *320*, 126187, doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2021.126187.

SPIS RYSUNKÓW

Rysunek 1. Podstawowe funkcje elewacji

Rysunek 2. Typowy układ warstw w systemie ETICS [12]

Rysunek 3. Typowy układ warstw fasady wentylowanej (na podstawie [15])

Rysunek 4. Podział materiałów fasadowych ze względu na pełnioną funkcję

Rysunek 5. Przykład budynku z zamontowaną instalacją fotowoltaiczną w technologii BAPV [24]

Rysunek 6. Podział rynku instalacji BIPV ze względu na miejsce aplikacji: a) stan aktualny [35]; b) prognozowany rozwój rynku do 2032 r. [32]

Rysunek 7. Zalety zintegrowanego systemu fotowoltaicznego z fasadami wentylowanymi (opracowanie własne)

Rysunek 8. Projekty nowoczesnych budynków typu „stodoła” wykorzystujących technologię BIPV (opracowanie wewnętrzne firmy Selenia Industrial Technologies sp. z o.o.)

Rysunek 9. Modernizacja obiektu CINEMAT w Hiszpanii z zastosowaniem technologii BIPV: a) przed modernizacją; b) po modernizacji [36]

Rysunek 10. Przekrój warstwowy fasady wentylowanej ze zintegrowanym systemem fotowoltaicznym (opracowanie własne)

Rysunek 11. Przykładowe projekty aranżacji fasad wentylowanych ze zintegrowanym systemem fotowoltaicznym wykorzystującym różne materiały dekoracyjne (opracowanie wewnętrzne firmy Selenia Industrial Technologies sp. z o.o.)

Rysunek 12. Schemat wzajemnych interakcji pomiędzy podstawowymi składnikami i czynnikami wpływającymi na właściwości kompozytów cementowych (opracowanie własne na podstawie [53])

Rysunek 13. Rodzaje cementów powszechnego użytku zgodnie z normą PN-EN 197-1 [54]

Rysunek 14. Postęp hydratacji faz klinkierowych w czasie [63]

Rysunek 15. Zmiana procentowego składu produktów hydratacji w czasie [63]

Rysunek 16. Porowatość zaczynu cementowego w zależności od stosunku w/c po 28 dniach twardnienia [70]

Rysunek 17. Podział reaktywnych dodatków pucolanowych ze względu na ich pochodzenie

Rysunek 18. Diagram trójskładnikowy $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ materiałów cementowych (opracowanie własne na podstawie [80–82])

Rysunek 19. Podział kruszyw lekkich zgodnie z normą PN-EN 13055:2016-7 wraz z przykładami [89]

Rysunek 20. Udział procentowy poszczególnych lekkich kruszyw wykorzystywanych w sektorze budownictwa w ciągu ostatnich 20 lat [90,91]

Rysunek 21. Schemat przedstawiający przebieg zjawiska reakcji ASR w kompozytach cementowych zawierających a) kruszywo o normalnej gęstości, b) kruszywo lekkie (opracowanie własne na podstawie [95])

Rysunek 22. Porównanie właściwości mechanicznych wybranych włókien [129]

Rysunek 23. Międzyfazowa strefa przejściowa pomiędzy włóknem, a matrycą cementową (opracowanie własne na podstawie [132])

Rysunek 24. Rozkład włókien w matrycy cementowej w zależności od średnicy ziaren kruszywa [117]

Rysunek 25. Zmiana konsystencji świeżych mieszanek cementowych z zastosowaniem superplastyfikatorów oraz bez ich użycia (opracowanie własne na podstawie [51]).

Rys. 26. Mechanizmy działania superplastyfikatorów: a) mechanizm elektrostatyczny, b) mechanizm steryczny, c) mechanizm smarny, d) mechanizm hydrofilowy (opracowanie własne na podstawie [51,148])

Rysunek 27. Struktury chemiczne wybranych eterów celulozy

Rysunek 28. Mechanizm działania substancji modyfikujących lepkość świeżego kompozytu cementowego [165]

Rysunek 29. Struktury chemiczne wybranych środków odpeniających

Rysunek 30. Schemat działania substancji odpeniających (opracowanie własne na podstawie [174])

Rysunek 31. Struktury chemiczne wybranych polimerowych proszków redyspergowalnych

Rysunek 32. Model tworzenia się struktury kompozytu polimerowo-cementowego [181]

Rysunek 33. Liczba artykułów naukowych poświęconych zastosowaniu metody RSM do optymalizacji składu materiałów na bazie cementu (w latach 2007-2023), zgodnie z danymi bazy Science Direct

Rysunek 34. Schemat przeprowadzonych eksperymentów

Rysunek. 35. Dyfraktogram cementu portlandzkiego

Rysunek 36. Dyfraktogram metakaolinu

Rysunek 37. Dyfraktogram pyłu krzemionkowego pochodzącego z Huty Łaziska

Rysunek 38. Rozkład ziarnowy piasku kwarcowego wykorzystanego w badaniach

Rysunek 39. Rozkład wielkości ziaren mączki wapiennej

Rysunek 40. Rozkład wielkości cząstek testowanych lekkich wypełniaczy

Rysunek 41. Gęstość nasypowa badanych lekkich wypełniaczy

Rysunek 42. Schemat badania wytrzymałości na zginanie i ściskanie (opracowanie własne)

Rysunek 43. Schemat badania konsystencji świeżej mieszanki cementowej przy wykorzystaniu metody rozplywu z pierścienia (opracowanie własne)

Rysunek 44. Wytrzymałość na zginanie zaprawy normowej i zapraw z dodatkiem metakaolinu i pyłu krzemionkowego po 28 i 90 dniach kondycjonowania

Rysunek 45. Wytrzymałość na ściskanie zaprawy normowej i zapraw z dodatkiem metakaolinu i pyłu krzemionkowego po 28 i 90 dniach kondycjonowania

Rysunek 46. Gęstość objętościowa próbek cementowych ze zmienną ilością metakaolinu

Rysunek 47. Porowatość otwarta stwardniałych próbek cementowych z różną ilością metakaolinu

Rysunek 48. Porowatość całkowita stwardniałych próbek cementowych ze zmienną ilością metakaolinu

Rysunek 49. Wytrzymałość na zginanie próbek cementowych ze zmienną ilością metakaolinu

Rysunek 50. Wytrzymałość na ściskanie próbek cementowych ze zmienną ilością metakaolinu

Rysunek 51. Zależność wytrzymałości na ściskanie od porowatości całkowitej

Rysunek 52. Zależność wytrzymałości na zginanie od porowatości całkowitej

Rysunek 53. Dyfraktogramy rentgenowskie próby kontrolnej po 24h, 7, 14, 28 i 56 dniach sezonowania. Oznaczenia: A- alit, P- portlantyd

Rysunek 54. Dyfraktogramy rentgenowskie próbki 10% M po 24h, 7, 14, 28 i 56 dniach sezonowania. Oznaczenia: A- alit, P- portlantyd

Rysunek 55. Zestawienie prędkości fali ultradźwiękowej dla próbki cementu i mieszaniny cementu z metakaolinem w czasie pomiaru metodą ultradźwiękową

Rysunek. 56. Prędkość fali ultradźwiękowej oraz jej pierwsza pochodna dla próbki cementowej w czasie pomiaru metodą ultradźwiękową

Rysunek. 57. Prędkość fali ultradźwiękowej oraz jej pierwsza pochodna dla próbki cementowo-metakaolinowej w czasie pomiaru metodą ultradźwiękową

Rysunek. 58. Zmiana prędkości fali ultradźwiękowej oraz temperatury próbki cementowej w czasie pomiaru metodą ultradźwiękową

Rysunek. 59. Zmiana prędkości fali ultradźwiękowej oraz temperatury próbki cementowo-metakaolinowej w czasie pomiaru metodą ultradźwiękową

Rysunek 60. Porowatość całkowita badanych kompozytów cementowych

Rysunek 61. Porowatość otwarta badanych kompozytów cementowych

Rysunek 62. Wytrzymałość na zginanie badanych próbek cementowych po różnym czasie sezonowania

Rysunek 63 Wytrzymałość na ściskanie badanych próbek cementowych po różnym czasie sezonowania

Rysunek 64. Zależność wytrzymałości na ściskanie od porowatości całkowitej badanych kompozytów cementowych

Rysunek 65. Rozpływ z pierścienia kompozytów cementowych z dodatkiem lekkich wypełniaczy

Rysunek 66. Porównanie morfologii ziaren wybranych wypełniaczy lekkich

Rysunek 67. Gęstość objętościowa utwardzonych próbek oraz gęstość nasypowa badanych lekkich wypełniaczy

Rysunek 68. Budowa ziarna perlitu i G 75/22

Rysunek 69. Zestawienie wytrzymałości na zginanie oraz gęstości objętościowej dla badanych kompozytów z i bez dodatku lekkich wypełniaczy

Rysunek 70. Zestawienie wytrzymałości na ściskanie oraz gęstości objętościowej dla badanych kompozytów z i bez dodatku lekkich wypełniaczy

Rysunek 71. Zdjęcia SEM próbek: K_SL 300, K_G65/60 i K_HS 60

Rysunek 72. Zdjęcia SEM próbek kompozytów: K_HS 38, K_S-22

Rysunek 73. Zdjęcia SEM próbek kompozytów cementowych: K_perlit, K_C150

Rysunek 74. Rozpływ z pierścienia (a) oraz zmiana współczynnika w/c (b) przy różnej zawartości perlitu

Rysunek 75. Zależność gęstości objętościowej stwardniałego kompozytu od procentowej zawartości perlitu

Rysunek 76. Zależność porowatości całkowitej próbek od ich gęstości objętościowej

Rysunek 77. Wytrzymałość na ściskanie próbek ze zmienną ilością perlitu po 28 dniach sezonowania

Rysunek 78. Wytrzymałość na zginanie próbek ze zmienną ilością perlitu po 28 dniach sezonowania

Rysunek 79. Zależność współczynnika absorpcji wody od zawartości perlitu w mieszaninie

Rysunek 80. Dyfraktogramy próbek: 10% P, P, 10% M i OPC. Oznaczenia: A- alit, P- portlantyd, E- ettringit

Rysunek 81. Obserwacje mikroskopowe próbek z perlitem: powierzchnia ziarna perlitu (a) i złamane ziarno perlitu (b)

Rysunek 82. Rozpływ z pierścienia mieszanek ze zmienną ilością włókien

Rysunek 83. Rozpływ z pierścienia mieszanek ze zmienną ilością wollastonitu

Rysunek 84. Obserwacje mikrostruktury próbki z wollastonitem (a) i włóknami bazaltowymi (b)

Rysunek 85. Porównanie rozplywu z pierścienia próbek ze zmienną ilością włókien bazaltowych, wollastonitu oraz włókien hybrydowych

Rysunek 87. Wytrzymałość na zginanie testowanych kompozytów

Rysunek 88. Wytrzymałość na ściskanie badanych materiałów

Rysunek 89. Obserwacje mikrostruktury kompozytu cementowego z włóknami celulozowymi

Rysunek 90. Wykresy powierzchni odpowiedzi dla wytrzymałości na zginanie w układzie czynników niezależnych: perlit-włókna, metakaolin-perlit, metakaolin-włókna

Rysunek 91. Wykresy powierzchni odpowiedzi dla wytrzymałości na ściskanie w układzie czynników niezależnych: metakaolin-perlit, metakaolin-włókna, perlit-włókna

Rysunek 92. Porównanie wytrzymałości na ściskanie opracowanego materiału z innymi lekkimi kompozytami cementowymi [104,262,291,292]

Rysunek 93. Porównanie wytrzymałości na zginanie opracowanego materiału z innymi lekkimi kompozytami cementowymi [104,292]

Rysunek 94. Zmiana wymiarów liniowych opracowanego kompozytu cementowego w zależności od liczby dni jego sezonowania

SPIS TABEL

- Tabela 1. Przykłady materiałów stosowanych na fasadach budynków wraz z rodzajem pełnionej funkcji
- Tabela 2. Wybrane materiały cementowe i odpowiednie dla nich wymagania normowe
- Tabela 3. Modyfikatory układów cementowych [50,51]
- Tabela 4. Skład chemiczny i fazowy cementu portlandzkiego
- Tabela 5. Główne produkty hydratacji cementu [63,67]
- Tabela 6. Charakterystyka wybranych reaktywnych dodatków pucolanowych oraz ich wpływ na właściwości kompozytów cementowych [71,75–77,87,88]
- Tabela 7. Skład chemiczny wybranych kruszyw lekkich
- Tabela 8. Skład chemiczny cementu portlandzkiego użytego w badaniach
- Tabela 9. Skład fazowy cementu portlandzkiego użytego w badaniach, wg. metody Bogue’a
- Tabela 10. Właściwości fizyczne i mechaniczne cementu portlandzkiego
- Tabela 11. Właściwości fizyczne metakaolinu
- Tabela 12. Skład chemiczny metakaolinu
- Tabela 13. Dane oznaczenia wskaźnika pucolanowości metakaolinu
- Tabela 14. Właściwości fizyczne pyłu krzemionkowego
- Tabela 15. Skład chemiczny pyłu krzemionkowego pochodzącego z Huty Łaziska
- Tabela 16. Oznaczenie wskaźnika pucolanowości pyłu krzemionkowego
- Tabela 17. Właściwości chemiczne i fizyczne deklarowane przez producentów
- Tabela 18. Właściwości fizyczne testowanych włókien
- Tabela 19. Właściwości fizykochemiczne organicznych środków pomocniczych
- Tabela 20. Skład zaprawy normowej
- Tabela 21. Skład materiałów o różnej zawartości metakaolinu
- Tabela 22. Czas trwania poszczególnych etapów utwardzania materiału cementowego i cementowo-metakaolinowego
- Tabela 23. Nasiąkliwość badanych kompozytów cementowych
- Tabela 24. Skład próby kontrolnej o nazwie 10% M
- Tabela 25. Współczynnik w/c dla mieszanek z dodatkiem lekkich wypełniaczy
- Tabela 26. Wyniki badań kompozytu cementowego z dodatkiem 5% perlitu
- Tabela 27. Skład badanych materiałów z różną zawartością perlitu
- Tabela 28. Skład badanych materiałów
- Tabela 29. Skład badanych lekkich kompozytów cementowych z włóknami
- Tabela 30. Rzeczywiste i kodowane poziomy zmienności badanych czynników
- Tabela 31. Kodowane poziomy zmienności badanych czynników
- Tabela 32. Analiza wariacji ANOVA

Tabela 33. Współczynniki regresji dla poszczególnych czynników

Tabela 34. Zoptymalizowany skład lekkiego kompozytu cementowego

Tabela 35. Właściwości świeżej mieszanki cementowej

WYKAZ DZIAŁALNOŚCI NAUKOWEJ

Publikacje:

Kujawa, W.; Olewnik-Kruszkowska, E.; Nowaczyk, J. Concrete Strengthening by Introducing Polymer-Based Additives into the Cement Matrix—A Mini Review. *Materials* 2021, 14, 6071. doi: <https://doi.org/10.3390/ma14206071> (IF=3.1)

Kujawa, W.; Tarach, I.; Olewnik-Kruszkowska, E.; Rudawska, A. Effect of Polymer Additives on the Microstructure and Mechanical Properties of Self-Leveling Rubberised Concrete. *Materials* 2022, 15, 249. doi: <https://doi.org/10.3390/ma15010249> (IF=3.1)

Kujawa, W.; Didyk-Mucha, A.; Olewnik-Kruszkowska, E.; Gierszewska, M.; Rudawska, A. Synergistic Effect of Combined Polymorphs Anatase-Rutile Nano-Modified Lightweight Concrete on Photocatalytic Reduction of NO_x, Self-Cleaning Performance, and Antimicrobial Properties. *Buildings* 2023, 13, 1736. doi: 10.3390/buildings13071736 (IF=3.1)

Komunikaty pokonferencyjne:

Olewnik-Kruszkowska E., **Kujawa W.**, Gierszewska M., Porównanie wpływu rutylu i anatazu na właściwości materiałów betonowych z dodatkami polimerowymi, W: Diagnostyka materiałów polimerowych : X Konferencja Naukowo-Techniczna, Gliwice - Malé, 15-22 styczeń 2022, 2022, Gliwice, s.29-29

Kujawa W.; Olewnik-Kruszkowska E.; Gierszewska M., Wpływ rodzaju poliolu izocyjanu na właściwości mechaniczne kompozytów cementowo-poliuretanowych, W: XIX Konferencja Naukowo-Techniczna "Polimery i kompozyty konstrukcyjne": Kompozyty 2022, Ustroń, 25-28 październik 2022 : program konferencji, 2022, Gliwice-Ustroń, Politechnika Śląska, s.35-35

Jackowiak W., Olewnik-Kruszkowska E., Wpływ TiO₂ na właściwości mechaniczne i samoczyszczące betonu, W: XIV Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie, Toruń, 20-22 września 2021 / Kmiecik Anna, Grabska-Zielińska Sylwia, Szramowski Henryk (red.), 2021, Toruń, Uniwersytet Mikołaja Kopernika. Wydział Chemii, s.101-101

Kujawa W., Olewnik-Kruszkowska E., Komala W., Wpływ metakaolinu na wzmocnienie matrycy cementowej napełnionej lekkim wypełniaczem, W: Kopernikańskie e-Seminarium Doktoranckie organizowane przez Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, 07.09.2020 / Grabska-Zielińska Sylwia, Kmiecik Anna (red.), 2020, Toruń, Uniwersytet Mikołaja Kopernika. Wydział Chemii, s.22-22

K. Wieczorek, **W. Kujawa**, Wpływ glikolizatu PU na wybrane właściwości kompozytów cementowych, W: XXI Wrocławskie Studenckie Sympozjum Chemiczne, Wrocław, 20 – 21.04.2024 / Daniel Weronika, Knichnicka Zuzanna, Klatka Aleksander, Kosmenda Ewa, Mroczek Mikołaj (red.), 2024, Wrocław, Wydział Chemiczny, s. 51

W. Kujawa, E. Olewnik-Kruszkowska, Badania nad mikrostrukturą i właściwościami mechanicznymi ekologicznych kompozytów cementowych z dodatkiem włókien, XXI Wrocławskie Studenckie Sympozjum Chemiczne, 20–21.04.2024, Wrocław

Postery:

W. Kujawa, E. Olewnik-Kruszkowska, W. Komala, Wpływ metakaolinu na wzmocnienie matrycy cementowej napełnionej lekkim wypełniaczem, Kopernikańskie E-Seminarium Doktoranckie, 07.09.2020, Toruń

W. Kujawa, E. Olewnik-Kruszkowska, Wpływ TiO_2 na właściwości mechaniczne i samoczyszczące betonu, XIV Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie, 20-22.09.2021, Toruń

E. Olewnik-Kruszkowska, **W. Kujawa**, Porównanie wpływu rutylu i anatazu na właściwości materiałów betonowych z dodatkami polimerowymi, Diagnostyka materiałów polimerowych 2022, 15-22.01.2022, Malè, Włochy

W. Kujawa, E. Olewnik-Kruszkowska, Wpływ rodzaju poliolu i izocyjanianu na właściwości mechaniczne kompozytów cementowo-poliuretanowych, XIX Konferencja Naukowo-Techniczna pt. "Polimery i kompozyty konstrukcyjne", 25-28.10.2022, Ustroń

W. Kujawa, E. Olewnik-Kruszkowska, Badania nad wybranymi właściwościami mechanicznymi nowej grupy kompozytów cementowo-poliuretanowych, VIII Konferencja Naukowa Materiały polimerowe „Pomerania-Plast”, 24-26.05.2023, Międzyzdroje

W. Kujawa, E. Olewnik-Kruszkowska, K. Wieczorek, Effect of addition of two-component waterborne polyurethane on mechanical properties of cement-based materials, X Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii, 18-19.05.2023, Łódź

K. Wieczorek, **W. Kujawa**, Wpływ glikolizatu PU na wybrane właściwości kompozytów cementowych, XXI Wrocławskie Studenckie Sympozjum Chemiczne, 20–21.04.2024, Wrocław

W. Kujawa, E. Olewnik-Kruszkowska, Badania nad mikrostrukturą i właściwościami mechanicznymi ekologicznych kompozytów cementowych z dodatkiem włókien, XXI Wrocławskie Studenckie Sympozjum Chemiczne, 20–21.04.2024, Wrocław

Granty:

„Wpływ metakaolinu na wzmocnienie matrycy cementowej napełnionej lekkim wypełniaczem”, Grant dziekana WCH UMK, 2020, **kierownik projektu**

„Badania nad właściwościami samooczyszczania betonów oraz powłok polimerowych z dodatkiem nanometrycznego ditlenku tytanu (TiO_2)”, Grant dziekana WCH UMK, 2021, **kierownik projektu**

„Wpływ filmów polimerowych utworzonych z dyspersji i redyspergowalnych proszków polimerowych na strukturę i właściwości mechaniczne kompozytów cementowo-gumowych”, Grant dziekana WCH UMK, 2020, **kierownik projektu**

„Badania nad charakterystyką właściwości mechanicznych oraz fotokatalitycznych kompozytów cementowo-polimerowych z dodatkiem TiO_2 do heterogenicznego utleniania zanieczyszczeń tlenków azotu (NO_x) w fazie gazowej.”, Mikrogrant INCOOP w ramach środków Uczelni Badawczej UMK, 2020-2021, **członek zespołu**

Zrealizowane projekty wdrożeniowe:

W ramach prac badawczo-rozwojowych dla firmy Selenia Industrial Technologies sp. z o.o. **opracowano skład chemiczny 17 produktów cementowych**. Przeprowadzono badania laboratoryjne oraz testy aplikacyjne. Nadzorowano produkcje walidacyjne oraz oceniono zgodność wytworzonych materiałów z założeniami projektowymi. Dokonano walidacji z użytkownikami końcowymi. Sporządzono raporty z badań, wytyczne do kontroli jakości oraz pełną dokumentację produkcyjną. Produkty są dostępne komercyjnie pod markami Tytan Professional i Artelit.

Ukończone studia podyplomowe:

Project Management, 2022-2023, Uniwersytet Ekonomiczny we Wrocławiu

Udział w targach i konferencjach przemysłowych:

European Coatings Show 2023- Adhesives, Sealants and Construction Chemicals, 28-20.03.2023, Norymberga, Niemcy

IX Konferencja Naukowa „Ł2B czyli Łukasiewicz to Business/Building Chemistry”, Sieć Badawcza Łukasiewicz, Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, 11-13.01.23, Bukowina Tatrzańska

Udział w kursach oraz sympozjach:

„Technologia i projektowanie betonu”, Instytut Techniki Budowlanej, 2-6.12.2019, Warszawa

„Agile Corporate 2021” Mindstream, 21.09.2021, Warszawa

”Zastosowanie technik analizy termicznej do badania materiałów ceramicznych i budowlanych”, Sieć Badawcza Łukasiewicz, Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, 16.11.21, Warszawa

„Zastosowanie systemów FT-IR Perkin Elmer w analityce i kontroli jakości w przemyśle chemicznym – teoria i praktyka”, Perkin Elmer, 2023, Dzierżonów

Współpraca z NCBiR:

Ekspert NCBiR, umowa ramowa o współpracy nr 137/2024