

ROZPRAWA DOKTORSKA

mgr inż. Katarzyna Skoczylas

**WPŁYW NANOMETRYCZNYCH CZĄSTEK GLINKI
KOPALNIANEJ NA ODPORNOŚĆ TERMICZNĄ
KOMPOZYTÓW CEMENTOWYCH**

**EFFECT OF NANOMETRIC MINE CLAY PARTICLES ON
THERMAL RESISTANCE OF CEMENT COMPOSITES**

Promotor

Dr hab. inż. Teresa Rucińska, prof. ZUT

OŚWIADCZENIE
AUTORA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Oświadczam, że rozprawa doktorska pn.

**WPLYW NANOMETRYCZNYCH CZĄSTEK GLINKI KOPALNIANEJ
NA ODPORNOŚĆ TERMICZNĄ KOMPOZYTÓW CEMENTOWYCH**

napisana pod kierunkiem:

dr hab. inż. Teresy Rucińskiej, prof. ZUT

jest w całości moim samodzielnym autorskim opracowaniem sporządzonym przy wykorzystaniu wykazanej w pracy literatury przedmiotu i materiałów źródłowych.

Złożona w dziekanacie Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska treść mojej rozprawy doktorskiej w formie elektronicznej jest zgodna z treścią w formie pisemnej i graficznej.

.....

Szczecin, dn., 24.04.2024 r.



Unia Europejska
Europejski Fundusz Społeczny



PROGRAM PROM-ZUT

Część materiałów do badań wstępnych została pozyskana podczas wyjazdu naukowego do Technische Universität w Berlinie finansowanego z projektu pozakonkursowego Narodowej Agencji Wymiany Akademickiej pn. „Międzynarodowa wymiana stypendialna doktorantów i kadry akademickiej”, nr projektu POWR.03.03.00-IP.08-00-P13/18, realizowanego w ramach Działania: 3.3 Umieźdzynarodowienie polskiego szkolnictwa wyższego, POWER; pod opieką dr. hab. inż. Pawła Sikory, prof. ZUT.

*Bardzo dziękuję dr. hab. inż. Pawłowi Sikorze,
prof. ZUT za zaangażowanie, poświęcony czas i
wsparcie, a także
dr. inż. Krzysztofowi Cendrowskiemu,
dr. inż. Jarosławowi Strzałkowskiemu
oraz dr. inż. Adrianowi Augustyniakowi
za pomoc w wykonaniu badań i obsłudze sprzętu.
Dziękuję również mojemu Narzeczonemu za
cierpliwość, wyrozumiałość i motywację.*

Spis treści

STRESZCZENIE	7
ABSTRAKT	9
WYKAZ PODSTAWOWYCH OZNACZEŃ	11
1. WSTĘP	13
1.1. Uzasadnienie wyboru tematu	13
1.2. Struktura rozprawy	15
2. PRZEGLĄD LITERATURY	17
2.1. Glinka kopalniana	17
2.2. Glinka w przemyśle	25
2.3. Wpływ podwyższonej temperatury na właściwości betonu	31
2.3.1 Klasyfikacja ogniowa	32
2.3.2 Kompozyty cementowe w warunkach podwyższonej temperatury	33
2.3.3 Zastosowanie gliny w kształtowaniu odporności kompozytów cementowych	35
2.3.4 Zaczyn cementowy w warunkach podwyższonej temperatury	42
2.3.5 Kruszywo w warunkach podwyższonej temperatury	48
2.3.6 Zjawisko spallingu	54
2.4. Nanotechnologia	56
2.5. Emisja CO ₂	61
2.6. Podsumowanie przeglądu literatury	67
3. TEZY I CEL PRACY	68
4. METODYKA I PROGRAM BADAŃ	70
4.1. Przedmiot badań	70
4.1.1 Materiały wykorzystane do badań	70
4.1.2 Zestawienie i skład mieszanek	73
4.1.3 Przygotowanie próbek	75
4.2. Zakres badań	84
4.3. Przeprowadzenie badań wstępnych	85
4.3.1 Oznaczenie powierzchni właściwej metodą Blaine`a	86
4.3.2 Granulometria rozkładu ziaren metodą dyfrakcji laserowej	87
4.3.3 Fluorescencyjna analiza rentgenowska XRF	87
4.3.4 Dyfrakcja rentgenowska XRD	88
4.3.5 Analiza termograwimetryczna	88
4.3.6 Analiza mikrostruktury	89
4.3.7 Toksyczność	90
4.3.8 Wytrzymałość na ściskanie stwardniałych zaczynów	91

4.4. Przeprowadzenie badań zasadniczych	92
4.4.1 Wytrzymałość na zginanie stwardniałych zapraw	92
4.4.2 Wytrzymałość na ściskanie stwardniałych zapraw	93
4.4.3 Oznaczenie gęstości objętościowej metodą wagi hydrostatycznej	94
4.4.4 Oznaczenia współczynnika absorpcji wody przez częściowe zanurzenie	95
4.4.5 Oznaczenie współczynnika absorpcji wody spowodowanej podciąganiem kapilarnym	97
4.4.6 Oznaczenie nasiąkliwości metodą moczenia w wodzie i alkoholu izopropylowym	98
4.4.7 Oznaczanie parametrów cieplnych	101
5. WYNIKI BADAŃ I Dyskusja	103
5.1. Badania wstępne	103
5.1.1 Oznaczenie powierzchni właściwej	103
5.1.2 Granulometria rozkładu ziaren metodą dyfrakcji laserowej	104
5.1.3 Fluorescencyjna analiza rentgenowska XRF	107
5.1.4 Analiza mikrostruktury	109
5.1.5 Dyfrakcja rentgenowska XRD	112
5.1.6 Analiza termograwimetryczna	115
5.1.7 Toksyczność	117
5.1.8 Wytrzymałość na ściskanie stwardniałych zaczynów	119
5.1.9 Podsumowanie badań wstępnych	121
5.2. Badania zasadnicze	123
5.2.1 Rozwój wytrzymałości na zginanie zapraw	123
5.2.2 Rozwój wytrzymałości na ściskanie zapraw	125
5.2.3 Wpływ temperatury na wytrzymałości na zginanie zapraw	127
5.2.4 Wpływ temperatury na wytrzymałości na ściskanie zapraw	130
5.2.5 Ubytek masy próbek po wygrzewaniu	136
5.2.6 Gęstość objętościowa stwardniałej zaprawy	138
5.2.7 Absorpcja wody	139
5.2.8 Parametry cieplne	144
6. ANALIZA STATYSTYCZNA	149
6.1. Model i analiza regresji liniowej	149
6.2. Jednoczynnikowa analiza wariancji ANOVA	153
7. PODSUMOWANIE I WNIOSKI	156
BIBLIOGRAFIA	164
SPIS RYSUNKÓW	186
SPIS TABEL	193

Streszczenie

Odporność termiczna kompozytów cementowych to kluczowa właściwość materiałów budowlanych, z uwagi na bezpieczeństwo konstrukcji. Składa się na nią odporność poszczególnych składowych kompozytu cementowego i ich indywidualne cechy. W ostatnich latach bardzo popularne stało się wykorzystanie nanotechnologii w sektorze budowlanym, w szczególności w materiałach budowlanych. Nanomateriały włączone do kompozytów cementowych mogą znacząco wpływać na ich właściwości, w tym także w zakresie odporności termicznej. Cząsteczki te, ze względu na swój mały rozmiar, mogą zmieniać mikrostrukturę matrycy cementowej, prowadząc do istotnej poprawy jej trwałości.

Dostępna literatura porusza temat odporności ogniowej kompozytów cementowych, lecz badania takie nie są znormalizowane. Z uwagi na różne metodyki przeprowadzonych badań trudno jest jednoznacznie ocenić jak dana domieszka wpływa na zachowanie kompozytu cementowego. Badania wpływu nanomateriałów, w szczególności nanoglinek, na ekspozycję wysokiej temperatury wymagają zatem dalszych prac. Niniejsza rozprawa pozwala na obranie kierunku badań oraz usystematyzowanie wiedzy w tym zakresie.

W pracy przeprowadzono ocenę wpływu nanometrycznych cząstek glinki kopalnianej na odporność termiczną kompozytów cementowych. W części studialnej w pierwszej kolejności scharakteryzowano glinę kopalnianą oraz przedstawiono zastosowanie gliny w przemyśle. W kolejnej części przestudiowano literaturę dotyczącą wpływu podwyższonej temperatury na właściwości betonu. Przedstawiono także, czym jest nanotechnologia oraz jak kształtuje się emisja dwutlenku węgla w przemyśle cementowym.

W rozprawie doktorskiej przewidziano szeroki zakres badań wstępnych jak i zasadniczych, które przedstawiono w rozdziałach 4-5. Badania wstępne rozpoczęto od zapoznania się z materiałem jakim jest glina kopalniana oraz porównania jej z nanogliną haloizytową firmy Sigma Aldrich. W tym celu wykonano oznaczenie powierzchni właściwej metodą Blaine'a oraz oznaczono granulometrię rozkładu ziaren metodą dyfrakcji laserowej. Składy obydwu materiałów zbadano przy pomocy analizy rentgenowskiej XRF i analizy spektroskopii dyspersji energii EDS oraz metodą dyfrakcji rentgenowskiej XRD. Dokonano także analizy termogravimetrycznej oraz analizy mikrostruktury z zastosowaniem skaningowego mikroskopu elektronowego SEM. Uzupełniając przeprowadzono także badanie

toksyczności glinki kopalnianej. Na koniec badań wstępnych wykonano zaczyny cementowe, w których wagowo zastępowano cement glinką. Oznaczono wytrzymałość na ściskanie zaczynów cementowych z udziałem glinki kopalnianej oraz nanoglinki haloizytowej. Następnie rozpoczęto badania zasadnicze na zaprawach cementowych zawierających tylko glinkę kopalnianą jako częściowy zamiennik cementu. Zbadano rozwój wytrzymałości na ściskanie i wytrzymałości na zginanie w czasie. Określono także wpływ obecności glinki na gęstość objętościową, nasiąkliwość i współczynnik absorpcji wody. Ponadto, próbki poddano wygrzewaniu w temperaturach: 300, 450, 600 i 800 °C, celem określenia zmian w wytrzymałości na ściskanie, wytrzymałości na zginanie, masie, współczynniku przewodzenia ciepła czy nasiąkliwości.

Przeprowadzone badania i analizy wykazały, że możliwe jest wykorzystanie kopalnianej glinki haloizytowej w składzie zapraw cementowych jako zamiennika haloizytu uzyskanego metodą przemysłową. Wykazano, że częściowe zastąpienie cementu glinką kopalnianą w optymalnej ilości nie wpływa na pogorszenie właściwości kompozytu cementowego, a nawet powoduje poprawę wybranych parametrów. Podczas badań zaobserwowano, że dodanie glinki kopalnianej do składu kompozytów cementowych poprawia odporność na działanie wysokiej temperatury. Wyniki badań uzyskane przy zastosowaniu opisanej metodyki pozwoliły na usystematyzowanie wiedzy w zakresie wpływu cząstek glinki kopalnianej na odporność termiczną kompozytów cementowych.

Słowa kluczowe: glinka mineralna, odporność termiczna, zaprawa cementowa, właściwości mechaniczne, mikrostruktura.

Abstrakt

Thermal resistance of cement composites is a key property of building materials in view of the safety of the structure. It consists of the resistance of individual components of the cement composite and their individual characteristics. In recent years, nanotechnology has become increasingly popular in the construction sector, particularly in the development of building materials. Nanomaterials incorporated into cement composites can significantly affect their properties, including thermal resistance. Due to their small size, these particles can alter the microstructure of the cement matrix, resulting in a significant improvement in durability.

Available literature addresses the subject of fire resistance of cement composites; however, such tests are not standardized. Due to differences in research methodologies, it is challenging to make a clear assessment of how a particular admixture affects the behavior of the cement composite. Further investigation is needed on the impact of nanomaterials, particularly nanoclays, on high-temperature exposure. The dissertation allows to choose the direction of research and systematize knowledge in this area.

In this study, the impact of nanometric mining clay particles on the thermal resistance of cement composites was evaluated. The literature section characterizes the mining clay and the use of clay in industry was presented. The next part examines the literature on the effect of elevated temperature on the properties of concrete. It also presents what nanotechnology is and how carbon dioxide emissions are generated in the cement industry.

The doctoral dissertation includes a wide range of preliminary and main research, as presented in chapters 4-5. Preliminary research began with getting acquainted with the material: mining clay and comparing it with halloysite nanoclay from Sigma Aldrich company. For this purpose, the specific surface area was determined using the Blaine method and the granulometry of grain distribution was determined using the laser diffraction method. The compositions of both materials were examined using X-ray fluorescence (XRF) and energy dispersive spectroscopy (EDS) analysis as well as X-ray diffraction (XRD). Derivative Thermogravimetry (TGA/DTG) measurements and SEM analysis using microstructure scanning electron microscope were also performed. Additionally, a toxicity test of mining clay was also carried out. At the end of the preliminary tests, cement pastes were prepared in which the cement was replaced by clay by weight. The compressive strength of cement pastes

containing mining clay and halloysite nanoclay was determined. Then, main research began on cement mortars containing only mining clay as a partial replacement for cement. The development of compressive strength and flexural strength over time was investigated. The influence of the presence of clay on bulk density, water absorption and water absorption coefficient was also determined. Moreover, the samples were heated at temperatures of 300, 450, 600 and 800 °C to determine changes in compressive strength, bending strength, mass, heat conduction coefficient and water absorption.

The conducted research and analyzes have shown that it is possible to use mining halloysite clay in the composition of cement mortars as a substitute for halloysite obtained by industrial methods. It has been shown that partial replacement of cement with mining clay in the optimal amount does not deteriorate the properties of the cement composite and even improves selected parameters. During the research, it was observed that adding mining clay to the composition of cement composites improves resistance to high temperatures. The research results obtained using the described methodology allowed for the systematization of knowledge regarding the influence of mining clay particles on the thermal resistance of cement composites.

Keywords: clay mineral, thermal resistance, cement mortar, mechanical properties, microstructure.

Wykaz podstawowych oznaczeń

η – lepkość powietrza w temperaturze badania, czyli 20 °C [$Pa \cdot s$]

λ – współczynnik przewodzenia ciepła [$W/(m \cdot K)$]

ρ – gęstość materiału [g/cm^3]

ρ_{at} – gęstość alkoholu izopropylowego [g/cm^3]

ρ_s – gęstość objętościowa próbki w stanie suchym [g/cm^3]

ρ_w – gęstość wody [g/cm^3]

a – dyfuzyjność cieplna [m^2/s]

A – powierzchnia wchłaniania wody próbki [m^2]

A_c – pole przekroju poprzecznego próbki [mm^2]

b, d, l – wymiary próbki [mm]

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

c_v – objętościowa ciepło właściwe [$J/(m^3 \cdot K)$]

e – efuzyjność cieplna [$[W/(m^2 \cdot K) \cdot (s)1/2]$]

e_1 – porowatość warstwy glinki [-]

f_c – wytrzymałość na ściskanie [MPa]

$f_{c\acute{s}r}$ – średnia wytrzymałość na ściskanie [MPa]

f_z – wytrzymałość na zginanie [MPa]

$f_{z\acute{s}r}$ – średnia wytrzymałość na zginanie [MPa]

F – maksymalne obciążenie przy zniszczeniu [N]

K – stała aparatu [-]

m_i – masa startowa próbki [kg]

m_m – masa próbki nasyconej wodą [g]

m_{mat} – masa próbki nasyconej alkoholem [g]

m_s – masa próbki w stanie suchym [g]

$m_{s,dry}$ – masa próbki w stanie suchym [g]

$m_{s,sat}$ – masa próbki nasyconej stwardniałej zaprawy [g]

$m_{s,a}$ – masa pozorna próbki nasyconej stwardniałej zaprawy zanurzonej w wodzie [g]

m_t – masa próbki podczas badania [kg]

m_w – masa próbki w stanie wilgotnym [g]

m_1 – masa próbki [g]

$M1$ – masa próbki zważonej po 10 min [kg]

$M2$ – masa próbki po 90 min [kg]

$\Delta m'_{tf}$ – wartość Δm na prostych w czasie t_f [kg/m^2]

$\Delta m'_0$ – współczynnik kierunkowy [-]

Δm_t – wzrost masy w czasie [kg/m^2]

N_m – nasiąkliwość przy użyciu wody [%]

N_{mat} – nasiąkliwość przy użyciu alkoholu [%]

S – powierzchnia właściwa [m^2/g]

t – czas [s]

t_f – czas trwania testu w godzinach [h]

V – objętość warstwy badanego materiału [cm^3]

V_s – objętość próbki w stanie suchym [cm^3] mierzona przy użyciu wagi hydrostatycznej

W/C – współczynnik wodno-cementowy

W_w – współczynnik absorpcji wody przez częściowe zanurzenie [$kg/m^2 \cdot h^{0.5}$]

DTG – krzywa różniczkowa w analizie termogravimetrycznej

EDS – spektroskopia dyspersji energii

SEM – skaningowa mikroskopia elektronowa

TGA – krzywa zmian masy w analizie termogravimetrycznej

XRD – dyfrakcja rentgenowska

XRF – fluorescencyjna analiza rentgenowska

a – wyraz wolny, inaczej określany jako stała	\bar{y} – średnia wartość zmiennej zależnej
b – współczynnik regresji, inaczej określany jako współczynnik kierunkowy	$\bar{y}_{(.)}$ – średnia ogólna, dla wszystkich obserwacji
c – liczba porównywanych grup w analizie wariancji, liczba poziomów czynnika	$\bar{y}_{(i)}$ – średnia dla danego poziomu czynnika, dla badanej grupy
$cov(x, y)$ – kowariancja pomiędzy zmiennymi x i y	$\bar{y}_{(ij)}$ – poszczególne obserwacje w poszczególnych grupach
m_i – liczba osób w poszczególnych grupach	σ – odchylenie standardowe
E – wartość oczekiwana	ϕ^2 – współczynnik zbieżności
F – wynik analizy wariancji	$d \int T$ – stopnie swobody międzyobiektywne, międzygrupowe
MS_E – wariancja wewnątrzgrupowa	$d \int E$ – stopnie swobody wewnątrzobiektywne, wewnątrzgrupowe
MS_T – wariancja międzygrupowa	
$r(x, y)$ – współczynnik korelacji r-Pearsona	
R^2 – współczynnik determinacji	
SS_E – suma kwadratów wewnątrzobiektywne, wewnątrzgrupowa	
SS_T – suma kwadratów międzyobiektywne, międzygrupowa	
SSE – (z ang. <i>sum of squares error</i>) regresyjna suma kwadratów odchyłeń	
SSR – (z ang. <i>sum of squares regression</i>) resztowa suma kwadratów odchyłeń	
SST – (z ang. <i>sum of squares total</i>) całkowita suma kwadratów odchyłeń	
x – zmienna niezależna (predyktor)	
x_i – wyniki dla zmiennej niezależnej, kolejne obserwacje zmiennej wyjaśniającej	
\bar{x} – średnia wartość zmiennej niezależnej	
y – zmienna zależna (zmienna wyjaśniana, przewidywana)	
y_i – wyniki dla zmiennej zależnej, kolejne obserwacje zmiennej wyjaśnianej	

1. Wstęp

1.1 Uzasadnienie wyboru tematu

Ogromny postęp gospodarczy jaki nastąpił w minionych dziesięcioleciach mocno naraził nasze środowisko. Ilość produkowanego dwutlenku węgla stale rośnie, zgodnie z raportem Międzynarodowej Agencji Energetycznej [270] w roku 2021 światowa emisja CO₂ osiągnęła poziom 36,3 mld ton, co stanowi wzrost o 6 % względem roku poprzedniego. Za ten stan rzeczy w dużej mierze odpowiadają takie kraje jak Chiny czy Indie, gdzie zanotowano najwyższą produkcję tego gazu. Niektóre gospodarki, takie jak Unia Europejska, USA czy Japonia, w trosce o środowisko podjęły kroki w celu redukcji emisji dwutlenku węgla. W Unii Europejskiej zanotowano spadek emisji o 2.4 % względem roku 2019. Jest to zasługa regulacji prawnych [276, 277] które wyznaczają cele na rok 2030 i 2050, zgodnie z którymi dąży się do stanu neutralności emisyjnej. Rodzi się zatem pytanie, jak zredukować emisję dwutlenku węgla do atmosfery?

Branża budowlana znacząco obciąża środowisko, zarówno podczas produkcji materiałów budowlanych, towarzyszących temu zanieczyszczeń czy wszelkiego rodzaju odpadów. W przemyśle budowlanym ważną rolę odgrywają kompozyty cementowe z uwagi na ich uniwersalność, łatwość wytwarzania czy możliwość modyfikacji. Produkcja cementu odpowiada za ok. 5 % globalnej emisji dwutlenku węgla (CO₂), z czego aż 50 % powstaje podczas produkcji klinkieru a 40 % podczas spalania paliw w piecu cementowym [27]. W celu redukcji zużycia klinkieru, można stosować dodatki mineralne, które mogą również wpłynąć na zmiany parametrów kompozytów cementowych. W świetle tego zasadne są badania naukowe o charakterze poznawczym i rozwojowym, które pozwalają na kompleksowe rozpoznanie właściwości nowych produktów, możliwości ich doskonalenia oraz wprowadzania innowacyjnych rozwiązań, w szczególności w aspekcie trwałości oraz zmniejszania zużycia surowców wysoko przetworzonych.

Wśród dodatków mineralnych w składzie kompozytów cementowych, oprócz popiołu lotnego, pyłu krzemionkowego czy granulowanego żużla wielkopieczowego można znaleźć glinki takie jak haloizyt. Jest to minerał ilasty z grupy glinokrzemianów, o podłużnym, cylindrycznym kształcie na wzór rurek [232]. Morfologia haloizytu jest jednak ściśle związana z miejscem wydobycia minerału. Na świecie istnieje zaledwie kilka kopalni glinki haloizytowej. Te najbardziej znane zlokalizowane są w Nowej Zelandii, USA i w Polsce –

Kopalnia Haloizytu Dunino zlokalizowana w pobliżu Legnicy. W badaniach haloizytu pochodzącego z Polski, badacze wykazują rurową postać minerału [24, 55, 60] a także strukturę płytkowo-rurkową, z bardzo dobrze widocznymi nanorurkami haloizytowymi [132, 189]. Nanoglinka haloizytowa wpisuje się zatem w obecny trend stosowania nanomateriałów w celu modyfikacji kompozytów cementowych. Największą wadą nanomateriałów jest wysoki koszt produkcji. Produkowana nanoglinka haloizytowa w czystej postaci jest ponad 750 krotnie droższa od kopalnianej glinki haloizytowej. Z uwagi na lokalizację złoża na naszym rodzimym terenie dostęp do minerału nie stanowi trudności. Zasoby polskiego złoża szacuje się na 471 000 ton [215]. Należy jednak liczyć się z tym, że glinka kopalniana posiada różnego rodzaju zanieczyszczenia organiczne, które mogą wpływać na parametry kompozytu cementowego.

Jedną z pożądanych cech kompozytu cementowego jest odporność na oddziaływanie wysokiej temperatury. Wielu badaczy [80, 87, 95, 152, 160, 227] podjęło temat zastosowania glinki w kształtowaniu odporności kompozytów cementowych na oddziaływanie wysokiej temperatury, lecz badania te charakteryzuje odmienna metodyka przeprowadzenia badań, co uniemożliwia jednoznaczną ocenę. Dostępna literatura jest zatem niewystarczająca i wymaga dokładniejszego zbadania. Nanoglinka cechuje się małymi rozmiarami oraz dużą powierzchnią właściwą, co powoduje efekt nano-wypełnienia oraz zmniejsza ilość porów [70, 193, 194, 210]. Wysoka aktywność pucolanowa wpływa na wytworzenie większej ilości uwodnionych produktów hydratacji, co w efekcie pozwala na poprawę parametrów wytrzymałościowych [87, 95, 210, 227]. Finalnie szczelniejsza matryca cementowa z większą zawartością żelopodobnych produktów hydratacyjnych i niższą krysztalów $\text{Ca}(\text{OH})_2$ prowadzi do poprawy ognioodporności [152, 246]. Również zdolność do pęcznienia glinki pozwala wzmocnić szczelność w porach kapilarnych [59]. W celu pozbycia się nieczystości w naturalnie występującym materiale oraz zwiększeniu aktywności pucolanowej zaleca się poddać go kalcynacji w określonej temperaturze przed dodaniem do kompozytu [9, 247].

Poszukując sposobu zwiększenia trwałości kompozytów cementowych, w szczególności eksponowanych w środowisku o zmiennej temperaturze, w ramach pracy doktorskiej podjęto się realizacji zadania badawczego, którego celem jest wykazanie wpływu nanometrycznych cząstek glinki kopalnianej jako częściowego zamiennika cementu, na wybrane właściwości kompozytów cementowych sezonowanych w różnych warunkach termicznych.

Część badawczą rozprawy zapoczątkowały badania wstępne, prowadzone w kierunku porównania właściwości glinki kopalnianej, pozyskanej z kopalni Dunino (Polska), z haloizytem w wersji uzyskanej metodą przemysłową. Miały one na celu wykazanie, w jakim stopniu glinka kopalniana może być produktem alternatywnym, uwzględniając jego szczególne właściwości wykorzystywane przy tworzeniu struktur o rozmiarach nanometrycznych. Badania zasadnicze miały na celu określenie wpływu glinki kopalnianej na odporność termiczną kompozytów cementowych.

1.2 Struktura rozprawy

Rozprawa doktorska dzieli się na część główną i załącznikową. Na część główną składają się streszczenie w języku polskim i angielskim, wykaz podstawowych oznaczeń oraz osiem rozdziałów. Część główną dopełnia bibliografia składająca się z 277 pozycji.

Rozdział pierwszy, stanowiący wstęp pracy, przedstawia uzasadnienie wyboru tematu oraz strukturę rozprawy.

W rozdziale drugim zamieszczono przegląd literatury, a w nim podział na sześć podrozdziałów. Pierwszy przedstawia charakterystykę glinki kopalnianej, drugi glinę w przemyśle. W trzecim podrozdziale omówiono wpływ podwyższonej temperatury na właściwości betonu. Czwarty podrozdział porusza temat nanotechnologii, a piąty emisji dwutlenku węgla. Ostatni, czyli szósty podrozdział, jest podsumowaniem przeglądu literatury.

W rozdziale trzecim przedstawiono tezy i cel pracy.

W rozdziale czwartym zawarto metodykę i program badań. Podrozdział pierwszy opisuje przedmiot badań, materiały wykorzystane do badań, zestawienie i składy mieszanek oraz opis przygotowania i sezonowania próbek w laboratorium. Podrozdział drugi przedstawia zakres badań. W ostatnich dwóch podrozdziałach opisano przeprowadzenie badań wstępnym oraz przeprowadzenie badań zasadniczych.

Rozdział piąty zawiera wyniki badań i ich analizę. Dzieli się na dwa podrozdziały, pierwszy dotyczy badań wstępnych, natomiast drugi badań zasadniczych.

W rozdziale szóstym przedstawiono analizę statystyczną.

W ostatnim rozdziale sformułowano wnioski do pracy wraz z podsumowaniem. Na końcu znajduje się bibliografia oraz spis rysunków i tabel. Dopelnienie pracy stanowi część załącznikowa ze szczegółowym przedstawieniem wyników badań.

2. Przegląd literatury

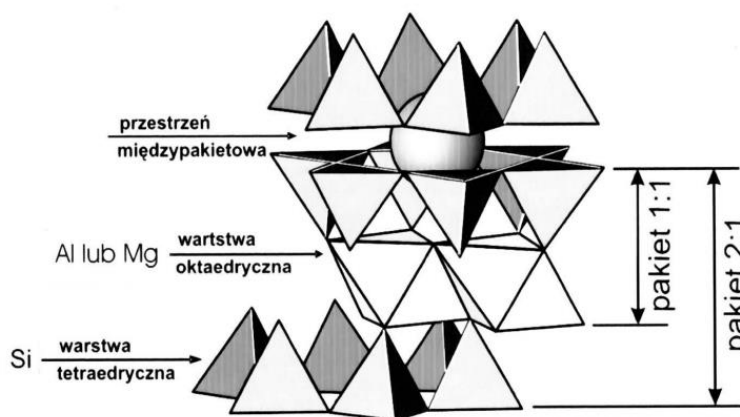
2.1 Glinka kopalniana

Budowa wewnętrzna minerałów ilastych

Minerały ilaste obejmują różne grupy krzemianów. Pod względem chemicznym zaliczane są do uwodnionych krzemianów glinu (Al) i magnezu (Mg). Krzemiany warstwowe i warstwowo-wstęgowe występujące we frakcji iłowej gruntów spoistych, składają się z warstwy tetraedrycznej i oktaedrycznej, które łączą się w większe jednostki, tzw. pakiety. Wyróżnia się:

- Pakiety typu 1:1, czyli minerały dwuwarstwowe zawierające warstwę tetraedryczną i oktaedryczną;
- Pakiety typu 2:1, czyli minerały trójwarstwowe zawierające warstwę tetraedryczną, oktaedryczną i tetraedryczną;
- Pakiety typu 2:1:1, gdzie między dwoma pakietami typu 2:1 zamknięta jest warstwa oktaedryczna [106, 182, 213].

Na rys. 1 przedstawiono model struktury wewnętrznej minerałów ilastych [18]. Taka struktura stworzona jest z nakładających się na siebie warstw płaskiej sieci czworościanów $[\text{SiO}_4]^{4-}$ i ośmiościennej grupy stworzonych z kationów glinu i anionów tlenu $[\text{AlO}_4]^{5-}$. W pakiecie 1:1 warstwa metalohydroksylowa jest jednostronnie przyłączona do warstwy krzemotlenowej, a pakiety pozostają trwale związane dzięki wiązaniom wodorowym.



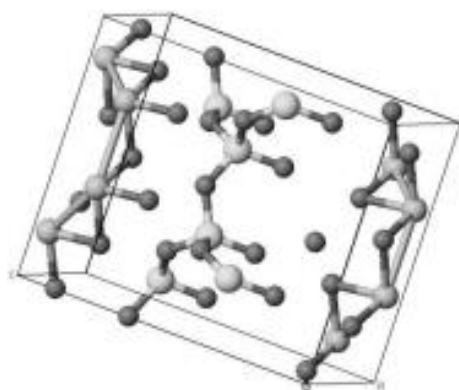
Rysunek 1. Model struktury wewnętrznej minerałów ilastych [18].

W pakiecie 2:1 warstwa metalohydroksylowa znajduje się pomiędzy warstwami krzemotlenowymi. Taki model budowy materiałów ilastych pozwala na przybranie kształtu cienkich blaszek, co ułatwia połączenie ze strukturami wodnymi i pomaga uzyskać wysoką plastyczność [182].

Grupę minerałów trójwarstwowych zbudowaną w pakiecie 2:1 dzieli się na trzy podgrupy: montmorylonitu, wermikulitu i illitu. Podgrupa montmorylonitu charakteryzuje się znaczną odległością między pakietami, która pozwala na wnikanie wody. Minerale z tej grupy odznaczają się dużą nasiąkliwością i sorpcyjnością. Do tej podgrupy należy montmorylonit (MMT), który posiada wzór chemiczny $(Al_{4-x}Mg_x)[Si_8O_{20}](OH)_4$. W tym mineralu odległości pomiędzy pakietami zależą od liczby cząsteczek wody oraz wielkości kationów wprowadzonych do struktury, dzięki czemu montmorylonit znajduje zastosowanie jako napełniacz do polimerów. W podgrupie wermikulitu odległości między pakietami są nieco mniejsze niż w podgrupie montmorylonitu. Minerale z tej podgrupy wykazują wysoką zawartość magnezu. Mineral z tej grupy, czyli wermikulit, o wzorze chemicznym $(Mg,Fe,Al)_3[Al_4Si_4O_{10}](OH)_2 \cdot 4H_2O$, zwiększa swoją objętość pod wpływem podgrzewania. W czasie obróbki w wysokiej temperaturze wermikulit jest w stanie zwiększyć swoją objętość nawet 20-krotnie. W podgrupie illitu przestrzenie międzypakietowe są częściowo lub całkowicie zapełnione jonami potasu. Minerale z tej grupy wykazują niską rozciągliwość. Do tej grupy należą takie minerały jak talk czy muskowit. W talku, o składzie chemicznym $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$ pomiędzy pakietami występuje tylko oddziaływanie Van der Waalsa, co powoduje kruchość i podatność na łuszczenie. Muskowit, to mineral o wzorze $K_2(Al_2)_2[Si_6Al_2O_{20}](OH)_4$, który wyróżnia się wysoką łupliwością, sprawdza się jako doskonały izolator elektryczny i termiczny. Do grupy minerałów trójwarstwowych zalicza się także chloryty, które składają się z pakietów 2:1:1. Minerale z tej grupy charakteryzują się kolorem zielonym. Reprezentant tej grupy, czyli chloryt, wykorzystywany jako rudy żelaza, posiada wzór chemiczny $(Fe,Mg,Al)_6[SiAl_4O_{10}](OH)_2$ [182, 213].

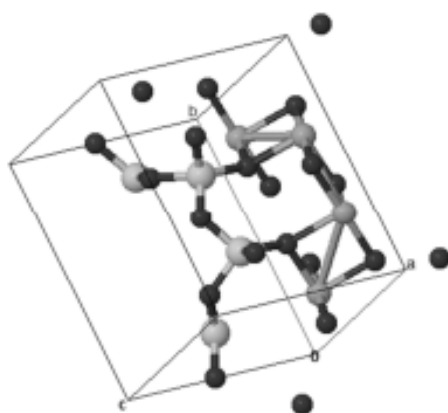
W grupie minerałów dwuwarstwowych, w której podstawowym elementem strukturalnym jest pakiet kaolinitowy typu 1:1, znajdziemy takie minerały jak haloizyt czy kaolinit. Haloizyt może występować w dwóch postaciach [4, 60, 132, 191, 213, 232]:

- uwodnionej (10 Å), zawierającej cztery cząsteczki H₂O tworzące warstwę monomolekularną w przestrzeni międzypakietowej o wzorze chemicznym: Al₂Si₂O₅(OH)₄ · nH₂O (rysunek 2);
- zdehydratyzowanej (7 Å) w wzorze chemicznym Al₂Si₂O₅(OH)₄ zwanej również metahaloizytem (rysunek 3).



Halloysite 10Å	
C1m1	
a [Å]	5.200
b [Å]	8.920
c [Å]	10.250
α [°]	90
β [°]	100
γ [°]	90

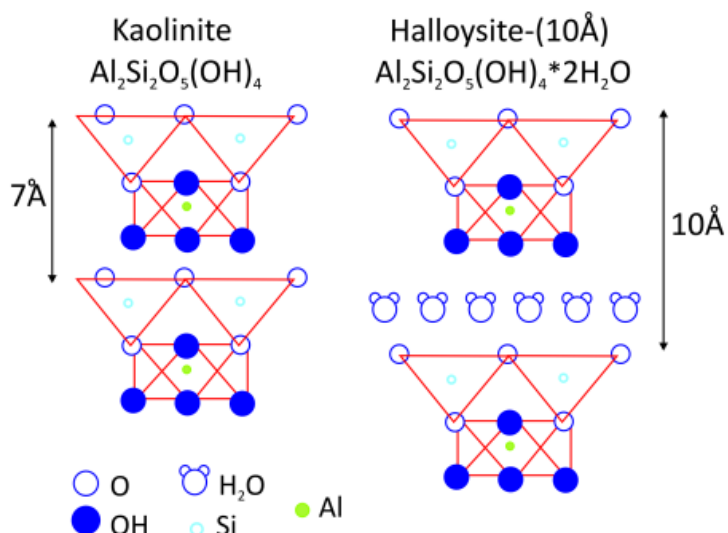
Rysunek 2. Struktura uwodnionego haloizytu 10 Å [208].



Halloysite 7Å	
C1m1	
a [Å]	5.150
b [Å]	8.900
c [Å]	7.570
α [°]	90
β [°]	100
γ [°]	90

Rysunek 3. Struktura odwodnionego haloizytu 7 Å [208].

W uwodnionej postaci haloizytu odległość między płaszczyznami wynosi 10,1 Å. Natomiast w postaci odwodnionej odległość ta wynosi 7,2 Å, co przedstawia rysunek 4.



Rysunek 4. Struktura kaolinitu i haloizytu [115].

Różnica między tymi odległościami równa jest grubości warstwy monomolekularnej cząsteczki wody, czyli 2,9 Å [213]. Haloizyt jest produktem wietrzenia bazaltu [189]. Uwodniony haloizyt bardzo łatwo traci wodę zawartą między warstwami tetraedryczną i oktaedryczną. Po ogrzaniu powyżej temperatury 400 °C postępująca kalcynacja powoduje odszczepienie grup OH i powstanie luk strukturalnych, w których miejsce mogą znaleźć różne jony i cząsteczki [34, 35, 185]. Wskutek kalcynacji haloizyt 10 Å przechodzi w haloizyt 7 Å. Odwrotna reakcja nie jest już taka prosta. Istnieje metoda polegająca na interkalowaniu haloizytu 7 Å octanem potasu. Podstawowym krokiem jest wymiana octanu potasu na wodę podczas mieszania interkalatu z wodą. W efekcie końcowym otrzymuje się haloizyt 10 Å jako tzw. interkalat wtórny [222]. Cechami sprzyjającymi interkalacji są duże rozmiary rurek haloizytowych i mała zawartość żelaza [92].

Kolejnym minerałem w grupie minerałów dwuwarstwowych jest kaolinit o wzorze krystalochemicznym $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$. Jego struktura składa się z tetraedrycznej warstwy krzemotlenowej oraz oktaedrycznej warstwy glinotlenowodorotlenowej. Na warstwę tetraedryczną składają się połączone między sobą czworościany, w których w centrum znajduje się krzem otoczony anionami tlenowymi. W warstwie oktaedrycznej znajdują się ośmiościany połączone krawędziami z jonem glinu w środku i jonami tlenu wraz z grupą wodorotlenową wokół. Między pakietami wytwarzają się wiązania wodorowe, pozwalające na wchodzenie między pakiety cząsteczek wody i przyłączenie kationów do jonów

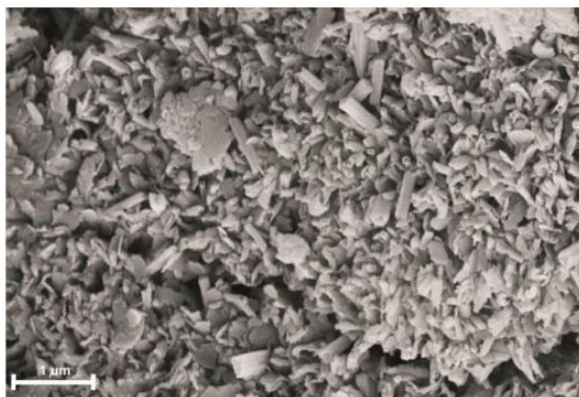
tlenkowych [33, 182, 213]. Wspominany wcześniej haloizyt definiowany jest jako uwodniony kaolinit [103].

Obydwa minerały z podgrupy minerałów dwuwarstwowych, haloizyt i kaolinit, są do siebie bardzo podobne. Łączy je zbliżona budowa, skład oraz geneza. Haloizyt powstaje z kaolinitu wskutek działania różnych geologicznych i hydrotermalnych procesów [208]. Strukturę obydwu minerałów przedstawiono na rysunku 4 [115]. Minerały te, to dioktaedryczne krzemiany warstwowe 1:1, a pod względem składu uwodnione glinokrzemiany. Z rysunku jasno wynika, że warstwy silikatowa i grupy OH są identyczne w odniesieniu do obydwu minerałów. Istotną różnicą jest obecność wody. W przypadku haloizytu 10 Å właśnie obecność wody wyróżnia ten minerał na tle podgrupy kaolinitu, a jej zawartość szacuje się na 12 % [4, 103]. W kaolinitcie obydwie warstwy utrzymywane są za pomocą silnych wiązań wodorowych między tlenem z warstwy tetraedrycznej a atomem wodoru z warstwy oktaedrycznej. Oprócz tego w haloizycie, w przeciwieństwie do kaolinitu, znajdziemy dużą ilość podstawień atomów glinu [208].

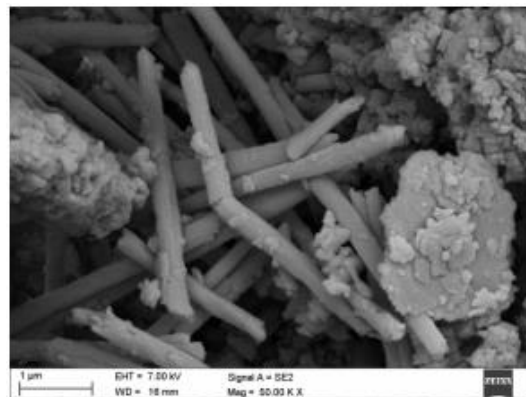
Morfologia glinki haloizytowej

O haloizycie po raz pierwszy napisał Berthier P. w 1826 roku [28]. Nazwa minerału pochodzi od nazwiska geologa Omaliosa d'Halloya, który w XVIII wieku, jako pierwszy przeanalizował strukturę tego minerału [4, 136]. Po prawie 100 latach Mehmel M. [143] odkrył, że pod nazwą haloizyt kryją się dwie różne substancje: jedna uwodniona, dla której pozostawił nazwę haloizyt, a druga odwodniona, którą nazwał metahaloizytem.

Haloizyt ma podłużny, cylindryczny kształt na wzór rurek. Zdarza się także, że przyjmuje strukturę płytkową lub sferyczną [24, 55, 60, 92, 213, 232]. Morfologia jest ściśle powiązana z miejscem wydobywania minerału oraz warunkami w jakich powstawał [4, 232]. Rurki mają długość w przedziale 0.02-30 µm, grubość w przedziale 0.05-0.2 µm, a średnica mieści się w przedziale 0.05-0.50 µm. Niektórzy badacze sugerują wykorzystanie nanorurek haloizytowych jako zamiennika dużo droższych nanorurek węglowych [4, 214]. W badaniach haloizytu pochodzącego z Polski, badacze wykazują rurową postać minerału [24, 55, 60] a także strukturę płytkowo-rurkową, z bardzo dobrze widocznymi nanorurkami haloizytowymi – rysunek 5 i 6 [132, 189].

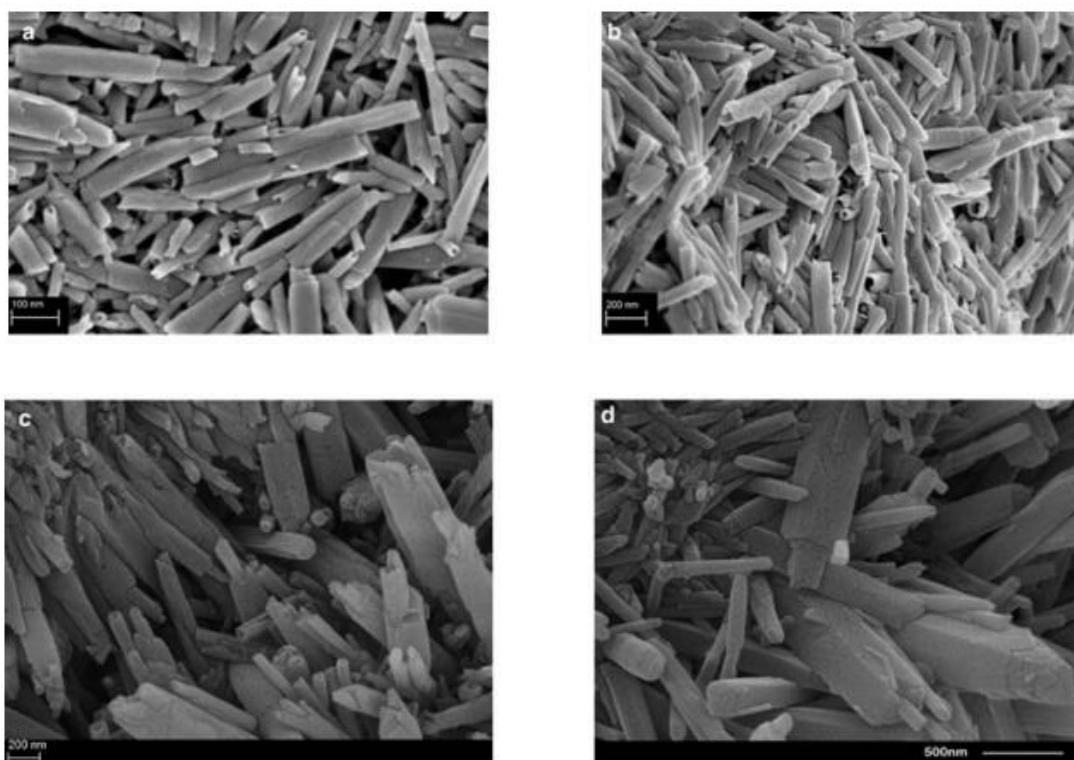


Rysunek 5. Zdjęcie SEM warstwowo-rurowej struktury surowego haloizytu z kopalni Dunino w Polsce [189].

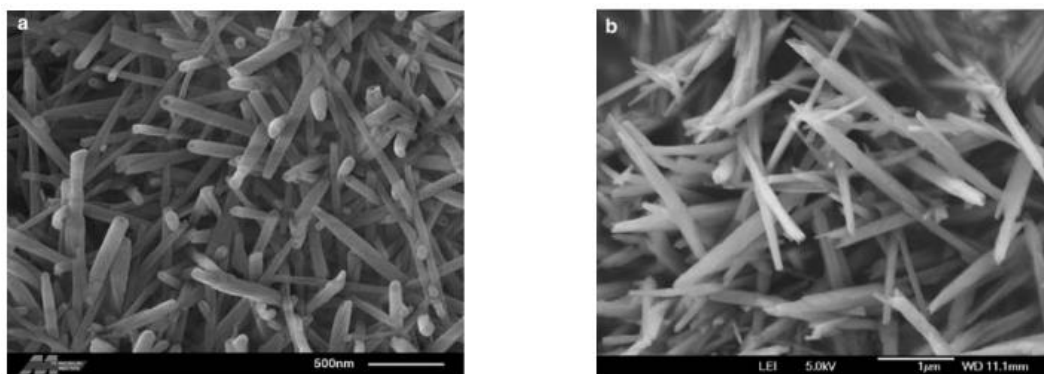


Rysunek 6. Zdjęcie SEM Haloizytu z kopalni Dunino w Polsce z widocznymi nanorurkami oraz nanopłytkami [132].

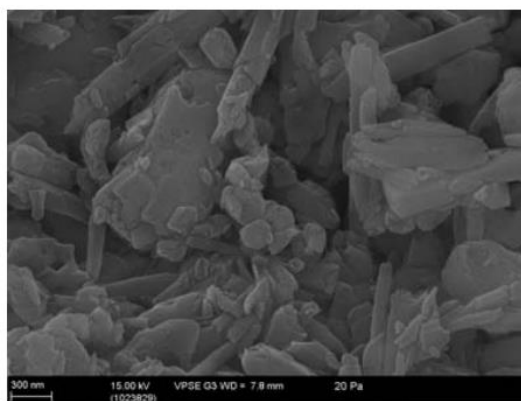
Badacze w swojej pracy wykazali [232], że morfologia glinki haloizytowej ściśle związana jest z jej pochodzeniem. Na rysunku 7(a-d) przedstawiono zdjęcia SEM haloizytu pochodzącego z kopalni Dragon w stanie Utah (USA). Minerale ma podłużny kształt przypominający rurki. Chińskie złoża haloizytu przedstawione na rysunku 8(a-d) zawierają głównie haloizyt o podłużnym, cylindrycznym kształcie. Haloizyt z Nowej Zelandii, ukazany na rysunku 9, ma charakter mieszany zarówno rurek cylindrycznych i wielokątnych.



Rysunek 7. Obrazy SEM różnych morfologii haloizytu z kopalni Dragon, Utah. (a) i (b) Rurki cylindryczne (c) Rurki cylindryczne i wielokątne (d) Rurki wieloboczne [232].



Rysunek 8. Obrazy SEM morfologii haloizytu z kopalni w Chinach
(a) Rurki cylindryczne z Dafang, Guizhou; (b) Rurki wielokątne z Yiliang, Yunnan [232].



Rysunek 9. Obrazy SEM morfologii haloizytu z kopalni w Matauri Bay, Northland w Nowej Zelandii [232].

Charakterystyka glinki haloizytowej

Powierzchnia właściwa, tak jak i morfologia glinki, zależy od miejsca jej pochodzenia [4, 232]. Powierzchnia właściwa wysuszonego materiału z kopalni Dunino w Polsce wynosi $60.8 \text{ m}^2/\text{g}$, natomiast objętość porów $0.28 \text{ cm}^3/\text{g}$ [189, 231]. W przypadku materiału badanego przed suszeniem badacze wykazują powierzchnię właściwą na poziomie $45.64 \text{ m}^2/\text{g}$ i całkowitą objętość porów równą $0.19 \text{ cm}^3/\text{g}$ [211]. Haloizyt z kopalni Camel Lake w USA ma powierzchnię właściwą równą $49.5 \text{ m}^2/\text{g}$ i całkowitą objętość porów równą $0.25 \text{ cm}^3/\text{g}$, a powierzchnia właściwa glinki z Nowej Zelandii to zaledwie $22.1\text{-}23.2 \text{ m}^2/\text{g}$ [245]. Inni badacze [170] badaniu poddali próbki uzyskane z Shiyan w prowincji Hubei (w skrócie Hal-SY), Tongling, w prowincji Anhui (Hal-TL) Linfen, w prowincji Shanxi (Hal-LF) Chenxi oraz w prowincji Hunan (Hal-CX) w Chinach. Wykazali, że próbki Hal-LF, Hal-

CX i Hal-TL mają większe powierzchnie, między 55 a 58 m²/g, niż próbka Hal-SY o powierzchni właściwej równej 26 m²/g.

Z reguły glinka haloizytowa występuje w kolorze białym (rysunek 10), jednak w przypadku zastąpienia jonów Al i Si jonami Fe³⁺, Cr³⁺, Ti⁴⁺ otrzymuje się kolor żółty, zielony lub brązowy, tak jak w przypadku glinki z kopalni Dunino (rysunek 11) [208].

W mineralie kopalnianym, oprócz ditlenku krzemu (SiO₂) oraz tritlenku diglinu (Al₂O₃) możemy znaleźć żelazo (Fe) lub magnetyt (Fe₂O₃), które pochodzą z hematytu (α-Fe₂O₃) lub maghemitu (γ-Fe₂O₃). W przypadku zielonej barwy haloizytu w składzie znajdzie się także tlenek chromu (III) Cr₂O₃ [92]. Dzięki wysokiej zawartości żelaza glinka wykazuje zdolności absorbowania siarkowodoru czy amoniaku [34, 35]. Haloizyt, z uwagi na budowę nanorurkową, znajduje zastosowanie jako nośnik cząsteczek o właściwościach katalitycznych, takich jak nanocząstki srebra, palladu, kobaltu czy tytanu [63] oraz wykazuje dużą pojemność adsorpcyjną. Odznacza się także wysoką odpornością chemiczną w szerokim zakresie pH [33].



Rysunek 10. Glinka z firmy Sigma Aldrich w kolorze białym.



Rysunek 11. Glinka z kopalni Dunino w kolorze brunatnym.

Aby poprawić właściwości fizykochemiczne, można wprowadzić modyfikacje chemiczne takie jak aktywacja kwasowa i zasadowa oraz interkalacja [26]. Interkalacji, czyli zjawisku

wiązania niewielkich cząsteczek, wewnątrz cząsteczek związków wielkocząsteczkowych podlegają trzy grupy substancji [4]:

- związki tworzące silne wiązania wodorowe z krzemem, zawierające grupę NH_2 lub OH ;
- substancje oddziałujące z warstwą krzemionki poprzez silne oddziaływania dipolowe;
- sole organiczne metali alkanicznych oddziałujące z warstwą tlenku glinu przez własne aniony.

Interkalacja nie zachodzi w całkowicie odwodnionym haloizycie [4].

Glinki haloizytowe jako materiały ilaste mają zdolność do oddziaływania zarówno z substancjami organicznymi jak i nieorganicznymi. Zatrzymywanie cząstek w haloizycie może zachodzić na różne sposoby: przez adsorpcję na wewnętrznych i zewnętrznych ścianach, krystalizację, ładowanie cząsteczek między szczeliny i interkalację [208].

Glinka haloizytowa jest także nietoksyczna i biokompatybilna, co pozwala na zastosowanie jej w branży medycznej i kosmetycznej a także wpisuje się w założenia „zielonej nanotechnologii” [117, 128, 192, 221]. Z uwagi na kształt i strukturę nanorurki haloizytowe stają się naturalnymi pojemnikami w skali nano, pozwalającymi w sposób kontrolowany dostarczać glicerol jako środek nawilżający w branży kosmetycznej [53].

Minerały kopalniane cechuje niski koszty pozyskania materiału. Glinka kopalniana jest aż 764 razy tańsza niż jej produkowany odpowiednik. Za 1 kg glinki haloizytowej z firmy Sigma Aldrich zapłacimy 2292.72 PLN brutto [275] a za glinę z kopalni Dunino tylko 3 PLN brutto za tą samą ilość. Z uwagi na niski koszt, glinka kopalniana może konkurować z dużo droższymi nanorurkami węglowymi.

2.2 Glinka w przemyśle

Wykorzystanie glinki haloizytowej

Glinka haloizytowa ma bardzo szeroki zakres zastosowań. Wykorzystanie jej jako dodatek do kompozytów cementowych to jedna z mniej rozwiniętych dziedzin. Główne branże

w jakich wykorzystuje się ten materiał to medyczna, ceramiczna czy kosmetyczna, z uwagi na wysoką zdolność sorpcyjną, odporność chemiczną czy właściwości katalityczne i antybakteryjne [213].

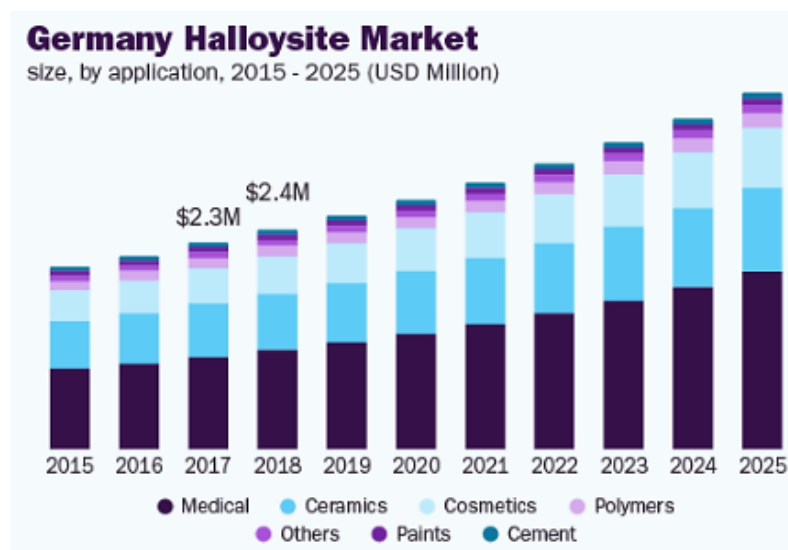
Glinkę haloizytową wykorzystuje się jako:

- składnik przy produkcji leków o powolnym uwalnianiu [60, 132]. Gdy leki i glinki są podawane jednocześnie, zdolność wchłaniania zmniejsza się w wyniku interakcji z lekiem;
- nośniki leków [184, 196] dzięki właściwościom strukturalnym, dużej powierzchni właściwej oraz dużej objętości porów. Z uwagi na budowę cząsteczki glinki, lek może być zamknięty w świetle rurki lub może zostać zaadsorbowany na powierzchni zewnętrznej [133, 142];
- wypełniacz do kompozytów polimerowych [1, 46, 49] dzięki poprawie właściwości mechanicznych i termicznych;
- wykorzystanie w procesie wypalania klinkieru w piecu cementowym [64];
- glinkę kosmetyczną [213]. Może być stosowana jako półprodukt (na przykład do samodzielnego przygotowania maski) lub jako składnik kosmetyku. Glinka pochłania wilgoć i tłuszcz, dzięki czemu stanowi składnik podkładów czy pudrów;
- katalizator w procesach chemicznych [40, 199];
- adsorbent do oczyszczania gazów i cieczy procesowych [37, 76];
- dodatek do oczyszczania ścieków [198];
- składnik geosyntetycznych wykładzin ilowych [190];
- dodatek do farb (np. aby w sposób kontrolowany uwolnić środki antykorozyjne) [2];
- dodatek w czasie spalania biomasy, RDF i węgla w energetyce [179]. Katalityczne właściwości glinki w czasie procesu spalania ułatwiają spalanie węglowodorów ciężkich;

- składnik w przemyśle grzewczym. Glinka haloizytowa ułatwia zarastanie powierzchni grzewczych kotłów oraz zapobiega procesom aglomeracji w kotle [179];
- sorbent oraz dodatek w produkcji wysokiej jakości porcelany [118].

Analiza światowego rynku

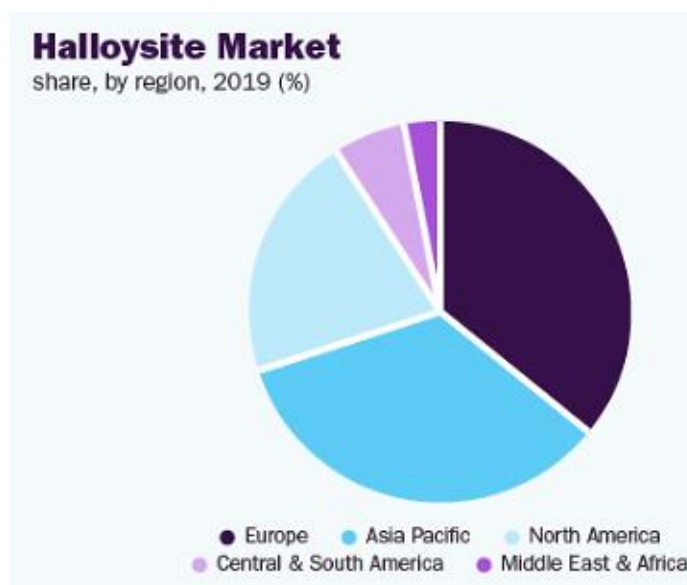
Wielkość globalnego rynku haloizytu stale rośnie. W roku 2019 było to 33,0 mln USD, w roku 2022 – 35,3 mln USD a na rok 2025 szacuje się, że będzie to 50,21 mln USD. Analiza przygotowana przez Grand View Research [196], umieszczona na rysunku 12 przedstawia wzrost rynku niemieckiego z podziałem na branże w latach 2015-2025. Widoczne jest, że największą część rynku zajmuje branża medyczna. Kolejnymi są branża ceramiczna czy kosmetyczna. Branże takie jak polimerowa, produkcji farb czy cementowa stanowią niewielki procent rynku. Autorzy raportu zaobserwowali, że haloizyt Ultra Hallopure firmy I-Minerals, produkt wytwarzany przez jedną z największych firm, został przetestowany jako nowy materiał do leczenia ran [101]. Takie odkrycie może przyczynić się do wzrostu zapotrzebowania na glinę. W branży kosmetycznej z uwagi na immobilizację składnika fazy stałej i przedłużenie uwalniania składników płynnych, przewiduje się wzrost zapotrzebowania na produkt podczas wytwarzania kremów, żelów czy balsamów.



Rysunek 12. Prognozowany wzrost rynku niemieckiego z podziałem na branże w latach 2015-2025[196].

Autorzy w swoim raporcie [196] prognozują ok. 7 % roczny światowy wzrost w produkcji zaawansowanych produktów haloizytowych do zastosowań medycznych, kosmetycznych

i filtracyjnych. W raporcie przewiduje się znaczny popyt przemysłu ceramicznego, dzięki wpływowi gliny na poprawę właściwości mechanicznych. Glinka najpewniej znajdzie szersze zastosowanie przy produkcji płytek ceramicznych. Zapotrzebowanie na te produkty będzie rosło w krajach rozwijających się takich jak Indie, Chiny czy Brazylia, gdzie buduje się wiele nowych budynków użyteczności publicznej, takich jak galerie handlowe, biurowce, restauracje. Haloizyt jest także dodawany do ceramiki sanitarnej. Do wzrostu rynku haloizytu przyczynić się może rozwój sektora hotelarskiego oraz gastronomicznego HORECA. Kolejną branżą, gdzie autorzy raportu przewidują wzrost jest przemysł budowlany a dokładniej produkcja farb czy nanokompozytów polimerowych. Nanorurki haloizytowe dzięki unikalnemu kształtowi, zwiększają przyczepność powłok i farb. Oprócz tego taki dodatek pozwala na eliminację grzybów na płytkach ściennych. Autorzy podkreślają, że nanorurki haloizytowe stały się ostatnio przedmiotem wielu badań, jako nowy rodzaj dodatku poprawiającego właściwości mechaniczne, termiczne i ognioodporne polimerów. Stosowane są także jako wypełniacz w polichloroku winylu, polistyrenie, polietylenie dużej gęstości i politereftalanie etylenu. Prognozuje się wzrost zapotrzebowania na glinę haloizytową przy produkcji cementu. Zatem temat pracy wpasowuje się w oczekiwania rynku w kwestii zgłębienia wiedzy w zakresie zastosowania gliny haloizytowej w technologii kompozytów cementowych. Na rysunku 13 znajduje się wykres przedstawiający światowy rynek analizowanego materiału w roku 2019 z podziałem na regiony świata.



Rysunek 13. Światowy rynek haloizytu z podziałem na regiony [196].

Największą część rynku w roku 2019 zajmuje Europa, następnym dużym graczem jest region Azji Południowej. Autorzy raportu przewidują przemieszczanie się baz produkcyjnych z krajów europejskich do krajów azjatyckich, z uwagi na dużo tańsze koszty produkcji w tych krajach. Taki zwrot wydarzeń może przyczynić się do rozwoju rynku azjatyckiego i wyparcia Europy z roli lidera. Przewiduje się, że Chiny zdominują popyt na produkty w regionie Azji i Pacyfiku w okresie objętym prognozą. To właśnie w Chinach znajdują się główne zakłady produkcyjne takich marek kosmetycznych jak Unilever, czyli brytyjska korporacja transnarodowa, czy Procter & Gamble Company. To może wpłynąć na wzrost zapotrzebowania na glinę w chińskim przemyśle kosmetycznym.

Światowa produkcja haloizytu w roku 2016 wyniosła 25 000 ton. W tym samym czasie produkcja kaolinu szacowana była na 37 mln ton, co przekłada się na 4 % wzrost względem roku poprzedniego. Stany Zjednoczone nadal przodowały w produkcji rafinowanego kaolinu, następnie Niemcy, Brazylia, Turcja i Ukraina [61]. Grand View Research [196] przewidują ograniczone rezerwy w wydobywaniu gliny haloizytowej w porównaniu z podobnymi glinami. Mimo, że światowe firmy wydobywcze takie jak Applied Minerals, Inc. czy Imerys przeznaczają znaczne sumy na poszukiwanie nowych złóż, to do tej pory nie zarejestrowano nowych kopalni. Może to wpłynąć na wyczerpanie światowych rezerw i zmniejszenie rynku mimo obiecujących właściwości i szerokiego zakresu zastosowań gliny haloizytowej.

Analiza polskiego rynku

W Polsce znajduje się jedna z 3 największych na świecie kopalni gliny haloizytowej. Jest to kopalnia Dunino zlokalizowana w okolicy Legnicy w województwie dolnośląskim (rysunek 14). Początkowo złożo udokumentowane zostało jako złożo haloizytowe, obecnie zostało uznane jako złożo kaolinitowe [132].

Właścicielem złoża oraz jedynym polskim producentem jest firma Intermark, która od 30 lat prowadzi działalność rozwojową i naukowo-badawczą związaną z przetwarzaniem haloizytu [272]. Koncesja na eksploatację złoża trwa do 2029 roku. W roku 2018 wydobyto 1 350 ton haloizytu. Zasoby złoża szacuje się na 471 000 ton, jednak udokumentowane wynoszą 375 000 ton [215]. Złożo zajmując obszar prawie 2 ha. Odległość między warstwą stropową i spągową złoża wynosi między 3,5 a 18,8 m. Występujący tam haloizyt jest produktem wietrzenia z trzeciorzędnych skał bazaltowych. Z uwagi na jednorodny skład został

zakwalifikowany do drugiej grupy zmienności złoża wg skali Baryszewa. W warstwie wierzchniej złoża występują piaski gliniaste oraz bazalt [132].



Rysunek 14. Kopalnia haloizytu Dunino Sp. z o. o. [272]

Pozyskany przez producenta haloizyt znajduje zastosowanie jako:

- składnik sorbentów do pochłaniania cieczy i gazów Halosorb. Halosorb jest niepalnym granulatem mineralnym, który bardzo szybko pochłania wszelkie ciecze, pozostawiając suchą nawierzchnię. Cieszy się dużym zainteresowaniem, ponieważ jest bardzo chłonny i może być stosowany wielokrotnie;
- element złożów filtracyjnych do filtrów i biofiltrów. Biofiltry ze złożami haloizytowymi wyróżniają się wysokimi właściwościami sorpcyjnymi. Takie filtry, w porównaniu do filtrów z materiałów organicznych, posiadają dłuższy okres eksploatacji, stabilniejszą strukturę, małą zmienność oporów przepływu oraz stabilne parametry oczyszczania gazów procesowych. Oprócz tego taki filtr wyróżnia się bogactwem makro i mikroelementów niezbędnych do życia mikroorganizmów, co powoduje brak konieczności dodatkowego odżywiania;
- haloizytowy dodatek do spalania biomasy Agro. Taki dodatek zmniejsza skalę negatywnych zjawisk związanych ze składowaniem i transportem biomasy oraz redukuje negatywne procesy podczas spalania takie jak szlakowanie powierzchni ogrzewanych kotłów, emisja pyłów czy spiekanie się zboża;

- środek do likwidacji ptaszyńca Halodrob. Jest to naturalny produkt mineralny bez biocydów, czy innych środków chemicznych, łatwo przyczepia się do części ciała insektów i zwalcza je. Uszkadza powłoki insektów, powodując utratę przez nie płynów organicznych, blokuje ruchy oraz organy a przy tym nie jest szkodliwy dla ptaków;
- mineralny dodatek do pasz. Poprawia jakość i higienę pasz a także konsystencję i trwałość. Pozwala na wydłużenie czasu wchłaniania składników odżywczych a także uzupełnia niedobory żelaza, potasu, magnezu i pierwiastków śladowych;
- dodatek do nawozów i środków ochrony roślin. Pozwala na spowolnienie procesu wymywania substancji czynnych z gleby, dzięki czemu ilość aktywnych substancji przyswajanych wrasta 2-3 krotnie. Pozwala także na przechowywanie wody dzięki wysokiej porowatości haloizytu. Posiada także pożądane przez glebę składniki takie jak fosfor, potas, wapń, magnez, sód, siarka, żelazo;
- komponent do farb i polimerów. Pozwala na wzrost parametrów wytrzymałościowych o 20-30 %, wzrost indeksu tlenowego, redukcję wytwarzanego dymu, czy poprawę właściwości termicznych kompozytu. Haloizyt stosuje się przy produkcji kompozytów polimerowych w technologii ENTEX, co pozwala na produkcję wysokiej klasy farb i polimerów [272].

2.3 Wpływ podwyższonej temperatury na właściwości betonu

Beton w warunkach działania wysokiej temperatury znacząco traci swoje parametry, takie jak wytrzymałość betonu, moduł sprężystości i gęstość, z uwagi na wieloskładnikowy charakter [74, 87]. Zachodzące zmiany wewnątrz struktury betonu postępują wraz z rosnącą temperaturą. Aby zbadać wpływ podwyższonej temperatury na właściwości betonu, należy przeanalizować każdy ze składników betonu osobno, następnie wzajemne relacje między elementami takimi jak:

- stwardniały zaczyn cementowy (zastosowany cement, wskaźnik W/C);
- rodzaj kruszywa oraz wielkość ziaren;
- pory i pustki powietrzne;

- zbrojenie w postaci prętów, kabli, włókien, mat czy siatek, jeśli występuje;
- rysy i pęknięcia powstałe w procesie hydratacji, eksploatacji czy zmiennych warunków atmosferycznych;
- zastosowane domieszki i dodatki [25];

a także:

- wymiary badanych próbek;
- metodykę podjętych badań;
- szybkość nagrzewania;
- wilgotność początkową [3].

W betonie poddanym działaniu wysokiej temperatury, już w 100 °C mogą pojawiać się pierwsze odpryskiwania. W temperaturze 300-400 °C wytrzymałość na ściskanie betonu ulega znacznemu pogorszeniu. W kolejnym zakresie temperatury, czyli 500-600 °C spadki wytrzymałości na ściskanie wynoszą ponad 50 % a w strukturze zachodzą nieodwracalne zmiany. Beton jest wtedy niezdolny do przenoszenia obciążeń [3, 108, 109, 166].

Zmiany zachodzące w betonie możemy badać przy pomocy analizy makroskopowej lub mikroskopowej. Wyróżniamy trzy poziomy obserwacji struktury betonu:

- molekularny występujący w skali ηm ;
- mikrostrukturalny, niewidoczny dla ludzkiego oka, występujący w skali μm ;
- makrostruktury, widoczny ludzkim okiem, występujący w skali mm [25].

2.3.1 Klasyfikacja ogniowa

W klasyfikacji ogniowej można wyróżnić trzy główne kategorie jakim podlegają poszczególne wyroby czy elementy konstrukcji. Pierwszą z nich jest reakcja na ogień a klasyfikacji podlegają materiały budowlane. Zgodnie z europejskim systemem klasyfikacji reakcji na ogień [264] PN-EN 13501-1+A1:2010 *Klasyfikacja ogniowa wyrobów budowlanych i elementów budynków. Część 1: Klasyfikacja na podstawie wyników badań reakcji na ogień*, wyróżnia się siedem klas: A1 i A2, B-E oraz F, gdzie znajdują się materiały

nie spełniające wymagań klasy E. Oprócz tego materiały klasyfikuje się także w zależności od wskazania poziomu emisji dymu (s_1 , s_2 i s_3) oraz płonących kropeł (d_0 , d_1 i d_2). Materiały wykonane z betonu, takie jak bloczki betonowe wypadają w klasyfikacji reakcji ogniowej najkorzystniej, otrzymując klasę A1. Drugą kategorią jest rozprzestrzenianie się ognia a klasyfikacji podlegają elementy powierzchniowe. Wyróżnia się trzy klasy: Nie rozprzestrzeniający ognia NRO, Słabo rozprzestrzeniający ogień SRO i silnie rozprzestrzeniający ogień – RO. Ostatnią z kategorii jest odporność ogniowa, którą zgodnie z normą [265] PN-EN 13501-2:2016-07 *Klasyfikacja ogniowa wyrobów budowlanych i elementów budynków. Część 2: Klasyfikacja na podstawie wyników badań odporności ogniowej, z wyłączeniem instalacji wentylacyjnej*, opisuje się jako zdolność elementu budowlanego do utrzymania swoich właściwości konstrukcyjnych podczas wystawienia na działanie wysokich temperatur, czyli takich, które odpowiadają warunkom pożarowym przez określony czas. Miarą odporności ogniowej jest czas [min], który mierzymy od rozpoczęcia pożaru do osiągnięcia jednego z trzech kryteriów granicznych przez badany element: nośności ogniowej R, szczelności ogniowej E, izolacyjności ogniowej I.

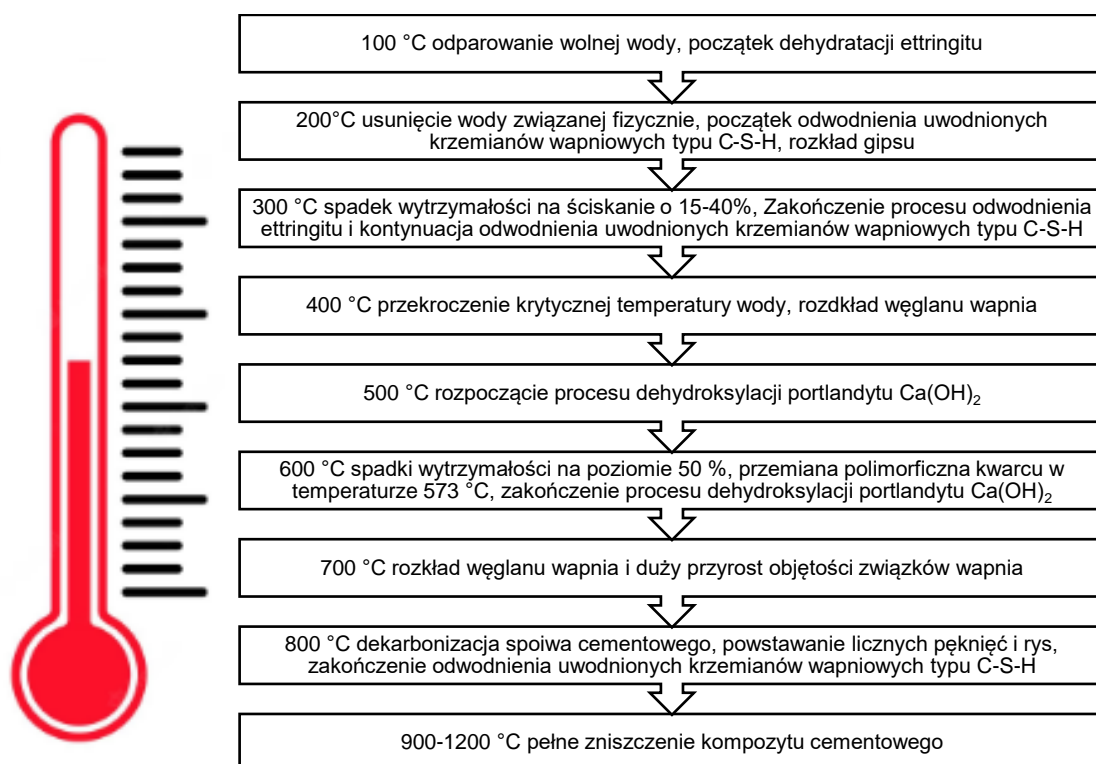
Do głównych zalet betonu w warunkach pożarowych należy zaliczyć: stosunkowo długi czas w jakim betonowa konstrukcja pracuje w sposób odpowiedni oraz brak wydzielania się trujących gazów.

Do jednych z groźniejszych podczas pożaru materiałów należy polichlorek winylu, znany jako PCV. W wyniku spalania tego materiału wydzielają się znaczne ilości lotnych substancji toksycznych, dymu i sadzy, co powoduje ogromne zagrożenie dla człowieka jak i środowiska. Wyroby wykonane z PCV topią się w temperaturze 212 °C [94]. W przypadku betonu temperatura 600 °C uznana jest za temperaturę graniczną, w której traci on swoją integralność [166].

2.3.2 Kompozyty cementowe w warunkach podwyższonej temperatury

W kompozycie cementowym wyraźnie występuje faza stała (kruszywo), spoiwo (matryca cementowa) i granica między komponentami (strefa przejściowa zaczyn-kruszywo). Kompozyty cementowe składają się z utwardzonej pasty cementowej jako bazy, która powstaje w wyniku uwodnienia cementu i wody oraz mieszaniny różnych materiałów nieorganicznych, metalicznych i polimerowych. Większość kompozytów cementowych odróżnia się je od typowego betonu tym, że nie zawierają w swym składzie grubego

kruszywa [234]. Za to, jak zachowa się kompozyt cementowy odpowiedzialny jest każdy z produktów włączonych do składu, jak rodzaj użytego kruszywa i cement, współczynnik wodno-cementowy czy wykorzystane dodatki i domieszki. Na szkodliwy wpływ wysokiej temperatury mają wpływ różne czynniki, z których można wyróżnić degradację produktów hydratacji cementu czy wzrost ciśnienia wewnątrz porów [59, 74]. Na rysunku 15 przedstawiono podsumowanie zmian zachodzących w kompozycie cementowym z podziałem na temperatury opisanych w materiałach źródłowych [13, 43, 45, 51, 68, 107, 135, 168, 174, 176].



Rysunek 15. Podsumowanie zmian zachodzących w kompozycie cementowym z podziałem na temperaturę [13, 43, 45, 51, 68, 107, 135, 168, 174, 176].

W 100 °C następuje odparowanie wolnej wody i zaczyna się proces dehydratacji ettringitu. Przy 200 °C następuje proces usuwania wody związanej fizycznie zostaje usuwana, zaczyna się proces odwodnienia uwodnionych krzemianów wapniowych typu C-S-H a także rozkład gipsu. W temperaturze 300 °C obserwuje się wyraźny spadek wytrzymałości na ściskanie o 15-40 %. Proces dehydratacji ettringitu kończy się, a proces odwodnienia krzemianów wapniowych trwa nadal. W 400 °C następuje przekroczenie krytycznej temperatury wody (374 °C) oraz rozkład węgla wapnia. Przy wzroście temperatury do 500 °C rozpoczyna się proces dehydroksylacji portlandytu $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Przy 600 °C wytrzymałość na ściskanie spada

o 50 %, następuje także przemiana polimorficzna kwarcu (573 °C), a proces dehydroksylacji portlandytu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kończy się. W 700 °C z uwagi na rozkład węgla wapnia i duży przyrost objętości związków wapnia, w kompozycie pojawiają się rysy i pęknięcia. W temperaturze 800 °C następuje dekarbonizacja spoiwa cementowego, a proces odwodnienia uwodnionych krzemianów wapniowych typu C-S-H kończy się. W kolejnym zakresie temperaturowym, czyli 900-1200 °C dochodzi do zniszczenia kompozytu cementowego.

2.3.3 Zastosowanie glinki w kształtowaniu odporności kompozytów cementowych

Beton, mimo wysokiej odporności na działanie wysokiej temperatury, niską przewodność i wysokie ciepło właściwe, wymaga wprowadzenia pewnych modyfikacji, aby uzyskać jak najkorzystniejsze parametry przeciwdziałania warunkom pożarowym. W tym celu stosuje się odpowiedni cement, kruszywo odporne na wysokie temperatury czy różnego rodzaju dodatki i domieszki [5, 99, 175, 195]. Wielu badaczy prowadziło badania z zastosowaniem popiołu lotnego [177, 239, 240], mielonego żużlu wielkopieczowego [50, 177, 203] czy pyłu krzemionkowego [86, 187, 217]. Inni autorzy, w celu poprawy właściwości mechanicznych w wysokich temperaturach, stosowali dodatek włókien polipropylenowych [17, 93, 237].

Badacze [80, 87, 95, 152, 160, 227] w swoich pracach eksperymentalnych podjęli temat zastosowania glinki w kształtowaniu odporności kompozytów cementowych na oddziaływanie wysokiej temperatury. Dostępna literatura nie jest jednak wystarczająca i wymaga dokładniejszego zbadania.

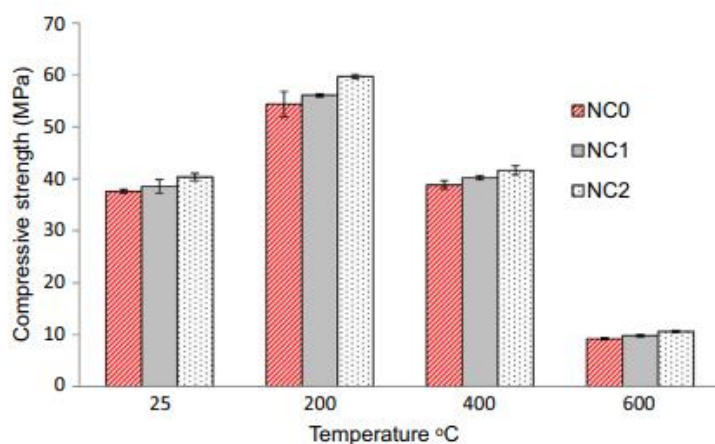
Nanoglinki, to nanocząsteczki warstwowych krzemianów mineralnych. Autorzy [90] przyrównali je do drobnoziarnistych cząstek ujętych w struktury arkuszy położonych jeden na drugim. Zgodnie ze składem chemicznym glinek dzieli się je na montmorylonit, bentonit, kaolinit, hektoryt i haloizyt [165, 167, 171]. Nanoglinki z uwagi na mały rozmiar i dużą powierzchnię właściwą wypełniają wolne przestrzenie w matrycy cementowej, co wpływa na zmniejszenie wielkości porów i porowatości [70, 193, 194, 210]. Pełnią także rolę aktywatora przyspieszającego reakcje pucolanowe oraz pozwalają na wytworzenie większej ilości uwodnionych produktów hydratacji takich jak wodorokrzemian wapnia C-S-H lub wodoroglinian wapnia C-A-H, a nawet mieszaniny obudwu tych produktów C-A-S-H [125, 130, 201] i mniejszej ilości wodorotlenku wapnia, co znacząco przekłada się na wzrost wytrzymałości [87, 95, 210, 227]. Matryca cementowa o większej zawartości żelopodobnych produktów hydratacyjnych i niższej zawartości kryształów $\text{Ca}(\text{OH})_2$ znacząco poprawia

ognioodporność zapraw [152, 246]. Szkodliwe działanie kryształów $\text{Ca}(\text{OH})_2$ polega na pojawianiu się licznych pęknięć na skutek rozkładu wodorotlenku wapnia na wapń i wodę. Nanoglinki wzmacniają także najsłabsze miejsca w zaczynie, czyli strefę zaczyn-kruszywo, co wpływa na wzrost wytrzymałości oraz przepuszczalności.

Kolejną cechą wpływającą na poprawę odporności ogniowej jest zdolność do pęcznienia. Glinka na skutek wchłaniania wody, ulega pęcznieniu, co wzmacnia efekt wypełnienia w porach kapilarnych [59]. Znaczenie ma także czystość glinki, dlatego ważne jest przygotowanie materiału polegające na wygrzaniu materiału przed zastosowaniem go w składzie kompozytu cementowego. Taki zabieg oprócz pozbycia się nieczystości naturalnie występujących w złożu zwiększa aktywność pucolanową w wyniku kalcynacji w określonej temperaturze [9, 247].

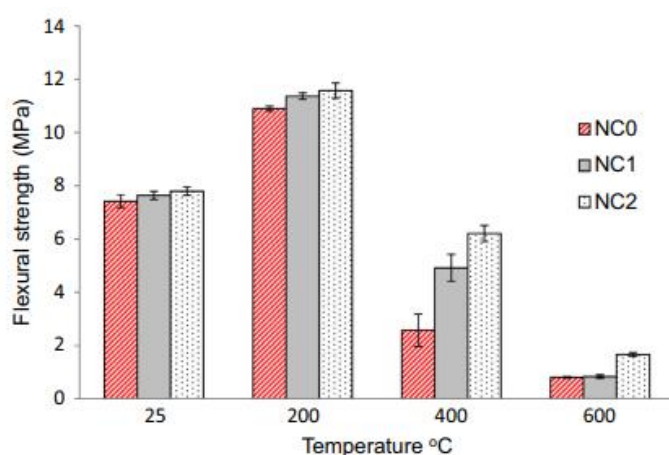
Następnym atutem nanoglinek jest ich naturalne występowanie, co pozwala na obniżenie kosztów pozyskania takiego materiału. Włączenie go do składu kompozytu cementowego jako zamiennika cementu oprócz poprawy odporności ogniowej wpływa znacząco na zmniejszenie produkcji cementu, redukcję kosztów i zanieczyszczenia środowiska [140].

Irshidat MR, Al-Saleh MH [87] w swojej pracy wykonali zaprawy z zawartością nanoglinki w ilości 0, 1 i 2 % masy cementu, oznaczając je odpowiednio NC0, NC1, NC2. Aby sprawdzić, jak glinka wpłynie na odporność termiczną zapraw, poddali je wygrzewaniu w temperaturze 200, 400 i 600 °C. Na rysunku 16 przedstawiono wytrzymałość na ściskanie zapraw, a na rysunku 17 wytrzymałość na zginanie zapraw poddanych wygrzewaniu. Badacze zaobserwowali, że w przypadku obydwu badanych parametrów wygrzewanie próbek w temperaturze 200 °C poprawiło znacznie parametry wytrzymałościowe, a najwyższą wytrzymałość na ściskanie uzyskano dodając 2 % glinki do zaprawy. W przypadku temperatury 400 °C zanotowano spadek wytrzymałości na ściskanie względem próbek badanych w temperaturze 200 °C, lecz wzrost względem zapraw w temperaturze kontrolnej 25 °C, a najwyższą wytrzymałość na ściskanie uzyskano również dodając 2 % glinki do zaprawy. W przypadku temperatury równej 600 °C zauważono gwałtowny spadek parametrów wytrzymałościowych w odniesieniu do temperatury kontrolnej. Nanoglinka wykazała swój korzystny wpływ również w najwyższej badanej temperaturze. Zaobserwowano aż 15 % wzrost wytrzymałości na ściskanie zaprawy NC2 względem zaprawy bez glinki (NC0).



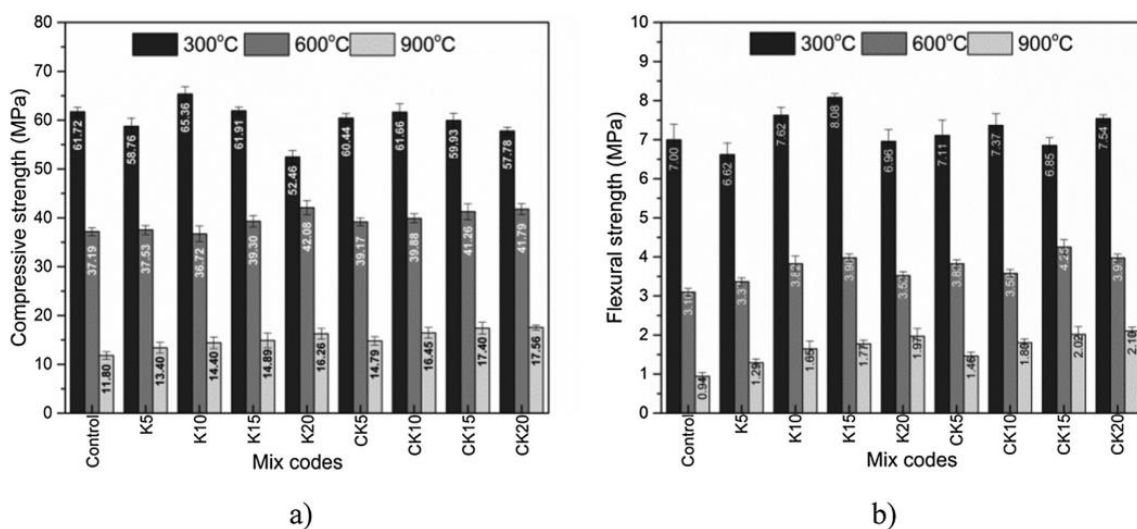
Rysunek 16. Wytrzymałość na ściskanie zapraw cementowych poddanych działaniu podwyższonej temperatury [87].

Badacze [87] zanotowali ok. 50 % wzrost wytrzymałości na zginanie po wygrzaniu próbek w temperaturze 200 °C. W przypadku temperatury 400 °C zanotowano spadek wytrzymałości na ściskanie względem próbek badanych 200 °C, lecz zwiększył się korzystny wpływ nanoglinki. Zaprawa NC2 wygrzewana w temperaturze 400 °C wykazała aż o 140 % wyższą wytrzymałość na zginanie względem próbki NC0 w tej samej temperaturze. Badacze tłumaczą to zjawisko prawdopodobnym powstaniem dodatkowej fazy C-S-H, co znacznie wzmocniło strukturę badanej próbki. W przypadku najwyższej temperatury dodanie 2 % nanoglinki poprawiło aż o 106 % wytrzymałość na zginanie w odniesieniu do próbki bez glinki.



Rysunek 17. Wytrzymałość na zginanie zapraw cementowych poddanych działaniu podwyższonej temperatury [87].

Karatas M, Benli A, Arslan F. [95] w swoich badaniach wprowadzali do zapraw kaolin (K) i wygrzewany przez 3 h w temperaturze 600 °C kalcynowany kaolin (CK) w ilości 5, 10, 15 i 20 % masy cementu. Próbkę poddali wygrzewaniu w temperaturze 300, 600 i 900 °C. Na rysunku 18 przedstawiono wyniki wytrzymałości na ściskanie i wytrzymałości na zginanie.



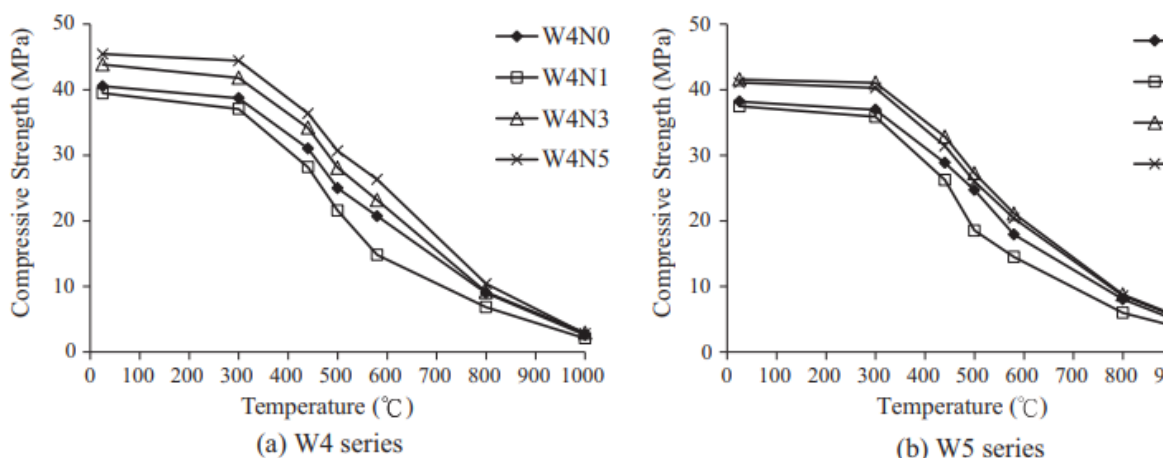
Rysunek 18. Wytrzymałość zapraw cementowych poddanych działaniu podwyższonej temperatury (a) na ściskanie i (b) na zginanie [95].

Autorzy badań zaobserwowali, że w przypadku temperatury 300 °C najwyższą wytrzymałość na ściskanie wykazała zaprawa K10. Dodanie 15 % gliny również wpłynęło pozytywnie na wytrzymałość na ściskanie. Dodanie gliny kalcynowanej CK nie przyczyniło się do wzrostu wytrzymałości w tej temperaturze. Samo wygrzanie wpłynęło na wzrost wytrzymałości na ściskanie odpowiednio o 3,87%, 8,68%, 22,01%, 17,45% i 8,24% w przypadku zapraw kontrolnej, K5, K10, K15 i K20, w odniesieniu do ich odpowiedników w temperaturze pokojowej. Badacze tłumaczą taki wzrost w przypadku zapraw K10 i K15, zwiększeniem aktywacji niewygrzanego kaolinu i gotowością cząstek do hydratacji. Po osiągnięciu przez próbki temperatury 600 °C najwyższą wytrzymałość na ściskanie zaobserwowano w przypadku zaprawy K20. Wytrzymałość spadła tylko o 13,2 % względem wytrzymałości badanej w temperaturze pokojowej, podczas gdy w przypadku zaprawy kontrolnej spadek wyniósł aż 37,37 %. Tylko w przypadku zaprawy K10 zanotowano spadek względem zaprawy kontrolnej w badanej temperaturze. Po wygrzaniu w 900 °C najwyższą wytrzymałość wykazano w przypadku zaprawy CK20. Najniższą wytrzymałość odnotowano w przypadku zaprawy kontrolnej, a spadek względem wyniku otrzymanego w temperaturze pokojowej wyniósł aż 80,13 %. W przypadku wytrzymałości na zginanie badacze wykazali,

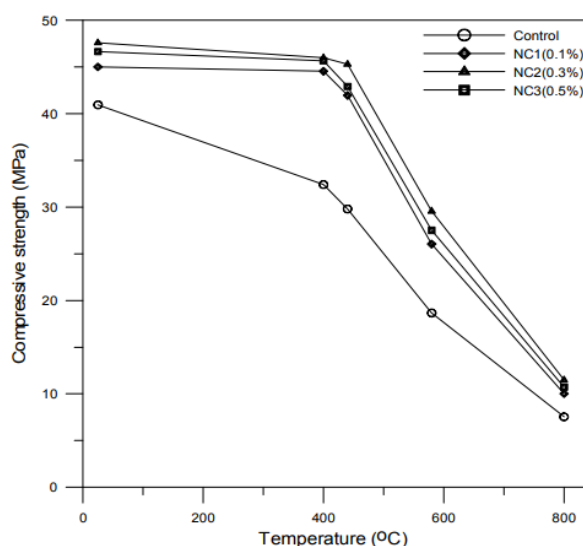
że wprowadzenie do mieszanki kaolinu w ilości 15 % wpłynęło na wzrost o 1,08 MPa. W przypadku zaprawy kontrolnej w temperaturze 300 °C, wytrzymałość wyniosła 7 MPa. Najwyższą wytrzymałość na zginanie w temperaturze 600 °C, wykazano w przypadku zaprawy CK15. W najwyższej badanej temperaturze najkorzystniej wypadła zaprawa CK20. Po osiągnięciu temperatury 600 °C, w przypadku zapraw z grupy K i zaprawy kontrolnej zanotowano spadek między 44.44 % a 62.19 % w porównaniu z wynikami wytrzymałości po 28 dniach w temperaturze kontrolnej. W przypadku temperatury 900 °C spadek wyniósł między 73.33 % a 89.02 % w porównaniu z wynikami wytrzymałości po 28 dniach w temperaturze kontrolnej.

W swojej pracy Wang WC [227] wykonał betony z dodatkiem nanoglinki w ilości 0.1-0.5 % masy cementu z dwoma różnymi wskaźnikami W/C równymi 0.4 i 0.5. Autor badał wytrzymałość na ściskanie betonów poddanych wygrzewaniu w temperaturze 300, 440, 500, 580, 800 i 1000 °C oraz temperaturze kontrolnej równej 25 °C. Na rysunku 19 przedstawiono wyniki badania wytrzymałości na ściskanie w funkcji temperatury w odniesieniu do obydwu wskaźników W/C. Zastąpienie cementu glinką w ilości 0.1 % nie wykazało żadnej poprawy wytrzymałości w przypadku wszystkich badanych betonów. Dopiero wymiana min 0.3-0.5 % masy cementu na glinkę wpłynęła na poprawę parametrów wytrzymałościowych. W przypadku współczynnika W/C równego 0.4, najwyższe wytrzymałości rozpatrywane w zakresie oddziaływania przyjętych temperatur wykazuje beton z 0.5 % zawartością glinki, natomiast w przypadku współczynnika W/C równego 0.5 najwyższe wytrzymałości uzyskał beton z 0.3 % zawartością glinki. Zaobserwowano, że istnieje związek między ilością glinki i wody, co wpływa na wytrzymałość na ściskanie betonów poddanych wygrzewaniu w wysokich temperaturach.

Ho CM, Tsai WT. [80] badali odporność termiczną betonów modyfikowanych nanoglinką w ilości 0.1, 0.3 i 0.5 % masy cementu. Betony poddane były działaniu temperatury 400, 440, 580 i 800 °C. Na rysunku 20 przedstawiono wyniki badania wytrzymałości na ściskanie betonów w funkcji temperatury. Po osiągnięciu temperatury 400 °C, w przypadku betonu kontrolnego zanotowano spadek aż o 8.5 MPa w odniesieniu do temperatury kontrolnej. Dla tych samych warunków temperaturowych, korzystny wpływ nanoglinki pozwolił na zmniejszenie spadków do 1-2 MPa w przypadku betonów NC1, NC2 i NC2. Najwyższe wyniki wytrzymałości na ściskanie w całym badaniu uzyskano w odniesieniu do betonu NC2 z 0.3 % zawartością glinki.



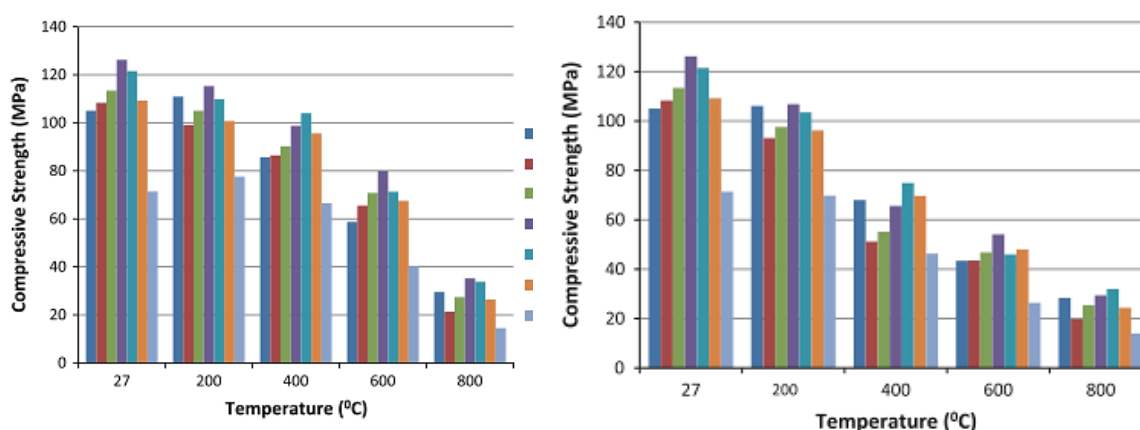
Rysunek 19. Porównanie wytrzymałości na ściskanie betonu poddanego działaniu różnych środowisk wysokotemperaturowych [227].



Rysunek 20. Wpływ termiczny na wytrzymałość na ściskanie betonów modyfikowanych nanoglinką NC [80].

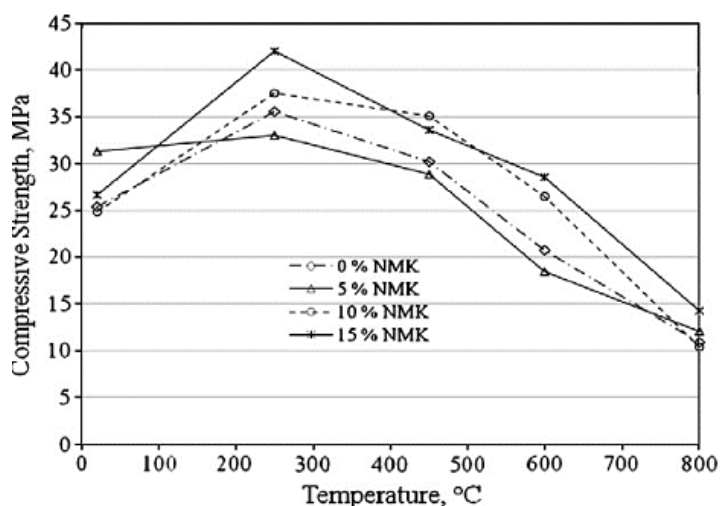
Nadeem A, Memon SA, Lo TY [160] w swojej pracy wykonali badanie wytrzymałości na ściskanie betonów poddanych działaniu następujących temperatur: 27, 200, 400, 600 i 800 °C. Betony modyfikowali metakaolinem w ilości 5, 10 i 20 % masy cementu (MK5, MK10 i MK20). Badacze wykorzystali dwie metody chłodzenia próbek po wygrzaniu: powolne chłodzenie w powietrzu i szybkie chłodzenie w wodzie. W pierwszej metodzie po wygrzaniu piec wyłączano a próbki pozostawiono do ostygnięcia w piecu przez noc przy otwartych drzwiczkach i badano po 24 h. W drugiej metodzie gorące próbki po wygrzaniu

natychmiast wyjmowano z pieca i umieszczono w pojemniku wypełnionym wodą o temperaturze pokojowej i trzymano je tam przez 5 ± 2 min. Miało to nawiązywać do sytuacji gaszenia ognia wodą z węża strażackiego. Na rysunku 21 przedstawiono wyniki wytrzymałości na ściskanie betonów w podwyższonej temperaturze: (a) w warunkach powolnego chłodzenia, (b) w warunkach szybkiego chłodzenia. W betonach modyfikowanych metakaolinem w warunkach powolnego chłodzenia zaobserwowano spadek wytrzymałości na ściskanie do 9 %, 22 %, 40 % i 81 % w przypadku temperatury 200, 400, 600 i 800 °C. W warunkach szybkiego chłodzenia zaobserwowano spadek wytrzymałości na ściskanie do 15 %, 53 %, 60 % i 82% odpowiednio w temperaturach 200, 400, 600 i 800 °C. Większe straty wytrzymałości w przypadku metody szybkiego chłodzenia wynikają z dużego szoku termicznego jakiego doznają badane betony.



Rysunek 21. Wytrzymałość na ściskanie betonów w podwyższonej temperaturze (a) w warunkach powolnego chłodzenia, (b) w warunkach szybkiego chłodzenia [160].

Morsy M.S. i in., [152] w swojej pracy wykonali zaprawy modyfikowane nanometakaolinem w ilości 0, 5, 10 i 15 % masy cementu, które następnie poddali wygrzewaniu w temperaturach 250, 450, 600 i 800 °C. Na rysunku 22 przedstawiono wyniki badania wytrzymałości na ściskanie zaprawy cementowej NMK w funkcji temperatury.



Rysunek 22. Wytrzymałość na ściskanie zaprawy cementowej NMK w funkcji temperatury [152].

Badacze zaobserwowali wzrost wytrzymałości na ściskanie w temperaturze 250 °C o odpowiednio 28.4, 5.2, 33.7 i 36.6 % w przypadku zapraw 0 NMK, 5 NMK, 10 NMK i 15 NMK względem zapraw w temperaturze kontrolnej. Wzrost wytrzymałości w tej temperaturze może wynikać z dodatkowego uwodnienia nieuwodnionych ziaren cementu w wyniku działania pary wodnej pod wpływem tzw. efektu autoklawizowania wewnętrznego. W temperaturze 800 °C zanotowano spadek o odpowiednio 57, 61.5, 58.1 i 46.5 % w przypadku zapraw 0 NMK, 5 NMK, 10 NMK i 15 NMK względem zapraw w temperaturze kontrolnej. Najwyższą odporność ogniową wykazują zaprawy z 10 i 15 % dodatkiem nanometakaolinu. Badacze tłumaczą [152], że wzrost wytrzymałości na ściskanie zapraw cementowych z nanometakaolinem może być spowodowany reakcją pucolanową amorficznego glinokrzemianu ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) z fazą CH. Matryca cementowa o większej zawartości żelopodobnych produktów hydratacyjnych i niższej zawartości kryształów $\text{Ca}(\text{OH})_2$ poprawiła ognioodporność zapraw [246].

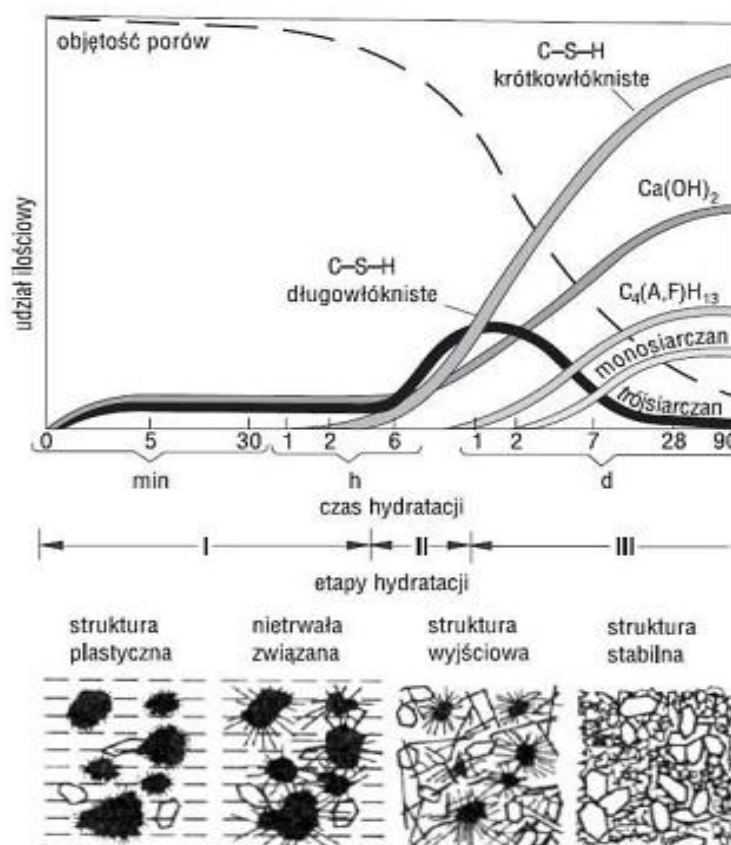
2.3.4 Zaczyn cementowy w warunkach podwyższonej temperatury

Podczas narażenia betonu na działania wysokiej temperatury, oprócz przemian krystalicznych zachodzących głównie w materiałach kruszywowych, to w zaczynie dochodzi do wielu zmian skutkujących rozpadem struktury betonu. Zmiany te zależą od składu fizykochemicznego zaczynu cementowego. W przypadku niskiej temperatury mamy do czynienia głównie z odparowywaniem wody. Przy wyższej temperaturze w zaczynie zachodzą zmiany w składzie chemicznym, które skutkują powstawaniem różnych efektów degradacji betonu. Zaczyn cementowy, to najważniejszy składnik kompozytów

cementowych, determinujący jego właściwości mechaniczne [25]. Stwardniały zaczyn cementowy składa się z:

- uwodnionych krzemianów wapnia, nazywanych w skrócie C-S-H,
- wodorotlenku wapnia,
- uwodnionych glinianów,
- glinożelazianów i glinosiarczanów wapnia,
- pozostałości nieuwodnionych ziaren cementu,
- węgla wapnia,
- porów.

Wszelkie zmiany otoczenia, w tym zmiany temperaturowe, wpływają na parametry zaczynu. W początkowej temperaturze, czyli 20 °C, woda, która później ulega odparowaniu zajmuje między 30 a 60 % zaczynu. Wraz z rosnącą temperaturą z matrycy usuwana jest wilgoć. W temperaturze 70-80 °C ma miejsce dysocjacja i początek dehydratacji ettringitu, czyli fazy AFt. Ettringit wraz z monosulfatem zwanym AFm, to krystaliczne produkty hydratacji cementu [68]. Ettringit mający wzór chemiczny $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ powstaje w zaczynie bardzo szybko, a jego kryształy są możliwe do wykrycia za pomocą metody rentgenowskiej już po 1 godzinie. W temperaturze 93 °C zaczyn cementowy zaczyna się rozszerzać z powodu odparowywania pary wodnej zawartej w porach [45, 135]. W temperaturze 100-110 °C odparowuje cała wolna woda z matrycy cementowej. Zaczynają powstawać także pierwsze mikropęknięcia. W temperaturze 100-300 °C usuwana jest woda nieodparowująca, czyli woda międzywarstwowa i kapilarna. Usuwana jest z zaczynu w procesie dehydratacji różnych faz [51, 174]. Na rysunku 23 przedstawiono ilościowe zmiany fazowego składu zaczynu. Z wykresu wynika, że między 4 min a 6 godziną hydratacji zawartość ettringitu jest stała. Po tym czasie wzrasta, osiąga maksimum po 24 h, które utrzymuje się do 48 godzin. Po tym czasie jego ilość maleje [113].



Rysunek 23. Ilościowe zmiany fazowego składu zaczynu [113].

Zobrazowany na rysunku 23 przebieg zmian ettringitu, dotyczący temperatury 20-30 °C zapewnia odpowiedni czas wiązaniu dzięki wystarczającej ilości żelowej fazy uwodnionych krzemianów wapnia [113]. Między 120 a 163 °C dochodzi do rozkładu gipsu $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i jego ilość w matrycy cementowej znacznie spada [43]. W temperaturze 80-150 °C rozpoczyna się dehydratacja żelu C-S-H. Ten proces jest odwracalny. Dzięki ponownej rehydratacji zaczynu i wzrostowi wilgotności spadki wytrzymałościowe mogą zostać odbudowane, jeśli temperatura nie będzie wyższa od 300 °C [224]. W temperaturze pomiędzy 150-180 °C żel tobermorytowy traci swoją stabilność [77]. Tobermoryt, to hydrat krzemianu wapnia o wzorze chemicznym: $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ lub $\text{Ca}_5\text{Si}_6(\text{O}, \text{OH})_{18} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. W temperaturze 300 °C kończy się proces dehydratacji ettringitu, lecz dehydratacja fazy C-S-H trwa nadal. Ważne jest osiągnięcie temperatury 374 °C, bowiem jest to krytyczna temperatura wody, w której przechodzi ona w stan gazowy. Dochodzi do rozkładu węgla wapnia oraz przemiany składników krzemionki [176]. W tak wysokiej temperaturze woda międzywarstwowa i kapilarna została już usunięta. Następnym etapem jest utrata wody związanej chemicznie.

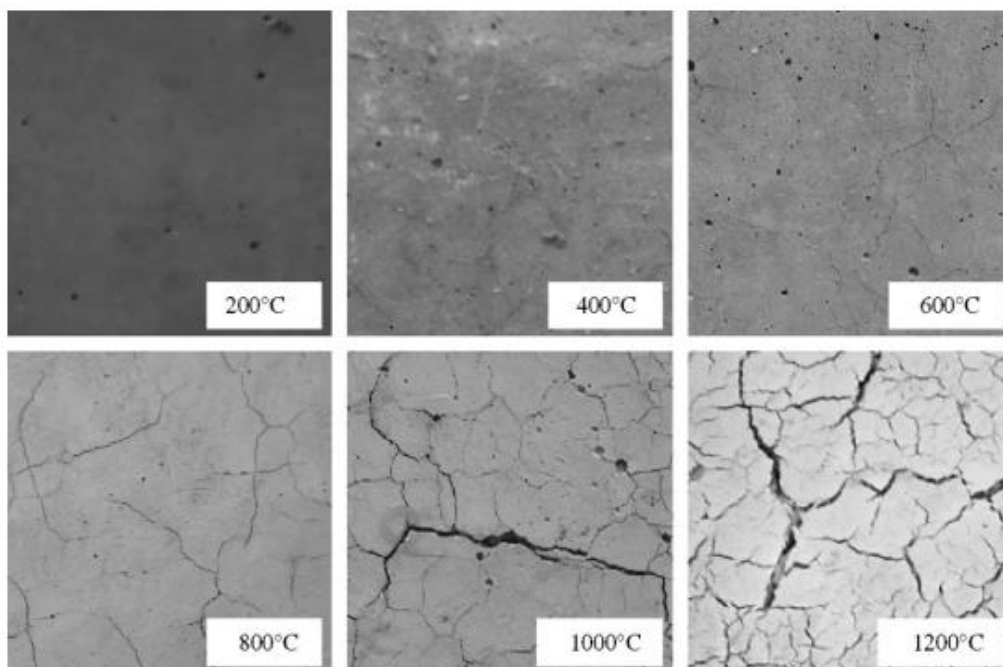
Proces dehydroksylacji portlandydu przebiega w temperaturze 450-550 °C, przedstawia się go następująco: $(\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O})$ [68]. Wodorotlenek wapnia zamienia się w wolne wapno i wodę, która wkrótce zostaje usunięta. Dokładnie w temperaturze 573 °C następuje nagły wzrost objętości kwarcu, na skutek przemiany fazowej kwarcu z odmiany niskotemperaturowej β w odmianę wysokotemperaturową α -kwarcu [43, 107]. Do tego dochodzi rozkład węglanu wapnia, który przedstawia się następująco: $(\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2)$, co razem prowadzi do znacznego rozwoju pęknięć i rys, osłabienia struktury i przyrostu porowatości. W temperaturze 600-700 °C, wskutek reakcji $(\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2)$, następuje rozkład węglanu wapnia i duży przyrost objętości związków wapnia, co przekłada się na pęknięcie betonu i rozwój rys. Więź między kruszywem i zaczynem osłabia się a porowatość znacznie wzrasta [168]. Na rysunku 24 przedstawiono przełom próbki betonu po działaniu temperatury 600°C z widocznymi defektami technologicznymi w matrycy w okolicy kruszywa. Autor zauważył także widoczne ziarna kruszywa i linie zniszczenia strefy zaczyn-ziarno [176].

W kolejnym zakresie temperatury równym 600-800 °C trwa dalej druga faza rozkładu C-S-H, powstają także polimorficzne odmiany krzemianów wapniowych β -C₂S oraz β -CS [68]. Po osiągnięciu temperatury 800 °C rozpoczyna się dekarbonizacja spoiwa cementowego, co przedstawia się następująco: $(\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2)$ [176]. Kryształy cementowe rozpadają się przez co mamy do czynienia z rozpadem zaczynu cementowego. Efektem omówionych powyżej procesów jest powstawanie licznych pęknięć i rys w skali mikro jak i makro [69].



Rysunek 24. Przełom próbki betonu po działaniu temperatury 600°C [176].

Na rysunku 25 przedstawiono teksturę powierzchni próbek betonu poddanych działaniu podwyższonej temperatury [15], gdzie autor nie zaobserwował większych zmian, gdy temperatura wynosiła 200 i 400 °C. Beton zaczął pękać, gdy temperatura wzrosła do 600 °C.

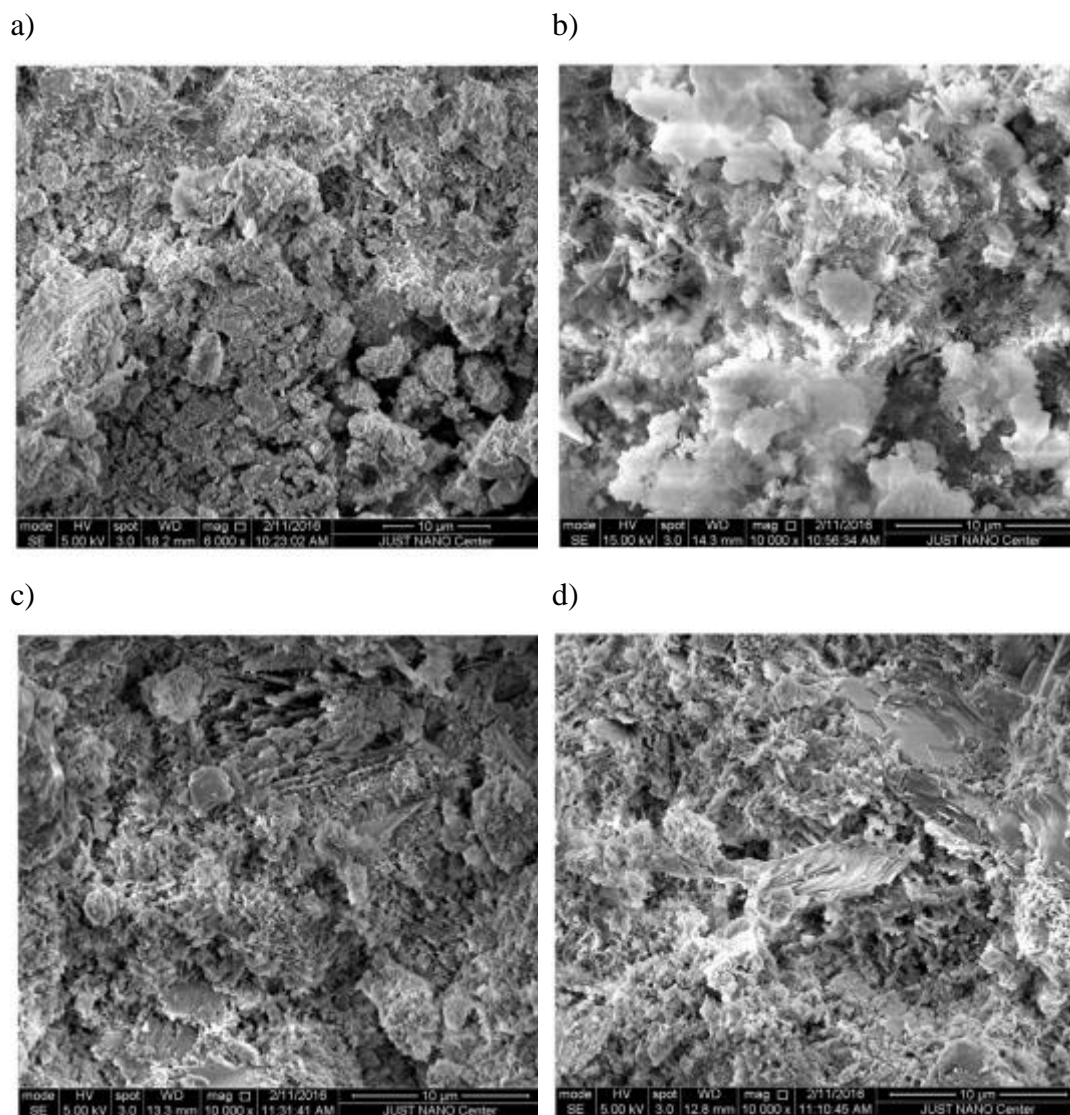


Rysunek 25. Tekstura powierzchni próbek betonu poddanych działaniu podwyższonej temperatury [15].

Z każdym kolejnym wzrostem temperatury Arioz O. [15] obserwował coraz większe i bardziej wyraźne pęknięcia. Po ekspozycji na działanie temperatury równej 1200 °C nastąpiło całkowite zniszczenie próbki, której właściwości wiążące uległy rozpadowi z uwagi na liczne spękania i odpryski. Zniszczenie matrycy cementowej zależy nie tylko od temperatury, ale też od kinetyki nagrzewu. Większe zniszczenia nie nastąpią podczas jednostajnego nagrzewania, lecz w przypadku szoku temperaturowego [110, 114]. W wyniku nagłego skoku temperaturowego między wnętrzem kompozytu cementowego a powierzchnią zewnętrzną, powstałego w bardzo krótkim czasie, dochodzi do naprężeń temperaturowych. Do tego dochodzi odkształcalność termiczna kruszywa i matrycy. Nie są to jednak wszystkie zmiany objętościowe jakie występują w kompozycie. Mamy do czynienia także ze skurczem wewnętrznym, który wynika z procesu hydratacji, skurczem zewnętrznym, spowodowanym zmianami wilgotności w zaczynie cementowym oraz skurczem samoistnym powstającym na skutek zbyt małej ilości wody [89]. Dodając do tego bardzo szybko rosnące ciśnienie pary wodnej, powodujące przekroczenie lokalnej wytrzymałości na rozciąganie zaczynu cementowego, mamy komplet cech prowadzący do szybkiej degradacji. To właśnie

wspomniane ciśnienie pary wodnej powodujące pęcznienie wraz z współczynnikiem przewodzenia ciepła zaczynu mają wpływ na rozszerzalność cieplną. W trakcie wzrostu temperatury obniża się napięcie kapilarne wody w uwodnionym zaczynie. Kiedy zaczyn jest częściowo lub w pełni nasycony wodą, dochodzi do zjawiska dyfuzji wilgoci z żelu C-S-H do porów kapilarnych, przy jednoczesnej utracie wody z zaczynu na skutek osuszania [178]. Najwyższe współczynniki odkształcalności termicznej zaczynów cementowych badacze uzyskali przy wilgotności na poziomie 50-70 % [148, 166].

Na rys 26(a-d) przedstawiono fotografie SEM próbek kontrolnych narażonych na działanie temperatury: pokojowej, 200 °C, 400 °C i 600 °C [87].



Rysunek 26. Fotografie SEM próbek kontrolnych narażonych na działanie temperatury: (a) pokojowa, (b) 200 °C, (c) 400 °C, (d) 600 °C [87].

Rysunek 26(a) przedstawia mikrostrukturę typową dla uwodnionego cementu. Na rysunku 26(b) Irshidat MR, Al-Saleh MH. [87] zauważyli obecność igieł wapnia C-H i C-S-H oraz ettringitu, natomiast w temperaturze 400 °C wykryli włosowate pęknięcia wzdłuż matrycy, co przypisali uwalnianiu się wody i rozszerzalności cieplnej drobnych kruszyw. W najwyższej temperaturze autorzy zaobserwowali znaczny wzrost mikropęknięć z uwagi na rozkład C-H i C-S-H oraz wzrost porowatości próbek.

Z uwagi na duży wpływ wilgoci na zachowanie zaczynu poddanego działaniu wysokich temperatur, na myśl przychodzi wskaźnik wodno-cementowy. Niektórzy autorzy twierdzą, że wartość wskaźnika W/C jest pomijalnie mała, jeśli rozważamy jego wpływ na parametry wytrzymałościowe w kompozytach z cementu portlandzkiego [15, 164, 166, 244]. G. Yuan, Q. Li [244] w swoich badaniach przygotowali trzy betony M1, M2 i M3 o różnym wskaźniku W/C równym odpowiednio 0.59, 0.50 i 0.36. Badacze nie wykazali związku między wskaźnikiem wodno-cementowym a odpornością na wysoką temperaturę. Naus D.J. [164] uznał wpływ wskaźnika W/C na wytrzymałość na ściskanie jako mały.

Xing Z i in. [238] badali wpływ różnych współczynników W/C na wytrzymałość betonów poddanych działaniu wysokiej temperatury przy udziale 3 rodzajów kruszyw. Wykonali betony z dwoma różnymi wskaźnikami wodno-cementowymi: 0.6 w przypadku betonu zwykłego NC i 0.3 w przypadku betonu wysokowartościowego HPC. Próbkę poddali procesowi wygrzewania w temperaturze 300, 600 i 750 °C. Badacze wykazali, że niższy stosunek wodno-cementowy prowadzi do zmniejszenia porowatości międzyfazowej strefy przejściowej. Przekłada się to na wzrost wytrzymałości na ściskanie.

Ripani M i in. [186] wykazali, że niższy wskaźnik W/C powoduje większy wpływ temperatury z uwagi na strukturę porów mieszanek. Autorzy badali zaprawy o normalnej wytrzymałości MNS oraz wysokiej wytrzymałości MHS. W przypadku zapraw MNS wskaźnik W/C wynosił 0.49, a w przypadku zapraw MHS było to 0.35. Plechawski S. [176] w swoich badaniach wykazał, że wzrost wskaźnika W/C w wysokiej temperaturze ma wpływ na zwiększenie porowatości, ilości rys, mikrorys i innych defektów.

2.3.5 Kruszywo w warunkach podwyższonej temperatury

Norma PN-EN 12620 [262] wprowadza podział kruszyw na: naturalne, sztuczne i z recyklingu. Kruszywa naturalne pochodzące z naturalnych źródeł, poddane są tylko obróbce mechanicznej. Dzielą się na kruszywa łamane produkowane ze skał litych i kruszywa

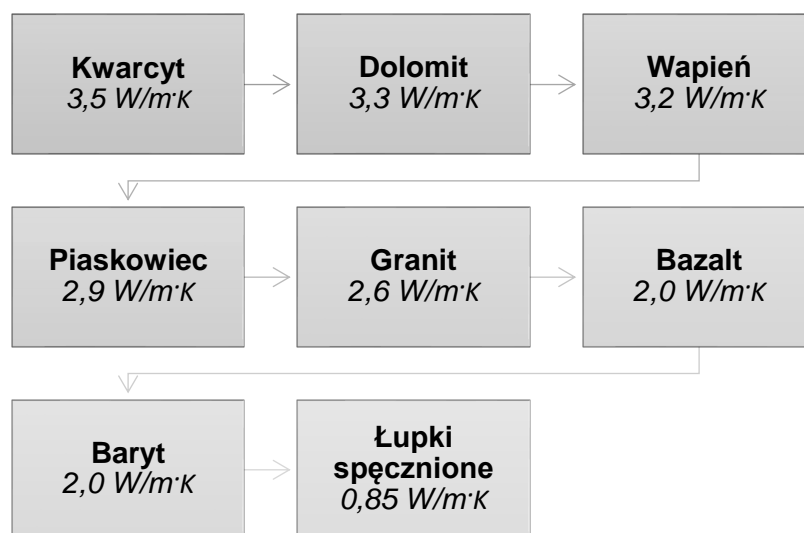
żwirowe produkowane ze skał okruchowych. Kruszywa sztuczne są pochodzenia mineralnego i powstają w wyniku procesów przemysłowych. Kruszywa z recyklingu wytwarzane są z materiałów nieorganicznych pochodzących z sektora budowlanego. Pod względem gęstości objętościowej, kruszywa dzielimy na ciężkie o gęstości w stanie suchym powyżej 3000 Mg/m^3 , zwykle o gęstości w stanie suchym $2000\div 3000 \text{ Mg/m}^3$ i kruszywa lekkie o gęstości w stanie suchym poniżej 2000 Mg/m^3 . Istnieje jeszcze jeden podział kruszyw ze względu na wielkość ziaren. Wielkość ziaren to parametr, który dzieli kruszywa na: drobne – o wymiarze ziaren do 4 mm, grube – o wymiarze ziaren do $4\div 63$ mm i bardzo grube – o wymiarze ziaren do $63\div 250$ mm zgodnie z PN-EN 12520: 2004. *Kruszywa mineralne - Kruszywa skalne. Podział, nazwy i określenia* [263].

Kruszywo jest kluczowym składnikiem betonu, z uwagi na fakt, że zajmuje ok. 65-80 % objętości. Kruszywo wpływa nie tylko na własności mechaniczne, ale i termiczne. Wśród cech kruszywa, które decydują o zachowaniu się betonu w wysokiej temperaturze znajduje się rodzaj kruszywa, przewodność cieplna, rozszerzalność termiczna, stabilność chemiczna i termiczna oraz spójność. Betony kruszywowe uznaje się za stabilne, jeśli temperatura nie przekroczy $350 \text{ }^\circ\text{C}$ [68, 89, 164, 166].

Przewodność cieplna kruszywa wpływa na przewodność cieplną całego kompozytu cementowego i zależy w dużej mierze od rodzajów minerałów występujących w kruszywie [166]. Na rysunku 27 przedstawiono typowe wartości przewodności cieplnej betonu z podziałem na rodzaj użytego kruszywa [197]. Najwyższą przewodność cieplną uzyskują betony na kruszywie kwarcowym czy dolomitowym. Niższą przy użyciu kruszywa granitowego czy bazaltu i barytu. Najniższą przewodność cieplną uzyskują betony wykonane z udziałem łupków spęcznionych.

Przewodność cieplna jest ściśle powiązana z odpornością na wysoką temperaturę. W przypadku kruszywa kwarcowego, w temperaturze $573 \text{ }^\circ\text{C}$, następuje nagły wzrost objętości kwarcu, na skutek przemiany fazowej kwarcu z odmiany niskotemperaturowej β w odmianę wysokotemperaturową α -kwarcu [43, 107]. W temperaturze $600\text{-}700 \text{ }^\circ\text{C}$ następuje nagły wzrost objętości związków wapnia na skutek dekarbonatyzacji kruszywa ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$). Gdy takie kruszywo będzie narażone na działanie powietrza atmosferycznego rozpadnie się w wyniku połączenia się tlenku wapnia z wilgocią zawartą w powietrzu, co finalnie da nam portlandyt [238]. Ta reakcja wpływa na wzrost objętości do 44 % i

odpryskiwanie po schłodzeniu kompozytu [13]. W temperaturze 840 °C dochodzi do rozkładu dolomitu, a w temperaturze 1050 °C – bazaltu. Kruszywa granitowe ulegają zniszczeniu w temperaturze 1210 °C [68]. W temperaturze 1300-1400 °C beton topi się [163].



Rysunek 27. Typowe wartości przewodności cieplnej betonu z podziałem na rodzaj użytego kruszywa [197].

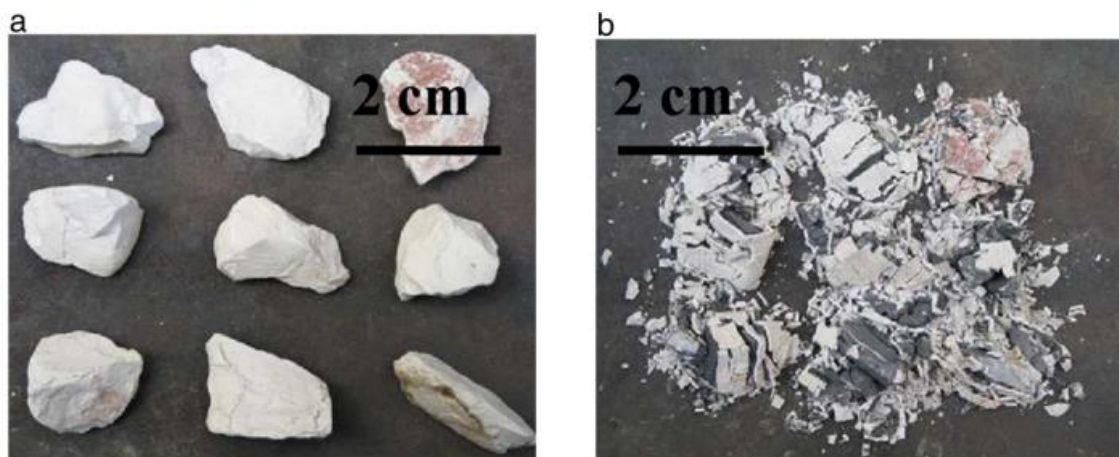
Badania strefy kontaktowej kruszywa i zaczynu cementowego stały się tematem wielu prac [79, 107, 119, 141]. Rozszerzalność termiczna stwardniałego zaczynu cementowego jest wyższa niż odkształcalność kruszywa i jest nieliniową funkcją temperatury w zależności od kruszywa. Zatem dwa główne czynniki wpływające na współczynnik rozszerzalności cieplnej betonu to rodzaj kruszywa i frakcja kruszywa grubego [31, 163, 223]. W Tabeli 1 przedstawiono wpływ podwyższonej temperatury na współczynnik rozszerzalności cieplnej wybranych skał [23].

Tabela 1. Wpływ podwyższonej temperatury na współczynnik rozszerzalności cieplnej wybranych skał [23].

Zakres temperatury	Współczynnik rozszerzalności cieplnej		
[°C]	[10 ⁻⁶ · °C ⁻¹]		
	Piaskowiec	Wapień	Granit
20-100	10.0	3.0	4.0
100-300	15.0	9.0	13.5
300-500	21.5	17.0	26.0
500-700	25.0	33.0	47.5

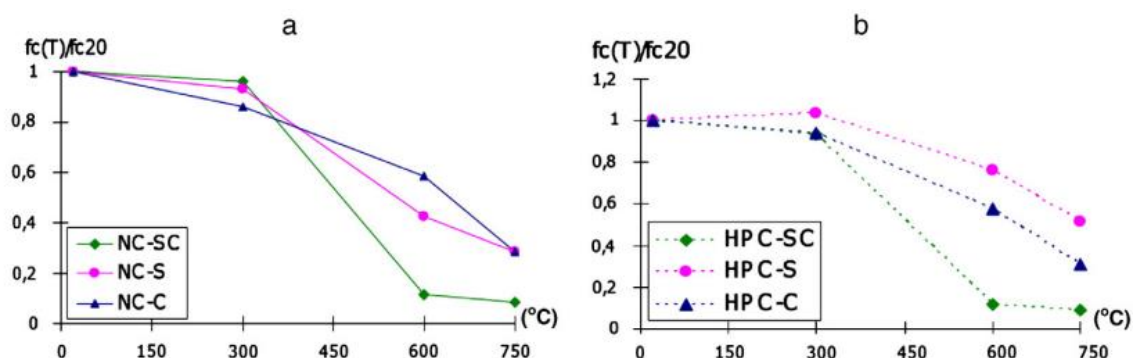
Matryca cementowa przy wzroście temperatury kurczy się w przeciwieństwie do kruszywa, które dominuje w betonie pod względem objętościowym. Odsączenie wody z mieszanki betonowej (z ang. *bleeding*) i „efekt ściany” powodują gromadzenie się wody w strefie zaczyn-kruszywo. Nadmiar wody powoduje wzrost porowatości w tym miejscu, co prowadzi do rozwijania się pewnych niedoskonałości takich jak mikrospeknięcia. Z tego powodu strefa przejściowa uważana jest za najsłabszy element mikrostruktury betonów [31, 163, 223].

Xing Z i in. [238] przeprowadzili badania na betonach składających się z trzech różnych rodzajów kruszyw: półkruszone krzemowo-wapienne pozyskiwane z rzeki (SC), kruszone wapienne (C) i walcowane krzemionkowe (S), z dwoma różnymi wskaźnikami wodno-cementowymi: 0.6 w przypadku betonu zwykłego NC i 0.3 w przypadku betonu wysokowartościowego HPC. Próbkę oraz same kruszywa poddali procesowi wygrzewania w temperaturach 300, 600 i 750 °C. Wygrzewanie kruszyw wapiennych C wykazało, że do temperatury 600 °C nie zaobserwowano degradacji kruszyw. W temperaturze 750 °C powierzchnia kruszyw stała się biała a ziarna kruszywa pękły. Dzieje się tak w wyniku dekarbonatyzacji kruszywa ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$). Następnie kruszywo przechowywano w temperaturze pokojowej z dostępem do powietrza, co skutkowało całkowitemu zniszczeniu. Tlenek wapnia uległ reakcji chemicznej zmieniając się w portlandyt i zwiększył swoją objętość o 200 %. Proces przedstawiono na rysunku 28. Wygrzewanie kruszyw krzemowo-wapiennych SC wykazało, że już w przypadku temperatury 150-300 °C część ziaren krzemowych kruszywa pękała. W temperaturze 450 °C większość kruszywa krzemowego zmieniła kolor i pękła, co potwierdzają w swoich pracach inni badacze [100, 147, 149]. W temperaturze 600 °C rdzeń kruszywa zaczął zmieniać kolor na biały, co spotęgowało się w temperaturze 750 °C. Nie dotyczyło to tylko ziaren koloru brązowego. W temperaturze 600 °C wystąpiła dekarbonizacja węglanów, co skutkowało popękaniem w temperaturze 750 °C. Najwyższą odporność na działanie wysokiej temperatury wykazały kruszywa z grupy S. Do temperatury 750 °C pozostały nienaruszone. Badacze zaobserwowali, że za pęknięcie kruszywa krzemionkowego odpowiada niska porowatość, zatem przepuszczalność kruszyw ma duże znaczenie w zachowaniu stabilności termicznej. Natomiast za stabilność termiczną kruszyw krzemionkowych odpowiada mikrostruktura kwarcu. Różne rodzaje kruszyw wpłynęły także na parametry wytrzymałościowe betonów.



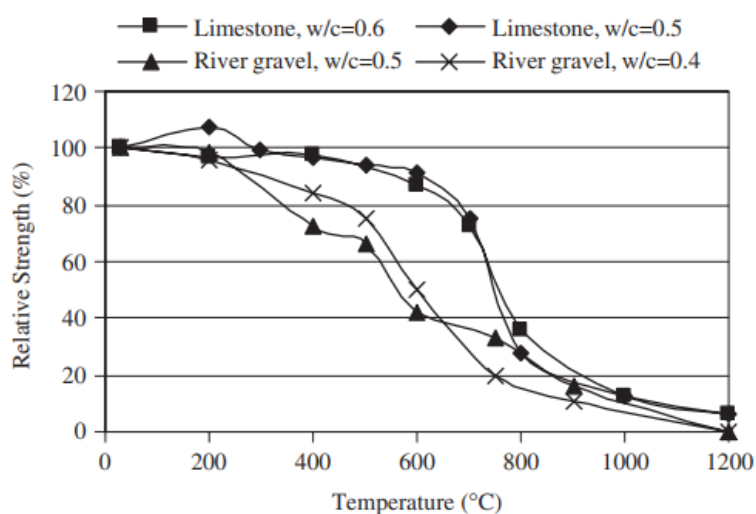
Rysunek 28. Porównanie agregatów wapiennych przed i po przemianie z CaO do portlandytu po podgrzaniu do 750 °C: (a) bezpośrednio po cyklu ogrzewania-chłodzenia w temp 750 °C oraz (b) 3 dni po cyklu ogrzewania-chłodzenia w temperaturze 750 °C [238].

Na rysunku 29 przedstawiono wyniki wytrzymałości względnej na ściskanie betonów w funkcji temperatury ogrzewania [238]. W przypadku betonów z kruszywem SC zaobserwowano znaczną utratę wytrzymałości w przedziale 300-600 °C. Wytrzymałość względna betonu NC-SC w przypadku temperatury 600 °C była odpowiednio 3 i 5 krotnie mniejsza względem betonów NC-S i NC-C. W betonach z kruszywem C doszło do zwiększenia objętości w temperaturze 750 °C z powodu zmiany chemicznej tlenku wapnia w portlandyt. W przypadku betonów z zawartością kruszywa SC zanotowano wzrost objętości i spadek wytrzymałości z powodu przemiany fazowej kwarcu z odmiany niskotemperaturowej β w odmianę wysokotemperaturową α -kwarcu w temperaturze 573 °C.



Rysunek 29. Wytrzymałość względna na ściskanie betonów w funkcji temperatury ogrzewania: (a) zwykłe betony (b) betony wysokowartościowe [238].

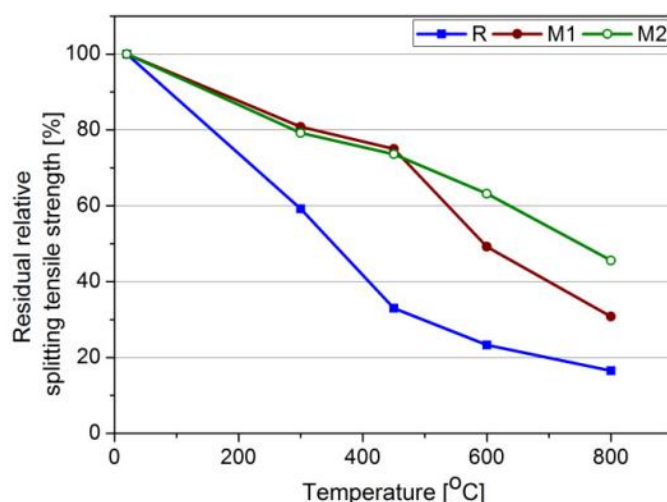
Badacze [15] w swojej pracy badali wpływ podwyższonej temperatury na właściwości fizyczne i mechaniczne różnych mieszanek betonowych przygotowanych z cementu portlandzkiego CEM I, kruszonego wapienia i żwiru rzecznoego. Próbkę do badań poddano działaniu podwyższonej temperatury w zakresie od 200 do 1200 °C (rysunek 30). Zaobserwowano, że rozkład kruszonego betonu z kruszywem wapiennym rozpoczyna się w temperaturze około 600 °C. Większe spadki wytrzymałości zanotowano w przypadku betonów ze żwirem rzecznoym, z uwagi na obecność krzemionki i wysoką rozszerzalność.



Rysunek 30. Wytrzymałość względna mieszanek betonowych w funkcji temperatury [15].

W swojej pracy autorzy [169] badali wpływ temperatury na właściwości kruszyw. Wykazali, że penetracja kruszywa igłą w aparacie Vicat`a jest większa w temperaturze 20 °C niż 6 °C. Oprócz tego poziom zagęszczenia kruszywa był także wyższy w temperaturze 20 °C niż 6 °C.

Badania przeprowadzone przez Horszczaruk i in. [83] analizowały wpływ kruszywa magnetytowego na właściwości mechaniczne betonów w wysokich temperaturach. Autorzy wykonali betony z trzema rodzajami kruszyw: R – z piaskiem rzecznoym i żwirem, M2 – z kruszywem magnetytowym i M1 – z kruszywem mieszanym. Na rysunku 31 przedstawiono wyniki badania wytrzymałości względnej na rozciąganie betonu w funkcji temperatury.

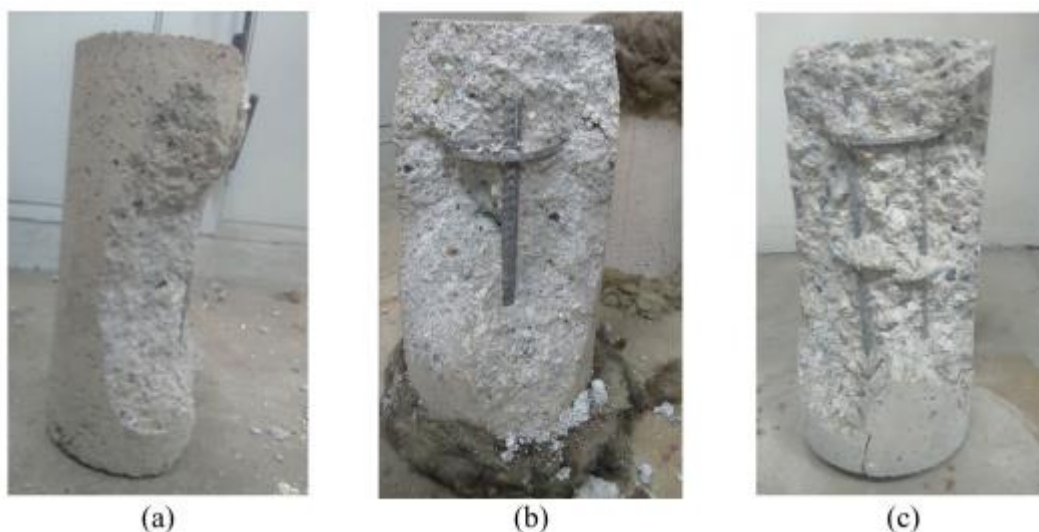


Rysunek 31. Wytrzymałość na rozciąganie betonu w funkcji temperatury w odniesieniu do jego wartości w temperaturze 20 °C (przed ekspozycją na wysoką temperaturę) [83].

Badacze zaobserwowali najmniejszy spadek wytrzymałości na rozciąganie w przypadku próbek zawierających magnetyt (M2). Po zakończeniu procesu wygrzewania, w przypadku próbek M2 zanotowano 54 % spadek wytrzymałości początkowej, podczas gdy próbka referencyjna R wykazywała jedynie 16,5 % wytrzymałości początkowej. W przypadku betonu z kruszywem mieszanym (M1) zanotowano 70 % spadek początkowej wytrzymałości na rozciąganie.

2.3.6 Zjawisko spallingu

Termiczne eksplozyjne odpryskiwanie (ang. *thermal spalling*), występuje w konstrukcjach betonowych wykazujących się dużą wilgotnością oraz betonów o wysokiej wytrzymałości (BWW), poddanych działaniu wysokiej temperatury [54]. Zjawisko spallingu jest zjawiskiem fizycznym wywołanym uwalnianiem się wolnej wody z porów kapilarnych. Na powstanie odpryskiwania warstw powierzchniowych składają się trzy główne czynniki takie jak mikrostruktura, otoczenie i obciążanie konstrukcji betonowej. Na pierwszy czynnik wpływa zastosowane kruszywo, wskaźnik wodno-cementowy, dodatki i domieszki, ilość porów oraz wolnej wody. Na otoczenie wpływają warunki pożarowe, czyli szybkość wzrostu temperatury. Na rysunku 32 przedstawiono przykłady zjawiska spallingu. Autorzy [126] zaobserwowali pojawienie się zjawiska obciążenia termicznego, nawet w temperaturze około 400 °C, co skutkuje zmniejszeniem pola przekroju poprzecznego elementu konstrukcyjnego i bezpośrednim narażeniem stali zbrojeniowej na działanie ognia.

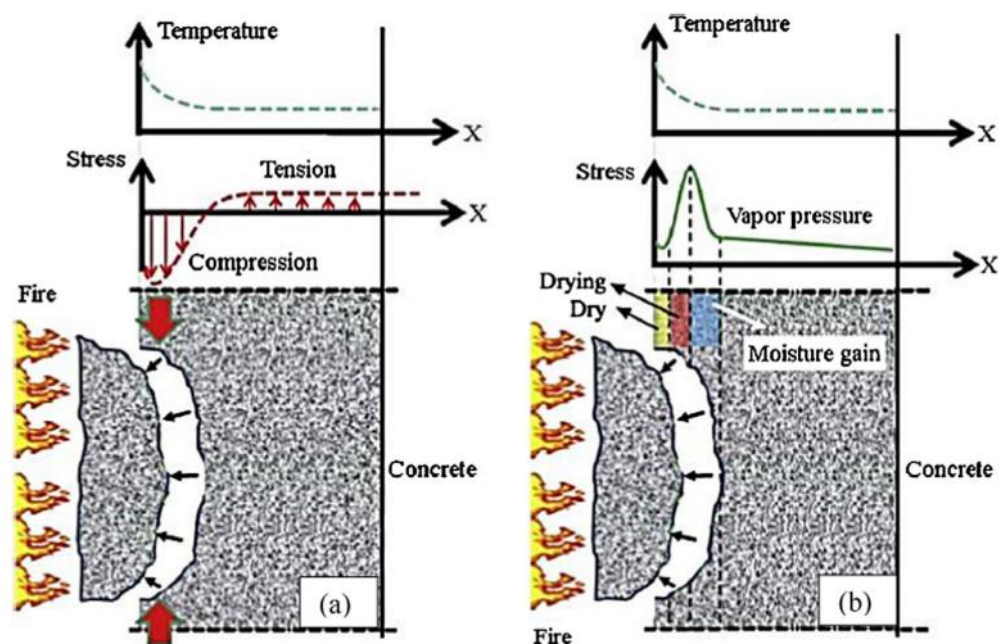


Rysunek 32. Przykłady zjawiska spallingu [126].

W kwestii obciążenia kluczowe są naprężenia ściskające. Stąd powyższe zjawisko pojawia się najczęściej w betonach z niskim współczynnikiem W/C, zwartym zaczynem cementowym i wysoką wytrzymałością na ściskanie [72]. Dodatkowo, wystąpienie spallingu jest częstsze w przypadku nagłego wzrostu temperatury niż stopniowego rośnięcia. Za zjawisko spallingu odpowiadają dwa główne mechanizmy: proces termomechaniczny oraz proces hydrotermalny. Pierwszy proces (rysunek 33(a)) spowodowany jest różnymi współczynnikami rozszerzalności cieplnej matrycy cementowej i kruszywa w betonie i oddziałującym obciążeniem. Drugi proces (rysunek 33(b)) wiąże się z ciśnieniem powstającym wewnątrz porów, na skutek odparowywania wody wraz ze wzrostem temperatury. Wysoka temperatura powoduje wzrost ciśnienia gazu i cieczy zawartej w porach materiału, czemu towarzyszy szybkie odparowanie wilgoci w strefie powierzchniowej. Wysoka prężność pary w betonie generuje duże naprężenia rozciągające, prowadzące w konsekwencji do odprysków betonu [131, 150, 219, 242].

Istnieją różne sposoby przeciwdziałania zjawisku spallingu, lecz najbardziej skuteczne to:

- bariera termiczna/ izolacja ognioochronna z płyt lub warstwy betonu natryskowego;
- zastosowanie włókien polipropylenowych;
- środek napowietrzający dodany do mieszanki;
- kruszywo o wysokiej odporności termicznej i niskiej rozszerzalności termicznej [54].



Rysunek 33. Mechanizm spallingu: (a) naprężenia termiczne (b) narastanie ciśnienia w porach [150].

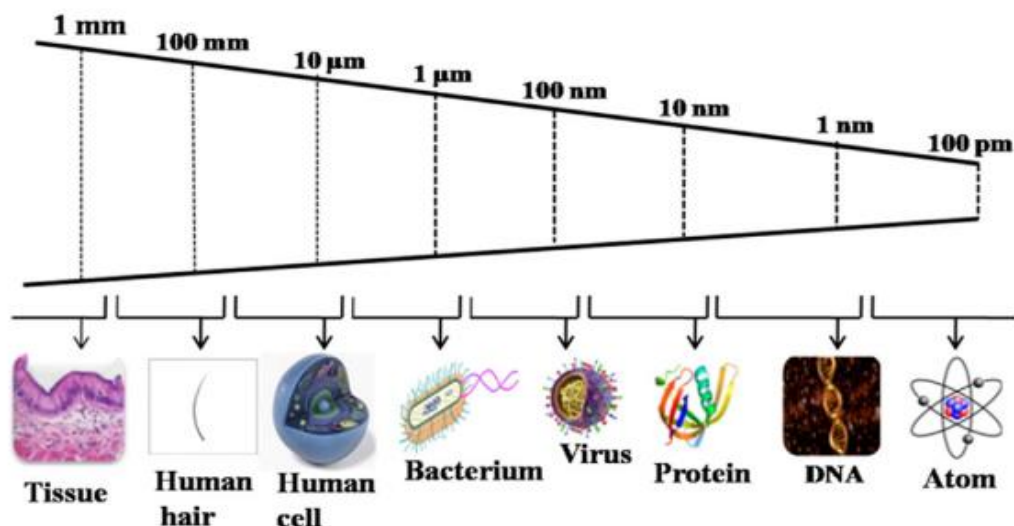
Badacze [54] wykazali, że zaprawy cementowe z dodatkiem włókien polipropylenowych poddane działaniu wysokiej temperatury charakteryzuje wyższa wytrzymałość na zginanie, a dodatek włókien polipropylenowych w ilości 1.8 kg/m^3 wpływa na zmniejszenie ilości powstających pęknięć i rys w pierwszej fazie dojrzewania betonu.

2.4 Nanotechnologia

Historia i istota

Nanotechnologia, to bardzo młoda nauka, która znalazła swoich zwolenników na całym świecie. Polega na manipulacji materią w nanoskali, gdzie jeden nanometr odpowiada jednej miliardowej metra. Pojęcie nanotechnologii wywodzi się z przełomowego wykładu wygłoszonego przez fizyka Richarda Feynmana w 1959 r., zatytułowanego „*There's Plenty of Room at the Bottom*”. Podczas tego wykładu Feynman przewidział możliwość manipulowania pojedynczymi atomami i cząsteczkami w celu stworzenia nowych, rewolucyjnych materiałów i urządzeń. Znaczne postępy miały miejsce kilkadziesiąt lat później. W latach 80. XX wieku rozwój skaningowej mikroskopii tunelowej (STM) i mikroskopii sił atomowych (AFM), pozwolił naukowcom na bliższe poznanie jak i dokonywanie zmian w nanoskali [32].

Nanomateriały swoje właściwości uzyskują dzięki małym rozmiarom. Nanocząsteczki dzieli się ze względu na wymiar na: całe w skali nano (0-D), mające dwa wymiary w skali nano (1-D), mające jeden wymiar w skali nano (2-D) [47]. Schematyczne przedstawienie wielkości: w makro-, mikro- i nanoskali zaprezentowano na rysunku 34 [14].



Rysunek 34. Schematyczne przedstawienie wielkości: w makro-, mikro- i nanoskali [14].

Do najważniejszych cech nanomateriałów należą:

- duża powierzchnia właściwa;
- zwiększenie właściwości mechanicznych, spowodowanych podwyższeniem granicy plastyczności;
- wzrost odporności korozyjnej;
- wzrost odporności na pęcznienie;
- zwiększenie odporności na ścieranie;
- zwiększenie właściwości ślizgowych (np. materiały polimerowo-nanometryczne wykorzystane jako części urządzeń mechanicznych niewymagające stosowania smarów).

Nanotechnologia znajduje swoje zastosowanie w medycynie, elektronice czy inżynierii materiałowej. Nanocząsteczki i materiały w nanoskali są stosowane w systemach dostarczania leków, umożliwiając precyzyjne namierzenie komórek nowotworowych przy jednoczesnej minimalizacji skutków ubocznych. Nanosensory umożliwiają wykrywanie

chorób we wczesnym stadium, a materiały w skali nano wykorzystuje się w inżynierii tkankowej do tworzenia sztucznych narządów i naprawy uszkodzonych tkanek [14].

Przemysł elektroniczny odniósł ogromne korzyści płynące z nanotechnologii. Miniaturyzacja tranzystorów i obwodów w nanoskali doprowadziła do opracowania mocniejszych i energooszczędnych urządzeń elektronicznych. Kropki kwantowe, nanodruty i nanorurki otworzyły nowe możliwości w produkcji mniejszych i szybszych procesorów [14].

Nanotechnologia nie została obojętna wobec sektora energetycznego. Zaawansowane materiały, takie jak grafen i nanokompozyty, są wykorzystywane do poprawy wydajności paneli słonecznych i urządzeń magazynujących energię. Nanokatalizatory odgrywają również kluczową rolę w zwiększaniu wydajności ogniw paliwowych i ograniczaniu zanieczyszczeń.

Nanotechnologia, to wyraz ludzkiej pomysłowości, który funkcjonuje już w wielu gałęziach przemysłu. Posiada jednak zarówno wady jak i zalety. Do najważniejszych zalet należy miniaturyzacja jak i ulepszenie materiałów. Nanotechnologia pozwala na tworzenie niezwykle małych urządzeń i materiałów, umożliwiając miniaturyzację w elektronice, medycynie i innych gałęziach przemysłu. Może to prowadzić do powstania mniejszych, mocniejszych i bardziej wydajnych produktów. Jednym z głównych wad nanotechnologii jest bezpieczeństwo. Niektóre nanocząstki mogą być toksyczne i stwarzać ryzyko dla zdrowia, a ich długoterminowy wpływ na człowieka i środowisko nie jest jeszcze w pełni poznany. Kolejną wadą jest wysoki koszt produkcji nanomateriałów, co ogranicza możliwość ich wykorzystania w niektórych branżach. Podsumowując, nanotechnologia oferuje duże nadzieje w różnych dziedzinach, ale stwarza także wyzwania i obawy, którymi należy się zająć poprzez badania, odpowiedzialny rozwój i odpowiednie regulacje, aby zmaksymalizować korzyści przy jednoczesnej minimalizacji potencjalnego ryzyka.

Nanomateriały w składzie kompozytów cementowych

W przypadku kompozytów cementowych nanotechnologia przejawia się w zastosowaniu domieszek i dodatków w nanoskali a także dogłębnym analizowaniu zjawisk zachodzących w strukturze, co przekłada się na korzystny wpływ na parametry wytrzymałościowe, trwałość czy odporność na czynniki środowiskowe [138, 225]. Nanocząstki w kompozycie

cementowym wypełniają pory, co wpływa na zwiększenie sił międzycząsteczkowych. To przekłada się na poprawę mikrostruktury oraz lepszą współpracę zaczynu cementowego i kruszywa [124]. Huseien G. w swojej pracy [84] podsumował cztery kluczowe skutki użycia nanomateriałów w kompozytach cementowych:

- pełnienie roli nanowypełniacza matrycy cementowej i poprawa zwartości mieszanki z uwagi na swój mały rozmiar;
- wpływ na stymulacje hydratacji mieszanki cementowej i tworzenie dodatkowych miejsc na powstanie żelu C-S-H z uwagi na dużą siłę elektrostatyczną;
- wypełnianie mikropęknięć i porów, co powoduje powstanie bardziej jednorodnej struktury;
- poprawa mikrostruktury na początkowym etapie hydratacji, z uwagi na wypełnianie powstałych mikroporów. Wysoka reaktywność, wpływa na silne reakcje chemiczne z $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i zwiększone zapotrzebowanie na wodę. Powstałe w ten sposób mikropory są idealnym miejscem do rozmieszczenia nanomateriałów.

Do bardzo popularnych domieszek dodawanych do cementu należy nanokrzemionka ($n\text{SiO}_2$). Liczni badacze dowiedli jak korzystny wpływ ma na parametry wytrzymałościowe i trwałość kompozytów cementowych [81, 91, 241]. Wpływa na to stymulacja reakcji hydratacji cząstek cementu i tworzenie dodatkowego żelu C-S-H, co skutkuje wyższą wytrzymałością kompozytu cementowego. Nanokrzemionka wypełnia także pory między cząsteczkami żelu C-S-H, zagęszczając mikrostrukturę i tym samym umacniając ją [30].

Nanorurki węglowe (CNT) są znane ze swoich doskonałych właściwości mechanicznych i wysokiego współczynnika kształtu. Dodane do kompozytów cementowych mogą zwiększać wytrzymałość mechaniczną i odporność materiału na pękanie. Wykorzystuje się je również ze względu na ich zdolność do samodetekcji, umożliwiającą wykrywanie naprężeń i odkształceń w kompozycie [123, 158].

Nanotlenek tytanu (Nano- TiO_2) stosuje się w celu poprawy właściwości fotokatalitycznych kompozytów cementowych. Może pomóc w usuwaniu zanieczyszczeń z powietrza i wody po dodaniu do materiałów na bazie cementu, dzięki czemu nadają się one do zastosowań w rekultywacji środowiska i powierzchniach samoczyszczących [205].

Kolejnym z materiałów jest grafen. Pojedyncza warstwa atomów węgla ułożonych w dwuwymiarową siatkę, służy do wzmacniania kompozytów cementowych ze względu na jego wysoką wytrzymałość mechaniczną i doskonałą przewodność elektryczną. Może poprawić właściwości mechaniczne i elektryczne materiałów na bazie cementu i ma potencjał do różnych zastosowań, w tym do inteligentnych kompozytów cementowych [235].

Polimery nanostrukturalne, takie jak nanostrukturalny polietylen (PE) i polipropylen (PP), można stosować jako środki wzmacniające w kompozytach cementowych. Poprawiają wytrzymałość na rozciąganie i wytrzymałość na zginanie kompozytów oraz zapewniają lepszą odporność na uderzenia [11].

Nanomateriały oferują obiecujące możliwości opracowania zaawansowanych kompozytów cementowych o zwiększonej wydajności i trwałości, co jednak wymaga przeprowadzenia licznych testów i badań.

Zielona technologia

Zielona nanotechnologia (z ang. Green Nanotechnology) obejmuje projektowanie i zastosowanie nanomateriałów i nanourządzeń w celu ograniczenia negatywnego wpływu na środowisko. Stosuje się tu koncepcję zielonej chemii, co wpisuje się w założenia zrównoważonego rozwoju. Do podstawowych zasad zalicza się:

- bezpieczeństwo materiałów;
- efektywność energetyczną;
- redukcję odpadów [161].

Jednym z głównych celów zielonej nanotechnologii jest opracowanie nanomateriałów, które są nietoksyczne i biokompatybilne. Unikanie substancji niebezpiecznych pozwala znacznie ograniczyć potencjalne ryzyko dla zdrowia ludzkiego i środowiska. W ostatnich latach narasta zaniepokojenie w kwestii wpływu nanorurek węglowych na środowisko i ich potencjalnej toksyczności [123]. Dlatego zastosowanie przyjaznych dla środowiska, naturalnie występujących nanorurek haloizytowych jest alternatywą wpisującą się w założenia zielonej nanotechnologii. Oprócz tego nanorurki haloizytowe cechuje niższy koszt zakupu niż nanorurki węglowe. Zielona nanotechnologia kładzie nacisk na energooszczędne procesy i materiały. Wiąże się to z minimalizacją zużycia energii podczas produkcji i

wykorzystania produktów opartych na nanotechnologii. Stąd wykorzystanie materiałów kopalnych pozwala na znaczną oszczędność energii. Koncepcja zielonej nanotechnologii opowiada się za wykorzystaniem nanomateriałów i procesów, które generują mniej odpadów i zanieczyszczeń. Zachęca do recyklingu i wykorzystania zasobów odnawialnych. Tu również, wykorzystanie materiałów kopalnych pozwala na ograniczenie ilości odpadów w procesie produkcyjnym.

2.5 Emisja CO₂

Regulacje prawne

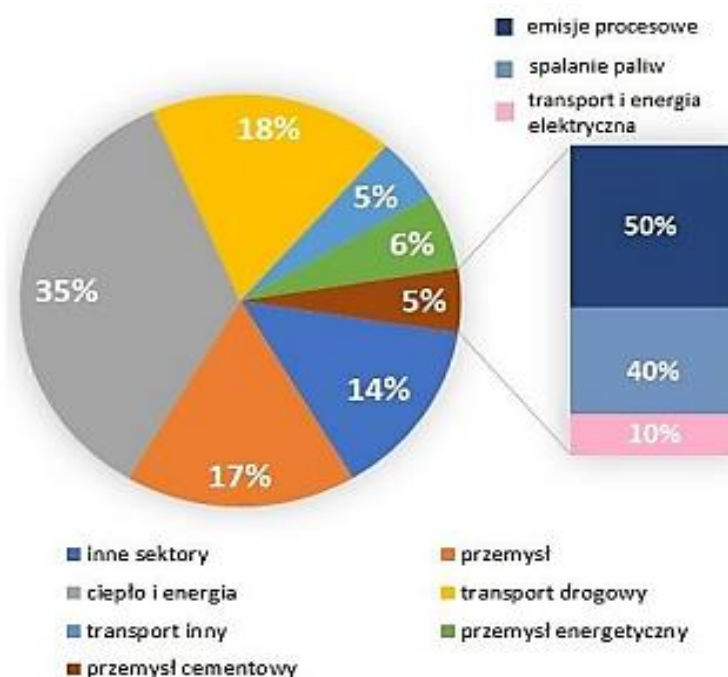
Zmniejszenie emisji gazów i pyłów, a także ograniczenie ilości odpadów powstających podczas procesów produkcyjnych, to główne założenia idei zrównoważonego rozwoju. Do prawidłowego działania niezbędna jest równowaga między ekologią, ekonomią oraz społeczeństwem. W procesie produkcyjnym, wyróżniamy trzy rodzaje szkodliwych czynników: emisję gazów i pyłu do atmosfery, wyrzut ścieków do gleby i wód oraz wytwarzanie odpadów jako ubocznych produktów powstających podczas procesu technologicznego. Regulacją tych czynników zajęła się Unia Europejska wprowadzając w życie Dyrektywę Parlamentu Europejskiego i Rady 2018/2001 z dnia 11 grudnia 2018 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych (RED II) [277], zastępującą poprzednią Dyrektywę Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/28/WE, z dnia 23 kwietnia 2009 r. (OZE) [276]. Zapisy z dyrektywy RED II [277] wyznaczają cele w obszarze zielonej energii na rok 2030. W roku 2020 r. Komisja Europejska wydała komunikat dotyczący „ambitniejszego celu klimatycznego Europy” do roku 2030, zmieniając cel z 40 % redukcji poziomu emisji gazów cieplarnianych netto z roku 1990 aż do 55 %. W roku 2050 założono osiągnięcie stanu neutralności emisyjnej.

Każdy kraj Unii Europejskiej, po wcześniejszym złożeniu odpowiednich dokumentów, nabywa uprawnienia do danej ilości emisji CO₂. Każda tona wyprodukowanego dwutlenku węgla musi posiadać uprawnienia do emisji, tzw. EUA (z ang. *European Union Allowance*). Uprawnienia do emisji mają formę elektroniczną. Rok do roku, ilość EUA przyznawanych przez Unię Europejską jest ograniczana [96]. Koszt EUA w odniesieniu do jednej tony w roku 2023 wynosi aż 96 EUR, podczas gdy w roku 2018 koszt ten nie przekraczał 9 EUR [273].

Przemysł cementowy

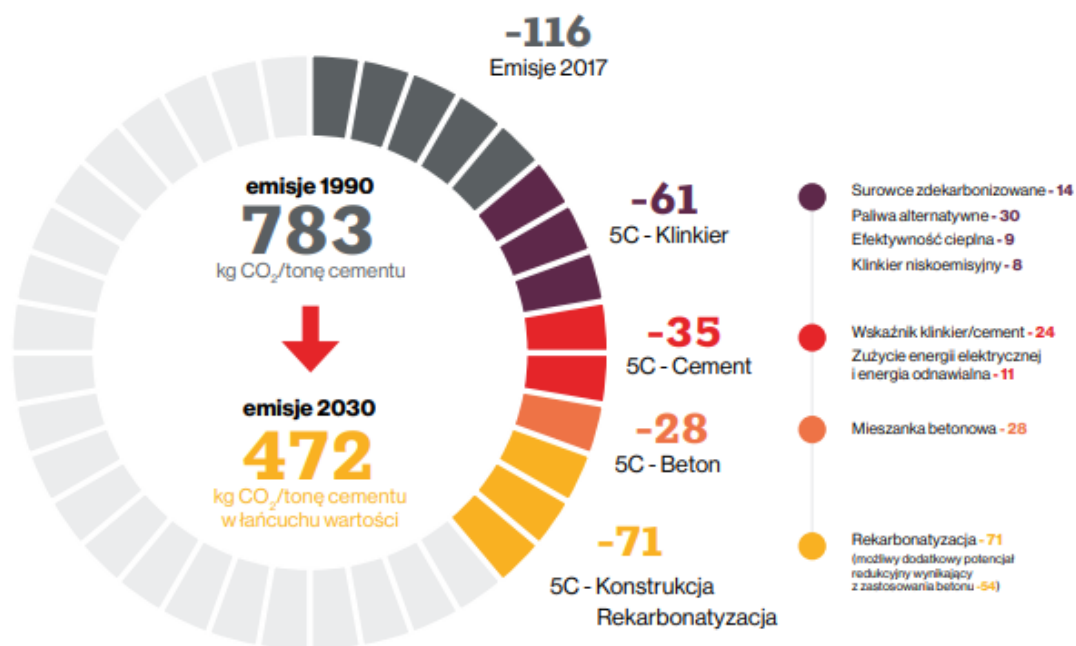
Przemysł cementowy zalicza się do sektora zużywającego dużą ilość energii na jednostkę produkcji i wysokim wskaźniku emisji gazów: NO_x , SO_2 , CO_2 , CO oraz pyłów i metali ciężkich do atmosfery [21, 65]. Zmniejszenie emisji dwutlenku węgla (CO_2) jest zatem priorytetowym celem badaczy z całego świata. Na rysunku 35 przedstawiono udział przemysłu cementowego w globalnej emisji dwutlenku CO_2 z wyszczególnieniem przemysłu cementowego. Światowa produkcja cementu to ok. 5 % emisji dwutlenku węgla (CO_2), którą generuje działalność ludzka. Połowa tej wartości powstaje podczas produkcji klinkieru, kolejne 40 % podczas spalania paliw w piecu cementowym a ostatnie 10 % generowane jest poprzez transport i wyprodukowanie energii elektrycznej [27]. Zgodnie z danymi Stowarzyszenia Producentów Cementu, Polska zajmuje trzecie miejsce w Unii Europejskiej pod względem produkcji cementu, gdzie w roku 2017 wyprodukowano 17 mln ton tego materiału, przy łącznej produkcji całej Unii na poziomie 175 mln ton [266]. W roku 2020 Polska była na drugim miejscu w Unii z produkcją wynoszącą 18.7 mln ton cementu. Zgodnie z danymi GUS, nie tylko produkcja, ale i krajowe zużycie cementu w latach 2017–2020 wzrosło o 25.2 % [267]. W kolejnym roku w Polsce wyprodukowano aż 19.3 mln ton cementu [268].

Za kontakt między instytucjami przemysłu cementowego na terenie Europy, w celu wprowadzania w życie równych dyrektyw, dzielenie się poglądami, czy planowanie wprowadzania zmian zgodnie z ideami zrównoważonego rozwoju odpowiada CEMBUREAU. Europejskie Stowarzyszenie Producentów Cementu z siedzibą w Brukseli, to organizacja, która reprezentuje przemysł cementowy w całej Europie. W jej skład wchodzi krajowe stowarzyszenia branży cementowej oraz przedsiębiorstwa cementowe z państw Unii Europejskiej oraz Wielkiej Brytanii, Norwegii, Szwajcarii i Turcji. CEMBUREAU działa także na arenie międzynarodowej, prowadząc dialog z podobnymi organizacjami w różnych częściach globu [266].



Rysunek 35. Udział przemysłu cementowego w globalnej emisji CO₂ [27].

Przemysł cementowy na terenie Europy już od dawna pracuje nad redukcją emisji. W ciągu ostatnich 20 lat zmniejszono emisję CO₂ na 1 tonę cementu z 783 kg w roku 1990 do 660 kg w 2010. W roku 2013 opracowano tzw. mapę drogową wyznaczającą cel redukcji CO₂ o 80 % do roku 2050 [266]. Wraz z wejściem w życie dyrektywy Unijnej [277] członkowie CEMBUREAU zdali sobie sprawę, że muszą podjąć kroki w celu osiągnięcia planów z niej płynących. Mapę drogową uzupełniono w roku 2018 „Podejściem w 5 punktach”. Szacuje się, że inwestycje w badania nad nowymi technologiami i projekty wdrożeniowe na terenie Europy pochłoną 36 mln euro. Na rysunku 36 przedstawiono mapę drogową CEMBUREAU do roku 2030, gdzie planuje się redukcję CO₂ w łańcuchu wartości cementu (5 punktów: klinkier, cement, beton, budownictwo, rekarbonatyzacja). Celem jest redukcja emisji dwutlenku węgla o 40% brutto względem emisji z roku 1990.



Rysunek 36. Mapa drogowa CEMBUREAU do roku 2030 Redukcja CO₂ w łańcuchu wartości cementu (5 punktów: klinkier, cement, beton, budownictwo, rekarbonatyzacja) [266].

Na rysunku 37 przedstawiono mapę drogową CEMBUREAU do roku 2050, gdzie planuje się całkowitą redukcję CO₂ w łańcuchu wartości cementu (5 punktów: klinkier, cement, beton, budownictwo, rekarbonatyzacja).

Aby skutecznie zredukować emisję w przemyśle należy podjąć odpowiednie kroki polegające na:

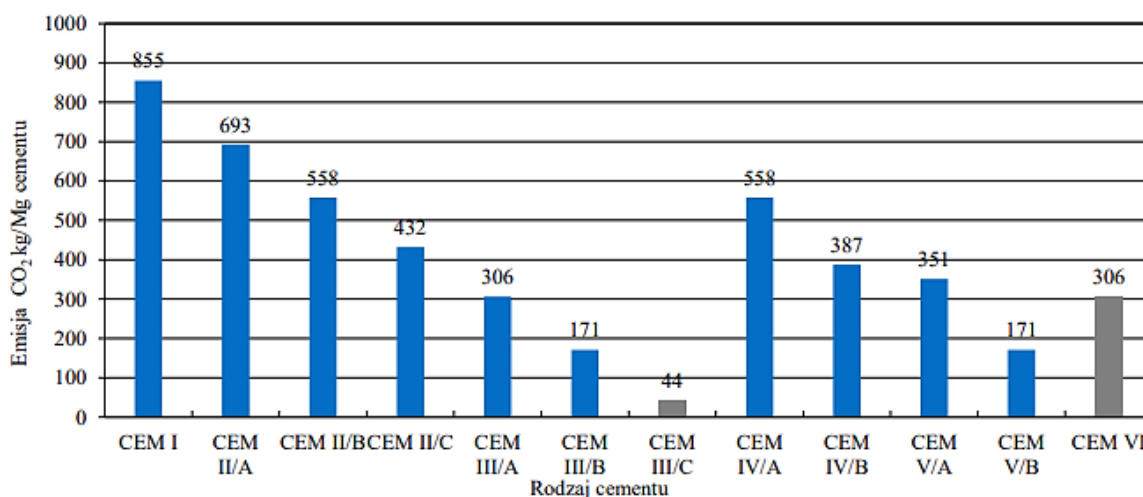
- wymianie pieców pracujących metodą mokrą na piece pracujące metodą suchą;
- zwiększeniu sprawności cieplnej procesu wytwarzania klinkieru;
- korzystaniu z materiałów odpadowych np. piasek formierski, gips;
- wykorzystaniu paliw z biomasy;
- produkcji cementów wieloskładnikowych z częściowym zastępowaniem wysokoemisyjnego klinkieru innymi materiałami takimi jak mielone naturalne pucolany, drobno zmielony wypełniacz wapienny lub popiół lotny czy żużel [20].



Rysunek 37. Mapa drogowa CEMBUREAU do roku 2050 Całkowita eliminacja CO₂ w łańcuchu wartości cementu (5 punktów: klinkier, cement, beton, budownictwo, rekarbonatyzacja) [266].

Na rysunku 38 wykazano różne rodzaje cementów oraz zaznaczono, jaką ilość dwutlenku węgla emitują [20]. Autorzy przyjęli, że średnia emisja CO₂ na Mg wyprodukowanego klinkieru portlandzkiego wynosi 900 kg [236, 20]. Zastosowanie w polskim przemyśle cementowym paliw alternatywnych wpłynęło na zmniejszenie średniego wskaźnika emisji dwutlenku węgla przy produkcji cementu portlandzkiego CEM I do 816 kg CO₂/Mg klinkieru w roku 2016. Z rysunku jasno wynika, że najwyższą emisję generuje produkcja cementu portlandzkiego CEM I. Produkując cementy portlandzkie CEM II/A z udziałem 18% żużla lub popiołu i CEM II/B z udziałem 33% tych składników uzyskuje się redukcję emisji dwutlenku węgla o odpowiednio 162 kg i 297 kg na Mg danego cementu, względem cementu portlandzkiego CEM I. W przypadku cementów hutniczych, produkując CEM III/A zawierający 61% żużla, CEM III/B zawierający 76% żużla oraz CEM III/C zawierający 90% żużla uzyskuje się redukcję emisji dwutlenku węgla o odpowiednio o 549 kg, 684 kg i 810 kg na Mg danego cementu, w porównaniu z cementem portlandzkim CEM I. Kolejną grupą są cementy pucolanowe, gdzie produkując CEM IVA zawierający 33 % składników pucolanowych oraz CEM IV/B zawierający 52 % składników pucolanowych uzyskuje się

redukcję emisji dwutlenku węgla odpowiednio o 297 kg i 468 kg na Mg danego cementu, względem cementu portlandzkiego CEM I. Ostatnią grupą są cementy wieloskładnikowe. Wyprodukowanie CEM V/A (S-V) oraz CEM V/B (S-V) zastępując odpowiednio 56 % i 76 % klinkieru innymi składnikami pozwala na obniżenie emisji o odpowiednio 504 kg i 684 kg na Mg cementu, w porównaniu z cementem portlandzkim CEM I [20].



Rysunek 38. Wielkość emisji CO₂ podczas produkcji danego rodzaju cementu [20].

Klinkier, to główny składnik cementu. Wskaźnik zawartości klinkieru w cemencie wynosił 77 % w roku 2017 [266]. Zatem aż 23 % masy klinkieru zastępowano innymi materiałami np. popiołem lotnym lub żużlem wielkopiecowym. Unijne obostrzenia regulują także przemysł kopalniany czy hutniczy, w którym produkuje się odpady wykorzystywane do produkcji cementów. Powyższe dane (rysunek 36 i 37) jasno wykazują, że do osiągnięcia neutralności emisyjnej konieczne jest zastępowanie klinkieru innymi materiałami, takimi jak naturalne puzzolany czy palony łupek bitumiczny. Niektórzy badacze wskazują na możliwość wykorzystania naturalnie występujących wapieni na terenie naszego kraju [20, 27]. Zastępowanie klinkieru kalcynową gliną jest tematem wielu badań [6, 137, 156] i stanowi doskonałą alternatywę na przyszłość. Celem CEMBUREAU jest obniżenie zawartości klinkieru w cemencie o ok. 3% z wartości 77% do roku 2030 i o następne 9 % do roku 2050. Aby to osiągnąć niezbędny jest dostęp do alternatywnych, zdekarbonizowanych surowców, dostęp do finansowania różnych badań oraz dostęp do odnawialnej energii elektrycznej, a także wprowadzenie zakazów składowania odpadów i wdrożenie prawa o gospodarowaniu odpadami [266].

2.6 Podsumowanie przeglądu literatury

W niniejszym rozdziale zaprezentowano przegląd literatury dotyczący materiału jakim jest glinka oraz wpływ podwyższonej temperatury na właściwości betonu.

Omówiono szczegółowo glinę, przeanalizowano budowę wewnętrzną materiałów ilastych, w tym strukturę haloizytu i kaolinitu oraz porównano obydwa minerały. Następnie przedstawiono morfologię glinki haloizytowej z różnych miejsc na świecie, w tym z polskiej kopalni Dunino oraz charakterystykę glinki haloizytowej. Omówiono glinę w skali przemysłowej, gdzie przedstawiono wykorzystania glinki haloizytowej oraz przeanalizowano dokładnie rynek światowy i polski.

W kolejnej części przestudiowano literaturę dotyczącą wpływu podwyższonej temperatury na właściwości betonu. Przedstawiono co warunkuje odporność termiczną betonu, omówiono klasyfikację ogniową i zachowanie kompozytu cementowego w warunkach podwyższonej temperatury. Następnie przeanalizowano zastosowanie glinki w kształtowaniu odporności kompozytów cementowych na oddziaływanie wysokiej temperatury.

Oprócz wyżej wymienionych przedstawiono także czym jest nanotechnologia i omówiono podłoże historyczne. Opisano jakie nanomateriały najczęściej stosuje się w kompozytach cementowych oraz czym jest Zielona Nanotechnologia. W ostatnim podrozdziale przeglądu literatury skupiono uwagę na skali emisji dwutlenku węgla w przemyśle produkcji cementu oraz regulacjach prawnych, dążących do redukcji emisji niekorzystnych gazów.

Powyższy przegląd literatury usystematyzował aktualną wiedzę w badanej dziedzinie i pozwolił na stworzenie własnego planu badawczego. Głównym problemem jest brak znormalizowania badań nad odpornością termiczną kompozytów cementowych, co niniejsza Rozprawa doktorska usystematyzuje.

3. Tezy i cel pracy

W ostatnich latach obserwuje się rozwój jak i wdrażanie idei zrównoważonego rozwoju w różne aspekty otaczającego nas świata. Zgodnie z nimi, należy zadbać o zrównoważenie trzech dziedzin życia ludzkiego: ekologii, ekonomii oraz społeczeństwa. Jedną z gwałtownie rozwijających się gałęzi przemysłu jest budownictwo, a w szczególności rynek kompozytów cementowych. Zastosowanie materiałów mogących zastąpić częściowo cement w kompozycie cementowym, w tym naturalnych minerałów kopalnych, znacząco obniża koszty produkcji a przy tym poprawia właściwości mechaniczne czy fizyczne materiałów budowlanych – to idealne wpasowanie się w powyższe założenia.

Po wnikliwej ocenie dostępnej literatury oraz analizie badań wstępnych sformułowano następujące **tezy**:

I	Możliwe jest wykorzystanie kopalnianej glinki haloizytowej w składzie kompozytów cementowych jako zamiennika haloizytu o strukturze nanocząstek uzyskanego metodą przemysłową
II	Częściowe zastąpienie cementu glinką kopalnianą nie wpływa na pogorszenie właściwości kompozytu cementowego
III	Dodanie glinki kopalnianej do składu kompozytów cementowych poprawia odporność na działanie wysokiej temperatury

Celem pracy jest wykazanie wpływu nanometrycznych cząstek glinki kopalnianej jako częściowego zamiennika cementu, na wybrane właściwości kompozytów cementowych sezonowanych w różnych warunkach termicznych.

Główny cel rozprawy, wymagał zrealizowania celów pośrednich:

- przebadanie i porównanie dwóch materiałów: glinki kopalnianej i glinki przemysłowej oraz uznanie możliwości podjęcia badań zasadniczych na materiale kopalnianym;

- wytypowanie podczas badań wstępnych na zaczynach cementowych optymalnej ilości glinki dodawanej jako zamiennik cementu w składzie zapraw cementowych;
- przebadanie i przeanalizowanie wpływu glinki kopalnianej jako zamiennika cementu w składzie zapraw cementowych.

W części badawczej wykonano badania wstępne oraz zasadnicze. Podczas badań wstępnych porównano dwa materiały: glinę kopalnianą oraz nanoglinę halozytową firmy Sigma Aldrich. Ostatnim etapem badań wstępnych była analiza wpływu ilości glinki halozytowej na parametry wytrzymałościowe zaczynu cementowego, czego efektem było wytypowanie najkorzystniejszej ilości glinki jako zamiennika cementu. Obiektem badań zasadniczych były zaprawy cementowe z udziałem glinki kopalnianej. Przebadano rozwój wytrzymałości na zginanie w czasie, rozwój wytrzymałości na ściskanie w czasie oraz wpływ wysokiej temperatury na wytrzymałość na zginanie i wytrzymałość na ściskanie zapraw. Analizie poddano także nasiąkliwość, wilgotność, gęstość objętościową zapraw oraz absorpcję wody. Przebadano również wpływ wysokiej temperatury na parametry cieplne zapraw.

4. Metodyka i program badań

4.1 Przedmiot badań

Przedmiotem badań były dwie glinki, naturalnie występująca glinka kopalniana (HNT K) oraz sztucznie wytwarzana glinka haloizytowa (HNT S), a także zaczyny z udziałem glinek K i S oraz zaprawy cementowe z dodatkiem kalcynowanej glinki kopalnianej. Poszczególne składki zaczynów i zapraw różniły się od siebie ilością glinki jaką zastępowano cement wagowo. W celu analizy wpływu nanometrycznych cząstek glinki na odporność termiczną jak i inne badane parametry, zaczyny i zaprawy przygotowano i sezonowano w określony sposób.

4.1.1 Materiały wykorzystane do badań

Cement I 42.5 R

Do badań wykorzystano cement portlandzki CEM I 42.5 R (rysunek 39), wyprodukowany przez Cementownię Góraždze, spełniający wymagania normy PN-EN 197-1 [255]. W swym składzie zawiera klinkier portlandzki w ilości 95 % oraz składniki drugorzędne w ilości 5 %, cechuje się także wysoką wytrzymałością wczesną R. Wymagania mechaniczne podane jako wartości charakterystyczne cementu CEM I 42.5 R wg normy [255] kształtują się następująco:

- Klasa wytrzymałości na ściskanie cementu 42.5 R
- Wytrzymałość wczesna na ściskanie po 2 dniach ≥ 20 MPa
- Wytrzymałość normowa na ściskanie po 28 dniach ≥ 45 MPa oraz ≤ 62.5 MPa



Rysunek 39. Cement 42,5 R w powiększeniu 10x.

Kruszywo

Do wykonania próbek użyto piasku normowego spełniającego wymagania normy PN-EN 196-1 [253]. Rysunek 40 przedstawia zdjęcie kruszywa normowego w powiększeniu dziesięciokrotnym.



Rysunek 40. Piasek normowy w powiększeniu 10x.

Woda zarobowa

W mieszankach zastosowano wodę wodociągową spełniającą normy PN-EN 1008 [256] i PN-EN 196-1 [253] o temperaturze 20 °C. Na rysunku 41 przedstawiono stanowisko do odmierzania materiałów użytych do wykonania próbek.



Rysunek 41. Stanowisko do odmierzania próbek z wagą oraz materiałami: wodą wodociągową, piaskiem normowym oraz cementem 42.5 R.

Glinka kopalniana

Głównym materiałem użytym do badań była kopalniana glinka haloizytowa (HNT K) (rysunek 42) pozyskana z kopalni Dunino zlokalizowanej na południowym zachodzie Polski. Od razu dostrzega się charakterystyczny, brunatny kolor glinki. Na rysunku 43 przedstawiono glinkę w powiększeniu 15 krotnym. Szczegółową analizę glinki przedstawiono w podrozdziałach 5.1.1.-5.1.6. Do badań wstępnych użyto glinkę suszoną przez okres jednej godziny w temperaturze 100 °C. Do badań zasadniczych użyto glinkę poddaną kalcynacji, poprzez godzinne wygrzewanie w temperaturze 600 °C. Proces ten pozwolił na pozbycie się nieczystości organicznych oraz zwiększył aktywność pucolanową minerału (podrozdział 4.1.3.).



Rysunek 42. Glinka haloizytowa z kopalni Dunino.



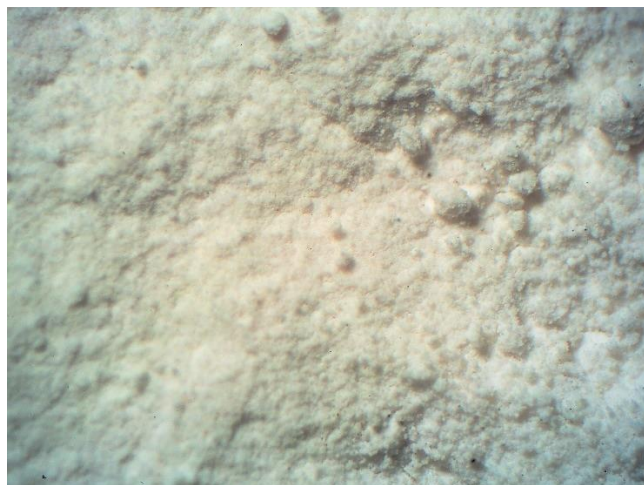
Rysunek 43. Glinka haloizytowa z kopalni Dunino, powiększenie 15x.

Glinka Sigma Aldrich

W celu porównania parametrów glinki kopalnianej użyto nanoglinki haloizytowej firmy Sigma Aldrich (S), $H_4Al_2O_9Si_2 \cdot 2 H_2O$, 685445-500 G (rysunek 44). Na rysunku 45 przedstawiono glinkę w powiększeniu 15 krotnym. Parametry przedstawiono w Tabeli 2. Szczegółową analizę glinki przedstawiono w podrozdziałach 5.1.1.-5.1.6.



Rysunek 44. Glinka Sigma Aldrich



Rysunek 45. Glinka Sigma Aldrich, powiększenie 15x

Tabela 2. Parametry techniczne gliny halozytowej Sigma Aldrich.

PARAMETRY	
Masa molowa	294.19 [g/mol]
Gęstość	2.53 [g/cm ³]
Forma	nanoproszek
Kolor	75-96, zgodnie ze wskaźnikiem bieli Hunter`a
Objętość porów	1.26-1.34 [mL/g]
Współczynnik załamania	n _{20/D} 1.54
Pojemność wymiany kationów	8.0 [meg/g]

4.1.2 Zestawienie i skład mieszanek

W ramach zakresu badań analizie poddano 2 rodzaje gliny halozytowej:

- Glinę naturalną, wydobywaną w kopalni Dunino, zwaną gliną kopalnianą;
- Glinę halozytową firmy SIGMA ALDRICH.

W badaniach wstępnych wykonano 11 zaczynów cementowych, gdzie oprócz zaczynu referencyjnego R, wykonano zaczyny z użyciem dwóch rodzajów glinki oznaczanych odpowiednio, S – Sigma Aldrich, K – glinka kopalniana niekalcynowana, gdzie odpowiednią ilość cementu, od 1 do 5 % zastępowano glinką. Przykładowo oznaczenie S1 dotyczy zaczynu o zawartości glinki Sigma Aldrich w ilości 1 % masy cementu. W Tabeli 3 przedstawiono składy zaczynów. W celu ograniczenia czynników różnicujących zdecydowano się na wykonanie wszystkich zaczynów przy stałym wskaźniku wodno-cementowym o wartości 0.4.

Tabela 3. Skład zaczynów.

ZACZYNY				
Oznaczenie próbki	Cement CEM I 42,5 R	Woda	Glinka kopalniana kalcynowana	Glinka Sigma Aldrich
R	1392	557	-	-
S1	1378.1	557	13.9	-
S2	1364.2	557	27.8	-
S3	1350.2	557	41.8	-
S4	1336.3	557	55.7	-
S5	1322.4	557	69.6	-
K1	1378.1	557	-	13.9
K2	1364.2	557	-	27.8
K3	1350.2	557	-	41.8
K4	1336.3	557	-	55.7
K5	1322.4	557	-	69.6

W badaniach zasadniczych wykonano 6 rodzajów zapraw, gdzie cement zastępowano glinką kopalnianą kalcynowaną w ilości 0 %, 0.5 %, 1 %, 1.5 %, 2 % i 2.5 % masy cementu. Zaprawy oznaczono odpowiednio R w przypadku zaprawy referencyjnej oraz HNT 0.5 do HNT 2.5 w odniesieniu do zapraw z użyciem glinki kopalnianej. Wskaźnik wodno-cementowy wszystkich zapraw został wyznaczony empirycznie [podrozdział 4.1.3.] i wynosił 0.5. W Tabeli 4 przedstawiono składy zapraw.

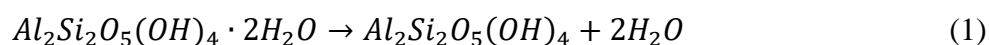
Tabela 4. Skład zapraw.

ZAPRAWY				
Oznaczenie próbki	Cement CEM I 42,5 R	Woda	Piasek Normowy	Glinka kopalniana kalcynowana
R	519	257	1546	-
0.5 HNT	516.4	257	1546	2.6
1 HNT	513.8	257	1546	5.2
1.5 HNT	511.2	257	1546	7.8
2 HNT	508.6	257	1546	10.4
2.5 HNT	506.0	257	1546	13.0

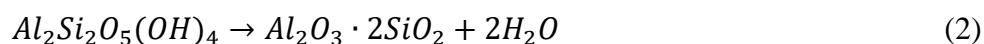
4.1.3 Przygotowanie próbek

Kalcynacja glinki kopalnianej

Kalcynacja, to zabieg polegający na poddaniu materiału procesowi wygrzewania w określonej temperaturze, który pozwala na pozbycie się nieczystości organicznych występujących w naturalnym mineralu a także wzmocnienie aktywności pucolanowej [9, 78, 247]. Proces możemy podzielić na dwa etapy, w zależności od zadanej temperatury. W pierwszym, kiedy temperatura osiąga powyżej 150 °C dochodzi do dehydratacji haloizytu [12, 38] zgodnie z równaniem (1) [42]:



Proces dehydratacji kończy się w temperaturze 400 °C [224, 247]. W drugim etapie, kiedy temperatura mieści się w przedziale 450-700 °C, kończy się proces dehydratacji a dochodzi do dehydroksylacji minerału [244, 245]. Dehydroksylacja haloizytu zachodzi w procesie trójwymiarowej dyfuzji, czego następstwem jest utworzenie się amorficznego produktu zwanego metahaloizytem. Dochodzi także do usuwania wody międzywarstwowej [12] zgodnie z równaniem (2) [42].



Proces kalcynacji z uwagi na utratę wody, powoduje upodobnienie się struktury haloizytu do kaolinu [189].

Alujas A i in. [10] w swej pracy badali wpływ temperatury aktywacji termicznej na reaktywność pucolanową niskogatunkowej glinki kaolinitowej. Materiał poddali kalcynacji w trzech temperaturach: 600, 800 i 925 °C. Badacze wykazali, że w temperaturze 600 °C dehydroksylacja kaolinitu jest praktycznie ukończona. W wyższej temperaturze dochodzi do częściowego rozkładu frakcji ilastej glinki i innych zaburzeń strukturalnych. Inni badacze [58] analizowali wpływ temperatury kalcynacji gliniek kaolinitowych na właściwości cementów geopolimerowych. Wykazali, że wytrzymałość na ściskanie stwardniałego zaczynu cementu geopolimerowego wzrasta wraz ze wzrostem temperatury kalcynacji gliniek kaolinitowych w zakresie pomiędzy 500 a 700 °C, ale spada, gdy temperatura kalcynacji wzrośnie powyżej 700 °C. Karatas M, Benli A, Arslan F. [95] poddali surowy kaolin kalcynacji w 600 °C przez okres 3 h.

Po analizie literatury [10, 58, 95] zdecydowano się na poddanie glinki kopalnianej procesowi kalcynacji przez 1 h w temperaturze 600 °C. Materiał kalcynowano w piecu mufowym FCF firmy Czylok.

Aplikacja glinki do mieszanki

W celu uzyskania równomiernej dyspersji nanomateriału w wodzie, zastosowano mieszadło mechaniczne oraz ultradźwięki. Glinę kopalnianą wraz z wodą zarobową mieszano przez 5 min mieszadłem mechanicznym firmy ChemLand w szklanym naczyniu znajdującym się w myjce ultradźwiękowej firmy VEVOR (rysunek 46). Tak przygotowaną mieszaninę dodawano do piasku normowego i cementu.

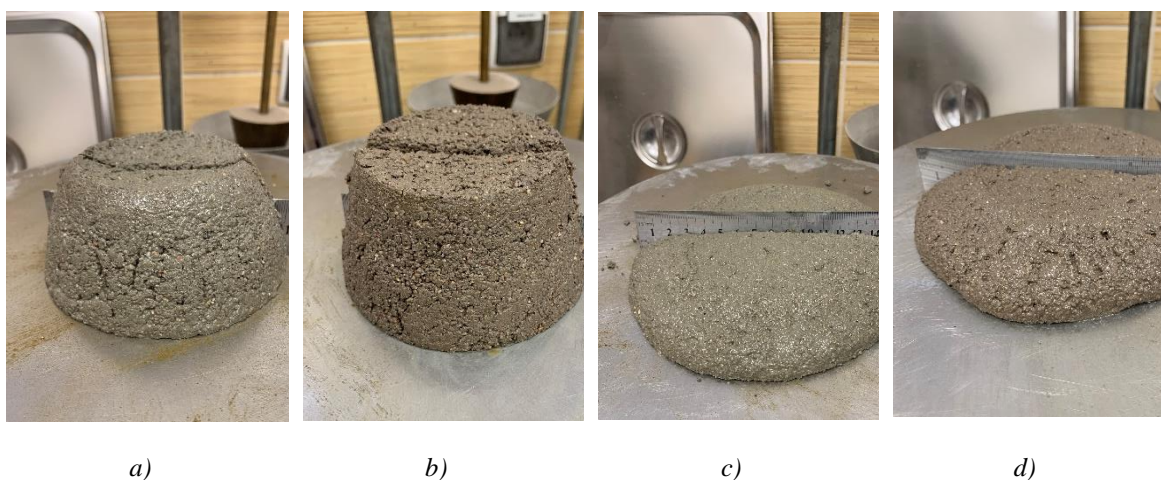


Rysunek 46. Mieszadło mechaniczne ChemLand oraz myjka ultradźwiękowa VEVOR.

Wyznaczenie współczynnika wodno-cementowego

Zgodnie z literaturą [146, 166, 207] zalecano dobranie współczynnika W/C o wartości w zakresie 0.4-0.5. W celu wyznaczenia odpowiedniej wartości współczynnika posłużono się badaniem konsystencji świeżej mieszanki. Badanie wykonano na podstawie normy PN-EN 1015-3:2000 *Metody badań zapraw do murów. Część 3: Określenie konsystencji metodą stolika rozplýwu*. [257]. Wielkość rozplýwu, która informuje nas o konsystencji, określa się na podstawie pomiaru średniej wartości średnicy próbki świeżej zaprawy, umieszczonej na tarczy stolika rozplýwu. Świeżą zaprawę umieszczono w formie przeznaczonej do badania. Formę wypełniono zaprawą w dwóch warstwach, przy czym każdą z warstw zagęszczano 10 uderzeniami ubijaka, aby zapewnić równomierne wypełnienie formy. Nadmiar zaczynu delikatnie usunięto za pomocą płaskiego zgarniaka oraz oczyszczono tarczę do sucha. Po około 15 sekundach, zdjęto formę, podnosząc ją pionowo do góry i rozprowadzono zaczyn na tarczy 15-krotnym wstrząsaniem stolika, poprzez kręcenie korbą. Zmierzono średnicę próbki w dwóch prostopadłych kierunkach. Wartość rozplýwu jest to średnia z dwóch pomiarów. Wykonano cztery mieszanki:

- Mieszanka bez dodatku glinki kopalnianej, o wartości $w/c = 0.4$ (rysunek 47 (a));
- Mieszanka z glinką w ilości 5 % masy cementu, o wartości $w/c = 0.4$ (rysunek 47 (b));
- Mieszanka bez dodatku glinki kopalnianej, o wartości $w/c = 0.5$ (rysunek 47 (c));
- Mieszanka z glinką w ilości 5 % masy cementu, o wartości $w/c = 0.5$ (rysunek 47 (d)).



Rysunek 47. Mieszanka (a) bez glinki kopalnianej, $W/C = 0.4$, (b) z glinką w ilości 5 % masy cementu, $w/c = 0.4$, (c) bez glinki kopalnianej, $W/C = 0.5$, (d) z glinką w ilości 5 % masy cementu, $w/c = 0.5$.

W Tabeli 5 przedstawiono zależność między konsystencją zaprawy a metodą badania. W przypadku zapraw o współczynniku W/C równym 0.4 konsystencja otrzymanej mieszanki była gęstoplastyczna, co w odniesieniu do oczekiwanej konsystencji plastycznej oznaczało zbyt niski stopień ciekłości. Zdecydowano się więc na zastosowanie współczynnika wodno-cementowego o wartości 0.5.

Tabela 5. Procedury określania gęstości objętościowej zapraw wg PN-EN 1015-6 2000 [258]

Konsystencja zaprawy	Wartość rozplywu	Procedura
Zaprawa gęstoplastyczna	< 140 mm	Badanie zaprawy poprzez napełnienie i zagęszczenie metodą wibracji
Zaprawa plastyczna	>140 mm, <200 mm	Badanie zaprawy poprzez napełnienie i zagęszczenie metodą wibracji i wstrząsania
Zaprawa ciekła	> 200 mm	Badanie zaprawy poprzez napełnienie i zagęszczenie metodą napełniania

Na rysunku 48 przedstawiono próbki zaprawy 5 HNT z różnym wskaźnikiem wodno-cementowym. Górna próbka charakteryzuje się wskaźnikiem W/C równym 0.5, natomiast w przypadku dolnej próbki wskaźnik ten wynosił 0.4. Da się zauważyć, że zaprawy z niższym wskaźnikiem W/C wykazały się gorszą urabialnością, co utrudniało ich właściwe zagęszczenia (widoczna większa ilość porów), a w konsekwencji wpłynęłoby na niższą wytrzymałość zaprawy.



Rysunek 48. Próbki zaprawy z gliną kopalnianą w ilości 5 % masy cementu z różnym wskaźnikiem wodno-cementowym.

Wykonanie oraz sezonowanie próbek

Próbki do badań przygotowano w oparciu o normę PN-EN 196-1. *Metody badania cementu. Część 1: Oznaczanie wytrzymałości* [253], przy zachowaniu w laboratorium odpowiednich warunków tj. temperatury (20 ± 2) °C i wilgotności względnej otoczenia nie niższej niż 50 %. Mieszanki wykonano przy użyciu mieszarki MIXMATIC firmy MATEST. Próbkę zaformowano, zagęszczono i umieszczono w komorze klimatycznej. Po 24 godzinach próbkę rozformowano, opisano oraz umieszczono ponownie w komorze klimatycznej.

Do zbadania wpływu niskiej temperatury na wytrzymałość na ściskanie użyto dwóch komór termostatycznych (rysunek 49), które pozwalały na sezonowanie próbek w temperaturze odpowiednio 5 °C oraz 10 °C. Próbkę po 24 h od zaformowania i sezonowania w komorach termostatycznych, rozformowano, opisano oraz ponownie umieszczono w komorach.



Rysunek 49. Komory termostatyczne do przechowywania próbek w temperaturze 5 °C oraz 10 °C.

Badania wstępne zaczynów cementowych przeprowadzono na próbkach o wymiarach 20 x 20 x 20 mm. Na rysunku 50 przedstawiono formę do badań a na rysunku 51 próbki zaczynów po rozformowaniu.

Badania zasadnicze zapraw przeprowadzono na próbkach o wymiarach 40 x 40 x 40 mm oraz na beleczkach o wymiarach 40 x 40 x 160 mm. Na rysunku 52 przedstawiono formę do wykonania próbek zapraw, po lewej pusta forma, w środku forma w połowie aplikacji

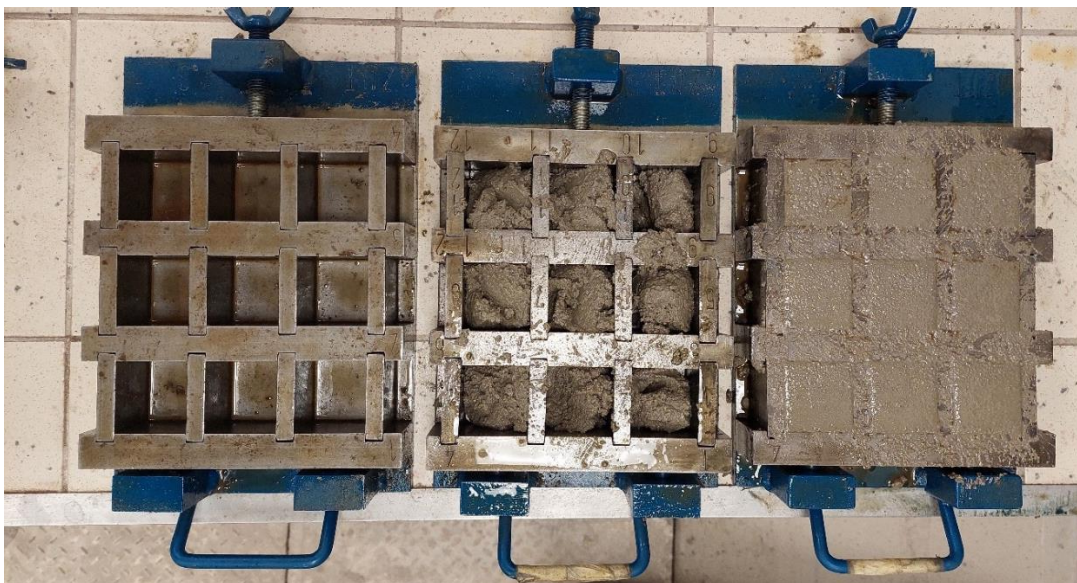
mieszanki, po prawej forma dwukrotnie zagęszczona przy pomocy automatycznej wstrząsarki do zagęszczania zapraw.



Rysunek 50. Forma do wykonania próbek 20 x 20 x 20 mm.



Rysunek 51. Rozformowano próbki zaczynów cementowych.



Rysunek 52. Formy do wykonania próbek zapraw, po lewej pusta forma, w środku forma w połowie aplikacji mieszanki, po prawej forma dwukrotnie zagęszczona przed wstawieniem do komory klimatycznej.

Wyrzwanie próbek

Próbki po 28 dniach dojrzewania zważono, następnie wysuszono do stałej masy w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 105 ± 5 °C. Po wyciągnięciu próbek z suszarki, próbki zważono i zamknięto w eksykatorach z żelem krzemionkowym. Następnie poddano je procesowi wygrzewania w temperaturze: 300, 450, 600 i 800 °C, w piecu muflowym FCF firmy Czyłok (rysunek 53) z termostatem do regulacji temperatury. Piec nagrzewał się z prędkością 4 °C/min. Temperatura startowa w laboratorium wynosiła 20 °C. W przypadku nagrzewania w temperaturze 300 °C piec nagrzewał się przez okres 70 min, co wyliczono zgodnie z równaniem (3):

$$t_{\text{nagrzewania/chłodzenia}} = \frac{T_{\text{wygrzewania}} - 20 \text{ °C}}{4 \frac{\text{°C}}{\text{min}}} = \frac{300 \text{ °C} - 20 \text{ °C}}{4 \frac{\text{°C}}{\text{min}}} = 70 \text{ min} \quad (3)$$

Po osiągnięciu danej temperatury, próbki poddawano wygrzewaniu przez 120 min. Po zakończeniu wygrzewania drzwiczki pieca uchylano, blokując ich zamknięcie płaskownikiem dystansowym. Czas chłodzenia był równy czasowi nagrzewania. Po tym czasie próbki za pomocą szczypiec wyjmowano i umieszczano w szczelnym metalowym pojemniku z wysuszonym piaskiem. Po całkowitym wystudzeniu próbki ważono i zamykano w eksykatorach z żelem krzemionkowym (rysunek 54), w celu ochrony przed zawilgoceniem. Następnie próbki poddawano kolejnym testom.



Rysunek 53. Piec mufłowy.



Rysunek 54. Eksykator szklany z żelem krzemionkowym do przechowywania suchych próbek.

Zestawienie wykonanych próbek

Zestawienie przeprowadzonych badań oraz liczbę wykonanych próbek przedstawiono w Tabeli 6. W ramach programu badań wykonano łącznie 11 mieszanek zaczynów oraz 6 mieszanek zapraw cementowych. W trakcie prac badawczych wykonano łącznie 216 szt. beleczek 40 x 40 x 160 mm, 828 szt. kostek 40 x 40 x 40 mm oraz 144 szt. kostek 20 x 20 x 20 mm. Na rysunku 55 przedstawiono próbki zaczynów po rozformowaniu, na rysunku 56 próbki zapraw po rozformowaniu, a na rysunku 57 próbki przeznaczone do badań podczas sezonowania.

Tabela 6. Zestawienie badań i liczby badanych próbek zaczynów i zapraw cementowych wykonanych w ramach badań.

Lp.	Badanie	Wielkość próbek [mm]	Liczba próbek [szt.]
1.	Wytrzymałość na ściskanie zaczynów	20 x 20 x 20	144
2.	Rozwój wytrzymałości na ściskanie zapraw	40 x 40 x 40	216
3.	Rozwój wytrzymałości na zginanie zapraw	40 x 40 x 160	72
4.	Wytrzymałość na zginanie i ściskanie zapraw wygrzewanych w wysokich temperaturach	40 x 40 x 160	90
5.	Wytrzymałość na ściskanie zapraw sezonowanych w niskich temperaturach	40 x 40 x 40	432
6.	Nasiąkliwość/Wilgotność/Gęstość objętościowa	40 x 40 x 160	18
7.	Nasiąkliwość w alkoholu izopropylowym	40 x 40 x 40	90
8.	Współczynnik absorpcji wody spowodowanej podciąganiem kapilarnym stwardniałej zaprawy	40 x 40 x 160	18
9.	Oznaczenia współczynnika absorpcji wody przez częściowe zanurzenie	40 x 40 x 160	18
10.	Badanie przewodności cieplnej	40 x 40 x 40	90
RAZEM			1188



Rysunek 55. Próbkę zaczynów po rozformowaniu.



Rysunek 56. Próbkę zapraw po rozformowaniu.



Rysunek 57. Próbkę przeznaczony do badań podczas sezonowania w wannie nad wodą.

4.2 Zakres badań

Badania dzielą się na badania wstępne i zasadnicze. Wykonano je w trzech ośrodkach badawczych, a mianowicie na Technische Universität (TU) w Berlinie, Technische Universität (TU) w Dreźnie oraz Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technologicznym na wydziale Budownictwa i Inżynierii Środowiska oraz na wydziale Biotechnologii i Hodowli Zwierząt.

Zakres badań wstępnych obejmował następujące badania gliniek haloizytowych:

- a) Oznaczenie powierzchni właściwej metodą Blaine'a glinki kopalnianej niekalcynowanej i kalcynowanej oraz glinki firmy Sigma Aldrich;
- b) Granulometria rozkładu ziaren metodą dyfrakcji laserowej glinki kopalnianej oraz glinki firmy Sigma Aldrich;
- c) Fluorescencyjna analiza rentgenowska XRF glinki kopalnianej oraz glinki firmy Sigma Aldrich;
- d) Dyfrakcja rentgenowska XRD glinki kopalnianej oraz glinki firmy Sigma Aldrich;
- e) Analiza termogravimetryczna glinki kopalnianej oraz glinki firmy Sigma Aldrich (HNT S);
- f) Analiza mikrostruktury SEM i EDS glinki kopalnianej oraz glinki firmy Sigma Aldrich;
- g) Toksyczność glinki kopalnianej;

Podczas badań wstępnych dokonano analizy wpływu ilości glinki haloizytowej na parametry wytrzymałościowe zaczynu cementowego. Badanie wykonano w celu wytypowania najkorzystniejszej ilości glinki jako zamiennika cementu. W ramach zaplanowanych badań oznaczono wytrzymałość na ściskanie po 1, 2, 7 i 28 dniach dojrzewania zaczynów cementowych z udziałem 0, 1, 2, 3, 4 i 5 % niekalcynowanej glinki kopalnianej (HNT K) oraz haloizytu firmy Sigma Aldrich (HNT S).

Następnym etapem były badania zasadnicze, czyli badania zapraw cementowych z udziałem kalcynowanej, haloizytowej glinki kopalnianej jako częściowego zamiennika cementu w ilości 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5 % masy cementu. Wykonano następujące badania:

- a) rozwój wytrzymałości na zginanie zapraw po 2, 7, 28, 56 dniach dojrzewania wg PN-EN 1015-11:2001;

- b) rozwój wytrzymałości na ściskanie zapraw po 2, 7, 28, 56, 90 i 365 dniach dojrzewania
wg PN-EN 1015-11:2001;
- c) oznaczenie wytrzymałości na zginanie zapraw wygrzewanych w piecu muflowym w temperaturze 300, 450, 600 i 800 °C wg PN-EN 1015-11:2001;
- d) oznaczenie wytrzymałości na ściskanie zapraw wygrzewanych w piecu muflowym w temperaturze 300, 450, 600 i 800 °C wg PN-EN 1015-11:2001;
- e) oznaczenie ubytku masy zapraw wypalanych w piecu w temperaturze 300, 450, 600 i 800 °C;
- f) oznaczenie gęstości objętościowej wysuszonej, stwardniałej zaprawy metodą wagi hydrostatycznej wg PN-EN 1015-10 2001;
- g) oznaczenie współczynnika absorpcji wody spowodowanej podciąganiem kapilarnym stwardniałej zaprawy wg PN-EN 1015-18;
- h) oznaczenie współczynnika absorpcji wody przez częściowe zanurzenie zgodnie z DIN 52617;
- i) oznaczenie nasiąkliwości metodą moczenia w wodzie i w alkoholu izopropylowym wg PN-B/04500;
- j) oznaczenie współczynnika przewodzenia ciepła, objętościowego ciepła właściwego, efuzyjności cieplnej oraz dyfuzyjności cieplnej zapraw wygrzewanych w piecu muflowym w temperaturze 300, 450, 600 i 800 °C.

4.3 Przeprowadzenie badań wstępnych

W tej fazie procesu badawczego analizie poddane dwie glinki: naturalną glinkę kopalnianą oraz glinkę firmy Sigma Aldrich. Przed badaniami obie glinki zostały suszone do stałej masy w temperaturze 100 °C.

4.3.1 Oznaczenie powierzchni właściwej metodą Blaine`a

Badanie wykonano zgodnie z normą PN-EN 196-6 *Metody badania cementu. Część 6: Oznaczanie stopnia zmielenia* [254]. Do obliczenia powierzchni właściwej wykorzystuje się pomiar czasu potrzebnego do przepływu powietrza przez sprasowaną warstwę cementu a w przypadku omawianych badań, glinki. Do wykonania badania niezbędne są: tuleja, płytka perforowana, tłok, manometr wraz z cieczą, sekundomierz i waga. Badanie rozpoczęto od przygotowania próbki glinki. Masę próbki określono zgodnie ze wzorem (4):

$$m_1 = 0,500 \cdot \rho \cdot V \quad (4)$$

gdzie:

ρ – gęstość materiału [g/cm^3] (przy glince kopalnianej wykorzystano wyniki badaczy [42], a przy glince produkowanej dane producenta);

V – objętość warstwy badanego materiału [cm^3].

Odpowiednią ilość materiału wymieszano, aby pozbyć się grudek, a następnie ułożono w naczyniu i sprasowano, przy użyciu aparatury. Powierzchnię właściwą oblicza się zgodnie ze wzorem (5):

$$S = \frac{K}{\rho} \cdot \frac{\sqrt{e_1^3}}{(1-e_1)} \cdot \frac{\sqrt{t}}{\sqrt{10 \cdot \eta}} \quad (5)$$

gdzie:

K – stała aparatu,

e_1 – porowatość warstwy glinki,

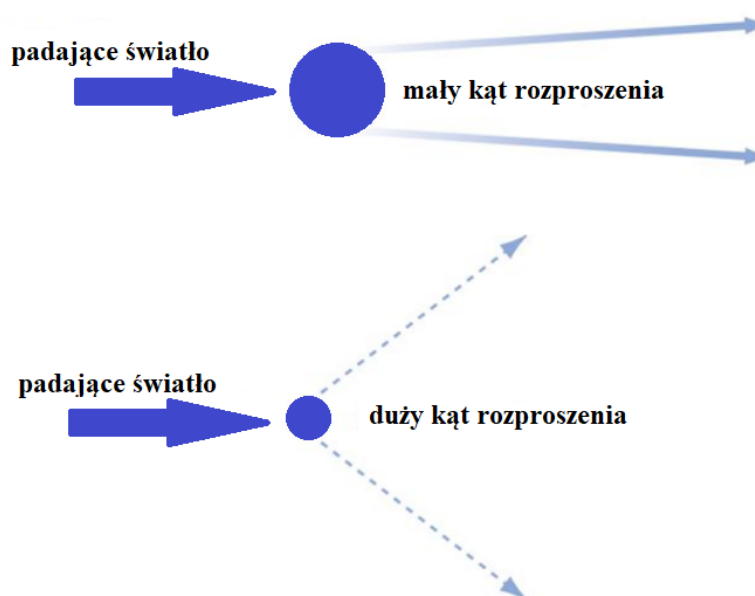
t – czas [s],

ρ – gęstość materiału [g/cm^3],

η – lepkość powietrza w temperaturze badania, czyli 20 °C [$\text{Pa}\cdot\text{s}$].

4.3.2 Granulometria rozkładu ziaren metodą dyfrakcji laserowej

Badanie wykonano zgodnie z normą ISO 13320:2020(E) *Analiza wielkości cząstek — Laserowe metody dyfrakcyjne* [250]. Do badania użyto granulometru laserowego Mastersizer 2000 Ver. 5.60 o zakresie pomiarowym 0.02- 2000 μm i współczynniku refrakcji równym 1.555 w przypadku zawiesin oraz 1.33 w odniesieniu do dysperganta (wody). Metoda dyfrakcji laserowej wykorzystuje zjawisko rozpraszania światła. Wiązka światła kierowana jest na badany obiekt, a po natrafieniu na niego ulega rozproszeniu. W zależności od wielkości cząstki badanej mamy do czynienia z innym kątem rozpraszania, tj. w przypadku dużej cząstki kąt rozproszenia jest mały a dla małej cząstki kąt rozproszenia jest duży (rysunek 58).



Rysunek 58. Zjawisko rozpraszania światła oraz kąt rozproszenia w zależności od wielkości cząstki.

Tak otrzymane widmo przekształca się do postaci rozkładu wielkości cząstek [230]. Na podstawie analiz objętościowych i ilościowych rozkładów wielkości cząstek określono charakterystyczne średnie średnice zbioru cząstek oraz średnice odpowiadające medianie i zadanym percentylom 10 %, 50 % i 90 %. Za wynik przyjęto średnią z 3 pomiarów.

4.3.3 Fluorescencyjna analiza rentgenowska XRF

Analizy glinki kopalnianej oraz uzyskanej metodą przemysłową dokonano przy użyciu aparatury S8 TIGER firmy Bruker 4KW. Fluorescencyjna analiza rentgenowska XRF, to

metoda analityczna, w której mierzy się emisję promieniowania X z próbki wzbudzonej poprzez promieniowanie rentgenowskie. W ten sposób dokonuje się identyfikacji pierwiastków w materiałach w fazie ciekłej i stałej oraz określa stężenie tych pierwiastków. Spektrum pierwiastków obejmuje te o masie od 9 (F) do 92 (U). W odniesieniu do badanych materiałów wykonano po dwa pomiary, a za wynik przyjęto wartość średnią.

4.3.4 Dyfrakcja rentgenowska XRD

Dyfrakcja rentgenowska (XRD, ang. X-Ray Diffraction) jest metodą opartą na elastycznym rozpraszaniu promieniowania rentgenowskiego w materiale, który badamy. Promieniowanie emitowane przez elektrony jest równe co do energii promieniowaniu padającemu [29, 48]. Dyfrakcja rentgenowska jest wykorzystywana w chemii, krystalografii i materiałoznawstwie do badania struktury krystalicznej monokryształów i materiałów polikrystalicznych. Podczas pomiarów XRD jesteśmy w stanie poznać skład jakościowy i ilościowy (fazowy) próbki, grupę symetrii przestrzennej, parametry komórki elementarnej, rozmieszczenie oraz rodzaj atomów w komórce [105]. Badanie zostało przeprowadzone za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego Epyrean firmy PANalytical w geometrii Bragga-Brentano, wyposażonego w $\text{CuK}\alpha$. Próbkę nasyciono izopropanolem, wysuszono próżniowo, zmielono i zbadano w urządzeniu. Zastosowano programowalną szczelinę rozbieżną na ścieżce wiązki padającej i programowalną szczelinę przeciw rozproszeniową na ścieżce wiązki ugiętej (długość naświetlana/obserwowana 15.0 mm). Wykonano jeden skan w czasie 1 h w zakresie kątów 2θ od 5° do 65° .

4.3.5 Analiza termogravimetryczna

Termogravimetria jest techniką określającą zmiany masy próbki wynikającą z nadanej temperatury. W metodzie tej mierzy się masę próbki w funkcji temperatury. Podczas badania próbka poddana jest wielu przemianom fizycznym oraz chemicznym, które zależą od masy badanej próbki, szybkości ogrzewania, rodzaju atmosfery gazowej oraz zewnętrznego pola magnetycznego [19]. Pomiar różnicy mas z krzywej TGA pozwala na identyfikację zmian składu próbki, stabilności termicznej substancji i parametrów kinetyki reakcji chemicznych zachodzących w próbce. Wynikiem takiej analizy jest krzywa zmian masy (TGA). Pozwala na wygenerowanie kolejnej krzywej, czyli krzywej różniczkowej (DTG). Jest ona pomocna w określeniu szybkości zmian mierzonego parametru, co pozwala odróżnić od siebie różne

efekty termiczne, ustalić początek i koniec reakcji oraz towarzyszącą temu zmianę masy [116].

Analizy dokonano przy użyciu urządzenia TG209 F3 Tarsus firmy Netzsch. Mierzono próbki o masie początkowej 10 mg, podgrzano je z prędkością 10 K/min do maksymalnej temperatury 850 °C. Podczas trwania badania komora była napełniana azotem. W każdym etapie mierzono ubytki masy za pomocą metody stycznej.

4.3.6 Analiza mikrostruktury

Analiza SEM pozwala na obrazowanie mikrostruktury i powierzchni próbek poprzez skanowanie powierzchni próbki nanometrową wiązką elektronów. Wiązka elektronowa zostaje skupiona przez soczewki elektromagnetyczne, następnie przenika przez badany materiał i zostaje powiększona przez układ soczewek elektromagnetycznych. Finalnie pada na detektor tworząc obraz w dużym powiększeniu. Z uwagi na fakt, że obraz powstający przy użyciu SEM tworzą różne sygnały oddziałujące z wiązką, ma on charakter przestrzenny [66].

Analiza EDS, czyli spektroskopia dyspersji energii pozwala na wyznaczenie lokalnego składu chemicznego materiałów w formie ciał stałych [66]. Aby wyznaczyć skład pierwiastków w badanym materiale, należy wzbudzić w próbce promieniowanie rentgenowskie poprzez wiązkę elektronową. Całość analizowana przez detektor krzemowy wygeneruje widmo emisyjne. Na widmie występują piki promieniowania, które są charakterystyczne w odniesieniu do poszczególnych atomów. Kolejnym krokiem jest komputerowa obróbka widma, która pozwala na określenie stężenia pierwiastków z wyznaczonych pików [216].

Analizy makrostruktury oraz składu pierwiastkowego glinki kopalnianej oraz produkowanej dokonano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) Hitachi TM3000 (rysunek 59). Przed przystąpieniem do badania materiały wysuszone do stałej masy i przechowywano w eksykatorze. Następnie umieszczono je na krążkach węglowych na stoliku mikroskopu wewnątrz kolumny próżniowej, która oprócz układu elektronooptycznego zawiera wyrzutnię elektronów z przyłożonym napięciem przyspieszającym. Podczas badania napięcie przyspieszające wyniosło 15 kV.



Rysunek 59. Stanowisko ze skaningowym mikroskopem elektronowym (SEM) Hitachi TM3000.

4.3.7 Toksyczność

Badanie toksyczności przeprowadzono na wydziale Biotechnologii i Hodowli Zwierząt (ZUT) pod nadzorem doktora A. Augustyniaka. Badane nanostruktury miały postać sproszkowaną, które odważono w próbkach, a następnie przygotowano roztwory robocze o koncentracji 1 mg/mL, dodając odpowiednią ilość wody DEPC. Następnie nanomateriały sonikowano w łaźni ultradźwiękowej przez 30 minut, w celu zdyspergowania nanostruktur. Proces ten powtarzano przed każdym testem.

Wykonano dwa testy: test toksyczności ostrej oraz 24-godzinny test w podłożu wzrostowym. Pierwszy z nich wykonano metodą zaprezentowaną przez Ivask A. i in. [88] z modyfikacjami. W tym celu nocne hodowle drobnoustrojów zaszczepiono 1:100 i inkubowano w temperaturze 30 °C. Kiedy komórki uzyskały logarytmiczną fazę wzrostu, odwirowano je w temperaturze 20 °C przy prędkości 3.4 tys. rpm, a supernatant usunięto. Następnie w wodzie DECP zawieszono pelet i przygotowano zawiesinę o gęstości optycznej 0.5 MF. Do próbki typu Eppendorf o objętości 1.5mL dodano 90 µL przygotowanej wcześniej zawiesiny drobnoustrojów oraz 10 µL zawiesiny roboczej nanomateriału, o łącznej koncentracji 100 µg/mL. Próbkę inkubowano przez 4 h w temperaturze pokojowej, bez dostępu światła. Po 4 h próbki rozcieńczono metodą rozcieńczeń dziesiętnych i 50 µL posiano głaszczką na podłożu ogólnowzrostowym TSA przygotowanym na płytkach Ø55

mm. Każdą próbkę wysiewano z czterech rozcieńczeń, po trzy powtórzenia. Następnie próbki inkubowano w wyższej temperaturze, 30 °C, przez 24 h, a na koniec zliczano kolonie na wszystkich policzalnych płytkach, na których znajdowało się na 30 do 300 kolonii. Poddano ocenie również morfologię kolonii.

W celu ustalenia, czy badane dawki nanomateriałów mogą zahamować rozwój drobnoustrojów, wykonano 24-godzinny test w podłożu wzrostowym. Badania wykonano na płytkach 96-dółkowych z pokrywką, w objętości 200 μL , w których znajdowało się 20 μL odpowiedniej zawiesiny nanomateriału (lub wody DEPC w przypadku kontroli), 170 μL podłoża TSB i 10 μL inokulum z zawiesiny drobnoustrojów w środkowym stadium fazy logarytmicznego wzrostu. Mierzono absorbancję przy długości fali 600 nm na czytniku m200PRO firmy Tecan. Potem płytki inkubowano z wytrząsaniem z prędkością 140 rpm w temperaturze 30 °C a na koniec mierzono ponownie OD i oceniano żywotność komórek w teście metabolicznym z resazuryną. Do tego testu do dołków na płytkach titracyjnych dodawano barwnik do końcowej objętości wynoszącej 10% objętości hodowli i płytki inkubowano przez 2 h w temperaturze 37 °C. Przy użyciu urządzenia HTX Synergy firmy BioTek odczytywano fluorescencję w odniesieniu do parametrów $\lambda_{\text{ex}} = 520 \text{ nm}$ oraz $\lambda_{\text{em}} = 590 \text{ nm}$.

4.3.8 Wytrzymałość na ściskanie stwardniałych zaczynów

Badanie przeprowadzono zgodnie z PN-EN 1015-11:2001 *Metody badań zapraw do murów. Część 11: Badanie wytrzymałości na ściskanie* [260]. Wytrzymałość na ściskanie stwardniałych zaczynów cementowych wyznaczono na sześciu próbkach o wymiarach 20 x 20 x 20 mm, przy pomocy prasy wytrzymałościowej Toni Technik (rysunek 60 a-b). Sprawdzeniu podlegała wytrzymałość 1-dniowa, 2-dniowa, 7-dniowa oraz 28-dniowa. Pomiar wykonano przy temperaturze wynoszącej $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ i wilgotności względnej minimum 50 %.

Obliczanie wytrzymałości na ściskanie następuje wg wzoru (3). Obliczono średnią wartość z sześciu pomiarów. Wytrzymałość na ściskanie zanotowano z dokładnością 0,01 N/mm².

$$f_c = \frac{F}{A_c} \quad (3)$$

gdzie:

f_c – wytrzymałości na ściskanie [N/mm^2],

F – maksymalne obciążenie przy zniszczeniu [N],

A_c – pole przekroju porzecznego próbki [mm^2].

a)



b)



Rysunek 60. Prasa hydrauliczna Toni Technik (a) i (b).

4.4 Przeprowadzenie badań zasadniczych

4.4.1 Wytrzymałość na zginanie stwardniałych zapraw

Badanie wykonano na podstawie PN-EN 1015-11:2000. *Metody badań zapraw do murów – Część 11: Badanie wytrzymałości na zginanie* [260]. Badanie przeprowadzono na trzech prostopadłościennych beleczkach o wymiarach 40 x 40 x 160 mm wykonanych z zaprawy, po rozformowaniu sezonowanych w komorze wilgotnościowej spełniającej określone

warunki aż do czasu badania. Sprawdzeniu podlega wytrzymałość 2-dniowa, 7-dniowa, 28-dniowa oraz 56-dniowa. Pomiar wykonano przy temperaturze wynoszącej 20 ± 2 °C i wilgotności względnej minimum 50 %. Wykonano także badanie wpływu wysokiej temperatury na wytrzymałość na zginanie. Próbki poddano procesowi wygrzewania w temperaturze: 300, 450, 600 i 800 °C a po ostudzeniu przeprowadzono próby wytrzymałościowe. Obliczanie wytrzymałości na zginanie następuje wg wzoru (4). Obliczono średnią wartość z trzech pomiarów. Wytrzymałość na zginanie zanotowano z dokładnością 0,01 N/mm².

$$f_z = 1,5 \frac{Fl}{bd^2} \quad (4)$$

gdzie:

f_z – wytrzymałości na zginanie [N/mm²],

F – siła niszcząca [N],

b, d, l – wymiary próbki [mm].

4.4.2 Wytrzymałość na ściskanie stwardniałych zapraw

Badanie przeprowadzono zgodnie z PN-EN 1015-11:2000 *Metody badań zapraw do murów. Część 11: Badanie wytrzymałości na ściskanie* [260]. Wytrzymałość na ściskanie zapraw cementowych wyznaczono na sześciu próbkach o wymiarach 40 x 40 x 40 mm, wykorzystując do tego celu prasę wytrzymałościową firmy Walter+Bai ag (rysunek 61). Sprawdzeniu podlegała wytrzymałość 2-dniowa, 7-dniowa, 28-dniowa, 56-dniowa, 90-dniowa oraz 365-dniowa. Pomiar wykonano przy temperaturze otoczenia 20 ± 2 °C i wilgotności względnej minimum 50 %.

Wykonano także badanie wpływu niskiej i wysokiej temperatury na wytrzymałość na ściskanie. W przypadku niskiej temperatury próbki przed próbą wytrzymałościową były przechowywane w temperaturze 5, 10 i 20 °C. Sprawdzeniu podlegała wytrzymałość 2-dniowa, 7-dniowa, 28-dniowa i 90-dniowa. Pomiar wykonano przy temperaturze otoczenia 20 ± 2 °C i wilgotności względnej minimum 50 %. W przypadku wpływu wysokiej temperatury próbki poddano procesowi wygrzewania w temperaturze: 300, 450, 600 i 800 °C a po ostudzeniu przeprowadzono próby wytrzymałościowe.

Obliczanie wytrzymałości na ściskanie następuje wg wzoru (5). Obliczono średnią wartość z sześciu pomiarów. Wytrzymałość na ściskanie zanotowano z dokładnością 0,01 N/mm².

$$f_c = \frac{F}{A_c} \quad (5)$$

gdzie:

f_c – wytrzymałości na ściskanie [N/mm²],

F – maksymalne obciążenie przy zniszczeniu [N],

A_c – pole przekroju porzecznego próbki [mm²].



Rysunek 61. Prasa hydrauliczna Walter+Bai ag.

4.4.3 Oznaczenie gęstości objętościowej metodą wagi hydrostatycznej

Badanie wykonano wg normy PN-EN 1015-10. *Metody badań zapraw do murów. Część 10: Określenie gęstości wysuszonej stwardniałej zaprawy* [259]. Do oznaczenia gęstości objętościowej należy ustalić masę suchą oraz objętość badanych próbek. Objętość wyliczono za pomocą pomiaru wypartej wody (metoda odniesienia). Badanie przeprowadzono na trzech

prostopadłościennych beleczkach o wymiarach 40 x 40 x 160 mm wykonanych w jednej formie. Próbkę doprowadzono do stanu nasycenia wodą – $m_{s,sat}$. Następnie próbkę zważono przy użyciu wagi hydrostatycznej. Odczyt z wagi przedstawia masę objętościową zanurzonej próbki – $m_{s,a}$. Próbka w czasie pomiaru masy $m_{s,a}$ znajduje się w koszyczku, w całości poniżej zwierciadła wody. Następnie próbkę wysuszono w suszarce do stałej masy. Po wysuszeniu zważono z dokładnością do 1 g, otrzymując masę próbki w stanie suchym – $m_{s,dry}$. Obliczanie objętości następuje wg wzoru (6).

$$V_s = \frac{m_{s,sat} - m_{s,a}}{\rho_w} \quad (6)$$

Obliczanie gęstości objętościowej przy użyciu wagi hydrostatycznej następuje wg wzoru (7).

$$\rho_s = \frac{m_{s,dry}}{V_s} \quad (7)$$

gdzie:

ρ_s – gęstość objętościowa próbki w stanie suchym [g/cm^3],

ρ_w – gęstość wody [g/cm^3],

V_s – objętość próbki w stanie suchym [cm^3] mierzona przy użyciu wagi hydrostatycznej,

$m_{s,dry}$ – masa próbki w stanie suchym [g],

$m_{s,sat}$ – masa próbki nasyconej stwardniałej zaprawy [g],

$m_{s,a}$ – masa pozorna próbki nasyconej stwardniałej zaprawy zanurzonej w wodzie [g].

Za wynik końcowy uznaje się średnią arytmetyczną z trzech pomiarów.

4.4.4 Oznaczenia współczynnika absorpcji wody przez częściowe zanurzenie

Badanie oznaczenia współczynnika podciągania kapilarnego wykonano przy użyciu normy PN-EN ISO 15148:2004 *Cieplno-wilgotnościowe właściwości użytkowe materiałów i wyrobów budowlanych. Określanie współczynnika absorpcji wody przez częściowe zanurzenie* [252] na trzech prostopadłościennych beleczkach o wymiarach 40 x 40 x 160 mm. Próbkę po 28 dniach dojrzewania suszono w suszarce laboratoryjnej przez 12 h w temperaturze 60 ± 5 °C, aby pozbyć się nadmiernej wilgoci. Następnie próbkę przechowywano przez 14 dni w szczelnych pojemnikach z żelazem krzemionkowym. W

laboratorium pomiar wykonano przy temperaturze otoczenia 20 ± 2 °C i wilgotności względnej minimum 50 %. W kolejnym etapie, po uprzednim zważeniu, próbki zabezpieczono z czterech stron warstwą roztopionego wosku, tak aby wchłanianie wody następowało tylko przez dolną powierzchnię próbek. Próbki ustawiono na ruszcie w pojemniku. Następnie zalano wodą do wysokości próbki równej 5 ± 2 mm. Pierwszy pomiar wykonano po 20 min – próbki wyciągnięto, wytarto wilgotną ściereczką oraz zważono na wadze laboratoryjnej z dokładnością do 0.01 g. Kolejne pomiary powtarzano po 40 i 60 min., następnie po 2,3,4,5,6,8 h oraz 24 h, 72 h a także 7 dniach od momentu pierwszego kontaktu z wodą. Wzrost masy próbki w czasie określa się na podstawie wzoru (8):

$$\Delta m_t = (m_t - m_i)/A \quad (8)$$

gdzie:

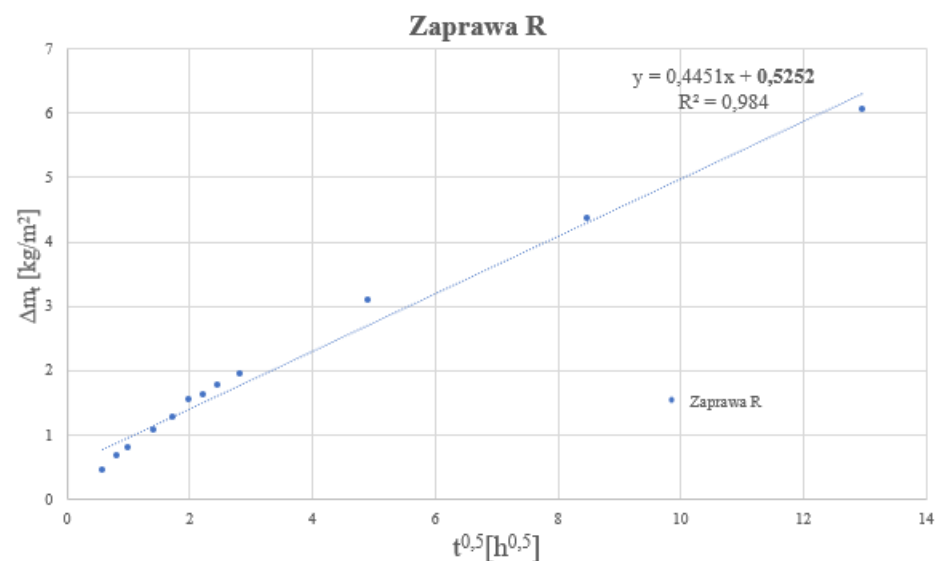
Δm_t – wzrost masy w czasie [kg/m²],

m_t – masa próbki podczas badania [kg],

m_i – masa startowa próbki [kg],

A – powierzchnia wchłaniania wody próbki [m²].

Po uzyskaniu wartości średniej z trzech pomiarów sporządzono wykresy, aby wyznaczyć współczynnik kierunkowy prostoliniowego odcinka zależności funkcyjnej $\Delta m_t = f(t^{0.5})$. Procedura obliczeniowa odpowiada tej zaproponowanej w normie EN ISO 15148 [252], gdzie woda nie występuje na górnej powierzchni próbki. Na rysunku 62 przedstawiono wykres aproksymacyjny w odniesieniu do zaprawy normowej, z którego odczytano współczynnik kierunkowy $\Delta m'_0$ funkcji liniowej do dalszych obliczeń.



Rysunek 62. Liniowe dopasowanie zmienności $\Delta m_t / A$ w funkcji pierwiastka z czasu $t^{0.5}$ dotyczące zaprawy R.

Współczynnik absorpcji wody był wyznaczany jako stosunek zmiany masy próbki Δm_t do pola powierzchni kontaktu próbki z wodą A i przyrostu pierwiastka z czasu $\Delta \sqrt{t}$, w którym zanotowano daną zmianę masy. Współczynnik absorpcji wody przez częściowe zanurzenie uzyskuje się na podstawie wzoru (9):

$$W_w = \frac{\Delta m'_{t_f} - \Delta m'_{t_0}}{\sqrt{t_f}} \quad (9)$$

gdzie:

$\Delta m'_{t_f}$ – wartość Δm na prostych w czasie t_f [kg/m^2],

t_f – czas trwania testu w godzinach,

$\Delta m'_{t_0}$ – współczynnik kierunkowy.

4.4.5 Oznaczenie współczynnika absorpcji wody spowodowanej podciąganiem kapilarnym

Badanie wykonano na podstawie PN-EN 1015-18. *Metody badań zapraw do murów. Część 18: Określenie współczynnika absorpcji wody spowodowanej podciąganiem kapilarnym stwardniałej zaprawy* [261]. Współczynnik absorpcji wody spowodowanej podciąganiem

kapilarnym zmierzono poprzez przyrost masy próbki zanurzonej w wodzie, mierzony po 10 i 90 min. Badanie przeprowadzono na trzech prostopadłościennych beleczkach o wymiarach 40 x 40 x 160 mm, wykonanych w jednej formie. Po 28 dniach dojrzewania próbki przełamano na dwie równe części i wysuszono w suszarce do stałej masy w temperaturze 60 ± 5 °C. Boczne ścianki próbek zabezpieczono folią, aby podciąganie kapilarne następowało tylko przez dolną powierzchnię próbki, następnie umieszczono w kuwecie powierzchnią przełamu do dołu i zanurzone w wodzie do poziomu 5÷10 mm. Po 10 min próbki wyjęto z kuwety, wytarto wilgotną ściereczką i zważono otrzymując masę $M1$. Następnie próbki włożono z powrotem do wody i cały proces pomiaru powtórzono po 90 min uzyskując masę $M2$. Współczynnik absorpcji wody C obliczono na podstawie wzoru (10):

$$C = 0,1 (M2 - M1) \quad (10)$$

gdzie:

C – współczynnik absorpcji wody [$\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{min}^{0,5})$],

$M1$ – masa próbki zważonej po 10 min [kg],

$M2$ – masa próbki po 90 min [kg],

Wynik stanowi średnia ze wszystkich badanych próbek z dokładnością do 0,1 [$\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{min}^{0,5})$].

4.4.6 Oznaczenie nasiąkliwości metodą moczenia w wodzie i alkoholu izopropylowym

Nasiąkliwość oznaczona metodą moczenia w wodzie

Badanie nasiąkliwości metodą moczenia wykonano na podstawie normy PN-B-04500: 1985. *Zaprawy budowlane. Badania cech fizycznych i wytrzymałościowych* [251]. Oznaczenie to polega na określeniu masy wody, jaką może wchłonąć próbka zanurzona w wodzie pod działaniem normalnego ciśnienia atmosferycznego. Badanie przeprowadzono na trzech prostopadłościennych beleczkach o wymiarach $40 \times 40 \times 160$ mm, wykonanych w jednej formie. W laboratorium pomiar wykonano przy temperaturze otoczenia 20 ± 2 °C i wilgotności względnej minimum 50 %. Próbki wysuszono do stałej masy (m_s), zważono a następnie ustawiono na ruszcie w wysokim pojemniku. Suche próbki zalano wodą o temperaturze 20 ± 2 °C do $\frac{1}{4}$ wysokości. Po czasie 3 h próbki zalano wodą do $\frac{1}{2}$ wysokości. Po

kolejnych 3 h próbki zalano wodą do $\frac{3}{4}$ wysokości. Po 24 h próbki zalano całkowicie wodą, tak by ich górna powierzchnia znajdowała się 2 cm poniżej poziomu wody. Po 24 h próbki wyjęto z wody, wytarto wilgotną ściereczką i zważono. Pomiar powtarzano do momentu, aż wyniki dwóch następujących po sobie pomiarów nie różniły się od 2 g. Obliczanie nasiąkliwości wykonano wg wzoru (11):

$$N_m = \frac{m_m - m_s}{m_s} \cdot 100 \quad (11)$$

gdzie:

N_m – nasiąkliwość [%],

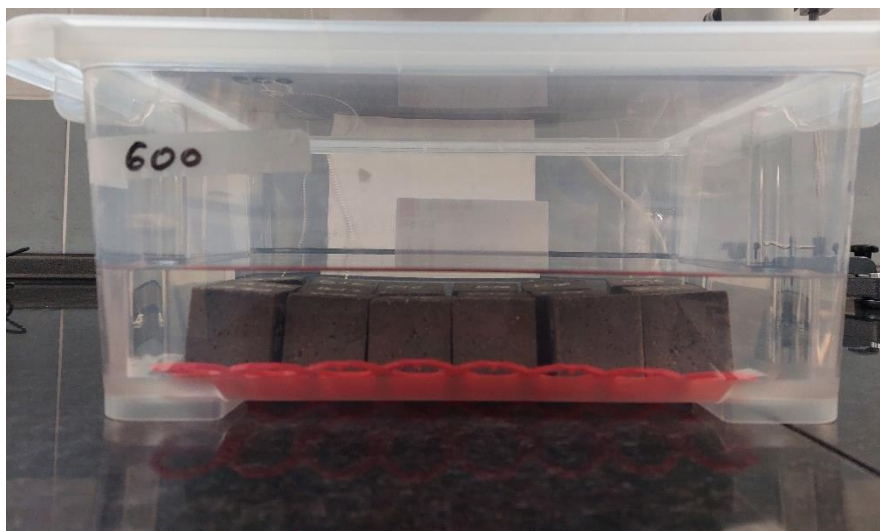
m_s – masa próbki w stanie suchym [g],

m_m – masa próbki nasyconej wodą [g].

Za wynik końcowy uznaje się średnią arytmetyczną wyników badania 3 próbek.

Nasiąkliwość oznaczona metodą moczenia w alkoholu izopropylowym

W standardowym badaniu nasiąkliwości wykorzystuje się wodę. Jednak, kiedy mamy do czynienia z próbkami wygrzewanymi w wysokich temperaturach, zasadne jest użycie alkoholu. Takie rozwiązanie pozwala na zmniejszenie efektu dezintegracji podczas rehydratacji żelu C-S-H oraz uniknięcie uszkodzeń próbek w wyniku reakcji wody z CaO [145, 243]. W literaturze badacze używali w tym badaniu acetonu [145], czy też etanolu [243]. Jako że nie istnieje norma, która pozwala wykonać oznaczenie nasiąkliwości przy użyciu alkoholu, wzorując się na zasadzie opisanej w normie PN-B-04500: 1985. *Zaprawy budowlane. Badania cech fizycznych i wytrzymałościowych* [251] wykorzystano alkohol izopropylowy C₃H₈O. Oznaczenie to polega na określeniu masy alkoholu, jaką może wchłonąć próbka poddana wcześniej procesowi wygrzewania, zanurzona w alkoholu pod działaniem ciśnienia atmosferycznego. W laboratorium pomiar wykonano przy temperaturze otoczenia 20±2 °C i wilgotności względnej minimum 50 %. Próbki wysuszono do stałej masy (m_s), zważono a następnie poddano procesowi wygrzewania w temperaturze 300, 450, 600 i 800 °C (zgodnie z pkt 4.1.3.). Po wystudzeniu próbki ponownie zważono i ustawiono na ruszcie w wysokim pojemniku (rysunek 63).



Rysunek 63. Próbki podczas badania nasiąkliwości w alkoholu.

Powtórzono procedurę z badania nasiąkliwości metodą moczenia w wodzie, jednak wodę zastąpiono alkoholem izopropylowym. Użyto izopropanolu C_3H_8O firmy PURE CHEMICAL o zawartości IPA (izopropanolu) min. 99.8 % i gęstości równej 0.78 g/cm^3 . Próbki zalano alkoholem o temperaturze $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ do $\frac{1}{4}$ wysokości, po 3 h zalano je do $\frac{1}{2}$ wysokości. Następnie po kolejnych 3 h próbki zalano alkoholem do $\frac{3}{4}$ wysokości, a po czasie 24 h próbki zalano alkoholem, tak by poziom cieczy znajdował się 2 cm nad górną powierzchnią próbek. Po 24 h próbki wyjęto z alkoholu, wytarto wilgotną ściereczką i zważano, a pomiar powtarzano co 24 h do momentu uzyskanie stanu nasycenia. Obliczanie nasiąkliwości wykonano wg wzoru (12):

$$N_{m\ al} = \frac{m_{m\ al} - m_s}{m_s \cdot \rho_{al}} \cdot 100 \quad (12)$$

gdzie:

$N_{m\ al}$ – nasiąkliwość [%],

m_s – masa próbki w stanie suchym [g],

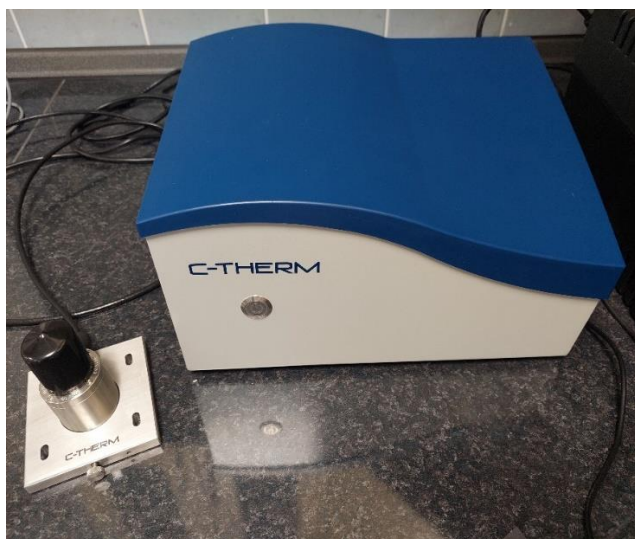
$m_{m\ al}$ – masa próbki nasyconej alkoholem [g],

ρ_{al} – gęstość alkoholu izopropylowego [g/cm^3].

Za wynik końcowy uznaje się średnią arytmetyczną wyników badania 3 próbek.

4.4.7 Oznaczanie parametrów cieplnych

Badanie przeprowadzono na trzech próbkach o wymiarach 40 x 40 x 40 mm, każdą z próbek badano na 4 płaszczyznach, łącznie otrzymując po 12 pomiarów z każdej zaprawy. Mierzono parametry próbek zapraw sezonowanych w 20 °C oraz próbek wygrzewanych w piecu muflowym w temperaturze 300, 450, 600 i 800 °C. Do pomiaru przewodności cieplnej zastosowano aparat C-Therm (rysunek 64), urządzenie do bezpośredniego pomiaru właściwości termofizycznych materiałów takich jak ciała stałe, płyny, proszki i pasty. Jest ono wyposażone w jedną sondę TCi (rysunek 65), której parametry dostosowuje się w zależności od badanego materiału. Minimalna wymagana grubość próbki w przypadku zapraw wynosi 5 mm. Poziom mocy dla próbek z grupy materiałów ceramicznych wynosi 37 a zakres temperatury od -50 do 192 °C.



Rysunek 64. Aparat do badania przewodności cieplnej C-Therm TCi.



Rysunek 65. Sensor C-Therm TCi do badania przewodności cieplnej.

Pomiar opiera się na analizie reakcji materiału na temperaturę do impulsów przepływu ciepła. Elektryczny opornik znajdujący się w sondzie emituje przepływ ciepła. Wyznaczenie przewodności cieplnej oraz objętościowej pojemności cieplnej oparte jest na zapisach cyklicznie badanej temperatury, jako funkcji czasu w założeniu, że rozprzestrzenianie się ciepła występuje w nieograniczonym ośrodku. Badanie rozpoczęto od rozprowadzenia niewielkiej ilości pasty termoprzewodzącej na powierzchni czujnika. Następnie uprzednio wytartą i wolną od pyłów próbkę umieszczono na czujniku, na próbce postawiono ciężarek o masie 500 g i wykonano test. Pojedynczy test trwa ok. 1 minuty i dostarcza wyniki pomiaru

efuzyjności cieplnej e oraz przewodności cieplnej λ . Pomiary przeprowadzono w odniesieniu do wszystkich badanych wartości temperatury tj. 20, 300, 450, 600 i 800 °C.

5. Wyniki badań i dyskusja

Przedstawione w tym rozdziale wyniki badań przedstawiono w formie tabel lub wykresów. Szczegółowe wyniki poszczególnych badań opublikowano w załączniku do rozprawy.

5.1 Badania wstępne

5.1.1 Oznaczenie powierzchni właściwej

W Tabeli 7 zawarto wyniki oznaczenia powierzchni właściwej. Wykonano pomiary w odniesieniu do trzech grup próbek: gliny kopalnianej przed wygrzaniem (HNT K), gliny kopalnianej kalcynowanej (HNT KK) oraz gliny z firmy Sigma Aldrich (HNT S). Do wykonania badania niezbędne było wprowadzenie do aparatury gęstości materiału, przy czym w odniesieniu do gliny kopalnianej wykorzystano wyniki badaczy [42], a przy glince uzyskanej sposobem przemysłowym, dane producenta. Najniższą powierzchnię właściwą zaobserwowano w przypadku gliny HNT S. W przypadku gliny kopalnianej, proces kalcynacji wpłynął na niewielki wzrost powierzchni właściwej. Wszystkie zmierzone powierzchnie właściwe są większe od powierzchni właściwej cementu, która zgodnie z kartą katalogową producenta, w przypadku cementu CEM I 42.5 R wynosi 37.29 m²/g [271]. Wysoka powierzchnia właściwa gliny wpływa na wyższą wodożądność [166]. Wyznaczona powierzchnia właściwa była niższa od powierzchni właściwej gliny kopalnianej wyznaczonej przez innych badaczy, o odpowiednio 6.97 % i 26.13 %, w przypadku gliny kopalnianej surowej i kalcynowanej, przy użyciu metody BET [42]. W przypadku gliny Sigma Aldrich ten wynik był 21.77 % niższy niż podają badacze [157].

Tabela 7. Wyniki oznaczenia powierzchni właściwej.

Badanie:	POWIERZCHNIA WŁAŚCIWA					
Material	Gęstość	Pomiar 1	Pomiar 2	Wartość średnia	Odchylenie stand.	Współczynnik zmienności
	[g/cm ³]	[m ² /g]	[m ² /g]	[m ² /g]	[-]	[%]
HNT K	2.78	52.52	54.15	53.34	0.81	1.53
HNT KK	2.92	54.41	53.21	53.81	0.60	1.12
HNT S	2.53	51.56	53.56	52.56	1.00	1.90

5.1.2 Granulometria rozkładu ziaren metodą dyfrakcji laserowej

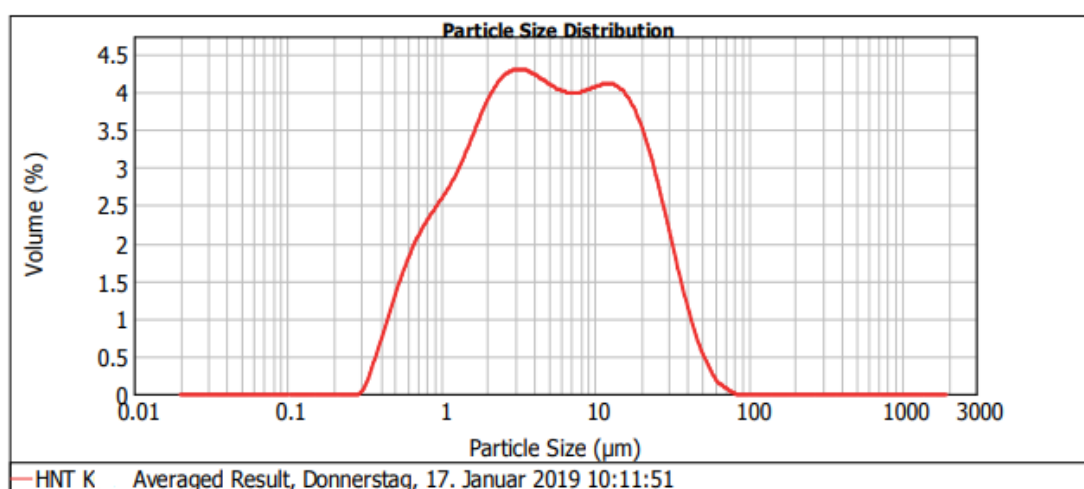
W Tabeli 8 przedstawiono wybrane parametry wyników analizy procentowego udziału cząstek o średnicy d_i w całkowitej objętości cząstek. Percentyl mierzy skupienie jednostek w znaczeniu procentowym, dzieląc zbiorowość na 100 równych części. W przypadku dziesiątego percentyla, interpretuje się, że 10 % otrzymanych wyników ma wartość mniejszą lub równą wartości percentyla dziesiątego [249]. Percentyl pięćdziesiąty jest równy medianie. W przypadku haloizytu kopalnianego, HNT K, wartość percentyla 10 wynosi 0.919 i oznacza, że 10 % otrzymanych w badaniu wartości jest mniejsze od 0.919 μm . Wartość ta jest ponad połowę niższa od wartości percentyla 10 dla haloizytu sztucznie wytwarzanego HNT S, gdzie 10 % otrzymanych w badaniu wartości jest mniejsza od 1.969 μm . Badana mediana wynosi 4.808 μm oraz 10.919 μm odpowiednio dla haloizytu kopalnianego i sztucznego. Kolejnym zbadanym parametrem jest percentyl 90, który wskazuje, że w przypadku haloizytu naturalnego 90 % otrzymanych wartości jest mniejsze od 22.586 μm , co stanowi 65 % wartości percentylu 90 dla haloizytu sztucznego.

Tabela 8. Wybrane parametry analizy objętościowej cząstek.

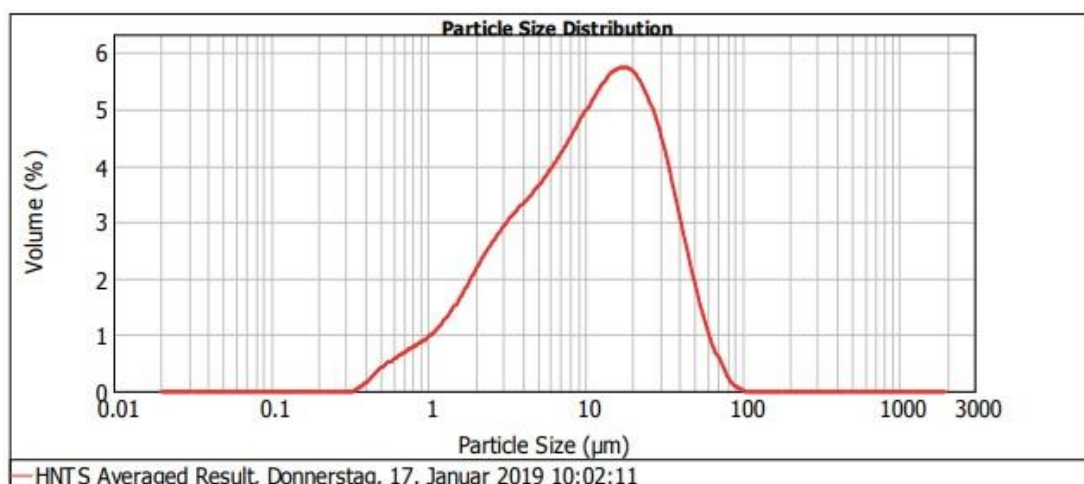
ANALIZA OBJĘTOŚCIOWA			
Material	HNT K	HNT S	j.m.
Percentyl 10	0.919	1.969	μm
Mediana	4.808	10.919	
Percentyl 90	22.586	34.732	
D(3.2)	2.453	4.784	
D(4.3)	8.858	15.218	

Do odpowiedniego scharakteryzowania zawiesin, wprowadza się średnie średnice zbioru cząstek, takie jak D(3.2) oraz D(4.3). Średnicę D(3.2) oblicza się ze stosunku objętości cząstek do ich powierzchni, wskazuje ona na zdolności sorpcyjne i katalityczne cząstek. Im niższa wartość tej średnicy, tym większe są te zdolności. Natomiast średnicę D(4.3) oblicza się na podstawie momentu masy i objętości – wskazuje ona, gdzie w układzie zawiesiny skupiona jest główna masa cząstek. Decydującą rolę odgrywają tutaj cząstki o dużych średnicach [134]. Wyniki zawarte w tabeli przedstawiają duże zróżnicowanie badanych materiałów. Wartość średniej średnicy D(3.2) nie przekraczała 10 μm w obydwu przypadkach, co wskazuje na dobre właściwości sorpcyjne i katalityczne cząstek tworzących zawiesinę tych materiałów [230]. Wartość średniej średnicy D(3.2) w przypadku haloizytu

kopalnianego wynosi $2.453 \mu\text{m}$ i jest prawie połowę niższa od wartości dla haloizytu sztucznie wytwarzanego o wartości $4.784 \mu\text{m}$, zatem ten materiał wykazuje jeszcze wyższe zdolności sorpcyjne i katalityczne cząstek, niż haloizyt sztucznie wytwarzany. W przypadku średniej średnicy $D(4.3)$ stosunek między wartościami haloizytu kopalnianego a sztucznie wytwarzanego wynosi 58 %. Wskazuje to na zawartość drobniejszych cząstek w składzie haloizytu kopalnianego. Przedstawione w Tabeli 8 wartości znajdują potwierdzenie w wykresach procentowego udziału cząstek o średnicy d_i w całkowitej objętości cząstek haloizytu kopalnianego (HNT K) (rysunek 66) oraz haloizytu firmy Sigma Aldrich (HNT S) (rysunek 67).



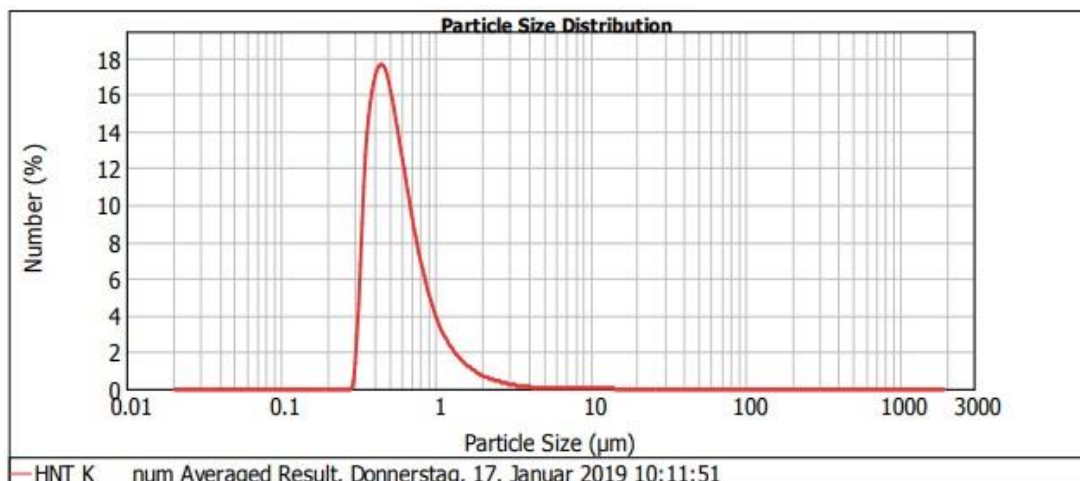
Rysunek 66. Objętościowy rozkład wielkości cząstek Haloizytu kopalnianego.



Rysunek 67. Objętościowy rozkład wielkości cząstek haloizytu Sigma Aldrich.

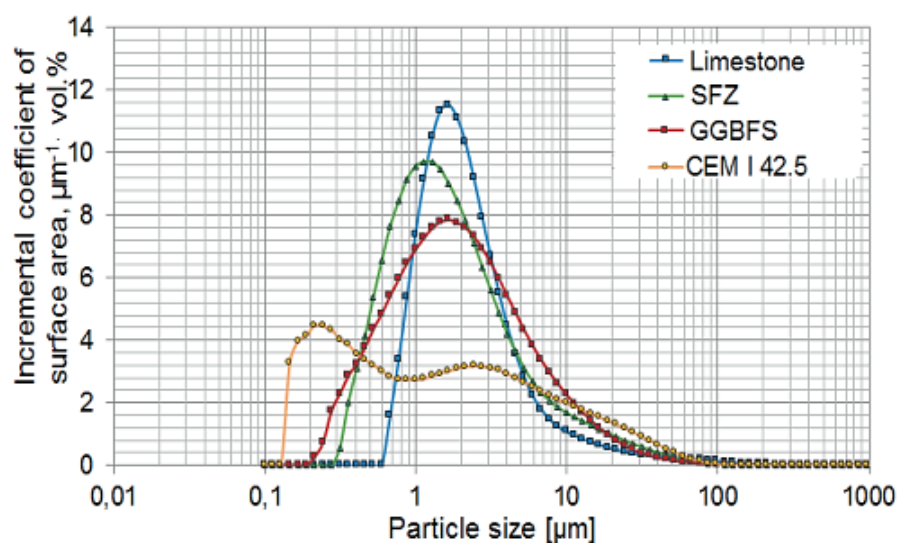
Rozkład wielkości cząstek wykazuje większe zróżnicowanie cząstek w składzie haloizytu naturalnego. Zauważalna jest większa ilość drobniejszych cząstek, co przekłada się na wysokie zdolności sorpcyjne i katalityczne. Niestety nie wykazano w sposób jednoznaczny, że badany haloizyt posiada cząstki o rozmiarze nanometrów. Granulometria rozkładu ziaren metodą dyfrakcji laserowej w przypadku badania materiałów o strukturze innej niż kulista obarczona jest pewnym błędem. Haloizyt ma kształt nanorurek a nie kul, a co za tym idzie, rurka posiada dwa główne wymiary: średnicę oraz długość. W przypadku wskazania przez urządzenie długości rurki zamiast średnicy, istnieje ryzyko błędnej analizy. Jednak wielu badaczy wykazało w materiale z kopalni Dunino obecność cząstek w skali nano [31, 32, 34, 36, 37]. Oprócz tego, przedstawiona analiza wykazała, że glinka kopalniana jest dużo drobniejsza od glinki firmy Sigma Aldrich, w której producent na karcie produktu oznacza, że średnica cząstek wynosi od 30 do 70 nanometrów a długość od 1 do 3 mikrometrów [275].

Wielkość cząstek haloizytu należy także porównać z wielkościami cząstek cementu CEM I, użytym w badanych zaczynach i zaprawach. Rozdrobnienie cementu ma wpływ na szybkość reakcji z wodą – w przypadku mniejszych cząstek o średnicy 1.0 μm reakcja następuje już w ciągu jednego dnia, dla cząstek większych od średnicy 10 μm czas ten wydłuża się do ok. miesiąca. Oprócz tego zawartość frakcji mniejszej od 30 μm ma wpływ na wczesną wytrzymałość cementu w pierwszym miesiącu hydratacji, a zawartość najmniejszych cząstek wpływa na wielkość pola powierzchni właściwej i reaktywność [193]. Badacze wykazali [194], że średnia średnica objętościowa $D(4.3)$ w przypadku cementu CEM I wynosi 24.8 μm , a średnia średnica powierzchniowa $D(3.2)$ wynosi 5.21 μm . Badany haloizyt naturalny dodany do zapraw z uwagi na mniejszą od cementu wielkość ziaren [$D(4.3) = 8.858 \mu\text{m}$ oraz $D(3.2) = 4.784 \mu\text{m}$] może zatem stanowić wypełnienie jak i uszczelnienie matrycy. Na rysunku 68 przedstawiono numeryczny rozkład wielkości cząstek haloizytu kopalnianego a na rysunku 69 numeryczny rozkład wielkości składników CEM I 42.5 R w funkcji powierzchni [194].



Rysunek 68. Numeryczny rozkład wielkości cząstek Haloizytu kopalnianej.

Z porównania obu wykresów jasno wynika, że badany haloizyt ma drobniejsze cząstki a mediana rozkładu wskazuje na wielkość 0.5 µm, podczas gdy mediana rozkładu wielkości cząstek dla CEM I wynosi aż 18.1 µm [194].



Rysunek 69. Rozkłady wielkości cząstek składników CEM I 42.5 R w funkcji powierzchni [194].

5.1.3 Fluorescencyjna analiza rentgenowska XRF

W Tabeli 9 przedstawiono skład chemiczny Haloizytu kopalnianej oraz sztucznego, wyznaczony za pomocą analizy XRF. Najważniejszą różnicą między badanymi materiałami jest wysoka zawartość tlenku żelaza (III) w składzie haloizytu kopalnianej, która wynosi aż 23.71 % w porównaniu do zawartości Fe₂O₃ mniejszej od 0.5 % w składzie haloizytu

sztucznie wytwarzanego. W HNT S znajduje się wyższa zawartość ditlenku krzemu (SiO_2) o 7.12 % oraz tritlenku diglinu (Al_2O_3) o 1.67 %. Ilość tlenku wapnia (CaO) jest aż 4-krotnie wyższa a tlenku tytanu (IV) (TiO_2) aż 60-krotnie w HNT kopalnianym w porównaniu do HNT wytwarzanego w sposób przemysłowy. Zaobserwowano także wyższą o 45% ilość dekatlenku tetrafosforu (P_2O_5). Tylko zawartość tritlenku siarki (SO_3) w badanym HNT S była dwukrotnie wyższa w porównaniu do HNT K. Oprócz tego z uwagi na większą ilość zanieczyszczeń w materiale kopalnianym, znajduje się w nim bardziej zróżnicowany skład pozostałych związków. Badanie wykazało obecność związków takich jak tlenek magnezu (MgO), tlenek sodu (Na_2O) czy tlenek potasu (K_2O) [213]. Skład chemiczny haloizytu kopalnianego jest typowy jak materiałów z grupy ilastych. Wyjątek stanowi wysoki poziom żelaza Fe_2O_3 oraz TiO_2 [212].

Tabela 9. Skład chemiczny haloizytu kopalnianego HNT K oraz sztucznego HNT S wyznaczony za pomocą analizy XRF.

Material	L.O.I	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	SO_3
	bei 1000°C	3,0-75,0	0,5-40,0	0,10- 70,0	0,10- 35,0	0,15- 50,0	0,05-6,0	0,05- 12,0	0,05-3,5	0,10- 34,0	0,05-6,0
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
HNT K	12.96	40.97	36.615	23.705	0.15	0.68	0.105	0.07	2.695	0.515	0.08
HNT S	15.37	48.09	38.285	0.425	<0.075	0.17	<0.075	<0.075	0.045	0.355	0.15

Przedstawiony skład chemiczny glinki haloizytowej z kopalni Dunino potwierdzają badacze [42, 60, 212]. Natomiast badania prowadzone przez Lutyński i in. [132] wykazują niewielkie różnice w odniesieniu do otrzymanych wyników. Badacze określili skład haloizytu kopalnianego (Tabela 10), gdzie ilość tlenku żelaza (III) (Fe_2O_3) była o 5.78 % niższa, ilość ditlenku krzemu (SiO_2) była o 7.86 % niższa a ilość tritlenku diglinu (Al_2O_3) o 7.74 % niższa. Ilości pozostałych związków była zbliżona. Warto dodać, że składy chemiczne mogą być lokalnie zróżnicowane pod względem zawartości żelaza i innych zanieczyszczeń, z uwagi na wulkaniczne pochodzenie tego minerału [60].

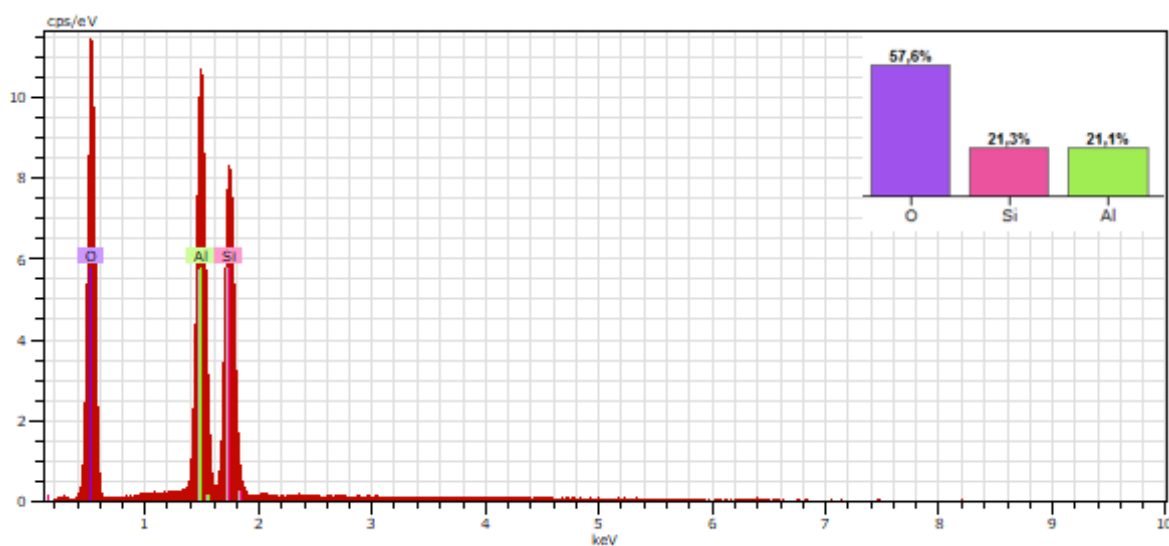
W publikacji Szczygielska A., Kijęński J. [213] przedstawiono, że haloizyt pochodzący z kopalni zawiera w swym składzie 39.5 % Al_2O_3 oraz 46.55 % SiO_2 , oraz związki żelaza, tytanu, wapnia czy sodu. Zatem ilości podstawowych związków wchodzących w skład glinki są zbliżone. Autorzy nie przedstawili jakie ilości tlenku żelaza (III) (Fe_2O_3) otrzymali.

Tabela 10. Skład chemiczny i pierwiastki śladowe haloizytu oznaczane za pomocą promieniowania rentgenowskiego metodą fluorescencyjną [132].

Związki	Zawartość [%]	Pierwiastek	Stężenie
SiO ₂	33.11	V	124.9
TiO ₂	2.23	Cr	103
Al ₂ O ₃	28.87	Ni	36.1
Fe ₂ O ₃	17.92	Cu	73.8
MnO	0.48	Zn	84
MgO	0.14	Ga	16.9
CaO	0.71	As	8.2
Na ₂ O	0	Rb	131
K ₂ O	0.14	Sr	96.3
P ₂ O ₅	0.77	Y	28.8
SO ₃	0	Zr	180.9
Cl	0.05	Nb	10.9
BaO	0.08	Mo	4.1
LOI	15	Sn	37.1
		Pb	7

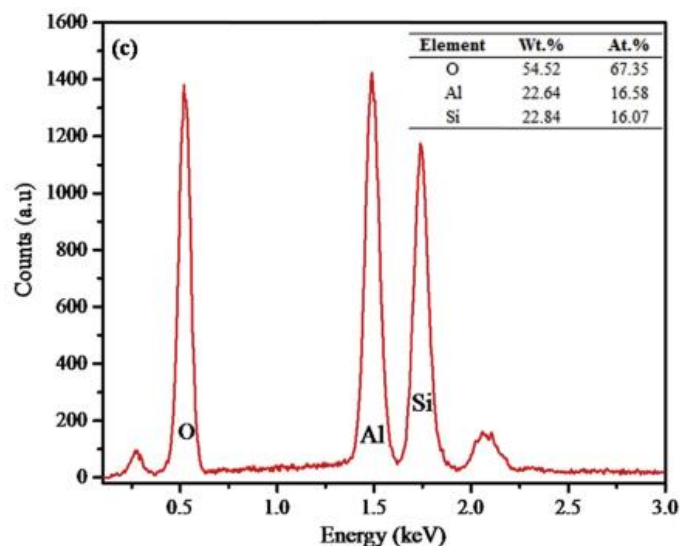
5.1.4 Analiza mikrostruktury

Analizę EDS przeprowadzono na próbkach HNT S oraz glinki kopalnianej. Na rysunku 70 przedstawiono widmo EDS oraz skład pierwiastkowy haloizytu HNT S. W składzie wyznaczono następujące pierwiastki w ilościach: tlen (O) 57.6 %, krzem (Si) 21.3 % oraz glin (Al) 21.1 %.



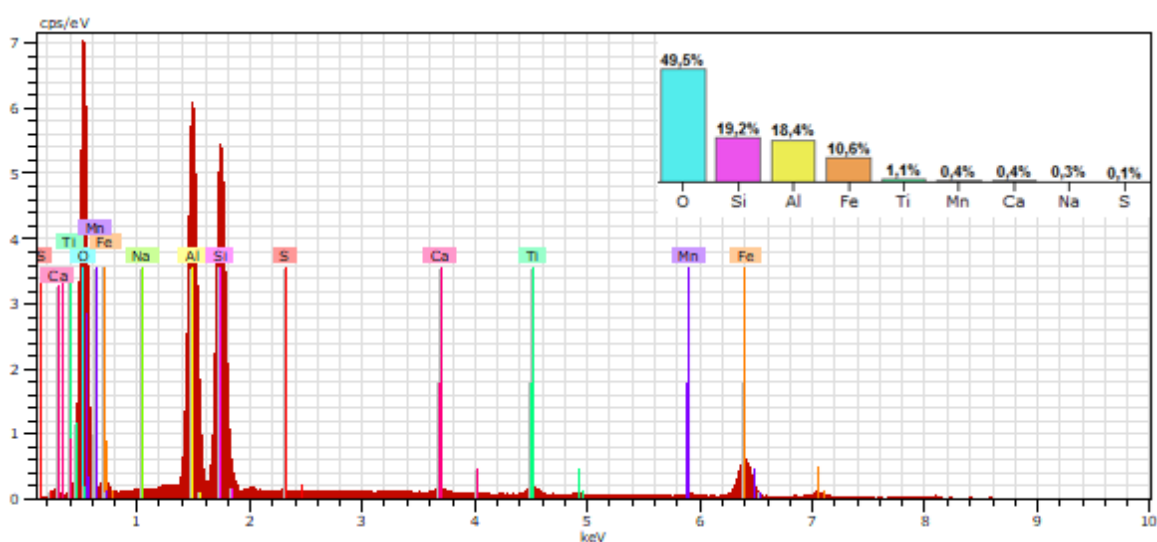
Rysunek 70. Widmo EDS oraz skład pierwiastkowy haloizytu sztucznie wytwarzanego HNT S.

Otrzymane wyniki potwierdzają w swej pracy Ernest Gyan Bediako i in. [24], gdzie badaniu poddali haloizyt firmy Sigma Aldrich (rysunek 71). Wartości obecnych pierwiastków są zbliżone w obu badaniach.



Rysunek 71. Wyniki analizy EDS haloizytu Sigma Aldrich [24].

Na rysunku 72 przedstawiono widmo EDS oraz skład pierwiastkowy glinki kopalnianej HNT K. W składzie wyznaczono dużo większą ilość pierwiastków niż w przypadku HNT S, z uwagi na obecność zanieczyszczeń w materiale kopalnianym jak i wulkaniczne pochodzenie minerału [60, 213].

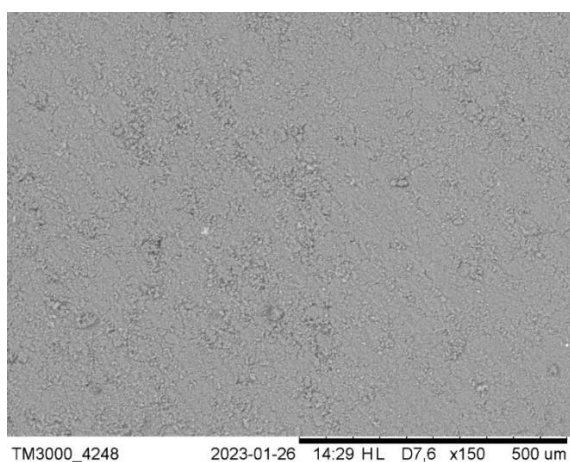


Rysunek 72. Widmo EDS oraz skład pierwiastkowy haloizytu kopalnianego HNT K.

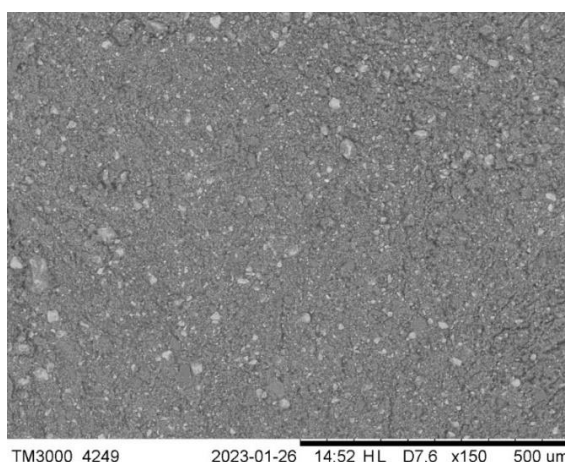
Wyznaczono następujące pierwiastki w ilościach: tlen (O) 49.5 %, krzem (Si) 19.2 %, glin (Al) 18.4 %, żelazo (Fe) 10.6 %, tytan (Ti) 1.1 %, mangan (Mn) 0.4 %, wapń (Ca) 0.4 %,

sód (Na) 0.3 % oraz siarka (S) 0.1 %. Zawartość pierwszych trzech pierwiastków tj. O, Si oraz Al jest zbliżona dla obu badanych próbek haloizytu. Najważniejszą różnicą jest wysoka zawartość żelaza w badanej glince kopalnianej, co stanowi potwierdzenie analizy XRF z rozdziału 5.1.3. Otrzymane wyniki potwierdzają w swej pracy badacze [132], którzy analizie poddali aż 30 próbek haloizytu kopalnianego. Uśredniona analiza wykazała, że główne pierwiastki to tlen, glin, krzem, żelazo i tytan. Tłumaczą, że złożo w kopalni Dunino jest makroskopowo jednorodne, jednak na różnych mikroobszarach mamy do czynienia z niewielkimi różnicami w składzie chemicznym. Jest to spowodowane wulkanicznym pochodzeniem minerału oraz pojedynczych erupcji wulkanicznych, co prowadzi do różnych skał bazaltowych. Wyniki potwierdzają także inne badania [212]. W swojej pracy A. Hakamy [70] zaobserwował, że w surowym haloizycie, niepoddanym procesowi kalcynacji, można znaleźć węgiel, który ulega spaleniowi podczas procesu. Pozostałe pierwiastki z analizy EDS przedstawione przez badaczy pokrywają się z otrzymanymi wynikami.

Na rysunkach 73 i 74 przedstawiono zdjęcia SEM haloizytu sztucznie wytwarzanego i naturalnego w powiększeniu 150-krotnym. Z analizy wynika, że struktura HNT S jest bardziej jednorodna pod względem składu chemicznego oraz wielkości i kształtu ziaren. W przypadku HNT K widoczna jest bardziej zróżnicowana struktura, co wskazuje na większą ilość pierwiastków i związków chemicznych w składzie. Analiza SEM potwierdza wyniki analizy EDS oraz XRF.

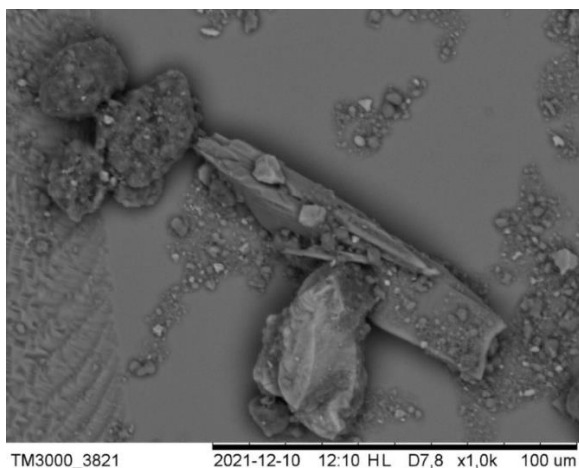


Rysunek 73. Zdjęcie SEM haloizytu sztucznie wytwarzanego w powiększeniu 150x.



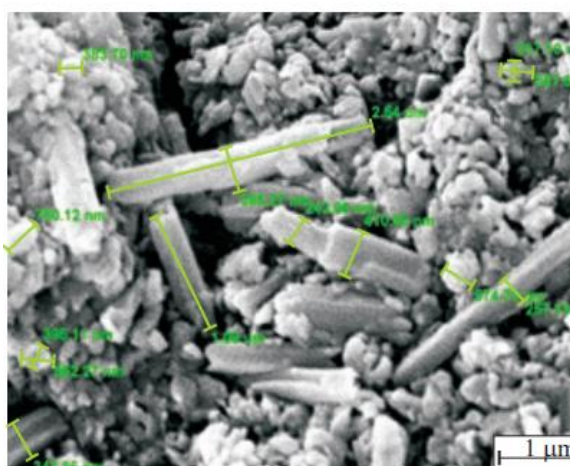
Rysunek 74. Zdjęcie SEM haloizytu naturalnego w powiększeniu 150x.

Na rysunku 75 przedstawiono zdjęcie SEM haloizytu naturalnego w powiększeniu 1000-krotnym. Analiza nie wykazała obecności nanorurek, a potwierdziła płytkowy charakter cząstek.

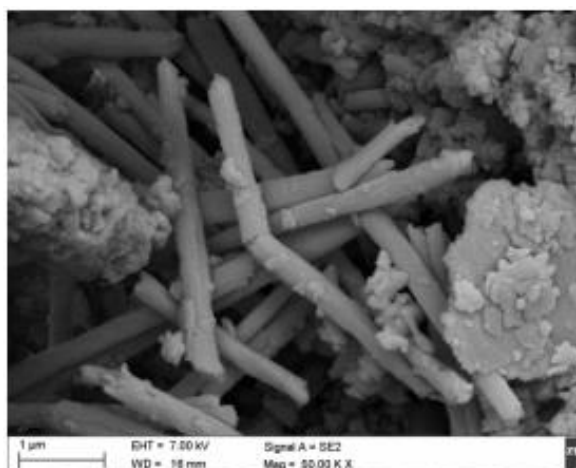


Rysunek 75. Zdjęcie SEM haloizytu naturalnego w powiększeniu 1000x.

Wielu badaczy wykazuje obecność nanorurek [24, 55, 60]. Natomiast Wierzbicka i in. [231] jak i Lutyński i in. [132] w swych badaniach wykazali strukturę płytkowo-rurkową z bardzo dobrze widocznymi nanorurkami haloizytowymi (rysunek 76 i 77).



Rysunek 76. Mikrofotografia SEM niemodyfikowanego haloizytu, powiększenie 20 000x [231].

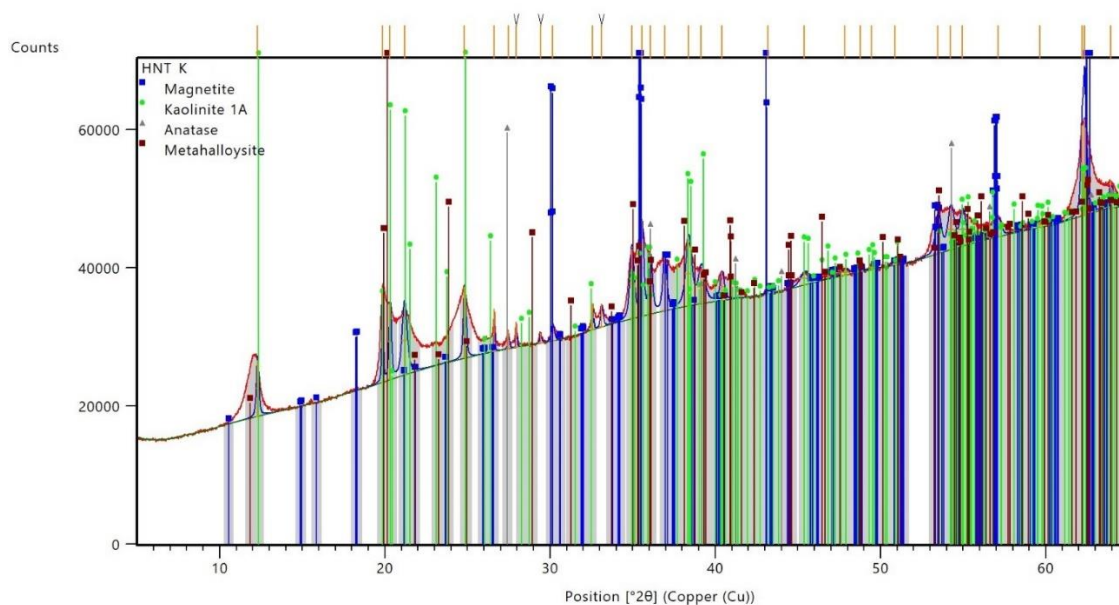


Rysunek 77. Zdjęcie SEM haloizytu z kopalni Dunino z widocznymi nanorurkami oraz nanopłytkami, powiększenie 50 000x [132].

5.1.5 Dyfrakcja rentgenowska XRD

Na rysunku 78 przedstawiono dyfraktogram próbki haloizytu kopalnianej. Zaobserwowano cztery główne fazy: magnetyt, kaolinit 1A, anataz oraz metahaloizyt. Największą

intensywność pików przypisano magnetytowi, czyli odmianie krystalicznej tlenku żelaza [41]. Najsilniejsze piki dyfrakcyjne występują przy 30, 35, 43, 56 i 63°. Magnetyt zazwyczaj zawiera w swojej strukturze szereg pierwiastków drugorzędnych i śladowych, takich jak Mg, Al, Ti, V, Cr, Ni, Si, Ca i Mn [56]. Wysoka zawartość żelaza w haloizycie kopalnianym została wykazana podczas analizy EDS (rozdział 5.1.4.) i wpływa na rdzawo-czerwony kolor minerału. Kolejny pod względem intensywności pików jest kaolinit. Silne piki dyfrakcyjne występują przy 12, 20, 21, 25 i 38°. Kaolinit jest jednym z najprostszych minerałów ilastych i jest również bardzo powszechny. Skład chemiczny kaolinitu zwykle niewiele odbiega od składu stechiometrycznego $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ [40]. Kolejną zaobserwowano fazą jest anataz, czyli minerał, który jest odmianą polimorficzną dwutlenku tytanu [218]. Zaobserwowano dwa główne piki dla 27 i 54°. Ostatnią z zaobserwowanych faz jest metahaloizyt, dla którego główny pik przypisano 20°.



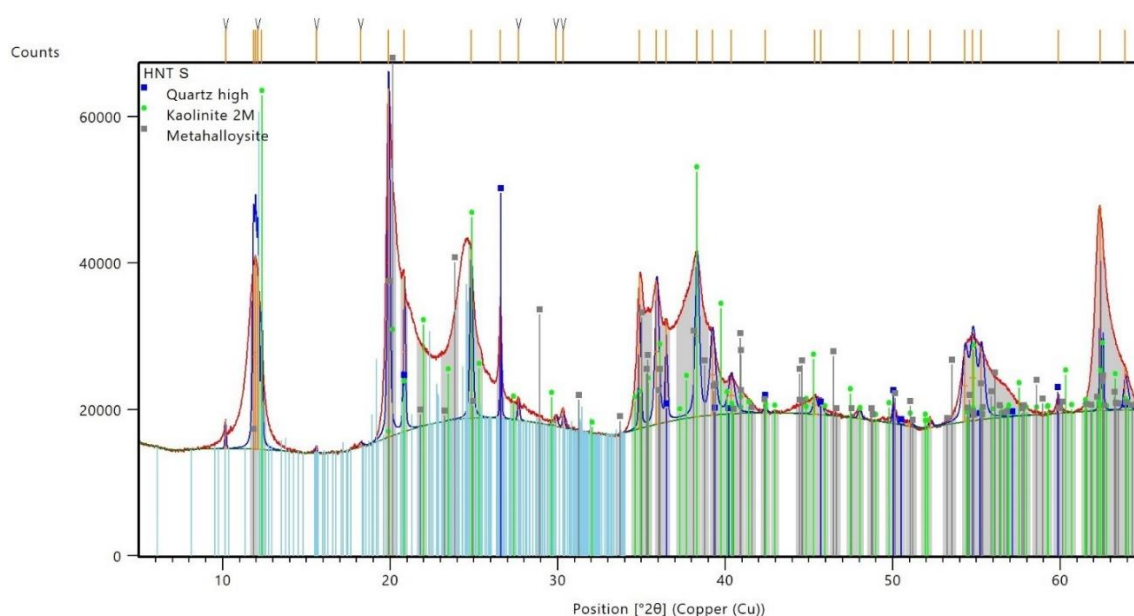
Rysunek 78. Dyfraktogram próbki haloizytu kopalnianej HNT K.

Inni badacze zaobserwowali [212], że analiza XRD haloizytu z kopalni w Dunino niepoddanej wygrzewaniu potwierdziła obecność haloizytu, kaolinitu, hematytu i kalcytu w próbce. Lutyński i in. [132] w swojej pracy zidentyfikowali następujące minerały: haloizyt, kaolinit, hematyt, magnetyt, kwarc, magnezjoferyt, rutyl, ilmenit, geikielit, fojazyt.

Na rysunku 79 przedstawiono dyfraktogram próbki haloizytu Sigma Aldrich. Zaobserwowano trzy główne fazy: kwarc, kaolinit 2M oraz metahaloizyt. Kwarc, czyli

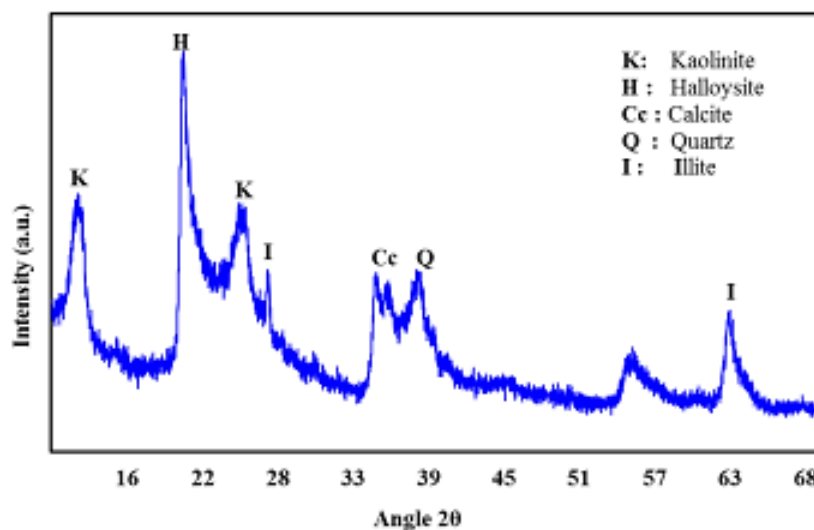
modyfikacja krystaliczna krzemionki [41], swój największy pik otrzymuje przy 26° . Następne fazy, podobnie jak przy haloizycie kopalnianym, otrzymują swoje najsilniejsze piki przy 12 , 25 i 38° w przypadku kaolinitu i przy 20° w przypadku metahaloizytu.

Analiza XRD wykazała, że wystąpiły podobieństwa w badanych materiałach: glince kopalnianej i glince Sigma Aldrich. W obydwu próbkach wyróżniono fazy kaolinitu i metahaloizytu, a ich główne piki znajdowały się w tych samych miejscach.



Rysunek 79. Dyfraktogram próbki haloizytu Sigma Aldrich HNT S.

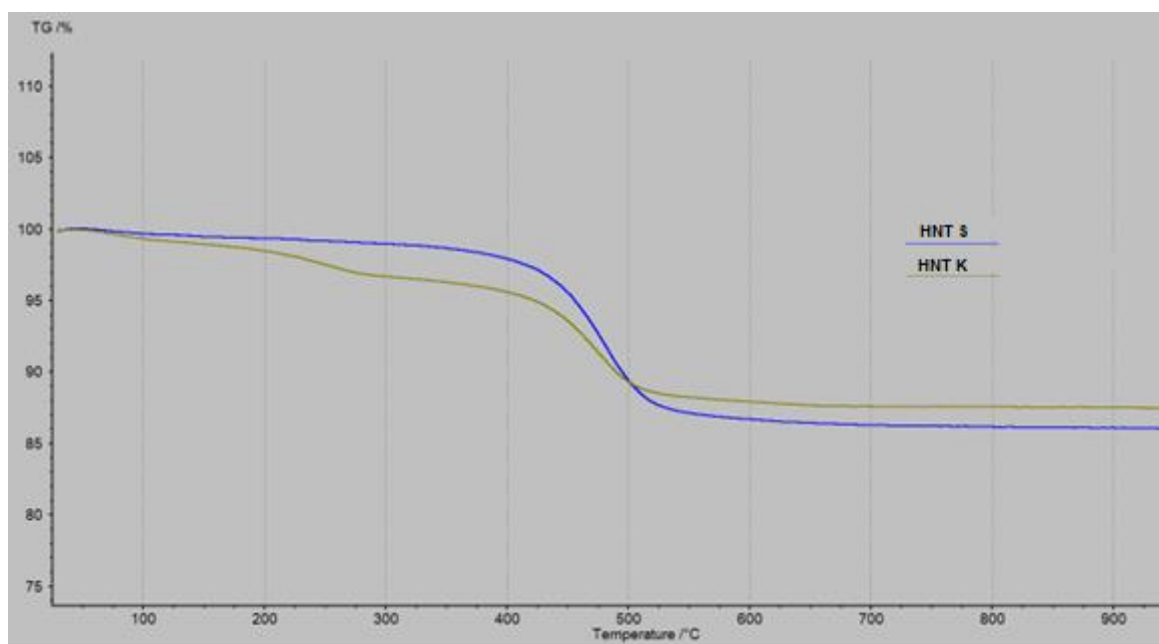
Otrzymane wyniki są zgodne w dostępną literaturą [7]. Na rysunku 80 przedstawiono dyfraktogram rentgenowski nanoglinki haloizytowej firmy Sigma Aldrich [7]. Da się zauważyć, że oba wykresy są zbliżone, fazy badanej gliny są zgodne w obu przypadkach a ich główne piki przypadają na te same miejsca.



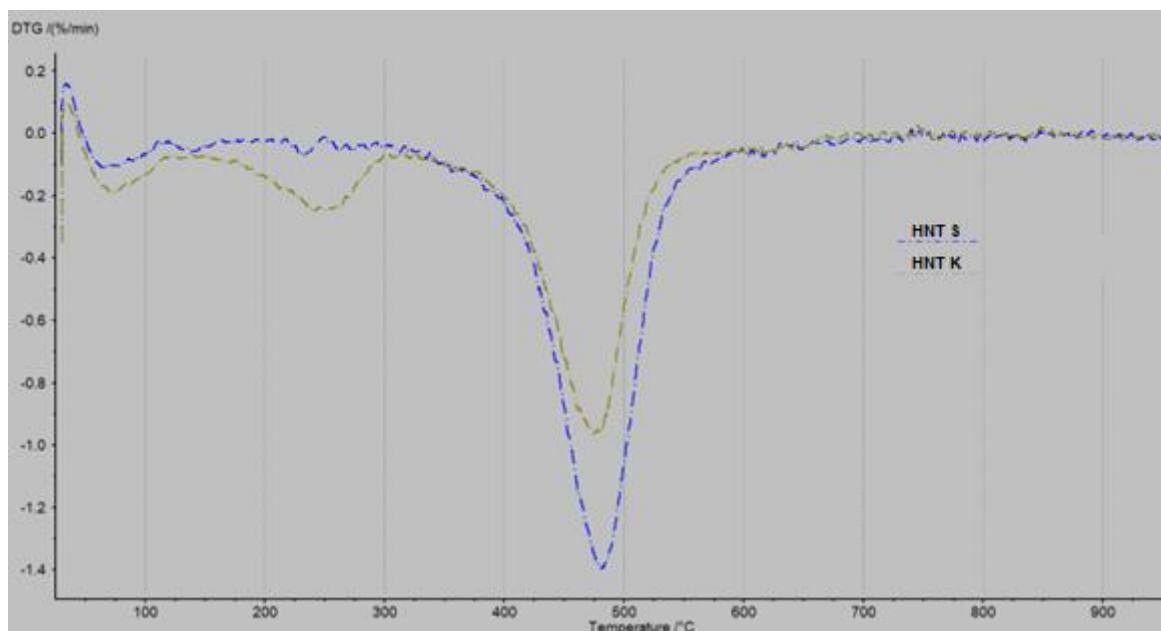
Rysunek 80. Dyfraktogram rentgenowski nanogliny haloizytu Sigma Aldrich [7]

5.1.6 Analiza termograwimetryczna

Na rysunku 81 i 82 przedstawiono krzywe TGA i DTG w odniesieniu do próbek haloizytu kopalnianego HNT K i sztucznie wytwarzanego HNT S. W przypadku próbek haloizytu kopalnianego, HNT K, zaobserwowano trzy efekty ubytku masy, natomiast w przypadku próbek haloizytu sztucznie wytwarzanego, HNT S – dwa.

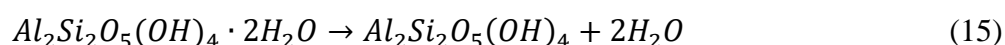


Rysunek 81. Krzywe TGA w odniesieniu do próbek haloizytu kopalnianego HNT K i sztucznie wytwarzanego HNT S.



Rysunek 82. Krzywe DTG w odniesieniu do próbek haloizytu kopalnianej HNT K i sztucznie wytwarzanego HNT S.

Pierwszy efekt ubytku masy, widoczny na krzywej DTG w przedziale 25–125 °C, spowodowany jest utratą wody powierzchniowej [12] i występuje w obydwu próbkach. Kolejny efekt ubytku masy występuje tylko w przypadku haloizytu kopalnianej. Ma miejsce w przedziale 150–300 °C i jest spowodowany zjawiskiem dehydratacji materiału [12,38] zgodnie z równaniem (15) [42]:



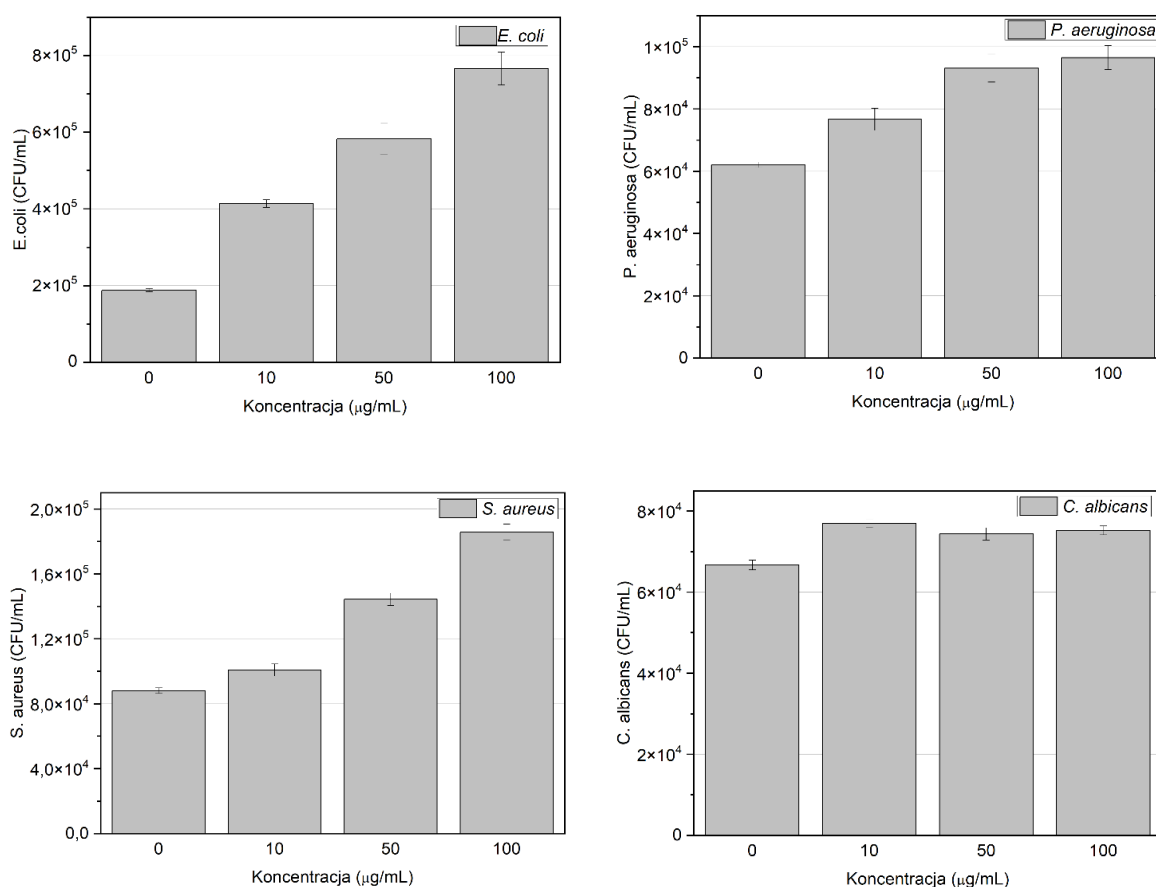
W przypadku trzeciej reakcji endotermicznej zaobserwowano największą utratę masy, co szczególnie widoczne jest na krzywej DTG. Ta reakcja występuje w obydwu próbkach w przedziale 300-600 °C, z największym pikiem w temperaturze 480 °C. Powodem tak dużej utraty masy jest rozkład haloizytu (dehydroksylacja) w metahaloizyt a także usuwanie wody międzywarstwowej [12]. Usuwanie wody międzywarstwowej następuje zgodnie z równaniem (16) [42].



Następnie obydwie próbki pozostają stabilne aż do 1000 °C. Podczas badania próbka haloizytu HNT S straciła ok. 14 % masy, podczas gdy próbka glinki kopalnianej HNT K ok. 13 %. Wyniki analizy znajdują potwierdzenie w pracach badawczych [12, 38, 42, 112]

5.1.7 Toksyczność

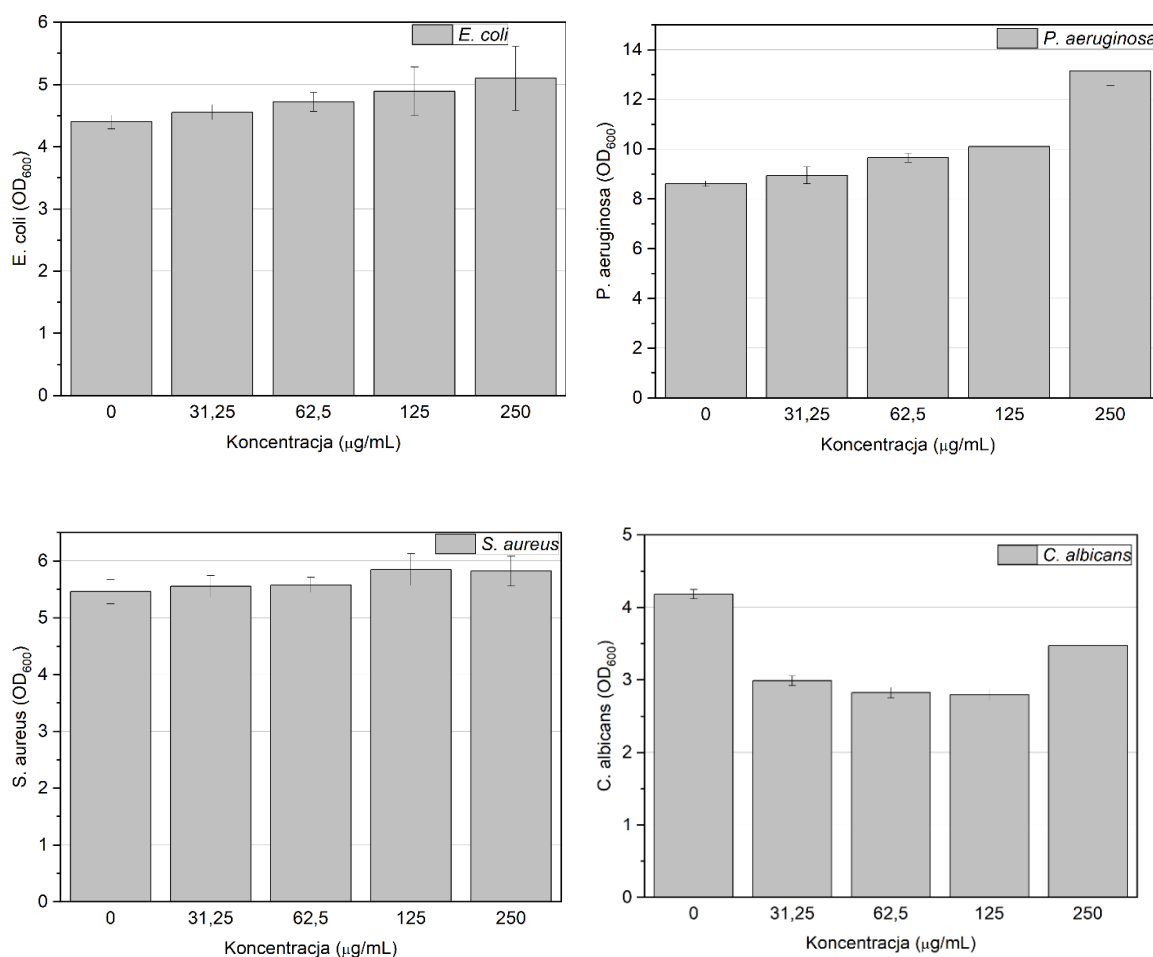
Z przeprowadzonego testu toksyczności ostrej wynika, że haloizyt wykorzystany w opisywanej formie nie tylko może zostać uznany za biokompatybilny, a nawet może mieć właściwości ochronne. Bakterie testowe wykazywały znacznie mniejszą żywotność w próbach, które nie zawierały haloizytu. Tendencja była w tym przypadku stała i wartość CFU/mL zwiększała się wraz ze wzrostem koncentracji materiału w próbce. W przypadku drożdżaka *C. albicans* efekt był nieznaczny, natomiast próby badane także osiągnęły wartość wyższą w stosunku do kontroli. Wyniki zostały przedstawione na rysunku 83. Otrzymane wyniki potwierdzają, że toksyczność materiału może zależeć od jego formy, ale także od dobranego organizmu testowego [220, 206].



Rysunek 83. Żywotność drobnoustrojów po 4-godzinnym teście toksyczności ostrej.

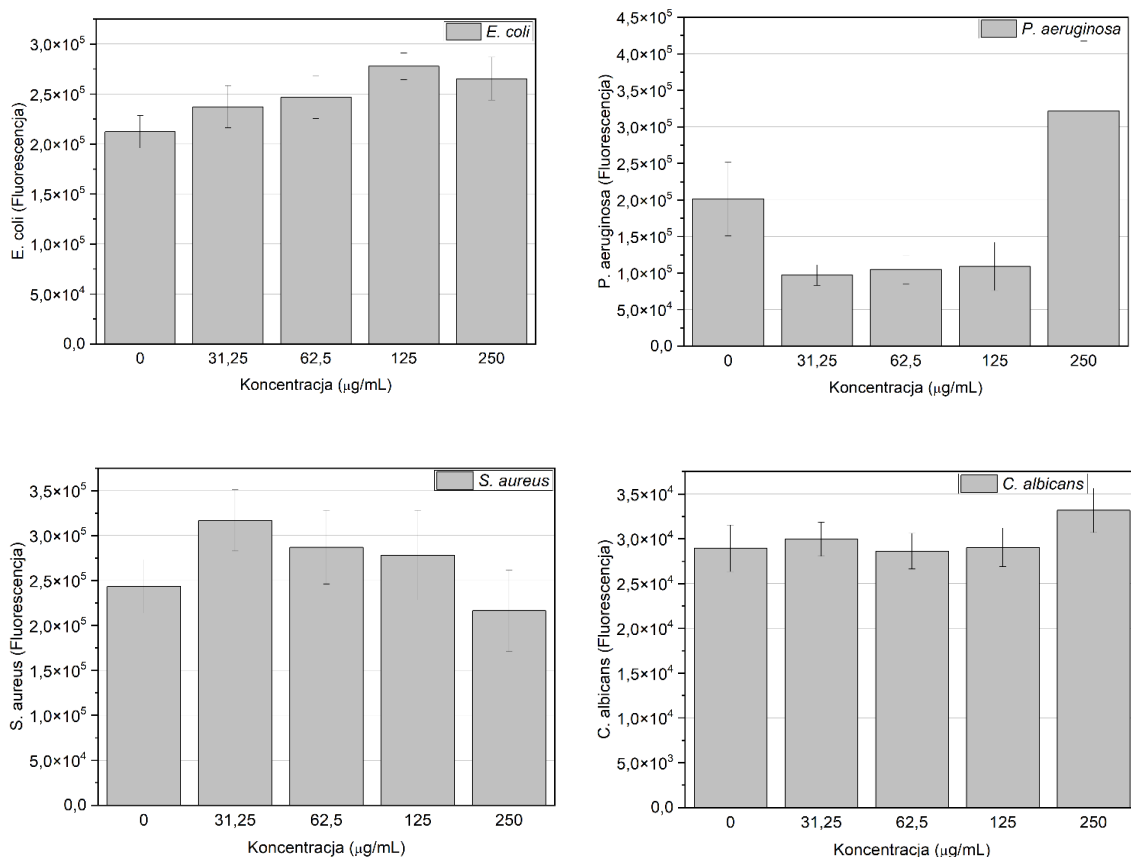
Test hodowlany przeprowadzony w podłożu wzrostowym wykazał, że nie tylko haloizyt może wykazywać działanie protekcyjne wobec obserwowanych drobnoustrojów, ale w niektórych przypadkach (*E. coli*) także stymulować populację do większego przyrostu w czasie. W przypadku drożdżaków, efekt był odwrotny i zaobserwowano zmniejszenie

przyrostu gęstości optycznej (rysunek 84). Weryfikację metody stanowiło porównanie aktywności metabolicznej (oddychania) komórkowego drobnoustrojów w teście biochemicznym z resazuryną. Wykazano, że pomimo przyrostu OD w przypadku *P. aeruginosa*, obserwowana żywotność była na znacząco niższym poziomie w stosunku do kontroli, z wyjątkiem próby z najwyższą koncentracją haloizytu. Taka rozbieżność wyniku może oznaczać, że materiał zastosowany w tej ilości mógł być znacząco zaglomerowany, co obniżyło jego aktywność [57,188]. Test biochemiczny wykazał także, że może istnieć zależność pomiędzy aktywnością komórek gronkowca (*S. aureus*) a koncentracją haloizytu. Przy koncentracji 31,25 $\mu\text{g/mL}$ osiągnięto bowiem najwyższą aktywność komórek, mimo iż przyrost gęstości optycznej w próbach pozostawał na podobnym poziomie (rysunek 84 i 85).



Rysunek 84. Gęstość optyczna uzyskana w hodowlach badanych drobnoustrojów zawierających haloizyt w porównaniu do próby kontrolnej.

W kontekście wszystkich uzyskanych wyników potwierdzono, że halozyt kopalniany może być biokompatybilny, natomiast jego aktywność przeciwdrobnoustrojowa może wynikać z jego formy i specyficznej koncentracji. Ponadto, podobnie jak stwierdzono w [206] możliwe jest uzyskanie różnego wyniku w zależności od zastosowanego szczepu badawczego. Zaobserwowana aktywność przeciw pałeczkom *P. aeruginosa* może być zaletą tego materiału, ponieważ opisywane bakterie mogą stanowić zagrożenie epidemiologiczne [180, 233]. Specyficzna aktywność i fizjologia drobnoustroju mogą mieć znaczenie, dlatego zdecydowano się na wykorzystanie czterech różnych drobnoustrojów [36, 120, 173].

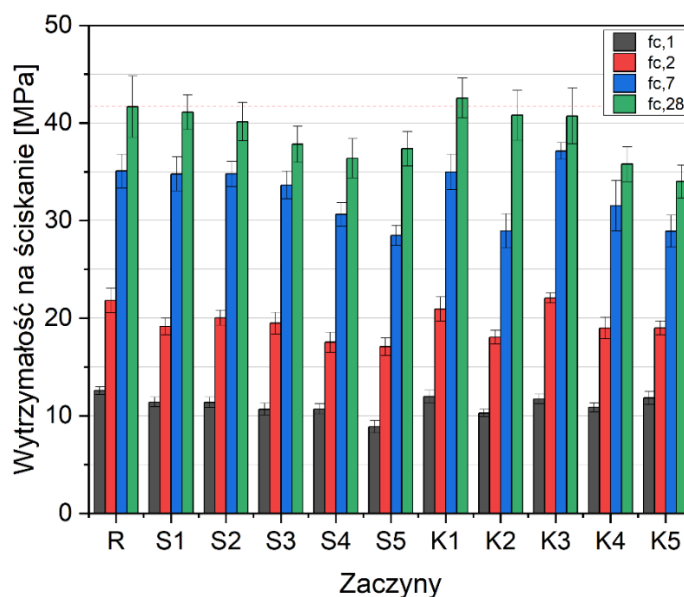


Rysunek 85. Aktywność biochemiczna drobnoustrojów po 24-godzinnym kontakcie z halozytem w porównaniu do próby kontrolnej.

5.1.8 Wytrzymałość na ściskanie stwardniałych zaczynów

Na rysunku 86 przedstawiono wyniki wytrzymałości na ściskanie stwardniałych zaczynów cementowych: zaczynu referencyjnego R, zaczynów z halozytem firmy Sigma Aldrich (S1:S5) oraz zaczynów z halozytem kopalnianym (K1:K5). Liczba stojąca przy dużej literze S lub K oznacza, ile procent masy cementu zastąpioną glinką. Szczegółowe wyniki przedstawiono w Tabelach Z.1.-Z.3. w załączniku do rozprawy. Badania wykazały, że

dodając do zapraw HNT K otrzymuje się wyniki zbliżone jak w przypadku dodania HNT S. Po jednym dniu hydratacji, w przypadku zaczynów z grupy S wytrzymałości były niższe od 9.27 % do 29.47 % względem zaczynu referencyjnego, a w przypadku zaczynów z grupy K od 4.76 % do 18.28 % niższe względem zaczynu referencyjnego. Po dwóch dniach hydratacji, w przypadku zaczynu K3 otrzymano o 1.05 % wyższy wynik w odniesieniu do zaczynu referencyjnego. Reszta zaczynów wykazała wytrzymałość niższą od 4.1 % do 21.73 %, w odniesieniu do zaczynu R po dwóch dniach hydratacji. Po siedmiu dniach hydratacji, zaobserwowano, że dodanie 5 % glinki do zaczynu znacząco obniża wytrzymałość, w przeciwieństwie do zaczynów z mniejszą ilością glinki. Wytrzymałość na ściskanie zaczynów S5 i K5 była odpowiednio 18.78 % i 17.54 % niższa w odniesieniu do zaczynu R. Wyniki oznaczania wytrzymałości po 28 dniach były kluczowe do wyznaczenia kierunku dalszych badań.



Rysunek 86. Wytrzymałość na ściskanie zaczynów po 1, 2, 7 i 28 dniach hydratacji.

Na wykresie czerwoną kreską oznaczono poziom wytrzymałości zaczynowi referencyjnemu R równy 41,665 MPa. Zaobserwowano, że oprócz zaczynu R, zaczyny S1 a także K1, K2 i K3 wykazywały najwyższe wyniki wytrzymałości na ściskanie, nie różniące się o więcej niż 3.71 % w odniesieniu do zaczynu R. W ten sposób wybrano optymalną ilość glinki do dalszych badań.

Hakamy A. i in. [70] w swej pracy badali wpływ nanoglinki haloizytowej w ilości 0-3 % masy cementu. Wykazali, że w przypadku każdego zaczynu odnotowano korzystny wpływ glinki na parametry wytrzymałościowe. Zaczyn z zawartością glinki 1 % masy cementu wykazał 40 % poprawę wytrzymałości na ściskanie. Jest to spowodowane małym rozmiarem cząstki nanoglinki oraz dużą powierzchnią właściwą. Wpływa to na wytworzenie większej ilości żelu C-S-H i wypełnienie porów kapilarnych matrycy cementowej [210]. Niekorzystny wpływ haloizytu surowego, kalcynowanego oraz metakaolinu w ilości 10 % masy cementu na wytrzymałości na ściskanie zaczynów cementowych przedstawili w swej pracy Haw TT. i in. [78]. Wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach dojrzewania była średnio 50 % niższa w odniesieniu do zaczynu kontrolnego. W niniejszej rozprawie największą ilością glinki jaką dodano było 5 % masy cementu i w przypadku zaczynu K5 odnotowano 18 % spadek w odniesieniu do zaczynu R po 28 dniach hydratacji. Jest bardzo prawdopodobne, że w przypadku dodania jeszcze większej ilości glinki do zaczynu spadek wytrzymałości byłby jeszcze większy. Istnieje zatem maksymalna ilość nanoglinki jaką należy dodać, aby nie wpłynąć niekorzystnie na parametry wytrzymałościowe kompozytów. Jest to efektem powstania aglomeracji nanocząstek przy większej zawartości dodanego nanomateriału. W takiej aglomeracji tworzą się słabe strefy z niejednorodną strukturą hydratu, znacząco obniżające właściwości mechaniczne [71, 200].

5.1.9 Podsumowanie badań wstępnych

Wykonanie badań wstępnych pozwoliło na dokładne porównanie dwóch badanych materiałów: kopalnianej glinki haloizytowej i glinki produkowanej przez firmę Sigma Aldrich oraz uznanie możliwości podjęcia badań zasadniczych na materiale kopalnianym, dzięki poniższym wnioskom:

- Analiza wyników badania powierzchni właściwej wykazała zbliżone wartości w przypadku glinki kopalnianej jak i sztucznie wytwarzanej;
- Badanie granulometrii potwierdziło większą ilość drobniejszych cząstek w glince kopalnianej, w odniesieniu do glinki sztucznie wytwarzanej, co wpływa na wysokie zdolności sorpcyjne i katalityczne;
- Dzięki analizie rentgenowskiej XRF zbadano skład chemiczny obydwu glinek. Najważniejsze związki, czyli ditlenek krzemu (SiO_2) oraz tritlenek diglinu (Al_2O_3), występują w podobnej ilości w obydwu glinkach. Skład chemiczny haloizytu

kopalniane jest typowy jak materiałów z grupy ilastych, wyjątek stanowi wysoki poziom tlenku żelaza (III) Fe_2O_3 oraz tlenku tytanu TiO_2 ;

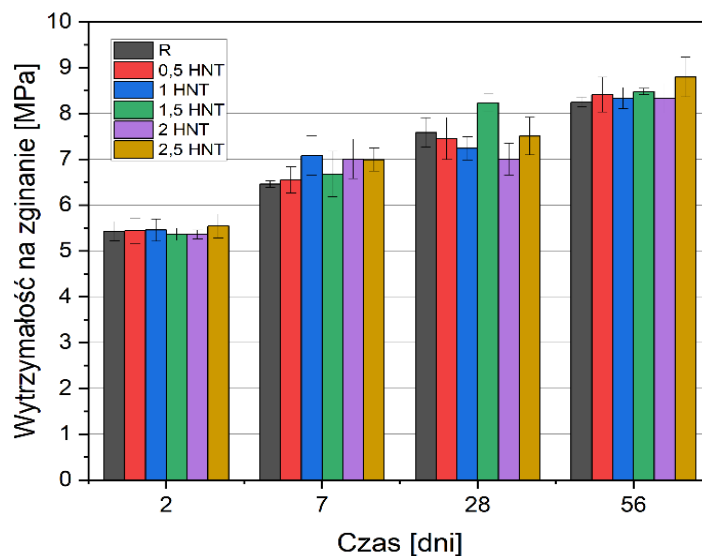
- Analiza mikrostruktury EDS wykazała dokładny podział na pierwiastki i ich ilości w minerałach. Zawartość procentowa tlenu (O), krzemu (Si) oraz glinu (Al) jest zbliżona w odniesieniu do obydwu badanych próbek haloizytu. Główną różnicą jest wysoka zawartość żelaza (Fe) oraz niewielka obecność innych pierwiastków, takich jak wapń (Ca) czy sód (Na).
- Podczas analizy SEM nie wykazano obecności nanorurek, lecz potwierdzono płytkowy charakter cząstek;
- Podczas kolejnej analizy, czyli dyfrakcji rentgenowej XRD wykazano podobieństwo obydwu materiałów. Zarówno w glince kopalnianej jak i sztucznie wytwarzanej wyróżniono fazy kaolinitu i metahaloizytu z najsilniejszymi pikami przy 12° , 25° i 38° dla kaolinitu i przy 20° dla metahaloizytu;
- Analiza krzywych TGA i DTG wykazała podobieństwo badanych materiałów. W przypadku próbek haloizytu kopalnianeego zaobserwowano trzy efekty ubytku masy, natomiast w przypadku próbek haloizytu sztucznie wytwarzanego dwa. Pierwszy efekt ubytku masy, spowodowany utratą wody powierzchniowej, wystąpił w obydwu materiałach. Drugi efekt, spowodowany zjawiskiem dehydratacji, objawił się tylko w przypadku glinki kopalnianej a trzeci, związany z rozkładem haloizytu w metahaloizyt również w obydwu materiałach;
- Test toksyczności pozwolił na uznanie glinki kopalnianej za materiał biokompatybilny, mogący posiadać właściwości ochronne;
- Badanie wytrzymałości na ściskanie zaczynów było ostatnim z badań wstępnych i wpłynęło na wybór ilości glinki dodawanej do zapraw. Bazując na wynikach zaczynów K1-K3 z ilością glinki nie przekraczającej 3 % masy cementu, zdecydowano się na umieszczanie w składzie zapraw glinki kalcynowanej w ilościach od 0.5 % do 2.5 % masy cementu, zmniejszając przy tym odpowiednio ilość cementu.

5.2 Badania zasadnicze

5.2.1 Rozwój wytrzymałości na zginanie zapraw

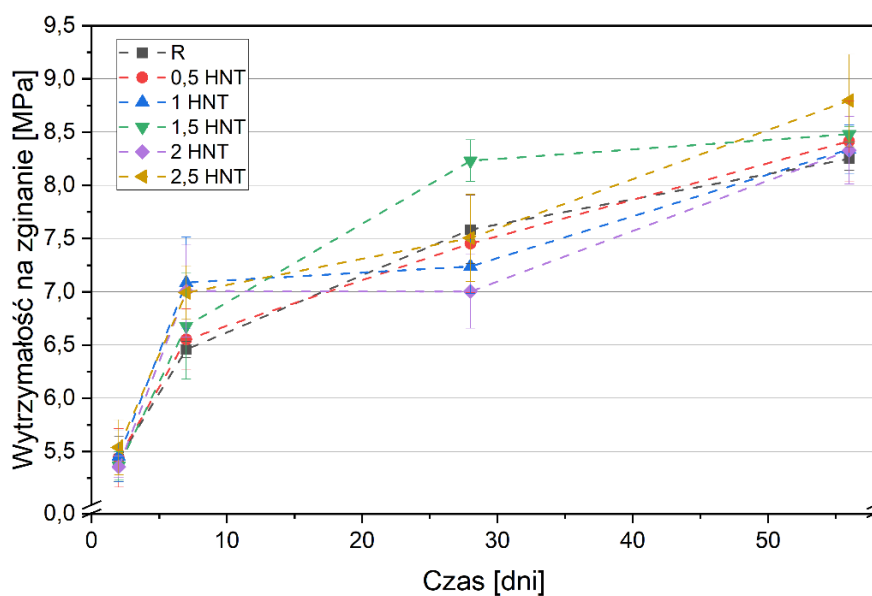
Na rysunku 87 przedstawiono wyniki wytrzymałości na zginanie zapraw po 2, 7, 28 i 56 dniach dojrzewania. Szczegółowe wyniki przedstawiono w Tabeli Z.4. w załączniku do rozprawy. Po dwóch dniach hydratacji wyniki każdej z zapraw są zbliżone, różnią się od 0.2 do 2.04 % w odniesieniu do zaprawy referencyjnej R. Po 7 dniach hydratacji zauważono, że najniższą wytrzymałość na zginanie osiągnęły próbki zaprawy R a najwyższą, próbki zaprawy 1 HNT z wynikiem o 9.73 % wyższym względem zaprawy R. Po 28 dniach hydratacji najwyższą wytrzymałość na zginanie odnotowano w przypadku zaprawy 1.5 HNT, co stanowiło wzrost o 8.52 % względem zaprawy referencyjnej. Najniższy wynik odnotowano w przypadku zaprawy 2 HNT. Po 56 dniach hydratacji, najniższą wytrzymałość na zginanie zaobserwowano w przypadku zaprawy R, a najwyższą – wyższą o 6.63 % – w przypadku zaprawy 2.5 HNT. Za korzystny wpływ glinki odpowiada efekt wypełnienia, który wzmacnia puste przestrzenie w matrycy i poprawia parametry wytrzymałościowe. Rozmiar ziaren glinki kopalnianej jest dużo mniejszy niż ziaren cementu. Oprócz tego glinka wpływa na przyspieszenie reakcji pucolanowej i wytworzenie większej ilości uwodnionych produktów hydratacji takich jak wodorokrzemian wapnia C-S-H lub wodoroglinian wapnia C-A-H.

Inni autorzy [8] w swej pracy dodali do zapraw glinę nanohaloizytową w ilości 0-6 % masy cementu. Wykazali, że zaprawa z 5 % zawartością glinki miała odpowiednio o 73.71%, 16%, 16.40% wyższą wytrzymałość na zginanie po 2, 7, 28 dniach dojrzewania niż zaprawa kontrolna. Autorzy tłumaczą tą zależność efektem nanowypełnienia przestrzeni z uwagi na mniejszy rozmiar ziaren glinki niż cementu, co skutecznie wpływa na poprawę wytrzymałości. Kolejni badacze [127] także potwierdzają pozytywny efekt glinki haloizytowej na wytrzymałość na zginanie. Wytrzymałość na zginanie próbek H2 i H3, czyli z zawartością glinki haloizytowej w ilości 2 i 3 % masy cementu, po 28 dniach hydratacji wzrosła odpowiednio o 42% i 49.2% w porównaniu z próbkami kontrolnymi. Chougan M. i in [42] wykazali w swoich badaniach ok. 50 % wzrost wytrzymałości na zginanie po 7 dniach hydratacji próbek CH-1.5 i CH-5 zawierających w swym składzie 1.5 i 5 % nanoglinki haloizytowej kalcynowanej względem próbek kontrolnych. Przy użyciu nanoglinki haloizytowej niekalcynowanej uzyskano wzrost wytrzymałości na zginanie o ok. 46 % względem próbek kontrolnych.



Rysunek 87. Wytrzymałość na zginanie zapraw po 2, 7, 28 i 56 dniach hydratacji.

Na rysunku 88 przedstawiono wyniki wytrzymałości na zginanie zapraw w funkcji czasu. Da się zauważyć, że wszystkie zaprawy po 7 dniach hydratacji osiągnęły ponad 60 % swojej wytrzymałości 56-dniowej. Powodem tego jest zastosowanie cementu CEM I 42.5 R o szybkiej dynamice narastania wytrzymałości wczesnej. Po 7 dniach hydratacji dynamika wzrostu wytrzymałości na zginanie była bardzo zróżnicowana i nie da się określić żadnego wzorca.



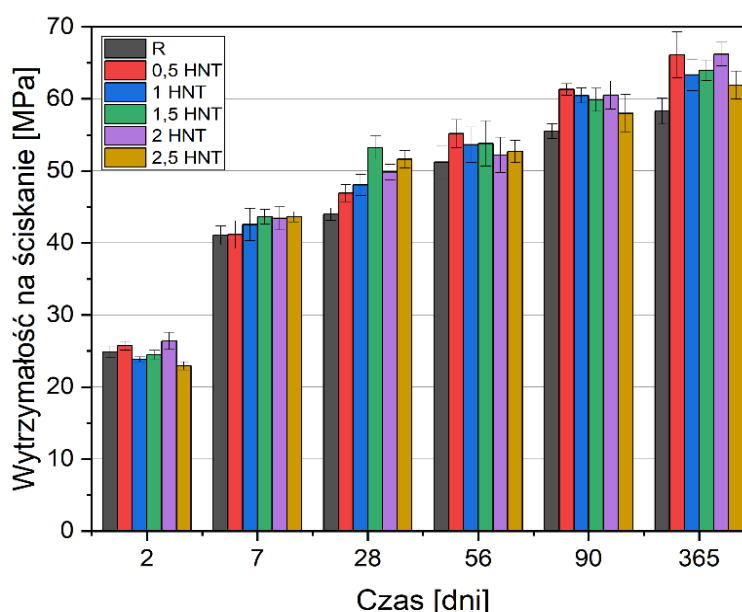
Rysunek 88. Wytrzymałość na zginanie w funkcji czasu.

5.2.2 Rozwój wytrzymałości na ściskanie zapraw

Na rysunku 89 przedstawiono wyniki wytrzymałości na ściskanie zapraw po 2, 7, 28, 56, 90 i 365 dniach dojrzewania. Szczegółowe wyniki przedstawiono w Tabelach Z.5.-Z.6. w załączniku do rozprawy. Z uwagi na zastosowanie cementu CEM I 42.5 R o szybkiej dynamice narastania wytrzymałości wczesnej, po dwóch dniach hydratacji wszystkie zaprawy osiągnęły wytrzymałość wyższą niż 20 MPa. W przeciwieństwie do wytrzymałości na zginanie, w przypadku wytrzymałości na ściskanie da się zauważyć korzystny wpływ zawartości glinki w składzie zapraw począwszy od 7 dnia hydratacji. Zaprawa referencyjna R charakteryzowała się najniższym parametrem wytrzymałości na ściskanie w badanej grupie zapraw. Po 7 dniach hydratacji w przypadku zapraw z glinką odnotowano wzrost między 0.25 % a 6.24 % w odniesieniu do próbek zaprawy R. Po 28 dniach najwyższą wytrzymałość z wynikiem o 21 % wyższym względem zaprawy R odnotowano w przypadku zaprawy 1.5 HNT. Po 56 i 90 dniach to zaprawa 0.5 HNT odznaczała się najwyższą wytrzymałością na ściskanie, ze wzrostem o odpowiednio 7.71 % i 10.46 % w odniesieniu do zaprawy R w danym dniu hydratacji. Analiza wyników po roku hydratacji wykazała najwyższą wytrzymałość w przypadku zaprawy 2 HNT, aż o 13.58 % względem zaprawy R. Z wykresu wynika także, że po miesiącu hydratacji najwyższa zawartość glinki w składzie zaprawy, czyli 2.5 % masy cementu, wpływała na spadek wytrzymałości na ściskanie kolejno o 4.48, 5.36 oraz 6.34 % względem zaprawy 0.5 HNT po odpowiednio 56, 90 i 365 dniach hydratacji. Można zatem wnioskować, że glinka w ilości 2.5 % masy cementu w zaprawie przekracza optymalną ilość. Można wnioskować, że dzieje się tak na skutek powstania aglomeracji nanocząstek przy większej zawartości dodanego nanomateriału. Wpływa to na powstanie słabszych stref, bez jednorodnej struktury z niższą wytrzymałością [71, 200].

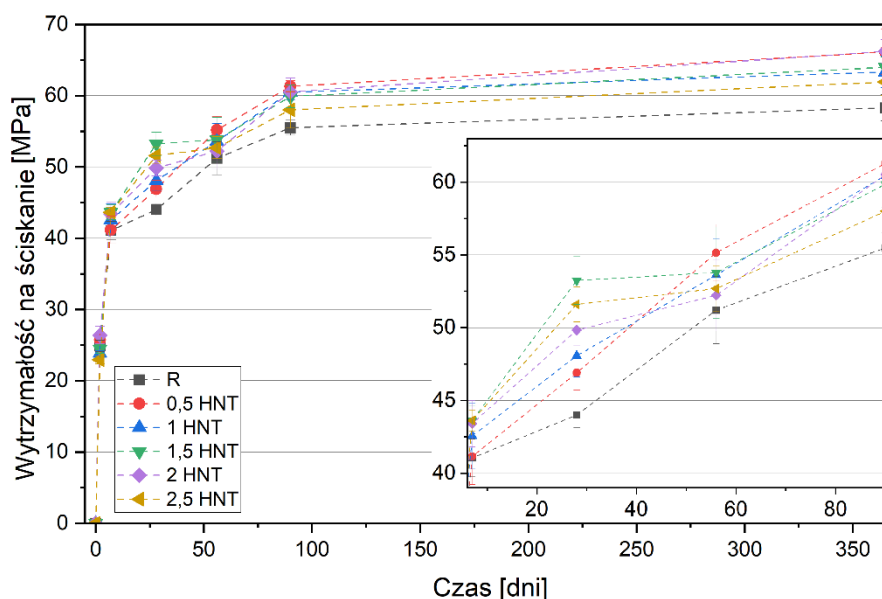
Wyższą wytrzymałość na ściskanie po zaaplikowaniu glinki kopalnianej uzyskano dzięki wypełnieniu pustych przestrzeni między cząsteczkami cementu i utworzeniu zwartej, gęstej i udoskonalonej mikrostruktury. Glinka na skutek wchłaniania wody, ulega pęcznieniu, co wzmacnia efekt wypełnienia w porach kapilarnych [59]. Nanocząstki glinki pełnią także rolę aktywatora przyspieszającego reakcje pucolanowe oraz pozwalają na wytworzenie większej ilości uwodnionych produktów hydratacji takich jak wodorokrzemian wapnia C-S-H lub wodoroglinian wapnia C-A-H, a nawet mieszaniny obydwu tych produktów C-A-S-H [125, 130, 201]. Wielu badaczy wykazuje w swych pracach [153, 154] korzystny wpływ glinki nanohaloizytowej na wytrzymałość na ściskanie zapraw. Allalou S., Kheribet R.,

Benmounah A. [8] zastępując 5 % masy cementu gliną wykazali wzrost odpowiednio o 105%, 29.70%, 36.21% w przypadku wytrzymałości na ściskanie po 2, 7, 28 dniach w odniesieniu do zaprawy kontrolnej. Farzadnia N. i in. [59] w swojej pracy odnotowali 24 % wzrost wytrzymałości na ściskanie po 28 dniach hydratacji w odniesieniu do próbek kontrolnych, włączając do składu zapraw 3 % nanoglinki haloizytowej. Irshidat M.R., Al-Saleh M.H. [87] badali zaprawy z zawartością nanoglinki w ilości 1 i 2 % masy cementu uzyskując poprawę wytrzymałości odpowiednio o 3 i 7 % po 28 dniach dojrzewania względem zaprawy kontrolnej.



Rysunek 89. Wytrzymałość na ściskanie zapraw po 2, 7, 28, 56, 90 i 365 dniach hydratacji.

Na rysunku 90 przedstawiono wyniki wytrzymałości na ściskanie zapraw w funkcji czasu. Zaobserwowano, że najbardziej dynamiczny przyrost następuje w pierwszych dniach hydratacji. Po 28 dniach hydratacji zaprawy osiągnęły między 70.93 % a 83.23 % swojej rocznej wytrzymałości na ściskanie. Po tym czasie da się zauważyć wyraźny wpływ gliny na poprawę wytrzymałości na ściskanie.

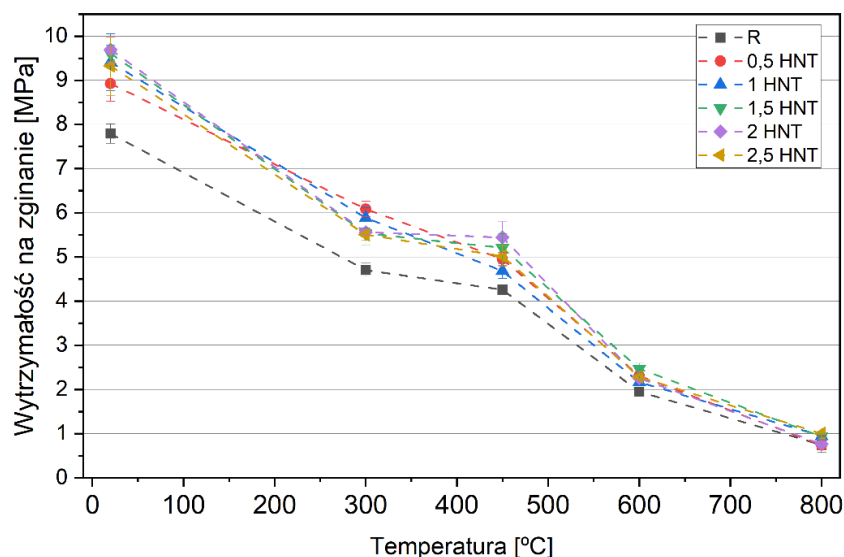


Rysunek 90. Wytrzymałość na ściskanie zapraw w funkcji czasu.

5.2.3 Wpływ temperatury na wytrzymałości na zginanie zapraw

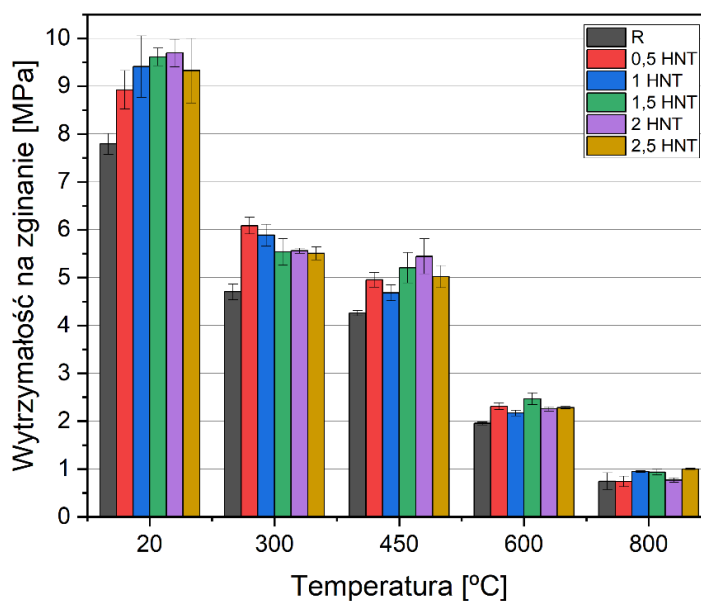
Na rysunku 91 przedstawiono wyniki wytrzymałości na zginanie zapraw w funkcji temperatury. Szczegółowe wyniki zawiera Tabela Z.7. (Załącznik do rozprawy). W pierwszym etapie wygrzewania, czyli przy temperaturze 300 °C, próbki straciły od 31.82 % do 42.65 % swojej wytrzymałości na zginanie w temperaturze 20 °C. Ta utrata wytrzymałości związana jest z powstałymi w strukturze mikropęknięciami na skutek odparowania wolnej wody, utraty wody z kruszywa, wzrostu porowatości kapilarnej i wewnętrznego ciśnienia [85]. Już w temperaturze 80-150 °C odwadniają się krystaliczne produkty hydratacji cementu, takie jak ettringit i monosulfat [68]. Oprócz tego w miarę wzrostu temperatury zaczyn cementowy zaczyna się kurczyć, co także przekłada się na spadek wytrzymałości na zginanie [68]. Po osiągnięciu temperatury 450 °C, spadek wytrzymałości na zginanie wyniósł między 43.36 % a 50.25 % względem próbek kontrolnych nie poddanych wygrzewaniu. Spowodowane jest to dalszym pojawianiem się mikropęknięć w zaczynie cementowym. Dochodzi do dehydratacji żelu C-S-H. Kończy się także proces dehydratacji ettringitu [159]. W trzecim etapie wygrzewania, czyli po osiągnięciu 600 °C, spadek wytrzymałości na zginanie wynosił już ponad 74 % w odniesieniu do próbek kontrolnych. Taki spadek jest spowodowany dehydroksylacją portlandytu oraz nagłym wzrostem objętości kwarcu występującym w temperaturze 573 °C [43]. Natomiast w przypadku najwyższej temperatury wygrzewania spadek wytrzymałości dochodził do 92.09 %. Tak ogromny spadek

wytrzymałości, wynika z faktu, że w temperaturze w zakresie 700-800 °C ma miejsce druga faza dehydratacji żelu C-S-H [159]. Oprócz tego w temperaturze 800 °C kruszywo i otaczający je zaczyn tracą swoją nierozzerwalność [22].



Rysunek 91. Wytrzymałość na zginanie zapraw w funkcji temperatury.

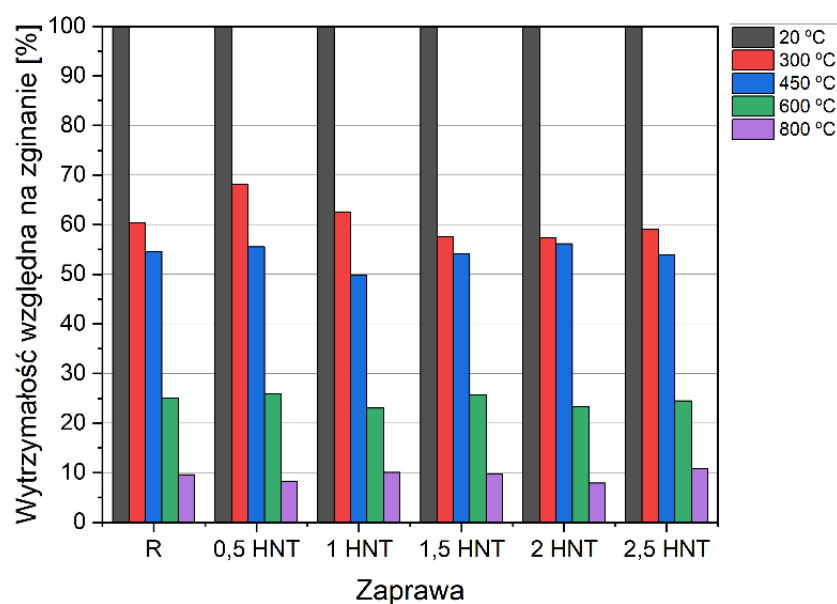
Na rysunku 92 przedstawiono wyniki wytrzymałości na zginanie zapraw poddanych wygrzewaniu w temperaturze 300, 450, 600 i 800 °C.



Rysunek 92. Wytrzymałość na zginanie zapraw poddanych wygrzewaniu w temperaturze 300, 450, 600 i 800 °C.

Zaobserwowano korzystny wpływ gliny na odporność termiczną. W temperaturze 300 °C najwyższą wytrzymałość na zginanie odnotowano w przypadku zaprawy 0.5 HNT, co stanowiło wzrost o 29.37 % względem zaprawy referencyjnej R. W kolejnej temperaturze wygrzewania, czyli 450 °C, najwyższą wytrzymałość na zginanie odnotowano w przypadku zaprawy 2 HNT, co stanowiło wzrost o 27.81 % względem zaprawy referencyjnej R. W następnej grupie temperaturowej odnotowano najkorzystniejszy wynik w przypadku zaprawy 1.5 HNT, wraz ze wzrostem o 26.4 % względem zaprawy referencyjnej R. W ostatniej badanej temperaturze spadek wytrzymałości był tak duży, że nie można ocenić wpływu gliny. Wytrzymałość na zginanie w temperaturze 800 °C nie przekroczyła 1 MPa w przypadku każdej z badanych zapraw.

Na rysunku 93 przedstawiono wyniki wytrzymałości względnej na zginanie zapraw poddanych wygrzewaniu w temperaturze 300, 450, 600 i 800 °C. W temperaturze 300 °C najwyższą odporność odnotowano w przypadku zaprawy 0.5 HNT utrzymując 68,18 % swojej wytrzymałości kontrolnej. W przypadku temperatury 450 °C, najwyższą odporność wykazała zaprawa 2 HNT utrzymując 56.16 % swojej wytrzymałości kontrolnej. Przy kolejnej temperaturze wygrzewania, to zaprawa 0.5 HNT ponownie osiągnęła najwyższą wytrzymałość względną na poziomie 25.91 %. W najwyższej temperaturze wygrzewania próbki zapraw osiągały do 10.75 % swojej wytrzymałości kontrolnej.

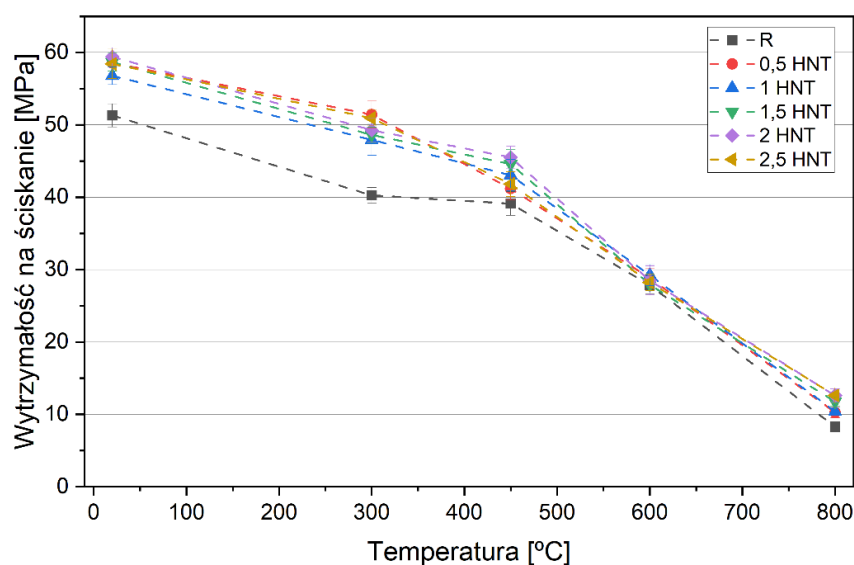


Rysunek 93. Wytrzymałość względna na zginanie zapraw poddanych wygrzewaniu w temperaturze 300, 450, 600 i 800 °C.

W swojej pracy Karatas M., Benli A., Arslan F. [95] wykazali, że wprowadzenie do mieszanki kalcynowanego kaolinu w ilości 20 % masy cementu zwiększyło wytrzymałość na zginanie około 7,14%, a wprowadzenie mniejszej ilości gliny skutkowało spadkiem między 2.63-5.33 % w temperaturze 300 °C, w porównaniu z wynikami wytrzymałości po 28 dniach dojrzewania w temperaturze kontrolnej 20 °C. Natomiast w przypadku temperatury 600 i 900 °C, spadki wynosiły odpowiednio między 41.66 a 49.33 % oraz między 70 a 80 %, w porównaniu z wynikami wytrzymałości po 28 dniach dojrzewania w temperaturze kontrolnej.

5.2.4 Wpływ temperatury na wytrzymałości na ściskanie zapraw

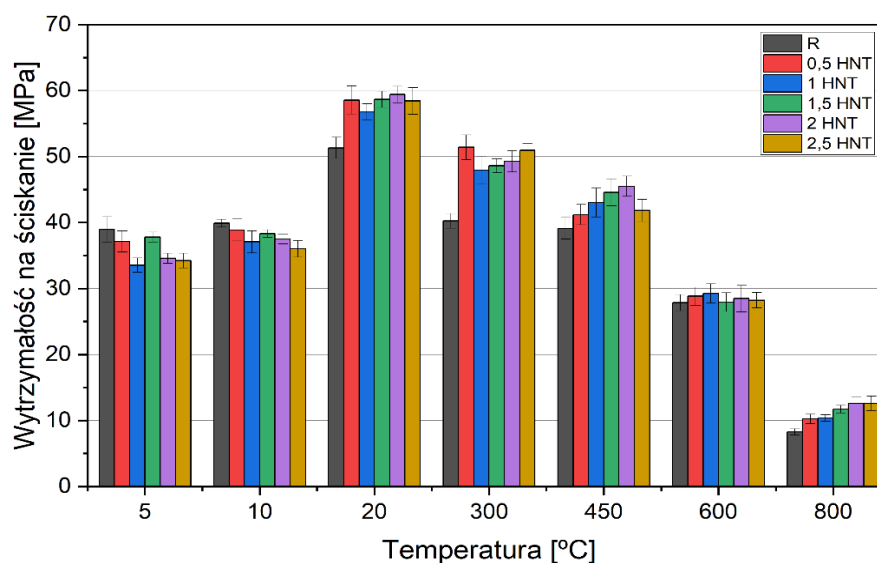
Na rysunku 94 zobrazowano wyniki wytrzymałości na ściskanie zapraw w funkcji temperatury, natomiast szczegółowe wyniki przedstawiono w Tabelach Z.8.-Z.15. w załączniku do rozprawy. W pierwszym etapie wygrzewania, do osiągnięcia temperatury 300 °C, próbki straciły od 12.22 % do 21.54 % swojej wytrzymałości na ściskanie w temperaturze kontrolnej 20 °C. Jest to spowodowane znacznym wzrostem ciśnienia w porach na skutek odparowania wolnej wody [85]. Dochodzi także do odwodnienia produktów hydratacji, czyli zakończenia odwodnienia ettringitu i kontynuacji odwodnienia fazy C-S-H [68]. Po osiągnięciu temperatury 450 °C, spadek wytrzymałości na ściskanie zapraw wyniósł między 23.4 % a 29.65 % względem temperatury kontrolnej. Cały czas trwał proces odwodnienia uwodnionych krzemianów wapniowych typu C-S-H [159].



Rysunek 94. Wytrzymałość na ściskanie zapraw w funkcji temperatury.

W przypadku temperatury równej 600 °C, zanotowano spadek w przedziale 45.71-52.4 %. Nastąpiła kontynuacja odwodnienia uwodnionych krzemianów wapniowych typu C-S-H. Ten proces degradacji powoduje powstawanie odprysków termochemicznych, które wywołują mikropęknięcia i osłabienie integralności strukturalnej betonu, a tym samym zmniejszenie jego wytrzymałości [97, 129]. Proces dehydroksylacji portlandytu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zakończył się [159]. Nastąpił także nagły wzrost objętości kwarcu [43]. W etapie najwyższej temperatury wygrzewania spadek wytrzymałości dochodził do 83.85 %. Nastąpiła kontynuacja odwodnienia fazy C-S-H a także częściowy rozkład węglanu wapnia i kruszywa wapiennego [68, 159]. W tak wysokiej temperaturze w strukturze mają miejsce największe zniszczenia [22].

Na rysunku 95 przedstawiono wyniki wytrzymałości na ściskanie zapraw po 90 dniach hydratacji poddanych działaniu niskiej temperatury 5 i 10 °C oraz wygrzewaniu w temperaturze 300, 450, 600 i 800 °C. Poniższy wykres obrazuje zatem wpływ zarówno wysokiej jak i niskiej temperatury. W niskiej temperaturze zawartość gliny w zaprawie wpływała na spadek wytrzymałości na ściskanie. W przypadku temperatury 5 °C najniższą wytrzymałość na ściskanie wykazała zaprawa 1 HNT ze spadkiem równym 13.94 % w odniesieniu do zaprawy referencyjnej R. W przypadku temperatury 10 °C najniższą wytrzymałość na ściskanie wykazała zaprawa 2.5 HNT ze spadkiem równym 9.77 % w odniesieniu do zaprawy referencyjnej R.



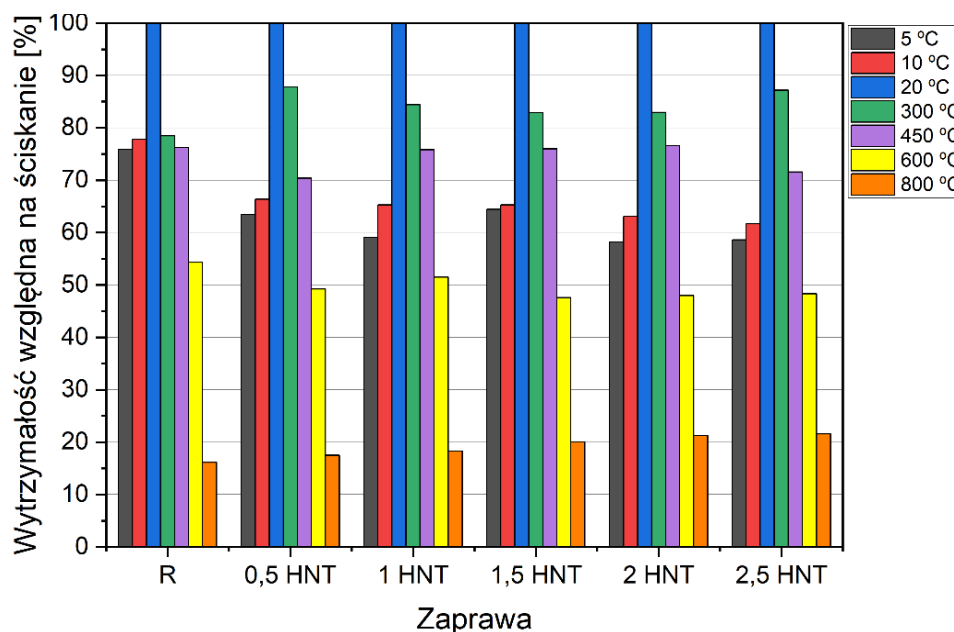
Rysunek 95. Wytrzymałość na ściskanie zapraw poddanych działaniu niskiej temperatury 5 i 10 °C oraz wygrzewaniu w temperaturze 300, 450, 600 i 800 °C.

Zaobserwowano korzystny wpływ glinki tylko w przypadku wysokiej temperatury. Po wygrzaniu próbek w 300 °C zaobserwowano najwyższy wzrost wytrzymałości na ściskanie względem zaprawy referencyjnej o wartości 27.7 % w przypadku zaprawy 0.5 HNT. W kolejnej temperaturze wygrzewania najwyższy wzrost wystąpił w przypadku zaprawy 2 HNT na poziomie 16.30 % w odniesieniu do zaprawy R. W przypadku temperatury 600 °C wytrzymałość wszystkich zapraw plasowała się na podobnym poziomie ok 28 MPa. W temperaturze 800 °C zaprawy 2 i 2.5 HNT odznaczały się najwyższą wytrzymałością na ściskanie na poziomie 52.27 % wyższym od zaprawy referencyjnej R.

Na rysunku 96 przedstawiono wyniki wytrzymałości względnej na ściskanie zapraw poddanych działaniu niskiej temperatury 5 i 10 °C oraz wygrzewaniu w temperaturze 300, 450, 600 i 800 °C. Niekorzystne działanie niskiej temperatury na wytrzymałość na ściskanie można przyrównać do działania na próbkę temperatury ok. 450-550 °C. Widać zatem wyraźnie, że niska temperatura znacznie szybciej potrafi zredukować wytrzymałość zaprawy. Dzieje się tak, ponieważ w niskiej temperaturze proces hydratacji wydłuża się, opóźnia się jego początek oraz zmniejsza szybkość samej hydratacji. Zatem glina nie jest w stanie przyspieszyć reakcji pucolanowej, która poprawia parametry wytrzymałościowe zapraw. W przypadku temperatury wygrzewania równej 300 °C wytrzymałość względna utrzymywała się na poziomie między 78.46 % a 87.78 % wytrzymałości osiągniętej w temperaturze kontrolnej 20 °C. W przypadku temperatury wygrzewania równej 450 °C wytrzymałość względna utrzymywała się na poziomie między 70.35 % a 76.6 %. W przypadku kolejnej temperatury wygrzewania wytrzymałość względna mieściła się w granicach 47.6 % - 54.29 % wytrzymałości osiągniętej w temperaturze kontrolnej 20 °C. Natomiast w przypadku temperatury wygrzewania równej 800 °C zaprawy zachowały zaledwie 16.15-21.58 % swojej wytrzymałości na ściskanie oznaczonej w 20 °C.

Wang, W. C. [227] w swojej pracy badał wpływ nanoglinki na wytrzymałość na ściskanie w wysokich temperaturach. Wykazał, że w przypadku temperatury poniżej 300 °C, nie ujawnia się jeszcze negatywny wpływ działania wysokiej temperatury. W zakresie 440-580 °C wytrzymałość znacznie spada a przy temperaturze 800 i 1000 °C wytrzymałość szcztatkowa wynosi odpowiednio 30 i 10 %. Autor dowiódł także, że 0.1 % glinki to zbyt mała ilość, aby uzyskać korzystny wpływ na parametry wytrzymałościowe. Dopiero wymiana min 0.3 % masy cementu na glinę powoduje wzrost wytrzymałości na ściskanie. Irshidat M.R., Al-Saleh M.H. [87] w swojej pracy poddali wygrzewaniu w temperaturze 200, 400 i 600 °C

zaprawy z zawartością nanoglinki w ilości 0, 1 i 2 % (NC0, NC1, NC2). W przypadku temperatury 400 °C zanotowano spadek wytrzymałości na ściskanie względem próbek badanych 200 °C, lecz wzrost względem zapraw w temperaturze kontrolnej 25 °C. W przypadku temperatury równej 600 °C zauważono gwałtowny spadek parametrów wytrzymałościowych. Wykazano także wzrost wytrzymałości na ściskanie zaprawy NC2 względem zaprawy NC0 w temperaturze 600 °C.

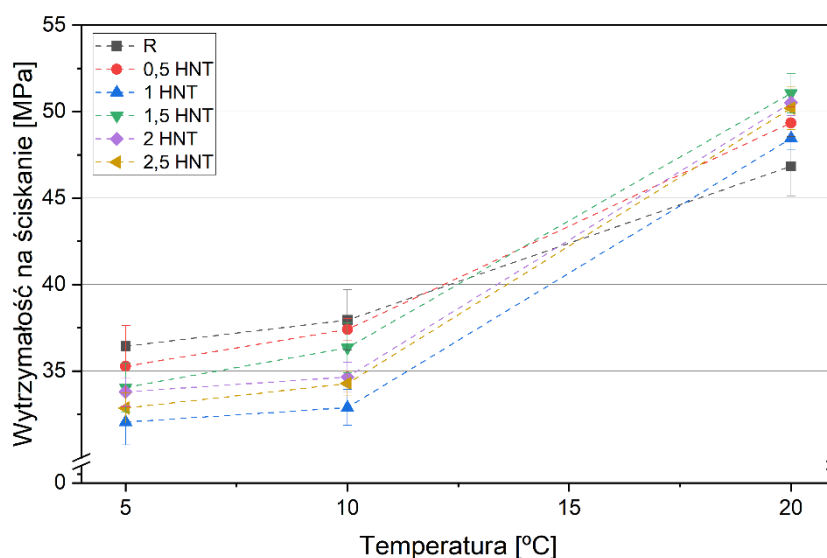


Rysunek 96. Wytrzymałość względna na ściskanie zapraw poddanych działaniu niskiej temperatury 5 i 10 °C oraz wygrzewaniu w temperaturze 300, 450, 600 i 800 °C.

Inni badacze [80] badali wpływ dodatku nanoglinki w ilości 0.1, 0.3 i 0.5 % masy cementu na odporność termiczną w temperaturze 400, 600 i 800 °C. W przypadku temperatury równej 400 °C, beton normowy stracił aż 8,5 MPa względem temperatury kontrolnej, a betony z dodatkiem nanoglinki tylko 1-2 MPa. W przypadku wyższych temperatur zawsze widoczny był korzystny wpływ glinki na wytrzymałość na ściskanie czy rozciąganie. Niektórzy badacze [85, 87] wykazują wzrost wytrzymałości na ściskanie w pierwszym okresie wygrzewania, czyli 400 °C. Inni [36, 151] zaobserwowali, że wytrzymałość na ściskanie wzrasta wraz ze wzrostem temperatury do 200 °C, a następnie maleje aż do osiągnięcia temperatury 800 °C. Podsumowując, wysoka temperatura ma negatywny wpływ na wytrzymałość zapraw, przy czym badacze [85, 186] potwierdzają, że spadki wytrzymałości na zginanie są wyższe niż na ściskanie. Dzieje się tak, ponieważ wynik wytrzymałości na zginanie jest bardziej zależny od mikrorys, spękań i różnych defektów struktury

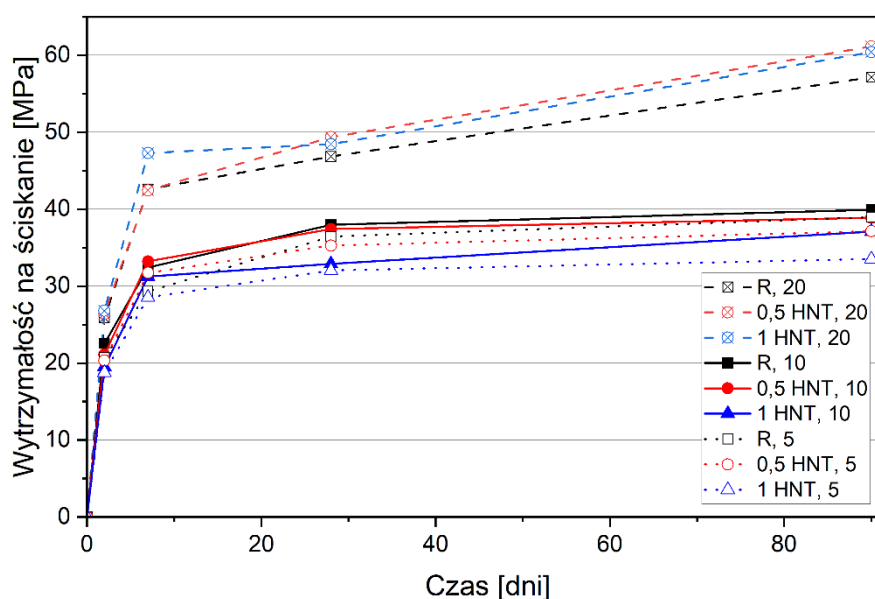
spowodowanych rosnącym ciśnieniem wraz z temperaturą. Wspomniane czynniki wpływają bezpośrednio na pole przekroju poprzecznego i powodują większe straty w wytrzymałości na zginanie niż ściskanie, przy tej samej temperaturze.

Na rysunku 97 przedstawiono wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach w funkcji temperatury. Wpływ niskiej temperatury jest bardzo niekorzystny. W przypadku zaprawy referencyjnej R zanotowano spadek o odpowiednio 18.97 % oraz 22.21 % w odniesieniu do sezonowania próbek w temperaturze 10 i 5 °C. W przypadku zapraw z gliną, obniżenie temperatury sezonowania o 10 °C wpłynęło na spadek wytrzymałości na ściskanie między 24.18 a 32.09 % względem zapraw z gliną sezonowanych w temperaturze kontrolnej. Obniżając temperaturę o kolejne 5 °C zaobserwowano spadek wytrzymałości w zakresie 28.5-34.51 % w odniesieniu do zapraw w temperaturze 20 °C. Oprócz tego sama glina wpływa niekorzystnie na wytrzymałość na ściskanie zapraw w niskiej temperaturze. Dodanie glinki w ilości 0.5 % masy cementu wpływa na obniżenie wytrzymałości na ściskanie odpowiednio o 3.17 % i 1.43 % w przypadku temperatury sezonowania równej 5 i 10 °C w odniesieniu dla tej samej zaprawy sezonowanej w temperaturze kontrolnej. Dodanie większej ilości glinki powoduje spadek wytrzymałości nawet do 13.32 % względem odpowiadających zapraw w temperaturze 20 °C. Kiedy temperatura sezonowania jest wyższa od 10 °C ta tendencja zanika a obecna w zaprawie glina poprawia parametry wytrzymałościowe zapraw.



Rysunek 97. Wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach w funkcji temperatury.

Na rysunku 98 przedstawiono wyniki wytrzymałości na ściskanie próbek sezonowanych w 5, 10 i 20 °C w funkcji czasu, dotyczące trzech z sześciu badanych zapraw – R, 0.5 HNT oraz 1 HNT. Na poprzednich wykresach zauważono, że zawartość gliny w składzie zaprawy wpływa na wzrost wytrzymałości na ściskanie w temperaturze 20 °C i wyższej. W przypadku niskiej temperatury, powoduje spadek wytrzymałości, co dobrze obrazuje poniższy wykres. Próbki sezonowane w temperaturze 5 i 10 °C przez okres 2 dni hydratacji osiągnęły między 52.6 a 56.53 % swojej wytrzymałości 90-dniowej, natomiast w przypadku temperatury kontrolnej 20 °C jest to między 43.2 a 45.3 %. W kolejnym okresie hydratacji nastąpił najwyższy wzrost. W przypadku niskiej temperatury próbki badanych zapraw osiągnęły ok. 75-85 % swojej wytrzymałości 90-dniowej, a próbki kontrolne między 69 a 78%. Po tym czasie dynamika wzrostu wytrzymałości na ściskanie wyhamowała. Próbki sezonowane w temperaturze 5 i 10 °C, po 28 dniach hydratacji, osiągnęły już między 88.72 a 95.57 % swojej wytrzymałości 90-dniowej. W przypadku temperatury 20 °C było to ok. 80 %.



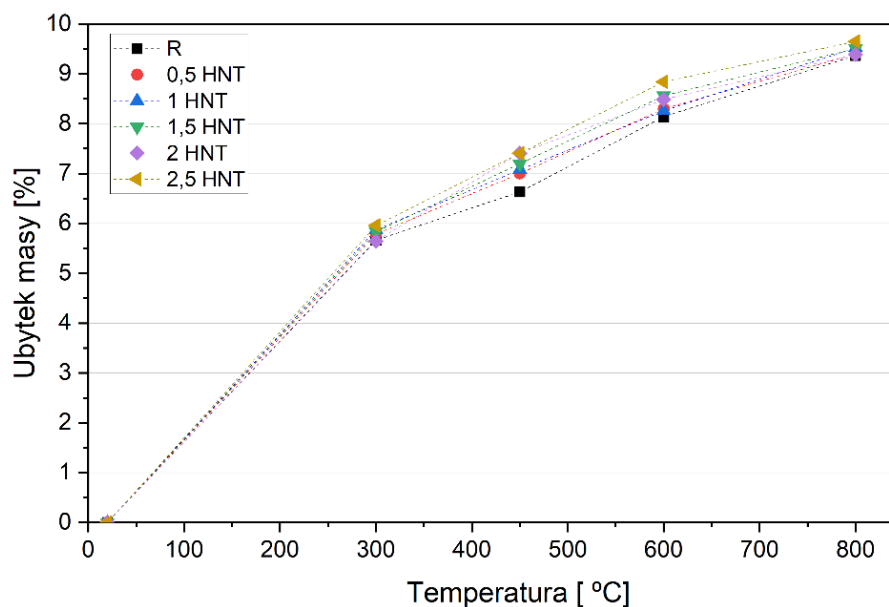
Rysunek 98. Wytrzymałość na ściskanie wybranych zapraw sezonowanych w temperaturze 5, 10 i 20 °C w funkcji czasu.

Różni badacze [162, 209] w swej pracy potwierdzają niekorzystny wpływ niskiej temperatury na parametry wytrzymałościowe. Wei X. i in [228] dowiedli, że dodatnia temperatura sprzyja polepszeniu wytrzymałości na ściskanie i zwiększenie wytrzymałości wczesnej. Natomiast niska temperatura hydratacji wydłuża czas trwania procesu i opóźnia jego początek oraz zmniejsza szybkość samej hydratacji. Istnieje jednak teoria, że nadmiernie przyspieszona hydratacja może spowodować powstanie bardziej porowatej mikrostruktury,

co w efekcie spowoduje spadek wytrzymałości długotrwałej [166]. Według Klieger P. [102] istnieje optymalna temperatura 13°C, w której można uzyskać maksymalną wytrzymałość w danym wieku betonu. Khatib J. M. [98] w swojej pracy wykazali, że zastąpienie do 20 % masy cementu metakaolinem wpływa na poprawę wytrzymałości na ściskanie w temperaturze 5 °C powyżej 7 dni hydratacji. Dostępna literatura w tym zakresie jest jednak niewystarczająca i wymaga dalszych badań w celu dokładnego zbadania wpływu glinki haloizytowej na wytrzymałość zapraw w niskich temperaturach hydratacji.

5.2.5 Ubytek masy próbek po wygrzewaniu

Na rysunku 99 przedstawiono procentowy ubytek masy próbek badanych zapraw w funkcji temperatury. Szczegółowe wyniki przedstawiono w Tabelach Z.16.-Z.17. zamieszczonych w załączniku do rozprawy. Najbardziej dynamiczny ubytek masy próbek każdej z zapraw nastąpił w pierwszym okresie wygrzewania, czyli do temperatury 300 °C. Badane próbki straciły od 5.65 do 5.96 % masy. W temperaturze 100-110 °C odparowuje cała wolna woda z kruszywa i matrycy cementowej. Powyżej tej temperatury następują zmiany w produktach hydratacji. W temperaturze 80-150 °C odwadniają się fazy AFt oraz AFm. AFt, czyli ettringit oraz AFm, czyli monosulfat, to krystaliczne produkty hydratacji cementu [68]. W temperaturze 100-300 °C usuwana jest woda nieodparowująca, czyli woda międzywarstwowa i kapilarna [51, 174]. W kolejnych okresach wygrzewania zauważono, że kąt pochylenia krzywych wyznaczających procentowy ubytek masy w funkcji temperatury uległ zmniejszeniu. Próbki traciły masę w wolniejszym tempie. Zaobserwowano, że ubytek masy wzrastał wraz ze wzrostem zawartości glinki w składzie. Największy ubytek zawsze następował w przypadku zaprawy z 2.5 % zawartością glinki a zaprawa referencyjna R była najbardziej odporna na ubytek masy na skutek działania wysokich temperatur. Zaprawy z glinką w swym składzie cechuje wyższy stopień hydratacji a także uwięzienie wody w warstwach nanoglinki haloizytowej [59].



Rysunek 99. Procentowy ubytek masy w funkcji temperatury.

Po osiągnięciu temperatury wygrzewania równej 450 °C zanotowano kolejne ubytki masy w ilości między 6.63 % w przypadku zaprawy R do 7,41 % w przypadku zaprawy 2.5 HNT. W kompozycie cementowym powyżej 300 °C dochodzi do dehydratacji żelu C-S-H a proces dehydratacji ettringitu kończy się [159]. W zaprawach, po wygrzaniu w 600 °C zaobserwowano spadek masy między 8.14 % w przypadku zaprawy referencyjnej R a 8.84 % w przypadku zaprawy 2.5 HNT. W temperaturze 450-500 °C dochodzi do dehydroksylacji portlandytu. Oprócz tego po wygrzaniu próbek w temperaturze 500 °C matryca cementowa odznacza się kolorem żółto-beżowym [43], co widoczne jest na rysunku 101. Na rysunku 100 przedstawiono próbkę takiej samej zaprawy nie poddaną wygrzewaniu. W próbce zaprawy wygrzanej w temp. 800 °C (rysunek 101) nastąpiło zjawisko przemiany fazowej kwarcu z odmiany niskotemperaturowej β w odmianę wysokotemperaturową α -kwarcu. Dokładnie w temperaturze 573 °C następuje nagły wzrost objętości kwarcu, co wiąże się z pogorszeniem wytrzymałości zapraw [107]. Największe spadki odnotowano po narażeniu próbek na najwyższą temperaturę, czyli 800 °C. Spadek masy wahał się w granicach 9.37 % do 9.65 % przypadku zapraw odpowiednio R i 2.5 HNT. Po wygrzaniu w tak wysokiej temperaturze nastąpiła druga faza rozkładu żelu C-S-H.



Rysunek 100. Zaprawa 2,5 HNT nie poddana procesowi wygrzewania.



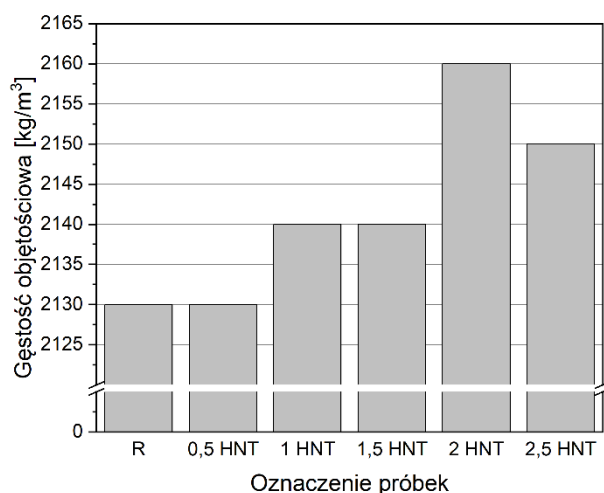
Rysunek 101. Zaprawa 2,5 HNT poddana procesowi wygrzewania w temperaturze 800 °C.

Przedstawione wyniki są zgodne z literaturą [73], gdzie próbki poddano wygrzewaniu do temperatury 600 °C. W przypadku temperatury 300 °C zanotowano spadki masy w granicach 6.5 %, w przypadku 450 °C spadki plasowały się na poziomie 7.5-7.8 % a przy 600 °C było to 8 %. Inni badacze w swej pracy [61] poddali zaprawy wygrzewaniu do temperatury 600 °C. W eksperymencie tym wykazali spadek masy odpowiednio o 7.38 %, 8.28%, 8.79% oraz 9.71 % w przypadku temperatury wygrzewania kolejno 300, 400, 500 i 600 °C. W niniejszych badaniach spadek masy powyżej 9.5 % następował dopiero przy temperaturze 800 °C. Wpływ na wyższy spadek masy na skutek zawartości glinki haloizytowej wykazali także inni badacze [59].

5.2.6 Gęstość objętościowa stwardniałej zaprawy

Na rysunku 102 przedstawiono wyniki gęstości objętościowej zapraw. Szczegółowe wyniki przedstawiono w Tabeli Z.21. zamieszczonej w załączniku do rozprawy. Zaprawa referencyjna oraz zaprawa 0.5 HNT posiadały najniższą gęstość objętościową o wartości 2130 kg/m³. Po dodaniu do zaprawy glinki w ilości odpowiednio 1 i 1.5 % masy cementu gęstość objętościowa wzrosła o 0.47 %. Najwyższą gęstość o wartości 2160 kg/m³ zaobserwowano w przypadku zaprawy 2 HNT. Niewiele niższą gęstość o wartości 2150 kg/m³ przypisano zaprawie 2.5 HNT, co stanowi wzrost o 0.94 % względem zaprawy referencyjnej. Za wzrost gęstości odpowiada reakcja pucolanowa wytworzona na skutek dodania kalcynowanej glinki do zapraw. Efektem jest utworzenie gęstej i zwartej struktury oraz wytworzenie dodatkowych produktów hydratacji wpływających na wzrost gęstości. Oprócz tego glinka z uwagi na cząstki drobniejsze od cementu, wypełnia puste przestrzenie

czego następstwem jest także wzrost gęstości objętościowej zapraw. Do podobnych wniosków doszli inni badacze [95, 155, 226].



Rysunek 102. Gęstość objętościowa stwardniałej zaprawy.

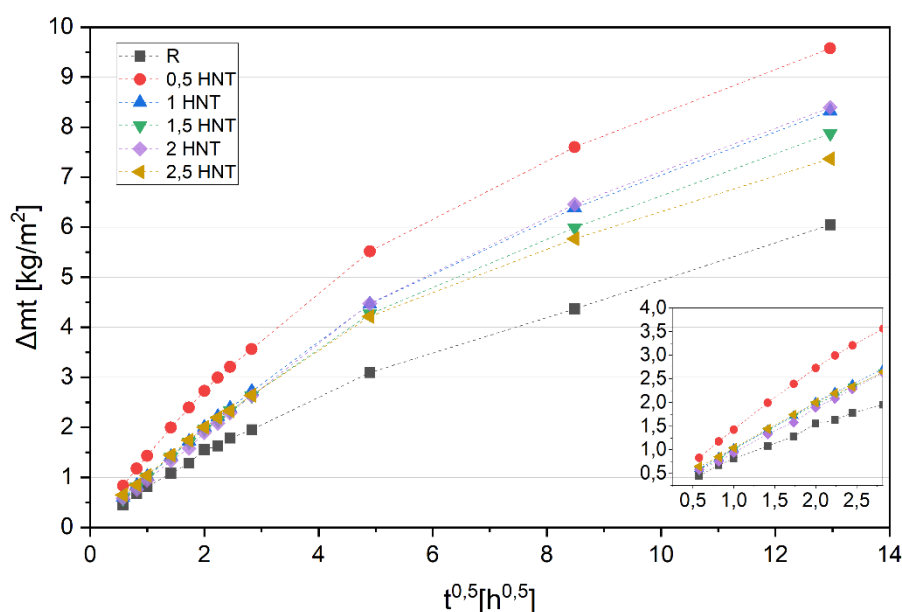
5.2.7 Absorpcja wody

W Tabeli 11 przedstawiono wyniki oznaczenia współczynnika absorpcji wody przez częściowe zanurzenie po 24h. Szczegółowe wyniki przedstawiono w Tabelach Z.23-Z.24 oraz na rysunkach Z.1.-Z.6. zamieszczonych w załączniku do rozprawy. Najniższy wskaźnik współczynnika o wartości $0.524 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}^{0.5}$ zaobserwowano w przypadku zaprawy referencyjnej R. Dodanie gliny powodowało wzrost współczynnika. Zaprawa 0.5 HNT wykazała się aż 70.5 % wyższym współczynnikiem absorpcji w stosunku do zaprawy R. Był to najwyższy wynik o wartości $0.894 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}^{0.5}$. W przypadku pozostałych zapraw współczynniki były większe od 33.34 do 53.11 % w odniesieniu do zaprawy R.

Tabela 11. Wyniki oznaczania współczynnika absorpcji wody po 24 h.

Badanie:	WSPÓLCZYNNIK ABSORPCJI WODY PO 24 H		
	$\Delta m_{t,24 h}$	$\Delta m'_{o,24 h}$	$W_{w,24}$
Zaprawa	$[\text{kg/m}^2]$	$[-]$	$[\text{kg/m}^2 \cdot \text{h}^{0.5}]$
R	3.094	0.5252	0.524
0.5 HNT	5.519	1.1388	0.894
1 HNT	4.465	0.6541	0.778
1.5 HNT	4.265	0.6771	0.732
2 HNT	4.475	0.5422	0.803
2.5 HNT	4.215	0.7897	0.699

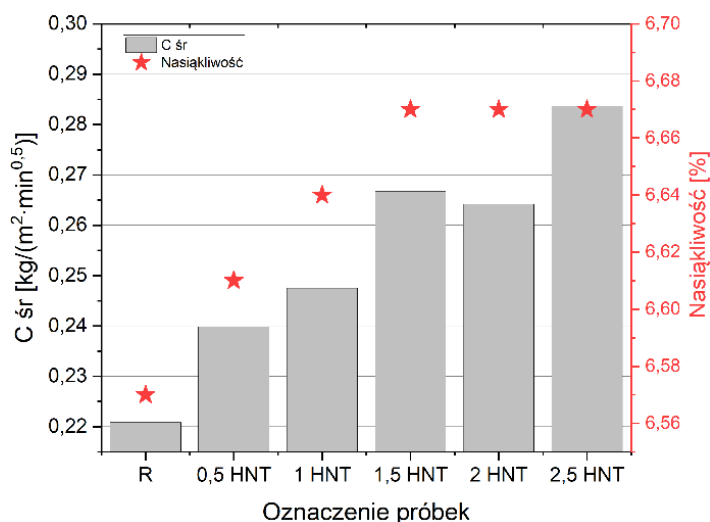
Na rysunku 103 przedstawiono wyniki badania współczynnika absorpcji wody przez częściowe zanurzenie w funkcji czasu. Da się zauważyć, że przez cały okres badania, które trwało 7 dni, zaprawa referencyjna wykazywała najniższy współczynnik absorpcji wody. Porównanie przebiegu i nachylenia poszczególnych funkcji liniowych wyznaczonych w odniesieniu do próbek 6 zapraw wykazało, że współczynnik kierunkowy krzywych tylko w przypadku zaprawy 0.5 HNT znacząco odbiega od innych badanych zapraw. Współczynniki kierunkowe w przypadku pozostałych zapraw mieszczą się w przedziale 0.5252-0.7897.



Rysunek 103. Współczynnik absorpcji wody przez częściowe zanurzenie w funkcji czasu.

Wyniki badania współczynnika absorpcji wody spowodowanej podciąganiem kapilarnym oraz nasiąkliwości w wodzie stwardniałej zaprawy przedstawiono na rysunku 104. Szczegółowe wyniki przedstawiono w Tabelach Z.18-Z.20. oraz Tabeli Z.22. zamieszczonych w załączniku do rozprawy. Najniższy wynik współczynnika absorpcji wody oraz nasiąkliwości osiągnięto w przypadku zaprawy referencyjnej R. Zaobserwowano wzrost obydwu badanych parametrów wraz ze wzrostem zawartości gliny. Dodanie 0.5 % gliny spowodowało wzrost współczynnika absorpcji wody spowodowanej podciąganiem kapilarnym o 8.6 % względem zaprawy R. Dodanie 1 % gliny skutkowało wzrostem o kolejne 3.4 %. W przypadku zapraw 1.5 HNT oraz 2 HNT zanotowano wzrost o ok. 20 % względem zaprawy R. Najwyższy współczynnik absorpcji wody o wartości 0,284 $kg/m^2 \cdot min^{0,5}$ zaobserwowano w przypadku zaprawy 2.5 HNT z największą ilością gliny, co stanowi wzrost o 28,45 % względem zaprawy referencyjnej. W przypadku zaprawy 0.5 HNT

nasiąkliwość wzrosła o 0.4 % w odniesieniu do zaprawy referencyjnej R. Dodanie 1 % gliny spowodowało wzrost nasiąkliwości o 0.7 % względem zaprawy R. W przypadku zapraw 1.5 HNT, 2 HNT i 2.5 HNT nasiąkliwość wyniosła 6.67% i była o jeden punkt procentowy wyższa od wyniku nasiąkliwości zaprawy R.



Rysunek 104. Współczynnik absorpcji wody spowodowanej podciąganiem kapilarnym stwardniałej zaprawy C oraz nasiąkliwość zapraw w wodzie.

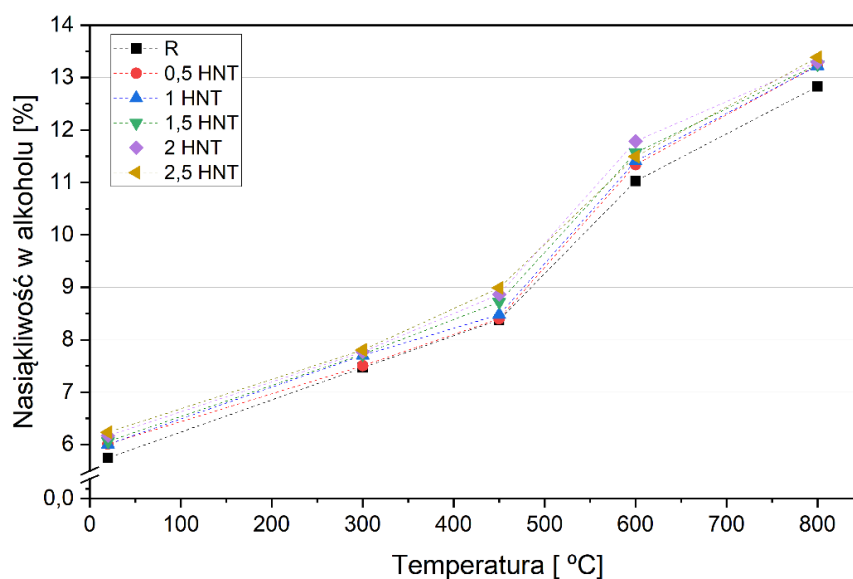
Wzrost nasiąkliwości na skutek dodania kalcynowanego kaolinu zaobserwowali w swej pracy także inni badacze [16, 95]. Courard L i in. [44] badali nasiąkliwość i współczynnik absorpcji wody spowodowanej podciąganiem kapilarnym zapraw modyfikowanych metakaolinem. Badacze zaobserwowali wzrost nasiąkliwości zapraw z metakaolinem względem zaprawy kontrolnej i uznali, że mimo iż niższa granulometria cząstek metakaolinu uzupełniła strukturę, to nastąpiła modyfikacja rozmiarów porów w wyniku reakcji pucolanowej. Natomiast współczynnik absorpcji wody spowodowanej podciąganiem kapilarnym był zbliżony we wszystkich badanych próbkach.

Spadek nasiąkliwości zapraw po dodaniu gliny haloizytowej w ilości 1 i 3 % masy cementu zaobserwowali badacze [183]. Autorzy tłumaczą, że haloizyt zadziałał jak inne nanomateriały; wpłynął na poprawę mikrostruktury i wypełnienie porów, co w efekcie wpłynęło pozytywnie na badany parametr. Oprócz obniżenia nasiąkliwości nanomateriały powodują spadek współczynnika absorpcji wody czy przepuszczalności kompozytów cementowych [248]. Redukcję nasiąkliwości i współczynnika absorpcji wody spowodowanej podciąganiem kapilarnym na skutek uszczelnienia struktury porów przez cząsteczki metakaolinu w betonach wykazali także inni badacze [181, 202].

Na nasiąkliwość oraz współczynnik absorpcji wody spowodowanej podciąganiem kapilarnym wpływ ma przede wszystkim charakterystyka porów. To one warunkują właściwości transportowe betonu, takie jak dyfuzyjność, przepuszczalność i sorpcyjność. Zaprawa, która posiada wyższą całkowitą objętość porów, będzie wykazywać wyższą przepuszczalnością, jednak zaprawy z podobną wartością tego parametru mogą wykazywać zupełnie różne przepuszczalności. Dzieje się tak na skutek rozkładu porów nie wypełnionych produktami hydratacji [111]. Pory dzieli się na makropory, które mają średnicę powyżej 50 nm, mezopory o średnicy od 2 do 50 nm oraz mikropory, które mają średnicę poniżej 2 nm. Mezopory są kluczowe w procesie adsorpcji wody a makropory w procesach gazowych takich jak dyfuzja czy filtracja [172]. Wg Nevillea [166] pory odpowiedzialne za transport wody mają średnice w zakresie 120-160 nm. Badanie granulometrii rozkładu ziaren pozwoliło na określenie wielkości ziaren haloizytu kopalnianego (podrozdział 5.1.2.). Mediana wynosi 4.808 μm a większość cząstek mieści się w przedziale od 1 do 10 μm . Zatem wielkość cząstek glinki kopalnianej nie wypełnia mezoporów. Można zatem przypuszczać, że mezopory nie zostały uszczelnione, co pozwoliło na swobodny transport wody, w efekcie wpływając na wzrost nasiąkliwości czy współczynnika absorpcji wody spowodowanej podciąganiem kapilarnym. Glinka z powodu swoich zdolności do wypełnienia i uszczelnienia struktury mogła wpłynąć na modyfikacje porów w wyniku reakcji pucolanowej i redukcję makroporów na rzecz zwiększenie się objętości mezoporów, co wywnioskowali również inni autorzy [44]. Tym samym większa ilość wody została zaabsorbowana przez badane próbki. Oprócz tego sama haloizytowa glinka kopalniana wykazuje się wysoką porowatością [64]. W swej pracy [172] badacze analizowali charakterystykę porów w surowym i kalcynowanym haloizycie z kopalni Dunino. Porowatość materiału po kalcynowaniu wzrosła z 29 % do 46 %. Struktura porów obydwu próbek haloizytów składała się głównie z mezoporów i makroporów. Udział mikroporów w haloizycie kalcynowanym wynosił 23.4 % a całkowita objętość porów wynosiła 0.054 cm^3/g . Największa objętość porów mieściła się w zakresie 10-33 nm, które autorzy sklasyfikowali jako mezopory. Zatem zaobserwowany wzrost nasiąkliwości czy współczynnika absorpcji wody spowodowanej podciąganiem kapilarnym, może być również spowodowany ulokowaniem się dodatkowych cząsteczek wody w mezoporach minerału. Badacze [44] sugerują także, że nie zdołał zadziałać efekt aktywności pucolanowej, ponieważ badanie wykonano po 28 dniach hydratacji próbek zapraw.

W celu przeanalizowania wpływu wysokiej temperatury na nasiąkliwość zapraw przeprowadzono drugie badanie. Tym razem zamiast wody użyto alkoholu izopropylowego z uwagi na mniejszą zdolność tworzenia wiązania kowalencyjnego z tlenkami, takimi jak CaO, w przeciwieństwie do wody [145, 243]. Na rysunku 105 przedstawiono nasiąkliwość zapraw w alkoholu w funkcji temperatury.

Zaobserwowano, że najniższą nasiąkliwość wyznaczono w przypadku zaprawy referencyjnej R w odniesieniu do wszystkich badanych temperatur. Oprócz tego, poddanie próbek wygrzewaniu powoduje znaczny wzrost wchłaniania alkoholu. Nasiąkliwość przy temperaturze 20 °C wyniosła 5.75 %, natomiast w przypadku próbek zaprawy R wygrzanych przed badaniem w 300 °C nasiąkliwość wzrosła do poziomu 7.47 %. W przypadku zapraw wygrzanych w temperaturze 450, 600 i 800 °C, nasiąkliwość wzrosła odpowiednio o 2.63 %, 5.28 % i aż o 7.08 % czyli prawie dwukrotnie w stosunku do zaprawy normowej R badanej w temperaturze kontrolnej. Zauważono także, że dodanie do zapraw gliny powoduje wzrost nasiąkliwości, co następuje w przypadku wszystkich badanych temperatur.



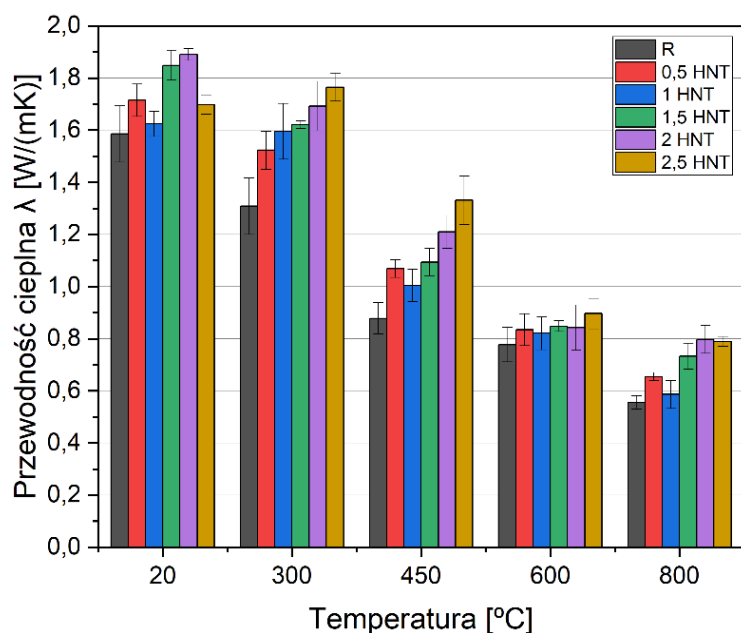
Rysunek 105. Nasiąkliwość wygrzewanych zapraw w alkoholu.

Taką tendencję zaobserwowano również w przypadku nasiąkliwości w wodzie oraz absorpcji wody. W strukturze mogło dojść do modyfikacji porów na skutek wypełnienia makroporów cząstkami gliny i zwiększenia ilości mezoporów odpowiedzialnych za transport wody w kompozycie cementowym. Po dodaniu do zapraw gliny w ilości od 0.5 % do 2.5 % masy cementu nasiąkliwość badana w 20 °C rosła od 0.26 do 0.49 % w stosunku do zaprawy

referencyjnej R. Kolejną badaną temperaturą, w której wygrzewano próbki było 300 °C. Tam dynamika wzrostu nasiąkliwości wyniosła od 0.04 % w przypadku zaprawy 0.5 HNT do 0.34 % w przypadku zaprawy 2.5 HNT względem zaprawy referencyjnej R poddanej wygrzewaniu w 300 °C. W zaprawach wygrzewanych w 450 °C, w przypadku zaprawy 0.5 HNT zanotowano wzrost od 0.02 % względem zaprawy R, a w przypadku zaprawy 2.5 HNT było to 0.61 %. Dla pozostałych temperatur zaobserwowano wzrost nasiąkliwości między 0.32 % a 0.76 % w stosunku do zapraw R z odpowiednich przedziałów temperatury. Wzrost nasiąkliwości kompozytów cementowych poddanych uprzednio procesowi wygrzewania wykazali inni badacze [49, 19, 20]. Jest to spowodowane zmianami w mikrostrukturze betonu. W temperaturze suszenia próbek, czyli 105 °C, beton całkowicie traci wolną wodę. W temperaturze powyżej 300 °C następuje odwodnienie żelu C-S-H z uwagi na utratę wody międzywarstwowej. W temperaturze 400 °C następuje całkowita utrata wody kapilarnej [68, 160]. Nadeem A. Memon S.A., Lo T.Y. [160] w swojej pracy wykazali, że wszystkie mieszanki betonowe modyfikowane glinką wykazywały stały wzrost sorpcyjności wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania do 400 °C. Przy wyższej temperaturze wygrzewania, próbki zawierające w swym składzie metakaolin wykazywały gwałtowny wzrost sorpcyjności w stosunku do próbek bez metakaolinu.

5.2.8 Parametry cieplne

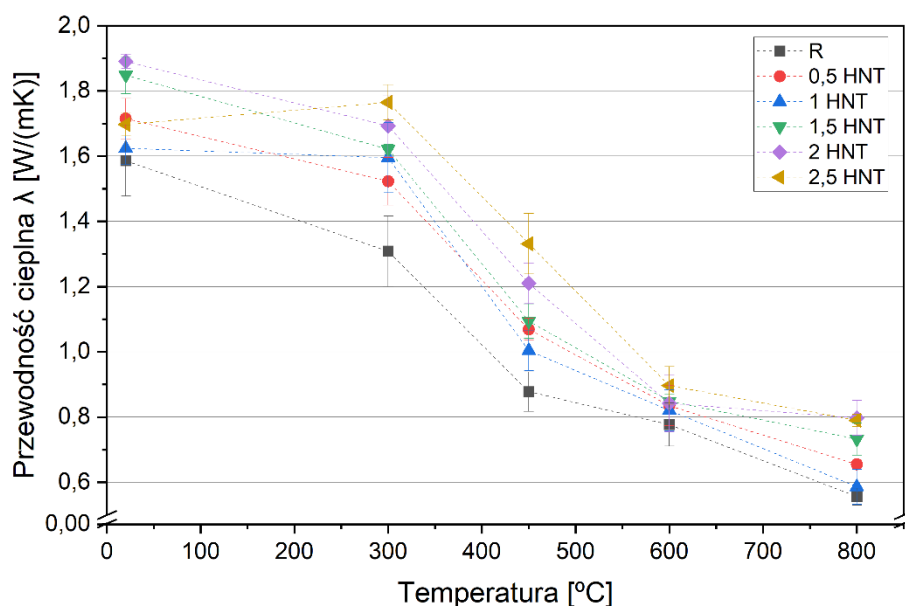
Szczegółowe wyniki przedstawiono w Tabelach Z.25-Z.54 oraz rysunkach Z.7.-Z.10. zamieszczonych w załączniku do rozprawy. Na rysunku 106 przedstawiono wyniki badania przewodności cieplnej zapraw w zależności od temperatury wygrzewania. Najniższą wartość współczynnika λ zaobserwowano w przypadku zaprawy referencyjnej R a zawartość glinki w zaprawach powodowała wzrost badanego współczynnika w przypadku każdej z badanych temperatur. Natomiast wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania współczynnik przewodzenia ciepła malał. Przewodność cieplna ma ścisły związek z wilgotnością próbki, niższa zawartość wody w próbce wpływa na niższy współczynnik λ [166]. Stanowi to zatem wyjaśnienie najniższej przewodności cieplnej w przypadku zapraw R, które cechuje niższa niż w przypadku zapraw z glinką wilgotność.



Rysunek 106. Przewodność cieplna zapraw w zależności od temperatury wygrzewania.

Analiza temperatury 20 °C wykazała, że dodając do zapraw glinę uzyskano od 2.42 do 19.23 % wyższe współczynniki przewodności cieplnej względem zaprawy R. Najwyższy badany współczynnik o wartości 1,89 W/m·K uzyskano w przypadku zaprawy 2 HNT sezonowanej w 20 °C. W przypadku temperatury wygrzewania równej 300 °C, zawartość gliny w zaprawie powodowała wzrost współczynnika λ o odpowiednio 16.41 %, 21.93 %, 23.86 %, 29.35 % i 34.9 % zapraw kolejno 0.5 HNT-2.5 HNT względem zaprawy R w tej temperaturze. W przypadku temperatury wygrzewania równej 450 °C uzyskano wzrost przewodności cieplnej od 14.34 do 51.62 % względem zaprawy R w tej temperaturze. W kolejnej temperaturze wygrzewania, czyli 600 °C, po dodaniu gliny do zapraw dynamika wzrostu współczynnika przewodzenia ciepła zwolniła i zaobserwowano wzrost od 5.62 do 15.38 % w stosunku do zaprawy R. W przypadku najwyższej temperatury wygrzewania wzrost współczynnika przewodności cieplnej zapraw z grupy HNT wyniósł od 5.44 do 42.05 % w stosunku do zaprawy referencyjnej. Otrzymane wyniki znajdują potwierdzenie w innej pracy badawczej [227], gdzie zaobserwowano, że dodanie do składu nanogliny zawsze powoduje wzrost współczynnika przewodzenia ciepła.

Wyniki przewodności ciepłej zapraw w funkcji temperatury wygrzewania przedstawiono na rysunku 107.



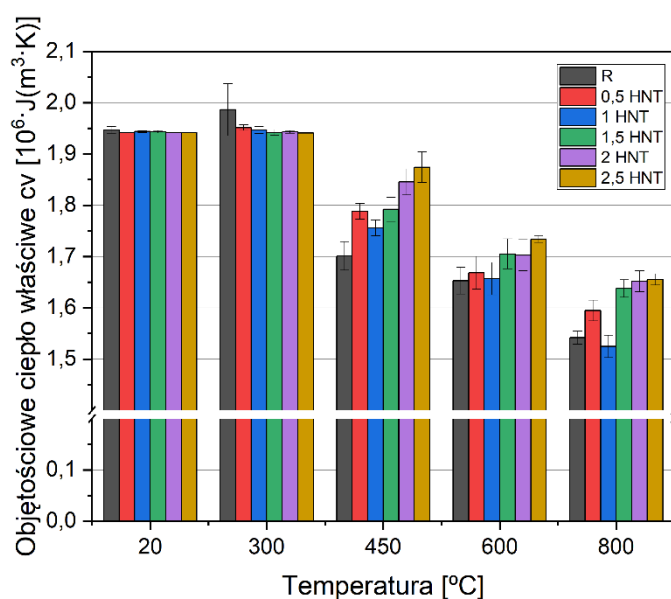
Rysunek 107. Przewodność cieplna zapraw w funkcji temperatury wygrzewania.

Wysoka temperatura wygrzewania wpływa na obniżenie współczynnika λ . Analizując badany współczynnik w funkcji czasu w przypadku zaprawy referencyjnej R zaobserwowano spadek odpowiednio o 17,48 %, 44,62 %, 50,99 % i 64,93 % w odniesieniu do temperatury 300, 450, 600 i 800 °C względem temperatury 20 °C. Analiza zaprawy 0,5 HNT wykazała podobną zależność, jak w przypadku zaprawy referencyjnej R. Zanotowano spadek w odniesieniu do zaprawy 0,5 HNT nie poddanej wygrzewaniu o odpowiednio 11,20 %, 37,67 %, 51,33 % oraz 61,83 % względem próbek poddanych wygrzewaniu w przypadku temperatury 300, 450, 600 i 800 °C.

Schemat spadku współczynnika przewodzenia ciepła na skutek poddania próbek wygrzewaniu powtarzał się w odniesieniu do 3 kolejnych zapraw 1 HNT, 1,5 HNT oraz 2 HNT. Tylko w przypadku zaprawy 2,5 HNT zanotowano wzrost współczynnika λ o 3,99 % na skutek wygrzewania próbek w temperaturze 300 °C względem temperatury 20 °C. Natomiast w przypadku wyższej temperatury wygrzewania, czyli 450 °C i więcej odnotowano już znaczny spadek, zatem pojedynczy wzrost można uznać za wynik odbiegający od normy. Gdy temperatura wygrzewania jest wyższa niż 100 °C, woda w porach odparowuje, co powoduje obniżenie współczynnika λ . W temperaturze 300 °C pojawiają się mikropęknięcia między

ziarnami i zaczynem cementowym, co wpływa na powstawanie odkształceń termicznych i w efekcie spadek przewodności cieplnej. Oprócz tego następuje rozkład żelu C-S-H, co również bezpośrednio wpływa na spadek współczynnika λ [227]. Przy temperaturze powyżej 600 °C przewodność cieplna jeszcze bardziej maleje z uwagi na radiacyjną wymianę ciepła. Przewodność cieplna między pustymi już porami jest zastępowana promieniowaniem [229]. Spadek przewodności cieplnej o połowę przy temperaturze 800 °C wykazali inni badacze [75].

Na rysunku 108 przedstawiono wyniki badania objętościowego ciepła właściwego.

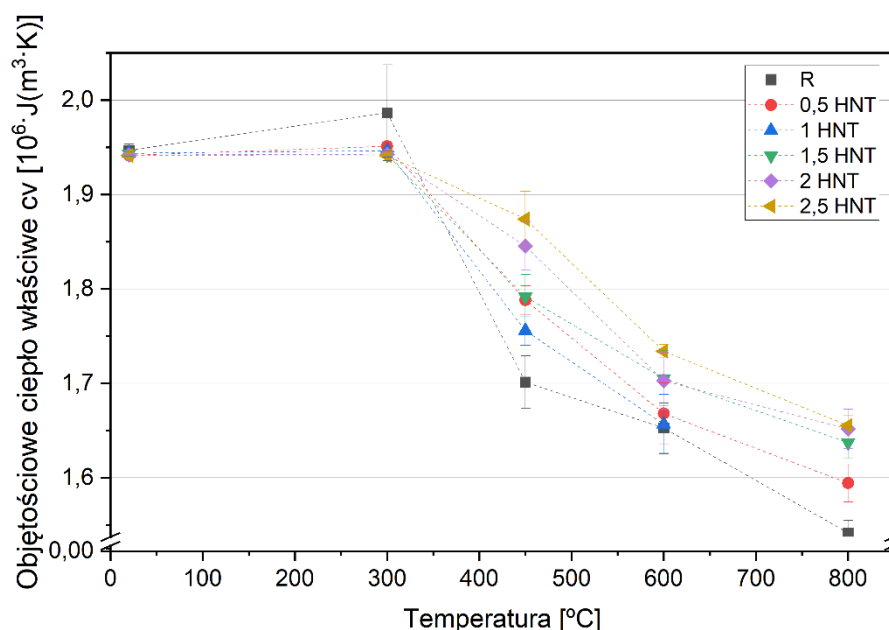


Rysunek 108. Objętościowe ciepło właściwe zapraw w zależności od temperatury wygrzewania.

W przypadku zapraw niepoddanych wygrzewaniu wyniki w odniesieniu do każdej z zapraw z udziałem glinki plasowały się na tym samym poziomie – $1,94 \cdot 10^6 \text{ J}(\text{m}^3 \cdot \text{K})$. Tylko zaprawa referencyjna R wykazała nieznaczny wzrost o $0,005 \cdot 10^6 \text{ J}(\text{m}^3 \cdot \text{K})$. W przypadku zapraw wygrzewanych w temperaturze 300 °C schemat się powtórzył. Wszystkie zaprawy z gliną posiadały zbliżony współczynnik c_v , lecz niższy o ok. 2 % względem zaprawy referencyjnej R. W temperaturze 450 °C wyniki były bardziej zróżnicowane niż w przypadku niższych temperatur. Objętościowe ciepło właściwe wzrastało między 3.21 % a 10.16 % w przypadku zapraw HNT w odniesieniu do zaprawy R. W kolejnej temperaturze również zauważono wzrost współczynnika c_v między 0.24 % a 4.91 % na skutek dodania glinki względem zaprawy bez dodatku glinki. W najwyższej temperaturze wygrzewania schemat się powtarzał, z wyjątkiem zaprawy 1 HNT, gdzie zaobserwowano spadek o 1.12 % względem

zaprawy referencyjnej. W przypadku pozostałych zapraw wzrost plasował się na poziomie między 3.42 % a 7.37 %.

Na rysunku 109 przedstawiono wyniki badania objętościowego ciepła właściwego w funkcji czasu.



Rysunek 109. Objętościowe ciepło właściwe zapraw w funkcji temperatury wygrzewania.

Zauważono, że w przypadku temperatury 20 i 300 °C wyniki w odniesieniu do wszystkich zapraw plasowały się na podobnym poziomie z wyjątkiem zaprawy referencyjnej R w temperaturze 300 °C, gdzie zanotowano wzrost o 2 % w odniesieniu do zaprawy R nie poddanej wygrzewaniu. W miarę kolejnych wzrostów temperatury wygrzewania następował stały spadek współczynnika c_v w odniesieniu do każdej z zapraw. Ma to również, jak w przypadku przewodności cieplnej, związek z ilością wilgoci w badanej próbce [166]. W przypadku temperatury 450 °C spadek wynosił między 3.47 % a 12.61 % względem zapraw w temperaturze kontrolnej. W przypadku temperatury 600 °C spadek wynosił od 10.68 do 15.10 % w odniesieniu do zapraw sezonowanych w najniższej badanej temperaturze. W najwyższej temperaturze wygrzewania (800 °C) spadek był najwyższy i wynosił od 14.73 % do 20.8 % względem zapraw z pierwszej grupy temperaturowej.

6. Analiza statystyczna

6.1 Model i analiza regresji liniowej

Wzór na regresję liniową zapisujemy zgodnie z równaniem (17):

$$y = a + bx \quad (17)$$

gdzie:

y – zmienna zależna (zmienna wyjaśniana, przewidywana),

x – zmienna niezależna (predyktor),

a – wyraz wolny, inaczej określany jako stała,

b – współczynnik regresji, inaczej określany jako współczynnik kierunkowy.

Oszacowania parametrów a i b uzyskuje się metodą najmniejszych kwadratów.

Współczynnik regresji oblicza się wg równania (18):

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (18)$$

Wyraz wolny oblicza się wg równania (19):

$$a = \bar{y} - b\bar{x} \quad (19)$$

gdzie:

b – współczynnik regresji,

x_i – wyniki dla zmiennej niezależnej, kolejne obserwacje zmiennej wyjaśniającej,

y_i – wyniki dla zmiennej zależnej, kolejne obserwacje zmiennej wyjaśnianej,

\bar{x} – średnia wartość zmiennej niezależnej,

\bar{y} – średnia wartość zmiennej zależnej.

Współczynnik korelacji r -Pearsona oblicza się wg wzoru (20):

$$r(x, y) = \frac{cov(x, y)}{\sigma_x \cdot \sigma_y} \quad (20)$$

Przy zachowaniu warunku, określonego poniższym wzorem (21):

$$cov(x, y) = E(xy) - E(x) \cdot E(y) \quad (21)$$

gdzie:

$cov(x, y)$ – kowariancja pomiędzy zmiennymi x i y ,

σ – odchylenie standardowe,

E – wartość oczekiwana.

Współczynnik determinacji oblicza się wg wzoru (22) oraz (23):

$$R^2 = r^2(x, y) \quad (22)$$

$$R^2 = \frac{SSR}{SST} = 1 - \frac{SSE}{SST} \quad (23)$$

gdzie:

$r(x, y)$ – współczynnik korelacji r-Pearsona,

SST – (z ang. *sum of squares total*) całkowita suma kwadratów odchyłeń, obliczana zgodnie ze wzorem (24):

$$SST = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 \quad (24)$$

SSE – (z ang. *sum of squares error*) regresyjna suma kwadratów odchyłeń, obliczana zgodnie ze wzorem (25):

$$SSE = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (25)$$

SSR – (z ang. *sum of squares regression*) resztowa suma kwadratów odchyłeń, obliczana zgodnie ze wzorem (26):

$$SSR = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2 \quad (26)$$

Powyższe sumy kwadratów spełniają także warunek określony wzorem (27):

$$SST = SSE + SSR \quad (27)$$

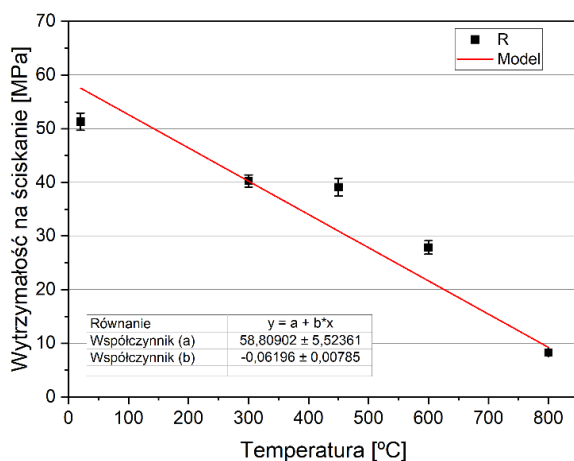
Współczynnik zbieżności oblicza się wg wzoru (28) i (29):

$$\varphi^2 = 1 - R^2 \quad (28)$$

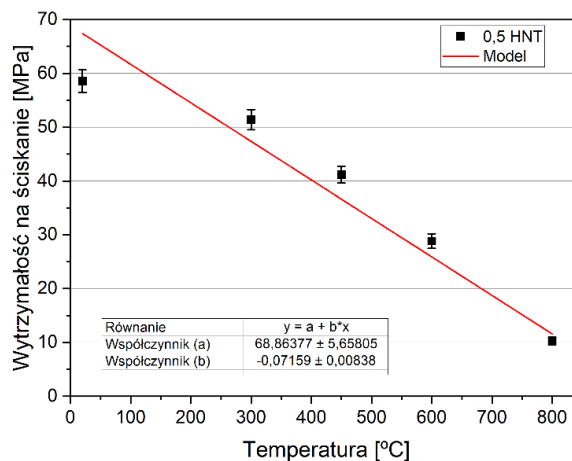
$$\varphi^2 = \frac{SSE}{SST} = \frac{\sum_{t=1}^n (y_t - \bar{y}_t)^2}{\sum_{t=1}^n (y_t - \bar{y})^2} \quad (29)$$

Za pomocą regresji liniowej w programie OriginPro 2021b stworzono 6 modeli funkcji liniowych dla 6 badanych zapraw (R, 0.5 HNT, 1 HNT, 1.5 HNT, 2 HNT i 2.5 HNT). Modele krzywych wraz z punktami pomiarowymi przedstawiono na rysunkach 110-115. Model liniowy przedstawia zależność wytrzymałości na ściskanie zapraw od temperatury wygrzewania. Predykcja w oparciu o model regresji liniowej w odniesieniu do nowej wartości wylicza się zgodnie ze wzorem (30) i pozwala na oszacowanie przewidywanej wytrzymałości na ściskanie przy zadanej temperaturze wygrzewania i danej zawartości gliny.

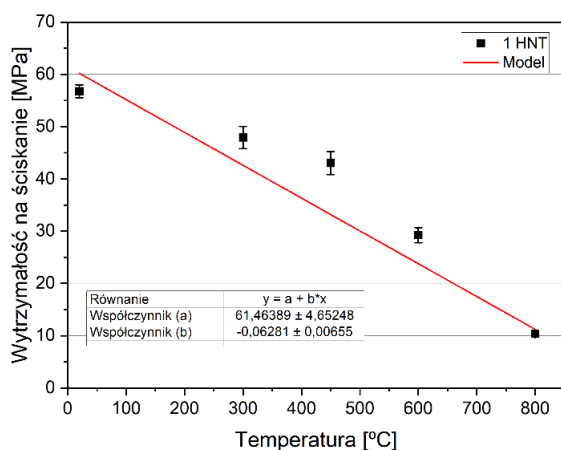
$$y = a + bx_{nowy} \quad (30)$$



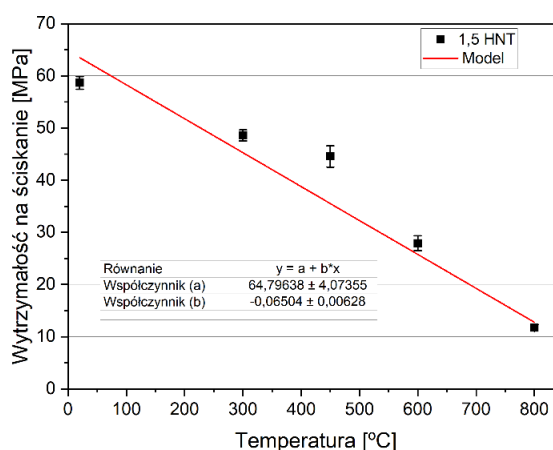
Rysunek 110. Wytrzymałość na ściskanie zaprawy R w funkcji temperatury oraz krzywa modelowa.



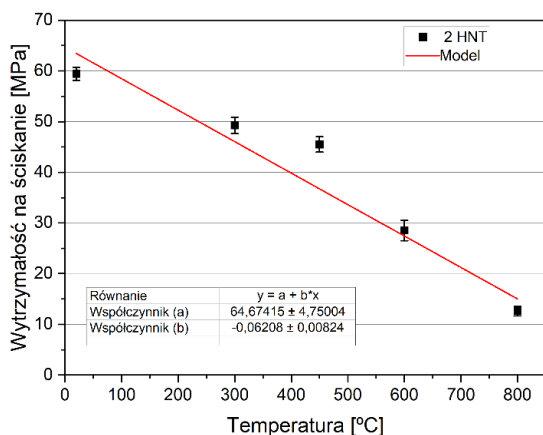
Rysunek 111. Wytrzymałość na ściskanie zaprawy 0.5 HNT w funkcji temperatury oraz krzywa modelowa.



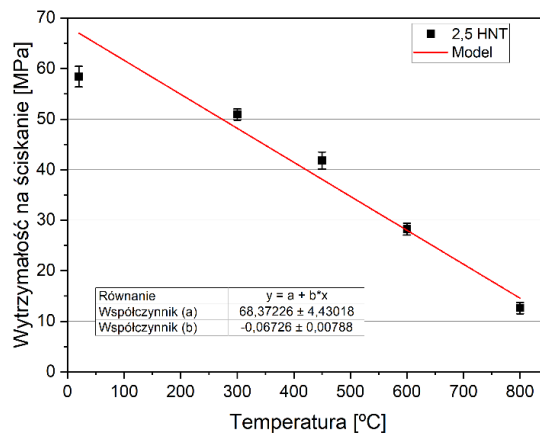
Rysunek 112. Wytrzymałość na ściskanie zaprawy 1 HNT w funkcji temperatury oraz krzywa modelowa.



Rysunek 113. Wytrzymałość na ściskanie zaprawy 1,5 HNT w funkcji temperatury oraz krzywa modelowa.



Rysunek 114. Wytrzymałość na ściskanie zaprawy 2 HNT w funkcji temperatury oraz krzywa modelowa.



Rysunek 115. Wytrzymałość na ściskanie zaprawy 2,5 HNT w funkcji temperatury oraz krzywa modelowa.

W Tabeli 12 zawarto wyniki analizy regresji liniowej, wykonanej przy użyciu oprogramowania OriginPro 2021b. Zmienność zmiennej objaśnianej (R^2) została wyjaśniona przez modele na poziomie min. 95 %. Modele uznaje się za dobrze dopasowane do danych. Współczynnik korelacji liniowej Pearsona mówi o sile i kierunku związku między zmiennymi. Ujemna wartość współczynnika korelacji Pearsona wskazuje na związek ujemny, czyli kiedy jedna zmienna rośnie, druga maleje. Wartości współczynników, w odniesieniu do każdej z zapraw są zbliżone i wynoszą ok. (-0,98), co wskazuje na silny związek między zmiennymi. Niestety wysoka wartość współczynnika zbieżności świadczy o mało dokładnym dopasowaniu funkcji regresji do danych empirycznych.

Tabela 12. Analiza regresji liniowej

REGRESJA LINIOWA						
Zaprawa	R	0.5 HNT	1 HNT	1.5 HNT	2 HNT	2.5 HNT
Współczynnik (a)	58.80902	68.86377	61.46389	64.79638	64.67415	68.37226
błąd standardowy estymacji	5.52361	5.65805	4.65248	4.07355	4.75004	4.43018
Współczynnik (b)	-0.06196	-0.07159	-0.06281	-0.06504	-0.06208	-0.06726
błąd standardowy estymacji	0.00785	0.00838	0.00655	0.00628	0.00824	0.00788
Resztowa suma kwadratów	69.80219	38.94081	51.4295	50.22592	54.68407	32.35355
Współczynnik korelacji Pearsona	-0.97677	-0.98007	-0.9841	-0.98629	-0.97458	-0.98002
Współczynnik determinacji R²	0.95409	0.96054	0.96845	0.97277	0.9498	0.96045
Współczynnik zbieżności φ^2	0.93878	0.94739	0.95794	0.96369	0.93307	0.94726

6.2 Jednoczynnikowa analiza wariancji ANOVA

Sumy kwadratów międzygrupowych i wewnątrzgrupowych oblicza się zgodnie ze wzorami (30) i (31):

$$SS_T = \sum_{i=1}^a m_i (\bar{y}_{(i)} - \bar{y}_{(i...)})^2 \quad (30)$$

$$SS_E = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^{m_i} (y_{(ij)} - \bar{y}_{(i)})^2 \quad (31)$$

Liczbę stopni swobody oblicza się zgodnie ze wzorami (32) i (33):

$$d \int T = c - 1 \quad (32)$$

$$d \int E = n - c \quad (33)$$

Wariancję międzygrupową i wewnątrzgrupową, zwanymi średnimi kwadratami oblicza się zgodnie ze wzorami (34) i (35):

$$MS_T = \frac{SS_T}{d \int T} \quad (34)$$

$$MS_E = \frac{SS_E}{d \int E} \quad (35)$$

Jednoczynnikową analizę wariancji F oblicza się zgodnie ze wzorem (36)

$$F = \frac{MS_T}{MS_E} \quad (36)$$

gdzie:

m_i – liczba osób w poszczególnych grupach,

c – liczba porównywanych grup w analizie wariancji, liczba poziomów czynnika,

$\bar{y}_{(\cdot)}$ – średnia ogólna, dla wszystkich obserwacji,

$\bar{y}_{(i)}$ – średnia dla danego poziomu czynnika, dla badanej grupy,

$\bar{y}_{(ij)}$ – poszczególne obserwacje w poszczególnych grupach,

SS_T – suma kwadratów międzyobiektowa, międzygrupowa,

SS_E – suma kwadratów wewnątrzobiektowa, wewnątrzgrupowa,

$d \int T$ – stopnie swobody międzyobiektowe, międzygrupowe,

$d \int E$ – stopnie swobody wewnątrzobiektowe, wewnątrzgrupowe,

MS_T – wariancja międzygrupowa,

MS_E – wariancja wewnątrzgrupowa,

F – wynik analizy wariancji.

Obliczeń dokonano przy użyciu oprogramowania OriginPro 2021b. W Tabeli 13 zawarto wyniki jednoczynnikowej analizy wariancji ANOVA. Wysoka wartość statystyki F oraz odpowiadający jej poziom prawdopodobieństwa p ($p < 0.05$) w przypadku każdej z zapraw potwierdzają statystyczną istotność modelu liniowego.

Tabela 13. Jednoczynnikowa analiza wariancji ANOVA

Jednoczynnikowa Analiza wariancji ANOVA				
Zaprawa	Suma kwadratów międzygrupowych i wewnątrzgrupowych	Średnie kwadraty międzygrupowe i wewnątrzgrupowe	Jednoczynnikowa analiza wariancji F	Prawdopodobieństwo > F
R	1450.53107	1450.53107	62.34178	0.00423
	69.80219	23.2674		
0.5 HNT	947.97407	947.97407	73.03191	0.00337
	38.94081	12.98027		
1 HNT	1578.82654	1578.82654	92.09655	0.0024
	51.4295	17.14317		
1.5 HNT	1793.96376	1793.96376	107.15367	0.00192
	50.22592	16.74197		
2 HNT	1034.70486	1034.70486	56.76451	0.00485
	54.68407	18.22802		
2.5 HNT	785.60879	785.60879	72.84598	0.00338
	32.35355	10.78452		

7. Podsumowanie i wnioski

Przeprowadzone w ramach rozprawy doktorskiej badania pozwoliły na ocenę wpływu nanometrycznych cząstek glinki kopalnianej na odporność termiczną kompozytów cementowych. Szeroki zakres badań rozpoczęto od badań wstępnych mających na celu porównanie dwóch gliniek: glinki kopalnianej z kopalni Dunino oraz glinki firmy Sigma Aldrich. Przeprowadzenie szczegółowych analiz obydwu materiałów pozwoliło na wykazanie zasadności zastosowania glinki kopalnianej jako zamiennika droższej wersji uzyskiwanej przemysłowo. Badania wstępne zakończono wyznaczeniem optymalnej ilości glinki kopalnianej, która znajdzie się w składzie zapraw cementowych poddanych badaniom zasadniczym. Po wykonaniu szeregu badań na zaprawach cementowych zaobserwowano, że częściowe zastąpienie cementu gliną kopalnianą nie wpływa na pogorszenie właściwości kompozytu cementowego. Co więcej, domieszka glinki kopalnianej znacząco poprawia właściwości mechaniczne zapraw cementowych. Głównym tematem badań było jednak przeanalizowanie odporności termicznej zapraw modyfikowanych gliną. Badania wykazały, że dodanie do zapraw cementowych glinki kopalnianej znacząco poprawia odporność na działanie wysokich temperatur. Obecność glinki w optymalnej ilości pozwala na udoskonalenie mikrostruktury na skutek wypełnienia pustych przestrzeni w matrycy. Ponadto glinka wpływa na przyspieszenie reakcji pucolanowej, co skutkuje wytworzeniem większej ilości uwodnionych produktów hydratacji takich jak wodorokrzemian wapnia C-S-H lub wodoroglinian wapnia C-A-H, co dodatkowo wzmacnia strukturę.

Wyniki przeprowadzonych badań oraz ich analiza pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

1. Glinka kopalniana przed kalcynowaniem HNT K oraz po HNT KK jak i glinka Sigma Aldrich HNT S wykazały się zbliżoną powierzchnią właściwą o wartości ok. $53 \text{ m}^2/\text{g}$. Wszystkie zmierzone powierzchnie właściwe są większe od powierzchni właściwej cementu, co skutkuje wyższą wodożądnością mieszanek z gliną.
2. Analiza granulometrii rozkładu ziaren wykazała, że materiał kopalny HNT K jest dużo drobniejszy od materiału wytwarzanego w procesie przemysłowym HNT S. Mediana rozkładu ziaren wynosi $4.808 \text{ }\mu\text{m}$ oraz $10.919 \text{ }\mu\text{m}$ odpowiednio w odniesieniu do haloizytu kopalnianego i sztucznego. Ponadto 90 % otrzymanych wartości jest mniejsze od $22.586 \text{ }\mu\text{m}$ oraz $34.732 \text{ }\mu\text{m}$ odpowiednio dla haloizytu

kopalnianej i sztucznej. HNT K wykazuje także wyższe właściwości sorpcyjne i katalityczne niż HNT S. Z uwagi na mniejszą od cementu wielkość ziaren, glinka kopalna może stanowić wypełnienie jak i uszczelnienie matrycy. Niestety badanie w sposób jednoznaczny nie wykazało obecności cząstek nanometrycznych w glince kopalnianej. Jest to spowodowane możliwością zaistnienia błędu pomiarowego, gdzie do analizy średnicy rurki haloizytowej może być pobrany zarówno wymiar długości jak i średnicy rurki. Jednak dostępna literatura potwierdza obecność nanometrycznych cząstek w glince haloizytowej z kopalni Dunino [31, 32, 34, 36, 37]. Oprócz tego, przedstawiona analiza wykazała, że glinka kopalniana jest dużo drobniejsza od glinki firmy Sigma Aldrich, w której producent na karcie produktu oznacza, że średnica cząstek wynosi od 30 do 70 nanometrów a długość od 1 do 3 mikrometrów [209].

3. Fluorescencyjna analiza rentgenowska XRF pozwoliła na sprawdzenie składu chemicznego obydwu materiałów. Zarówno w HNT K jak i HNT S znajduje się zbliżona ilość ditlenku krzemu (SiO_2) oraz tritlenku diglinu (Al_2O_3). Główną różnicą jest wysoka zawartość tlenku żelaza (III) (Fe_2O_3) w składzie haloizytu kopalnianej, która wynosi aż 23.7 %, w odniesieniu do tylko tlenku w ilości 0.5 % w składzie haloizytu sztucznie wytwarzanego. W materiale kopalnianym ilość tlenku wapnia (CaO) była aż 4-krotnie wyższa, tlenku tytanu (IV) (TiO_2) aż 60-krotnie a ilość dekatlenku tetrafosforu (P_2O_5) wyższa o 45 % w porównaniu do HNT S. W glince kopalnianej z uwagi na większą ilość zanieczyszczeń, zaobserwowano bardziej zróżnicowany skład związków takich jak tlenek magnezu (MgO), tlenek sodu (Na_2O) czy tlenek potasu (K_2O). Jedynym związkiem, którego było dwa razy więcej w HNT S był tritlenek siarki (SO_3). Należy jednak pamiętać, że składy chemiczne mogą być lokalnie zróżnicowane pod względem zawartości żelaza i innych zanieczyszczeń, z uwagi na wulkaniczne pochodzenie tego minerału.
4. Analiza mikrostruktury EDS stanowiła potwierdzenie analizy XRF z dokładnym podziałem na pierwiastki. Zawartość procentowa tlenu (O), krzemu (Si) oraz glinu (Al) jest zbliżona w odniesieniu do obydwu badanych próbek haloizytu. W składzie glinki kopalnianej znaleziono wysoką zawartość żelaza (Fe) w ilości 10.6 %. Oprócz tego analiza wykazała obecność tytanu (Ti), manganu (Mn), wapnia (Ca), sodu (Na) oraz siarki (S). Złoże w kopalni Dunino jest makroskopowo jednorodne, lecz

wulkaniczne pochodzenie minerału wpływa na niewielkie zróżnicowanie w składzie chemicznym na różnych obszarach wydobywania.

5. Analiza SEM wykazała płytkowy charakter cząstek haloizytu kopalnianego. Badany materiał nie wykazał budowy rurkowej, lecz płytkową. Oprócz tego struktura HNT S jest bardziej jednorodna pod względem składu chemicznego oraz wielkości i kształtu ziaren od HNT K.
6. Analiza dyfrakcji rentgenowej XRD wskazuje na podobieństwo obydwu materiałów, gdzie wyróżniono fazy kaolinitu i metahaloizytu z najsilniejszymi pikami przy 12, 25 i 38° w przypadku kaolinitu i przy 20° w odniesieniu do metahaloizytu. W glince kopalnianej HNT K zaobserwowano także fazę magnetytu i anatazu. Największą intensywność pików przypisano magnetytowi, czyli odmianie krystalicznej tlenku żelaza, która wpływa na rdzawo-czerwony kolor minerału. W próbce materiału HNT S wyróżniono także fazę kwarcu.
7. Podczas analizy krzywych TGA i DTG, będącej efektem analizy termogravimetrycznej, zaobserwowano trzy efekty ubytku masy w przypadku próbek haloizytu kopalnianego, natomiast w przypadku próbek haloizytu sztucznie wytwarzanego dwa. Pierwszy efekt ubytku masy spowodowany utratą wody powierzchniowej, wystąpił w obydwu materiałach. Drugi efekt, spowodowany zjawiskiem dehydratacji, objawił się tylko w przypadku glinki kopalnianej a trzeci, związany z rozkładem haloizytu w metahaloizyt, w obu materiałach. Badane minerały są do siebie bardzo podobne.
8. Badanie toksyczności wykazało biokompatybilność glinki kopalnianej a także jej właściwości ochronne. Aktywność przeciwdrobnoustrojowa HNT K może wynikać z jego formy i specyficznej koncentracji. Badany materiał jest bezpieczny i pozwala na użycie go do dalszych badań.
9. Badanie wytrzymałości na ściskanie zaczynów wykazało pozytywny wpływ glinki kopalnianej na badany parametr. Wyniki wytrzymałości na ściskanie zaczynów zmodyfikowanych obydwojoma rodzajami glinki były zbliżone, co pozwala na uznanie glinki kopalnianej jako odpowiedni materiał do poprawy właściwości mechanicznych kompozytów cementowych. Ponadto badanie wykazało, że glinka w ilości 5 % masy cementu wpływa na pogorszenie wytrzymałości na ściskanie zaczynów. Po 28 dniach

hydratacji zaobserwowano, że 5 grup zaczynów: R, S1 oraz K1, K2 i K3, osiągnęły wytrzymałość na ściskanie na poziomie min. 40.5 MPa, co wpłynęło na wybór ilości dozowanej glinki w dalszych badaniach. W badaniach zasadniczych oprócz zaprawy referencyjnej wykonano 5 zapraw, w których wagowo zastępowano cement kalcynowaną glinką kopalnianą w ilościach 0.5, 1, 1.5, 2 oraz 2.5 % masy.

- 10.** Glinka kopalniana wpływa na wzrost wytrzymałości na zginanie zapraw cementowych nawet do 10 % w odniesieniu do zaprawy referencyjnej. Jest to spowodowane efektem nanowypełnienia z uwagi na mniejszy rozmiar ziaren glinki niż cementu, co przekłada się na wzmocnienie i uszczelnienie struktury.
- 11.** Korzystny wpływ glinki kopalnianej na wytrzymałość na ściskanie zapraw cementowych zaobserwowano już od 7 dnia hydratacji. Po 28 dniach hydratacji zaprawy osiągnęły do 83 % swojej wytrzymałości rocznej. Glinka w ilości 1.5 % masy cementu przyczyniła się do wzrostu badanego parametru aż o 21 %. Dzieje się tak z 3 powodów. Pierwszym z nich jest utworzeniu zwartej, gęstej i udoskonalonej mikrostruktury dzięki wypełnieniu pustych przestrzeni między cząsteczkami cementu. Drugim jest pęcznienie glinki na skutek wchłaniania wody, co dodatkowo wzmacnia efekt wypełnienia w porach kapilarnych. Ostatnim jest wytworzenie większej ilości uwodnionych produktów hydratacji takich jak wodorokrzemian wapnia C-S-H lub wodoroglinian wapnia C-A-H na skutek przyśpieszenia reakcji pucolanowej.
- 12.** Glinka w ilości 2.5 % masy cementu pogarsza wytrzymałość na ściskanie zapraw cementowych. Przekroczenie optymalnej ilości domieszki prowadzi do powstania aglomeracji nanocząstek. W takiej aglomeracji tworzą się słabe strefy z niejednorodną strukturą hydratu, znacząco obniżające właściwości mechaniczne.
- 13.** Dodanie do zapraw cementowych glinki kopalnianej znacząco poprawia odporność na działanie wysokiej temperatury. Zaobserwowano wzrost wytrzymałości na zginanie nawet do 30 % oraz wytrzymałości na ściskanie do 52 % względem zaprawy referencyjnej.
- 14.** Wysoka temperatura znacząco osłabia strukturę i powoduje spadek wytrzymałości na zginanie i wytrzymałości na ściskanie. Po osiągnięciu przez próbki temperatury 300 °C, strata wytrzymałości na zginanie wyniosła do 43 %, a strata wytrzymałości

na ściskanie do 22 % w odniesieniu do wytrzymałości w temperaturze kontrolnej. Ta utrata wytrzymałości związana jest z powstałymi w strukturze mikropęknięciami na skutek odparowania wolnej wody, utraty wody z kruszywa, wzrostu porowatości kapilarnej i wewnętrznego ciśnienia oraz kurczenia się zaczynu cementowego. Przy temperaturze 450 °C spadek wytrzymałości na zginanie wynosił do 50 % a wytrzymałości na ściskanie do 30 %. Spowodowane jest to dalszym pojawianiem się mikropęknięć w zaczynie cementowym oraz dehydratacją żelu C-S-H. W przypadku temperatury 600 °C próbki straciły nawet 74 % swojej wytrzymałości na zginanie oraz 52 % swojej wytrzymałości na ściskanie. Odpowiada za to dehydroksylacja portlandytu oraz nagły wzrostem objętości kwarcu występujący w temperaturze 573 °C. W przypadku temperatury 800 °C spadek wytrzymałości na zginanie wynosił ponad 90 % a spadek wytrzymałości na ściskanie dochodził do 84 %. Doszło do rozkładu kruszyw wapiennych, nastąpiła druga faza dehydratacji żelu C-S-H a kruszywo i otaczający je zaczyn straciły swoją nierozzerwalność. W przypadku każdej z temperatur spadki w wytrzymałości na zginanie są wyższe niż na ściskanie, ponieważ pierwszy parametr jest bardziej zależny od mikrorys, spękań i różnych defektów struktury spowodowanych rosnącym ciśnieniem na skutek wzrostu temperatury.

- 15.** Niekorzystny wpływ glinki kopalnianej ujawnił się w pod wpływem działania niskiej temperatury. W przypadku temperatury 5 i 10 °C odnotowano spadek wytrzymałości na ściskanie po 90 dniach hydratacji odpowiednio o 14 i 10 % w odniesieniu do zaprawy referencyjnej. Dostępna literatura w tym zakresie jest jednak niewystarczająca i wymaga dalszych badań w celu dokładnego zbadania wpływu glinki haloizytowej na wytrzymałość zapraw w niskiej temperaturze hydratacji.
- 16.** Próbkę poddane działaniu niskiej temperatury tracą swoje właściwości mechaniczne. W przypadku temperatury odpowiednio 10 i 5 °C odnotowano spadki wytrzymałości na ściskanie do 32 i do 35 % w odniesieniu do zapraw sezonowanych w temperaturze kontrolnej 20 °C. Niska temperatura opóźnia rozpoczęcie procesu hydratacji, zmniejsza jego dynamikę, co wpływa na wydłużenie czasu trwania samego procesu.
- 17.** Najwyższe ubytki masy próbek po wygrzewaniu w wysokich temperaturach nastąpiły w przypadku zapraw z glinką kopalnianą, z uwagi na wyższy stopień hydratacji a także uwieszenie wody w warstwach nanoglinki haloizytowej. Największą część

masy próbki traciły podczas pierwszej fazy wygrzewania, czyli do temperatury 300 °C. W tym etapie odparowuje cała wolna woda z kruszywa i matrycy cementowej a następnie woda międzywarstwowa i kapilarna.

18. Po dodaniu do zapraw glinki kopalnianej zaobserwowano wzrost gęstości objętościowej. Przyspieszenie reakcji pucolanowej wpłynęło na powstanie większej ilości uwodnionych produktów hydratacji, a drobne cząstki glinki wypełniły wolne przestrzenie w strukturze.
19. Glinka wpływa negatywnie na absorpcję wody w zaprawie. Zaprawa referencyjna odznaczała się najniższym współczynnikiem absorpcji przez częściowe zanurzenie, współczynnikiem absorpcji wody spowodowanej podciąganiem kapilarnym oraz nasiąkliwością względem zapraw z glinką. Glinka z powodu swoich zdolności do wypełnienia i uszczelnienia struktury mogła wpłynąć na modyfikacje porów w wyniku reakcji pucolanowej i redukcję makroporów na rzecz zwiększenie się objętości mezoporów. W efekcie nastąpił swobodny transport wody. Oprócz tego dodatkowe cząsteczki wody ulokowały się w mezoporach samej glinki.
20. Obecność glinki wpływała na wzrost nasiąkliwości wygrzewanych zapraw, a sam proces powodował znaczne zwiększenie wchłaniania alkoholu z powodu zmian w mikrostrukturze kompozytu cementowego. Podczas wygrzewania w zaprawach dochodzi do całkowitej utraty wolnej wody, następnie odwodnienia żelu C-S-H z powodu utraty wody międzywarstwowej oraz odparowanie wody kapilarnej.
21. Przewodność cieplna zapraw wzrastała po dodaniu glinki kopalnianej. W przypadku zaprawy 2 HNT w temperaturze kontrolnej 20 °C zanotowano prawie 20 % wzrost współczynnika λ względem zaprawy referencyjnej. W miarę wzrostu temperatury wygrzewania, spadała wilgotność jak i przewodność cieplna zapraw, jednak w przypadku każdej temperatury wygrzewania zaobserwowano wzrost współczynnika przewodzenia ciepła na skutek dodania glinki. Spadek przewodności cieplnej po wygrzaniu spowodowany jest odparowaniem wolnej wody, następnie powstaniem mikropęknięć powodujących odkształcenia termiczne oraz rozkładem żelu C-S-H. Przy najwyższej temperaturze wygrzewania przewodność cieplna zmniejszyła się o połowę. W przypadku objętościowego ciepła właściwego, dopiero po wygrzaniu w temperaturze 450 °C widoczna jest tendencja wzrostu parametru na skutek działania

glinki kopalnianej. W niższych temperaturach to zaprawa referencyjna wykazuje najwyższe objętościowe ciepło właściwe.

- 22.** Zastosowanie glinki kopalnianej w optymalnej ilości jako częściowego zamiennika cementu, nie tylko wpływa na poprawę właściwości mechanicznych oraz odporności ogniowej kompozytów cementowych, ale również pozwala na zmniejszenie wydobycia cementu i redukcję emisji CO₂. Wykorzystanie materiałów kopalnych pozwala na znaczną oszczędność energii, ograniczenie kosztów jak i zmniejszenie zanieczyszczenia środowiska w procesie produkcyjnym. Takie działanie wpisuje się w zasady zrównoważonego rozwoju, Zielonej Nanotechnologii jak i Unijne dyrektywy w kwestiach redukcji emisji gazów.

Powyższe wnioski uzasadniają stwierdzenie, iż wykazana została prawdziwość sformułowanych w rozprawie tez. Głównym problemem jaki napotkano jest brak znormalizowania badań nad odpornością termiczną kompozytów cementowych, co niniejsza rozprawa systematyzuje. Zawiera obszerny przegląd literatury w zakresie wpływu podwyższonej temperatury na właściwości betonu, a przeprowadzone badania jak i ich analiza znajdują odniesienie do światowej literatury, uzupełniając wiedzę w zakresie wpływu podwyższonej temperatury na właściwości zapraw cementowych. Niniejsza praca nie wyczerpuje w pełni problematyki, stąd przewiduje się kontynuację badań laboratoryjnych w poniższym zakresie:

- Planuje się zbadanie wpływu warunków dojrzewania na trwałość kompozytów cementowych tj. mrozoodporność, odporność na agresję chemiczną, korozja.
- Następnym badaniem, które znajduje się w zakresie dalszych prac jest wielkość skurczu w okresie wiązania i twardnienia kompozytów cementowych.
- Aby wpisać się w zasady zrównoważonego rozwoju konieczna jest redukcja odpadów. W tym celu planuje się przeanalizowanie wpływu innych dodatków, będących odpadem w przemyśle produkcyjnym wraz z szeroko omówionym materiałem kopalnym, czyli glinką haloizytową, na właściwości kompozytów cementowych.
- W odniesieniu do wcześniej wspomnianych zasad zrównoważonego rozwoju planuje się wykonanie zapraw z kruszywem recyklatowym tj. stłuczka szklana, gruz

betonowy, gruz ceramiczny etc. i oceny wzajemnego wpływu kruszywa i glinki na końcowe parametry zaprawy.

Bibliografia

Literatura

- [1] Abdullayev E, Lvov Y. Halloysite clay nanotubes as a ceramic “skeleton” for functional biopolymer composites with sustained drug release. *J Mater Chem B*. 2013;1(23):2894. doi:10.1039/c3tb20059k.
- [2] Abdullayev E, Price R, Shchukin D, Lvov Y. Halloysite tubes as nanocontainers for anticorrosion coating with benzotriazole. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2009;1:1437–1443.
- [3] Abramowicz M, Drzymała T, Kowalski R. Praktyczne aspekty wpływu wysokiej temperatury na beton oraz fibrobeton z dodatkiem włókien polipropylenowych. Wygłoszone na: Konferencja DNI BETONU 2012, 8-10 października 2012; Wisła, Polska.
- [4] Adamczyk MJ, Kułacz K, Małycha K, Pocheć M, Orzechowski K. Haloizyt – naturalny absorber promieniowania elektromagnetycznego. *Czasopismo Wiadomości Chemiczne*. 2019;73(3-4):287-306.
- [5] Ahmed AE, Al-Shaikh AH, Arafat TI. Residual compressive and bond strength of limestone aggregate concrete subjected to elevated temperatures. *Mag Concr Res* 1992;44:117–25.
- [6] Akindahunsi AA, Avet F, Scrivener K. The Influence of some calcined clays from Nigeria as clinker substitute in cementitious systems. *Case Stud Constr Mater*. 2020;13:e00443. doi:10.1016/j.cscm.2020.e00443.
- [7] Allalou S, Kheribet R, Benmounah A. Effects of calcined halloysite nano-clay on the mechanical properties and microstructure of low-clinker cement mortar. *Case Stud Constr Mater*. 2019;10:e00213. doi:10.1016/j.cscm.2018.e00213.
- [8] Allalou S, Kheribet R, Benmounah A. Effects of calcined halloysite nano-clay on the mechanical properties and microstructure of low-clinker cement mortar. *Case Stud Constr Mater*. 2019;10:e00213. doi:10.1016/j.cscm.2018.e00213.
- [9] AL-Salami AE, Morsy MS, Taha S, Shoukry H. Physico-mechanical characteristics of blended white cement pastes containing thermally activated ultrafine nano clays. *Constr Build Mater*. 2013;47:138-145. doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.05.011.
- [10] Alujas A, Fernández R, Quintana R, Scrivener KL, Martirena F. Pozzolanic reactivity of low grade kaolinitic clays: Influence of calcination temperature and impact of calcination products on OPC hydration. *Appl Clay Sci*. 2015;108:94-101. doi:10.1016/j.clay.2015.01.028.

- [11] Amran M, Lesovik V, Tolstoy A i in. Properties and performance of polypropylene fibered high-strength concrete with an improved composite binders. *Case Stud Constr Mater*. 2022:e01621. doi:10.1016/j.cscm.2022.e01621.
- [12] Andrini L, Moreira Toja R, Conconi MS, Requejo FG, Rendtorff NM. Halloysite nanotube and its firing products: Structural characterization of halloysite, metahalloysite, spinel type silicoaluminate and mullite. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*. 2019; 234:19–26.
- [13] Annerel E, Taerwe L. Revealing the temperature history in concrete after fire exposure by microscopic analysis. *Cem Concr Res*. 2009;39:1239–1249.
- [14] Anu Mary Ealia S, Saravanakumar MP. A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application. *IOP Conf Ser*. 2017;263:032019. doi:10.1088/1757-899x/263/3/032019.
- [15] Arioiz O. Effect of elevated temperature on properties of concrete. *Fire Safety J*. 2007;42:516–522.
- [16] Arslan F, Benli A, Karatas M. Effect of high temperature on the performance of self-compacting mortars produced with calcined kaolin and metakaolin. *Constr Build Mater*. 2020;256:119497. doi:10.1016/j.conbuildmat.2020.119497.
- [17] Aydın S, Yazıcı H, Baradan B. High temperature resistance of normal strength and autoclaved high strength mortars in corporate polypropylene and steel fibers. *Constr Build Mater* 2008;22:504–12.
- [18] Bahranowski K. *Podpierane montmorillonity dotowane jonami metali przejściowych: otrzymanie, właściwości fizyko-chemiczne, przykłady zastosowań w katalizie* [rozprawa habilitacyjna]. Kraków, Polska: Akademia Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica;2000.
- [19] Balcerowiak W. *The TG base line*. *Journal of Thermal Analysis*. 1988;33:211–215.
- [20] Baran T, Ostrowski M, Francuz P. Zmniejszenie emisji CO₂ związane z wykorzystaniem ubocznych produktów w przemyśle cementowym. Wygłoszone na: Konferencja DNI BETONU 2021, 11-13 października 2021; Wisła, Polska.
- [21] Baran T, Ostrowski M, Radelczuk H, Francuz P. Możliwości zmniejszenia emisji CO₂ w procesie produkcji klinkieru portlandzkiego. *Cem Wapno Beton*. 2016;60:389-394.
- [22] Bastami M, Baghbadrani M, Aslani F. Performance of nano-Silica modified high strength concrete at elevated temperatures. *Constr Build Mater* 2014;68:402–8.
- [23] Bazant ZP, Kaplan MF. *Concrete at high temperatures: Material Properties and Mathematical Models*. London:Longman;1996.

- [24] Bediako EG, Nyankson E, Dodoo-Arhin D i in. Modified halloysite nanoclay as a vehicle for sustained drug delivery. *Heliyon*. 2018;4(7):e00689. doi:10.1016/j.heliyon.2018.e00689.
- [25] Bednarek Z, Krzywobłocka-Laurów R, Drzymała T. Wpływ wysokiej temperatury na strukturę, skład fazowy i wytrzymałość betonu. *Zeszyty Naukowe SGSP*. 2008;38:5-27.
- [26] Belkassa K, Bessaha F, Marouf-Khelifa K, Batonneau-Generb I, Comparot J, Khelifa A. Physicochemical and adsorptive properties of a heat-treated and acid-leached Algerian halloysite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2013;421:26–33.
- [27] Benhelal E, Zahedi G, Hashim H. A novel design for green and economical cement manufacturing. *Journal of Cleaner Production*. 2012;22:60-66.
- [28] Berthier P. Analyse de l'halloysite. *Ann Chim Phys*. 1826;32:332–335.
- [29] Bojarski Z, Gigla M, Stróż K, Surowiec M. *Krystalografia*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN; 2007.
- [30] Bolhassani M, A study on mechanical properties of cement paste using magnetite-silica nano-composites. *Advances in Cement Research*. 2015;27(10):571–580.
- [31] Bonnell DGR, Harper FC. *The thermal expansion of concrete*. London: National building studies. Technical Paper; 1951.
- [32] Borowiak-Paleń E. *Nanorurki węglowe*. Szczecin: PPH ZAPOL; 2010.
- [33] Brigatti MF, Galan E, Theng BGK. Chapter 2 Structures and mineralogy of clay minerals. In: Bergaya F, Theng BKG, Lagaly G, editors. *Developments in Clay Science*. 2006;1:19-86. doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01002-0.
- [34] Cebula J, Piotrowski K, Sołtys J, Sołtys M. Nowa technologia oczyszczania biogazu za pomocą haloizytowych złóż filtracyjnych. In: Ratajczak T, Rzepa G, Bajda T. *Sorbenty Mineralne*. Kraków: Wydawnictwo AGH; 2013:91–105.
- [35] Cebula J, Sołtys J. Usuwanie lotnych związków siarki z biogazu wytwarzanego w mikrobiogazowni rolnej z wykorzystaniem nowego sorbentu. In: *Ekoenergetyka – biogaz. Wyniki badań, technologie, prawo i ekonomika w rejonie Morza Bałtyckiego*, Cenian A, Gołaszewski J, Noch T. Gdańsk: Wydawnictwo GSW; 2012:58–64.
- [36] Chavarría M, Nikel PI, Pérez-Pantoja D, de Lorenzo V. The Entner-Doudoroff pathway empowers *Pseudomonas putida* KT2440 with a high tolerance to oxidative stress. *Environ Microbiol*. 2013;15(6):1772-1785. doi:10.1111/1462-2920.12069.
- [37] Cheng AL., Huang WL. Selective adsorption of hydrocarbon gases on clays and organic matter. *Org Geochem*. 2004;35:413–423.

- [38] Cheng H, Liu Q, Yang J, Zhang J, Frost RL, Thermal analysis and infrared emission spectroscopic study of halloysite-potassium acetate intercalation compound. *Thermochim. Acta.* 2010; 511:124–128.
- [39] Cho J, Waetzig GR, Udayakantha M, Hong CY, Banerjee S. Incorporation of hydroxyethylcellulose-functionalized halloysite as a means of decreasing the thermal conductivity of oilwell cement. *Sci Rep.* 2018;8(1). doi:10.1038/s41598-018-34283-0.
- [40] Cho KH, Jang BS, Kim KH, Park DW. Performance of pyrophyllite and halloysite clays in the catalytic degradation of polystyrene. *React Kinet Catal Lett.* 2006;88:43–50.
- [41] Chodkowski J. *Słownik chemiczny*. Warszawa: Wiedza Powszechna; 1982.
- [42] Chougan M, Hamidreza Ghaffar S, Nematollahi B i in. Effect of natural and calcined halloysite clay minerals as low-cost additives on the performance of 3D-printed alkali-activated materials. *Mater Amp Des.* 2022:111183. doi:10.1016/j.matdes.2022.111183.
- [43] Concrete Society. *Technical Report No. 68 Assessment, design and repair of fire-damaged concrete structures*. The Concrete Society, London, United Kingdom, 2008.
- [44] Courard L, Darimont A, Schouterden M, Ferauche F, Willem X, Degeimbre R. Durability of mortars modified with metakaolin. *Cem Concr Res.* 2003;33(9):1473-1479. doi:10.1016/s0008-8846(03)00090-5.
- [45] Cree D, Green M, Noumowé A. Residual strength of concrete containing recycled materials after exposure to fire: A review. *Constr Build Mater.* 2013;45:208-223. doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.04.005.
- [46] Cui Y, Kumar S, Rao Kona B, van Houcke D. Gas barrier properties of polymer/clay nanocomposites. *RSC Adv.* 2015;5(78):63669-63690. doi:10.1039/c5ra10333a.
- [47] Czarnecki L. *Nanotechnologia w budownictwie*. Przegląd budowlany 2011;1.
- [48] Dauter Z, Jaskolski M. Zastosowanie promieniowania synchrotronowego w krystalografii białek. in: Kowalski BJ, Paszkowicz W, Gorlich. *Promieniowanie synchrotronowe w spektroskopii i badaniach strukturalnych*. Wybrane zagadnienia. PTPS Kraków; 2011:305 – 328.
- [49] De Silva RT, Pasbakhsh P, Goh KL, Chai SP, Ismail H. Physico-chemical characterisation of chitosan/halloysite composite membranes. *Polym Test.* 2013;32(2):265-271. doi:10.1016/j.polymertesting.2012.11.006.
- [50] Delhomme F, Ambroise J, Limam A. Effects of high temperatures on mortar specimens containing Portland cement and GGBFS. *Mater Struct.* 2012;45(11):1685-1692. doi:10.1617/s11527-012-9865-7.

- [51] Demirel B, Keleştemur O. Effect of elevated temperature on the mechanical properties of concrete produced with finely ground pumice and silica fume. *Fire Saf J.* 2010;45(6-8):385-391. doi:10.1016/j.firesaf.2010.08.002.
- [52] Ding Y, Zhang C, Cao M, Zhang Y, Azevedo C. Influence of different fibers on the change of pore pressure of self-consolidating concrete exposed to fire. *Constr Build Mater.* 2016;113:456–469.
- [53] Dmitry GS, Zheludkevich M, Yasakau K, Lamaka S, Mhwald, H, Ferreira MGS. Nanocontainers for self-healing corrosion protection. *Adv Mater.* 2006;18:1672–1678.
- [54] Drzymała T. Wpływ wysokiej temperatury na zmianę wytrzymałości na zginanie zapraw cementowych modyfikowanych dodatkiem włókien polipropylenowych. *Bezpieczeństwo I Tech Pozarnicza.* 2018;(3):26-39. doi:10.12845/bitp.51.3.2018.2.
- [55] Du M, Guo B, Jia D. Thermal stability and flame retardant effects of halloysite nanotubes on poly(propylene). *Eur Polym J.* 2006;42(6):1362-1369. doi:10.1016/j.eurpolymj.2005.12.006.
- [56] Dupuis C, Beaudoin G. Discriminant diagrams for iron oxide trace element fingerprinting of mineral deposit types, *Miner. Deposita.* 2011; 46:319-335.
- [57] Dwivedi AD, Dubey SP, Sillanpää M, Kwon YN, Lee C, Varma RS. Fate of engineered nanoparticles: Implications in the environment. *Coord Chem Rev.* 2015;287:64-78. doi:10.1016/j.ccr.2014.12.014.
- [58] Elimbi A, Tchakoute HK, Njopwouo D. Effects of calcination temperature of kaolinite clays on the properties of geopolymer cements. *Constr Build Mater.* 2011;25(6):2805-2812. doi:10.1016/j.conbuildmat.2010.12.055.
- [59] Farzadnia N, Abang Ali AA, Demirboga R, Anwar MP. Effect of halloysite nanoclay on mechanical properties, thermal behavior and microstructure of cement mortars. *Cem Concr Res.* 2013;48:97-104. doi:10.1016/j.cemconres.2013.03.005.
- [60] Filice S, Bongiorno C, Libertino S i in. Structural Characterization and Adsorption Properties of Dunino Raw Halloysite Mineral for Dye Removal from Water. *Materials.* 2021;14(13):3676. doi:10.3390/ma14133676.
- [61] Flanagan DM. Industrial Minerals review 2016, Kaolin. *Mining engineering.* 2017:65-66.
- [62] Frost R, Kristof J, Horvath E, Klopogge J. Deintercalation of dimethylsulphoxide intercalated kaolinites – a DTA/TGA and Raman spectroscopic study. *Thermochim. Acta.* 1999;327(1–2):155.
- [63] Fu Y, Zhang L, Zheng J. In-Situ Deposition of Pd Nanoparticles on Tubular Halloysite Template for Initiation of Metallization. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology.* 2005;5: 558-564.

- [64] Gaj K. *Haloizyt jako perspektywiczny sorbent do usuwania siloksanów z biogazu w aspekcie jego kompleksowego oczyszczania*. Wrocław: Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej; 2016:94-105.
- [65] Garbacik A, Baran T. Produkcja cementów z dużą ilością dodatków mineralnych szansą ograniczenia emisji CO₂ w przemyśle cementowym. Wygłoszone na: IV Międzynarodowa Konferencja Naukowa Energia i środowisko w technologiach materiałów budowlanych, ceramicznych, szklarskich i ogniotrwałych, 17-19 września 2008; Karpacz, Polska.
- [66] Goldstein JI, Newbury DE, Echlin P i in. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. Springer US; 2003. doi:10.1007/978-1-4615-0215-9.
- [67] Guggenheim S, Adams JM, Bain DC i in. Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: report of the Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) Nomenclature Committee for 2006. *Clays and Clay Minerals*. 2006;54:761-772.
- [68] Hager I. Behaviour of cement concrete at high temperature. *Bull Pol Acad Sci*. 2013;61(1):145-154. doi:10.2478/bpasts-2013-0013.
- [69] Hager I, Sitarz M, Mróz K. Fly-ash based geopolymer mortar for high-temperature application – Effect of slag addition. *J Clean Prod*. 2021;316:128168. doi:10.1016/j.jclepro.2021.128168.
- [70] Hakamy A, Shaikh FUA, Low IM. Characteristics of nanoclay and calcined nanoclay-cement nanocomposites. *CompositesB*. 2015;78:174-184. doi:10.1016/j.compositesb.2015.03.074.
- [71] Hakamy A, Shaikh FUA, Low IM. Thermal and mechanical properties of hemp fabric-reinforced nanoclay-cement nanocomposites. *J Mater Sci*. 2014;49(4):1684e94.
- [72] Han C, Hwang Y, Yang S, Gowripalan N. Performance of spalling resistance of high performance concrete with polypropylene fiber contents and lateral confinement. *Cem Concr Res*. 2005;35:1747-1753.
- [73] Hanaa F, Albert N, Sébastien R. Self-consolidating concrete subjected to high temperature: Mechanical and physicochemical properties. *Cem Concr Res* 2009;39(12):1230–38. doi:10.1016/j.cemconres.2009.08.001.
- [74] Handoo SK, Agarwal S, Agarwal SK. Physicochemical, mineralogical, and morphological characteristics of concrete exposed to elevated temperatures. *Cem Concr Res*. 2002;32(7):1009-1018. doi:10.1016/s0008-8846(01)00736-0.
- [75] Harada T, Takeda J, Yamane S, Furumura F, Kesler CE. *Strength, elasticity, and thermal properties of concrete subjected to elevated temperatures*. In: Kesler CE. ACI Seminar on Concrete for Nuclear Reactors. ACI SP. 1972;34-21:377–406.

- [76] Hardy T, Kordylewski W, Mościcki K. Use of aluminosilicate sorbents to control KCl vapors in biomass combustion gases. *J Power Technol.* 2013;93:37–43.
- [77] Harmathy TZ. Thermal properties of concrete at elevated temperatures. *Journal of Materials.* 1970;5:47–74.
- [78] Haw TT, Hart F, Rashidi A, Pasbakhsh P. Sustainable cementitious composites reinforced with metakaolin and halloysite nanotubes for construction and building applications. *Appl Clay Sci.* 2020;188:105533. doi:10.1016/j.clay.2020.105533.
- [79] Helal MA, Heiza KhM. Effect of fire and high temperature on the properties of self compacted concrete. *Adv FRP Comp Civil Eng.* 2012:433–439.
- [80] Ho CM, Tsai WT. Effect of Elevated Temperature on the Strength and Ultrasonic Pulse Velocity of Glass Fiber and Nano-Clay Concrete. *Adv Mater Res.* 2010;163-167:1532-1539. doi:10.4028/www.scientific.net/amr.163-167.1532.
- [81] Horszczaruk E, Mijowska E, Cendrowski K, Sikora P. Influence of the new method of nanosilica addition on the mechanical properties of cement mortars. *Cem Lime Concr* 2014;5:308-15.
- [82] Horszczaruk E, Sikora P, Cendrowski K, Mijowska E. The effect of elevated temperature on the properties of cement mortars containing nanosilica and heavyweight aggregates. *Constr Build Mater.* 2017;137:420–431.
- [83] Horszczaruk E, Sikora P, Zaporowski P. Mechanical properties of shielding concrete with magnetite aggregate subjected to high temperature. *Procedia Eng.* 2015;108:39-46. doi:10.1016/j.proeng.2015.06.117.
- [84] Huseien GF. A Review on Concrete Composites Modified with Nanoparticles. *J Compos Sci.* 2023;7(2):67. doi:10.3390/jcs7020067.
- [85] Ibrahim RK, Hamid R, Taha MR. Fire resistance of high-volume fly ash mortars with nanosilica addition. *Constr Build Mater* 2012;36:779–786.
- [86] Ibrahim RK, Ramyar K, Hamid R, Raihan Tah M. The effect of high temperature on mortars containing silica fume. *J Appl Sci.* 2011;11(14):2666-2669. doi:10.3923/jas.2011.2666.2669.
- [87] Irshidat MR, Al-Saleh MH. Thermal performance and fire resistance of nanoclay modified cementitious materials. *Constr Build Mater.* 2018;159:213–219.
- [88] Ivask A, Kurvet I, Kasemets K i in. Size-Dependent toxicity of silver nanoparticles to bacteria, yeast, algae, crustaceans and mammalian cells in vitro. *PLoS ONE.* 2014;9(7):e102108. doi:10.1371/journal.pone.0102108.
- [89] Jamróży Z. *Beton i jego technologie.* Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN; 2008.

- [90] Jawaid M, Qaiss AE, Bouhfid R, red. *Nanoclay Reinforced Polymer Composites*. Springer Singapore; 2016. doi:10.1007/978-981-10-0950-1.
- [91] Jittabut P, Pinitsoontorn S, Thongbai P, Amornkitbamrung V, Chindaprasirt P. Effect of nano-silica addition on the mechanical properties and thermal conductivity of cement composites. *Chiang Mai J. Sci.* 2016;43(5):1160-1170.
- [92] Joussein E, Petit S, Churchman J, Theng B, Righi D, Delvaux B. Halloysite clay minerals — a review. *Clay Miner.* 2005;40(4):383-426. doi:10.1180/0009855054040180.
- [93] Kalifa P, Chene G, Galle C. High-temperature behavior of HPC with polypropylene fibres: from spalling to microstructure. *Cem Concr Res* 2001;31:1487–99.
- [94] Kalpakjian S. *Manufacturing processes for engineering materials*. India. Pearson Education India; 1984.
- [95] Karatas M, Benli A, Arslan F. The effects of kaolin and calcined kaolin on the durability and mechanical properties of self-compacting mortars subjected to high temperatures. *Constr Build Mater.* 2020;265:120300. doi:10.1016/j.conbuildmat.2020.120300.
- [96] Karski L. *System handlu uprawnieniami do emisji gazów cieplarnianych*. Warszawa: Wolters Kluwer; 2012:383.
- [97] Khan M, Cao M, Chaopeng X, Ali M. Experimental and analytical study of hybrid fiber reinforced concrete prepared with basalt fiber under high temperature. *Fire Mater.* 2022;46: 205–226.
- [98] Khatib JM. Low temperature curing of metakaolin concrete. *J Mater Civ Eng.* 2009;21(8):362-367. doi:10.1061/(asce)0899-1561(2009)21:8(362).
- [99] Khoury GA. Compressive strength of concrete at high temperatures: a reassessment. *Mag Concr Res* 1992;44:291–309.
- [100] Khoury GA. *Effect of heat on concrete material*. Imperial college report. 1995:73.
- [101] Khunová V, Kováčová M, Olejníková P i in. Antibacterial Electrospun Polycaprolactone Nanofibers Reinforced by Halloysite Nanotubes for Tissue Engineering. *Polymers.* 2022;14(4):746. doi:10.3390/polym14040746.
- [102] Klieger P. *Effect of Mixing and Curing Temperature on Concrete Strength*. Portland Cement Association; 1958.
- [103] Kohyama N. Observation of the hydrated form of tubular halloysite by an electron microscope equipped with an environmental cell. *Clays Clay Miner.* 1978;26(1):25-40. doi:10.1346/ccmn.1978.0260103.

- [104] Kordek J, Gawenda T, Kępyś W. Powierzchnia właściwa proszków, porównanie wyników policzonych i zmierzonych metodami przepływowymi i adsorpcyjnymi. *Górnictwo i Geoinżynieria*. 2006;30(3/1):147-154.
- [105] Korolkovas A. Fast X-ray diffraction (XRD) tomography for enhanced identification of materials. *Sci Rep*. 2022;12(1). doi:10.1038/s41598-022-23396-2.
- [106] Kotal M, Bhowmick AK. Polymer nanocomposites from modified clays: Recent advances and challenges. *Prog Polym Sci*. 2015;51:127-187. doi:10.1016/j.progpolymsci.2015.10.001.
- [107] Kou SC, Poon CS, Etxeberria M. Residue strength, water absorption and pore size distributions of recycled aggregate concrete after exposure to elevated temperatures. *Cem Concr Compos*. 2014;53:73-82.
- [108] Kowalski R. Wpływ wysokiej temperatury na cechy mechaniczne betonu. *Inżynieria i Budownictwo*. 2010;66(10):533-538.
- [109] Kowalski R. Obliczeniowa ocena nośności zginanych elementów żelbetowych w sytuacji pożaru. *Prace Naukowe Politechniki Warszawskiej*. 2008;149:3-182.
- [110] Kristensen L, Hansen TC. Cracks in concrete core due to fire or thermal heating shock. *ACI Materials Journal*. 1994;91(5):453-459.
- [111] Kristiawan SA, Sunarmasto, Ridlo MM. Sorptivity of self-compacting concrete with high volume fly ash and its eco-mechanical-durability performance. *IOP Conf Ser*. 2018;442:012002. doi:10.1088/1757-899x/442/1/012002.
- [112] Kurczewska J, Cegłowski M, Schroeder G. PAMAM-halloysite Dunino hybrid as an effective adsorbent of ibuprofen and naproxen from aqueous solutions. *Appl Clay Sci*. 2020;190. doi:10.1016/j.clay.2020.105603.
- [113] Kurdowski W, Szelaąg H. Korozja betonu wywołana opóźnionym powstawaniem ettringitu. In: *Awarie Budowlane 2011*. Szczecin – Międzyzdroje, Polska, 24–27 maja; 2011:1119-1126.
- [114] Kurdowski W. *Chemia cementu i betonu*. Kraków: Wydawnictwo Polski Cement Wydawnictwo Naukowe PWN; 2010.
- [115] L'azaro BB. *Halloysite and kaolinite: two clay minerals with geological and technological importance*. Real Academia de Ciencias. Zaragoza. 2015;70:1-33.
- [116] Labus M. Zastosowanie metod termicznych TG/DSC do celów prospekcji naftowej. *Naft Gaz*. 2019;75(1):3-9. doi:10.18668/ng.2019.01.01.
- [117] Lai X, Agarwal M, Lvov YM, Pachpande C, Varahramyan K, Witzmann FA. Proteomic profiling of halloysite clay nanotube exposure in intestinal cell co-culture. *J Appl Toxicol*. 2013;11:1316-1329.

- [118] Lampropoulou P, Papoulis D. Halloysite in different ceramic products: a review. *Materials*. 2021;14(19):5501. doi:10.3390/ma14195501.
- [119] Larrard F. *Construire en Béton-L'essentiel sur les Matériaux*. Paris: Presse de l'ENPC; 2002.
- [120] Larsen MU, Seward M, Tripathi A, Shapley NC. Biocompatible nanoparticles trigger rapid bacteria clustering. *Biotechnol Prog*. 2009;25(4):1094-1102. doi:10.1002/btpr.179.
- [121] Lee J, XiY, William K, Jung Y. A multi scale model for modulus of elasticity of concrete at high temperatures. *Cem Concr Res*. 2009;39:754–762.
- [122] Lee SJ, Kim SH, Won JP. Strength and fire resistance of a high-strength nano-polymer modified cementitious composite. *Compos Struct*. 2017;173:96-105. doi:10.1016/j.compstruct.2017.04.012.
- [123] Li GY, Wang PM, Zhao X. Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes. *Carbon*. 2005;43(6):1239-1245. doi:10.1016/j.carbon.2004.12.017.
- [124] Li H, Xiao H, Yuan J, Ou J. Microstructure of cement mortar with nano-particles. *Composites: Part B*. 2004;35:185-189.
- [125] Liao K, Chang P, Peng Y, Yang CA. Study on characteristics of interfacial transition zone in concrete. *Cem Concr Res*. 2004;34:977-989.
- [126] Lima EH, Cardoso DC. Residual strength of reinforced concrete stub columns subject to moderate temperatures. *Rev IBRACON Estrut Mater*. 2021;14(3). doi:10.1590/s1983-41952021000300011.
- [127] Liu H, Jin J, Yu Y i in. Influence of halloysite nanotube on hydration products and mechanical properties of oil well cement slurries with nano-silica. *Constr Build Mater*. 2020;247:118545. doi:10.1016/j.conbuildmat.2020.118545.
- [128] Liu HY, Du L, Zhao YT, Tian WQ. In Vitro Hemocompatibility and Cytotoxicity Evaluation of Halloysite Nanotubes for Biomedical Application. *J Nanomater*. 2015;16. [216]
- [129] Liu JC, Tan KH, Yao Y. A new perspective on nature of fire-induced spalling in concrete. *Constr Build Mater*. 2018;184:581–590.
- [130] Liu M, Zhou Z, Zhang X, Yang X, Cheng X. The synergistic effect of nano- silica with blast furnace slag in cement based materials. *Constr Build Mater*. 2016;126: 624-631.
- [131] Liu X, Ye G, Schutter GD. On the mechanism of polypropylene fibers in preventing fire spalling in self-compacting and high-performance cement paste. *Cem Concr Res*. 2008;38:487-499.

- [132] Lutyński M, Sakiewicz P, Lutyńska S. Characterization of Diatomaceous Earth and Halloysite Resources of Poland. *Minerals*. 2019;9:670.
- [133] Lvov Y, Abdullayev E. Functional polymer–clay nanotube composites with sustained release of chemical agents. *Prog Polym Sci*. 2013;38(10-11):1690-1719. doi:10.1016/j.progpolymsci.2013.05.009.
- [134] Łomotowski JI, Burszta-Adamiak E, Kęszycka M. *Metody i techniki optyczne w badaniach zawiesin*. Monografie Instytutu Badań Systemowych PAN, Warszawa. 2008; t.58.
- [135] Ma Q, Guo R, Zhao Z, Lin Z, He K. Mechanical properties of concrete at high temperature—A review. *Constr Build Mater*. 2015;93:371-383. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.05.131.
- [136] Macewan MDC. *Nature*; 1946.
- [137] Malacarne CS, Longhi MA, Silva MR, Gonçalves JP, Rodríguez ED, Kirchheim AP. Influence of low-grade materials as clinker substitute on the rheological behavior, hydration and mechanical performance of ternary cements. *Case Stud Constr Mater*. 2021;15:e00776. doi:10.1016/j.cscm.2021.e00776.
- [138] Maness PC, Smolinski S, Blake DM, Huang Z, Wolfrum EJ, Jacoby WA. Bactericidal Activity of Photocatalytic TiO₂ Reaction: toward an Understanding of Its Killing Mechanism. *Appl Environ Microbiol*. 1999;65(9):4094-4098. doi:10.1128/aem.65.9.4094-4098.1999.
- [139] Marini L. Chapter 5 – *The Product Solid Phases*. In: *Developments in Geochemistry*. Elsevier. 2007; 11:79-167. doi.org/10.1016/S0921-3198(06)80025-6.
- [140] Markarian J. Automotive and packaging offer growth opportunities for nanocomposites. *Plast Addit Compound*, 2005;7:18-21.
- [141] Maso JC. La liaison pâte-granulats. in: Baron J, Sauterey R.(Eds). *Le Béton Hydraulique*. Paris: Presse de l'ENPC;1982:247–259.
- [142] Massaro M, Amorati R, Cavallaro G i in. Direct chemical grafted curcumin on halloysite nanotubes as dual-responsive prodrug for pharmacological applications. *Colloids Surf B*. 2016;140:505-513. doi:10.1016/j.colsurfb.2016.01.025.
- [143] Mehmel M. *Über die Struktur von Halloysit und Metahalloysit*. *Zeits Krist*. 1935;90:35–43.
- [144] Memon SA, Shah SF, Khushnood RA, Baloch WL. Durability of sustainable concrete subjected to elevated temperature – A review. *Constr Build Mater*. 2019;199:435-455. doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.12.040.

- [145] Mendes A, Sanjayan JG, Gates WP, Collins F. The influence of water absorption and porosity on the deterioration of cement paste and concrete exposed to elevated temperatures, as in a fire event. *Cem Concr Compos.* 2012;34(9):1067-1074. doi:10.1016/j.cemconcomp.2012.06.007.
- [146] Messaoudene I, Ezziane M, Lahouassa A, Kaaloul S, Molez L. Physico- mechanical and microstructural effects of water/cement ratio on the mortars upon heating. *Journal of Materials and Engineering Structures.* 2021; 8 (2):279-286.
- [147] Meyer-Ottens C. *The question of spalling of concrete structural elements under fire loading*, PhD Thesis. Technical University of Braunschweig; 1972.
- [148] Meyers SL. How temperature and moisture changes may affect the durability of concrete. *Rock Products.* 1951;54(8):153–157.
- [149] Mindeguia JC, Pimienta P, Noumowé A, Kanema M. Temperature, pore pressure and mass variation of concrete subjected to high temperature. *Cem Concre Res.* 2010;40:477–487.
- [150] Mitsuo O, Shinya U, Toshiro K. Study of mechanisms of explosive spalling in high-strength concrete at high temperatures using acoustic emission. *Constr Build Mater.* 2012;37:621–628.
- [151] Morsy M, Rashad A, Shebl S. Effect of elevated temperature on compressive strength of blended cement mortar. *Build Res J.* 2008;56(2-3):173-185.
- [152] Morsy MS, Al-Salloum YA, Abbas H, Alsayed SH. Behavior of blended cement mortars containing nano-metakaolin at elevated temperatures. *Constr Build Mater.* 2012;35:900-905. doi:10.1016/j.conbuildmat.2012.04.099.
- [153] Morsy MS, Alsayed SH, Aqel M. Effect of nano-clay on mechanical properties and microstructure of ordinary Portland cement mortar. *Int J Civic Environ.* 2010;10:23–27.
- [154] Morsy MS, Alsayed SH, Aqel M. Hybrid effect of carbon nanotube and nano-clay on physico-mechanical properties of cement mortar. *Constr Build Mater.* 2011;25:145–149.
- [155] Muduli R, Mukharjee BB. Effect of incorporation of metakaolin and recycled coarse aggregate on properties of concrete. *J. Cleaner Prod.* 2019;209:398–414.
- [156] Muhammad A, Thienel KC, Sposito R. Suitability of Clinker Replacement by a Calcined Common Clay in Self-Consolidating Mortar – Impact on Rheology and Early Age Properties. *Minerals.* 2022;12(5):625. doi:10.3390/min12050625.
- [157] Murphy Z, Kent M, Freeman C, Landge S, Koricho E. Halloysite nanotubes functionalized with epoxy and thiol organosilane groups to improve fracture toughness in nanocomposites. *SN Appl Sci.* 2020;2(12). doi:10.1007/s42452-020-03909-2.

- [158] Musso S, Tulliani JM, Ferro G, Tagliaferro A. Influence of carbon nanotubes structure on the mechanical behavior of cement composites. *Compos Sci Technol*. 2009;69(11-12):1985-1990. doi:10.1016/j.compscitech.2009.05.002.
- [159] Nadeem A, Memon SA, Lo TY. Qualitative and quantitative analysis and identification of flaws in the microstructure of fly ash and metakaolin blended high performance concrete after exposure to elevated temperatures. *Constr Build Mater*. 2013;38:731-741. doi:10.1016/j.conbuildmat.2012.09.062.
- [160] Nadeem A, Memon SA, Lo TY. The performance of Fly ash and Metakaolin concrete at elevated temperatures. *Constr Build Mater*. 2014;62:67-76. doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.02.073.
- [161] Nasrollahzadeh M, Sajjadi M, Sajadi SM, Issaabadi Z. Chapter 5 – Green Nanotechnology. In: Nasrollahzadeh M, Sajjadi M, Sajadi SM, Issaabadi Z, Atarod M. An Introduction to Green Nanotechnology. *Interface Science and Technology*. 2019;28:145-198.
- [162] Nassif AY, Petrou MF. Influence of cold weather during casting and curing on the stiffness and strength of concrete. *Constr Build Mater*. 2013;44:161–167. doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.03.016
- [163] Naus DJ. *A compilation of elevated temperature concrete material property data and information for use in assessments of nuclear power plant reinforced concrete structures*. US Nuclear Regulatory Commission, Office of Nuclear Regulatory Research; 2010.
- [164] Naus DJ. *The Effect of Elevated Temperature on Concrete Materials and Structures—A Literature Review*; 2005.
- [165] Nehdi ML. Clay in cement-based materials: Critical overview of state-of-the-art. *Constr Build Mater*. 2014;51:372-382.
- [166] Neville AM. *Właściwości betonu*. Kraków: Polski Cement Sp. z o.o.; 2000.
- [167] Norhasri MM, Hamidah MS, Fadzil AM. Applications of using nano material in concrete: A review. *Constr Build Mater*. 2017;133:91–97.
- [168] Ogrodnik P, Zegardło B, Halicka A. Wstępna analiza możliwości zastosowania odpadów ceramiki sanitarnej w funkcji kruszywa do betonów pracujących w warunkach wysokich temperatur. *Bezpieczeństwo i Technika Pożarnicza*. 2012;1:49–56.
- [169] Ortiz J, Aguado A, Agulló L, García T, Zermeño M. Influence of environmental temperature and moisture content of aggregates on the workability of cement mortar. *Constr Build Mater*. 2009;23(5):1808-1814. doi:10.1016/j.conbuildmat.2008.09.016.

- [170] Ouyang J, Mu D, Zhang Y, Yang H. Mineralogy and Physico-Chemical Data of Two Newly Discovered Halloysite in China and Their Contrasts with Some Typical Minerals. *Minerals*. 2018;8(3):108. doi:10.3390/min8030108.
- [171] Paiva LBD, Morales AR, Diaz FRV. Organoclays: Properties, preparation and applications. *Appl Clay Sci*. 2008;42:8-24.
- [172] Pajdak A, Skoczylas N, Szymanek A, Lutyński M, Sakiewicz P. Sorption of CO₂ and CH₄ on Raw and Calcined Halloysite—Structural and Pore Characterization Study. *Materials*. 2020;13(4):917. doi:10.3390/ma13040917.
- [173] Palleroni NJ. Pseudomonas. in: Whitman WB. *Bergey's Manual of Systematics of Archaea and Bacteria*. New Jersey: John Wiley and Sons Inc.; 2015(1). doi:10.1002/9781118960608.gbm01210.
- [174] Piasta J, Sawicz Z, Rudzinski L. Changes in the structure of hardened cement paste due to high temperature. *Mater Constr*. 1984;17(4):291-296. doi:10.1007/bf02479085.
- [175] Piasta J. Heat deformations of cement pastes phases and the microstructures of cement paste. *Mater Struct* 1984;17:415–20.
- [176] Plechawski S. Odporność betonu na pękanie w temperaturach pożarowych. *Przegląd Budowlany*. 2019;90(7-8):90-96.
- [177] Poon CS, Azhar S, Anson M, Wong YL. Comparison of the strength and durability performance of normal- and high strength pozzolanic concretes at elevated temperatures. *Cem Concr Res* 2001;31:1291–300.
- [178] Powers TC, Brownyard TL. Studies of the Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste. *ACI J Proc*. 1946;43(9). doi:10.14359/15302.
- [179] Pronobis M, Kalisz S, Majcher J, Wasylów J, Sołtys J. Możliwości zastosowania biomasy w ciepłownictwie ze szczególnym podkreśleniem biomasy AGRO jako paliwa zastępującego węgiel z uwzględnieniem aspektów ekonomicznych i technicznych. *INSTAL*. 2020;3. doi:10.36119/15.2020.3.2.
- [180] Quick J, Cumley N, Wearn CM i in. Seeking the source of Pseudomonas aeruginosa infections in a recently opened hospital: an observational study using whole-genome sequencing. *BMJ Open*. 2014;4(11):e006278. doi:10.1136/bmjopen-2014-006278.
- [181] Ramezani-pour AA, Bahram Jovein H. Influence of metakaolin as supplementary cementing material on strength and durability of concretes. *Constr and Building materials*. 2012;30(201):470-479.
- [182] Ratajczak T, Hycnar E, Bożęcki P. *Kryterium mineralogiczne jako element oceny przydatności niektórych polskich surowców ilastych do budowy przesłon*

- hydroizolacyjnych*, studia, rozprawy, monografie 194, wydawnictwo instytutu gospodarki surowcami mineralnymi i energią. Kraków: PAN; 2015.
- [183] Razzaghian Ghadikolaee M, Habibnejad Korayem A, Sharif A, Ming Liu Y. The halloysite nanotube effects on workability, mechanical properties, permeability and microstructure of cementitious mortar. *Constr Build Mater.* 2021;267:120873. doi:10.1016/j.conbuildmat.2020.120873.
- [184] Recent Advances on Surface Modification of Halloysite Nanotubes for Multifunctional Applications. *Appl Sci.* 2017;7(12):1215. doi:10.3390/app7121215.
- [185] Rechowicz M. *Wpływ warunków spiekania na właściwości i morfologię sorbentów haloizytowych* [praca inżynierska]. Kraków, Polska. Politechnika Krakowska; 2016.
- [186] Ripani M, Xargay H, Iriarte I, Bernardo K, Caggiano A, Folino P. Thermal action on normal and high strength cement mortars. *Appl Sci.* 2020;10(18):6455. doi:10.3390/app10186455.
- [187] Saad M, Abo-El-Enein SA, Hanna GB, Kotkata MF. Effect of temperature on physical and mechanical properties of concrete containing silica fume. *Cem Concr Res* 1996;26(5):669–75.
- [188] Sabuncu AC, Grubbs J, Qian S, Abdel-Fattah TM, Stacey MW, Beskok A. Probing nanoparticle interactions in cell culture media. *Colloids Surf B.* 2012;95:96-102. doi:10.1016/j.colsurfb.2012.02.022.
- [189] Sakiewicz P, Lutynski M, Sołtys J, Pytlinski A. Purification of halloysite by magnetic separation. *Physicochemical Problems of Mineral Processing.* 2016;52(2):991–1001.
- [190] Sakiewicz P, Nowosielski R, Pilarczyk W, Gołombek K, Lutyński M. Selected properties of the halloysite as a component of Geosynthetic Clay Liners (GCL). *J Achiev Mater Manuf Eng.* 2011;48:177–191.
- [191] Saklar S, Yorukogul A. Effects of acid leaching on halloysite. *Physicochemical problems of Mineral Processing.* 2015;51(1):83-94.
- [192] Sánchez-Fernández A, Peña-Parás L, Vidaltamayo R i in. Synthesization, Characterization, and in Vitro Evaluation of Cytotoxicity of Biomaterials Based on Halloysite Nanotubes. *Materials.* 2014;7(12):7770-7780. doi:10.3390/ma7127770.
- [193] Sanytsky M, Kropyvnytska T, Gorpyanko O. Book of abstraktu 15th ICC. Prague; 2019: 188.
- [194] Sanytsky M, Ushero-Marshak A, Kropyvnytska T, Heviuk I. Performance of multicomponent Portland cements containing granulated blast furnace slag, zeolite, and limestone. *Cem Wapno Beton.* 2020;25(5):416-427. doi:10.32047/CWB.2020.25.5.7.

- [195] Sarshar R, Khoury GA. Material and environmental factors influencing the compressive strength of unsealed cement paste and concrete at high temperatures. *Mag Concr Res* 1993;45:51–61.
- [196] Satish S, Tharmavaram M, Rawtani D. Halloysite nanotubes as a nature's boon for biomedical applications. *Nanobiomedicine*. 2019;6. doi:10.1177/1849543519863625.
- [197] Scanlon J, McDonald J. *Thermal Properties*. ASTM International, American Society for Testing and Materials; 1994.
- [198] Shabeer TP, Saha A, Gajbhiye VT, Gupta S, Manjaiah KM, Varghese E. Exploitation of Nano-Bentonite, Nano-Halloysite and Organically Modified Nano-Montmorillonite as an Adsorbent and Coagulation Aid for the Removal of Multi-Pesticides from Water: A Sorption Modelling Approach. *Water Air Amp Soil Pollut*. 2015;226(3). doi:10.1007/s11270-015-2331-8.
- [199] Shah J, Jan MR. Polystyrene degradation studies using Cu supported catalysts. *J Anal Appl Pyrolysis*. 2014;109:196–204.
- [200] Shebl S, Allie L, Morsy M, Aglan H. Mechanical behavior of activated nano silicate filled cement binders. *J Mater Sci* 2009;44(6):1600e6.
- [201] Shebl S, Seddeq HS, Aglan HA. Effect of micro-silica loading on the mechanical and acoustic properties of cement pastes. *Constr Build Mater*. 2011;25:3903–3908.
- [202] Si-Ahmed M, Belakrouf A, Kenai S. Influence of Metakaolin on the Performance of Mortars and Concretes. *World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Civil and Environmental Engineering* 2012;6(11):1110:1113.
- [203] Siddique R, Kaur D. Properties of concrete containing ground granulated blast furnace slag (GGBFS) at elevated temperatures. *J Adv Res*. 2012;3(1):45-51. doi:10.1016/j.jare.2011.03.004.
- [204] Siemienuk J, Szatyłowicz E. Zmniejszenie Emisji CO₂ w Procesie Produkcji Cementu. *Civil and Environmental Engineering*. 2018;9:81-87.
- [205] Sikora P, Augustyniak A, Cendrowski K i in. Characterization of Mechanical and Bactericidal Properties of Cement Mortars Containing Waste Glass Aggregate and Nanomaterials. *Materials*. 2016;9(8):701. doi:10.3390/ma9080701.
- [206] Sikora P, Augustyniak A, Cendrowski K, Nawrotek P, Mijowska E. Antimicrobial Activity of Al₂O₃, CuO, Fe₃O₄, and ZnO Nanoparticles in Scope of Their Further Application in Cement-Based Building Materials. *Nanomaterials*. 2018;8(4):212. doi:10.3390/nano8040212.
- [207] Singh SB, Munjal P, Thammishetti N. Role of water/cement ratio on strength development of cement mortar. *J Build Eng*. 2015;4:94-100. doi:10.1016/j.job.2015.09.003.

- [208] Skibińska M. The sorption capability of halloysite. *Ann Univ Mariae Curie Skłodowska Sect AA Chem.* 2017;72(1):47. doi:10.17951/aa.2017.72.1.47.
- [209] Skoczylas K, Rucińska T. The effects of low curing temperature on the properties of cement mortars containing nanosilica. *Nanotechnol Constr Sci Internet J.* 2019;11(5):536-544. doi:10.15828/2075-8545-2019-11-5-536-544.
- [210] Stefanidou M, Papayianni I. Influence of nano-SiO₂ on the Portland cement pastes. *Compos Part B.* 2012;43(6):2706e10.
- [211] Szczepanik B, Rogala P, Słomkiewicz PM, Banas D, Kubala-Kukuś A, Stabrawa I. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of TiO₂-halloysite and Fe₂O₃-halloysite nanocomposites for photodegradation of chloroanilines in water. *Appl Clay Sci.* 2017;149:118-126.
- [212] Szczepanik B, Słomkiewicz P, Garnuszek M i in. The effect of chemical modification on the physico-chemical characteristics of halloysite: FTIR, XRF, and XRD studies. *J Mol Struct.* 2015;1084:16-22. doi:10.1016/j.molstruc.2014.12.008.
- [213] Szczygielska A, Kijeński J. Zastosowanie haloizytu jako napełniacza do modyfikacji polipropylenu. Część I. Charakterystyka haloizytu jako napełniacza. *Kompozyty.* 2010;10(2): 181–185.
- [214] Szpilska K. Polyolefin-matrix composites with modified halloysite nanotubes. Kompozyty poliolefinowe napełnione modyfikowanymi nanorurkami haloizytowymi. *PRZEM CHEM.* 2015;1(12):80-82. doi:10.15199/62.2015.12.7.
- [215] Szuflicki M, Malon A, Tymiński M. *Bilans Zasobów Złóż Kopalni w Polsce wg Stanu na 31 XII 2018 r.* Warszawa: Państwowy Instytut Geologiczny-Państwowy Instytut Badawczy; 2019.
- [216] Szummer A. *Podstawy ilościowej mikroanalizy rentgenowskiej.* Warszawa: Wydawnictwo NaukowoTechniczne; 1994.
- [217] Tanyildizi H, Coskun A. An experimental investigation of bond and compressive strength of concrete with mineral admixtures at high temperature. *Arab J Sci Eng* 2008;33(2B):443–9.
- [218] Thamaphat K, Limsuwan P, Ngotawornchai B. Phase characterization of TiO₂ powder by XRD and TEM. *Agriculture and Natural Resources*, 2008, 42.5:357-361.
- [219] Toropovs N, Lo Monte F, Wyrzykowski M i in. Real-time measurements of temperature, pressure and moisture profiles in High-Performance Concrete exposed to high temperatures during neutron radiography imaging. *Cem Concr Res.* 2015;68:166-173. doi:10.1016/j.cemconres.2014.11.003.
- [220] Vajtai R, red. Springer Handbook of Nanomaterials. *Springer Berlin Heidelberg*; 2013. doi:10.1007/978-3-642-20595-8.

- [221] Verma NK, Moore E, Blau W, Volkov Y, Babu RP. Cytotoxicity evaluation of nanoclays in human epithelial cell line A549 using high content screening and real-time impedance analysis. *J Nanopart Res.* 2012;14(1137).
- [222] Wada K. Lattice expansion of kaolin minerals by treatment with potassium acetate. *Am Mineral.* 1961;46:78–91.
- [223] Walker S, Bloem DL, Mullen WG. Effects of temperature changes on concrete as influenced by aggregates. *ACI Journal Proceedings.* 1952;48(4):661–679.
- [224] Wang G, Zhang C, Zhang B, Li Q, Shui Z. Study on the high-temperature behavior and rehydration characteristics of hardened cement paste. *Fire Mater* 2015;39:741–750.
- [225] Wang R, Hashimoto K, Fujishima A i in. Light-induced amphiphilic surfaces. *Nature.* 1997;288:431-432.
- [226] Wang W, Liu X, Guo L, Duan P. Evaluation of properties and microstructure of cement paste blended with metakaolin subjected to high temperatures. *Materials.* 2019;12(6):941. doi:10.3390/ma12060941.
- [227] Wang WC. Compressive strength and thermal conductivity of concrete with nanoclay under various high-temperatures. *Constr Build Mater.* 2017;147:305–311.
- [228] Wei X, Li D, Ming F, Yang C, Chen L, Liu Y. Influence of low-temperature curing on the mechanical strength, hydration process, and microstructure of alkali-activated fly ash and ground granulated blast furnace slag mortar. *Constr Build Mater.* 2021;269:121811. doi:10.1016/j.conbuildmat.2020.121811.
- [229] Wesołowski M, Skrzypczak P, Hauser J. Parametry cieplne wpływające na dokładność modelowania procesu nagrzewania indukcyjnego. *Poznan University Of Technology Academic Journals.* 2016;88:239-250.
- [230] Wiercik P, Ludziejewska J, Kuśnierz M, Burszta-Adamiak E. Charakterystyka rozkładów wielkości cząstek zawieszin zawartych w popłuczynach pochodzących z różnych faz płukania filtrów do odżelaziania i odmanganiania. *Przegląd Naukowy Inżynieria i Kształtowanie Środowiska,* 2016;25(2):130-141.
- [231] Wierzbicka E, Legocka I, Wardzińska-Jarmulska E, Szczepaniak B, Krzyżewski M. Functionalized nanofiller for polymers – preparation, properties and application. *Polimery.* 2016;61(10):670-676. doi:10.14314/polimery.2016.670.
- [232] Wilson I, Keeling J. Global occurrence, geology and characteristics of tubular halloysite deposits. *Clay Minerals.* 2016;51:309–324.
- [233] Winstanley C, O'Brien S, Brockhurst MA. *Pseudomonas aeruginosa* Evolutionary Adaptation and Diversification in Cystic Fibrosis Chronic Lung Infections. *Trends Microbiol.* 2016;24(5):327-337. doi:10.1016/j.tim.2016.01.008.

- [234] Wu K, Zhang D. Cement-Based Composite Materials. In: Composite Materials Engineering. Yi XS, Du S, Zhang L Eds. *Springer Singapore*, 2018;2:489–529. doi: 10.1007/978-981-10-5690-1_4.
- [235] Wydra M, Szulc H. Addition of graphene oxide to increase the performance of concrete. *Cem Wapno Beton*. 2021;26(4):294-306. doi:10.32047/cwb.2021.26.4.3.
- [236] Wzorek M, Baran T, Ostrowski M. Wpływ absorpcji popiołów ze spalania paliw wtórnych na proces klinkieryzacji i aktywność hydrauliczną cementowego klinkieru portlandzkiego. *Cem Wapno Beton*. 2013;4:207-215.
- [237] Xiao J, Falkner H. On residual strength of high-performance concrete with and without polypropylene fibres at elevated temperatures. *Fire Saf J* 2006;41(2):115–21.
- [238] Xing Z, Beaucour AL, Hebert R, Noumowe A, Ledesert B. Influence of the nature of aggregates on the behaviour of concrete subjected to elevated temperature. *Cem Concr Res*. 2011;41:392–402.
- [239] Xu Y, Wong YL, Poon CS, Anson M. Damage of PFA concrete subject to high temperatures. In: Proceedings of International Symposium on High Performance Concrete-Workability, Strength and Durability, Hong Kong, Chiny, 2000:1093–1100.
- [240] Xu Y, Wong YL, Poon CS, Anson M. Influence of PFA on cracking of concrete and cement paste after exposure to high temperatures. *Cem Concr Res*. 2003;33:2009–2016.
- [241] Yang H. Strength and Shrinkage Property of Nano Silica Powder Concrete. Paper presented: 2nd International Conference on Electronic & Mechanical Engineering and Information Technology (EMEIT-2012), 7 September 2012; Shenyang, China.
- [242] Ye G, Liu X, Schutter GD. Phase distribution and microstructural changes of self-compacting cement paste at elevated temperature. *Cem Concr Res*. 2007;37:978–987.
- [243] Yermak N, Pliya P, Beaucour AL, Simon A, Noumowé A. Influence of steel and/or polypropylene fibres on the behaviour of concrete at high temperature: Spalling, transfer and mechanical properties. *Constr Build Mater*. 2017;132:240-250. doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.11.120.
- [244] Yuan G, Li Q. The use of surface coating in enhancing the mechanical properties and durability of concrete exposed to elevated temperature. *Constr Build Mater*. 2015;95:375-383. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.07.120.
- [245] Yuan P, Southon PD, Liu Z i in. Functionalization of halloysite clay nanotubes by grafting with ζ -aminopropyltriethoxysilane. *Journal of Physical Chemistry*. 2008;112(40):15742–15751.
- [246] Zadravil T, Vodák F, Kapičková O. Effect of temperature and age of concrete on strength – porosity relation. *Acta Polytech* 2004;44:53.

- [247] Zhan PM, He ZH, Ma ZM i in. Utilization of nano-metakaolin in concrete: A review. *J Build Eng.* 2020;30:101259. doi:10.1016/j.job.2020.101259.
- [248] Zhang MH, Li H. Pore structure and chloride permeability of concrete containing nanoparticles for pavement. *Constr Build Mater.* 2011;25(2):608-616. doi:10.1016/j.conbuildmat.2010.07.032.
- [249] Zimny A. *Statystyka opisowa*. Konin: Państwowa Szkoła Wyższa w Koninie; 2010.

Normy

- [250] ISO 13320:2020(E) Analiza wielkości cząstek — Laserowe metody dyfrakcyjne.
- [251] PN-B-04500: 1985. Zaprawy budowlane - Badania cech fizycznych i wytrzymałościowych.
- [252] PN-EN ISO 15148:2004 - Ciepłno-wilgotnościowe właściwości użytkowe materiałów i wyrobów budowlanych - Określanie współczynnika absorpcji wody przez częściowe zanurzenie.
- [253] PN-EN 196-1: 2006. Metody badania cementu - Część 1: Oznaczanie wytrzymałości.
- [254] PN-EN 196-6 Metody badania cementu Cześć 6: Oznaczanie stopnia zmielenia.
- [255] PN –EN 197-1:2000. Cement – Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku.
- [256] PN-EN 1008: 2004. Woda zarobowa do betonu - Specyfikacja pobierania próbek, badanie i ocena przydatności wody zarobowej do betonu, w tym wody odzyskanej z procesów produkcji betonu.
- [257] PN-EN 1015-3:2000. Metody badań zapraw do murów - Część 3: Określenie konsystencji metodą stolika rozpląwu.
- [258] PN-EN 1015-6: 2000. Metody badań zapraw do murów - Część 6: Określenie gęstości objętościowej świeżej zaprawy.
- [259] PN-EN 1015-10. Metody badań zapraw do murów - Część 10: Określenie gęstości wysuszonej stwardniałej zaprawy.
- [260] PN-EN 1015-11: 2000. Metody badań zapraw do murów - Część 11: Określenie wytrzymałości na zginanie i ściskanie stwardniałej zaprawy.
- [261] PN-EN 1015-18. Metody badań zapraw do murów - Część 18: Określenie współczynnika absorpcji wody spowodowanej podciąganiem kapilarnym stwardniałej zaprawy.
- [262] PN-EN 12620+A1:2010. Kruszywa do betonu.

- [263] PN-EN 13043: 2004. Kruszywa mineralne - Kruszywa skalne - Podział, nazwy i określenia.
- [264] PN-EN 13501-1+A1:2010 - Klasyfikacja ogniowa wyrobów budowlanych i elementów budynków -- Część 1: Klasyfikacja na podstawie wyników badań reakcji na ogień.
- [265] PN-EN 13501-2:2016-07 Klasyfikacja ogniowa wyrobów budowlanych i elementów budynków -- Część 2: Klasyfikacja na podstawie wyników badań odporności ogniowej, z wyłączeniem instalacji wentylacyjnej.

Raporty

- [266] Europejskie Stowarzyszenie Przemysłu Cementowego CEMBUREAU. Spajamy Europejski Zielony Ład - osiągnięcie neutralności emisyjnej w łańcuchu wartości cementu i betonu do roku 2050. 2020. https://www.polskicement.pl/wp-content/uploads/2020/05/SPC-CEMBUREAU-2050-ROADMAP_PL.pdf. dostęp w dniu 03.01.2024.
- [267] Główny Urząd Statystyczny, Produkcja wyrobów przemysłowych w 2020 r. Warszawa; 2021. <https://stat.gov.pl/obszary-tematyczne/przemysl-budownictwo-srodki-trwale/przemysl/produkcja-wyrobow-przemyslowych-w-2020-roku,8,4.html>. dostęp w dniu 08.02.2023.
- [268] Główny Urząd Statystyczny. Produkcja wyrobów przemysłowych w 2021 r. Warszawa; 2022. https://stat.gov.pl/files/gfx/portalinformacyjny/pl/defaultaktualnosci/5477/3/19/1/produkcja_wazniejszych_wyrobow_przemyslowych_w_2021_r.pdf. dostęp w dniu 08.02.2023.
- [269] Grand View Research. Halloysite Market Size, Share & Trends. Report ID: GVR-2-68038-430-7. <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/halloysite-market>. dostęp w dniu 10.02.2023.
- [270] Międzynarodowa Agencja Energetyczna (IEA). Global Energy Review: CO2 Emissions in 2021. <https://www.iea.org/reports/global-energy-review-co2-emissions-in-2021-2>. Dostęp w dniu 12.02.2023.

Strony internetowe

- [271] Góraźdze Cement S.A. Właściwości Cementu. <https://www.gorazdze.pl/pl/cement-portlandzki-niskoalkaliczny-cem-i-42-5r-na>. Dostęp w dniu 10.01.2023.
- [272] Intermark. <https://intermark.pl/haloizyt/> dostęp w dniu 31.03.2023.
- [273] Investing.com. <https://pl.investing.com/commodities/carbon-emissions> dostęp w dniu 04.04.2023.

[274] Malvern. MASTERSIZER 3000 SMARTER PARTICLE SIZING.
https://apinstruments.pl/wp-content/uploads/2019/03/MS3000_MRK1872.pdf.
Dostęp w dniu 02.02.2023.

[275] Sigma Aldrich. <https://www.sigmaaldrich.com/PL/pl/product/aldrich/685445> dostęp w
dniu 04.02.2023.

Akty prawne

[276] Dyrektywa 2009/28/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 kwietnia 2009 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych (OZE). Bruksela; 2009.

[277] Dyrektywa 2018/2001 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 11 grudnia 2018 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych (RED II). Bruksela; 2018.

Spis rysunków

Rysunek 1. Model struktury wewnętrznej minerałów ilastych [18].	17
Rysunek 2. Struktura uwodnionego haloizytu 10 Å [208].	19
Rysunek 3. Struktura odwodnionego haloizytu 7 Å [208].	19
Rysunek 4. Struktura kaolinitu i haloizytu [115].	20
Rysunek 5. Zdjęcie SEM warstwowo-rurowej struktury surowego haloizytu z kopalni Dunino w Polsce [189].	22
Rysunek 6. Zdjęcie SEM Haloizytu z kopalni Dunino w Polsce z widocznymi nanorurkami oraz nanopłytkami [132].	22
Rysunek 7. Obrazy SEM różnych morfologii haloizytu z kopalni Dragon, Utah. (a) i (b) Rurki cylindryczne	22
Rysunek 8. Obrazy SEM morfologii haloizytu z kopalni w Chinach	23
Rysunek 9. Obrazy SEM morfologii haloizytu z kopalni w Matauri Bay, Northland w Nowej Zelandii [232].	23
Rysunek 10. Glinka z firmy Sigma Aldreih	24
Rysunek 11. Glinka z kopalni Dunino	24
Rysunek 12. Prognozowany wzrost rynku niemieckiego z podziałem na branże w latach 2015-2025[196].	27
Rysunek 13. Światowy rynek haloizytu z podziałem na regiony [196].	28
Rysunek 14. Kopalnia haloizytu Dunino Sp. z o. o. [272].	30
Rysunek 15. Podsumowanie zmian zachodzących w kompozycie cementowym z podziałem na temperaturę [13, 43, 45, 51, 68, 107, 135, 168, 174, 176].	34
Rysunek 16. Wytrzymałość na ściskanie zapraw cementowych poddanych działaniu podwyższonej temperatury [87].	37
Rysunek 17. Wytrzymałość na zginanie zapraw cementowych poddanych działaniu podwyższonej temperatury [87].	37
Rysunek 18. Wytrzymałość zapraw cementowych poddanych działaniu podwyższonej temperatury (a) na ściskanie i (b) na zginanie [95].	38
Rysunek 19. Porównanie wytrzymałości na ściskanie betonu poddanego działaniu różnych środowisk wysokotemperaturowych [227].	40

Rysunek 20. Wpływ termiczny na wytrzymałość na ściskanie betonów modyfikowanych nanoglinką NC [80].	40
Rysunek 21. Wytrzymałość na ściskanie betonów w podwyższonej temperaturze (a) w warunkach powolnego chłodzenia, (b) w warunkach szybkiego chłodzenia [160].	41
Rysunek 22. Wytrzymałość na ściskanie zaprawy cementowej NMK w funkcji temperatury [152].	42
Rysunek 23. Ilościowe zmiany fazowego składu zaczynu [113].	44
Rysunek 24. Przełom próbki betonu po działaniu temperatury 600°C [176].	45
Rysunek 25. Tekstura powierzchni próbek betonu poddanych działaniu podwyższonej temperatury [15].	46
Rysunek 26. Fotografie SEM próbek kontrolnych narażonych na działanie temperatury: (a) pokojowa, (b) 200 °C, (c) 400 °C, (d) 600 °C [87].	47
Rysunek 27. Typowe wartości przewodności cieplnej betonu z podziałem na rodzaj użytego kruszywa [197].	50
Rysunek 28. Porównanie agregatów wapiennych przed i po przemianie z CaO do portlandytu po podgrzaniu do 750 °C: (a) bezpośrednio po cyklu ogrzewania-chłodzenia w temp 750 °C oraz (b) 3 dni po cyklu ogrzewania-chłodzenia w temperaturze 750 °C [238].	52
Rysunek 29. Wytrzymałość względna na ściskanie betonów w funkcji temperatury ogrzewania: ..	52
Rysunek 30. Wytrzymałość względna mieszanek betonowych w funkcji temperatury [15].	53
Rysunek 31. Wytrzymałość na rozciąganie betonu w funkcji temperatury w odniesieniu do jego wartości.	54
Rysunek 32. Przykłady zjawiska spallingu [126].	55
Rysunek 33. Mechanizm spallingu: (a) naprężenia termiczne (b) narastanie ciśnienia w porach [150].	56
Rysunek 34. Schematyczne przedstawienie wielkości: w makro-, mikro- i nanoskali [14].	57
Rysunek 35. Udział przemysłu cementowego w globalnej emisji CO ₂ [27].	63
Rysunek 36. Mapa drogowa CEMBUREAU do roku 2030 Redukcja CO ₂ w łańcuchu wartości cementu.	64
Rysunek 37. Mapa drogowa CEMBUREAU do roku 2050 Całkowita eliminacja CO ₂ w łańcuchu wartości cementu (5 punktów: klinkier, cement, beton, budownictwo, rekarbonatyzacja) [266].	65
Rysunek 38. Wielkość emisji CO ₂ podczas produkcji danego rodzaju cementu [20].	66

Rysunek 39. Cement 42,5 R w powiększeniu 10x.....	70
Rysunek 40. Piasek normowy w powiększeniu 10x.	71
Rysunek 41. Stanowisko do odmierzania próbek z wagą oraz materiałami: wodą wodociągową, piaskiem normowym oraz cementem 42.5 R.	71
Rysunek 42. Glinka haloizytowa z kopalni Dunino.....	72
Rysunek 43. Glinka haloizytowa z kopalni Dunino, powiększenie 15x.	72
Rysunek 44. Glinka Sigma Aldrich	73
Rysunek 45. Glinka Sigma Aldrich, powiększenie 15x.....	73
Rysunek 46. Mieszadło mechaniczne ChemLand oraz myjka ultradźwiękowa VEVOR.....	76
Rysunek 47. Mieszanka (a) bez glinki kopalnianej, W/C=0.4, (b) z glinką w ilości 5 % masy cementu, w/c =0.4, (c) bez glinki kopalnianej, W/C =0.5, (d) z glinką w ilości 5 % masy cementu, w/c =0.5.	77
Rysunek 48. Próbkki zaprawy z glinką kopalnianą w ilości 5 % masy cementu z różnym wskaźnikiem	78
Rysunek 49. Komory termostatyczne do przechowywania próbek w temperaturze 5 °C oraz 10 °C.	79
Rysunek 50. Forma do wykonania próbek 20 x 20 x 20 mm.....	80
Rysunek 51. Rozformowano próbkki zaczynów cementowych.	80
Rysunek 52. Formy do wykonania próbek zapraw, po lewej pusta forma, w środku forma w połowie aplikacji mieszanki, po prawej forma dwukrotnie zagęszczona przed wstawieniem do komory klimatycznej.....	80
Rysunek 53. Piec muflowy.	81
Rysunek 54. Eksykator szklany z żelazem krzemionkowym do przechowywania.....	81
Rysunek 55. Próbkki zaczynów po rozformowaniu.....	83
Rysunek 56. Próbkki zapraw po rozformowaniu.	83
Rysunek 57. Próbkki przeznaczone do badań podczas sezonowania w wannie nad wodą.....	83
Rysunek 58. Zjawisko rozpraszania światła oraz kąt rozproszenia w zależności od wielkości cząstki.	87
Rysunek 59. Stanowisko ze skaningowym mikroskopem elektronowym (SEM) Hitachi TM3000.	90
Rysunek 60. Prasa hydrauliczna Toni Technik (a) i (b).....	92

Rysunek 61. Prasa hydrauliczna Walter+Bai ag.	94
Rysunek 62. Liniowe dopasowanie zmienności $\Delta m_t / A$ w funkcji pierwiastka z czasu $t^{0,5}$ dotyczące zaprawy R.	97
Rysunek 63. Próbkki podczas badania nasiąkliwości w alkoholu.	100
Rysunek 64. Aparat do badania przewodności cieplnej.....	101
Rysunek 65. Sensor C-Therm TCi.....	101
Rysunek 66. Objętościowy rozkład wielkości cząstek Haloizytu kopalnianego.	105
Rysunek 67. Objętościowy rozkład wielkości cząstek haloizytu Sigma Aldrich.	105
Rysunek 68. Numeryczny rozkład wielkości cząstek Haloizytu kopalnianego.	107
Rysunek 69. Rozkłady wielkości cząstek składników CEM I 42.5 R w funkcji powierzchni [194].	107
Rysunek 70. Widmo EDS oraz skład pierwiastkowy haloizytu sztucznie wytwarzanego HNT S.	109
Rysunek 71. Wyniki analizy EDS haloizytu Sigma Aldrich [24]......	110
Rysunek 72. Widmo EDS oraz skład pierwiastkowy haloizytu kopalnianego HNT K.	110
Rysunek 73. Zdjęcie SEM haloizytu sztucznie wytwarzanego w powiększeniu 150x.	111
Rysunek 74. Zdjęcie SEM haloizytu naturalnego w powiększeniu 150x.	111
Rysunek 75. Zdjęcie SEM haloizytu naturalnego w powiększeniu 1000x.	112
Rysunek 76. Mikrofotografia SEM niemodyfikowanego haloizytu, powiększenie 20 000x [231].	112
Rysunek 77. Zdjęcie SEM haloizytu z kopalni Dunino z widocznymi nanorurkami oraz nanopłytkami, powiększenie 50 000x [132].	112
Rysunek 78. Dyfraktogram próbki haloizytu kopalnianego HNT K.	113
Rysunek 79. Dyfraktogram próbki haloizytu Sigma Aldrich HNT S.	114
Rysunek 80. Dyfraktogram rentgenowski nanogliny haloizytu Sigma Aldrich [7].....	115
Rysunek 81. Krzywe TGA w odniesieniu do próbek haloizytu kopalnianego HNT K i sztucznie wytwarzanego HNT S.	115
Rysunek 82. Krzywe DTG w odniesieniu do próbek haloizytu kopalnianego HNT K	116
Rysunek 83. Żywotność drobnoustrojów po 4-godzinnym teście toksyczności ostrej.	117
Rysunek 84. Gęstość optyczna uzyskana w hodowlach badanych drobnoustrojów zawierających haloizyt.....	118

Rysunek 85. Aktywność biochemiczna drobnoustrojów po 24-godzinnym kontakcie z haloizytem w porównaniu do próby kontrolnej.....	119
Rysunek 86. Wytrzymałość na ściskanie zaczynów po 1, 2, 7 i 28 dniach hydratacji.....	120
Rysunek 87. Wytrzymałość na zginanie zapraw po 2, 7, 28 i 56 dniach hydratacji.	124
Rysunek 88. Wytrzymałość na zginanie w funkcji czasu.	124
Rysunek 89. Wytrzymałość na ściskanie zapraw po 2, 7, 28, 56, 90 i 365 dniach hydratacji.	126
Rysunek 90. Wytrzymałość na ściskanie zapraw w funkcji czasu.....	127
Rysunek 91. Wytrzymałość na zginanie zapraw w funkcji temperatury.	128
Rysunek 92. Wytrzymałość na zginanie zapraw poddanych wygrzewaniu w temperaturze 300, 450, 600 i 800 °C.....	128
Rysunek 93. Wytrzymałość względna na zginanie zapraw poddanych wygrzewaniu w temperaturze 300, 450, 600 i 800 °C.....	129
Rysunek 94. Wytrzymałość na ściskanie zapraw w funkcji temperatury.	130
Rysunek 95. Wytrzymałość na ściskanie zapraw poddanych działaniu niskiej temperatury 5 i 10 °C oraz wygrzewaniu w temperaturze 300, 450, 600 i 800 °C.....	131
Rysunek 96. Wytrzymałość względna na ściskanie zapraw poddanych działaniu niskiej temperatury 5 i 10 °C oraz wygrzewaniu w temperaturze 300, 450, 600 i 800 °C.....	133
Rysunek 97. Wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach w funkcji temperatury.....	134
Rysunek 98. Wytrzymałość na ściskanie wybranych zapraw sezonowanych w temperaturze 5, 10 i 20 °C w funkcji czasu.	135
Rysunek 99. Procentowy ubytek masy w funkcji temperatury.....	137
Rysunek 100. Zaprawa 2,5 HNT nie poddana procesowi wygrzewania.....	138
Rysunek 101. Zaprawa 2,5 HNT poddana procesowi wygrzewania w temperaturze 800 °C.....	138
Rysunek 102. Gęstość objętościowa stwardniałej zaprawy.	139
Rysunek 103. Współczynnik absorpcji wody przez częściowe zanurzenie w funkcji czasu.....	140
Rysunek 104. Współczynnik absorpcji wody spowodowanej podciąganiem kapilarnym stwardniałej zaprawy C oraz nasiąkliwość zapraw w wodzie.	141
Rysunek 105. Nasiąkliwość wygrzewanych zapraw w alkoholu.....	143
Rysunek 106. Przewodność cieplna zapraw w zależności od temperatury wygrzewania.	145

Rysunek 107. Przewodność cieplna zapraw w funkcji temperatury wygrzewania.....	146
Rysunek 108. Objętościowe ciepło właściwe zapraw w zależności od temperatury wygrzewania.	147
Rysunek 109. Objętościowe ciepło właściwe zapraw w funkcji temperatury wygrzewania.	148
Rysunek 110. Wytrzymałość na ściskanie zaprawy R w funkcji temperatury oraz krzywa modelowa.	151
Rysunek 111. Wytrzymałość na ściskanie zaprawy 0.5 HNT w funkcji temperatury oraz krzywa modelowa.....	151
Rysunek 112. Wytrzymałość na ściskanie zaprawy 1 HNT w funkcji temperatury oraz krzywa modelowa.....	152
Rysunek 113. Wytrzymałość na ściskanie zaprawy 1.5 HNT w funkcji temperatury oraz krzywa modelowa.....	152
Rysunek 114. Wytrzymałość na ściskanie zaprawy 2 HNT w funkcji temperatury oraz krzywa modelowa.....	152
Rysunek 115. Wytrzymałość na ściskanie zaprawy 2.5 HNT w funkcji temperatury oraz krzywa modelowa.....	152

Spis tabel

Tabela 1. Wpływ podwyższonej temperatury na współczynnik rozszerzalności cieplnej wybranych skał [23].....	50
Tabela 2. Parametry techniczne glinki haloizytowej Sigma Aldrich.	73
Tabela 3. Skład zaczynów.....	74
Tabela 4. Skład zapraw.	75
Tabela 5. Procedury określania gęstości objętościowej zapraw wg PN-EN 1015-6 2000 [258].....	78
Tabela 6. Zestawienie badań i liczby badanych próbek zaczynów i zapraw cementowych wykonanych w ramach badań.	82
Tabela 7. Wyniki oznaczenia powierzchni właściwej.	103
Tabela 8. Wybrane parametry analizy objętościowej cząstek.....	104
Tabela 9. Skład chemiczny haloizytu kopalnianego HNT K oraz sztucznego HNT S wyznaczony za pomocą analizy XRF.....	108
Tabela 10. Skład chemiczny i pierwiastki śladowe haloizytu oznaczane za pomocą promieniowania rentgenowskiego metodą fluorescencyjną [132].....	109
Tabela 11. Wyniki oznaczania współczynnika absorpcji wody po 24 h.....	139
Tabela 12. Analiza regresji liniowej	153
Tabela 13. Jednoczynnikowa analiza wariancji ANOVA.....	155

