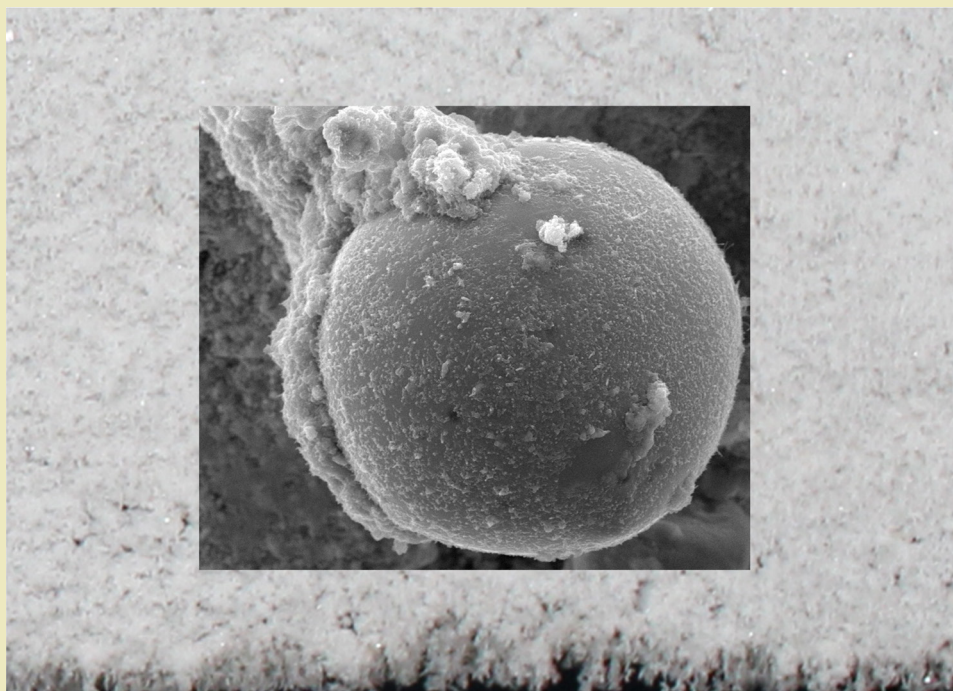




Grzegorz Ludwik Golewski

Beton modyfikowany popiołem lotnym krzemionkowym poddany ekspozycji niskich temperatur



MONOGRAFIE

Pragnę wyrazić najserdeczniejsze podziękowania wszystkim osobom, które w jakikolwiek sposób okazały mi pomoc bądź wsparcie w trakcie przygotowywania przeze mnie tej monografii.

Przed wszystkim podziękowania chciałem złożyć Prof. Leonardowi Runkiewiczowi, który podczas wielu merytorycznych i owocnych dyskusji, służył mi radą i pomocą przy podejmowanych przeze mnie decyzjach.

Powstanie niniejszej monografii zawdzięczam, po części, Prof. Liviu Marsavinie z Politechniki w rumuńskiej Timisoarze. Dzięki współpracy z nim, mogłem w 2012 i 2019 r. odbyć dwa długoterminowe staże naukowe w jego Katedrze, które umocniły moją wiedzę i doświadczenie w zakresie, prowadzonych przeze mnie, eksperymentów i symulacji numerycznych. Składam mu za to serdeczne podziękowania.

Szczególne podziękowania i wdzięczność chciałem złożyć recenzentom monografii, tj. Prof. Jerzemu Hole i Prof. Józefowi Jasiczakowi, za ich cenne i życzliwe uwagi oraz sugestie, które z pewnością przyczyniły się do podniesienia jej wartości.

Niniejszą książka nie powstałaby gdyby nie wsparcie, którego doświadczyłem, w trakcie jej pisania, od osób mi najbliższych.

Dlatego dedykuję ją mojej żonie Marysi i córce Ali.

Autor

Monografie – Politechnika Lubelska



Politechnika Lubelska
Wydział Budownictwa i Architektury
ul. Nadbystrzycka 40
20-618 Lublin

Grzegorz Ludwik Golewski

Beton modyfikowany popiołem lotnym
krzemionkowym poddany ekspozycji
niskich temperatur



Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej
Lublin 2019

Recenzent:

prof. dr hab. inż. Jerzy Hoła, Politechnika Wrocławska

prof. dr hab. inż. Józef Jasiczak, Politechnika Poznańska

Publikacja wydana za zgodą Rektora Politechniki Lubelskiej

© Copyright by Politechnika Lubelska 2019

ISBN: 978-83-7947-380-9

Wydawca: Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej

www.biblioteka.pollub.pl/wydawnictwa

ul. Nadbystrzycka 36C, 20-618 Lublin

tel. (81) 538-46-59

Druk: TOP Agencja Reklamowa Agnieszka Łuczak

www.agencjatop.pl

Elektroniczna wersja książki dostępna w Bibliotece Cyfrowej PL www.bc.pollub.pl

Nakład: 50 egz.

Spis treści

Spis ważniejszych oznaczeń.....	9
Skróty	9
Oznaczenia mieszanek betonowych	9
Oznaczenia skrótów chemicznych i faz w betonie.....	9
Pozostałe oznaczenia	10
Streszczenie	11
Summary.....	13
1. Wstęp.....	15
1.1. Wprowadzenie.....	15
1.2. Geneza pracy	17
1.3. Sformułowanie problemów i celów badawczych.....	23
2. Nowoczesne trendy rozwojowe kompozytów wykonanych na bazie spoiwa cementowego.....	30
3. Mikrostruktura matrycy cementowej w betonach zwykłych.....	36
4. Kierunki modyfikacji materiałowej betonu.....	52
4.1. Czynniki decydujące o potrzebie modyfikacji struktury betonu	52
4.2. Innowacyjny sposób modyfikacji materiałowej betonu z wykorzystaniem nanotechnologii	53
4.3. Modyfikacja betonu poprzez zastosowanie suplementów/substytutów spoiwa cementowego (SCMs)	70
4.3.1. Zakres modyfikacji betonu przy pomocy SCMs	70
4.3.2. Modyfikacja betonu odpadami przemysłowymi.....	73
4.3.3. Modyfikacja betonu odpadami rolniczymi	75
4.3.4. Modyfikacja betonu odpadami z hodowli ryb	81
4.3.5. Modyfikacja betonu odpadami ceramicznymi.....	83
4.3.6. Modyfikacja betonu odpadami szklanymi	85
4.3.7. Modyfikacja betonu innymi odpadami	87
4.3.8. Minerale jako modyfikatory struktury betonu.....	89
4.3.9. Proszki i pyły jako modyfikatory struktury betonu	99
4.4. Modyfikacja betonu domieszkami	105
4.5. Modyfikacja betonu dodatkami polimerowymi	108
4.6. Modyfikacja materiałowa betonu w aspekcie poprawy jego trwałości.....	112
5. Modyfikacja betonu popiołami lotnymi	118
5.1. Definicje i klasyfikacja popiołów lotnych.....	118
5.1.1. Definicje popiołów lotnych.....	118
5.1.2. Klasyfikacja i kategoryzacja popiołów lotnych.....	120
5.2. Struktura, skład i możliwości aktywnego oddziaływania popiołów lotnych.....	126

5.2.1. Struktura i skład popiołów lotnych	126
5.2.2. Regeneracja mikrostruktury w kompozytach z popiołami lotnymi	130
5.3. Modyfikacja betonu dużą zawartością popiołów lotnych	131
5.4. Betony z popiołami lotnymi a środowisko naturalne	133
5.4.1. Charakterystyka problemu	133
5.4.2. Wymywalność metali ciężkich z betonów popiołowych..	133
5.4.3. Promieniotwórczość betonów z popiołami lotnymi	134
5.5. Popioły lotne krzemionkowe	138
5.5.1. Procesy powstawania popiołów lotnych krzemionkowych	138
5.5.2. Gospodarka popiołami lotnymi krzemionkowymi	140
5.5.4. Klasyfikacja i morfologia, ziaren popiołów lotnych krzemionkowych i zawartych w nich cząstek.....	145
5.5.5. Aktywność pucolanowa popiołów lotnych krzemionkowych	158
5.5.6. Analiza ITZ popiołów lotnych krzemionkowych	161
5.5.7. Stosowanie popiołów lotnych krzemionkowych w betonie według zaleceń normowych.....	164
5.5.8. Możliwości modyfikacji kompozytów cementowych popiołami lotnymi krzemionkowymi.....	166
6. Badania betonów modyfikowanych popiołami lotnymi krzemionkowymi	168
6.1. Wiadomości ogólne	168
6.1.1. Uzasadnienie koncepcji badawczych.....	168
6.1.2. Program badań	171
6.1.2. Charakterystyka materiałów wykorzystanych w badaniach.	175
6.2. Charakterystyka popiołów lotnych krzemionkowych wykorzystanych do modyfikacji betonów	178
6.2.1. Celowość przeprowadzenia badań i ich zakres.....	178
6.2.2. Wygląd i skład chemiczny popiołu lotnego krzemionkowego	179
6.2.3. Skład mineralny popiołów lotnych krzemionkowych	180
6.2.4. Skład ziarnowy popiołów lotnych krzemionkowych.....	181
6.2.5. Gęstość objętościowa popiołów lotnych krzemionkowych .	183
6.2.6. Parametry teksturalne popiołów lotnych krzemionkowych	183
6.2.7. Aktywność pucolanowa popiołów lotnych krzemionkowych	184
6.2.8. Podsumowanie badań oceniających właściwości popiołów lotnych krzemionkowych.....	185
6.3. Określenie efektywnej ilości modyfikatora.....	186
6.3.1. Informacje ogólne	186

6.3.2.	Efektywna ilość dodatku w badaniach wg I modelu pęknięcia	189
6.3.3.	Efektywna ilość dodatku w badaniach wg II modelu pęknięcia	192
6.3.4.	Efektywna ilość dodatku w badaniach wytrzymałości na ściskanie	194
6.3.5.	Analizy struktury betonów modyfikowanych.....	195
6.3.6.	Podsumowanie badań nad wpływem modyfikacji betonu różną ilością dodatku	198
6.4.	Badania parametrów fizycznych	200
6.4.1.	Badanie gęstości betonów	200
6.4.2.	Badanie nasiąkliwości betonów	201
6.4.3.	Odporność betonów na penetrację wody pod ciśnieniem.	205
6.4.4.	Analiza porowatości betonów metodą mikrotomografii komputerowej	208
6.4.5.	Podsumowanie i wnioski z badań parametrów fizycznych betonów	215
7.	Badania betonów modyfikowanych popiołami lotnymi krzemionkowymi w niskich temperaturach	217
7.1.	Metodyka realizacji badań.....	217
7.1.1.	Charakter obciążenia termicznego	217
7.1.2.	Zakres i szybkość oddziaływania niskich temperatur.....	218
7.1.3.	Ustalenie reżimu ekspozycji próbek w niskich temperaturach.....	222
7.1.4.	Realizacja eksperymentów.....	236
7.2.	Badania parametrów wytrzymałościowych.....	240
7.2.1.	Charakterystyka zagadnienia	240
7.2.2.	Proces mrożenia próbek	242
7.2.3.	Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie i ich analiza...	243
7.2.4.	Wyniki badań wytrzymałości na rozciąganie przy rozłupywaniu i ich analiza.....	248
7.2.5.	Podsumowanie z badań wytrzymałościowych.....	251
7.3.	Badania odporności na pęknięcie	252
7.3.1.	Charakterystyka zagadnienia	252
7.3.2.	Badania odporności na pęknięcie wg I modelu pęknięcia.....	252
7.3.3.	Badania odporności na pęknięcie wg II modelu pęknięcia	259
7.3.4.	Podsumowanie badań odporności na pęknięcie.....	264
7.4.	Posumowanie i wnioski z badań parametrów mechanicznych betonów	265

8. Korzyści ekologiczne i ekonomiczne wynikające z zaproponowanej modyfikacji materiałowej betonu	266
8.1. Zalety pod kątem ekologicznym	266
8.2. Pozytywy w ujęciu ekonomicznym.....	267
9. Podsumowanie	268
9.1. Podumowanie ogólne	268
9.2. Podumowanie w zakresie badań doświadczalnych	269
9.2. Pozytywne oddziaływanie proponowanych rozwiązań w obszarze gospodarki i budownictwa zrównoważonego.....	271
10. Wnioski.....	272
Bibliografia.....	273

Spis ważniejszych oznaczeń

Skróty

3D	trójwymiarowy (Three dimensional)
CSS	Compact Shear Specimen
DIC	Cyfrowa Korelacja Obrazu (Digital Image Correlation)
FA	popiół lotny (Fly ash)
ITZ	warstwa stykowa (Interfacial Transition Zone)
SF	Mikrokrzemionka (Silica fume)
LNG	Ciekły gaz ziemny (Liquefied Natural Gas)
SEM	skaningowy mikroskop elektronowy (Scanning Electron Microscope)
TEM	transmisyjny mikroskop elektronowy (Transmission Electron Microscope)
WIN	współczynnik intensywności naprężeń
w/c	wskaźnik wodno-cementowy
w/s	wskaźnik wodno-spoiwowy

Oznaczenia mieszanek betonowych

(N), (P-S)FA-00*	beton z dodatkiem 0% krzemionkowych popiołów lotnych
FA-10	beton z dodatkiem 10% krzemionkowych popiołów lotnych
(N), (P-S)FA-20*	beton z dodatkiem 20% krzemionkowych popiołów lotnych
(N), (P-S)FA-30*	beton z dodatkiem 30% krzemionkowych popiołów lotnych

* litery w nawiasach oznaczają stan wilgotności betonów w trakcie procesu mrożenia próbek, tzn. N – nasycony wodą, P-S – powietrzno-suchy

Oznaczenia skrótów chemicznych i faz w betonie

A	Al_2O_3
C	CaO
F	Fe_2O_3
H	H_2O
S	SiO_2
CH	$Ca(OH)_2$, wodorotlenek wapnia (portlandyt)
C-S-H I,II,III,IV	faza uwodnionych krzemianów wapnia typu I,II,III,IV
E	ettringit

Pozostałe oznaczenia

a_c	krytyczna długość efektywnej szczeliny
$CMOD$	przemieszczenie rozwarcia wylotu szczeliny
$CTOD_c$	krytyczne przemieszczenie rozwarcia wierzchołka szczeliny
D_{max}	maksymalny wymiar ziarna kruszywa
E	moduł Younga określany przy zginaniu
F	siła
F_{max}	siła maksymalna uzyskiwana w badaniach wg I modelu pęknięcia
F_Q	siła krytyczna uzyskiwana w badaniach wg II modelu pęknięcia
f_{cm}	średnia wytrzymałość betonu na ściskanie
f_{ctm}	średnia wytrzymałość betonu na rozciąganie przy rozłupywaniu
K_{Ic}	krytyczny współczynnik intensywności naprężeń określany wg I modelu pęknięcia
K_{Ic}^S	krytyczny współczynnik intensywności naprężeń określany wg I modelu pęknięcia na podstawie wytycznych podanych przez RILEM [N13]
K_{IIc}	krytyczny współczynnik intensywności naprężeń określany wg II modelu pęknięcia
MES	metoda elementów skończonych
s	odchylenie standardowe
v	współczynnik zmienności
σ_{22}^I	pierwszy poziom naprężeń krytycznych
σ_{22}^{II}	drugi poziom naprężeń krytycznych

Streszczenie

Beton modyfikowany popiołem lotnym krzemionkowym poddany ekspozycji niskich temperatur

Znaczna część konstrukcji betonowych na świecie wykonywana jest na terenach gdzie występują niskie temperatury. Temperatura natomiast mocno wpływa na właściwości materiału konstrukcyjnego.

W pracy przedstawiono wyniki badań dotyczące wpływu dodatku popiołów lotnych krzemionkowych (FA), w ilości: 0, 20 i 30% masy cementu na parametry fizyczne i mechaniczne betonów konstrukcyjnych.

Eksperymenty oceniające parametry fizyczne betonów obejmowały: gęstość, nasiąkliwość, przepuszczalność i porowatość.

W toku prac eksperymentalnych, oceny właściwości mechanicznych kompozytów, wykonano pomiary wytrzymałości betonów na ściskanie i rozciąganie przy rozłupywaniu, oraz badania odporności na pękanie, dla I i II modelu pękania.

Wszystkie parametry mechaniczne betonów oceniano w niskich temperaturach (-15°C, -30°C, -45°C, -60°C i -75°C). Elementy badano, po wcześniejszym ich wymrożeniu, w specjalnej komorze termicznej – Mytrom T90 KH. Analizowano próbki w dwóch stanach wilgotnościowych, tzn. w stanie powietrzno-suchym oraz po ich nasyceniu wodą.

Wytrzymałość na ściskanie osiowe i wytrzymałość na rozciąganie przy rozłupywaniu badano na prasie Walter + Bai ag, o maksymalnej sile nacisku 3000 kN.

Do oceny odporności na pękanie betonów, zorganizowano dwa oddzielne stanowiska pomiarowe. Odporność na pękanie, przy I modelu pękania (rozciąganie przy zginaniu), badano na belkach trójpunktowo zginanych z jedną rysą pierwotną wg zaleceń RILEM: „Determination of fracture parameters (K_{Ic} and $CTOD_c$) of plain concrete using three-point bend tests”. Przy II modelu pękania, (ściananie w kierunku podłużnym do krawędzi szczeliny), stosowano kostki sześciennie z dwoma rysami pierwotnymi typu Compact Shear Specimen – CSS.

Badania doświadczalne, wg I i II modelu pękania, przeprowadzono na prasie MTS 809 – Axial Torsional Test System. Odporność na pękanie betonów ustalano na podstawie znajomości współczynników intensywności naprężeń: K_{Ic}^S i K_{IIc} .

Pierwsza część eksperymentów wykazała, że beton z dodatkiem popiołów lotnych krzemionkowych ma niższą gęstość. Z drugiej strony, kompozyt zawierający 20% tego substytutu spoiwa ma zwiększoną porowatość i nasiąkliwość, oraz podwyższoną przepuszczalność. Modyfikacja kompozytu 30% popiołu lotnego krzemionkowego zmniejsza porowatość i nasiąkliwość oraz poprawia jego szczelność.

Natomiast, na podstawie przeprowadzonej kompleksowo analizy parametrów mechanicznych betonów w niskich temperaturach (w których część spoiwa zastępowano aktywnymi pucolanowo popiołami lotnymi krzemionkowymi) można stwierdzić, że dodatek tego rodzaju popiołów lotnych, w ilości 20 i 30% masy cementu, wpływa w istotny sposób na: zmianę wytrzymałości na ściskanie i rozciąganie betonów oraz ich odporności na pękanie.

Beton nasycony wodą serii FA-20 osiągnął, w temperaturze -75°C , dwukrotny wzrost wytrzymałości na ściskanie i prawie trzykrotny odporności na pękanie – natomiast w betonie z większą ilością modyfikatora analizowane parametry wzrastają jedynie o ok. 50–70%.

Natomiast, wytrzymałość betonów na rozciąganie przy rozłupywniu podwyższa się w betonach nasyconych wodą jedynie o 40 i 30%; odpowiednio dla FA-20 i FA-30. Dodatkowo, betony z dodatkiem popiołu lotnego krzemionkowego, mają obniżoną kruchość w niskich temperaturach.

Wszystkie z analizowanych parametrów mechanicznych w niskich temperaturach, są o ok. 50% niższe, w przypadku betonów powietrzno-suchych, w porównaniu do wartości uzyskiwanych dla betonów nasyconych wodą.

Biorąc pod uwagę korzyści środowiskowe – można jednoznacznie stwierdzić, że wykorzystanie popiołów lotnych krzemionkowych, w technologii betonu – jest częścią trzech głównych postulatów zrównoważonego budownictwa. Substytucja cementu popiołami lotnymi krzemionkowymi obniża również wyraźnie koszt produkcji betonu.

Monografia zawiera, zdaniem jej autora, cenne wskazówki i stanowi realną pomoc dla: inżynierów projektantów, technologów betonu i firm realizujących inwestycje budowlane – przy projektowaniu i wykonywaniu konstrukcji betonowych, modyfikowanych popiołami lotnymi krzemionkowymi – w zastosowaniu do pracy w warunkach obniżonych temperatur.

Summary

Concrete modified with siliceous fly ash at low temperatures

A substantial part of concrete structures in the world are built in areas with low temperatures. However, the temperature strongly influences the construction material properties.

The paper presents results of tests on the effect of the addition of siliceous fly ashes (FA) in the amount of: 0, 20 and 30% by weight of cement on the physical and mechanical parameters of structural concretes.

Experiments assessing the physical parameters of concretes included: density, water absorption, permeability and porosity.

In the course of experiments, evaluating mechanical properties of composites, measurements of compressive and tensile strength of concretes at splitting were done as well as fracture toughness for: I and II model of cracking.

All mechanical properties at low temperature (-15°C, -30°C, -45°C, -60°C and -75°C) were investigated. Specimens were tested after freezing them in a special thermal chamber – Mytrom T 90 KH. Samples were analyzed in two humidity states, i.e. in the air-dry state and after saturation with water.

The uniaxial compression strengths and splitting tensile strengths were tested using a compression machine Walter + Bai ag with a maximum load of 3000 kN.

To evaluate the fracture toughness of concretes, two separate measurement stations were prepared. Fracture toughness at the I model of cracking was tested on three-point bending beams with one initial crack recommended by RILEM: „Determination of fracture parameters (K_{Ic} and $CTOD_c$) of plain concrete using three-point bend tests”. At the II model of cracking (shearing in the longitudinal direction with regard to the crack edge), cubes with two initial cracks of Compact Shear Specimen (CSS) type were used. Experimental studies according to I and II model of cracking were carried out on the press MTS 809 – Axial Torsional Test System. Fracture toughness of concretes was determined based on the critical stress intensity factors: K_{Ic}^S i K_{IIc} .

The first part of the experiments showed that concretes with the addition of siliceous fly ashes have lower density. On the other hand, composite containing 20% of this binder substitute, has increased porosity and water absorption, and increased permeability. Modification of the composite with 30% siliceous fly ash reduces the porosity and water absorption of the material and improves its tightness.

However, on the basis of comprehensive analysis of mechanical parameters of concretes at low temperature, in which some part of binder is replaced by active pozzolana siliceous fly ashes, it can be concluded that the additive of this type of fly ashes in the amount of 20 and 30% by weight of cement has a significant influence on: the change of compressive strength, splitting tensile strength and fracture toughness of concretes.

Saturated FA-20 concrete, at -75°C , experiencing a two-fold increase in compressive strength and almost a three-fold increase in fracture toughness – whereas in concrete with a larger amount of modifier, the analyzed parameters increase only by approx. 50–70%.

However, the splitting tensile strength of concretes increases in water-saturated concretes by only 40 and 30%; for FA-20 and FA-30 respectively. In addition, concretes with the addition of siliceous fly ash have lower brittleness at low temperatures.

All of the analyzed mechanical parameters at low temperatures are approx. 50% lower in the case of air-dry concretes, compared to the values obtained for concretes saturated with water.

Taking into account the environmental benefits – it can be clearly stated that the use of siliceous fly ashes in concrete technology – is part of the 3 main postulates for sustainable construction. Cement substitution with siliceous fly ash also significantly reduces the cost of concrete production.

According to its author, the monograph contains valuable tips and provides real help for: design engineers, concrete technologists and construction companies – in the design and construction of concrete structures modified with siliceous fly ashes – in application to concrete structures subjected low temperature conditions.

1. Wstęp

1.1. Wprowadzenie

Nowoczesne materiały budowlane, a szczególnie kompozytowe, powinny być wytwarzane w taki sposób aby były w stanie sprostać zarówno teraźniejszym jak i przyszłym wymaganiom budownictwa w kilku istotnych kwestiach.

1. Przede wszystkim, powinny one w pełni zaspakajać aktualne potrzeby społeczne, a z drugiej strony wychodzić naprzeciw nowym wyzwaniom – zapewnienie wysokiej innowacyjności materiału.

2. Wymagane jest również aby pracowały bezawaryjnie; bez konieczności wykonywania kosztownych napraw, przez założony normami okres czasu – zabezpieczenie odpowiedniej trwałości materiału.

3. Czynnikiem, który w dużym stopniu może decydować o przydatności danego materiału budowlanego i na który trzeba zwrócić szczególną uwagę są relatywnie niskie i konkurencyjne koszty jego produkcji – zwrócenie uwagi na aspekt ekonomiczny przy wytwarzaniu materiału.

4. W związku z coraz większą świadomością ludzi, w zakresie tematyki związanej z ochroną środowiska, przy wytwarzaniu nowych produktów należy kierować się zasadami budownictwa zrównoważonego; recykling i reusing odpadów, zielone technologie – zabezpieczenie czynnika ekologicznego przy wytwarzaniu materiału.

5. Istotne jest również aby wytwarzanie nowych materiałów było skorelowane z przewidywaniem ich zachowania podczas konkretnych warunków eksploatacji. Obecnie, nowoczesne materiały, nie mogą powstawać z myślą, że będą odpowiednie do zastosowania w każdej konstrukcji i w dowolnej klasie ekspozycji, bądź przy dowolnych oddziaływaniach. Powinny być zoptymalizowane i dopasowane do konkretnych warunków pracy bo tylko wtedy będzie można w pełni wykorzystać ich potencjał – wzięcie pod uwagę aspektu wyspecjalizowania materiału.

Aby możliwe było zagwarantowanie, dla danego materiału budowlanego, spełnienia wszystkich, bądź większości powyższych, wskaźników, tzn.: innowacyjności, trwałości, ekonomiczności, ekologiczności i wyspecjalizowania, struktura materiału powinna zostać zmieniona i/lub ulepszona. Innymi słowy, materiał powinien zostać zmodyfikowany. Modyfikacja na poziomie struktury sprawia bowiem, że w konsekwencji zmianie ulegają parametry fizyczne i mechaniczne materiału – co wpływa na pracę elementów i konstrukcji budowlanych z niego wykonanych.

W przypadku betonów, które z uwagi na swoją budowę są kompozytami, możliwa jest ich modyfikacja w zakresie matrycy cementowej bądź inkluzji. Należy jednak zauważyć, że grupę głównych komponentów, tworzących strukturę betonów konstrukcyjnych; tzn. cement portlandzki, piasek, kruszywa grube i wodę, uzupełniać można dodatkami i domieszkami. Mimo, że materiały te stosuje się fakultatywnie (najczęściej w niedużych ilościach) w betonie, to jednak właśnie one są obecnie głównymi modyfikatorami nowoczesnych kompozytów

cementowych [345]. Przyjmuje się nawet stwierdzenie, że wykonanie mieszanki betonowej bez udziału dodatków i domieszek jest obecnie czymś wyjątkowym [585].

Co więcej, w związku z rozwojem betonów nowej generacji, takich jak np.: samozagęszczalne, wysokowartościowe czy ultawysokowartościowe, dało się zaobserwować (na przestrzeni ostatnich kilkudziesięciu lat) znaczący wzrost produkcji mieszanek betonowych wytwarzanych z dodatkami.

Wg [487] zainteresowanie dodatkami wzrosło w latach 70. XX w. wskutek dramatycznego zwiększenia kosztów energii na świecie. Koszt energii stanowi zasadniczy element kosztów produkcji cementu, a jak przedstawiono w Tab. 4.22. światowe zużycie energii w tych procesach to aż 480 EJ rocznie. Sięgnięto zatem po materiały tańsze, które miały stanowić częściowy substytut cementu. Niektóre z nich występowały w naturalnych złożach, inne stanowiły produkty uboczne lub odpady produkcji przemysłowej [487] (por. Roz. 4.3.).

Zgodnie z wytycznymi normy PN-EN 206 [N8] przez dodatek należy rozumieć drobnoziarnisty składnik dodawany do betonu w celu poprawy niektórych właściwości lub uzyskania specjalnych właściwości. Głównymi zadaniami jakie są stawiane dodatkom jest [249]:

- polepszenie wybranych właściwości betonu (może być jedna),
- zaoszczędzenie cementu,
- uzupełnienie pylastych frakcji kruszywa.

W normie [N8] uwzględniono dwa typy dodatków nieorganicznych tzn.:

- prawie obojętne (typ I), m.in. kruszywa wypełniające oraz barwniki,
- o właściwościach pucolanowych lub utajonych właściwościach hydraulicznych (typ II), m.in. popiół lotny i pył krzemionkowy.

Wg [531] klasyfikacja dodatków mineralnych do betonu jest problematyczna ponieważ trudno jest jednoznacznie sklasyfikować materiały odpadowe o różnym składzie fizykochemicznym. W zależności od rodzaju aktywności dodatku w strukturze betonu można je jednak podzielić na [421]:

- prawie obojętne, o charakterze mikrowypełniaczy,
- hydrauliczne, np. żużle wielkopieczowe granulowane,
- pucolanowe, np. pucolany naturalne i sztuczne, m.in. popioły lotne, pyły krzemionkowe; pełniące także rolę mikrowypełniaczy.

W Polsce najczęściej stosowanymi do betonu dodatkami mineralnymi są: popioły lotne, żużle wielkopieczowe, pyły krzemionkowe, mączka wapienna, kreda pisząca [246]. Oprócz tego wykorzystuje się wiele innych typów dodatków. Większość z tych materiałów zostanie scharakteryzowana w Roz. 4.3.2., natomiast możliwości wykorzystania dodatków w technologii betonów, o matrycach cementowych, szczegółowo opisano w [164, 246, 251, 285, 585].

Nowoczesne betony są zatem materiałami, których skład jest często modyfikowany dodatkami mineralnymi stanowiącymi cenny składnik uzupełniający w strukturze matrycy cementowej; dzięki korzystnemu wpływowi na szereg właściwości mieszanki betonowej i stwardniałego betonu.

Modyfikacja struktury kompozytów aktywnymi dodatkami pozwala ponadto na sprostanie – powyżej przedstawionym – 5 cechom, którymi powinny się charakteryzować nowoczesne betony.

1.2. Geneza pracy

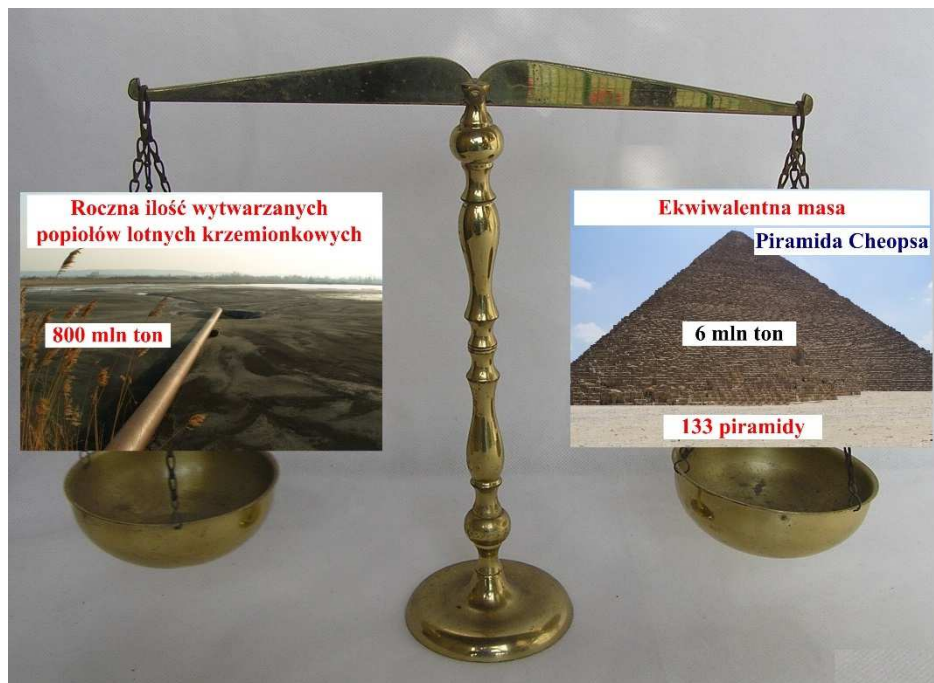
Wg pracy [577] betony z różnymi dodatkami mineralnymi będą stosowane na coraz większą skalę. Dlatego konieczne jest prowadzenie badań w celu zgromadzenia wiedzy o takich betonach, oraz opracowanie wytycznych ich projektowania. Brak takich wytycznych (norma PN-EN 206 podaje wytyczne dotyczące cementów portlandzkich) powoduje, że przy braku doświadczeń ze stosowaniem ich w budownictwie, wymagana jest duża ostrożność zarówno na etapie projektowania, jak i prowadzenia badań kontrolnych. Spowodowało to podjęcie studiów i badań nad analizą wpływu, jednego z bardziej powszechnych dodatków mineralnych, na właściwości betonów cementowych pracujących w niskich temperaturach.

Dodatkiem do betonu, któremu poświęca się najwięcej uwagi, są popioły lotne krzemionkowe [160]. Materiały te stanowią uboczny produkt spalania pyłu węglowego z węgla kamiennego w kotłach energetycznych elektrowni i elektrociepłowni [8, 158]. Popioły lotne krzemionkowe są zatem odpadem produkcyjnym, a jednocześnie surowcem [154], wykorzystywanym w dużych ilościach w przemyśle materiałów budowlanych. Wg [487] popioły lotne krzemionkowe są stosowane powszechnie na całym świecie, a pozostałe dodatki stanowią jedynie margines w praktyce inżynierskiej.

Sytuacja taka wynika głównie z faktu, że podstawowym źródłem do otrzymywania energii elektrycznej i ciepłej, zarówno w Polsce jak i wielu krajach na świecie, jest węgiel kamienny i brunatny, z wyraźną przewagą tego pierwszego jako częściej wykorzystywanego do tych celów minerału [155]. Przewidywania na kolejne lata, do 2050 r., również wskazują że węgiel w dalszym ciągu pozostanie głównym źródłem, z którego będzie ona wytwarzana [385].

Niestety, w kontekście ochrony środowiska naturalnego sytuacja taka jest o tyle niekorzystna, że podczas wytwarzania energii z węgla kamiennego powstają duże ilości ubocznych produktów jego spalania m.in.: popioły lotne krzemionkowe, żużle i mieszanki popiołowo-żużłowe.

Zjawisko takie jest niepokojące, ponieważ w skali światowej generowane jest rocznie około 800 mln t tych odpadów; elektrownia przeciętnej mocy jest w stanie wyprodukować dziennie nawet 120 t popiołów [41]. Co gorsza, należy spodziewać się w przyszłości wzrostu tej liczby do poziomu 2,100 mln t w roku 2031–32 [229]. Jak duże są to ilości odpadów najlepiej obrazuje porównanie zawarte na Rys. 1.1. Najcięższa konstrukcja budowlana na świecie, tj. Piramida Cheopsa w Gizie, waży „zaledwie” 6 mln t. Żeby zrównoważyć zatem ilość popiołów lotnych krzemionkowych, powstającą każdego roku na świecie, trzeba by „na szali położyć” aż 133 takie konstrukcje (Rys. 1.1.).



Rys. 1.1. Porównanie ilości generowanych popiołów lotnych krzemionkowych w skali światowej

W Polsce powstaje rocznie ponad 20 mln t popiołów lotnych krzemionkowych [313]. Odpady te, w sytuacji braku ich zagospodarowania muszą być składowane. Wiąże się to z koniecznością budowy, utrzymania i zabezpieczenia składowisk suchych lub mokrych, np. [356]. Jest to istotny problem ekologiczny i społeczny, bowiem powstające w ten sposób zanieczyszczenie środowiska wpływa negatywnie na samopoczucie i zdrowie ludzi i może być przyczyną groźnych w skutkach chorób środowiskowych. Trzymanie dużej ilości popiołów lotnych na składowiskach jest niekorzystne również z tego powodu, że są one w stanie suchym materiałem bardzo drobnym i lekkim, który łatwo ulega rozwiewaniu przez wiatr. Generalnie uznaje się więc, że składowiska odpadów są uciążliwe dla środowiska, co przejawia się w [135]:

- utracie terenów zajętych pod składowisko i przekształceniu terenów sąsiednich (trasy instalacji, infrastruktura),
- gromadzeniu dużych ilości odpadów, które się są obojętne dla środowiska,
- wpływie infiltrujących wód ze składowania na wody podziemne,
- zmianie jakości wód powierzchniowych przez odprowadzanie do nich infiltrujących wód ze składowisk,
- zanieczyszczeniu powietrza oraz przyległych terenów i roślin pyłem unoszonym z powierzchni składowisk,
- przekształceniu krajobrazu.

Jaskrawym dowodem tego jak składowiska popiołów lotnych krzemionkowych mogą ingerować w przestrzeń krajobrazu jest ich wielkość. Przykładowo, składowisko odpadów, przy Elektrowni Kozienice, zajmowało w 2000 r. powierzchnię 305 ha (powierzchnia ok. 300 boisk piłkarskich) i było oddzielone pasem bezpieczeństwa o szerokości 250 m. Zdeponowane tam było prawie 660 tyś. t odpadów, z czego zagospodarowano jedynie ok. 50%.

Występowanie składowisk odpadów paleniskowych – powstających w procesach przemysłowych elektrowni i elektrociepłowni – jest niekorzystne nawet wtedy jeżeli w bliższej bądź dalszej perspektywie czasowej składowisko będzie mogło być zamknięte lub nawet zlikwidowane. W takiej sytuacji konieczne jest wykonanie prac rekultywacyjnych zabezpieczających takie miejsce przed jego szkodliwym oddziaływaniem na wody powierzchniowe i podziemne oraz powietrze. Celem ogólnie przyjętej rekultywacji jest przywrócenie albo pierwotnego zagospodarowania terenu czyli jego renaturyzacja, albo takie przystosowanie istniejącego obiektu, aby przestały być widoczne jego niekorzystne oddziaływania na tereny przyległe. Rekultywacja jest niestety procesem wieloetapowym i długotrwałym, w którym minimalny okres wymagany do osiągnięcia oczekiwanych efektów wynosi co najmniej 5 lat [356].

Mając na uwadze problem konieczności składowania dużych ilości popiołów lotnych krzemionkowych już w latach 40. XX w. rozpoczęto wykorzystywanie tych ubocznych produktów spalania węgla jako pełnowartościowych dodatków do cementu i betonu. W tamtym okresie popioły lotne krzemionkowe stosowano głównie, jako dodatek do betonów masywnych, przy wykonywaniu tam. Do znanych konstrukcji, przy budowie których wykorzystano po raz pierwszy popiół lotny należą m.in. zapory wodne: Friant, Hungry Horse, Canyon-Ferry i Sutton w USA, Bonneville i Davis w Australii czy Okutadami w Japonii [35]. W drugiej połowie XX. wieku popioły lotne, z węgla kamiennego, stosowano już jako dodatek do betonów w typowych konstrukcjach żelbetowych. Zaobserwowano bowiem, że te aktywne mikrowypełniacze, o właściwościach pucolanowych, są w stanie polepszyć zarówno parametry mieszanki betonowej jak i stwardniałego kompozytu.

O wadze i zainteresowaniu popiołami lotnymi krzemionkowymi, w połowie XX w., na świecie świadczy np. decyzja Kongresu USA, który wpisał popioły lotne na listę bogactw naturalnych. Z końcem lat 60. XX w. rozpoczęła się produkcja cementów z tymi dodatkami [313]. W tym czasie powołano również w wielu krajach specjalne organizacje i stowarzyszenia, których celem miało być zajmowanie się problemami racjonalnego zagospodarowania popiołów lotnych krzemionkowych. Do najbardziej znaczących inicjatyw z tamtego okresu należy zaliczyć utworzenie [562]:

- w 1959 r. międzynarodowego zespołu ekspertów ds. wykorzystania Popiołów Lotnych przy Komitecie Węgla Europejskiej Komisji Gospodarczej,
- w 1968 r. Narodowego Stowarzyszenia Popiołowego w USA,
- Wydziału Sprzedaży Popiołów Lotnych w wielkiej Brytanii.

W Polsce w tym samym czasie w 1958 r. powołano, przy Ministerstwie Budownictwa i Przemysłu Materiałów Budowlanych, Komisję do prac badawczych nad Wykorzystaniem Popiołów Lotnych [562].

Gospodarka popiołami krzemionkowymi, zostanie szczegółowo opisana w Roz. 5.5.2., natomiast w tym miejscu należy zaznaczyć, że obecnie przemysł cementowy jest jednym z głównych jej obszarów, który na dużą skalę jest w stanie zagospodarować pojawiające się, w procesach spalania węgla kamiennych, uboczne produkty jakimi są popioły lotne krzemionkowe (patrz. Roz. 5.5.2.). Zabiegi tego typu są korzystne pod wieloma względami, gdyż dzięki modyfikacji betonu popiołami lotnymi krzemionkowymi, możliwe jest uzyskanie wymiernych korzyści w 5 ważnych aspektach związanych z produkcją materiałów budowlanych (por. Roz. 1.1.).

Wyraziste dowody takiego stanu rzeczy, odnoszące się do punktów zapisanych w Roz. 1.1., podano poniżej. Dodatkowo, na podstawie wyników badań eksperymentalnych, w Roz. 8. przedstawione zostaną szczegółowe analizy odnoszące się do korzyści wykorzystania popiołów lotnych krzemionkowych w przemyśle betonowym w aspekcie ekologicznym i ekonomicznym.

Ad 1. Cementy z dodatkiem popiołów lotnych krzemionkowych wykorzystywane są w technologii betonów nowej generacji, np. [164], spełniony jest zatem warunek innowacyjności.

Ad 2. Betony popiołowe są odporne na różnego rodzaju korozje, co potwierdzono licznymi badaniami, np. [611]; przy określonej ilości dodatku są również mrozoodporne [577, 487, 286], można stwierdzić że są materiałami o odpowiedniej trwałości.

Ad 3. Wykorzystanie w betonie popiołów lotnych krzemionkowych pozwala na ograniczenie powierzchni złóż kłopotliwych odpadów przemysłowych. Ponadto, zastosowanie tego odpadu, jako substytutu spoiwa, jest ważne również z racji możliwego ograniczenia emisji CO₂, NO_x, i innych gazów cieplarnianych, które w dużych ilościach przedostają się do atmosfery podczas produkcji cementu, np. [479], licuje to zatem z aspektem ekologicznym.

Ad 4. Zastąpienie części cementu popiołami lotnymi krzemionkowymi wiąże się z wydatnymi korzyściami finansowymi, ponieważ są one znacznie tańszymi surowcami w porównaniu do klinkieru portlandzkiego, z którego wytwarzany jest cement portlandzki, Tab. 8.2. Ich użycie w betonie obniża znacząco koszt tych kompozytów, spełniony jest przeto 4. aspekt – ekonomiczny.

Ad 5. W zależności od przeznaczenia danego betonu można zastosować taką ilość dodatku, popiołów lotnych krzemionkowych, aby możliwe było uzyskanie właściwości materiału odpowiednich do danych warunków pracy i ekspozycji. Inna ilość tego odpadu wpływać może korzystnie na poprawę parametrów mechanicznych materiału a całkiem odmienna wzmacniać jego szczelność lub mrozoodporność. Można zatem uznać że betony z tymi dodatkami charakteryzują się wysokim stopniem wyspecjalizowania w zależności od aktualnych potrzeb.

Popioły lotne krzemionkowe obecnie traktowane są jako pełnowartościowe składniki cementu, które wpływają korzystnie na parametry tego spoiwa powodując, że cement z ich dodatkiem posiada wiele cech korzystniejszych,

w porównaniu do czystych cementów portlandzkich. W stosunku do mieszanki betonowej obserwuje się poprawę jej ciekłości [222] i urabialności [210], oraz obniżenie ciepła hydratacji, co jest szczególnie korzystne przy wykonywaniu konstrukcji masywnych [277, 279, 317], bądź betonowaniu w okresie letnim kiedy panują bardzo wysokie temperatury [399].

W odniesieniu do betonów z dodatkiem popiołów lotnych krzemionkowych zaznacza się natomiast: ich wysoka odporność na korozyjne działanie środowisk chemicznych, np. [358, 611] (zarówno na sam beton [611], jak również zbrojenie w elementach żelbetonowych [358]), poprawa przepuszczalności, niski skurcz, oraz neutralizacja negatywnych skutków reakcji alkalia – kruszywo [155, 157]. Popioły lotne krzemionkowe – dodawane w ilości do 20% mas. cementu zmniejszają szerokość mikrorys wewnętrznych i poprawiają uogólnioną odporność betonu na pękanie [194], natomiast – dozowane w ilości 30% mas. cementu zmniejszają przepuszczalność i nasiąkliwość kompozytu (co może niestety skutkować spadkiem mrozoodporności takich betonów) [487, 577]. W licznych badaniach zaobserwowano również podwyższoną odporność betonów, z dodatkiem popiołów lotnych krzemionkowych, na wysokie temperatury, np. [546] – co jest tłumaczone najczęściej tworzeniem się fazy tobermorytu i występowaniem reakcji z wolnym wapnem. Wg autorów pracy [546], którzy badali odporność na wysokie temperatury betonów modyfikowanych dodatkiem 10, 20 i 30 % popiołów lotnych krzemionkowych, spadki wytrzymałości na ściskanie i rozciąganie w analizowanych kompozytach – w zakresie temperatur od 200 do 800°C – obniżają się ze wzrostem popiołu w składzie mieszanki betonowej. Daje się również zaobserwować mniejszą ilość uszkodzeń powierzchniowych w przypadku betonów z dodatkami popiołów lotnych krzemionkowych narażonych na działanie wysokich temperatur [546].

Ponieważ dodatek popiołów lotnych krzemionkowych wpływa na poprawę wielu cech betonu, są one jednymi z najczęściej stosowanych odpadowych materiałów pucolanowych w przemyśle cementowym i betonowym, głównie z uwagi na swoją znaczną dostępność oraz niską cenę. Są one również od wielu lat przedmiotem intensywnych badań naukowych. Pierwszy artykuł, w którym opisano właściwości betonów zawierających popioły lotne krzemionkowe został opublikowany już w 1937 r. [104], natomiast pierwsze krytyczne przeglądy możliwości wykorzystania tego materiału, jako dodatku do betonu, przedstawiono z końcem lat 70. XX w. [49].

Wpływ popiołów lotnych krzemionkowych na podstawowe właściwości mieszanki betonowej i betonu szczegółowo opisano w kilku monografiach [19, 35, 155, 157, 164, 259, 433, 505, 578] i wielu publikacjach naukowych. Do tej pory poznane są już dobrze skutki stosowania tych dodatków w kontekście parametrów: fizycznych, wytrzymałościowych i reologicznych betonów. W szerokim spektrum został m.in. rozpoznany problem wpływu czasu dojrzewania na różne parametry betonów z tymi dodatkami. Z uwagi na zmienne tempo działania skutków reakcji pucolanowej wpływ tego czynnika jest bardzo istotny. W Tab. 1.1 zestawiono zatem przegląd dotychczasowych badań, wykonanych w tym zakresie. Dotyczyły one zarówno oceny parametrów mechanicznych kompozytów jak i analizy ich struktury.

Tab. 1.1. Przegląd publikacji na temat wpływu czasu dojrzewania na parametry betonów z popiołami lotnymi krzemionkowymi [195]

Analizowany parametr	Czas, po którym wykonywano badanie [dni]	Źródło
Parametry mechaniczne	1, 7, 28, 56, 90, 180, 365	[605]
	3, 14, 28, 49, 91, 182, 364	[434]
	7, 14, 28, 56, 91, 365	[513]
	3, 7, 28, 90, 180	[543]
	3, 7, 14, 28, 90, 180	[116]
Odporność na korozję	Co tydzień, od 7 do 1000	[369]
Wnikanie chlorków	91	[144]
	28, 180	[398]
Skurcz	3, 7, 28, 56, 180	
Rozkład i wielkość porów	3, 7, 14, 28, 49, 112, 182, 364	[434]
Nasiąkliwość, przepuszczalność	28, 90	[543]
Proces hydratacji	1/12, 1/5, 1, 3, 7, 14, 28, 56, 180	[48]
Mikrostruktura	1, 7, 28, 56, 90, 180, 365	[605]
	3, 14, 28, 49, 91, 182, 364	[434]
	1, 7, 28, 56	[48]
	1, 7, 28, 56, 91	[326]
Propagacja pęknięć	1, 7, 28, 56, 90, 180, 365	[605]
Szerokość mikrorys	3, 7, 28, 90, 180, 365	[180, 188, 194, 196]
Morfologia ITZ kruszywa grubego	3, 7, 28, 90, 180, 365	[188]
Nanotwardość ITZ	3, 7, 28, 90, 180, 365	[181, 197]
Odporność na pękanie; I, II, III model pękania	3, 7, 28, 90, 180, 365	[184-186, 182, 190]
Uogólniona odporność na pękanie	3, 7, 28, 90, 180, 365	[189]
Aktywność pucolanowa	3, 7, 28, 90, 180, 365	[189]
Parametry mechaniki pękania (w zaprawie)	7, 28, 90, 180	[548]

Niestety, mimo iż wiele właściwości betonów tego typu zostało już dobrze poznanych, to jednak pewne cechy kompozytów betonowych, z dodatkiem popiołów lotnych krzemionkowych, były do tej pory badane i analizowane bardzo rzadko albo wcale.

Zagadnieniem, którym nie zajmowano się wcześniej, w kontekście badań betonów modyfikowanych popiołami lotnymi krzemionkowymi, jest problem wpływu niskich temperatur na parametry mechaniczne materiałów tego typu. Niezbyt

wyczerpująco przeanalizowane zostały również zagadnienia dotyczące ustalenia optymalnej ilości tego dodatku w strukturze betonu. W przypadku kompozytów z kruchymi matrycami, o dużym stopniu heterogeniczności – jak ma to miejsce w przypadku betonów popiołowych – istotne jest również aby w wyniku zastosowanej modyfikacji nie dopuścić do spadku odporności na pękanie takich materiałów. Dlatego, badania odporności na pękanie, betonów modyfikowanych popiołami lotnymi krzemionkowymi, będą jednymi z wiodących testów, które zostaną zrealizowane w trakcie badań eksperymentalnych w zakresie niniejszej monografii.

Ponieważ modyfikacja materiałowa dodatkami ingeruje przede wszystkim w strukturę matrycy betonu istotne jest dokładniejsze poznanie zmian jakie zaszły w jej budowie w wyniku zastosowanego działania. W licznych wcześniejszych badaniach udowodniono że dodatek popiołów lotnych krzemionkowych może wpływać na wymiary mikropęknięć, w strefie ITZ, pomiędzy ziarnami kruszywa grubego a zaczynu [180, 188, 194, 196]. Brakuje jednak dokładnych informacji jak modyfikacja, różną ilością tego materiału, zmienia strukturę samej matrycy i jak oddziałuje to na pracę betonu zamrożonego. Ważnym zagadnieniem jest m.in. wpływ określonej ilości modyfikatora na porowatość matrycy cementowej. Ilość wolnych przestrzeni, zawartych w materiale, może bowiem decydować o istotnych parametrach mechanicznych betonów poddanych ekspozycji niskich temperatur. Związek struktury i właściwości fizycznych badanych betonów z ich parametrami mechanicznymi stanowić będzie jeden z celów merytorycznych poniższej monografii.

W odniesieniu do zapisanych w Roz. 1.1., 5 czynników decydujących o skuteczności modyfikacji materiałowej, istotne jest również dokładniejsze sprecyzowanie jak bardzo pozytywne efekty – w aspekcie zarówno ekonomicznym jak i ekologicznym – przynosi substytucja cementu tymi odpadami. Jeżeli materiał ten ma stanowić powszechny zamiennik cementu portlandzkiego (w istocie sytuacja taka już występuje), technologowie i inżynierowie, związani z przemysłem betonowym, powinni mieć świadomość jakie wymierne korzyści finansowe bądź środowiskowe będą mogli uzyskać dodając do mieszanki betonowej określoną ilość popiołu lotnego krzemionkowego. Informacje takie mogą być pomocne w podejmowaniu decyzji o wykorzystaniu betonów cementowych modyfikowanych w ten sposób na jeszcze większą skalę i do bardziej nieszablonych oraz unikalnych zastosowań.

1.3. Sformułowanie problemów i celów badawczych

Popioły lotne krzemionkowe są materiałami pucolanowymi tzn. wykazującymi zdolności wiązania przez aktywne składniki popiołu (głównie SiO_2 i Al_2O_3) wodorotlenku wapnia. Reakcje te prowadzą do przyrostu w betonie fazy C-S-H, która ma decydujący wpływ na właściwości betonu [313–315, 555]. Wprowadzenie do składu cementu popiołu lotnego krzemionkowego powoduje zmiany w składzie fazowym i mikrostrukturze zaczynu cementowego, co ma istotny wpływ na parametry mechaniczne betonu. Kompozyty o większym zróżnicowaniu faz mogą być bardziej podatne na powstawanie lokalnych koncentracji

naprężen, co może implikować występowanie w tych miejscach uszkodzeń i mikropęknięć. Bardziej zdefektowana struktura materiału może wpływać na obniżenie jego odporności na pękanie. Potwierdzają to m.in. wyniki badań uogólnionej odporności na pękanie, przedstawione w [189,194]. Wykazały one że kompozyty, które zawierały wewnętrzne mikrorysy o większych szerokościach, charakteryzowały się również znacznie obniżoną odpornością na pękanie, wyznaczoną dla pracy elementów w złożonym stanie naprężeń [189, 194].

Odporność na pękanie jest niezwykle istotnym parametrem określającym własności danego materiału, a zwłaszcza materiału konstrukcyjnego. Do oceny przydatności materiału nie wystarczają bowiem stałe materiałowe wyznaczone w testach ściskania lub rozciągania, zdarza się bowiem niejednokrotnie, że materiały o wysokich własnościach mechanicznych (o dużej wytrzymałości) mają niewielką odporność na pękanie. W takim przypadku materiały takie mają ograniczoną przydatność jako tworzywo konstrukcyjne, szczególnie w sytuacji występowania w danej konstrukcji obciążeń zmęczeniowych [292].

Różna ilość dodatku popiołów lotnych krzemionkowych w różny sposób może wpływać na zmianę parametrów betonu, w tym również jego odporność na pękanie. Materiał ten jest aktywny pucolanowo i wpływa bardzo korzystnie na strukturę kompozytu jednak tylko do pewnej procentowej granicy. Nadmiar tego substytutu, w składzie mieszanki betonowej, może przynieść negatywne skutki i osłabić materiał. W pierwszej kolejności istotne jest zatem ustalenie korzystnych zakresów procentowych stosowania tego dodatku, oraz jego optymalnej ilości w składzie betonu. Dopiero mając informacje o ilościach modyfikatora, które wpływają w istotny sposób na parametry materiału, powinno się zaplanować eksperymenty zasadnicze. Problem ustalenia efektywnej ilości popiołów lotnych krzemionkowych, w kompozytach betonowych, był do tej pory przedmiotem badań, głównie pod kątem wpływu tego dodatku na parametry wytrzymałościowe betonu, np. [131, 140, 312, 420]. Eksperymenty prezentowane wcześniej uwzględniały liczne czynniki, które mogły decydować o uzyskiwanych wynikach, takie jak np.: skład, pochodzenie i aktywność pucolanowa zastosowanego materiału, czas i sposób dojrzewania próbek, wskaźnik w/s i inne. Próbowano również ustalić optymalną ilość tego odpadu przemysłowego w betonie w aspekcie ekonomicznym [231]. Wnioski z prezentowanych wcześniej badań wykazały jednak, że nie ma jednego konkretnego poziomu tego dodatku, który stanowiłby optymalną ilość modyfikatora w betonach wykorzystywanych do wszystkich zastosowań [551]. Dokładne wyjaśnienie tej sytuacji opisał M. Thomas w [552]. Stwierdził on, że optymalna ilość dodatku popiołów lotnych krzemionkowych zmienia się, nie tylko w zależności od zastosowania, ale także od składu i proporcji wszystkich materiałów w składzie mieszanki betonowej (zwłaszcza popiołów), warunków podczas układania (szczególnie temperatury), praktyk konstrukcyjnych (np. sposobu wykończenia elementu, reżimu dojrzewania) i warunków ekspozycji. Zatem, optymalna zawartość popiołów lotnych krzemionkowych, w składzie betonu, będzie się różnić w zależności od analizowanego parametru

[552]. W związku z tym nie jest możliwe ustalenie optymalnej ilości tego dodatku do betonu, w ujęciu globalnym. Wymagane i zasadne jest natomiast określanie efektywnej zawartości popiołów lotnych krzemionkowych, w składzie kompozytu, w zależności od analizowanego parametru mechanicznego bądź fizycznego.

Pomimo dość szerokiego zakresu wcześniejszych badań betonów zawierających popioły lotne krzemionkowe, nie ustalono, który procent dodatku zapewnia najbardziej optymalne wykorzystanie tego materiału, aby uzyskać maksymalną odporność betonu na pękanie. Ta luka w literaturze wymaga uzupełnienia ponieważ opieranie się jedynie na wynikach klasycznych badań wytrzymałościowych nie jest do końca prawidłowe, szczególnie gdy dotyczy to kruchych kompozytów.

Niedoskonałość tradycyjnych metod określania parametrów mechanicznych betonu polega na błędnym przyjęciu, że te materiały konstrukcyjne stanowią idealne continuum. Nie tylko, że nie mają wad w postaci nieciągłości, ale także ich właściwości są jednorodne i zgodne z danymi normowymi.

Jednak obliczenia składowych naprężeń, na których opiera się wymiarowanie elementów konstrukcji, mogą okazać się zawodne gdy w materiale będą występowały mikrorysy; jak wiadomo w mniejszym bądź większym stopniu zawsze one w betonie występują. Klasyczne obliczenia wytrzymałościowe nie uwzględniają zagrożenia związanego z wadami w postaci nieciągłości, które mogą być zarodkami pęknięć i jednocześnie nie są w stanie ocenić, w jakich warunkach w „zdrowym” materiale mogą powstawać mikropęknięcia, kiedy pęknięcie będzie się rozwijać i jak szybki będzie przyrost pęknięcia w warunkach pracy elementu? Odpowiedzi na te pytania daje natomiast mechanika pękania [292].

Pierwszym zadaniem, w zakresie badań eksperymentalnych, będzie zatem ustalenie przy jakiej procentowej ilości popiołów lotnych krzemionkowych beton osiągnie najwyższą odporność na pękanie. Ze względu na to, że większość materiałów konstrukcyjnych ulega uszkodzeniom, a w konsekwencji zniszczeniu, głównie w wyniku występowania złożonych stanów naprężeń – w zakresie badań odporności na pękanie przewidziane jest wykonanie testów zarówno wg I (rozciąganie przy zginaniu) jak i II modelu pękania (ściananie).

W analizach brane będą pod uwagę tradycyjne betony popiołowe, w których zakres modyfikacji przedmiotowym dodatkiem może wynosić od 15 do 30% mas. (por. Roz. 5.3.). Aby zatem ustalić optimum procentowe planowane jest wykonanie badań dla 3 serii betonów tzn. zastępując cement popiołami w ilości: 10, 20 i 30%.

Ponadto, przy ustaleniu optymalnej ilości dodatku możliwe będzie również oszacowanie, które zakresy procentowe mają największy wpływ na parametry kompozytu. Dla przypadku najbardziej i najmniej korzystnego, tzn. powodującego największą poprawę, i pogorszenie analizowanych wskaźników, wykonane zostaną pozostałe testy.

O właściwościach tworzyw betonowych, m.in. o ich trwałości decydują głównie czynniki strukturalne, oraz wzajemne relacje pomiędzy mikro- a makrostrukturą materiału. W tym zakresie ważny jest zarówno wewnętrzny stopień zdefektowania kompozytu jak i struktura porów w matrycy cementowej. Szczegółowe analizy procesów pękania, w betonach z popiołami lotnymi krzemionkowymi, podano w [194].

W niniejszej pracy zostaną natomiast przedstawione analizy wielkości, ilości i rozkładu porów, usytuowanych w betonie. Informacje te są o tyle istotne, gdyż mają wpływ na takie parametry fizyczne materiału jak: gęstość, szczelność, nasiąkliwość i przepuszczalność. Wszystkie one zostaną zbadane, w zakresie oceny parametrów fizycznych analizowanych kompozytów. Ocena porowatości betonów zostanie przeprowadzona, w oparciu o wyniki nowoczesnych badań, z wykorzystaniem mikrotomografu komputerowego. Realizacja drugiego celu badawczego, związanego z oceną parametrów fizycznych kompozytów, będzie ściśle skorelowana z głównym problemem naukowym monografii.

Zmiany w składzie matrycy cementowej, opartej na cemencie portlandzkim, spowodowane wprowadzeniem do niej aktywnego modyfikatora, w postaci popiołów lotnych krzemionkowych, mogą zmienić wielkość układ i budowę porów. Wzrost porowatości kapilarnej materiału skutkować może jego większą nasiąkliwością i przepuszczalnością. Woda zawarta w dużych kapilarach, pod wpływem oddziaływania niskich temperatur, może zamarzać i tworzy wtedy dodatkową strukturę w materiale. Zagadnienie to zostanie dokładniej omówione w Roz. 7.1.2.

Występowanie w kompozycie drugiej sztywnej matrycy może skutkować zmianami, najczęściej poprawą, parametrów mechanicznych takich betonów. Efekt dodatkowo może być zintensyfikowany w przypadku betonów nasyconych wodą.

W tym miejscu warto nadmienić, że pierwszy artykuł, dotyczący wpływu niskich temperatur na parametry betonu, został opublikowany w 1928 r., w języku szwedzkim przez Krajowy Instytut Badań tego kraju. Autorem publikacji, liczącej 17 stron, o tytule „Comparative investigations as to the strength of concrete in frozen and unfrozen states” (w tł., „Badania porównawcze wytrzymałości betonu w stanie zamrożonym i niezamrożonym”) był, co ciekawe, Rikard Frost (w tł. Ryszard Mróz).

Jednak, obecnie problem wpływu niskich temperatur na parametry betonów badany jest niesystematycznie, a w przypadku betonów modyfikowanych popiołami lotnymi krzemionkowymi można, z lekkim przekonaniem, stwierdzić że takich doniesień nie ma prawie wcale (poza badaniami mrozoodporności, np. [408, 487, 577]).

Jedyną pracą jaka ukazała się na ten temat jest zdawkowy raport głównych parametrów mechanicznych betonów zwykłych, z popiołami lotnymi krzemionkowymi, które zamrażano do temp. -35°C [75]. Autorzy swoje eksperymenty wykonali jednak tylko dla jednej zawartości modyfikatora stąd ciężko jest wnioskować o wpływie tego dodatku na uzyskane parametry; nie wiadomo jakie otrzymano by rezultaty gdyby jego ilość była inna. Ponadto, przyjęta w badaniach, dolna granica temperatury nie jest w pełni reprezentatywna do opisu zachowania się betonów w niskich temperaturach.

Drugą pracą, którą można byłoby ewentualnie zakwalifikować w tym zakresie to artykuł dotyczący badania betonów samozagęszczalnych, stosowanych do wykonania osłony zbiornika na skroplony gaz LNG (Liquefied Natural Gas) [544]. Opublikowany został również jeden artykuł na temat parametrów betonów lekkich z popiołami lotnymi krzemionkowymi [278]. Dodatkowo, badania w zakresie oddziaływania niskich temperatur na betony z innymi dodatkami też są znikome i ograniczają się jedynie do oceny wpływu żużli wielkopieczowych [481].

W temacie oceny odporności na pękanie betonów w niskich temperaturach zasób dostępnych informacji jest podobny gdyż obejmuje 3 pozycje sprzed prawie i ponad 30 lat [120, 373, 413], oraz jedną sprzed prawie 20 lat [478].

Innym mankamentem jest fakt, że większość dostępnych badań prowadzonych jest w kierunku oceny mrozoodporności betonów. Artykuły, opisujące problem wpływu niskich temperatur na beton, skupiają się, poza tym, głównie na analizie parametrów materiałów eksponowanych w bardzo niskich temperaturach (określanych również jako ultraniskie lub ekstremalnie niskie), tzn. temperaturach kriogenicznych, do nawet -196°C (temperatura skroplonego LNG), np. [481]. Taki trend związany jest oczywiście z faktem budowy coraz większej ilości terminali do przeładunku i składowania LNG, zarówno na świecie jak i w Polsce, [219, 318, 365, 366, 417, 524, 544]. Jednak w tym temacie większość prac została opublikowana w latach od 50. do 80. XX w., a od tamtej pory, mniej więcej co dekadę, pojawiają się artykuły przeglądowe w zakresie wpływu niskich temperatur na różne właściwości betonu [101, 280, 304, 368]. Przebadano również właściwości stali zbrojeniowej pod kątem oddziaływania bardzo niskich temperatur [121, 437].

Najbardziej interesujące publikacje, opisujące wpływ niskich temperatur na różne właściwości materiału, przedstawili wcześniej zagraniczni autorzy w przypadku betonów: zwykłych, np. [383, 386], wysokowartościowych, np. [325, 335], zbrojonych wiotkimi prętami, np. [336], sprężonych, np. [47], lekkich, np. [278, 480].

Wspomnieć należy również o 3 zagranicznych dysertacjach doktorskich, które ukazały się w obszarze tych zagadnień. Najwartościowszą z nich, na wynikach której opierało się wielu innych późniejszych badaczy, była rozprawa G. Widemanna z 1982 r., napisana na Uniwersytecie w Braunschweigu. Dwa pozostałe doktoraty zostały obronione, w tym samym 1987 r., przez V. Van de Veena, na Uniwersytecie w Delft, oraz P. B. Bamforth, na Uniwersytecie w Birmingham.

Z polskich doniesień wyróżnić należy natomiast artykuły I. Bobulskiej-Pacek i Z. Parzniewskiego, [56–58] oraz A. Burakiewicza [73]. Dostyc dogłębny przegląd właściwości betonów w niskich temperaturach przedstawiła 9 lat temu T. Zych [613], natomiast ostatnim obszernym artykułem, jaki się ukazał na ten temat, była publikacja z 2013 roku [281].

Wg informacji podanych w [613] od lat 90. XX w. w Polsce nie prowadzi się badań betonu w niskich temperaturach, z czego wynika że prace takie wypadałoby wznowić. Należy jednak zauważyć, że większość dotychczasowych badań betonów w niskich temperaturach, skierowanych było pod kątem oceny parametrów tego materiału w kontekście zastosowania go w konstrukcjach narażonych na oddziaływania temperatur kriogenicznych. Pod uwagę brane były głównie wdrożenia do sprężonych płaszczy zbiorników zewnętrznych, [219, 318, 365, 366, 417, 524, 544].

Jednak patrząc pod szerszym kątem, na zagadnienia pracy konstrukcji betonowych w niskich temperaturach, trzeba stwierdzić że nie odnoszą się one tylko do problemów związanych z budową terminali LNG. Istnieje co najmniej kilka innych, niemniej ważnych powodów, z uwagi na które, badania nad wpływem niskich temperatur na właściwości betonów cementowych powinny nabrać szybszego tempa. Przede wszystkim, duża część konstrukcji betonowych na świecie,

zamieszkałych na stałe przez ludzi, jest budowana w obszarach gdzie panują bardzo niskie temperatury [413]. Są to zarówno kraje na północy Skandynawii [413] jak i np. duża część obszaru Chin [331]. Problem taki występuje również miejscami na terenie Rosji, Kanady i niektórych stanów USA, np. w Minnesocie, np. [567].

Oprócz tego, w ciągu ostatniej dekady, znacznie wzrosła aktywność budowlana na mniej zamieszkałych terenach (z występującymi niskimi temperaturami) takich jak Syberia, Arktyka i Antarktyda. Spowodowane to jest faktem spodziewania się przez niektóre kraje, jak np. Rosja, występowania w na tych terenach złóż bogactw naturalnych [324]. Przewiduje się m.in., że pod powierzchnią Arktyki znajdują się bogate pokłady uranu i węgla, natomiast w obszarze na północ od koła podbiegunowego może znajdować się odpowiednio 13% i 30% nieodkrytych zasobów światowych ropy naftowej i gazu [145]. Można zatem domniemywać, że jest tylko kwestią czasu kiedy na tych terenach zaczną powstawać obiekty budowlane na potrzeby odzyskiwania zasobów z tych złóż.

Trzeba zwrócić uwagę, że temperatury w tych rejonach klimatycznych podlegają gwałtownym zmianom. W odniesieniu do pracy betonu trzeba się będzie zatem liczyć z oddziaływaniami szokowymi, które wpływają bardzo negatywnie na strukturę materiału; bardziej destrukcyjnie niż cykle zamrażania-rozmrażania [613]. W takim przypadku istotnym parametrem, brany pod uwagę przy projektowaniu takich konstrukcji, powinna być odporność materiału na pękanie, określana w niskich temperaturach. Jednak, jak podaje M. Elices [120] badania takie praktycznie nie istnieją. Te natomiast, które są dostępne analizują jedynie podstawowe parametry mechaniki pękania w tradycyjnym teście rozciągania przy zginaniu. Jak podają autorzy w [478] brakuje oceny wpływu innych stanów naprężeń (panujących w rzeczywistych konstrukcjach) mających wpływ na podatność materiału na powstawanie uszkodzeń. Nie do końca rozpoznane jest również zjawisko kruchości betonów modyfikowanych, eksponowanych w niskich temperaturach.

Dodatkowo, aby przewidywać zachowanie się konstrukcji i projektować je z uwzględnieniem należytej trwałości, powinno się poznać zależności pomiędzy właściwościami materiału a oddziaływaniem środowiska [286]. Wpływ gradientu temperatur powinien być bowiem uwzględniany w projektowaniu konstrukcyjnym. Badania nowych rodzajów betonów, w niskich temperaturach, potrzebne są również z tego powodu, że wg [120] ich właściwości nie są objęte żadnymi normami. Bardzo istotnym czynnikiem decydującym o pracy betonów w niskich temperaturach jest stan wilgotności materiału i jego budowa strukturalna [436]. Dlatego, badania takie są szczególnie istotne w przypadku betonów o zmodyfikowanym składzie i zmienionej budowie wewnętrznej.

W odniesieniu do tematu związanego z budową zbiorników na gaz LNG preferowanym betonem do zastosowania w tych konstrukcjach jest beton samozagęszczalny, zawierający popiół lotny krzemionkowy. W przypadku zaistnienia sytuacji awaryjnej, tzn. rozszczelnienia się zbiornika głównego, byłby on narażony na gwałtowne oddziaływanie niskiej temperatury [219]. Potrzebna jest zatem świadomość jak będą zmieniać się główne charakterystyki materiałowe kompozytów tego typu, w tak zaistniałej sytuacji.

Przedstawione powyżej, liczne powody, skłaniają do tego aby przeanalizować wpływ niskich temperatur na parametry betonów popiołowych, ze szczególnym uwzględnieniem badań odporności na pękanie tych materiałów. Zadanie to zostanie zrealizowane w ścisłym powiązaniu z wynikami badań parametrów fizycznych betonów.

Zakres monografii, dotyczącej zagadnień wpływu niskich temperatur na właściwości betonów cementowych modyfikowanych popiołami lotnymi krzemionkowymi, obejmuje następujące główne punkty:

1. Przegląd, aktualnych i nowoczesnych rozwiązań, w zakresie wykonywania betonów cementowych i najważniejszych prognoz dotyczących dalszego ich rozwoju.
2. Dokładną charakterystykę budowy matrycy cementowej (z pokazaniem głównych faz występujących w betonie), oraz ITZ pomiędzy ziarnami kruszywa, pod kątem możliwości ich modyfikacji.
3. Repozytorium innowacyjnych i tradycyjnych modyfikatorów struktury betonu z uwzględnieniem takich koncepcji jak:

- nanomodyfikacja,
 - modyfikacja suplementami/substytutami spoiwa (SCMs),
 - zastosowanie domieszek,
 - wykorzystanie dodatków polimerowych,
 - modyfikacja w aspekcie poprawy trwałości materiału.
4. Zagadnienia związane z modyfikacją betonu popiołami lotnymi, ze szczególnym uwzględnieniem możliwości wykorzystania popiołów lotnych krzemionkowych.
 5. Opracowanie i wdrożenie nowego sposobu pomiaru niskich temperatur, w objętości elementów betonowych, wykorzystującego do tego celu betonową próbkę modelową oraz symulacje numeryczne metodą elementów skończonych.
 6. Badania parametrów betonów modyfikowanych popiołami lotnymi krzemionkowymi różną ilością dodatku obejmujące:
 - określenie efektywnej ilości modyfikatora, oraz jego istotnych zakresów procentowych (z wykorzystaniem 2 systemów pomiarowych), wraz z analizą struktury betonów,
 - badania parametrów fizycznych betonów, takich jak: gęstość, nasiąkliwość, głębokość penetracji wody pod ciśnieniem, porowatość,
 - ocenę wpływu niskich temperatur, w przedziale od 20°C do -75°C na właściwości betonu takie jak: wytrzymałość na ściskanie, wytrzymałość na rozciąganie przy rozłupywaniu, odporność na pękanie przy I i II modelu pękania,
 - analizę wpływu stanu wilgotnościowego betonów na uzyskiwane parametry mechaniczne.
 7. Oszacowanie najważniejszych korzyści ekonomicznych i ekologicznych, wynikających z zaproponowanej modyfikacji materiałowej betonu.

Monografia, przygotowana w obecnej formie, może wypełnić lukę w obszarze wiedzy na temat właściwości betonów popiołowych pracujących w niskich temperaturach. Autor ma również nadzieję, że dzięki wynikom zrealizowanych badań i przedstawionym analizom – monografia może zawierać cenne wskazówki i stanowić realną pomoc przy projektowaniu i wykonywaniu konstrukcji betonowych, modyfikowanych popiołami lotnymi krzemionkowymi – w zastosowaniu do pracy w warunkach obniżonych temperatur.

2. Nowoczesne trendy rozwojowe kompozytów wykonanych na bazie spoiwa cementowego

Beton jest powszechnym materiałem budowlanym, który był stosowany już w okresie neolitu [359]. Wg definicji podanej przez F.M. Lea [323] betonem określa się sztuczny „zlepianiec” złożony ze żwiru lub pokruszonego kamienia, piasku i spoiwa. Co istotne, wg tej prymitywnej (ale jednak konkretnej) definicji spoiwo może mieć formę wapna lub cementu. Zawęża to mocno, tym samym, zbiór licznych budowli betonowych sprzed kilku tysięcy lat tylko do tych, do wykonania których wykorzystano wapno. Nie bierze się natomiast pod uwagę znacznej ilości konstrukcji zbudowanych, w tamtych czasach, na bazie spoiwa w postaci gliny.

Uwzględniając tym samym sens powyższej definicji należy stwierdzić, że najstarszym znanym betonem jest posadzka odkryta w 1985 r. w Yiftah EI w południowej Galilei, pochodząca – jak to później ustalono – z około 7000 r. p.n.e. Beton, który został wykorzystany do jej wykonania był mocno zagęszczony i miał twardą, gładką powierzchnię. Został on sporządzony z wapna i kamienia i ułożony na równym podkładzie z piaszczystej gliny [43]. Wg pracy [359] duże powierzchnie betonowych podłóg, wykonywanych w tamtym okresie, mogą świadczyć o masowym wykorzystaniu i dobrym opanowaniu pierwotnych technologii wytwarzania pierwszych betonów.

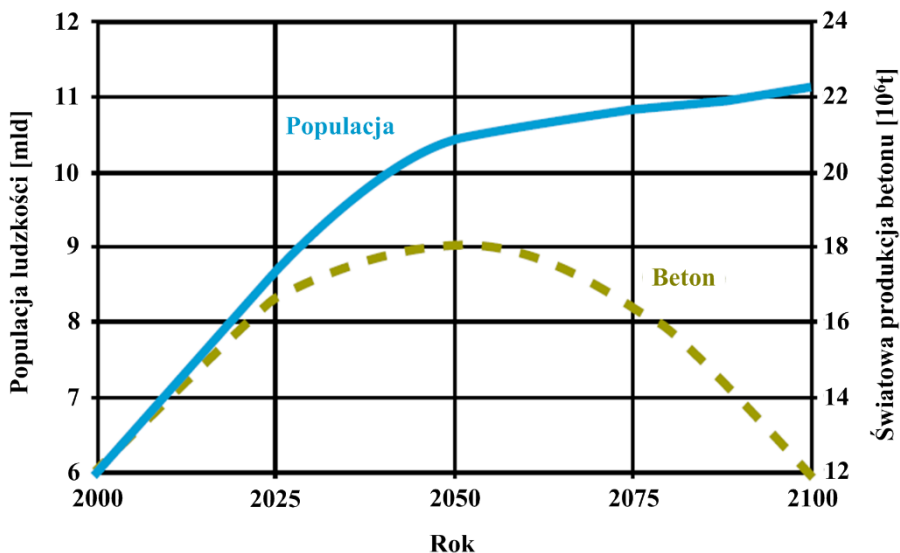
Mimo iż historia betonu liczy już ponad 9000 lat, to jednak gwałtowny rozwój w zastosowaniu tego materiału konstrukcyjnego w przemyśle, nastąpił dopiero w czasach nowożytnych. Moment kiedy beton zaczął być wiodącym materiałem budowlanym, w przestrzeni cywilizacyjnej człowieka, miał dokładnie miejsce 21 października 1824 r. w Leeds (Anglia), w chwili opatentowania produkcji sztucznego spoiwa – cementu portlandzkiego, będącego głównym spoiwem w betonie, – przez angielskiego murarza i odkrywcę, Josepha Aspidina [31]. Od tego wydarzenia minie zatem za 5 lat równo 2 wieki, co przecież wcale nie jest tak długim okresem czasowym patrząc na datę początków stosowania tego materiału w budownictwie. Biorąc jednak pod uwagę jak silną pozycję uzyskał beton na przestrzeni tych prawie 200 lat – nie tylko w światowym przemyśle, ale generalnie w sferze egzystencji populacji człowieka – można śmiało stwierdzić, że jego dotychczasowy rozwój przebiegał w sposób iście dynamiczny i spektakularny.

W tym miejscu należy również dodać, że droga do uzyskania patentu na cement portlandzki była poprzedzona kilkoma innymi istotnymi odkryciami i patentami w zakresie materiałów wiążących, które miały miejsce pod koniec XVIII i na początku XIX w. Ich dokładną chronologię, obejmującą m.in. uzyskanie patentów na cementy naturalne – romański przez Jamesa Parkera w 1796 r. i britannię przez Jamesa Frosta w 1822 r., przedstawił P.C. Aitcin w [9]. I mimo, iż tamten okres w historii świata obfitował w nowe rozwiązania i wynalazki w technologii cementu i betonu, to jednak największy wpływ na dalszą przyszłość budownictwa betonowego miał cement portlandzki. Warto zaznaczyć,

że beton – który jest wykonywany na bazie tego spoiwa – już niedługo od chwili opatentowania cementu portlandzkiego, stał się najczęściej stosowanym materiałem wytwarzanym przez człowieka. Wzrost jego światowej produkcji był na tyle gwałtowny, a zarazem wyrazisty, że obecnie na 1 mieszkańca Ziemi przypada rocznie ponad 1m³ (objętościowo) i 2,5 t (wagowo) betonu. Beton, którego produkcja wynosi około 10 mld t/r. jest głównym materiałem cywilizacyjnym, kilkakrotnie wyprzedzając drewno (3,5 mld t/r.) oraz stal (1,3 mld t/r.) [92]. Znamiennym jest również fakt wzrostu produkcji cementu portlandzkiego, z kilkudziesięciu t w roku 1824 do 3,6 i 4,1 mld. t, odpowiednio w roku 2011 [76] i 2017 [27, 565]. Biorąc np. pod uwagę polski rynek cementowy trzeba stwierdzić że w 2018 r. wyprodukowano w Polsce 18,9 mln t cementu, przekraczając tym samym rekordowe 18,7 t z 2011 r. Prognozuje się również, że wartość ta wzrośnie w 2019 r. do poziomu 19 mln t, a w 2020 r. do 19,4 mln t. Oznacza to zatem zużycie ok. 500 kg cementu na mieszkańca rocznie [581].

W tym miejscu należałoby zadać pytanie co spowodowało tak gwałtowny rozwój produkcji betonu na przestrzeni ostatnich kilkudziesięciu lat. Trafnej odpowiedzi, w formie czytelnego wykresu, udzielił na nie już 17 lat temu P.K. Mehta [308]. W swoich rozważaniach połączył ze sobą 2 ważne wątki, co dało wyrazistą odpowiedź na ewentualne przewidywania jakiego poziomu wzrostu produkcji betonu można się spodziewać w przyszłości. Co ciekawe, swoje prognozy P.K. Mehta przedstawił aż do 2100. roku.

Na Rys. 2.1. pokazano wykres, który jednoznacznie obrazuje, kto jest „spirytus movens” obecnej sytuacji – to człowiek, a ściślej mówiąc jego galopujący przyrost naturalny. Wg danych szacunkowych do 2050 r. liczba ludności na świecie zwiększy się z 7 do 9 mld [169, 308]. Rosnąca liczba ludności, głównie w krajach azjatyckich (przede wszystkim w Chinach), powoduje ciągłe katalizowanie potrzeb na budowę. Nieustannie powstają zatem konstrukcje betonowe w obszarze zarówno budownictwa mieszkaniowego, publicznego jak i przemysłowego. Wykonuje się również coraz więcej dróg betonowych [173, 539].



Rys. 2.1. Prognoza wzrostu populacji ludzi i zużycia betonu w przyszłości [308].
 Uwaga: na wykresie wielkość produkcji betonu podano w tonach amerykańskich;
 tona w układzie SI równa się 0,907185 tony amerykańskiej

Według prognoz P. K. Mehty – do 2050 r. będziemy cały czas świadkami wzrostu w światowej produkcji betonu – do poziomu rocznego zużycia, w wysokości 16 mld t/r. Po tym okresie produkcja tego kompozytu może zostać zahamowana a nawet zanotować wyraźny spadek. Będzie to jednak zależało od tego na ile poważnie społeczeństwa krajów potrafią podążać za zasadami ekologii i poprawą trwałości konstrukcji betonowych [308]. Jednym ze sposobów na realizację takiego scenariusza może być m.in. ograniczenie produkcji czystego cementu portlandzkiego poprzez jego substytucję, w składzie mieszanki betonowej, innymi materiałami.

Niemniej jednak, patrząc na powyższe prognozy, widać że jeszcze przez co najmniej 30 lat (a z pewnością dłużej) beton będzie nadal dominującym materiałem budowlanym. Zalety, którym zawdzięcza on tę pozycję, są dobrze znane: łatwość wytwarzania i układania, duża wytrzymałość i trwałość w połączeniu ze względnie niskim kosztem [345]. Jest również kilka innych czynników, które decydują o sukcesie tego materiału jako tworzywa budowlanego, tzn. [251]:

- możliwość wykonywania w sensie konstrukcyjnym różnych klas obiektów,
- swoboda przestrzennego kształtowania konstrukcji,
- możliwość uprzemysłowienia robót budowlanych,
- podatność materiału na modyfikacje regulujące jego cechy technologiczne i mechaniczne.

Dodatkowo, obiekty budowlane wykonane z betonu, skutecznie chronią przed deszczem, wilgocią, hałasem, zimą, czy wahaniami temperatury [162]. Istotnym czynnikiem, z punktu widzenia ekonomicznego, decydującym o tak znaczącej roli betonu jako materiału konstrukcyjnego są również niskie nakłady energii, potrzebne do jego wytworzenia, w porównaniu z innymi powszechnie stosowanymi materiałami budowlanymi. Niezbędna ilość energii wymagana do wykonania kompozytu o matrycy cementowej stanowi odpowiednio: 33, 17, 5 i 3%, w stosunku do nakładów energii potrzebnych do wykonania: szkła okiennego, tworzywa sztucznego (polistyrenu), stali i aluminium [220].

Mimo, iż beton jest materiałem bardzo starym, funkcjonującym w cywilizacji człowieka już od kilku tysięcy lat, to jego skład, właściwości i parametry nadal podlegają i z pewnością będą podlegać: modyfikacjom, zmianom, ulepszeniom i unowocześnieńm. Wpływ na taką sytuację mają co najmniej 3 czynniki, które scharakteryzowano poniżej.

Przede wszystkim, należy zdać sobie sprawę, że beton nie jest materiałem idealnym. Do głównych jego wad zaliczyć można [345]:

- kruchość, czyli niski iloraz wytrzymałości na rozciąganie do wytrzymałości na ściskanie,
- podatność na szkodliwe oddziaływania chemiczne, fizyczne i biologiczne,
- skurcz, podczas wiązania cementu, prowadzący do zarysowań,
- niską odporność na cykliczne zmiany niskich temperatur (problem mrozoodporności).

Na szczęście, część z powyższych problemów (przynajmniej w pewnym zakresie) można rozwiązać poprzez odpowiedni dobór składników betonu, tzn. modyfikację jego struktury. We wcześniejszych pracach udowodniono np. że: obniżenie kruchości betonu, wzrost odporności na pękanie, poprawę jego odporności na oddziaływania wysokich temperatur, czy podwyższenie mrozoodporności, można uzyskać stosując jako dodatek do betonu popiół lotny krzemionkowy, np. [194, 408, 546, 577]. Na poprawę kruchości betonu wpływa również zdecydowanie zastosowanie dodatków polimerowych [345, 346]. Zagadnienia te zostaną szerzej przedyskutowane w Roz. 4.5.

Z drugiej strony, obecny beton coraz częściej definiowany jest w kategoriach cech technicznych, a nie składu. Oznacza to przechodzenie od betonu recepturowego do betonu projektowanego [345], zgodnie z [N8]. Wg przewidywań przedstawionych w [573] będzie to prowadzić w przyszłości do stosowania betonów o zdefiniowanej użyteczności, czyli spełnienia przez materiał założonej roli w, założonych z góry szczególnych warunkach użytkowania (por. 5. kryterium nowoczesnych materiałów, Roz. 1.1.).

Ponadto, biorąc pod uwagę prognozy w zakresie zmian w technologii betonów cementowych w przyszłości, widać że właściwie w większości przewidywań (w mniejszym bądź większym zakresie) modyfikacja materiałowa betonu jest jednym z głównych kierunków jego nowoczesnego dalszego rozwoju.

Z. Jamróży [248] przedstawiając historię rozwoju betonu, w której wyróżnił 7 etapów przewiduje, że właściwości betonów nowej generacji, które są i będą wytwarzane w ostatnim etapie (po roku 2010) będą uzyskiwane głównie dzięki:

- produkcji cementów wysokich klas (do 100 MPa), głównie hutniczych (CEM III) i pucolanowych (CEM IV) a także cementów grupy CEM II z poszerzoną ilością odmian oraz cementów specjalnych,
- opracowaniu technologii korzystniejszych właściwości strefy stykowej zaczynu z ziarnami kruszywa (może przez wzbudzenie chemicznego ich wiązania ze sobą),
- szerszego wdrożenia kruszyw ziarnowych lekkich,
- powszechnego stosowania domieszek o różnym sposobie i zakresie działania, ale głównie upłynniających mieszkankę betonową, oraz uszczelniających strukturę betonu (kamienia cementowego w betonie),
- udoskonaleniu preparatów hydrofobowych i powłokowych do podwyższania trwałości konstrukcji z betonu,
- stosowaniu, w celu zwiększenia ochrony stali zbrojeniowej w betonie (żelbet), migrujących inhibitorów korozji, ale tańszych niż obecnie,
- projektowaniu składu betonu z uwzględnieniem przyjętej trwałości.

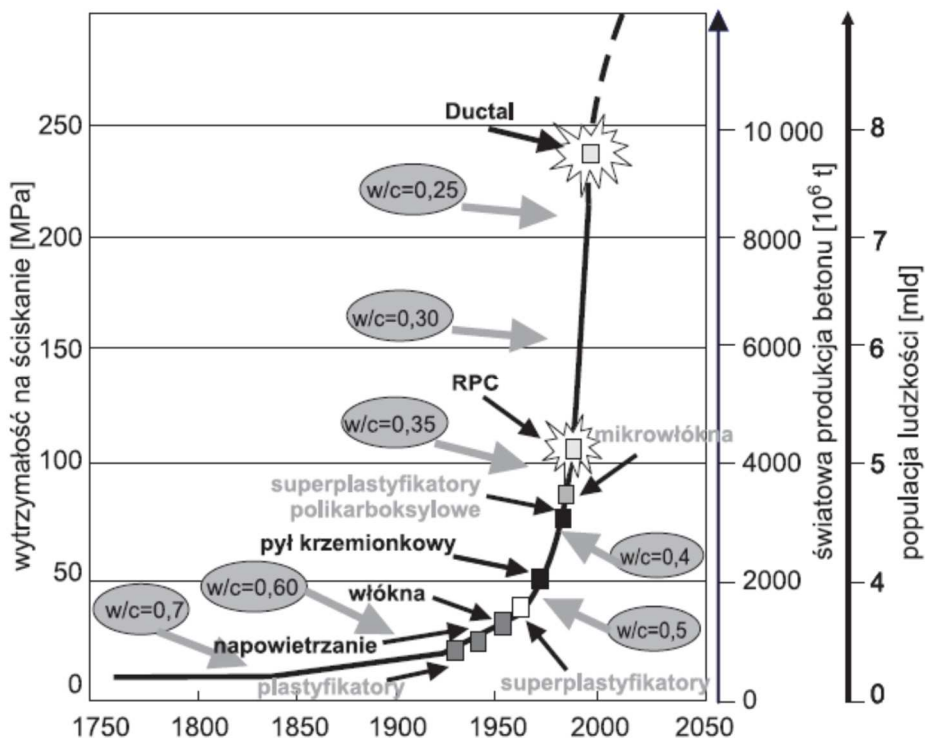
Na rozwój technologii betonu o coraz wyższych wytrzymałościach zwrócił uwagę S. Kajfasz [265] twierdząc, podobnie jak Z. Jamróży, że będzie to możliwe dzięki: stosowaniu cementów coraz wyższych klas, skutecznym zagęszczaniu mieszanki betonowej wykonywanej przy użyciu niewielkiej ilości wody zarobowej, użyciu superplastyfikatorów, oraz osiągnięciu wczesnej wytrzymałości betonu przyspieszającej postęp robót.

Nacisk w rozwoju betonów najnowszej generacji położony zostanie zatem na wytwarzanie kompozytów zarówno o wysokiej wytrzymałości jak i wysokiej trwałości [134], a celami do osiągnięcia postępów w tym rozwoju byłyby:

- w coraz szerszym zakresie modyfikacja struktury betonu dodatkami mineralnymi i domieszkami,
- dalszy intensywny rozwój w dziedzinie inżynierii materiałów budowlanych.

Również rozwój w dziedzinie konstrukcji betonowych w znacznym stopniu ma być zależny od postępu w obszarze inżynierii materiałów budowlanych. Co więcej, wg A. Ajdukiewicza, tendencja ta wydaje się być na chwilę obecną trwałą [14].

Wg krzywej rozwoju betonu, opracowanej już 16 lat temu przez L. Czarneckiego [88, 89, 91, 96], widać wyraźnie że koncepcje modyfikacji materiałowej są wdrażane do przemysłu cementowego i betonowego już od wielu lat. Wg wykresu (Rys. 2.2.), podobnie jak w przypadku prognoz P. Kumara Mehty (Rys. 2.1.) do 2050 r. trend rozwojowy w tym zakresie jest ostry i nie będzie w najbliższej przyszłości podlegał wyraźnym zmianom. Co istotne, zależny jest on również od wzrostu populacji ludzi.



Rys. 2.2. Uogólniona krzywa rozwoju betonu [88, 89, 91, 96]

Ponieważ głównym kierunkiem rozwoju betonów w przyszłości będzie ich modyfikacja, a wręcz nanomodyfikacja (zagadnienie to będzie szerzej rozwinięte w Roz. 4.2.), w Roz. 3. scharakteryzowano matrycę betonów cementowych. Przedyskutowano również problemy związane z występowaniem w betonie warstw stykowych, pomiędzy ziarnami kruszywa a zaczynu, które są najsłabszymi strefami w strukturze materiału. Rozważania poparto zdjęciami pokazującymi typowe składniki tego kompozytu. Dla porównania, w kolejnych rozdziałach, zostaną scharakteryzowane struktury betonów wykonanych z dodatkiem, jednego z najczęściej stosowanych modyfikatorów kompozytów betonowych – popiołów lotnych krzemionkowych.

3. Mikrostruktura matrycy cementowej w betonach zwykłych

Zgodnie z informacjami podanymi we wcześniejszym podrozdziale głównym spoiwem budowlanym, na bazie którego powstaje obecnie większość kompozytów betonowych, jest cement portlandzki. Materiał ten, którego głównym składnikiem jest klinkier (Tab. 3.1.), wytwarzany jest w 3 etapach, z surowców zawierających: wapień, margiel, glinę i rudę żelaza. Czasami stosowane są również dodatki korekcyjne, np. piasek kwarcowy w celu uzupełnienia niedoboru SiO_2 [345].

Tab. 3.1. Skład mineralny klinkieru portlandzkiego [313]

Składnik mineralny	Wzór tlenkowy	Wzór skrócony	Zawartość [% mas.]
krzemian triwapnia (alit)	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S	55–65
krzemian diwapnia (belit)	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\beta\text{-C}_2\text{S}$	12–25
glinian triwapnia	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	8–12
żelazoglinian tetrawapnia	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_{34}AF	8–12
*) Skrócony zapis wzorów tlenkowych: C \equiv CaO, S \equiv SiO_2 , A \equiv Al_2O_3 , F \equiv Fe_2O_3 , S \equiv SO_3 , H \equiv H_2O			

W Tab. 3.1. przedstawiono skład mineralny klinkieru portlandzkiego, natomiast poszczególne etapy jego wytwarzania obejmują:

- przygotowanie, wspomnianych powyżej surowców, do wypalenia metodą suchą bądź mokrą; z uwagi na mniejszą energochłonność i większą wydajność pieców obecnie stosuje się głównie metodę suchą,
- 2–3 godzinne wypalanie surowców, w specjalnych piecach obrotowych, w temperaturze spiekania wynoszącej 1250–1450°C; po tym etapie uzyskuje się klinkier portlandzki,
- mielenie klinkieru portlandzkiego z dodatkiem niewielkiej ilości (2–3% mas.) regulatora (opóźniacza) czasu wiązania; zwykle jest nim gips surowy, czyli dihydrat siarczanu wapnia $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$), na tym etapie możliwe jest również domielenie do klinkieru dodatków mineralnych w postaci granulowanego żużla wielkopieczowego bądź popiołów lotnych.

Faza ciążła w betonie, czyli stwardniały zaczyn cementowy, powstaje w trakcie złożonych reakcji chemicznych i procesów fizycznych, które można podzielić na 4 okresy, tzn.: wstępnego dojrzewania, wiązania, tężenia i eksploatacji. Procesy zachodzące w poszczególnych fazach szczegółowo opisano w [247]. Początkowo zaczyn cementowy jest zawiesiną ziaren cementu w wodzie zarobowej, które z upływem czasu zaczynają reagować. Podstawowym rodzajem reakcji, w trakcie trwania procesów wiązania i tężenia zaczynu, jest hydratacja (uwodnienie) jego składników [345]. Należy jednak mieć świadomość, że pojęcie „hydratacja cementu” używane jest często jako synonim wszystkich reakcji zachodzących w trakcie tworzenia się struktury

zaczynu, mimo że zachodzące wtedy reakcje chemiczne są o wiele bardziej złożone (np. występuje również hydroliza krzemianów wapnia, C_3S i C_2S , czyli rozkład soli pod wpływem wody) [345]. Hydratacja cementu jest procesem uwarunkowanym wieloma czynnikami. Szczegółowe informacje związane z procesami tworzenia się struktury zaczynu i czynnikami mającymi na niego wpływ opisano w [313].

Duży wpływ na szybkość występujących reakcji chemicznych i tempo tworzenia się sztywnego szkieletu matrycy ma skład cementu. Zaobserwowano, że w początkowym okresie najszybciej reagują gliniany wapniowe i dlatego procesy te należy częściowo spowalniać poprzez dodatek gipsu lub anhydrytu. Krzemiany wapniowe ulegają hydratacji znacznie później, jednak to one głównie decydują o jakościowo-ilościowym składzie zaczynu, w zakresie jego głównych struktur, tzn. kryształów portlandytu i fazy C-S-H.

Reaktywne dodatki mineralne, takie jak: mikrokrzemionka, popioły lotne krzemionkowe i wapniowe, oraz żużle wielkopiecowe, również uczestniczą w powstawaniu uwodnionych krzemianów wapnia. Dzięki temu struktura matrycy jest bardziej dogęszczona, co wpływa korzystnie na jej trwałość. W przypadku dodatków pucolanowych (mikrokrzemionka, popioły lotne krzemionkowe) wpływ na powstawanie dodatkowych struktur w zaczynie ma występowanie reakcji pucolanowej. Zagadnienie to będzie szerzej omówione w Roz. 5.5.5. W przypadku mikrokrzemionki produkty reakcji pucolanowej pojawiają się bardzo szybko, natomiast w zaczynach z popiołami lotnymi krzemionkowymi występuje ich wyraźne przesunięcie w czasie [155, 157, 194]. Korzystnym rozwiązaniem okazuje się w tym zakresie zastępowanie części cementu, w składzie mieszanki betonowej, łącznym dodatkiem obu powyższych pucolan [166–172], albo aktywacja popiołów lotnych krzemionkowych, np. [508]. Wyraźną poprawę parametrów wytrzymałościowych i mechaniki pęknięcia uzyskuje się np. w wyniku zastosowania aktywacji mechanicznej tych pucolan, tzn. domielenia popiołów [614].

Żużle wielkopiecowe i popioły lotne wapniowe powodują wzmocnienie matrycy cementowej w nieco odmienny sposób, gdyż tam dominującymi są reakcje hydrauliczne. Zagadnienie to opisano szerzej, m.in. w pracach [157, 164].

Mechanizmy występujące przy stosowaniu w składzie cementu innych znaczących dodatków, nanodotaków, oraz innych (coraz częściej wykorzystywanych) nie klinkierowych składników cementu (patrz Roz. 4.3.), opisano w opublikowanych w ostatnim czasie monografiach i artykułach naukowych, np. [235, 283, 345].

Jednak, bez względu na to czy skład cementu portlandzkiego uległ wcześniejszej modyfikacji czy też do wykonania kompozytu użyto czystego CEM I, to w końcowym etapie tworzenia się struktury materiału, w betonach cementowych, stwardniały zaczyn składa się z następujących związków chemicznych:

- uwodnionych krzemianów wapnia,
- uwodnionych glinianów wapnia, glinożelazianów i siarczanoglinianów,
- wodorotlenku wapnia i węgla wapnia,
- składników śladowych takich jak np.: tlenki wapnia i magnezu, sodu i potasu.

W składzie zaczynu znajdują się ponadto niehydratyzowane cząstki cementu oraz pory, znacznie redukujące efektywny przekrój przenoszący obciążenia. Jest to spowodowane faktem, że produkty hydratacji cementu zajmują objętość mniejszą niż suma objętości cementu niehydratyzowanego i wody nieodparowanej, toteż w fazie żelu występują pory żelowe, o nominalnych średnicach rzędu kilku nm, stanowiące co najmniej 28% objętości zaczynu. W zaczynie obecne są także pory kapilarne, o rząd lub dwa rzędy wielkości większe od porów żelowych. Są one pozostałością po przestrzeniach międzyziarnowych, które początkowo były wypełnione wodą [345, 399].

Chaotyczna porowatość stwardniałego zaczynu cementowego jest przyczyną zjawisk o niekorzystnych skutkach dla trwałości betonu. Przez układ porów mogą bowiem migrować niekorzystne substancje i media. Dodatkowo, istnienie w stwardniałym zaczynie sieci wzajemnie powiązanych pustek umożliwia transport wody w betonie i powoduje, że materiał ten w czasie użytkowania zawsze zawiera pewną ilość wilgoci, która może zamarzać. Tym samym porowatość w decydującym stopniu ma wpływ na parametry betonów poddanych ekspozycji niskich temperatur. Z uwagi na fakt, że struktura porów w betonie w znacznym stopniu decyduje o jego parametrach w niskich temperaturach (szczególnie w przypadku betonów o podwyższonej wilgotności, lub wcześniej nasyconych wodą), zagadnienia dotyczące tych problemów zostaną szerzej przedyskutowane w oddzielnym podrozdziale, Roz. 6.4.4.

Analizując dokładnie budowę stwardniałego zaczynu cementowego można stwierdzić, że podstawową fazą, która zajmuje najwięcej miejsca w strukturze zaczynu, tzn. od 50 do 70% masowo [548] (lub wg innego źródła od 50 do 60% [310]), jest żel krzemianu wapniowego określanego jako faza C-S-H. Powstaje ona z uwodnienia krzemianów wapnia: alitu C_3S i belitu C_2S (Tab.2.1.). Drugim pod względem ilości budulcem matrycy, zajmującym około 25% jej masy, jest wodorotlenek wapnia (portlandyt) CH. Najmniej miejsca w strukturze zaczynu zajmuje trzecia z istotnych faz, tzn. ettringit. Jego udział szacuje się na około 4–6% mas. Na podstawie pracy [315], w Tab. 3.2. zestawiono przykładowe procentowe składy zaczynów, wykonanych na bazie różnych spoiw tzn.: czystego cementu portlandzkiego – CEM I, cementu hutniczego z dodatkiem 50% żużla – CEM III/A i cementu popiołowego – CEM II/B-V zawierającego dodatek 30% krzemionkowych popiołów lotnych. Porównując ilościowe zestawienia głównych związków, tworzących strukturę matrycy – zaznacza się wyraźna tendencja redukcji fazy CH, o około kilkanaście procent, w zaczynach wykonanych na cemencie z dodatkami mineralnymi – w stosunku do osnowy, opartej na zwykłym CEM I.

Ponieważ faza C-S-H stanowi główny składnik zaczynu cementowego, decyduje ona w największym stopniu o jego właściwościach fizycznych i chemicznych. Ma ona również istotny wpływ na parametry wytrzymałościowe oraz trwałość betonu, a co za tym idzie od wielu lat poddawana jest wnikliwym badaniom i analizom. Szereg istotnych informacji, dotyczących m.in. składu i budowy tej fazy znaleźć można w pracy W. Kurdowskiego [313] i A. Nonata [406].

Tab. 3.2. Skład fazowy zaczynów wykonanych z różnych cementów po roku hydratacji [315]

Faza	Zawartość fazy w zaczynie wykonanym na bazie spoiwa [% mas.]		
	CEM I	CEM II/B-V	CEM III/A
C-S-H	60–65	48–55	65–70
CH	20–25	8–10	6–8
E	ok. 6	ok. 4	ok. 4
Gliniany	ok. 15	ok. 8	ok. 6
Klinkier	5	0	0
Żużel	0	0	15
Popiół	0	20	0

W literaturze występuje rozgraniczenie żelu C-S-H, wg dwóch głównych klasyfikacji:

- na podstawie stosunku molowego C/S, wg H.F.W. Taylora [548], oraz A. Nonata i współautorów [407] (Tab. 3.3.),
- na podstawie różnic morfologicznych, widocznych w obrazach SEM (Rys.3.1.), wg S. Diamonda [111, 112] (Tab. 3.4.).

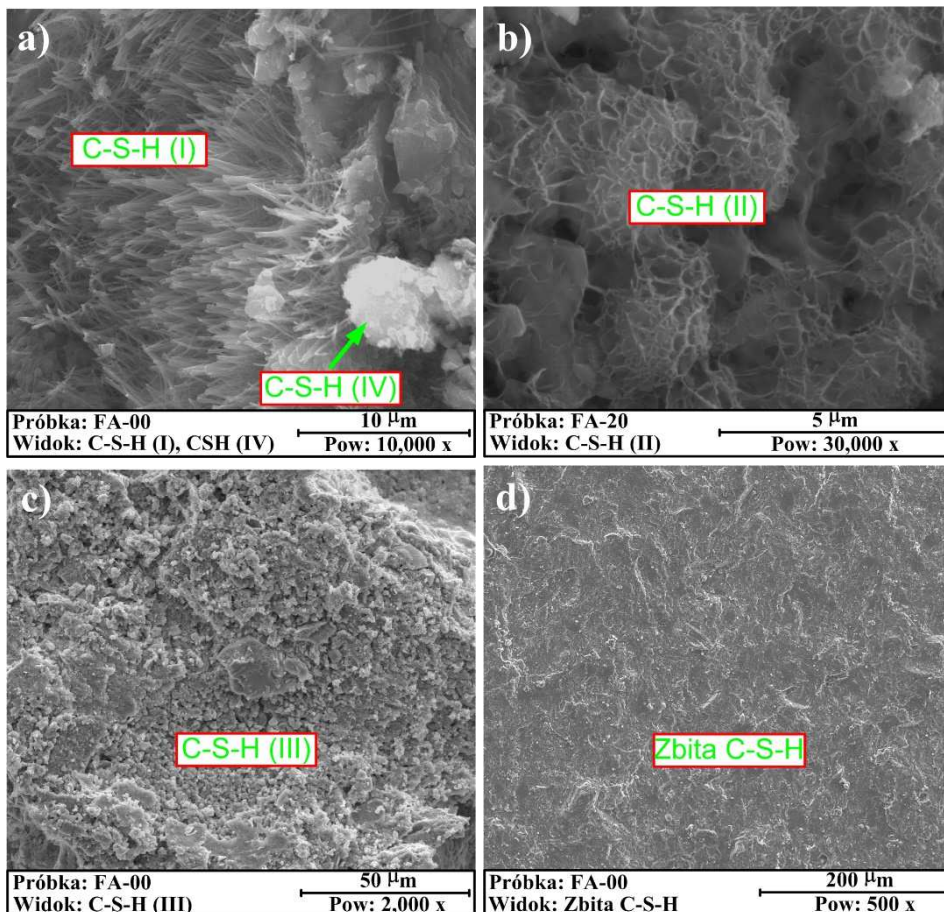
Szczegóły dotyczące powyższych podziałów przedstawiono w Tab. 3.3. i 3.4., natomiast przykładowe obrazy morfologiczne fazy C-S-H pokazano na Rys. 3.1. Zdjęcia SEM pokazują 4 obrazy morfologiczne fazy C-S-H wyodrębnione przez S. Diamonda [111, 112], które są widoczne przede wszystkim w okresie tworzenia się struktury matrycy (Rys. 3.1.a-c) (Tab. 3.4.). W mocno dojrzałych kompozytach faza C-S-H przyjmuje już zbitą i sztywną formę, co widać na Rys. 3.3.d.

Tab. 3.3. Klasyfikacja fazy C-S-H na podstawie stosunku molowego C/S

Klasyfikacja wg H.F.W. Taylora [548]			
Rodzaj fazy	I		II
Wartości C/S	C/S < 1,5		C/S > 1,5
Klasyfikacja wg A. Nonat, A.-Ch. Courault, D. Damidot [407]			
Rodzaj fazy	α	β	γ
Wartości C/S	$0,66 \leq C/S < 1,0$	$1 < C/S < 1,5$	$1,5 < C/S < 2$

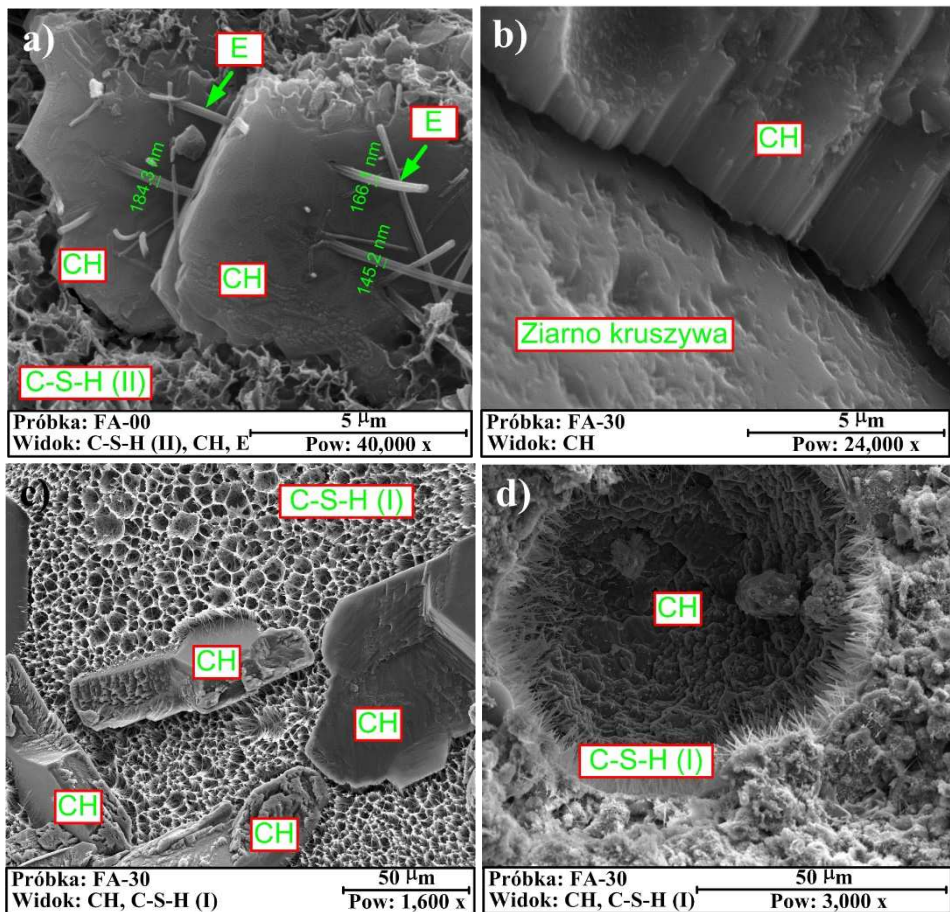
Tab. 3.4. Klasyfikacja fazy C-S-H na podstawie morfologii mikrostruktury

Klasyfikacja wg S. Diamonda [111, 112]				
Rodzaj fazy	I	II	III	IV
Charakterystyka	Budowa włóknista	Budowa sieciowa w formie „plastra miodu pszczelego”	Małe nieregularne izometryczne lub spłaszczone ziarna	Postać aglomeratów kulistych w formie zbitego żelu



Rys. 3.1. Obrazy morfologiczne fazy C-S-H: a) C-S-H (I) i C-S-H (IV), b) C-S-H (II), c) C-S-H (III), d) zbita C-S-H

Drugą z faz występujących w zaczynie, w ilości od 20 do 25% [310, 548], która w dużym stopniu decyduje o jego parametrach mechanicznych, jest tworzący się w reakcji krzemianów wapnia z wodą wodorotlenek wapnia. Portlandyt występuje głównie w postaci heksagonalnych płytek o wielkości od 0,01 do 1,0 mm, często z charakterystycznie przerastającymi igłami ettringitu (Rys. 3.2.a). Spotykane są również kolumnowe CH ze szczelinami dekohezyjnymi w obszarze ITZ z kruszywem grubym (Rys. 3.2.b), a z uwagi na znaczną kruchość CH może ponadto przybierać masywne formy o kształtach nieregularnych rozproszone w strukturze fazy C-S-H (Rys. 3.2.c). Ponieważ kryształy jakiegokolwiek fazy, a w szczególności portlandytu, do wykształcenia swoich prawidłowych form krystalicznych potrzebują miejsca, często najładniejsze skupiska CH obserwowane są w dużych porach powietrznych [316]. Takie struktury portlandytu, uformowane w porze w otocze włókien fazy C-S-H (I), przedstawia Rys. 3.2.d.



Rys. 3.2. Postacie fazy CH: a) płytki heksagonalne, b) kolumny, c) formy nieregularne, d) kryształy w porze

Zarówno na parametry mechaniczno-wytrzymałościowe jak i np. odporność na pękanie dwóch głównych faz osnowy mają wpływ czynniki związane zarówno z ich budową jak i miejscem występowania w strukturze matrycy. S. Mindess we wnioskach przedstawionych w pracy [380] stwierdził, że portlandyt ma zbliżoną wytrzymałość do fazy C-S-H, natomiast o rozwoju uszkodzeń w ITZ kruszywa z CH decyduje morfologia kryształów tej fazy występujących wokół kruszywa. Również J. J. Beaudoin [37], w wyniku swoich doświadczeń, ustalił, że parametry CH są zbliżone do wyników uzyskanych dla zaczynu z cementu portlandzkiego. Uzyskał on podobne rezultaty w ocenie modułów sprężystości i wytrzymałości na zginanie obu faz [37].

Porównanie wyników badań odporności na pękanie dla CH i C-S-H wskazuje jednak na znacznie gorsze wartości otrzymane w przypadku portlandytu w porównaniu do C-S-H. Autorzy prac [37,38] wykazali, że współczynnik intensywności napężeń K_c jest mniejszy dla fazy CH w porównaniu do C-S-H, mieszaniny C-S-H/CH [38] i zaczynu cementowego [37]. Z wniosków przedstawionych w [38] wynika również, że w przypadku C-S-H najwyższą odporność na pękanie można uzyskać gdy stosunek C/S w tej fazie wynosi 0,99.

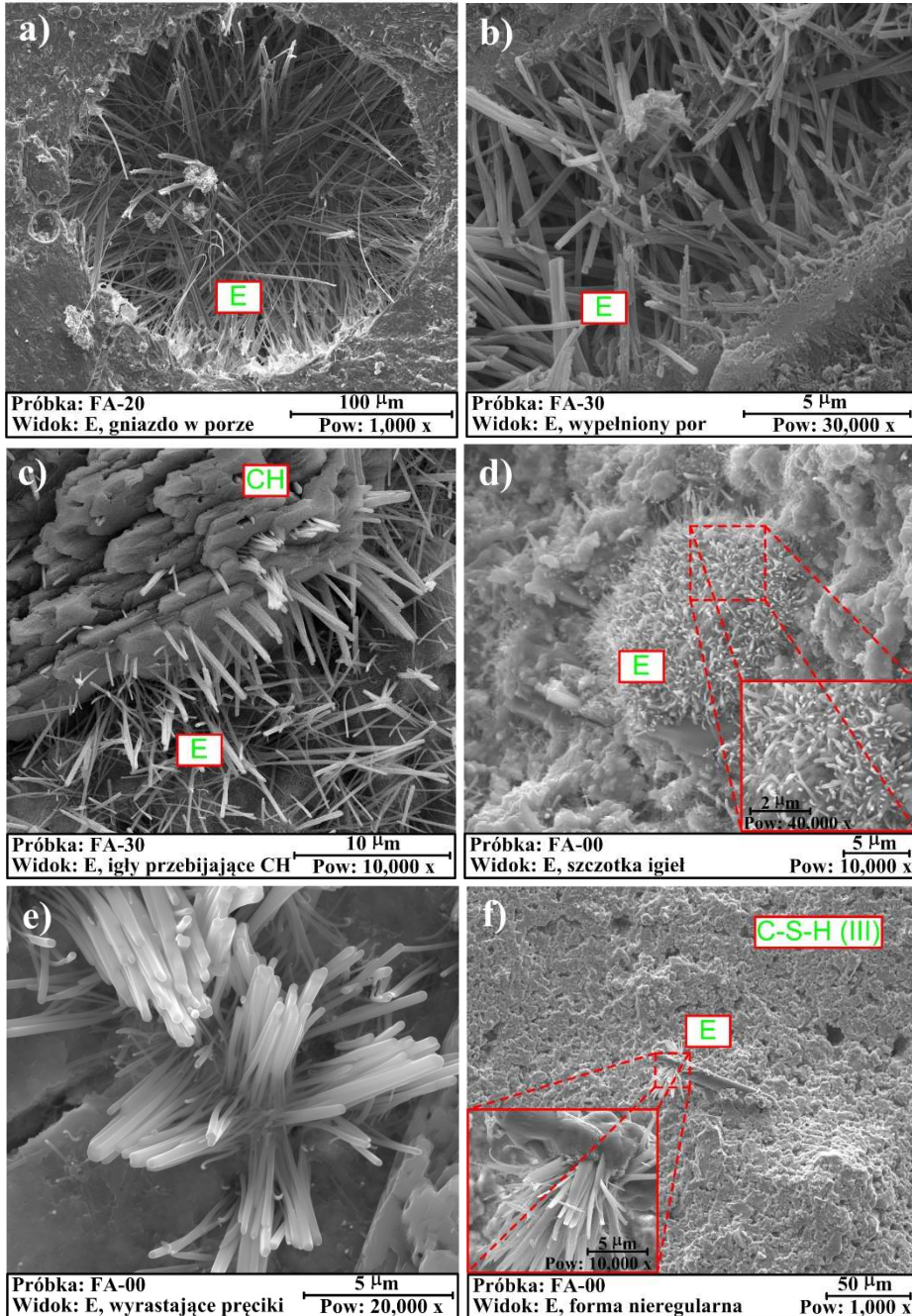
Ponieważ faza CH jest fazą słabszą, o niższej odporności na pękanie, w stosunku do C-S-H, przeto pęknięcia w tych strefach zaczynu pojawiają się najczęściej wzdłuż płaszczyzn łupliwości fazy CH [608]. Szczególnie niekorzystne są skupiska dużych kryształów portlandytu, występujące w obszarze ITZ, które mogą powodować znaczące jej osłabienie i większą podatność na korozję i kruche uszkodzenia. Stąd bardzo ważny jest taki dobór składników betonu aby w trakcie tworzenia się jego struktury ograniczyć występowanie fazy CH na rzecz mniej kruchej i bardziej odpornej na pękanie fazy C-S-H. Na podstawie licznych badań ustalono że skutecznym sposobem jest w tym zakresie modyfikacja składu spoiwa aktywnymi pucolanowo dodatkami mineralnymi, np. mikrokrzemionką lub popiołami lotnymi krzemionkowymi, np. [198]. Bardzo korzystne wyniki uzyskano również w wyniku zastosowania w betonie dodatków hybrydowych, tzn. połączenia ze sobą dwóch aktywnych pucolanowo dodatków mineralnych wraz z cementem portlandzkim, np. [166-172]. Obecnie, koncepcje te są dalej rozwijane w kierunku wykorzystywania w betonie spoiw trój- i czteroskładnikowych, dodatkowo z wykorzystaniem nanododatków [46, 103] (patrz. Roz. 4.2.).

Trzecią z głównych faz w zaczynie, która zajmuje około kilku procent w jego strukturze, jest ettringit. Zazwyczaj przyjmuje on formę masywnych pręcików o grubości od około 100 do kilkuset nanometrów, które wyrastają z fazy C-S-H, tworzącej się na ziarnach cementu [316]. Jednak badania w mikroskopie skaningowym wykazują, że ettringit występuje w betonie w różnych formach (Rys 3.3.), często jako kuliste skupienia złożone ze spilśnionych lub równoległych igieł, o różnych rozmiarach. Pokrój kryształów ettringitu krystalizującego w wolnej przestrzeni, np. w porach, ma typową postać igieł. Przyczyna występowania ettringitu w wielu różnych postaciach nie została dotychczas w pełni wyjaśniona. Zaobserwowano, że na tworzenie różnych form ettringitu mają wpływ takie czynniki, jak warunki cieplno-wilgotnościowe, skład, stężenie i pH roztworów w porach betonu [137, 310], jak również warunki powstawania, roztworów stałe z jonami domieszkowymi itp. [422].

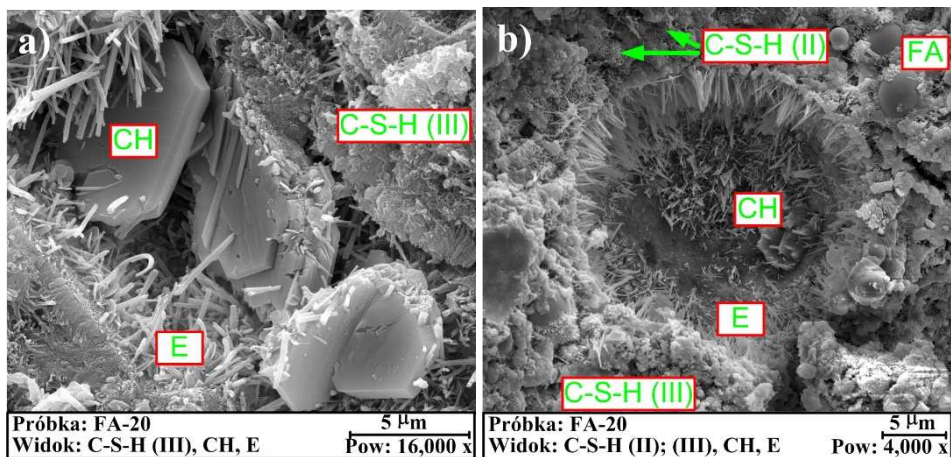
Ponieważ morfologicznie ettringit, w postaci igieł, podobny jest do fazy C-S-H (I) czasami jest on z nią mylony. Jednak przy dobrze wykonanych zdjęciach SEM (najlepiej popartych analizą widm EDS) i dokładnym obserwacjom można zauważyć, że nitki tej fazy są o wiele bardziej sztywne i mają większą grubość niż struktury C-S-H (I). Czasami dojrzałe formy ettringitu mogą mieć wymiar poprzeczny wynoszący nawet ponad 1 μm (Rys. 4.1.b) a niekiedy nawet 2 μm [422], podczas gdy nitki C-S-H (I) są zazwyczaj wiotkie o grubości od kilkunaśtu do kilkuset nanometrów (Rys. 4.1.a).

Powstawanie ettringitu łączy się ze wzrostem porowatości zaczynu, jednak w zależności od właściwości i składu matrycy cementowej może się to przyczyniać do wzrostu jej wytrzymałości [315]. Z tego powodu, głównym miejscem występowania tej fazy są duże pory w betonie, czyli tzw. „gniazda ettringitu” (Rys. 3.3.a). Dostęp do mniejszych porów i ich wnętrze jest natomiast ettringit w stanie całkowicie wypełnić (Rys. 3.3.b). Ponadto fazę tę można też często spotkać w postaci igieł przebijających kryształy portlandytu w formie heksagonalnych płytek – zarówno tych występujących samodzielnie (o czym wspomniano powyżej) (Rys. 3.3.a), jak i uformowanych w postaci zbitych skupisk (Rys. 3.3.c). Inne charakterystyczne struktury jakie tworzy ettringit w zaczynie to: kielkujące skupiska, określane w literaturze jako „szczotki ettringitu” (Rys. 3.3.d), pręciki wyrastające z matrycy tworzące formy quasi kwieciste (Rys. 3.3.e) i różne formy nieregularne (Rys. 3.3.f) [310].

Ponieważ struktura kompozytów betonowych stanowi heterogeniczny obszar, w którym lokują się wszystkie z 3 powyższych głównych faz betonu, przeto często można je zaobserwować występujące razem na niedużej powierzchni. Na Rys. 3.4. pokazano 2 charakterystyczne przykłady struktury betonu FA-20 z widocznymi głównymi fazami, tj.: C-S-H, portlandytem i ettringitem. Dodatkowo, na Rys. 3.4.b, zaobserwowano nieliczne drobne, nieprzereagowane, ziarna popiołów lotnych krzemionkowych.



Rys. 3.3. Obrazy morfologiczne ettringitu: a) gniazdo w dużym porze, b) wypełnienie w małym porze, c) igły przebijające kryształy CH, d) kielkująca „szczotka”, e) wyrastające pręciki, f) forma nieregularna



Rys. 3.4. Widok faz matrycy cementowej w strukturze betonu: a) C-S-H (III), CH, E, b) C-S-H (II), C-S-H (III), CH, E

W tym miejscu należy zwrócić uwagę, że w procesie dojrzewania i tężenia betonu, w jego heterogenicznej strukturze, powstaje na styku matrycy i inkluzji odrębna faza kompozytu, tzn. warstwa stykowa (Interfacial Transition Zone – ITZ). Co istotne, parametry mechaniczne tej fazy znacząco różnią się od właściwości dwóch głównych składników kompozytu, tzn. zaczynu i kruszywa [63–65, 180, 181, 188, 197, 379]. Również mikrostruktura stwardniałego zaczynu cementowego, w sąsiedztwie ziaren kruszywa (przede wszystkim kruszywa grubego, ale w pewnym stopniu także kruszywa drobnego), różni się od mikrostruktury, występującej w głębi zaczynu. Główną przyczyną tego zjawiska jest brak możliwości ciasnego upakowania ziaren cementu przy znacznie (o 2–3 rzędy wielkości) większych od nich ziaren kruszywa [345].

Tworzenie się ITZ rozpoczyna się zaraz po zmieszaniu cementu i kruszywa z wodą – w wyniku złożonych procesów fizycznych, fizykochemicznych i chemicznych – zachodzących na granicy kruszywa z osnową. Grubość ITZ w betonach zwykłych wynosi zazwyczaj 40–50 µm [64]. Potwierdzają to m.in. prace badaczy rosyjskich [341], którzy na podstawie powiązania wyników z badań mikrotwardości (wykonanych w obszarze do 5 mm od ziarna kruszywa) z analizą zdjęć mikroskopowych wykazali, że grubość ITZ wynosi około 50 µm. Wyniki te potwierdzono również w badaniach własnych nanotwardości betonów, ocenianych przy pomocy czworościennego nanowłóknika Berkovicha [180, 181, 194]. Analizowano w nich ITZ, betonów wykonanych z różną ilością dodatku popiołów lotnych krzemionkowych, w odległości od 5 do 150 µm od granicy ziaren kruszywa grubego. W wyniku tych doświadczeń ustalono, że ITZ, w betonach z 20% dodatkiem popiołów lotnych krzemionkowych, charakteryzuje się dobrymi parametrami mechanicznymi, a jej grubość wynosi ok. 50 µm. Zwiększenie ilości dodatku do 30% skutkuje natomiast powiększeniem zasięgu tej strefy i pogorszeniem jej właściwości [180, 181, 198].

Mimo iż ITZ jest częścią matrycy cementowej to jej budowa znacząco różni się od składu zaczynu położonego w dalszej odległości od ziaren kruszywa. W literaturze dostępnych jest kilka modeli, które opisują morfologię i strukturę ITZ, np. [34, 609], natomiast dogłębny ich przegląd przedstawiono w [64]. Na podstawie dokładnej analizy mikrostruktury ITZ przedstawionej w pracy [322] stwierdzono, że bezpośrednio przy powierzchni kruszywa występuje warstwa zorientowanych kryształów CH o grubości około 0,5 μm , poza którą jest warstwa C-S-H o podobnej grubości. Układ ten jest określany jako podwójna błona. W dalszej odległości od ziaren kruszywa występuje główna ITZ zawierająca produkty hydratacji cementu z większymi kryształami portlandytu. Według [143] przy styku kruszywa z zaczynem procentowa zawartość fazy CH jest ponad dwukrotnie wyższa w porównaniu do C-S-H. Budowa ITZ jest zależna od licznych czynników technologicznych, oraz od rodzaju i składu betonu w jakim występuje, w odniesieniu zarówno do matrycy jak i kruszywa [64, 307]. Ponadto znaczącą rolę, mającą wpływ na grubość jak i mikrostrukturę ITZ, przypisuje się ilości wody w mieszance betonowej [124]. Najistotniejsze czynniki decydujące o budowie i właściwościach ITZ zestawiono w pracy [232]. Zalicza się do nich:

- skład mineralogiczny cementu i obecność w nim domieszek,
- rodzaj, wielkość, skład mineralogiczny i chropowatość kruszywa oraz, zanieczyszczenie i wysuszenie ziaren wypełniaczy,
- wskaźnik w/c betonu,
- sposób zagęszczenia mieszanki betonowej,
- obecność w składzie betonu domieszek plastyfikujących i dodatków mikrowypełniających,
- kinetykę twardnienia, czas i sposób dojrzewania oraz warunki cieplno-wilgotnościowe panujące podczas dojrzewania betonu.

Z przytoczonych powyżej czynników mających wpływ na budowę ITZ pierwszorzędną rolę należy przypisać największym inkluzjom występującym w betonie. O budowie ITZ w głównej mierze decyduje adhezja pomiędzy kruszywem a matrycą. Na przyczepność stwardniałego zaczynu cementowego do kruszywa główny wpływ ma: mechaniczne szepianie się zaczynu z szorstką powierzchnią kruszywa, powstawanie produktów reakcji chemicznych pomiędzy tymi materiałami oraz przyczepność kapilarna. Czwartym czynnikiem, który może decydować o tworzeniu się silnych ITZ w strukturze betonu jest tzw. zjawisko epitaksji, czyli proces chemiczny powodujący budowę i wzrost nowych sieci kryształów na powierzchni ziaren kruszywa. W dotychczasowych badaniach stwierdzono, że adhezja zaczynu w betonach z zastosowaniem kruszyw łamanych jest większa niż w kompozytach z udziałem kruszyw otoczkowych [198, 200, 202, 203, 456–459, 494]. Szczególnie dobrą przyczepnością ziaren kruszywa do zaczynu charakteryzują się wapienie i inne wypełniacze węglanowe [198, 20, 202, 203, 458, 494]. Ma to głównie związek z tym, że kruszywa tego typu mają bardziej rozwiniętą powierzchnię w stosunku do innych wypełniaczy, a ponadto są silnie aktywne chemicznie. W wyniku badań ITZ, w oparciu o metodę przewodnictwa elektrycznego

udowodniono, że w betonach z wypełniaczami węglanowymi zachodzą reakcje chemiczne między wapieniem a zaczynem cementowym dzięki czemu mikrostruktura na styku obu faz jest bardziej zwarta [449]. Pod uwagę wzięto kruszywa o bardzo różnych zakresach uziarnienia od #16–#20 do #60–#100. W wyniku przeprowadzonych eksperymentów ustalono, że korzystne interakcje w ITZ wapieni dotyczą głównie kruszyw o bardzo małym uziarnieniu, natomiast grubość styku między ziarnami a zaczynem zmniejsza się wraz z zastosowaniem mniejszych wypełniaczy [449].

Oceniając wpływ największych inkluzji na kształtowanie się ITZ w betonie należy zwrócić uwagę na wielkość ziaren zastosowanego kruszywa, ponieważ grubość ITZ ma ścisły związek z przyjętym stosem okrucowym. Dzieje się tak, gdyż wokół kruszywa grubego gromadzi się, znacznie grubsza warstwa wody niż wokół np. drobnych ziaren piasku. Ma to szczególne znaczenie w przypadku np. gładkich kruszyw otoczkowych. Grubsza ITZ występująca w obrębie dużych inkluzji, zawierająca większą ilość wody, powoduje zwiększoną porowatość w tej strefie kompozytu. Dodatkowym czynnikiem, który wpływa na wyższy wskaźnik porowatości w ITZ jest efekt ściany. Powoduje on, że w sąsiedztwie dużych inkluzji ziarenka cementu nie mogą być upakowane ciasno w obszarze zewnętrznych powierzchni kruszywa. W literaturze dostępne są wyniki badań, z których wynika, że porowatość zaczynu na styku z kruszywem może wynosić od 30% [503] do nawet 50% [143]. Udowodniono również, że rozkład porowatości w tej strefie przyjmuje tendencję spadkową, wraz z oddalaniem się od powierzchni styku. Już w odległości 40 μm od granicy ziarna zawartość porów w zaczynie wynosi około kilkunastu procent by dalej sukcesywnie spadać do poziomu wynoszącego blisko 5% w części oddalonej od ziarna o 70 μm [143, 449].

Wysoka porowatość ITZ wpływa m.in. na uaktywnienie się w tym obszarze betonu jego właściwości reologicznych. Wokół dużych ziaren kruszywa pojawia się, w znaczącym stopniu skurcz i pęcznienie, co powoduje, że pod wpływem naprężeń obszar ten staje się podstawowym punktem niewralgicznym betonu podatnym na uszkodzenia. Wysoka porowatość ITZ wraz z nagromadzonymi w tej strefie kruchymi kryształami portlandytu obniża niewątpliwie jakość ITZ i powoduje, że właśnie w tym obszarze betonu dochodzi do inicjacji pierwszych pęknięć w materiale.

Dodatkowo należy zwrócić uwagę, że ITZ tworzy się również przy powierzchni ziaren kruszywa drobnego [388]. Mimo, że jej grubość jest w tym przypadku znacznie mniejsza od rozmiarów ITZ powstającej w okolicy kruszyw grubych, to jednak efekty wynikające z występowania tej strefy w obrębie ziaren piasku nakładają się na procesy powstawania ITZ przy większych inkluzjach. W konsekwencji może to powodować dodatkowe zwiększenie obszaru kontaktu na granicy kruszywa grubego z zaczynem [387].

Oprócz analiz kompozycji ITZ, na podstawie badań mikrostruktury [34, 609], w literaturze znajdują się również propozycje analitycznego i matematycznego opisu roli tej fazy w kształtowaniu cech kompozytów z matrycami cementowymi. Wg zaproponowanego w pracach [329, 467] czterofazowego modelu sferycznego betonu znajomość parametrów ITZ takich jak: moduł sprężystości czy iloraz Poissona

ma bezpośredni związek z charakterystykami mechanicznymi betonu traktowanego jako czwarta ekwiwalentna homogeniczna faza. Z wniosków przedstawionych w [329] wynika, że na efektywny moduł sprężystości betonu wpływa: uziarnienie kruszywa i maksymalna wielkość inkluzji, oraz w wyraźny sposób ITZ; natomiast na podstawie zależności podanych w [467] możliwe jest ustalenie modułu sprężystości ITZ, jeśli znana jest wartość tego parametru dla betonu lub zaprawy.

Ponieważ rola ITZ ma fundamentalny wpływ na kształtowanie cech mechaniczno-wytrzymałościowych betonu, oraz w głównej mierze decyduje o trwałości i procesach destrukcji materiału, tym samym wymaga ona precyzyjnych badań. Wg prac [65, 443] stosowanych jest kilka różnych metod oceniających właściwości ITZ pomiędzy kruszywem a zaczynem cementowym. Zaliczyć do nich można:

- badania mechaniczne (pomiarы wytrzymałości na ścinanie i odrywanie, analizy mikrotwardości),
- badania przy zastosowaniu technik proszkowych (dyfraktometria rentgenowska, termiczna analiza różnicowa),
- analizy mikroskopowe (elektronowa, mikrosondą rentgenowską).

Z grupy przytoczonych powyżej metod efektywnym sposobem pozwalającym na ocenę parametrów matrycy cementowej w obszarze styku z kruszywem są badania mikro- i nanotwardości. Wg autorów pracy [65] wykorzystanie metody badań mikrotwardości pozwala na ocenę cech mechanicznych ITZ i ze względu na swoją skalę okazuje się użytecznym narzędziem do określania takich parametrów ITZ jak moduł sprężystości i wytrzymałość, oraz pozwala na wyznaczenie szerokości tej strefy. Natomiast wg [271] niezastąpionymi w przypadku analizy stref kontaktowych we wszystkich kompozytach betonowych są badania twardości tych miejsc wykonane przy zastosowaniu nanowłókników [181, 194, 197].

Warstwa stykowa ma istotny wpływ na właściwości mechaniczne zwłaszcza w betonach powszechnie stosowanych tzn. o wytrzymałości 30–40 MPa [65]. A. M. Brandt twierdzi, że rola ITZ w betonach wysokowartościowych jest mniejsza i możliwe jest ograniczenie wpływu tej strefy na odkształcalność i wytrzymałość kompozytów poprzez modyfikację struktury betonu, składu i rodzaju stosowanych dodatków, a także technologii wykonania betonu [64]. Dokładna analiza mikrostruktury betonu, na styku kruszywa grubego z matrycą cementową, wynika głównie z roli jaką pełni w przenoszeniu przez przyczepność sił i przemieszczeń między łączonymi fazami [64]. Większe zwrócenie uwagi na ten obszar w betonie wiąże się również z zaobserwowaniem udziału ITZ w przekazywaniu naprężeń z kruszywa na stwardniały zaczyn cementowy, co ma bezpośredni związek z powstawaniem pierwszych uszkodzeń pojawiających się w tej fazie kompozytu [308]. Początek zarysowania, występujący w ITZ, wynika ponadto ze znacznie gorszych jej parametrów wytrzymałościowych. Wg pracy [232] zależność między wytrzymałościami poszczególnych faz kompozytu betonowego zapisać można następującą zależnością:

$$f_{c1} > f_{c3} > f_{c2} \quad (3.1)$$

gdzie: f_{c1} – wytrzymałość kruszywa, f_{c2} – wytrzymałość ITZ, f_{c3} – wytrzymałość matrycy.

Mimo, iż w początkowym okresie twardnienia wytrzymałość ITZ jest niewielka (wzór 3.1.) a jej grubość znaczna parametry tej strefy betonu mogą ulec poprawie w wyniku występujących reakcji CH z dodatkami pucolanowymi [379]. Dobre rezultaty uzyskiwane są m.in. w przypadku stosowania do betonu: mikrokrzemionki, granulowanego żużla wielkopieczowego i popiołów lotnych.

W pracy [311] przedstawiono wyniki badań, w których oceniano wpływ modyfikacji początkowej struktury betonu na parametry ITZ. Podczas eksperymentów stosowano do wykonania mieszanek betonowych dwa różne rodzaje cementów i kruszywa oraz trzy różne rodzaje dodatków. W części badań dotyczących wpływu drobnoziarnistych wypełniaczy na budowę ITZ wykorzystano jako substytuty spoiwa: popiół lotny klasy C i F w ilości 20%, oraz żużel i mikrokrzemionkę w dwóch różnych zakresach procentowych (10 i 30% mas. w przypadku żużli oraz 5 i 16% mas. w przypadku mikrokrzemionki).

Oceniając wpływ poszczególnych dodatków najlepsze wyniki uzyskano w przypadku stosowania mikrokrzemionki, która reagowała bardzo szybko (nawet w młodym wieku) powodując redukcję zasięgu ITZ z 50 μm do mniej niż 8 μm . Mniej efektywna okazała się modyfikacja matrycy dodatkiem żużli. W tym przypadku korzystne efekty uzyskano jedynie przy zastosowaniu większej ilości, czyli 30% dodatku zarówno po 7 jak i 65 dniach dojrzewania. W przypadku popiołów lotnych o powierzchni właściwej wynoszącej około 400 m^2/kg oba rodzaje tego dodatku okazały się efektywnymi modyfikatorami ITZ, ale dopiero po okresie 28 dni i późniejszym. W wyniku reakcji pucolanowej w betonach z popiołami nastąpiła redukcja dużych porów w obszarze ITZ dzięki czemu strefa w obszarze kruszywa grubego stała się bardziej homogeniczna i mniej przepuszczalna [311].

Ponadto, w kontekście analizy ITZ, w betonach z dodatkiem popiołów lotnych krzemionkowych, z informacji podanych w [388] wynika, że drobne ziarna popiołów powodują rozproszenie energii powodującej rozwój uszkodzeń co skutkuje tym, że pęknięcia rozwijają się zazwyczaj w obszarach styku popiołów z zaczynem, nie zaś bezpośrednio przez ziarna. Taki sam sposób rozwoju defektów występuje również w kompozytach wysokopopiołowych, w których dodatek ten traktowany jest jako aktywne mikrokruszywo, np. [605]. Na podstawie wyników badań przedstawionych w pracach [373, 389] można wnioskować że dodatek popiołów lotnych do betonu w korzystny sposób modyfikuje mikrostrukturę ITZ w obszarze kruszywa grubego, poprawiając jej parametry.

Dowodzą tego również wyniki badań oceniające szerokość mikrorys i morfologię ITZ w betonach modyfikowanych dodatkiem krzemionkowych popiołów lotnych. Na ich podstawie ustalono, że modyfikacja struktury zaczynu 20% dodatkiem tego substytutu spoiwa powoduje wzmocnienie ITZ w obszarze kruszywa grubego poprzez ograniczenie szerokości mikropęknięć i zhomogenizowanie struktury warstwy stykowej. Dowiedziono również, że lepsze parametry mechaniczne w tej strefie betonu uzyskiwano w betonach o dłuższym okresie dojrzewania [180, 188, 194, 196].

Nie ulega jednak wątpliwości, że ITZ pomiędzy kruszywem grubym a matrycą stanowi najsłabsze miejsce w materiale, w którym dochodzi do inicjacji pierwszych rys. Problemy dotyczące tych zagadnień opisano dokładnie w pracach [194, 195].

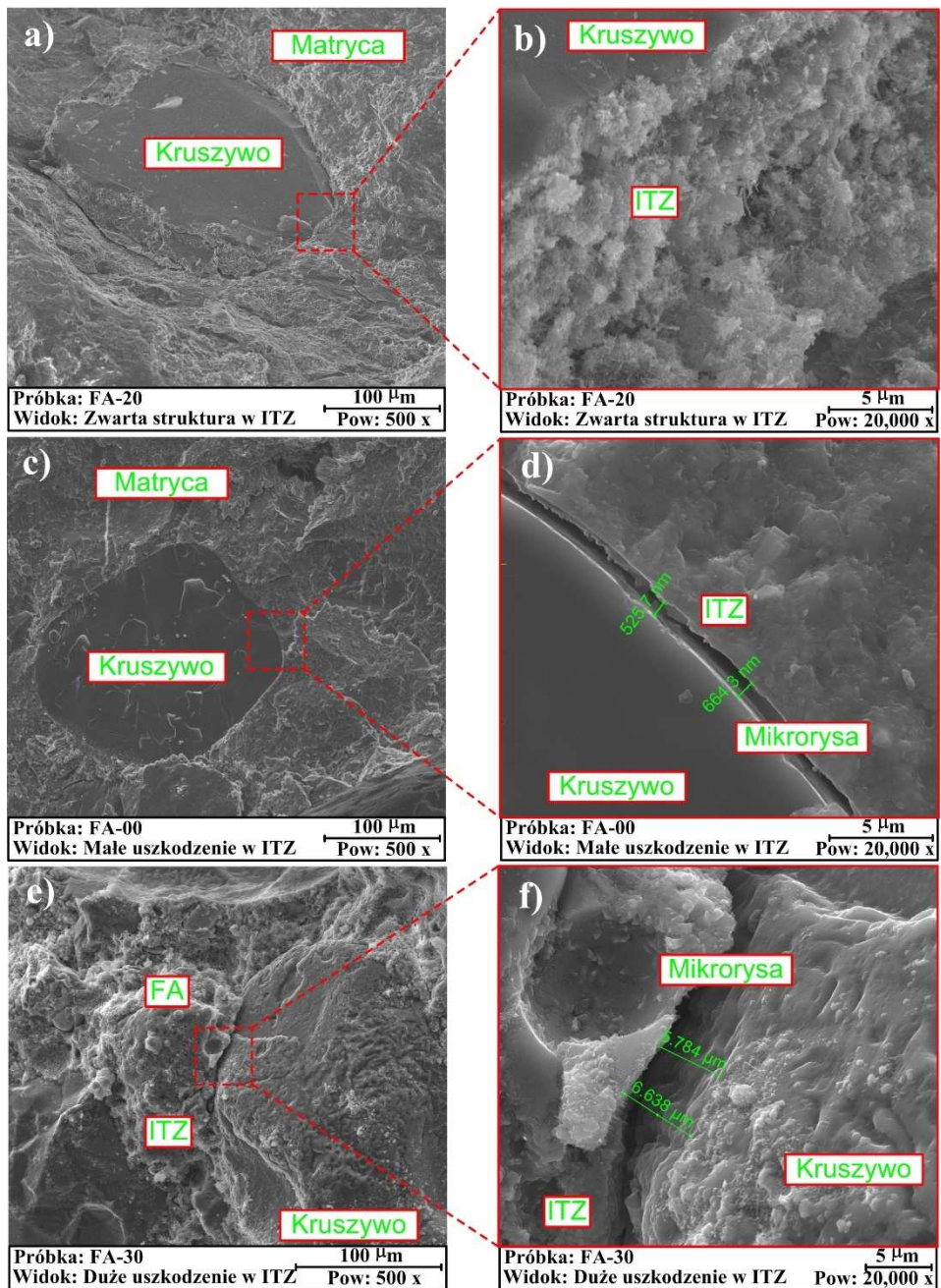
W wyniku przeprowadzonych analiz ustalono m.in. że proces rozwoju mikrorys w ITZ przebiega wieloetapowo, w wyniku rozwoju początkowo pęknięć prostych (straight crack) a następnie skrzydłowych (wing crack) [194, 195]. Na tempo wzrostu pęknięć wpływ mają natomiast wartości poziomów naprężeń krytycznych σ_I i σ_{II} [66, 133, 195, 202, 203, 232, 233, 494]. Na podstawie analizy dużej ilości zdjęć SEM (pokazujących mikrostruktury ITZ w betonach zwykłych), ustalono że ze względu na morfologię i poziom zdefektowania tej fazy betonu wyróżnić można 3 przypadki, tzn.:

- ITZ jest zwarta i nie ma wyraźnych uszkodzeń (Rys. 3.5.a),
- widoczne są nieduże pęknięcia w strefie ITZ, o wielkości mikrorysy nie przekraczającej 1 μm (Rys. 3.5.c),
- strefa ITZ jest znacznie zdefektowana z pęknięciami o wielkości mikrorysy przekraczającymi 1 μm ; matryca wyraźnie oddziela się od ziaren kruszywa czasami w formie dużych uskoków (Rys. 3.5.e).

Przykłady każdego z powyższych charakterystycznych obrazów obszaru ITZ, na podstawie badań własnych, pokazano na Rys. 3.5 [179]. W celu lepszego wyróżnienia każdego z przypadków do analizy wybrano po 2 zdjęcia SEM – wykonane przy tych samych powiększeniach i przy zastosowaniu tej samej skali. Szczegółowy przegląd innych obrazów pęknięć, które mogą występować w strefie ITZ opisano w [194].

Szerokość mikropęknięć, przy styku z kruszywem grubym, jest m.in. istotna z punktu widzenia możliwości swobodnego przemieszczania się wilgoci, w trakcie zamarzania wody w betonie. Ma również znaczenie w przypadku betonów poddanych cyklicznemu zamarzaniu i rozmrażaniu. Jednak, w wyniku tworzenia się struktury lodu, w zamarzającym kompozycie, rola tych defektów jest minimalizowana. W takiej sytuacji nie mają już one takiego wpływu na parametry mechaniczne betonu jak w przypadku materiału pracującego w temperaturze pokojowej. Dopóki w betonie znajduje się lód jest on w stanie zamrykać występujące defekty i powodować jego mikrosprężanie [487].

Parametry – zarówno warstw stykowych, inkluzji z matrycą jak i właściwego zaczynu cementowego – mogą być skutecznie wzmocnione w wyniku stosowania modyfikacji materiałowej. Część z tych możliwości, jak np. wykorzystanie aktywnych dodatków mineralnych, opisano po części powyżej. Do innych nowych sposobów, mogących skutecznie ulepszyć strukturę kompozytu betonowego, zaliczyć można m.in.: wykorzystanie w szerokim zakresie domieszek, modyfikację betonu polimerami, wykorzystanie bakterii do wzmocnienia uszkodzonej matrycy czy zastosowanie nanododatków. Ponieważ zakres możliwości związanych z tą tematyką jest dosyć obszerny zostaną one szczegółowo przedyskutowane w kolejnym rozdziale.



Rys. 3.5. Charakterystyczne obrazy w strefie ITZ: a) zwarta ITZ, b) mała mikrorysa w ITZ, c) duża mikrorysa w ITZ

4. Kierunki modyfikacji materiałowej betonu

4.1. Czynniki decydujące o potrzebie modyfikacji struktury betonu

Wg pracy [541] modyfikacja betonu może mieć dwojaki charakter, tzn.:

- naturalny, związany z oddziaływaniem czynników zewnętrznych na element, np. poprzez: odwadnianie próżniowe, wirowanie, wibroprasowanie, obróbkę termiczną, itp.,
- ingerujący w strukturę betonu od wewnątrz, przez stosowanie domieszek i dodatków.

Pierwszy ze sposobów wykorzystuje różne, powszechnie znane, możliwości pozwalające na poprawę parametrów materiału, głównie w prefabrykacji betonowej. Drugi z kierunków, związany jest bezpośrednio z zabiegami dotyczącymi zmian w pierwotnej budowie betonu i będzie on stanowił myśl przewodnią bieżącego podrozdziału.

Ponieważ struktura betonu złożona jest z dwóch głównych faz, tzn. kruchej matrycy cementowej oraz sztywnych inkluzji w postaci kruszywa, a dodatkowo wyraźnie rozgraniczających te komponenty warstw stykowych – materiał ten jest typowym kompozytem. Powoduje to, że jest on podatny na modyfikację ponieważ jego właściwości nie są zależne wyłącznie od proporcji poszczególnych komponentów kompozytu, ale również od wzajemnego oddziaływania między nimi. Oznacza to, że znaczenie niektórych składników może być znacznie większe, niż ich masowy lub objętościowy udział w tworzywie, a nawet niewielka ilość modyfikatora może zmienić właściwości materiału [345].

Należy dodać że rodzaje materiałów, stosowanych jako inkluzje w kompozycie betonowym, pozostają właściwie niezmiennie od wielu lat, chociaż i tutaj pojawiają się nowe możliwości i rozwiązania, np. wykorzystywanie kruszyw z recyklingu. Niemniej jednak podstawowymi wypełniaczami w strukturze betonu są najczęściej kruszywa naturalne, kamienne (otczakowe) oraz łamane [200, 203, 247, 399, 442, 456–459]. W przypadku budowy drugiej z podstawowych faz w kompozycie betonowym, czyli matrycy cementowej, jej skład jest już od kilkudziesięciu lat poddawany ciągłym modyfikacjom i ulepszeniom. Z drugiej strony, przed nowoczesnymi betonami stawiane są coraz to nowe wyzwania i wymagania. Kompozyty te wykonywane są bowiem: w różnych terenach i warunkach; zarówno pod wodą (betony podwodne) jak i w chmurach (budynki wysokie), w różnych strefach klimatycznych; zarówno w mroźnej Arktyce jak i upalnej Afryce. Dostosowanie do odmiennych warunków pracy betonu, a właściwie do każdego warunków, umożliwia jego modyfikacja materiałowa. P. Łukowski idąc dalej tym tokiem myślenia stwierdza, że beton w dzisiejszych czasach w coraz większym stopniu staje się materiałem *tailor-made* „szytym na miarę” [345].

Dodatkowo, oprócz korzyści wynikających z wykorzystania modyfikacji materiałowej betonu, w celu dostosowania jego składu do odpowiednich warunków pracy, działania takie pozwalają również na rozwiązanie wielu problemów w technologii betonu. Przykładowe z nich, zestawiono w Tab. 4.1., natomiast w kolejnych podrozdziałach opisano główne kierunki modyfikacji materiałowej betonu. Zaprezentowano przede wszystkim koncepcje z wykorzystaniem nanotechnologii. W zakresie innych

stosowanych rozwiązań skupiono się zarówno na sposobach tradycyjnych i dobrze już znanych, jak np. wykorzystanie dodatków polimerowych czy domieszek, ale przedstawiono również nowe i aktualne tendencje w tym zakresie, jak np. zastosowanie szerokiego zakresu nieklinkierowych suplementów cementu. W ostatnim podpunkcie przeanalizowano koncepcje modyfikacji materiałowej betonu – z nakierowaniem na zapewnienie mu odpowiedniej trwałości, uwzględniając przy tym czynniki środowiskowe.

Tab. 4.1. Modyfikacja materiałowa jako odpowiedź na potrzeby technologii betonu [345, 346]

Technologia betonu – potrzeby	Modyfikacja materiałowa – rozwiązania
Zwiększenie ciekłości mieszanki betonowej przy niskim w/c	Domieszki upłynniające
Poprawa mrozoodporności betonu	Domieszki napowietrzające
Szybsze narastanie wytrzymałości wczesnej betonu	Domieszki przyspieszające wiązanie i/lub twardnienie
Wydłużanie czasu urabialności mieszanki betonowej	Domieszki opóźniające wiązanie
Betonowanie w niskiej temperaturze	Domieszki przeciwmrozowe
Poprawa szczelności betonu	Domieszki uszczelniające; impregnacja hydrofobizująca
Betonowanie pod wodą	Domieszki regulujące lepkość
Zwiększenie wytrzymałości betonu	Pył krzemionkowy
Zmniejszenie kruchości betonu	Polimer jako współspoiwo
Barwienie betonu	Pigmenty

4.2. Innowacyjny sposób modyfikacji materiałowej betonu z wykorzystaniem nanotechnologii

Patrząc na proponowane rozwiązania w zakresie modyfikacji materiałowej betonu, które przedstawiono w Tab. 4.1., widać że dominuje wykorzystanie do tego celu popularnych i dobrze znanych materiałów, tzn. dodatków mineralnych i domieszek, oraz dodatków polimerowych. Przegląd tych koncepcji zostanie dokładnie przedyskutowany w kolejnych podrozdziałach monografii.

Jednak, postęp w zakresie modyfikacji składu betonów już od wielu lat jest inspirowany osiągnięciami nauki o nowych, nietuzinkowych, materiałach [91, 306]. Według autorów pracy [96] materiały są bowiem zaliczane do 12 dziedzin najbardziej dynamicznie rozwijających się i o największym znaczeniu dla społeczeństwa, zajmując w tym zbiorze 4. miejsce.

Obecny rozwój w inżynierii materiałów budowlanych ewaluuje bezsprzecznie w kierunku poznania i ulepszania struktury kompozytów betonowych na poziomie mikro- i nanoskali [91]. Na zaistniałą sytuację wpływ mają z pewnością coraz większe nakłady finansowe na tą gałąź nauki (liczone w mln euro rocznie [91]), a co za tym idzie coraz bardziej zaawansowane badania i coraz bardziej

spektakularne ich wyniki. Można stwierdzić, że w ostatnich latach dokonała się wręcz rewolucja nanotechnologiczna, która wywarła ogromny wpływ na różne dziedziny nauki, takie jak np.: chemia, inżynieria, biologia [518]. W zakresie techniki znaczące ślady nanotechnologii można spotkać już od dawna w: informatyce, elektryce, elektronice, materiałoznawstwie i robotyce [102]. Nie sposób ich również nie zauważyć w obszarze betonu i konstrukcji betonowych [520].

Znaczącym obszarem, w którym szybko rozwijająca się nanotechnologia nadąża za rosnącymi wymaganiami konsumentów, jest przemysł budowlany. Choć na rynku budowlanym dostępna jest już szeroka gama produktów opartych na nanotechnologii, obecnie opracowywane są najnowocześniejsze aplikacje dedykowane przede wszystkim materiałom budowlanym. Nanotechnologia zapewnia materiałom budowlanym niezwykle ulepszone właściwości, a przede wszystkim wytrzymałość mechaniczną, odporność na działanie bakterii, zdolność samooczyszczania, oszczędzanie energii i izolację termiczną, by wymienić tylko kilka [235].

W branży budowlanej jedną z najważniejszych dziedzin, w których zastosowanie nanotechnologii jest dość przejrzyste, wiąże się z produkcją betonu. Nanotechnologia ma duży potencjał, aby przyczynić się do zrozumienia zachowania tego materiału, w celu poprawy jego właściwości mechanicznych, zmniejszenia kosztów produkcji oraz wdrożenia na większą skalę koncepcji i materiałów ekologicznych, np. [466]. Przegląd całkiem licznych już zastosowań nanotechnologii, w przemyśle budowlanym, przedstawiono w [526].

Nanoinżynieria pozwala ująć problemy w sposób ciągły od nano do makro skali i uzasadnia właściwości techniczne materiałów, odwołując się do ich struktury [52, 88]. W grupie nanomodifikatorów betonu znajdują się zatem zarówno nanododatki jak i nanodomieszki. Stąd zagadnienia te zostały wydzielone do omówienia w bieżącym, oddzielnym, podrozdziale.

Koncepcyjnie nanotechnologię można zdefiniować jako zdolność do tworzenia nowych struktur w najmniejszej skali, przy użyciu narzędzi i technik, które umożliwiają zrozumienie i manipulowanie materią w nanoskali, na ogół od 0,1 do 100 nm [499, 607].

Chociaż powyższa wykładnia jest najczęściej stosowaną, tzn. ograniczającą stosowanie nanotechnologii do zakresu poniżej 100 nm, wydaje się ona wykluczać liczne materiały i urządzenia. Głównie dotyczy to badań w dziedzinie farmacji. Z tego powodu niektórzy naukowcy nie zgadzają się ze sztywną definicją opartą na rozmiarze poniżej 100 nm [36], proponując w zamian inne – bardziej elastyczne. Jedna z nich podana w [36] mówi, że nanotechnologią jest projektowanie, charakterystyka, produkcja i zastosowanie struktur, urządzeń i systemów poprzez kontrolowane manipulowanie wielkością i kształtem w skali nanometrycznej (atomowej, molekularnej), która wytwarza struktury, urządzenia i systemy o co najmniej jednej nowej lub wyższej charakterystyce lub własności.

W tym miejscu należy zdać sobie sprawę, że przełomowe odkrycia i prace w dziedzinie nanotechnologii betonu nie byłyby możliwe gdyby nie wdrażany sukcesywnie w tym zakresie rozwój specjalistycznego sprzętu i urządzeń pomiarowych. Rozwój przyrządowania, o wysokiej rozdzielczości przestrzennej, umożliwił obserwację

struktury betonu w nanoskali i zmierzenie fizycznych, chemicznych i mechanicznych właściwości jego faz mikroskopowych i nanoskopowych. Należy zwrócić uwagę na pionierskie zastosowanie nanoindentacji do oceny właściwości mechanicznych betonu, np. określania parametrów ITZ [181, 194, 197, 271, 341, 355].

Rozwijana sukcesywnie technologia mikroskopów skaningowych (SEM) i transmisyjnych (TEM) pozwalała na dokładne poznanie struktur kompozytu. Z drugiej strony, stosowana nie od tak dawna ale znana już od ponad 30 lat, mikroskopia sił atomowych (atomic force microscope – AFM) była jedną z technik umożliwiających rewolucję nanotechnologiczną i była kluczem do wielu postępów w nanotechnologii molekularnej.

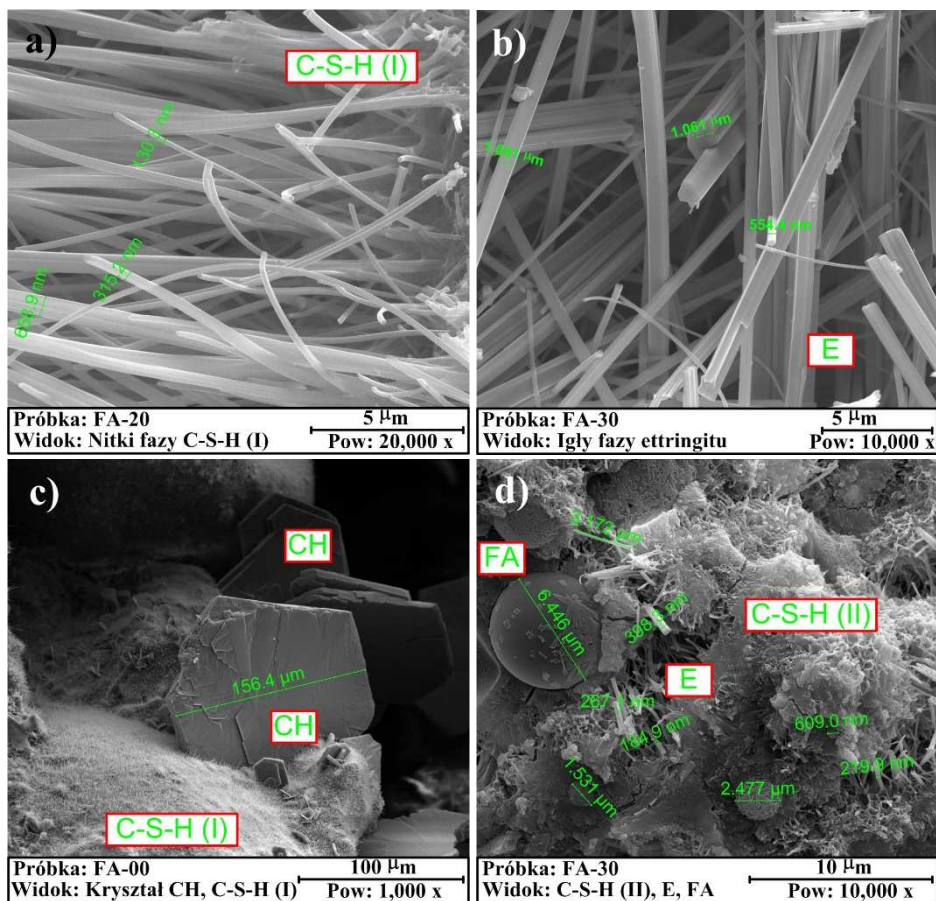
Do innych technik, stosowanych powszechnie w badaniach nanostruktury betonu, zaliczyć można min. wykorzystanie mikrotomografii komputerowej, np. [455] i magnetycznego rezonansu jądrowego, np. [450]. Pełną charakterystykę większości metod i urządzeń wykorzystywanych w tym zakresie podano w [499]. Ponieważ stosowanie powyższych urządzeń ma niezwykle istotne znaczenie w poznaniu i zrozumieniu procesów zachodzących w kompozycie, na poziomie mikro- i nanoskali, wykorzystano je również w badaniach własnych. W tym celu zbadano struktury badanych betonów, z wykorzystaniem techniki SEM (Roz. 6.3.4.), oraz przy pomocy tej metody przeanalizowano morfologię ziaren popiołów lotnych krzemionkowych (Roz. 5.5.4.) Dodatkowo, do oceny wielkości i rozkładu porów, w przedmiotowych betonach, posłużono się analizami wykonanymi z użyciem mikrotomografu komputerowego (Roz. 6.4.4.).

Ciągły rozwój techniki mikroskopowej wpływa na coraz większe możliwości obserwacyjne nowoczesnych mikroskopów. Dzięki temu (w trakcie badań) sięga się do coraz bardziej zawężonego pola obserwacji, uzyskując, dzięki zastosowaniu silniejszych powiększeń, bardziej szczegółowe informacje o budowie materiałów [77]. W trakcie badań matrycy cementowej, z wykorzystaniem AFM, można np. zaobserwować, że jej struktura złożona jest z żelu C-S-H, którego cząstki mają powierzchnię $60 \times 30 \text{ nm}^2$ i grubość 5 nm. Dowodzi to stwierdzeniu, że beton jest powszechnie spotykanym specyficznym materiałem, opartym na nanocząstkach [406].

Dowodem tego mogą być zdjęcia 3 podstawowych faz betonu, wykonane z wykorzystaniem techniki SEM. Na rys. 4.1. pokazano pomierzone grubości struktur: nitek C-S-H (I) (Rys. 4.1.a), igieł ettringitu (Rys. 4.1.b) i heksagonalnego kryształu portlandytu (Rys. 4.1.c). Na Rys. 4.1.d widać dodatkowo, skupisko kilku pomierzonych faz wraz z drobnymi ziarnami krzemionkowych popiołów lotnych. Dominującą jednostką na zdjęciach są zdecydowanie nanometry.

Wg pracy [255] nanomodyfikacja będzie stanowiła dominującą drogę rozwoju nowoczesnych materiałów budowlanych. W przyszłości może ona zrewolucjonizować przemysł budowlany, umożliwiając dostosowywanie struktury i właściwości kompozytów na bazie cementu, poprzez optymalny dobór nanocząstek, skutecznie modyfikujących ich strukturę, pod kątem np. zwiększenia wytrzymałości mechanicznej lub poprawy innej istotnej cechy betonu (por. koncepcja szycia na miarę).

Podstawowe koncepcje dotyczące nanomodyfikacji betonu (nanomodyfikacja prosta i złożona), przedstawił L. Czarnecki w pracy [88]. Nanomodyfikacja prosta polega na jednostopniowym wprowadzeniu nanomodyfikatorów do mieszanki betonowej, a nanomodyfikacja złożona jest wielostopniowa. Przykłady obu typów można znaleźć w [53].



Rys. 4.1. Wielkości struktur faz w betonie: a) nitek fazy C-S-H (I), b) igieł E, c) heksagonalnego kryształu CH, d) igieł E i ziaren popiołów lotnych krzemionkowych

Nanomodyfikacja materiałów budowlanych wg L. Czarneckiego [91], uzasadnia nie tylko szansę na uzyskiwanie trwałych i niezawodnych kompozytów, ale również dalszy rozwój technologii betonu. Autor pracy [91] konstatuje również, że problemy inżynierskie już od dawna obserwuje się na poziomie skali makro, natomiast ich uzasadnienia a nawet rozwiązania dostępne są w mikro- bądź nawet nanoskali. Wg informacji podanych w [53, 88] osiągnięcie kompozytów o coraz większej wytrzymałości, trwałości i odporności na kruche uszkodzenia,

możliwe jest dzięki wprowadzeniu do mikrostruktury betonu niereaktywnych bądź reaktywnych nanocząstek – z grupy zarówno dodatków jak i domieszek.

Poniższy zbiór zawiera szeroki zakres materiałów, do których zalicza się zarówno, tradycyjne (drobne) modyfikatory matrycy cementowej jak: popioły lotne, mikrokrzemionka, mikrowłókna, krzemionka strąceniowa lub nanokrzemionka, ale również wdrażane od niedawna do technologii betonu: nanotlenki, np.: TiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , nanocząstki cementu: C_2S , C_3S , C_3A , C_4AF , oraz nanomateriały węglowe: nanorurki, nanowłókna, grafen [266, 374, 400-402, 541]. Zestawienie wszystkich rodzajów i typów nanododatków przedstawiono w Tab. 4.2.

Tab. 4.2. Zbiór nanododatków stosownych w modyfikacji materiałowej betonu

Klasa nanododatku	Typ nanododatku
nanotlenki	Nanokrzemionka (Ditlenek krzemu), SiO_2
	Ditlenek tytanu, TiO_2 ,
	Tritlenek aluminium, Al_2O_3
	Tritlenek żelaza, Fe_2O_3
	Tritlenek chromu, Cr_2O_3
	Nadtlenek cunku, ZnO_2
	Tlenek miedzi, CuO
Nanocząstki cementu	Nano: C_2S , C_3S , C_3A , C_4AF
Nanomateriały węglowe	Nanorurki
	Nanowłókna
	Grafen

Analizując 3 klasy nanododatków, podane w Tab. 4.2., należy stwierdzić że do tychczas, jako modyfikatory struktury betonu, najczęściej wykorzystywane były nanotlenki. Materiały te stosowane są w niedużych ilościach, w zakresie 0,2–12% mas., jednak najkorzystniejsze wyniki parametrów betonu uzyskuje się gdy przedział ich dozowania zawiera się od 0,5 do 5% mas. [400]. Szczegółowy przegląd wpływu nanotlenków na szerokie spektrum właściwości betonu podano w [374, 400].

Należy zauważyć, że w tej grupie materiałów już od lat z powodzeniem stosowana jest nanokrzemionka, która w ilości do 5% mas. cementu poprawia wyraźnie parametry mechaniczne betonu. Przegląd zagadnień dotyczących wytwarzania i stosowania tego nanododatku znaleźć można w [237, 238], natomiast istotne informacje dotyczące wpływu nanokrzemionki na parametry betonów zwykłych i wysokowartościowych w [235, 606].

Inne nanotlenki, zwarte w Tab. 4.2., są wykorzystywane jako dodatki do betonu zdecydowanie rzadziej [374]. Jednak niektóre z nich, jak np. tlenek tytanu, oprócz wzmacniania struktury kompozytu, poprzez wzrost jego wytrzymałości na ściskanie o 65% i redukcję porowatości o 15% [400], może spełniać również inne istotne zadania. Materiał ten stosowany jest z powodzeniem w betonach fotokatalitycznych, czyli tzw. betonach samoczyszczących.

Fotokataliza to zjawisko umożliwiające reakcje chemiczne lub przyspieszające ich przebieg pod wpływem światła. Produkty fotokatalityczne wykorzystują ten proces do utleniania zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych zawartych w powietrzu i osadzonych na powierzchniach elementów budowlanych. Szkodliwe substancje są przekształcone w nieszkodliwe azotany i węglany. Proces fotokatalizy zachodzi nie tylko przy bezpośrednim naświetleniu, lecz również przy świetle odbitym. W związku z tym, że na powierzchniach budowli osadzają się zanieczyszczenia i rozwijają mikroorganizmy, to produkty fotokatalityczne rozkładają je powstrzymując osadzanie brudu i ułatwiają wmywanie go. Zjawisko to pokazuje wyrażenie Rys. 4.2. Produkty fotokatalityczne efektywnie i w sposób ciągły eliminują trujące zanieczyszczenia gazowe z powietrza, co polepsza jakość życia i zmniejsza zapadalność na choroby cywilizacyjne [52].



Rys. 4.2. Przebieg zjawiska fotokatalizy na terenach zurbanizowanych [52]

Technologia betonu fotokatalitycznego opiera się na zastosowaniu nanocząstek TiO₂, który wykazuje właściwości fotokatalityczne oraz hydrofilowe. Na powierzchni betonu, zawierającego nanokrystaliczny TiO₂, tworzą się rodniki wodorotlenowe OH⁻ o silnych właściwościach utleniających, które utleniają i rozkładają różnego rodzaju zabrudzenia organiczne (tłuszcze, oleje, spaliny, bakterie, gazy zapachowe). Dzięki zastosowaniu tego typu betonu, obniżeniu ulega ilość tlenków azotu i siarki. Podczas naświetlania promieniami ultrafioletowymi (UV) szkodliwe tlenki azotu NO_x przechodzą w jony azotanowe NO₃⁻. Jony

azotanowe reagują z wodą deszczową i tworzą kwas azotowy, który jest neutralizowany na powierzchni betonu i splukiwany przez opady deszczu (Rys. 4.2.). Podobne procesy zachodzą w przypadku tlenków siarki [52]. Na podstawie dostępnych wyników wcześniejszych badań wykazano, że poziom szkodliwych tlenków siarki i azotu może być zredukowany w ten sposób nawet o 20–80% [102].

Co istotne, ditlenek tytanu może być stosowany we wszystkich rodzajach betonów, a jego dodatek nie ma wpływu na inne właściwości kompozytu. Ponadto, nanometryczny TiO_2 jako fotokatalizator, nie ulega zużyciu podczas zachodzących reakcji. Powoduje to, że proces oczyszczania powietrza jest długotrwały i stale odnawialny [152].

Mimo to, pewne istotne czynniki mają wpływ na proces fotokatalizy i intensywność zachodzących reakcji. Zależy on m.in. od [582]:

- jakości powierzchni betonowej (ilości zastosowanego cementu z TiO_2 , sposobu wykończenia powierzchni),
- natężenia promieniowania UV,
- stężenia szkodliwych tlenków w powietrzu,
- wilgotności względnej (korzystniejsza jest niższa wilgotność),
- temperatury powietrza (korzystniejsza jest wysoka temperatura).

Zalety stosowania TiO_2 okazują się na tyle istotne, że betony fotokatalityczne zaczynają się po mału pojawiać w ofercie producentów betonu, a co za tym idzie planowane jest stosowanie tych rozwiązań w przestrzeni publicznej. Na przykład, beton na bazie cementu Tio-Cem (zawierającego cząstki TiO_2) został już zastosowany na pewnym obszarze przestrzeni miejskiej Warszawy i od jakiegoś czasu oczyszcza powietrze na tym terenie [580].

Nanocząstki cementu, tzw. nanocement (Tab. 4.2.), zostały zaproponowane jako zminiaturyzowane fazy cementu mogące reagować o wiele szybciej niż tradycyjne ich postaci (nawet do 10 x). Otrzymane są przez obróbkę żolowo-żelową i ogrzewanie. Dokładny proces ich przygotowania szczegółowo przedstawiono w specjalnym raporcie [242]. Niestety, z uwagi na pewne trudności związane z ich wytwarzaniem, np. zwiększoną porowatość, nie zostały do tej pory wprowadzone do szerszego zastosowania [227]. Jednak, nie zaprzestano nad nimi prac, ale uznano że wymagają jeszcze ulepszeń. W różnych ośrodkach naukowych na świecie cały czas prowadzone są badania w tym zakresie, a wyniki niektórych z nich można znaleźć np. w [30, 90, 440].

Ważnym krokiem w rozwoju nanomodyfikacji betonu okazało się odkrycie, prawie 30 lat temu przez S. Iijima, nowych odmian alotropowych węgla – zwłaszcza nanostrukturalnych ich odmian, tj. fulerenów i nanorurek węglowych. Doprowadziło to do przełomu w technologii materiałów inżynierskich. Nanorurki węglowe to zwinięte współosiowo płaszczyzny grafenowe o średnicy od 1 do 20 nm i długości sięgającej nawet 200 nm. Nanorurki mogą przybierać postać otwartą lub zamkniętą, jedno- lub wielowarstwową. Struktura tej formy węgla może mieć całkowicie zamkniętą powierzchnię, ponieważ nanorurki są zakończone na jednym lub obu końcach półkolistymi czaszami. Z tego powodu materiały te charakteryzują się dużą różnorodnością budowy, gdyż warstwę grafenu można związać na wiele sposobów, tworząc różne struktury i kształty [152, 526].

Nanorurki różnią się zatem między sobą długością, średnicą a także kątem skrętności. Wyróżnia się następujące ich rodzaje [243, 532]:

- jednowarstwowe,
- wielowarstwowe,
- nanocewki,
- nanotorusy,
- fulereny.

11 lat po swoim odkryciu jego autor opublikował przegląd zagadnień dotyczących nanorurek węglowych i kierunków dalszych badań naukowych w tym temacie. We wspomnianym artykule zamieszczone są również charakterystyczne, wyodrębnione powyżej, formy nanorurek [243]. Nanorurki węglowe cechuje szczególnie duży iloraz długości do średnicy, a mogą być one wytwarzane na kilka sposobów, opisanych w [243, 532]. Ogólnie rzecz ujmując, ich otrzymywanie opiera się na powolnej kondensacji gorących par atomów węgla. Szczegóły dotyczące tych procesów podano w [243, 532].

Przyglądając się bliżej właściwościom tych materiałów trzeba przyznać, że są one wręcz niewiarygodne. Nanorurki charakteryzują się wysoką wytrzymałością na rozciąganie i zginanie, dużą powierzchnią właściwą oraz wysokim współczynnikiem przewodzenia ciepła. Są przy tym lżejsze od aluminium, twardsze od diamentu i wytrzymalsze od hartowanej stali. Zestawienie podstawowych właściwości nanorurek węglowych, wraz z wyrazistym porównaniem ich parametrów z innymi materiałami, przedstawiono na podstawie [152], w Tab. 4.3.

Tab. 4.3. Zestawienie właściwości nanorurek węglowych [152].

Właściwość	Nanorurki węglowe	Porównanie
Rozmiar	Średnica od 1 nm	Średnica ludzkiego włosa 100,000 nm
Wytrzymałość na rozciąganie	63 GPa	Hartowana stal – 1,3 GPa
Odporność na zginanie	Łatwo odkształcają się (bez uszkodzeń) pod wpływem sił zginających	Metale i włókna węglowe pękają na granicach ziaren
Moduł Younga	> 1000 GPa	Stal: 190–210 GPa
Przewodnictwo elektryczne	10^9 A/cm ²	Przewodnik z miedzi topi się przy przepływie prądu o gęstości 10^6 A/cm ²
Odporność na temperaturę	Do 700°C w powietrzu oraz do 2800°C w próżni	Stal żaroodporna do 1200°C
Przewodność cieplna	6000 W/mK	Diament ~ 2000 W/mK
Gęstość	1,33–1,40 g/cm ³	Aluminium – 2,72 g/cm ³

Z uwagi na liczne zalety nanorurek (Tab. 4.3.) są one sukcesywnie i z powodzeniem wprowadzane do przemysłu betonowego. W technologii betonu nanorurki stosowane są głównie do wzmacniania zapraw cementowych i betonów na zasadzie zbrojenia rozproszonego, np. [55]. Mając na uwadze fakt, że wytrzymałość na rozciąganie nanorurek węglowych jest 2 rzędy większa, a moduł sprężystości rząd większy niż dla stali zbrojeniowej, można przypuszczać, że zbrojenie za pomocą nanorurek może być przełomem w technologii betonu [152]. Ponadto, ze względu na bardzo duży stosunek długości do średnicy i zbliżone rozmiary do struktur fazy C-S-H, nanorurki w hydratyzowanym zaczynie cementowym mogą utrudniać powstawanie i rozwój rys w betonie [102].

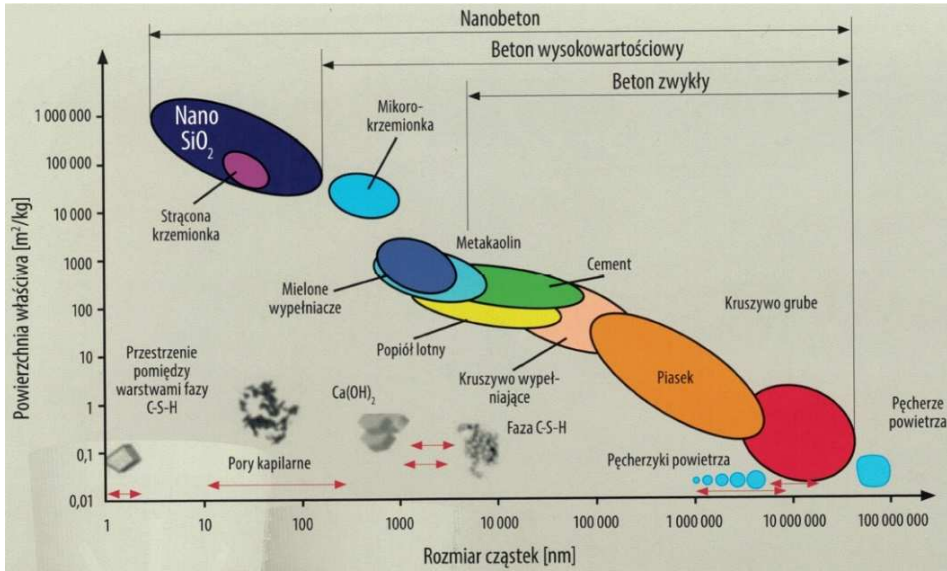
Modyfikowanie betonu nanorurkami ma jednak także wady. Nanorurki są wciąż bardzo drogie, a w związku z tym produkcja betonu nawet z bardzo niewielką ilością tego nanododatku byłaby kosztowna. Podobny problem (ze zbyt dużymi kosztami) zaobserwowano w przypadku ograniczeń w stosowaniu nanokrzemionki na skalę przemysłową [235]. Utrudnieniami są też – niewielka przyczepność nanorurek do stwardniałego zaczynu cementowego – i tendencja do aglomerowania czyli zbijania się większe skupiska, które trudno jest później rozseparować [89, 589]. W związku z tym prawidłowe zastosowanie tych nanododatków w betonie wymaga specjalnych zabiegów przygotowawczych. Szczegółowo opisano je w [498, 534].

Ponadto, wciąż nie przeprowadzono wystarczająco miarodajnych badań, by można było rzetelnie ocenić trwałość i odporność betonu z dodatkiem nanorurek węglowych. Zachodzi zatem konieczność dokładnego zbadania przepuszczalności, mrozoodporności, odporności na korozję, skurczu, odporności na ścieranie (zwłaszcza w odniesieniu do produkcji nawierzchni drogowych), czy ognioodporności [53].

W zakresie nanododatków, opartych na węglu, obiecujące wydaje się również wykorzystanie grafenu. Materiały te mają tą zaletę w stosunku do nanorurek, że nie tworzą aglomeratów, a metoda ich otrzymywania jest bardzo prosta, tania i polega na „złuszczeniu” grafitu. Właściwości grafenu są równie korzystne jak nanorurek, gdyż posiada on zarówno wysoką wytrzymałość mechaniczną jak i niską przepuszczalność [89]. Grafen, opisywany jest jako pojedyncza, płaska 2-wymiarowa warstwa węgla o strukturze przypominającej kształtem plaster miodu. Wytrzymałość na rozciąganie pojedynczej, wolnej od defektów warstwy grafenu, szacuje się na ok. 130 GPa; przy jednoczesnym odkształceniu wynoszącym 0,25 [152].

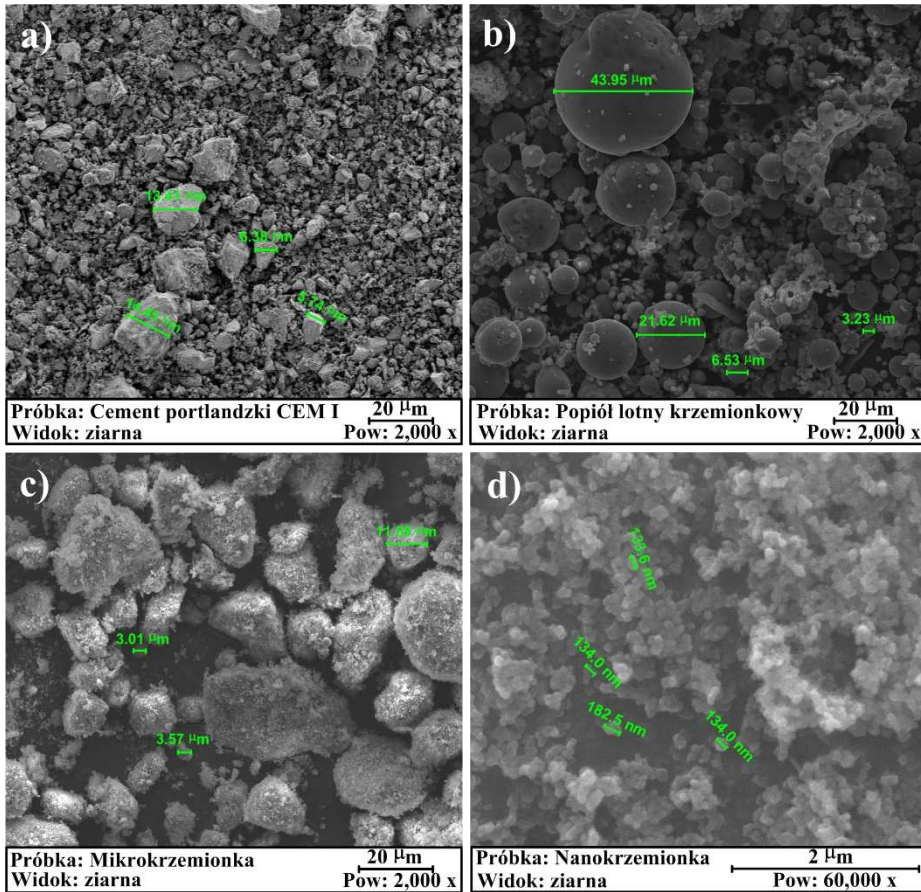
Tlenek grafenu, jako pochodna grafenu, łączy w sobie jego nadprzeciętne właściwości mechaniczne z możliwością jednorodnego rozprowadzenia nanomateriału w zaczynie cementowym. Dodatek tlenku grafenu do kompozytu cementowego, w ilości 0,01–0,05% w stosunku do masy cementu, reguluje mikrostrukturę zaczynu cementowego zmniejszając jego porowatość, przyspiesza proces hydratacji, szczególnie w pierwszym okresie dojrzewania, a także zwiększa wytrzymałość na ściskanie i rozciąganie, nawet o odpowiednio, 39% i 79% [152].

W kontekście wykorzystania nanotechnologii do zastosowania w modyfikacji materiałowej betonu należy również stwierdzić, że dotychczasowy rozwój w tej dziedzinie prowadzony był głównie na drodze interwencji na coraz subtelniejszym poziomie organizacji materii (Rys. 4.3.). Poszczególne etapy rozwoju polegały na ograniczeniu wielkości ziaren stosowanych składników, np. średnica ziarna piasku wynosi ok. 150,000 nm, popiołu lotnego – 5,000 nm, mikrokrzemionki – 200 nm, krzemionki strąceniowej – 500 nm, natomiast nanokrzemionki 5–10 nm [152, 520].



Rys. 4.3. Modyfikacja składu betonu dodatkami [152, 520]

Porównanie zdjęć SEM, z pomiarem wielkości ziaren, najczęściej stosowanych mikro- i nanododatków do betonu pokazano na Rys. 4.4. Dla porównania zamieszczono również zdjęcie cząstek cementu CEM I. W przypadku cementu, popiołów lotnych krzemionkowych i mikrokrzemionki zastosowano tą samą skalę i powiększenie. Żeby można było pomierzyć cząstki nanokrzemionki należało zwiększyć znacznie (30 x) powiększenie i zawęzić (10 x) skalę obserwacji.



Rys. 4.4. Ziarna cementu i nanododatków: a) cement portlandzki CEM I, b) popiół lotny krzemionkowy, c) mikrokrzemionka, d) nanokrzemionka

Nanomateriały, stosowane do modyfikacji struktury betonu, charakteryzują się ponadto wysoką powierzchnią właściwą (Rys. 4.3.) i obniżoną gęstością, w porównaniu z cementem. Na Rys. 4.5. pokazano, w charakterystyczny sposób, różnice w zajmowanej objętości worków zawierających: cement CEM I, mikrokrzemionkę i nanokrzemionkę. Mimo, iż worek nanokrzemionki waży 2,5 x mniej niż typowy worek cementu to jego objętość jest około 3–4 x większa – nanokrzemionka jest bardzo lekkim materiałem, ale o dużej powierzchni właściwej (Rys. 4.3.).



Rys. 4.5. Porównanie objętości cementu i nanododatków

Oprócz nanomodifikatorów struktury betonu, w postaci różnego rodzaju dodatków (Tab. 4.1.) coraz częściej w przemyśle betonowym wykorzystuje się również nanodomieszki. W tej grupie interesującym i efektywnym wykorzystaniem nanotechnologii (głównie w technologii prefabrykacji betonowej, ale nie tylko) jest stosowanie nanodomieszki C-S-H [28].

Domieszka ta ma postać koloidalną i dodawana jest w ilości 2–4% mas. cementu [535, 536], chociaż można spotkać wyniki badań gdzie ilość nanodomieszki była znacznie mniejsza, np. 0,5% [610]. W jej strukturze znajdują się specjalnie wypreparowane, zarodki fazy C-S-H. Sposób ich przygotowania dokładnie opisano w [321], natomiast aspekty chemiczne związane z tym procesem w [553]. Widok zarodków C-S-H, z wykorzystaniem techniki TEM, pokazano natomiast w [610].

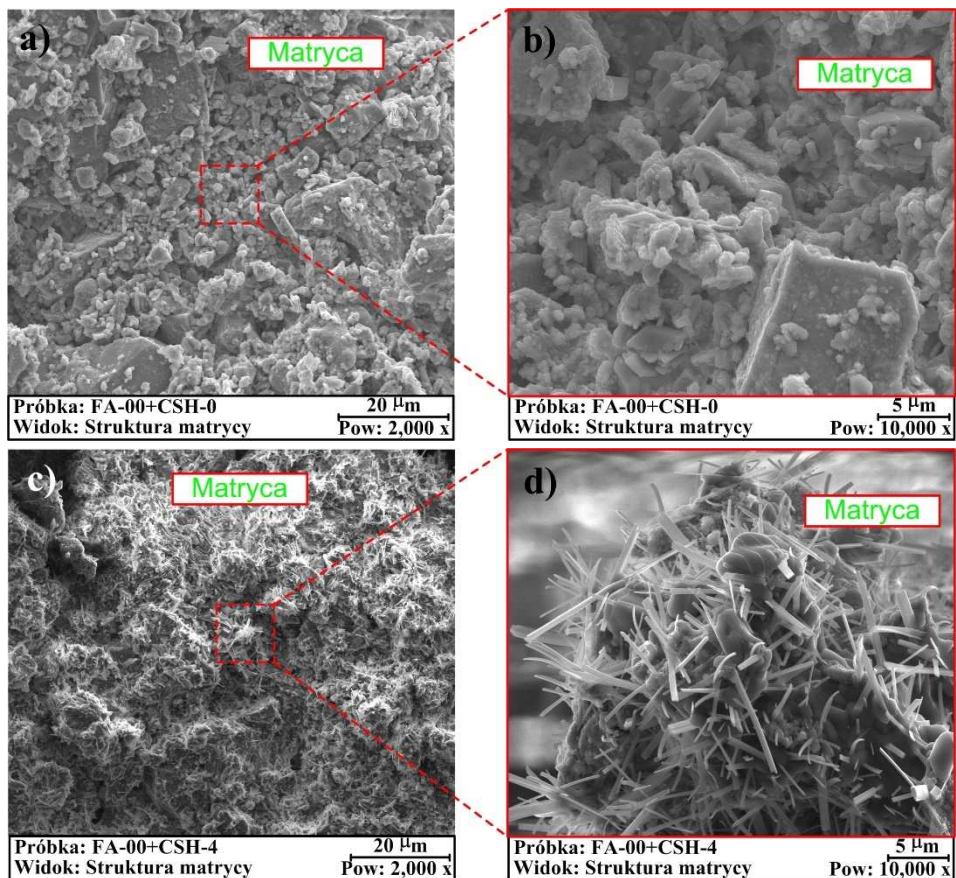
Efekt oddziaływania tej nanodomieszki na strukturę matrycy polega na tym, że umieszczone w zaczynie niezliczone miliony drobnych kryształów C-S-H – o średnicy kilku nanometrów, które są zawieszane w cieczy – reagują ze składnikami zaczynu cementowego [257]. Poprzez oddziaływanie na poziomie nano, bardziej jenoardnie rozproszdzone zarodki krystalizacji mogą być umieszczone w tej samej masie, a przez to sprzyjają szybszemu wzrostowi. Ziarna cementu mogą „przyczepiać się” do zarodków C-S-H, w efekcie powstające kryształy zagęszczają strukturę i ostatecznie łączą się tworząc zwarty kompozyt [152].

Na Rys. 4.6. pokazano zdjęcia SEM (przy tych samych powiększeniach i skali) struktury zaczynu, po 4 godzinach dojrzewania, wykonanego na czystym CEM I; FA-00+CSH-0 (Rys. 4.6.a) i zaczynu z nanodomieszką C-S-H w ilości 4% mas. cementu; FA-00+CSH-4 (Rys. 4.6.c). Dla lepszego unaocznienia procesów występujących w obu materiałach wykonano dodatkowe zbliżenia wybranych fragmentów matrycy (Rys. 4.6.b,d). Widać, że struktura zaczynu, nie zawierającego modyfikatora, we wczesnym stadium jest chaotyczna z nielicznie odznaczającymi się fazami. Ziarna cementu są dopiero we wczesnym stadium hydratacji, co powoduje że matryca jest uboga w dobrze wykształcone fazy (Rys. 4.6.a,b). Taka sytuacja ma oczywiście też wpływ na niskie parametry mechaniczne betonu (Rys. 4.7.). W zaczynie, do którego wykonania zastosowano nanodomieszkę C-S-H, widać że całość struktury jest zdominowana przez rozprzestrzenione na całym obszarze reaktywne kryształy. Można zaobserwować, że w materiale zachodzą intensywne i gwałtowne reakcje. Każde ziarno cementu obrośnięte jest wręcz zarodkami C-S-H. Powoduje to, że już w tak krótkim okresie, od momentu rozpoczęcia hydratacji, widoczne jest wypiętrzanie się zbitych struktur matrycy. Zaczyn, widoczny na zdjęciach SEM, ulega szybkiej i zdecydowanej homogenizacji. Wpływa to wyraźnie na poprawę parametrów betonu (Rys. 4.7.).

Dodanie zarodków fazy C-S-H do mieszanki betonowej implikuje przyspieszenie hydratacji cementu, zwłaszcza w pierwszych 12 godzinach dojrzewania betonu [68, 461]. I mimo, że wyraźne korzyści, mające odzwierciedlenie w poprawie parametrów mechanicznych betonu, można zaobserwować nawet po 28 dniach (Rys. 4.7.) [68, 461] to jednak nie ulega wątpliwości, że zastosowania tego nowoczesnego produktu dedykowane są głównie dla poprawy parametrów dwóch grup betonów, tzn.:

- takich, w których możliwe jest wystąpienie osłabienia parametrów kompozytu w początkowym okresie jego dojrzewania,
- takich, dla których przewiduje się, że będą musiały pracować pod obciążeniem już w młodym wieku.

Do pierwszej grupy kompozytów zaliczyć można z pewnością te wykonane z dodatkiem popiołów lotnych krzemionkowych, szczególnie tych z dużą ich zawartością, np. [610]. W wielu wcześniejszych badaniach zaobserwowano bowiem obniżenie parametrów mechanicznych takich betonów – we wczesnych stadiach ich dojrzewania, np. [155, 157, 194].



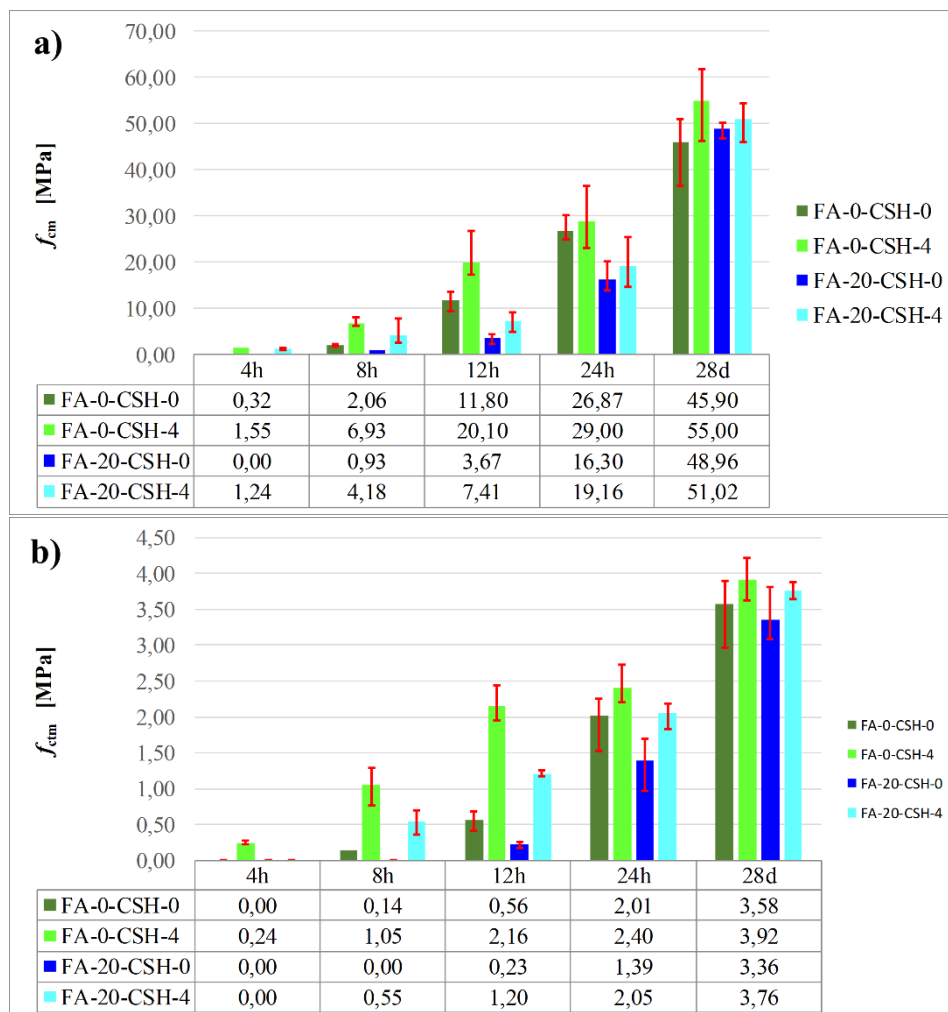
Rys. 4.6. Widok matrycy cementowej po 4 godzinach hydratacji bez i z zarodkami fazy C-S-H: a), b) zaczyn bez nanodomieszki, c), d) zaczyn z nanodomieszką C-S-H (fot. Bartosz Szostak)

Z uwagi na wolny przebieg reakcji pucolanowej, mający bezpośredni wpływ na właściwości mechaniczne tego typu zapraw i betonów, przyrost wytrzymałości materiału w początkowej fazie jego twardnienia jest wolny [139]. Natomiast w dłuższym okresie dojrzewania wytrzymałość cementu z popiołem lotnym krzemionkowym osiąga wartości przewyższające wytrzymałość na ściskanie cementu portlandzkiego tej samej klasy wytrzymałościowej [157]. Na podstawie pracy [165] ustalono, że niskie, wczesne parametry wytrzymałościowe betonów modyfikowanych dodatkiem popiołów lotnych krzemionkowych mogą być wynikiem powolnej ich hydratacji, a zwiększenie aktywności tego typu spoiw można uzyskać np.: poprzez dodatkowy przemiał, obróbkę cieplną lub aktywację mechaniczną i chemiczną (por. Roz. 3) [342, 508, 614].

Innym ze sposobów, umożliwiającym poprawę parametrów betonów popiołowych w młodym wieku, jest zastosowanie nanodomieszki C-S-H. Na podstawie wyników badań własnych ustalono, że kompozycja spoiwa z popiołami lotnymi

krzemionkowymi w ilości 20%, wraz z nanodomieszką C-S-H w ilości 4%, wpływa korzystnie – zarówno na wytrzymałość na ściskanie jak i rozciąganie, w początkowej fazie dojrzewania betonu [535, 536].

Na Rys. 4.7. pokazano porównanie wytrzymałości na ściskanie (Rys. 4.7.a) i rozciąganie (Rys. 4.7.b) betonów po: 4, 8, 12 i 24 godzinach dojrzewania, oraz po 28 dniach. Pod uwagę wzięto beton wykonany na czystym CEM I jak również z dodatkiem 20% popiołów lotnych krzemionkowych. Każdy z materiałów był dodatkowo wykonany ze zmodyfikowaną matrycą, poprzez użycie 4% nanodomieszki C-S-H.



Rys. 4.7. Porównanie parametrów mechanicznych betonów modyfikowanych nanodomieszką C-S-H: a) wytrzymałość na ściskanie, b) wytrzymałość na rozciąganie [535, 536]

Analizując wyniki, zaprezentowane na wykresach, widać wyraźnie jak duży wpływ na wczesne parametry betonu wywiera przedmiotowa nanodomieszka. We wczesnym okresie dojrzewania stwierdzono znaczną poprawę wytrzymałości betonów w wyniku zastosowania C-S-H. W betonie referencyjnym po 4 godzinach był to przyrost f_{cm} ponad 4-krotny, a po 8 godzinach ponad 3-krotny. Przy kolejnych pomiarach różnice były już mniejsze. Mimo to, nawet po 28 dniach widoczny był pozytywny wpływ zastosowanej nanodomieszki (Rys. 4.7.).

Szczególne korzyści, z przeprowadzonej modyfikacji, zanotowano w przypadku betonów z dodatkiem popiołów lotnych krzemionkowych. W początkowym terminach badań w betonach bez C-S-H nie było możliwe rozformowanie takich próbek. Trudno więc nawet mówić o wymiernych korzyściach, ponieważ trzeba się odnieść do zerowych wartości wyników. Należy jednak zwrócić uwagę, że po 8 godzinach przyrost wytrzymałości na ściskanie, w betonie popiołowym zawierającym C-S-H, był na poziomie 350%, a po 12 godzinach, ponad 100% (Rys. 4.7.). Takie wyniki świadczą z pewnością o niezaprzeczalnych korzyściach, wynikających z wykorzystania nanodomieszki C-S-H, w młodych betonach zawierających pucolanę w postaci popiołów lotnych krzemionkowych.

Z drugiej strony dla szczególnych typów konstrukcji bardzo istotna jest znajomość parametrów wytrzymałościowych betonu, w okresie kiedy nie osiągnął on jeszcze wieku dojrzałego [182]. Wg [463] jednym z trendów rozwojowych technologii betonu jest bowiem skracanie cykli wykonawczych realizacji budowli.

Wpływ znajomości cech młodego betonu ma istotne znaczenie, gdyż jego właściwości oddziałują bezpośrednio na parametry już dojrzałego kompozytu. Problem ten znajduje odzwierciedlenie w wielu obszarach budownictwa betonowego i dotyczy następujących konstrukcji [299]:

- monolitycznych, gdzie podczas kolejnych etapów wznoszenia konstrukcji narastają obciążenia młodego betonu w wyniku czego muszą być podejmowane liczne decyzje techniczne zależne od wytrzymałości chwilowej betonu lub innych jego właściwości takie jak np.: decyzja o terminie rozdeskowania konstrukcji, decyzja o przemieszczeniu deskowań ślizgowych, decyzja o dopuszczeniu do obciążenia młodego betonu obciążeniami technologicznymi, montażowymi itp.,
- prefabrykowanych, gdzie istotna jest znajomość wytrzymałości międzyoperacyjnych np. rozformowania, transportowej, składowania, wysyłkowej, montażowej,
- zespolonych, w których ważne są stadia montażowe prefabrykatów pracujących jeszcze bez nadbetonu,
- sprężonych, w których ważna jest znajomość ewentualnych strat doraźnych sił sprężających nie w pełni dojrzałego betonu.

W celu poprawy parametrów młodych betonów, w powyższych grupach konstrukcji, zastosowanie nanodomieszki C-S-H wydaje się dalece uzasadnione. Co więcej, już obecnie wykorzystywana jest ona na skalę przemysłową w technologii prefabrykacji. Zastosowanie tego nanomodyfikatora,

w procesie wykonywania elementów prefabrykowanych, jest korzystne z wielu powodów. Zaliczyć do nich można m.in. [451]:

- znaczne przyspieszenie wczesnej wytrzymałości zarówno na ściskanie jak i rozciąganie (Rys. 4.7.),
- skrócenie lub wyeliminowanie obróbki cieplnej prefabrykatów,
- lepsze wykorzystanie zdolności produkcyjnych zakładu prefabrykacji,
- przyspieszenie cyklu produkcyjnego (szybsza rotacja, nawet dwu- lub trzykrotna),
- lepsze wykorzystanie szalunków, dzięki wcześniejszemu rozdeskowaniu elementów,
- zwiększenie wydajności procesów,
- zmniejszenie zużycia energii,
- optymalizacja materiałów,
- minimalizacja wymaganej ilości cementu,
- optymalizacja wykorzystania materiałów wiążących, dzięki użyciu cementów niższej klasy, zawierających mniej klinkieru lub zwiększenie zastosowania dodatków mineralnych (kamień wapienny, popioły lotne, żużel),
- zmniejszenie ryzyka opóźnionego tworzenia się ettringitu,
- zwiększenie trwałości betonu.

Podsumowując zagadnienia związane ze sposobami nanomodyfikacji materiałowej betonu należy dodać, że powyższy przegląd, najczęściej stosowanych metod, nie wyczerpuje w pełni wszystkich koncepcji stosowanych obecnie w tym zakresie.

Odnosząc się np. do możliwości oczyszczania otoczenia w wyniku wykorzystania nanocząstek TiO_2 i zjawiska fotokatalizy, należy wspomnieć o innych dostępnych sposobach aplikowania nanaododatków do powłok smacoczyszczających. Takie możliwości stwarza wykorzystanie, w składzie tworzyw (farb i silikonów) do wykonywania fug, nanocząstek srebra. Te nanododatki, dzięki antyseptycznym właściwościom, zapobiegają charakterystycznym przebarwieniom, które świadczą o wzroście bakterii i grzybów. Dzięki takim zabiegom spoiwo płytek jest czyste, nie przebarwia się i utrzymuje początkowy kolor. Fugi wykonane w ten sposób redukują wzrost mikroorganizmów, dlatego też można je stosować w lokalach gastronomicznych, salach operacyjnych lub toaletach [90, 526].

W zakresie wykorzystania nanodomieszek, w pracy [521] przedstawiono wyniki badań betonów referencyjnych i betonów, do których wykonania wykorzystano specjalną nanodomieszkę Gaia – opartą na 1,3% cząstkach nanokrzemionki. Wyniki jakościowe, w bardzo krótkich okresach dojrzewania, przy zastosowaniu tego preparatu były zbliżone do uzyskanych w badaniach własnych z wykorzystaniem nanodomieszki C-S-H (Rys. 4.7.). Zaobserwowano zatem kilkukrotny wzrost wytrzymałości w betonie modyfikowanym, w porównaniu do wyników dla próbek świadkowych, już w pierwszym okresie pomiarowym [521].

Innymi innowacyjnymi sposobami, w zakresie modyfikacji struktury betonu na poziomie mikro i nano, są koncepcje nadawania mu zdolności do samonaprawy [98]. Chodzi tutaj o inicjowanie procesów naprawczych w materiale,

które zostały zaplanowane już na etapie wytwarzania betonu. Wyróżnić można w tym zakresie dwa następujące kierunki wykorzystujące [352]:

- działanie bakterii,
- użycie rozproszonych nośników substancji naprawczej.

Pierwsza z powyższych koncepcji polega na tym, że w strukturze betonu umieszcza się kolonię bakterii wraz ze specjalną pożywką. Organizmy pozostają uśpione aż do czasu wystąpienia uszkodzenia, przez które wnika woda, powodując ich przejście ze stanu przetrwalnikowego w aktywny. Produktem metabolizmu aktywnych bakterii jest kalcyt (węglan wapnia), który uszczelnia powstałą rysę [352]. W tym przypadku, z uwagi na modyfikację materiałową żywymi organizmami, kompozyty takie określane są jako biobeton [50].

Drugie rozwiązanie charakteryzuje się tym, że do mieszanki betonowej wprowadzany jest środek naprawczy w stanie ciekłym – umieszczony w nośnikach pod postacią włókien lub sferycznych mikrokapsulek – wykonanych z materiału kruchego. W miarę pojawiania się odkształceń włókna lub mikrokapsułki pękają, uwalniając substancję naprawczą w miejscu powstałego uszkodzenia. Ulega ona następnie utwardzeniu naprawiając tym samym uszkodzony element [352].

4.3. Modyfikacja betonu poprzez zastosowanie suplementów/substytutów spoiwa cementowego (SCMs)

4.3.1. Zakres modyfikacji betonu przy pomocy SCMs

Jedną z możliwości modyfikacji struktury betonu jest zastępowanie podstawowego spoiwa, jakim jest cement portlandzki, innymi nieklinkierowymi materiałami. Do niedawna grupa ta obejmowała jedynie standardowe i sprawdzone substytuty spoiwa, w postaci głównie drobnych i reaktywnych dodatków mineralnych (np. mikrokrzemionka, popioły lotne, granulowany żużel wielkopiecowy) (Por. Roz.1.1.). Ponieważ materiały te – będące jednocześnie uciążliwymi odpadami przemysłowymi – były w stanie wpływać pozytywnie na parametry kompozytów betonowych, a dzięki ich wykorzystaniu (w technologii betonu) możliwe było ich skuteczne użycie, koncepcje substytucji spoiwa cementowego uległy ewaluacji i dynamicznemu rozwojowi. Z czasem zaczęto podejmować zatem próby i prowadzić intensywne badania, nad możliwością wykorzystania w składzie mieszanki betonowej coraz to nowych materiałów, które stanowią kłopotliwe odpady w różnych branżach gospodarki. W związku z tym zaczęto sięgać do wielu innych obszarów działalności człowieka, w wyniku której powstają duże ilości śmieci, a które jednocześnie mogłyby być wartościowymi modyfikatorami struktury kompozytu. W betonie wykorzystywane są zatem różne odpady pochodzenia rolniczego, odpady z hodowli ryb, czy odpady ceramiczne i szklane. Można wręcz powiedzieć, że obecny beton w wielu przypadkach to już śmieciobeton; i nie jest to wcale takie dziwne określenie gdyż już w latach 60. XX w. realizowano podobne koncepcje [528]. Były to jednak

przypadki jednostkowe, które nie znalazły wtedy większego uznania. Nie miały one zresztą głębszego podłoża naukowego ani sprecyzowanego celu a jedynie charakter incydentalny [528]. Obecne działania związane z wykorzystaniem odpadów w betonie wynikają z dwóch powodów. Pierwszym jest oczywista możliwość utylizacji kłopotliwych substancji a drugim ograniczenie zużycia cementu portlandzkiego. Więcej szczegółów wyjaśniających ten drugi kierunek działania przedstawiono w Roz. 4.6.

Oprócz odpadów różnego pochodzenia grupa suplementów/substytutów spoiwa cementowego, które w literaturze określa się jako Supplementary Cementitious Materials (SCMs) [29, 261, 339, 384, 393, 435, 496], obejmuje jeszcze inne materiały jak np.: minerały, pucolany proszki i pyły. Jest to zatem, ogólnie rzecz ujmując, obok domieszek, największa grupa modyfikatorów struktury betonu. Dodatkowo, z uwagi na rodzaj niektórych materiałów w niej zawartych, przenika ona częściowo do grupy nanododatków (Rys. 4.3.).

SCMs mają różne pochodzenie (odpad przemysłowy, odpad rolniczy, minerał) oraz formę (pył, popiół, włókna). Jako składniki betonu mogą być one reaktywne w kontakcie z cementem, np. mikrokrzemionka – co może prowadzić do powstania dodatkowych faz w betonie – lub inertne, np. włókna roślin. Materiały te stanowią zatem bogaty i różnorodny asortyment, wśród którego wyróżnia się:

- odpady przemysłowe,
- odpady rolnicze,
- odpady z hodowli ryb,
- odpady ceramiczne,
- odpady szklane,
- minerały,
- proszki i pyły.

Należy zwrócić uwagę, że większość SCMs, zawartych w powyższych grupach, zaliczana jest do szerszego zbioru dodatków do betonu określanego jako pucolany. W ogólnym rozumieniu pucolany to materiały pochodzenia naturalnego lub przemysłowego (wg [399] sztucznego), krzemianowe lub glinokrzemianowe, albo będące zestawieniem obydwu. Pucolany po zmieszaniu z wodą nie twardnieją, lecz drobno zmielone i w obecności wody reagują w normalnej temperaturze otoczenia z rozpuszczonym wodorotlenkiem wapnia ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) – CH. W wyniku tych reakcji powstają związki krzemianów wapnia i glinianów wapnia o rosnącej wytrzymałości. Pucolany zawierają reaktywny ditlenek krzemu (SiO_2) i tlenek glinu (Al_2O_3). Pozostałość zawiera tlenek żelaza (Fe_2O_3) i inne tlenki [164]. Pucolanami sztucznymi jest większość materiałów odpadowych pochodzenia przemysłowego, np. mikrokrzemionka i krzemionkowe popioły lotne. Natomiast pucolanami naturalnymi są głównie materiały pochodzenia wulkanicznego lub skały osadowe o odpowiednim składzie chemiczno-mineralogicznym. Są to zatem zawarte w przyrodzie minerały, takie jak np. ziemia okrzemkowa czy zeolity. Uwzględniając te istotne szczegółowe informacje w klasyfikacji SCMs nie wydzielono odrębnej grupy w postaci pucolan. Należy jednak nadmienić że w odniesieniu do produkcji

cementu pucolany są ujęte w normie PN-EN 197-1 [N3]. Istotne informacje wraz ze szczegółową klasyfikacją pucolan można znaleźć również w 3 fundamentalnych pracach opisujących te zagadnienia [370-372].

Poniżej zostaną scharakteryzowane poszczególne klasy SCMs. Z uwagi na fakt, że najczęściej wykorzystywane są materiały zawarte w pierwszej powyższej grupie, najwięcej miejsca zostanie poświęconego na charakterystykę koncepcji dotyczących wykorzystania odpadów przemysłowych. Przedstawione zostaną dokładnie również inne klasy SCMs, które są aktualnie w zdecydowanym rozkwicie, np. grupa odpadów ceramicznych i szklanych. Ponadto, dużo miejsca poświęcone zostanie zagadnieniom dotyczącym grup materiałów, które od jakiegoś czasu są już wykorzystywane jako modyfikatory matrycy cementowej, ale w literaturze krajowej są one rzadko prezentowane. Faktem jest że odpady rolnicze, bądź pochodzące z hodowli ryb, mają raczej odniesienie do działalności w zakresie przemysłu cementowego, które rozwijają się w państwach leżących w innych częściach świata. Mimo to koncepcje utylizacji takich materiałów, głównie w odniesieniu do odpadów rolniczych, pojawiają się od jakiegoś czasu w przestrzeni europejskiej. Jest zatem wielce prawdopodobne, że z czasem zaczną być wdrażane również w naszym kraju. Jednym z istotnych problemów, hamujących szersze wykorzystanie odpadów tego rodzaju, jest niewątpliwie brak odpowiednich regulacji normowych [345]. Między innymi z tego względu, rozwiązania te zostaną przedstawione w dosyć obszernym zakresie. Opisane zostaną główne materiały wchodzące w skład tych grup SCMs, wraz z podaniem podstawowych informacji o ich pochodzeniu, składzie, oraz wpływie na właściwości kompozytów betonowych.

W podrozdziale zostaną przedstawione tylko te koncepcje modyfikacji materiałowej betonu, które mają odniesienie do zmian w składzie matrycy. Należy bowiem mieć na uwadze, że istnieje wiele grup odpadów, które również z powodzeniem są wykorzystywane do modyfikacji betonu, ale dotyczy to wyłącznie obszaru inkluzji. W tym zakresie wyróżnić można np. kruszywa będące odpadami samochodowymi (pozyskiwane głównie ze zużytych opon, ale ostatnio podejmowane są również próby utylizacji dywaników samochodowych, np. [447]) lub odpadami plastikowymi w postaci tworzyw PET, np. [147, 579]. Stanowią one zadowalającą odpowiedź na potrzeby pozyskiwania przez przemysł betonowy nowych, tanich i ogólnodostępnych zużytych materiałów, które dodatkowo są komponentami zużytymi. Koncepcje te odnoszą się jednak do modyfikacji po stronie wypełniacza betonu i nie będą bliżej komentowane. Czytelnicy bardziej zainteresowani tą tematyką mogą poszerzyć swoją wiedzę korzystając z lektury licznych artykułów, które ukazały się już na ten temat w światowej i polskiej literaturze.

Należy również dodać, że powyższe grupy SCMs nie wyczerpują w pełni asortymentu materiałów, które są stosowane jako modyfikatory w betonie. Prowadzone są już bowiem badania nad możliwością wykorzystania, do tego celu, odpadów komunalnych czy osadów ściekowych, np. [288]. Równie intensywnie wdrażane są koncepcje związane z utylizacją biomasy jako materiału współspalnego z popiołami lotnymi [285] (por. Roz. 4.3.7.). Zastosowanie popiołów

lotnych ze współspalania węgla kamiennego i biomasy w betonie dopuszczają już zapisy normy [N9]. Temat ten zostanie więc szerzej rozwinięty w Roz. 4.3.7. Natomiast koncepcje utylizacji innych materiałów, oprócz zawartych w powyższych grupach, są na tyle szczegółowe i jeszcze niezbyt powszechne, iż nie będą podejmowane w bieżących rozważaniach.

4.3.2. Modyfikacja betonu odpadami przemysłowymi

Grupa materiałów, które już od wielu lat wykorzystywane są z powodzeniem jako modyfikatory matrycy cementowej w betonie są różnego rodzaju odpady przemysłowe. Większość z nich jak np. popioły lotne, mikrokrzemionka czy granulowany żużel wielkopiecowy są typowymi dodatkami mineralnymi (por. Roz. 1.1.). Zestawienie tych materiałów zawiera:

- mikrokrzemionkę (pył krzemionkowy – PK),
- popiół lotny krzemionkowy – KPL,
- popiół lotny wapniowy – WPL,
- granulowany żużel wielkopiecowy – GŻW,
- metakaolin – MK.

Powyższe odpady przemysłowe różnią się wyraźnie składem chemicznym (Rys. 4.8., Tab.4.4.) i parametrami fizycznymi (Tab.4.4.). Z racji tego, dodatkowo można je podzielić, z uwagi na charakter ich aktywności w procesach tworzenia się struktury betonu. Materiały te mogą być:

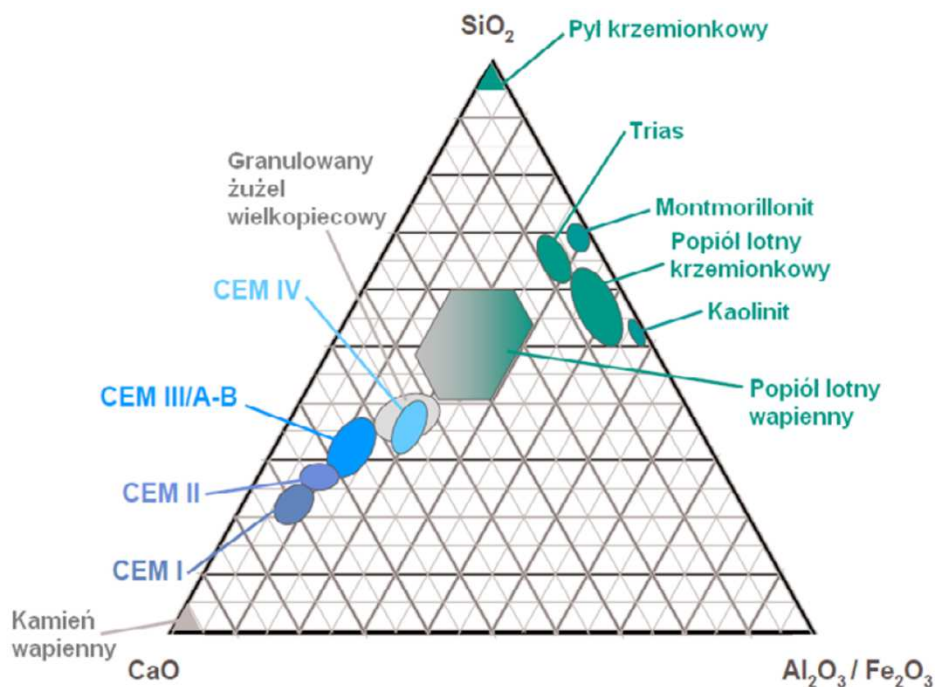
- reaktywne pucolanowo: mikrokrzemionka, popiół lotny krzemionkowy, metakaolin,
- reaktywne hydraulicznie: popiół lotny wapniowy, granulowany żużel wielkopiecowy.

Odpady przemysłowe, już od dawna, stosowane są jako nieklinkierowe składniki różnych klas cementów, lub substytuty cementu CEM I [164]. Dzięki temu ich korzystne właściwości zostały już dobrze rozpoznane i opisane w kilku monografiach. Nie będą zatem dokładniej opisywane.

Zalety, jakie niesie ze sobą wykorzystanie pyłu krzemionkowego w betonie, opisała dokładnie W. Nocuń-Wczelik w [405]. Korzyści wynikające z zastosowania w składzie betonu różnego rodzaju popiołów lotnych przedstawił, w dwóch swoich książkach, Z. Giergiczny [155, 157]. Ponadto, zagadnienia te opisał autor we wcześniejszej monografii [194], a częściowo zostaną one również przedyskutowane w Roz. 5. Właściwości betonów, modyfikowanych dodatkiem żużla wielkopiecowego w składzie cementu, scharakteryzował J. Deja w [107], natomiast betonów z dodatkiem metakaolinitu J. Konkol w [283].

W tym miejscu należy również zwrócić uwagę, że oprócz wykorzystywania standardowych odpadów przemysłowych, cały czas trwają poszukiwania i prowadzone są badania nad możliwością efektywnej aplikacji w betonie innych uciążliwych substancji. Ostatnimi działaniami w tym zakresie są np. eksperymenty potwierdzające potencjalną możliwość wykorzystania ilmenitowego szlamu porożładowego, który jest odpadem powstającym przy produkcji bieli tytanowej metodą siarczanową [78, 79]. Zupełnie nowymi odpadami przemysłowymi, które były z powodzeniem badane pod kątem możliwości wykorzystania w betonie, są również; czerwony szlam pochodzący z produkcji aluminium i odpad

zawierający bor z produkcji boru do wytwarzania cementu belitowego [273]. W niektórych krajach na świecie, np. w Indiach, na dużą skalę wykorzystuje się w betonie również odpady (w postaci szlamu) z przemysłu papierniczego [473].



Rys. 4.8. Skład chemiczny składników głównych cementu i wybranych SCMs [153]

Tab. 4.4. Porównanie właściwości odpadów przemysłowych [157, 360, 399]

Składnik	Rodzaj SCMs				
	PK	KPL	WPL	GŻW	MK
SiO_2	92,8	51,5	42,8	39,57	52,1
Al_2O_3	0,48	27,8	17,5	10,30	41,1
Fe_2O_3	2,2	7,5	4,4	17,77	4,32
CaO	0,29	4,0	23,4	19,24	0,07
MgO	0,21	2,5	0,9	5,63	0,19
Strata prażenia	3,5	2,2	2,1	5,82	0,6
Parametry fizyczne					
Gęstość [g/cm^3]	2,20	2,35	2,57	2,90	2,60
Powierzchnia właściwa wg Blaine'a [m^2/g]	20000	350	260	450	14000

Oprócz substytucji spoiwa cementowego pojedynczymi dodatkami w postaci odpadów przemysłowych stosowane są również, coraz częściej i w coraz szerszym zakresie, modyfikacje więcej niż jednym materiałem. Dosyć dobrze są już rozpoznane tzw. spoiwa hybrydowe gdzie łączy się ze sobą, jako zamiennik cementu, np. popiół lotny krzemionkowy i pył krzemionkowy [149, 460]. Dzięki współdziałaniu obu tych dodatków [148] i synergii ich oddziaływania między sobą, możliwe jest uzyskiwanie kompozytów o znacznie korzystniejszych parametrach niż w przypadku rozłącznego stosowania tych materiałów. Na podstawie wyników badań własnych wykazano wyraźną poprawę parametrów wytrzymałościowych i odporności na pękanie w betonach, w których cement zastępowano w 10% popiołami lotnymi krzemionkowymi łącznie z taką samą ilością mikrokrzemionki (substytucja spoiwa w ilości 20% mas. cementu) [166, 167, 171]. Wzmocnieniu uległa również struktura kompozytu poprzez zmniejszenie szerokości mikrorys w ITZ kruszywa grubego [166, 168, 172]. Uzyskiwane wyniki odnoszono do parametrów kompozytów modyfikowanych tylko jednym rodzajem dodatków [166–172].

Wg [155] korzyści z takiej modyfikacji można łączyć z przyspieszonym procesem wiązania CH w strukturze matrycy i zarodkowaniem dodatkowych komórek fazy C-S-H. Ponadto, modyfikacja dodatkami hybrydowymi korzystna jest również z punktu widzenia ekonomicznego i może przyczynić się do obniżenia jednostkowej ceny 1 m³ betonu nawet o kilkanaście procent [169]. Obecnie, koncepcja ta ewaluje i jest dalej rozwijana w kierunku wykonywania spoiw trójskładnikowych i czteroskładnikowym, z wykorzystaniem do tych celów nanododatków, np. [46, 103].

4.3.3. Modyfikacja betonu odpadami rolniczymi

Nie ulega wątpliwości, że rolnictwo jest jedną z głównych gałęzi gospodarki w każdym kraju na świecie. Jego nadrzędnym celem jest bowiem wytwarzanie produktów żywnościowych na potrzeby społeczeństw. W związku z tym w każdym państwie zbierane są ogromne ilości produktów rolnych. Niestety po takich zbiorach, przetwórstwie części produktów, a następnie ich konsumpcji, pozostają ogromne ilości resztek oraz materiałów odpadowych. Są to przede wszystkim: liście, łodygi i słoma, ale w zależności od specyfiki produkcji rolniczej często mogą być to również pestki, skorupki, włókna, olej itp.

Zazwyczaj jest tak, że produkcja danego owocu lub warzywa niesie za sobą konieczność pozbycia się 2 lub więcej zbędnych pozostałości, np. liście łącznie z łodygami. Sytuacja może stać się jeszcze bardziej kłopotliwa gdy do zutylizowania konieczna jest większa ilość komponentów. Gorzej gdy w oczekiwaniu na taki proces odpady takie, leżakując, zaczynają wydzielać nieprzyjemne zapachy. Wtedy sytuacja jest jeszcze bardziej niekomfortowa. Taki złożony i kłopotliwy problem występuje np. przy produkcji oliwy z oliwek, które są jednym z podstawowych produktów rolniczych w takich krajach jak Grecja czy Turcja. Okazuje się, że w procesie produkcji oliwy z oliwek problem stanowią aż 3 odpady. Przede wszystkim są to liście, których góry zalegają na składowiskach. Kolejnym zbędnym produktem jest tzw. pirina – czyli zmielona pestka i skórka oliwki –

ostatnim brudna oliwa jako pozostałość po całym procesie produkcyjnym. W przypadku produkcji oliwy z oliwek, jak również w innych podobnych sytuacjach, istnieją 3 możliwości żeby można się było pozbyć niezręcznych odpadów. Zielone części roślin można przekazać do konsumpcji wiejskim przeżuwaczom lub poddać je procesowi skompostowania. Ponieważ jednak nie zawsze istnieją takie możliwości jest jeszcze trzecie rozwiązanie czyli ich spalanie. Taka procedura też wymaga dużego zaangażowania gdyż należy mieć na uwadze, że spalanie odpadów rolniczych w postaci kłaczy, łądyg czy liści nie jest wcale takie proste jak by się to z pozoru wydawało. Efektywna temperatura spalania takich materiałów to min. 600°C, przy czym w niektórych przypadkach, np. przy spalaniu słomy z pszenicy, może być nawet konieczne osiągnięcie 900°C. Również czas spalania takich odpadów jest mocno zróżnicowany. Mimo iż większość roślin ulega zpopieleniu w ciągu około 2 godzin, to jednak np. pozostałości po oliwkach palą się 8 godzin, a liście bananowca potrzebują na to cały dzień [384]. Niestety po takim procesie powstaje popiół, czyli niechciany odpad nadal pozostaje, zmienia tylko swoją formę. W przypadku dużych plantacji takich roślin jak kukurydza, bananowce, różne rodzaje zbóż, czy wspomniane wcześniej oliwki, odpadów (powstałych w wyniku spalania) jest na tyle duże, że stanowi to ewidentny problem związany z ich składowaniem.

Jednym z rozwiązań, w takich sytuacjach, jest możliwość utylizacji popiołów i włókien z procesów poprodukcyjnych części roślin, jako modyfikatorów matrycy cementowej w betonie. Zaobserwowano bowiem, że skład popiołów części roślin wykazuje wyraźne podobieństwo do parametrów odpadów powstających w wyniku spalania węgla kamiennego. Większość z nich są to bowiem materiały o dużej zawartości krzemionki, zadowalającej aktywności pucolanowej, oraz wysokiej powierzchni właściwej. W niektórych przypadkach parametry takich odpadów przewyższają nawet właściwości typowych krzemionkowych popiołów lotnych. Przykładowo, zawartość krzemionki dla popiołu będącego wynikiem spalania węgla kamiennego wynosi około 52% a jego powierzchnia właściwa 350 m²/g (Tab. 4.4.). Dla porównania, popioły z liści bambusa i bananowca odznaczają się zawartością SiO₂, odpowiednio w ilości 76 i 49%, oraz charakteryzują powierzchnią właściwą na poziomie, odpowiednio 420 i 1400 m²/g (Tab. 4.5.). Można zatem stwierdzić, że materiały te mogą być pełnowartościowymi modyfikatorami struktury matrycy. Do głównych przedstawicieli, znajdujących się w tej grupie zalicza się:

- popiół lotny z liści bambusa,
- popiół lotny ze słomy pszenicznej,
- popiół lotny z kolb kukurydzy,
- popiół lotny z odpadów z produkcji oliwek,
- popiół lotny z liści bananowca,
- popiół lotny z trawy słońia (rozplenicy słoniowej),
- popiół lotny z łusek ryżu.

Na podstawie danych literaturowych, w Tab. 4.5. zestawiono średnie wartości składu chemicznego i parametrów głównych i najczęściej wykorzystywanych odpadów rolniczych, w postaci popiołów lotnych. W Tab. 4.6. podano natomiast wybrane, charakterystyczne, dane o wpływie modyfikacji struktury matrycy cementowej, tymi opadami, na właściwości betonów.

Tab. 4.5. Porównanie właściwości odpadów rolniczych [20, 29, 384]

Składnik	Odpad rolniczy z którego powstaje popiół lotny						
	liście bambusa	słoma pszenicy	kolby kukurydzy	oliwki	liście bananowca	trawa słońca	łuski ryżu
SiO ₂	76,35	68,45	51,7	18,8	48,7	62,1	88,29
Al ₂ O ₃	2,55	2,35	4,95	5,55	2,6	22,6	0,39
Fe ₂ O ₃	1,25	0,7	2,8	3,52	1,4	5,1	1,5
CaO	6,0	16,9	12,3	48,6	–	13,5	1,31
MgO	1,45	2,6	4,75	3,8	–	–	0,56
Strata prażenia	5,45	15,05	22,5	10,6	5,1	3,5	4,68
Parametr fizyczny							
Gęstość [g/cm ³]	2,64	2,43	2,97	2,13	2,44	2,58	2,12
Powierzchnia właściwa wg Blaine'a [m ² /g]	420	490	410	410	1400	400	360

Tab. 4.6. Zmiany cech lub/i parametrów betonu wynikające z zastąpienia części cementu odpadami rolniczymi [29, 384].

Rodzaj odpadu rolniczego	Ilość modyfikatora	Efekty modyfikacji
liście bambusa	5–25%	<ul style="list-style-type: none"> wydłużenie czasu wiązania obniżenie wczesnej i wzrost późnej wytrzymałości na ściskanie
słoma pszenicy	8–24%	<ul style="list-style-type: none"> obniżenie 28-dniowej wytrzymałości na ściskanie (porównywalne wyniki z betonem referencyjnym po pół roku) wzrost wytrzymałości na zginanie
kolby kukurydzy	2–25%	<ul style="list-style-type: none"> spadek urabialności wydłużenie początku i końca czasu wiązania
oliwki	2–30%	<ul style="list-style-type: none"> wzrost urabialności obniżenie wytrzymałości na ściskanie i rozciąganie
liście bananowca	10–20%	<ul style="list-style-type: none"> wzrost wytrzymałości na ściskanie wzrost wytrzymałości na rozciąganie
trawa słońca	20%	<ul style="list-style-type: none"> brak wpływu na parametry mechaniczne brak wpływu na nasiąkliwość
łuski ryżu	15–30%	<ul style="list-style-type: none"> wzrost wytrzymałości na ściskanie zmiana struktury porowatości (redukcja dużych porów; zwiększenie odporności na chlorki)

Analizując Tab. 4.6. należy stwierdzić, że poszczególne rodzaje odpadów rolniczych wpływają bardzo różnie na właściwości betonu. Generalnie, w większości betonów z tymi dodatkami daje się zaobserwować wydłużenie czasu wiązania zaczynu. Rzutuje to z pewnością na obniżenie wytrzymałości materiału we wczesnych okresach dojrzewania, oraz wzrostu tego parametru po długim czasie. Taka tendencja sugerowałaby podobieństwo do zachowania się w strukturze betonu krzemionkowych popiołów lotnych [182, 185, 189, 194]. Bardziej reaktywne substytuty, jak np. popiół z łusek ryżu wpływają korzystnie na budowę matrycy cementowej, poprzez redukcję dużych porów kapilarnych. Taka modyfikacja poprawia szczelność materiału co wpływa pozytywnie na poprawę odporności na różnego rodzaju korozje.

Oprócz korzystnych parametrów popiołów lotnych, pochodzących ze spalania odpadów rolniczych, cennym materiałem, w przypadku części roślin, są zawarte w ich strukturze włókna, np. [507]. Charakteryzują się one bowiem dobrymi parametrami mechanicznymi, w tym wysoką wytrzymałością na rozciąganie, a kompozyty z ich dodatkiem, m.in. odpornością na obciążenia dynamiczne, np. [23]. W betonie wykorzystuje się najczęściej:

- włókna słomy jęczmiennej, np. [40],
- włókna palmy daktylowej, np. [295],
- włókna z rośliny agawy, np. [501],
- włókna z orzecha kokosa, np. [22].

Ponadto, jako wzmocnienie kompozytów betonowych, stosowane są również włókna takich roślin jak bambus i rozplenica słoniowa [23, 384, 507]. Podstawowe parametry powyższych materiałów podano w Tab. 4.7., natomiast efekty ich modyfikacji w Tab. 4.8.

Tab. 4.7. Porównanie właściwości włókien z odpadów rolniczych [384]

Parametr	Odpad rolniczy, z którego pochodzą włókna			
	słoma jęczmienna	palma daktylowa	agawa	orzech kokosa
Długość [mm]	35	2,5–60	20–25	50–250
Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	115	170–300	137–577	15–237
Moduł sprężystości [GPa]	9,92	3,25–5,25	15,2–34	16–26

Tab. 4.8. Zmiany cech lub/i parametrów betonu wynikające z zastosowania włókien z odpadów rolniczych [29, 384]

Rodzaj odpadu rolniczego	Ilość modyfikatora	Efekty modyfikacji
słoma jęczmienna	5–10%	<ul style="list-style-type: none"> • obniżenie skurczu • poprawa plastyczności kompozytu
palma daktylowa	2–3%	<ul style="list-style-type: none"> • spadek wytrzymałości na ściskanie • poprawa plastyczności kompozytu
agawa	0,5–2%	<ul style="list-style-type: none"> • wzrost skurczu • poprawa odporności na obciążenia udarowe
orzech kokosa	2–30%	<ul style="list-style-type: none"> • poprawa plastyczności kompozytu • poprawa odporności na obciążenia dynamiczne

Korzystne parametry włókien z roślin wpływają przede wszystkim na wzrost cech plastycznych betonu. Materiał staje się w pewnym sensie uciążony, a przez to bardziej odporny na oddziaływanie sił rozciągających i obciążeń impaktowych. Tak jak w przypadku zastosowania różnego rodzaju typowych włókien w betonie – które mimo że obniżają urabialność mieszanki betonowej to wpływają pozytywnie na pracę kompozytu w zakresie naprężeń rozciągających i odporności na pękanie, np.[176, 287, 564] – podobnie sytuacja wygląda w przypadku wykorzystania rolniczych materiałów odpadowych. Ogólnie można stwierdzić że większość z włókien, pozyskiwanych z roślin, wpływa na polepszenie w betonie takich jego parametrów jak:

- wytrzymałość na zginanie,
- odporność na obciążenia udarowe,
- odporność na obciążenia dynamiczne.

W niektórych krajach odpady rolnicze utylizuje się już na dosyć dużą skalę w przemyśle budowlanym, w tym betonowym. Dotyczy to głównie państw azjatyckich, ale nie tylko. Okazuje się, że już w 2017 r. powstał pierwszy dom z odpadów rolniczych i miało to miejsca w Europie. Konstrukcja znajduje się w Duńskiej miejscowości Middlefart i została wykonana ze słomy, siana, łodyg pomidorów i wodorostów. Odpady, przed procesem wbudowania, zostały zmielone i specjalnie zmodyfikowane ekologicznym polimerem do postaci płytek kompozytowych. Poddano je również obróbce termicznej. Ekologiczny projekt uzyskał wsparcie Ministerstwa Rolnictwa Danii, a w jego wykonanie zaangażowane były również dwie firmy komercyjne.

W tym kontekście należy zwrócić uwagę na działania, w zakresie wykonywania ekologicznych domów na bazie materiałów pochodzenia rolniczego, które już od kilku lat mają miejsce w Polsce. W ośrodkach naukowych na Politechnice Lubelskiej oraz Politechnice Warszawskiej prowadzone są badania i podejmowane prace wdrożeniowe nad zastosowaniem, na skalę przemysłową, betonów konopno-wapiennych tzw. hempcrete.

Podstawowymi składnikami do wytwarzania tego kompozytu są: paździerz konopne, spoiwo wapienne, woda, oraz w zależności od zastosowania inne składniki, np. piasek. Komponentem wypełniającym w takim betonie jest zdrewniała część łodygi konopii pozyskiwana z upraw konopii przemysłowych. Proces uprawy tych roślin jest przyjazny dla środowiska i nie wymaga środków ochrony przed chwastami [69, 212].

Paździerz konopne pozyskiwane są w wyniku dekortkacji łodygi, tj. rozdrobieniu jej w specjalnym procesie na wióry odpowiednich rozmiarów. O budowlanej przydatności paździerza decyduje przede wszystkim jego duża porowatość oraz zawartość celulozy, która pozwala na cykliczne wchłanianie i oddawanie wody bez wpływu na jego parametry fizyczne. Spoiwo wapienne w takim kompozycie ma za zadanie nadać mu odpowiedniej wytrzymałości i trwałości. Przejawia się to m.in. w odporności takiego materiału na ogień oraz czynniki biologiczne [212].

Hempcrete został wykorzystany po raz pierwszy we Francji w połowie XX w. do prac renowacyjnych starych budynków. Sukces osiągnięty podczas działań rewitalizacyjnych skłonił inżynierów do podjęcia dalszych badań w celu możliwości wykorzystania tego materiału w nowo powstających obiektach. Obecnie na świecie wykonuje się zatem setki budynków w tej technologii: jednorodzinnych; wielorodzinnych; biurowych; usługowych; ekspozycyjnych czy magazynowych o dużej kubaturze. Pierwszy dom wykonany wg tej technologii zbudowano w Polsce kilka lat temu [213].

Podstawowe parametry hempcrete podano m.in. w [214]. Ich analiza skłania do wniosku, że beton ten, jako materiał konstrukcyjny, ma jedną podstawową wadę, którą jest jego niska wytrzymałość na ściskanie. Poza tym posiada jednak mnóstwo niezaprzeczalnych zalet do których zalicza się [69, 212-214]:

- bardzo dobre właściwości izolacyjne odznaczające się niskim wskaźnikiem przewodzenia ciepła λ ,
- wysoką akumulację ciepła prowadzącą do autoregulacji temperatury,
- możliwość wykonywania konstrukcji nie posiadających mostków cieplnych, tzn. konstrukcja jest szczelna termicznie,
- wysoką ognioodporność,
- odporność na korozję biologiczną,
- wysoką izolacyjność akustyczną,
- wysoką przepuszczalność pary wodnej skutkującą autoregulacją wilgotności w budynku; „ściany mogą oddychać”,
- łatwość i prostotę przy prowadzeniu prac budowlanych,
- brak konieczności docieplania budynku,
- w porównaniu z tradycyjnymi komponentami znacznie niższy ciężar materiałów konstrukcyjnych,
- łatwość obróbki mechanicznej elementów konstrukcyjnych,
- łatwość wykonywania modyfikacji i adaptacji pomieszczeń mieszkalnych,
- możliwość wykonania prawie każdego kształtu elementu budowlanego,
- zdecydowane walory prozdrowotne,

- możliwość wykorzystania, we wszystkich typach budynków, z uwagi na ich wielkość i kubaturę, np. parterowe, piętrowe, magazynowe oraz przeznaczenie, np. mieszkalne, biurowe, przemysłowe,
- łatwość utylizacji zużytych elementów do środowiska naturalnego,
- ograniczenie poziomu CO₂, w wyniku pochłaniania go przez rośliny w okresie ich wzrostu, oraz ograniczania jego w emisji na skutek obniżonego zapotrzebowania przez budynek na ogrzewanie, w okresie jego eksploatacji.
- wysoką trwałość,
- relatywnie niską cenę.

Z uwagi na małą wytrzymałość mechaniczną materiału najczęściej wykorzystuje się go do [213]:

- budowy ścian nienośnych,
 - jako wypełnienie szkieletowych ścian nośnych,
 - zastosowania jako materiał izolacyjny ścian, podłóg, poddaszy i dachów
- Technologia wykonywania przegród pionowych w budynkach wykonywanych z tego surowca obejmuje [213]:
- formowanie monolitycznych ścian przez ubijanie mieszanki w dwustronnym szalunku,
 - natryskiwanie materiału na jednostronny szalunek,
 - murowanie z użyciem wcześniej uformowanych bloczków,
 - prefabrykację elementów ścian.

W związku z tym – biorąc pod uwagę liczne korzyści tego kompozytu, stworzonego na bazie modyfikacji betonu materiałami rolniczymi – można spodziewać się, że będzie on zyskiwał z czasem na popularności i kiedyś stanowił realną alternatywę dla materiałów stosowanych obecnie.

Podsumowując powyższe rozważania, oraz biorąc pod uwagę zalety materiałów odpadowych pochodzenia rolniczego, które dotyczą zarówno właściwości popiołów po ich spaleniu jak i włókien pozyskanych z ich struktur, należy spodziewać się w najbliższej przyszłości jeszcze większego nimi zainteresowania. Świadczą o tym z pewnością przytoczone przykłady zrealizowanych już rozwiązań konstrukcyjnych.

4.3.4. Modyfikacja betonu odpadami z hodowli ryb

Odpady zawarte w tej grupie dotyczą głównie pozostałości mięczaków, które hodowane są w wielu krajach na świecie na olbrzymią skalę. Gatunki takie jak ostryga, omulek, barwinek czy kąkol (sercówka) zbierane są w celu zapewnienia wysublimowanego pokarmu ludziom na wszystkich kontynentach świata. W Europie dotyczy to przede wszystkim krajów nadmorskich takich jak Holandia czy Portugalia, w Azji są to m.in. :Korea Południowa, Japonia, Chiny i Tajwan. Również cała Ameryka Północna, Australia a nawet częściowo Ameryka Południowa i Afryka zajmują się hodowlą mięczaków.

Problem w przypadku tej grupy odpadów polega na tym, że po konsumpcji tych organizmów pozostają znaczne ilości muszli w postaci odpadów. Dotyczy to przede wszystkim gatunku jednej z ostryg, która cieszy się dużą popularnością

u konsumentów, już od lat 50. XX w., tzn. *Crassostrea gigas* (ostrzyżca japońska, zwyczajowo ostrzyga wielka). Produkcja tylko tej jednej małży wynosi kilka mln t/r., np. w roku 2003 zebrano ją w ilości 4,4 mln t [517]. Biorąc przy tym pod uwagę, że muszla w której znajduje się ów mięczak waży około 70% masy żyjącego organizmu daje to liczbę 3,08 mln t odpadu. Niestety materiały te są tylko w około 10% zagospodarowywane ponownie, natomiast ich większość: składowana jest na wysypiskach śmieci, wrzucana do mórz lub zakopywana. Takie działania jednak nie rozwiązują problemu a wręcz go nasilają. Składowane odpady muszli po pewnym czasie zaczynają bowiem wydzielać toksyczne gazy takie jak: NH_3 i H_2S [517, 590]. Utylizacja tych materiałów staje się zatem w pewnym sensie już nie potrzebą a bardziej koniecznością. Możliwości takie zaobserwowano poprzez ich wykorzystanie jako komponentów do betonu, w postaci modyfikacji jego struktury zarówno po stronie spoiwa jak i kruszywa [4, 125, 590]. Ponieważ, większość z tych materiałów zawiera w swoim składzie duże ilości CaCO_3 (około 96%) (Tab. 4.9.) mogą być one z powodzeniem uwzględniane w składzie kompozytu [105, 590].

W zakresie modyfikacji matrycy cementowej, z pośród licznej grupy materiałów odpadowych występujących w tej branży gospodarki, najczęściej wykorzystuje się:

- popiół lotny z muszli ostrzyg, np. [327],
- popiół lotny z muszli omułka, np. [327],
- popiół lotny z muszli barwinka, np. [412]

Podstawowe parametry odpadów z hodowli ryb podano w Tab. 4.9., natomiast efekty ich wpływu na parametry betonu w Tab. 4.10.

Tab. 4.9. Porównanie właściwości odpadów z hodowli ryb [327, 384, 412]

Składnik	Odpad z hodowli ryb, z którego powstaje popiół lotny		
	muszle ostrzygi	muszle omułka	muszle barwinka
SiO_2	1,01	0,73	30,80
Al_2O_3	0,14	0,13	10,84
Fe_2O_3	0,07	0,05	5,58
CaO	53,59	53,38	46,39
MgO	0,46	0,03	0,73
Strata prażenia	42,83	42,22	6,28
Parametr fizyczny			
Gęstość [g/cm^3]	2,65	2,86	2,13
Powierzchnia właściwa wg Blaine'a [m^2/g]	1428	620	400

Tab. 4.10. Zmiany cech lub/i parametrów betonu wynikające z zastosowania odpadów z hodowli ryb [384].

Rodzaj odpadu z hodowli ryb	Ilość modyfikatora	Efekty modyfikacji
muszle ostrygi	5–20%	<ul style="list-style-type: none"> • wydłużenie czasu wiązania • zmniejszenie skurczu
muszle omułka	5–20%	<ul style="list-style-type: none"> • wydłużenie czasu wiązania • zmniejszenie skurczu
muszle barwinka	10–40%	<ul style="list-style-type: none"> • obniżenie wytrzymałości na ściskanie • poprawa odporności na korozję siarczanową

W składzie chemicznym powyższych odpadów dominuje CaO. Charakterystyczna jest również, z wyjątkiem muszli barwinka, prawie znikoma ilość SiO₂ i bardzo wysokie straty prażenia. Materiały te mają również relatywnie wysoką powierzchnię właściwą (Tab. 4.9.). Takie ich cechy powodują, że betony modyfikowane tymi odpadami wykazują niższe wytrzymałości na ściskanie lub wytrzymałości porównywalne z wartościami dla betonu referencyjnego, np. [414, 415]. Mają natomiast wyższą wytrzymałość na rozciąganie i zginanie [415], obniżony skurcz, oraz korzystne cechy w zakresie odporności przed wpływem niekorzystnych substancji (Tab. 4.10.). Mogą być zatem stosowane w sytuacjach kiedy bardziej niż wytrzymałość betonu istotna będzie jego trwałość. Szczególnie gdy będzie to dotyczyło kompozytów narażonych na potencjalne zagrożenia korozyjne.

4.3.5. Modyfikacja betonu odpadami ceramicznymi

Jednym z obszarów przemysłu, którego odpady są wykorzystywane na coraz większą skalę w betonie, jest branża ceramiczna. Wpływ na taką sytuację mają z pewnością następujące fakty, tzn.:

- materiały ceramiczne stanowią największy procent odpadów w grupie odpadów budowlanych i rozbiórkowych, co stanowi około 54% [5],
- odpady poprodukcyjne przemysłu ceramicznego stanowią w Europie od 3 do 7% produkcji [431].

Te powyższe, niekorzystne czynniki, powodują że rokrocznie miliony ton odpadów z produkcji ceramiki generowane jest na wysypiskach [431]. Należy nadmienić, że w zbiorze tych materiałów występują 2 grupy odpadów, tzn. [263]:

- ceramika użytkowa, np.: donice, osłony ceramiczne,
- ceramika sanitarna, np.: umywalki, sedesy.

W związku z tak dużymi ilościami tych materiałów, które są wyrzucane, podobnie jak w innych obszarach gospodarki odpadami, podejmowane są od lat działania zmierzające do efektywnej utylizacji tych materiałów. Z uwagi na zdecydowane

powinowactwo tworzyw ceramicznych do betonu, czego nie obserwuje się np. w przypadku odpadów PET bądź samochodowych, zużyta ceramika już od wielu lat jest wykorzystywana z korzyścią jako zamiennik kruszywa w strukturze kompozytu.

Dotychczas przeprowadzone badania potwierdziły pozytywny wpływ modyfikacji i poprawę, dzięki temu, takich parametrów betonu jak wytrzymałość na ściskanie i zginanie, odporność na ścieranie i odporność na działanie wysokich temperatur, [226, 488]. Korzystne efekty zaobserwowano również w zakresie wykorzystania tych odpadów w modyfikacji zapraw cementowych (jako zamiennik piasku) [263] i w produkcji cegieł [465].

W zakresie wykorzystania odpadów ceramicznych w betonie podjęto również próby mające na celu modyfikację nimi matrycy cementowej. Analiza składu chemicznego zmielonej ceramiki, którą przedstawiono w (Tab. 4.11.), wskazuje że materiał ten wykazuje znamiona aktywnego pucolanowo. Suma zawartości istotnych tlenków, tzn. $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ przekracza bowiem wyraźnie 70% (Tab. 4.11.) [432].

Tab. 4.11. Przykładowy skład chemiczny odpadów ceramicznych [472]

Składnik	Zawartość [% wag.]
SiO_2	63,29
Al_2O_3	18,29
Fe_2O_3	4,32
CaO	4,46
MgO	0,72
Strata prażenia	1,61
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 85,90 \geq 70\%$	

W literaturze dostępne są zarówno wyniki badań wytrzymałościowych betonów z dodatkiem odpadów ceramicznych jak i innych istotnych parametrów, np. mrozoodporności. A. M. Raval i współautorzy analizowali wytrzymałość na ściskanie betonów z dodatkiem 10–50% pyłów ceramicznych, z interwałem stosowanego dodatku co 10% [472]. Eksperymenty przeprowadzano zarówno po 28 dniach jak w młodym wieku, po 7 i 14 dniach. Rezultaty wszystkich przeprowadzonych testów wskazały na nieznacznie mniejszą wytrzymałość betonów modyfikowanych tymi odpadami.

Autorzy w pracy [225] przedstawili natomiast wyniki badań: wytrzymałości na ściskanie, głębokości penetracji wody pod ciśnieniem i mrozoodporności, dla próbek z dodatkiem odpadowego spoiwa ceramicznego w ilości: 5, 7,5 i 10%. Na podstawie analizy ich wyników stwierdzono pozytywne efekty modyfikacji matrycy cementowej. Wprowadzenie dodatku w postaci pyłów w ilości 5 i 7,5% mas. cementu spowodowało uzyskanie betonów o prawie identycznej wytrzymałości na ściskanie jak beton kontrolny. Dodatek rozdrobnionej ceramiki do postaci pyłów uszczelnił matrycę cementową, zmniejszając nasiąkliwość badanych betonów oraz zmniejszając

głębokość penetracji wody. Betony modyfikowane uzyskały także najlepsze wyniki w badaniu mrozoodporności dla 150 cykli zamrożeń i rozmrożeń. Spadek średniej wytrzymałości na ściskanie po 150 cyklach wyniósł 14,3%, dla serii z dodatkiem 10% pyłów, przy czym dla betonu kontrolnego spadek ten wyniósł 15,8% [225].

Biorąc zatem pod uwagę dostępne wyniki badań innych autorów można stwierdzić, że istnieje możliwość zastosowania odpadów ceramicznych, jako substytutu spoiwa cementowego, do produkcji kompozytów betonowych. Ilość zastosowanego modyfikatora powinna jednak wynosić poniżej 10%.

4.3.6. Modyfikacja betonu odpadami szklanymi

Jednym z materiałów podlegających recyklingowi jest tzw. stłuczka szklana. Odpadami takimi są zarówno zniszczone, bezużyteczne wyroby szklane, jak i uszkodzone elementy, będące wynikiem krajania lub kształtowania produktów szklanych w hutach. Z uwagi na fakt, że szkło jest produktem używanym dosyć powszechnie – a obok betonu i stali, jest w obecnych czasach materiałem najczęściej stosowanym w budownictwie, przemyśle, nauce oraz w życiu codziennym [211] – istnieje przeto wiele obszarów, w których jest ono wykorzystywane. Przede wszystkim używa się go do produkcji oświetlenia oraz opakowań. Występuje ono również powszechnie jako elementy okienne, oraz w postaci szyb samochodowych. Przez wiele lat wykorzystywane było również do produkcji kineskopów w telewizorach. Ten ostatni ze sposobów wykorzystania szkła powoduje, że ta gałąź kłopotliwych odpadów znacząco zwiększa ogólną jej ilość, np. [146, 389, 446, 476]. Od kilkunastu już lat obserwuje się bowiem, że na składowiska komunalne trafia corocznie około kilkunastu tys. t szkła kineskopowego [146].

Biorąc zatem pod uwagę całą grupę zużytych materiałów, w których w mniejszym bądź większym stopniu występuje szkło, można wyróżnić następujące jego rodzaje [396]:

- stłuczkę kineskopową,
- stłuczkę z szyb samochodowych,
- stłuczkę ze szkła opakowaniowego zielonego,
- stłuczkę ze szkła opakowaniowego brązowego,
- stłuczkę z szyb okiennych float,
- stłuczkę ze szkła bezpiecznego laminowanego.

Ponieważ przytoczony powyżej asortyment jest dosyć znaczący, w skali roku pojawiają się duże ilości zużytych wyrobów szklanych. Wg informacji podanych w [108] w Polsce powstaje statystycznie 18 kg stłuczki szklanej na mieszkańca, a roczna masa tego odpadu to 900,000 t; z czego tylko 30% podlega recyklingowi [211]. Materiały te, w przypadku braku ich zagospodarowania, muszą być gromadzone na składowiskach co może z czasem stanowić poważny problem.

Najwłaściwszym rozwiązaniem w tej sytuacji jest zatem ponowne wykorzystanie zużytych produktów, a przemawia za tym fakt, że szkło praktycznie w 100% nadaje się do recyklingu [523]. Jednym ze sposobów utylizacji takich odpadów jest ich ponowne zmielenie i zwrócenie do ciągu produkcyjnego. Efektywność tego procesu

zależy jednak od techniki segregowania odpadów szklanych, a także ograniczeń jej ponownego wykorzystania ze względu na wiele czynników – np. zanieczyszczenie chemikaliami, metalami ciężkimi lub zabarwienie szkielek, co eliminuje taką stłuczkę jako surowiec do produkcji szkła bezbarwnego [108].

Powyższe powody powodują, że od dawna poszukiwane były inne rozwiązania na zagospodarowanie tych odpadów, np. w przemyśle materiałów budowlanych. Dotychczasowe próby obejmowały takie kierunki utylizacji stłuczki szklanej jak, m.in. użycie jej do [108]: budowy dróg, wykonywania asfaltowych nawierzchni drogowych, produkcji dachówek i cegieł, wytwarzania paneli ściennych, włókien, wełny szklanej i materiałów ściennych, zastosowania jako surowca przy wytwarzaniu nawozów sztucznych, stabilizacji gruntów i modelowania terenu, czy w końcu do produkcji szkła artystycznego i domowego użytku [146, 476].

Ponadto, już w latach 60. i 70. XX w. podejmowano pierwsze próby wykorzystania odpadów szklanych w przemyśle betonowym. W owym czasie stłuczkę szklaną stosowano głównie w formie inkluzji, jako kruszywo grube np. [258, 502]. Koncepcje te stosowane są również obecnie w odniesieniu zarówno – do modyfikacji odpadami szklanymi składu kruszywa grubego w betonach [523, 490] jak i piasku w zaprawach [516, 519].

Pomysły modyfikacji betonu odpadami szklanymi kontynuowane były również w zakresie poprawy struktury matrycy cementowej. Takie rozwiązanie może być predystynowane m.in. z uwagi na skład chemiczny tych materiałów, który podano w Tab. 4.12. Wszystkie rodzaje stłuczki szklanej, z wyjątkiem kineskopowej, zawierają ponad 70% SiO₂. Dodatkowo materiały te wykazują aktywność pucolanową [108]. Sprawia to, że mogą one aktywnie zastępować cement w składzie mieszanki betonowej.

Tab. 4.12. Skład chemiczny różnych odpadów szklanych [396]

Typ stłuczki	Zawartość składnika [% wag.]				
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
Kineskopowa	59,27	2,33	1,18	1,46	0,61
Z szyb samochodowych	71,74	0,75	1,40	9,30	3,73
Ze szkła opakowaniowego zielonego	72,24	1,71	1,13	10,22	0,94
Ze szkła opakowaniowego brązowego	71,54	1,66	1,68	10,22	1,64
Z szyb okiennych float	72,40	0,88	0,49	9,23	3,44
Ze szkła bezpiecznego laminowanego	72,28	0,59	0,67	9,61	4,03

Postawioną tezę potwierdzają wyniki badań betonów, do których wykonania zastosowano dodatek szkła odpadowego w postaci pyłów. Na podstawie prac [418, 419, 522] można stwierdzić, że mieszanki betonowe tego typu posiadają

lepszą urabialność, a dojrzałe kompozyty wyższą wytrzymałość na ściskanie, rozciąganie i zginanie. Dodatkowo, struktura ich matrycy jest bardziej jednorodna z korzystniejszym układem porów, co prognozuje poprawę trwałości takich betonów [419].

Korzystne parametry mechaniczne uzyskano, dla różnych typów betonów [418, 419, 522], zarówno przy modyfikacji spoiwa cementowego w kompozytach na małym poziomie, tj. 5–12% [490] i 10% [545] jak i znacznie wyższym. Wg wyników badań przedstawionych w [108], wytrzymałość zaczynów po: 28, 90 i 180 dniach dojrzewania, w przypadku próbek zawierających 50, 75 i 90% mielonej stłuczki szklanej, jest wystarczająca do zastosowania takich spoiw w wielu technologiach.

Wyniki eksperymentów wykazały również, że materiały takie są mrozoodporne. Betony zawierające mączkę, ze stłuczki szklanej, w ilości 5 i 9% uzyskały lepsze parametry wytrzymałościowe po 150 cyklach zamrażania i odmrażania niż beton referencyjny [490].

Oprócz korzyści, wynikających z poprawy wielu parametrów betonu, poprzez zastosowanie odpadów stłuczki szklanej jako modyfikatora spoiwa, zaobserwowano również brak negatywnego wpływu takich materiałów na środowisko naturalne. Wyjątek może stanowić jedynie stłuczka szklana pochodząca ze szkła kineskopowego, której badania potwierdziły zbyt dużą zawartość ołowiu w tym materiale [396]. Biorąc zatem pod uwagę wyniki badań dostępnych w literaturze, które wydają się dalece zadowalające, można uznać że kierunek modyfikacji materiałowej betonu odpadami szklanymi jest zasadny i powinien być dalej kontynuowany i rozwijany.

4.3.7. Modyfikacja betonu innymi odpadami

Analizując dogłębniej temat związany z możliwościami wykorzystania różnych rodzajów materiałów odpadowych, jako modyfikatorów matrycy cementowej w betonie, należy zdać sobie sprawę co leży u źródła takich koncepcji i podejmowanych działań. Otóż, rozwój technologii (nawet tych najnowocześniejszych i najbardziej zawansowanych) uzależniony jest od możliwości zagospodarowania powstających w ich wyniku odpadów. Sytuacja może okazać się jeszcze bardziej skomplikowana i trudna, gdy w trakcie podejmowanych działań generowane będą odpady niebezpieczne. Dlatego, patrząc na powyższe liczne przykłady możliwości użycia zużytych materiałów w strukturze betonu, należy stwierdzić że mimo iż – z jednej strony powodują one poprawę wielu parametrów kompozytu, czego nie dałoby się w wielu sytuacjach uzyskać sposobami tradycyjnymi, to jednak patrząc pod innym kątem stanowią one wybawienie przed kłopotem jakim byłyby z pewnością rosnące w nadmiarze góry zużytych i nieprzydatnych do niczego materiałów.

Dlatego też, cały czas prowadzone są intensywne badania nad nowymi możliwościami utylizacji odpadów w betonie, które są wynikiem działań w wielu obszarach gospodarki. Nadrzędnym warunkiem wykorzystania odpadu do produkcji materiału budowlanego jest jednak powtarzalność w czasie jego właściwości fizykochemicznych oraz mała szkodliwość dla środowiska i odpowiednie właściwości użytkowe po przeróbce [70].

W większości przypadków prace rozpoznawcze prowadzone są w kierunku sprawdzenia możliwości modyfikacji struktury matrycy cementowej popiołami pochodzącymi ze spalania różnych rodzajów odpadów.

Próby wielokierunkowego wykorzystania popiołów pochodzących ze spalania różnorodnych paliw podejmowane są od wielu lat, a jednym z głównych ich użytkowników jest przemysł materiałów budowlanych. Wg [130, 160] charakter produkcji materiałów budowlanych umożliwia zagospodarowanie dużych ilości odpadów powstających w innych dziedzinach gospodarki. Możliwości pozbycia się w ten sposób pewnych pozostałości powstających, np. w przemyśle czy rolnictwie omówiono powyżej. Oprócz tego istnieje duża grupa odpadów związanych bezpośrednio z egzystowaniem człowieka w przestrzeni miejskiej.

Każdego dnia w każdym zakątku świata powstają znaczne ilości odpadów komunalnych. Wg danych Banku Światowego, z 2018 r. [274], każdy mieszkaniec Ziemi generuje dziennie około 800 g śmieci, a np. w całym 2016 r. Świat wyprodukował ich 2,01 mld t.

Drugim istotnym problemem w tym zakresie jest powstawanie coraz większych ilości osadów ściekowych. Zaawansowane procesy oczyszczania ścieków bytowych i przemysłowych prowadzą bowiem do znaczącego wzrostu ilości osadu ściekowego wymagającego dalszego zagospodarowania.

W obu przypadkach istnieje możliwość wykorzystania popiołów lotnych powstających po spalaniu powyższych odpadów jako substytutów spoiwa cementowego [130, 228, 285, 491]. Wg [261] spalanie jest powszechną techniką oczyszczania komunalnych odpadów stałych i ściekowych, ponieważ może zmniejszyć masę odpadów o 70% i objętość nawet o 90%. W wyniku procesów spalania powstają dwa główne rodzaje odpadów stałych: popioły denne i popioły lotne. Jedna tona spalonych odpadów tego rodzaju prowadzi do powstania około 250–300 kg popiołu dennego i 30–50 kg popiołu lotnego [261]. Jednak odpady w tej postaci można już recyklingować.

Popioły lotne z miejskich spalarni mają skład chemiczny, który nie różni się specjalnie od popiołów lotnych z węgla kamiennego [275]. Jednak warunkiem wstępnym do stosowania popiołów lotnych, pochodzących z takich procesów spalania, jest skład chemiczny oraz właściwości pucolanowe, które powinny wykazywać analogię do tradycyjnych dodatków mineralnych [285].

Kolejnym rodzajem śmieci, których popiół lotny po spalaniu, może być wykorzystany jako modyfikator kompozytu są odpady medyczne. Oprócz korzyści związanych ze wzmocnieniem struktury matrycy cementowej, zastosowanie tego materiału w betonie stwarza również dodatkowe możliwości na immobilizację metali ciężkich [162].

Odpadami utylizowanymi w betonie, mogą być zużyte materiały powstające w bardzo różnych procesach. Takim nietypowym przykładem jest jeden z odpadów w przemyśle petrochemicznym. Z uwagi na skład, ma on zresztą związek z kolejną grupą modyfikatorów struktury betonu tzn. minerałami. Z racji tego, że minerały mogą być wykorzystywane w licznych branżach gospodarki – nie tylko w swojej naturalnej postaci ale również syntetycznej – czasami można spotkać bardzo niestandardowe zastosowania tych materiałów w betonie. W przedstawionym rozwiązaniu proponuje się wykorzystanie jako modyfikatora spoiwa cementowego odpadu

pochodzącego z przetwórstwa ropy naftowej – mikrowypełniacza FKK [531]. W instalacjach fluidalnego krakingu katalitycznego w zakładach rafinerijno-petrochemicznych powstaje na świecie rocznie setki tysięcy t użytego katalizatora jako odpadu. W strukturze jest to syntetyczny zeolit z naniesionymi centrami aktywnymi w postaci tlenków metali z grup lantanowców i aktynowców [531]. Materiał ten jako proszek zawiera około 50% mas. SiO_2 i 40% mas. Al_2O_3 , o średniej wielkości ziarna mniejszej od 90 μm i bardzo dużej powierzchni właściwej; wielokrotnie przekraczającej powierzchnię właściwą cementu [70]. Odpad wykazuje właściwości pucolanowe, a dodany do betonu jako mikrowypełniacz zwiększa jego wytrzymałość i obniża nasiąkliwość [427-430, 531]. Prowadzone są zatem intensywne badania nad możliwością jego wykorzystania do produkcji cementu, przede wszystkim w celu wyjaśnienia postępu reakcji pucolanowej w różnych środowiskach [70].

Różne odpady przemysłowe mogą mieć również zastosowanie w betonach wielofunkcyjnych. Kompozyty tego typu, oprócz podstawowych cech użytkowych, np. wytrzymałości, posiadają dodatkowe właściwości, które można wykorzystać w niestandardowy sposób. Przykładem takich kompozytów są zaprawy cementowe, w których wprowadzono dodatki przewodzące prąd elektryczny. Ponieważ właściwości elektryczne takich materiałów będą się zmieniały w zależności od oddziaływania różnych bodźców zewnętrznych, np. temperatury, naprężeń mechanicznych, zawilgocenia, betony zmodyfikowane w ten sposób można będzie wykorzystać jako sensory do monitorowania stanu konstrukcji. Do wykonania takich kompozytów można wykorzystać drobny pył grafitowy, wyłapywany w układach odpylających w zakładach wytwarzających elektrody grafitowe, np. [454].

4.3.8. Minerale jako modyfikatory struktury betonu

Minerale są jednymi z najstarszych modyfikatorów struktury betonu, które zaczęto najwcześniej wykorzystywać, jako dodatkowe składniki kompozytów, w celu poprawy ich właściwości. Ustalono np., że kopuła świątyni Hagia Sophia w Stambule (zbudowana w 500 r.), została wykonana z cegieł, wypalonych na bazie diatomitu, z uwagi na korzyści wynikające z niższego ciężaru takiego materiału [594].

Dodatkowo minerale są materiałami o łatwej dostępności, ponieważ w większości przypadków występują one naturalnie w przyrodzie. Do grupy tych pucolan zalicza się m.in. [345, 399]:

- diatomit (ziemia krzemkowa),
- prażone minerale ilaste takie jak: kaolin, montmorillonit, łupki ilaste,
- zeolity,
- perlit,
- skały zawierające amorficzną krzemionkę, np. łupki opalowe i rogowcowe,
- tufy i pumeksy,
- bentonit.

Część z powyższych minerałów jak np. zeolity, odpadowa forma perlitu ekspandowanego lub częściowo diatomit (po procesie kalcynacji) wykorzystywane są, jako składniki cementu, dosyć często. W przeciwieństwie do tego, zainteresowanie np. tufami wulkanicznymi – z uwagi na pewne niedogodności przejawiające się w zróżnicowaniu właściwości pucolany w zależności od miejsca występowania – jest znacznie mniejsze, np. [223, 439, 509]. Niektóre z minerałów, jak np. bentonit mają natomiast specjalizowane zastosowania, nakierowane na poprawę wyłącznie jednej konkretnej cechy; w tym przypadku uzyskanie większej szczelności, betonu lub np. gruntu w nasypie [597].

Ponadto, należy zadać sobie sprawę, że decyzja o wykorzystaniu tych materiałów w przemyśle cementowym związana jest w pierwszej kolejności z ich dostępnością. Niektóre z powyższych minerałów nie są bowiem powszechnie obecne w przyrodzie, a występują tylko na ograniczonych obszarach danych państw, lub czasami na terytoriach niektórych z nich nie występują wcale.

Znaczne zasoby materiałów, pochodzenia wulkanicznego, znajdują się w południowej Europie, oraz – przede wszystkim – na Bliskim Wschodzie. W rejonach gdzie są dostępne, naturalne pucolany stanowią atrakcyjny ekonomicznie dodatek do betonu [345].

Takim wyjątkowym minerałem jest perlit; większość źródeł tego surowca (szacuje się że około 74%) znajduje się Turcji [17]. Między innymi z tego powodu wykorzystanie pewnych gatunków tych materiałów ma charakter wyłącznie lokalny, np. [24, 25]. Niektóre przykłady tego typu zostaną przytoczone w końcowej części tego zagadnienia. W pierwszej kolejności scharakteryzowane zostaną natomiast najczęściej wykorzystywane minerały modyfikujące strukturę ówczesnych betonów. Należą do nich bez wątpienia: różne minerały ilaste (w tym głównie kaolinit), diatomit, zeolity i odpadowy perlit ekspandowany.

Ważną grupę minerałów, będących sztucznymi pucolanami, stanowią zdehydratyzowane minerały ilaste. Z tej grupy najlepiej poznanym pod względem struktury oraz właściwości jest kaolinit, np. [2]. Minerał ten, będący podstawowym składnikiem fazowym wielu złożów surowców ilastych, jest szeroko rozpowszechniony w przyrodzie [462].

Minerały ilaste nabywają własności pucolanowych w wyniku aktywacji termicznej. Podczas prażenia w odpowiedniej temperaturze glin lub ilów złożonych z jednego lub wielu minerałów ilastych takich jak kaolinit, montmoryllonit, illit lub chloryt, następują przemiany strukturalne polegające głównie na odprowadzeniu z ich struktur grup wodorotlenkowych. Wywołane w ten sposób zmiany strukturalne w minerałach ilastych są tak duże, że prowadzą do powstawania stanu amorficznego materii. Specyfiką tego stanu jest brak równowagi termodynamicznej, co decyduje o dużej aktywności chemicznej takich materiałów [462]. Dzięki temu mogą być one wykorzystywane jako dodatki pucolanowe do cementów.

Wypalone minerały ilaste, zawierające aktywne formy tlenków glinu i krzemu, wykazują zatem zdolność do wchodzenia z dużą łatwością w reakcję chemiczną z CH już w temperaturze otoczenia, w wyniku czego powstają produkty w postaci uwodnionych krzemianów, glinianów i glinokrzemianów wapnia,

zbliżonych pod względem struktury i składu chemicznego do typowych produktów hydratacji cementu portlandzkiego. Wytworzone produkty reakcji powodują korzystne zmiany w mikrostrukturze tworzyw takie jak:

- zmniejszenie porowatości całkowitej,
- zmniejszenie ilości porów kapilarnych,
- niewielki wzrost ilości porów żelowych.

Zmiany mikrostruktury stwardniałego zaczynu cementowego wywierają korzystny wpływ na takie właściwości użytkowe betonów jak szczelność i odporność korozyjna. Zwiększenie szczelności zaczynu zmniejsza przepuszczalność wody oraz roztworów zawierających substancje agresywne: ditlenek węgla, siarczany i jony chlorkowe, magnezowe i amonowe. Obniżenie zawartości wodorotlenku wapnia w zaczynie ogranicza ponadto korozję ługującą [572].

Z uwagi na istotne zalety tych materiałów, ocena właściwości pucolanowych wypalanych minerałów ilastych stanowi ciągle przedmiot badań wielu ośrodków naukowych. Prace te dotyczą m.in. ustalenia korzystnych warunków aktywacji termicznej tych minerałów, składu roztworu wypełniającego pory w zaczynie w długim czasie wiązania, rodzaju wytworzonych hydratów, ich mikrostruktury oraz oceny odporności korozyjnej. Badania w tym zakresie obejmują 2 poniższe grupy mieszanin, tzn. [572]:

- wypalony minerał ilasty + CH z ewentualnym dodatkiem aktywatorów,
- cement portlandzki + wypalany minerał ilasty z ewentualnym dodatkiem kruszywa (zaczyny, zaprawy, betony).

Diatomit – określany również jako ziemia diatomitowa lub ziemia okrzemkowa to miękka skała osadowa złożona głównie ze szkieletów mikroskopijnych jednokomórkowych roślin zwanych okrzemkami. W jej skład wchodzi przede wszystkim amorficzna krzemionka. Oprócz tego skały diatomitowe zawierają minerały węglanowe i gliniaste, kwarc i skalenie. Szkielety okrzemek są bardzo porowate, lekkie oraz stabilne chemicznie [106].

Oprócz zastosowania w zaprawach i betonach diatomit jest wykorzystywany również do innych celów, głównie jako środek filtrujący i funkcjonalny wypełniacz do farb i lakierów. Ponadto, ze względu na swoją odporność na wysokie temperatury, jest również stosowany w betonach ognioodpornych, materiałach izolacyjnych, np. ceglach, lub jako absorbent w produkcji materiałów wybuchowych [106]. Zaobserwowano również korzyści przy wykorzystaniu tego materiału w betonach lekkich, np. [563].

Diatomit charakteryzuje się wyjątkowo korzystnym składem chemicznym, zbliżonym do spotykanych dla mikrokrzemionki. Surowy minerał może zawierać prawie 80% SiO₂, z czego ponad 60% to reaktywna krzemionka. Dodatkowo, posiada on wysoką powierzchnię właściwą, na poziomie ponad 500 m²/g wg Blaine'a. Wadą tego minerału jest niestety duża wodożądność, co opóźnia ewidentnie proces wiązania spoiwa. Taka cecha stwarza oczywiste problemy w wykorzystaniu na większą skalę tego materiału jako dodatku do betonu. Pewnym rozwiązaniem występującego problemu może być, w tej sytuacji, odpowiednie użycie

superplastyfikatora [594]. Innym efektywnym sposobem jest zmiana mikrostruktury minerału poprzez poddanie go procesowi kalcynacji, czyli specjalnemu sposobowi prażenia – podobnie jak ma to miejsce w przypadku materiałów ilastych, np. [293]. Metodę taką zastosowano w [594], poprzez utrzymywanie diatomitu w temp. 1000°C przez godzinę. Działanie takie spowodowało zwiększenie zawartości SiO₂ w próbce do ponad 90%, przy zawartości jej reaktywnej postaci do ilości ponad 70%. Obniżeniu uległa natomiast powierzchnia właściwa materiału, zmniejszając się o ponad 100 m²/g. Na podstawie [594] w Tab. 4.13. przedstawiono przykładowy skład chemiczny i fizyczny diatomitu surowego oraz kalcynowanego.

Tab. 4.13. Porównanie właściwości diatomitu surowego i kalcynowanego [594]

Składnik	Rodzaj Diatomitu	
	Surowy	Kalcynowany
SiO ₂	78,24	93,60
Al ₂ O ₃	0,55	0,95
Fe ₂ O ₃	1,12	1,29
CaO	1,06	1,25
MgO	0,87	0,81
Strata prażenia	15,54	0,51
SiO ₂ reaktywne	62,33	71,21
Parametr fizyczny		
Gęstość [g/cm ³]	2,54	2,52
Powierzchnia właściwa wg Blaine'a [m ² /g]	543	410

Dotychczasowe badania kompozytów cementowych, z wykorzystaniem diatomitu, prowadzone były w kierunku oceny podstawowych właściwości betonów z jego dodatkiem oraz ustalenia najbardziej korzystnej ilości modyfikatora. Wykonywane były na betonach i zaprawach z bardzo różną zawartością dodatku, tzn. od 5 do 40% mas, np. [7, 32 106, 272, 525 594, 598].

Jednak, wyniki uzyskiwane przez różne ośrodki naukowe prezentują czasami dosyć rozbieżne wyniki. Wpływ na taką jakościową zmienność rezultatów, uzyskiwanych w badaniach materiałów cementowych z tym konkretnym modyfikatorem, mogą mieć; z jednej strony jego korzystny skład chemiczno-mineralogiczny, natomiast z drugiej pewne niezbyt dobre właściwości, w postaci wysokiej wodożądności [594]. Dodatkowym problemem, spotykanym często przy wykorzystaniu takich materiałów, jest zmienność składu i cech minerału zależna od miejsca jego występowania. Podobną sytuację (o czym wspomniano powyżej) spotyka się w przypadku analizy parametrów betonów wykonanych z wykorzystaniem tufów wulkanicznych pochodzących z różnych złóż [223, 439, 509].

Wyniki badań kompozytów, z dodatkiem ziemi diatomitowej, zaprezentowane w literaturze ponad 10 lat temu wskazują, że rzeczywiście minerał ten posiada wyraźną wadę w postaci zwiększonego zapotrzebowania na wodę, ale z uwagi na bardzo wysoką zawartość SiO₂, można uzyskać kompozyty o zadawalających parametrach [525]. Wpływ na to może mieć większa ilość powstałych faz w betonie, na co zwrócono uwagę w [272].

W przeciwieństwie do tych rezultatów wyraźny spadek parametrów wytrzymałościowych wraz ze wzrostem ilości modyfikatora odnotowano w [32, 106]. Również autorzy w pracy [594] zaobserwowali obniżenie wartości wytrzymałości na ściskanie i rozciąganie w betonach z diatomitem w surowej postaci. Jednak jego kalcynacja spowodowała wyraźną poprawę w parametrach kompozytów [594]. Ponadto, w literaturze można znaleźć informacje świadczące o możliwości wykorzystania diatomitu w betonach wysokowartościowych [604], a najnowsze wyniki badań z tego zakresu, przedstawione w [7], świadczą o korzyściach w zastosowaniu tego minerału w betonach; nawet przy 40% jego dodatku. Dotyczy to zarówno polepszenia parametrów wytrzymałościowych takich betonów jak i np. ich mrozoodporności. Wg [249] diatomit wpływa również na poprawę struktury kompozytu i jest wydajną pucołaną do zastosowania w materiałach wykonanych na bazie cementu.

Grupą minerałów, która od dłuższego czasu budzi duże zainteresowanie wielu badaczy są zeolity. Zeolity – to naturalne wulkaniczne minerały posiadające wiele unikalnych właściwości. Powstały one, kiedy wulkaniczny popiół osadził się w dawnych zasadowych jeziorach. Reakcja wulkanicznego popiołu z solami, obecnymi w jeziorach, spowodowała jego przekształcenie w różne zeolitowe minerały [71].

Minerały zostały odkryte w połowie XVIII w., a do chwili obecnej rozpoznano już ponad 40 typów naturalnych zeolitów. Od 1900 r. zeolity można otrzymywać również w sposób syntetyczny, stąd wszystkich typów tych minerałów jest już ponad 100. Zeolity naturalne to grupa uwodnionych glinokrzemianów, o specyficznej, bardzo zróżnicowanej strukturze, zawierającej wolne przestrzenie wypełnione jonami oraz cząsteczkami wody, mającymi dużą swobodę ruchu [362]. Różnią się one między sobą budową strukturalną oraz właściwościami fizyczno-chemicznymi. Skład chemiczny zeolitów, który przykładowo podano w Tab. 4.14., decyduje o ich zachowaniu w określonych warunkach [71]. Ma również wpływ na parametry kompozytów modyfikowanych tymi materiałami.

Tab. 4.14. Przykładowy skład chemiczny naturalnego zeolitu [570]

Składnik	Zawartość [% wag.]
SiO ₂	74,69
Al ₂ O ₃	14,99
Fe ₂ O ₃	1,53
CaO	3,28
MgO	0,65
Strata prażenia	5,32
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ =91,21≥70%	

Zeolity naturalne są od dawna stosowane w różnych gałęziach przemysłu, między innymi w katalizie, ochronie środowiska – jako sorbenty, w rolnictwie – w nawozach, a także w życiu codziennym jako składniki środków piorących. W ostatnim dwudziestoleciu zaczęto również brać pod uwagę ewentualność wykorzystania tych materiałów w budownictwie [362].

Przedmiotem licznych badań nad możliwością modyfikacji struktury betonu stał się zeolit pospolicie występujący w skorupie ziemskiej – klinoptilolit [218]; pokazano go na zdjęciu SEM w [397]. Większość badań, prezentowanych w literaturze, związana jest z użyciem jako dodatku do betonu właśnie tego rodzaju zeolitu, np. [218, 250, 302, 362, 367, 395, 423-426]. Znacznie rzadziej wykorzystywane są inne typy tych minerałów, np. septiolit [110].

Dotychczasowa tematyka badawcza betonów i zapraw z dodatkiem zeolitów jest dosyć obszerna i mocno szczegółowa. Obejmuje ona m.in. ocenę:

- właściwości pucolanowych zeolitów, np. [566],
- możliwości wymiany jonowej zeolitów, np. [82],
- parametrów wytrzymałościowych kompozytów z dodatkiem zeolitów, np. [367, 570],
- odporności na pękanie betonów z zeolitami, np. [570],
- mrozoodporności zmodyfikowanych betonów, np. [570, 394],
- wpływu zeolitów na proces hydratacji cementu, np. [362],
- odporności modyfikowanych zaczynów na czynniki korozyjne, np. [570]
- ekspansji zapraw, z tym modyfikatorem, zawierających kruszywo reaktywne [424],
- mikrostruktury materiałów z tymi dodatkami, np. [468].

W większości badań, dostępnych w literaturze, betony modyfikowane są zeolitami w ilości 10% mas. cementu. Umożliwia to porównanie wyników uzyskanych przez różne ośrodki badawcze. Niemniej jednak, z uwagi na specyfikę minerałów zeolitycznych, uzyskiwane rezultaty mogą czasami różnić się jakościowo między sobą.

Na podstawie informacji zawartych w pracach [570, 367] stwierdzono spadek parametrów mechanicznych betonów modyfikowanych 10% dodatkiem zeolitów po 28 dniach dojrzewania. Niższa były zarówno wytrzymałość na ściskanie i zginanie jak również parametry odporności na pękanie. Korzyści wynikające z modyfikacji materiałowej pod tym kątem zaobserwowano dopiero po pół roku [367]. Jednak wg wyników innych badań, parametry wytrzymałościowe betonów z zeolitami były wyższe od wyników dla betonu referencyjnego już po 4 tygodniach [394].

Ponadto, korzystny wpływ dodatku zeolitów do betonu zaobserwowano m.in. poprzez:

- znaczne zmniejszenie ekspansji zapraw z kruszywem reaktywnym [424],
- wzrost odporności zapraw na korozję siarczanową [218] i inne typy korozji [570],
- wzrost dodatkowych produktów hydratacji cementu w postaci fazy C-S-H, co spowodowało uszczelnienie struktury kompozytu [367, 570],
- zmniejszenie wielkości porów w matrycy cementowej powiązane ze spadkiem przepuszczalności betonu [250],
- poprawę mrozoodporności materiału [394, 570].

Rezultaty dotychczasowych badań dowodzą zatem, że naturalne zeolity mogą być wykorzystywane jako dodatek do cementu [362]. Korzystny wpływ substytucji spoiwa zeolitami powoduje, że obecnie znajdują one już zastosowanie jako modyfikatory betonów wysokowartościowych, np. [569, 571] i składniki posadzkowych betonów nawierzchniowych [583, 584].

Minerałem, który budzi nie mniejsze zainteresowanie niż zeolity, w kontekście wykorzystania go jako powszechnego modyfikatora betonu jest perlit. Perlit – w postaci skały jest naturalnym szkłem wulkanicznym (zawierającym około 5% wody), wytworzonym w wyniku stygnięcia lawy w środowisku wodnym. Aby możliwe było wykorzystanie tego minerału musi on zostać wydobyty a następnie rozdrobniony do odpowiedniej granulacji. W kolejnym kroku jest on umieszczany na kilka sekund w piecu, w którym panuje temperatura 900–1100°C.

W wyniku działania wysokiej temperatury woda zawarta w ziarnach perlitu szybko odparowuje. Podczas wzrostu ciśnienia pary wodnej następuje ekspansja szkła a w konsekwencji pęcznienie materiału i nawet dwudziestokrotne powiększenie objętości ziaren [269, 445]. Dzięki temu procesowi uzyskuje się kruszywo w postaci drobnych porowatych cząstek, które nazywane jest perlitem ekspandowanym. W obrazach SEM ziarna perlitu wykazują bardzo porowatą mikrostrukturę złożoną z porów o cienkich ściankach [269, 445].

Perlit ekspandowany stosuje się w technologii materiałów budowlanych, głównie jako lekki wypełniacz, zwiększający właściwości termoizolacyjne. Charakteryzuje się on bowiem wysoką izolacyjnością cieplną i akustyczną oraz ognioodpornością. Ponadto jest bardzo lekkim i trwałym materiałem, odpornym na wilgoć i nieszkodliwym dla środowiska i dlatego stosowany jest również w elementach murowych, np. [593].

Niestety, w trakcie produkcji, a także przy przetwarzaniu perlitu ekspandowanego, powstają duże ilości odpadu. Podczas procesu ekspansji dochodzi bowiem często do rozerwania komórek perlitu na drobne płytki i małe ziarna porowate. W ten sposób, obok oczekiwanego produktu, powstają również frakcje bardzo drobne, o uziarnieniu nawet poniżej 50µm, które wyłapywane są w filtrach workowych umieszczonych na samym końcu procesu technologicznego. Uzyskany w ten sposób pył jest materiałem o bardzo drobnym uziarnieniu i małej gęstości nasypowej (50–150 kg/m³), oraz nie wykazuje już porowatości charakterystycznej dla grubszych frakcji perlitu. Sprawia to, że jest on materiałem trudnym do wykorzystania w wielu obszarach produkcji materiałów budowlanych [290]. Odpadowy perlit ekspandowany stanowi problem dla producentów perlitu ekspandowanego, utrudniając transport i składowanie, a także zwiększając zapylenie [270].

Z racji tego, że w składzie odpadu z perlitu ekspandowanego znajduje się ponad 70% krzemionki (Tab. 4.15.) materiał ten wykazuje właściwości pucolanowe [269, 270, 290]. Potwierdzają to badania dostępne w literaturze, np. [127, 128, 595]. Dzięki temu materiał ten może być wykorzystywany jako aktywny dodatek, zarówno do betonów cementowych jak i innych jego rodzajów, np. betonów polimerowych [348].

Tab. 4.15. Przykładowy skład chemiczny odpadowego perlitu ekspandowanego [270]

Składnik	Zawartość [% wag.]
SiO ₂	76,2
Al ₂ O ₃	12,5
Fe ₂ O ₃	1,3
CaO	0,5
MgO	0,7
Strata prażenia	0,6
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ =90≥70%	

W przypadku jego zastosowania w betonie pod uwagę należy wziąć fakt bardzo niskiej gęstości nasypowej materiału oraz, podobnie jak ma to miejsce w przypadku diatomitu, jego zwiększonej wodożądności. Pierwszy z problemów można rozwiązać poprzez specjalne przygotowanie perlitu. W tym celu, aby zwiększyć jego gęstość, jest on wcześniej sprasowany a następnie zmielony w młynie kulowym [269]. Kłopot ze zbyt wysokim zapotrzebowaniem na wodę reguluje się natomiast domieszką superplastyfikatora lub zwiększeniem zawartości wody w mieszance betonowej [290]. Zaprawa bądź mieszanka betonowa przygotowana w taki sposób umożliwia osiągnięcie przez kompozyt korzystnych parametrów wytrzymałościowych.

Wyniki doświadczeń podane w [269, 270] wykazały, że zmielony odpad z produkcji perlitu ekspandowanego może stanowić dobry składnik cementów portlandzkich. Wykazuje on właściwości pucolanowe, powodujące zwiększenie wytrzymałości kompozytu po 28 dniach twardnienia; w sytuacji gdy ilość substytutu spoiwa wynosi 20 i 35%. Co więcej, dodatek odpadowego perlitu zastępującego 20% cementu portlandzkiego nie powoduje większego wzrostu wodożądności cementu [269, 270]. Obserwacje mikrostruktury zaprawy z 20% ilością tego substytutu spoiwa, za pomocą SEM, pozwoliły na stwierdzenie, że perlit jest składnikiem, który bierze udział w procesie hydratacji. Świadczy o tym brak wyraźnych granic pomiędzy cząstkami perlitu a fazą C-S-H, co wskazuje na powstawanie produktów hydratacji w formie warstewek pokrywających powierzchnie perlitu [269].

Ponadto, w przypadku użycia tego minerału zaobserwowano również korzyści w kontekście ograniczenia zjawisk korozyjnych w strukturze betonu. Aplikacja 20% modyfikatora spowodowała wyraźny przyrost fazy C-S-H. Dzięki temu dodatek mielonego odpadowego perlitu ekspandowanego spowodował zahamowanie w znacznym stopniu reakcji kruszyw zawierających aktywną krzemionkę z wodorotlenkiem sodu i prawdopodobnie potasu [289].

Pozostałości po procesie ekspansacji perlitu mogą mieć również inne zastosowania. W pracy [301] przedstawiono wyniki badań nad procesem syntezy materiału zeolitowego z odpadowej frakcji pyłastej powstałej przy produkcji perlitu ekspandowanego. Przeanalizowano wpływ stężenia i ilości roztworu NaOH,

temperatury oraz czasu syntezy na rodzaj i ilość powstałych produktów. Stwierdzono, że sodowe zeolity (uzyskane w procesie syntezy z perlitu ekspandowanego) mogą być z powodzeniem wykorzystywane w procesach sorpcyjnych [301].

Jednym z nietypowych minerałów, wykorzystywanych jako modyfikator struktury betonu, jest bentonit. Bentonit – jest rodzajem skały ilastej, powstałej w wyniku montmorillonizacji szkliwa wulkanicznego, występującego w osadach piroklastycznych, takich jak tufy [588]. Duże złoża tego minerału występują w USA, oraz w kilku krajach europejskich, m.in. w Polsce. Jest to materiał łatwo dostępny i tani.

Stosowany do betonów bentonit powstaje przez rozdrobnienie skały ilastej. Głównym składnikiem bentonitu są glinokrzemiany, a jego budowa ma formę pakietową w formie blaszkowych układów. Widok struktury bentonitu, przy różnych powiększeniach, pokazano w pracy [6].

Bentonity wyróżniają się wieloma specyficznymi właściwościami, takimi jak [247, 284, 588]:

- zdolność wymiany jonowej,
- podatność na dyspergowanie wodą,
- doskonałe właściwości sorpcyjne,
- zdolność pęcznienia oraz tworzenia zawiesin tiksotropowych.

Te cechy determinują przydatność technologiczną bentonitów w wielu dziedzinach, m.in. w: odlewnictwie, wiertnictwie, rolnictwie, ceramice i budownictwie. Możliwość wykorzystania tego materiału w branży budowlanej związana jest głównie z możliwością wykorzystania wiodącej cechy tego minerału, a mianowicie jego nadprzeciętnego pochłaniania wody.

Jest to charakterystyczna cecha tego materiału polegająca na tym, że blaszkowo zbudowane ziarenka bentonitu znajdujące się w otwartych kanalikach pęcznią pod wpływem dopływającej wody. Bentonit pęczniąc zwiększa swoją objętość nawet kilkukrotnie. Blokując to dalszą możliwość penetracji wody. Poprzez pęcznienie bentonitu uszczelniana jest zatem struktura betonu, stwarzając skuteczną barierę dla dalszej migracji wody [284]. Widok struktur betonu uszczelnionych dodatkiem bentonitu pokazano w [453].

Modyfikacja betonu bentonitem nie powoduje wyraźnej poprawy parametrów wytrzymałościowych kompozytu, mimo że podobnie jak wiele wcześniej omawianych minerałów zawiera on dużą ilość SiO_2 (około 60%), a suma podstawowych tlenków aktywnych ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) może przekraczać 70% (Tab. 4.16.), np. [547].

Tab. 4.16. Przykładowy skład chemiczny bentonitu [547]

Składnik	Zawartość [% wag.]
SiO_2	57,83
Al_2O_3	13,5
Fe_2O_3	5,94
CaO	3,97
MgO	2,44
Strata prażenia	10,17
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 77,27 \geq 70\%$	

Według wyników badań betonów, wykonanych z dodatkiem bentonitu w ilości od 5 do 30% (stopniując ilość minerału co 5%), stwierdzono że materiał ten wywiera pozytywny wpływ na wytrzymałość na ściskanie kompozytu po 2 i 7 dniach dojrzewania – przy ilości dodatku 5 i 10%, oraz po 56 i 90 dniach dojrzewania – przy ilości dodatku 5%. 10% dodatek bentonitu wydaje się zatem granicą po przekroczeniu której następuje spadek wartości parametrów mechanicznych betonu. Potwierdzają to wyniki badań przedstawione w [284] gdzie dla 15% dodatku bentonitu uzyskano mniej korzystne wyniki wytrzymałości na ściskanie w porównaniu do wartości dla betonu referencyjnego. Wpływ bentonitu na inne parametry betonu opisano w pracach [474, 475].

Jednak nadrzędnym zadaniem, które stawiane jest bentonitowi w wyniku dodawania go do betonu jest uszczelnienie struktury kompozytu; poprzez zmianę układu porów [591]. Wpływa to m.in. na wzrost odporności materiału na wnikanie czynników korozyjnych, np. [6]. Zastosowanie bentonitu, jako dodatku do betonu, powoduje również poprawę takich jego cech jak: skurcz, wodopruszczalność, czy wysokość podciągania kapilarnego [1, 3, 264, 284]. Dlatego, z uwagi na swoje korzystne właściwości, materiał ten wykorzystywany jest zarówno w betonach zwykłych jak i hydrotechnicznych oraz wysokowartościowych [18]. Stosowany jest ponadto jako dodatek do tynków renowacyjnych, np. [26].

Innym ciekawym minerałem, a zarazem efektywnym modyfikatorem betonu, który po kilkudziesięciu latach wzbudził ponowne zainteresowanie badaczy (pierwotnie był poddawany analizom w latach 70. XX w. na AGH w Krakowie), jest geza [529]. Materiał ten łączy w sobie cechy charakterystyczne dla materiałów pucolanowych oraz kamienia wapiennego, którego zalety zostaną omówione przy prezentacji kolejnej grupy SCMs. Geza jest naturalną skałą osadową o zawartości aktywnej pucolanowo krzemionki na poziomie 15% mas.

Badania przeprowadzone z użyciem tego minerału wykazały korzystny jego wpływ na właściwości betonów i zapraw. Przy substytucji 45% masy klinkieru zaobserwowano wzrost wytrzymałości na ściskanie zapraw, wykonanych z cementów zawierających gezę, uodpornienie kompozytu na niszczące działanie korozji chemicznej (zwłaszcza wywołanej jonami siarczanowymi) oraz przyspieszenie czasów wiązania [529]. Korzystny wpływ tego modyfikatora potwierdziły badania mikrostruktury betonów. Wynika z nich jednoznacznie, że główną zaletą gezy jest jej reaktywność w kontakcie z CH, a przez to zmiana struktury porów i uszczelnienie matrycy przed wnikaniem szkodliwych substancji [363]. Jeżeli zatem do wyników tych korzystnych badań doda się, że złoża tego minerału są łatwo dostępne, a koszt jego pozyskania relatywnie niski, może to stworzyć możliwości do podjęcia decyzji o rozpoczęciu wykorzystywania gezy jako materiałów do produkcji cementów powszechnego użytku [529].

W tym miejscu należy zaznaczyć, że sytuacje związane z wykorzystywaniem lokalnych minerałów skalnych w przemyśle cementowym nie są odosobnione. W wielu miejscach na świecie podejmowane są działania, których celem jest znalezienie możliwości aplikacji lokalnych surowców naturalnych (charakteryzujących się korzystnymi parametrami) do betonu.

Przykładem może być pewien rodzaj gliny (Hwangtoh clay), który występuje w Korei Południowej. Materiał jest unikatową pucolaną o wyraźnej aktywności, powstającą w procesie wietrzenia skał, o wielu korzystnych właściwościach [177]. Z uwagi na dosyć duże zasoby stosowany jest w tamtym rejonie nie tylko w przemyśle cementowym ale również kosmetycznym i medycznym. Z rezultatów badań przedstawionych w [336], wynika że 10% dodatek tego minerału powoduje wzrost wytrzymałości betonu zarówno w młodym jak i dojrzałym wieku. 20% ilość modyfikatora wpływa natomiast korzystnie tylko na parametry betonu 28-dniowego. W wyniku badań mikrostrukturalnych zaobserwowano że wpływ na takie rezultaty ma zwiększony rozwój fazy C-S-H kosztem CH, oraz zmniejszenie wielkości porów w betonie.

Inne, nietypowe użycie lokalnych surowców mineralnych, jako dodatków do betonu, przedstawiono w [39]. W artykule tym opisano możliwość wykorzystania, po specjalnym przygotowaniu, osadów rzecznych jakie tworzą się przed tamami na terenie Algierii. Dodatek, w formie proszku który wyprażono z zebrałego mułu, dozowano w ilości 20% mas. cementu do betonów samozagęszczalnych. Zastosowana pucolana miała powierzchnię właściwą równą 674 m²/g oraz zawierała prawie 52% krzemionki. Dodatkowo, suma znaczących tlenków, tzn. SiO₂+Al₂O₃+Fe₂O₃ wyraźnie przekraczała 70%. Materiał wykazywał zatem znamiona wysoce aktywnego pucolanowo.

Głównymi badaniami, które przeprowadzono na betonach modyfikowanych (stosowano 20% dodatku) i betonie referencyjnym było określenie ich wytrzymałości na ściskanie w różnych okresach dojrzewania, tzn. po: 3, 28 i 150 dniach. Dodatkowo, zbadano konsystencję mieszanek betonowych, z wykorzystaniem 4 metod pomiarowych. W wyniku przeprowadzonych eksperymentów stwierdzono istotne korzyści wynikające z modyfikacji matrycy cementowej betonu. Kompozyt z dodatkiem prażonego mułu, we wszystkich okresach czasowych, odznaczał się wyższą wytrzymałością niż beton odniesienia o: 36, 33 i 19%, odpowiednio po: 3, 28 i 150 dniach. Modyfikator zmniejszył również lepkość plastyczną mieszanki betonowej, czym ograniczył ryzyko segregacji składników kompozytu. W oczywisty sposób zmniejszył również jej koszt. Tak zadowolające wyniki skłaniają autorów proponowanego rozwiązania do stwierdzenia, że celowe będzie dalsze kontynuowanie podjętych badań ze szczególnym zwróceniem uwagi na zagadnienia trwałości. W konsekwencji miałyby to doprowadzić do ustalenia najkorzystniejszej zawartości dodatku [39].

4.3.9. Proszki i pyły jako modyfikatory struktury betonu

Wzrost świadomości związanej z realizacją koncepcji budownictwa zrównoważonego (por. Roz. 4.6.) spowodował, że cały czas poszukuje się coraz to nowych możliwości na wykorzystanie materiałów – pochodzących z różnych branż i procesów – które mogłyby efektywnie substytuować spoiwo cementowe w składzie mieszanki betonowej. Jednym z takich rozwiązań jest możliwość zastosowania różnego rodzaju pyłów o drobnym uziarnieniu. Koncepcje takie

wykorzystywane są zresztą od dawna ponieważ do grupy tej zaliczyć można pyły wulkaniczne, tzn. naturalną pucolanę stosowaną już w czasach p.n.e. [261].

Kolejną dużą grupę pyłów, które wykorzystuje się jako zamiennik cementu lub piasku w strukturze kompozytów cementowych są odpadowe pyły skalne, np. [506]. Podejmowane są również próby wykorzystywania do tego celu pyłów pochodzących z odpadów biologicznych, np. [512]. Zakres modyfikatorów matrycy cementowej pyłami obejmuje zatem takie materiały jak:

- pyły wulkaniczne,
- pyły odpadowe z procesów odzysku skał i obróbki kruszyw mineralnych stosowanych do produkcji betonu,
- pyły odpadowe powstające w trakcie prac kamieniarskich,
- pyły odpadowe z produkcji ceramiki czerwonej,
- pyły z odpadów biologicznych.

Pierwszą odmianą pyłów, które stosowano jako dodatek do betonu był pył wulkaniczny. Ta naturalna pucolana tworzy się podczas erupcji wulkanicznych. Popiół powstaje, gdy lita skała rozpada się, a magma (stopiona skała) rozdziela się na drobne cząstki podczas wybuchowej aktywności wulkanicznej. Zazwyczaj gwałtowny charakter erupcji, z udziałem pary wodnej (erupcji freatycznej), powoduje, że magma i lita skała, otaczająca otwór wulkanu, są rozrywane na cząstki gliny do wielkości ziaren piasku [514].

„Grzyb wulkaniczny”, który zwykle widać ponad wybuchającym wulkanem, składa się głównie z popiołu i pary wodnej. Bardzo drobne cząstki popiołu mogą być unoszone w takim układzie na wiele kilometrów, tworząc warstwę przypominającą pył w całym krajobrazie. Zjawisko takie określa się opadaniem pyłu wulkanicznego. Wyrzucanie dużych ilości takiego materiału może spowodować powstanie stożka popiołu. Następnie, w wyniku połączenia się warstwy pyłu wulkanicznego z materiałem okruchowym, np. piaskiem, może powstać skała o dużej wytrzymałości nazywana tufem.

Rozmiar cząstek popiołu, które spadają na ziemię, maleje wykładniczo wraz ze wzrostem odległości od wulkanu, zatem drobniejszy pył wulkaniczny będzie zlokalizowany w dalszej odległości od epicentrum wybuchu. Rozkład wielkości cząstek pyłu wulkanicznego jest więc zmienny. Największe ziarna mogą mieć wymiar nawet 4 mm, podczas gdy najmniejsze są rzędu kilkudziesięciu μm . Pył wulkaniczny zazwyczaj składa się z drobnych cząstek – ułożonych w różnych proporcjach z materiałów takich jak: szkło wulkaniczne, minerały lub kryształy i inne fragmenty skał [514].

Gęstość poszczególnych rodzajów cząstek pyłu wulkanicznego waha się między: 2350–2450 kg/m^3 dla odłamków szkła, 2700–3300 kg/m^3 dla kryształów i 2600–3200 kg/m^3 dla cząstek litych.

Skład chemiczny pyłu wulkanicznego jest bezpośrednio związany z chemią źródłowej magmy. Szkło wulkaniczne ma stosunkowo wysoką zawartość krzemionki w porównaniu do kryształów mineralnych, ale stosunkowo niską zawartość pierwiastków niekrzemionkowych (zwłaszcza magnezu). Na podstawie [239], typowy skład chemiczny pyłu wulkanicznego podano w Tab. 4.17.

Tab. 4.17. Przykładowy skład chemiczny pyłu wulkanicznego [239]

Składnik	Zawartość [% wag.]
SiO ₂	59,32
Al ₂ O ₃	17,5
Fe ₂ O ₃	7,06
CaO	6,10
MgO	2,55
Strata prażenia	1,0
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ =83,88≥70%	

Ze względu na swoje korzystne parametry fizyczne i chemiczne pył ten jest wykorzystywany w różnych branżach. Stosuje się go m.in. [514]:

- jako materiał ścierny,
- w ceramice,
- w przemyśle szklarskim,
- jako kruszywo lekkie,
- w betonach komórkowych,
- w betonach cementowych,
- do różnych innych zastosowań.

Jako dodatek do betonu pył wulkaniczny wykorzystywany był zarówno do wykonywania betonów zwykłych, np. [319], jak i wysokowartościowych, np. [603]. Zakres jego dozowania nie przekracza zazwyczaj 30% mas. cementu [319, 603], natomiast wykonywano również badania z o wiele większą ilością tego modyfikatora, nawet do 50% [240]. Na podstawie wcześniej przeprowadzonych badań, na betonach z dodatkiem pyłów wulkanicznych, ustalono że:

- najlepsze parametry wytrzymałościowe (zarówno wytrzymałość na ścislenie jak i rozciąganie) uzyskuje się gdy ilość dodatku wynosi 10% [603],
- dodatek pyłów wulkanicznych powoduje zmniejszenie wielkości porów w strukturze materiału [241, 514],
- pył wulkaniczny zmniejsza przepuszczalność betonu [240],
- modyfikator poprawia odporność kompozytu na korozję siarczanową i chlorkową [240, 319].

Dużą grupę modyfikatorów matrycy cementowej stanowią różnego rodzaju pyły i mączki. Materiały te mają zmienne pochodzenie, a co za tym idzie skład chemiczno-fizyczny. Przede wszystkim, są one pozostałościami po procesach produkcji kruszyw łamanych – gdzie najpierw dochodzi do odzyskania masywów skalnych – a następnie ich łamanie, kruszenia i frakcjonowania [119]. Duże ilości pyłów odpadowych powstają również w trakcie wykonywania prac kamiennarskich, gdzie prowadzi się cięcie i obróbkę elementów kamiennych. Trzecim obszarem działalności przemysłowej, który wytwarza znaczne ilości pyłów są zakłady produkujące ceramikę czerwoną. Zarówno w procesach wytwarzania kruszyw łamanych, pracach kamiennarskich

jak i przy produkcji elementów ceramicznych, powstają drobnoziarniste odpady mineralne w postaci mączek kamiennych. Uwzględniając pełen asortyment tych materiałów wyróżnić można następujące rodzaje pyłów:

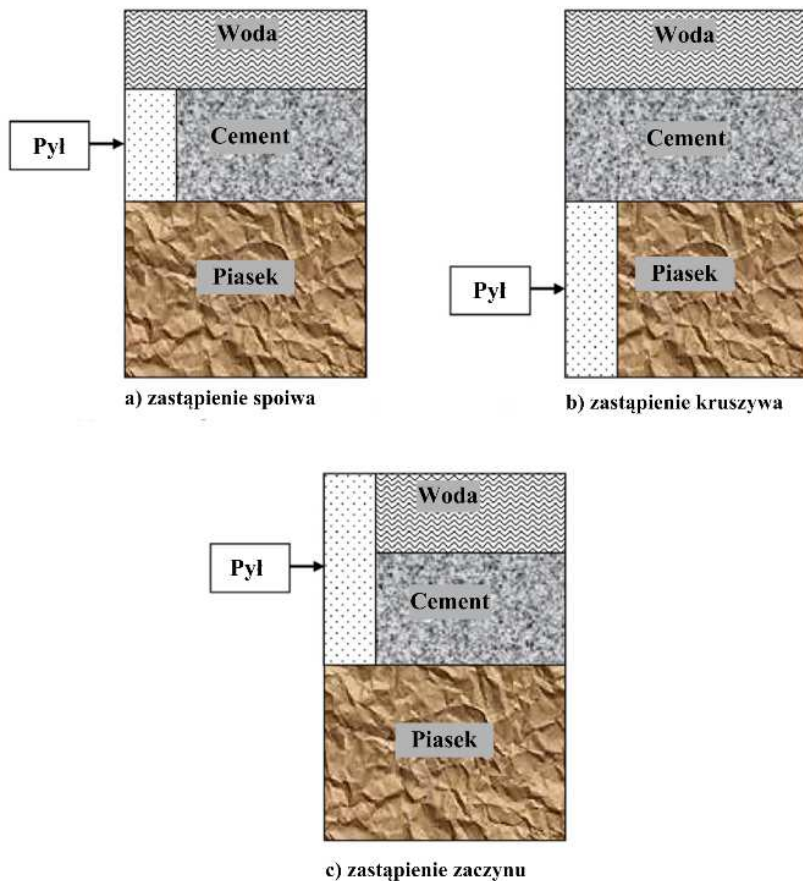
- bazaltowy, np. [114],
- granitowy, np. [330],
- melafirowy, np. [533],
- wapienny, np. [230],
- marmurowy, np. [506],
- ceglany, np. [537].

Gospodarka tymi odpadami niesie za sobą konieczność ponoszenia – przez producentów kruszywa, firmy kamieniarskie i zakłady produkujące ceramikę – kosztów związanych z ich składowaniem oraz opłatami środowiskowymi [533]. Jedną z możliwości utylizacji tych pozostałości poprodukcyjnych jest wykorzystanie ich jako modyfikatorów struktury betonu. Wg [330] (Rys. 4.9.) możliwe są 3 sposoby aplikacji pyłów w kompozycie, tzn. poprzez:

- zastąpienie części spoiwa (Rys. 4.9. a),
- substytucję kruszywa drobnego (piasku) (Rys. 4.9. b),
- zastąpienie części zaczynu (Rys. 4.9. c).

Z informacji dostępnych w literaturze wynika, że drugi z proponowanych sposobów, czyli modyfikacja po stronie kruszywa przynosi w większości przypadków wymierne korzyści dla kompozytu i poprawia jego parametry mechaniczne. Świadczą o tym m.in. wyniki wielu badań betonów, w których piasek zastępowano pyłami bazaltowymi, np. [114]; wyraźnej poprawie ulega m.in. mikrostruktura newralgicznego miejsca betonu, tj. ITZ pomiędzy kruszywem a zaczynem [113]. Pozytywnie, na parametry betonu, wpływa również łączna zamiana cementu i wody (zaczynu) na część drobnoziarnistego modyfikatora [330].

Natomiast, zastąpienie części spoiwa dodatkiem dużej części pyłów przynosi odwrotne rezultaty. Taka modyfikacja zmniejsza wytrzymałość betonu, np. [328, 508]. Korzyścią w tym przypadku jest jednak uszczelnienie jego struktury, co prowadzi do zmniejszenia nasiąkliwości i poprawy szczelności [533]. W przypadku dodatku do betonu pyłów niereaktywnych, np. bazaltowych nie obserwuje się również dodatkowych zmian w strukturze matrycy. Dodatek pyłu bazaltowego ma bardzo mały wpływ na szybkość hydratacji cementu, a nawet w miarę zwiększania udziału dodatku w spoiwie wydłużeniu ulega okres indukcji. Zmniejsza się także ciepło hydratacji, jednak spadek szybkości hydratacji jest powolny, prawdopodobnie w związku ze stopniowym uwalnianiem zaabsorbowanej wody przez cząstki pyłu [113].



Rys. 4.9. Sposoby zastosowania pyłów kamiennych jako dodatków do betonu [330]

W przeciwieństwie do tego, pyły reaktywne, np. wapienne, powodują wyraźne zmiany w matrycy cementowej. Wprowadzenie pyłów wapiennych do zaczynu zmienia jego strukturę chemiczną w stosunku do zaczynu bez dodatku. Zamiast tworzenia się dużej ilości metatrwałych faz monosiarczanu i jego roztworu z fazami glinianowymi tworzy się stosunkowo duża ilość węglanoglinianu i niewielka ilość faz metatrwałych. Prowadzi to, m.in. do zwiększenia odporności betonu na korozję siarczanową [230].

Aby zminimalizować niekorzystny efekt spadku wytrzymałości betonów modyfikowanych inertnymi pyłami odpadowymi, powstającymi w procesach kamieniarskich, oraz w wyniku pozyskiwania kruszyw łamanych, możliwe jest zastosowanie spoiw trójskładnikowych. W tym celu obok pyłu kamiennego dodatkowo stosuje się uzupełnienie składu spoiwa aktywną pulcolaną. Zabieg taki powoduje jeszcze

większe doszczelnienie struktury kompozytu i wyraźną poprawę jego parametrów wytrzymałościowych; szczególnie po długim okresie dojrzewania [375].

Dość niecodziennym rodzajem pyłów, które od niedawna znajdują się w kręgu zainteresowań i badań są odpady biologiczne w postaci sproszkowanych zużytych skorupki kurzych jaj. Głównym powodem, który sprawił, że zainteresowano się możliwością ewentualnego wykorzystania tych materiałów jako dodatków do betonu był fakt powstawania rocznie znacznych ilości odpadów tego typu, które zalegają na składowiskach; będąc ponadto szkodliwymi.

Najwięcej tych odpadów rocznie generują takie państwa jak: Indie – 190,000 t, Wielka Brytania – 150,000 t i USA – 11,000 t. Tylko w USA na ich utylizację wydaje się około 100,000 dolarów rocznie [81]. Problem ze składowaniem tych materiałów polega również na tym, że wewnętrzna część skorupki w postaci membrany przyciąga szkodniki co może powodować rozwój chorób [512].

Z drugiej strony, wiadomo że skorupki jaj są jednym ze źródeł węgla wapnia (CaCO_3), który może zastąpić wapień. Stwierdzono, że skorupy jaj zawierają 96–97% CaCO_3 , w tym 3–4% to materia organiczna [244]. Co więcej, skorupki jaj mają czystą i bardziej stabilną formę CaCO_3 zwaną kalcytem, podczas gdy wapień może zawierać zanieczyszczenia, takie jak piasek, glina i inne minerały. Wapień w postaci takiego proszku może być zatem wykorzystywany do wielu zastosowań, m.in. jako dodatek do cementu i betonu, np. [62, 454], czy komponent do produkcji cegieł, np. [21]. W Tab. 4.18. przedstawiono przykładowy skład chemiczny proszku ze skorupki jaj, w którym dominującym składnikiem jest tlenek wapnia.

Tab. 4.18. Przykładowy skład chemiczny pyłu ze skorupki jaj [512]

Składnik	Zawartość [% wag.]
SiO_2	0,01
Al_2O_3	0,01
Fe_2O_3	0,01
CaO	52,75
MgO	0,51
Strata prażenia	46,62

Wyniki dotychczasowych testów, z wykorzystaniem jako dodatku pyłu biologicznego, wskazały na aktywność tego materiału w strukturze matrycy cementowej. Dowiedziono, że skorupki jaj dobrej jakości reagują z innymi materiałami. Dodanie proszku ze skorupki jaj do cementu portlandzkiego przyspiesza reakcję hydratacji poprzez reakcję z C_3S . Wpływa także na wzrost produktów hydratacji zaczynu cementowego, z uwagi na powstanie dodatkowych miejsc zarodkowania, dla nowych produktów C-S-H. Cementy z dodatkiem pyłu ze skorupki jaj, w ilości 10% i 20% mas. cementu, wykazują znaczny wzrost stopnia hydratacji we wczesnych stadiach rozwoju struktury matrycy cementowej. Cementy

z dodatkiem odpadowego proszku ze skorupki jaj są w stanie o wiele szybciej przereagować niż ma to miejsce w przypadku zaczynu wykonanego na czystym cemencie portlandzkim. Wynika z tego, że proszek ze skorupki jaj jest nie tylko materiałem wypełniającym, ale również reaktywnym, tzn. uczestniczy aktywnie w procesie tworzenia się struktury matrycy cementowej [512].

Proszek ze skorupki jaj jest jednym z nowych modyfikatorów materiałów cementowych i źródłem węgla wapnia w postaci czystego kalcytu. Z punktu widzenia recyklingu odpadów stałych wykorzystanie go jako dodatku do betonów wydaje się możliwym, trafnym i opłacalnym rozwiązaniem. Odpady biologiczne w postaci skorupki jaj można łatwo znaleźć w gospodarstwach domowych, fabrykach kurczaków i fabrykach rozbijających jajka. Proponowane rozwiązanie może zatem mieć sens, a proszek ze skorupki jaj może stać się w przyszłości alternatywnym rozwiązaniem na modyfikację spoiw cementowych.

Podsumowując powyższy wątek należy stwierdzić że stosowanie jako dodatków do betonu pyłów, nawet tych obojętnych, jest dobrą praktyką. Niesie ona ze sobą m.in. takie korzyści jak:

- możliwość poprawy lub nawet kształtowania pewnych właściwości betonu,
- zmniejszenie skurczu betonu poprzez redukcję w jego składzie cementu,
- doszczelnienie struktury kompozytu,
- obniżenie kosztów produkcji elementów betonowych.

4.4. Modyfikacja betonu domieszkami

Obok SCMs, domieszki stanowią jedną z liczniejszych grup modyfikatorów, w zakresie odpowiedzi na potrzeby obecnej technologii betonu. P. C. Aitcin twierdzi, że są one kluczowymi składnikami nowoczesnych betonów. Stosowane w małych ilościach mogą bardzo skutecznie poprawić właściwości świeżego i stwardniałego betonu; jego długoterminową trwałość i jego ekonomiczną konkurencyjność [11].

Pełny zbiór tych materiałów obejmuje znaczną ilość substancji, które są w stanie wpływać korzystnie na właściwości, zarówno mieszanki betonowej jak i betonu [61]. Część z nich jak np. domieszki: uplastyczniające, upłynniające, napowietrzające czy przeciwmrozowe, mają fundamentalne znaczenie w technologii betonu i wykorzystywane są bardzo często, np. [353]. Inne, do których zalicza się m.in. domieszki: zwiększające objętość betonu, zwiększające odporność betonu na agresję chemiczną bądź biologiczną czy barwiące (pigmenty), stosowane są w praktyce znacznie rzadziej i tylko w szczególnych sytuacjach, np. [344]. Niektóre substancje, jak np. domieszki do betonów podwodnych stanowią całkowicie odrębny obszar badawczy, np. [234].

Celem bieżącego podrozdziału nie jest zatem opisanie całości zagadnień dotyczących problematyki związanej z modyfikacją betonu domieszkami, a jedynie przedstawienie najważniejszych zaleceń i najnowszych rozwiązań z tego zakresu. Poruszony zostanie również temat skuteczności i efektywności stosowania tych

modyfikatorów. Szczegółową i kompleksową wiedzę na temat stosowania domieszek do betonu czytelnik może natomiast uzyskać zapoznając się z obszernymi monografiami, poświęconymi wyłącznie tym zagadnieniom [206-208, 343, 345].

Zgodnie z normą PN-EN 934-2 [N1], za domieszkę uważa się materiał dodawany podczas wykonywania mieszanki betonowej w ilości nie przekraczającej 5% masy cementu w betonie, w celu modyfikacji właściwości mieszanki betonowej i/lub stwardniałego betonu. Domieszki do betonu można podzielić na rodzaje zależnie od:

- mechanizmu działania,
- składu chemicznego,
- podstawowego efektu uzyskiwanego przez ich zastosowanie.

Z punktu widzenia praktyki budowlanej najistotniejszy jest kierunek oddziaływania domieszki i skutek jej modyfikacji. Takie podejście stanowi najczęściej przyjmowane kryterium klasyfikacji tych modyfikatorów, w tym podstawę podziału wg normy [N1]. W przypadku gdy dana domieszka oddziałuje na więcej niż jedną cechę, określa się ją jako wielofunkcyjną (kompleksową) [345].

Norma [N1] obejmuje 12 rodzajów domieszek. Najważniejsze z nich (najczęściej wykorzystywane w przemyśle), wraz z charakterystyką i efektami oddziaływania podano w Tab. 4.19.

Według [11] wytwarzane obecnie domieszki, zawarte w Tab. 4.19., są materiałami nowoczesnymi i wytwarzanymi z rozmysłem. Nie są już uzyskiwane z tanich produktów ubocznych, ale specjalnie wytwarzane dla przemysłu betonowego, przy zastosowaniu stosunkowo skomplikowanych procesów syntezy. Nie są one tajemniczymi, cudownymi produktami, ponieważ nowa wiedza o domieszkach rozwija się. Dzisiejsze, lepsze zrozumienie tego jak działają domieszki ułatwia rozwój nowych produktów.

Należy zwrócić uwagę że domieszki zawarte w Tab. 4.19. obejmują materiały, które są w stanie sprostać czasom teraźniejszym. Jednak potrzeby technologii betonu wciąż wyprzedzają postęp w obszarze domieszek. Wymaga się bowiem żeby mieszanki betonowe były coraz bardziej ciekłe, a jednocześnie iloraz w/c powinien być coraz niższy. Wg P. Łukowskiego [346] pogodzenie tych sprzecznych tendencji może wymagać kolejnego skoku jakościowego w upłynnianiu mieszanek. Być może zatem już w niedalekiej przyszłości pojawią się hiperplastyfikatory.

Kolejnym, z obszarów intensywnie rozwijanym w dziedzinie domieszek jest poszukiwanie nowych rozwiązań i produktów mogących skrócić czas dojrzewania kompozytu, tzn. domieszek przyspieszających wiązanie i twardnienie. Z racji tego, że najpopularniejszy w tym zakresie chlorek wapnia odchodzi bezpowrotnie do lamusa i nie będzie mógł być już stosowany – podobnie zresztą jak wszystkie inne materiały oparte na tym związku – trwa poszukiwanie nowych i skutecznych rozwiązań. Jedną z możliwości, o której wspomniano powyżej, jest wykorzystanie do intensyfikacji reakcji tężenia w betonie nanodomieszki C-S-H (por. Roz. 4.2.). Innymi materiałami, przyspieszającymi skutecznie procesy twardnienia w matrycy kompozytu, mogą być wg [451]: mrówczan wapnia, trietanolamina i azotan wapnia.

Tab. 4.19. Główne rodzaje domieszek do betonu, wg [N1, 151], oraz ich charakterystyka i efekty działania.

Rodzaj domieszki	Charakterystyka	Efekty działania
Zmniejszające ilość wody (uplastyczniające) – plastyfikatory	✓ domieszki zmniejszające ilość wody o ok. 5–12%	✓ zwiększenie ciekłość mieszanki (stałe w/c) ✓ wzrost f_{cm} (stała konsystencja)
Znacznie zmniejszające ilość wody (upłynniające) – superplastyfikatory	✓ domieszki zmniejszające ilość wody o ok. 12–40% i więcej, zależnie od rodzaju bazy chemicznej ✓ najefektywniej działają domieszki polimerowe	✓ znaczna redukcja ilości wody zarobowej ✓ zwiększenie f_{cm} ✓ ograniczenie ilości cementu ✓ obniżenie porowatości ✓ poprawa trwałości
Napowietrzające	✓ domieszki umożliwiające wprowadzenie określonej ilości równomiernie rozmieszczonych pęcherzy powietrza	✓ poprawa mrozodporności ✓ obniżenie f_{cm} (zwiększenie napowietrzenia o 1%, spadek f_{cm} ok. 5 MPa)
Zwiększające wiązłość wody	✓ domieszki ograniczające samoczynne wydzielanie wody z mieszanki betonowej	✓ zwiększenie spoistości mieszanki betonowej ✓ ograniczenie bleedingu ✓ poprawa trwałości warstwy wierzchniej
Przyspieszające wiązanie	✓ domieszki skracające czas przechodzenia czas przechodzenia mieszanki ze stanu plastycznego w sztywny	✓ skrócenie czasu wiązania ✓ szybszy przyrost wytrzymałości wczesnej ✓ podwyższenie ciepła hydratacji ✓ pogorszenie urabialności
Przyspieszające twardnienie	✓ domieszki przyspieszające narastanie wytrzymałości	✓ szybszy przyrost wytrzymałości wczesnej ✓ podwyższenie ciepła hydratacji ✓ pogorszenie urabialności
Opóźniające wiązanie	✓ domieszki wydłużające czas przechodzenia mieszanki ze stanu plastycznego w sztywny	✓ wydłużenie czasu wiązania ✓ utrzymanie konsystencji w dłuższym okresie czasu ✓ obniżenie ciepła hydratacji ✓ obniżenie wytrzymałości w początkowym okresie
Uszczelniające	✓ domieszki zmniejszające absorpcję kapilarną betonu	✓ uszczelnienie betonu ✓ poprawa trwałości ✓ przeciwdziałanie podciąganiu kapilarnemu
Kompleksowe	✓ domieszki łączące kilka efektów działania	✓ opóźniająco-upłynniające ✓ napowietrzająco-upłynniające

Z racji wdrażania, na coraz większą skalę w budownictwie, zasad zrównoważonego rozwoju, poszukiwane są rozwiązania mające na celu wykorzystanie, jako domieszek, materiałów odpadowych pochodzących z innych procesów przemysłowych. Prace w tym zakresie skierowane są m.in. na możliwość zastosowania jako domieszki melasy buraczanej – odpadu z przemysłu cukrowniczego, w charakterze środka opóźniającego wiązanie. Inną z możliwości stanowi utylizacja odpadowej gliceryny technicznej jako środka do wytwarzania plastyfikatorów i superplastyfikatorów [346].

Ponieważ na rynku budowlanym istnieje duża ilość domieszek różniących się między sobą składem, właściwościami i efektem działania, ważnym aspektem w prawidłowym doborze domieszki jest jej efektywność i skuteczność działania. Zazwyczaj jest bowiem tak, że domieszki modyfikują kilka właściwości mieszanki betonowej bądź betonu. Może się również tak zdarzyć, że poprawiając jedną cechę pogorszeniu ulega inny parametr. Celem stosowania domieszek jest uzyskanie zamierzonego efektu, które określa skuteczność jej działania. Jednak, z praktycznego punktu widzenia, od skuteczności ważniejsza jest efektywność działania domieszki, czyli zależność uzyskanych efektów modyfikacji właściwości mieszanki betonowej i/lub betonu od poniesionych nakładów. Efektywność określa się głównie w celu optymalizacji doboru domieszki do stosowania w określonych warunkach technologicznych. Efektywność działania domieszek należy rozpatrywać w aspektach [205, 206]:

- technicznym, jako dawkę domieszki konieczną do uzyskania określonego efektu podstawowego modyfikacji właściwości mieszanki betonowej i/lub betonu,
- ekonomicznym, jako koszt uzyskania jednostkowego efektu podstawowego modyfikacji właściwości mieszanki betonowej i/lub betonu lub jako koszt uzyskania w danych warunkach oczekiwanego efektu modyfikacji,
- technologicznym, jako łatwość i bezpieczeństwo stosowania domieszki, brak istotnych efektów drugorzędnych oraz małą wrażliwość skuteczności działania domieszki na zmieniające się warunki technologiczne jej stosowania.

W tym kontekście, należy również dodać, że dobierając domieszki do betonu, dokonuje się w pierwszej kolejności oceny ich efektywności technicznej. Jeżeli warunek uzyskania założonej modyfikacji właściwości mieszanki betonowej lub/i betonu jest spełniony to o wyborze domieszki decydują w następnej kolejności aspekty ekonomiczne oraz technologiczne.

4.5. Modyfikacja betonu dodatkami polimerowymi

Oprócz szerokiego zakresu domieszek – które bardzo często są wynikiem możliwości jakie stwarza chemia materiałów budowlanych (choć nie wszystkie domieszki są pochodzenia chemicznego [345]) – innym efektywnym sposobem modyfikacji struktury betonu, poprzez wdrożenie procesów chemicznych, jest wykorzystanie do tego celu polimerów. Podejście takie zgadza się ze stwierdzeniem podanym przez P. Łukowskiego, który pisze, że współczesna chemia

budowlana nie ogranicza się do domieszek [354]. Obejmuje ona również dodatki polimerowe, dzięki którym uzyskuje się betony polimerowo-cementowe [97] i żywiczne [86, 97] a także innowacje w obszarze materiałów wykończeniowych, izolacyjnych (wodo-, paro-, dźwięko-, ciepłno-, ... itp.) naprawczych i do ochrony powierzchniowej [350].

Polimery są to związki chemiczne złożone z jednakowych, powtarzających się elementów. Stopień polimeryzacji, tzn. liczba merów w makrocząsteczce, wynosi zwykle powyżej 100 [87].

Polimer oddziałuje na strukturę betonu w różnorodny sposób [459]:

- na cechy betonu jako całości,
- modyfikując mikrostrukturę, co prowadzi do zmiany właściwości betonu,
- wskazując orientację grupami polarnymi w kierunku kruszywa.

Wprowadzenie polimeru, o odpowiedniej ilości i składzie, do mieszanki betonowej powoduje zmiany w strukturze twardniejącego betonu, dzięki którym możliwa jest poprawa wielu właściwości tego tworzywa [347]. Polepszeniu ulega zwłaszcza wytrzymałość na rozciąganie i zginanie, przyczepność do różnych podłoży, oraz szczelność [349, 345]. Na podstawie [99, 345] w Tab. 4.20. przedstawiono kierunki zmian właściwości betonu poddanego modyfikacji polimerem.

Tab. 4.20. Kierunki zmian właściwości betonu powodowanych dodatkiem polimeru do mieszanki betonowej [345]

Właściwość	Oczekiwana zmiana
Wytrzymałość na ściskanie	↑↓
Wytrzymałość na rozciąganie	↑
Moduł sprężystości	↓
Odporność na uderzenie	↑
Odporność na pęcznienie	↑↓
Odporność na ścieranie	↑
Przyczepność do różnych podłoży, w tym do podkładu betonowego	↑
Skurcz utwardzania	↑↓
Nasiąkliwość	↓
Odporność cieplna	↓
Mrozoodporność	↑
Chemoodporność	↑
↑ wzrost w większości przypadków; ↓ obniżenie w większości przypadków ↑↓ wzrost lub obniżenie, w zależności od rodzaju i ilości spoiwa	

Część z właściwości kompozytów modyfikowanych polimerami jest zależna od rodzaju i ilości zastosowanego spoiwa (Tab. 4.20). Dlatego, warunkiem skutecznej modyfikacji jest właściwy dobór jakościowy i ilościowy polimeru [345].

Wyróżnia się 3 główne grupy kompozytów zawierających polimery (*concrete-polymer composites* – C-PC) [83, 97, 345]:

- betony (i zaprawy) żywiczne (*polymer concretes* – PC) – kompozyty bezcementowe, otrzymywane przez zmieszanie syntetycznych żywic z odpowiednio dobranym kruszywem a następnie utwardzenie (sieciowanie) spoiwa żywicznego,
- betony impregnowane polimerem (*polymer impregnated concretes* – PIC) – kompozyty otrzymywane przez impregnację stwardniałego betonu monomerym lub oligomerym i następnie polimeryzacją i/lub sieciowanie modyfikatora polimerowego wewnątrz stwardniałego betonu,
- betony (i zaprawy) polimerowo-cementowe (*polymer-cement concretes* – PCC) – kompozyty otrzymywane przez wprowadzenie do mieszanki betonowej dodatku polimeru, który następnie ulega utwardzeniu i pełni – wraz z cementem – rolę współspoiwa.

W Tab. 4.21. zestawiono wybrane, typowe właściwości, scharakteryzowanych powyżej kompozytów, wraz z ich porównaniem do parametrów, które uzyskuje się w betonie zwykłym, tzn. z jednorodną matrycą cementową (*cement concretes* – CC).

Tab. 4.21. Typowe właściwości betonopodobnych kompozytów polimerowych w porównaniu z betonem cementowym [99]

Właściwość	CC	PC	PIC	PCC
Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	5–60	40–150	100–200	10–75
Wytrzymałość na zginanie [MPa]	1–7	4–50	7–35	3–12
Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	0,6–3	4–20	4–17	4–9
Moduł sprężystości [GPa]	15–30	7–45	30–50	10–25
Współczynnik Poissona	0,11–0,21	0,16–0,33	0,20–0,25	0,23–0,33
Współczynnik liniowej rozszerzalności cieplnej [$10^{-16} \cdot K^{-1}$]	10–12	10–35	10–17	11–15
Nasiakliwość wodą [%]	4–10	0,5–3	0,5–1,0	1–3
Odporność chemiczna	słaba/ średnia	b. dobra/ znakomita	dobra/ b. dobra	średnia/ dobra

Dokładny opis mechanizmów i procesów modyfikacji betonu dodatkami polimerowymi opisano w [345], charakterystykę ich struktury w [530], natomiast wyniki badań dotyczące ustalenia optymalnego procesu dojrzewania (optymalnego reżimu utwardzania) tych materiałów w [343].

W tym miejscu należy natomiast zwrócić uwagę że wśród betonów cementowych, zawierających polimery wprowadzone do mieszanki betonowej, rozróżnia się – ze względu na zawartość modyfikatora – betony z domieszkami i betony z dodatkami polimerowymi [99]. Podział taki wynika z faktu, że zawartość domieszki, do 5% mas. spoiwa, jest niewystarczająca do utworzenia w stwardniałej mieszance betonowej odrębnej fazy ciągłej, natomiast dodatek polimerowy może utworzyć ciekłą błonkę. Oznacza to, w tym przypadku, powstanie mieszanego spoiwa polimerowo-cementowego [345, 530].

Biorąc pod uwagę powyższe, należy stwierdzić, że istotnie parametry betonu można zmodyfikować stosując do tego celu dodatek polimerowy. Poddając je głębszej analizie, można te materiały sklasyfikować ze względu na charakter zmian konsystencji pod wpływem czynników zewnętrznych. W tym względzie polimery dzieli się na [345]:

- termoplastyczne (termoplasty) – polimery, które pod wpływem ogrzewania mięknią, a po ochłodzeniu powtórnie twardnieją; proces taki jest odwracalny i powtarzalny, o ile nie nastąpi rozkład termiczny polimeru,
- trwale utwardzalne (duropasty) – polimery te są zdolne do reakcji przestrzennego sieciowania makrocząstek, która prowadzi do ich nieodwracalnego utwardzenia; reakcja ta następuje pod wpływem specjalnych środków chemicznych – utwardzaczy (polimery chemoutwardzalne), lub pod wpływem temperatury (polimery termoutwardzalne) [87].

Jako dodatki do betonu stosowane są zarówno polimery termoplastyczne (typu pre-mix) jak i utwardzalne (typu post-mix).

Istnieje duża liczba modyfikatorów polimerowych stosowanych do betonów i zapraw polimerowo-cementowych. Pełny ich przegląd przedstawiono w [345], natomiast wg normy PN-EN 1504-1 [N2] wyróżnia się:

- żywice akrylowe, metakrylowe lub modyfikowane akrylowe w postaci rozpuszczalnych proszków lub dyspersji wodnych,
- polimery, kopolimery i terpolimery winylowe w postaci rozpuszczalnych proszków lub dyspersji wodnych,
- kauczuk butadienowo-styrenowy tylko w postaci dyspersji wodnych,
- naturalne lateksy kauczukowe,
- żywice epoksydowe.

Z drugiej strony, ze względu na formę, w jakiej polimer jest dodawany do mieszanki, rozróżnia się [343]:

- dyspersje wodne polimerów: lateksy oraz emulsje żywic wodorozcieńczalnych,
- polimery stałe (proszki otrzymane z dyspersji wodnych, zdolne do powtórnego dyspergowania – „redyspergowalne”),
- wodne roztwory polimerów,
- ciekłe żywice syntetyczne.

Oprócz licznych zalet, które niesie ze sobą modyfikacja materiałowa betonu dodatkami polimerowymi, (Tab. 4.20), trzeba również wspomnieć o korzystnym jej oddziaływaniu na trwałość materiału. Warunkiem do uzyskania pozytywnych rezultatów w tym zakresie jest jednak właściwy dobór: rodzaju, ilości i sposobu wprowadzenia polimeru do struktury kompozytu. Mimo to, jak do tej pory nie odnotowano doniesień o niedostatecznej trwałości tych materiałów [99]. Z racji tego, że problem modyfikacji betonu, pod kątem zapewnienia mu odpowiedniej trwałości, należy do istotnych zadań nowoczesnej inżynierii materiałów budowlanych, zagadnienia te zostaną bliżej opisane w kolejnym podrozdziale.

4.6. Modyfikacja materiałowa betonu w aspekcie poprawy jego trwałości

Modyfikowanie betonu: nanododatkami, drobnymi suplementami spoiwa, domieszkami oraz dodatkami polimerowymi, ma na celu nie tylko poprawę jego parametrów fizyczno-mechanicznych, ale również zapewnienie mu odpowiedniej trwałości. Zadanie to jest o tyle istotne gdyż obok bezpieczeństwa i użyteczności, trwałość betonu jest uznawana jako jeden z 3 filarów niezawodności konstrukcji betonowej [12].

Według [174] trwałość określana jest jako zdolność konstrukcji do spełniania minimum swojej funkcji, przez okres planowanego użytkowania i w przewidzianych warunkach, bez ponoszenia nadmiernych kosztów napraw i konserwacji. Trwałość betonu rozumiana jest zatem jako odporność na destrukcyjne oddziaływania czynników fizycznych, fizykochemicznych i chemicznych w określonym czasie [378]. Z. Ściślewki [542] podaje, że za pomocą trwałości elementów składowych budynku można wyznaczyć niezawodność eksploatacyjną budynku, oraz prognozować jego naprawy i remonty. Trwałość obiektu budowlanego jest również zachowana, jeżeli w założonym czasie eksploatacji spełnia on swoje funkcje w zakresie użyteczności, nośności i stateczności; przy czym właściwości użytkowe nie powinny być obniżone poniżej poziomu akceptowalnego społecznie [298].

Wg J. Małolepszego [361] o trwałości betonu decyduje szereg czynników do których można zaliczyć:

- właściwy dobór składników,
- prawidłową technologię,
- pielęgnację i czas dojrzewania,
- oddziaływanie środowisk korozyjnych,
- obciążenia mechaniczne stałe i zmienne,
- konserwację.

Trwałość konstrukcji szczególnego znaczenia nabiera w elementach żelbetonowych, gdyż tam może ona zostać gwałtownie obniżona w wyniku rozwoju elektrochemicznych procesów korozyjnych zbrojenia, wywołanych oddziaływaniem środowiska [612]. W przypadku konstrukcji żelbetonowych miarą trwałości jest zatem okres penetracji substancji agresywnych przez otulenie betonowe [278].

W celu zapewnienia konstrukcji odpowiedniej trwałości powinno się brać pod uwagę ewentualne oddziaływanie czynników szkodliwych na beton, już na etapie projektowania, uwzględniając przy tym w sposób holistyczny wpływ różnych parametrów i właściwości betonu decydujących o jego trwałości [543]. Koncepcja ta znajduje odzwierciedlenie w nowym podejściu do projektowania konstrukcji określanym jako zintegrowane projektowanie na okres użytkowania [12].

W praktyce wyraża się ono wielopłaszczyznowym projektowaniem uwzględniającym:

- różne aspekty projektowania (funkcjonalno-konstrukcyjne, trwałościowe, środowiskowe, ekonomiczne, socjo-kulturowe),
- kolejne fazy użytkowania, przez cały projektowy okres użytkowania, czyli od pozyskania i produkcji materiałów lub elementów przez wznoszenie, użytkowanie i konserwację, do rozbiórki, recyklingu i utylizacji odpadów,
- różne poziomy optymalizacji (materiały, składniki, elementy, całe konstrukcje).

Ciekawe i innowacyjne propozycje projektowania betonów z uwagi na trwałość przedstawiono w [174]. Proponowane rozwiązania obejmują m.in. możliwość określania trwałości betonu w środowisku agresji chlorków i karbonatyzacji, na podstawie wskaźników określających przenikanie gazów i cieczy przez beton, do których zaliczono: efektywny i pozorny współczynnik dyfuzji chlorków, współczynnik wodo i gazo przepuszczalności, porowatość otwartą [174].

Innym sposobem zapewnienia konstrukcji wymaganej trwałości jest branie pod uwagę na etapie jej projektowania koncepcji uwzględniającej półprobabilistyczną metodę stanów granicznych z częściowymi współczynnikami bezpieczeństwa. Takie podejście do projektowania umożliwia uwzględnienie różnych aspektów decydujących o trwałości, np.: znaczenia budowli i konsekwencji wystąpienia stanu granicznego, jakości projektowania i wymiarowania, jakości wykonawstwa i kontroli na budowie, właściwości warunków panujących wewnątrz i na zewnątrz budowli oraz sposobu użytkowania i przewidywanej jakości utrzymywania budowli. Wg [63] synonimem trwałości jest przepuszczalność, której zredukowanie można osiągnąć bez ponoszenia nadmiernych kosztów poprzez:

- zastąpienie części cementu popiołem lotnym lub żużłem,
- oziębieniem mieszanki przy betonowaniu masywnych elementów,
- użycie pyłu krzemionkowego i superplastyfikatora,
- zwiększenie grubości otuliny zbrojenia do 15 mm.

W nawiązaniu do pierwszej z powyżej przytoczonych metod, możliwości podniesienia trwałości betonu, poprzez zastosowanie w składzie cementu hydraulicznych bądź pucolanowych dodatków mineralnych, przedstawił w swojej pracy W. Kurdowski [314]. Modyfikacja składu spoiwa aktywnymi dodatkami, których główne grupy scharakteryzowano powyżej, sprawia, że w zaczynie cementowym znajduje się mniej podatnego na korozję CH, natomiast zwiększa się ilość żelowej fazy C-S-H o obniżonym stosunku molowym C/S. Niska wartość C/S powoduje, że wzrasta wytrzymałość fazy C-S-H, osiągając największe wartości, gdy iloraz C/S wynosi około 1 [315]. Dodatkowo zmianie ulega również porowatość zaczynu, w którym spada udział porów kapilarnych, a rośnie udział porów żelowych, o wymiarach mniejszych od 2 nm. Dzięki zmianie porowatości materiału i wroście fazy żelowej C-S-H maleje przepuszczalność betonu a tym samym rośnie jego odporność na wnikanie niekorzystnych substancji mogących

powodować korozję [174]. Korzystne mechanizmy działania aktywnych modyfikatorów w strukturze betonu oparte są o trzy hipotezy [314]:

- obniżenie przepuszczalności, które zmniejsza efektywne współczynniki dyfuzji jonów,
- wiązanie alkaliów i CH w reakcji pucolanowej,
- równomierne rozmieszczenie CH w zaczynie.

W celu zabezpieczenia betonu przed działaniem środowisk agresywnych, a tym samym podniesieniem jego trwałości, skład i budowa zaczynu powinna się charakteryzować [314]:

- z punktu widzenia składu fazowego: brakiem CH, bardzo małą zawartością uwodnionych glinianów wapniowych, dużą ilością fazy C-S-H o niskim stosunku C/S,
- pod względem składu chemicznego: małą zawartością rozpuszczalnych w wodzie związków sodu i potasu, przy czym znacznie mniej korzystny jest sól,
- z uwagi na teksturę: małą porowatością, przy niewielkiej zawartości dużych porów kapilarnych, szczególnie większych od 50 nm.

Innym sposobem poprawy trwałości betonu poddanego oddziaływaniu środowisk agresywnych chemicznie może być modyfikacja jego początkowej struktury poprzez odpowiedni dobór kruszywa grubego. W. G. Piasta we wnioskach zawartych w pracy [441] stwierdza, że poprawę trwałości betonu, w warunkach oddziaływania korozji siarczanowej, uzyskuje się poprzez zastosowanie jako wypełniacza kruszyw i pyłów wapiennych. Inkluzje pochodzenia węglanowego są reaktywne w stosunku do faz glinianowych zaczynu, w przeciwieństwie np. do niereaktywnych kruszyw granitowych. W wyniku reakcji chemicznych tworzy się węglanoglinian wapna i przez to w środowisku agresji siarczanowej powstaje mniej ekspansywnych faz siarczanowych (etryngit, monosiarcezan) niż w betonie z kruszywem nieaktywnym [441].

Trwałość konstrukcji łączy się bezpośrednio z ważnym aspektem rozwoju cywilizacji – ze zrównoważonym rozwojem [174, 484]. Wg autorów prac [93-95], obecnie można postawić duży znak równości pomiędzy budownictwem przyszłości a budownictwem zrównoważonym. Zasadniczym przesłaniem takiej koncepcji budowania jest bowiem dążenie do takiej sytuacji, aby utrzymując rozwój gospodarczy zmniejszyć istotnie negatywne oddziaływanie na środowisko prawie nie zwiększając zużycia materii, tzn. energii i masy [95]. Rozwój zrównoważony jest zatem działaniem, które gwarantuje zaspokojenie potrzeb obecnych pokoleń bez ograniczania możliwości zaspokojenia potrzeb przyszłych pokoleń [92].

Pojęcie zrównoważonego rozwoju stanowi przesłankę, która przenika obszar badawczy i gospodarczy i można sądzić, że będzie wyrażała megatrend XXI wieku – również w budownictwie. Z realizacją tej idei wiąże się rozwiązanie jednego z największych problemów cywilizacyjnych – zagospodarowania odpadów, w tym „design for recycling”, DFR – projektowanie dla recyklicacji [92].

Wychodząc naprzeciw tej myśli brana jest pod uwagę możliwość ponownego zastosowania przydatnych konstrukcyjnie elementów, tzw. reusing, jak i użycie materiałów odpadowych do ponownego zastosowania, tj. recykling [305]. Z informacji

przedstawionych w Roz. 2.3.3. wynika, że w zakresie przemysłu spoiw cementowych, istnieją duże możliwości wdrażania i rozwijania tych propozycji.

Mając zatem na uwadze aktualne potrzeby rynku i społeczeństwa Europy przewiduje się, że obecne koncepcje technologiczne w zakresie przemysłu cementowego i betonowego nastawione będą głównie na rozwój [174]:

- betonów technicznie wysokowartościowych charakteryzujących się wysoką trwałością w kontakcie ze środowiskami agresywnymi, które byłyby projektowane w oparciu o modele mikrostrukturalne i mechaniczne,
- betonów „przyjaznych dla środowiska” o cechach takich jak: niska energochłonność produkcji, niska emisja szkodliwych związków do atmosfery, możliwość zagospodarowania odpadów przemysłowych, immobilizacja związków toksycznych zawartych w odpadach,
- betonów „przyjaznych dla ludzi” umożliwiających: poprawę warunków pracy, eliminację prostych czynności na budowie, cichych, estetycznych.

W kontekście powyższych koncepcji, szczególnie ważne, z punktu widzenia zrównoważonego rozwoju, jest wykonywanie w coraz większym zakresie betonów „przyjaznych dla środowiska”. W literaturze można znaleźć prace, np. [404], z których treści wynika, że produkcja betonu i on sam jako materiał nie wpływają negatywnie na środowisko naturalne. Z punktu widzenia możliwości zastosowania kruszywa z recyklingu jako substytutu wypełniacza w betonie, czy potwierdzonych wieloma badaniami właściwości immobilizacyjnych matrycy cementowej, np. [163] można uznać, że materiał ten w swojej tradycyjnej postaci w istocie jest proekologiczny.

Jednak fakty przemawiające za tym, że sytuacja jest zupełnie odwrotna, są nie do podważenia. Obecnie światowa produkcja betonu pochłania rocznie 20 mld ton kruszywa i 800 mln m³ wody. Dodatkowo, w wyniku wytwarzania cementu portlandzkiego przedostaje się do atmosfery od 5 do 7% światowej emisji CO₂, np. [96], a produkcja jednej tony tego spoiwa emituje wg różnych źródeł od 0,8 do 1,0 tony CO₂ [15, 42, 391, 581]. Proces produkcji cementu pochłania również znaczne ilości energii i surowców potrzebnych do wypalenia klinkieru.

Uwzględniając powyższe aspekty w Tab. 4. 22. zestawiono najaktualniejsze i najistotniejsze globalne wskaźniki dotyczące produkcji cementu portlandzkiego i jego negatywnego wpływu na środowisko naturalne. Przy ustaleniu emisji CO₂, powstającego przy produkcji cementu portlandzkiego, wzięto pod uwagę tzw. ślad węglowy betonu [600] i wszystkie etapy wytwarzania CEM I [224]. Z tych analiz wynika, że produkcja 1t cementu powoduje emisję do atmosfery około 1t CO₂ [192].

Tab. 4.22. Globalne wskaźniki dotyczące produkcji cementu portlandzkiego w 2017 r. [27, 192, 565]

Analizowany wskaźnik	Zużycie w ciągu roku	Jednostka
Produkcja cementu	4,100,000,000	tona
Produkcja klinkieru	3,800,000,000	tona
Zużycie energii podczas produkcji cementu	480	EJ
Emisja CO ₂ podczas produkcji cementu	4,100,000,000	tona

Powyższe dane, zawarte w Tab. 4.22., wskazują zatem, że beton nie jest szczególnie przyjazny dla środowiska, a jego wytwarzanie nie jest zgodne z wymogami zrównoważonego rozwoju [376].

Państwem, które produkuje rocznie najwięcej cementu (57,3% całkowitej produkcji światowej) [76], a tym samym emituje najwięcej CO₂ do atmosfery (22% globalnej emisji) [42] są Chiny. W Polsce następuje sukcesywna redukcja emisji CO₂ powstającego w procesach wytwórczych cementu i klinkieru. Wskaźniki te w 2008 r. wynosiły odpowiednio: 0,631 t CO₂ na tonę cementu i 0,865 t CO₂ na tonę klinkieru co stanowiło spadek w stosunku do danych z 1998 r. o 28% [109].

Ograniczenie niekorzystnego procesu, wynikającego ze specyfiki produkcji cementów portlandzkich, mogłoby spowodować częściowe zastąpienie klinkieru portlandzkiego innymi materiałami, np. opisanymi w Roz. 4.2.–4.5., w wyniku czego przeprowadzona zostałaby jego modyfikacja materiałowa. W pracach [283, 376] przedstawiono środowiskowe aspekty betonu, podkreślając, m.in.: ekologiczny wymiar udziału popiołu lotnego, pyłu krzemionkowego i granulowanego żużla wielkopieczowego w składzie tego kompozytu.

Ponadto istotą bieżących i przyszłych działań, w kwestii wykonywania betonów przyjaznych dla środowiska, powinno być dążenie do minimalizacji niekorzystnych wpływów związanych z produkcją tego materiału w całym okresie od powstania do likwidacji konstrukcji [13]. Do oceny środowiskowego oddziaływania betonu można zastosować innowacyjną metodę analizy cyklu życia produktu, która służy do kompleksowego porównania różnych opcji produkcyjnych; projektowych i technicznych, dotyczących jakichkolwiek produktów. Narzędziem takiej oceny są wskaźniki oddziaływania środowiskowego, które ustala się w odniesieniu do tzw. cyklu życia. Dla elementów betonowych ogólnymi wskaźnikami oddziaływania środowiskowego są: emisja CO₂ i zużycie energii, natomiast do wskaźników szczegółowych zalicza się: zawartość klinkieru, zużycie spoiwa i lokalnych kruszyw, wymywalność, reusing, recykling i inne [174]. W pracy [174] przedstawiono przykład szacujący zużycie energii i wielkość emisji CO₂ dla trzech różnych mieszanek betonowych wykonanych na bazie czystego cementu CEM I i cementów z dodatkiem żużli oraz popiołów lotnych krzemionkowych. Z przedstawionych symulacji wynika jednoznacznie, że w przypadku zastosowania do wykonania tego samego elementu betonowego spoiwa mieszanego możliwe jest uzyskanie ograniczenia: zużycia energii i emisji CO₂ o około 30%. Wyraźne korzyści związane z ograniczeniem zanieczyszczenia atmosfery CO₂, w przypadku zastosowania cementów z dodatkami mineralnymi, opisano również w pracy [393]. Z przedstawionych tam analiz wynika, że emisja CO₂ obniża się prawie liniowo wraz z zawartością pozostałych głównych składników cementu takich jak: popiół lotny, żużel wielkopieczowy i kamień wapienny [391].

Również wg [45] jednym z głównych czynników napędowych zmian, w podejściu do nowoczesnej technologii betonu, będzie położenie nacisku na zrównoważony rozwój w tej dziedzinie przemysłu. W odniesieniu do cementu portlandzkiego byłyby to rozwiązania wariantowe polegające na oszczędności energii w wyniku

stosowania paliw alternatywnych bądź wymienników ciepła. Dodatkowe kierunki rozwoju związane byłyby ze zmianą składu klinkieru i cementu czego przykładem są: cementy belitowe, siarczanowo-glinianowe, oraz z dużym udziałem popiołów tzn. żużli i popiołów lotnych [45].

Wg [153] obecne proekologiczne trendy rozwojowe w zakresie spoiw budowlanych zmierzają w kierunku:

- poszukiwania nowych, efektywnych dodatków mineralnych do cementu (betonu),
- wprowadzenia do aktualnej normy cementowej EN 197-1 nowej grupy cementów wieloskładnikowych, oznaczonej symbolem „CEM X”,
- opracowania alternatywnych technologii wytwarzania spoiw budowlanych w stosunku do tradycyjnych cementów, opartych na klinkierze portlandzkim: celitcement, cement magnezjowy (novacem), cement belitowo-siarczanoglinianowy, spoiwa aktywowane alkaicznie (geopolimery).

Zmiany, wynikające z coraz częstszego stosowania w technologii betonu cementów modyfikowanych innymi materiałami nieklinkierowymi, wpływają nie tylko korzystnie na ograniczenie emisji CO₂, zużycia energii i surowców naturalnych [479], ale leżą również u podstaw koncepcji tzw. „zielonego betonu” [15, 16, 190, 191, 334]. Konstrukcje wykonane z „zielonego betonu” to konstrukcje zrównoważone środowiskowo zbudowane w taki sposób, że całkowity wpływ na środowisko podczas pełnego cyklu istnienia, włączając w to okres użytkowania jest zredukowany do minimum, np. [189]. Oznacza to, że konstrukcja powinna być zaprojektowana i wykonana tak, aby była dostosowana do przeznaczenia obiektu, czyli do określonego czasu użytkowania, obciążeń, wpływu na środowisko, strategii utrzymania, potrzeby ogrzewania itp. Beton, stosowany w takich konstrukcjach, musi spełniać wymagania dotyczące wytrzymałości, trwałości, a także np. pojemności cieplnej; jego składniki powinny być pozyskiwane, produkowane i stosowane w sposób przyjazny dla środowiska [15, 255]. Dokładnie takie cechy posiadają „zielone betony”, które wg P. C. Aitcin będą głównymi betonami stosowanymi w przyszłości; ”The concrete of tomorrow will be GREEN, GREEN AND GREEN” [10]. Z punktu widzenia socjologii zalety zielonych betonów podano w [554]. Autorzy tego artykułu twierdzą, że: zdrowie, dobre samopoczucie i efektywność, którą zapeniają zielone betony, są ważnym czynnikiem motywującym ludzi, mieszkających w budynkach wykonanych przy ich użyciu [550].

Kompozyty modyfikowane popiołami lotnymi krzemionkowymi można z pewnością zaliczyć do grupy „zielonych betonów”. Spełniają one wszystkie postawione wyżej cele odnoszące się do rozwoju i stosowania nowoczesnych betonów cementowych dotyczące m.in.: wytrzymałości, trwałości i zrównoważonego rozwoju. Betony modyfikowane w ten sposób są z powodzeniem stosowane już od dawna i zdecydowanie można im wróżyć dalszą przyszłość jako materiałów powszechnie stosowanych w konstrukcjach budowlanych. W kolejnym rozdziale zostaną przedstawione najistotniejsze informacje dotyczące tych materiałów, w kontekście możliwości ich efektywnego wykorzystania w składzie betonów cementowych.

5. Modyfikacja betonu popiołami lotnymi

5.1. Definicje i klasyfikacja popiołów lotnych

5.1.1. Definicje popiołów lotnych

W ogólnym pojęciu popioły lotne są to uboczne produkty spalania, które z uwagi na wysoki stopień rozdrobnienia są porywane przez strumień gazów odlotowych, a następnie wyłapywane w sposób mechaniczny lub elektrostatyczny przez specjalne filtry, najczęściej elektrofiltry lub filtry workowe [35]. Zasadniczy podział popiołów lotnych dotyczy rodzaju paleniska, w jakim powstają.

Wyróżnia się:

- popioły lotne z konwencjonalnych palenisk pyłowych,
- popioły lotne z kotłów z warstwą fluidyzacyjną.

Klasyfikacje i wskazówki dotyczące stosowania popiołów lotnych w technologii materiałów budowlanych, jak również definicje opisujące pochodzenie, ogólny skład chemiczny i morfologię ziaren popiołów, zostały szczegółowo przedstawione w kilku normach.

Wymagania stawiane popiołom lotnym, stosowanym jako składnik cementu, zawarte są w normie PN-EN 197-1 [N3], natomiast wymagania dla popiołu użytego jako dodatek do betonu określa norma PN-EN 450-1 [N9]. Zasady stosowania popiołu w produkcji betonu zostały podane w PN-EN 206 [N8].

Wg zapisów normy PN-EN 197-1 [N3] definicja popiołu lotnego jest następująca: *„Popiół lotny jest otrzymywany przez elektrostatyczne lub mechaniczne osadzanie pylistych cząstek spalin z palenisk opalanych pyłem węglowym. Popiół otrzymywany innymi metodami nie powinien być stosowany w cemencie zgodnie z niniejszą PN-EN 197-1. Popiół lotny może być z natury krzemionkowy lub wapienny. Pierwszy wykazuje właściwości pucolanowe; drugi może wykazywać dodatkowo właściwości hydrauliczne”*.

W normie [N3] powyższe dwa główne rodzaje popiołów opisywane są jako:

„Popiół lotny krzemionkowy (V) jest to bardzo drobny pył, złożony głównie z kulistych cząstek, mający właściwości pucolanowe. Składa się zasadniczo z reaktywnego dwutlenku krzemu (SiO_2) i tlenku glinu (Al_2O_3). Pozostałość zawiera tlenek żelaza (Fe_2O_3) i inne związki”.

„Popiół lotny wapienny (W) jest to bardzo drobny pył, mający właściwości hydrauliczne i/lub pucolanowe. Składa się zasadniczo z reaktywnego tlenku wapnia (CaO), reaktywnego dwutlenku krzemu (SiO_2) i tlenku glinu (Al_2O_3). Pozostałość zawiera tlenek żelaza (Fe_2O_3) i inne związki”.

Zgodnie z definicją podaną w normie [N9] popiół lotny jest to: *„Drobno uziarniony pył, składający się głównie z kulistych, zeszkliwionych ziaren, otrzymywany przy spalaniu pyłu węglowego, przy udziale lub bez udziału materiałów współpalnych, wskazujący właściwości pucolanowe i zawierający przede wszystkim SiO_2 i Al_2O_3 , przy czym zawartość reaktywnego SiO_2 , określona i opisana w EN 197-1, wynosi co najmniej 25% masy”*.

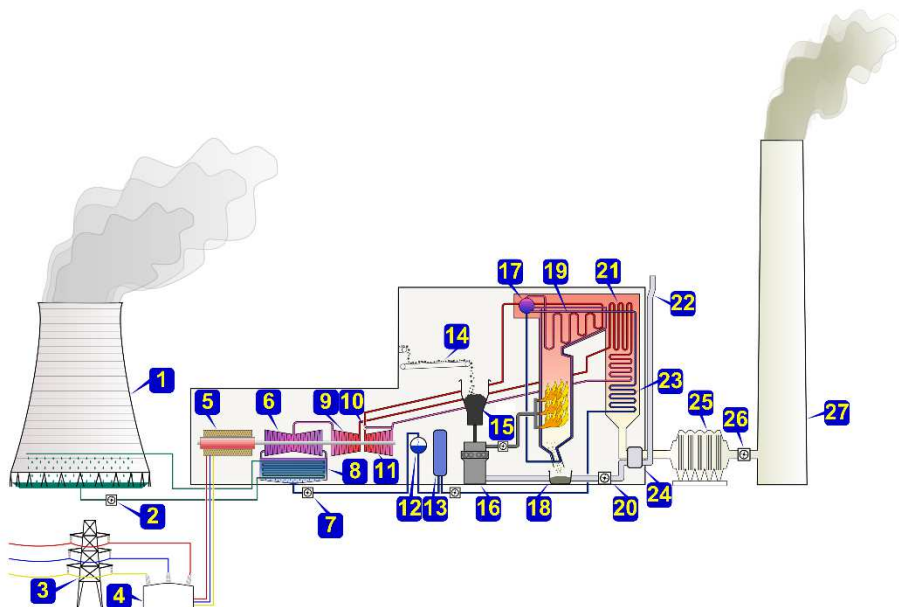
„Popiół lotny jest otrzymywany przez elektrostatyczne lub mechaniczne wytrącanie pylastych cząstek z gazów odlotowych z palenisk opalanych pyłem węglowym przy udziale lub bez udziału materiałów współpalnych”.

Definicje i podziały popiołów lotnych jako dodatków do cementu i betonu wykazują pewne rozbieżności przy porównaniu zapisów obecnie obowiązujących norm [N3] i [N9]. Obie normy przedstawiają zgodnie taki sam sposób pozyskiwania popiołów, oraz zwracają uwagę na ich drobne uziarnienie i kulisty kształt. W normie [N3] podany jest wyraźny podział na popioły lotne: krzemionkowe i wapienne podczas gdy w normie [N9] nie ma wyszczególnionych żadnych klasyfikacji. Są natomiast podane informacje o możliwości pozyskiwania tych materiałów w procesach spalania pyłu węglowego przy udziale materiałów współpalnych. Zapis ten sprawia, że obecnie popioły lotne mogą być wynikiem spalania:

- tylko pyłu węglowego,
- pyłu węglowego łącznie z materiałami współpalnymi.

Do pierwszej z wyżej wymienionych grup zalicza się popioły lotne, które powstają przy spalaniu węgla kamiennego lub brunatnego w paleniskach pyłowych. Węgiel przeznaczony do spalania jest wcześniej mielony w młynach na specjalnie przygotowany pył o różnej granulacji zależnie od gatunku węgla. Węgiel kamienny spala się najekonomiczniej wówczas, gdy 95% cząstek ma wymiary poniżej 20 μm . Węgiel brunatny wymaga nieco grubszego przemiału: cząstek poniżej 200 μm – od 78 do 90% [154].

Pył węglowy wprowadzany jest do komory spalania, gdzie pod wpływem wysokiej temperatury część palna ulega spalaniu. Części niepalne węgla będące mieszaniną substancji mineralnych ulegają przemianom fazowym i chemicznym. Ponad 80% masy części niepalnych opuszcza palenisko wraz z gazami spalinowymi w postaci popiołów lotnych, które są wytrącane: głównie elektrostatycznie (w elektrofiltrach), niekiedy mechanicznie (np. przez filtry tkaninowe) [138, 221]. Pozostała część popiołów pozostaje w komorze spalania, tworząc spieki zwane popiołami rusztowymi [221]. Szczegółowo schemat technologiczny spalania węgla w elektrowni przedstawiono w pracy [155] oraz pokazano na Rys. 5.1 [510, S1].



Rys. 5.1. Schemat elektrowni węglowej: 1 – Chłodnia kominowa, 2 – Pompa wody chłodzącej, 3 – Sieć przesyłowa, 4 – Transformator blokowy, 5 – Generator, 6 – Część niskoprężna turbiny, 7 – Pompa wody zasilającej, 8 – Skraplacz, 9 – Część średnioprężna turbiny, 10 – Schładzacz pary, 11 – Część wysokoprężna turbiny, 12 – Odgazowywacz, 13 – Podgrzewacz, 14 – Podajnik węgla, 15 – Zbiornik węgla, 16 – Młyn węglowy, 17 – Walczak, 18 – Zbiornik popiołu, 19 – Podgrzewacz pary, 20 – Wentylator powietrza, 21 – Międzystopniowy podgrzewacz pary, 22 – Czerpnia powietrza, 23 – Podgrzewacz wody, 24 – Podgrzewacz powietrza, 25 – Filtr spalin, 26 – Wentylator spalin, 27 – Komin [510, S1]

5.1.2. Klasyfikacja i kategoryzacja popiołów lotnych

Klasyfikacje popiołów lotnych będących wynikiem spalania pyłu węglowego można przeprowadzić wg różnych kryteriów uwzględniając ich [157]:

- skład chemiczny,
- zawartość substancji amorficznej i krystalicznych składników mineralnych,
- uziarnienie (miałkość, pozostałość na sicie),
- gęstość nasypową w stanie luźnym,
- zawartość niespalonego węgla (straty prażenia).

Jak już wspomniano powyżej norma [N3] klasyfikuje popioły lotne na dwa rodzaje:

- krzemionkowe, oznaczone symbolem V,
- wapienne, oznaczone symbolem W.

W zależności od zawartości podstawowych składników, tzn.: SiO₂, Al₂O₃, CaO, SO₃ wyróżnia się następujące rodzaje popiołów lotnych [155, 221]:

- krzemianowo – glinianowe, gdy SiO₂/Al₂O₃ ≥ 2,0 i CaO ≤ 15%,
- glinianowo – krzemianowe, gdy SiO₂/Al₂O₃ < 2,0; CaO ≤ 15%; SO₃ ≤ 3%;
- siarczanowo – wapniowe, gdy CaO > 15% i SO₃ > 3%.

Oprócz podziałów i klasyfikacji popiołów lotnych, zawartych w obecnie obowiązujących normach, bardzo często w literaturze pojawiają się jeszcze odniesienia do aktów prawnych już wycofanych, np. polskiej normy branżowej BN-79/6722-09 [N10] lub normy amerykańskiej ASTM C 618-03 [N11]. Mimo, iż normy te nie stanowią już prawnych wykładni, w zakresie stosowania popiołów lotnych, to jednak z uwagi na duże przyzwyczajenie do ich zapisów zdarzają się jeszcze na nie powołania; np. podziały popiołów lotnych w zależności od ich składu chemicznego na klasy F i C cały czas funkcjonują w literaturze światowej. Z tego powodu poniżej przedstawiono również klasyfikację popiołów lotnych wg zapisów obu tych norm [N10, N11].

Norma amerykańska [N11] wprowadza podział popiołów na dwie klasy w zależności od sumy tlenków: SiO₂+Al₂O₃+Fe₂O₃, oraz zawartości CaO i SO₃ w popiołach. Klasa F obejmuje popioły lotne niskowapniowe, natomiast klasa C wysokowapniowe (Tab. 5.1). W normie [N11] podane są również ograniczenia procentowe dotyczące zawartości innych tlenków, np.: MgO i Na₂O, oraz strat prażenia.

Tab. 5.1. Klasyfikacja popiołów lotnych wg ASTM C 618-03 [N11]

Klasa popiołów	Typ węgla	SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃ [%]	CaO [%]	SO ₃ [%]
F	kamienny	≥70,0	-	≤5,0
C	brunatny	≥50,0	≥10,0	≤5,0

Polska norma [N10] dzieli popioły lotne na trzy rodzaje: krzemionkowe, glinowe i wapniowe, uwzględniając przy tym zawartość podstawowych tlenków w popiołach (Tab. 5.2).

Tab. 5.2. Klasyfikacja popiołów lotnych wg BN-79/6722-09 [N10]

Rodzaj popiołu	Symbol	Zawartość podstawowych składników [%]			
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	SO ₃
krzemionkowy	K	> 40,0	< 30,0	< 10,0	< 4,0
glinowy	G	> 40,0	≥30,0	< 10,0	< 3,0
wapniowy	W	> 30,0	< 30,0	> 10,0	≥3,0

Do grupy popiołów lotnych powstających w trakcie spalania pyłu węglowego należą również popioły uzyskiwane w trakcie równoczesnego procesu spalania węgla i odsiarczania spalin z użyciem sorbentów wapniowych [154, 157, 160].

Zalicza się do nich popioły lotne powstałe:

- w trakcie suchego odsiarczania spalin w paleniskach konwencjonalnych,
- w trakcie fluidalnego spalania.

Proces spalania połączony z procesem redukcji emisji siarki do atmosfery powoduje, że w trakcie takich zabiegów powstają odpady w postaci suchej, które można wykorzystać w różnych dziedzinach gospodarki [138]. Niestety tego rodzaju popiół lotny nie może być użyty jako składnik cementów, ani jako dodatek do betonów odpowiadający wymaganiom normy [N9]. Może on natomiast znaleźć zastosowanie w pracach ziemnych, w górnictwie, oraz jako składnik spoiw specjalnych [160].

Biorąc powyższe pod uwagę w pracy skupiono się na opisie właściwości popiołów lotnych będących wynikiem procesów spalania jednie w konwencjonalnych paleniskach pyłowych. W tej grupie, oprócz popiołów powstających w trakcie spalania samego węgla kamiennego bądź brunatnego, występują również popioły lotne uzyskiwane w podczas łącznego spalania węgla z materiałami współpalnymi. Obecnie coraz częściej wykorzystuje się popioły lotne pochodzące ze spalania odpadów powstałych w różnych dziedzinach gospodarki, np. [285, 464, 557, 559]. Opis części grup popiołów (np. pochodzących z osadów ściekowych), które mogą być wykorzystywane jako modyfikatory w betonie, scharakteryzowano w Roz. 4. monografii.

Ponadto, duże zainteresowanie przejawiają koncepcje stosowania jako dodatku do betonów popiołów lotnych pochodzących ze współspalania biomasy z węglem [464, 557, 559]. Wpływa na to zapewne fakt, że biomasa jako jeden z substytutów paliw kopalnych jest trzecim pod względem wielkości naturalnym źródłem energii na świecie [285]. W pracy [464] podano, że możliwe jest osiągnięcie parametrów wytrzymałościowych w betonach z tym dodatkiem, na poziomie akceptowalnym do zastosowania w konstrukcji, w przypadku gdy ilość popiołów lotnych w stosunku do masy cementu wyniesie nie więcej niż 20%. Powyżej tej granicy następuje gwałtowne obniżenie wytrzymałości betonów z dodatkiem popiołów ze współspalania węgla i biomasy [464]. Norma [N9] podaje główne rodzaje materiałów współpalnych (Tab.5.3.) zaznaczając jednak, że minimalna zawartość węgla w odniesieniu do suchej mieszanki paliwowej nie powinna być mniejsza niż 80%, a maksymalna zawartość popiołu pochodzącego z materiałów współpalnych nie powinna być większa niż 10%.

Tab. 5.3. Rodzaje materiałów współpalnych [N9]

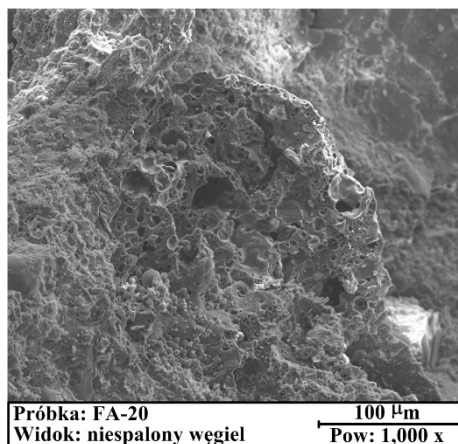
Lp.	Rodzaj materiału
1	Materiały roślinne, jak wióry drzewne, słoma, łupiny i inne włókna roślinne
2	Drewno i biomasa z upraw
3	Odpady zwierzęce
4	Osady ze ścieków komunalnych
5	Odpady papiernicze i makulatura
6	Koks porafinacyjny
7	Bezpopiołowe paliwa płynne i gazowe

Poza powyższymi klasyfikacjami popiołów lotnych w normie [N9] podane są również wymagania stawiane tym dodatkom do betonu, które dotyczą głównie ich właściwości fizycznych i chemicznych. W znowelizowanej wersji normy „popiół lotny do betonu” najistotniejszy jest podział z uwagi na kategorie, które uwzględniają dwa istotne parametry popiołów tzn.: dopuszczalny poziom strat prażenia i miałkość. Strata prażenia (Tab. 5.4. – kategorie A, B lub C) czyli ilość niespalonego węgla w popiołach lotnych, oraz miałkość (Tab. 5.4. – kategorie N i S), którą określa się wg EN 451-2 jako pozostałość na sicie o oczkach 0,045 mm przy przesiewaniu na mokro, są to właściwości mające ważne znaczenie w stosowaniu popiołów lotnych do produkcji betonu i innych kompozytów cementowo-popiołowych [161].

Tab. 5.4. Kategoryzacja popiołów lotnych, na podstawie [N9]

Parametr	Kategoria	Dopuszczalna zawartość
Strata prażenia	A	≤5,0%
	B	2,0%–7,0%
	C	4,0%–9,0%
Miałkość	N	≤40,0%
	S	≤12,0%

Podstawowym składnikiem strat prażenia popiołów lotnych jest niespalony węgiel, który może przybierać formy krystaliczne bądź amorficzne, natomiast zazwyczaj występuje w postaci koksiku o bardzo rozwiniętej powierzchni właściwej [161]; jego widok pokazano na Rys. 5.2.



Rys. 5.2. Widok ziarna niespalonego węgla

Generalnie, niespalony węgiel zaliczany jest do niepożądanych składników popiołów lotnych. Duża jego zawartość w odpadach wpływa ujemnie na właściwości użytkowe cementów takie jak: cechy reologiczne, czas wiązania, wytrzymałość, mrozoodporność, oddziaływanie z domieszkami. Ponadto, popioły lotne o wysokich stratach prażenia charakteryzują się: niskim wskaźnikiem aktywności pucolanowej po 28 dniach i małym jej przyrostem pomiędzy 28. a 90. dniem dojrzewania [150, 155, 157]. Wg analiz Z. Giergicznego [150, 155, 157] wraz ze wzrostem strat prażenia następuje również wzrost wodożądności popiołów, zauważalny jest natomiast spadek ich powierzchni właściwej i obniżenie miałkości. Ponadto wyraźnemu pogorszeniu ulega ciekłość mieszanek w betonach samozagęszczalnych. Kolor popiołu zależy także od zawartości niespalonego węgla. Im jego zawartość jest wyższa, tym popiół, a w konsekwencji beton z takim dodatkiem ma ciemniejszą barwę. Węgiel ma tendencję do „wypływania” co może powodować powstawanie ciemnych plam na powierzchni betonu wpływających negatywnie na jego wygląd [138]. Z drugiej strony, wartość tego składnika w krajowych popiołach lotnych uległa w ostatnich latach obniżeniu, czemu sprzyjała [157]:

- świadomość producentów popiołów, że warunkiem racjonalnego zagospodarowania popiołów jest wytwarzanie ich o zdefiniowanych i powtarzalnych właściwościach (tym samym popiół staje się produktem i nabiera wartości rynkowej oraz może być przedmiotem obrotu handlowego),
- dążenie do poprawy skuteczności spalania (sprawności) przez modernizację palników.

Poza wynikami badań, które świadczą o negatywnym wpływie rezydualnego węgla w popiołach lotnych, w literaturze można jednak znaleźć doniesienia, z których wynika, że nie jest to do końca negatywna cecha. Wg pracy [59] stosowanie do betonu popiołów o wysokich stratach prażenia, tzn. przekraczających 5%, nie musi prowadzić do istotnie negatywnego wpływu na właściwości betonów. Warunkiem jednak, który powinien być spełniony aby beton uzyskał wartości porównywalne z tym, do którego wykonania użyto popiołów o niskich stratach prażenia, jest właściwy nadzór technologiczny nad jego produkcją, oparty na bieżącym oznaczaniu właściwości popiołów oraz odpowiednich korektach składu betonu [59].

Oprócz podziału popiołów lotnych z uwagi na zawartość strat prażenia drugą istotną kategoryzacją jest miałkość (Tab. 5.4.). Norma [N9] dzieli popioły na dwie grupy N i S w zależności od procentowej zawartości ziaren o wielkości 0,045 mm. W przypadku materiałów o drobniejszej frakcji (kategoria S), dodatkowym wymogiem jest zmniejszenie wodożądności mieszanego spoiwa cementowo-popiołowego o 5% w stosunku do cementu porównawczego, którym jest zazwyczaj cement: CEM I 42,5 lub CEM I 52,5.

Inny interesujący podział uwzględniający miałkość popiołów lotnych zaproponował S. Bastian, Tab. 5.5. [35]. Uwzględnia on dwa kryteria uziarnienia tzn.: pozostałość na sicie 0,08 mm, przelot na sicie 0,063 mm i wartość powierzchni właściwej oznaczanej wg Blaine'a.

Tab. 5.5. Podział popiołów lotnych pod względem ich uziarnienia [35]

Rodzaj popiołu	Pozostaje na sicie 0,08 mm max. [%]	Przechodzi przez sito 0,063 mm min. [%]	Powierzchnia właściwa (Blaine) [cm ² /g]
Bardzo drobny	5	90	> 3500
Drobny	15	70	2500–3500
Gruby	25	50	1500–2500
Bardzo gruby	> 25	< 50	< 1500

Bardzo drobne ziarna, wg Tab. 5.5., i ziarna kategorii S mają sferyczny kształt o rozmiarach wynoszących, w przeważającej ilości kilkanaście mikrometrów, natomiast pozostałości niespalonego węgla w formie okruchów o nieregularnych kształtach zawarte są we frakcji grubszej niż 45 µm. W skład frakcji grubych wchodzi ponadto ziarna kwarcu oraz szklanego żużla [153]. Popioły o drobnym uziarnieniu charakteryzują się mniejszą zawartością faz krystalicznych, głównie kwarcu i mulitu i większą zawartością fazy szklistej, o czym świadczy wygląd refleksów na dyfraktogramach popiołów, tzn. na wykresach można zaobserwować niską intensywność pików pochodzących od krystalicznego kwarcu [153]. Dodatek popiołów drobnych umożliwia zmniejszenie ilości wody zarobowej w mieszance betonowej; pozwala uzyskać zakładaną konsystencję przy niższym wskaźniku w/c [150, 505].

Z analizy właściwości zaczynów z dodatkiem popiołów lotnych różnych frakcji wynika, że im drobniejsze są popioły i lepsze ich właściwości pucolanowe, tym szybszy jest wzrost wytrzymałości cementu, krótszy czas wiązania oraz mniejsza ilość wody niezbędnej do uzyskania zaczynu o konsystencji normowej [150, 505].

Wysoka aktywność pucolanowa popiołów lotnych drobniejszych frakcji i ich zdolność do znacznej redukcji wodożądności [161] umożliwia uzyskiwanie kompozytów o bardziej zwartej strukturze, większej homogeniczności i wyższej wytrzymałości. W konsekwencji popioły lotne drobniejszych frakcji są często stosowane jako dodatek do betonów wysokowartościowych, np. [157, 505] a nawet ultrawysokowartościowych [253]. Popioły takie są bowiem bardziej reaktywne pucolanowo i są w stanie uczestniczyć aktywnie przy tworzeniu się zwartej struktury matrycy kompozytu (patrz Roz. 5.5.5). Są one również bardziej odporne na powstawanie pęknięć międzyfazowych i separację z matrycy cementowej (patrz Roz. 5.5.6.).

Zmiana porowatości i uszczelnienie osnowy w kompozytach z dodatkiem popiołów lotnych drobnych frakcji, wpływa również korzystnie na trwałość tych materiałów. Publikacje [411, 556] przedstawiają wyniki badań świadczące o zwiększeniu odporności zarówno na korozję chlorkową [411] jak i siarczanową [556] w betonach, w których zastosowano inkluzje popiołów o drobnym uziarnieniu. Na podstawie [411] ustalono, że odporność cementu na wnikanie związków chemicznych w strukturę matrycy jest tym większa, im mniejsze jest uziarnienie popiołów. W pracy [556] zaobserwowano wyższą odporność na korozję siarczanową, w przypadku betonów z dodatkiem popiołów lotnych o uziarnieniu poniżej 16 µm, w porównaniu do kompozytów z dodatkiem większych frakcji tego wypełniacza.

5.2. Struktura, skład i możliwości aktywnego oddziaływania popiołów lotnych

5.2.1. Struktura i skład popiołów lotnych

Właściwości popiołów lotnych i ich zastosowanie, zależą od wielu czynników, z których najważniejszymi są [35, 150, 154, 157]:

- geochemiczne pochodzenie spalanej paliwa węglowego,
- wartość opałowa i wilgotność paliwa,
- sposób rozdrobnienia paliwa,
- rodzaj instalacji, w której zachodzi spalanie węgla, tj. typ kotła i technologiczne warunki spalania,
- sposób wychwytywania popiołów ze strumienia spalin,
- sposób odprowadzania popiołów i warunki ich przechowywania; technologia odsiarczania gazów oraz rodzaj stosowanego sorbentu SO_2 (jeśli prowadzi się jednocześnie procesy odsiarczania gazów).

Ziarna popiołów lotnych przyjmują najczęściej formy owalne, o czym decyduje głównie trzeci z wymienionych powyżej czynników czyli rozdrobnienie paliwa. Wpływa ono zarówno na miאלkość popiołów jak i ich morfologię. S. Bastian w pracy [35] wykazał wyraźny związek pomiędzy stopniem rozdrobnienia mialu węglowego a stopniem rozdrobnienia popiołów. Sferyczny kształt popiołów lotnych związany jest również z wysoką temperaturą spalania pyłu węglowego. Dokładna charakterystyka morfologii ziaren popiołów lotnych krzemionkowych przedstawiona zostanie w Roz. 5.5.4.

Skład ziarnowy popiołów jest mocno zróżnicowany. Średnica ziaren tych materiałów jest mniejsza od $200\ \mu\text{m}$ [154], przy czym w większości przypadków ich wymiary oscylują pomiędzy 1 a $100\ \mu\text{m}$ [399] a nawet $<1\text{--}20\ \mu\text{m}$ [123].

Powierzchnia właściwa popiołów lotnych, badana metodą Blaine'a, mieści się w granicach $180\text{--}600\ \text{m}^2/\text{kg}$, natomiast oznaczona wg metody BET może wynosić nawet $1000\ \text{m}^2/\text{kg}$ [154, 313]. Ponadto należy zwrócić uwagę, że oznaczenie powierzchni właściwej popiołów lotnych jest zagadnieniem dosyć skomplikowanym. Wartości tego parametru wyznaczone metodą adsorpcyjną BET są wyższe w stosunku do powierzchni oznaczonej metodą Blaine'a. Główną przyczyną takiego stanu rzeczy jest fakt występowania w popiołach lotnych ziaren adsorbentów o znacznej porowatości (porowatości wewnętrznej ziaren) takich jak węgiel aktywny (węgiel bezpostaciowy), oraz form zeolitowych. Metoda BET nie jest w stanie prawidłowo opisać przebiegu izotermi adsorpcji dla tego typu materiałów. Wyniki uzyskane w badaniach powierzchni właściwej popiołów metodą przepływową Blaine'a, choć również obciążone dużym błędem, wydają się bardziej wiarygodne niż te uzyskane metodą BET [194]. Ponieważ większa zawartość węgla o znacznej porowatości może mieć duży wpływ na wyniki powierzchni właściwej proponuje się aby metody pomiaru ograniczyć tylko do popiołów o stracie prażenia mniejszej od 5% [313].

Znaczące różnice w składzie ziarnowym popiołów lotnych, oraz wahania ich powierzchni właściwej, nie mają większego znaczenia przy produkcji cementu z tymi dodatkami, ponieważ w procesach przemysłowych popioły lotne są mielone na ogół razem z klinkierem. Korzystnym rozwiązaniem jest podawanie popiołów do końcowej komory młyńska, co można łatwo zrealizować w młynach zasilanych dwustronnie [313]. Wg W. Kurdowskiego [313] najlepszy przyrost wytrzymałości osiągają cementy z popiołem zmielonym osobno, do bardzo dużych powierzchni.

Skład chemiczny popiołów lotnych jest ściśle powiązany ze składem chemicznym spalanego węgla i ewentualnie materiałów współpalnych. Głównymi składnikami większości popiołów lotnych są następujące tlenki: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , oraz SO_3 i alkalia. Dodatkowo skład popiołów może być uzupełniony o związki chemiczne z grupy: P_2O_5 , TiO_2 , MnO , BaO , SrO , które występują w składzie popiołów w mniejszych ilościach. Najczęściej ich zawartość wynosi odpowiednio: 3,0; 3,5; 1,0; 1,0; 0,5% wagowo [154].

Procentowy udział poszczególnych tlenków zależy od rodzaju popiołów. Na podstawie pracy [154] w Tab. 5.6. zestawiono przykładowe uśrednione składy chemiczne popiołów lotnych powstających przy spalaniu konwencjonalnym pyłu węglowego z węgla kamiennych i brunatnych.

Tab. 5.6. Skład chemiczny popiołów lotnych [154]

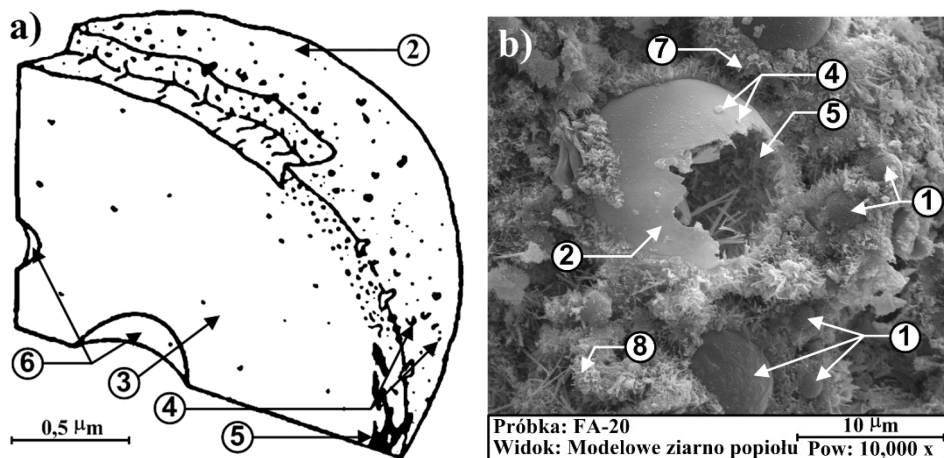
Rodzaj popiołu	Zawartość składnika [% wag.]						
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$
Krzemionkowy	52,0	23,0	13,0	6,0	2,5	1,0	2,9
Wapniowy	42,8	17,5	4,4	23,4	0,9	4,3	0,3

W składzie mineralnym popiołów lotnych występuje faza szklista, oraz fazy krystaliczne. Wg pracy [156] popioły wapniowe z palenisk konwencjonalnych mają bardziej złożony skład mineralny w porównaniu z popiołami lotnymi krzemionkowymi. Dotyczy to zarówno składników krystalicznych jak i fazy szklistej. Na podstawie analiz składu popiołów lotnych metodą XRD, oraz oglądu dużej ilości zdjęć SEM, w pracy [117] przedstawiono model budowy ziarna popiołów lotnych, który pokazano na Rys. 5.3.a.

Wg tego modelu ziarna popiołów lotnych zbudowane są z:

- zewnętrznej powłoki szklanej,
- wewnętrznej matrycy szklanej,
- minerałów krystalicznych występujących przy powierzchni zewnętrznej ziarna, np. kryształów mulitu,
- kryształów skupionych na powierzchni ziarna,
- pęcherzyków gazu występujących wewnątrz ziarna.

Model przedstawiony przez M. J. Dudasa i C. J. Warrena [117] bardzo dokładnie oddaje rzeczywistą mikrostrukturę ziaren popiołów lotnych, co potwierdzono w badaniach własnych. Na Rys. 5.3.b pokazano zdjęcie SEM kompozytu modyfikowanego dodatkiem 20% popiołów lotnych krzemionkowych, w którym dostrzeżono modelowe ziarno o wielkości około 10 μm . W przestrzeni ziarna popiołu widać prawie dokładnie te same komponenty, które przedstawia model z pracy [117]. Na Rys. 5.3.b znajdują się: w zewnętrznej strefie ziarna kryształy mullitu, kryształy na powierzchni ziarna, zewnętrzna i wewnętrzna szklana matryca. Ponadto na zdjęciu widać duże ilości produktów reakcji hydratacji i reakcji pucolanowych głównie w formie włóknistych faz C-S-H I oraz faz C-S-H II wyglądających jak plastry miodu pszczelego.



Rys. 5.3. Budowa ziarna popiołów lotnych: a) wzorec wg [117], b) ziarno rzeczywiste; 1 – ziarna popiołu w matrycy, 2 – zewnętrzna powierzchnia szkła, 3 – wewnętrzna matryca szklana, 4 – kryształy na powierzchni ziarna, 5 – kryształy mullitu, 6 – pęcherzyki gazu wewnątrz ziarna, 7 – faza C-S-H I, 8 – faza C-S-H II

Zawartość szkła, oraz faz krystalicznych w popiołach lotnych, zależy głównie od składu chemicznego oraz warunków spalania węgla. Przy wprowadzeniu miału węglowego do komory spalania, w palenisku pod wpływem wysokiej temperatury, dochodzi do szeregu przemian fizykochemicznych części niepalnej węgla. Rodzaj oraz ilość szkła i faz krystalicznych związane są z procesem topnienia, a następnie chłodzenia związków chemicznych występujących w części niepalnej węgla [154].

Ilość szkła w popiołach lotnych jest wprost proporcjonalna do szybkości procesów chłodzenia. Średnio – zawartość szkła w popiołach wynosi około 80%, ale w szczególnych warunkach może dochodzić nawet do 90% [154]. Zazwyczaj w krzemionkowych popiołach lotnych udział szkła w ich składzie przekracza 80%, natomiast w popiołach lotnych wysokowapniowych jego ilość może być

znacznie mniejsza i wynosić tylko 60% [154]. Ponadto faza szklista w popiołach lotnych wapniowych ma skład zbliżony do szkła występującego w żużlu hutniczym, o czym świadczy na dyfraktogramach podniesienie tła refleksów w zbliżonym zakresie kąta 2θ [156].

Zawartość szkła w popiołach lotnych jest zależna od ich uziarnienia i jest ona tym większa im mniejsze są frakcje popiołów. Wg pracy [558] drobniejsze popioły tzn. pochodzące z drugiej i trzeciej sekcji elektrofiltru mają większą ilość szkła w porównaniu do materiału o grubszych ziarnach. Ze względu na skład chemiczny, w popiołach lotnych może występować szkło [154, 313]:

- krzemianowo-wapniowe,
- krzemianowo-glinowo-potasowe,
- wapniowo-żelazowo-krzemianowe,
- krzemionkowe.

Wg pracy [477] skład chemiczny szkła, w popiołach lotnych, bywa mocno zmienny, co wydatnie obrazuje procentowy rozrzut zawartości głównych tlenków tworzących jego strukturę w popiołach (Tab. 5.7).

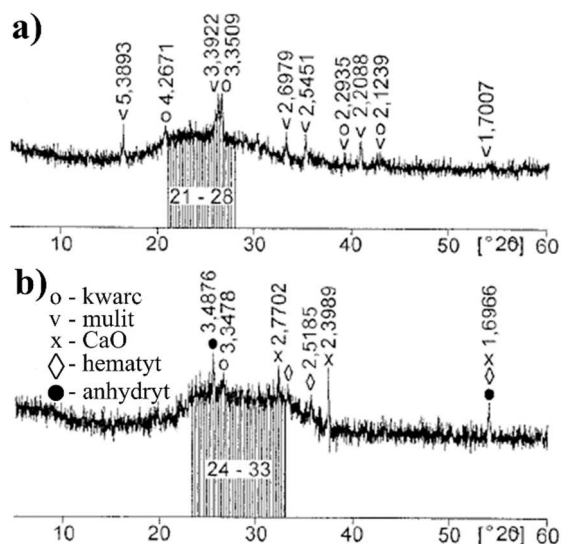
Tab. 5.7. Zmienność składu chemicznego szkła w popiołach lotnych [477]

Składnik	Zawartość [% wag.]
SiO ₂	27,1-70
Al ₂ O ₃	7,1-31,2
Fe ₂ O ₃	0,5-29,8
CaO	1,0-43,7

Fazami krystalicznymi w popiołach lotnych z palenisk konwencjonalnych są:

- w popiołach krzemionkowych: kwarc, mulit, magnetyt, hematyt [154, 313],
- w popiołach wapniowych: anhydryt, gehlenit, anortyt, kwarc, CaO wolne [156].

Na podstawie [156] na Rys. 5.4. pokazano przykładowe dyfraktogramy popiołów lotnych wapniowych i krzemionkowych z zaznaczeniem charakterystycznego podniesienia tła refleksów w tych materiałach w zakresie kąta 2θ . Podniesienie tła dla fazy szklistej wynosi 21–28 2θ i 24–33 2θ , w przypadku odpowiednio popiołów lotnych krzemionkowych i wapniowych.



Rys. 5.4. Dyfraktogramy popiołów lotnych: a) krzemionkowych, b) wapniowych [156]

5.2.2. Regeneracja mikrostruktury w kompozytach z popiołami lotnymi

Znaczna zawartość szkła w popiołach lotnych, oraz ich aktywność w procesach powstawania struktury betonu sprawia, że posiadają one specyficzne cechy do samonaprawy uszkodzonych miejsc w kompozycie. Właściwości te powodują, że popioły lotne wykazują, przy pewnych dogodnych warunkach, zdolności do aktywacji procesów smozarastania (samoregeneracji) mikrorys powstałych w materiale.

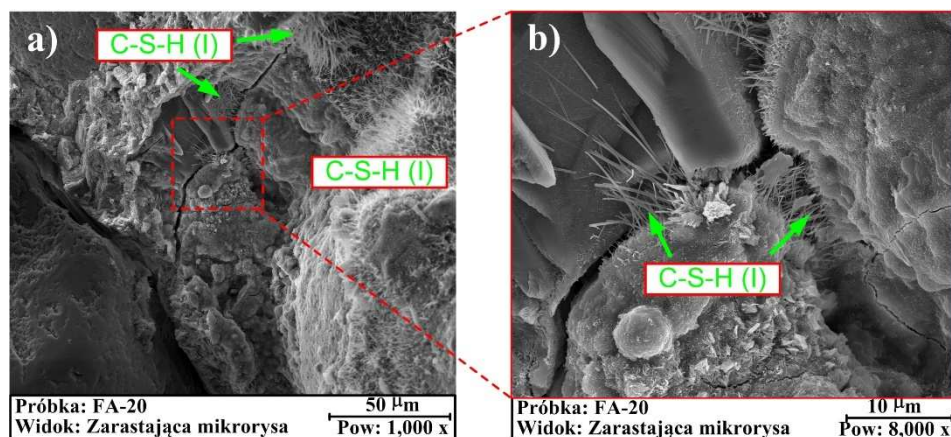
Korzystny wpływ modyfikacji składu betonu popiołami lotnymi, w kontekście samozarastania mikrorys w jego strukturze, przedstawiają wyniki badań zamieszczone m.in. w pracach [260, 497]. Wykazały one, że inkluzje popiołów lotnych zarówno krzemionkowych [497] jak i wapniowych [260], dodawane do betonu w różnych ilościach, powodują po kilkudziesięciu i ponad 100 dniach wzrost sztywności uszkodzonych elementów, oraz rozpoczęcie procesów samoregeneracji rys [260].

Wg [260] wpływ na zaistnienie i intensyfikację takich procesów, w betonach modyfikowanych popiołami lotnymi, mogą mieć następujące czynniki:

- niezbędna obecność roztworu w porach, co stanowi konieczny warunek przebiegu reakcji chemicznych,
- stały przepływ wody może przyspieszać proces zarastania rys,
- konieczna obecność niezhydratyzowanych cząstek cementu, w młodych betonach zjawisko zarastania przebiega intensywniej,
- rozwartość rys nie przekraczająca 0,3 mm.

W przypadku betonów modyfikowanych dodatkiem popiołów lotnych krzemionkowych zjawisko zarastania rys związanych jest głównie z występowaniem reakcji pucolanowej, której korzystne efekty są zazwyczaj odsunięte w czasie [497]. Dodatkowo procesy samoregeneracji rys mogą być zintensyfikowane na skutek występowania reakcji hydratacji i hydrolizy, co w konsekwencji może prowadzić do „uciąglenia” mikrostruktury betonu [252].

Proces samozarastania rys w strukturze betonów modyfikowanych dodatkiem 20% popiołów lotnych krzemionkowych – spowodowany prawdopodobnie pierwszym z powyższych czynników, tj. reakcją pucolanową (Por. Roz. 5.5.5.) – zaobserwowano również w badaniach własnych. Na Rys. 5.5. pokazano strukturę betonu – po 90 dniach dojrzewania, z widocznym uszkodzeniem o wielkości około $3\ \mu\text{m}$ – w obszarze którego widoczne były mostkowania mikrorysy produktami fazy C-S-H (I). Widok, przy różnych powiększeniach, wyraźnie wskazuje na zaawansowane procesy samoregeneracji w tej strefie materiału. Podobnie wyglądające mostkowania rys zaprezentowano na zdjęciach betonów, wykonanych pod mikroskopem stereoskopowym, w pracy [260].



Rys. 5.5. Widok zarastającej mikrorysy dużą ilością fazy C-S-H (I): a) Pow: 1,000 x, b) Pow: 8,000 x

5.3. Modyfikacja betonu dużą zawartością popiołów lotnych

W przypadku zastępowania części cementu w mieszance betonowej popiołem lotnym (krzemionkowym lub wapniowym), z uwagi na procentową zawartość substytutu, rozróżnia się dwie grupy kompozytów:

- tradycyjne betony popiołowe, w których dodatek popiołów lotnych wg różnych źródeł oscyluje na poziomie: 15–30% [140, 141, 231, 605], a jego procentowy udział wynosi najczęściej około 20% [319, 320],
- betony wysokopopiołowe, w których cement portlandzki został zastąpiony przynajmniej w 50% przez dodatek popiołów lotnych [155, 245, 246, 605].

Dla drugiej grupy betonów stosuje się ponadto niski wskaźnik w/c (poniżej 0,4), a co za tym idzie konieczne jest użycie superplastyfikatorów. Umożliwia to zachowanie odpowiedniej urabialności i konsystencji mieszanki betonowej [245].

Dzięki możliwości utylizacji dużych ilości popiołów lotnych betony takie wychodzą wyraźnie na przeciw zasadom zrównoważonego rozwoju. Biorąc pod uwagę wszystkie ich istotne parametry można je scharakteryzować jako kompozyty [357]:

- zawierające min. 50% popiołów lotnych w stosunku do ilości cementu,
- zawierające mało wody, zazwyczaj mniej niż 130 l/m^3 ,
- zawierające (generalnie) nie więcej niż 200 kg/m^3 cementu,
- zawierające domieszkę plastyfikującą (dotyczy to zwłaszcza betonów o wytrzymałości 28-dniowej powyżej $30,0 \text{ MPa}$ i stosunku w/c $< 0,35$),
- wymagające konieczności napowietrzenia w przypadku gdy przewiduje się że będą one narażone na działanie mrozu.

Betony tego rodzaju, określane jako high volume fly ash concrete (HVFA), charakteryzują się znakomitą urabialnością, bardzo niskim ciepłem hydratacji; co jest szczególnie istotne w betonach masywnych, dostateczną wytrzymałością wczesną, niskim skurczem oraz trwałością.

Na podstawie badań parametrów mechanicznych betonów tego typu ustalono, że mają one obniżoną wytrzymałość na ściskanie, rozciąganie i zginanie oraz moduł sprężystości – do 28 dnia dojrzewania. Pozytywne efekty modyfikacji, spowodowane prawdopodobnie wpływem reakcji pucolanowej, zaobserwowano dopiero po 91 dniach, a wyraźną poprawę po roku [515]. Autor pracy [515] uznaje również, że betony takie można stosować w elementach żelbetonowych, chociaż wg [155] powinny być wykonane w tym kierunku dodatkowe badania sprawdzające, pod kątem możliwości pasywacji stali zbrojeniowej.

Z innych dostępnych badań wynika że betony HVFA mają niższą mrozoodporność i wymaga się żeby je napowietrzać [245]. Analizy mikrostruktury takich kompozytów wskazują natomiast na dużą ilość nieprzereagowanych ziaren popiołów, szczególnie we wczesnych okresach dojrzewania. Wg wyników badań przedstawionych w [605] popioły lotne w betonach wysokopopiołowych traktowane są głównie jako reaktywne mikrokruszywo. Uszkodzenia natomiast występują w tych betonach zazwyczaj w warstwach stykowych ziaren popiołów z matrycą, a nie przechodzą poprzez ziarna. Tłumaczone jest to dwojako; słabymi parametrami strefy kontaktu lub/i wysokim modułem sprężystości sfery ziaren popiołów [605]. Analiza struktury i wielkości pęknięć w ITZ, pomiędzy ziarnami krzemionkowych popiołów lotnych a zaczynem, zostanie dokładniej przedstawiona w Roz. 5.5.6.

5.4. Betony z popiołami lotnymi a środowisko naturalne

5.4.1. Charakterystyka problemu

Wg danych literaturowych, odpady popiołów lotnych są przydatne w dziedzinie ochrony środowiska naturalnego, m.in. jako adsorbenty szkodliwych związków chemicznych, np. w postaci fenoli [500].

Z drugiej strony, zastosowanie popiołów lotnych jako modyfikatorów tradycyjnych betonów popiołowych (a przede wszystkim kompozytów HVFA), mimo że bez wątplenia jest zgodne z zasadami zrównoważonego rozwoju, to każe jednak postawić pytanie o wpływ tych materiałów odpadowych na środowisko naturalne oraz zdrowie ludzi i zwierząt. W tym aspekcie podnoszone są najczęściej 2 wątpliwości – dotyczące poziomu wymywalności metali ciężkich z kompozytów zawierających popioły lotne, oraz poziomu promieniotwórczości materiałów tego typu. Oba te problemy, wraz z podaniem wyników badań literaturowych i własnych w tym zakresie, zostaną przedstawione w tym podrozdziale.

5.4.2. Wymywalność metali ciężkich z betonów popiołowych

W celu oceny czy beton lub jego składniki uwalniają metale ciężkie do środowiska naturalnego (wód powierzchniowych i podziemnych), należy określić nie tylko zawartość metali ciężkich w suchej masie analizowanego materiału, ale także określić poziom stężenia metali ciężkich w wyciągach wodnych. [152]. Zagadnienie to było przedmiotem licznych wcześniejszych badań. Na podstawie jednych z nich [155], w Tab. 5.8., przedstawiono poziom wymywalności głównych metali ciężkich z betonów wykonanych z różnych cementów.

Tab. 5.8. Wymywalność metali ciężkich z prób betonu przy różnych odczynach Ph cieczy wymywającej [155]

Beton na cementach	pH cieczy	Stężenie pierwiastka [mg/dm ³]				
		Arsen (As)	Kadm (Cd)	Chrom (Cr)	Nikiel (Ni)	Ołów (Pb)
CEM II/B-V 32,5 R	pH = 7	< 0,01	0,002	0,006	0,006	0,043
	pH = 4	< 0,01	< 0,001	0,008	0,007	0,027
CEM I 32,5 R	pH = 7	< 0,01	0,001	0,02	0,022	0,034
	pH = 4	< 0,01	< 0,001	0,03	0,022	0,01

Analizując wartości podane w Tab. 5.8. można stwierdzić, że poziom wymywalności metali ciężkich jest bardzo niski. Także obniżenie pH do 4 (środowisko kwaśne) cieczy wymywającej w niewielkim stopniu zmienia poziom wymywalności (Tab. 5.8.). Popioły lotne, ze względu na wysoką zawartość fazy szklistej w swoim składzie, w bardzo małym stopniu uwalniają metale ciężkie. Wprowadzenie do składu betonu tego modyfikatora obniża wręcz koncentrację metali

ciężkich w wyciągach wodnych [155]. Podobne jakościowo korzystne wyniki uzyskali również autorzy innych publikacji, zauważając przy tym możliwość wykorzystania betonów z popiołami lotnymi do trwałego unieszkodliwiania (immobilizacji) metali ciężkich [163, 404, 596].

Zarówno badania krajowe jak i zagraniczne pokazują, że beton popiołowy jest materiałem stanowiącym zaporę przed wnikaniem substancji szkodliwych do wód i do gleb. Można zatem stwierdzić, że kompozyt zawierający w swoim składzie popiół lotny jest bardzo bezpiecznym materiałem, jeśli chodzi o poziom uwalniania metali ciężkich do środowiska [162].

5.4.3. Promieniotwórczość betonów z popiołami lotnymi

Istotnym problemem, z punktu widzenia ochrony środowiska oraz zdrowia ludzi i zwierząt, jest promieniotwórczość betonów modyfikowanych popiołami lotnymi, z racji tego że są one odpadami przemysłowymi. W licznych publikacjach, np. [60, 377, 416] zaobserwowano bowiem dużą ilość pierwiastków promieniotwórczych, głównie uranu i toru [60, 416], występujących w węglach kamiennych oraz produktach jego spalania [377].

Trzeba bowiem mieć świadomość, że popiół lotny, jako materiał odpadowy, a jednocześnie surowiec budowlany pochodzenia mineralnego, zawiera naturalne pierwiastki promieniotwórcze, których obecność wpływa na moc dawki promieniowania otrzymywaną przez człowieka. Przebywanie w otoczeniu materiałów, które w sposób ciągły emanują szkodliwym promieniowaniem może po dłuższym czasie być przyczyną wielu chorób, a nawet zgonów. Promieniowanie, po wnikięciu w materię, wywołuje różne efekty fizyczne, z których głównym jest jonizacja atomów i molekuł [599]. Jej następstwem, w przypadku organizmów żywych, są niekorzystne procesy biologiczne i chemiczne. W skrajnych przypadkach, przy narażeniu organizmu żywego na dużą dawkę promieniowania może dochodzić do zmian biologicznych, obumierania komórek i zmian genetycznych.

Mając świadomość związaną z niekorzystnym oddziaływaniem pierwiastków promieniotwórczych zawartych w popiołach, należy przed podjęciem decyzji o dopuszczeniu ich do stosowania przeprowadzić badania oceniające czy dany materiał odpadowy może być wykorzystany w przemyśle. Ponadto należałoby sprawdzić czy materiał budowlany wykonany z dodatkiem popiołów lotnych spełnia również wymagania w zakresie ograniczenia promieniotwórczości naturalnej.

Podstawą oceny aktywności naturalnych pierwiastków promieniotwórczych w odpadach i materiałach budowlanych są – zgodnie z [67] – 2 współczynniki kwalifikacyjne: f_1 i f_2 . Wskaźnik f_1 (bezwymiarowy) uwzględnia zawartość naturalnych izotopów promieniotwórczych, a jego wartość informuje o narażeniu organizmu na promieniowanie gamma emitowane przez radionuklidy naturalne: ^{40}K , ^{226}Ra oraz ^{228}Th . Wskaźnik f_2 (Bq/kg) podaje natomiast informację o zawartości radu, który jest izotopem macierzystym radonu, dlatego wartość tego wskaźnika określa stopień narażenia na promieniowanie alfa radonu. Wartości wskaźników dane są poniższymi wzorami:

$$f_1 = \frac{S_K}{3000\text{Bq/kg}} + \frac{S_{Ra}}{300\text{Bq/kg}} + \frac{S_{Th}}{200\text{Bq/kg}}, \quad (5.1)$$

$$f_2 = S_{Ra}, \quad (5.2)$$

gdzie: S_K , S_{Ra} , S_{Th} – stężenia promieniotwórcze izotopów potasu, radu, toru w Bq/kg.

Wyroby budowlane, w zależności od zastosowania, muszą spełniać następujące warunki, podane w rozporządzeniu [R1]:

1. $f_1 \leq 1,2$ i $f_2 \leq 240$ Bq/kg – w odniesieniu do surowców i materiałów budowlanych stosowanych w budynkach przeznaczonych na pobyt ludzi i inwentarza żywego,
2. $f_1 \leq 2,4$ i $f_2 \leq 480$ Bq/kg – w odniesieniu do odpadów przemysłowych stosowanych w obiektach budowlanych naziemnych wznoszonych na terenach zabudowanych lub przeznaczonych do zabudowy w miejscowym planie zagospodarowania przestrzennego oraz do niwelacji takich terenów,
3. $f_1 \leq 4,2$ i $f_2 \leq 1200$ Bq/kg – w odniesieniu do odpadów przemysłowych stosowanych w częściach naziemnych obiektów budowlanych niewymienionych w pkt. 2, oraz do niwelacji terenów wymienionych w pkt. 2,
4. $f_1 \leq 8,4$ i $f_2 \leq 2400$ Bq/kg – w odniesieniu do odpadów przemysłowych stosowanych w częściach podziemnych obiektów budowlanych, o których mowa w pkt. 3 oraz w budowach podziemnych, w tym w tunelach kolejowych i drogowych, z wyłączeniem odpadów przemysłowych wykorzystywanych w podziemnych wyrobiskach górniczych.

W Polsce [601] i na świecie [403] od wielu lat są prowadzone badania oceniające możliwość wykorzystania betonów komórkowych wykonanych na bazie popiołów lotnych. Wykazały one, że materiały te z punktu widzenia radiologicznego są bezpieczne i nie stanowią żadnego zagrożenia dla osób przebywających w budynkach wykonanych z tych elementów konstrukcyjnych. Podobne wnioski uzyskano w odniesieniu do kruszyw w postaci mikrosfer popiołowych [115] i materiałów ceramicznych [587] wykonanych na bazie popiołów nawet z 70% i więcej ich dodatkiem. Na podstawie badań przedstawionych w pracy [587] wykazano, że poziom radioaktywności popiołów lotnych występujących w węglach z Górnośląskiego Zagłębia Węglowego występuje na poziomie dopuszczalnym i materiał ten może być bez obaw stosowany do produkcji ceramicznych materiałów budowlanych.

W zakresie badań dotyczących analiz wielkości promieniowania radioaktywnego występującego w betonach cementowych wykonanych z dodatkiem popiołów dużo informacji na ten temat można znaleźć w czasopiśmie anglojęzycznych. Na przykład w pracy [561] opisano badania dopuszczalnego poziomu promieniotwórczości betonów wykonanych z dodatkiem 10, 20 i 30 % popiołów lotnych pochodzących z 11 różnych tureckich elektrowni węglowych. Wyniki tych eksperymentów wykazały, że poza jednym betonem z 30% dodatkiem popiołów wskaźniki promieniotwórczości wszystkich pozostałych zawierały się w dopuszczalnych granicach. Interesujące wyniki badań przedstawiono w pracy [291] gdzie

oceniało koncentrację pierwiastków promieniotwórczych w betonach z dodatkiem popiołów lotnych, oraz współczynnik rozchodzenia się radonu w powietrzu czyli emanację radonu. W wyniku badań ustalono, że wartość analizowanego współczynnika była wyższa w przypadku betonu wykonanego na bazie czystego cementu portlandzkiego w porównaniu z betonem, który zawierał w swoim składzie popiół.

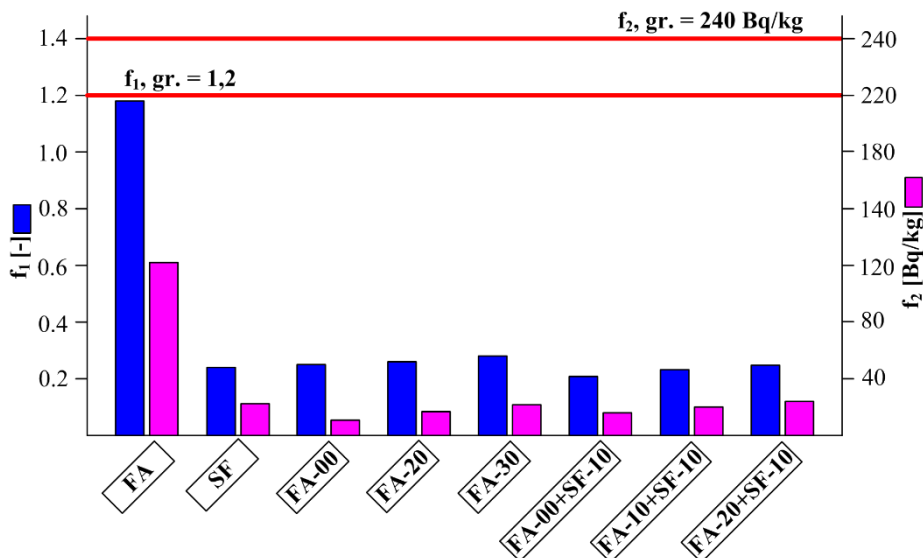
W przypadku badań dotyczących oceny poziomu radioaktywności betonów wykonanych z dodatkiem odpadów przemysłowych pochodzących z polskich elektrowni w literaturze napotkano tylko na 3 publikacje, w których przedstawiono wyniki takich eksperymentów. W [162] zaprezentowano wyniki badań poziomu radioaktywności kilku rodzajów popiołów lotnych oraz betonów wykonanych na bazie 3 rodzajów cementów: portlandzkiego CEM I, popiołowego CEM II/B-V i hutniczego CEM III/A o stałej ilości spoiwa równej 350 kg/m³. Ponieważ analizowane betony zawierały cementy normowe dostarczone bezpośrednio z cementowni we wszystkich przypadkach wskaźniki radioaktywności zawierały się w dopuszczalnych granicach. Wyniki tych badań przedstawiono w Tab. 5.9.

Tab. 5.9. Wartości wskaźników promieniotwórczości dla popiołów lotnych i cementu [155, 162]

Rodzaj popiołu lotnego	Wielkość wskaźników aktywności	
	f ₁ [-]	f ₂ [Bq/kg]
Popiół wapienny z palenisk konwencjonalnych	0,42	81,52
Popiół wapienny z suchej metody odsiarczania	0,95	168,0
Popiół fluidalny (węgiel brunatny)	1,29	197,6
Popiół fluidalny (węgiel kamienny)	1,18	158,6
Popiół lotny krzemionkowy	1,21	112,41
Cement portlandzki popiołowy CEM II/B-V 32,5R (ok. 30% popiołu)	0,61	57,68
Cement portlandzki wieloskładnikowy CEM II/B-M (V-LL) 32,5R (ok. 15% popiołu)	0,46	51,48

Często jednak dodatek popiołów lotnych stosuje się w różnych ilościach jako substytut części cementu już bezpośrednio w procesie wytwarzania mieszanki betonowej [561]. Możliwe jest wtedy, że poziom promieniotwórczości takiego betonu, przy większej ilości dodatku, może okazać się dosyć wysoki [561] i w związku z tym należałoby przeprowadzać badania takich kompozytów oceniające ich stopień radioaktywności.

Dlatego w badaniach własnych oceniono poziom radioaktywności betonów modyfikowanych zarówno samymi popiołami lotnymi krzemionkowymi jak i kompozycją 2 dodatków, tzn. popiołami lotnymi krzemionkowymi łącznie z mikrokrzemionką. Na podstawie wyników badań, przedstawionych w pracach [170, 183, 194], na Rys. 5.6. przedstawiono zbiorcze zestawienie wskaźników radioaktywności dla zastosowanych modyfikatorów i betonów z różną ich kompozycją. Na rysunku zaznaczono również granice dla poszczególnych wskaźników, w przypadku brania pod uwagę surowców i materiałów budowlanych stosowanych w budynkach przeznaczonych na pobyt ludzi i inwentarza żywego.



Rys. 5.6. Wskaźniki radioaktywności betonów modyfikowanych dodatkami [170, 183, 194]

Na podstawie analizy wyników, podanych w Tab. 5.9. i na Rys. 5.6., można stwierdzić, że popiół lotny jako materiał charakteryzuje się wysokimi wskaźnikami radioaktywności, szczególnie f_1 . Niemniej jednak beton, niezależnie od rodzaju cementu, z jakiego został wykonany (Tab. 5.9) i niezależnie od ilości i kompozycji zastosowanych substytutów spoiwa (Rys. 5.6.), wyróżnia się bardzo niskim poziomem radioaktywności. Dlatego, z punktu widzenia ochrony radiologicznej może być bez obaw użyty w wykonawstwie budynków przeznaczonych na pobyt ludzi i inwentarza żywego. Spełnia tym samym wymagania podane w [67, R1].

Podsumowując ważne informacje, podane w powyższym podrozdziale, należy stwierdzić, że wykorzystanie popiołów lotnych (jako modyfikatorów matrycy cementowej w betonach) nie niesie ze sobą żadnych znamion szkodliwego oddziaływania takich materiałów, zarówno na środowisko naturalne jak i organizmy żywe. Oprócz tego, wykorzystanie popiołów lotnych jest pozytywne, pod względem ochrony środowiska, również z kilku innych powodów. Bardziej szczegółowo korzystny wpływ dodatku popiołów lotnych krzemionkowych, w aspekcie ekologicznym, zostanie przedyskutowany w Roz. 8.1.

5.5. Popioły lotne krzemionkowe

5.5.1. Procesy powstawania popiołów lotnych krzemionkowych

Popioły lotne krzemionkowe powstają w trakcie spalania pyłu węglowego z węgla kamiennego. Węgłe są skałami osadowymi pochodzenia organicznego, a ich główne złoża powstały w erze paleozoicznej, w okresie karbonu i permu, czyli przed około 200–300 mln lat. W okresie karbonu na kuli ziemskiej panował wilgotny i ciepły klimat, który spowodował burzliwy i obfity rozwój różnych gatunków fauny i flory. Na łąkach występowały w dużych ilościach takie rośliny jak: widłaki, skrzypy i paprocie, które pochłaniały z atmosfery duże ilości dwutlenku węgla. Gwałtowna zmiana klimatu w permie z gorącego i wilgotnego, na gorący i suchy spowodowała masowe podupadanie roślin drzewiastych, które obumierając odkładały węgiel pochodzący z dwutlenku węgla w humusie. Szczątki roślin rozkładające się na terenach podmokłych były poddawane początkowo procesom fermentacji beztlenowej, a następnie przykrywane warstwami osadów w warunkach podwyższonego ciśnienia i temperatury, oraz ograniczonego dostępu powietrza. W ten sposób na skutek uwęglenia martwej materii organicznej tworzył się węgiel kamienny. Procesy powstawania złóż węgla kamiennego były bardzo złożone i trwały stopniowo, a zależały one m.in. od: warunków geologicznych, wyjściowego materiału roślinnego, warunków klimatycznych (temperatura, wilgotność) i atmosferycznych (zawartość CO₂), czynników geochemicznych (temperatura, ciśnienie) [194].

Węgiel kamienny zawiera od 78 do 92% węgla pierwiastkowego. Pozostałymi związkami chemicznymi w jego składzie są: wodór, tlen, azot, siarka i krzem. Jego wartość opałowa może wynosić nawet 36000 KJ/kg [194]. W Polsce wydobycie węgla kamiennego prowadzi się w dwóch głównych zagłębiach węglowych: Górnośląskim i Lubelskim. Niepalna substancja mineralna znajdująca się w węglu ma skład zbliżony do składu łupka karbońskiego. W związku z tym popioły lotne z węgla kamiennych charakteryzują się podobnym składem chemicznym.

Proces powstawania popiołów lotnych krzemionkowych przebiega wieloetapowo. Na początku węgiel mielony jest na pył o takiej granulacji żeby jego spalanie było jak najbardziej ekonomiczne. W przypadku pyłu z węgla kamiennego dąży się aby prawie wszystkie ziarna (95% cząstek) miały wymiary poniżej 20 μm [154]. Zmielony węgiel, poprzez palniki pyłowe (najczęściej typu wirowego), jest wprowadzany do komory paleniskowej w kotłach pyłowych. W komorze istnieje strefa maksymalnych temperatur rzędu 1450–1600°C określana jako jądro komory spalania. Aby zapewnić jak najbardziej efektywny sposób spalania pyłu węglowego wprowadzany jest on w ruch wirowy wokół jądra komory spalania. Niewielka część pyłu węglowego na skutek zaistniałych wirów wewnętrznych omija jądro i nie przechodzi przez strefę maksymalnych temperatur, co skutkuje późniejszym występowaniem, w składzie popiołów lotnych, cząstek niespalonego węgla. Również od 20 do 50% minerałów zawartych w węglu nie ulega spalaniu, mimo że temperatury panujące w jądrze komory spalania znacznie przekraczają temperatury topnienia tych minerałów [35].

Podczas pirolizy węgla można wyodrębnić kilka faz jego rozkładu, a do zasadniczych fizykochemicznych procesów występujących w trakcie spalania węgla zalicza się jego utlenianie oraz emisję energii cieplnej. Całkowity proces spalania węgla, w zależności od zachodzących przemian i panujących temperatur, można podzielić na siedem etapów. Schematy oraz opisy zachodzących procesów, podczas spalania ziaren węgla, wraz z zakresami występujących temperatur w trakcie jego pirolizy zestawiono w Tab. 5.10.

Tab. 5.10. Etapy spalania ziaren węgla [194]

Schemat procesu	Zakres temperatur	Zmiany zachodzące podczas spalania węgla
		Popiół lotny krzemionkowy
		Rozdrobnienie
	900–1800°C	Spalanie pozostałości koksowej
	500–1800°C	Zapłon i tworzenie się sadzy
	400–700°C	Odgazowanie i pęcznienie
	350–600°C	Mięknienie
	do 350°C	Ogrzewanie

Do temp. około 350°C następuje odparowanie wody fizycznie związanej na powierzchniach cząstek węgla i początki wydzielania części lotnych. W przedziale temperatur 350–600°C następuje mięknięcie ziaren węgla, które powoduje dalsze uwalnianie składników lotnych. Powyżej 600°C pojawia się pęcznienie termiczne, odgazowywanie, a w dalszej kolejności samozapłon i tworzenie się sadzy. Czas trwania wszystkich wymienionych etapów zajmuje zaledwie 10% całkowitego czasu potrzebnego do spalania pyłu węglowego i wynosi jedynie od 0,01 do 0,2 s. W dalszej kolejności następuje właściwy proces spalania pozostałości koksowej. Trwa on od 0,5 do 5 s i w tym czasie utlenia się czysty węgiel pozostawiając części mineralne, następuje również fragmentacja ziaren węgla. Na tym etapie spalania węgla zaczynają powstawać właściwe ziarna popiołów lotnych krzemionkowych. Minerale występujące w rozdrobnionych cząstkach węgla ulegają stopieniu i będąc w zawieszeniu przybierają kuliste kształty. W dalszej kolejności po wyjściu z komory spalania stopione ziarna popiołów lotnych krzemionkowych ulegają szybkiemu schłodzeniu prowadzącemu do ich zeszkliwienia [35, 194].

Po procesie spalania pozostają dwie frakcje materiału: gruba czyli żużle paleńskie, oraz drobna w postaci popiołów lotnych. Żużle gromadzą się pod rusztem komory spalania, natomiast popioły razem z gazami odlotowymi są wyciągane przy pomocy wentylatorów z komory pieca. Około $\frac{3}{4}$ niespalonych cząstek węgla opuszcza komorę spalania wraz z gazami odlotowymi. Następnie popioły lotne krzemionkowe są wychwytywane ze strumienia gazów odlotowych poprzez 3 sekcje szeregowo ustawionych elektrofiltrów. Naładowane elektrostatycznie ziarna popiołów pozostają na elektrodach, które mają ładunki przeciwne. Stamtąd są sukcesywnie strącane do trzech rękawów zbiorczych. W ostatnim etapie popioły lotne krzemionkowe mogą być przekazane pneumatycznie do zbiornika rencyjnego bądź selektywnie odbierane z poszczególnych stref elektrofiltrów [35].

5.5.2. Gospodarka popiołami lotnymi krzemionkowymi

Popioły lotne krzemionkowe stanowią obfity odpad w krajach, w których do wytwarzania energii wykorzystuje się głównie węgiel. Co istotne, w pewnych sytuacjach nie ma to bezpośredniego związku ze wskaźnikami wydobycia węgla dla danego kraju. Związane jest to z sytuacją, że gospodarki części Państw, takie jak np. Polska, mimo że większość energii wytwarzają z węgla to jednak nie pozyskują go z kopalń rodzimych a głównie importują. W Polsce od wielu lat obserwuje się spadek wydobycia węgla, z uwagi na konieczność sięgania do coraz głębiej położonych jego pokładów; co jest z jednej strony kosztowne a z drugiej niebezpieczne. Średnia głębokość wydobycia węgla z kopalń w Polsce to 700 m, a maksymalna nawet 1200 m, podczas gdy w Chinach jest to 450 m, a w Indiach tylko 150 m. Dlatego węgiel jest sprowadzany z różnych stron świata tam gdzie jest on tańszy w wydobyciu.

Jednocześnie, trudno jest obecnie stwierdzić co kieruje rządami poszczególnych Państw w wyborze węgla jako głównego źródła do wytwarzania energii. W części przypadków jest to cena oraz duże i łatwo dostępne zasoby, w innych przywiązanie do tradycji, jeszcze w innych uwarunkowania polityczne. Bez względu jednak na to jakie są ku temu przesłanki każda z gospodarek, która spala znaczne ilości węgla kamiennego, generuje również popioły lotne krzemionkowe. We wstępie do monografii podano ile dokładnie rocznie powstaje tego odpadu na świecie i jak znaczące są to ilości.

Oczywiście nie wszystkie popioły lotne krzemionkowe zalegają na składowiskach, ale w mniejszym bądź większym zakresie są w one w różny sposób utylizowane. Stopień ich wykorzystania w różnych Państwach jest jednak zmienny. W niektórych krajach (np. w Izraelu) wykorzystywane są wszystkie popioły lotne, podczas gdy w niektórych zagospodarowuje się tylko niewielki ich odsetek. Wskaźniki wykorzystania krzemionkowych popiołów lotnych znacznie różnią się w poszczególnych krajach na świecie. Najniższy poziom wykorzystania tych odpadów wynosi 3,5% dla Indii a najwyższy (poza Izraelem) 93,7% dla Hong Kongu [376]. Wg [51] wykorzystanie popiołów lotnych krzemionkowych wynosi 39% w USA i 47% w Europie, podczas gdy średnia globalna szacowana jest na blisko 25%, co stanowi około 200 mln t rocznie (por. Roz. 1.2.).

W Polsce, z każdym rokiem, następuje coraz szersze zastosowanie popiołów lotnych krzemionkowych zarówno w budownictwie jak i w innych działach gospodarki, o czym świadczy coraz mniejsze ich deponowanie na składowiskach [138].

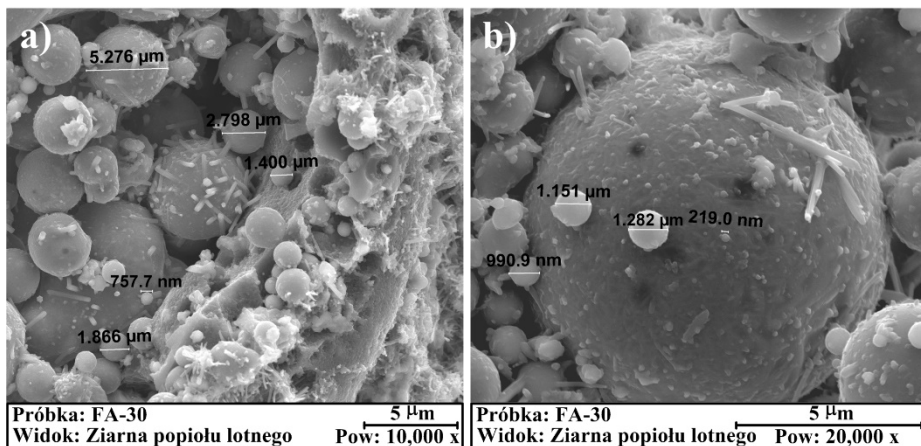
Obecnie opracowano wiele różnych metod wykorzystywania lub usuwania dużych ilości popiołów lotnych krzemionkowych, powstałych w wyniku wytwarzania energii. Kompleksowy przegląd możliwości zastosowań tych odpadów przemysłowych opisano w [8, 592]. Na podstawie danych literaturowych można stwierdzić że 3 główne obszary zagospodarowania popiołów lotnych krzemionkowych to:

- budownictwo,
- górnictwo
- gospodarka terenowa.

Jednak, z uwagi na duże koszty składowania oraz ograniczenie terenów do rekultywacji, należy spodziewać się zwiększenia znaczenia budownictwa jako odbiorcy popiołów lotnych krzemionkowych. Stwierdzono ponadto, że w sektorze budownictwa największa ilość tych odpadów przemysłowych wykorzystywana jest jako dodatek do cementu, co stanowi ponad 50% całkowitego użycia tego materiału w całej branży budowlanej. Wskaźniki te są zatem zbieżne z licznymi prognozami, które były stawiane w zakresie możliwości utylizacji popiołów lotnych krzemionkowych jeszcze w latach 70. i 80. XX w., np. [111, 112]. Według [364], na całym świecie, główne zastosowanie popiołów lotnych krzemionkowych ma miejsce w betonie, co przekracza wszelkie inne pojedyncze zastosowania. W praktyce, do tego celu, stosuje się głównie lokalnie dostępne popioły [602]. Biorąc powyższe pod uwagę, w Roz. 5.5.8. zostaną przedstawione szczegółowe kierunki utylizacji tych materiałów, jako modyfikatorów kompozytów cementowych.

5.5.3. Charakterystyka i skład popiołów lotnych krzemionkowych

Popioły lotne krzemionkowe wyróżniają się dużą zawartością fazy szklistej, która występuje najczęściej w postaci drobnych, kulistych cząstek o średnicy 3–40 μm [155, 157]. Na Rys. 5.7. pokazano charakterystyczną morfologię ziaren popiołów lotnych krzemionkowych, przy powiększeniach 10,000 i 20,000 x i tej samej skali odniesienia. Przedstawia ona widok sferycznych ziaren popiołów lotnych krzemionkowych, głównie o regularnych kształtach, i wymiarach rzędu od kilku do kilkadziesiąt μm . Przy dokładnym pomiarze wielkości ziaren widać również, że znajdują się tam bardzo drobne cząstki rzędu kilkuset nanometrów. Ogólne zalety drobnych frakcji popiołów lotnych przedstawiono w Roz. 5.1.2., natomiast w odniesieniu do popiołów lotnych krzemionkowych temat ten zostanie dodatkowo rozwinięty w Roz. 5.5.4.



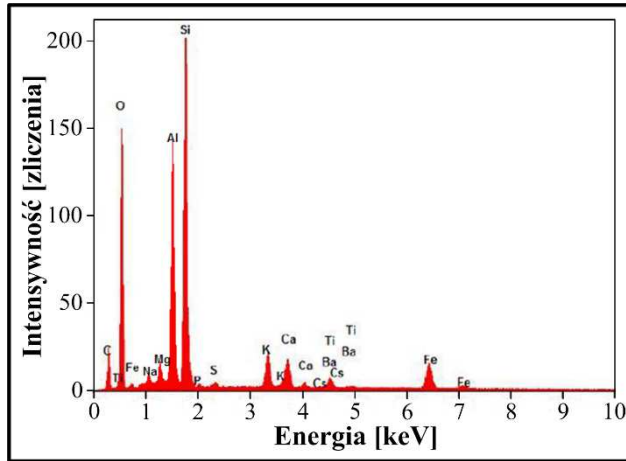
Rys. 5.7. Widok ziaren popiołu lotnego krzemionkowego: a) Pow: 10,000 x, b) Pow: 20,000 x

Pod względem zawartości procentowej poszczególnych pierwiastków, w składzie chemicznym popiołów lotnych krzemionkowych występują [570]:

- składniki główne jeżeli ich zawartość jest większa niż 1,0%,
- składniki drugorzędne jeżeli ich ilość zawiera się pomiędzy 0,1 a 1,0%,
- składniki śladowe, nie przekraczające 0,1%.

Do grupy pierwiastków głównych i drugorzędnych, które najczęściej występują w popiołach lotnych krzemionkowych jako tlenki, zalicza się (w kolejności malejącej): O, Si, Al, Fe, Ca, C, K, Mg, H, Na, Ti, N, P, Ba oraz sporadycznie: Mn, Sr, F i Cl. Inne składniki popiołów lotnych krzemionkowych, które mogą być zidentyfikowane, zaliczane są do grupy pierwiastków śladowych, np. Cs. Należy przy tym zwrócić uwagę, że przedstawiona kolejność składników głównych i drugorzędnych popiołów może się nieznacznie zmieniać, szczególnie w przypadku takich pierwiastków jak: C, Ca, H i N [568].

Oczywistym jest natomiast fakt, że dwoma pierwszorzędnymi tlenkami, które występują w składzie popiołów lotnych z węgla kamiennego i decydują o jego aktywności pucolanowej są: krzemionka i tlenek glinu. Świadczą o tym m.in.: przykładowy skład chemiczny podany w Tab.5.6., oraz widmo promieniowania X w analizie EDS (Rys. 5.8.), na którym z największą liczbą zliczeń widoczne są piki pochodzące od krzemu i glinu. Ustalono również, że właściwości pucolanowe popiołów lotnych krzemionkowych wzrastają wraz ze zwiększaniem się zawartości SiO_2 i Al_2O_3 w ich składzie. Zależność tą udowodniono na podstawie badań zapraw wapienno-piaskowych, których wytrzymałość po 365 dniach wzrosła w funkcji sumy powyższych składników [313].



Rys. 5.8. Charakterystyczna analiza EDS popiołów lotnych krzemionkowych

Do grupy związków, które obniżają jakość popiołów lotnych krzemionkowych, jako dodatków do betonu, zalicza się: zbyt dużą zawartość związków siarki, zawartość wolnego wapna, niezwiązanego MgO i niespalonego węgla, oraz zawartość związków żelaza [155, 157]. Wysoki procent SO_3 , może prowadzić do występowania korozji siarczanowej w betonie, a w konsekwencji do pojawienia się uszkodzeń w konstrukcji bądź nawet stanów awaryjnych [313]. Zawartość wolnego wapna i zbyt dużej ilości MgO w formie peryklazu może być przyczyną braku stałości objętości betonu, w wyniku czego w materiale mogą występować niekorzystne naprężenia implikujące powstawanie uszkodzeń [155]. Negatywny wpływ strat prażenia na właściwości kompozytów cementowych przedstawiono w Roz. 5.1.2., natomiast obecność zbyt dużej ilości żelaza w postaci hematytu lub magnetytu może negatywnie wpływać na przebieg reakcji pucolanowej. Związki te powstają zazwyczaj na powierzchni ziaren popiołu i utrudniają dostęp fazy ciekłej do jego substancji szklistej [155, 157]. Określane są one jako film metalicznego żelaza na powierzchni krystalicznego magnetytu i hematytu [578] i najczęściej są identyfikowane za pomocą analiz SEM i EDS, np. [191]. Obecność kryształów magnetytu może przybierać na ziarnach popiołów lotnych krzemionkowych różne, najczęściej przestrzenne, formy. Przegląd ich odmian morfologicznych pokazano na Rys. 5.12.

Popioły lotne krzemionkowe w przeważającej części zbudowane są z fazy amorficznej, oraz faz krystalicznych. W fazie amorficznej popiołów z węgla kamiennego wyróżnia się w głównej części szkło, natomiast pozostałymi jej składnikami, w niewielkich ilościach, są: amorficzny węgiel (sadza), oraz zdehydroksylowane minerały ilaste [35]. Udział fazy szklistej w składzie popiołów lotnych krzemionkowych jest zróżnicowany i waha się w granicach 30–80% [155, 157]. Zawartość szkła w popiołach lotnych krzemionkowych zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury spalania węgla co powoduje, że czasami jego ilość przekracza 90% [313]. Tlenkiem

szklotwórczym w popiołach lotnych krzemionkowych jest SiO_2 a pośrednim Al_2O_3 [558]. Ogólny skład fazowy popiołów lotnych krzemionkowych przedstawiono w Roz. 5.2.1., natomiast przykładowy dyfraktogram na Rys. 5.4.a.

Głównymi składnikami krystalicznymi w tego typu popiołach są [35]:

- niskotemperaturowa odmiana kwarcu ($\beta\text{-SiO}_2$),
- mulit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$),
- magnetyt (Fe_3O_4),
- hematyt ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Rzadko i najczęściej w ilościach śladowych, możliwe jest pojawienie się w składzie popiołów lotnych krzemionkowych takich związków jak: spinel właściwy (MgAl_2O_4), wolne wapno (CaO_w), gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), anhydryt (CaSO_4), [35].

Właściwości popiołów lotnych krzemionkowych w dużym stopniu zależne są od miejsca ich odbioru po procesie spalania. Udowodniono, że popioły lotne krzemionkowe odpylane z różnych stref elektrofiltrów różnią się zarówno uziarnieniem jak i strukturą szkła [157, 160, 555, 556, 558]. Im dalsza jest odległość sekcji elektrofiltru od paleniska kotła tym drobniejszy można odebrać popiół. Zmiany w strukturze popiołów lotnych krzemionkowych, pochodzących z różnych sekcji elektrofiltrów, wyraźnie można zaobserwować na dyfraktogramach, na których wraz z drobniejszym uziarnieniem cząstek zmianie ulega intensywność pików dyfrakcyjnych. Świadczy to o mniejszej zawartości faz krystalicznych w składzie popiołu, wzroście natomiast fazy szklistej [150, 157].

Na podstawie danych literaturowych, w Tab. 5.11. zestawiono składy procentowe fazy szklistej i składników krystalicznych w popiołach lotnych krzemionkowych w zależności od sekcji elektrofiltru, z którego były odbierane oraz ich frakcji ziarnowej. W badaniach składu fazowego popiołów lotnych krzemionkowych, wykonanych metodą Rietvelde, analizie poddano materiał odpadowy oznaczony jako: P1, P2, P3; odebrany odpowiednio z: 1., 2. i 3. sekcji elektrofiltrów. W analizach uwzględniono 2 frakcje ziarnowe popiołów A i B wynoszące odpowiednio: $0 \div 16 \mu\text{m}$ i $16 \div 32 \mu\text{m}$.

Tab. 5.11. Analiza fazowa metodą Rietvelde popiołów lotnych krzemionkowych [194]

Składnik		P1A	P1B	P2A	P2B	P3A	P3B
Składniki szkliste		75,4	63,9	82,9	67,6	84,7	71,8
Składnik krystaliczny	Mulit	14,2	21,5	10,3	18,6	8,1	16,0
	Kwarc β	10,4	14,6	6,8	13,8	7,2	12,2

Na podstawie wyników przedstawionych w Tab.5.11. można jednoznacznie stwierdzić, że wraz z odzyskiem popiołów lotnych krzemionkowych z wyższej sekcji elektrofiltrów, oraz wzrostem ich miążkości, rośnie w składzie popiołów procentowy udział szkła, maleje natomiast zawartość składników krystalicznych. Udowodniono również, że popioły lotne krzemionkowe, pobierane z trzeciej sekcji elektrofiltru – najbardziej oddalonej od paleniska pyłowego, odpylającego gazy – charakteryzują się dodatkowo bardzo dobrymi właściwościami pucolanowymi [558].

5.5.4. Klasyfikacja i morfologia, ziaren popiołów lotnych krzemionkowych i zawartych w nich cząstek

Klasyfikacje mikrocząstek popiołów lotnych krzemionkowych

Z uwagi na występujące różnice w składzie mineralnym i chemicznym, oraz złożoność procesów powstawania, którą opisano w Roz. 5.5.1., ziarna popiołów lotnych krzemionkowych występują w różnych formach mikromorfologicznych. Mogą one również zawierać w swoim składzie minerały, cząstki niespalonego węgla, bądź inne składniki związane z procesem ich formowania. Zróżnicowane są zarówno pod względem kształtu jak i porowatości [470]. Złożoność tych zagadnień powoduje, że cząstki popiołów lotnych krzemionkowych mogą być klasyfikowane wg różnych kryteriów i pod różnym kątem.

Monitorowanie cząstek popiołów lotnych krzemionkowych, w procesie spalania pyłu węglowego, jest istotne z uwagi na wychwytywanie ewentualnych zmian, zachodzących w populacji cząstek, szczególnie jeżeli odpad ma być później wykorzystany jako surowiec. Zastosowanie w betonach mogą mieć tylko popioły lotne krzemionkowe dobrej jakości, więc istotne jest czy w ich składzie nie pojawia się np. zbyt duża ilość niespalonego węgla, ziaren zmutowanych, lub uszkodzonych, bądź cząstek niewykształconych. Informacje o nadmiarze cząstek zdefektowanych mogą być pomocne w podjęciu decyzji o korekcie procesu technologicznego, tak aby uzyskać bardziej jednorodną populację poprawnie wykształconych ziaren, bądź rezygnacji z przekazywania takich odpadów jako dodatków do betonu.

Wg [381] wiedza dotycząca budowy cząstek odpadu przemysłowego pozwala na określenie sposobu jego utylizacji lub możliwości wykorzystania. Analizy tego typu pozwalają również na uzyskanie większej świadomości na temat złożonych procesów prowadzących do powstawania popiołów lotnych krzemionkowych (por. Roz. 5.5.1.).

Jedną z pierwszych klasyfikacji ziaren popiołów lotnych krzemionkowych przedstawiono, w 1976 r. [132]. W artykule tym zawarto opis głównie morfologicznych form tych materiałów o kształtach sferycznych. Zaobserwowano, m.in. że część większych ziaren w postaci sfer może być wypełniona mniejszymi, również kulistymi cząstkami, tworząc tzw. plerosfery. Zidentyfikowano też drobne puste ziarna – cenosfery, oraz zwrócono uwagę że ziarna mogą tworzyć większe skupiska – aglomeraty [132]. Późniejsze badania wykazały, że morfologicznych form popiołów lotnych krzemionkowych jest znacznie więcej [191]. Ich dokładna charakterystyka, pod tym kątem, zostanie przedstawiona w dalszej części tego podrozdziału.

Kolejny podział różnych cząstek, zawartych w masie popiołów lotnych krzemionkowych, przedstawiono w [469]. W wyniku analiz mikroskopowych wyróżniono 7 typów mikrocząstek tzn.:

- niewykształcone pokruszone minerały (głównie kwarc),
- nieregularne gąbczaste cząstki pochodzące z częściowo stopionych minerałów ilastych,
- pęcherzykowe cząstki zbudowane ze szkła (w postaci nieregularnych cząstek i cenosfer),
- w pełni wykształcone cząstki sferyczne (głównie kuliste),
- dendrytyczne cząstki z tlenkami żelaza (głównie sferyczne) zawierające zmienne ilości szklanej matrycy,
- krystaliczne cząstki tlenku żelaza (głównie kuliste) zawierające minimalne ilości szkła,
- niespalone cząstki węgla.

Z kolei, 4 grupy składników popiołów lotnych krzemionkowych przedstawiono w [263]. Dla każdej z nich wydzielono odrębne kategorie i podano ich charakterystykę morfologiczno-mineralogiczną oraz budowę wewnętrzną. Główne grupy cząstek wg tej klasyfikacji to:

- glinokrzemiany,
- ziarna z zawartością żelaza,
- ziarna wapienne,
- cząstki niespalonego węgla.

Dominującymi kategoriami wśród wszystkich powyższych grup są natomiast: cenosfery, plerosfery, ziarna porowate i ziarna pełne [262].

Budowa i skład popiołów lotnych krzemionkowych zależne są również od tego czy prowadzone są dodatkowo procesy odsiarczania spalin czy się ich nie stosuje. Analizy mikromorfologiczne ziaren dla obu przypadków przedstawiono w [470].

Jedną z nowszych klasyfikacji, przedmiotowych popiołów, dotyczy nie budowy, składu i wyglądu ziaren, ale pozostałości po procesach jego spalania. Podział taki jest o tyle istotny, gdyż niespalona materia organiczna w tych odpadach występuje najczęściej w formie ziaren masywnych lub porowatych, często przyjmuje postać cenosfer [382]. Propozycję szczegółowej klasyfikacji niespalonych cząstek popiołów lotnych krzemionkowych, opracowaną przez ICCP (International Committee Coal and Organic Petrology), podano poniżej [328]. Grupa ta obejmuje 9 cząstek, tzn.:

- Tenuisphere – formy kuliste lub zbliżone do wielokąta o porowatości 80–50% i grubości ścianek poniżej 3 μm ,
- Crassisphere – formy kuliste lub zbliżone do wielokąta o porowatości 60–50% i grubości ścianek powyżej 3 μm ,
- Tenuinetwork – formy nieregularne o porowatości 70–50% i grubości ścianek poniżej 3 μm ,
- Crassinetwork – formy nieregularne o porowatości 40–50% i grubości ścianek powyżej 3 μm ,
- Mixed Porous – cząstki częściowo upłynnione o porowatości powyżej 60%, zawierające do 25% materiału nieprzetopionego,
- Mixed Dense – cząstki częściowo upłynnione o porowatości 40–60% zawierające do 75% materiału nieprzetopionego,
- Inertoid – cząstki zwarte o porowatości 5–40%,
- Fusinoid/Solid – cząstki o zachowanej strukturze fuzynitu lub cząstki lite,
- Mineroid – cząstki zawierające powyżej 50% substancji nieorganicznej.

Morfologia ziaren popiołów lotnych krzemionkowych

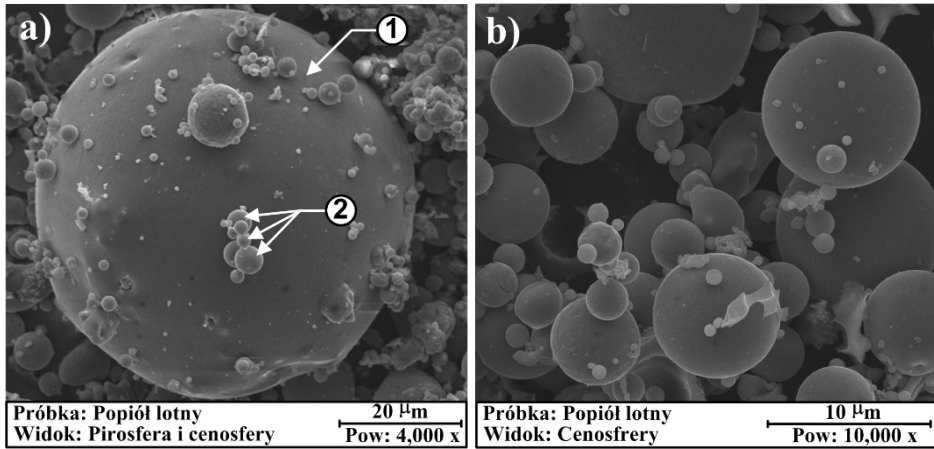
Ważnym parametrem charakteryzującym popioły lotne z węgla kamiennego jest kształt i morfologia ich ziaren. Budowę i wygląd tych popiołów można oceniać przy zastosowaniu różnych technik pomiarowych do których zalicza się następujące metody:

- skaningową mikroskopię elektronową (SEM),
- spektroskopię rentgenowską z dyspersją energii (EDX, EDS),
- spektroskopię rentgenowską fluorescencyjną (XRF),
- rentgenowską dyfraktometrię proszkową (XRD).

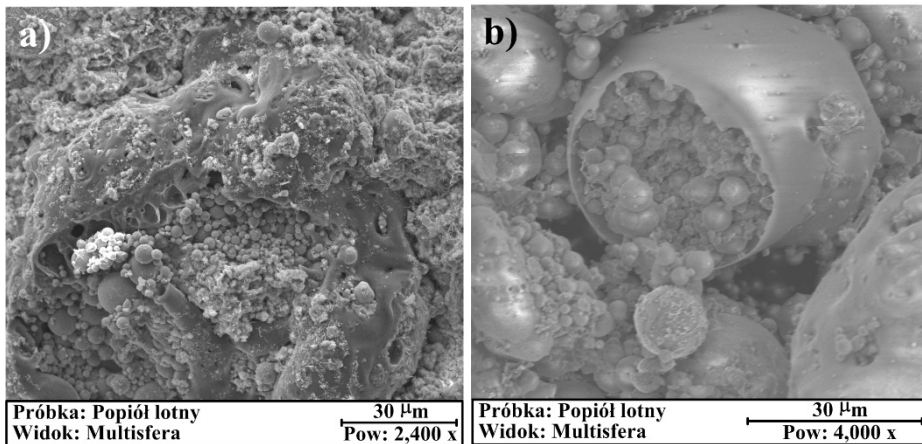
Przedstawione poniżej formy morfologiczne popiołów lotnych krzemionkowych wyodrębniono dzięki wykorzystaniu techniki SEM. Wg autorów pracy [568] jest ona najlepszą i najczęściej wykorzystywaną metodą pomiarową do oceny charakterystyk chemicznych i fizycznych ziaren popiołów.

Wg pracy [468] dominującym składnikiem większości popiołów lotnych krzemionkowych są sfery, zbudowane z amorficznego szkliwa lub ze szkliwa zawierającego słabo krystaliczny mulit. W dużej części potwierdzają to wyniki badań autora monografii. Dzięki analizom dużej ilości zdjęć SEM, przedstawionych w [191], stwierdzono że popioły lotne krzemionkowe można podzielić wg kilku kryteriów, a w każdej z poniższych grup dominującymi cząstkami są szkliste sfery. Ziarna popiołów klasyfikuje się zatem:

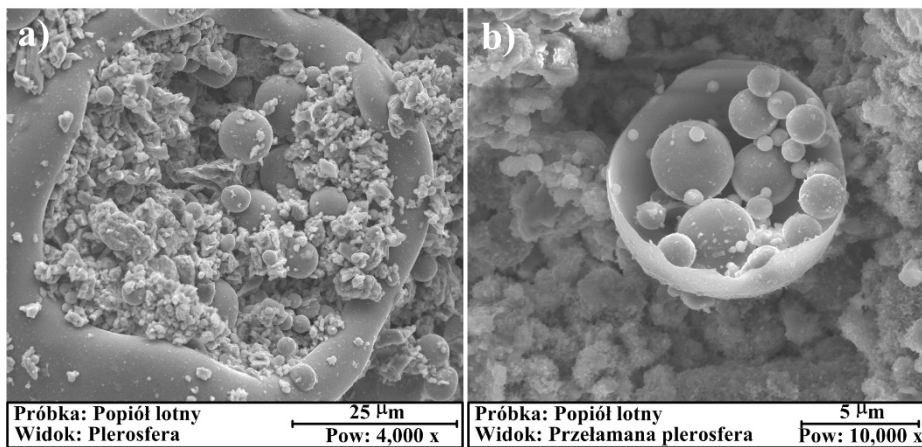
- pod względem struktury i kształtu ziaren,
 - z uwagi na budowę zewnętrznej powierzchni ziaren,
 - z uwagi na rodzaj zdefektowania cząstek,
 - biorąc pod uwagę występowanie ziaren w postaci nagromadzeń.
- Z uwagi na strukturę i kształt popiołów lotnych krzemionkowych wyróżnia się:
- pirosfery – pojedyncze ziarna wypełnione w środku szkłem i fazami krystalicznymi, najczęściej o regularnych kulistych kształtach i gładkiej powierzchni (Rys. 5.9.a),
 - cenosfery (mikrosfery) – ziarna występujące w postaci banieczek, o bardzo niewielkich rozmiarach, wypełnionych gazami: H_2 , N_2 , CO , H_2O , Ar , CO_2 , (Rys. 5.9.a, b),
 - multisfery – zamknięte duże ziarna, o nieregularnych lub wydłużonych kształtach, zawierające mniejsze ziarna w środku szklistej otoczki, o wielkości od kilkuset nm do kilku μm (Rys. 5.10.),
 - plerosfery – kuliste duże ziarna otwarte, wypełnione w środku cząstkami drobnymi, o wielkości zbliżonej do ziaren występujących w multisferach (Rys. 5.11.),
 - ferrosfery – sferyczne formy ziaren zawierające w strukturze lub/i na powierzchni różne formy kryształów magnetytu, takie jak: sekcyjny (Rys. 5.12.a), punktowy (Rys. 5.12.b), ziemisty (Rys. 5.12.c), paskowy (Rys. 5.12.d), szkieletowy (Rys. 5.12.e), z dużą ilością żelaza (Rys. 5.12.f), dendrytyczny (Rys. 5.12. g, h); ciekawe formy dendrytyczne magnetytu, w postaci kwiatów i paproci, przedstawia, m.in. Rys. 5.12. g i h,
 - ziarna pęcherzykowate – gąbczaste formy ziaren, które powstają w wyniku powolnego schładzania po wyjściu z paleniska (Rys. 5.13.),
 - ziarna o kształtach nieregularnych – ziarna takie występują najczęściej w grubszych frakcjach popiołów; na Rys. 5.14. pokazano nieregularne i silnie porowate ziarno, na powierzchni ziarna widoczne są również kryształy mulitu, oraz produkty hydratacji w postaci fazy C-S-H (I) i (II),
 - ziarna nieregularne amorficzne (Rys. 5.15.).



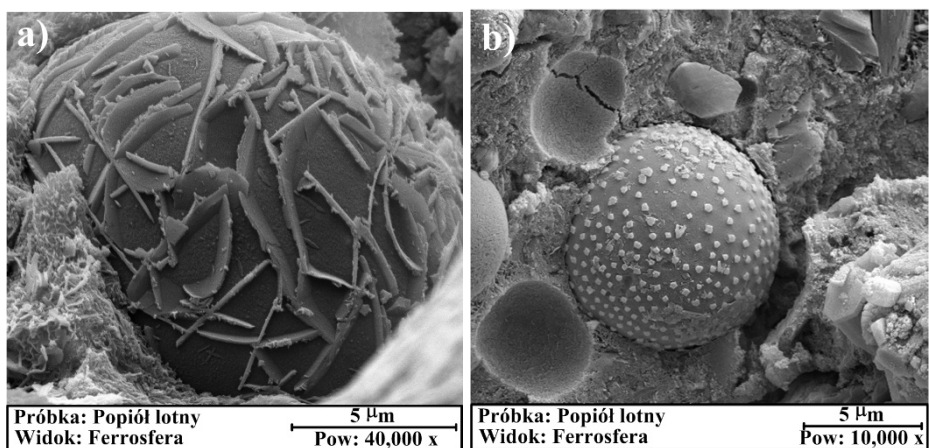
Rys. 5.9. Morfologia ziaren popiołów z powłoką szklaną: a) Pirofera, b) Cenofery; 1 – pirofera, 2 – cenosfera



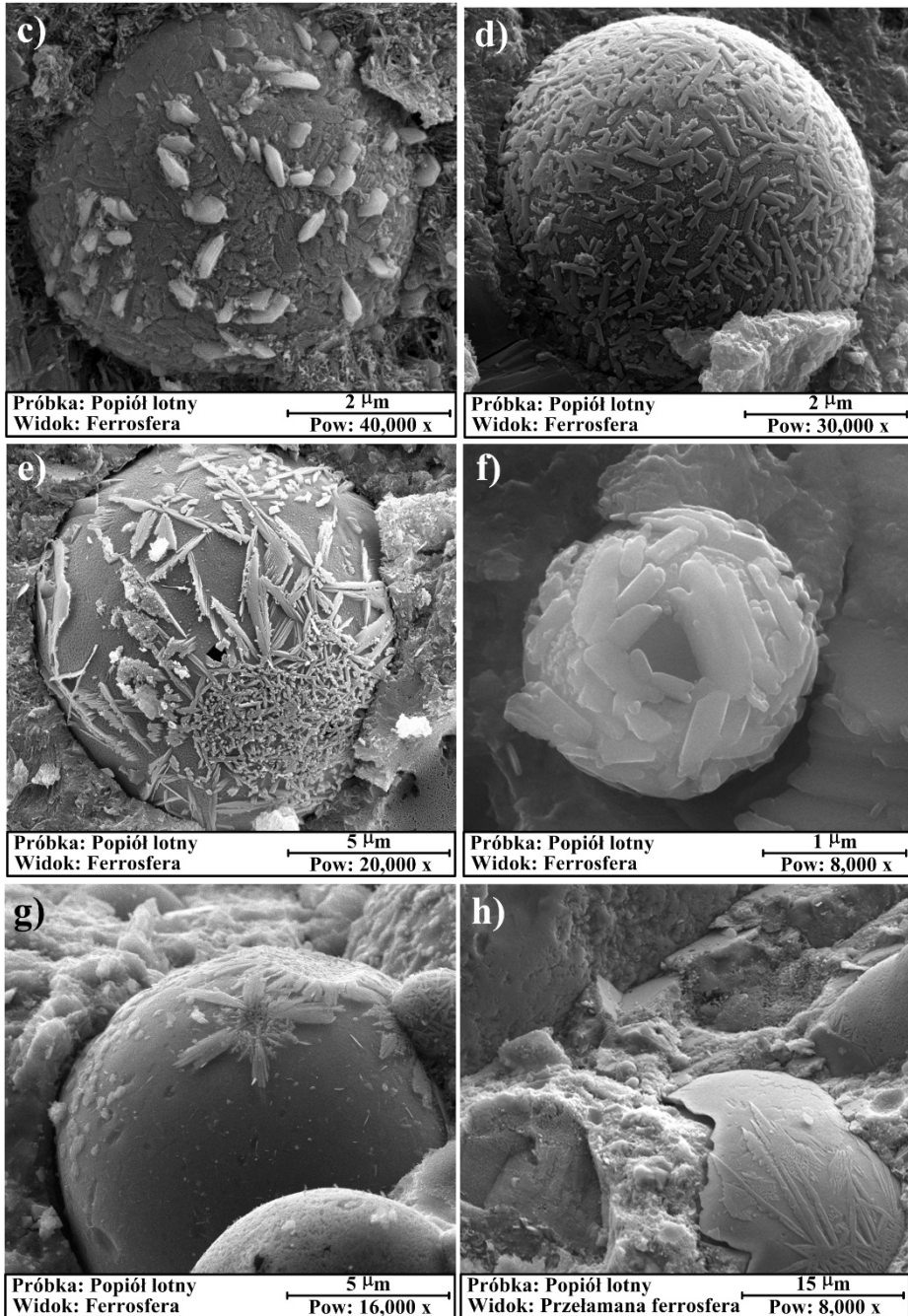
Rys. 5.10. Ziarna popiołów w postaci multisfer: a) ziarno nieregularne, b) ziarno wydłużone



Rys. 5.11. Ziarna popiołów w postaci plerosfer: a) duże ziarno, b) małe przełamane ziarno



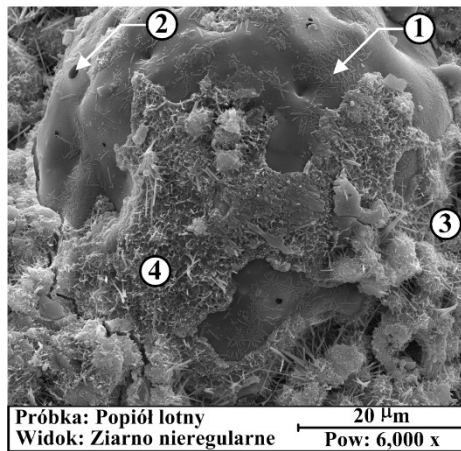
Rys. 5.12. Ziarna popiołów w postaci ferrosfer z kryształami magnetytu: a) sekcyjnymi, b) punktowymi



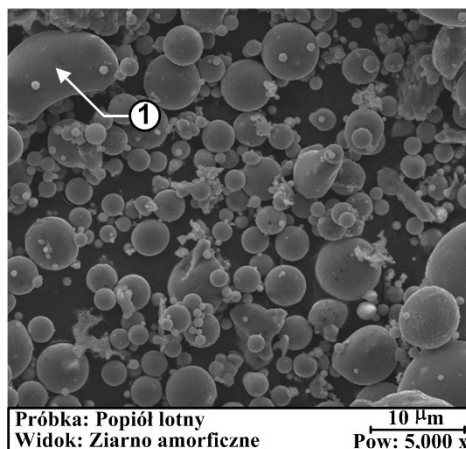
Rys. 5.12. (cd.) Ziarna popiołów w postaci ferrosfer z kryształami magnetytu: c) ziarnistymi, d) paskowymi, e) szkioletowymi, f) z dużą zawartością żelaza, g, h) dendrytycznymi



Rys. 5.13. Ziarno pęcherzykowane

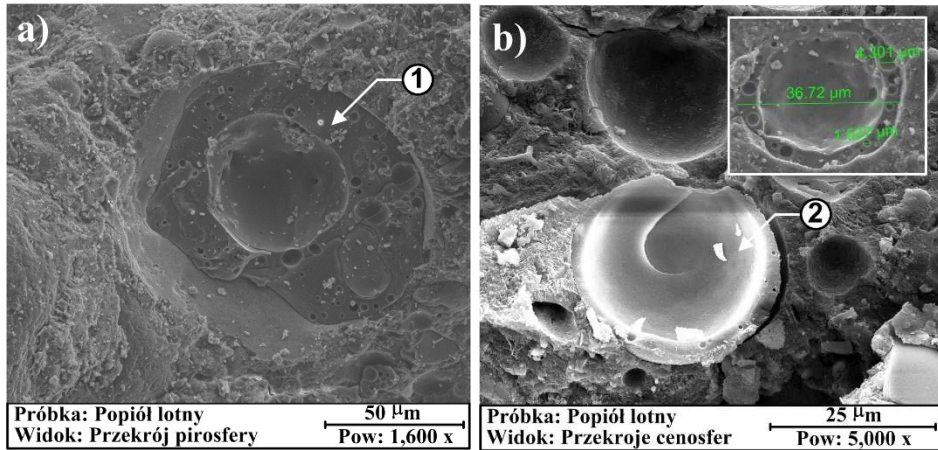


Rys. 5.14. Ziarno o kształcie nieregularnym: 1 – kryształy mullitu, 2 – pęcherzyk, 3 – faza C-S-H (I), 4 – faza C-S-H (II)



Rys. 5.15. Ziarno amorficzne; 1 – usytuowanie ziarna

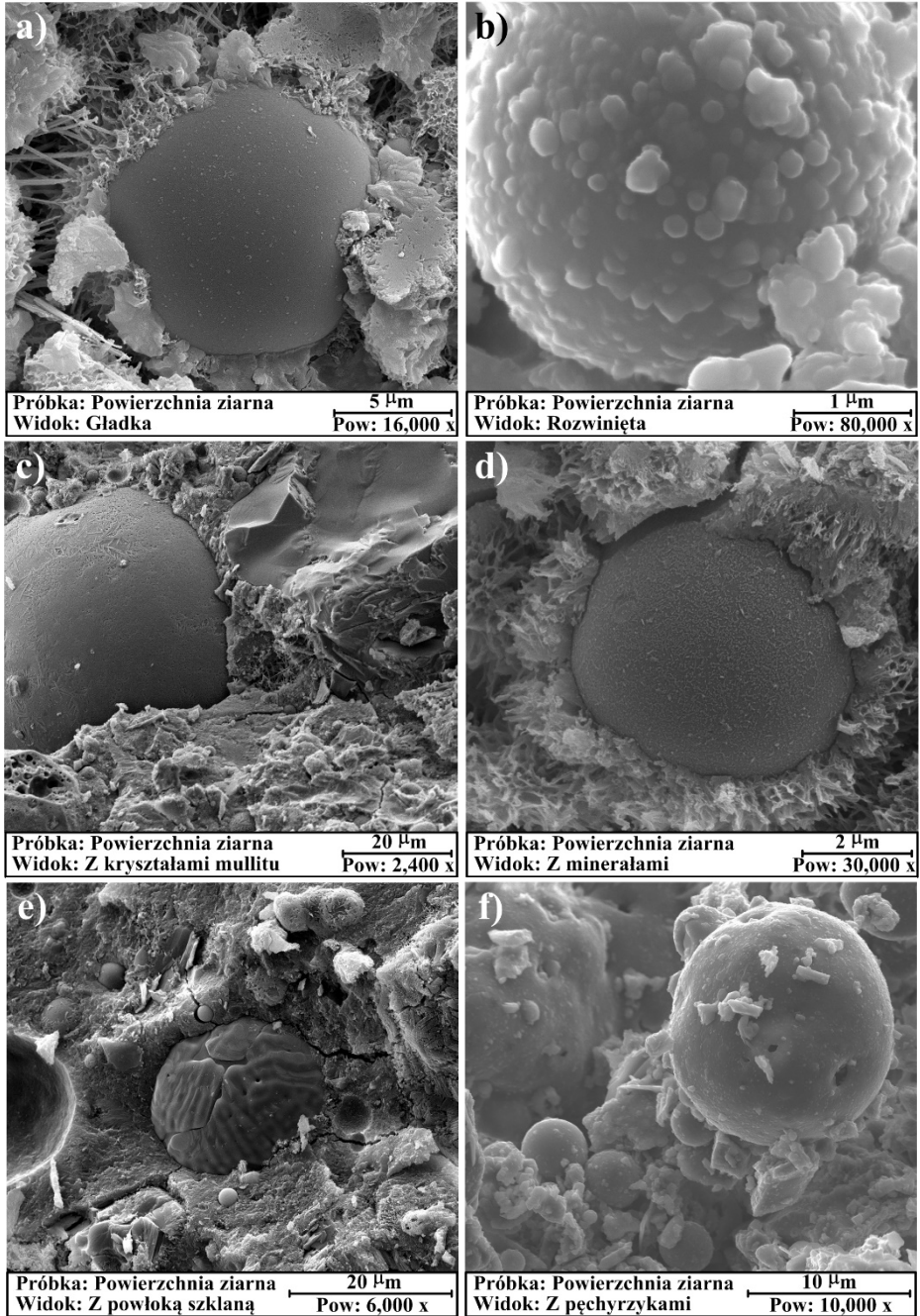
Na Rys. 5.9. zestawiono ze sobą dwie, pozornie bardzo odmienne morfologicznie, struktury popiołów lotnych krzemionkowych. Różnica pomiędzy tymi rodzajami ziaren jest jednak mocno subtelna, ale wyraźnie dostrzegalna w obrazach SEM. Oba ziarna składają się z dobrze wykształconej zewnętrznej powłoki szklanej, zazwyczaj o regularnych kształtach i gładkiej powierzchni. Nieco inaczej w obu przypadkach wygląda natomiast wnętrze obu cząstek. Dlatego różnice w strukturze pomiędzy piroferą i cenoserą łatwo dostrzec obserwując ich przekroje poprzeczne, które pokazano na Rys. 5.16. W przypadku przekroju pirosfery widoczna jest wewnętrzna masywna struktura szkła (Rys. 5.16.a). W przypadku cenosfery, która wewnątrz wypełniona jest jedynie gazami, jej przekrój jest pusty. Relatywnie cienkie są również ścianki cenosfery, w porównaniu z rozbudowaną strukturą zewnętrznej powłoki pirofer. Wg dokładnego pomiaru, pokazanego w rogu na Rys. 5.16.b, grubość ścianki cenosfery stanowi jedynie około 10% jej średnicy. Zdecydowanie masywniej zbudowana jest pirofera (Rys. 5.16.a).



Rys. 5.16. Przekroje przez ziarna: a) pirosfery, b) cenosfery; 1 – wewnętrzna matryca szklana, 2 – pusta powłoka szkalna

Oprócz różnic w strukturze popiołów lotnych krzemionkowych czasami dosyć odmiennie może przedstawiać się również wygląd ich sferycznych powłok. Pod względem powierzchni zewnętrznej ziarna mogą występować jako:

- gładkopowierzchniowe (Rys. 5.17.a),
- z rozwiniętą powierzchnią (Rys. 5.17.b),
- z występującymi na powierzchni ziaren kryształami mullitu (Rys. 5.17.c), i innych minerałów (Rys. 5.17.d),
- z rozbudowaną zewnętrzną powłoką szklaną (Rys. 5.17.e),
- z widocznymi pęcherzykami gazu wewnątrz ziarna (Rys. 5.17.f).



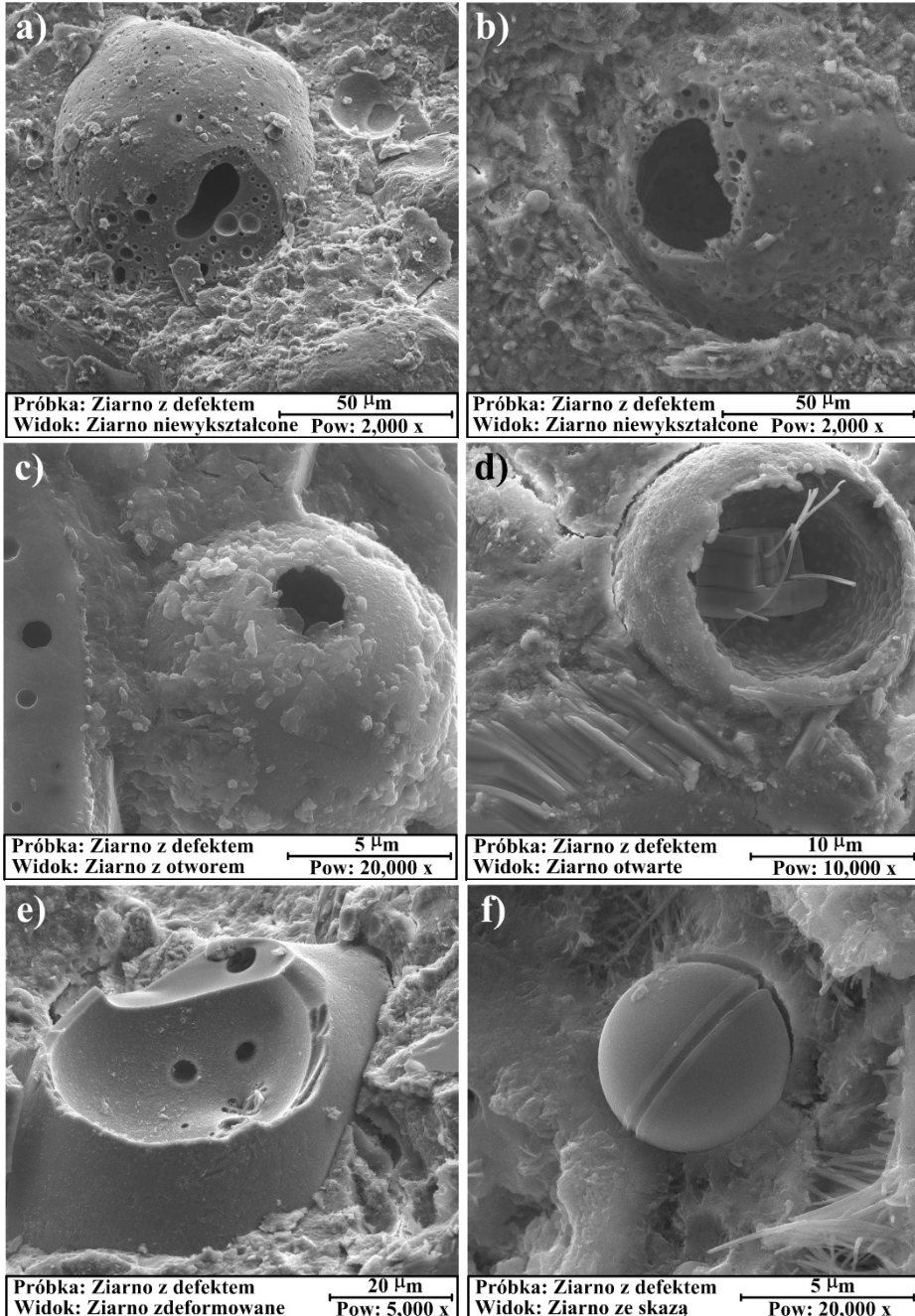
Rys. 5.17. Zewnętrzne powierzchnie ziarna: a) gładka, b) rozwinięta, c) z kryształami mullitu, d) z minerałami, e) z powłoką szklaną, f) z pęcherzykami gazu

Zaburzenia występujące w procesie pirolizy węgla mogą powodować, że część ziaren popiołów lotnych nie wykształci się całkowicie lub będą one zawierały pewne skazy bądź zniekształcenia na swojej powierzchni. Do najczęściej występujących defektów w budowie ziaren popiołów lotnych krzemionkowych, których przykłady pokazano na Rys. 5.18., zalicza się:

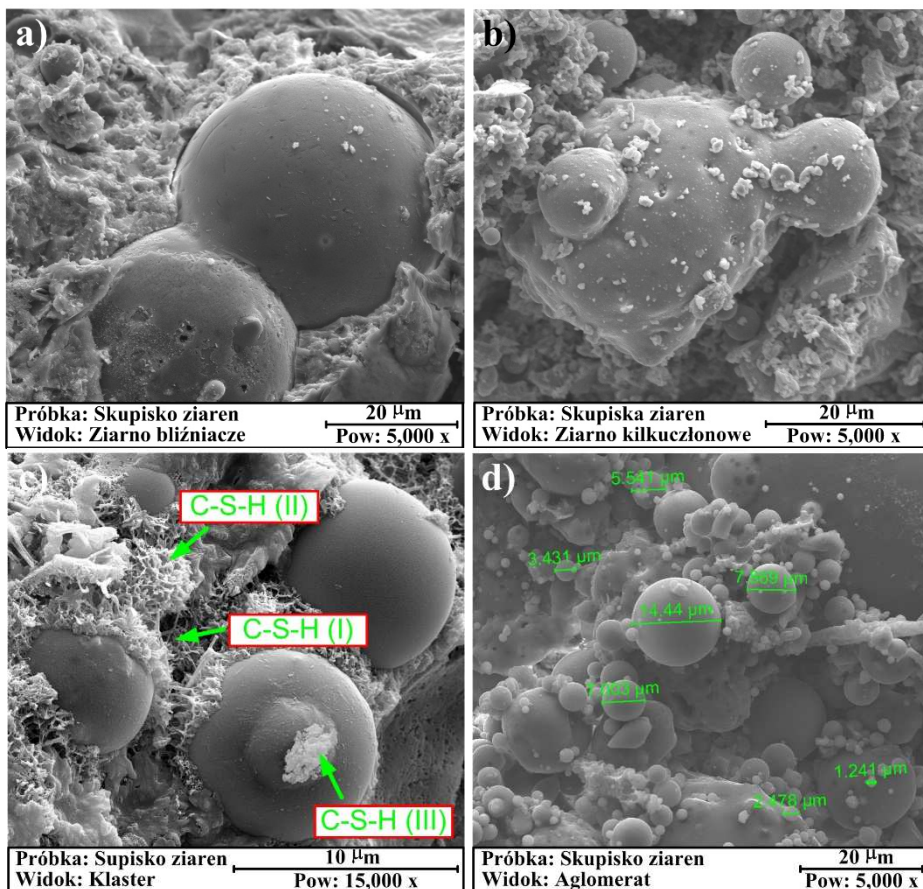
- ziarna nie w pełni wykształcone (Rys. 5.18.a, b),
- ziarna z otworami (Rys. 5.18.c),
- ziarna całkowicie otwarte; mogące stanowić miejsce do rozwoju faz (Rys. 5.18.d),
- ziarna zdeformowane (Rys. 5.18.e),
- ziarna ze skazami na powierzchni szkła (Rys. 5.18.f).

Oprócz sferycznych ziaren popiołów lotnych krzemionkowych, prezentujących różne formy morfologiczne (Rys. 5.9–5.18.), ziarna mogą występować również w postaci nagromadzeń, tzn. w większych ilościach. Wyróżnia się tutaj:

- ziarna wielocząłkowe, które są wynikiem mutacji powstających w trakcie tworzenia się cząstek popiołów lotnych po wyjściu z komory spalania; najbardziej charakterystycznymi są ziarna bliźniacze (Rys. 5.19.a), ale napotkać można również ziarna składające z więcej niż 2 połączonych sfer, tzn. ziarna kilkucząłkowe (Rys. 5.19.b),
- klastry – skupiska niedużej ilości ziaren o podobnej wielkości (Rys. 5.19.c),
- aglomeraty (agregaty) – skupiska ziaren różnych frakcji, najczęściej o wielkości cząstek od 1 do kilkunastu μm (Rys. 5.19.d).



Rys. 5.18. Przykłady defektów ziaren krzemionkowych popiołów lotnych: a, b) niewykształcone, c) z otworem, d) otwarte, e) zdeformowane, f) ze skazą



Rys. 5.19. Ziarna popiołów lotnych krzemionkowych w postaci nagromadzeń: a) bliźniacze, b) kilkuczłonowe, c) klaster, d) aglomerat

Biorąc pod uwagę wszystkie aspekty związane z budową i morfologią ziaren popiołów lotnych krzemionkowych należy stwierdzić, że stosowanie ich jako składnika kompozytów cementowych, bez wcześniejszej modyfikacji bądź aktywacji ziaren, korzystniejsze jest w przypadku występowania: samodzielnych ziaren, skupisk drobnych frakcji popiołów, bądź popiołów bogatych w cenosfery. Pozwala to na łatwiejszy kontakt spoiwa cementowego z reaktywną strukturą popiołów lotnych, a co za tym idzie na szybsze rozpoczęcie reakcji pucolanowej. Zagadnienie to zostanie bliżej omówione w kolejnym podrozdziale.

Multisfery i plerosfery wewnątrz większych ziaren zawierają dużą ilość bardzo drobnych popiołów. W ich otoczkach znajdują się często ziarenka o wielkości kilku mikrometrów, a niekiedy nawet ich wymiary są o rząd wielkości mniejsze (Rys. 5.10, 5.11.). Dostęp do tych mikroziaren, przy konwencjonalnym

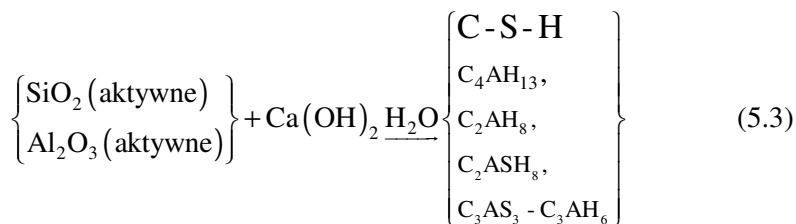
pozyskiwaniu odpadów, jest mocno utrudniony. Wydostanie się drobnych frakcji popiołów lotnych z wnętrza przestrzeni większych ziaren możliwe jest poprzez zastosowanie technik mechanicznej aktywacji [508, 614]. Podczas tego procesu przemysłowego następuje uszkodzenie i niszczenie zewnętrznych powierzchni większych ziaren popiołu, dzięki czemu możliwe jest uwolnienie się z ich wnętrza drobniejszych frakcji odpadów, co zaobserwowano np. w [614]. Proces aktywacji wpływa pozytywnie na zmniejszenie uśrednionego uziarnienia popiołów lotnych krzemionkowych, oraz wzrost ich powierzchni właściwej badanej zarówno metody BET jak i metody Blaine'a [508, 614]. Aktywacja popiołów wpływa również na polepszenie parametrów wytrzymałościowych i parametrów mechaniki pękania w betonach wykonanych z tymi dodatkami [614].

Nie jest korzystne również gdy w masie popiołów występuje zbyt dużo ziaren w postaci ferrosfer. Kryształy magnetytu mogą bowiem hamować możliwość wchodzenia popiołów w reakcje pucolanową.

Ponadto, oprócz struktur morfologicznych ziaren przedstawionych powyżej, cząstkami występującymi w popiołach lotnych krzemionkowych mogą być ziarna niespalonego węgla (Rys. 5.2.) i ziarna kwarcu. Kształt i morfologia popiołów lotnych krzemionkowych są dodatkowo ściśle powiązane z ich uziarnieniem. W przypadku popiołów drobnodziarnistych (ziarna 1–100 μm) dominują cząstki sferyczne gładkopowierzchniowe w postaci: pirofer, cenosfer i plerosfer (Rys. 5.9., 5.11.), natomiast w popiołach o grubszych ziarnach (> 125 μm) częściej występują: formy nieregularne, silnie porowate, o zaokrąglonych lub ostrokrawędzistych brzegach [155, 157].

5.5.5. Aktywność pucolanowa popiołów lotnych krzemionkowych

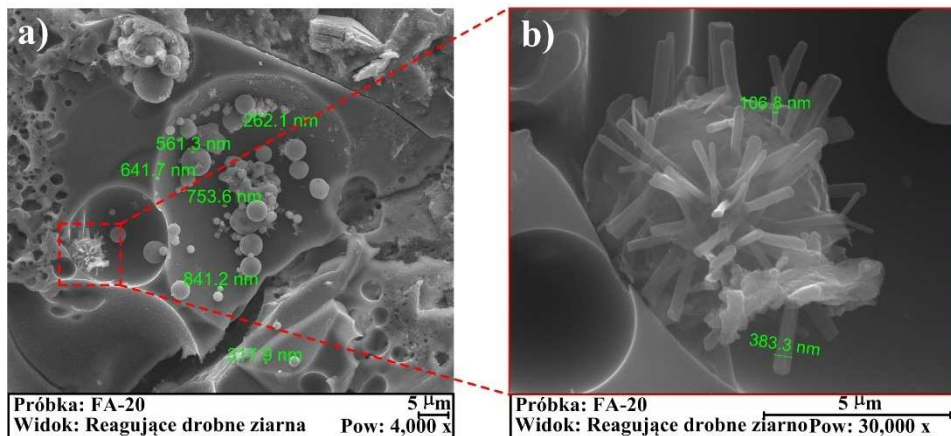
Znaczny udział szkła, w popiołach lotnych krzemionkowych, wpływa na ważną właściwość popiołów, którą jest aktywność pucolanowa. O materiałach posiadających tę cechę mówi się jeżeli mają one zdolność wiązania, w temperaturze pokojowej i obecności wody, CH (calcium hydroxide) z utworzeniem trwałych faz o właściwościach hydraulicznych typu C-S-H (calcium silicate hydrate). Oprócz uwodnionych krzemianów wapnia związkami powstającymi w wyniku reakcji pucolanowej są również: uwodnione gliniany wapnia (C_4AH_{13} , C_2AH_8), uwodnione glinokrzemiany wapnia typu hydrogehlenit (C_2ASH_8) i hydrogranaty (C_3AS_3 - C_3AH_6) [313, 555]. Schematycznie przebieg reakcji pucolanowej przedstawia wzór (5.3).



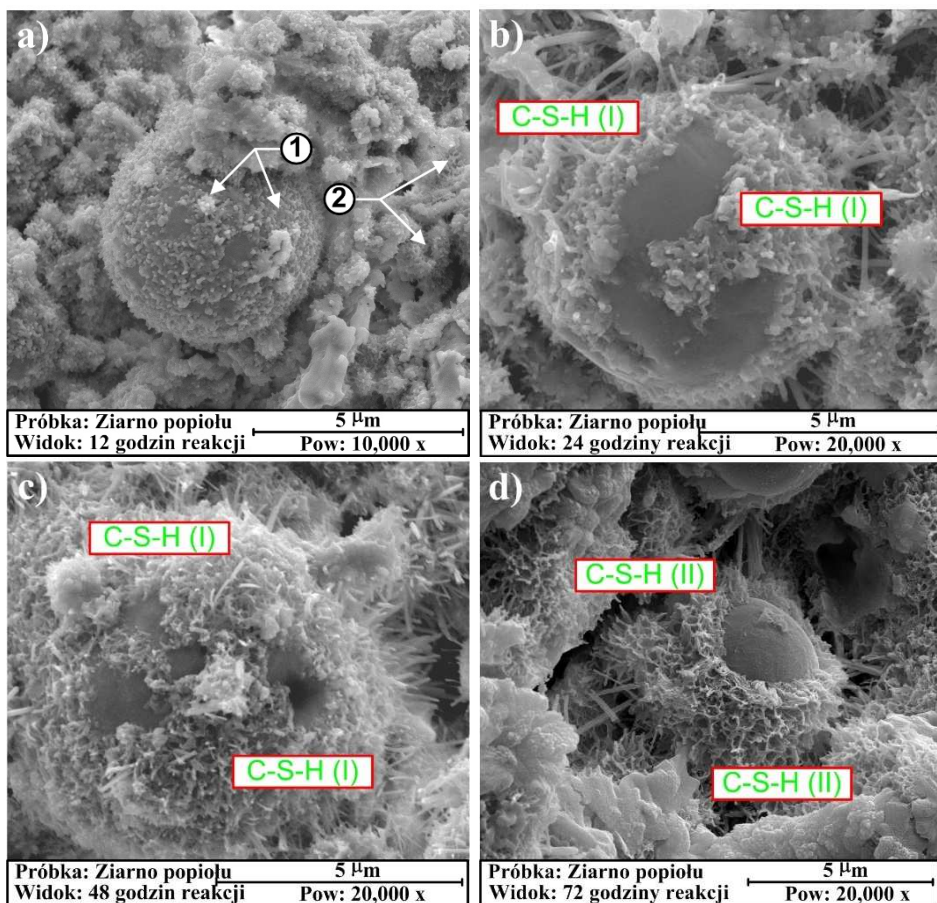
Szczególnie aktywne pucolanowo są drobne ziarna popiołów lotnych krzemionkowych, o czym wspomniano wcześniej w Roz. 5.1.2. Częstki o drobniejszym uziarnieniu powodują [194]:

1. Wzrost wytrzymałości kompozytu na ściskanie.
2. Dekompozycję mikrostruktury porów w betonie poprzez: spadek porowatości ogólnej, zmniejszenie rozkładu wielkości porów i ich wypadkowej średnicy, wzrost ilości porów żelowych o wielkości od 5,7 do 10 nm.
3. Ograniczenie zawartości fazy CH po: 28, 60 i 90 dniach dojrzewania, co uwiadcza się zmniejszeniem intensywności refleksów na dyfraktogramach i zmianami w mikrostrukturze, które są widoczne w obrazach SEM.
4. Intensyfikację: reakcji hydratacji, reakcji pucolanowej, tworzenia się zarodków nowych faz.
5. Eskalację efektu upakowania mikrostruktury betonu.

Na poparcie czwartego z powyższych twierdzeń przedstawiono zdjęcia SEM zaczynów, zawierających dodatek drobnych frakcji popiołów lotnych krzemionkowych, w krótkich okresach ich dojrzewania. Na Rys. 5.20. pokazano moment początku rozwoju włóknistej fazy C-S-H (I), na bardzo drobnych ziarnach popiołów lotnych (o średnicy do 5 μm), przy różnych powiększeniach. Przy bardzo dużym powiększeniu (30,000 x) na ziarnie popiołu widać duże wysycenie produktów reakcji pucolanowej w postaci włóknistej fazy C-S-H, o grubości igieł około kilkuset nanometrów. Rys. 5.21. pokazuje natomiast etapy powstawania i wzrostu produktów reakcji pucolanowej, w postaci faz C-S-H (I) i C-S-H (II), na ziarnie popiołu o średnicy 5 μm po: 12, 24, 48 i 72 godzinach dojrzewania zaczynów. Aby lepiej uwydatnić procesy, wyraźnej inicjacji a następnie intensyfikacji, reakcji pucolanowej – na wszystkich obrazach SEM, z Rys. 5.20. i 5.21., przyjęto te same skale odniesienia.



Rys. 5.20. Drobne ziarna popiołów lotnych krzemionkowych w trakcie początku reakcji:
a) Pow: 4,000 x, b) Pow: 30,000 x



Rys. 5.21. Ziarno popiołów lotnych krzemionkowych pomiędzy 12. A 72. godziną reakcji: a) 12 godzin, b) 24 godziny, c) 48 godzin, d) 72 godziny, 1, 2 – zalążki fazy C-S-H (I) i (II)

Należy dodać, że wg danych literaturowych [338], w kompozytach z matrycami cementowymi, żelowa faza C-S-H jest już widoczna po 30 minutach dojrzewania zaczynu. W trakcie dalszego procesu reakcji następuje rozwój C-S-H (I), najpierw długowłóknistego a później krótkowłóknistego oraz przyrost C-S-H (II) [338].

Na zdjęciach przedstawiających ziarno popiołu, w kolejnych etapach reakcji, widać wyraźnie gwałtowny i szybki przyrost produktów fazy C-S-H (I) i C-S-H (II). Po 2 i 3 dniach dojrzewania pojedyncze ziarno, popiołu lotnego krzemionkowego, zostaje pokryte w całości produktami reakcji pucolanowej (Rys. 5.21.).

Znaczny przyrost produktów reakcji pucolanowej, widocznych w obrazach SEM, we wstępnych okresach dojrzewania popiołów lotnych krzemionkowych (do 3 dni), nie przekłada się jednak bezpośrednio na wzrost parametrów mechanicznych w kompozytach z tymi dodatkami.

Jak pokazują badania wytrzymałościowe betonów, modyfikowanych tymi odpadami, w młodym wieku [182, 185], i badania aktywności pucolanowej reaktywność powodującą trwale wzmocnienie struktury betonu wykazują, popioły lotne krzemionkowe, dopiero w okresie pomiędzy 28 a 90 dniem [182, 185, 194].

Charakterystyczną cechą faz C-S-H, powstałych w wyniku reakcji pucolanowej, jest inny stosunek molowy C/S, w porównaniu do produktów występujących w matrycach wykonanych na zwykłym cemencie portlandzkim [313, 556, 557]. Przy optymalnej ilości tego dodatku obserwuje się zazwyczaj jego obniżenie, jednak zbyt duża ilość tego modyfikatora może nie wywołać już takiego efektu. Temat ten zostanie szerzej rozwinięty w Roz. 6.3., w którym zostaną przedstawione analizy EDS betonów z różnym dodatkiem popiołów lotnych krzemionkowych.

Aktywność pucolanowa popiołów lotnych krzemionkowych jest zależna od wielu czynników co sprawia, że trafne i precyzyjne określenie tej właściwości staje się zadaniem o tyle trudnym co i złożonym [483, 555]. W związku z tym najlepszym rozwiązaniem, przy prowadzonej rzetelnie ocenie aktywności pucolanowej, jest jej wyznaczenie za pomocą dwóch lub trzech odpowiednio wytypowanych i wzajemnie uzupełniających się metod badawczych.

W literaturze dostępnych jest kilkadziesiąt metod oceniających aktywność pucolanową popiołów lotnych krzemionkowych i innych dodatków, które można podzielić na: chemiczne i fizyczne [313, 483, 555]. W niektórych źródłach dodatkowo wyróżnia się metody technologiczne.

Metody chemiczne polegają na określeniu ilości i szybkości wiązania CH przez składniki badanej pucolany lub wyznaczeniu ilości SiO_2 i Al_2O_3 jakie zostaną wylugowane z pucolany w określonych warunkach. Metody fizyczne w większości przypadków polegają na określeniu wpływu dodatku na wytrzymałość zapraw cementowych lub wapiennych [483, 555].

Przegląd ważniejszych metod badań aktywności pucolanowej przedstawiono w pracach [313, 483, 555], najnowszy w [483]. Na podstawie dostępnych tam informacji stwierdzono, że do najczęściej stosowanych sposobów oceny aktywności pucolanowej popiołów lotnych krzemionkowych zalicza się: w grupie metod chemicznych badanie wg amerykańskiej normy ASTM C379-65T [N12], natomiast w grupie metod fizycznych badanie wg polskiej normy PN-EN 450-1 [N9]. Również wg obu przytoczonych norm zostanie zbadana aktywność pucolanowa popiołów lotnych krzemionkowych wykorzystanych w badaniach własnych (por. Roz. 6.2.7.).

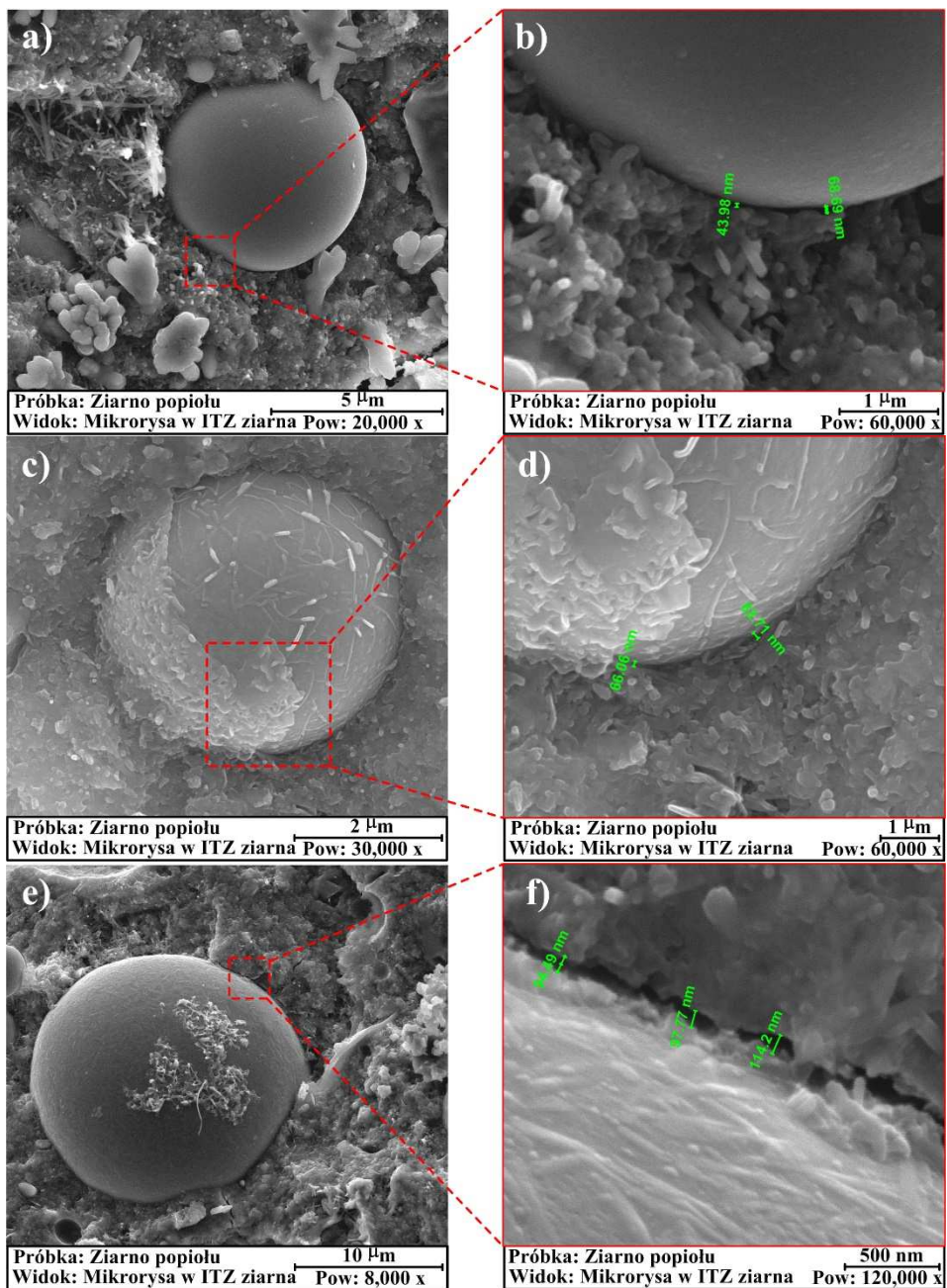
5.5.6. Analiza ITZ popiołów lotnych krzemionkowych

W Roz. 3. scharakteryzowano problem występowania warstw stykowych w strukturze betonu. Miejsce kontaktu kruszywa z matrycą uznano za najsłabsze miejsce w materiale. Jednak, w betonach modyfikowanych popiołami lotnymi krzemionkowymi, oprócz występowania ITZ pomiędzy ziarnami wypełniaczy, znajdują się dodatkowo interfejsy przy stykach inkluzji popiołów. Te strefy kompozytu wymagają również przeanalizowania, szczególnie gdy do betonu stosuje się większą ilość

dotatku. W takich przypadkach dochodzi bowiem często do sytuacji, że część ziaren popiołów nieprzereagowuje. W związku z tym znajdują się one w strukturze jedynie jako mikrokruszywo. Wyniki badań, dostępne w literaturze na ten temat, są nieliczne i dotyczą jedynie betonów HVFA [605]. Nawiązując zatem do informacji podanych w poprzednim podrozdziale poniżej opisano to zagadnienie.

Wysoka reaktywność popiołów lotnych krzemionkowych, w początkowym okresie tworzenia się struktury kompozytu, powoduje powstanie mocnych więzów pomiędzy zewnętrzną powierzchnią sfery ziaren a matrycą cementową. Dzięki temu, w betonie obciążonym, pęknięcia w ITZ pomiędzy cząstkami popiołów a zaczynem mają o wiele mniejsze szerokości niż mikrorysy występujące przy styku ziaren kruszywa [194]. Defekty te są na tyle małe, że ich identyfikacja w trakcie badania SEM, wymaga zastosowania bardzo dużych powiększeń. Na Rys. 5.22. pokazano 3 charakterystyczne przykłady mikrorys, występujących w warstwach stykowych popiołów lotnych krzemionkowych. Rzadko spotykane powiększenia, tych stref kompozytu, do wielkości 60,000 a nawet 120,000 x, pozwoliły na wykonanie spektakularnych obrazów, w których występowały defekty. Ich wielkości wahały się w granicach od kilkudziesięciu do około 100 nm; były więc 7–8 x mniejsze niż mikrorysy w strefie ITZ kruszywa grubego [180, 188, 194, 196]. Obrazy mikropęknięć, przy stykach ziaren popiołów, widoczne są dopiero gdy dobierze się odpowiednio duże powiększenie a jednocześnie zmniejszy skalę pomiarową. Na przykład., w celu dokładnego zidentyfikowania wielkości defektu, widocznego na Rys. 5.22.f, konieczne było 15-krotne wzmocnienie powiększenia obrazu oraz 20-krotne zmniejszenie skali odniesienia, w stosunku do parametrów zastosowanych na Rys. 5.22.e.

Należy zwrócić uwagę że mikropęknięcia o mniejszych rozmiarach, w strukturze betonu, wpływają pozytywnie m.in. na poprawę jego parametrów mechanicznych i odporności na pękanie betonu [194]. Dodatkowo, powodują wzmocnienie materiału pod kątem oddziaływania różnego rodzaju obciążeń, np. dynamicznych i udarowych; wg najnowszych wytycznych zalecane jest stosowanie betonów modyfikowanych w ten sposób w kompozytach narażonych na drgania bądź występowanie sił bezwładności [179].



Rys. 5.22. Przykłady mikrorys w ITZ popiołów lotnych krzemionkowych: a) Pow. 2,000 x, b) Pow. 60,000 x, c) Pow. 2,000 x, d) Pow. 60,000 x, e) Pow. 8,000 x, f) Pow. 120,000 x

5.5.7. Stosowanie popiołów lotnych krzemionkowych w betonie według zaleceń normowych

Modyfikacja popiołami lotnymi krzemionkowymi, materiałów z matrycami cementowymi, wpływa zarówno na parametry mieszanki betonowej jak i sztywnego betonu. Korzyści wynikające z użycia popiołów lotnych tego typu w strukturze kompozytów związane są głównie z ich:

- korzystną morfologią ziaren, co dokumentuje Roz. 5.3.3.,
- wysoką aktywnością pucolanową, co wykazano w Roz. 5.5.4.,
- możliwością uszczelnienia przez drobne frakcje struktury betonu, na co wskazują wyniki badań mikrostrukturalnych podane w Roz. 6.4.4.

Istnieją 3 możliwości modyfikacji betonu popiołami lotnymi krzemionkowymi, tzn. [246]:

- popiół lotny jako składnik cementu,
- zastąpienie części cementu popiołem lotnym,
- zastąpienie kruszywa drobnego popiołem lotnym (zwiększenie ilości spoiwa). Wg pracy [155], w praktyce, popiół lotny krzemionkowy może być użyty w betonie jako:

- mikrokruszywo dla poprawy krzywej uziarnienia mieszanki kruszywowej,
- ekwiwalent części cementu bez zmiany zawartości wody,
- zastąpienie cementu popiołem lotnym przy utrzymaniu niezmiennego, ekwiwalentnego wskaźnika wodno-cementowego
- zastąpienie cementu popiołem lotnym oraz uzupełniający dodatek popiołu lotnego przy zachowaniu bądź zmianie ekwiwalentnego wskaźnika wodno-cementowego.

Wymagania jakościowe stawiane popiołom lotnym krzemionkowym jako składnikom cementu są podane w normie [N8] i są one następujące:

- udział reaktywnego CaO < 10,0%,
- zawartość wolnego CaO < 1,0% (po spełnieniu wymagań dotyczących rozszerzalności mieszaniny składającej się z 30% popiołu i 70% cementu CEM I, wykonanych w określonych warunkach, dopuszcza się popioły lotne krzemionkowe o zawartości wolnego wapna wyższej niż 1% i niższej niż 2,5%),
- zawartość reaktywnego SiO₂ powinna wynosić nie mniej niż 25,0% masy.

W [N8] podane są 4 rodzaje cementów, w których popiół lotny krzemionkowy stanowi jeden ze składników głównych (Tab. 5.12.). W pozostałych typach cementów może być on wykorzystany jedynie jako składnik drugorzędny, tzn. nie przekraczający w stosunku do wszystkich składników cementu 5% masy.

Należy przy tym zwrócić uwagę, że popiół lotny krzemionkowy, spełniający wymagania PN-EN 450-1 [N9], może być stosowany do wytwarzania betonów, zgodnie z zapisami normy [N8] jako dodatek typu II. W związku z tym może być uwzględniany w składzie mieszanki betonowej w ramach zawartości cementu oraz współczynnika woda/cement na podstawie podanego w normie [N8] współczynnika „k”.

Wielkość współczynnika „k” jest ustalana dla popiołów lotnych krzemionkowych i umożliwia:

- zastąpienie terminu „stosunek woda/cement (w/c)” terminem „stosunek woda/(cement + k · dodatek popiołu lotnego), dalej w/c_{eq} ”, gdzie $c_{eq} = c + k \cdot p$; wspomniano o tym również powyżej,
- przez ustalenie minimalnej zawartości cementu dla danej klasy ekspozycji,
Według normy [N8] wartość współczynnika „k” wynosi 0,4, natomiast maksymalna zawartość popiołów lotnych krzemionkowych zależna jest od rodzaju użytego cementu, tzn. spełnione muszą być poniższe warunki:
- popiół lotny/cement $\leq 0,33$ mas. – dla cementu CEM I,
- popiół lotny/cement $\leq 0,25$ mas. – dla cementu CEM II/A.

W przypadku wprowadzenia do betonu większych ilości modyfikatora, jego nadmiaru nie należy uwzględniać przy obliczaniu współczynnika woda/(cement + k · popiół lotny) oraz przy określaniu minimalnej zawartości cementu w betonie.

Należy mieć również na uwadze, że c_{eq} (sumaryczna zawartość cementu i popiołu) w betonie nie powinna być mniejsza niż minimalna zawartość cementu wymagana dla danej klasy ekspozycji. Minimalne zawartości cementu, przy zastosowaniu popiołu lotnego krzemionkowego, dla betonu w poszczególnych klasach ekspozycji podano w normie [N8].

Uwzględniając powyższe zalecenia normowe do projektowania betonów modyfikowanych popiołami lotnymi krzemionkowymi można stosować różne metody. Istotne informacje na ten temat podane są w książce, wydanej pod redakcją L. Czameckiego [85].

Tab. 5.12. Cementy zawierające popiół lotny krzemionkowy jako składnik główny [N8]

Rodzaj cementu	Oznaczenie cementu	Ilość nieklinkierowego składnika [% mas.]
Portlandzki popiołowy	CEM II/A-V	6–20
	CEM II/B-V	21–35
Portlandzki wieloskładnikowy ¹⁾	CEM II/A-M	6–20
	CEM II/B-M	21–35
Pucolanowy ²⁾	CEM IV/A	11–35
	CEM IV/B	36–55
Wieloskładnikowy ³⁾	CEM V/A	18–30
	CEM V/B	31–50

¹⁾ Najczęściej ten cement zawiera w składzie popiół lotny i żużel wielkopiecowy, ponadto może zawierać: pucolany, pył krzemionkowy, łupek palony, mielony kamień wapienny.

²⁾ W składzie tego cementu występuje głównie mieszanina pucolan i popiołu lotnego lub tylko popiół lotny.

³⁾ Składnikami cementu oprócz popiołu lotnego są: żużel wielkopiecowy i pucolany.

5.5.8. Możliwości modyfikacji kompozytów cementowych popiołami lotnymi krzemionkowymi

Uwzględniając stan faktyczny, związany z wykorzystaniem popiołów lotnych krzemionkowych dobrej jakości (o niskich stratach prażenia i wysokiej mączności) można stwierdzić, że są one stosowane dosyć powszechnie w przemyśle cementowym i betonowym, nie tylko w betonach zwykłych ale również w produkcji różnych spoiw i innych kompozytów. W poniższych tabelach zestawiono główne kierunki modyfikacji materiałów popiołami lotnymi krzemionkowymi (wraz z podaniem przykładowych źródeł literaturowych). Uwzględniono przykłady wykorzystania tych materiałów:

- w produkcji cementów (Tab. 5.13.),
- w wytwarzaniu betonów (Tab. 5.14.).

Tab. 5.13. Zakres wykorzystania popiołów lotnych krzemionkowych w produkcji cementów

Rodzaj cementu, w którym można zastosować modyfikację	Źródło
Cementy popiołowe, pucolanowe i wieloskładnikowe	[164]
Cementy żaroodporne	[392]
Cementy wiertnicze	[44]
Cementy fosforanowo-magnezowe	[332]

Tab. 5.14. Zakres wykorzystania popiołów lotnych krzemionkowych w produkcji betonów

Rodzaj betonu, w którym można zastosować modyfikację	Źródło
Betony wysokowytrzymałościowe/wysokowartościowe	[155]
Betony ultrawysokowartościowe	[253]
Betony samozagęszczalne	[537]
Betony wałowane	[586]
Betony zbrojone włóknami	[118]
Betony polimerowe	[142]
Betont geopolimerowe	[53]
Betony podwodne	[234]
Betony towarowe	[155]
Betony posadzkowe	[155]
Betony masywne	[100]
Betony mostowe	[282]
Betony hydrotechniczne	[155]
Betony obciążone dynamicznie	[179]
Betony stosowane w prefabrykacji	[410]
Nanobetony	[390]
Betony odporne na korozję	[611]
Betony odporny na abrazję	[74]

Należy dodać, że oprócz licznych zastosowań w przemyśle cementowo-betonowym, popioły lotne krzemionkowe są również wykorzystywane w innych branżach przemysłu budowlanego np.:

- do wytwarzania zeolitów [8],
 - w produkcji ceramiki metodą spiekania [155],
 - w produkcji kruszyw lekkich [505]
 - do wytwarzania powłok cieplnych [505],
 - do wytwarzania syntetycznych materiałów odpornych na działanie ognia, typu Eco-core [241],
 - jako dodatek do zaczynów w celu ekranowania zakłóceń elektromagnetycznych [505].
- Zgodnie z informacjami podanymi w [155] popioły lotne krzemionkowe znajdują też zagospodarowanie w drogownictwie do:

- stabilizacji i wzmocnienia gruntów [433],
- budowy dróg i autostrad [433],
- wykonywania wałów przeciwpowodziowych [155],

oraz w górnictwie jako surowiec do wytwarzania zawiesin popiołowo-wodnych i sekwestracji CO₂ [19].

Ciekawym i ważnym zastosowaniem popiołów lotnych krzemionkowych, w przemyśle materiałów kompozytowych, jest również możliwość ich wykorzystania do syntezy nanomateriałów węglowych takich jak: nanorurki, nanowłókna lub grafen [194].

Inne, ekologiczne korzyści, związane z przydatnością tych odpadów związane z możliwościami wykorzystania ich jako adsorbentów szkodliwych związków chemicznych [500], lub jako składników spoiw cementowych stosowanych do immobilizacji metali ciężkich [163, 404], zostały omówione szczegółowo w Roz. 5.4.

6. Badania betonów modyfikowanych popiołami lotnymi krzemionkowymi

6.1. Wiadomości ogólne

6.1.1. Uzasadnienie koncepcji badawczych

Na podstawie przeglądu literatury – związanej z tematem monografii, który skróto przedstawiono w Roz. 1.3. – stwierdzono nieliczne wyniki badań eksperymentalnych betonów modyfikowanych popiołami lotnymi krzemionkowymi, poddanych ekspozycji niskich temperatur. Brak jest również w literaturze wyjaśnienia powiązania struktury i właściwości fizycznych, takich materiałów, z uzyskiwanymi wynikami parametrów mechanicznych. W kontekście pracy betonów w warunkach oddziaływania niskich temperatur są to informacje bardzo ważne. Dzięki nim można wyjaśnić uzyskiwane wyniki badań innych parametrów materiałowych.

Wg wcześniejszych doniesień literaturowych [72, 73, 487, 575-577] podstawowymi dwoma czynnikami, decydującymi o właściwościach betonów w niskich temperaturach, są bowiem:

- ilość wody, wypełniającej pory betonu w momencie jego oziębiania,
- wielkość porów, w których występuje woda.

Trzecim czynnikiem, o którym zazwyczaj mniej się sygnalizuje, w kontekście poprawy parametrów betonów poddanych ekspozycji niskich temperatur, jest występowanie sił Van der Waalsa. Efekt ten przedyskutowano w [448], a związny jest on ze zmianą energii kinetycznej pomiędzy atomami w zamrożonym materiale. Wraz ze spadkiem temperatury zmniejsza się energia kinetyczna, co powoduje zmniejszenie wzbudzenia termicznego pomiędzy atomami. Siła przyciągania wzrasta pomiędzy nimi sukcesywnie ze spadkiem temperatury, co dodatkowo wzmacnia strukturę materiału.

Czwartym istotnym powodem poprawy parametrów w zamrożonym betonie jest wzmocnienie, poprzez występowanie lodu, zdefektowanej struktury materiału; redukcja, powstałych wcześniej, mikropęknięć w strukturze matrycy i w ITZ. Czynnikiem ten odgrywa ważną rolę w poprawie parametrów mechaniki pęknięcia w kompozytach tego typu, co zostanie szerzej omówione w Roz. 7.3.1.

Mając na uwadze wszystkie powyższe czynniki sformułowano problemy badawcze. Ich nadrzędnym celem było sprawdzenie doświadczalne wpływu różnej ilości popiołów lotnych krzemionkowych na właściwości betonów poddanych ekspozycji niskich temperatur w zakresie temperatur od 20 do -75°C .

Tradycyjne badania parametrów mechanicznych betonów obejmują najczęściej analizę ich wytrzymałości na ściskanie i rozciąganie, rzadziej wytrzymałości na zginanie. Oceniany jest również w wielu przypadkach współczynnik sprężystości podłużnej materiałów (moduł Younga).

Coraz częściej, chociaż nadal za rzadko, badana jest odporność na pękanie kompozytów betonowych. Eksperymenty te są o tyle istotne gdyż rezultaty uzyskiwane podczas tych testów dają o wiele bardziej miarodajne wyniki opisu naprężeń progowych – powodujących zniszczenie elementu konstrukcyjnego – niż wartości standardowych parametrów wytrzymałościowych. Istotą tych badań jest bowiem to, że określa się w nich naprężenia rzeczywiste w chwili zainicjowania pęknięcia (uruchomienia propagacji mikrorysy), co jest równoznaczne ze zniszczeniem elementu. W innych rodzajach badań wytrzymałościowych uzyskuje się wartości średnie (np. średnia wytrzymałość na ściskanie). Jednak obserwacja testów wytrzymałościowych tego typu dowodzi, że często siła obciążająca próbkę narasta jeszcze, mimo wystąpienia propagacji mikrorysy i faktycznego zniszczenia elementu. Dzieje się tak ze względu na siły tarcia, jakie występują na powierzchniach pęknięć, powodując, że dalsza degradacja i definitywny rozpad elementu nastąpi dopiero po pokonaniu tych sił [459].

Dlatego mechanika pęknięcia stwarza możliwości dokładnej analizy rozwoju uszkodzeń wewnątrzmaterialowych i pozwala na dokładne zrozumienie procesów destrukcji elementów betonowych. W praktyce może się to przyczyniać do uzyskiwania bardziej trwałych i niezawodnych materiałów. Mechanika pęknięcia jako dyscyplina naukowa znajduje zastosowanie głównie w analizie zarysowania i efektów lokalnych, w obszarze rys na poziomie mikrostruktury, które mogą być poddane różnego rodzaju obciążeniom i mediom, np.:

- mechanicznym (statycznym, dynamicznym, zmęczeniowym),
- termicznym; w tym wpływowi niskich bądź wysokich temperatur (jednostajne przyrosty temperatury, szoki termiczne, cykliczne zmiany temperatury),
- środowiskowym (wilgoć, karbonatyzacja, substancje agresywne, korozje).

Należy zwrócić uwagę, że obecność mikrorys stanowi punkt wyjściowy rozważań w ramach mechaniki pęknięcia betonu, a jej celem jest opis zjawisk zachodzących w otoczeniu mikrorys, mechanizmu ich rozwoju i wpływu na sposób zniszczenia konstrukcji.

Dlatego badania parametrów mechaniki pęknięcia mają kluczowe znaczenie przy ocenie przydatności materiałów kompozytowych do ewentualnego ich zastosowania w konstrukcji przy założonych warunkach obciążenia i ekspozycji. Niestety badania te w zastosowaniu do betonów i innych materiałów budowlanych są znacznie bardziej wymagające niż inne rodzaje eksperymentów stosowane do tych materiałów, co wynika z 2 poniższych powodów [459]:

- większej pracochłonności przygotowania próbek,
- dużego zaawansowania technicznego pomiarów w stosunku do najczęściej stosowanego i bardzo prostego w realizacji badania wytrzymałości na ściskanie betonów.

Aby uzyskać pełną wiedzę o wskaźnikach mechaniczno-wytrzymałościowych betonów modyfikowanych popiołami lotnymi krzemionkowymi, które byłyby poddane ekspozycji niskich temperatur, zdecydowano się na ocenę ich

parametrów zarówno w klasycznych testach wytrzymałościowych – na ściskanie i rozciąganie – jak i z wykorzystaniem wyników badań odporności na pękanie.

W tym miejscu należy dodać, że proces rozwoju pęknięć w betonie może być opisywany przy pomocy:

- liniowo-sprężystej mechaniki pękania (Linear Elastic Fracture Mechanics – LEFM),
- nieliniowej mechaniki pękania (Non Linear Fracture Mechanics – NLFM),

W klasycznej liniowo-sprężystej mechanice pękania zakłada się liniowo-sprężysto-kruchy model materiału. W nieliniowej mechanice pękania przyjmuje się, że materiał w otoczeniu rys uplastycznia się lub zostaje osłabiony.

Wg [459] najczęściej stosowanym w badaniach materiałów z matrycą cementową parametrem LEFM jest krytyczny współczynnik intensywności naprężeń; K_{Ic} – dla I modelu pękania (rozciągania przy zginaniu) i K_{IIc} – dla II modelu pękania (ścianania), który jest traktowany jako jednoparametrowy opis naprężenia w obszarze wierzchołka mikrororysy. Przy określeniu tego współczynnika zakłada się, że materiał jest liniowo-sprężysty, homogeniczny i izotropowy, oraz że następuje propagacja tylko jednego pęknięcia. Chociaż wszystkie te założenia są niepoprawne w odniesieniu do materiałów z matrycą cementową, to w wielu pracach eksperymentalnych przeprowadzonych w ostatnich dziesięcioleciach stwierdzono dobrą zgodność doświadczeń z teorią [459].

Przyjęcie koncepcji, wykorzystania w badaniach odporności na pękanie, parametru bazującego na LEFM, wydaje się słuszne dodatkowo z 2 kolejnych powodów, a mianowicie. Wg jednej z pierwszych (jednej z niewielu) prac dotyczących mechaniki pękania betonów w niskich temperaturach wykazano w trakcie eksperymentów – liniową zależność naprężenie-odkształcenie, oraz kruchy sposób zniszczenia materiału. Takie zachowanie, wg [120], może stanowić jeden z powodów zastosowania w takich badaniach założeń wynikających z LEFM. Ponadto, na podstawie ostatnich prac, udowodniono wyraźną korelację jakościową w wynikach badań parametrów mechaniki pękania, betonów popiołowych, określanych z wykorzystaniem LEFM i NLFM, np. [187, 193].

Biorąc te wszystkie powody pod uwagę, w badaniach własnych odporność na pękanie betonów, w niskich temperaturach, określono na podstawie uzyskanych wartości K_{Ic} i K_{IIc} . Uwzględnienie w zakresie eksperymentów 2 modeli pękania wynikało z faktu, że jak ustalono wcześniej, większość konstrukcji betonowych ulega uszkodzeniom i zniszczeniom w wyniku występowania złożonych stanów naprężeń [194]. Należy jednak dodać, że do pełnego opisu procesów pękania materiału wymagane jest uwzględnienie również przypadku antyplaskiego ścianania, tj. III modelu pękania. W przypadku betonów, modyfikowanych krzemionkowymi popiołami lotnymi, badania takie były przedmiotem kilku prac naukowych [184, 186, 194], jednak z uwagi na fakt, że przypadek ten w konstrukcjach betonowych występuje bardzo rzadko, np. [268, 438] pominięto go w poniższych rozważaniach.

Badania makroskopowe przeprowadzono wg metodyki, dokładnie scharakteryzowanej w Roz. 6.1.2. Początkowo starano się ustalić efektywną ilość dodatku popiołów lotnych krzemionkowych, tzn. taką przy której beton uzyskuje maksymalne wartości K_{Ic} i K_{IIc} . W celu otrzymania bardziej wiarygodnych wyników, ten etap badań wykonano z wykorzystaniem 2 urządzeń pomiarowych, w tym nowoczesnego systemu cyfrowej korelacji obrazu. Badania w tym zakresie przeprowadzono dla 4 kompozycji mieszanek betonowych modyfikowanych różną ilością dodatku popiołów lotnych krzemionkowych. Celem tej części badań było również ustalenie procentowych ilości przynoszących najbardziej i najmniej korzystny wpływ na uzyskiwane parametry mechaniczne. Dzięki zdobyciu tej wiedzy drugi, zasadniczy etap części eksperymentalnej, przeprowadzono analizując parametry betonów w niskich temperaturach, dla 3 kompozycji mieszanek betonowych, tzn. dla 2 zakresów modyfikacji materiałowej.

Uzupełnieniem badań makroskopowych były analizy parametrów fizycznych betonów, z dokładną oceną struktury porów zawartych w matrycy cementowej. Do tego celu wykorzystano innowacyjne testy z wykorzystaniem mikrotomografu komputerowego.

Na podstawie wyników badań eksperymentalnych przeanalizowano korzyści wynikające z modyfikacji materiałowej betonów różną ilością popiołów lotnych krzemionkowych. W tym zakresie oszacowano pozytywne skutki takich działań w obszarze ochrony środowiska naturalnego (aspekt ekologiczny), oraz obniżenia kosztu wytwarzania betonów tego rodzaju (aspekt ekonomiczny).

6.1.2. Program badań

Zakres badań parametrów mechanicznych betonów

Badania parametrów mechanicznych betonów obejmowały 2 etapy. W pierwszej kolejności wykonano eksperymenty odporności na pękanie betonów, na 4 rodzajach mieszanek betonowych (w tym referencyjnej), tak żeby możliwe było ustalenie:

- efektywnej ilości dodatku, tzn. powodującej że materiał osiągał najwyższe wartości analizowanych parametrów – extrema,
- wartości procentowych dodatków przynoszących istotne zmiany w parametrach mechaniki pęknięcia materiałów.

Dla potwierdzenia rezultatów, uzyskanych w testach odporności na pękanie, przeprowadzono dodatkowo (dla tych samych kompozycji mieszanek betonowych) ocenę efektywnej ilości popiołów lotnych krzemionkowych w podstawowym teście badania betonów, tzn. przy ściskaniu. W toku eksperymentów przeanalizowano również struktury poszczególnych kompozytów, z wykorzystaniem techniki SEM i EDS. Wyniki i wnioski z tych badań zostaną przedstawione w Roz. 6.3.

Mając informacje, jaka ilość modyfikatora przynosi wyraźną poprawę, a jaka zdecydowane pogorszenie analizowanych parametrów, w stosunku do wartości uzyskanych dla betonu referencyjnego, przystąpiono do zasadniczej części eksperymentów. Obejmowała ona ocenę, w niskich temperaturach, obu parametrów wytrzymałościowych betonów (zarówno na ściskanie jak i rozciąganie przy rozłupywaniu) oraz obu parametrów mechaniki pękania – dla 2 (zdiagnozowanych wcześniej jako najbardziej znaczące) procentowych modyfikacji spoiwa cementowego, oraz betonu odniesienia. Rezultaty tych badań wraz z analizą zostaną przedstawione w oddzielnym Roz. 7.

W Tab. 6.1. zestawiono pełny program badań parametrów mechanicznych betonów, natomiast w Tab. 6.2. szczegóły dotyczące wymiarów i geometrii próbek wykorzystanych we wszystkich eksperymentach. Badania wszystkich analizowanych parametrów, we wszystkich rodzajach eksperymentów i typach testów wykonywano na 6 próbkach, po 28 dniach ich dojrzewania. Następnie określano wartości średnie uzyskanych wyników oraz podstawowe parametry statystyczne (odchylenie standardowe – s i współczynnik zmienności – v) i rozrzuty wyników. Wyniki ze wszystkich badań dokumentowano na wykresach i w tabelach. W przypadku badań parametrów mechanicznych betonów, w niskich temperaturach, oceniano dodatkowo zmiany analizowanych wskaźników w funkcji spadku temperatury. Przedstawiono również zmiany procentowe poszczególnych parametrów, w trakcie zmian temperatury, przyjmując za 100% wartości uzyskane w temperaturze otoczenia, tj. 20°C.

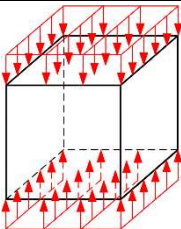
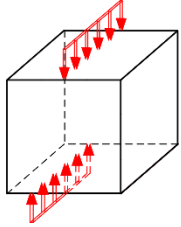
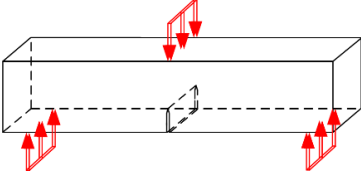
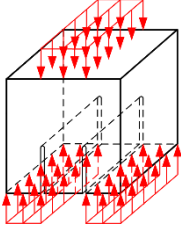
Tab. 6.1. Program badań parametrów mechanicznych betonów

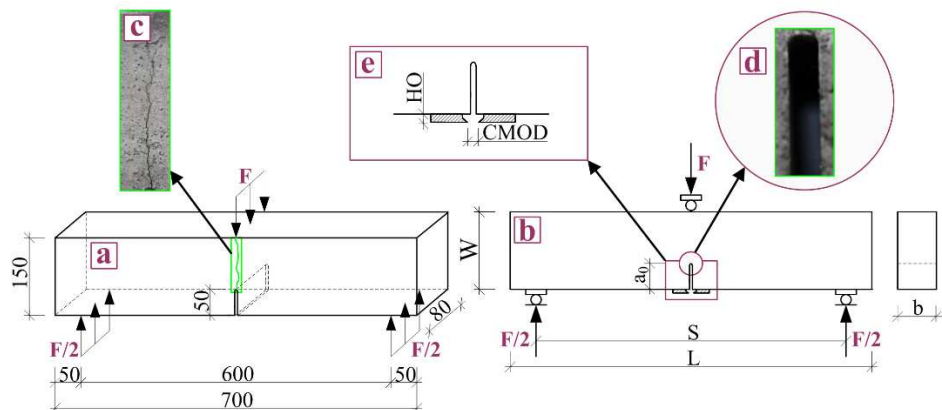
Rodzaj eksperymentu	Typ testu			
	Wytrzymałość na ściskanie (f_{cm})	Wytrzymałość na rozciąganie (f_{ctm})	Odporność na pęknięcie (K_{Ic}^S)	Odporność na pęknięcie (K_{IIc})
Ustalenie efektywnej ilości modyfikatora	+	–	+	+
Badania w niskich temperaturach	+	+	+	+

Podstawowymi eksperymentami, w podjętych analizach, były badania odporności na pęknięcie betonów, realizowane wg I i II modelu pęknięcia. Badania odporności na pęknięcie, wg I modelu pęknięcia, przeprowadzono na podstawie zaleceń RILEM [N13]. Na Rys. 6.1. pokazano schemat i szczegóły dotyczące próbki użytej w badaniach, natomiast widok stanowiska badawczego z opisem procedury badawczej zamieszczono w [194]. Dodatkowo w Roz. 7.3.2., na Rys. 7.31., pokazano widok belki pod prasą, po uprzednim procesie oddziaływania na nią niskiej temperatury.

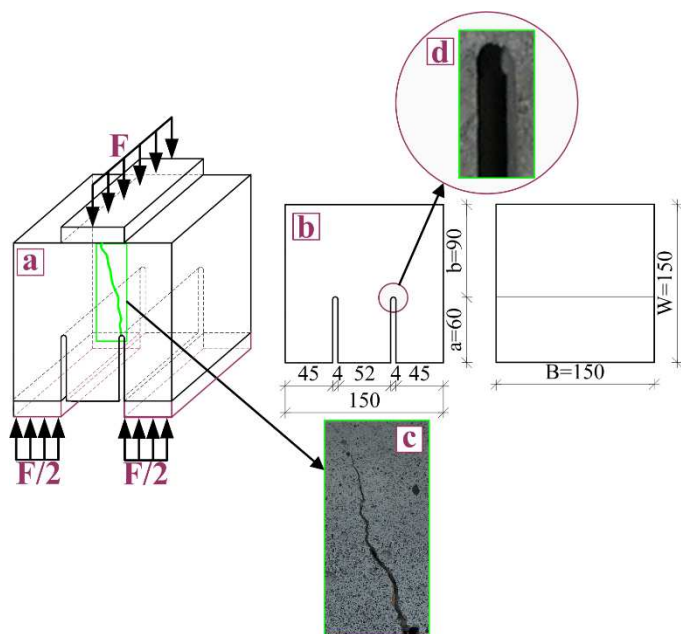
Badania odporności na pękanie, wg II modelu pękania, wykonano na próbce opracowanej przez J. Watkinsa [574]. Na Rys. 6.2. pokazano schemat i szczegóły dotyczące próbki użytej w badaniach, natomiast widok stanowiska badawczego z opisem przebiegu eksperymentu opisano w [194]. W Roz. 7.3.3., na Rys. 7.39., zamieszczono również widok zamrożonej próbki w trakcie badania.

Tab. 6.2. Szczegóły próbek wykorzystanych w badaniach parametrów betonów

Typ testu	Charakterystyka próbek	
	Wymiary [mm]	Geometria
Wytrzymałość na ściskanie	150x150x150	
Wytrzymałość na rozciąganie przy rozłupywaniu	150x150x150	
Odporność na pękanie – model I	700x150x80	
Odporność na pękanie – model II	150x150x150	



Rys. 6.1. Próbkę do badania odporności na pękanie przy I modelu pękania, a – schemat statyczny i obciążenia, b – geometria, c – przykładowa ścieżka pęknięcia, d – płaska końcówka rysy pierwotnej, e – zamocowanie uchwytów sprawdzianu zaciskowego; a_0 – głębokość rysy pierwotnej, $CMOD$ – rozwarzenie wierzchołka rysy, HO – grubość uchwytów sprawdzianu zaciskowego



Rys. 6.1. Próbkę do badania odporności na pękanie przy II modelu pękania, a – schemat statyczny i obciążenia, b – geometria z wymiarami, c – przykładowa ścieżka pęknięcia, d – płaska końcówka rysy pierwotnej,

Zakres badań parametrów fizycznych

Z punktu widzenia przydatności betonu modyfikowanego do zastosowania w konstrukcjach betonowych, pracujących w niskich temperaturach, jak również z uwagi na trwałość tych materiałów, równie istotnymi co badania parametrów mechanicznych są charakterystyki ich właściwości fizycznych.

Ważnym wskaźnikiem, z tego zakresu, jest m.in. mrozoodporność, natomiast na podstawie nasiąkliwości można prognozować trwałość betonu [268, 560]. Przepuszczalność definiowana jest jak synonim trwałości [399, 577], z kolei całość problemu betonów, pracujących w niskich temperaturach, sprowadza się wg Z. Rusina do jakościowej i ilościowej charakterystyki porów w betonie [487].

Dlatego, przeprowadzono dogłębną analizę, betonów modyfikowanych popiołami lotnymi krzemionkowymi w zakresie oceny ich parametrów fizycznych; obejmowała ona:

- określenie gęstości betonów, w 3 stanach wilgotności,
- analizę nasiąkliwości betonów,
- określenie odporności betonów na penetrację wody pod ciśnieniem,
- analizę porowatości betonów.

Uzyskane wyniki badań, z powyższych eksperymentów, były pomocne w wyjaśnieniu zachowania się poszczególnych rodzajów kompozytów – w podstawowych testach wytrzymałościowych i odporności na pękanie – przeprowadzonych w warunkach oddziaływania niskich temperatur.

W tym miejscu należy dodać, że pierwszy z przytoczonych powyżej istotnych parametrów, tzn. mrozoodporność betonów z popiołami lotnymi krzemionkowymi, był przedmiotem prac A. Nowak-Michty [408] i J. Wawrzeńczyka [577]. Większość problemów, związanych z tym zagadnieniem, została w tych artykułach dokładnie wyjaśniona.

6.1.2. Charakterystyka materiałów wykorzystanych w badaniach

Poniżej scharakteryzowano składy mieszanek betonowych, z których wykonano betony do przedmiotowych badań. Opisano również najistotniejsze cechy użytych komponentów. Ponieważ istotą prowadzonych eksperymentów było ustalenie wpływu modyfikacji kompozytów popiołami lotnymi krzemionkowymi, szczegółowe parametry zastosowanego dodatku opisano w oddzielnym podrozdziale (patrz. Roz. 6.2.).

W Tab. 6.3. zestawiono wykaz materiałów (z podaniem ich ilości na 1m^3 mieszanki betonowej), z których przygotowywano poszczególne serie betonów modyfikowanych popiołami lotnymi krzemionkowymi. W betonie referencyjnym i modyfikowanych przyjęto tą samą wartość wskaźnika wodno-spoiwowego $w/s = 0,4$. Dokładne powody przyjęcia takiej wartości podano w [194]. W pracy tej zamieszczono również wszystkie istotne informacje dotyczące procedur związanych z formowaniem i rozformowaniem próbek betonowych, oraz urządzeniami wykorzystywanymi do tych celów.

Tab. 6.3. Skład wagowy bazowej mieszanki betonowej

Materiał do wykonania mieszanki betonowej	Ilość materiału [kg/m ³]
Cement portlandzki CEM I 32,5 R; cementowni Chełm	352
Woda z wodociągu miejskiego	141
Kruszywo naturalne żwirowe 2–8 mm; złoża Las Suwalski	1205
Piasek kopalny 0–2 mm; złoża Markuszów	676
Popiół lotny krzemionkowy; Elektrociepłownia Puławy	zależna od stopnia modyfikacji betonu
Plastyfikator Liquol BV 18; firma BASF	2

Szczegóły dotyczące parametrów fizycznych, chemicznych i składu fazowego cementu, zastosowanego do wykonania mieszanek betonowych, zestawiono w Tab. 6.4. i 6.5.

Tab. 6.4. Parametry fizyczne cementu CEM I 32,5 R

Parametr fizyczny cementu	Wartości średnie	
Powierzchnia właściwa wg Blaine'a [cm ² /g]	3280	
Gęstość objętościowa [g/cm ³]	3,11	
Początek czasu wiązania [min]	207	
Koniec czasu wiązania [min]	298	
Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	po 2 dniach	23,3
	po 28 dniach	50,0
Zmiana objętości [mm]	0,56	

Tab. 6.5. Skład chemiczny i fazowy cementu CEM I 32,5 R

Składnik	Zawartość składnika [% mas.]	Udział faz mineralnych [% mas.]
SiO ₂	21,37	C ₃ S - 60,69
Al ₂ O ₃	5,02	C ₂ S - 15,82
Fe ₂ O ₃	2,40	C ₃ A - 9,24
CaO	63,95	C ₄ AF - 7,28
MgO	2,47	CaSO ₄ - 5,10 (gips)
SO ₃	3,0	Uwaga: Skład fazowy przeliczony ze wzorów Bogue'a
Na ₂ O	0,18	
K ₂ O	0,91	
Cl	0,057	
Części nierozpuszczalne	1,11	
Strata prażenia	1,24	

Istotne parametry fizyczne i wytrzymałościowe kruszyw, wykorzystanych do wykonania betonów, podano w Tab. 6.6.

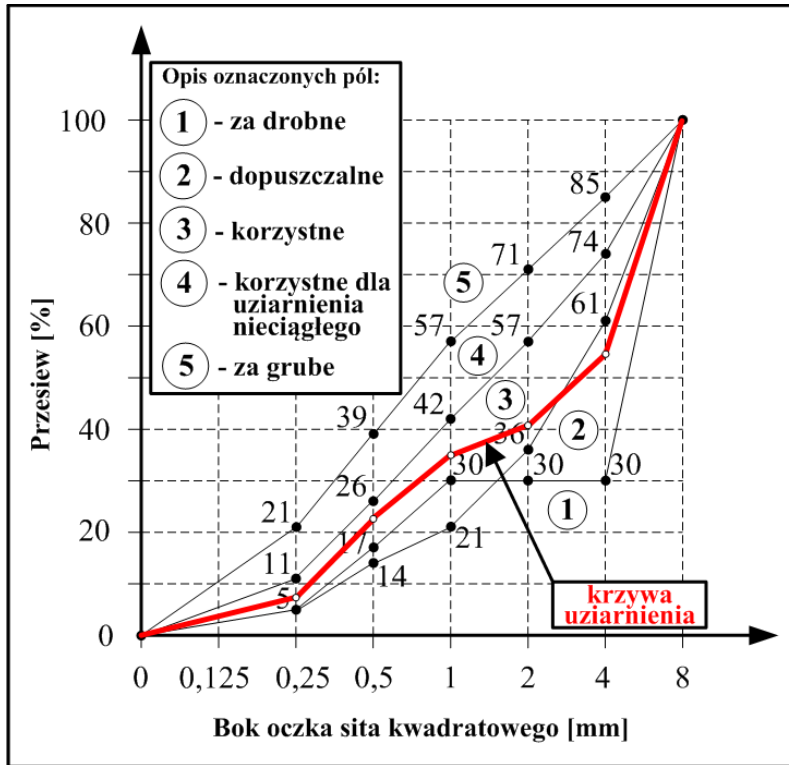
Tab. 6.6. Podstawowe właściwości kruszyw wykorzystanych w badaniach

Parametr kruszywa	Rodzaj kruszywa	
	Piasek	Żwir
Gęstość objętościowa [g/cm ³]	2,60	2,65
Gęstość nasypowa [g/cm ³]	2,20	2,25
Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	33	34
Moduł sprężystości [10 ² MPa]	330	330
Punkt piaskowy [%]	40,7	

Wszystkie betony zostały zaprojektowane z frakcji kruszywa grubego 2–8 mm, oraz piasku. Uziarnienie kruszyw przedstawiono w Tab. 6.7., natomiast krzywą uziarnienia, wg zaleceń normy DIN 4226-1 [N14], pokazano na Rys. 6.3. Jamistość kruszywa, wyznaczona metodą pośrednią – bazującą na wynikach gęstości nasypowej, wyniosła 25%.

Tab. 6.7. Uziarnienie zastosowanych kruszyw

Fracja [mm]	Zawartość frakcji [%]		
	Piasek	Kruszywo grube	Mieszanka
0÷0,125	2,9	0,7	1,7
0,125÷0,25	14,8	0,4	5,6
0,25÷0,5	41,1	0,4	15,3
0,5÷1,0	32,7	1,6	12,4
1,0÷2,0	4,5	6,9	5,7
2,0÷4,0	4,0	19,9	13,9
4,0÷8,0	0,0	63,1	40,2
8,0÷16,0	0,0	7,0	5,2
Punkt piaskowy	96,0	10,0	40,7



Rys. 6.3. Krzywa uziarnienia mieszanki zastosowanego kruszywa

W celu poprawy urabialności mieszanek betonowych zastosowano domieszkę plastyfikującą skomponowaną na bazie lignosulfonianów wapniowych o gęstości $1,16 \text{ g/cm}^3$ i zakresie dozowania $0,1 \div 1,0\%$ mas. cementu. Ilość użytego plastyfikatora podano w Tab. 6.3.

6.2. Charakterystyka popiołów lotnych krzemionkowych wykorzystanych do modyfikacji betonów

6.2.1. Celowość przeprowadzenia badań i ich zakres

Na efekt modyfikacji składu betonu, popiołami lotnymi krzemionkowymi, wpływa zarówno ilość użytego dodatku jak i jego właściwości. Takie cechy materiału jak: skład chemiczny i fazowy, powierzchnia właściwa czy aktywność pucolanowa mają decydujące znaczenie na końcowy, założony, efekt ulepszenia kompozytu. Dlatego – w celu scharakteryzowania właściwości fizykochemicznych i aktywności zastosowanych popiołów lotnych krzemionkowych – wykonano następujące badania popiołów: składu chemicznego i fazowego, analizy granulometrycznej, charakterystyki morfologii ziaren, analizy gęstości objętościowej, powierzchni właściwej i struktury mikroporów, oceny pucolanowości.

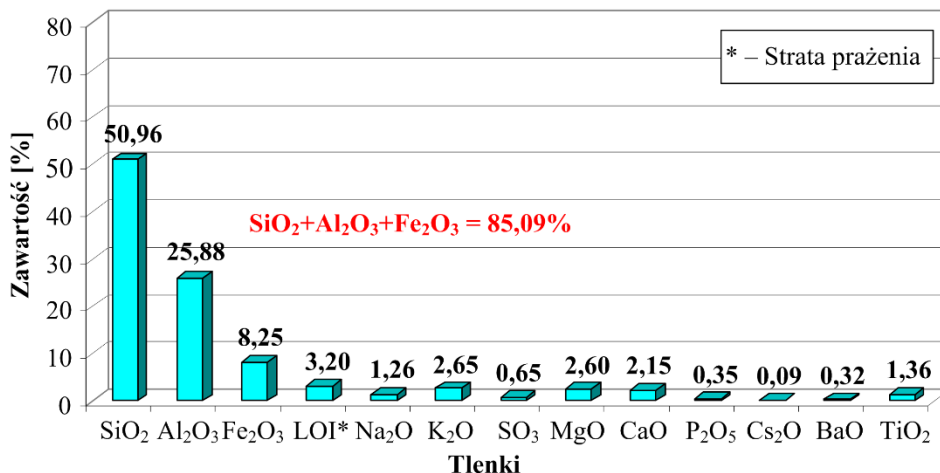
6.2.2. Wygląd i skład chemiczny popiołu lotnego krzemionkowego

Widok popiołu lotnego krzemionkowego, zastosowanego w badaniach, przedstawiono na Rys. 6.4. Jego kolor jest ciemnoszary, co świadczy o małej zawartości niepalonego węgla (Rys. 6.4.).



Rys. 6.4. Widok zastosowanego popiołu lotnego krzemionkowego

Skład chemiczny popiołu lotnego krzemionkowego oznaczono metodą XRF. Na Rys. 6.5. przedstawiono wagowy skład chemiczny zastosowanego popiołu lotnego, w którym dominującymi związkami są krzemionka (SiO_2) oraz tlenki glinu (Al_2O_3) i żelaza (Fe_2O_3). Suma tych tlenków, która wynosi 85,09%, oraz zawartości procentowe SiO_2 i Al_2O_3 , wskazują jednoznacznie, iż zastosowany w badaniach popiół lotny zaliczany jest, wg norm [N10, N11], do popiołów lotnych krzemionkowych. Proporcja podstawowych tlenków, która wynosi: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,97$, jak również zawartość CaO i SO_3 świadczą natomiast, że wykorzystany dodatek należy do grupy popiołów lotnych glinianowo – krzemianowych [157, 221].



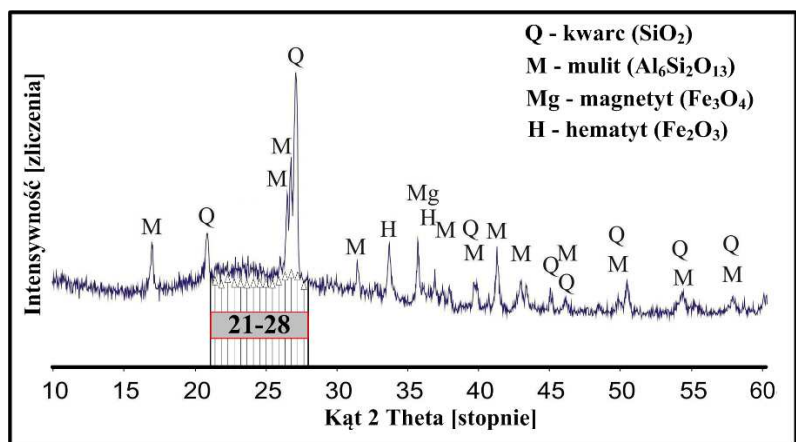
Rys. 6.5. Skład tlenkowy zastosowanego popiołu lotnego

6.2.3. Skład mineralny popiołów lotnych krzemionkowych

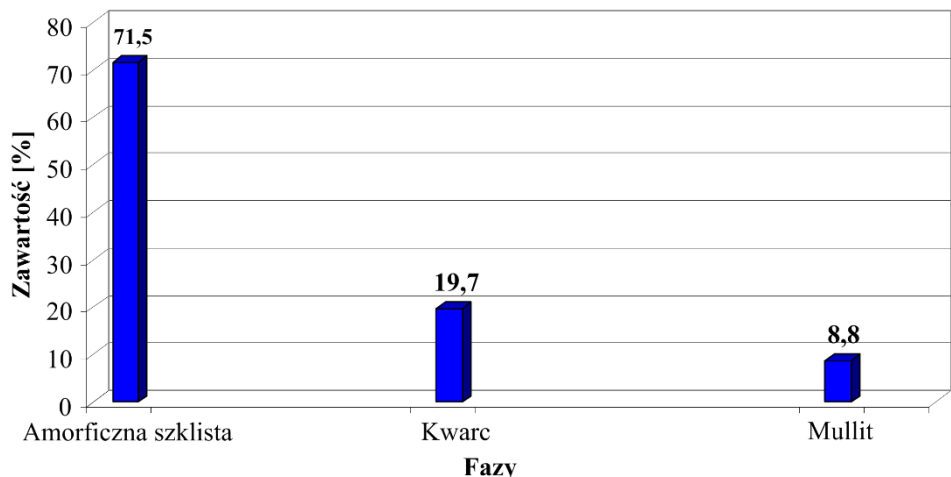
Ocenę składu fazowego popiołów lotnych krzemionkowych wykonano w oparciu o wyniki analizy XRD. Sposób przeprowadzenia badania, przy pomocy tego testu, szczegółowo opisano w [194]. Dodatkowo, procentową zawartość amorficznej fazy szklistej oraz faz krystalicznych, zidentyfikowano przy pomocy metody Rietvela [204] (por. Roz. 5.5.3.).

Na podstawie przeprowadzonej analizy rentgenograficznej można stwierdzić, że w składzie fazowym popiołów lotnych krzemionkowych, obok szkła, występują cztery składniki krystaliczne: kwarc, mulit, magnetyt i hematyt (Rys. 6.6.). Na dyfraktogramie można ponadto zaobserwować charakterystyczne podniesienie tła refleksów w zakresie kąta 21° – $28^\circ 2\theta$ [156], oraz relatywnie małą intensywność pików faz kwarcu i mulitu. Taki obraz składu fazowego zastosowanych popiołów lotnych świadczyć może o ich drobnym uziarnieniu, oraz wysokiej aktywności pucolanowej [555].

Potwierdzeniem tego mogą być procentowe wyniki dużej zawartości amorficznej fazy szklistej – 71,5% i sumy faz krystalicznych – 28,5%, wykonane przy pomocy metody Rietvela (Rys. 6.7.). Znaczna ilość szkła w popiołach lotnych krzemionkowych jest jednym z czynników decydujących o jego dobrej jakości i wysokiej aktywności pucolanowej.



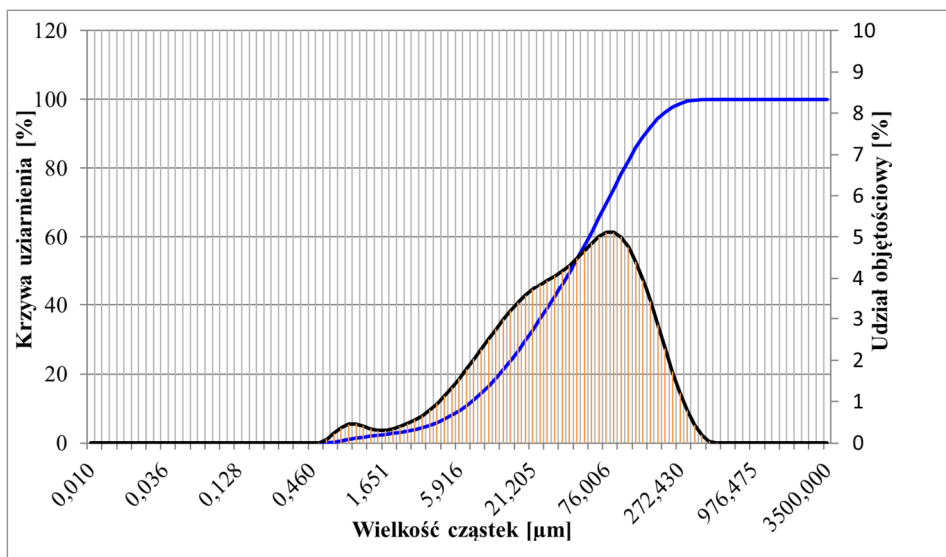
Rys. 6.6. Dyfraktogram XRD zastosowanego popiołu lotnego krzemionkowego



Rys. 6.7. Skład fazowy zastosowanego popiołu lotnego krzemionkowego

6.2.4. Skład ziarnowy popiołów lotnych krzemionkowych

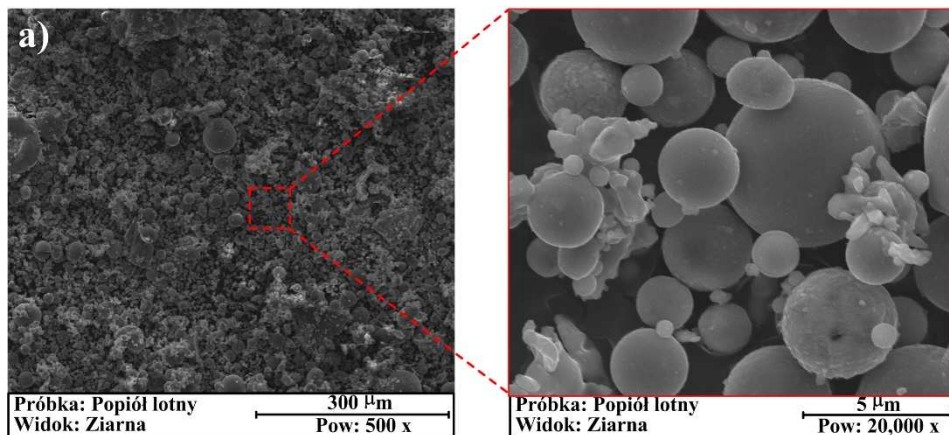
Analizę granulometryczną próbki popiołów lotnych krzemionkowych, zastosowanych w badaniach, przeprowadzono metodą laserową w zakresie pomiarowym 0,01–3500 μm . Dokładny opis metody badawczej oraz procedury i urządzenia pomiarowego podano w [194]. Na Rys. 6.8. przedstawiono wykres wielkości cząstek popiołów lotnych krzemionkowych wraz z krzywą ich uziarnienia.



Rys. 6.8. Uziarnienie zastosowanego popiołu lotnego krzemionkowego

W wyniku przeprowadzonych badań ustalono, że wielkości ziaren w popiołach są zawarte w przedziale 0–180 μm . 2% ziaren jest mniejsze niż 1 μm , a 20% mniejsze niż 10 μm . 55% ziaren ma wymiary mniejsze niż 50 μm , a 82% to ziarna poniżej 100 μm . Rozkład ziarnowy popiołu ma jedno maksimum wynoszące około 75 μm , czyli jest to rozkład jenomodalny. Średnia wartość wymiaru ziarna wynosi 30 μm , a odchylenie standardowe 7 μm . Na podstawie Rys. 6.4. i powyższych informacji popiół można uznać za drobno uziarniony.

Drobne uziarnienie badanych popiołów zaobserwowano również w badaniach SEM. Na Rys. 6.9. pokazano charakterystyczną morfologię ziaren popiołów lotnych krzemionkowych, przy dwóch znacząco różnych powiększeniach. Przedstawione zdjęcia obrazują ziarna popiołów o wielkości od kilku do około 50 μm , oraz charakterystyczne cenosfery. Morfologicznie, w całym zbiorze cząstek, dominują popioły o sferycznych i regularnych kształtach z zeszkliwionymi powierzchniami.



Rys. 6.9. Morfologia ziaren zastosowanego popiołu lotnego krzemionkowego:
a) Pow: 500 x, b) Pow: 20,000 x

Wyniki z analizy granulometrycznej oraz badań mikroskopowych wskazują na drobne uziarnienie zastosowanych popiołów lotnych krzemionkowych i dowodzą o wysokiej aktywności tych dodatków mineralnych.

6.2.5. Gęstość objętościowa popiołów lotnych krzemionkowych

Gęstość objętościową popiołów oznaczono metodą piknometryczną, wg [N15]. Średnia wartość gęstości z 3 uzyskanych wyników wyniosła 2,14 g/cm³.

6.2.6. Parametry teksturalne popiołów lotnych krzemionkowych

Powierzchnię właściwą popiołów lotnych krzemionkowych wyznaczono dwoma metodami pomiarowymi tj. BET – S_{BET} i Blaine'a – $S_{Blaine'a}$. Dodatkowo wyznaczono szczegółowe parametry teksturalne materiału, tzn. objętość mikroporów – V_{mic} i średnice mikroporów – D_{mic} . Dokładny opis procedury badawczej podano w [194]. Wyniki z badań powierzchni właściwej popiołów lotnych krzemionkowych i oceny ich mikroporowatości zestawiono w Tab. 6.8.

Tab. 6.8. Parametry tekstury popiołu lotnego

Materiał	Analizowany parametr			
	S_{BET} [m ² /g]	$S_{Blaine'a}$ [m ² /g]	V_{mic} [cm ³ /g]	S_{mic} [m ² /g]
Popiół lotny	2,767	0,364	0,0005	0,1672

6.2.7. Aktywność pucolanowa popiołów lotnych krzemionkowych

Zakres przeprowadzonych eksperymentów

Właściwe określenie aktywności pucolanowej popiołów lotnych wymaga zbadania tej właściwości na podstawie co najmniej dwóch wzajemnie uzupełniających się metod pomiarowych, por. Roz. 2.3.2. Do oceny aktywności pucolanowej zastosowanych popiołów lotnych krzemionkowych wytypowano zatem po jednej, technice pomiarowej, zarówno z grupy metod chemicznych – wg amerykańskiej normy ASTM C379-65T [N12], jak i fizycznych – wg polskiej normy PN-EN 450-1 [N9]. Do eksperymentów wybrano metody najczęściej wykorzystywane i najbardziej charakterystyczne w swoich grupach.

Badanie aktywności pucolanowej wg normy ASTM C379-65T

W metodzie tej aktywność pucolanowa popiołów lotnych określana jest na podstawie oznaczenia w nich ilości SiO_2 i Al_2O_3 , które zostaną wyługowane z badanej próbki, w wyniku ogrzewania jej w roztworze 0,5 molowym NaOH przez 1,5 godziny, w temperaturze 80°C . Za aktywne w tym badaniu, czyli wchodzące w reakcję z wodorotlenkiem wapnia, uznaje się te części krzemionki i tlenku glinu, wyrażone w procentach masowych, które ulegną rozpuszczeniu w NaOH.

W Tab. 6.9. zestawiono średnie wartości z uzyskanych wyników. Na podstawie przeprowadzonych badań aktywności ustalono, że sumaryczna zawartość reaktywnych tlenków w analizowanym materiale nieznacznie przekracza 20%. Uzyskany wynik wskazuje niewątpliwie na pucolanowy charakter badanych popiołów lotnych [555].

Tab. 6.9. Aktywność pucolanowa popiołów lotnych krzemionkowych wg ASTM C379-65T

Tlenek aktywny	Uzyskany wynik [%]
SiO_2 reakt.	13,31
Al_2O_3 reakt.	7,22
SiO_2 reakt. + Al_2O_3 reakt.	20,53

Badanie aktywności pucolanowej wg normy PN-EN 450-1

Określenie pucolanowości popiołów lotnych krzemionkowych wg zapisów normy PN-EN 450-1 [N9] polega na wyznaczeniu tzw. wskaźnika aktywności pucolanowej. Wskaźnik ten jest wyrażony jako stosunek w procentach wytrzymałości na ściskanie beleczek z zaprawy normowej, wykonanej z użyciem mieszaniny 75% masy cementu porównawczego i 25% masy popiołów lotnych, do wytrzymałości na ściskanie badanych beleczek ze znormalizowanej zaprawy, będących w tym samym wieku, wykonanych z użyciem 100% cementu porównawczego. Jako cementu porównawczego należy użyć cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R, który powinien spełniać wymagania normy [N9]. Wskaźnik aktywności pucolanowej popiołów lotnych powinien osiagnąć po 28 dniach wartość $\geq 75\%$, natomiast po 90 dniach wartość $\geq 85\%$.

W Tab. 6.10. zestawiono średnie wartości wskaźnika aktywności pucolanowej uzyskane w obu okresach czasowych.

Tab. 6.10. Aktywność pucolanowa popiołów lotnych krzemionkowych wg PN-EN 450-1

Wiek [dni]	Wskaźnik aktywności [%]
28	92,13
90	111,84

Na podstawie wyników z przeprowadzonych badań można stwierdzić, że aktywność pucolanowa badanego popiołu lotnego krzemionkowego spełnia w pełni wymagania normy [N9]. Wskaźnik aktywności wyniósł po 28 dniach: 92,13%, natomiast po 90 dniach: 111,84%, co oznacza że przekracza on znacznie minimalne wartości podane w wymaganiach normy [N9].

Konkluzje wynikające z badań aktywności pucolanowej

Badania aktywności pucolanowej popiołów lotnych pozwalają ocenić wartość użytkową materiału, a tym samym możliwość jego zastosowania w przemyśle cementowym. Wg zapisów polskiej normy [N9] o jakości popiołów świadczą wyniki uzyskane w metodzie fizycznej, na podstawie której określa się wskaźnik aktywności pucolanowej jako stosunek wytrzymałości zaprawy wykonanej na bazie czystego cementu portlandzkiego do wytrzymałości zaprawy zawierającej 25% mas. popiołu. Wymagane jest aby pucolanowość materiału określić po 28 i 90 dniach. Termin 90-dniowy związany jest z wolnym reagowaniem aktywnych składników popiołu lotnego krzemionkowego z wodorotlenkiem wapnia a tym samym wolniejszym przyroście wytrzymałości kompozytów popiołowych.

Zgodnie z ogólnie przyjętymi założeniami badania aktywności pucolanowej przeprowadzono dwoma wzajemnie uzupełniającymi się metodami. Oceny dokonano korzystając zarówno z metody chemicznej jak i fizycznej. W badaniach opierano się na wytycznych dotyczących pomiarów pucolanowości podanych w normach [N9, N12].

Biorąc pod uwagę wyniki aktywności pucolanowej popiołów uzyskane z obu metod pomiarowych, można stwierdzić że z uwagi na uzyskane wartości wskaźników aktywności po 28 i 90 dniach popioły lotne krzemionkowe spełniają wymagania dotyczące aktywności pucolanowej wg PN-EN 450-1 [N9]. Ponadto charakteryzują się wysoką zawartością tlenków aktywnych wchodzących w reakcję z wodorotlenkiem wapnia.

6.2.8. Podsumowanie badań oceniających właściwości popiołów lotnych krzemionkowych

Charakterystykę popiołów lotnych krzemionkowych, wykorzystanych do wykonania mieszanek betonowych, przeprowadzono na podstawie oceny ich składu chemicznego i fazowego, badań teksturalnych, oraz analizy granulometrycznej. Dodatkowo określono aktywność pucolanową popiołów zarówno metodą chemiczną jak i fizyczną.

Analiza związków chemicznych występujących w popiołach wskazuje, że składają się one głównie z krzemionki oraz tlenków glinu i żelaza. Procentowa suma tych 3 związków chemicznych znacznie przekracza 75% (Rys. 6.2.). Mineralogicznie popioły zbudowane są w przeważającej części ze szkła, kwarcu i mulitu. Występują w nich również takie fazy jak magnetyt i hematyt (Rys. 6.3., 6.4.).

Ziarna popiołów charakteryzują się owalnymi regularnymi kształtami o drobnym uziarnieniu (Rys. 6.5.). Ponad 50% ziaren ma wymiary mniejsze od 50µm, a ich wartość średnia wynosi 30 µm (Rys.6.5.). Sprawia to, że w popiołach dominują cząstki o najbardziej pożądanym średnicach – poniżej 45 µm, które charakteryzują się ponadto zwiększoną pucolanowością [161, 556]. Wysoką aktywność popiołów lotnych krzemionkowych o drobniejszym uziarnieniu i wzajemną korelację obu tych parametrów potwierdzają m.in. badania przedstawione w pracy [156], oraz wyniki badań własnych. W toku eksperymentów oceniających aktywność pucolanową popiołów dwoma metodami ustalono, że zawierają one w swoim składzie ponad 20% składników aktywnych. Sprawia to, że wytrzymałości zapraw, wykonanych z tymi dodatkami, charakteryzują się zdecydowanie wyższymi wynikami w stosunku do wytrzymałości zapraw wykonanych na jednoskładnikowym spoiwie CEM. Wskaźniki aktywności ustalane wg zapisów [N9], zarówno po 28 jak i 90 dniach, wyraźnie przekraczają wymagania normowe (Tab.6.10.).

Drobne uziarnienie popiołów wpływa korzystnie na wzrost ich powierzchni właściwej. Wysoką wartość tego parametru zaobserwowano zarówno w badaniach metodą BET jak i Blaine'a (Tab. 6.8.).

Na podstawie wyników badań opisanych w powyższym podrozdziale można stwierdzić, iż zastosowany krzemionkowy popiół lotny jest materiałem, który charakteryzuje się drobnym uziarnieniem i wysoką aktywnością pucolanową. Może być zatem uznany jako modyfikator spoiwa cementowego o dobrych parametrach, który będzie wpływał pozytywnie na zmiany w strukturze kompozytów cementowych.

6.3. Określenie efektywnej ilości modyfikatora

6.3.1. Informacje ogólne

Procentową ilość popiołów lotnych krzemionkowych, przy której beton uzyskuje maksymalną odporność na pękanie, określono na podstawie wyników badań wg I i II modelu pękania. Uzyskane rezultaty starano się potwierdzić dodatkowo wynikami, otrzymanymi w trakcie realizacji podstawowego testu wytrzymałościowego dla betonu, tj. badania wytrzymałości na ściskanie. W ostatnim etapie dokonano wnikliwej analizy struktur wszystkich betonów, na podstawie wykonanych zdjęć SEM i wykresów EDS.

W tym miejscu należy zwrócić uwagę, że aby osiągnąć zamierzony efekt eksperymentu i prawidłowo oszacować wartości parametrów mechaniki pękania w kompozytach betonowych należy dobrać odpowiednią technikę analizy uszkodzeń, która powinna być – ekonomiczna, szybka i charakteryzować się dużą rozdzielczością tzn. wykrywać bardzo małe rysy, a także powinna łatwo wiązać się z systemem analizy obrazu, żeby dostarczyć

informacji ilościowych. Dzięki temu możliwe jest wychwycenie nawet bardzo subtelnych różnic w uzyskiwanych wynikach badawczych. W związku z tym, w celu dokładnego oszacowania parametrów mechaniki pęknięcia w elementach betonowych, często do ich oceny stosuje się równolegle 2 lub nawet 3 metody badawcze. Większość z wykorzystywanych obecnie technik pomiarowych scharakteryzowano w [194].

Biorąc powyższe pod uwagę, w badaniach własnych, dokonano ustalenia efektywnej ilości popiołów lotnych krzemionkowych w betonie. Wnioski z przeprowadzonych badań oparto na wynikach parametrów mechaniki pęknięcia K_{Ic}^S i K_{Iic} , które uzyskano z 2 różnych urządzeń pomiarowych. Eksperymenty zrealizowano z wykorzystaniem prasy wytrzymałościowej MTS 810, oraz systemu cyfrowej korelacji obrazu (Digital Image Correlation – DIC) z oprogramowaniem ARAMIS.

Wykorzystany w badaniach system optyczny służy do bezkontaktowych, trójwymiarowych – 3D pomiarów odkształceń. Podczas badań analizuje, oblicza i dokumentuje deformacje próbek, po czym uzyskane wyniki przedstawia w formie graficznej. Dzięki temu istnieje możliwość pełniejszego zrozumienia zachowań badanego elementu w procesie jego obciążania. ARAMIS na podstawie zdjęć wykonanych cyfrowymi kamerami rozpoznaje strukturę powierzchni mierzonego obiektu (każdemu pikselowi na zdjęciu są przypisane odpowiednie współrzędne). Jako stan zerowych odkształceń system przyjmuje pierwsze zdjęcie wykonane przed obciążeniem, czyli przy braku deformacji próbki. Kolejne zdjęcia wykonywane są sukcesywnie podczas postępującego procesu obciążania badanego elementu aż do jego zniszczenia. Za pomocą algorytmu korelacji i matematycznych obliczeń regulacji obliczany jest automatycznie dokładny model z przecięć promieni, pozycji kamery i dystorsji obiektywu. Wynikowe współrzędne przedmiotu na części powierzchni są ustawione w siatkę o wysokiej rozdzielczości odzwierciedlającą powierzchnię badanego przedmiotu. Porównanie współrzędnych 3D punktów elementu skutkuje rzeczywistymi przesunięciami i odkształceniami 3D. Naprężenia oblicza się uwzględniając kształt geometryczny próbki zgodnie z zasadami teorii plastyczności. Przekształcenia współrzędnych pozwalają uzyskać zróżnicowany widok zachowania się elementu. Gdy badany przedmiot był analizowany na różnych etapach obciążenia, wszystkie wyniki można przedstawić jako animacje. Dostępne są również wartości zależne od czasu, np. prędkość odkształceń. Dla określonych punktów wszystkie wyniki pomiarów mogą być pokazane na wykresach. W zależności od wymaganej dokładności przed rozpoczęciem testów ustawiana jest częstotliwość z jaką robione będą zdjęcia. Po nagraniu wszystkich zdjęć ARAMIS porównuje je i oblicza przemieszczenia oraz odkształcenia w punktach i przekrojach charakterystycznych dla danego obiektu [194].

System ARAMIS wyróżnia się następującymi cechami:

- może być użyty do pomiarów dwu- i trójwymiarowych,
- zdjęcia porównywane są między sobą przypisując charakterystycznym punktom kwadratowe lub prostokątne małe płaszczyzny (np. 15 x 15 pikseli) zwane fasetkami, które następnie odnajdywane są przez system na kolejnych zdjęciach,
- automatycznie kompensuje ewentualne zmiany w oświetleniu podczas prowadzonych badań,
- prostym przygotowaniem próbki do badań; podobnie jak w metodzie rastrowej, w przypadku zbyt jednorodnej tekstury należy stworzyć na powierzchni próbki jednorodny lub losowy deseń,
- bardzo dużym polem pomiarowym, które umożliwia obiektom od 1 do 2000 mm przeprowadzanie badań za pomocą tego samego czujnika,
- odkształcenia względne są mierzalne w zakresie od 0,01% do kilkuset procent,
- pełnym polem pomiarowym i przedstawianiem wyników w sposób trójwymiarowy oraz gęstym rastrem zbierania pomiarów,
- lepszym zrozumieniem pracy oraz stanu przemieszczenia badanego obiektu, dzięki graficznemu przedstawieniu wyników pomiarów,
- wysoką mobilnością systemu dzięki wykorzystaniu specjalnych walizek, w które system w krótkim czasie może być zapakowany i bez problemu przetransportowany w inne miejsce,
- odwzorowaniem zgodnym z metodą 3-2-1,
- obliczenia i wyniki pomiarów mogą być przedstawione za pomocą kolorów standardowych bądź wybranych przez użytkownika,
- generuje raporty, funkcje pomiarowe, wyniki,
- możliwością zautomatyzowania często powtarzanych czynności,
- możliwością zbierania dodatkowych sygnałów za pomocą własnej elektroniki; do siedmiu kanałów analogowych jednocześnie.

Z uwagi na szeroki zakres możliwości pomiarowych system ARAMIS znajduje zastosowanie w wielu pracach badawczych. Zalicza się do nich:

- badania materiałowe,
- określanie wytrzymałości,
- wymiarowania części składowych,
- badanie zachowań nieliniowych,
- charakteryzowanie procesów pełzania i starzenia,
- określanie granicznej krzywej tłoczenia,
- sprawdzanie modeli wykonanych przy pomocy metody elementów skończonych,
- określanie charakterystyk materiałowych,
- analiza zachowań materiałów jedno- i niejednorodnych podczas procesu deformacji,
- obliczanie odkształceń.

ARAMIS jest szczególnie przydatny do pomiarów trójwymiarowych odkształceń powodowanych obciążeniami statycznymi, dynamicznymi lub długotrwałymi. W przypadku badań kompozytów betonowych wykorzystywany jest on często do pomiarów szerokości pęknięć w obciążonych elementach, np. [187, 193, 201].

Ponadto należy nadmienić, że technika DIC jest obecnie bardzo często stosowana do badań: uszkodzeń, deformacji, zarysowań i parametrów mechaniki pęknięcia zarówno w elementach betonowych, żelbetowych, np. [216, 217] jak i wzmacnianych materiałami kompozytowymi [215]. Pozwala ona na precyzyjne wnioskowanie o momencie inicjacji i etapach propagacji rys w elementach konstrukcyjnych z matrycami cementowymi [294]. Dlatego, aby w pełni wykorzystać możliwości użytego urządzenia, przeprowadzono dodatkowo częściową analizę rozwoju rys pierwotnych; zarówno w belkach (I model pęknięcia) jak i kostkach (II model pęknięcia). Ponadto, użycie, w prezentowanych badaniach, systemu DIC pozwoliło na zwalidowanie wyników odporności na pęknięcie otrzymanych metodą tradycyjną.

Badania przeprowadzono na 4 seriach betonów z różną ilością dodatku popiołów lotnych krzemionkowych, tzn.:

- FA-00 (bez dodatku),
- FA-10 (z 10% dodatkiem),
- FA-20 (z 20% dodatkiem),
- FA-30 (z 30% dodatkiem).

Oprócz ustalenia poziomu procentowego dodatku popiołów lotnych krzemionkowych – przy którym materiał charakteryzuje się najkorzystniejszymi parametrami mechanicznymi – w zakresie tej części badań było również ustalenie, które z powyższych modyfikacji przynoszą wyraźne pozytywne i negatywne efekty związane ze zmianą właściwości kompozytu. W tym celu, oprócz analizy wyników badań odporności na pęknięcie i wytrzymałości na ściskanie zbadano również struktury każdego z betonów. Do tego celu wykorzystano analizy SEM i EDS. Wnioski z przeprowadzonych eksperymentów pozwoliły na wytypowanie 2 zakresów procentowych dodatku popiołów lotnych krzemionkowych, które będą wykorzystane w dalszej części badań – analizie parametrów fizycznych betonów i ocenie ich właściwości w wyniku oddziaływania niskich temperatur.

6.3.2. Efektywna ilość dodatku w badaniach wg I modelu pęknięcia

Badania odporności na pęknięcie, wg I modelu pęknięcia, przeprowadzono na belkach trójpunktowo zginanych, wg schematu podanego na Rys. 6.1. i w Tab. 6.2. Dokładny widok stanowiska badawczego oraz wszystkie szczegóły dotyczące procedury badawczej podano w [194].

W toku eksperymentów oszacowano wielkość sił maksymalnych F_{\max} , powodujących rozwój rys pierwotnych oraz wykonano wykresy zależności siła (F) – rozwarcie wylotu szczeliny (crack mouth opening displacement – $CMOD$); F – $CMOD$. Dzięki temu wyodrębniono charakterystyczne różnice w ścieżkach pęknięcia dla poszczególnych rodzajów kompozytów, oraz przeanalizowano etapy rozwoju rys pierwotnych. Znajomość sił F_{\max} oraz kątów pochylenia krzywych

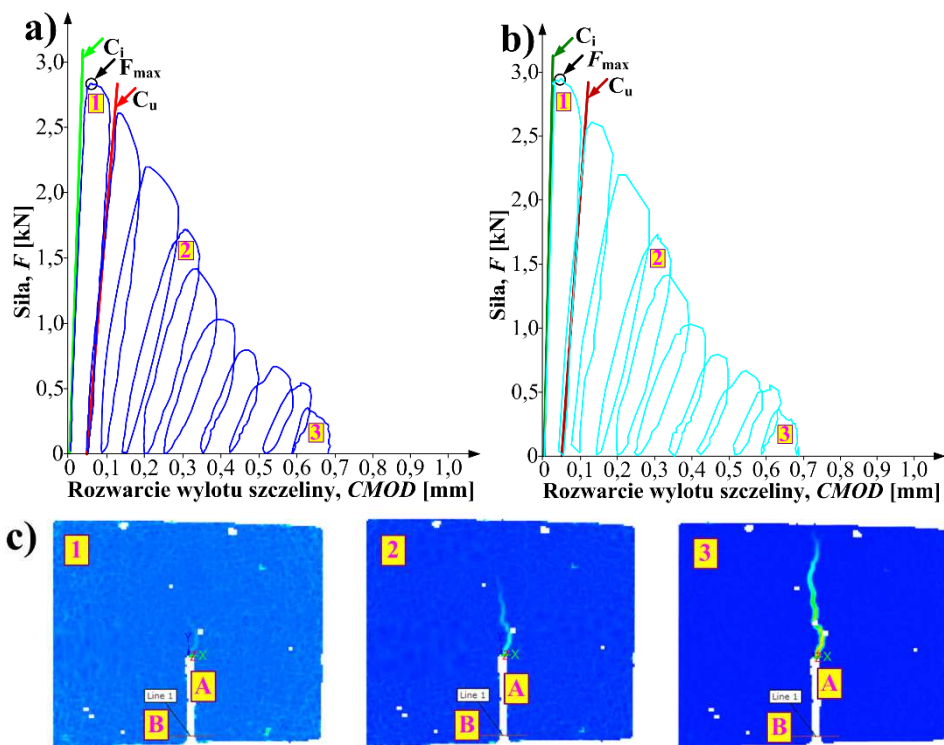
$F-CMOD$, w pierwszych 2 etapach obciążenia belek, umożliwiły wyznaczenie wartości K_{Ic}^S dla każdej z próbek. Wyniki odporności na pękanie, uzyskane dla obu systemów pomiarowych, zestawiono w zbiorczej tabeli – Tab. 6.11.

Tab. 6.11. Średnie wartości analizowanych parametrów uzyskanych z obu urządzeń

Analizowany parametr	Seria betonu			
	FA-00	FA-10	FA-20	FA-30
f_{cm} [MPa]-%	47,51-100	48,55-102,2	48,96-103,1	45,10-94,9
$K_{Ic}^S(MTS)$ [MN/m ^{3/2}]-%	1,06-100	1,07-101,8	1,09-102,9	0,93-87,8
$K_{Ic}^S(DIC)$ [MN/m ^{3/2}]-%	1,12-100	1,13-102,1	1,16-103,5	0,99-88,4
$K_{IIc}(MTS)$ [MN/m ^{3/2}]-%	4,24-100	4,32-101,9	4,39-103,5	3,65-86,1
$K_{IIc}(DIC)$ [MN/m ^{3/2}]-%	4,48-100	4,58-102,2	4,66-104,0	3,88-86,6

Na podstawie analizy wyników badań można stwierdzić że dodatek 10% popiołów lotnych krzemionkowych powoduje wzrost K_{Ic}^S o niecałe 2%, natomiast dodatek 20% o około 3%. W przypadku większej ilości mikrowypełniacza, tzn. 30% widać wyraźne spadki ocenianego wskaźnika, o około 13% (Tab. 6.11.). Przedstawione wyniki odporności na pękanie, w ujęciu liniowym, są zatem jakościowo zbieżne z wartościami uzyskanymi dla $CTOD_c$, czyli parametru z obszaru nieliniowej mechaniki pękania betonu [187, 193].

Na Rys. 6.10. pokazano porównanie przykładowych wykresów $F-CMOD$, tzn. uzyskanych na prasie MTS 810; z podłączonym ekstensometrem osiowym [194] (Rys. 6.10.a, kolor ciemny niebieski) oraz stworzonych w systemie ARAMIS (Rys. 6.10.b, kolor jasny niebieski); dzięki zastosowaniu linii pomiarowej umiejscowionej w dolnej strefie rysy pierwotnej (Rys. 6.10.c). Wykresy wykonano dla jednej z próbek betonu o najwyższej odporności na pęknięcie, tj. FA-20 (Tab. 6.11.). Na wykresach zaznaczono punkty występowania sił F_{max} oraz tangensy pochylenia krzywych C_i i C_u w 2 pierwszych fazach obciążenia. Pokazano również 3 charakterystyczne etapy propagacji rysy pierwotnej odnoszące się do zaburzeń na wykresach $F-CMOD$. Mapy z rozwojem rysy z rysunku 6.10.c przedstawiają odpowiednio: 1 – moment jej inicjacji, 2 – fazę rozwoju, 3 – etap na krótko przed zniszczeniem próbki. Wnikliwe analizy procesów pękania w betonach z popiołami lotnymi krzemionkowymi, z wykorzystaniem do tego celu systemu cyfrowej korelacji obrazu przedstawiono również w [187, 193].



Rys. 6.10. Przykładowe wykresy F - $CMOD$ uzyskane z obu urządzeń pomiarowych, dla próbki FA-20: a) wynik z prasy MTS 810, b) wynik z systemu DIC, c) 1,2,3-etapy propagacji rysy; A–rysa pierwotna, B–linia pomiarowa

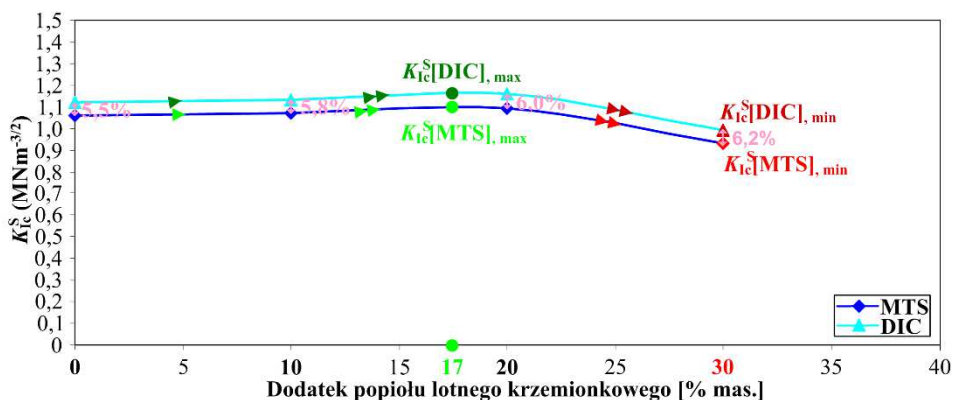
Porównując wykresy uzyskane na podstawie wyników z prasy MTS 810 i systemu DIC widać, że charakteryzują się one dosyć dobrą zbieżnością. Podobieństwa dotyczą kształtu wykresów i pochylenia krzywych, szczególnie w istotnych dla wyników odporności na pękanie pierwszych dwóch cyklach obciążenia. W trakcie analiz zaobserwowano również podobne wartości sił maksymalnych, niezbędnych do obliczenia parametru K_{Ic}^S .

Jednak, na podstawie dokładnej analizy wykresów F - $CMOD$, uzyskanych z obu systemów pomiarowych, można stwierdzić że pochylenia krzywych uzyskanych z systemu DIC są mniejsze o około kilkanaście procent w porównaniu z wykresami otrzymanymi z prasy. Dodatkowo, siły F_{max} są większe od kilku do kilkunastu procent w przypadku badań systemem DIC.

Po dogłębnej analizie wykresów, z Rys. 6.10., widać wyraźnie, że po kilku cyklach zmęzeniowych podobieństwa w wykresach z prasy MTS 810 i systemu DIC zaczynają się wyraźnie zacierać. Występujące różnice w wartościach F_{max} oraz pochyleniach krzywych F - $CMOD$, otrzymanych z obu systemów pomiarowych, spowodowały że wartości K_{Ic}^S w poszczególnych seriach kompozytów, również różniły

się nieznacznie między sobą (Tab. 6.11.). Z uwagi na fakt, że program ARAMIS jest bardzo czuły i jest w stanie identyfikować moment tworzenia się pierwszych rys w materiale – o rozwarości 0,01 mm – mógł on o wiele wcześniej zaobserwować moment początku rozwoju zamodelowanej rysy pierwotnej. Był to jeszcze etap pracy belki kiedy beton, w obszarze rysy pierwotnej, nie uległ rozluźnieniu i nie spowodował zmiany sztywności elementu. Dlatego, w przypadku badań system DIC wartości sił maksymalnych były większe a pochYLENIA krzywych $F-CMOD$ mniejsze (Rys. 6.10.).

Prasa MTS 810 moment uszkodzenia belki, czyli wzrostu rysy pierwotnej, rejestrowała z niewielkim opóźnieniem w porównaniu do zapisów systemu DIC. W związku z tym wykres $F-CMOD$ prezentował już zachowanie się materiału po wstępnym uszkodzeniu (które w dokładny sposób zapisywał system DIC). Siła F_{max} była już wtedy o nieco mniejszej wartości, a materiał o obniżonej sztywności, czyli większym pochYLENIU wykresu $F-CMOD$. Sytuacja taka spowodowała, że wyniki odporności na pękanie otrzymane w programie Aramis były nieznacznie większe w porównaniu do K_{Ic}^S uzyskanych na prasie MTS. Różnice w uzyskanych wartościach wyniosły od 5 do 6%, a dokładnie zobrazowano je na Rys. 6.11. Zaznaczono na nim również procentową wartość dodatku popiołów lotnych krzemionkowych, przy której występowało maksimum K_{Ic}^S . W przypadku obu systemów pomiarowych wartość ta wyniosła 17% (Rys. 6.11.).



Rys. 6.11. Zależność K_{Ic}^S od ilości dodatku popiołów lotnych krzemionkowych

6.3.3. Efektywna ilość dodatku w badaniach wg II modelu pękania

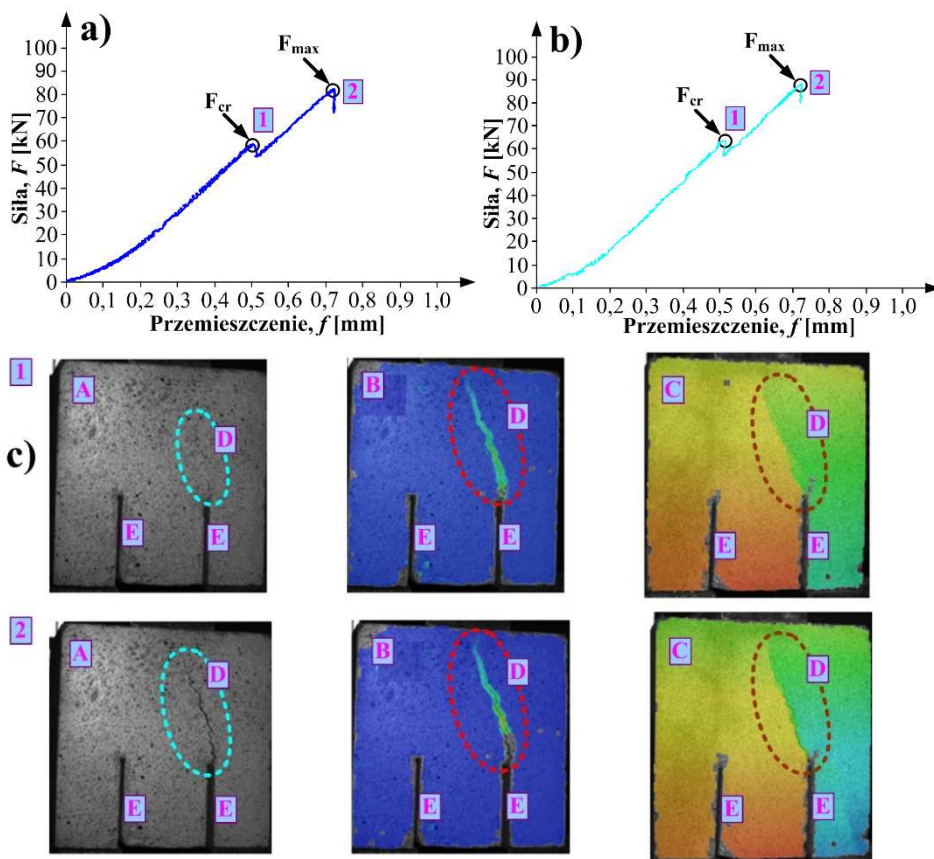
Badania odporności na pękanie, przy II modelu pękania, przeprowadzono na kostkach, wg schematu podanego na Rys. 6.2. i w Tab. 6.2. Stanowisko badawcze i procedurę realizacji eksperymentu podano w [194].

W trakcie badań, dla każdej próbki, wykonywano wykresy zależności siła (F) – przemieszczenie (f); $F-f$. Przykładowe wykresy, dla jednej z próbek FA-20, pokazano na Rys. 6.12. Podobnie jak w przypadku badań wg I modelu pękania kolorem

ciemnoniebieskim oznaczono wykres wykonany na prasie MTS 810, a jasnoniebieskim w systemie ARAMIS. Mając nakreślone zależności F - f analizowano:

- kształt i pochylenie krzywych zniszczenia,
- wartości sił krytycznych – F_{cr} powodujących rozwój rysy pierwotnej (Rys. 6.12.),
- wartości sił maksymalnych – F_{max} przenoszonych przez próbki (Rys. 6.12.).

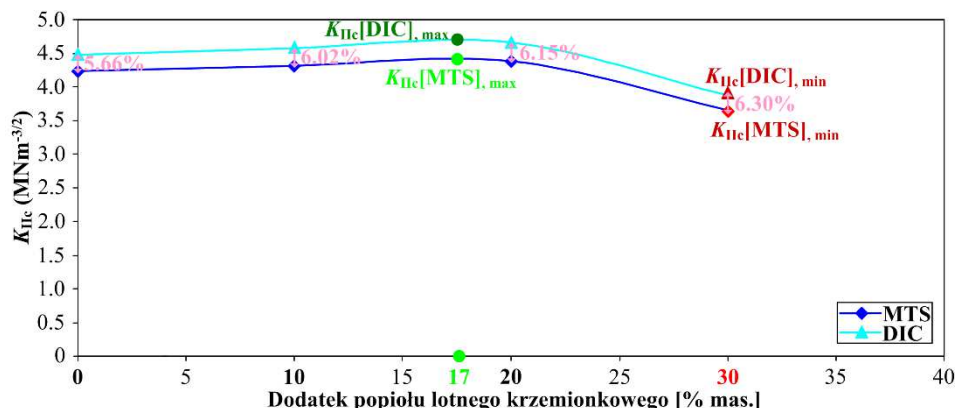
Znajomość wartości sił krytycznych pozwoliła na wyznaczenie parametru K_{IIc} , z wzoru podanego w [576]. Średnie wartości odporności na pękanie, dla poszczególnych serii betonów i obu systemów pomiarowych, zestawiono w Tab. 6.11. Dodatkowo, na Rys 6.12.c, pokazano etapy propagacji rysy wykonane w systemie ARAMIS. Dokładnie prześledzono rozwój pęknięć w 2 istotnych etapach jego rozwoju, tzn. w momencie wystąpienia sił F_{cr} i F_{max} . Na zdjęciach prezentujących rozwój rysy pokazano jej odkształcenia główne i przemieszczenia na kierunku X (Rys. 6.12.c). Zaznaczono również miejsce propagacji rysy.



Rys. 6.12. Przykładowe wykresy F - f uzyskane z obu urządzeń pomiarowych, dla próbki FA-20: a) wynik z prasy MTS 810, b) wynik z systemu DIC, c) 1,2-etapy propagacji rysy; A-widok próbki, B-odkształcenia główne próbki, C-przemieszczenia X próbki, D-obszar propagacji rysy, E-rysa pierwotna

Analizując wyniki badań należy stwierdzić, że (podobnie jak w przypadku K_{IC}^S) dodatek 10% popiołów lotnych krzemionkowych powoduje wzrost odporności na pękanie przy ścinaniu o około 2%, natomiast dodatek 20% tego odpadu implikuje wzrost K_{IIc} o prawie 4%. Przy największej ilości modyfikatora widoczna jest również zbieżność, gdyż analizowany parametr obniża się, o prawie 14% (Tab. 6.11.).

Analizując krzywe $F-f$, wygenerowane w trakcie badań na kostkach (Rys. 6.12.) oraz wyniki odporności na pękanie K_{IIc} , daje się zauważyć dużą zbienność z rezultatami uzyskanymi w wyniku eksperymentów realizownych na belkach. Również w przypadku badań, wg II modelu pękania, większe wartości współczynnika intensywności naprężeń, o około 6%, uzyskano w przypadku wyników otrzymanych z systemu ARAMIS. Kształt krzywych podobnie wskazuje na szybsze wychwytywanie zaburzeń w strukturze materiału w przypadku badania DIC (Rys. 6.12.c). Nadto, eksperymenty te (podobnie jak wcześniejsze testy) wykazały, że ekstremum parametru K_{IIc} ma miejsce przy ilości dodatku popiołów lotnych krzemionkowych wynoszącej 17% (Rys. 6.13.).



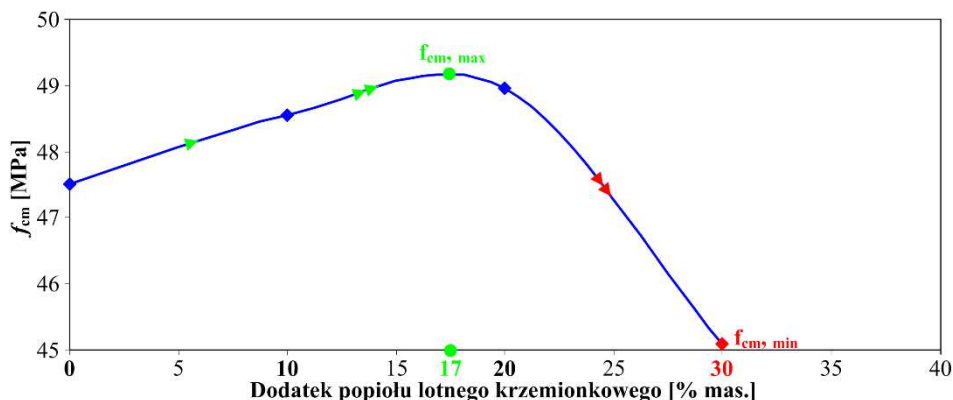
Rys. 6.13. Zależność K_{IIc} od ilości dodatku popiołów lotnych krzemionkowych

Należy zwrócić uwagę, że istotne korzyści, w przypadku badania odporności na pękanie, przyniosła analiza propagacji rysy pierwotnej w aplikacji ARAMIS. Patrząc okiem nieuzbrojonym uszkodzenie próbki jest słabo widoczne, jednak w obrazach z systemu DIC trajektorie propagacji pęknięcia są widoczne ewidentnie (Rys. 6.12.c). Pokazuje to duże zalety systemu cyfrowej korelacji obrazu w analizie procesów pękania betonów.

6.3.4. Efektywna ilość dodatku w badaniach wytrzymałości na ściskanie

Oprócz oceny rozkładów parametrów mechaniki pękania, w funkcji ilości przyjętego dodatku, dodatkowo podobną ocenę wykonano w testach wytrzymałości na ściskanie. Wyniki z tych badań, pokazane na Rys. 6.14.,

potwierdzają tendencję występującą w uprzednio opisanych eksperymentach. Również średnie wartości f_{cm} , podane w Tab. 6.11., prezentują wysoką zbieżność jakościową z wynikami uzyskanymi w przypadku K_{IC}^S i K_{IIc} .

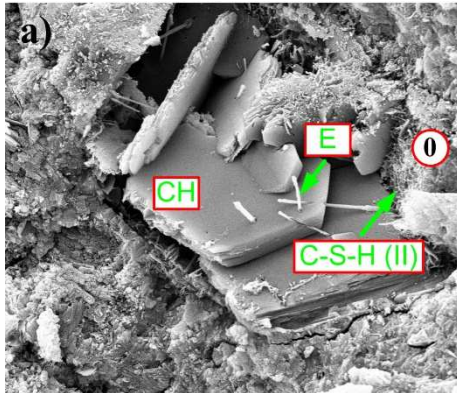


Rys. 6.14. Zależność f_{cm} od ilości dodatku popiołów lotnych krzemionkowych

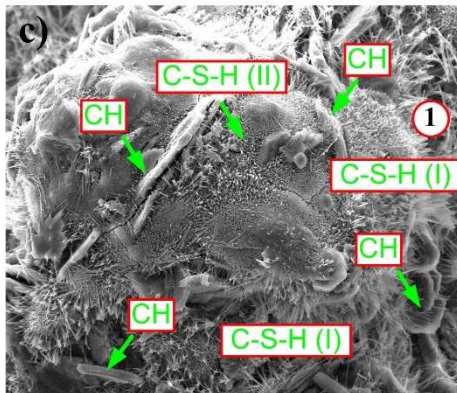
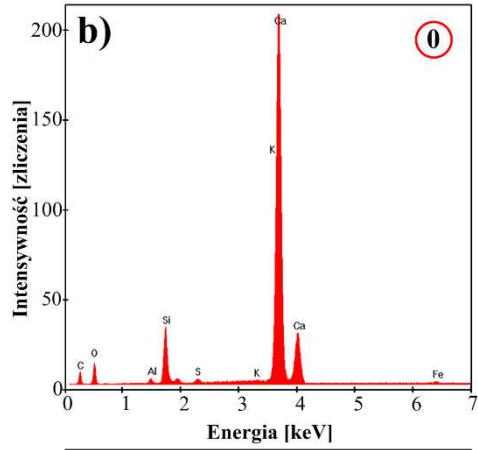
6.3.5. Analizy struktury betonów modyfikowanych

Wnioskowanie o skuteczności zastosowanego modyfikatora betonu powinno się opierać zarówno na wynikach badań parametrów mechanicznych jak i ocenie struktury tych materiałów. Jest to istotne z tego powodu, gdyż to właśnie zmiany w układzie fazowym kompozytu mają później wpływ na jego zachowanie podczas obciążenia. Popioły lotne krzemionkowe są dodatkami pucolanowymi. Ich zawartość procentowa, w ogólnym składzie spoiwa, wpływa na szybkość reakcji zachodzących w trakcie tworzenia się struktury kompozytu oraz na proporcje głównych faz w matrycy cementowej.

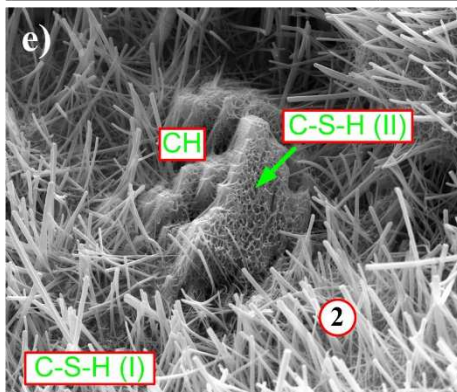
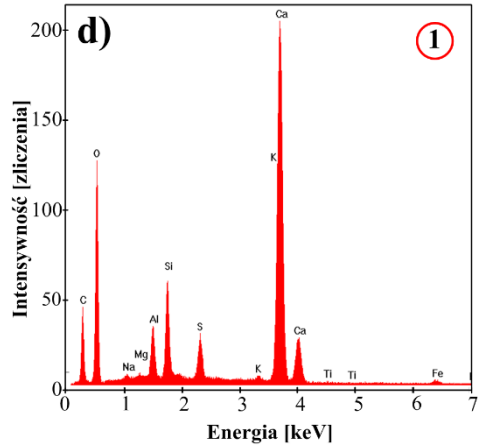
Jakościowe zmiany w strukturze betonów najlepiej są widoczne w obrazach SEM. Ilościowe zależności pomiędzy poszczególnymi składnikami matrycy zidentyfikować można stosując dodatkowo analizy widm EDS. Dobrym wskaźnikiem postępu reakcji pucolanowej i stopnia przereagowania popiołów lotnych krzemionkowych jest ocena zmian ilorazu związków CaO/SiO_2 w miejscach występowania fazy C-S-H, np. [199, 557, 558]. W przedstawionych badaniach strukturalnych skupiono się zatem zarówno na ocenie faz, widocznych w poszczególnych kompozytach, jak i na realacjach CaO/SiO_2 . W każdym z betonów analizom poddano miejsca z wyraźnie wyróżniającymi się fazami C-S-H. Zdjęcia SEM wraz z analizami EDS, w charakterystycznych punktach (oznaczonych cyframi od 0 do 3), dla każdego z betonów pokazano na Rys. 6.15. Próbkę do badań mikrostrukturalnych pobrano z wcześniej zniszczonych kostek, po realizacji testów odporności na pękanie, wg II modelu zniszczenia (Tab. 6.2., Rys. 6.2.).



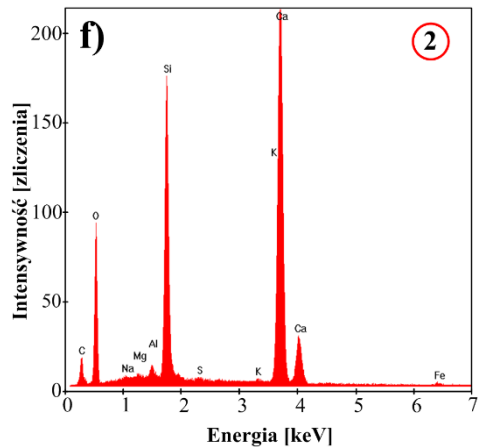
Próbka: FA-00
Widok: Struktura
5 μm
Pow: 20,000 x



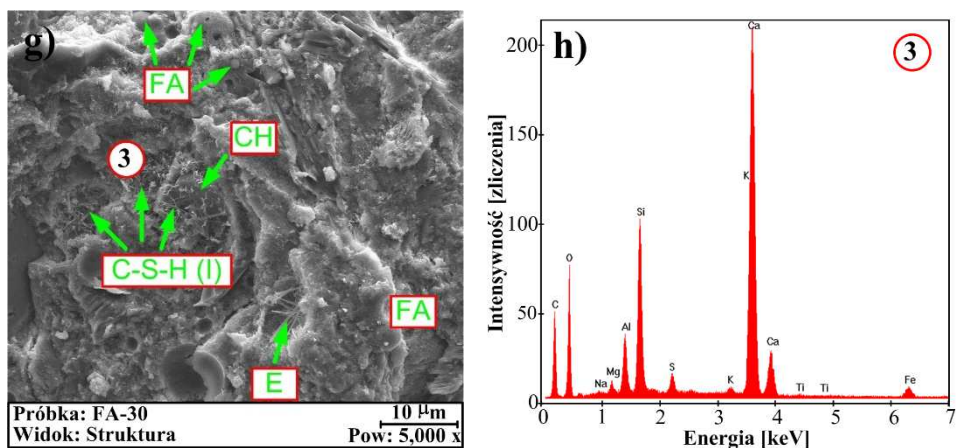
Próbka: FA-10
Widok: Struktura
50 μm
Pow: 2,500 x



Próbka: FA-20
Widok: Struktura
5 μm
Pow: 2,500 x



Rys. 6.15. Struktury modyfikowanych betonów z analizami EDS: a,b) dla FA-00, c,d) dla FA-10, e,f) dla FA-20



Rys. 6.15. (cd..) Struktury modyfikowanych betonów z analizami EDS: g,h) dla FA-30

Analiza faz, występujących w przelomach betonów, pokazała że najbardziej rozwiniętą strukturę posiadały kompozyty z 20% dodatkiem popiołów lotnych krzemionkowych i były to fazy głównie włókniste C-S-H (I), oraz o budowie plastra miodu pszczelego, tj. C-S-H (II). Co charakterystyczne, fazy C-S-H w tym materiale były na tyle rozbudowane, że wyraźnie widoczne było przereagowywanie kryształów CH (Rys. 6.15.e).

W betonach serii FA-00 widoczne były skupiska igieł ettringitu, występujące w porach matrycy, oraz kryształy portlandytu. Dało się tam zaobserwować również niewielkie ilości fazy C-S-H (II), jednak główną fazą występującą w tych kompozytach były duże heksagonalne płytki CH z przerastającymi igłami ettringitu (Rys. 6.15.a).

W betonach z najmniejszą ilością dodatku zaobserwowano również niewielkie ilości faz C-S-H typu (I) i (II). Ponadto widoczne były płytki CH upakowane w strukturze faz C-S-H, co może świadczyć o zachodzących reakcjach przemiany portlandytu w fazę C-S-H (Rys. 6.15.c). W betonach serii FA-30 wyraźnie odznaczały się nieprereagowane ziarna popiołów lotnych, natomiast struktura tego betonu zawierała różne rodzaje faz – o nieznacznej intensywności – i była mocna zwarta (Rys. 6.15g).

Przeprowadzone analizy EDS, z Rys. 6.15, potwierdziły wyraźnie różnice w ilości C-S-H w poszczególnych kompozytach. Zmiany w uzyskanych widmach można przypisać zmiennej zawartości popiołów lotnych krzemionkowych. Przede wszystkim, analiza EDS potwierdza, że stosunek molowy CaO/SiO_2 – fazy C-S-H powstającej w wyniku reakcji pucolanowej w betonach zawierających dodatek popiołów lotnych krzemionkowych – jest znacznie mniejszy niż ten sam stosunek molowy C-S-H w betonie FA-00 (Rys. 6.15.b–h). Zmiana CaO/SiO_2 dla C-S-H jest wyraźnie widoczna w porównaniu ze sobą betonu referencyjnego i betonu z dodatkiem 20% popiołów lotnych krzemionkowych. W przypadku FA-00

stosunek CaO/SiO_2 wynosi 7, podczas gdy w betonie FA-20 tylko około 1,2 (Rys. 6.15.b, f). W betonach FA-10 i FA-30 wartości CaO/SiO_2 są również niższe niż w FA-00, ale nieco wyższe niż w FA-20 (Rys. 6.15.d, h). W betonie FA-10 iloraz CaO/SiO_2 wynosi około 3 (Rys. 6.15.d), podczas gdy w FA-30 około 2 (Rys. 6.15.h). Różnice w proporcjach CaO/SiO_2 w poszczególnych betonach, zawierających popioły lotne krzemionkowe, są związane z różną intensywnością reakcji pucolanowej tych materiałów. Potwierdzają to obrazy SEM i badania parametrów mechanicznych betonów. Niższa wartość stosunku molowego CaO/SiO_2 wskazuje, że większa część dodatku popiołów lotnych krzemionkowych przereagowała z CH, np. [559,560]. Powoduje to znaczny wzrost fazy C-S-H, a w konsekwencji wyższą wytrzymałość betonu i odporność na pękanie [199].

6.3.6. Podsumowanie badań nad wpływem modyfikacji betonu różną ilością dodatku

Na podstawie wyników badań odporności na pękanie betonów, w których część spoiwa zastępowano popiołami lotnymi krzemionkowymi w ilości 10–30%, ustalono, że zarówno przy I jak i II modelu pękania, dodatek w ilości 10% ,wpływa minimalnie na zmianę współczynników intensywności naprężeń. Zaobserwowano korzystny wpływ takiej modyfikacji jedynie na poziomie 2%. Podwyższenie ilości substytutu spoiwa spowodowało natomiast poprawę ocenianych parametrów o kolejne 1–2% (Tab. 6.11). Natomiast, w przypadku betonów modyfikowanych największą ilością dodatku wyniki parametrów mechaniki pękania uległy gwałtownemu spadkowi; o 13–14% w porównaniu do wartości dla betonu referencyjnego (Tab. 6.11).

W badaniach odporności na pękanie wykorzystano dwa urządzenia pomiarowe. Do walidacji wyników, otrzymanych w wyniku przeprowadzenia badań na prasie MTS 810, skorzystano z precyzyjnego systemu cyfrowej korelacji obrazu, który w tego typu eksperymentach jest bardzo użyteczny [187, 193, 201]. Porównanie wyników z obu urządzeń wykazało bardzo dobrą korelację wartości K_{IC}^S i K_{IIc} (Tab. 6.11.). Różnice w uzyskanych wartościach z obu pomiarów wahały się pomiędzy 5 a 6 %.

Oceniając kompleksowo pracę wszystkich kompozytów, w trakcie realizacji badań odporności na pękanie, oraz biorąc pod uwagę kształty wykresów, wygenerowanych w trakcie testów wg I i II modelu pękania, stwierdzono że:

- największe różnice występowały przy porównaniu wyników dla betonów FA-00 i FA-30,
- beton referencyjny był najbardziej kruchy a pochylenie krzywych $F-CMOD$ i $F-f$ relatywnie nieduże; szczególnie było to zauważalne w pierwszych etapach obciążenia próbek,
- w przypadku betonu z największą ilością dodatku popiołów lotnych krzemionkowych (najbardziej plastycznego) kształt wykresów był najbardziej pochyły w początkowej fazie obciążenia; próbki tego kompozytu ulegały

również szybszemu zniszczeniu, przy mniejszej rozwartości rysy, niż miało to miejsce w przypadku pozostałych 3 materiałów,

- najbardziej zbliżone między sobą były wykresy F - $CMOD$ i F - f w seriach FA-10 i FA-20; w przypadku tych kompozytów (które charakteryzowały się najwyższą odpornością na pękanie) krzywe zniszczenia miały niezbyt duże pochylenia w pierwszych fazach obciążenia oraz znaczne wartości sił F_{cr} i F_{max} .

Badania odporności na pękanie wykazały również, że zarówno w przypadku analizy K_{Ic}^S jak i K_{IIC} ekstremum najwyższych wartości tych parametrów usytuowane było na poziomie 17% (Rys. 6.11., 6.13.) [187].

W celu uzupełnienia rozważań, dotyczących określenia najbardziej efektywnej ilości modyfikatora, na Rys. 6.14. przedstawiono dodatkowo wykres zależności ilości zastosowanych popiołów lotnych krzemionkowych od wskaźnika wytrzymałości betonu na ściskanie. Również i w tym przypadku widać tę samą tendencję, co potwierdza wyniki badań odporności na pękanie.

Badania mikrostrukturalne, wykonane pod kątem oceny jakościowej i ilościowej faz występujących w betonach oraz zmian zawartości głównych związków w budowie fazy C-S-H, wykazały że najbardziej rozbudowaną strukturę ma beton FA-20. Wskazuje na to zarówno wysycenie produktów reakcji pucolanowej, widoczne w obrazach SEM, jak i wyraźnie obniżony wskaźnik CaO/SiO_2 w porównaniu do wartości dla FA-00. Można stwierdzić, że 20% substytut spoiwa powodował wyraźną zamianę słabej fazy CH [38] na zwartą i wytrzymałą fazę C-S-H (Rys. 6.15.e).

W betonie z najmniejszą ilością dodatku zmiany w strukturze materiału, w wyniku aktywności użytej pucolany, nabierały dopiero tempa. Na podstawie przeprowadzonych obserwacji i analiz można stwierdzić, iż 10% dodatek popiołów lotnych krzemionkowych stanowi zbyt małą ilość, aby po upływie 28 dni zachodzące w betonie reakcje pucolanowe pozwoliły na przereagowanie fazy CH, mimo to widoczny był już częściowo efekt tych reakcji (Rys. 6.15.c). Kryształki portlandytu były mocno obrośnięte fazą C-S-H a stosunek CaO/SiO_2 uległ nieznacznemu obniżeniu (Rys. 6.15.d).

Graniczna wartość dodatku popiołów lotnych krzemionkowych, tzn. 30% spowodowała wyraźne dogęszczenie struktury materiału, jednak duża część ziaren popiołów nie uległa przereagowaniu. Dlatego, postęp reakcji pucolanowej nie mógł być w pełni rozwinięty. Świadczy o tym wyższy stosunek molowy CaO/SiO_2 w porównaniu do betonu FA-20 (Rys. 6.15.h) i uboga w wyraźne rozwinięte fazy struktura materiału (Rys. 6.15.g).

Biorąc zatem pod uwagę wszystkie powyższe wyniki badań (zarówno makroskopowych jak i mikrostrukturalnych) należy stwierdzić, że 10% dodatek popiołów lotnych krzemionkowych wpływa nieznacznie na strukturę i parametry mechaniczne i betonu. Wyraźnie zauważalny wzrost właściwości materiału obserwuje się gdy zawartość dodatku wynosi kilkanaście procent. Najkorzystniejszą ilością modyfikatora jest 17%, gdyż wtedy wszystkie parametry mechaniczne osiągają najwyższe wartości. Przy 20% substytucji cementu widoczny jest kilkuprocentowy

wzrost K_{IC}^S , K_{IIc} i f_{cm} , wyraźnej poprawie ulega również skład fazowy matrycy cementowej. Dalszy wzrost zawartości dodatku, powyżej 20%, wpływa wyraźnie negatywnie na oceniane parametry mechaniczne. Przy ilości dodatku wynoszącej 30% widoczny jest gwałtowny, kilkunastoprocentowy, ich spadek.

Kierując się zatem wnioskami wynikającymi z badań – w temperaturze otoczenia właściwości betonów modyfikowanych popiołami lotnymi krzemionkowymi w ilości 10, 20 i 30% – można stwierdzić, że najkorzystniejszy efekt modyfikacji można uzyskać przy zastosowaniu 20% dodatku, a negatywny przy 30%.

Dlatego, przedmiotowe badania, parametrów fizycznych betonów i badania właściwości betonów w niskich temperaturach, zostaną przeprowadzone na 3 seriach betonów tzn.: FA-00, FA-20 i FA-30.

6.4. Badania parametrów fizycznych

6.4.1. Badanie gęstości betonów

Z uwagi na ograniczenie ilości cementu w składzie mieszanki betonowej, kompozyty modyfikowane popiołami lotnymi krzemionkowymi charakteryzują się zazwyczaj inną gęstością niż beton odniesienia. W celu określenia tej właściwości materiału i zmian w wartościach gęstości, zachodzących w wyniku zastosowanej modyfikacji, wykonano badania zgodnie z normą PN-EN 12390-7 [N4]. Na podstawie procedur, zapianych w [N4] gęstość, jako średnią z 3 próbek, określano w 3 stanach wilgotności każdego z materiałów tzn.:

- dla próbek w stanie naturalnym,
- po nasączeniu próbek wodą,
- po wysuszeniu próbek.

Wyniki z przeprowadzonych eksperymentów zestawiono w Tab. 6.12. Z uwagi na mniejszą gęstość substytutu spoiwa cementowego, tj. popiołów lotnych krzemionkowych (por. Roz. 6.2.5.), wszystkie betony modyfikowane miały nieznacznie mniejsze gęstości w porównaniu do betonu referencyjnego. Różnice w poszczególnych stanach wilgotnościowych zmieniały się od 0,3 do 0,5 %, porównując FA-00 z FA-20 i od 1,0 do 1,7%, porównując F-00 z FA-30. Największy wpływ modyfikacji, na zmiany gęstości betonu, odnotowano w przypadku badań materiałów w stanie naturalnym (Tab. 6.12.).

Tab. 6.12. Wyniki badań gęstości próbek betonowych w 3 stanach wilgotności

Seria betonu	Średnia gęstość [kg/m ³]		
	w stanie nasyconym	w stanie naturalnym	w stanie suchym
FA-00	2319	2305	2209
FA-20	2313	2293	2197
FA-30	2288	2266	2186

6.4.2. Badanie nasiąkliwości betonów

Charakterystyka zagadnienia

W kontekście oceny pracy betonów w niskich temperaturach nasiąkliwość jest jednym z ważniejszych parametrów fizycznych. Nasiąkliwość ma istotne znaczenie przy ocenie trwałości betonów, szczególnie w przypadku braku ich napowietrzania, np. [563]. Uznaje się bowiem, że ma ona ścisły związek z mrozoodpornością, co wg niektórych źródeł nie zawsze musi być jednak tożsame [175]. W betonach napowietrzonych parametr ten ma zazwyczaj znaczenie drugorzędne gdyż tam o mrozoodporności decyduje odpowiednia struktura porów [577].

Ponieważ nasiąkliwość wagowa – n_w jest definiowana jako stosunek masy wody wnikającej do nasyconego materiału – m_w do jego masy suchej – m_s , często parametr ten jest wiązany z porowatością betonu. Należy jednak mieć na uwadze, że zwykle nasiąkliwość materiałów jest wyraźnie mniejsza od ich porowatości, co wynika z faktu, iż woda nie może pod ciśnieniem atmosferycznym dostać się do wnętrza porów zamkniętych. Ponadto, w przypadku dużych porów woda nie wypełnia całej ich objętości, a głównie zwilża ich ścianki [178]. Niemniej jednak jest rzeczą oczywistą, że wyższa wartość nasiąkliwości świadczy o podwyższonej porowatości betonu.

Oznaczenie nasiąkliwości przeprowadza się wg normy PN-88/B-06250 [N5], czyli „starej” normy dla betonów zwykłych. Pojawiają się jednak wyraźne zalecenia aby parametr ten badać na normie odnoszącej się do prefabrykatów betonowych, tzn. PN-EN 13369 [N6]. W badaniach własnych wzięto pod uwagę zapisy obu przytoczonych norm.

Opis eksperymentu

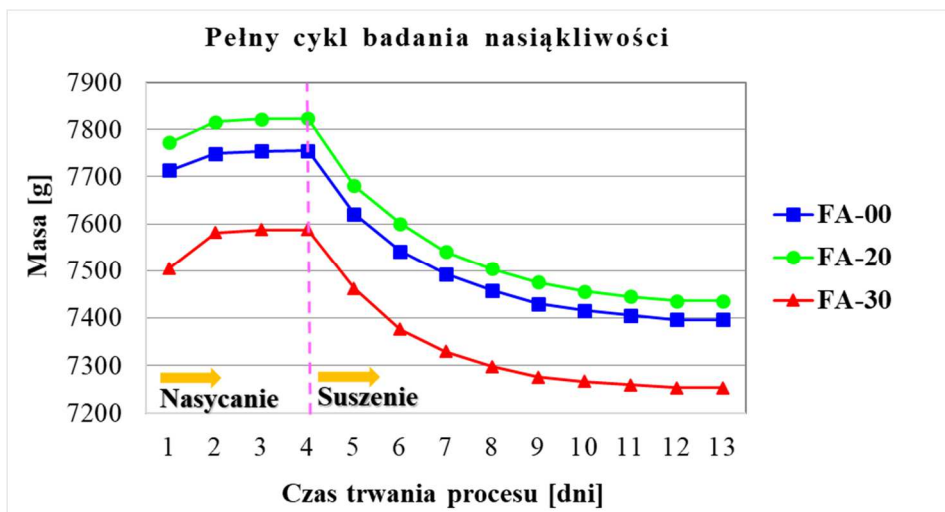
Badania nasiąkliwości betonów przeprowadzono na próbkach sześciennych o boku 150 mm (po 6 z każdej serii betonu), po 28 dniach ich dojrzewania. Eksperymenty składały się z 2 zasadniczych etapów, pokazanych na Rys. 6.16; nasączenia próbek wodą (Rys. 6.16.a) a następnie ich suszenia do stałej masy (Rys. 6.16.b).



Rys. 6.16. Etapy badania nasiąkliwości betonów: a) nasączenie próbek wodą w wannie, b) suszenie próbek do stałej masy w suszarce z termoobiegiem

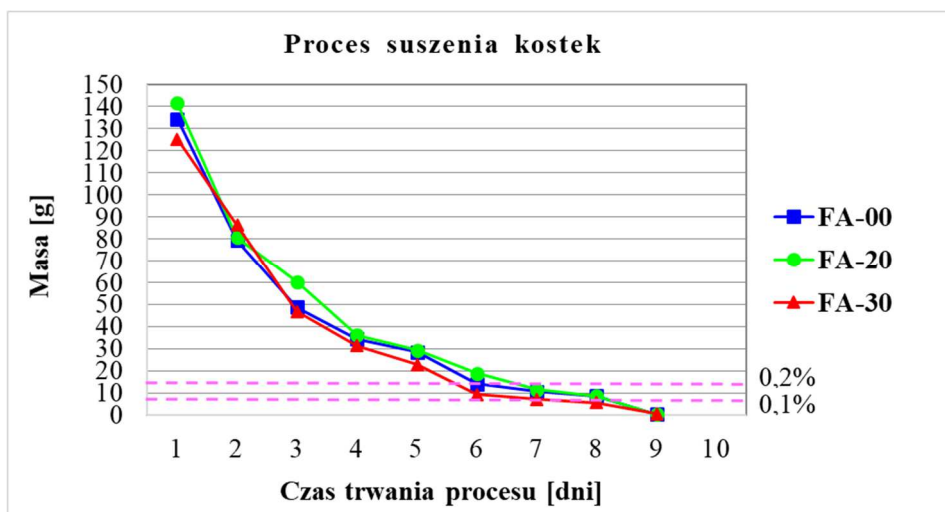
Początkowo próbki umieszczano w naczyniu wannowym, na podkładkach o gr. około 10 mm, tak aby odległość między próbkami wynosiła co najmniej 15 mm. Wannę uzupełniano wodą o temp. $18 \pm 2^\circ\text{C}$ do połowy wysokości próbek. Po 24 godz. dolewano wodę do wanny do poziomu o 10 mm wyższego od poziomem próbek. Poziom ten utrzymywano do końca nasycenia próbek. Po kolejnych 24 godz. wyjmowano próbki z wody, osuszano z jej nadmiaru i ważono z dokładnością do 0,2%. Nasycenie próbek trwało przez następne dni, aż do momentu kiedy dwa kolejne ważenia nie wykazały przyrostu masy. Ten etap trwania eksperymentu pokazano na Rys. 6.16.a.

Po całkowitym nasyceniu próbek zapisywano ich masę, a następnie umieszczano je w suszarce z termoobiegiem w temp. $105 \pm 5^\circ\text{C}$ (Rys. 6.16.b). W suszarce próbki suszono do stałej masy i ponownie zapisywano wynik. Pomiary masy próbek wykonywano codziennie z dokładnością do 1g. Na Rys. 6.17. przedstawiono przebieg procesu nasycenia oraz suszenia kostek, z zaznaczeniem obu faz eksperymentu.



Rys. 6.17. Przebieg procesu nasycania wodą i suszenia kostek

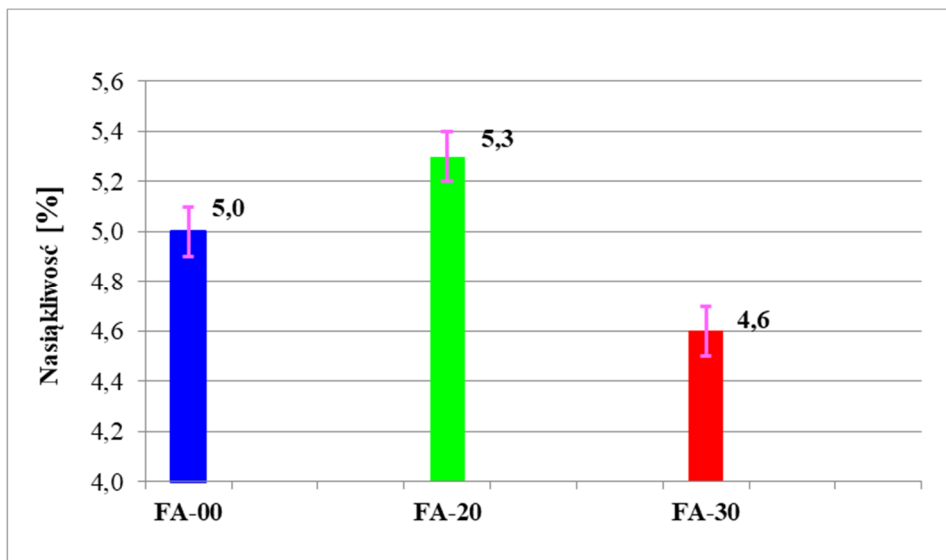
Na Rys. 6.18. pokazano ubytki masy kostek poddanych procesowi suszenia. Na wykresie zaznaczono dodatkowo czas, w którym zmiana masy próbek spełnia warunki normowe – wg PN-88/B-06250 [N5], zmiana masy próbki poniżej 0,2%, oraz wg PN-EN 13369 [N6], zmiana masy próbki poniżej 0,1%.



Rys. 6.18. Ubytek masy kostek poddanych procesowi suszenia

Wyniki badania i ich analiza

Na Rys. 6.19. przedstawiono otrzymane wyniki badań nasiąkliwości, a dodatkowo w Tab. 6.13. zestawiono ich wartości średnie, wraz z parametrami statystycznymi, tj. odchyleniami standardowymi s i współczynnikami zmienności ν .



Rys. 6.19. Porównanie wyników nasiąkliwości betonów

Tab. 6.13. Wyniki badań nasiąkliwości betonów

Seria betonu	\bar{n}_w [%]	s [%]	ν [%]	$n_{w, \max}$ [%]	$n_{w, \min}$ [%]
FA-00	5,0	0,12	0,02	5,1	4,9
FA-20	5,3	0,12	0,02	5,4	5,2
FA-30	4,6	0,28	0,06	4,8	4,4

Analizując powyższe wyniki badań (charakteryzujące się bardzo dobrą zbieżnością, Tab. 6.13.) widać, że modyfikacja betonu popiołami lotnymi krzemionkowymi, w ilości 20%, podwyższa nasiąkliwość betonu o około 6%. Sugeruje to, że materiał ten zawiera więcej wolnych przestrzeni – porów, niż beton niemodyfikowany. Substytucja większą ilością dodatku przynosi natomiast odwrotny skutek, zmniejszenie nasiąkliwości, o około 8%. Można domniemywać, że betony FA-30 są bardziej szczelne.

Powyższe wyniki wskazujące na wzrost nasiąkliwości w betonach z popiołami lotnych krzemionkowymi do 20% i wyraźny jej spadek w kompozytach zawierających 30% tego odpadu przemysłowego są potwierdzeniem wyników licznych badań, prezentowanych przez innych autorów, np. [489, 577].

6.4.3. Odporność betonów na penetrację wody pod ciśnieniem

Charakterystyka zagadnienia

Przepuszczalność betonu jest jedną z istotnych cech w ocenie trwałości materiału i przewidywaniu jego podatności na wnikanie mediów agresywnych. Kompozyty o większej szczelności są bardziej odporne zarówno na korozję samego betonu jak i zbrojenia w elementach żelbetowych. W przypadku betonów modyfikowanych, o nie do końca rozpoznanych właściwościach, znajomość tego parametru jest tym bardziej istotna.

W celu oceny podatności materiału na wnikanie szkodliwych związków przeprowadza się sprawdzenie odporności na penetrację wody pod ciśnieniem. W praktyce sprowadza się ono do badania głębokości penetracji wody pod ciśnieniem i oszacowania zdolności betonu do przeciwstawienia się przepływowi cieczy.

Opis eksperymentu

Przeprowadzony eksperyment polegał na oddziaływaniu strumienia wody pod ciśnieniem 0.5 MPa na oszlifowaną ścianę próbki przez 72 godz., zgodnie z normą PN-EN 12390-8 [N7]. W badaniach własnych wykorzystano próbki sześciennie o boku 150 mm, po 28 dniach dojrzewania, po 6 sztuk z każdej mieszanki. Próbki zostały wstawione do urządzenia badawczego, pokazanego na Rys. 6.20. Następnie kontrolowano proces wytwarzania ciśnienia, do osiągnięcia zakładanej wartości, tak aby zapobiec zbędnym przeciekom. Badanie zostało przeprowadzone w warunkach laboratoryjnych ($20\pm 2^{\circ}\text{C}$).



Rys. 6.20. Widok próbek w trakcie badania odporności na penetrację wody pod ciśnieniem

Po procesie oddziaływania ciśnieniowego na kostki zostały one następnie rozłupane. Widok próbek przygotowanych do pomiaru zasadniczego pokazano na Rys. 6.21.



Rys. 6.21. Widok połówek próbek przygotowanych do pomiaru

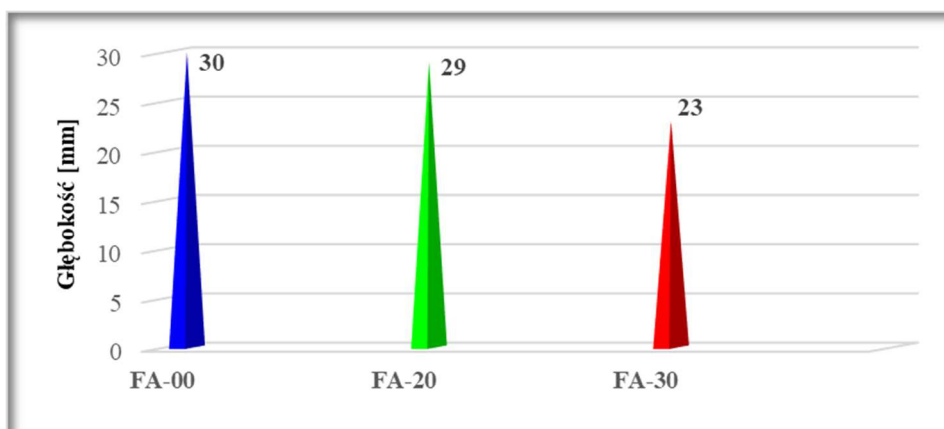
W każdym z przełomów mierzono przymiarem liniowym zasięg penetracji wody (Rys. 6.22.), po czym, dla wszystkich materiałów, wyznaczono wartości średnie.



Rys. 6.22. Przykładowy pomiar zasięgu penetracji wody pod ciśnieniem w próbce

Wyniki badania i ich analiza

Rys. 6.23. przedstawia wartości głębokości penetracji wody pod ciśnieniem, otrzymane dla poszczególnych serii betonów.



Rys. 6.23. Porównanie wartości średnich głębokości penetracji wody pod ciśnieniem

Najwyższą odpornością, na wnikanie wody pod ciśnieniem, cechował się beton z największą ilością dodatku, tzn. FA-30. Zasięg penetracji cieczy w tym materiale był o ponad 20% mniejszy w porównaniu do wartości uzyskanej dla betonu referencyjnego. Wyniki dla pozostałych 2 kompozytów były mocno zbliżone do siebie. Najmniej odporny był beton FA-00, jednak różnica w wyniku pomiędzy nim a betonem z 20% dodatkiem modyfikatora wyniosła jedynie 3%. Mimo to należy uznać że wszystkie betony wykazały się dostateczną szczelnością gdyż w żadnym z nich poziom wniknięcia wody nie przekroczył 30 mm.

Można stwierdzić że najbardziej szczelnym okazał się beton modyfikowany 30% dodatkiem popiołów lotnych krzemionkowych, co potwierdza korzystne wyniki z badania nasiąkliwości dla tego materiału (Tab. 6.13.).

6.4.4. Analiza porowatości betonów metodą mikrotomografii komputerowej

Charakterystyka zagadnienia

W kontekście oceny zachowania się betonów w niskich temperaturach decydującą rolę odgrywa układ wolnych przestrzeni występujących w strukturze materiału, np. [489]. Klasyfikację porów zawartych w betonie, ze względu na: miejsce występowania, wielkość, oraz główne przyczyny powstania podano w Tab. 6.14.

Tab. 6.14. Klasyfikacja porów zawartych w betonie cementowym [63, 399, 487, 613]

Rodzaj porowatości	Rodzaj porów	Promień porów [m]	Główna przyczyna powstania
porowatość zaczynu cementowego	pory powietrzne	10^{-4} – 10^{-3}	wprowadzenie powietrza podczas operacji technologicznych
	rysy skurczowe i termiczne	10^{-4}	wysychanie, gradient temperatury
	pory kapilarne	10^{-8} – 10^{-5}	odparowanie nadmiaru wody zarobowej
	pory żelowe	10^{-9} – 10^{-8}	kontrakcja objętości (skurcz molekularny) podczas hydratacji cementu
porowatość ziarnowa	pory w materiale ziaren kruszywa	skały zwarte 10^{-8}	procesy skałotwórcze, wietrzenie, erozja
porowatość na styku zaczynu i kruszywa	pory sedymentacyjne	10^{-5} – 10^{-4}	sedymentacja cementu w zaczynie pod ziarnami kruszywa
	odspojenie zaczynu od ziaren	10^{-6} – 10^{-4}	naprężenia wewnętrzne (skurczowe lub termiczne)
	pory w strefie stykowej	10^{-6} – 10^{-5}	oddziaływania na granicy faz

Należy jednak zwrócić uwagę, że struktura twardniejącego zaczynu cementowego, a tym samym struktura, wielkość i ilość danych grup porów zmieniają się wraz z postępującym procesem hydratacji. Dokładny opis zmian strukturalnych, zachodzących w matrycy cementowej, wraz z przykładami obliczeniowymi zaprezentował M. Król w pracach [296, 298]. Stwierdził w nich, że porowatość zaczynu ulega dynamicznym zmianom w toku przemian strukturalnych, tzn. w miarę postępu hydratacji maleje porowatość kapilarna, rośnie natomiast molekularna (pory żelowe i kontrakcyjne).

Niemniej jednak miejsca występowania pustek i porów są w betonie obszarami gdzie może gromadzić się wilgoć; nawet wtedy gdy beton znajduje się w stanie powietrzno-suchym. W sytuacji zamrożenia kompozytu, w miejscach zawierających cząsteczki wody powstanie lód, którego to obecność będzie miała znaczący wpływ na uzyskiwane wyniki badań.

Dlatego ważnym zagadnieniem jest znajomość mikrostruktury materiału pod kątem jego porowatości. W ocenie tego parametru pomocne może być wykorzystanie do tego celu mikrotomografu komputerowego, gdyż wg prac [485, 486] jest to optymalna metoda służąca do analizy występujących w betonie ubytków i nieciągłości.

Urządzenia tego typu stosowane są zatem głównie w badaniach nieniszczących betonu do:

- analizy porowatości materiału, np. [401, 256, 495],
- detekcji i oceny mikropęknięć wewnątrzmaterialowych, np. [136].

Metoda ta wykorzystywana jest również w pracach ekspertyzowych, do oceny stopnia uszkodzenia konstrukcji budowlanych, np. [254].

Mikrotomografia komputerowa, jest efektywnym sposobem na dokładną wizualizację defektów występujących wewnątrz struktury betonu. Jako metoda nieinwazyjna pozwala bowiem na uzyskiwanie przekrojów w badanym elemencie poprzez złożenie projekcji obiektu wykonanych z różnych kierunków. Wynikiem przeprowadzonych badań mogą być obrazy płaskie 2D bądź przestrzenne 3D. Bardziej korzystnym rozwiązaniem jest uzyskanie, w wyniku badań, tomogramów trójwymiarowych, które pozwalają na dokładne zlokalizowanie najmniejszych porów bądź defektów materialowych w całej objętości badanej próbki.

Pierwsze badania struktury betonów z zastosowaniem tomografów komputerowych były prowadzone na początku lat 80. XX w. Informacje prezentowane na trójwymiarowych tomogramach wykorzystywano również do oceny położenia zbrojenia w elementach żelbetowych. Z czasem ten dział badań nieniszczących betonu stawał się coraz bardziej istotny. Szczególnie w analizie układu faz w kompozycie i występujących w nim wolnych przestrzeni.

Obecnie tomografy komputerowe wykorzystuje się m.in. do oceny stopnia zdefektowania mikrostruktury betonu, poddanego ekspozycji niekorzystnych warunków atmosferycznych, bądź czynników korozyjnych. Możliwa jest zatem ocena poziomu uszkodzeń w betonach, narażonych zarówno na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie, jak i na oddziaływanie temperatur pożarowych, np. [33]

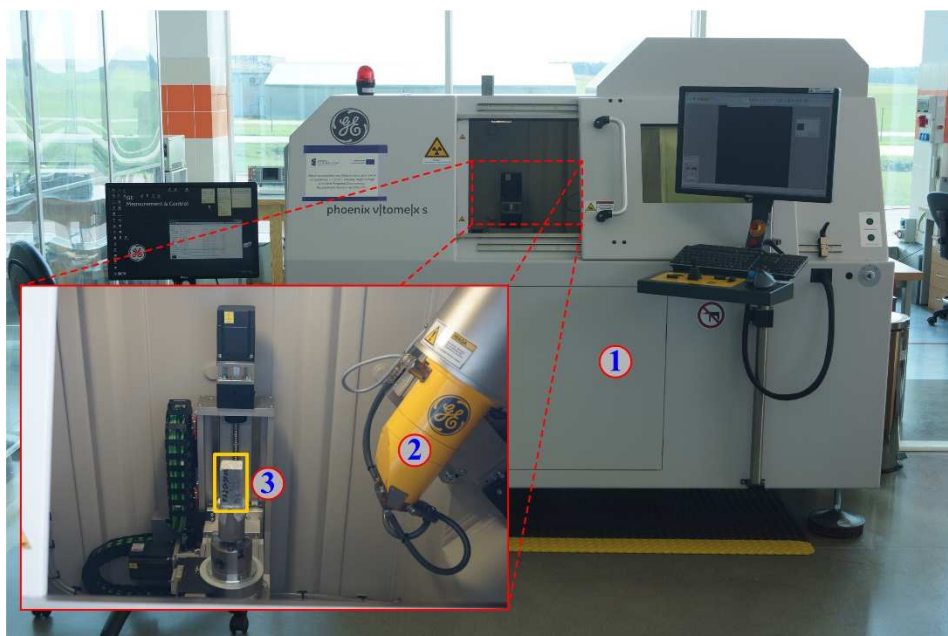
Aktualne możliwości urządzeń tego typu, w zastosowaniach do badań defektów w betonie przedstawiono w [527]. Obecnie, dzięki mikrotomografii komputerowej, możliwe jest dokładne rozpoznanie struktury porów i mikropęknięć w trójwymiarowej przestrzeni próbki. Wykorzystując następnie program do wizualizacji wykrytych uszkodzeń zostaje wygenerowany dokładny, przestrzenny, obraz występujących w betonie nieciągłości. Mając na uwadze zalety tej metody badawczej zastosowano ją do scharakteryzowania porów w betonach modyfikowanych popiołami lotnymi krzemionkowymi.

Opis eksperymentu

Badanie metodą mikrotomografii komputerowej zostało przeprowadzone na próbkach betonowych, w celu oceny wpływu dodatku popiołów lotnych krzemionkowych na wielkość oraz ilość porów powietrznych, zawartych w poszczególnych seriach betonów. Do wykonania badań przygotowano próbki o wymiarach 40 x 40 x 160 [mm], które dojrzewały przez okres 28 dni.

W badaniach własnych wykorzystano dwulampowy mikrotomograf rentgenowski $\nu\text{tome|x}$ s firmy Baker Hughes a GE company, który umożliwia uzyskanie obrazów tomograficznych (przekrojów) badanego obiektu, a następnie składa wszystkie wykonane w różnych pozycjach płaskie zdjęcia 2D tworząc obraz przestrzenny 3D. Widok stanowiska badawczego ze zbliżeniem komory, w której umieszczana była próbka betonowa, pokazano na Rys. 6.24.

Mikrotomograf wykorzystany w badaniach charakteryzował się takimi parametrami jak; minimalna wielkość voksela – (300 nm), wymiar geometryczny defektu możliwy do zdiagnozowania – od 200 nm.



Rys. 6.24. Widok stanowiska badawczego z użyciem mikrotomografu rentgenowskiego: 1 – mikrotomograf, 2 – lampa mikrotomografu, 3 – badania próbka

Wyniki badania i ich analiza

W trakcie realizacji badań oceniano ilości porów, w próbkach betonów modyfikowanych popiołami lotnymi krzemionkowymi. Na Rys. 6.25. pokazano, dla poszczególnych serii betonów, zakresy wielkości porów powiązanych z ich zdiagnozowaną ilością. Wyniki zostały pogrupowane z danych, uzyskanych z raportów, wygenerowanych z oprogramowania phoenixdatas x c.

Na podstawie wyników, przedstawionych na Rys. 6.25., stwierdzono, że wszystkie betony zawierają największą ilość porów w przedziale 400–500 μm i 500–600 μm . Pory o wielkości od 200 do 500 μm dominują w betonie FA-20, natomiast najwięcej wolnych przestrzeni, w zakresie 400–500 μm , występuje w kompozycie z największą ilością dodatku. Jednak, w miarę analizy zawartości coraz większych porów różnice pomiędzy poszczególnymi materiałami są nieznaczne.

Należy zwrócić uwagę, że analiza nie obejmowała porów o wymiarach poniżej 200 μm , a informacje o ilości pustek jeszcze mniejszych rozmiarów mogłyby dostarczyć istotnych informacji na temat badanych kompozytów.

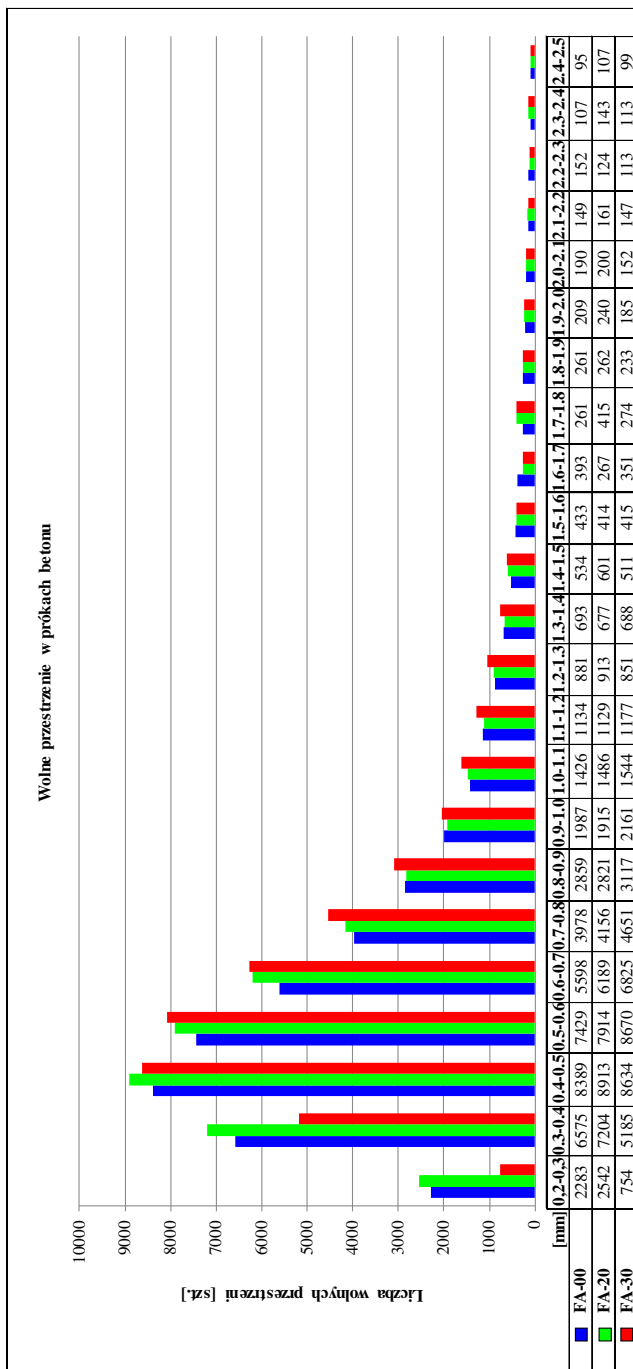
Na Rys. 6.26.–6.28. pokazano przykładowe raporty rozkładu porów w poszczególnych próbkach. Zostały one oznaczone różnymi kolorami, w zależności od ich wielkości, zgodnie z legendami zawartymi na zdjęciach. Obrazy przestrzenne (w raportach po prawej stronie na dole) pokazują rozkład wszystkich

porów w próbkach. Niestety, z uwagi dużą ilość różnej wielkości porów, które nałożyły się na siebie, obraz porów w objętości próbki jest słabo czytelny; jedynie w kolorze ciemnoniebieskim. Tylko w nielicznych miejscach można dostrzec pory o objętości 80,000–200,000 mm³ (kolor jasnozielony).

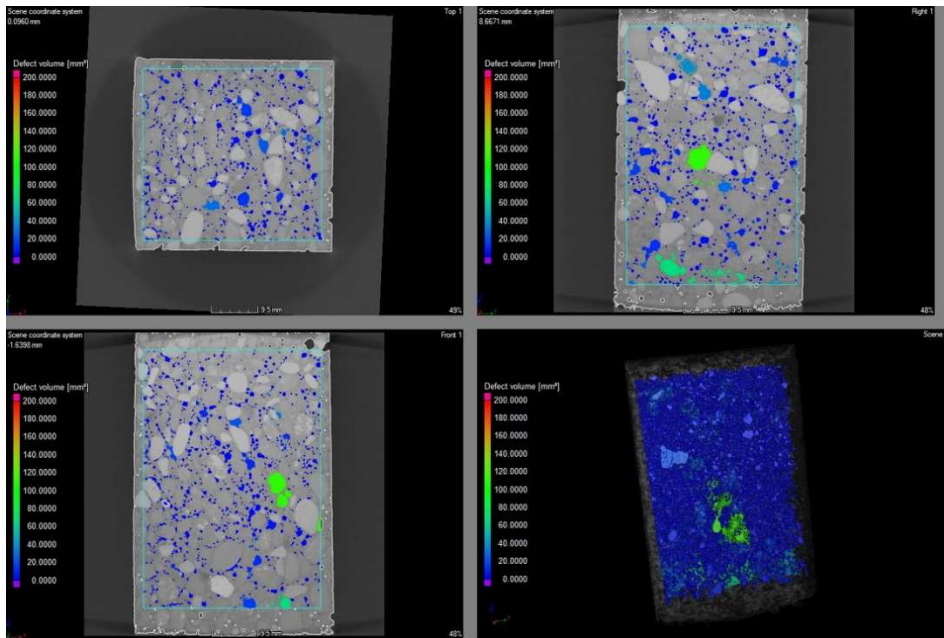
Więcej ciekawych informacji dostarczają rozkłady porów widoczne na przekrojach próbek. Na ich podstawie dokonano kilku istotnych spostrzeżeń, tzn.:

- duże pory powietrzne skupione były głównie przy krawędziach kruszywa (Rys. 6.26.–6.28.),
- pory o największej objętości występowały w betonie FA-20; widoczne były tam pustki w kolorze czerwonym tj. odpowiadającym największym wartościom objętości porów, z górnego końca legendy (Rys. 6.27.),
- pory średniej wielkości zaobserwowano w betonie referencyjnym (Rys. 6.26.),
- pory w betonie FA-20 miały kształty nieregularne, podczas gdy w betonie referencyjnym były one owalne (Rys. 6.26., 6.27.),
- pory w betonie FA-30 miały: kształty regularne, najmniejszą objętość i były równomierne rozproszone w strukturze kompozytu (Rys. 6.28.).

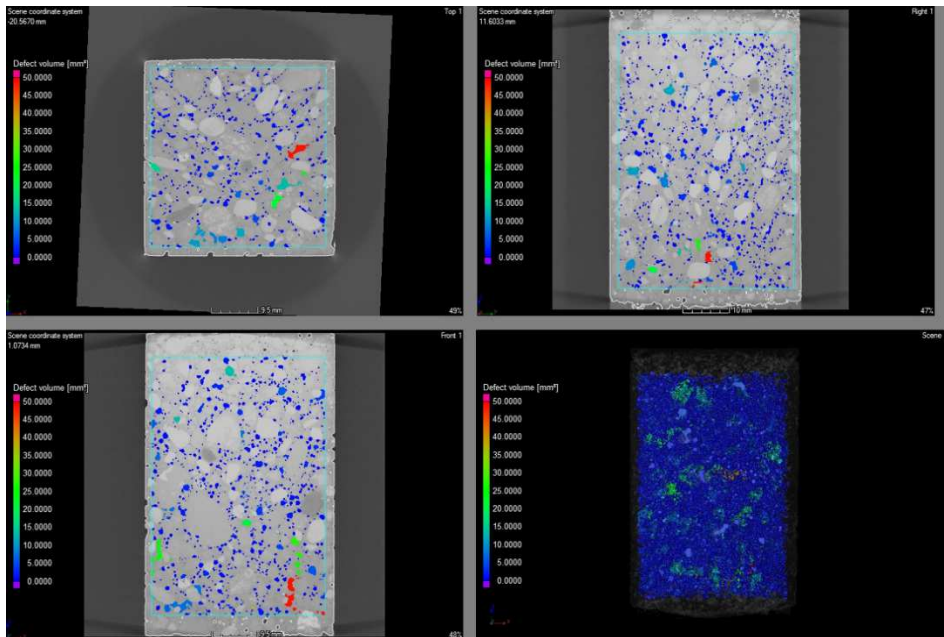
Na podstawie przeprowadzonych analiz można stwierdzić, że modyfikacja betonu popiołami lotnymi krzemionkowymi zmienia: wielkość, kształt i rozkład porów w betonie. 20% dodatek substytutu spoiwa powoduje, że w materiale pojawiają się pory większej objętości, o kształtach nieregularnych. Wzrasta również ich ilość w porównaniu z betonem odniesienia; szczególnie w zakresie 200–800 μm (Rys. 6.25.). Większa ilość dodatku powoduje zmniejszenie wielkości występujących pustych przestrzeni, oraz równomierne ich rozłożenie w objętości kompozytu. Charakterystyczne jest występowanie porów; dużych regularnych dla betonu FA-00, dużych nieregularnych dla betonu FA-20 i drobnych owalnych dla betonu FA-30.



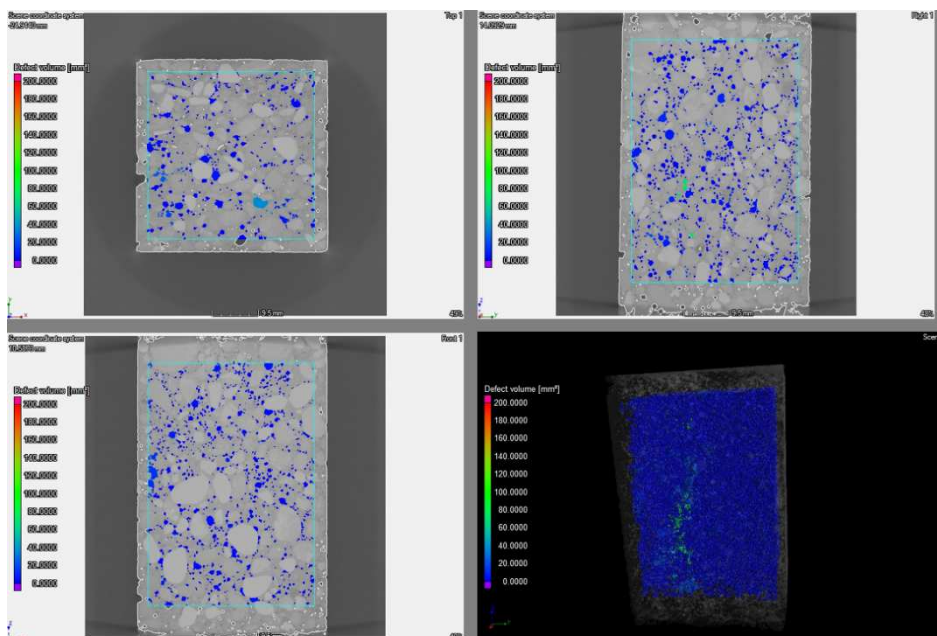
Rys. 6.25. Przykładowy wyniki zawartości wolnych przestrzeni w badanych betonach



Rys. 6.26. Przykładowe zdjęcia pokazujące wielkość i rozkład porów w próbce serii FA-00



Rys. 6.27. Przykładowe zdjęcia pokazujące wielkość i rozkład porów w próbce serii FA-20



Rys. 6.28. Przykładowe zdjęcia pokazujące wielkość i rozkład porów w próbce serii FA-30

6.4.5. Podsumowanie i wnioski z badań parametrów fizycznych betonów

Badania parametrów fizycznych kompozytów, ze zmodyfikowaną strukturą, przeprowadzono w celu oceny ich charakterystyk, istotnych z punktu widzenia oddziaływania niskich temperatur na beton. W zakresie przeprowadzonych eksperymentów najważniejszymi były analizy nasiąkliwości i porowatości betonów. Na ich podstawie możliwe było ustalenie jak szczelna jest struktura poszczególnych materiałów. Dopełnieniem tej oceny było określenie odporności kompozytów na działanie wody pod ciśnieniem, oraz wyznaczenie ich gęstości, w 3 stanach wilgotnościowych.

W wyniku przeprowadzonych eksperymentów ustalono, że dodatek popiołów lotnych krzemionkowych obniża nieznacznie gęstość materiału, co jest zauważalne głównie w stanie powietrzno-suchym betonu (Tab. 6.12.).

Substytucja cementu na poziomie 20% powoduje wzrost nasiąkliwości i przepuszczalności betonu, oraz zwiększenie ilości porów nieregularnych o dużej objętości. 30% dodatek popiołów lotnych krzemionkowych obniża natomiast wyraźnie nasiąkliwość kompozytu oraz poprawia jego szczelność.

Taka modyfikacja wpływa również korzystnie na strukturę zawartych w materiale porów, poprzez zmniejszenie ich objętości i regularne rozproszenie. Prezentowane wyniki parametrów fizycznych betonów z popiołami lotnymi krzemionkowymi są częściowo zbieżne z rezultatami uzyskanymi przez innych autorów, np. [489, 577].

Na ich podstawie można wnioskować że dodatek popiołów lotnych krzemionkowych do betonu:

- obniża nieznacznie gęstość kompozytu,
- jako 20% modyfikator spoiwa cementowego powoduje zwiększeni nasiąkliwości betonu i obniżenie jego szczelności,
- stosowanay w ilości 30% obniża nasiąkliwość materiału i poprawia jego szczelność,
- zmienia strukturę porów występujących w matrycy cementowej; 20% substytut cementu powoduje powstanie dużych nieregularnych porów – natomiast większa ilość modyfikatora zagęszcza strukturę materiału – w wyniku czego znajdują się w nim pory o mniejszych średnicach, regularnych kształtach, równomiernym rozkładzie.

7. Badania betonów modyfikowanych popiołami lotnymi krzemionkowymi w niskich temperaturach

7.1. Metodyka realizacji badań

7.1.1. Charakter obciążenia termicznego

Oddziaływania bardzo niskich temperatur na beton w konstrukcjach dotyczą generalnie 2 rodzajów budowli, tzn.:

- konstrukcji występujących w rejonach klimatycznych gdzie spadki temperatury mogą dochodzić do kilkudziesięciu stopni na minusie, np. w Arktyce,
- konstrukcji płaszczy zbiorników kriogenicznych na skroplone gazy, głównie LNG, gdzie temperatury mogą wynosić do -196°C (temperatura ciekłego azotu).

Beton w konstrukcjach, poddanych ekspozycji niskich temperatur, może ulec procesowi zamrożenia w sposób stabilny bądź nagły (efekt szoku termicznego). Często bywa również narażony na powtarzające się cykle ochładzania i ogrzewania. W przypadku zbiorników na ciekły azot pojawić się mogą następujące rodzaje obciążenia temperaturą kriogeniczną [613]:

- ochłodzenie narastające w czasie, czyli stopniowy spadek temperatury od temperatury pokojowej (20°C) do temperatury kriogenicznej – jeżeli zbiornik wewnętrzny ulegnie zniszczeniu i zbiornik zewnętrzny zostanie wypełniony cieczą kriogeniczną,
- nagłe ochłodzenie („szok termiczny”), czyli gwałtowny spadek temperatury do temperatury cieczy kriogenicznej – gdy nastąpi awaryjny wyciek cieczy kriogenicznej ze zbiornika wewnętrznego,
- cykle zmiany temperatury od temperatury pokojowej do temperatury kriogenicznej – przy zmianach poziomu cieczy w zbiorniku, np. napełnianiu go a następnie opróżnianiu.

Natomiast, w przypadku konstrukcji betonowych, pracujących w niskich temperaturach, występują zazwyczaj obciążenia niskimi temperaturami w postaci:

- stopniowych spadków, w których etap przejścia od temperatury pokojowej do temperatury najniższej; znacznie wyższej niż temperatura cieczy kriogenicznej, jest rozłożony w czasie,
- cyklicznych zmian temperatury, od wartości dodatnich do wyraźnie ujemnych – pojawiających się w okresie obniżonych temperatur, w danej strefie klimatycznej, nawet kilkadziesiąt razy w ciągu roku.

Problem związany z badaniami betonów w temperaturach występujących w zbiornikach na skroplone gazy był przedmiotem kilku wcześniejszych artykułów i został w miarę dobrze rozpoznany [56-58, 317, 524, 613]. Cykliczne zmiany temperatury dotyczą natomiast zagadnień związanych z mrozoodpornością betonów. Tematyka ta też ma już swoje umocowanie w literaturze, nawet w przypadku betonów z popiołami lotnymi krzemionkowymi [408, 487, 577].

Niezbyt wyczerpująco, a praktycznie wcale, został natomiast zbadany problem typowych konstrukcji betonowych, wykonanych z użyciem dodatku popiołów lotnych krzemionkowych, pracujących w niskich temperaturach.

Ponieważ najczęstszym przypadkiem oddziaływania termicznego, z przedstawionych powyżej, jest stabilny spadek temperatury [613], założono, że badania istotnych parametrów betonów, z popiołami lotnymi krzemionkowymi, zostaną przeprowadzone po wcześniejszym ich wymrożeniu obniżając stopniowo temperaturę w próbkach.

Przyjęcie takiego założenia związane jest również z faktem właściwości cieplnych betonu, głównie jego wsp. przewodności cieplnej. W przypadku elementów betonowych temperatura wewnątrz materiału obniża się bardzo powoli a jej wyrównanie pomiędzy wartością występującą w obszarze oddziaływania czynnika termicznego (skroplony gaz, temperatura panująca w środowisku) a wnętrzem betonu może trwać nawet kilka godzin. Wg [317, 365, 366, 613] w ścianie o gr. 40 cm zewnętrzna strona betonu osiąga temperaturę zbliżoną do wewnętrznej po ok. 2–3 godz., podczas gdy np. w ścianie stalowej o gr. 3,2 cm już po ok. 4 s.

Dlatego, przy prowadzeniu badań betonów, w niskich temperaturach, istotne jest prawidłowe zaplanowanie procesu ochładzania próbek, tak aby mieć pewność że w całej ich strukturze panuje założona temperatura. W tym celu, w badaniach własnych (przed przystąpieniem do testów zasadniczych) przeprowadzono, w trakcie procesu ochładzania, wstępne pomiary temperatur na próbce testowej połączone z symulacjami numerycznymi. Dzięki temu możliwe było precyzyjne określenie czasu po jakim w całej objętości próbek wystąpi zadana temperatura. Ten etap badań zostanie dokładnie opisany w Roz. 7.1.3.

7.1.2. Zakres i szybkość oddziaływania niskich temperatur

Jednymi z istotnych parametrów, które należy założyć planując badanie betonów w niskich temperaturach, są temperatura ekspozycji próbek, oraz szybkość jej uzyskania. Poniżej przedstawiono merytoryczne powody, na podstawie których przyjęto założenia do badań własnych.

W dotychczasowych pracach, analizujących wpływ niskich i kriogenicznych temperatur, na właściwości betonów cementowych, przyjmowano bardzo różne – zarówno zakresy ekspozycji temperatur na próbki betonowe jak i szybkości z jakimi były one zadawane. W przypadku badań betonów, pod kątem zastosowania w zbiornikach na ciekły azot, zazwyczaj starano się aby dolna granica była zbliżona do temperatury jego wrzenia, czyli $-195,8^{\circ}\text{C}$, np. [56-58, 481], albo była niewiele wyższa, np. [448, 452, 482]. Gdy pod uwagę brane były natomiast parametry betonów pracujących w temperaturach dużo powyżej tej wartości, najniższa temperatura wynosiła zazwyczaj od -70 do -80°C , np. [80, 122, 325]. Napotkano również na prace o bardzo ograniczonym zakresie oddziaływania temperatury, np. do -35°C , np. [75].

Jeżeli badania nie są prowadzone pod kątem oceny parametrów betonów do zastosowania w zbiornikach na gaz LNG, to przyjęcie schematu eksperymentu i wartości temperatury granicznej powinno wyjść od analizy zmian w strukturze materiału, powstających pod wpływem takich obciążeń. Zjawisko zamarzania wody, w porowatej strukturze betonu, pod wpływem oddziaływania niskich temperatur dokładnie przedstawił G. Wiedemann w swojej rozprawie doktorskiej. Zaobserwował on ewidentne zmiany w strukturze powstającego lodu, w zależności od poziomu spadku temperatury, a całość spostrzeżeń opisał załączając adekwatne schematy. Poniżej przedstawiono najistotniejsze informacje z tej pracy.

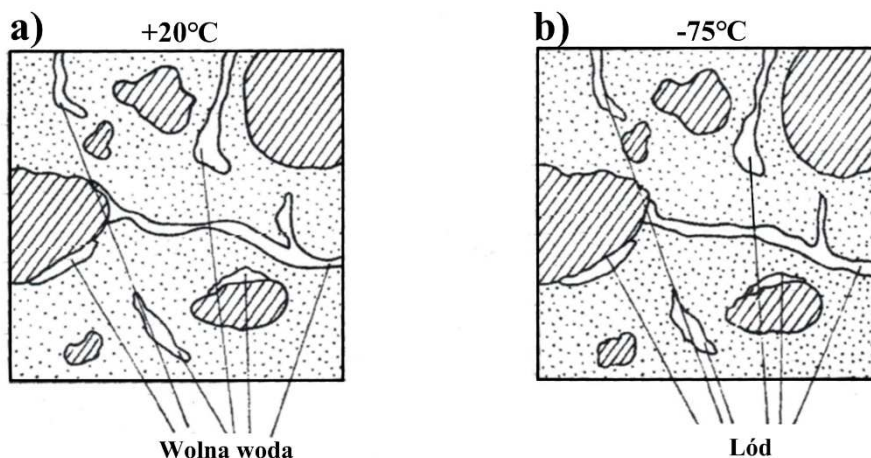
Woda w betonie zamarza stopniowo, a proces powstawania lodu rozpoczyna się przy temperaturze 0°C. Temperatura zamarzania wody, w porach betonu, nie jest jednak wartością stałą ale zależną od wielkości porów. Im mniejszy jest promień porów tym niższa jest temperatura zamarzania wody. W porach o najmniejszych średnicach woda nie zamarza nawet w temperaturze -160°C, (Tab. 7.1.). Zakres temperatur, przy których zamarzają pory o różnych wielkościach podano w Tab. 7.1.

Tab. 7.1. Temperatura zamarzania wody w zależności od wielkości porów [304, 487, 613]

Rodzaj porów	Promień porów [m]	Temperatura zamarzania wody [°C]	Rodzaj wody	Wilgotność względna powietrza, przy której pory są wypełnione wodą [%]
kapilarne	$< 10^{-4}$	0 – -4	wolna	> 99
	$< 10^{-5}$	-20 – -30	kondensacyjna	90 – 99
żelowe	$3 \times 10^{-9} - 10^{-8}$	-30 – -80	zaadsorbowana	60 – 90
	$< 3 \times 10^{-9}$	woda nie zamarza w temp. -160		

Wolna woda w strukturze betonu zajmuje ok. 3–4% jego objętości i znajduje się zarówno w porach kapilarnych (70%) jak i w dużych porach otwartych (30%), por. Tab. 6.14. Proces tworzenia się lodu rozpoczyna się w dużych otwartych porach w temperaturze od 0 do -4°C. Efekt ten rozwija się stopniowo i jest zakończony po osiągnięciu temperatury -20°C. W tym procesie zamarzania wody, wskutek powstawania lodu, następuje powiększenie jego objętości w stosunku do objętości jaką poprzednio zajmowała woda (o ok. 9%). Równocześnie, wskutek obniżenia temperatury, następuje skurcz już powstałego lodu. Ponieważ jednak istnieje dużo wolnego miejsca w otwartych porach, powstający lód nie oddziałuje w sposób istotny na strukturę betonu, powoduje on jednak

zablokowanie wszystkich porów kapilarnych. Gdy przy temperaturze od -10 do -20°C rozpoczyna się proces zamarzania wody w tych porach, lód nie ma gdzie się rozprzestrzeniać. Proces zamarzania wody w porach kapilarnych kończy się dopiero po osiągnięciu temperatury -70°C . Wtedy cała wewnętrzna struktura betonu połączona jest przestrzenną siatką lodu, która wzmacnia go w sposób istotny. Wraz ze spadkiem temperatury następuje zarówno skurcz betonu jak i lodu. Współczynnik skurczu termicznego lodu jest jednak pięciokrotnie większy niż betonu (odpowiednio 53×10^{-6} lód i 10×10^{-6} beton) co powoduje, że wewnętrzna siatka lodowa stanowi niejako trójosiowe sprężanie wewnętrzne betonu, na pozór jego impregnację. Schemat tego zjawiska pokazano na Rys. 7.1. Jako rezultat tych procesów obserwuje się w tych temperaturach podwyższenie praktycznie wszystkich właściwości betonu [72, 73].



Rys. 7.1. Struktura betonu: a) w temperaturze powyżej 0°C , pory częściowo wypełnione wodą, b) w temperaturze poniżej -70°C , cała woda zawarta w porach zamieniona w lód impregnuje niejako beton [72, 73]

Zjawisko opisane powyżej dotyczy jednak tylko przypadku jednostkowego oddziaływania niakiej temperatury na beton. W sytuacji obciążeń cyklicznych, tzn. zamrażania-odmrażania (najczęściej po około 80 cyklach) występuje niestety zjawisko powstawania soczewek lodowych powodujących destrukcyjne oddziaływanie na beton w postaci mikropompownia, ang. "micro ice lence pump", np. [575, 576]. Zjawisko to po raz pierwszy opisano w [129] i od nazwiska autorów nosi w literaturze nazwę erlin-mather effect. Przypadek cyklicznego oddziaływania niskich temperatur na beton modyfikowany popiołami lotnymi krzemionkowymi nie będzie jednak szerzej rozpatrywany w poniższej monografii.

Analizując, w dalszym ciągu, przypadek jednostkowego morożenia próbek betonowych należy stwierdzić, że przy temperaturze ok. -115°C , następuje przeobrażenie struktury krystalicznej hexagonalnej postaci, tzw. lodu I, w krystaliczną ortorombową strukturę, tzw. lodu II. Przy tej zmianie następuje zmniejszenie objętości lodu o ok. 20%, co w efekcie odbija się na zahamowaniu roli lodu we wzmacnianiu wewnętrznej struktury betonu. Jako efekt zewnętrzny obserwuje się spadek przyrostu wytrzymałości betonu na ściskanie poniżej temperatury -115°C [72, 73].

W tym miejscu należy nadmienić, że wg danych literaturowych, temperatury kriogeniczne zaczynają się już po przekroczeniu -50°C [247]. Mimo to większość badaczy, zajmujących się zagadnieniami wpływu niskich temperatur na właściwości betonu, uważa że oddziaływania kriogeniczne występują gdy temperatura oddziaływania zbliżona jest do wartości -196°C ., np. [383]. Badania przed tą granicą traktowane są zwyczajowo jako eksperymenty prowadzone w niskich temperaturach. Takie również będą przedmiotem studiów autora monografii.

Biorąc 2 powyższe czynniki pod uwagę, w badaniach własnych prześledzono zmiany parametrów mechanicznych betonów, poddanych ekspozycji niskich temperatur, do granicy -75°C . Lód w takiej temperaturze powinien znajdować się już we wszystkich większych porach betonów, ale jeszcze w strukturze typu I. Dzięki temu możliwe będzie porównanie jak jego modyfikacja popiołami lotnymi krzemionkowymi wpłynie na uzyskiwane wyniki badań. Temperatura taka jest również w pełni reprezentatywna dla terenów, na kuli ziemskiej, z występującymi niskimi temperaturami; najniższe temperatury na półkuli północnej wynoszą od -60 do -70°C .

Oprócz przyjęcia dolnej granicy, do której mają być wychładzane próbki w trakcie eksperymentów, istotne jest również jak szybko będzie ten proces postępował. Podobnie jak w przypadku doboru temperatury minimalnej również i ten parameter był do tej pory w badaniach przyjmowany dosyć różnie. W przypadku testów dotyczących zbiorników kriogenicznych opierano się na informacjach z jaką szybkością postępuje spadek temperatury, w strukturze betonu, w warunkach rzeczywistych. W przypadku obciążenia płaszcza zbiornika cieczą o temperaturze kriogenicznej proces ten postępuje ok. $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ [613]. Dlatego, w większości badań betonów, w bardzo niskich temperaturach, stosowana jest taka prędkość jej spadku, np. [73, 482]. Jednak w literaturze znaleźć można również prace gdzie zakładano szybszy spadek temperatury, tzn. 2,5 [481] a nawet $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ [123], jednak są one w mniejszości. Większą część stanowią doniesienia z badań, w których przyjmowano wolniejsze spadki temperatury. Najczęściej stosowaną wartością w tym zakresie był $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ [478, 480, 482], jednak prowadzono również eksperymenty przy bardzo powolnych oddziaływaniach temperatury na beton, np.: 0,33, 0,35, 0,47 [373] lub $0,55^{\circ}\text{C}/\text{min}$ [278].

Stosowanie wolnych spadków temperatury, podczas eksperymentów, motywowane było istotnymi wskazaniem, tzn.:

- przede wszystkim chodziło o zminimalizowanie naprężeń indukowanych termicznie w masie próbki [373],
- w przypadku badań odporności na pękanie ważnym powodem było niedopuszczenie do mikropęknięć i zauważalnych uszkodzeń w “korzeniu” rysy pierwotnej [373],
- stabilniejszy spadek temperatury gwarantował uniknięcie dużych różnic temperatury pomiędzy sąsiednimi punktami w próbce; dążenie do jak najbardziej równomiernego jej rozkładu w całej objętości, np. różnica pomiędzy dwoma punktami próbki poniżej 2°C [452].

Z uwagi na fakt, iż w badaniach własnych zaplanowano duży zakres eksperymentów oceniających odporności na pękanie betonów w niskich temperaturach, oraz uwzględniając wszystkie powyższe czynniki, przyjęto w trakcie przedmiotowych testów prędkość spadku temperatury na poziomie 1°C/min.

7.1.3. Ustalenie reżimu ekspozycji próbek w niskich temperaturach

Ważnym etapem, podczas planowania przebiegu eksperymentów, było ustalenie procedur związanych z procesem obciążenia próbek temperaturą. Próbki były wymrażane w specjalnej komorze termicznej z możliwością sterowania temperaturą. Szczegóły tego urządzenia zostaną przedstawione w kolejnym podrozdziale. Założono, że wszystkie parametry mechaniczne betonów zostaną przeanalizowane po uprzednim wychłodzeniu próbek w 5 różnych temperaturach tzn.: -15, -30, -45, -60 i -75°C. Przyjęte wartości wynikały z 2 powodów. Przede wszystkim starano się jak najdokładniej prześledzić zmiany parametrów wszystkich betonów, w związku z przeobrażeniem ich struktury, w wyniku zamrożenia; stąd dosyć wąskie przedziały pomiędzy kolejnymi poziomami. 15 stopniowe interwały związane były dodatkowo z faktem, iż prezentowane badania mają stanowić I etap oceny wpływu dodatku popiołów lotnych krzemionkowych na właściwości betonów w niskich temperaturach. W związku z budową na świecie coraz większej liczby zbiorników sprężonych na gaz LNG – do których wykonania stosuje się przeważnie betony samozagęszczalne, zawierające popioły lotne krzemionkowe, np. [544] – w przyszłości planowane jest przebadanie przedmiotowych kompozytów również w warunkach kriogenicznych. Temperatura ciekłego azotu, a więc krańcowa w tego typu eksperymentach, to -195°C. Stosując zatem dalej powyższy schemat doboru przedziałów temperatury, pomiędzy -75 a -195°C, konieczne będzie wykonanie jeszcze 8 serii eksperymentalnych.

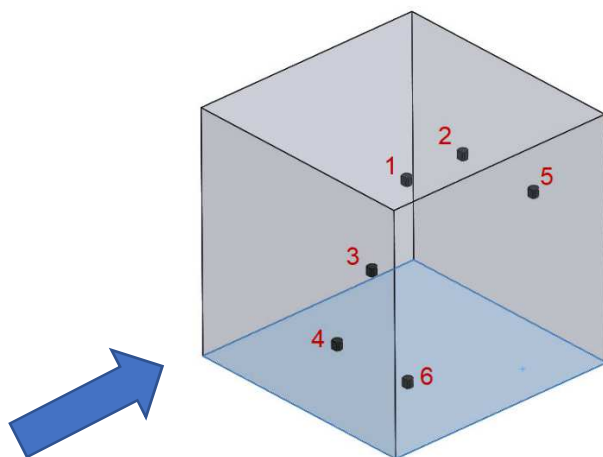
W przypadku badań betonów w niskich temperaturach ważnym zagadnieniem jest takie przyjęcie reżimu aby próbka możliwie w całej swojej objętości była wychłodzona do założonej temperatury. Ponieważ beton, oziębia się bardzo powoli, o czym wspomniano powyżej, nie jest to zadanie łatwe do zrealizowania. Nie wystarczy bowiem kierować się wartościami temperatury jakie panują w otoczeniu próbki w trakcie trwania procesu ochładzania (w komorze lub de-warze), należy również mieć świadomość jaka temperatura panuje w danym

momencie wewnątrz próbki. Ponieważ jednak próbki betonowe mają zazwyczaj dosyć znaczną objętość ważne jest również żeby w każdym z punktów próbki uzyskać jak najbardziej zbliżone wartości temperatury docelowej. Dopiero gdy cała próbka osiągnie założoną temperaturę powinno się rozpocząć jej badanie.

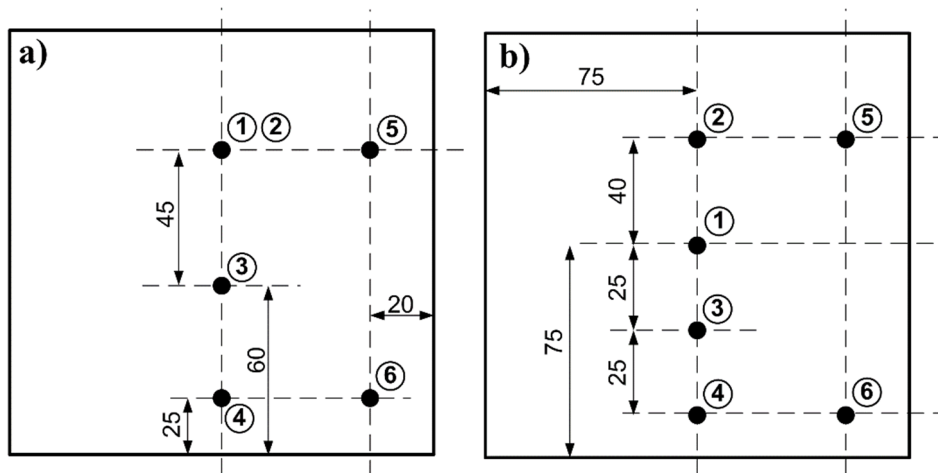
Aby osiągnąć jak najbardziej wiarygodne wyniki eksperymentów, przed przystąpieniem do ich realizacji, przygotowano testową próbkę betonową. Celem jej wykonania było określenie (w warunkach panujących podczas testu zasadniczego) czasów, po których założone w badaniach temperatury będą występowały we wszystkich miejscach próbki.

Zgodnie z Tab. 6.2. do zbadania parametrów betonu, w niskich temperaturach, wykorzystanych będzie (z uwagi na wielkość) 2 rodzaje próbek betonowych, tzn. belki 700x150x80 [mm] i kostki sześcienne o boku 150 mm. Ponieważ w przypadku obu elementów największy wymiar przekroju to 150 mm, założono że próbką modelową, do ustalenia reżimu temperaturowego, dla wszystkich elementów testowych, będzie kostka sześcienne o boku 150 mm. Oprócz przeanalizowania rozkładu temperatur w kostce, w tradycyjny sposób, uzyskane wyniki starano się również potwierdzić w obliczeniach numerycznych.

Na Rys. 7.2. pokazano widok próbki w przestrzeni z zaznaczonymi punktami pomiarowymi, natomiast na Rys. 7.3. zwymiarowane punkty pomiarowe w widoku z przodu i z góry. W przyjętym schemacie starano się uwzględnić wszystkie obszary znajdujące się w objętości próbki.



Rys. 7.2. Przestrzenny widok próbki modelowej z zaznaczonymi punktami pomiarowymi; strzałka oznacza kierunek patrzenia (patrz Rys. 7.3.)



Rys. 7.3. Widok próbki modelowej ze zwymiarowanymi punktami pomiarowymi: a) widok z przodu z kierunku zaznaczonego strzałką na Rys. 7.2., b) widok z góry

Pomiar temperatury, w próbkach betonowych, najczęściej wykonywany jest dzięki uprzedniemu umieszczeniu w jej wnętrzu czujników termoparowych. Metoda ta jest jednak dosyć kosztowna, dlatego w badaniach własnych skorzystano z innego prostego i taniego rozwiązania; a jednocześnie dokładnego, łatwego w zastosowaniu i mającego wiele zalet.

W autorskim rozwiązaniu – do pomiaru temperatury, w próbce modelowej, wykorzystano scalone czujniki z wyjściami analogowymi. Scalone czujniki temperatury budowane są na bazie krzemu. Rozwiązanie takie jest o tyle korzystne, gdyż krzem charakteryzuje się wieloma cechami, które predestynują go do roli precyzyjnego i liniowego czujnika temperatury. W porównaniu z innymi czujnikami temperatury, czujniki krzemowe mają następujące zalety [492]:

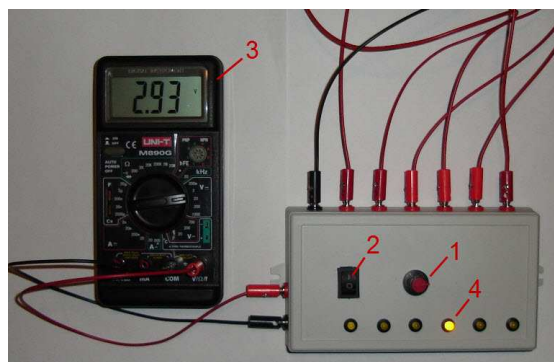
- są tańsze od termorezystorów,
- są znacznie bardziej liniowe od termistorów,
- są bardziej liniowe od termoogniw, a zatem – łatwiejsze w zastosowaniu (prostsza obróbka sygnałów),
- wartości sygnałów wyjściowych są większe niż sygnałów termorezystorów i termopar,
- w większości można je wytwarzać w postaci układów scalonych, w których da się umieścić inne układy analogowe lub cyfrowe.

Nieliczne wady, które można przypisać tym czujnikom, to wrażliwość na światło i na naprężenia (są piezorezystywne). Z powodu plastikowej obudowy czujniki krzemowe mają również dłuższy czas reakcji w porównaniu do termopar.

Czujniki krzemowe mogą mieć różną skalę temperaturową i różne jej przesunięcie. Niektóre są dostarczane z już przetworzonym sygnałem wyjściowym,

tzn. przystosowanym do skali Kelvina, Celsjusza lub Fahrenheita. W badaniach własnych zastosowano czujnik LM135, który charakteryzuje się dokładnością $\pm 1^{\circ}\text{C}$. Zastosowany czujnik mierzy temperaturę podając ją jako napięcie 10mV/K . Aby uzyskany wynik zamienić na stopnie Celsjusza, wystarczy od uzyskanej wartości odjąć 273,15.

Podczas eksperymentu wykorzystano 6 czujników, tak by możliwy był pomiar temperatury w różnych miejscach próbki betonowej (Rys. 7.2.). Z uwagi na fakt przyjęcia wolnego spadku temperatury, nie było potrzeby angażowania skomplikowanej aparatury do ciągłego zbierania danych w trakcie mrożenia próbki. Dlatego zbudowano prosty zasilacz do wszystkich czujników (Rys. 7.4.). Wynik 2,93V na multimetrze (3) oznacza 293K (20°C). Przełączanie na odbiór sygnałów, z poszczególnych czujników, odbywało się przełącznikiem obrotowym (1) i było sygnalizowane diodą (4). Przełącznik (2) służył do uruchomienia zasilacza.



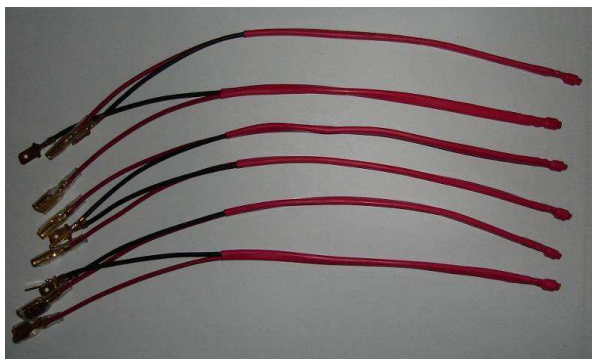
Rys. 7.4. Widok podłączenia czujników i multimetru do zasilacza: 1 – przełącznik zmiany źródła sygnału, 2 – włącznik zasilania, 3 – wyświetlacz multimetru, 4 – dioda sygnalizacyjna

Przed przystąpieniem do pomiarów należało w odpowiedni sposób przygotować czujniki. W pierwszym etapie (Rys. 7.5.) zostały przylutowane przewody zasilające (czerwony – zasilanie, czarny – masa).



Rys. 7.5. Etap przygotowania czujników do umieszczenia w próbce – lutowanie przewodów

Ponieważ czujniki były montowane w kostce podczas jej formowania (Rys. 7.8.), zatem w otoczeniu bardzo wilgotnym, należało je odpowiednio zabezpieczyć. Aby ochronić złącze przed występującym środowiskiem zostały na niego nałożone koszulki termokurczliwe (Rys. 7.6.). Dodatkowo, na końcach 20 cm odcinka przewodu zasilającego, zostały zaciśnięte konektory. Operowanie długimi przewodami podczas formowania próbki byłoby bardzo niewygodne. Aby nie prowadzić oddzielnych przewodów masowych, do każdego z czujników, wykonano również rozdzielacz. Pokazano go na Rys. 7.7.



Rys. 7.6. Widok czujników przygotowanych do umieszczenia w próbce



Rys. 7.7. Rozdzielacz przewodu masowego czujników

Po zaformowaniu próbki betonowej czujniki były w niej umieszczane jeden po drugim, zgodnie z ich planowanym rozmieszczeniem pokazanym na Rys. 7.2. i 7.3. Na kostce rozmierzono, przymiarem liniowym, miejsca, w których będą umieszczone poszczególne czujniki. Na ich długości zaznaczono natomiast punkty, tak żeby czujnik mógł być umieszczony na odpowiedniej głębokości w kostce. Podczas operacji rozmierzania miejsc, w których miały być umieszczone czujniki, starano się zachować dokładność, do nie mniej niż 5 mm. Prace te wymagały dużej precyzji ponieważ, z uwagi na tężący beton, musiały być one wykonane w ograniczonym okresie czasowym.

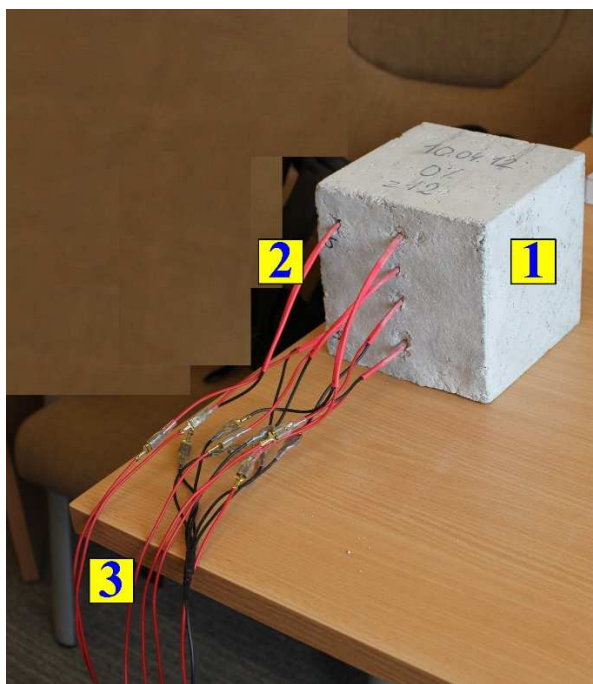
Na Rys. 7.8. pokazano kilka wybranych etapów z umieszczania w próbce czujników. Główne prace w trakcie tej operacji obejmowały, dla każdego czujnika, następujące etapy:

- rozmierzenie punktu do umieszczenia w nim czujnika, np. Rys. 7.8.e,
- oznaczenie punktu prętem metalowym (Rys. 7.8.a),
- wykonanie otworu w próbce do umieszczenia w nim czujnika (Rys. 7.8.b),
- wkładanie czujnika na odpowiednią głębokość (Rys. 7.8.c).

Na Rys. 7.8.f pokazano widok próbki z umieszczonymi wszystkim czujnikami, natomiast na Rys. 7.9. stężałą rozformowaną kostkę przygotowaną do badań testowych.



Rys. 7.8. Etapy rozmieszczenia czujników w próbce modelowej (opis w tekście)

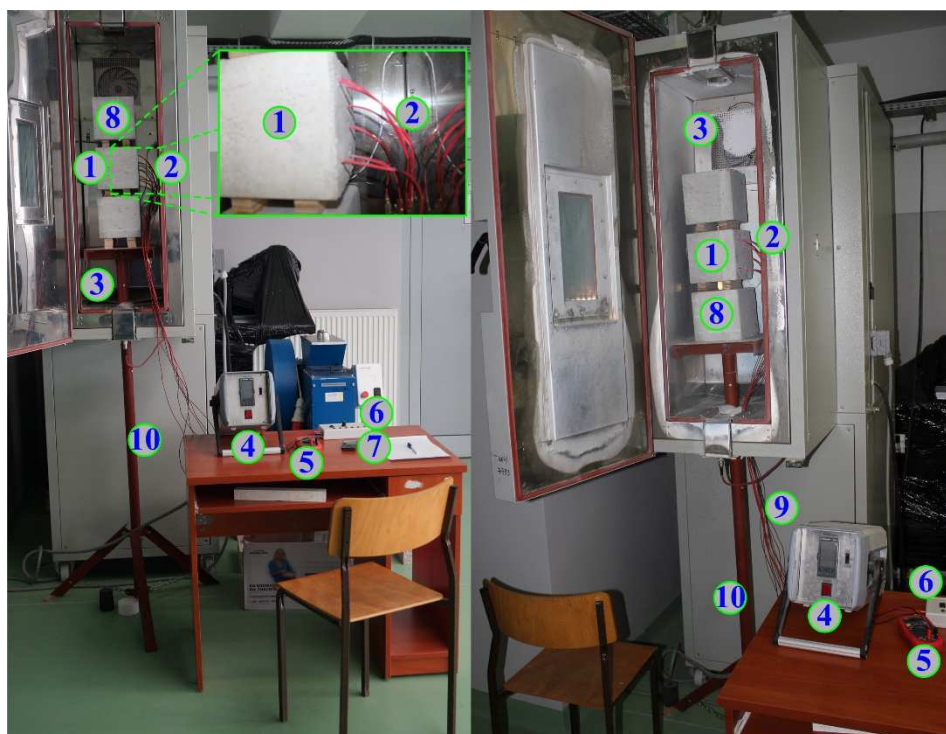


**Rys. 7.9. Widok próbki modelowej z zabetonowanymi czujnikami, gotowej do badań:
1 – próbka modelowa, 2 – czujnik, 3 – kabel przedłużający**

Ponieważ badania każdego rodzaju próbek były realizowane w sytuacji gdy w komorze znajdowały się łącznie 3 elementy (por. Roz. 7.1.4.), dla zachowania jak największej zbieżności z eksperymentami podstawowymi, testy na kostce modelowej wykonano również w podobnych warunkach.

Na Rys. 7.10. pokazano, z 2 ujęć, widok stanowiska do realizacji eksperymentu na próbce modelowej. Zaznaczono na nim wszystkie najważniejsze elementy występujące w trakcie tych prac, oraz wyszczególniono zbliżenie kostki z widocznymi wyraźnie czujnikami. Ponieważ odległość stolika od próbki wynosiła około 1,5 m sygnał z czujników przekazywany był przy pomocy przedłużających kabli (Rys. 7.10.-9).

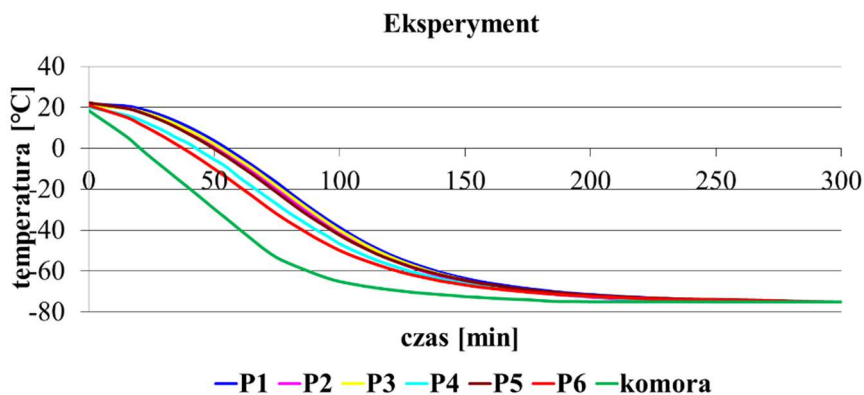
W toku trwania badania ustawiono spadek temperatury w komorze (zgodnie z założeniami) na $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ do temperatury granicznej -75°C i przystąpiono do sukcesywnych odczytów i zapisu temperatury. W poszczególnych punktach próbki wyniki uzyskiwano z multimetru cyfrowego (Rys. 7.10.-5), natomiast temperaturę panującą w przestrzeni komory odczytywano z wyświetlacza na sterowniku, (Rys. 7.19.-4). Pomiarów dokonywano w odstępach 5 minutowych aż do momentu kiedy wszystkie punkty próbki osiągnęły temperaturę -75°C .



Rys. 7.9. Widok stanowiska do pomiarów temperatury w próbce modelowej; 1 – próbka modelowa, 2 – czujnik, 3 – komora termiczna, 4 – sterownik komory, 5 – multimetr, 6 –zasilacz na 6 czujników, 7 – stopper, 8 – próbka statystująca, 9 – kable przedłużające, 10– stojak do podpierania próbek

Z uzyskanych wyników wykonano wykresy spadku temperatury dla wszystkich punktów próbki (Rys. 7.2., 7.3.), które łącznie z wykresem dla komory, pokazano na Rys. 7.11. Dzięki temu możliwe było oszacowanie po jakim czasie, dla danej temperatury, próbka osiągnęła w pełni poziom wymrożenia. Informacje te były niezbędne do realizacji eksperymentów zasadniczych. Analiza wykresów z Rys. 7.11. wskazuje na różne zmiany temperatury w zależności od miejsca usytuowania analizowanego punktu. Co ciekawe, w niektórych przypadkach, punkt który na początku miał bardzo szybkie spadki temperatury z czasem ulegał wolniejszemu schłodzeniu i na odwrót, miejsca wolniej zmieniające temperaturę na początku testu znacznie szybciej ulegały wymrożeniu w końcowej fazie jego trwania (Rys. 7.11.). Najwcześniej pierwszą z analizowanych temperatur, tzn. -15°C osiągnął punkt 6. Również w kolejnych 3 przedziałach temperatur (-30 , -45 i -60°C) w tej strefie betonu, dochodziło do najszybszego jego wychłodzenia. Jednak ostatni poziom, tzn. temperaturę -75°C , odnotowano w pierwszej kolejności w punkcie 2.

Porównując natomiast wykresy uzyskane w poszczególnych punktach z wykresem dla komory widać zdecydowane różnice w trajektoriach spadku temperatury. Komora wychładza się bardzo gwałtownie i zgodnie z przyjętym schematem obciążenia temperaturą. Jak widać jednak na Rys. 7.11. nie miało to korelacji z rozkładem temperatur występujących w próbce. Wyniki z przedstawionego eksperymentu potwierdzają zatem konieczność prowadzenia badań w niskich temperaturach w oparciu o pomiar temperatury wewnątrz próbek betonowych. Wykluczają natomiast możliwość opierania się jedynie na wynikach wartości temperatur występujących w ich otoczeniu. Takie wartości temperatur nie odpowiadają bowiem rzeczywistemu rozkładowi temperatury wewnątrz struktury betonu (Rys. 7.11.).



Rys. 7.11. Wykresy zmian temperatury we wszystkich punktach próbki modelowej oraz w komorze; miejsca usytuowania punktów pomiarowych w próbce pokazano na Rys. 7.2 i 7.3

Po przeanalizowaniu uzyskanych wyników ustalono po jakim czasie, w poszczególnych temperaturach, dochodziło do całkowitego ich ustabilizowania w całej objętości próbki. Wyniki tych szacunków zestawiono w Tab. 7.2. Na ich podstawie można stwierdzić, że w miarę spadku temperatury w komorze proces wychładzania kostki przebiegał nierównomiernie. Dojście do pierwszego pułapu temperaturowego, od wartości 20°C, trwało godzinę i 15 min, natomiast spadek o kolejne 15 stopni tylko kwadrans. Do osiągnięcia temperatury -45°C, w całej próbce, potrzebne było następne 20 min, po czym po kolejnej półgodzinie próbka była już wymrożona do -60°C. Najdłużej trwającym był ostatni etap pomiarowy. W tym przypadku, na spadek o kolejne 15 stopni na minusie, trzeba było czekać niemal 3 godz. Cały eksperyment trwał natomiast łącznie 5 godz.

Patrząc na wyniki z badań modelowych (Rys. 7.11.) widać, że ich przeprowadzenie było niezbędne do tego żeby precyzyjnie zaplanować badania zasadnicze. Bazując tylko na wartościach temperatur panujących w komorze widać, że są one mało zbliżone z tym co faktycznie dzieje się w strukturze próbki.

Przy wartości -15°C w komorze we wszystkich punktach próbki panowały jeszcze dodatnie wartości temperatur, a np. przy -30°C dla komory temperatura punktu 1 zbliżała się dopiero do 0°C . Po przeprowadzeniu testów na próbce modelowej można było z dużą dozą pewności przyjąć taki schemat eksperymentów żeby uzyskać po odpowiednim czasie zadaną temperaturę w całej próbce.

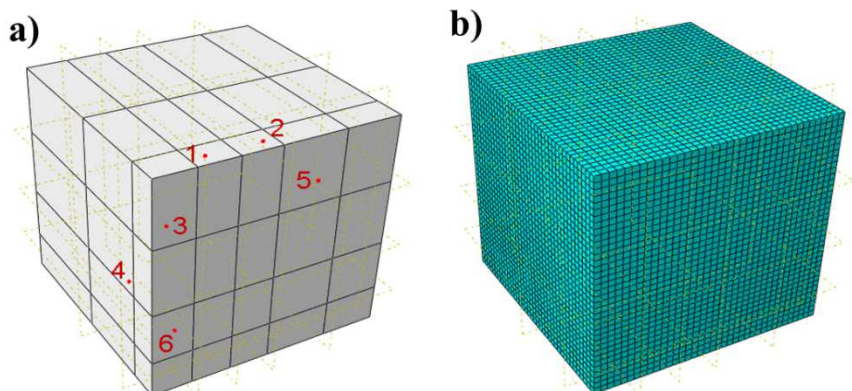
Tab. 7.2. Czasy, po których próbka modelowa osiągnęła we wszystkich punktach analizowaną temperaturę

Analizowana temperatura [$^{\circ}\text{C}$]	Czas uzyskania, przez wszystkie punkty próbki, analizowanej temperatury [min]
-15	75
-30	90
-45	110
-60	140
-75	300

Dodatkowo, w celu potwierdzenia wyników przeprowadzonych w komorze termicznej, wykonano obliczenia numeryczne na próbce zasymulowanej cyfrowo. Do analiz przyjęto następujące dane materiałowe:

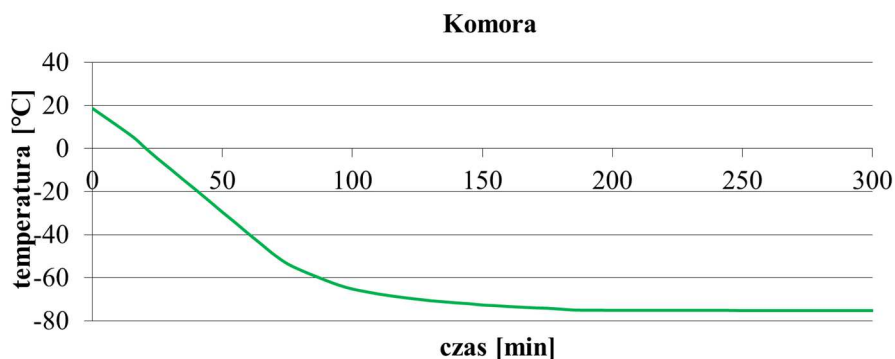
- materiał jednorodny,
- gęstość jak dla betonu serii FA-00 – 2305 kg/m^3 (Tab. 6.12.),
- współczynnik przewodności cieplnej – $1,279 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$,
- ciepło właściwe – $870 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$.

Model próbki pokazano na Rys. 7.12. Został on poddany partycjonowania aby uzyskać punkty odpowiadające rozmieszczeniu rzeczywistych czujników temperatury, z których uzyskiwane były wartości temperatur (Rys. 7.12.a). Stosowano symulację typu „heat transfer”, która trwała (tak jak w przypadku badania w komorze) 300 min. Przyjęto także stałą wartość współczynnika przejmowania ciepła przez konwekcję o wartości $25 \text{ W/(m}^2\cdot\text{K)}$. Początkowa temperatura na zewnątrz próbki wynosiła 20°C (Rys. 7.11.), natomiast w każdym z analizowanych punktów różniła się ona nieznacznie; podobnie jak w przypadku badań eksperymentalnych. Użyto elementów DC3D8 (An 8-node linear heat transfer brick). Ilość elementów w modelu wynosiła 52022. Wygenerowaną siatkę elementów skończonych pokazano na Rys. 7.12.b.



Rys. 7.12. Widok próbki wykonanej w modelu numerycznym: a) próbka po spartycjonowaniu z zaznaczonymi punktami pomiarowymi, b) próbka z siatką elementów skończonych

W trakcie wykonywania symulacji zewnętrzną powierzchnię modelu obciążono temperaturą, która zmieniała się w czasie zgodnie z poniższym wykresem (Rys. 7.13.). Wykres uzyskano z notatek, podczas eksperymentów na próbce z czujnikami, zapisując temperatury z wyświetlacza na sterowniku komory chłodniczej.

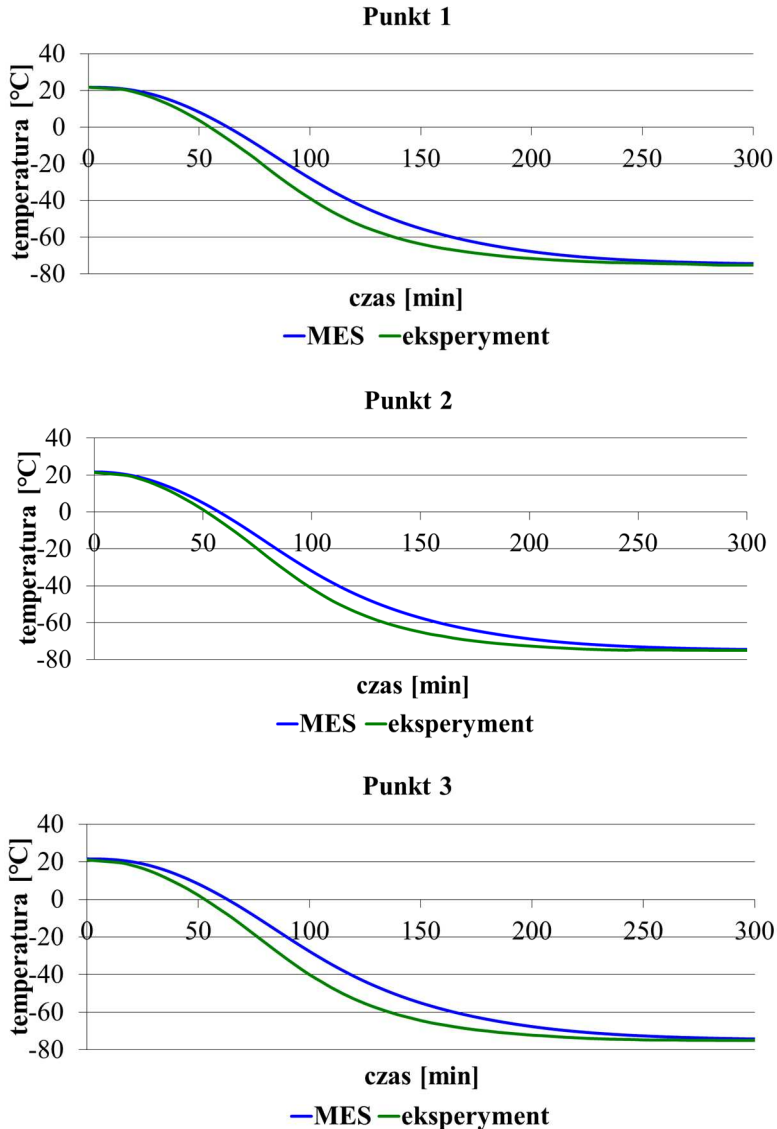


Rys. 7.13. Wykres temperatury obciążającej próbkę w modelu numerycznym

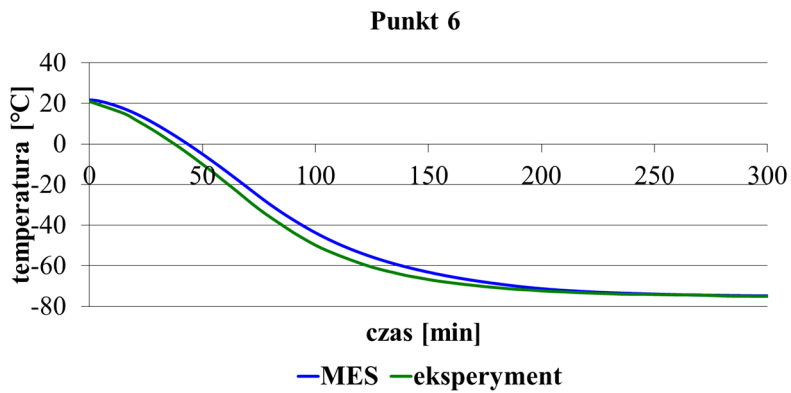
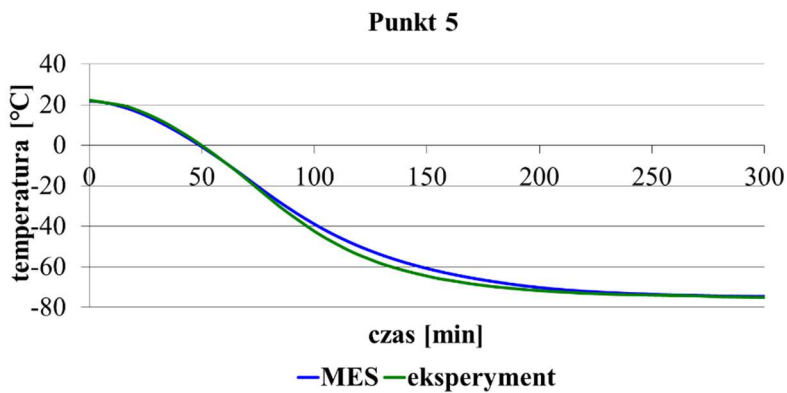
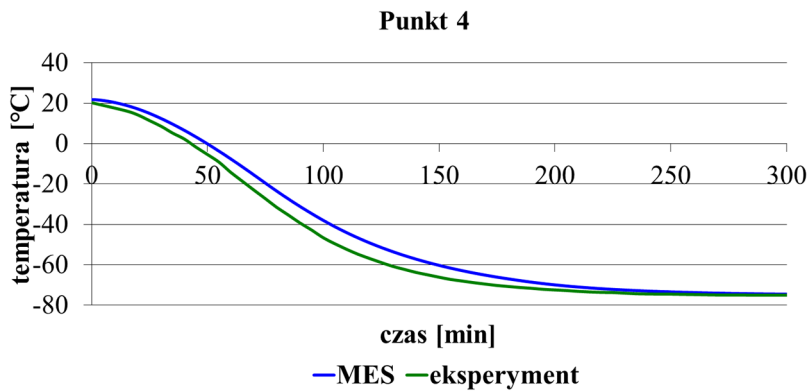
Na Rys. 7.14. pokazano zestawienie wykresów, dla wszystkich punktów pomiarowych, z porównaniem wyników uzyskanych podczas eksperymentu i w trakcie symulacji numerycznych. Widać na nich, że praktycznie wszystkie charakteryzują się prawie idealną zbieżnością z niezauważalnymi wręcz różnicami.

Wskazują na to również rozkłady temperatur w modelu próbki. Na Rys. 7.15. pokazano widok całej kostki oraz jej przekrój. Zadana temperatura krańcowa wynosiła

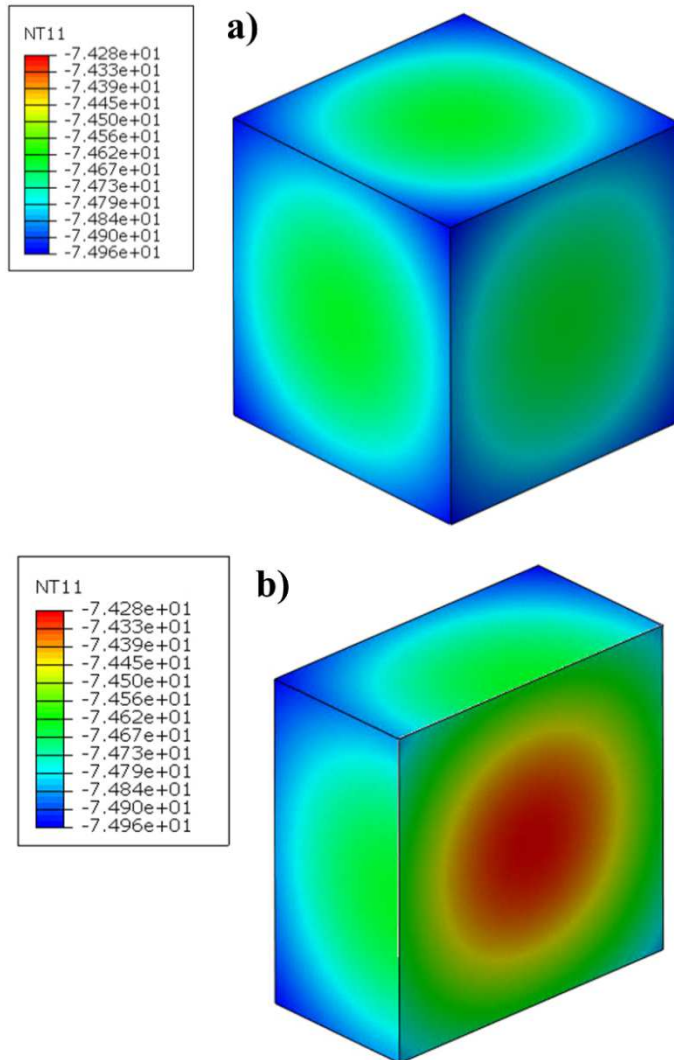
-75°C, natomiast w modelu uzyskano wartości od -74,96°C do -74,28°C (Rys. 7.15.) Różnica w uzyskanych wartościach wyniosła zatem około 1%. Na podstawie wykonanych obliczeń numerycznym, można było zatem przyjąć wyniki (dla próbek testowej) za w pełni wiarygodne i zaplikować wynikające z tego rozwiązania do badań zasadniczych.



Rys. 7.14. Porównanie zakresów temperatur, dla wszystkich punktów w próbce, z obu systemów pomiarowych



Rys. 7.14. (cd.) Porównanie wykresów temperatur, dla wszystkich punktów w próbce, z obu systemów pomiarowych



Rys. 7.15. Rozkład temperatur w próbce w wyniku przeprowadzenia symulacji numerycznych: a) na powierzchni, b) w przekroju

7.1.4. Realizacja eksperymentów

Stan wilgotności próbek stosowanych w badaniach

Wszystkie dotychczasowe wyniki badań betonów w niskich temperaturach wskazują jednoznacznie, że zmiany większości parametrów betonu zależą głównie od zawartości wody w materiale w momencie ochładzania. W nasyconym betonie pory są całkowicie wypełnione

wodą, przez co ilość powstałego lodu, w niskich temperaturach, jest większa niż w betonie powietrzno-suchym. Wg prac [72, 73, 304, 613] w betonie nasyconym wodą, w przedziale temperatur od -20°C do -60°C , tworząca się ilość lodu jest tak duża, że powoduje znaczny wzrost objętości betonu. Wzrost objętości w tym przedziale temperatur nie występuje natomiast w betonie powietrzno-suchym, gdyż powstaje w nim mniej lodu. Większa ilość zamrożonej wody ma również ewidentny wpływ na zmianę właściwości kompozytu. Wg informacji podanych w dysertacji G. Widemanna sytuacja wyraźnej poprawy parametrów materiału, z tytułu zwiększania się zawartości lodu w betonie wskutek dalszego obniżania temperatury, ma miejsce aż do wystąpienia temperatury -115°C . Wtedy bowiem lód zmienia swoją strukturę, co spowalnia a wręcz wyhamowuje procesy poprawy jego parametrów (por. Roz. 7.1.2.). Mimo to nadal zauważalny jest ich sukcesywny przyrost, jednak w bardziej stabilny sposób [72, 73, 304, 613].

W celu dokładnego przeanalizowania wpływu stanu wilgotności betonów, modyfikowanych popiołami lotnymi krzemionkowymi (na ich parametry mechaniczne) w toku eksperymentów zaplanowano przygotowanie 2 rodzajów próbek. Pierwszą grupę stanowiły zatem elementy badawcze poddane ekspozycji niskich temperatur będąc w stanie powietrzno-suchym (P-S). Drugą natomiast belki i kostki nasycone wodą (N). Próbki w stanie powietrzno-suchym dojrzewały, od momentu zakończenia procesu pielęgnacji na mokro, w sposób naturalny w laboratorium. Przygotowanie drugiej części próbek do badań polegało natomiast na wcześniejszym umieszczeniu ich w komorze, na okres kilku dni, aż do pełnego nasycenia. W celu ustalenia czasu potrzebnego do wykonania tej procedury posłużono się wykresem 6.17., opracowanym w toku badania nasiąkliwości betonów. Wynikało z niego, że próbki każdej serii betonu potrzebowały (do pełnego nasycenia), 4-dniowej kąpieli.

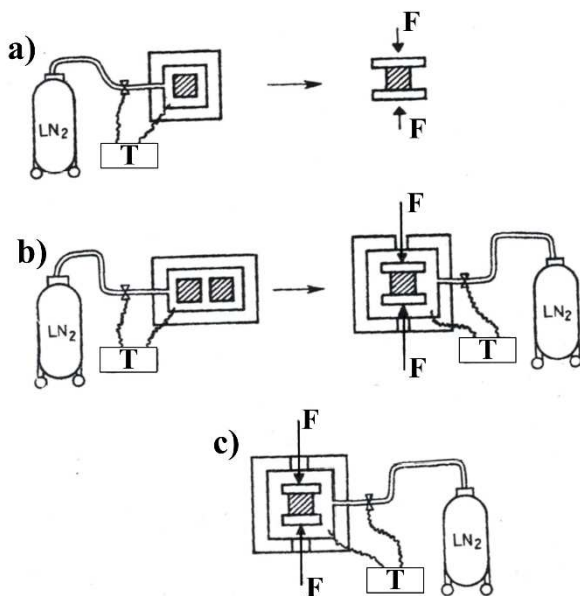
Procedura badawcza

Eksperymenty polegające na ocenie parametrów mechanicznych betonów w niskich temperaturach polegają na wstępnym wymrożeniu elementów badawczych a następnie pomiarze określonych parametrów materiałowych. Badania takie można zrealizować wg jednej z 3 metod. Schematycznie (na przykładzie badań z wykorzystaniem ciekłego azotu) pokazano je na Rys. 7.16., tzn. [73]:

- próbka wychładzana jest do odpowiedniej temperatury, w jednym miejscu, a następnie transportowana jest pod prasę do zbadania; przy czym w miejscu badania panuje temperatura pokojowa, np. [383] (Rys. 7.16.a),
- próbka wychładzana jest do odpowiedniej temperatury, w jednym miejscu, a następnie przetransportowana jest pod prasę do zbadania; przy czym badana jest w takiej samej temperaturze do jakiej była zamrożona, np. [75] (Rys. 7.16.b),
- próbka znajduje się na specjalnie przygotowanym stanowisku w obrębie prasy; zarówno proces chłodzenia jak i faza eksperymentu odbywają się w jednym miejscu, próbka nie zmienia swojego położenia, np. [73] (Rys. 7.16.c).

Najbardziej zaawansowanym rozwiązaniem, z prezentowanych powyżej, jest to ostatnie. Zapewnia ono bowiem takie same warunki termiczne w próbce przez cały czas trwania eksperymentu. Niestety, stworzenie takiego stanowiska testowego nie jest łatwe i wymaga dużego zaangażowania technicznego i finansowego, oraz odpowiednio dużej powierzchni w laboratorium. Częściej, w badaniach tego typu, stosuje się zatem pierwszą z metod lub drugą, z zastosowaniem specjalnych układów izolacyjnych do utrzymania temperatury w próbkach, np. [75, 436].

Oprócz przygotowania odpowiedniego stanowiska istotne jest aby każda z próbek, po procesie wychładzania, została w pełni wymrożona. Żeby osiągnąć taki skutek, w przestrzeni komory termicznej nie powinna znajdować się zbyt duża liczba próbek jednocześnie; preferowane jest nie więcej niż 3 elementy badawcze. Dodatkowo, próbki powinny być swobodnie ułożone w przestrzeni komory, zarówno bez kontaktu z jej obudową jak i wzajemnie między sobą. W tym celu najczęściej układane są na specjalnych półkach lub podkładkach, np. [383].



Rys. 7.16. Sposoby realizacji badań parametrów betonów w niskich temperaturach; poszczególne sposoby: a, b, c opisano w tekście, T – termopara, F – siła, LN₂ – ciekły azot [73]

Kierując się powyższymi wskazówkami – w badaniach własnych, na próbce modelowej oraz w pozostałych testach, wykorzystano komorę termiczną firmy Mytrom T90KH (Rys. 7.10.-3). W urządzeniu tym możliwe jest wymrażanie bądź wygrzewanie próbek w przedziale temperatur od -80°C do 150°C. Sterować pracą komory można w sposób manualny lub automatyczny. Dostępne jest również

ustawianie programów wielosegmentowych, czyli cykli wymrażania i rozmrażania, z ustawieniem różnych szybkości i czasów działania temperatury. W procesie sterowania komorą wykorzystano sterownik Eurotherm 2408, widoczny na Rys. 7.10.-4. Dzięki niemu możliwe było zarówno ustawienie zadanych ścieżek obciążenia temperaturą próbek jak i odczyt aktualnej temperatury, panującej w przestrzeni komory.

Próbki do wszystkich rodzajów testów (Tab. 6.2.), umieszczano w komorze, po 3 sztuki. Zarówno kostki jak i belki spoczywały na przekładkach drewnianych o gr. ok. 2–3 cm. Również pomiędzy kostkami zastosowano tą samą metodę ich odseparowania od siebie, np. Rys. 7.10. Dodatkowo, żeby uniknąć ewentualnego przeciążenia lub uszkodzenia komory, wykonano specjalny stalowy stojak. Jego zadaniem było podpieranie próbek znajdujących się w komorze termicznej (Rys. 7.10.-10).

Pełny proces mrożenia, każdego rodzaju próbek, składał się z 2 etapów tzn.:

- spadku temperatury do wartości docelowej, w czasie określonym na próbce modelowej (Tab.7.1.),
- utrzymania docelowej temperatury przez okres 180 min.

Po przeprowadzeniu powyższej procedury, próbki były przenoszone pod prasę celem zbadania ich parametrów wytrzymałościowych lub odporności na pękanie. Zdjęcia poszczególnych rodzajów próbek, w trakcie procesu mrożenia, oraz podczas realizacji badań zostaną pokazane w Roz. 7.2. i 7.3.

W tym miejscu należy dodać, że mimo iż próbki były badane w temperaturze pokojowej, z pewnością w momencie oceny głównych parametrów miały temperaturę bardzo zbliżoną do docelowej. Każdy z eksperymentów; zarówno wytrzymałościowych jak i odporności na pękanie, trwał kilka min. Prasy natomiast były usytuowane w odległości max. 20 m od komory termicznej. W ten sposób każda z próbek zachowywała prawie w pełni temperaturę, do której była zamrożona. Procedura taka w pełni uwiarygodniała uzyskiwane rezultaty badań.

Zestawienie wszystkich założeń przyjętych w badaniach

Uwzględniając wszystkie najistotniejsze czynniki, które należało uwzględnić przy planowaniu eksperymentów, badających zachowanie się betonów w niskich temperaturach, poniżej zestawiono ich podsumowanie – przyjęto:

- charakter obciążenia termicznego: stabilny spadek od temperatury pokojowej do ujemnej temperatury zadanej,
- wartości temperatur, przy których realizowano badania: +20, -15, -30, -45, -60, -75 [°C],
- szybkość spadku temperatury: 1°C/min,
- czasy uzyskania poszczególnych wartości temperatur ujemnych, w całej objętości próbek, ustalone na podstawie badań na próbce modelowej zwalidowanych symulacjami numerycznymi: -15°C – 75 min, -30°C – 90 min, -45°C – 110 min, -60°C – 140 min, -75°C – 300 min,
- czas utrzymania zadanej temperatury po osiągnięciu wartości docelowej: 180 min,
- stan wilgotności próbek podczas realizacji badań: po nasyceniu wodą oraz powietrzno-suchy,

- ilość próbek, znajdujących się w komorze, w trakcie każdego procesu mrożenia: 3 próbki,
- usytuowanie próbek w komorze: na specjalnych podkładkach drewnianych; brak kontaktu próbek ze sobą i obudową komory,
- przyjęta metoda realizacji badań: próbki po wymroźniu do zadanej temperatury umieszczane pod prasą w temperaturze pokojowej, a następnie poddane eksperymentom.

7.2. Badania parametrów wytrzymałościowych

7.2.1. Charakterystyka zagadnienia

Wg ogólnej wiedzy wytrzymałość na ściskanie i rozciąganie, betonu w niskich temperaturach, jest wyższa niż w temperaturze pokojowej. Wytrzymałości te wzrastają wraz z obniżaniem się temperatury i są tym większe im większa jest ilość wody zawartej w betonie. Pozostałe czynniki mające wpływ na uzyskiwane wyniki scharakteryzowano w Roz. 6.1.1.

Bardziej czuła na zmianę struktury betonu, pod wpływem tworzącego się lodu, jest wytrzymałość na ściskanie. W przypadku betonu nasyconego wodą może ona, w temperaturze $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$, być 2- do 4-krotnie wyższa od wytrzymałości w temperaturze pokojowej [304, 613]. Jednak wytrzymałość na ściskanie betonu powietrzno-suchego wzrasta o wiele mniej; czasem tylko o 20% [247] lub nawet 10% [306]. Natomiast, wg wyników innych badań, np. [325], przy temperaturze $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ można uzyskać wzrost wytrzymałości na ściskanie nawet o 100%.

Występujące zjawisko gwałtownego przyrostu wytrzymałości na ściskanie tłumaczone jest zamrażaniem lodu w porach betonu. Ponieważ lód może przetransmitować naprężenia, w przeciwieństwie do wody, z której powstał, to beton zamrożony ma skrajnie niską porowatość użyteczną i stąd wysoką wytrzymałość. Jeżeli beton nie jest poddawany oddziaływaniu niskich temperatur, to puste pory pozostają puste, tak że zwiększenie wytrzymałości jest małe [399]. Wydaje się, że jest to decydujący i nadrzędny czynnik, podnoszący zdecydowanie wytrzymałość na ściskanie w zamrożonym betonie.

Jak już wspomniano jednak wcześniej proces przyrostu wytrzymałości betonu nie jest jednakowy i zależy od zmian zachodzących w porowatej strukturze materiału. Zdecydowanie szybki przyrost wytrzymałości na ściskanie notuje się w pierwszych 20 stopniach temperatury ujemnej, a dalej do temperatury $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ stabilny. Z uwagi na zmianę struktury lodu, przy temperaturze $-115\text{ }^{\circ}\text{C}$ może wystąpić częściowe wyhamowanie procesu przyrostu f_{cm} . Niemniej jednak, w dalszym ciągu obserwuje się przyrost tego parametru.

Wg danych literaturowych, o wzroście wytrzymałości na ściskanie, w poszczególnych przedziałach temperaturowych, decydują [306, 613]:

- w temperaturach od $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ – duża ilość powstałego lodu, który prawie całkowicie wypełnia duże pory, powodująca znaczny wzrost wytrzymałości,

- w temperaturach od -20°C do -60°C – mikropęknięcia w strukturze betonu, utworzone przez lód, nie mieszczący się w kapilarach (powodujące mniejszy wzrost wytrzymałości),
- w temperaturach od -60°C do -170°C – brak mikropęknięć i wzmocnienie ITZ kruszywo-zaczyn, powodujące ponowny znaczny wzrost wytrzymałości.

Korzystne zmiany innych parametrów betonu, w niskich temperaturach, nie są już jednak takie spektakularne, jak w przypadku wyraźnego (czasami kilkukrotnego) przyrostu f_{cm} . Wzrosty wartości niektórych właściwości betonu, wynikające z oddziaływania niskich temperatur, przedstawiono w Tab. 7.3.

Tab. 7.3. Zmiany właściwości betonu zwykłego w temp. -100°C , w porównaniu do wartości uzyskanych w 20°C [304]

Właściwość	Beton nasycony wodą	Beton powietrzno-suchy
Wytrzymałość na rozciąganie przy rołupywaniu	Wzrost max. o 5 MPa	Wzrost o 10%
Wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu	Wzrost max. o 10 MPa	Wzrost o 10%
Udarność	2-krotny wzrost w temperaturze -30°C	
Moduł sprężystości	Wzrost o 50%	Wzrost o 10%
Iloraz Poisson'a	0,20– 0,22	0,18

Wyraźne różnice w dynamice wzrostu wytrzymałości na ściskanie i rozciąganie rzutują na wzajemne relacje pomiędzy tymi parametrami, co skutkuje zmianą w kruchości takich betonów. Kruchość jest istotnym parametrem, w kontekście odporności betonów na pęknięcie. Dlatego, poniżej przedyskutowano dokładnie ten problem.

Pozornie wydaje się, że betony eksponowane w bardzo niskich temperaturach mają zwiększoną kruchość. Świadczyć o tym mogą, bardzo liniowa i smukła zależność naprężenie-odkształcenie, oraz gwałtowna i dynamiczna forma zniszczenia próbek w testach ściskania. Bliższa analiza tego zagadnienia wskazuje jednak, że kruchość takich betonów jest znacznie niższa, niż takich samych kompozytów badanych w temperaturze pokojowej. J. Maturana i współautorzy [373] obserwowali 4-krotny spadek kruchości betonów, w temperaturze -170°C . Podobne zjawisko, chociaż o mniejszym nasileniu, wykazali autorzy w pracy [478].

Należy dodać, że w zakresie dotychczasowych badań parametrów wytrzymałościowych, betonów modyfikowanych w niskich temperaturach, napotkano na 2 prace z tego zakresu. Wyniki przedstawione w nich różnią się jednak zarówno rodzajem analizowanego kompozytu jak i wielkością temperatury obciążającej beton. W temperaturze kriogenicznej testowano betony wykonane z cementu hutniczego (zawierającego 71% żużla wielkopieczowego). W ich rezultacie uzyskano mniejszy wzrost wytrzymałości dla betonu modyfikowanego w porównaniu z referencyjnym [481].

Wytrzymałość betonów, z dodatkiem popiołów lotnych krzemionkowych (w ilości 23%), analizowano natomiast w temperaturze -20 i -35 °C. Wykazały one, dla tego kompozytu, ok. 15% przyrost wytrzymałości na ściskanie przy pierwszej temperaturze i prawie 35% przy drugiej [75].

Zdecydowanie brak jest danych literaturowych prezentujących wyniki badań betonów popiołowych, w niskich temperaturach, w zakresie do -80 °C. Rezultaty takich eksperymentów zostaną zatem przedstawione poniżej.

7.2.2. Proces mrożenia próbek

Na Rys. 7.17. pokazano próbki, w dwóch stanach wilgotnościowych, ustawione w komorze, przed przystąpieniem do ich wymrożenia. Po tym procesie kostki były badane na ściskanie lub rozciąganie przy rozłupywaniu. Szczegóły dotyczące tych procedur opisano w [194].



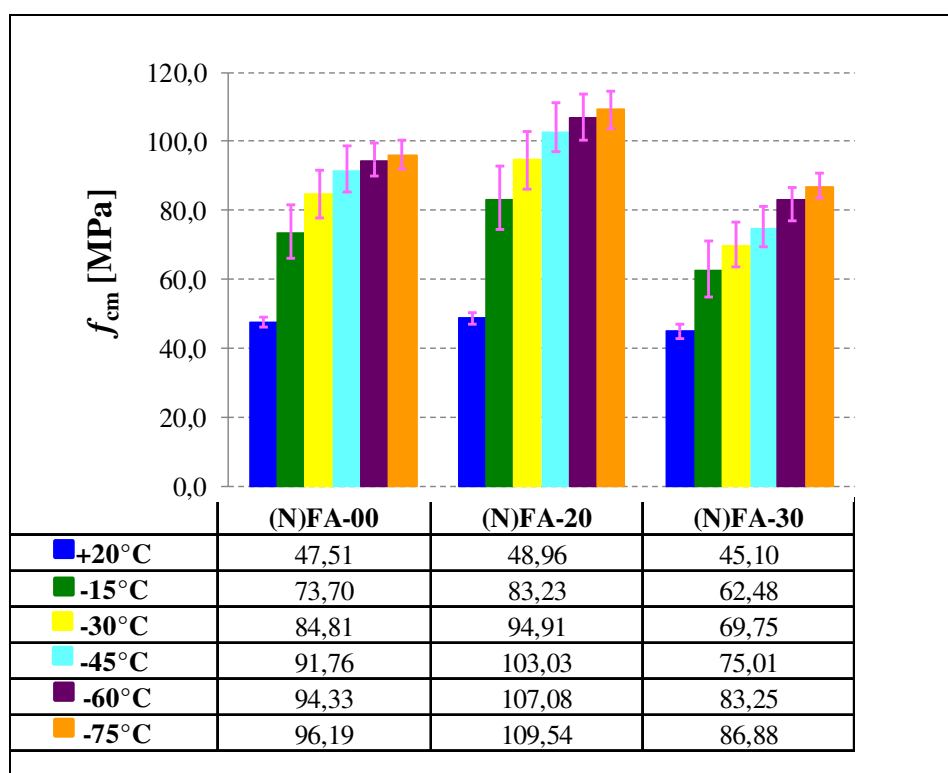
Rys. 7.17. Widok kostek w komorze, w 2 stanach wilgotnościowych, przed procedurą wymrażania: a) próbki nasycone wodą, b) próbki powietrzno-suche; 1 – próbka, 2 – komora termiczna, 3 – podkładki drewniane, 4 – stojak do podpierania próbek

7.2.3. Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie i ich analiza

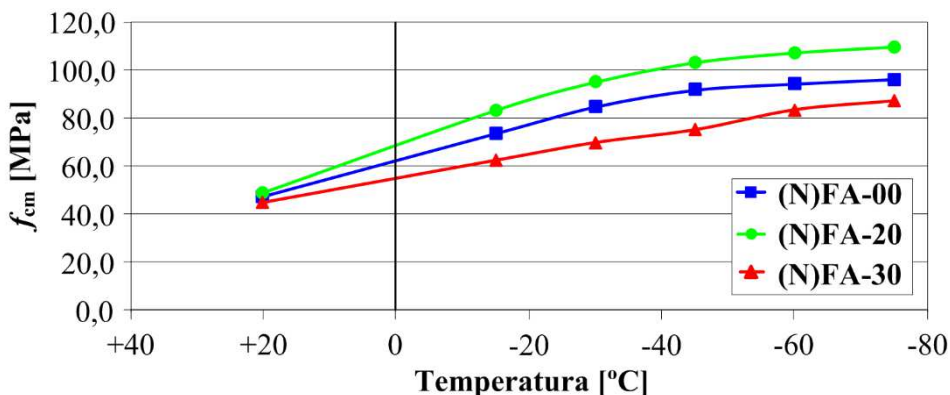
Próbki nasycone wodą

Zestawienie wyników badań, w formie graficznej, przedstawiono na Rys. 7.18., natomiast tempo przyrostu f_{cm} , w funkcji spadku temperatury betonów, pokazano na Rys. 7.19. W celu wyraźnego uwydatnienia zmian zachodzących w uzyskiwanych wartościach, w trakcie procesu mrożenia próbek, na rysunku odznaczono strefę temperatur dodatnich i ujemnych.

W tym miejscu należy zaznaczyć, że analiza wszystkich pozostałych parametrów mechanicznych betonów, dla obu stanów wilgotnościowych, zostanie przeprowadzona wg podobnego schematu.



Rys. 7.18. Średnia wytrzymałość na ściskanie, betonów nasyconych wodą, z rozrzutami wyników



Rys. 7.19. Średnia wytrzymałość na ściskanie, betonów nasyconych wodą, w funkcji temperatury

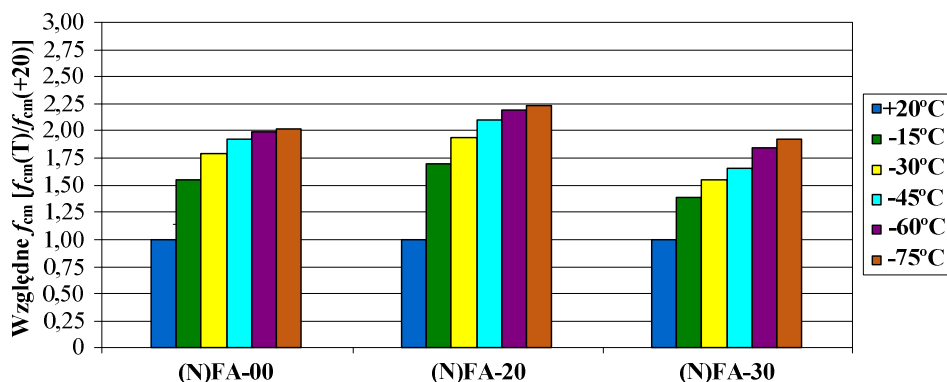
We wszystkich z analizowanych betonów zaobserwowano dynamiczny przyrost wytrzymałości na ściskanie, po poddaniu próbek wymrożeniu do pierwszej z temperatur. Najwyraźniej na proces oziębiania zareagował beton FA-20, natomiast 30% dodatek popiołów lotnych krzemionkowych zminimalizował to zjawisko, w porównaniu do betonu odniesienia. W temperaturze do -20°C o wzroście wytrzymałości betonu decyduje głównie ilość zamrożonego lodu w największych porach jego struktury (por. Roz. 7.2.1.). Na podstawie badań parametrów fizycznych betonów ustalono, że najbardziej porowatym był beton z mniejszą ilością dodatku. Tłumaczy to z pewnością wyraźny przyrost f_{cm} , w tej temperaturze, w przypadku kompozytu FA-20 (Rys. 7.18., 7.19.). W miarę kolejnych etapów wymrażania próbek tendencje były dosyć podobne, do zaobserwowanych przy temperaturze -15°C . Zdecydowanie najszybciej przyrost wytrzymałości występował w betonie FA-20 i przy -45°C osiągnął już f_{cm} o ponad 100% wyższą od wartości pierwotnej. Dla porównania, w betonie referencyjnym takie zjawisko wystąpiło dopiero przy ostatnim pomiarze, natomiast beton FA-30 osiągnął w etapie końcowym tylko o 93% wyższą wytrzymałość, w porównaniu do wartości dla 20°C . Poziom ponad dwukrotnego przyrostu wytrzymałości, dla betonu niemodyfikowanego, jest zbliżony z wynikami badań innych autorów, np. [325]. Przy temperaturze o 5°C wyższej uzyskali oni wzrost wytrzymałości na ściskanie, betonu zwykłego, o 101%.

Należy zwrócić uwagę na bardzo duże wartości wytrzymałości jakie uzyskano w badaniach, szczególnie w przypadku kompozytu z mniejszą ilością modyfikatora. Beton FA-20 osiągnął końcową wytrzymałość na ściskanie na poziomie prawie 110 MPa, czyli w zakresie wytrzymałości dla betonów wysokowartościowych. W betonie FA-30 uzyskano niecałe 90 MPa, natomiast kompozyt referencyjny „otał się” o 100 MPa (Tab. 7.4).

Analizując Rys. 7.18. zaobserwowano znaczne rozrzuty uzyskanych wyników badań, jakie pojawiły się przy temperaturze -15°C . W miarę dalszego spadku temperatury wyniki były jednak coraz bardziej zbliżone, gdyż coraz większa przestrzeń próbek

zaczynała być wypełniona lodem i w pewien sposób nim homogenizowana. Przy ostatnich pomiarach rozbieżności w uzyskiwanych wartościach tylko nieznacznie przekraczały otrzymane dla temperatury 20°C. Ponadto, większe rozrzuty wyników zaobserwowano w przypadku betonów modyfikowanych.

Na Rys. 7.20. pokazano względe zmiany, analizowanego parametru wytrzymałościowego, na przestrzeni spadku temperatury od 20 do -75°C. Wyraźnie widać na nim gwałtowne przyrosty f_{cm} w pierwszej fazie testów, a następnie sukcesywny wzrost wytrzymałości. Proporcjonalne przyrosty, w dalszym zakresie zmian temperatury, zaobserwowano w przypadku betonów FA-20 i FA-00; pomiędzy temperaturami -60 a -75°C już praktycznie niezauważalne. Natomiast, w przypadku betonu FA-30 widać, że po osiągnięciu temperatury -45°C materiał ten wykazywał jeszcze wyraźnie zauważalne, kilkunastoprocentowe przyrosty wytrzymałości. Zjawisko takie może być związane z faktem, że w materiale tym znajdowały się pory o najmniejszych średnicach. Znajdująca się w nich woda była w stanie zamarznąć dopiero pod koniec całego cyklu zamrażania, inaczej niż to miało miejsce w przypadku 2 pozostałych materiałów; wyraźnie bardziej porowatych. Woda w dużych porach zamarza bardzo szybko i dlatego lód, powstający w tym przypadku, jest w stanie o wiele wcześniej usztywniać strukturę materiału. Wyraźniejszy przyrost wytrzymałości w betonie FA-30 zauważalny jest również na Rys. 7.19. w postaci niespodziewanego podniesienia się wykresu od temperatury -45°C. Trend taki nie został zaobserwowany w przypadku 2 pozostałych materiałów.



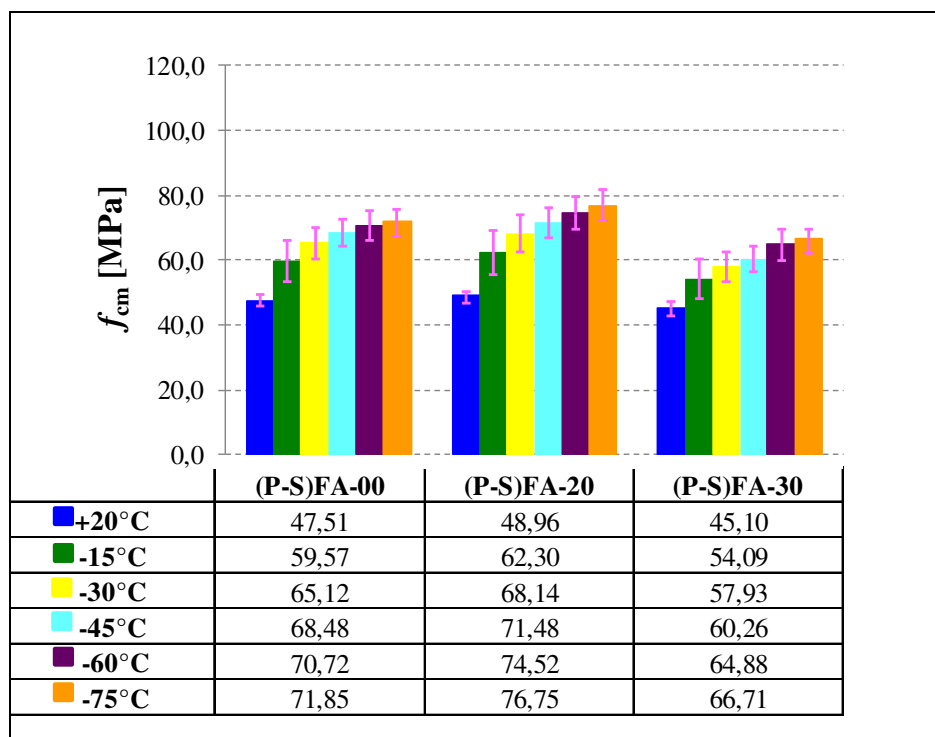
Rys. 7.20. Względne zmiany średnich wytrzymałości na ściskanie, betonów nasyconych wodą, w procesie oziębiania

Wydaje się, że wpływ na uzyskane wyniki badań miała zmienna budowa struktury wewnętrznej poszczególnych betonów, zdiagnozowana w badaniach ich parametrów fizycznych. Ponieważ eksperymenty dotyczyły betonów nasyconych wodą, o uzyskanych wynikach zdecydowała głównie ilość wolnych

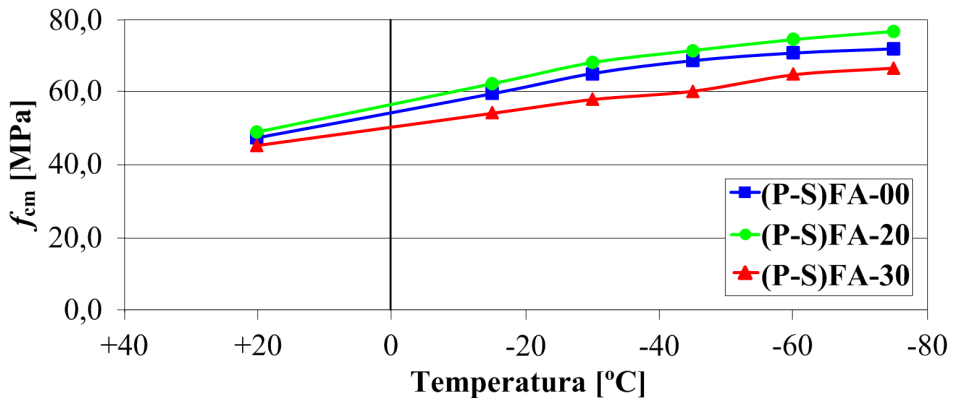
przestrzeni w materiale, w których mogła się zgromadzić woda. Z racji tego, że największe nieregularne pory występowały w betonie FA-20, w tym przypadku przyrost wytrzymałości tego materiału był największy. W toku badań, z wykorzystaniem mikrotomografu komputerowego, zaobserwowano również duże regularne pory w betonie referencyjnym. Materiał ten był również mocno nasiąkliwy i dlatego i w tym przypadku wzrost wytrzymałości był również dosyć wyraźny. 30% dodatek popiołów lotnych krzemionkowych uszczelnił natomiast strukturę kompozytu i zablokował częściowo migrację wilgoci w głąb materiału. Wg badań tomograficznych w materiale tym występowały duże ilości mikroporów o regularnych kształtach. Z racji tego że beton ten był najbardziej szczelny i najmniej nasiąkliwy, np. [489, 577], miał w swojej strukturze również najmniej wody, która mogłaby zamarznąć. Spowodowało to znacznie wolniejszy przyrost wytrzymałości tego materiału do o wiele niższych wartości (Tab. 7.4., Rys. 7.18.).

Próbki powietrzno-suche

Rys. 7.21. i 7.22. przedstawia graficzną interpretację uzyskanych wyników, oraz tempo przyrostu f_{cm} , w funkcji spadku temperatury betonów. Analizę uzyskanych wyników badań zawarto poniżej.



Rys. 7.21. Średnia wytrzymałość na ściskanie, betonów powietrzno-suchych, z rozrzutami wyników

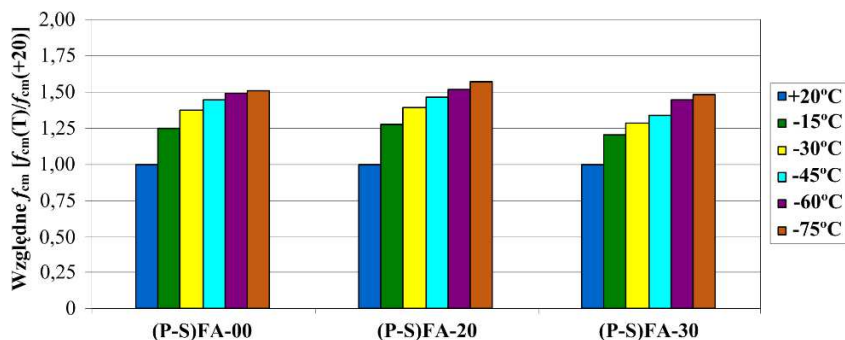


Rys. 7.22. Średnia wytrzymałość na ściskanie, betonów powietrzno-suchych, w funkcji temperatury

W przypadku wyników wytrzymałości na ściskanie, uzyskanych dla betonów dojrzewających w sposób naturalny, tendencje przyrostu analizowanego parametru były podobne jak dla próbek nasyconych, jednak o wyraźnie mniejszym nasileniu. Dla betonów FA-00 i FA-30, czyli mniej porowatych, wartości f_{cm} (w każdej z temperatur) były mniej więcej o około połowę mniejsze niż w przypadku badań próbek nasyconych wodą. Przy ostatnim pomiarze, tzn. po wymrożeniu próbek do temperatury -75°C , wytrzymałość na ściskanie, dla betonu referencyjnego, miała idealnie o połowę mniejszy przyrost niż w przypadku wcześniejszych testów, dla próbek nasyconych. Takie rezultaty są zbliżone z wynikami innych autorów, np. [484]. Podobne proporcje uwidoczniły się w betonie FA-30 z wyraźnie korzystniejszą tendencją. Powietrzno-suchy kompozyt, z mniejszą ilością dodatku, zanotował wyraźne obniżenie przyrostu wytrzymałości na ściskanie, w porównaniu do wyniku dla materiału mokrego. Takie zjawisko może być tłumaczone brakiem większej ilości wilgoci w strukturze porów, która po zamrożeniu mogłaby wzmocnić beton, tak jak miało to miejsce w przypadku (N)FA-20. Z drugiej strony, brak wilgoci w betonie (P-S)FA-30 poprawił sytuację materiału. Kompozyt ten, nie był już zależny od oczekiwania na wystąpienie bardzo niskich temperatur, które to dopiero mogły zamrozić wodę zawartą w bardzo małych porach.

Wszystkie serie betonów, w stanie powietrzno-suchym, charakteryzowały się o wiele mniejszymi rozrzutami wyników w porównaniu do testów wykonanych na próbkach nasyconych wodą, w początkowych zakresach temperaturowych. Jednak, pod koniec procesu wymrażania dało się zaobserwować minimalne wzrosty dyspersji wyników (Rys. 7.21.).

Względne zmiany wytrzymałości na ściskanie betonów były natomiast dosyć zbliżone z tendencjami zaobserwowanymi we wcześniejszych eksperymentach. Wyjątek stanowi zachowanie betonu FA-30, w przypadku którego nie odnotowano już tak wyraźnego przyrostu wytrzymałości, pomiędzy temperaturą -45°C a -75°C . Mimo to, dało się zaobserwować, na Rys. 7.22., niewielkie podniesienie wykresu (dla tego materiału) w tym obszarze.

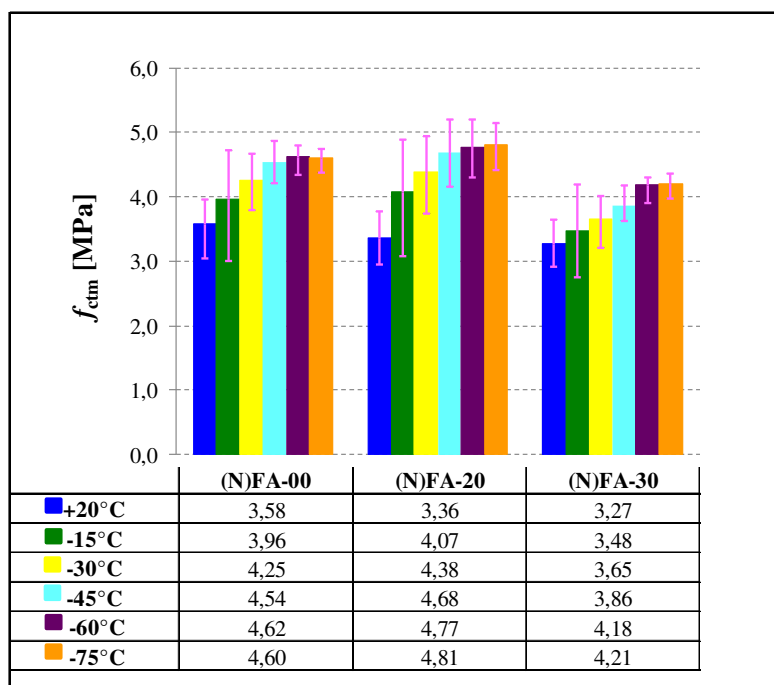


Rys. 7.23. Względne zmiany średnich wytrzymałości na ściskanie, betonów powietrzno-suchych, w procesie oziębiania

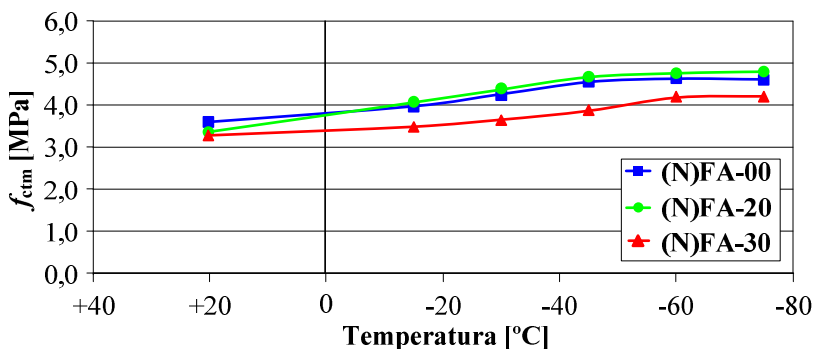
7.2.4. Wyniki badań wytrzymałości na rozciąganie przy rozłupywaniu i ich analiza

Próbki nasycone wodą

Rysunki od 7.24. do 7.26. przedstawiają interpretację graficzną zachowania się betonów w przedmiotowych testach.



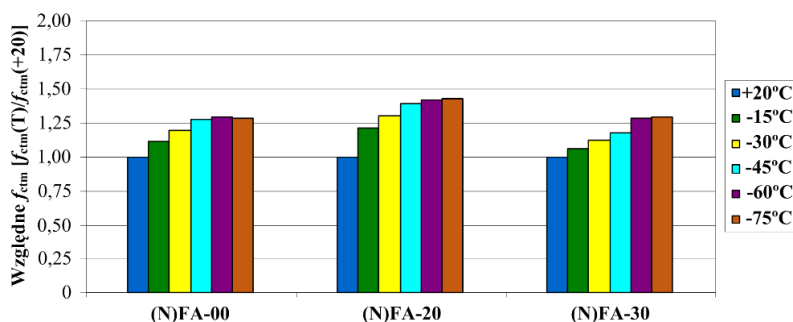
Rys. 7.24. Średnia wytrzymałość na rozciąganie, betonów nasyconych wodą, z rozrzutami wyników



Rys. 7.25. Średnia wytrzymałość na rozciąganie, betonów nasyconych wodą, w funkcji temperatury

W przypadku wytrzymałości na rozciąganie daje się zauważyć o wiele wolniejsze i stabilniejsze przyrosty analizowanego parametru niż miało to miejsce przy ściskaniu. Różnice te są dosyć wyraźnie zauważalne, gdyż f_{ctm} mają o ponad połowę mniejsze wartości względne niż miało to miejsce w przypadku wytrzymałości na ściskanie. Wytrzymałość na rozciąganie wzrosła – przy temperaturze -75°C , jedynie o 30 do 40%, w zależności od serii betonu – podczas gdy przy ściskaniu było to ponad 100% (dla FA-00 i FA-20) lub prawie 100% (dla FA-30). Bezwzględne przyrosty wytrzymałości dla ostatniej temperatury, w żadnym z materiałów, nie przekroczyły nawet 1 MPa.

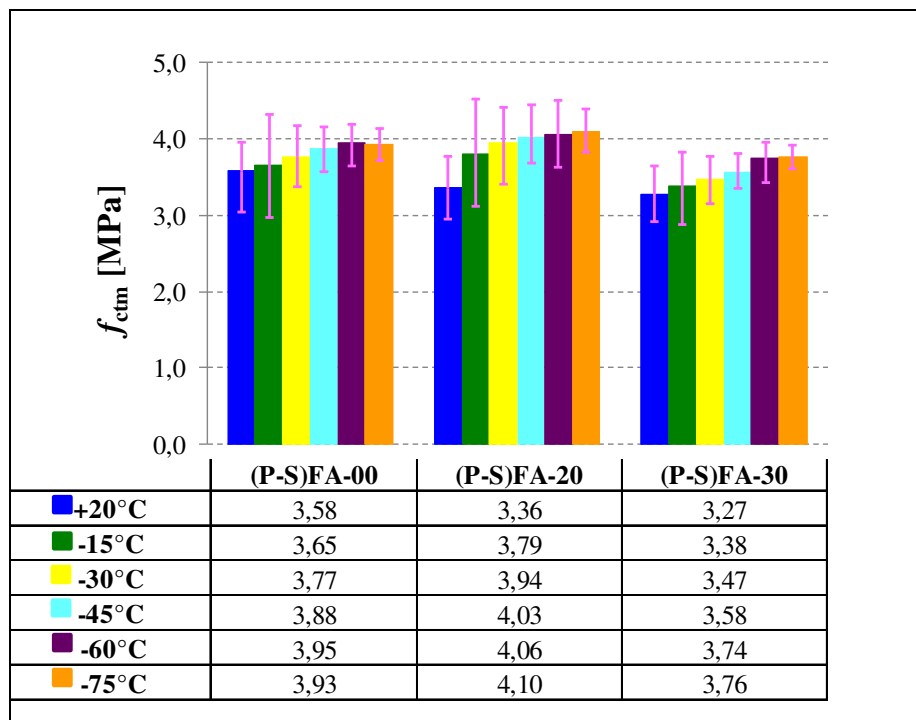
W wynikach badań wytrzymałości na rozciąganie zaobserwowano o wiele większe rozrzuty wyników niż miało to miejsce w przypadku wytrzymałości na ściskanie. Zmniejszają się one stopniowo, w miarę obniżania się temperatury. W betonach modyfikowanych widać sukcesywny przyrost f_{ctm} przez cały cykl oziębiania próbek, natomiast kompozyt FA-00, po przekroczeniu przedostatniej temperatury, zanotował minimalny spadek wytrzymałości (Rys. 7.26.). Podobne zjawisko odnotowali wcześniej G. E. Monfore i A. E. Lentz [388]. W swoich badaniach wykazali oni spadki wytrzymałości na rozciąganie w betonach zwykłych, mniej więcej od poziomu temperatury -50°C do -60°C .



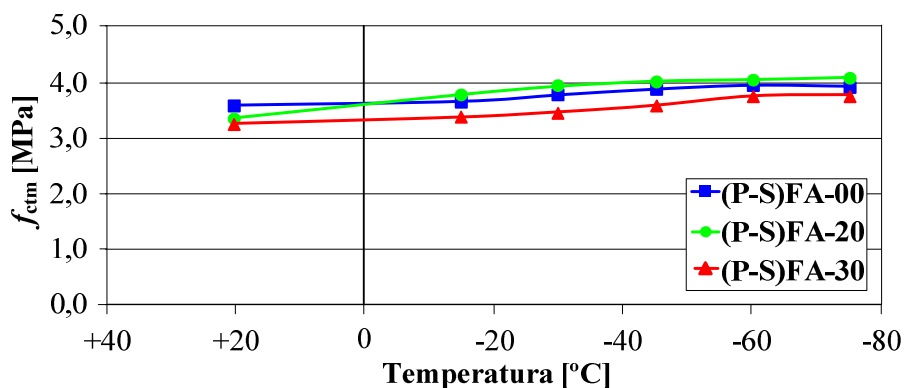
Rys. 7.26. Względne zmiany średnich wytrzymałości na rozciąganie, betonów nasyconych wodą, w procesie oziębiania

Próbki powietrzno-suche

Wyniki z badań wytrzymałości na rozciąganie betonów powietrzno-suchych zestawiono na Rys. 7.27.–7.29.



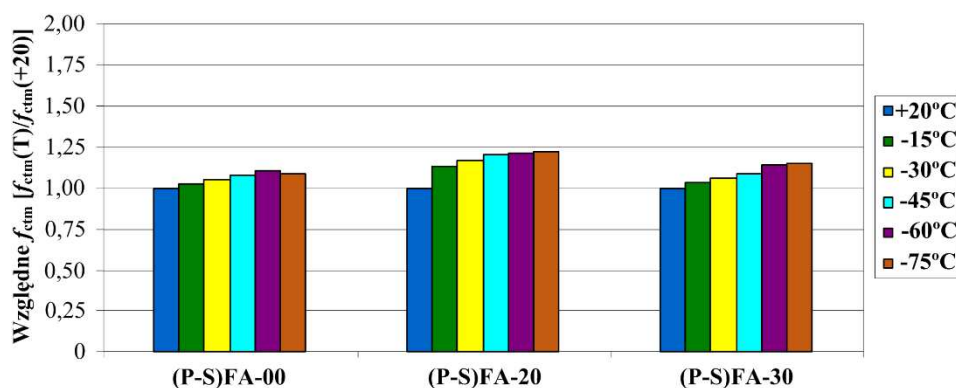
Rys. 7.27. Średnia wytrzymałość na rozciąganie, betonów powietrzno-suchych, z rozrzutami wyników



Rys. 7.28. Średnia wytrzymałość na rozciąganie, betonów powietrzno-suchych, w funkcji temperatury

Dla próbek betonowych, w stanie powietrzno-suchym, widoczna jest w jeszcze większym stopniu obniżona podatność f_{ctm} na spadki temperatur. W przypadku betonu referencyjnego przyrost wytrzymałości, w temperaturze krańcowej, wyniósł tylko 10%, w porównaniu do wartości bazowej. Taki wynik dla betonu zwykłego jest zbliżony z doniesieniami podanymi w [304] (Tab. 7.3.). Podobnie jak dla próbek nasyconych wodą, również i w tym przypadku zaobserwowano spadek wytrzymałości w ostatnim przedziale temperatur (Rys. 7.29.).

Kompozyty z dodatkiem popiołów lotnych krzemionkowych wykazały wyraźnie większe (korzystne) zmiany w wartościach f_{ctm} . Beton FA-20 odnotował ponad 20% przyrost, a FA-30 – 14%. Świadczy to o korzystnym oddziaływaniu zastosowanej modyfikacji w przypadku obu wartości procentowych.



Rys. 7.29. Względne zmiany średnich wytrzymałości na rozciąganie, betonów powietrzno-suchych, w procesie oziębiania

7.2.5. Podsumowanie z badań wytrzymałościowych

Beton modyfikowany dodatkiem popiołów lotnych krzemionkowych zmienia wyraźnie swoje właściwości wytrzymałościowe, pod wpływem oddziaływania niskich temperatur. W zakresie temperatur od 20 do -75°C daje się zaobserwować sukcesywny przyrost zarówno wytrzymałości na ściskanie jak i na rozciąganie przy rozłupywaniu. Efekt ten jest bardziej zauważalny w przypadku betonu modyfikowanego 20% dodatkiem substytutu spoiwa, przy ocenie f_{cm} .

Zdecydowany wpływ na uzyskiwane wyniki ma stan wilgotności materiału. Brdziej porowaty beton FA-20 był w stanie uzyskać, przy -75°C, poziom wytrzymałości na ściskanie o 123% wyższy, w porównaniu do wartości dla temperatury pokojowej. W przypadku kompozytu FA-30, bardziej szczelnego, efekt ten był słabiej zauważalny; przyrost f_{cm} jedynie o 92%.

W przypadku wszystkich betonów dało się zaobserwować dosyć duże rozrzuty wyników badań. Dla próbek nasyconych większe w początkowych temperaturach, natomiast dla powietrzno-suchych w końcowych etapach ich spadku.

7.3. Badania odporności na pękanie

7.3.1. Charakterystyka zagadnienia

Dotychczasowe doniesienia z badań odporności na pękanie betonów w niskich temperaturach ograniczają się do kilku publikacji. Wcześniej, w zakresie parametrów mechaniki pękania badano jedynie energię pękania i analizowano tylko przypadek I modelu pękania. Rezultaty tych eksperymentów dowodzą, że podobnie jak w przypadku badań wytrzymałościowych, obserwuje się wzrost odporności na pękanie betonów poddanych ekspozycji niskich temperatur. Zjawisko to jest jednak o wiele bardziej wyraźne niż ma to miejsce w standardowych testach wytrzymałościowych. Wyniki przedstawione w [413] mówią o 30% wzroście energii pękania w betonach zamrożonych do -35°C , w porównaniu do wyników uzyskanych w 20°C . Dalsze obniżanie temperatury wzmacnia jeszcze wyraźniej strukturę kompozytu, na tyle że przy -170°C – odnotowano już 2-krotny [478], a nawet (wg innych badań) 3-krotny przyrost tego parametru [373].

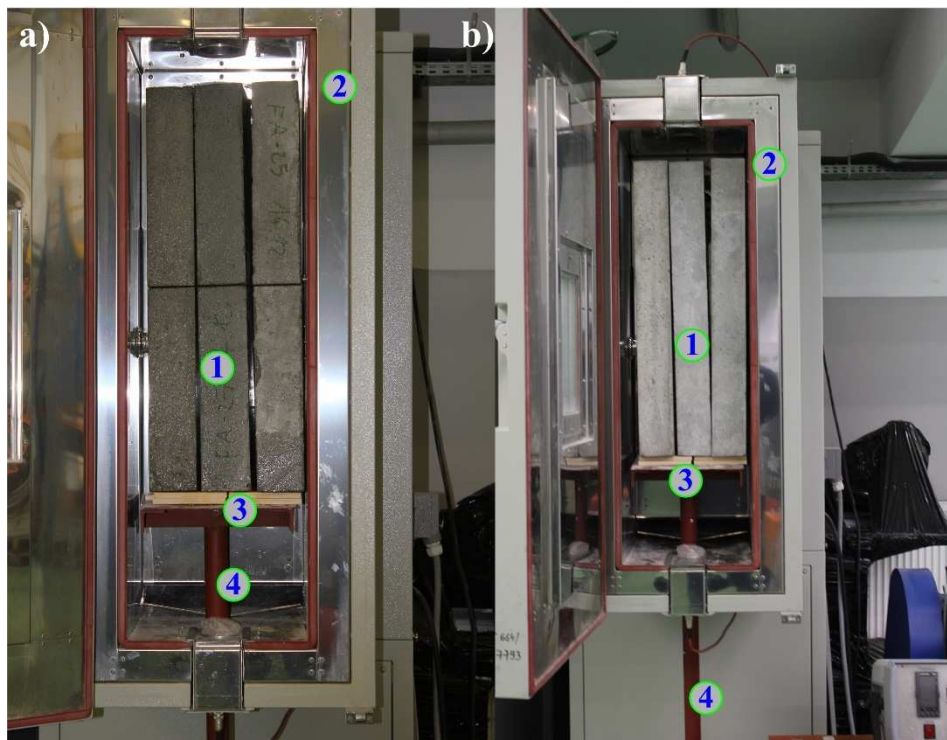
Prawdopodobnym powodem tak korzystnych rezultatów, w przypadku eksperymentów tego typu, jest uszczelnienie układu mikrorys występujących w niezamrożonym betonie, poprzez przyrost masy lodowej. Mikropęknięcia rozproszone w strukturze kompozytu, w temperaturze pokojowej, po zamrożeniu nie wywołują już negatywnego efektu jego osłabienia. Dodając do tego występowanie sztywnego lodu materiał taki staje się idealnie odporny na pękanie.

Do tej pory, w tego typu testach, oceniano jednak tylko odporność na pękanie betonów przy rozciąganiu. Dodatkowo, nie napotkano na żadne prace, które opisywałyby jak zachowują się betony modyfikowane popiołami lotnymi krzemionkowymi w niskich temperaturach, w aspekcie ich odporności na pękanie. W celu uzupełnienia tej luki w literaturze zaplanowano przedmiotowe eksperymenty. Ich wyniki i komentarze do uzyskanych wartości przedstawiono poniżej.

7.3.2. Badania odporności na pękanie wg I modelu pękania

Proces mrożenia próbek

Podobnie jak w przypadku badań wytrzymałościowych próbki, dla obu stanów wilgotnościowych, wymrażano po 3 sztuki a następnie badano. Belki w komorze spoczywały na podkładkach drewnianych i były swobodnie rozmieszczone w jej przestrzeni (Rys. 7.30.).



Rys. 7.30. Widok belek w komorze, w 2 stanach wilgotnościowych, przed procedurą wymrażania: a) próbki nasycone wodą, b) próbki powietrzno-suche; 1 – belka, 2 – komora termiczna, 3 – podkładki drewniane, 4 – stojak do podtrzymywania próbek

Realizacja eksperymentu

Belki były badane, zaraz po wymrożeniu, zgodnie z procedurą podaną w [194]. Na Rys. 7.31. widać próbkę, w trakcie trwania eksperymentu, z charakterystyczną oszronioną powierzchnią (Rys.7.31.-1). Do pomiaru szerokości rozwarcia rysy pierwotnej, co było potrzebne do wyznaczenia odporności na pękanie, wykorzystano blaszkowy ekstensometr nasadowy osiowy (Rys. 7.31.-3).

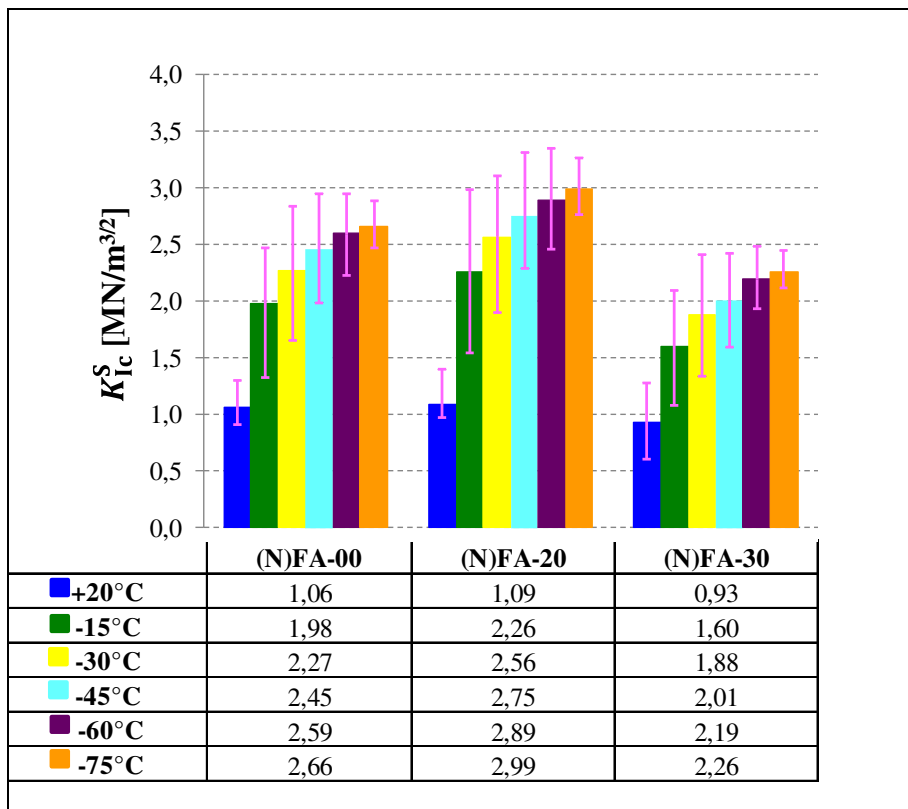


Rys. 7.31. Widok belki podczas badania: 1 – belka, 2 – prasa, 3 – ekstensometr nasadowy do pomiaru CMOD, 4 – układ wsporczy

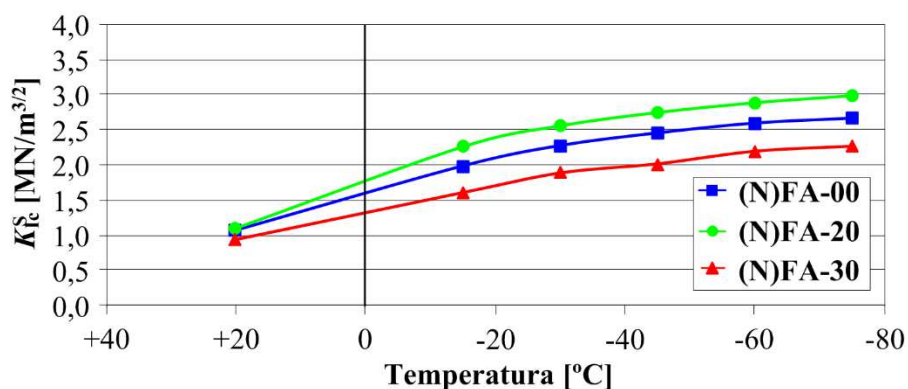
Wyniki badań i ich analiza

Próbki nasycone wodą

Na Rys. 7.32. zestawiono komplet wyników, z badań odporności na pękanie, przy I modelu pękania, betonów nasyconych wodą, dla poszczególnych temperatur. Tempo przyrostu K_{Ic}^S , w funkcji spadku temperatury betonów, pokazano natomiast na Rys. 7.33.



Rys. 7.32. Średnia odporność na pękanie, przy zginaniu, betonów nasyconych wodą, z rozrzutami wyników



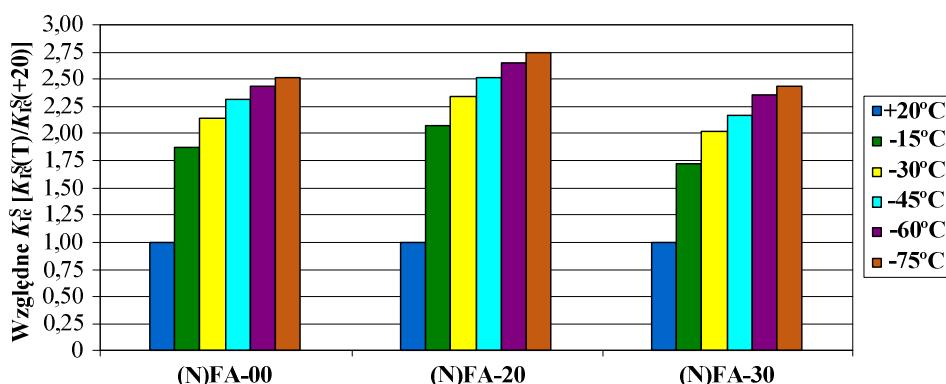
Rys. 7.33. Średnia odporność na pękanie, przy zginaniu, betonów nasyconych wodą, w funkcji temperatury

Podobnie jak w przypadku badań wytrzymałości na ściskanie również w teście odporności na pękanie, przy I modelu pękania, zaobserwowano gwałtowny przyrost analizowanego parametru wraz ze spadkiem temperatury. Wpływ wymrożenia próbek najbardziej był odczuwalny w betonie FA-20. Przy najniższej temperaturze odnotowano prawie 3-krotny przyrost K_{Ic}^S . Dla pozostałych 2 kompozytów efekt wzmocnienia materiału wyniósł ok. 2,5 x.

Betony o większej porowatości, tzn. zawierające więcej matrycy lodowej, wykazywały w całym procesie wymrażania dosyć stabilny wzrost K_{Ic}^S . W kompozycie FA-30, do temperatury -45°C nie odnotowano wyraźnych wzrostów odporności na pękanie. Dopiero gdy woda we wszystkich jego porach uległa zamarznięciu dał się zaznaczyć ostrzejszy wzrost odporności na pękanie betonu (Rys. 7.33.), zbliżony do zachowania tego materiału w przypadku badań wytrzymałościowych (Rys. 7.25., 7.28.).

Podobie jak w przypadku badań odporności na pęknięcie w temperaturze 20°C również w niskich temperaturach odnotowano bardzo wyraźne rozrzuty wyników, głównie w betonach modyfikowanych; znacznie większe niż w przypadku badań wytrzymałościowych (Rys. 7.32.). Ulegały one sukcesywnemu zmniejszeniu, przy większym wymroźeniu próbek. Mimo to, nawet przy temperaturze -75°C , były one wyższe niż w temperaturze pokojowej; odmiennie do przypadku badań wytrzymałościowych.

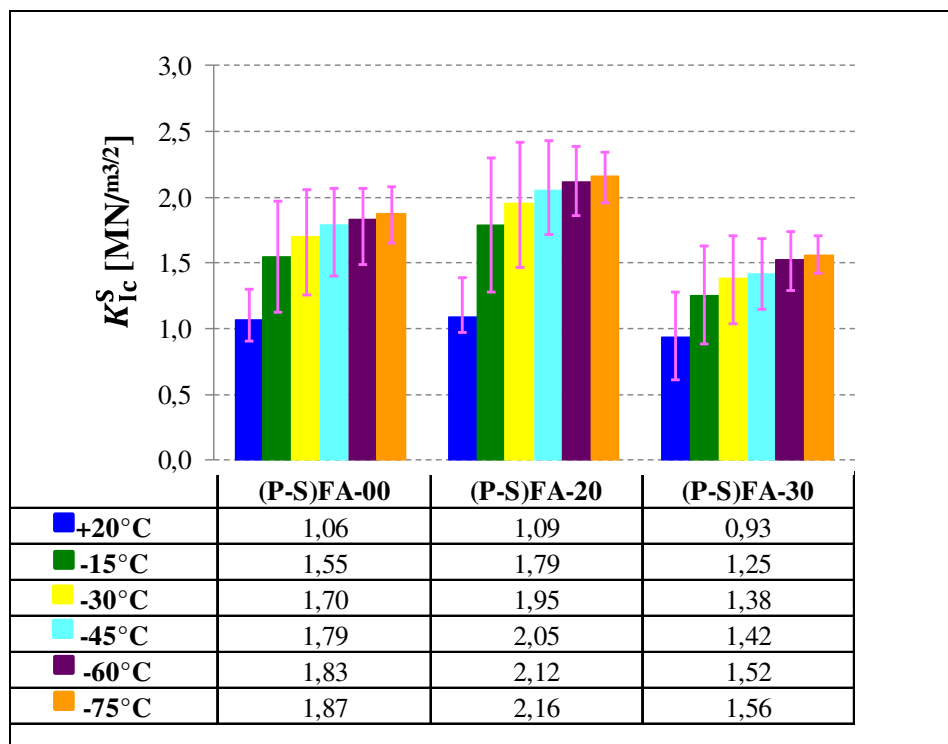
Na Rys. 7.34. pokazano względne zmiany, odporności na pękanie, przy I modelu pękania, na przestrzeni spadku temperatury od 20 do -75°C . Jeszcze ostrzej, niż w przypadku analizy f_{cm} i f_{ct} , odznacza się tutaj przyrost K_{Ic}^S po wymroźeniu próbek w pierwszej temperaturze. Zacieśnienie się mikrorys, na skutek pojawienia się dużej masy sztywnego lodu, spowodowało z pewnością znaczny efekt wzmocnienia materiału. W trakcie dalszego procesu obniżania temperatury ilość lodu zwiększa się już stabilniej, co ma przełożenie na bardziej zrównoważony przyrost analizowanego parametru. Jedynie w betonie FA-30 odznacza się jeszcze wyraźniejszy przyrost K_{Ic}^S po przekroczeniu temperatury -45°C (Rys. 7.34.).



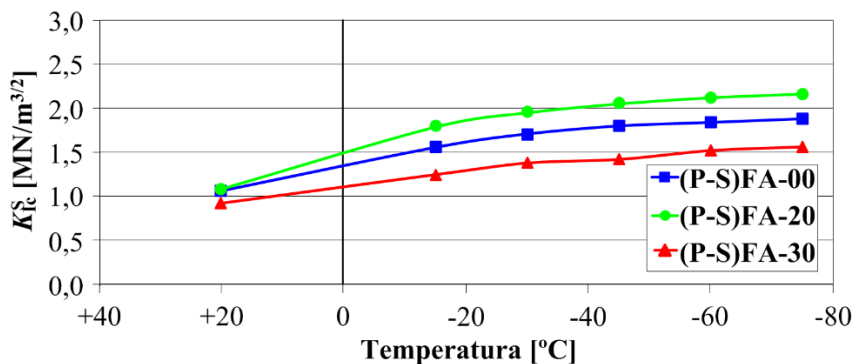
Rys. 7.34. Względne zmiany średniej odporności na pękanie, przy zgięciu, betonów nasyconych wodą, w procesie oziębienia

Próbki powietrzno-suche

Wyniki badań odporności na pękanie, przy I modelu pęknięcia, dla próbek powietrzno-suchych zestawiono na Rys. 7.35.; wraz ze słupkami błędów. Tempo przyrostu K_{Ic}^S , w funkcji spadku temperatury betonów, pokazano natomiast na Rys. 7.36.



Rys. 7.35. Średnia odporność na pękanie, przy zginaniu, betonów powietrzno-suchych, z rozrzutami wyników

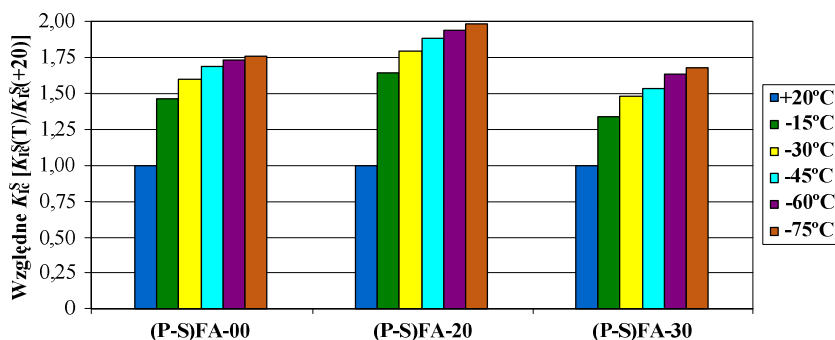


Rys. 7.36. Średnia odporność na pękanie, przy zginaniu, betonów powietrzno-suchych, w funkcji temperatury

W przypadku tych badań, mniejsza ilość lodu w strukturze materiałów spowodowała słabiej wyraźne zmiany w ich odporności na pękanie. Efekt ten był wyraźniejszy w betonie FA-20 i częściowo w FA-00. Tam, krańcowe przyrosty K_{Ic}^S oscylowały już na poziomie około 2 x i 1,5 x. W porównaniu do wyników dla betonów nasyconych wodą nastąpił wyraźny spadek we wszystkich betonach względnych wartości K_{Ic}^S , o ok. kilkadziesiąt procent.

W analizie wyników badań odnotowano znaczne rozrzuty wartości, które utrzymywały się nawet przy najniższych fazach mrożenia. Większe ich nasilenie było widoczne w betonach bardziej porowatych, tzn. FA-20 i FA-00.

Na Rys. 7.37. pokazano względne zmiany, odporności na pękanie, przy I modelu pękania, na przestrzeni spadku temperatury od 20 do -75°C. Największy względny przyrost K_{Ic}^S występuje po wychłodzeniu próbek do temperatury -15°C. Wyraźny skok słupka względnego wzrostu widoczny jest również w betonie FA-20, przy temperaturze -30°C. Najbardziej płynnie zmiana K_{Ic}^S występuje w betonie FA-30 (Rys. 7.37.).



Rys. 7.37. Względne zmiany średniej odporności na pękanie, przy zginaniu, betonów powietrzno-suchych, w procesie oziębiania

7.3.3. Badania odporności na pękanie wg II modelu pęknięcia

Proces mrożenia próbek

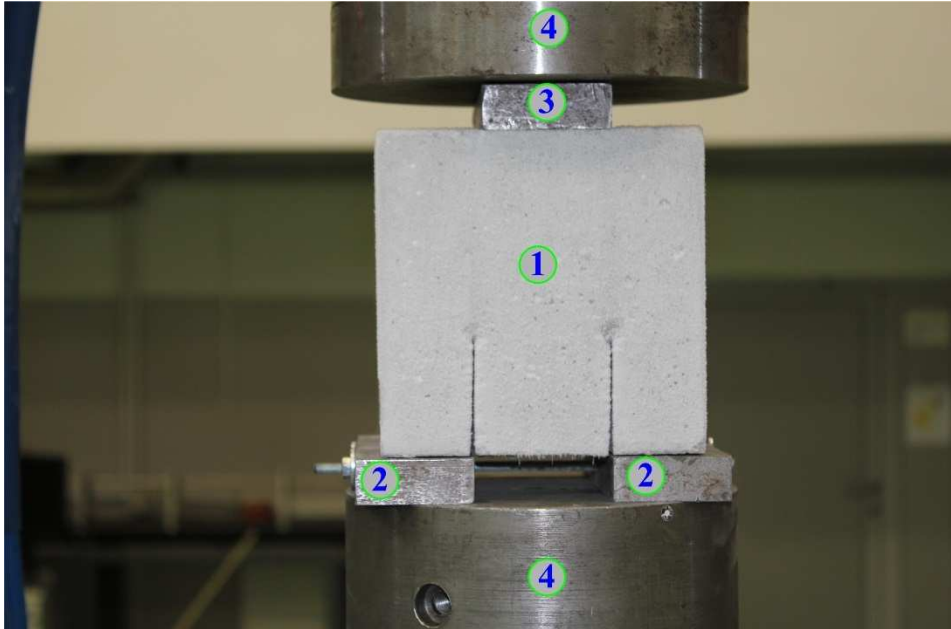
Na Rys. 7.38. pokazano widok próbek, zaformowanych do badań wg II modelu pęknięcia, przed procesem mrożenia. Kostki obu serii wilgotnościowych oparte były na podkładkach drewnianych, tak żeby zapewniony był swobodny ruch chłodnego powietrza w trakcie ich mrożenia.



Rys. 7.38. Widok kostek w komorze w 2 stanach wilgotnościowych, przed procedurą wymrażania: a) próbki nasycone wodą, b) próbki powietrzno-suche; 1 – kostka, 2 – komora termiczna, 3 – podkładki drewniane, 4 – stojak do podtrzymywania próbek

Realizacja eksperymentu

Na Rys. 7.39. widać kostkę, z dwoma rysami pierwotnymi, w trakcie jej obciążania. Procedurę oceny odporności na pękanie betonu, przy ścinaniu, realizowano wg szczegółowych wytycznych zawartych w [194]. Znając wartości sił krytycznych, powodujących rozwój rys pierwotnych, możliwe było wyznaczenie współczynnika intensywności naprężeń K_{IIc} . Poniżej zestawiono uzyskane wyniki badań wraz z ich dyskusją.

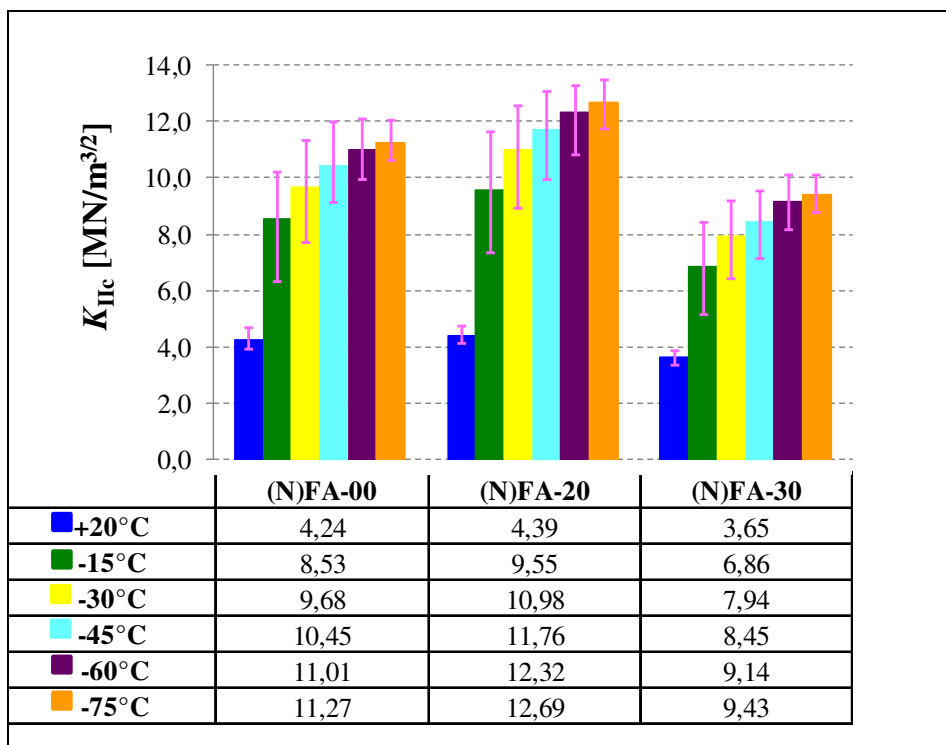


Rys. 7.39. Widok kostki podczas badania: 1 – kostka, 2 – podpory, 3 – płyta przekazująca obciążenie, 4 – uchwyt prasy

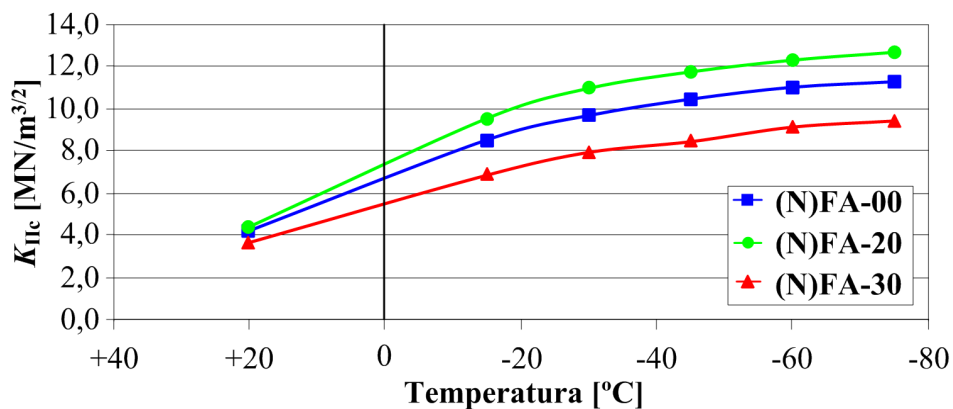
Wyniki badań i ich analiza

Próbki nasycone wodą

Komplet wyników z badań odporności na pęknięcie, przy II modelu pęknięcia, betonów nasyconych wodą, dla poszczególnych temperatur zestawiono na Rys. 7.40. Przedstawia on graficzną interpretację uzyskanych wartości, wraz ze słupkami błędów. Tempo przyrostu K_{IIc} , w funkcji spadku temperatury betonów, pokazano, natomiast na Rys. 7.41.



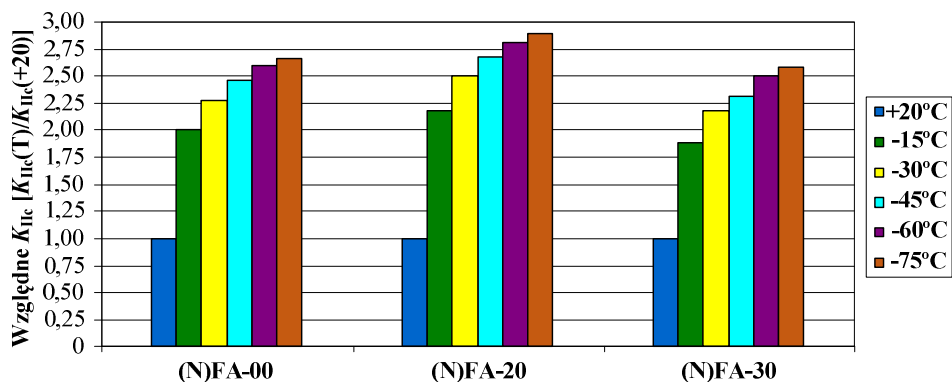
Rys. 7.40. Średnia odporność na pękanie, przy ścinaniu, betonów nasyconych wodą, z rozrzutami wyników



Rys. 7.41. Średnia odporność na pękanie, przy ścinaniu, betonów nasyconych wodą, w funkcji temperatury

Na podstawie wyników powyższych badań ustalono, że w przypadku ekspozycji betonów w niskich temperaturach parametr K_{IIC} ulega największym zmianom ze wszystkich poddanych analizie. Przy temperaturze -75°C względne przyrosty odporności na pękanie były w przypadku kompozytu FA-20 prawie 3-krotne, natomiast dla pozostałych 2 materiałów ponad 2,5-krotne (Rys. 7.40.). Ponieważ w złożonych stanach naprężeń siatka mikrorys jest bardziej rozbudowana, a do tego charakteryzują się one większymi szerokościami rozwarcia, np. [194], przeto wzmocnienie betonu strukturą lodu miało w tym przypadku największy efekt. W przypadku II modelu pękania przyrosty analizowanej właściwości były wyraźnie widoczne przy wszystkich poziomach temperatur (Rys. 7.40.).

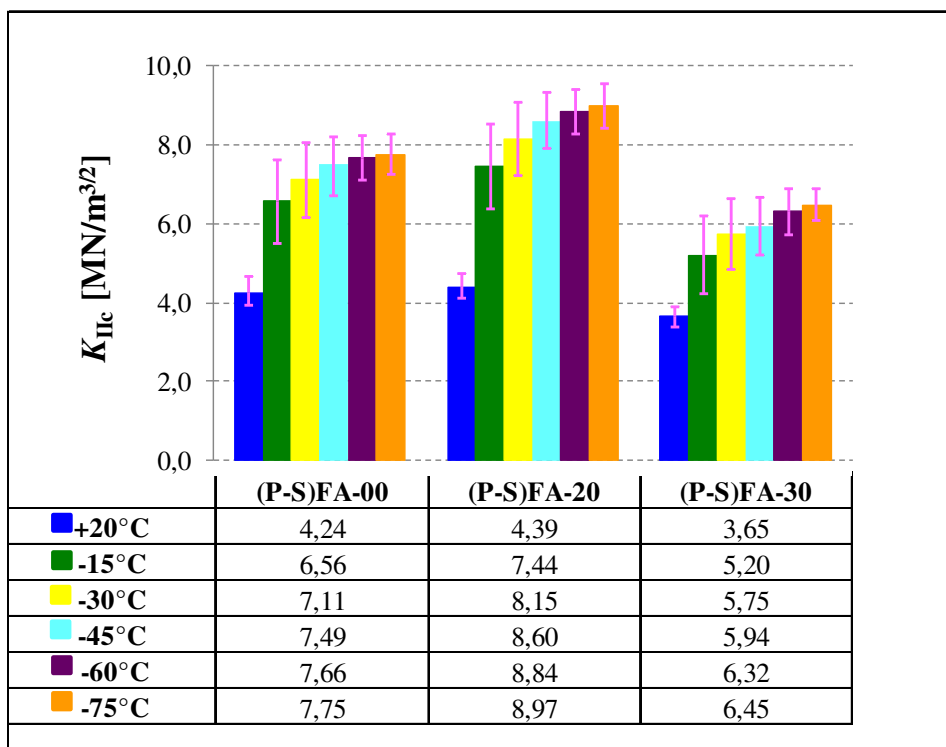
Rozrzuty wyników były natomiast zdecydowanie mniejsze niż np. w przypadku wyników uzyskanych dla I modelu pękania (Rys. 7.32. i 7.40.); zdecydowanie najmniejsze przy ostatniej z temperatur. Sukcesywny przyrost – dla wszystkich betonów, w kolejnych stadiach obciążenia temperaturą – jest wyraźnie widoczny na Rys. 7.42.



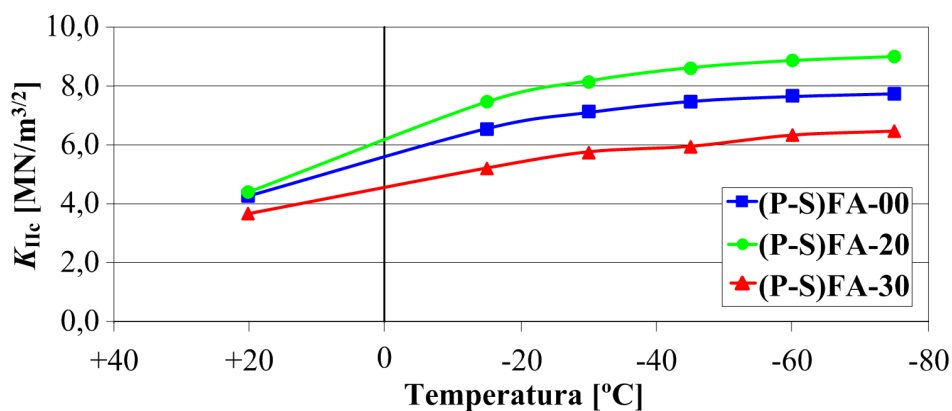
Rys. 7.42. Względne zmiany średniej odporności na pękanie, przy ścinaniu, betonów nasyconych wodą, w procesie oziębiania

Próbki powietrzno-suche

Wyniki badań odporności na pękanie, przy II modelu pęknięcia, dla próbek powietrzno-suchych zestawiono na Rys. 7.43. Zawiera on graficzną interpretację uzyskanych wyników, wraz ze słupkami błędów. Tempo przyrostu K_{IIC} , w funkcji spadku temperatury betonów, pokazano natomiast na Rys. 7.44.



Rys. 7.43. Średnia odporność na pękanie, przy ścinaniu, betonów powietrzno-suchych, z rozrzutami wyników

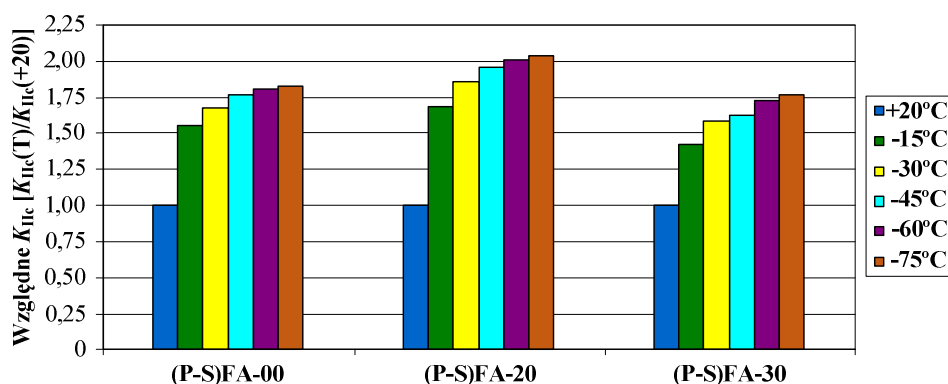


Rys. 7.44. Średnia odporność na pękanie, przy ścinaniu, betonów powietrzno-suchych, w funkcji temperatury

Przy analizie wyników odporności na pękanie betonów serii P-S wyraźnie odznacza się rola wilgoci i wzmocnienia materiału udziałem lodu. W przypadku betonów nasyconych, względne wzrosty K_{IIc} były na poziomie 3 x (dla FA-20) i 2,5 x (dla FA-00 i FA-30). W przypadku betonów powietrzno-suchych uzyskane wyniki były niższe o 100 i 80%; odpowiednio dla FA-20 oraz pozostałych materiałów.

W przypadku wstępnych (początkowych) temperatur daje się zaobserwować niższe rozrzuty wyników w porównaniu do tych samych testów wykonywanych na próbkach nasyconych wodą. Przy dalszym procesie mrożenia dyspersja wyników ulega nasileniu (Rys. 7.43.).

Na Rys. 7.45. pokazano względne zmiany, odporności na pękanie, przy II modelu pęknięcia, na przestrzeni spadku temperatury od 20 do -75°C . Zauważalne są dosyć stabilne wzrosty odporności na pękanie w procesie obniżania się temperatury próbek.



Rys. 7.45. Względne zmiany średniej odporności na pękanie, przy ścinaniu, betonów powietrzno-suchych, w procesie oziębiania

7.3.4. Podsumowanie badań odporności na pękanie

Modyfikacja składu betonu, popiołami lotnymi krzemionkowymi, w bardzo dużym stopniu wpływa na zmianę wartości parametrów mechaniki pęknięcia materiału, w niskich temperaturach. Efekt ten jest wyraźniej dostrzegalny przy analizie faktora K_{IIc} . Zdecydowanie większe zmiany we właściwościach betonów zaobserwowano w przypadku próbek nasyconych wodą. Dla betonu FA-20 oba parametry mechaniki pęknięcia zanotowały, w temperaturze -75°C , prawie 3-krotny wzrost w porównaniu do wartości dla temperatury pokojowej. W pozostałych 2 kompozytach efekt ten był znacznie mniej zauważalny. We wszystkich, z analizowanych materiałów, największe względne przyrosty K_{IIc}^S i K_{II} odnotowano w temperaturze -15°C .

7.4. Posumowanie i wnioski z badań parametrów mechanicznych betonów

Dodatek popiołów lotnych krzemionkowych zmienia wyraźnie parametry mechaniczne betonów, poddanych ekspozycji niskich temperatur. Wytrzymałość betonu na ściskanie, oraz rozciąganie przy rozłupywaniu, jak również odporność na pękanie (dla modelu I i II), wykazują zdecydowane wzrosty, będąc w stanie zamrożenia. Bardziej podatnymi na niskie temperatury są wskaźniki odporności na pękanie. Mogą one, w temperaturze -75°C , zwiększać się nawet 3-krotnie, względem wartości uzyskanych w temperaturze pokojowej.

Efekty modyfikacji są najbardziej zauważalne w betonie FA-20, gdyż w przypadku tego materiału występują największe zmiany w parametrach wytrzymałościowych i odporności na pękanie.

Ponadto, wyniki uzyskiwane dla betonów w niskich temperaturach, charakteryzują się większymi rozrzutami wartości.

Biorąc pod uwagę uzyskane wyniki badań można stwierdzić że:

- największe względne wzrosty analizowanych parametrów mechanicznych występują w temperaturze -15°C ,
- efekt poprawy parametrów kompozytów jest bardziej zauważalny w materiale nasyconym wodą, zawierającym 20% dodatek popiołów lotnych krzemionkowych,
- uzyskiwane wyniki badań wykazują większe rozbieżności – w przypadku betonów serii (N) w początkowych stadiach wymrażania, natomiast w betonach serii (P-S) podczas ekspozycji próbek w końcowych temperaturach.

8. Korzyści ekologiczne i ekonomiczne wynikające z zaproponowanej modyfikacji materiałowej betonu

8.1. Zalety pod kątem ekologicznym

Zalegające na składowiskach popioły lotne krzemionkowe są uciążliwe dla ludzi i środowiska naturalnego. Z drugiej strony, produkcja cementu portlandzkiego stanowi jedno z głównych źródeł zanieczyszczeń powietrza poprzez emisję CO₂ i innych gazów cieplarnianych.

Dlatego, oprócz korzyści wynikających z poprawy parametrów betonu – stosowanie popiołów lotnych krzemionkowych, jako substytutu spoiwa cementowego – ma wielowymiarowe oddziaływanie proekologiczne, mające odzwierciedlenie w 3 następujących kwestiach:

1. Przede wszystkim, dzięki wykorzystaniu tego materiału w technologii cementu i betonu, możliwe jest ograniczenie kłopotliwych składowisk popiołów lotnych krzemionkowych.
2. Z drugiej strony, redukcja spoiwa cementowego w składzie betonu wpływa korzystnie na ograniczenie emisji CO₂ i innych gazów cieplarnianych, oraz poziomu zużytej energii, powstających w procesie wytwarzania cementu portlandzkiego. Wg agencji ochrony środowiska [126], zastosowanie popiołów lotnych krzemionkowych w betonie zmniejsza emisję gazów cieplarnianych równoważną emisji CO₂ z 2,5 mln samochodów na drogach każdego roku. Zakładając, że przeciętny samochód pokonuje około 10,000 km rocznie (w ciągu 30 km jazdy emituje ok. 5kg CO₂), odpowiada to ok. 4,2 mln t tych odpadów.
3. Wiadomo również, że proces produkcji cementu wymaga zużycia znacznej ilości surowców. W związku z tym, dodatkową korzyścią prezentowanych zabiegów jest ochrona zasobów naturalnych takich minerałów jak: glina, margle, kreda czy kamień wapienny – które służą do wytworzenia klinkieru portlandzkiego.

Tab. 8.1. przedstawia wartości rocznej redukcji – składowisk popiołów lotnych krzemionkowych, oraz zużycia głównych produktów związanych z produkcją cementu portlandzkiego – przy zastąpieniu tego spoiwa 20 i 30 % popiołu lotnego.

Tab. 8.1. Ograniczenie rocznego zużycia produktów, przy zastąpieniu cementu popiołami lotnymi krzemionkowymi

Analizowany produkt	Redukcja zużycia produktu, przy różnej ilości modyfikatora		Jednostka
	20 %	30 %	
Popiół na składowiskach	160,000,000	240,000,000	tona
Cement	820,000,000	1,230,000,000	tona
Surowce naturalne do produkcji klinkieru	760,000,000	1,140,000,000	tona
Energia	96	144	EJ
Emisja CO ₂	820,000,000	1,230,000,000	tona

Substytucja cementu taką ilością popiołów lotnych krzemionkowych może zmniejszyć składowiska tych odpadów nawet o 240 mln t rocznie. Ograniczeniu ulega również produkcja klinkieru. Oznacza to, że energia i zasoby naturalne, niezbędne do produkcji cementu, są wykorzystywane na mniejszym poziomie. Zmniejsza się ponadto emisja szkodliwego CO₂. Jak widać zatem korzyści środowiskowe, wynikające z tych działań, są nie do przecenienia.

8.2. Pozytywy w ujęciu ekonomicznym

Jednym z powodów modyfikacji betonów, jest zapewnienie im wysokiej konkurencyjności w ofercie z innymi materiałami standardowymi (por. Roz. 1.1.). Ponieważ popioły lotne krzemionkowe są kłopotliwym i tanim odpadem, użyte w składzie mieszanki betonowej, zamiast drogiego cementu portlandzkiego, są w stanie wyraźnie obniżyć finalny koszt betonu. Na udowodnienie tej tezy przeprowadzono symulację kosztów materiałów składowych 1m³ betonu, wykonanego na bazie czystego cementu i spoiwa z 20% i 30% ilością modyfikatora.

Na podstawie danych opublikowanych na portalu gospodarczym na dzień 24 września 2018 r. [S2], określono ceny surowców i produktów wykorzystanych do wykonania betonów, które poddano analizie [169]. Zestawiono je w Tab. 8.2. W Tab. 8.3. podano natomiast wyniki obliczeń cen 1m³ każdego z betonów. W analizach nie uwzględniono kosztów związanych z wytwarzaniem poszczególnych mieszanek betonowych i transportu materiałów do betonowni, gdyż są one dla wszystkich serii jednakowe.

Na podstawie przeprowadzonych szacunków można stwierdzić, że betony modyfikowane popiołami lotnymi krzemionkowymi są nie tylko materiałami ekologicznymi, o korzystnych parametrach mechanicznych, dostosowanych do pracy w różnych warunkach ekspozycji, ale są one również atrakcyjne ekonomicznie. Zysk, który możliwy jest do uzyskania w przypadku takiej modyfikacji, wynosić może nawet 40 zł na 1m³ betonu. Korzyści finansowe, wynikające z takiej modyfikacji, mogą być zatem już wyraźnie odczuwalne w ogólnym koszcie realizowanego przedsięwzięcia budowlanego.

Tab. 8.2. Ceny surowców wykorzystanych do produkcji betonu

Składnik mieszanki betonowej	Cena [zł]
Cement portlandzki CEM I 32, 5 R [t]	422,10
Popiół lotny krzemionkowy* [t]	40,00
Woda z wodociągu miejskiego [m ³]	10,76
Piasek 0–2 mm [t]	22,56
Żwir 2–8 mm [t]	46,06
Plastyfikator [l]	5,98

Tab. 8.3. Ceny 1 m³ betonu i szacowny zysk przy betonach modyfikowanych

Seria betonu	Cena [zł/m ³]	Zysk finansowy [zł/m ³]
FA-00	232,81	–
FA-20	206,06	26,75
FA-30	192,31	40,50

9. Podsumowanie

9.1. Podumowanie ogólne

Konstrukcje betonowe mogą pracować w różnych warunkach środowiskowych, a jedną ze specyficznych form oddziaływania na budowle tego typu jest występowanie niskich temperatur. Sytuacje takie dotyczą eksploatacji zbiorników sprężonych na gaz LNG, oraz konstrukcji wykonanych z betonu, znajdujących się w strefach klimatycznych, gdzie panują bardzo niskie temperatury.

Po dokonaniu przeglądu literatury, w zakresie powyższego zagadnienia, uznano iż problemy pracy konstrukcji betonowych w niskich temperaturach są przeanalizowane nie dosyć dokładnie i opisane niezbyt wyczerpująco. Przede wszystkim brak jest informacji na temat wpływu tego rodzaju obciążeń środowiskowych na parametry mechaniczne betonów o zmodyfikowanej strukturze.

Modyfikacja materiałowa betonu stanowi obecnie dominujący trend w dziedzinie kompozytów cementowych [345] i dlatego wiedza w tym zakresie jest coraz bardziej potrzebna i wymagana. Dzięki podejmowanym w ten sposób działaniom możliwe jest uzyskiwanie betonów charakteryzujących się 5 cechami jakie powinny posiadać nowoczesne materiały budowlane. Zalicza się do nich: innowacyjność, trwałość, ekonomiczność, ekologiczność i wyspecjalizowanie (por. Roz. 1.1.).

Proces kształtowania struktury betonów modyfikowanych, w aspekcie pracy w niskich temperaturach, zależy m.in. od składu mineralnego cementu oraz obecności i ilości dodatków mineralnych [487]. Ponieważ, obecnie głównym modyfikatorem matrycy cementowej – zarówno w skali krajowej jak i międzynarodowej – są popioły lotne krzemionkowe, w badaniach własnych przeanalizowano podstawowe parametry kompozytów z tym dodatkiem mineralnym. W pracy ograniczono się do oddziaływania niskich temperatur, które występują jedynie w warunkach środowiskowych; pod uwagę wzięto zakres od -15 do -75°C . Zagadnienie wpływu temperatur kriogenicznych na betony popiołowe będzie natomiast analizowane w przyszłości.

Przed przystąpieniem do badań zasadniczych dokonano szczegółowego przeglądu, najnowszych tendencji, w zakresie możliwości modyfikacji betonu. Zwrócono uwagę na duży zbiór materiałów, które mogą poprawiać i zmieniać, w bardzo różny sposób, właściwości kompozytów. Przedyskutowano m.in. możliwości jakie niesie za sobą modyfikacja betonu z wykorzystaniem nanotechnologii, użyciem suplementów/substytutów spoiwa cementowego, stosowania domieszek i dodatków polimerowych. Uwzględniono również ważny aspekt podejmowanych w ten sposób działań, tj. troskę o trwałość materiału.

Ponieważ przedmiotem pracy były betony modyfikowane popiołami lotnymi krzemionkowymi, dosyć dokładnie opisano zagadnienia dotyczące tych materiałów. W pierwszej kolejności przedstawiono kompleksową charakterystykę popiołów lotnych krzemionkowych, oraz ich budowę i najważniejsze parametry. Dokonano ich szczegółowej klasyfikacji pod względem rodzaju występujących ziaren i ich morfologii. Zwrócono uwagę na 2 ważne aspekty wykorzystania popiołów lotnych krzemionkowych

w technologii betonu, tzn. brak zagrożenia dla środowiska naturalnego (por. Roz. 5.4.), oraz możliwości samoregeneracji struktury matrycy cementowej w wyniku ich użycia w betonie (por. Roz. 5.2.2.). Przedyskutowano również, rzadko analizowany, temat wielkości mikrorys występujących w strefie ITZ ziaren popiołów lotnych krzemionkowych.

Ponieważ w badaniach pod uwagę wzięto tradycyjne betony popiołowe zakres dozowania odpadu mógł się zawierać w granicach do 30% mas. cementu. W celu ustalenia jaki wpływ na analizowane parametry wywiera substytucja spoiwa różną zawartością modyfikatora przeprowadzono badania wstępne. Ich celem było ustalenie najbardziej efektywnej ilości dodatku, z uwagi na odporność betonu na pękanie, oraz określenie 2 zakresów procentowych, istotnie wpływających na analizowane parametry mechaniczne.

W zasadniczej części pracy przeanalizowano natomiast jaki wpływ wywiera modyfikacja matrycy cementowej – popiołami lotnymi krzemionkowymi, w ilości 20 i 30% mas. cementu – w aspekcie oddziaływania na beton niskich temperatur do -75°C . W przedmiotowych badaniach zwrócono uwagę zarówno na właściwości fizyczne jak i mechaniczne kpmpozytów. Przeanalizowano również jakie korzyści środowiskowe i finansowe niosą ze sobą proponowane rozwiązania. Po przeprowadzeniu wszystkich badań doświadczalnych i wykonaniu wnikliwych analiz można stwierdzić, że zrealizowano wszystkie cele naukowe, przedstawione w Roz. 1.3.

9.2. Podsumowanie w zakresie badań doświadczalnych

Zakres eksperymentów, opisanych w monografii, podzielony został na 3 części. Obejmowały one:

- ustalenie efektywnej ilości dodatku popiołów lotnych krzemionkowych, pod kątem odporności materiału na pękanie, oraz procentowych ilości modyfikatora istotnie wpływających na analizowane parametry mechaniczne,
- badania parametrów fizycznych i mikrostruktury betonów,
- ocenę parametrów mechanicznych kompozytów poddanych ekspozycji niskich temperatur.

W celu ustalenia jaki procent popiołów lotnych krzemionkowych ma największy wpływ na parametry mechaniki pękania betonów, przeprowadzono badania 3 serii betonów, modyfikowanych dodatkiem w ilości: 10, 20 i 30%.

Do oceny odporności na pękanie betonów, zorganizowano 2 oddzielne stanowiska pomiarowe. Odporność na pękanie, przy I modelu pękania (rozciąganie przy zginaniu), badano na belkach trójpunktowo zginanych z jedną rysą pierwotną. Przy II modelu pękania (ściananie w kierunku podłużnym do krawędzi rysy) stosowano kostki sześciennie z dwoma rysami pierwotnymi typu Compact Shear Specimen. Odporność na pękanie betonów ustalano na podstawie obliczonych współczynników intensywności naprężeń: K_{lc}^S i K_{llc} .

Dodatkowo, do dokładniejszego przeprowadzenia tej części badań, wykorzystano system do optycznej, trójwymiarowej analizy odkształceń i przemieszczeń ARAMIS. Dzięki temu

możliwe było precyzyjne wyznaczenie parametrów mechaniki pękania, które wykazywały nieznaczne różnice, w porównaniu z wartościami uzyskanymi w standardowych testach.

Mając informacje, które procentowe ilości modyfikatora wpływają – wyraźnie pozytywnie i zdecydowanie negatywnie – na analizowane parametry, pozostałe eksperymenty przeprowadzono na 2 betonach modyfikowanych i betonie odniesienia.

Ponieważ zachowanie materiałów porowatych, w niskich temperaturach, jest ściśle powiązane z ich właściwościami fizycznymi, kolejnym etapem badań była ocena (w poszczególnych betonach) takich ich parametrów jak: gęstość, nasiąkliwość, szczelność i porowatość.

Gęstość betonów wyznaczono w 3 stanach wilgotnościowych, tzn.: po wysuszeniu próbek, w stanie powietrzno-suchym i po ich nasyceniu wodą. Nasiąkliwość kompozytów oceniano pod kątem zdiagnozowania po jakim czasie wystąpi pełne wypełnienie struktury materiału cieczą. Przeanalizowano również dokładnie etap suszenia kostek, po procesie ich nasycenia. Badania wykonano biorąc pod uwagę zapisy 2 norm, tzn. PN-88/B-06250 [N5] i PN-EN 13369 [N6]. Przepuszczalność betonów badano w teście odporności materiałów na wnikanie wody pod ciśnieniem. Przeanalizowano również dokładnie strukturę i wielkość porów występujących w poszczególnych betonach. Do tego celu wykorzystano nowoczesny mikrotomograf komputerowy. Analiza map, pokazujących rozkład wolnych przestrzeni w każdym z betonów, oraz ocena wielkości i zliczeń poszczególnych średnic porów, pozwoliła na ustalenie jak wygląda wewnętrzna struktura każdego z kompozytów.

Ostatnim etapem, przeprowadzonych eksperymentów, były testy oceniające zachowanie się betonów po wcześniejszym ich zamrożeniu. W ich trakcie przeprowadzono:

- badania parametrów wytrzymałościowych betonów na ściskanie i rozciąganie przy rozłupywaniu,
- badania odporności na pęknięcie betonów przy I i II modelu pęknięcia.

Na wstępie – przed przystąpieniem do realizacji powyższych badań – przyjęto istotne założenia niezbędne do ich realizacji, takie jak: charakter obciążenia termicznego, wartości niskich temperatur, do których wymrażano próbki, szybkość spadku temperatury, czas ekspozycji elementów w każdej z temperatur, założona metoda realizacji badań, itp. Założono, że wszystkie próbki będą wychładzane stabilnie, z prędkością 1°C/min, do jednej z 5 temperatur, tzn.: -15, -30, -45, -60 lub -75 [°C]. Czas ekspozycji próbek, w każdej z temperatur, wynosił 180 min, natomiast czas, po jakim próbki ulegały w pełni wymrożeniu, wyznaczono na próbce modelowej. W celu potwierdzenia uzyskanych wyników wykonano dodatkowo symulacje numeryczne w programie ABAQUS. Walidacja wartości, uzyskanych na próbce modelowej, przebiegła nader zadowalająco, możliwe było zatem zaaplikowanie przyjętych założeń do zasadniczej części badań.

Ponieważ głównym czynnikiem decydującym o właściwościach betonu w niskich temperaturach jest wolna woda, znajdująca się w porach betonu, każdy rodzaj eksperymentu „dla każdej serii betonu, przeprowadzono w 2 stanach wilgotnościowych próbek. Właściwości materiałów oceniano w stanie powietrzno-suchym (P-S), oraz po nasyceniu próbek wodą (N). Elementy badawcze były wymrażane w specjalnej komorze, ze sterowaniem automatycznym, a następnie badane w warunkach laboratoryjnych.

9.2. Pozytywne oddziaływanie proponowanych rozwiązań w obszarze gospodarki i budownictwa zrównoważonego

Zastosowanie spoiwa cementowego, z 20 i 30% dodatkiem popiołów lotnych krzemionkowych w mieszance betonowej, modyfikuje wyraźnie strukturę betonu, a co za tym idzie wpływa na zmianę parametrów fizycznych i mechanicznych materiału.

Z ekologicznego punktu widzenia możliwe jest globalne zmniejszenie ilości tych odpadów przemysłowych, oraz znaczące ograniczenie produkcji cementu portlandzkiego (Tab. 8.1.). Działania takie powodują wyraźne korzyści z punktu widzenia ochrony środowiska naturalnego, które w skali roku są następujące:

- ograniczenie ilości składowisk popiołów lotnych krzemionkowych o 160 do 240 mln t,
- ograniczenie wydobycia surowców naturalnych, służących do produkcji klinkieru, o 760 do 1,140 mln t,
- zmniejszenie zużycia energii, potrzebnej do produkcji klinkieru, o 96 do 144 EJ,
- redukcja emisji CO₂, powstającego przy produkcji klinkieru, o prawie 820 do 1,230 mln t.

Zastosowanie popiołów lotnych krzemionkowych, w przemyśle betonowym, niesie ze sobą również wymierne korzyści finansowe, dotyczące obniżenia kosztów wytwarzania mieszanki betonowej z ich udziałem. Możliwe jest uzyskanie oszczędności, w wyniku tak zastosowanej modyfikacji materiałowej, na poziomie od 27 do 41 zł na 1 m³ wyprodukowanego betonu (Tab. 8.3.).

10. Wnioski

Na podstawie analizy wyników wszystkich przeprowadzonych eksperymentów doświadczalnych – właściwości fizycznych i mechanicznych, betonów modyfikowanych popiołami lotnymi krzemionkowymi (badanych w temperaturze pokojowej i niskich temperaturach) – można wyprowadzić następujące wnioski:

1. Betony z dodatkiem popiołów lotnych krzemionkowych charakteryzują się niższą gęstością. Kompozyt zawierający 20%, tego substytutu spoiwa, posiada natomiast podwyższoną porowatość i nasiąkliwość, oraz zwiększoną przepuszczalność. Modyfikacja kompozytu popiołem lotnym krzemionkowym, w ilości 30%, wpływa na zmniejszenie porowatości i nasiąkliwości materiału oraz poprawę jego szczelności.
2. Beton zmodyfikowany 20% ilością odpadu przemysłowego odznacza się, w temperaturze pokojowej, bardzo dobrymi wskaźnikami wytrzymałościowymi i odpornością na pękanie. 30% dodatek modyfikatora wyraźnie pogarsza analizowane parametry mechaniczne.
3. Optymalna ilość dodatku popiołów lotnych krzemionkowych, przy której beton osiąga maksymalną odporność na pękanie (przy I i II modelu pękania), wynosi 17%.
4. Badane betony, nasycone wodą, osiągają w temperaturze -75°C , w porównaniu do wyników uzyskanych w warunkach standardowych – w betonie z dodatkiem 20% popiołów lotnych krzemionkowych, ponad 2-krotnie wyższą wytrzymałość na ściskanie i prawie 3-krotnie wyższą odporność na pękanie – natomiast w betonie z większą ilością modyfikatora analizowane parametry wzrastają jedynie o ok. 50–70%. Wytrzymałość betonów, na rozciąganie przy rozluźnieniu, podwyższa się w betonach nasyconych wodą jedynie o 40 i 30%; odpowiednio dla FA-20 i FA-30.
5. Wszystkie z analizowanych parametrów mechanicznych, w niskich temperaturach, są o ok. 50% niższe, w przypadku betonów powietrzno-suchych, w porównaniu do wartości uzyskiwanych dla betonów nasyconych wodą.
6. Zarówno wytrzymałości jak i odporność na pękanie betonów, osiągały gwałtowne wzrosty swoich wartości w temperaturze -15°C , po czym następował sukcesywny ich przyrost. Zjawisko to było najbardziej odczuwalne w betonie FA-20, czyli o największej nasiąkliwości. Wolna woda zawarta w dużych porach zamarzała bardzo szybko, co powodowało natychmiastowe wzmocnienie struktury materiału. Szczelny kompozyt FA-30, z najmniejszymi rozproszonymi porami, odznaczał się jeszcze skokowymi przyrostami (badanych wskaźników) pod koniec procesu mrożenia próbek. Woda zawarta w najdrobniejszych porach mogła zamarznąć dopiero w ostatniej fazie przeprowadzonych eksperymentów. Miało to wyraźny wpływ na nieco odmienne zachowanie się tego kompozytu w porównaniu do 2 pozostałych materiałów (FA-00 i FA-20).
7. Biorąc pod uwagę korzyści środowiskowe można jednoznacznie stwierdzić, że wykorzystanie popiołów lotnych krzemionkowych, w technologii betonu, jest częścią 3 głównych postulatów zrównoważonego budownictwa. Dodatkowo, substytucja cementu popiołami lotnymi krzemionkowymi obniża wyraźnie koszt produkcji betonu.

Bibliografia

1. Abali Y., Bayca S. U., Targan S., *Evaluation of blends tincal waste, volcanic, bentonite and fly ash for use as a cement admixture*, „Journal of Hazardous Materials”, 2006, vol. B131, s. 126–130.
2. Abdelalim A. M. K., Ghorab H. Y., Abdelaziz G. E., Elsayed M. S., *Pozbawiony glinu kaolin jako zamiennik cementu*, „Cement Wapno Beton”, 2010, nr 3, s. 132–140.
3. Afzal S., Shahzada K., Fahad M., Saeed S., Ashraf M., *Assessment of early age autogenous shrinkage strains in concreto using bentonite as internal curing technique*, „Construction and Building Materials”, 2014, vol. 66, s. 403–409.
4. Agbede O. I., Manasseh J., *Suitability of periwinkle shell ash as partial replacement for river gravel in concrete*, „Leonardo Electronic Journal of Practices Technologies”, 2009, vol. 15, s. 59–66.
5. Agrawal A., Srivastava V., Harison A, Suryavanshi S., *Use of ceramic and plastic waste in concreto: A review*, „International Journal of Engineering Research-Online”, 2016, vol. 4 (3), s. 331–339.
6. Ahmad S., Barbhuiya S. A., Elahi A., Iqbal J., *Effect of Pakistani bentonite on properties of mortar and concrete*, „Clay Minerals”, 2011, vol. 46, s. 85–92.
7. Ahmadi Z., Esmaeili J., Kasaei J., Hajjialioghli R., *Properties of sustainable cement mortars containing high volume of raw diatomite*, „Sustainable Materials and Technologies”, 2018, vol. 16, s. 47–53.
8. Ahmaruzzaman M., *A review on the utilization of fly ash*, „Progress in Energy and Combustion Science”, 2010, vol. 36, s. 327–363.
9. Aitcin P. C., *Binders for Durable and Sustainable Concrete*. Taylor and Francis, New York 2008.
10. Aitcin P.C., *Cements of yesterday and today. Concrete of tomorrow*, „Cement and Concrete Research”, 2000, vol. 30, s. 1349–1359.
11. Aitcin P. C., *Domieszki: najważniejszy składnik nowoczesnego betonu*, „Cement Wapno Beton”, 2006, nr 5, s. 277–284.
12. Ajdukiewicz A., *Aspekty trwałości i wpływu na środowisko w projektowaniu konstrukcji betonowych*, „Przegląd Budowlany”, 2011, nr 2, s. 20–29.
13. Ajdukiewicz A., *Beton a rozwój zrównoważony*, „Budownictwo Technologicie Architektura”, 2004, nr 3, s. 38–44.
14. Ajdukiewicz A., *Kierunki rozwoju badań konstrukcji betonowych*. Konferencja Naukowo-Techniczna Dni Betonu – Tradycja i Nowoczesność, Stowarzyszenie Producentów Cementu, Wisła 2006, s. 27–46.
15. Ajdukiewicz A., *„Zielony beton” w konstrukcjach – aspekty materiałowe i technologiczne*, „Materiały Budowlane”, 2012, nr 12, s. 2–6.

16. Ajdukiewicz A., „Zielony beton” w konstrukcjach - aspekty projektowe i przykłady, „Materiały Budowlane”, 2013, nr 1, s. 76–79.
17. Akalin O., Elbeyli I. Y., *Hydrofobizacja rozdrobnionego perlitu ekspandowanego i jego zastosowanie w zaprawach z cementu portlandzkiego*, „Cement Wapno Beton”, 2015, nr 3, s. 179–185.
18. Akbar J., Alam B., Ashraf M., Afzal S., Ahmad A., Shahzada K., *Evaluating the effect of bentonite on strength and durability of high performance concrete*, „International Journal of Advanced Structures and Geotechnical Engineering”, 2013, vol. 2 (1), s. 1–5.
19. Akinemi S., Gitari M. (Eds.), *Coal fly ash beneficiation. Treatment of acid mine drainage with coal fly ash*. Intech, Rijeka 2018.
20. Aksogan O., Binici H., Ortlek E., *Durability of concrete made by partial replacement of fine aggregate by colemanite and barite and cement by ashes of corn, stalk, wheat straw and sunflower stalk ashes*, „Construction and Building Materials”, 2016, vol. 106, s. 253–263.
21. Algin H. M., Turgut P., *Cotton and limestone powder wastes as brick material*, „Construction and Building Materials”, 2008, vol. 22, s. 1074–1080.
22. Ali M., *Coconut fibre: A versatile material and its applications in engineering*, „Journal of Civil Engineering and Construction Technology”, 2011, vol. 2 (9), s. 189–197.
23. Ali M., Liu A., Sou H., Chouh N., *Mechanical and dynamic properties of coconut fibre reinforced concrete*, „Construction and Building Materials”, 2012, vol. 30, s. 814–825.
24. Allahverdi A., Kani E. N., Abolhasani S., *Dwuskładnikowa mieszanina naturalnej pucolany z gipsem aktywowana klinkierem portlandzkim i chemicznym aktywatorem*, „Cement Wapno Beton”, 2011, nr 3, s. 139–147.
25. Allahverdi A., Rahmani A., *Chemiczna aktywacja naturalnej pucolany za pomocą stałego aktywatora*, „Cement Wapno Beton”, 2009, nr 4, s. 205–213.
26. Andrejkovicova S., Alves C., Velosa A., Rocha F., *Bentonite as a natural additive for lime and lime-metakaolin mortars used for restoration of Adobe buildings*, „Cement and Concrete Composites”, 2015, vol. 60, s. 99–110.
27. Andrew R. M., *Global CO₂ emissions from cement production*, „Earth System Science Data”, 2018, vol. 10, s. 195–217.
28. Antonovic V., Pundiene I., Stonys R., Cesniene J., Kariene J., *A review of the possible applications of nanotechnology in refractory concrete*, „Journal of Civil Engineering and Management”, 2010, vol. 16 (4), s. 695–602.
29. Aprianti S E., *A huge number of artificial waste material can be supplementary cementitious material (SCM) for concrete production – a review part II*, „Journal of Cleaner Production”, 2017, vol. 142, s. 4178–4194.
30. Askarnejad A., Pourkhorshidi A. R., Parhizkar T., *Evaluation the pozzolanic reactivity of sonochemically fabricated nano natural pozzolan*, „Ultrasonics Sonochemistry”, 2012, vol. 19, s. 119–124.
31. Aspidin J., *Producing an artificial stone*, British Patent No. 5022, 1824.

32. Aydin A. C., Gul R., *Influence of volcanic originated natural materials as additive on the setting time and some mechanical properties of concrete*, „Construction and Building Materials”, 2007, vol. 21, s. 1277–1281.
33. Balazs G. L., Lubloy E., Foldes T., *Evaluation of concrete elements with X-ray computed tomography*, „Journal of Materials in Civil Engineering”, 2018, vol. 30 (9), s. 1–9.
34. Barnes B. D., Diamond, S., Dolch W. L., *The contact zone between Portland cement paste and glass “aggregate” surfaces*, „Cement and Concrete Research” 1978, vol. 8, s. 233–243.
35. Bastian S., *Betony konstrukcyjne z popiołem lotnym*. Arkady, Warszawa 1980.
36. Bawa R., Bawa S. R., Mebius S. B., Flynn T., Wei C., *Protecting new ideas and inventions in nanomedicine with patents*, „Nanomedicine Nanotechnology Biology and Medicine”, 2005, vol. 1, s. 150–158.
37. Beaudoin J. J., *Comparison of mechanical properties of compacted calcium hydroxide and Portland cement paste systems*, “Cement and Concrete Research”, 1983, vol. 13, s. 319–324.
38. Beaudoin J. J., Gu P., Myers R. E., *The fracture of C-S-H and C-S-H/CH mixtures*, „Cement and Concrete Research”, 1998, vol. 28, s. 341–347.
39. Belaribi O., Belas N., Aggoun S., Bendani K., Bouhamou N.-E., Mebrouki A., *Zbadanie możliwości zastosowania osadów rzecznych powstających przed tamami jako składnika samozagęszczających się betonów*, „Cement Wapno Beton”, 2014, nr 6, s. 370–375.
40. Belhadj B., Begerina M., Montrelay N., Houessou J., Queneudec M., *Effect of substitution of wood shavings by barley straws on the physico-mechanical properties of lightweight sand concrete*, „Construction and Building Materials”, 2014, vol. 66, s. 247–258.
41. Belviso C., *State-of-the-art. applications of fly ash from coal and biomass: a Focus on zeolite synthesis processes and issues*, „Progress Energy Combustion Science”, 2018, vol. 65, s. 109–135.
42. Benhelal E., Zahedi G., Shamsaei E., Bahadori A., *Global strategies and potentials to curb CO₂ emissions in cement industry*, „Journal of Cleaner Production”, 2013, vol. 51, s. 142–161.
43. Bensted J., Coleman N., *Cement i beton – od roku 7000 p.n.e. do 1900*, „Cement Wapno Beton”, 2003, nr 3, 134-142.
44. Bensted J., Smith J. R., *Cementy wiertnicze. Część 5: Zastosowanie popiołów lotnych w pracach cementacyjnych*, „Cement Wapno Beton”, 2008, nr 1, s. 17–30.
45. Bentur A., Katz A., Mindess S., *Przyszłość betonu. Wizja i wyzwania*, „Cement Wapno Beton”, 2006, nr 2, s. 102–121.

46. Bernal J., Reyes E., Massana J., Leon N., Sanchez E., *Fresh and mechanical behavior of a self-compacting concrete with additions of nano-silica, silica fume and ternary mixtures*, „Construction and Building Materials”, 2018, vol. 160, s. 196–210.
47. Berner D., Gerwick B. C. (jr), Polivka M., *Prestressed lightweight concrete in the transport of cryogenic liquids*, „Oceans”, 1983, vol. 15, s. 517–521.
48. Berry E. E., Hemmings R. T., Zhang M.-H., Cornelius B. J., *Hydration in high-volume fly ash concrete binders*, „ACI Materials Journal”, 1994, vol. 91, 382–389.
49. Berry E. E., Malhotra V. M., *Fly ash for use in concrete - a critical review*, „ACI Journal”, 1980, vol. 77, s. 59–73.
50. Beściak G., Śmiszek-Lindert W., Lewicka S., *Biobeton – materiał budowlany przyszłości?*, „Cement Wapno Beton”, 2018, nr 2, s. 137–143.
51. Blissett R. S., Rowson N. A., *A review of the multi-component utilisation of coal fly ash*, „Fuel”, 2012, vol. 97, s. 1–23.
52. Błaszczński T. Z., *Cudowny świat betonu*, [w:] Nanotechnologie w budownictwie. Targi Budowlane BUDMA, CUTOB, Poznań 2012, s. 1–41.
53. Błaszczński T. Z., Gwozdowski B., *Nanocementy i nanobetony*, „Izolacje”, 2013, nr 10, s. 12–16.
54. Błaszczński T. Z., Król M., *Wpływ uziarnienia popiołów lotnych na wytrzymałość geopolimerowych spoiw*, „Materiały Budowlane”, 2017, nr 1, s. 1–2.
55. Błonka A., Kowal A., Ubysz A., *Zastosowanie nanorurek węglowych w zaprawach naprawczych*, „Materiały Budowlane”, 2018, nr 8, s. 88–90.
56. Bobulska-Pacek I., *Pełzanie betonu w warunkach kriogenicznych*, 35 Konferencja Naukowa KILIW PAN i KN PZITB, Wrocław-Krynica 1989, t. IV, s. 19-23.
57. Bobulska-Pacek I., Parzniewski Z., *Belki sprężone w temperaturach kriogenicznych*, 27 Konferencja Naukowa KILIW PAN i KN PZITB, Warszawa-Krynica 1981, t. II, s. 13-20.
58. Bobulska-Pacek I., Parzniewski Z., *Odształcalność rozciąganych elementów kablobetonowych w temperaturach kriogenicznych*, 31 Konferencja Naukowa KILIW PAN i KN PZITB, Kraków-Krynica 1985, t. II, s. 15-20.
59. Bocheńczyk D., Łagosz A., Sypek M., *Wpływ zmienności strat prażenia popiołów lotnych krzemionkowych na właściwości betonów*, Konferencja Naukowo-Techniczna Dni Betonu, Stowarzyszenie Producentów Cementu, Wisła 2010, s. 111–123.
60. Bojakowska I., Lech D., Wołkowicz S., *Uran i tor w węglach kamiennych i brunatnych ze złóż polskich*, „Gospodarka Surowcami Mineralnymi”, 2008, vol. 28, (2/2), s. 53–65.
61. Bołtryk M., Krupa A., *Kompozyty cementowe z wypełniaczem organicznym modyfikowane domieszkami*, „Materiały Budowlane”, 2015, nr 10, s. 46–48.

62. Bonavetti V., Donza H., Menendez G., Cabrera O., Irassar E. F., *Limestone filler cement in low w/c concrete: A rational use of energy*, „Cement and Concrete Research”, 2003, vol. 33, s. 865–871.
63. Brandt A. M., *Cement-based composites. Materials, mechanical properties and performance*, Second Edition. Taylor and Francis, London 2009.
64. Brandt A. M., *Wpływ warstwy przejściowej na właściwości mechaniczne betonów wysokowartościowych (BWW)*, II Konferencja Naukowo-Techniczna *Zagadnienia Materiałowe w Inżynierii Lądowej MATBUD'98*, Kraków-Mogilany 1998, s. 21–30.
65. Brandt A. M., Kasperkiewicz J. (red.), *Metody diagnozowania betonów i betonów wysokowartościowych na podstawie badań strukturalnych*. IPPT PAN, Warszawa 2003.
66. Broniewski T., Hoła J., Śliwiński J., *Application of the method of acoustic emission for evaluation of behavior of polymer impregnated concrete under compressive load*, „Materials and Structures”, 1994, vol. 27, s. 331–337 (in French).
67. Brunarski L., Dohojda M., *Badania promieniotwórczości naturalnej wyrobów budowlanych*. Poradnik ITB 455/2010. ITB, Warszawa 2010.
68. Brzozowski P., Szczotkowska M., *Wpływ nanokryształów CSH na wytrzymałość betonów cementowych stosowanych w budownictwie komunikacyjnym*, „Przegląd Budowlany”, 2013, nr 7–8, s. 43–46.
69. Brzyski P., Fic S., *Charakterystyka kompozytu wapienno-konopnego i jego zastosowanie w budownictwie*, „Budownictwo i Architektura”, 2015, nr 14 (2), s. 11–19.
70. Bukowska M., Pacewska B., Wilińska I., *Wpływ ropy naftowej na właściwości zapraw cementowych dodatkiem pucolany*, „Cement Wapno Beton”, 2006, nr 6, s. 368–374.
71. Bundyra-Oracz, Siemaszko-Lotkowska D., *Zeolit – dodatek pucolanowy do betonu*, „Budownictwo Technologie Architektura”, 2010, nr 4 (52), s. 72–74.
72. Burakiewicz A., *Beton i fibrobeton w temperaturach kriogenicznych, zastosowania i właściwości*, [w:] *Zagadnienia mechaniki materiałów i konstrukcji kompozytowych*. W. Marks, S. Owczarek (red.), Politechnika Lubelska, Lublin 1986, s. 179–195.
73. Burakiewicz A., Marshall A. L., *Compressive strength and test methods for concrete at cryogenic temperatures*, „Archiwum Inżynierii Lądowej”, 1987, t. XXXIII, z. 1, s. 370–374.
74. Cai X., He Z., Tang S., Chen X., *Abrasion erosion characteristics of concrete made with moderate heat Portland cement, fly ash and silica fume using sandblasting test*, „Construction and Building Materials”, 2016, vol. 127, s. 804–814.

75. Cai X., Yang W., Yuan J., Xia G., Ge Y., Zhang B., *Mechanics properties of concrete at low temperature*, „Advanced Materials Research”, 2011, vols. 261-263, s. 389–393.
76. CEMBUREAU Activity Report – 2011, *Cement na świecie – 2011 rok*, Budownictwo Technologie Architektura, 2012, nr 3, 78.
77. Chrabczyński G., *Charakterystyka współczesnej technologii betonów*, „Przegląd Budowlany”, 1987, nr 10, s. 427–429.
78. Chyliński F., Łukowski P., *Wykorzystanie odpadu z produkcji bieli tytanowej jako dodatku do betonu*, „Materiały Budowlane”, 2018, nr 10, s. 18–21.
79. Chyliński F., Łukowski P., *Zagospodarowanie uciążliwego odpadu przemysłowego z produkcji bieli tytanowej jako substytutu części spoiwa w betonach cementowych*, „Materiały Budowlane”, 2016, nr 10, s. 18–20.
80. Corres H., Elices M., Planas J., *Thermal deformation of loaded concrete at low temperatures, 3: Lightweight concrete*, „Cement and Concrete Research”, 1986, vol. 16, s. 845–852.
81. Cree D., Rutter A., *Sustainable bio-inspired limestone eggshell powder for potential industrialized applications*, „ACS Sustainable Chemistry Engineering”, 2015, vol. 3, s. 942–949.
82. Czapik P., Owsiak Z., *Wpływ zeolitu poddanego wymianie jonowej z chlorkiem amonu na reakcję wodorotlenków sodu i potasu z kruszywem żwirowym*, „Cement Wapno Beton”, 2016, nr 2, s. 79–85
83. Czarnecki L., *Betony polimerowe – stan obecny i wyzwania badawcze*, „Cement Wapno Beton”, 2002, nr 3, s. 106–113.
84. Czarnecki L., *Betony polimerowe*, „Cement Wapno Beton”, 2010, nr 2, s. 63–85.
85. Czarnecki L. (red.), *Beton według normy PN-EN 206-1 – komentarz*. Polski Cement, Kraków 2004.
86. Czarnecki L., *Betony żywiczne*. Arkady, Warszawa 1982.
87. Czarnecki L., *Chemia w budownictwie*. Arkady, Warszawa 1995.
88. Czarnecki L., *Czy nanotechnologia to przyszłość betonu*, „Materiały Budowlane”, 2007, nr 11, s. 4–5.
89. Czarnecki L., *Nanotechnologia w budownictwie*, „Przegląd Budowlany”, 2011, nr 1, s. 40–53.
90. Czarnecki L., Kurzydłowski K. J., *Nanomateriały budowlane*, „Materiały Budowlane”, 2012, nr 5, s. 76–78.
91. Czarnecki L., *Nanotechnologia – wyzwaniem inżynierii materiałów budowlanych*, „Inżynieria i Budownictwo”, 2006, nr 9, s. 465–469.
92. Czarnecki L., *Przyszłość betonu w warunkach zrównoważonego rozwoju*, „Materiały Budowlane”, 2006, nr 11, s. 22–24,52.
93. Czarnecki L., Kaproń M., *Budownictwo przyszłości ≡ zrównoważone budownictwo*, „Materiały Budowlane”, 2012, nr 1, s. 69–73.
94. Czarnecki L., Kaproń M., *Definiowanie zrównoważonego budownictwa*, „Materiały Budowlane”, 2010, nr 1, s. 69–71.

95. Czarnecki L., Kaproń M., *Definiowanie zrównoważonego budownictwa (cz. 2)*, „Materiały Budowlane”, 2010, nr 2, s. 46–47.
96. Czarnecki L., Kurdowski W., *Tendencje kształtujące przyszłość betonu*, Konferencja Naukowo-Techniczna *Dni Betonu*, Stowarzyszenie Producentów Cementu, Wisła 2006, s. 47–64.
97. Czarnecki L., Łukowski P., *Betony polimerowo-cementowe*, „Cement Wapno Beton”, 2010, nr 5, s. 243–258.
98. Czarnecki L., Łukowski P., *Betony i zaprawy samonaprawialne – krok ku inteligentnym materiałom naprawczym*, „Materiały Budowlane”, 2008, nr 2, s. 2–4.
99. Czarnecki L., Łukowski P., *Wpływ domieszek i dodatków polimerowych na trwałość betonu*, „Cement Wapno Beton”, 2003, nr 6, s. 300–310.
100. Czkwianianc A., Pawlica J., Walendziak J., Giergiczny Z., Golda A., Kaszuba S., *Technologia wykonywania masywnej konstrukcji żelbetowej na przykładzie budowy fundamentu pod młyn cementu w Cementowni Górażdże*. Konferencja Naukowo-Techniczna *Dni Betonu – Tradycja i Nowoczesność*, Stowarzyszenie Producentów Cementu, Wisła 2012, s. 279–289.
101. Dahmani L., Khenane A., Kaci S., *Behavior of the reinforced concrete at cryogenic temperatures*, „Cryogenics”, 2007, vol. 47, s. 517–525.
102. Danielewska K., Pszczółkowska A., Górecki T., *Nanotechnologia w budownictwie*, „Materiały Budowlane”, 2007, nr 2, s. 46–47.
103. Dave N., Misra A. K., Srivastava A., Kaushik S. K., *Experimental analysis of strength and durability properties of quaternary cement binder and mortar*, „Construction and Building Materials”, 2016, vol. 107, s. 117–124.
104. Davis R. E., Carlson R. W., Kelly J. W., Davis H. E., *Properties of cements and concretes containing fly ash*, „ACI Journal”, 1937, vol. 33, s. 577–612.
105. De Alvarenga R. A. F., Galindro B. M., Helpa C. F., Soares S. R., *The recycling of oyster shells: An environmental analysing life cycle assessment*, „Journal of Environmental Management”, 2012, vol. 106, s. 102–109.
106. Degirmenci N., Yilmaz A., *Use of diatomite as partial replacement for Portland cement in cement mortars*, „Construction and Building Materials”, 2009, vol. 23, s. 284–288.
107. Deja J., *Trwałość zapraw i betonów żużlowo-alkalicznych*. Prace Komisji Nauk Ceramicznych, Ceramica-Ceramics, vol. 83. PAN, Oddział w Krakowie, Kraków 2004
108. Deja J., Gołek Ł., Kołodziej Ł., *Zastosowanie stłuczki szklanej w produkcji spoiw*, „Cement Wapno Beton”, 2011, nr 6, s. 349–353.
109. Deja J., Uliasz-Bocheńczyk A., Mokrzycki E., *CO₂ emissions from Polish cement industry*, „International Journal of Greenhouse Gas Control”, 2010, vol. 4, s. 583–588.
110. Demir I., Savas M., Yaprak H., Dogan O., Ozel G., *Wpływ sepiolitu na właściwości autoklawizowanego betonu komórkowego*, „Cement Wapno Beton”, 2015, nr 6, s. 359–365.

111. Diamond S., *Cement paste microstructure: An overview at several levels*, [in:] *Hydraulic Cement Pastes: Their Structure and Properties*, Proc. of Conference at University of Sheffield, 1976, Cement and Concrete Ass., Wexham Springs, s. 2–31.
112. Diamond S., *The microstructures of cement paste in concrete*, [in:] 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, 1986, vol. II/2, s. 2–9.
113. Dobiszewska M., *Wpływ pyłu bazaltowego na budowę strefy przejściowej kruszywa z zaczynem cementowym*, „Cement Wapno Beton”, 2019, nr 2, s. 92–103.
114. Dobiszewska M., *Zastosowanie pyłu bazaltowego, jako substytutu piasku w zaprawie i betonie cementowym*, „Budownictwo i Architektura”, 2016, nr 15 (4), s. 75–85.
115. Dohojda M., Rubin J. A., *Promieniotwórczość naturalna wybranych kruszyw budowlanych*, „Materiały Ceramiczne (Ceramic Materials)”, 2009, vol. 61, nr 1, s. 55–58.
116. Dragas J., Tosic N., Ignatovic S., Marinkovic S., *Mechanical and time-dependent properties of high-volume fly ash concrete for structural use*, „Magazine of Concrete Research”, 2016, vol. 68, s. 632–645.
117. Dudas M. J., Warren C. J., *Submicroscopic model of fly ash particles*, „Geoderma”, 1987, vol. 40, s. 101–114.
118. Duran Atis C., Karahan O., *Properties of steel fiber reinforced fly-ash concrete*, „Construction and Building Materials”, 2009, vol. 23, s. 392–399.
119. Durica T., Brauner P., Sicakova A., *Beton z dodatkiem odpadu serpentynitowego*, „Cement Wapno Beton”, 2006, nr 5, s. 317–326.
120. Elices M., *Cryogenic prestressed concrete fracture aspects*, „Theoretical and Applied Fracture Mechanics”, 1987, vol. 7, s. 51–63.
121. Elices M., Corres H., Planas J., *Behavior at cryogenic temperatures of steel for concrete reinforcement*, „ACI Structural Journal”, 1986, vol. 83 (3), s. 405–411.
122. Elices M., Corres H., Planas J., *Thermal deformation of loaded concrete at low temperatures, 2: Transverse deformation*, „Cement and Concrete Research”, 1986, vol. 16, s. 741–748.
123. Elkhadiri I., Diouri A., Boukhari A., Aride J., Puertas F., *Mechanical behavior of various mortars made by combined fly ash and limestone in Moroccan Portland cement*, „Cement and Concrete Research”, 2002, vol. 32, s. 1597–1603.
124. Elsharief A., Cohen M. D., Olek J., *Influence of aggregate size, water cement ratio and age on the microstructure of the interfacial transition zone*, „Cement and Concrete Research”, 2003, vol. 33, s. 1837–1849.
125. Eo S.-H., Yi S.-T., *Effect of oyster shell as an aggregate replacement on the characteristics of concrete*, „Magazine of Concrete Research”, 2015, vol. 67 (15), s. 1–10.

126. EPA, 2008. Study on Increasing the Usage of Recovered Mineral Components in Federally Funded Projects Involving Procurement of Cement or Concrete. Environmental Protection Agency, 2008.
127. Erdem T. K., Meral C., Tokyay M., Erdogan T. Y., *Use of perlite as a pozzolanic addition in producing blended cements*, „Cement and Concrete Composites”, 2007, vol. 29, s. 13–21.
128. Erdogan S. T., Saglik A. S., *Early-age activation of cement pastes and mortars containing ground perlite as a pozzolan*, „Cement and Concrete Composites”, 2013, vol. 38, s. 29–39.
129. Erlin B., Mather B., *A new proces by which cyclic freezing can damage concreto – the Erlin/Mather effect a concept*, „Cement and Concrete Research”, 2005, vol. 35, s. 1407–1411.
130. Ferreira C., Ribeiro A., Ottosen L., *Possible applications for municipal solid waste fly ash*, „Journal of Hazardous Materials”, 2003, vol. B93, s. 201–216.
131. Fisang L.(jr), Djuric M., Neducin R. M., Ranogajec K., Mihajlov A., *An optimization of fly ash quantity in cement blending*, „Cement and Concrete Research”, 1995, vol. 25 (7), s. 1480–1490.
132. Fisher G. L., Chang D. P. Y., Brummer M., *Fly ash collected from electrostatic precipitators: Microcrystalline structures and the mystery of the spheres*, „Science”, 1976, vol. 192, s. 553–555.
133. Flaga K., Furtak K., *Wpływ rodzaju kruszywa na poziomy naprężeń krytycznych w betonie ściskany*, „Archiwum Inżynierii Lądowej”, 1981, z. 4, s. 653–666.
134. Flaga K., Mierzwa J., *Betony o dużej trwałości i wysokiej wytrzymałości jako realizacja nowej materiałowo-technologicznej koncepcji kompozytu konstrukcyjnego*, „Przegląd Budowlany”, 1992, nr 8–9, s. 342–344.
135. Franik H., Łaptaś A., *Zmiany w sposobie eksploatacji składowisk odpadów paleniskowych przy elektrowniach*, „Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich”, 2005, nr 3, s. 35–48.
136. Franus W., Halicka A., Lamorski K., Józefaciuk G., *Microstructural differences in response of thermoresistant (ceramic) and standard (granite) concrete on heating. Studies using SEM and nonstandard approaches to microtomography and mercury intrusion porosimetry data*, „Materials”, 2018, vol. 11, 1126.
137. Gabrisova A., Havlica J., Sahu S., *Stability of calcium sulphoaluminate hydrates in water solution with various PH values*, „Cement and Concrete Research”, 1991, vol. 21, 1023–1027.
138. Galos K., Uliasz-Bocheńczyk A., *Źródła i użytkowanie popiołów lotnych ze spalania węgla w Polsce*, „Gospodarka Surowcami Mineralnymi”, 2005, tom. 21, z. 1, s. 23–42.
139. Ganesh Babu K., Siva Nageswara Rao G., *Early strength behaviour of fly ash concretes*, „Cement and Concrete Research”, 1994, vol. 24, s. 277–284.

140. Ganesh Babu K., Siva Nageswara Rao G., *Efficiency of fly ash in concrete*, „Cement and Concrete Composites”, 1993, vol. 15 (4), s. 223–229.
141. Ganesh Babu K., Siva Nageswara Rao G., *Efficiency of fly ash in concrete with age*, „Cement and Concrete Research”, 1996, vol. 26, s. 465–474.
142. Garbacz A., Sokołowska J. J., *Concrete-like polymer composites with fly ashes – comparative study*, „Construction and Building Materials”, 2013, vol. 38, s. 689–699.
143. Garboczi E. J., Bentz D. P., *Digital simulation of the aggregate-cement paste interfacial zone in concrete*, „Journal of Material Research”, 1991, vol. 6, s. 196–201.
144. Gastaldini A. L. G., Isaia G. C., Saciloto A. P., Missau F., Hoppe T. F., *Influence of curing time on the chloride resistance of concrete containing rice husk ash: A technical and economical feasibility study*, „Cement and Concrete Composites”, 2010, vol. 32, s. 783–793.
145. Gautier D. L., Bird K. J., Charpentier R. R., Grantz A., Houseknecht D. W., et. al., *Assessment of undiscovered oil and gas in the Arctic*, „Science”, 2009, vol. 324, s. 1175–1179.
146. Gebel R., Synowiec B., *Badanie możliwości zastosowania odpadowego szkła kineskopowego do produkcji szkliv, topników i barwnych kształtek ceramicznych*, „Materiały Ceramiczne (Ceramic Materials)”, 2012, nr 64 (2), s. 234–238.
147. Ghilan D. M. A., Teomete E., *Wpływ tworzyw sztucznych z odpadów przemysłowych poddanych obróbce powierzchniowej na właściwości mechaniczne kompozytu cementowego*, „Cement Wapno Beton”, 2019, nr 1, s. 21–32.
148. Giergiczny Z., *Cementy z dodatkami mineralnymi składnikiem trwałego betonu*, „Inżynieria i Budownictwo”, 2010, nr 5–6, s. 275–279.
149. Giergiczny Z., *Cementy popiołowe z dodatkiem pyłu krzemionkowego*, „Cement Wapno Beton”, 1995, nr 1, s. 17–22.
150. Giergiczny Z., *Dodatki mineralne - niezastąpione składniki współczesnego cementu i betonu*, „Materiały Budowlane”, 2009, nr 3, s. 46–50.
151. Giergiczny Z., *Domieszki do betonu*, „Vademecum technologia betonu”, karta A4, Górażdże, Chorula 2017, s. 2.
152. Giergiczny Z., *Nanotechnologia w cemencie i betonie*, „Vademecum technologia betonu”, karta A13, Górażdże, Chorula 2017, s. 4.
153. Giergiczny Z., *Nowe cementy i technologie wytwarzania spoiw alternatywnych*. Konferencja Naukowo-Techniczna Dni Betonu, Stowarzyszenie Producentów Cementu, Wisła 2012, s. 513–525.
154. Giergiczny Z., *Popiół lotny aktywnym składnikiem cementu*, IV Sympozjum Naukowo-Techniczne Reologia w Technologii betonu, Gliwice 2002, s. 5–17.
155. Giergiczny Z., *Popiół lotny w składzie cementu i betonu*. Politechnika Śląska, Gliwice 2013.

156. Giergiczny Z., *Popioły lotne z dużą zawartością związków wapnia*, „Cement Wapno Beton”, 2005, nr 5, s. 271–282.
157. Giergiczny Z., *Rola popiołów lotnych wapniowych i krzemionkowych w kształtowaniu właściwości współczesnych spoiw budowlanych i tworzyw cementowych*. Seria: Inżynieria Lądowa. Monografia 325. Politechnika Krakowska, Kraków 2006.
158. Giergiczny Z., *The wastes from power plants as substitute of natural raw materials*, „Studies in Environmental Science”, 1991, vol. 48, s. 619–620.
159. Giergiczny Z., Garbacik A., *Współdziałanie dodatków mineralnych w składzie cementów wieloskładnikowych*, „Materiały Budowlane”, 2010, nr 10, s. 27–30.
160. Giergiczny Z., Gawlicki M., *Racjonalne wykorzystanie popiołu lotnego w betonie*, „Budownictwo Technologie Architektura”, 2004, nr 4, s. 35–39.
161. Giergiczny E., Giergiczny Z., *Wpływ zmiennej jakości popiołów lotnych na właściwości kompozytów cementowo-popiołowych*, „Cement Wapno Beton”, 2010, nr 3, s. 157–163.
162. Giergiczny Z., Król A., *Beton a środowisko naturalne*, IX Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna *Infrastruktura podziemna miast*, Wrocław 2005, s. 132–141.
163. Giergiczny Z., Król A., *Immobilization of heavy metals (Pb, Cu, Cr, Zn, Cd, Mn) in the mineral additions containing concrete composites*, „Journal of Hazardous Materials”, 2008, vol. 160, s. 247–255.
164. Giergiczny Z., Małolepszy J., Szwabowski J., Śliwiński J., *Cementy z dodatkami mineralnymi w technologii betonów nowej generacji*. Instytut Śląski Sp. z o.o. w Opolu, Opole 2002.
165. Giergiczny Z., Pużak T., *Popiół lotny jako składnik betonu z cementów żużlowych*, „Cement Wapno Beton”, 2009, nr 2, s. 67–74.
166. Gil D., *Synergia oddziaływań krzemionkowych popiołów lotnych i mikrokrzemionki na wybrane właściwości betonów*. Rozprawa doktorska, Politechnika Lubelska, Lublin 2019.
167. Gil D., Golewski G. L., *Analiza odporności na pękanie betonów z dodatkiem popiołów lotnych i mikrokrzemionki*, „Materiały Budowlane”, 2016, nr 11, s. 116–117.
168. Gil D., Golewski G. L., *Badania odporności na pękanie i wielkości mikrorys w betonie ze zmiennym dodatkiem pyłu krzemionkowego i popiołów lotnych*, „Materiały Budowlane”, 2017, nr 10, s. 12–14.
169. Gil D. M., Golewski G. L., *Korzyści ekologiczne i ekonomiczne z wykorzystania w betonie krzemionkowych popiołów lotnych i mikrokrzemionki zagęszczonej*, „Materiały Budowlane”, 2018, nr 10, 22–24.
170. Gil D. M., Golewski G. L., *Promieniotwórczość naturalna betonu ze zmiennym dodatkiem mikrokrzemionki zagęszczonej (SF) i krzemionkowych popiołów lotnych (FA)*, „Acta Scientiarum Poloniarum. Architectura”, 2019, vol. 18 (1), s. 59–67.

171. Gil D., Golewski G. L., *Wpływ dodatku pyłu krzemionkowego (SF) i krzemionkowych popiołów lotnych (FA) na krytyczny współczynnik intensywności naprężeń betonu*, „Materiały Budowlane”, 2017, nr 7, s. 48–49.
172. Gil D., Golewski G. L., *Wpływ łącznego dodatku mikrokrzemionki zagęszczonej i krzemionkowych popiołów lotnych na wielkość uszkodzeń w warstwie stykowej kruszywo-zaczyn*, „Przegląd Budowlany”, 2019, nr 7-8, s. 24–28.
173. Glinicki M. A., *Inżynieria betonowych nawierzchni drogowych*. PWN, Warszawa, 2019.
174. Glinicki M. A., *Tendencje rozwojowe technologii betonu*, „Przegląd Budowlany”, 2007, nr 12, s. 24–30.
175. Glinicki M. A., *Widmo nasiąkliwość*, „Budownictwo Technologie Architektura”, 2007, nr 3, s. 50–53.
176. Głodkowska W., Ziarkiewicz M., Lehmann M., *Zależność ugięcie – szerokość rozwarcia rysy w badaniach wytrzymałości resztkowej fibrokompozytu na bazie piasków odpadowych*, „Materiały Budowlane”, 2017, nr 5, s. 83–84.
177. Go S.-S., Chung C.-W., Struble L.-J., Lee H.-C., *Pozzolanic activity of Hwangtoh clay*, „Construction and Building Materials”, 2010, vol. 24, s. 2638–2645.
178. Golda A., Kaszuba S., *Nasiąkliwość betonu – wymagania a metody badawcze*, „Cement Wapno Beton”, 2009, nr 6, s. 308–313.
179. Golewski G. L., *A novel specific requirements for materials used in reinforced concrete composites subjected to dynamic loads*, „Composite Structures”, 2019, vol. 223, 110939.
180. Golewski G. L., *An assessment of microcracks in the Interfacial Transition Zone of durable concrete composites with fly ash additives*, „Composite Structures”, 2018, vol. 200, s. 515–520.
181. Golewski G. L., *Analiza rozkładu nanotwardości w warstwie stykowej kruszywo-zaczyn betonów z dodatkiem popiołów lotnych*, „Materiały Budowlane”, 2016, nr 11, s. 38–39.
182. Golewski G. L., *Badania odporności na pękanie kompozytów betonowych w młodym wieku z dodatkiem popiołów lotnych*, „Przegląd Budowlany”, 2012, nr 3, s. 38–42.
183. Golewski G. L., *Badanie promieniotwórczości naturalnej betonu z różnym dodatkiem krzemionkowego popiołu lotnego*, „Cement Wapno Beton”, 2015, nr 2, s. 106–114.
184. Golewski G. L., *Determination of fracture toughness in concretes containing siliceous fly ash during mode III loading*, „Structural Engineering and Mechanics”, 2017, vol. 62 (1), s. 1–9.
185. Golewski G. L., *Effect of curing time on the fracture toughness of fly ash concrete composites*, „Composite Structures”, 2018, vol. 185, s. 105–112.

186. Golewski G. L., *Effect of fly ash addition on the fracture toughness of plain concrete at third model of fracture*, „Journal of Civil Engineering and Management”, 2017, vol. 23 (5), s. 613–620.
187. Golewski G. L., *Estimation of the optimum content of fly ash in concrete composite based on the analysis of fracture toughness tests using various measuring systems*, „Construction and Building Materials”, 2019, vol. 213, s. 142–155.
188. Golewski G. L., *Evaluation of morphology and size of cracks of the Interfacial Transition Zone (ITZ) in concrete containing fly ash (FA)*, „Journal of Hazardous Materials”, 2018, vol. 357, s. 298–304.
189. Golewski G. L., *Generalized fracture toughness and compressive strength of sustainable concrete including low calcium fly ash*, „Materials”, 2017, vol. 10 (12), 1393.
190. Golewski G. L., *Green concrete composite incorporating fly ash with high strength and fracture toughness*, „Journal of Cleaner Production”, 2018, vol. 172, 218–226.
191. Golewski G. L., *Improvement of fracture toughness of green concrete as a result of addition of coal fly ash. Characterization of fly ash microstructure*, „Materials Characterization”, 2017, vol. 134, 335–346.
192. Golewski G. L., *Korzyści środowiskowe z optymalnego wykorzystania popiołów lotnych w betonie*, „Materiały Budowlane”, 2018, nr 10, s. 30–32.
193. Golewski G. L., *Measurement of fracture mechanics parameters of concrete containing fly ash thanks to use of Digital Image Correlation (DIC) method*, „Measurement”, 2019, vol. 135, s. 96–105.
194. Golewski G. L., *Procesy pęknięcia w betonie z dodatkiem krzemionkowych popiołów lotnych*. Politechnika Lubelska, Lublin 2015.
195. Golewski G. L., *Reinforced concrete structures loaded dynamically*. Politechnika Lubelska. Lublin 2016.
196. Golewski G. L., *The influence of microcrack width on the mechanical parameters in concrete with the addition of fly ash: Consideration of technological and economical benefits*, „Construction and Building Materials”, 2019, vol. 197, s. 849–861.
197. Golewski G. L., *Zastosowanie nanowgłębniaka Berkovicha do badań warstw stykowych w betonach z dodatkiem popiołów lotnych*, „Budownictwo i Architektura”, 2014, nr 13 (2), s. 85–92.
198. Golewski G., Sadowski T., *Analiza uszkodzeń betonów na mineralnych kruszywach naturalnych i łamanych z wykorzystaniem metod mikroskopii skaningowej*, „Inżynieria Materiałowa”, 2007, nr 1, s. 33–38.
199. Golewski G. L., Sadowski T., *An analysis of shear fracture K_{IIC} and microstructure in concretes containing fly-ash*, „Construction and Building Materials”, 2014, vol. 51, s. 207–214.

200. Golewski G., Sadowski T., *Fracture toughness at shear (mode II) of concretes made of natural and broken aggregates*, The Eight International Symposium on Brittle Matrix Composites, Warsaw 2006, s. 537–546.
201. Golewski G. L., Sadowski T., *Macroscopic evaluation of fracture processes in fly ash concrete*, „Solid State Phenomena”, 2016, vol. 254, s.188–193.
202. Golewski G., Sadowski T., *Mechanizm zniszczenia kompozytów betonowych przy ściskaniu w aspekcie teorii naprężeń krytycznych*, „Przegląd Budowlany”, 2006, nr 5, s. 26–33.
203. Golewski G. L., Sadowski T. S., *Rola kruszywa grubego w procesie destrukcji kompozytów betonowych poddanych obciążeniom doraźnym*. IZT Sp. z o.o., Lublin 2008.
204. Golewski G. L., Sadowski T., *The fracture toughness the K_{IIIc} of concretes with fly ash (FA) additive*, „Construction and Building Materials”, 2017, vol. 143, s. 444–454.
205. Gołaszewski J., *Badania i ocena efektywności działania domieszek do betonu*, „Materiały Budowlane”, 2017, nr 10, s. 8–10.
206. Gołaszewski J., *Domieszki do betonu. Efekty działania, ocena i badania efektywności, stosowanie*. Politechnika Śląska, Gliwice 2013.
207. Gołaszewski J., *Kształtowanie urabialności mieszanki betonowej superplastyfikatorami*. Budownictwo z. 99. Politechnika Śląska, Gliwice 2003.
208. Gołaszewski J., *Wpływ superplastyfikatorów na właściwości reologiczne mieszanek na spoiwach ceentowych w układzie zmiennych czynników technologicznych*. Budownictwo z. 106. Politechnika Śląska, Gliwice 2006.
209. Gołaszewski J., *Współpraca domieszek z cementami*, „Materiały Budowlane”, 2013, nr 11, s. 89–92.
210. Gołaszewski J., Szwabowski J., *Wpływ wybranych dodatków mineralnych na właściwości reologiczne mieszanek betonów nowej generacji*, IV Konferencja Naukowo-Techniczna Zagadnienia Materiałowe w Inżynierii Lądowej MATBUD 2003, Kraków 2003, s. 160–169.
211. Gołek Ł., Kapelusznia E., *Spojwa na bazie popiołów fluidalnych i sztuczki skalnej*. Konferencja Naukowo-Techniczna Dni Betonu – Tradycja i Nowoczesność, Stowarzyszenie Producentów Cementu, Wisła 2014, s. 539–546.
212. Gołębiewski M., *Kompozyty konopno-wapienne (hemcrete)*, „Materiały Budowlane”, 2016, nr 7, s. 91–94.
213. Gołębiewski M., *Rola kompozytów konopno-wapiennych w rozwoju budownictwa zrównoważonego*, „Materiały Budowlane”, 2017, nr 8, s. 197–199.
214. Gołębiewski M., Adamczewski G., *Wytrzymałość na ściskanie kompozytów konopno-wapiennych utworzonych metodą ubijania*, „Materiały Budowlane”, 2018, nr 9, s. 86–88.
215. Goszczyńska B., Trąmpczyński W., Bacharz M., Tworzewska J., Tworzewski P., *Zastosowanie skanera optycznego 3D do analizy belek wzmocnionych taśmami FRP*, „Logistyka”, 2014, nr 6, s. 4130–4137.

216. Goszczyńska B., Trąmpczyński W., Tworzewska J., Tworzewski P., *Doświadczalna analiza odkształceń przestrzennych belek żelbetonowych z zastosowaniem skanera optycznego 3D*, „Inżynieria i Budownictwo”, 2014, nr 3, s. 156–159.
217. Goszczyńska B., Tworzewska J., *Określenie rysy na potrzeby analizy wyników badania procesu powstawania i rozwoju rys w belkach żelbetonowych z zastosowaniem systemu Aramis*, „Przegląd Budowlany”, 2014, nr 12, s. 24–29.
218. Grabowska E., Małolepszy J., *Wpływ spoiwa zawierającego klinoptiolit na odporność zapraw na korozję siarczanową*, „Cement Wapno Beton”, 2016, nr 2, s. 106–111.
219. Grzesiak K., *Wykonanie ścian zbiorników na gaz ziemny w technologii ślizgowej*, „Materiały Budowlane”, 2013, nr 11, s. 107.
220. Grzeszczyk S., *Wybrane materiały kompozytowe stosowane w budownictwie*, „Inżynieria i Budownictwo”, 2002, nr 10, s. 544–550.
221. Grzeszczyk S., Lipowski G., *Popioły lotne i ich wpływ na reologię i hydratację cementów*. Politechnika Opolska, Opole 2002.
222. Grzeszczyk S., Podkowa P., *Wpływ mikrowypełniaczy na płynność zawiesin cementowych*, „Cement Wapno Beton”, 2004, nr 2, s. 78–81.
223. Gzymek J., Roszczyński W., Gustaw K., *Badanie aktywności pucolanowej jugostowiańskich tufów wulkanicznych*, „Cement Wapno Gips”, 1971, nr 9, s. 273–281.
224. Habert G., Billard C., Rossi P., Chen C., Roussel N., *Cement production technology improvement compared to factor 4 objectives*, „Cement and Concrete Research”, 2010, vol. 40, s. 820–826.
225. Halbiniak J., Blukacz A., *Recykling odpadów przemysłowych w kompozytach betonowych*, „Budownictwo o Zoptymalizowanym Potencjale Energetycznym”, 2016, nr 2 (18), s. 29–34.
226. Halicka A., Zegardło B., *Odpady ceramiki sanitarnej jako kruszywo do betonu*, „Przegląd Budowlany”, 2011, nr 7-8, s. 50–55.
227. Halim S. C., Brunner T. J., Grass R. N., Bohner M., Stark W. J., *Preparation of an ultra fast binding cement from calcium silicate-based mixed oxide nanoparticles*, „Nanotechnology”, 2007, 18 (39):395701.
228. Haustejn E., *Możliwość wykorzystania popiołów z osadów ściekowych w betonie*, „Materiały Budowlane”, 2017, nr 10, s. 15–180.
229. Hemalatha T., Ramaswamy A., *A review on fly ash characteristics – towards promoting high volume utilization in developing sustainable concrete*, „Journal of Cleaner Production”, 2017, vol. 147, s. 546–559.
230. Heng S. S., Sawicz Z., Piasta J., *Wpływ pyłów wapiennych na trwałość betonu w warunkach agresji siarczanowej*, „Cement Wapno Beton”, 1994, nr 5, s. 133–137.
231. Ho D. W. S., Lewis R. K., *Effectiveness of fly ash for strength and durability of concrete*, „Cement and Concrete Research”, 1985, vol. 15, s. 793–800.

232. Hoła J., *Naprężenia inicjujące i krytyczne a destrukcja naprężeniowa w betonie ściskanym*. Politechnika Wrocławska, Wrocław 2000.
233. Hoła J., *Wpływ czynników technologicznych i eksploatacyjnych na poziomy naprężeń inicjujących i krytycznych w betonie ściskanym w świetle dotychczasowych badań*, „Cement Wapno Beton”, 2001, nr 2, s. 49–52.
234. Horszczaruk E., *Domieszki i dodatki do betonów podwodnych*, „Materiały Budowlane”, 2009, nr 3, s. 42–43.
235. Horszczaruk E., *Rola nanokrzemionki w kształtowaniu kompozytów cementowych, stan zagadnienia*, „Cement Wapno Beton”, 2018, nr 6, s. 487–495.
236. Horszczaruk E., Łukowski P., *Betony podwodne – badania i dobór składu*, „Inżynieria i Budownictwo”, 2009, nr 5, s. 274–278.
237. Horszczaruk E., Mijowska E., Cendrowski K., Mijowska S., Sikora P., *Wpływ nanokrzemionki o zróżnicowanej morfologii na właściwości mechaniczne zapraw cementowych*, „Cement Wapno Beton”, 2013, nr 1, s. 24–32.
238. Horszczaruk E., Mijowska E., Cendrowski K., Sikora P., *Wpływ nowej metody dodawania nanosfer krzemionkowych na właściwości mechaniczne zapraw cementowych*, „Cement Wapno Beton”, 2014, nr 5, s. 308–316.
239. Hossain K. M. A., *Blended cement using volcanic ash and pumice*, „Cement and Concrete Research”, 2003, vol. 33, s. 1601–1605.
240. Hossain K. M. A., Lachemi M., *Corrosion resistance and chloride diffusivity of volcanic ash blended cement mortar*, „Cement and Concrete Research”, 2004, vol. 34 (4), s. 695–702.
241. Hossain M. M., Shivakumar K., *Compression fatigue performance of a fire resistant syntactic foam*, „Composite Structures”, 2011, vol. 94, s. 290–298.
242. Huang C. P., *The chemistry and physics of nano-cement*, Research Report, University of Delaware, 2006.
243. Iijima S., *Carbon nanotubes: past, present, and future*, „Physica B”, 2002, vol. 323, s. 1–5.
244. Intharapat P., Kongnoo A., *The potential of chicken eggshell waste as a bio-filler filled epoxidized natural rubber (ENR) composite and its properties*, „Journal of Polymer Environmental”, 2013, vol. 21, s. 245–258.
245. Jackiewicz-Rek W., *Betony wysokopopiołowe*, „Materiały Budowlane”, 2010, nr 10, s. 18–20.
246. Jackiewicz-Rek W., *Stosowanie dodatków mineralnych do betonu*, „Materiały Budowlane”, 2010, nr 11, s. 35,74.
247. Jamróży Z., *Beton i jego technologie*, Wydanie trzecie. PWN, Warszawa 2008.
248. Jamróży Z., *Beton obecnej i przyszłej ery*, „Inżynieria i Budownictwo”, 2001, nr 4, s. 215–217.
249. Janotka I., Krajci L., Uhlik P., Bacuvčík M., *Natural and calcined clayey diatomite as cement replacement materials: microstructure and pore structure study*, „International Journal of Research in Engineering and Technology”, 2014, vol. 3, Special Issue 13, s. 20–26.

250. Janotka I., Nurnbergerova T., Krizma M., Bagel L., *Mikrostruktura i właściwości betonu zawierającego cement z dodatkiem 15% naturalnego zeolitu*, „Cement Wapno Beton”, 2006, nr 3, s. 159–170.
251. Jasiczak J., Mikołajczyk P., *Technologia betonu modyfikowanego domieszkami i dodatkami. Przegląd tendencji krajowych i zagranicznych*. Politechnika Poznańska. Poznań 1997.
252. Jasiczak J., Ślosarczyk A., Wołowicki W., *Przypadki braku mrozoodporności betonu w nowych wiaduktach drogowych wykonanych w latach 2002-2012*, Konferencja Naukowo-Techniczna *Dni Betonu*, Stowarzyszenie Producentów Cementu, Wisła 2014, s. 871–880.
253. Jasiczak J., Wdowska A., Rudnicki T., *Betony ultrawysokowartościowe. Właściwości Technologie Zastosowania*. Stowarzyszenie Producentów Cementu, Kraków 2008.
254. Jasieńko J., Bednarz Ł., Piechówka-Mielnik M., Łydźba D., Rajczakowska M., *Wybrane badania betonu Hali Stulecia we Wrocławiu (obiekt UNESCO)*, „Wiadomości Konserwatorskie”, 2015, nr 42, s. 18–32.
255. Jayapalan A. R., Lee B. Y., *Can nanotechnology be 'green'? Comparing efficacy of nano and microparticles in cementitious materials*, „Cement and Concrete Composites”, 2013, vol. 36, s. 16–24.
256. Jivkov A. P., Engelberg D. L., Stein R., Petkovski M., *Pore space and brittle damage evolution in concrete*, „Engineering Fracture Mechanics”, 2013, vol. 110, s. 378–395.
257. John E., Matschei T., Stephan D., *Nucleation seeding with calcium silicate hydrate – A review*, „Cement and Concrete Research”, 2018, vol. 113, s. 74–85.
258. Johnston C. D., *Waste glass as coarse aggregate for concrete*, „Journal of Test and Evaluation”, 1974, vol. 2 (5), s. 344–350.
259. Joshi R. C., Lohtia R. P., *Fly ash in concrete. Production, properties and uses*, [in:] *Advanced in concrete technology*. vol. 2. Ed. Malhotra V. M., Gordon and Breach science Publishers, Amsterdam 1997.
260. Józwiak-Niedźwiecka D., Brandt A. M., Ranachowski Z., *Zarastanie rys w zaprawach cementowych z popiołem wapiennym zbrojonych rozproszonymi włóknami*, „Cement Wapno Beton”, 2012, nr 1, s. 38–49.
261. Juenger M. et. al., *Supplementary cementitious materials for concrete: Characterization needs*, *Symposium Proceedings of Materials Research Society*, 2012, vol. 1488.
262. Jun-Min S., Qiang Y., Xu-Chang X., *Classification of micro-particles in fly ash*, „Development in Chemical Engineering and Mineral Processing”, 2001, vol. 9 (3/4), s. 233–238.
263. Jura J., Ulewicz M., *Zastosowanie ceramicznych materiałów odpadowych w zaprawach cementowych*, „Materiały Budowlane”, 2016, nr 12, s. 22–23.

264. Kaci A., Chaouche M., Andreani P.-A., *Influence of bentonite clay on the rheological behaviour of fresh mortars*, „Cement and Concrete Research”, 2011, vol. 41, s. 373–379.
265. Kajfasz S., *O konstrukcjach z betonu – osiągnięcia i perspektywy*, „Inżynieria i Budownictwo”, 2008, nr 7, s. 397–398.
266. Kaleta A., Kołodziej A., Zastosowanie nanocząstek w budownictwie, *Rocznik Inżynierii Budowlanej*, 2012, z.12, s. 25–28.
267. Kamiński P., *Wpływ nasiąkliwości na trwałość betonu cementowego*, „Materiały Budowlane”, 2013, nr 11, s. 102–103.
268. Kamiński M., Pawlak W., *Load capacity and stiffness of angular cross section reinforced concrete beams under torsion*, „Archives of Civil and Mechanical Engineering”, 2011, vol. 11, s. 885–903.
269. Kapelusznia E., Kotwica Ł., Pichór W., Nocuń-Wczelik W., *Cementy powszechnego użytku z dodatkiem mielonego odpadu perlitu ekspandowanego*. Konferencja Naukowo-Techniczna Dni Betonu – Tradycja i Nowoczesność, Stowarzyszenie Producentów Cementu, Wisła 2016, s. 645–657.
270. Kapelusznia E., Kotwica Ł., Pichór W., Nocuń-Wczelik W., *Zastosowanie odpadu z produkcji perlitu ekspandowanego, jako dodatku mineralnego do cementu portlandzkiego*, „Cement Wapno Beton”, 2015, nr 1, s. 38–44.
271. Kasperkiewicz J., Sobczak M., *O możliwości oceny wytrzymałości betonu na podstawie badania mikrotwardości*, „Cement Wapno Beton”, 2004, nr 3, s.138–142.
272. Kastis D., *Properties and hydration of blended cements with calcareous diatomite*, „Cement and Concrete Research”, 2006, vol. 36, s. 1821–1826.
273. Kavas T., Angeopoluos G. N., Iacobescu R. I., *Produkcja cementu belitowego z dodatkiem czerwonych szlamów i materiału odpadowego zawierającego bor*, „Cement Wapno Beton”, 2015, nr 5, s. 328–334.
274. Kaza S., Yao L. C., Bhada-Tata P., Va Woerden F., *What a waste 2.0: A global snapshot of solid waste management to 2050*, Urban Development, DC: World Bank. World Bank, Washington 2018. <https://openknowledge.worldbank.org/handle/10986/30317> License: CC BY 3.0 IGO.
275. Keppert M., Reiterman P., Pavlik Z., Pavlikova M., Jerman M., Cerny R., *Popioły ze spalania stałych odpadów miejskich jako zamiennik cementu portlandzkiego i kruszywa w betonach*, „Cement Wapno Beton”, 2010, nr 1, s. 187–193.
276. Kiernożycki W., *Betonowe konstrukcje masywne. Teoria, wymiarowanie, realizacja*. Polski Cement, Kraków 2003.
277. Kiernożycki W., *Trwałość konstrukcji żelbetowych*, „Materiały Budowlane”, 2000, nr 5, s. 50–53.
278. Khayat H., *Deterioration of lightweight fly ash concrete due to gradual cryogenic frost cycles*, „ACI Materials Journal”, 1991, vol. 88 (3), s. 233–239.

279. Klemczak B., *Modelowanie efektów termiczno-wilgotnościowych i mechanicznych w betonowych konstrukcjach masywnych*. Politechnika Śląska, Gliwice 2008.
280. Kogbara R. B., Iyengar S. R., Grasley Z. C., Masad E. A., Zollinger D. G., *A review of concrete properties at cryogenic temperatures: Towards direct LNG containment*, „Construction and Building Materials”, 2013, vol. 47, s. 760–770.
281. Kohutek Z. (red.), *Beton przyjazny środowisku*. Stowarzyszenie Producentów Betonu Towarowego w Polsce, Kraków 2008.
282. Kołacz Z., Górak P., Grzesiak K., *Doświadczenia z zastosowania betonu samozagęszczalnego na przykładzie podpór wiaduktu WD 464 w obrębie węzła Sośnica*. Konferencja Naukowo-Techniczna Dni Betonu – Tradycja i Nowoczesność, Stowarzyszenie Producentów Cementu, Wisła 2010, s. 453–467.
283. Konkol J., *Struktura i właściwości kompozytów cementowych modyfikowanych metakaolinitem*. Politechnika Rzeszowska, Rzeszów 2016.
284. Konkol J., Nowak T., *Wpływ dodatku bentonitu Eextra-PT na właściwości betonów*, „Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej Nr 271. Budownictwo i Inżynieria Środowiska”, 2010, z. 57 (4/10), s. 293–300.
285. Kosior-Kazberuk M., *Nowe dodatki mineralne do betonu*, „Civil and Environmental Engineering (Budownictwo i Inżynieria Środowiska)”, 2011, nr 2, s. 47–55.
286. Kosior-Kazberuk M., *Ocena degradacji betonu konstrukcyjnego poddanego procesom niszczenia mrozowego*. Politechnika Białostocka, Białystok 2013.
287. Kosior-Kazberuk M., *Właściwości mechaniczne betonu zbrojonego włóknem bazaltowym*, „Materiały Budowlane”, 2017, nr 5, s. 79–80.
288. Kosior-Kazberuk M., Karwowska J., *Wybrane problemy zagospodarowania popiołów pochodzących ze spalania osadów ściekowych w technologii materiałów cementowych*, „Inżynieria Ekologiczna”, 2011, nr 25, s. 110–123.
289. Kotwica Ł., Fular M., *Wpływ mielonego odpadowego perlitu ekspandowanego na reakcję kruszywa krzemionkowego z wodorotlenkiem sodu i potasu*, „Cement Wapno Beton”, 2018, nr 5, s. 414–423.
290. Kotwica Ł., Łagosz A., Pichór W., Gębusia K., *Wpływ odpadu perlitowego na podstawowe właściwości mieszanki betonowej i betonu stwardniałego*. Konferencja Naukowo-Techniczna Dni Betonu – Tradycja i Nowoczesność, Stowarzyszenie Producentów Cementu, Wisła 2014, s. 895–905.
291. Kovler K., *Does the utilization of coal fly ash in concrete construction present a radiation hazard?*, „Construction and Building Materials”, 2012, vol. 29, s. 158–166.

292. Kowalewski Z. L., Szczymczak T., Kraskowski J., Chojnacki A., *Mechanika pękania na tropach awarii konstrukcji i defektów materiałowych*. XXIII Seminarium nieniszczące badania materiałów, IPPT PAN, Zakopane 2017, s. 39–74.
293. Krajci L., Kuliffayova M., Janotka I., *Ternary cement composites with metakaolin sand and calcined clayey diatomite*, „Procedia Engineering”, 2013, vol. 65, s. 7–13.
294. Krawczyk Ł., Gołdyn M., Urban T., *O niedokładności systemów cyfrowej korelacji obrazu*, „Czasopismo Inżynierii Lądowej, Środowiska i Architektury”, 2017, nr 64 (3/I), s. 259–270.
295. Kriker A., Debicki G., Bali A., Khenfer M. M., Chabannet M., *Mechanical properties of date palm fibers and concrete reinforced with date palm fibers in hot-dry climate*, „Cement and Concrete Composites”, 2005, vol. 27 (5), s. 554–564.
296. Król M., *Gęstość składników struktury zaczynu cementowego jako kryterium wytrzymałości*, „Przegląd Budowlany”, 1988, nr 2, s. 83–85.
297. Król M., *Naprawy i wzmocnienia konstrukcji budowlanych*, „Przegląd Budowlany”, 2009, nr 3, s. 30–36.
298. Król M., *Składniki struktury zaczynu cementowego w ujęciu obliczeniowym*, „Przegląd Budowlany”, 1988, nr 11, s. 504–506.
299. Król M., *Struktura i właściwości wytrzymałościowe młodego betonu*. Prace naukowe Politechniki Lubelskiej nr 205. Politechnika Lubelska, Lublin 1990.
300. Król M., *Wytrzymałość twardniejącego zaczynu cementowego w zależności od jego charakterystyk strukturalnych*, „Inżynieria i Budownictwo”, 1987, nr 1, s. 27–30.
301. Król M., Morawska J., Mozgawa W., Pichór W., Barczyk K., *Synteza zeolitów z perlitu i ich zdolności sorpcyjne*, „Materiały Ceramiczne (Ceramic Materials)”, 2014, nr 66 (2), s. 129–134.
302. Król M., Mozgawa W., Pichór W., Barczyk K., *Materiały autoklawizowane z zeolitu naturalnego*, „Cement Wapno Beton”, 2013, nr 1, s. 1–9
303. Król A., Więcek W., Giergiczyński Z., *Spoiva mineralne przeznaczone do immobilizacji metali ciężkich w popiołach ze spalania odpadów medycznych*, „Cement Wapno Beton”, 2005, nr 3, s. 154–162.
304. Krstulovic-Opara N., *Liquefied natural gas storage: Material behavior of concrete at cryogenic temperatures*, „ACI Materials Journal”, 2007, vol. 104 (3), s. 297–306.
305. Kruska L., Więclaw-Bator L. E., *Wybrane zagadnienia wbudowywania wyrobów budowlanych z rozbiórki w inne obiekty budowlane*, „Materiały Budowlane”, 2019, nr 5, 60–63.
306. Kucharska L., *Kształtowanie struktury wysokosprawnych betonów. Rola dodatków i domieszek*, „Przegląd Budowlany”, 1992, nr 8–9, s. 351–354.

307. Kucharska L., *W/C – wskaźnik wpływu warstwy przejściowej na właściwości mechaniczne betonów zwykłych i BWW i ich podział*, „Cement Wapno Beton”, 1999, nr 2, s. 39–45.
308. Kumar Mehta P., *Greening of the concrete industry for sustainable development*, „Concrete International”, 2002, vol. 24 (7), s. 23–29.
309. Kumar Mehta P., *Mechanism of sulfate attack on Portland Cement concrete – Another look*, „Cement and Concrete Research”, 1983, vol. 13, 401–406.
310. Kumar Mehta P., Monteiro P. J. M., *Concrete: Microstructure, Properties, and Materials*. McGraw-Hill Professional, 4th edn., New York 2013.
311. Kumar Mehta P., Monteiro P. J. M., *Effect of aggregate, cement, and mineral admixture on the microstructure of the transition zone*, Symposium Proceedings of Materials Research Society, 1987, vol. 114, s. 65–75.
312. Kumari S., Chaudhary T., Dhanush S., *Optimization of fly-ash in concrete: A statistical approach*. International Conference on Advances in Construction Materials and Structures (ACMS-2018) IIT Roorkee, Roorkee, Uttarakhand 2018, s. 1–11.
313. Kurdowski W., *Chemia cementu i betonu*. Polski Cement, PWN, Kraków 2010.
314. Kurdowski W., *Dodatki mineralne do cementu a trwałość betonu*. Monografia 106. Politechnika Krakowska, Kraków 1990.
315. Kurdowski W., Trybalska B., *Skład fazowy zaczynu cementowego a właściwości betonu*. Konferencja Naukowo-Techniczna Dni Betonu, Stowarzyszenie Producentów Cementu, Wisła 2004, s. 66–78.
316. Kurdowski W., Trybalska B., *Zastosowanie elektronowej mikroskopii skaningowej do badania zaczynu cementowego*, III Konferencja Naukowo-Techniczna Zagadnienia Materiałowe w Inżynierii Lądowej MATBUD' 2000, Kraków 2000, s. 13–28.
317. Kurzawa J., Kaszyńska M., *Ciepło hydratacji i wytrzymałość betonu z popiołem lotnym w konstrukcjach masywnych*, „Cement Wapno Gips”, 1990, nr 10–11, s. 214–218.
318. Kuś S., Florek I., Gładysz J., *Kriogeniczne zbiorniki sprężone na gaz płynny*, „Inżynieria i Budownictwo”, 1989, nr 5-6, s. 179–182.
319. Labbaci Y., Abdelaziz Y, Mekkaoui A., Alouani A., Labbaci B., *The use of the volcanic powders as supplementary cementitious material for environmental-friendly concrete concrete*, „Construction and Building Materials”, 2017, vol. 133, s. 468–481.
320. Lam L., Wong Y. L., Poon C. S., *Effect of fly ash and silica fume on compressive and fracture behaviors of concrete*, „Cement and Concrete Research”, 1998, vol. 28, s. 271–283.
321. Land G., Stephan D., *The effect of synthesis conditions on the efficiency of C-S-H seeds to accelerate cement hydration*, „Cement and Concrete Composites”, 2018, vol. 87, s. 73–78.

322. Larbi J. A., *Microstructure of the interfacial zone around aggregate particles in concrete*, „Heron”, 1993, vol. 38 (1), s. 1–69.
323. Lea F. M., *The Chemistry of Cement and Concrete*. Chemical Publishing Company, 3rd edn., New York 1971.
324. Lee C.-H., Shin H.-S., Park K.-T., Chang K.-H., *Impact fracture Energy of structural steel welds constructed at low ambient temperatures*, „Construction and Building Materials”, 2014, vol. 50, s. 394–400.
325. Lee G. C., Shih T. S., Chang K. C., *Mechanical properties of high-strength concrete at low temperatures*, „Journal of Cold Regions Engineering”, 1988, vol. 2 (4), s. 169–178.
326. Lee H. J., Lee J. H., Kim D. G., *Study on the change in microstructure of fly ash concrete depending on ages and degree of hydration using XRD and SEM*, „Advanced Materials Research”, 2012, vol. 486, s. 350–355.
327. Lertwattanaruk P., Makul N., Siripattarapivat C, *Utilization of ground waste seashells in cement mortars for masonry and plastering*, „Journal of Environmental Management”, 2012, vol. 111, s. 133–141.
328. Lester E., Alvarez D., Borrego A. G., Valentim B., Flores D., Clift D. A., Rosenberg P., Kwiecińska B., Barranco R., Petersen H. I., Mastalerz M., Milenkova K. S., Panaitescu C., Marques M. M., Thompson A., Watts D., Hanson S., Predeanu G., Misz M., Tao W., *The procedure used to develop a coal char classification – Commission III Combustion Working Group of the International Committee for Coal and Organic Petrology*, „International Journal of Coal Geology”, 2010, vol. 81, s. 333–342.
329. Li G., Zhao Y., Pang S.-S., *Four-phase sphere modeling of effective bulk modulus of concrete*, „Cement and Concrete Research”, 1999, vol. 29, s. 839–845.
330. Li L. G., Wang Y. M., Tan Y. P., Kwan A. K. H., *Filler technology of adding granite dust to reduce cement content and increase strength of mortar*, „Powder Technology”, 2019, vol. 342, s. 388–396.
331. Li S., Chen G., Ji G., Lu Y., *Quantitative damage evaluation of concrete suffered freezing-thawing by DIP technique*, „Construction and Building Materials”, 2014, vol. 69, s. 177–185.
332. Li Y., Shi T., Li J., *Effects of fly ash and quartz sand on water-resistance and salt-resistance of magnesium phosphate cement*, „Construction and Building Materials”, 2016, vol. 105, s. 384–390.
333. Lieberman R. N., Querol X., Moreno N., Mastai Y., Cohen H., *Physical and chemical changes in coal fly ash during acidic or neutral wastes treatment, and its' effect on the fixation process*, „Fuel”, 2016, vol. 184, s. 69–80.
334. Liew K. M., Sojobi A. O., Zhang L. W., *Green concrete: Prospects and challenges*, „Construction and Building Materials”, 2017, vol. 156, s. 1063–1095.

335. Lima S. M., Vareda L. V., Liborio J. B. L., *High performance concrete applied to storage system buildings at low temperatures*, „Materials Research”, 2008, vol. 11 (2), s. 121–130.
336. Lin R.-S., Wang X.-Y., Lee H.-S., Cho H.-K., *Hydration and microstructure of cement pastes with calcined Hwangtoh clay*, „Materials”, 2019, vol. 12, 458.
337. Liu S., Lva C., *Reinforced concrete beam stress performance at ultra-low temperature*, „Procedia Engineering”, 2011, vol. 24, s. 370–374.
338. Locher F. W., Richartz W., Sprung S., *Erstarren von Zement Teil 1: Reaktion und Gefügeentwicklung*, „Zement Kalk Gips”, 1976, vol. 29, s. 435–442.
339. Lothenbach B., Scrivener K., Hooton R. D., *Supplementary cementitious materials*, „Cement and Concrete Research”, 2011, vol. 41, s. 1244–1256.
340. LV Prasad M., *A review of nano materials in concrete*, „Civil Engineering Research Journal”, 2017, vol. 2 (2): 555581.
341. Lyubimova T. J., Pinus E. R., *Crystallization processes in the contact zone between aggregate and matrix in the cement concrete*, „Kolloidnyi Zhurnal”, 1962, vol. 24 (5), s. 578–587 (in Russian).
342. Łowińska-Kluge A., Kropiwnicki J., Tomanek G., *Aktywacja popiołów lotnych przez mikronizację*, „Przemysł Chemiczny”, 2012, vol. 91, (12), s. 2320–2326.
343. Łukowski P., *Domieszki do zapraw i betonów*. Stowarzyszenie Producentów Cementu, Kraków 2008.
344. Łukowski P., *Domieszki i dodatki do betonu w świetle normy PN-EN 206-1*, „Materiały Budowlane”, 2004, nr 5, s. 17–20.
345. Łukowski P., *Modyfikacja materiałowa betonu*. Stowarzyszenie Producentów Cementu, Kraków 2016.
346. Łukowski P., *Nowe rozwiązania w dziedzinie domieszek do betonu*, „Materiały Budowlane”, 2017, nr 10, 4–6.
347. Łukowski P., *Ocena wpływu składników spoiwa polimerowo-cementowego na właściwości kompozytu*, „Cement Wapno Beton”, 2007, nr 3, s. 117–124.
348. Łukowski P., *Polymer-cement composites containing waste perlite powder*, „Materials”, 2016, vol. 9, 839.
349. Łukowski P., *Przyczepność betonopodobnych kompozytów polimerowo-cementowych do podłoża*, „Cement Wapno Beton”, 2005, nr 3, s. 142–147.
350. Łukowski P., *Rola chemii budowlanej w kształtowaniu współczesnego betonu*, „Materiały Budowlane”, 2013, nr 11, s. 96–97.
351. Łukowski P., *Rola polimerów w kształtowaniu właściwości spoiw i kompozytów polimerowo-cementowych*. Prace Naukowe – Budownictwo z. 148, Politechnika Warszawska, Warszawa 2008.

352. Łukowski P., Garbacz A., Adamczewski G., *Współczesne koncepcje samoleczenia i samonaprawy betonu*, „Materiały Budowlane”, 2016, nr 11, s. 36–37.
353. Łukowski P., Wiliński D., *Współczesne domieszki napowietrzające do betonu*, „Materiały Budowlane”, 2013, nr 10, s. 24–25.
354. Łukowski P., Woyciechowski P., Adamczewski G., Rudko M., Filipek K., *Curing of polimer-cement concrete – Search for a compromise*, „Advanced Materials Research”, 2015, vol. 1129, s. 222–229.
355. Łydźba D., Pachnicz M., Rajczakowska M., Różański A., Sobótka M., Stefaniuk D., *Wykorzystanie nanoidentacji w sposób sekwencyjny do oceny właściwości strukturalnych materiałów mikroniejednorodnych*, „Materiały Budowlane”, 2017, nr 6, s. 50–51.
356. Machajski J., *Problematyka rekultywacji mokrych składowisk odpadów paleniskowych na przykładzie składowiska CE Czechnica w Siechnicach*, „Przegląd Budowlany”, 2010, nr 5, s. 27–31.
357. Malhotra V. M., Kumar Mehta P., *High-performance, high-volume fly ash concrete*. Supplementary Cementing Materials for Sustainable Development, Inc, Ottawa 2005.
358. Malhotra V. M., Zhang M. H., Leaman G. H., *Long-term performance of steel reinforcing bars in portland cement concrete and concrete incorporating moderate and volumes of ASTM class F fly ash*, „ACI Materials Journal”, 2000, vol. 97, s. 409–417.
359. Malinowski R., Garfinkel Y., *Prehistory of concrete*, „Concrete International”, 1990, vol. 13 (3), s. 62–68.
360. Małaszkiwicz D., *Metakaolinit jako pucolanowy dodatek do betonu – przegląd stanu wiedzy*, „Civil and Environmental Engineering (Budownictwo i Inżynieria Środowiska)”, 2015, nr 6, s. 81–94.
361. Małolepszy J., *Wybrane zagadnienia z trwałości betonów*, Konferencja Naukowo-Techniczna *Beton na progu nowego milenium*, Stowarzyszenie Producentów Cementu, Kraków 2000, s. 333–359.
362. Małolepszy J., Grabowska E., *Wpływ zeolitów na proces hydratacji spoiw mineralnych*, „Budownictwo i Architektura”, 2013, nr 12 (3), s. 185–192.
363. Małolepszy J., Stępień P., *The influence of gaize addition on sulphate corrosion of CEM II/A and CEM II/B cements*, „Procedia Engineering”, 2015, vol. 108, s. 270–276.
364. Manz O. E., *Worldwide production of coal fly ash and utilization in concrete and other products*, „Fuel”, 1997, vol. 76 (8), s. 691–696.
365. Marchaj T. J., *Zbiorniki z betonu sprężonego do przechowywania LNG*, „Rurociągi”, 2006, nr 1/42, s. 23–30.
366. Marchaj T. J., *Zbiorniki z betonu sprężonego do przechowywania LNG. Część II*, „Rurociągi”, 2006, nr 2-3/44, s. 31–35.

367. Markiv T., Sobol K., Franus M., Franus W., *Mechanical and durability properties of concretes incorporating natural eolite*, „Archives of Civil and Mechanical Engineering”, 2016, vol. 16, s. 554–562.
368. Marshall A. L., *Cryogenic concrete*, „Cryogenics”, 1982, vol. 22 (11), s. 555–565.
369. Maslehuddin M., Saricimen H., Al-Mana A. I., *Effect of fly ash addition on the corrosion resisting characteristics of concrete*, „ACI Materials Journal”, 1987, vol. 84, s. 42–50.
370. Massazza F., Costa U., *Aspects of the pozzolanic activity and properties of pozzolanic cements*, „Il Cemento”, 1979, vol. 76 (1), s. 3–18.
371. Massazza F., *Chemistry of pozzolanic additions and mixed cements*, „Il Cemento”, 1976, vol. 73, s. 3–38.
372. Massazza F., *Pozzolanic cements*, „Cement and Concrete Composites”, 1993, vol. 15, s. 185–214.
373. Maturana P., Planas J., Elices M., *Evolution of fracture behavior of saturated concrete in the low temperature range*, „Engineering Fracture Mechanics”, 1990, vol. 35 (4/5), s. 827–834.
374. Mendes T. M., Hotza D., Repette W. L., *Nanoparticles in cement based materials: a Review*, „Review of Advanced Materials Science”, 2015, vol. 40 (1), s. 89–96.
375. Messaoudene I., Jauberthie R., Rechache A., Bounechada A. *Wytrzymałość trójskładnikowych cementów z dodatkiem proszku marmurowego i naturalnej pulcolany*, „Cement Wapno Beton”, 2015, nr 1, s. 32–37.
376. Meyer C., *The greening of the concrete industry*, „Cement and Concrete Composites”, 2009, vol. 31, s. 601–605.
377. Michalik B., *Naturalna promieniotwórczość w węglu kamiennym i stałych produktach jego spalania*, „Karbo”, 2006, nr 1, s. 3–12.
378. Mikoś J., *Kształtowanie trwałości betonu*, Sympozjum Naukowo-Techniczne *Reologia w Technologii Betonu*, Gliwice 1999, s. 5–23.
379. Mindess S., *Bonding in cementitious composites: How important is it*, Symposium Proceedings of Materials Research Society, 1988, vol. 114, s. 3–10.
380. Mindess S., *The strength and fracture of concrete: The role of calcium hydroxide*, [in:] *Materials science of concrete, Special volume, Calcium Hydroxide in concrete*. Eds. Skalny J., Gebauer J., Odler I., The American Ceramic Society, Westerville 2001, s. 143–154.
381. Misiak J., *Cząstki węglowe w popiołach lotnych ze spalania węgla z polskich złóż*, „Gospodarka Surowcami Mineralnymi”, 2015, vol. 31 (3), s. 111–120.
382. Misz M., *Comparison of chars in slag and fly ash as formed in pf boilers from Będzin Power Station (Poland)*, „Fuel”, 2002, vol. 81, s. 1351–1358.
383. Miura T., *The properties of concrete at very low temperatures*, „Materials and Structures”, 1989, vol. 22, s. 243–254.

384. Mo K. H., Alengaram U. J., Jumaat M. Z., Yap S. P., Lee S. C., *Green concrete partially comprised of farming waste residues: a review*, „Journal of Cleaner Production”, 2016, vol. 117, s. 122–138.
385. Mokrzycki E., Uliasz-Bocheńczyk A., *Gospodarka pierwotnymi nośnikami energii w Polsce a ochrona środowiska przyrodniczego*, „Rocznik Ochrona Środowiska”, 2009, t. 11, s. 103–131.
386. Monfore G. E., Lentz A. E., *Physical properties of concrete at very low temperatures*, „Journal of the PCA Research and Development Laboratories”, 1962, May, s. 33–39.
387. Monteiro P. J. M., Maso J. C., Olivier J. P., *The aggregate-mortar interface*, „Cement and Concrete Research”, 1985, vol. 15, s. 953–958.
388. Montgomery D., Diamond S., *The influence of fly ash cenospheres on the details of cracking in flyash-bearing cement pastes*, „Cement and Concrete Research”, 1984, vol. 14, s. 767–775.
389. Mrowiec K., Kubica S., Kuczyńska H., *Recykling odpadowego szkła kioskowego*, „Chemik”, 2011, nr 65, s. 1212–1217.
390. Muhd Norhasri M. S., Hamidah M. S., Mohd Fadzil A., *Applications of using nano material in concrete: a review*, „Construction and Building Materials”, 2017, vol. 133, s. 91–97.
391. Müller Ch., *Środowiskowe i techniczne aspekty stosowania cementów mieszanych w konstrukcjach*, „Drogi i Mosty”, 2006, nr 3, s. 43–72.
392. Nadeem A., Memon S. A., Lo T. Y., *The performance of fly ash and meta-kaolin concrete at elevated temperatures*, „Construction and Building Materials”, 2014, vol. 62, s. 67–76.
393. Nagaratnam B. H., Rahman M. E., Mirasa A. K., Mannan M. A., Lame S. O., *Workability and heat of hydration of self-compacting concrete incorporating agro-industrial waste*, „Journal of Cleaner Production”, 2016, vol. 112, s. 882–894.
394. Nagrockiene D., Girskas G., *Resarch into the properties of concrete modified with natural zeolite addition*, „Construction and Building Materials”, 2016, vol. 113, s. 964–969.
395. Nagrockiene D., Girskas G., Skripkiunas G., *Properties of concrete modified with mineral additives*, „Construction and Building Materials”, 2017, vol. 135, s. 37–42.
396. Najduchowska M., Różycka K., Rolka G., *Ocena możliwości wykorzystania stłuczki szklanej w przemyśle budowlanym w aspekcie jej wpływu na środowisko naturalne*, „Prace ICI MB”, 2014, nr 17, s. 46–56.
397. Najimi M., Sobhani J., Shekarchi M., *An experimental study on durability properties of concrete containing zeolite as a highly reactive natural pozzolan*, „Construction and Building Materials”, 2012, vol. 35, s. 1023–1033.
398. Nath P., Sarker P., *Effect of fly ash on the durability properties of high strength concrete*, „Procedia Engineering”, 2011, vol. 14, s. 1149–1156.

399. Neville A. M., *Właściwości betonu*. Stowarzyszenie Producentów Cementu, Kraków 2012.
400. Niewiadomski P., *Short overview of the effects of nanoparticles on mechanical properties of concrete*, „Key Engineering Materials”, 2015, vol. 662, s. 257–260.
401. Niewiadomski P., Ćwirzeń A., Hoła J., *Study on properties of self-compacting concrete modified with nanoparticles*, „Archives of Civil and Mechanical Engineering”, 2018, vol. 18, s. 877–886.
402. Niewiadomski P., Ćwirzeń A., Hoła J., *Wpływ wybranych nanododatków na cechy reologiczne samozagęszczającej się mieszanki betonowej*, „Materiały Budowlane”, 2017, nr 5, s. 75–76.
403. Nisnevich M., Sirotnin G., Schlesinger T., Eshel Y., *Radilological safety aspects of utilizing coal ashes for production of lightweight concrete*, „Fuel”, 2008, vol. 87, s. 1610–1616.
404. Nocuń-Wczelik W., *Beton – materiał przyjazny środowisku*. Konferencja Naukowo-Techniczna Dni Betonu, Stowarzyszenie Producentów Cementu, Wisła 2002, s. 457–464.
405. Nocuń-Wczelik W., *Pył krzemionkowy – właściwości i zastosowanie w betonie*. Polski Cement, Kraków 2005.
406. Nonat A., *C-S-H i właściwości betonu*, „Cement Wapno Beton”, 2010, nr 6, s. 315–326.
407. Nonat A., Courault A-Ch., Damidot D., *Nowy model opisujący zmiany stosunku Ca/Si w C-S-H ze zmianami stężenia CaO w roztworze*, „Cement Wapno Beton”, 2001, nr 5, s. 184–191.
408. Nowak-Michta A., *Mrozoodporność betonów z dodatkiem krzemionkowych popiołów lotnych*, 55 Konferencja Naukowa KILiW PAN i KN PZITB, Kielce-Krynica 2009, s. 439–446.
409. Nowak-Michta A., *Struktura porowatości betonów napowietrzonych z dodatkiem popiołu lotnego krzemionkowego*. Rozprawa doktorska, Politechnika Krakowska, Kraków 2008.
410. Nowak A., Piotrowicz M., Latuszek T., *Doświadczenia z zastosowania betonu SCC w przemysłowej produkcji prefabrykatów w Konińskiej Wytwórni Prefabrykatów*. Konferencja Naukowo-Techniczna Dni Betonu – Tradycja i Nowoczesność, Stowarzyszenie Producentów Cementu, Wisła 2010, s. 569–578.
411. Obla K. H., Hill R. L., Thomas M. D. A., Shashiprakash S. G., Perebatova O., *Properties of concrete containing ultra-fine fly ash*. „ACI Materials Journal”, 2003, vol. 100, s. 426–433.
412. Offiong U. D., Akpan G. E., *Assessment of physico-chemical properties of periwinkle shell as partial replacement for cement in concrete*, „International Journal of Scientific Engineering and Science”, 2017, vol. 1 (7), s. 33–36.

413. Ohlsson U., Daerga P. A., Eldgren L., *Fracture energy and fatigue strength of unreinforced concrete beams at normal and low temperatures*, „Engineering Fracture Mechanics”, 1990, vol. 35 (1/2/3), s. 195–203.
414. Oke O. L., Aluko O. G., Akinkulore O. O., Awolusi T. F., *Laboratory study on the compressive strength characteristics of concrete containing periwinkle shell ash under harsh environmental conditions*, „Journal of Multidisciplinary Engineering Science and Technology”, 2016, vol. 3 (7), s. 5142–5147.
415. Olivia M., Mifshella A. A., Darmayanti L., *Mechanical properties of seashell concrete*, „Procedia Engineering”, 2015, vol. 125, s. 760–764.
416. Olkusi T., *Zawartość uranu i toru w węglach polskich i amerykańskich*, „Polityka Energetyczna”, 2008, vol. 11, (1), s. 323–334.
417. Ołdziejewska A., Berger K., *Sprężanie kriogeniczne zbiorników na gaz LNG*, „Materiały Budowlane”, 2007, nr 12, s. 32–33.
418. Omran A., Harbec D., Tagnit-Hamou A, Gagne R., *Production of roller-compacted concrete using glass powder: Field study*, „Construction and Building Materials”, 2017, vol. 133, s. 450–458.
419. Omran A., Harbec D., Tagnit-Hamou A, D.-Morin E., *Long-term performance of glass powder concrete in large-scale field applications*, „Construction and Building Materials”, 2017, vol. 135, s. 43–55.
420. Oner A., Akyuz S., Yildiz R., *An experimental study on strength development of concrete containing fly ash and optimum usage of fly ash in concrete*, „Cement and Concrete Research”, 2005, vol. 35, s. 1165–1171.
421. Osiecka E., *Wybrane zagadnienia z technologii mineralnych kompozytów budowlanych*. Politechnika Warszawska, Warszawa 2000.
422. Owsiak Z., *Wewnętrzna korozja siarczanowa betonu*. Politechnika Świętokrzyska. Kielce 2008.
423. Owsiak Z., Czapik P., *Ograniczenie ekspansji betonu spowodowanej reakcją alkaliów z kruszywem przez dodatek zeolitu*, „Cement Wapno Beton”, 2013, nr 5, s. 310–320.
424. Owsiak Z., Czapik P., *Przebieg reakcji alkalia-krzemionka w obecności dodatku naturalnego zeolitu*. Konferencja Naukowo-Techniczna Dni Betonu – Tradycja i Nowoczesność, Stowarzyszenie Producentów Cementu, Wisła 2012, s. 609–617.
425. Owsiak Z., Czapik P., *Zbadanie wpływu dodatku clinoptiolitu na zmniejszenie ekspansji zapraw z kruszywem reaktywnym*, „Cement Wapno Beton”, 2014, nr 3, s. 152–157.
426. Owsiak Z., Czapik P., *Wpływ dodatku zeolitu na reakcję alkaliów z krzemionką w zaprawach z kruszywem reaktywnym*. Konferencja Naukowo-Techniczna Dni Betonu – Tradycja i Nowoczesność, Stowarzyszenie Producentów Cementu, Wisła 2014, s. 587–596.

427. Pacewska B., Bukowska M., Wilińska I., Swat M., *Modification of the properties of concrete by a new pozzolan A waste catalyst from the catalytic proces in a fluidized bed*, „Cement and Concrete Research”, 2002, vol. 32, s. 145–152.
428. Pacewska B., Nowacka M., Aleknevičius M., Antonovic V., *Early hydration of calcium aluminate cement blended with spent FCC catalyst at two temperatures*, „Procedia Engineering”, 2013, vol. 57, s. 844–850.
429. Pacewska B., Wilińska I., Bukowska M., *Hydration of cement slurry in the presence of spent cracking catalyst*, „Journal of Thermal Analysis and Calorimetry”, 2000, vol.60, s. 71–78.
430. Pacewska B., Wilińska I., Bukowska M., Nocuń-Wczelik W., *Effect of waste aluminosilicate material on cement hydration and properties of cement mortars*, „Cement and Concrete Research”, 2002, vol. 32, s. 1823–1830.
431. Pacheco-Torgal F., Jalali S., *Reusing ceramic wastes in concrete*, „Construction and Building Materials”, 2010, vol. 24, s. 832–838.
432. Pacheco-Torgal F., Shasavandi A., Jalali S., *Eco-efficient concrete using industrial wastes: A review*, „Materials Science Forum”, 2013, vols. 730-732, s. 581–586.
433. Pachowski J., *Popioły lotne i ich zastosowanie w budownictwie drogowym*. Komunikacja i Łączność. Warszawa 1976.
434. Papadakis V G., *Effect of fly ash of Portland cement systems. Part I. Low- calcium fly ash*, „Cement and Concrete Research”, 1999, vol. 29, s. 1727-1736.
435. Paris J. M., Roessler J. G., Ferraro C. C., DeFord H. D., Townsend T. G., *A review of waste products utilized as supplements to Portland cement in concrete*, „Journal of Cleaner Production”, 2016, vol. 121, s. 1–18.
436. Parzniewski Z., Kurnik, J. Wojdyło-Wróbel, *Cechy wytrzymałościowe betonu w temperaturach kriogenicznych*. Wybrane prace z zakresu Inżynierii Lądowej, PAN – Oddział w Krakowie, Komisja Budownictwa. Politechnika Krakowska, Kraków, 1982, s. 191-208.
437. Parzniewski Z., Wszolek J., Skóra A., *Zmiany parametrów wytrzymałościowych stali zbrojeniowej i sprzężającej w temperaturach kriogenicznych*, „Inżynieria i Budownictwo”, 1984, nr 3, s. 86–89.
438. Pawlak W., Kamiński M., *Cracking of reinforced concrete beams under torsion—theory and experimental research*, „Archives of Civil and Mechanical Engineering”, 2012, vol. 12, s. 368–375.
439. Pekmezci B., Akyuz S., *Optimum usage of a natural pozzolan for the maximum compressive strength of concrete*, „Cement and Concrete Research”, 2004, vol. 34 (12), s. 2175–2179.
440. Perera Y, Cano J., Martinez S., Quercia G., Blanco A., *Characterization of nano-cement phases by field emission scanning electron microscopy (FESEM)*, „Acta Microscopica”, 2007, vol. 16 (1-2) (Supp. 2), s. 206–207.

441. Piasta W. G., *Korozja siarczanowa betonu pod obciążeniem długotrwałym*. Politechnika Świętokrzyska. Kielce 2000.
442. Piasta J., Piasta W., *Rodzaje i znaczenie kruszywa w betonie*, XVII Ogólnopolska Konferencja Warsztaty Pracy Projektanta Konstrukcji, Ustroń 2002, s. 1–53.
443. Pichór W., Dyczek J., *Wybrane metody badań granicy kruszywo-zaczyn w betonie*, „Cement Wapno Beton”, 1995, nr 6, s. 193–195.
444. Pichór W., Słomka J., *Właściwości kompozytów cementowych z dodatkiem grafitu ekspandowanego*, „Cement Wapno Beton”, 2011, nr 4, s. 210–214.
445. Pietras M., *Właściwości i zastosowanie perlitu*, „Izolacje”, 2018, nr 3, s. 88–89.
446. Pietrzak A., Ulewicz M., *Wpływ odpadów z kineskopowej stłuczki szklanej (CRT) na parametry wytrzymałościowe zapraw cementowych*, „Materiały Budowlane”, 2017, nr 10, s. 49–50.
447. Pietrzak A., Ulewicz M., *Wpływ poużytkowych odpadów wykładzin samochodowych na parametry wytrzymałościowe zapraw cementowych*, „Materiały Budowlane”, 2018, nr 10, s. 85–86.
448. Pigeon M., Cantin R., *Flexural properties of steel fiber-reinforced concretes at low temperatures*, „Cement and Concrete Composites”, 1998, vol. 20, s. 365–375.
449. Ping X., Beaudoin J. J., Brosseau R., *Efect of aggregate size on the transition zone properties at the Portland cement paste interface*, „Cement and Concrete Research”, 1991, vol. 21, s. 999–1005.
450. Piślewski N., Grabiec A. M., *Wykorzystanie techniki magnetycznego rezonansu jądrowego w badaniach kompozytów cementowych*, „Cement Wapno Beton”, 1998, nr 5, s. 171–174.
451. Pizoń J., Łązniewska-Piekarczyk B., *Wpływ domieszek przyspieszających twardnienie na wytrzymałość zapraw cementowych*, „Materiały Budowlane”, 2018, nr 10, s. 14–16.
452. Planas J., Corres H., Elices M., Chueca R., *Thermal deformation of loaded concrete during thermal cycles from 20°C to -165°C*, „Cement and Concrete Research”, 1984, vol. 14, s. 639–644.
453. Plee D., Lebedenko F., Obrecht F., Leteller M., Van Damme H., *Microstructure, permeability and rheology of bentonite – cement slurries*, „Cement and Concrete Research”, 1990, vol. 20, s. 45–61.
454. Pliya P., Cree D., *Limestone derived eggshell powder as a replacement in Portland cement mortar*, „Construction and Building Materials”, 2015, vol. 95, s. 1–9.
455. Ponikiewski T., Gołaszewski J., *Nowa metoda badania losowej dystrybucji włókien w wysokowartościowym betonie samozagęszczalnym*, „Cement Wapno Beton”, 2012, nr 3, s. 165–176.

456. Prokopski G., *Analiza związku struktury z odpornością betonów na pęknięcie*. Seria: Monografie, nr 14. Politechnika Częstochowska, Częstochowa 1990.
457. Prokopski G., *Badanie wpływu warstwy stykowej kruszywo-zaprawa na odporność betonów na pęknięcie*, „Archiwum Inżynierii Lądowej”, 1989, z. 3–4, s. 349–372.
458. Prokopski G., *Badanie wpływu rodzaju i ilości kruszywa grubego na odporność betonów na pęknięcie*, „Archiwum Inżynierii Lądowej”, 1990, z. 1–2, s. 121–135.
459. Prokopski G., *Mechanika pęknięcia betonów cementowych*. Politechnika Rzeszowska, Rzeszów 2007.
460. Przerada I., Lubas M., *Wpływ dodatku popiołu lotnego i mikrokrzemionki na właściwości zapraw cementowych i betonów*, „Materiały Budowlane”, 2004, nr 1, s. 101–102.
461. Pużak T., *Nanotechnologia – przyszłość prefabrykacji betonowej*, „Materiały Budowlane”, 2010, nr 11, s. 16–18.
462. Pytel Z., Małolepszy J., *Wpływ warunków prażenia gliny kaolinowej na jej własności pucolanowe*, „Cement Wapno Beton”, 1999, nr 3, s. 80–83.
463. Radomski W., *Światowe tendencje rozwojowe technologii betonu*, „Przeгляд Budowlany”, 1995, nr 8–9, s. 23–29.
464. Rajamma R., Ball R. J., Tarelho L. A. C., Allen G. C., Labrincha J. A., Ferreira V. M., *Characterisation and use of biomass fly ash in cement based-materials*, „Journal of Hazardous Materials”, 2009, vol. 172, s. 1049–1060.
465. Rajamannan B., Viruthagiri G., Jawahar K. S., *Effect of grog addition on the technological properties of ceramic brick*, „International Journal of Latest Research in Science and Technology”, 2013, vol. 2 (6), s. 81–84.
466. Raki L., Beaudoin J., Aizadeh R., Makar J., Sato T., *Cement and concrete nanoscience and nanotechnology*, „Materials”, 2010, vol. 3, s. 918–942.
467. Ramesh G., Sotelino E. D., Chen W. F., *Effect of transition zone on elastic moduli of concrete materials*, „Cement and Concrete Research”, 1996, vol. 26, s. 611–622.
468. Ramezani pour A. A., Mousavi R., Kalhori M., Sobhani J., Najimi M., *Micro and macro level properties of natural zeolite contained concretes*, „Construction and Building Materials”, 2015, vol. 101, s. 347–358.
469. Ramsden A. R., Shibaoka M., *Characterization and analysis of individual fly ash particles from coal-fired power stations by a combination of optical microscopy: Electron microscopy and quantitative electron microprobe analysis*, „Atmospheric Environment”, 1982, vol. 16 (9), s. 2191–2206.
470. Ratajczak T., Gawel A., Górniak K., Muszyński M., Szydłak T., Wyszomirski P., *Charakterystyka popiołów lotnych ze spalania niektórych węgla kamiennych i brunatnych*, „Polskie Towarzystwo Mineralogiczne – Prace specjalne”, 1999, z. 13, s. 9–34.

471. Ratish Kumar P., Sumanth Reddy C., Saleem Baig Md., *Zmiany wytrzymałości na ściskanie betonu, w którym część cementu zastąpiono dodatkami mineralnymi*, „Cement Wapno Beton”, 2014, nr 1, s. 8–16.
472. Raval A. D., Patel I. N., Pitroda J., *Eco-efficient concretes: Use of ceramic powder as a partial replacement of cement*, „International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering (IJITEE)”, 2013, vol. 3 (2), s. 1–4.
473. Ravi Prasad D., *Badanie właściwości mechanicznych betonu zawierającego odpady z przemysłu papierniczego – szlam wapienny zastępujący częściowo cement*, „Cement Wapno Beton”, 2018, nr 4, s. 298–307.
474. Rawicki Z., *Wpływ dodatku bentonitu na właściwości betonów*, „Cement Wapno Gips”, 1987, nr 8, s. 164–167.
475. Rawicki Z., *Zasady doboru ilości i rodzaju bentonitu do ciekłych mieszanek betonowych*, „Archiwum Inżynierii Lądowej”, 1987, t. XXXIII, z. 1, s. 101–111.
476. Reben M., Wasylak J., Zontek J., Kosmal M., *Materiały szkło-ceramiczne z wykorzystaniem stłuczki kineskopowej*, „Materiały Ceramiczne (Ceramic Materials)”, 2012, nr 64 (4), s. 485–489.
477. Richartz W., *Zumarzmenetzung und Eigenschaften von Flugaschen*, „Zement Kalk Gips“, 1984, no. 2, s. 62–71.
478. Rocco C., Planas J., Guinea G. V., Elices M., *Fracture properties of concrete in cryogenic conditions*, [in:] *Fracture Mechanics of Concrete Structures*, de Borst et al, ed., Balkema, Lisse, 2001, s. 411–416.
479. Roskovic R., Bjegovic D., *Role of mineral additions in reducing CO₂ emission*, „Cement and Concrete Research”, 2005, vol. 35, s. 974–978.
480. Rostasy F. S., Pusch U., *Strength and deformation of lightweight concrete of variable moisture content at very low temperatures*, „The International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete”, 1987, vol. 9 (1), s. 3–17.
481. Rostasy F. S., Schneider U., Wiedemann G., *Behaviour of mortar and concrete at extremely low temperatures*, „Cement and Concrete Research”, 1979, vol. 9 (3), s. 365–376.
482. Rostasy F. S., Weiß R., Wiedemann G., *Changes of pore structure of cement mortars due to temperature*, „Cement and Concrete Research”, 1980, vol. 10, s. 157–164.
483. Roszczynialski W. (jr), Stępień P., Tkaczewska E., Roszczynialski W., *Ocena metod badania aktywności pucolanowej popiołów lotnych*, „Cement Wapno Beton”, 2014, nr 5, s. 323–333.
484. Runkiewicz L., *Realizacja obiektów budowlanych zgodnie z zasadami zrównoważonego rozwoju*, „Przegląd Budowlany”, 2010, nr 2, s. 17–23.
485. Runkiewicz L., *Stosowanie metod nieniszczących w budownictwie*, „Przegląd Budowlany”, 2019, nr 6, s. 26–29.

486. Runkiewicz L., Hoła J., *Diagnostyka techniczna konstrukcji żelbetowych*, „Inżynieria i Budownictwo”, 2018, nr 7-8, s. 397–405.
487. Rusin Z., *Technologia betonów mrozoodpornych*. Polski Cement Sp. z o.o., Kraków 2002.
488. Rutkowska G., Małuszyńska I. Miciak T., *Badania właściwości betonu z dodatkiem odpadowej ceramiki czerwonej, zastępującej część kruszywa*, „Cement Wapno Beton”, 2018, nr 5, s. 407–413.
489. Rutkowska G., Małuszyńska I. Ros M., *Badania właściwości betonu wyprodukowanego z dodatkiem popiołu lotnego*, „Inżynieria Ekologiczna”, 2014, nr 36, s. 53–64.
490. Rutkowska G., Wichowski P., Lipiński R., *Wpływ rozdrobnionych odpadów szklanych na wybrane właściwości betonów sporządzonych z ich udziałem*, „Przegląd Naukowy – Inżynieria i Kształtowanie Środowiska”, 2018, nr 27 (4), s. 463–475.
491. Rutkowska G., Wichowski P., Swigoń K., Sobieski P., *Badanie właściwości betonów z dodatkiem popiołów lotnych pochodzących z termicznej obróbki osadów ściekowych*, „Cement Wapno Beton”, 2017, nr 2, s. 113–119.
492. Rząsa M. R., Kiczma B., *Elektryczne i elektroniczne czujniki temperatury*. WKŁ, Warszawa 2005.
493. Sadowski T., Golewski G. L., *A failure analysis of concrete composites incorporating fly ash during torsional loading*, „Composite Structures”, 2018, vol. 183, s. 527–535.
494. Sadowski T., Golewski G., *Effect of aggregate kind and graining on modeling of plain concrete under compression*, „Computational Materials Science”, 2008, vol. 43, s. 119–126.
495. Sadowski Ł., Stefaniuk D., Hoła J., *The effect of the porosity within the interfacial zone between layers on pull-off adhesion*, „Construction and Building Materials”, 2017, vol. 152, s. 887–897.
496. Safiuddin Md., Zamin Jumaat M., Salam M. A., Islam M. S., Hashim R., *Utilization of solid wastes in construction materials*, „International Journal of the Physical Sciences”, 2010, vol. 5 (13), s. 1952–1963.
497. Sahmaran M., Keskin S. B., Ozerkan G., Yaman I. O., *Self-healing of mechanically-loaded self consolidating concretes*, „Cement and Concrete Composites”, 2008, vol. 30, s. 872–879.
498. Samchenko S. V., Zemskova O. V., Kozlova I. V., *Próba zastosowania iltradźwiżków i dodatku superplastyfikatora jako metody równomiernej dyspersji nanorurek węglowych w zawieszynie wodnej*, „Cement Wapno Beton”, 2015, nr 5, s. 322–327.
499. Sanchez F., Sobolev K., *Nanotechnology in concrete – A review*, „Construction and Building Materials”, 2010, vol. 24, s. 2060–2071.
500. Sarkar M, Acharya P., *Equilibrium process optimisation for adsorption of phenol from aqueous solution on fly ash during bath operation*, „Rocznik Ochrona Środowiska”, 2000, t. 2, s. 103–112.

501. Savastano Jr. H., Agopyan V., *Transition zone studies of vegetable fibre-cement paste composites*, „Cement and Concrete Composites”, 1999, vol. 21 (1), s. 49–57.
502. Schmidt A., Saia W. H. F., *Alkali-aggregate reaction tests on glass used for exposed aggregate wall panel work*, „ACI Materials Journal”, 1963, vol. 60, s. 1235–1236.
503. Scrivener K. L., Gartner E. M., *Microstructural gradients in cement paste around aggregate particles*, Symposium Proceedings of Materials Research Society, 1988, vol. 114, s. 77–85.
504. Scurlock R. G., Mohd Yusof K. B., *Cryogenic and frostproof concrete made from conventional aggregates and Portland cement*, „Advances in Cryogenic Engineering”, 2000, vol. 45, s. 1779–1786.
505. Sear Lindon K. A., *Properties and use of coal fly ash. A valuable industrial by-product*. Thomas Telford Ltd, London 2001.
506. Seghir N. T., Mellas M., Sadowski Ł., Żak A., *Effects of marble powder on the properties of the air-cured blended cement paste*, „Journal of Cleaner Production”, 2018, vol. 183, s. 858–868.
507. Sekar A., Kandasamy G., *Study on durability properties of coconut shell concrete with coconut fiber*, „Buildings”, 2019, vol. 9, 107.
508. Sekulic Z., Popov S., Duricic M., Rosic A., *Mechanical activation of cement with addition of fly ash*, „Materials Letters”, 1999, vol. 39, s. 115–121.
509. Shannag M., Yeginobali A., *Properties of pastes, mortars and concretes containing natural pozzolan*, „Cement and Concrete Research”, 1995, vol. 25 (3), s. 647–657.
510. Shazad Baig K. Yousaf M., *Coal fired power plants: Emission problems and controlling techniques*, „Journal Earth Science and Climate Change”, 2017, vol. 8, 7.
511. Shen D., Shi X., Zhu S., Duan X., Zhang J., *Relationship between tensile Young's modulus and strength of fly ash high strength concrete at early age*, „Construction and Building Materials”, 2016, vol. 123, s. 317–326.
512. Shiferaw N., Habte L., Thenepalli T., Ahn J. W., *Effect of eggshell powder on the hydration of cement paste*, „Materials”, 2019, vol. 12, 2483.
513. Siddique R., *Effect of fine aggregate replacement with Class F fly ash on the mechanical properties of concrete*, „Cement and Concrete Research”, 2003, vol. 33, s. 539–547.
514. Siddique R., *Effect of volcanic ash on the properties of cement paste and mortar*, „Resources, Conservation and Recycling”, 2011, vol. 56, s. 66–70.
515. Siddique R., *Performance characteristics of high-volume Class F fly ash concrete*, „Cement and Concrete Research”, 2000, vol. 30, s. 487–493.
516. Sikora P., Horszczaruk E., Skoczylas K., Rucińska T., *Thermal properties of cement mortars containing waste glass aggregate and nanosilica*, „Procedia Engineering”, 2017, vol. 196, s. 159–166.

517. Silva T. H., Mesquita-Guimaraes J., Henriques B., Silva F. S., *The potential use of oyster shell waste in new value-added by-product*, „Resources”, 2019, vol. 8, 13.
518. Silvestre J., Silvestre N., de Brito J., *Review of concrete nanotechnology*, „European Journal of Environmental and Civil Engineering”, 2015, vol. 20 (4), s. 27–46.
519. Skoczylas K., Rucińska T., *Badania wytrzymałości i trwałości zapraw cementowych zawierających nanokrzemionkę oraz kruszywo drobne ze sztuczki szklanej*, „Cement Wapno Beton”, 2018, nr 3, s. 206–215.
520. Sobolev K., Ferrada-Gutierrez M., *How nanotechnology can change the concrete world*, Part 1, „American Ceramic Society Bulletin”, 2005, vol. 84 (10), s. 14–17.
521. Sobolev K., Ferrada-Gutierrez M., *How nanotechnology can change the concrete world*, Part 2, „American Ceramic Society Bulletin”, 2005, vol. 84 (11), s. 16–19.
522. Soliman N. A., Tagnit-Hamou A., *Development of ultra-high-performance concrete using glass powder – Towards ecofriendly concrete*, „Construction and Building Materials”, 2016, vol. 125, s. 600–612.
523. Srivastava V., Gautam S. P., Agarwal V. C., Mehta P. K., *Glass wastes as coarse aggregate in concrete*, „Journal of Environmental Nanotechnology”, 2014, vol. 3 (1), s. 67–71.
524. Stachowicz A., *Zbiorniki na gazy skroplone*. X Międzynarodowa Konferencja „Żelbetowe i Sprężone Zbiorniki na Materiały Sypkie i Ciecze”, Politechnika Krakowska, Kraków 1995, s. 265–276.
525. Stamatakis M. G., Fragoulis D., Csirik G., Badelan I., Pedersen S., *The influence of biogenic micro-silica-rich rocks on the properties of blended cements*, „Cement and Concrete Composites”, 2003, vol. 25, s. 177–184.
526. Stankiewicz N., Lelusz M., *Nanotechnologia w budownictwie – Przegląd zastosowań*, „Civil and Environmental Engineering (Budownictwo i Inżynieria Środowiska)”, 2014, nr 5, s. 101–112.
527. Stefaniuk D., Sadowski Ł., *Wykorzystanie rentgenowskiej mikrotomografii komputerowej do oceny wybranych cech mikrostruktury betonu*. 45 Konferencja Badań Nieniszczących, Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Mechaników Polskich, Popów 2016.
528. Steinberg M. et. al., *Concrete-polymer materials development, a goal oriented program*, Brockhaven Lecture Services, No. 105, October 1971.
529. Stępień P., *Wpływ dodatku gezy na proces hydratacji cementów*. Konferencja Naukowo-Techniczna Dni Betonu – Tradycja i Nowoczesność, Stowarzyszenie Producentów Cementu, Wisła 2014, s. 607–618.
530. Su Z., *Microstructure of polimer-cement concrete*. Delft University, Delft 1995.

531. Swat M., Kubissa J., Kubissa W., *Wysokoefektywny dodatek do betonu w postaci zużytego katalizatora*, „Inżynieria i Budownictwo”, 1997, nr. 4, s. 180–182.
532. Szadkowski B., Pingot M., *Nanorurki węglowe – materiały przyszłości*, „Eliksir”, 2016, nr 1 (3), s. 16–18.
533. Szaj P., *Zastosowanie w technologii betonu mączek mineralnych powstających przy produkcji kruszyw łamanych*. Konferencja Naukowo-Techniczna Dni Betonu – Tradycja i Nowoczesność, Stowarzyszenie Producentów Cementu, Wisła 2014, s. 619–629.
534. Szelaąg M., *Mechano-physical properties and microstructure of carbon nanotube reinforced cement paste after thermal load*, „Nanomaterials”, 2017, vol. 7, 267.
535. Szostak B., Golewski G. L., *Analiza wytrzymałości na ściskanie betonów z dodatkiem krzemionkowych popiołów lotnych oraz nanodomieszki C-S-H*, „Materiały Budowlane”, 2016, nr 11, s. 48–49.
536. Szostak B., Golewski G. L., *Effect of nano admixture of C-S-H on selected strength parameters of concrete including fly ash*, IOP Conference, Series: Materials Science Engineering, 2018, 416: 012105.
537. Szwabowski J., Gołaszewski J., *Technologia betonu samozagęszczalnego*. Stowarzyszenie Producentów Cementu, Kraków 2010.
538. Szwabowski J., Gołaszewski J., Dukowicz A., Buczek T., Suchoń S., *Mączka ceglana jako dodatek do zaprawy i betonu*, „Cement Wapno Beton”, 1999, nr 3, s. 86–91.
539. Szydło A., *Nawierzchnie drogowe z betonu cementowego: teoria, wymiarowanie, realizacja*. Polski Cement, Kraków, 2004.
540. Szymanowski J., Sadowski Ł., Piechówka-Mielnik M., *Wpływ modyfikacji posadzki betonowej wybranymi nanocząstkami na jej parametry wytrzymałościowe*, „Materiały Budowlane”, 2018, nr 9, s. 17–19.
541. Szymański P., *Kierunki modyfikacji betonu*, „Materiały Budowlane”, 2008, nr 10, s. 55–56.
542. Ściślewski Z., *Ochrona konstrukcji żelbetowych*. Arkady, Warszawa 1999.
543. Śliwiński J., Tracz T., Deja J., Łagosz A., *Wybrane właściwości betonów z dodatkiem frakcjonowanego popiołu lotnego krzemionkowego i fluidalnego*, „Cement Wapno Beton”, 2013, nr 2, s. 81–90.
544. Talbot C., *Behaviour of self-consolidating concrete at cryogenic temperatures*, „Beton Technik International”, 2009, vol. 1, s. 66–69.
545. Tamanna N., Mohamed Sutan N., Yakub I., Lee D. T. C., *Strength characteristics of mortar containing different sizes glass powder*, „UNIMAS e-Journal of Civil Engineering”, 2014, vol. 5 (1), s. 11–16.

546. Tanyildizi H., Coskun A., *The effect of high temperature on compressive strength and splitting tensile strength of structural lightweight concrete containing fly ash*, „Construction and Building Materials”, 2008, vol. 22, s. 2269–2275.
547. Targan S., Olgun A., Erdogan Y., Sevinc V., *Effects of supplementary cementing materials on the properties of cement* and Taylor H. F. W., *The Chemistry of Cements*. Academic Press, New York 1964.
548. Taylor P. C., Tait R. B., *Effect of fly ash on fatigue and fracture properties of hardened cement mortar*, „Cement and Concrete Composites”, 1999, vol. 21, s. 223–232.
549. *concrete*, „Cement and Concrete Research”, 2002, vol. 321, s. 1551–1558.
550. Thatcher A., Milner K., *Is a green building really better for building occupants? A longitudinal evaluation*, „Building and Environment”, 2016, vol. 108, s. 194–206.
551. Thomas M., *Optimizing the use of fly ash in concrete*. Portland Cement Association, Publication IS 548, US 2007.
552. Thomas M., *Optimizing fly ash content for sustainability, durability, and constructability*, [in:] Proceedings of Coventry University and The University of Wisconsin, Milwaukee Centre for by-products utilization second international conference on sustainable construction materials and technologies. Universita Politecnica Delle Marche, Ancona 2010.
553. Thomas J. J., Jennings H. M., Chen J. J., *Influence of nucleation seeding on the hydration mechanisms of tricalcium silicate and cement*, „The Journal of Physical Chemistry C”, 2009, vol. 113, s. 4327–4334.
554. Timco G., W., Frederking, *Flexural strength and fracture toughness of sea ice*, „Cold Regions Science and Technology”, 1983, vol. 8, s. 35–41.
555. Tkaczewska E., *Metody badań aktywności pucolanowej dodatków mineralnych*, „Materiały Ceramiczne (Ceramic Materials)”, 2011, vol. 63, nr 3, s. 536–541.
556. Tkaczewska E., *Właściwości cementów zawierających różne frakcje ziarnowe krzemionkowych popiołów lotnych*, „Drogi i Mosty”, 2008, nr 4, s. 47–80.
557. Tkaczewska E., Małolepszy J., *Hydration of coal-biomass fly ash cement*, „Construction and Building Materials”, 2009, vol. 23, s. 2694–2700.
558. Tkaczewska E., Małolepszy J., *Właściwości szkła w krzemionkowych popiołach lotnych*, „Cement Wapno Beton”, 2009, nr 3, s. 148–153.
559. Tkaczewska E., Mróz R., Łój G., *Coal-biomass fly ashes for cement production of CEM II/A-V 42.5 R*, „Construction and Building Materials”, 2012, vol. 28, s. 633–639.
560. Tracz T., Śliwiński J., *Wpływ zawartości zączynu cementowego i wskaźnika w/c na nasiąkliwość betonu wodą*, „Cement Wapno Beton”, 2012, nr 3, s. 131–137.

561. Turhan S., Arıkan I. H., Yucel B., Varinlioglu A., Kose A., *Evaluation of the radiological safety aspects of utilization of Turkish coal combustion fly ash in concrete production*, „Fuel”, 2010, vol. 89, s. 2528–2535.
562. Tyszką K. (red.), *Popioły lotne*. ITB, Warszawa 1965.
563. Unal O., Uygunoglu T., Yildiz A., *Investigation of properties of low-strength lightweight concrete for thermal insulation*, „Building and Environment”, 2007, vol. 42, s. 584–590.
564. Urbańska D., Trapko T., *Włókna PBO jako wzmocnienie belek żelbetowych*, „Materiały Budowlane”, 2016, nr 11, s. 92–93.
565. USGS: Mineral Commodity Summaries, January 2018. U. S. Geological Survey, Reston, Virginia, 200 p., <https://doi.org/10.3133/70194932>.
566. Uzal B., Turanlı L., Yucel H., Goncuoglu M. C., Culfaz A., *Pozzolanic activity of clinoptilolite*, „Cement and Concrete Research”, 2010, vol. 40, s. 398–404.
567. Vancura M., MacDonald K., Khazanovich L., *Microscopic analysis of paste and aggregate distresses in previous concrete in a wet, hard freeze climate*, „Cement and Concrete Composites”, 2011, vol. 33, s. 1080–1085.
568. Vassilev S. V., Vassileva C. G., *Methods for characterization of composition of fly ashes from coal-fired power stations: a critical overview*, „Energy Fuel”, 2005, vol. 19, s. 1084–1098.
569. Vejmelkova E., Keepert M., Ondracek M., Cerny R., *Wpływ naturalnego zeolitu na właściwości betonu wysokowartościowego*, „Cement Wapno Beton”, 2013, nr 3, s. 150–159.
570. Vejmelkova E., Konakova D., Kulovana T., Keepert M., Zumar J., Rovnanikova P., Kersner Z., Sedlmajer M., Cerny R., *Engineering properties of concrete containing natural zeolite as supplementary cementitious material: Strength, toughness, durability, and hygrothermal performance*, „Cement and Concrete Composites”, 2015, vol. 55, s. 259–267.
571. Vejmelkova E., Ondracek M., Cerny R., *Mechanical and hydric properties of high-performance concrete containing natural zeolites*, „International Journal of Materials and Mechanical Engineering”, 2012, vol. 6 (3), s. 186–189.
572. Wala D., Rosiek G., *Minerały ilaste jako dodatek pucolanowy do cementów hydraulicznych*, „Cement Wapno Beton”, 2003, nr 1, s. 27–33.
573. Walraven J., *From high strength, through high performance, to defined performance concrete*, [in:] 6th International Symposium on Utilization of High Strength / High Performance Concrete, Lipsk, 2002, vol. 1, s. 77–89.
574. Watkins J., *Fracture toughness test for soil-cement samples in mode II*, „International Journal of Fracture”, 1983, vol. 23, s. R135–R138.
575. Wawrzeniuk J., *Diagnostyka mrozoodporności betonu cementowego*. Politechnika Świętokrzyska, Kielce 2002.

576. Wawrzeniczyk J., *Metody badania i prognozowania mrozoodporności betonu*. Politechnika Świętokrzyska, Kielce 2017.
577. Wawrzeniczyk J., *Wpływ dodatku popiołu lotnego na mrozoodporność betonu*. Konferencja Naukowo-Techniczna Dni Betonu – Tradycja i Nowoczesność, Stowarzyszenie Producentów Cementu, Wisła 2002, s. 479–488.
578. Wesche K. (Ed.), *Fly ash in concrete. Properties and performance*. E & FN Spon, London 1991.
579. Wiliński D., *Zastosowanie odpadowego PET do wzmacniania betonu*, „Materiały Budowlane”, 2012, nr 5, s. 22–24.
580. Wiśniewska K., *Beton z cementem TioCEM oczyszcza powietrze w Warszawie*, „Materiały Budowlane”, 2018, nr 11, s. 91.
581. Wiśniewska K., *Cement i beton – niskoemisyjne materiały budowlane*, „Materiały Budowlane”, 2019, nr 5, 82–83.
582. Witkowski H., Jackiewicz-Rek W., Chilmon K., *Ocena możliwości redukcji tlenków azotu przez beton fotokatalityczny*, „Materiały Budowlane”, 2018, nr 7, s. 58–60.
583. Wolka P., Żebrowski W., Karczewski B., *Nowoczesne betonowe posadzki przemysłowe z dodatkiem naturalnej pucolany*, „Materiały Budowlane”, 2018, nr 10, s. 26–29.
584. Wolka P., Żebrowski W., Karczewski B., *Zastosowanie zeolitu naturalnego w posadzkowym betonie nawierzchniowym*, „Materiały Budowlane”, 2018, nr 9, s. 13–16.
585. Wolska-Kotańska Cz., *Dodatki do betonu zgodne z wymaganiami norm europejskich*, „Autostrady”, 2005, nr 5, s. 64–69.
586. Woyciechowski P., Harat K., *Beton wałowany jako nawierzchnia dróg lokalnych*, „Materiały Budowlane”, 2011, nr 9, s. 67–69.
587. Wyszomirski P., Brylska E., *Fly ash in Polish buildings ceramics-threat or proecology?*, „Applied Geochemistry”, 1996, vol. 11, s. 351–353.
588. Wyszomirski P., Lewicka E., *Bentonit jako uniwersalny surowiec wielu dziedzin przemysłu*, „Gospodarka Surowcami Mineralnymi”, 2005, t. 21, z. 3, s. 5–19.
589. Yakovlev G., Keriene J., Gailius A., Girniene I., *Cement based foam concrete reinforced by carbon nanotubes*, „Materials Science (Medziagotyra)”, 2006, vol. 12 (2), s. 147–151.
590. Yang E. I., Yi S.-T., Leem Y.-M., *Effect of oyster shell substituted for fine aggregate on concrete characteristics: Part I. Fundamental properties*, „Cement and Concrete Research”, 2005, vol. 35, s. 2157–2182.
591. Yang H., Long D., Zhenyu L., Yuanjin H., Tao Y., Xin H., Jie W., Zhongyuan L., Shuzhen L., *Effects of bentonite on pore structure and permeability of cement mortar*, „Construction and Building Materials”, 2019, vol. 224, s. 276–283.

592. Yao Z. T., Ji X. S., Sarker P. K., Tang J. H., Ge L. Q., Xia M. S., Xi Y. Q., *A comprehensive review on the applications of coal fly ash*, „Earth-Science Review”, 2015, vol. 141, s. 105–121.
593. Yildirim S. T., Kiraz E., *Badania składu spoiwa i warunków dojrzewania małych elementów murowych zawierających popiół lotny oraz ekspandowany perlit*, „Cement Wapno Beton”, 2013, nr 3, s. 169–177.
594. Yilmaz B., Ediz N., *The use of raw and calcined diatomite in cement production*, „Cement and Concrete Composites”, 2008, vol. 30, s. 202–211.
595. Yu L.-H., Ou H., L.-L. Lee, *Investigation on pozzolanic effect of perlite powder in concrete*, „Cement and Concrete Research”, 2003, vol. 33, s. 73–76.
596. Yu Q., Nagataki S., Lin J., Saeki T., Hisada M., *The leachability of heavy metals in hardened fly ash cement and cement-solidified fly ash*, „Cement and Concrete Research”, 2005, vol. 35, s. 1056–1063.
597. Zabielska-Adamska K., Wasil M., *Wytrzymałość na rozciąganie popiołu lotnego z dodatkiem bentonitu jako materiału na warstwy uszczelniające*, „Materiały Budowlane”, 2016, nr 8, s. 108–109.
598. Zahalkova J., Rovnanikova P., *Study of the effect of diatomite as a partial replacement of cement in cement pastes*, „Materials Science Forum”, 2016, vol. 865, s. 22–26.
599. Zakrzewski T., *Promieniotwórczość naturalna w budownictwie*. Politechnika Śląska, Gliwice 2005.
600. Załęgowski K., Jackiewicz-Rek W., Garbacz A., Courard L., *Ślad węglowy betonu*, „Materiały Budowlane”, 2013, nr 12, 34–36.
601. Zapotoczna-Sytek G., Mamont-Cieśla K., Rybarczyk T., *Mit o promieniotwórczości autoklawizowanego betonu komórkowego*, „Materiały Budowlane”, 2012, nr 5, s. 54–56.
602. Zeng S., *Characterization of mechanical and electric properties of geopolymers synthesized using locally available fly ashes*, „Construction and Building Materials”, 2016, vol. 121, s. 386–399.
603. Zeyad A. M., Tayeh B., Yusuf M. O., *Strength and transport characteristics of volcanic pumice powder based high strength concrete*, „Construction and Building Materials”, 2019, vol. 216, s. 314–324.
604. Zhang J., Xu W., Wang H., Wang X. X., He C. T., *Green building materials – The research and use of diatomite*, „Applied Mechanics and Materials”, 2012, vols. 174-177, s. 1349–1352.
605. Zhang M. H., *Microstructure, crack propagation and mechanical properties of cement pastes containing high volumes of fly ashes*, „Cement and Concrete Research”, 1995, vol. 25, s. 1165–1178.
606. Zhang P., Wan J., Wang K., Li Q., *Influence of nano-SiO₂ on properties of fresh and hardened high performance concrete: A state-of-the-art review*, „Construction and Building Materials”, 2017, vol. 148, 648–658.

607. Zhu W, Bartos P. J. M., Porro A, *Application of nanotechnology in construction*, „Materials Structures”, 2004, vol. 37, s. 649–658.
608. Ziegeldorf S., *Fracture mechanics parameters of hardened cement paste, aggregates and interfaces*, [in:] *Fracture mechanics of concrete*. Ed. Wittmann F. H., Elsevier science publishers, Amsterdam 1983, s. 371–409.
609. Zimbelmann R. A., *Contribution to the problem of cement-aggregate bond*, „Cement and Concrete Research”, 1985, vol. 15, s. 801–808.
610. Zou F., Hu Ch., Wang F., Ruan Y., Hu S., *Enhancement of early-age strength of the high content fly ash blended cement paste by sodium sulfate and C-S-H seeds towards to a greener binder*, „Journal of Cleaner Production”, 2020, vol. 244, 118566.
611. Zuguan J., Wei S., Yunsheng Z., Jinyang J., Jianzhong L., *Interaction between sulfate and chloride solution attack of concretes with and without fly ash*, „Cement and Concrete Research”, 2007, vol. 37, s. 1223–1232.
612. Zybura A., Jaśniok M., Jaśniok T., *O trwałości, diagnostyce i obserwacji konstrukcji żelbetowych*, „Inżynieria i Budownictwo”, 2010, nr 10, s. 519–525.
613. Zych T., *Właściwości betonu cementowego w temperaturach kriogenicznych*. Konferencja Naukowo-Techniczna Dni Betonu – Tradycja i Nowoczesność, Stowarzyszenie Producentów Cementu, Wisła 2010, s. 829–848.
614. Zygmunt J., Prokopski G., *Właściwości betonów cementowych modyfikowanych krzemionkowym popiołem lotnym aktywowanym mechanicznie*, „Drogi i Mosty”, 2010, nr 2, s. 63–85.

Normy, akty prawne i strony internetowe cytowane w tekście

N1. PN-EN 934-2+A1 Część 2: Domieszki do betonu – Definicje, wymagania, zgodność, oznakowanie i etykietowanie.

N2. PN-EN 1504-1 Wyroby i systemy do ochrony i napraw konstrukcji betonowych– Definicje, wymagania, sterowanie jakością i ocena zgodności – Część 1: Definicje.

N3. PN-EN 197-1:2012 Cement – cz. 1: skład, wymagania i kryteria dotyczące cementów powszechnego użytku.

N4. PN-EN 12390-7: 2011, Badania betonu. Część 7: Gęstość betonu.

N5. PN-B-06265:2018-10, Beton. Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność. Krajowe uzupełnienie PN-EN 206+A1:2016-12.

N6. PN-EN 13369:2018-05, Wspólne wymagania dla prefabrykatów z betonu.

N7. PN-EN 12390-8:2011, Badania betonu. Część 8: Głębokość penetracji wody pod ciśnieniem.

N8. PN-EN 206:2014-04 Beton – Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność.

N9. PN-EN 450-1:2012 Popiół lotny do betonu. Część 1: Definicje, specyfikacje i kryteria zgodności.

N10. BN-79/6722-09 Popiół lotny i żużle z kotłów opalanych węglem kamiennym i brunatnym. Podział, nazwy i określenia.

N11. ASTM C 618-03. Standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in concrete. Annual Book of ASTM Standard; 2008.

N12. ASTM C 379-65T. Specification for fly ash for use as a pozzolanic material with lime.

N13. Determination of fracture parameters (K_{Ic} and $CTOD_c$) of plain concrete using three-point bend tests. RILEM Draft Recommendations, TC 89-FMT Fracture Mechanics of Concrete Test Methods. „Materials and Structures”, 1990, vol. 23, s. 457–460.

N14. DIN 4226-1:2001-07 Gesteinskörnungen für Beton und Mörtel – Teil 1: Normale und schwere Gesteinskörnungen.

N15. PN-EN 196-6:1997 Metody badania cementu. Oznaczenie stopnia zmielenia.

R1. Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 2 stycznia 2007 r. (Dz. U. z 2007 r., nr 4, poz. 29) w sprawie wymagań dotyczących zawartości naturalnych izotopów promieniotwórczych potasu K-40, radu Ra-226 i toru Th-228 w surowcach i materiałach stosowanych w budynkach przeznaczonych na pobyt ludzi i inwentarza żywego, a także w odpadach przemysłowych stosowanych w budownictwie, oraz kontroli zawartości tych izotopów.

S1. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:PowerStation3.svg>.

S2. http://cennik-budowlany.pl/kruszywa_i_piaski_budowlane.html



Grzegorz Ludwik Golewski jest profesorem Politechniki Lubelskiej. Zajmuje się przede wszystkim betonami modyfikowanymi dodatkami mineralnymi oraz mechaniką pękania betonów cementowych i analizą strukturalną betonu. Jest autorem lub współautorem ponad 130 publikacji (w tym 20 – w czasopiśmie z listy filadelfijskiej; 14 to artykuły autorskie) oraz 4 monografii (w tym 3 autorskich i jednej w języku angielskim). Autor jednego patentu. Kierownik grantu w konkursie Narodowego Centrum Nauki (NCN) oraz wykonawca w 2 grantach krajowych i 2 europejskich. W roku 2012 i 2019 odbył 2 długoterminowe staże naukowe, na Uniwersytecie Politechnicznym w rumuńskiej Timisoarze.

Ekspert Narodowego Centrum Badań i Rozwoju (NCBiR), Polskiej Agencji Rozwoju Przedsiębiorczości (PARP) oraz Narodowej Agencji Wymiany Akademickiej (NAWA). Członek Polskiego Związku Inżynierów i Techników Budownictwa (PZITB) oraz Komisji Nauki i Komitetu Ekologii przy PZITB. Przewodniczący koła nr 45 PZITB w Lublinie. Jest także członkiem: Polskiego Towarzystwa Materiałów Kompozytowych, Komisji Nauk Inżynieryjno-Technicznych Oddziału PAN w Lublinie i Polskiej Grupy Mechaniki Pękania, wchodzącej w skład European Structural Integrity Society (ESIS). Edytor działu kompozyty w czasopiśmie Civil Engineering and Architecture oraz członek Reviewer Board w czasopiśmie Materials. Recenzent ponad 120 artykułów (głównie do zagranicznych czasopism) oraz 3 rozpraw doktorskich (w tym jednej w języku angielskim). Promotor lub promotor pomocniczy w 3 przewodach doktorskich, z których 2 zostały zakończone, a prace doktorskie obronione z wyróżnieniem.

[...] Temat, który obejmuje książka jest nośny poznawczo i aplikacyjnie i co jest bardzo ważne, idealnie wpisuje się w ze wszech miar pożądane w obecnym czasie działania proekologiczne i szeroko rozumianą strategię zrównoważonego rozwoju.

Monografia zawiera obszerne rezultaty badań własnych Autora, wartościowe analizy i dyskusje naukowe. Zebrano w niej ponad 600 pozycji bibliograficznych.

Od strony stylistycznej i językowej książka jest zredagowana niemal perfekcyjnie. Cechuje ją precyzyjny i równocześnie niezwykle przystępny dla czytelnika język.

Książka jest spójna tematycznie, wypełnia wiele luk w obszarze dotyczącym betonu modyfikowanego popiołami lotnymi krzemionkowymi w tym szczególnie poddanego ekspozycji niskich temperatur. Można uznać, że stanowi ona kompendium wiedzy w temacie modyfikacji betonu popiołami lotnymi krzemionkowymi. Napisana została na wysokim poziomie merytorycznym, w tym naukowym, jest oryginalna i nie ma swojego odpowiednika na rynku księgarskim. Nie mam wątpliwości, że w przedstawionej formie będzie przydatna szerokiemu gronu odbiorców wywodzących się ze środowisk naukowego, naukowo – dydaktycznego, inżynierskiego (projektanci, producenci betonu, wykonawcy konstrukcji betonowych). [...]

Prof. dr hab. inż. Jerzy Hoła