

dr inż. Filip Chyliński¹⁾
ORCID: 0000-0002-7322-8087

Metoda oceny zawartości mikrowłókien polimerowych w kompozytach cementowych

Method of assessment of polymer microfiber content in cement composites

DOI: 10.15199/33.2023.02.02

Streszczenie. Wykorzystywanie włókien polimerowych w kompozytach cementowych wymaga niekiedy przeprowadzenia weryfikacji, czy ilość dodanych włókien do mieszanki była prawidłowa i czy zostały one równomiernie rozmieszczone w całym elemencie. Oznaczanie zawartości włókien stalowych czy makrowłókien polimerowych w stwardniałej zaprawie czy betonie nie stanowi większego problemu. Natomiast oznaczenie zawartości znacznie drobniejszych mikrowłókien polimerowych jest dosyć trudne. W artykule zaprezentowano metodę oznaczania zawartości mikrowłókien polimerowych w zaprawach i betonie, która została opracowana w Instytucie Techniki Budowlanej i objęta krajową oraz międzynarodową ochroną patentową.

Słowa kluczowe: włókna do betonu; mikrowłókna polimerowe; kompozyty cementowe; betony posadzkowe.

Abstract. The use of polymer fibers in cement composites requires sometimes verification whether the amount of fibers added to the mix is correct and whether they were evenly distributed throughout the whole element. Determining the content of steel fibers or polymer macrofibers in the hardened mortar or concrete is not a big problem. Although it is relatively difficult to determine the content of much finer polymer microfibers. This article presents a method for determining the content of polymer microfibers in mortars and concrete, which was developed at the Building Research Institute and was covered by national and international patent protection.

Keywords: fibers for concrete; polymer microfibers; cement composites; pavement concrete.

Włókna polimerowe dodawane do mieszanki betonowej zgodnie z normą PN-EN 14889-2 [1] podzielone są na mikrowłókna (klasy II – o średnicy mniejszej od 0,30 mm) oraz makrowłókna (o średnicy większej od 0,30 mm). Makrowłókna dodawane są do betonów i zapraw głównie w celu zwiększenia ich wytrzymałości na rozciąganie [2, 3]. Natomiast rolą mikrowłókien jest ograniczenie powstawania rys skurczowych. Dodatkowy podział mikrowłókien w wymienionej normie dotyczy klas Ia oraz Ib, czyli odpowiednio pojedynczych oraz fibrylowanych. Normy europejskie nie są jedynymi dokumentami odniesienia dotyczącymi wyrobu budowlanego, jakim są włókna do betonu. Norma ASTM C1116 [4] wprowadza podział włókien na cztery grupy w zależności od materiału, z jakiego zostały wykonane. Szczegółowe wymagania dotyczące włókien polimerowych zawarto również w normie ASTM D7508 [5]. W artykule przyjęto klasyfikację zgodnie z obowiązującymi normami europejskimi.

¹⁾ Instytut Techniki Budowlanej; f.chylinski@itb.pl

Włókna polimerowe dodawane są coraz częściej do betonów posadzkowych oraz różnego rodzaju zapraw naprawczych [6, 7]. Stosowanie włókien do betonu na coraz szerszą skalę wymusza niekiedy przeprowadzenie kontroli ich faktycznie dodanej ilości oraz równomierności rozmieszczenia w kompozycie. Makrowłókna stalowe lub polimerowe o średnicy większej od 0,30 mm można wyseparować ze stwardniałego betonu po jego rozkruszeniu z wykorzystaniem magnesu lub sita zgodnie z metodą opisaną w normie PN-EN 14488-7 [8]. Zastosowanie tej metody w odniesieniu do włókien polimerowych o średnicy mniejszej od 0,30 mm i długości najczęściej mniejszej niż makrowłókna, jest niemożliwe. Przegląd literatury nie wykazał publikacji na temat metod badawczych umożliwiających oznaczenie zawartości mikrowłókien w zaprawach czy betonie. Obecnie nie ma również normowych metod badań umożliwiających oznaczanie zawartości polimerowego mikrozbrojenia rozproszonego w kompozytach cementowych. W efekcie możliwe było objęcie ochroną patentową opracowanej metody badań.

Celem artykułu jest przedstawienie, opracowanej w Instytucie Techniki Budowlanej, innowacyjnej metody badawczej umożliwiającej oznaczanie zawartości mikrowłókien polimerowych w kompozytach cementowych.

Materiały

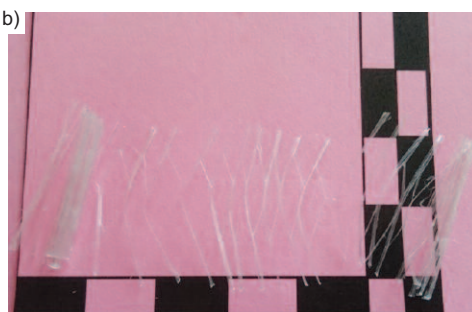
Mikrowłókna polimerowe. Materiałem stosowanym najczęściej do produkcji mikrowłókien polimerowych, zgodnych z wymaganiami PN-EN 14889-2 [1], jest polipropylen, rzadziej polietylen. Do badań wytypowano po dwa rodzaje mikrowłókien polipropylenowych każdej z klas Ia i Ib, a mianowicie:

- klasy Ia o średnicy 23 μm i długości 12 mm (oznaczone symbolem A);
- klasy Ia o średnicy 30 μm i długości 6 mm (oznaczone symbolem B);
- fibrylowane klasy Ib o długości 20 mm (oznaczone symbolem C);
- fibrylowane klasy Ib o długości 40 mm (oznaczone symbolem D).

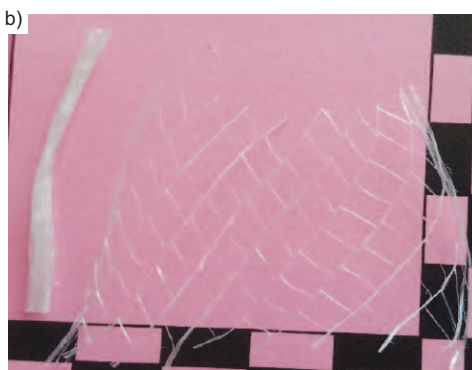
Wybrano włókna o różnej długości i średnicy spośród najczęściej stosowanych w technologii betonu i dostępnych na rynku. Badane włókna przedstawiono na fotografiach 1 – 3.



Fot. 1. Włókna: a) A 23 μm/12 mm; b) B 30 μm/6 mm
Fig. 1. Fibers: a) A 23 μm/12 mm; b) B 30 μm/6 mm



Fot. 2. Włókna: a) C 20 mm (fibrylowane); b) C – po rozwinięciu
Fig. 3. Fibers: a) C 20 mm (fibrillated); b) C – after unfolding



Fot. 3. Włókna: a) D 40 mm (fibrylowane); b) D – po rozwinięciu
Fig. 5. Fibers: a) D 40 mm (fibrillated); b) D – after unfolding

Zaprawy cementowe z dodatkiem mikrowłókien polimerowych. W celu określenia przydatności metody oznaczania mikrowłókien w kompozytach cementowych przygotowano próbki zapraw normowych zgodnie z normą PN-EN 196-1 [9] o wymiarach 160 x 40 x 40 mm, z dodatkiem wytypowanych mikrowłókien klasy Ia oraz Ib. Włókna były dozowane bezpośrednio do form wypełnionych częściowo zaprawą, w celu zminimalizowania strat związanych z pozostawianiem części włókien w mieszalniku. Stosowano cement CEM I 42,5R, piasek normowy CEN oraz wodę. Skład badanych zapraw podano w tabeli 1. Zakres dozowania

mikrowłókien wynikał z przeprowadzonej analizy Kart Technicznych mikrowłókien dostępnych na rynku. Zakres 0,5 – 1,5 kg/m³ betonu lub zaprawy obejmuje najczęściej zalecaną przez producentów ilość dozowań mikrowłókien. Podczas badań włókna dozowano

Tabela 1. Skład zapraw
Table 1. Composition of mortars

Oznaczenie próbki	Zawartość			
	ceментu [g]	piasku [g]	wody [g]	włókien [g] (kg/m ³)
A1, B1, C1, D1	450	1350	225	0,128 (0,5)
A2, B2, C2, D2				0,256 (1,0)
A3, B3, C3, D3				0,384 (1,5)

w ilości 0,5, 1,0 oraz 1,5 kg/m³ zaprawy. Po rozformowaniu przygotowane zaprawy były przechowywane w komorze wilgotnościowej w temperaturze 20 ± 2°C i wilgotności większej od 95% przez okres 28 dni.

Betony z dodatkiem mikrowłókien polimerowych.

W celu dokonania oceny przydatności opracowywanej metody badawczej do oznaczania zawartości mikrowłókien w betonach wykonano również odpowiednie próbki o znanej zawartości włókien. Wartości graniczne składu betonu podane w tabeli 2 ustalono na podstawie wymagań normy PN-EN 206 [10] oraz uzupełnienia krajowego normy PN-B-06265 [11] dotyczącego betonów narażonych na agresję związaną z karbonatyzacją (XC3), ponieważ jest to najczęściej specyfikowana klasa ekspozycji przy projektowaniu przemysłowych posadzek betonowych.

Do badań zastosowano beton o składzie podanym w tabeli 3. Skład graniczny wymagał wprowadzenia pewnych korekt uwzględniających m.in. zmniejszenie wskaźnika wodno-cementowego z powo-

Tabela 2. Wymagania dotyczące składu i właściwości betonu w klasie ekspozycji XC3 wg PN-EN 206

Table 2. Requirements for concrete composition and properties in XC3 exposition class acc to PN-EN 206

Parametry składu	Wartości graniczne
Maksymalny wskaźnik wodno-cementowy (w/c)	0,55
Minimalna zawartość cementu [kg/m ³]	280
Minimalna klasa wytrzymałości	C20/25

du ryzyka powstawania segregacji w mieszance betonowej. Ponadto wprowadzono dodatkowo domieszkę opóźniającą wiązanie, aby wydłużyć czas pracy z mieszanką betonową podczas dodawania włókien do każdej z próbek.

Tabela 3. Skład betonu

Table 3. Concrete composition

Składniki	Ilość [kg/m ³]
Cement CEM I 32,5R	280
Woda	148 (w/c = 0,53)
Kruszywo drobne 0/2 (piasek płukany)	656
Kruszywo grube 2/16 (naturalne)	1322
Domieszka opóźniająca wiązanie	0,78 (0,3% m.c.)
Mikrowłókna polimerowe	0,5/1,0/1,5

Wykonano po dziewięć próbek sześciennych 100 x 100 x 100 mm w przypadku każdego z czterech rodzajów badanych mikrowłókien. Każdy ich rodzaj dozowano w ilości 0,5, 1,0 oraz 1,5 kg/m³ analogicznie jak przy badaniu zapraw. Próbkę były formowane zgodnie z normą PN-EN 12390-1 [12] i pielęgnowane w komorze wilgotnościowej o wilgotności względnej $\geq 95\%$ oraz temperaturze $20 \pm 2^\circ\text{C}$ przez 28 dni zgodnie z normą PN-EN 12390-2 [13].

Metoda badań i wyniki

Prezentowana w artykule metoda badawcza wykorzystuje zjawisko wyporu hydrostatycznego, które powoduje, że w roztworze wodnym składniki o mniejszej gęstości niż woda (włókna polipropylenowe i polietylenowe) wypływają na powierzchnię, natomiast składniki o większej gęstości (fazy mineralne zaczynu cementowego, kruszywo) opadają na dno.

Przygotowane próbki zapraw i betonów były suszone po okresie dojrzewania w suszarce w temperaturze 70°C do uzyskania stałej masy. Następnie zostały wstępnie rozdrobnione do ziaren o wielkości poniżej 0,5 mm przy użyciu łamacza szczękowego oraz młynka kulowego. Każda z próbek betonu po zmieleniu została pomniejszona przez kwartowanie do masy ok. 500 g, natomiast próbki zapraw wykorzystano w całości. Następnie po ważeniu przeniesiono odważki do zlewki o pojemności 3 dm³, dodano ok. 2 dm³ wody wodociągowej i całość wymieszano. Pojawiające się włókna zebrano z powierzchni cieczy do osobnej zlewki. Kolejno do mieszaniny dodawano 50 ml stężonego kwasu solnego i po wymieszaniu zbierano kolejne porcje włókien. Dodawanie kwasu i zbieranie włókien

powtarzano do momentu zaprzestania wypływania kolejnych porcji włókien. Zebrane włókna przemywano niewielką ilością stężonego kwasu solnego, sączono pod próżnią i suszono w suszarce w temperaturze 80°C do stałej masy oraz ważono. Obserwacje mikroskopowe oraz badania z wykorzystaniem analizy termicznej wykazały, że tak otrzymane włókna były zanieczyszczone głównie pozostałością kruszywa i w niewielkim stopniu zaczynu, co mogło wpływać na zafałszowanie uzyskiwanych wyników badań. Fotografia 4 przedstawia zanieczyszczone włókna A odzyskane z zaprawy.

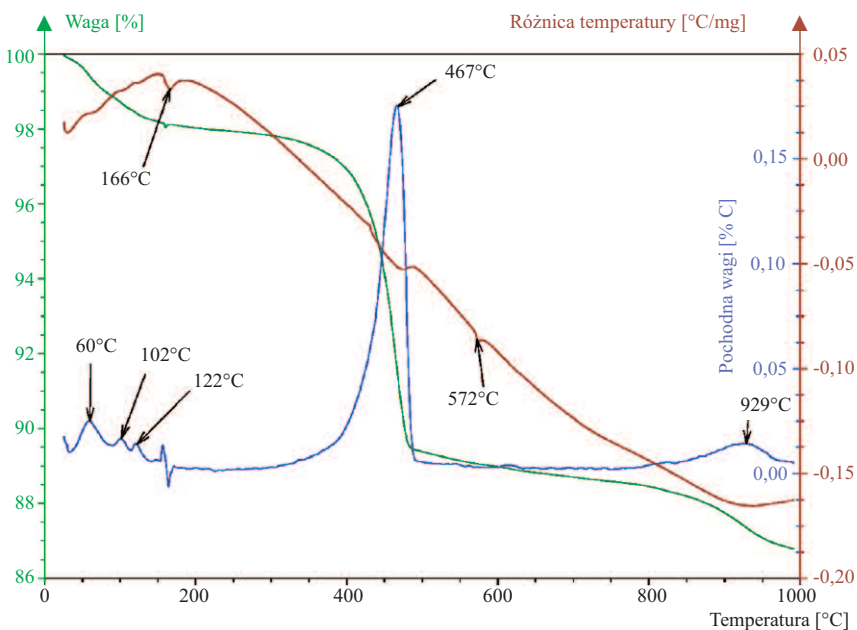
Przykładowy termogram zanieczyszczonych włókien C odzyskanych z

prawy przedstawiono na rysunku. Analizując termogram, można zaobserwować w zakresie temperatury do 200°C niewielkie efekty endotermiczne związane z odparowaniem wody niezwiązanej oraz z uwolnieniem wody związanej w pozostałościach fazy C-S-H. Natomiast w temperaturze $380 - 500^\circ\text{C}$ obserwowany jest wyraźny efekt termiczny z maksimum przemiany w temperaturze 467°C , związany z rozkładem włókien polipropylenowych. Efekt endotermiczny zarejestrowany na krzywej DTA z maksimum w temperaturze 572°C związany jest z przemianą fazową kwarcu, co świadczy o obecności pozostałości kruszywa. Inne zanieczyszczenia zawarte w badanej próbce ulegają rozkładowi w temperaturze większej od 800°C . Na podstawie badań z wykorzystaniem analizy termicznej ustalono, że optymalną temperaturą rozkładu jest 500°C , w której polimer (polipropylen i polietylen) ulega całkowitemu rozkładowi. Zanieczyszczenia rozkładają się najczęściej w znacznie wyższej temperaturze, a udział pozostałej fazy C-S-H jest niewielki. W związku z tym przeprowadzono oczyszczenie uzyskanych preparatów metodą termiczną w temperaturze 500°C .



Fot. 4. Zanieczyszczone włókna A odzyskane z zaprawy

Fig. 4. Contaminated fibers A received from mortar



Termogram zanieczyszczonych mikrowłókien polimerowych C odzyskanych z zaprawy
Thermogram of contaminated polymer microfiber C received from mortar

Tabela 4. Średnia zawartość włókien oraz wartość odzysku w przypadku każdego dozowania włókien w zaprawach i betonach

Table 4. Average values of fibres content and recovery values for each of the fiber dosages in mortars and concretes

Cecha	Zawartość włókien [kg/m ³]		
	0,50	1,00	1,50
Ilość dodanych włókien	0,50	1,00	1,50
Włókna klasy Ia w zaprawie			
Oznaczona zawartość włókien	0,50	1,02	1,49
Średni odzysk	100,1	101,7	99,4
Odchylenie standardowe	4,0	3,1	3,4
Włókna klasy Ib w zaprawie			
Oznaczona zawartość włókien	0,50	1,01	1,52
Średni odzysk	99,2	100,6	100,9
Odchylenie standardowe	2,1	2,5	2,9
Włókna klasy Ia w betonie			
Oznaczona zawartość włókien	0,50	1,00	1,51
Średni odzysk	98,1	97,6	100,4
Odchylenie standardowe	3,0	2,7	3,3
Włókna klasy Ib w betonie			
Oznaczona zawartość włókien	0,53	1,06	1,56
Średni odzysk	104,6	104,2	103,2
Odchylenie standardowe	2,5	1,7	2,5
Średni odzysk z zapraw	100,4		
Odchylenie standardowe z zapraw	3,0		
Średni odzysk z betonu	101,3		
Odchylenie standardowe z betonu	3,8		
Średni odzysk metody	100,8		
Odchylenie standardowe metody	3,4		

Po wyprażeniu preparatów zawierających zanieczyszczone mikrowłókna i zważeniu uzyskanych pozostałości obliczono zawartość zanieczyszczeń, a następnie zawartość włókien w badanych zaprawach i betonach.

Jako miarę oceny prezentowanej metody badawczej przyjęto wartość tzw. odzysku. Zgodnie z definicją IUPAC jest to stosunek ilości substancji odzyskanej do wartości teoretycznej, wzorcowej lub dodanej ilości tej samej substancji [14, 15]. Należy zaznaczyć, że prezentowana metoda oznaczania zawartości włókien nie prowadzi do fizycznego ich odzyskania, ponieważ

w wyniku procesu oczyszczania ulegają całkowitemu rozkładowi, dając informację o pierwotnej ich zawartości. Jest to istotna cecha metody analitycznej, która jest przydatna podczas walidacji nowej metody badawczej i została zaadaptowana na potrzeby oceny tej metody. Wartością teoretyczną była masa odważki włókien stosowana do przygotowania zapraw. W tabeli 4 przedstawiono średnie wartości odzysku włókien z przygotowanych próbek wzorcowych zapraw i betonów (o znanej zawartości włókien).

Podsumowanie

Uzyskane wyniki badań laboratoryjnych zapraw wzorcowych wykazały, że opracowana metoda badawcza pozwala na wykonywanie analizy zawartości mikrowłókien polimerowych w zaprawach i betonach z dokładnością, która zapewnia przydatność jej wykorzystania w badaniach eksperckich. Wartość odzysku przy badaniu pojedynczej próbki zaprawy, zawierającej mikrowłókna polimerowe klasy Ia, wynosi $100 \pm 5\%$, natomiast w przypadku włókien klasy Ib (fibrylowane) $100 \pm 3\%$. Odzysk podczas badania próbek betonu o objętości 1 dm^3 , z zastosowaniem pomniejszania próbek po zmieleniu do masy ok. 500 g, zawiera się w granicach $100 \pm 7\%$ w przypadku pojedynczej próbki i $100 \pm 5\%$ przy średniej z trzech pomiarów. Przydatność metody badawczej została potwierdzona przy zawartości $0,5 \div 1,5 \text{ kg/m}^3$ mikrowłókien polimerowych klasy Ia oraz Ib w kompozytach cementowych, takich jak zaprawy i betony. Jest to zakres dozowania najczęściej zalecany przez producentów włókien.

Wnioski

Uzyskanie wartości odzysku podczas oznaczania zawartości włókien we wzorcowych kompozytach cementowych zapewniają przydatność opisaną metodą do wykorzystania w pracach eksperckich oraz kontroli jakości wyrobów budowlanych zawierających kompozyty cementowe z dodatkiem mikrowłókien polimerowych. Dalsze badania z wykorzystaniem tej metody będą miały na celu wyznaczenie pozostałych właściwości metody i opracowanie pełnej walidacji.

Zaprezentowana metoda badawcza została opracowana w Instytucie Techniki Budowlanej i jest chroniona prawem patentowym krajowym (P. 431574) oraz międzynarodowym (EP20163643).

Literatura

- [1] PN-EN 14889-2:2007 Włókna do betonu – Część 2: Włókna polimerowe – Definicje, wymagania i zgodność. Warszawa: Polski Komitet Normalizacyjny, 2007.
- [2] A. Bentur A, Mindess S. Fibre Reinforced Cementitious Composites, Second. Taylor & Francis, 2007.
- [3] Glinicki MA. Beton ze zbrojeniem strukturalnym. XXV Ogólnopolskie Warsztaty Pracy Projektanta Konstrukcji. 2010; 279–308.
- [4] ASTM C1116-03 Standard Specification for Fiber-Reinforced Concrete and Shotcrete. Washington, USA: American Society for Testing and Materials, 2003.
- [5] ASTM D7508 Standard Specification for Polyolefin Chopped Strands for Use in Concrete. Washington, USA: American Society for Testing and Materials, 2020.
- [6] Czarnecki L, Emmons PH. Naprawa i ochrona konstrukcji betonowych. Kraków: Polski Cement, 2002.
- [7] Zhou Y, Xiao Y, Gu A, Lu Z. Dispersion, workability and mechanical properties of different steel-microfiber-reinforced concretes with low fiber content,” Sustain. 2018; DOI: 10.3390/su-10072335.
- [8] PN-EN 14488-7:2007 Badanie betonu natryskowego – Część 7: Zawartość włókien w betonie zbrojonym włóknami. Warszawa: Polski Komitet Normalizacyjny, 2007.
- [9] PN-EN 196-1:2016-07 Metody badania cementu – Część 1: Oznaczanie wytrzymałości. Warszawa: Polski Komitet Normalizacyjny, 2016.
- [10] PN-EN 206+A2:2021-08 Beton – Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność. Warszawa: Polski Komitet Normalizacyjny, 2021.
- [11] PN-B-06265:2022-08 Beton – Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność – Krajowe uzupełnienie PN-EN 206+A2:2021-08. Warszawa: Polski Komitet Normalizacyjny, 2018.
- [12] PN-EN 12390-1:2021-12 Badania betonu – Część 1: Kształt, wymiary i inne wymagania dotyczące próbek do badań i form. Warszawa: Polski Komitet Normalizacyjny, 2021.
- [13] PN-EN 12390-2:2019-07 Badania betonu – Część 2: Wykonywanie i pielęgnacja próbek do badań wytrzymałościowych. Warszawa: Polski Komitet Normalizacyjny, 2019.
- [14] Thompson M, Ellison SLR, Fajgelj A, Willetts P, Wood R. Harmonised guidelines for the use of recovery information in analytical measurement (Technical Report). Pure Appl. Chem. 1999. DOI: 10.1351/pac199971020337.
- [15] Schmidt R, Michna D. Walidacja metod analitycznych chemicznych i mikrobiologicznych. Roczn. Ochr. Środowiska. 2007; 9: 239 – 257.

Przyjęto do druku: 04.01.2023 r.