

dr hab. inż. Adam Zieliński, Professor at ZUT<sup>1)</sup>

ORCID: 0000-0001-7949-1831

# Influence of water surface tension-reducing chemical agents on early shrinkage strain in cement composites

## *Wpływ domieszek chemicznych zmniejszających napięcie powierzchniowe wody na wczesne odkształcenia skurczowe kompozytów cementowych*

DOI: 10.15199/33.2024.08.02

**Abstract.** Early shrinkage deformations can lead to uncontrolled surface cracks in cement composites. The development of a network of cracks due to drying can result in the fragmentation of material and corrosion of reinforcing steel, leading to a loss of durability and usability of the structure, even without operational loads. This paper presents a new version measurement stand for recording early shrinkage deformations and tests the influence of chemical admixtures that reduce the surface tension of water (SRA) on reducing shrinkage deformations during the plastic stage and early hardening stage of the material. The analyses conducted concluded that increasing the SRA admixture content to 2% of the cement mass decreases early shrinkage deformations in cement composites.

**Keywords:** plastic shrinkage; early shrinkage strains; drying shrinkage; plastic cracking of concrete; shrinkage cracking.

Drying is the primary factor affecting the development of shrinkage deformation of cement composites in the plastic and hardening stages. This physical phenomenon involves the diffusion of water vapor from a more humid medium to a less humid medium and continues until a moisture equilibrium is reached between the media. The drying process affects the development of menisci in the capillary pores, an increase in capillary pressure and subsequent stresses that cause a reduction in the volume of the material [1]. Dynamic drying in the plastic stage of the composite results in the widening of capillary pores, which, deepening as a result of a deficit of batch water, can lead to uncontrolled surface cracks in the material. Plastic cracking can also be caused by the settlement of plastic material around the reinforcing bars and result in a uniform network of cracks. Drying in the hardening stage leads to the development of forced stresses, which, once creep is taken into account and the material's tensile strength is exceeded, cause it to scratch and crack [1]. The scratching develops over time, and the crack traverses are regular, often parallel, but with a smaller width than plastic scratching.

<sup>1)</sup> West Pomeranian University of Technology in Szczecin, Faculty of Civil and Environmental Engineering; adam.zielinski@zut.edu.pl

**Streszczenie.** Wczesne odkształcenia skurczowe mogą doprowadzić do niekontrolowanych pęknięć powierzchniowych kompozytów cementowych. Rozwój siatki spękań w wyniku wysychania może skutkować wykruszeniem fragmentów materiału i korozją stali zbrojeniowej i wpływać na utratę trwałości i użyteczności konstrukcji bez wpływu obciążeń eksploatacyjnych. W artykule przedstawiono nową wersję stanowiska pomiarowego do rejestracji wczesnych odkształceń skurczowych i przeprowadzono badania wpływu domieszek chemicznych zmniejszających napięcie powierzchniowe wody (SRA) na redukcję odkształceń skurczowych w etapie plastycznym i wczesnego twardnienia materiału. Na podstawie przeprowadzonych analiz stwierdzono, że zwiększenie zawartości domieszki SRA do 2% masy cementu powoduje spadek wczesnych odkształceń skurczowych kompozytów cementowych.

**Słowa kluczowe:** skurcz plastyczny; wczesne odkształcenia skurczowe; skurcz przez wysychanie; pękanie plastyczne betonu; zarysowanie skurczowe.

Podstawowym czynnikiem wpływającym na rozwój odkształceń skurczowych kompozytów cementowych w etapie plastycznym i twardnienia jest wysychanie. To zjawisko fizyczne polega na dyfuzji pary wodnej z ośrodka o większej wilgotności do ośrodka o mniejszej wilgotności i trwa aż do osiągnięcia równowagi wilgotnościowej między ośrodkami. Proces wysychania wpływa na rozwój menisków w porach kapilarnych, wzrost ciśnienia kapilarnego, a następnie naprężeń, które powodują zmniejszenie objętości materiału [1]. Dynamiczne wysychanie w etapie plastycznym kompozytu powoduje poszerzanie porów kapilarnych, które pogłębiając się w wyniku deficytu wody zarobowej, mogą doprowadzić do niekontrolowanych pęknięć powierzchniowych materiału. Pękanie plastyczne może być również spowodowane osiadaniami plastycznego materiału wokół prętów zbrojeniowych i powodować równomierną siatkę spękań. Wysychanie w etapie twardnienia prowadzi do rozwoju naprężeń wymuszonych, które po uwzględnieniu pełzania i przekroczeniu wytrzymałości na rozciąganie materiału powodują jego zarysowanie i pękanie [1]. Zarysowanie rozwija się w czasie, a trawersy pęknięć są regularne, często równoległe, ale o mniejszej szerokości niż zarysowanie plastyczne.

Rozwijająca się morfologia pęknięć może prowadzić do mechanicznego wykruszania materiału w trakcie eksploatacji konstrukcji oraz umożliwiać penetrację materiału przez wodę opa-

The developing crack morphology can lead to mechanical spalling of the material during the life of the structure and allow the material to be penetrated by rainwater, chemical compounds, which in turn facilitates the development of chemical aggression and sulfate and chloride corrosion in the cement composite and around the steel reinforcement. In both states of formation, the uncontrolled development of shrinkage deformation due to drying negatively affects the durability and serviceability of the concrete structure [1]. In order to reduce this phenomenon, increasingly, the composition of cement composites for structures subject to drying out, such as industrial floors, airport pavements and large-area floors, is being expanded to include anti-shrinkage admixtures SRAs (*Shrinkage Reducing Agents*). Those are organic chemicals known as surfactants [2]. They consist of a hydrophilic (i.e., polar) „head” that is covalently bonded to a hydrophobic (i.e., non-polar) „tail”, as shown in Figure 1 [3]. SRAs can be adsorbed on the non-polar interface in the pore solution of a cement composite (i.e., the water-air interface), causing a decrease in the surface tension of the liquid and an increase in the radius of curvature of the liquid surface [4]. This is due to electrostatic repulsion between the polar „heads” of neighboring surfactant molecules. Capillary tension, which generates shrinkage, decreases as the surface tension of the liquid decreases and the radius of curvature of the liquid surface increases, according to Laplace's law [5]. At low concentrations, SRA molecules can exist as monomers dissolved in water, while at high concentrations, excess SRA molecules tend to aggregate and form micelles (i.e., spherical micelles) to minimize unfavorable contacts between hydrophobic „tails” and water molecules [4]. In addition, some SRA molecules, which are non-ionic surfactants, are adsorbed at the water-solid interface (i.e., on the surface of clinkers and hydration products), which reduces the interfacial energy of cement particles and hydration products and improves particle dispersion [4]. This occurs as a result of hydrogen bonding interactions between the polar units of the SRA, which reduce the surface tension of the pore solution and the interfacial energy. As a result, SRA slows water absorption and reduces shrinkage [5]. SRA admixtures also affect other mechanisms that reduce material shrinkage: they reduce the concentration of  $K^+$  and  $Na^+$  ions in the pore solution in cement grout [6]; they maintain or increase the relative humidity in the grout structure [7]; and they affect the early swelling of cement materials [8]. SRA admixtures are added to the concrete mix at the grouting stage, optimally in the amount of 0.5% to 2% by weight of cement [4]. The most commonly used SRA chemical bases include glycols; polyethers; a compound of 2-butoxyethanol and ethylene oxide or propylene oxide, a copolymer compound of allyl alcohol ether and maleic anhydride, and SRA coatings on  $NanoSiO_2$  surfaces [4].

domą, związki chemiczne, co z kolei sprzyja rozwojowi agresji chemicznej oraz korozji siarczanowej i chlorkowej w kompozycie cementowym i wokół zbrojenia stalowego. W obu stanach skupienia, niekontrolowany rozwój odkształceń skurczowych w wyniku wysychania wpływa negatywnie na trwałość i użytkowalność konstrukcji betonowej [1]. W celu redukcji tego zjawiska, coraz częściej skład kompozytów cementowych przeznaczonych do wykonywania konstrukcji narażonych na wysychanie, takich jak posadzki przemysłowe, nawierzchnie lotniskowe czy stropy wielkopowierzchniowe, jest rozszerzany o domieszki przeciwskurczowe SRA (ang. *Shrinkage Reducing Agent*). Są to organiczne substancje chemiczne znane jako środki powierzchniowo czynne [2]. Składają się z hydrofilowej (tj. polarnej) „głowy”, która jest kowalencyjnie związana z hydrofobowym (tj. niepolarnym) „ogonem”, jak pokazano na rysunku 1 [3]. SRA mogą być adsorbowane na niepolarniej granicy faz w roztworze porowym kompozytu cementowego (tj. na granicy faz woda-powietrze), powodując spadek napięcia powierzchniowego cieczy oraz wzrost promienia krzywizny powierzchni cieczy [4]. Wynika to z odpychania elektrostatycznego pomiędzy „głowami” polarnymi sąsiednich cząsteczek środka powierzchniowo czynnego. Napięcie kapilarne, generujące skurcz, zmniejsza się wraz ze spadkiem napięcia powierzchniowego cieczy i wzrostem promienia krzywizny powierzchni cieczy, zgodnie z prawem Laplace'a [5]. Przy małym stężeniu, cząsteczki SRA mogą występować jako monomery rozpuszczone w wodzie, natomiast przy dużym nadmiarowe cząsteczki SRA mają tendencję do agregacji i tworzenia miceli (tj. miceli sferycznych), aby zminimalizować niekorzystne kontakty między hydrofobowymi „ogonami” a cząsteczkami wody [4]. Ponadto, niektóre cząsteczki SRA, będące niejonowymi środkami powierzchniowo czynnymi, adsorbują się na granicy faz woda-ciało stałe (tj. na powierzchni klinkierów i produktów hydratacji), co zmniejsza energię międzyfazową cząstek cementu i produktów hydratacji oraz poprawia dyspersję cząstek [4]. Dzieje się tak w wyniku interakcji wiązań wodorowych pomiędzy jednostkami polarnymi SRA, które zmniejszają napięcie powierzchniowe roztworu porowego i energię międzyfazową. W wyniku tego SRA spowalnia absorpcję wody i redukuje skurcz [5]. Domieszki SRA wpływają również na inne mechanizmy zmniejszające skurcz materiału, a więc: zmniejszają stężenie jonów  $K^+$  i  $Na^+$  w roztworze porowym w zaczynie cementowym [6]; utrzymują lub zwiększają wilgotność względną w strukturze zaczynu [7]; wpływają na wczesne pęcznienie materiałów cementowych [8]. Domieszki SRA są dodawane do mieszanki betonowej na etapie wykonania zarobu, optymalnie w ilości od 0,5% do 2% masy cementu [4]. Do najczęściej wykorzystywanych baz chemicznych SRA należą m.in.: glikole; polieter; związek 2-butoksyetanolu i tlenu etylenu lub tlenu propylenu, związek kopolimeru eteru alkoholu alilowego i bezwodnika maleinowego oraz powłoki SRA na powierzchni  $NanoSiO_2$  [4].

W celu oceny skuteczności działania domieszki chemicznej na redukcję odkształceń skurczowych w wyniku wysychania kompozytu należy

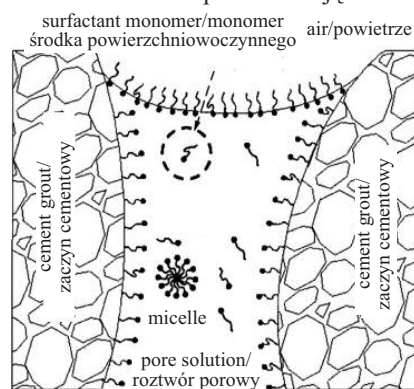


Fig. 1. Mechanism of interaction of SRA admixtures [3]

Rys. 1. Mechanizm oddziaływania domieszek SRA [3]

In order to evaluate the effectiveness of a chemical admixture on reducing shrinkage deformation due to composite drying, laboratory-scale tests should be performed before implementation. Measurement of shrinkage in the plastic stage and in the early stages of hardening is usually assessed using dilatometric methods or photogrammetry [9, 10]. In dilatometric methods, the dominant test is to measure shrinkage in a linear corridor with a „U-shaped” or „V-shaped” cross-section. The most commonly used is the apparatus according to the Austrian standard OENORM B 3329:2009-06-01 [11] or the PRK-500 apparatus according to the Polish industry standard BN-86/6781-02 [12]. In the apparatus according to the Austrian standard, the cement mixture is formed inside the trough on a layer of foil or neoprene rubber to eliminate the effects of friction. The material sample is anchored around a non-movable block, rigidly embedded in the mold. The other end is a free block, which is a measuring point embedded in the sample, making it possible to record shrinkage deformations using a spring-operated inductive sensor with an adjustable and automatic interval of 10 seconds to 10 minutes. The length of the trough is 250 – 1000 mm, and the cross-section depends on the material to be tested: 60 x 40 mm for cement mortars and 100 x 60 mm – for concretes. The method is effective for evaluating shrinkage by drying of cement composites at an early age after setting, when the material, fusing with a rigid block, begins linear shrinkage deformation recorded at the free end of the sample. When using the PRK-500 apparatus, the shrinkage deformation is recorded at both free ends of the sample every 24 hours. Read the displacement sensor readings with an accuracy of 0.005 mm, add them up and calculate the current shrinkage value. In contrast, using both methods to measure and interpret shrinkage deformations in the plastic state of the material, in addition to using spring-operated sensors, can be inaccurate.

This paper proposes a **new version of the trough method for measuring** and interpreting shrinkage deformations already in the plastic state of the material. The tests were conducted using a reference mortar and a mortar admixed with three different chemical reagents with surfactant properties, batched at 1% and 2% by weight of cement. The analyses were performed for plastic shrinkage (from forming until the end of the setting time) and total shrinkage in the hardened state (from the end of the setting time until 7 days). The presented version of the measurement method and the conducted tests allow to assess the effectiveness of the impact of the chemical reagent on the reduction of shrinkage deformation of cement composites.

### Early shrinkage strain measurement bench

The designed bench made it possible to automatically measure the early shrinkage deformation of cement composites in the plastic and hardened states. A semicircular steel profile with a radius of 20 mm at a fixed measurement length of 1000 mm was used as a trough for forming the samples. Shrinkage deformations were measured from two opposite free ends of

przed jego wdrożeniem wykonać badania w skali laboratoryjnej. Pomiar skurczu w etapie plastycznym oraz we wczesnym etapie twardnienia jest zazwyczaj oceniany z wykorzystaniem metod dylatometrycznych lub fotogrametrii [9, 10]. W metodach dylatometrycznych dominującym testem jest pomiar skurczu w korycie liniowym o przekroju „U-kształtnym” lub „V-kształtnym”. Najczęściej stosuje się aparat wg normy austriackiej OENORM B 3329:2009-06-01 [11] lub aparat PRK-500 wg polskiej normy branżowej BN-86/6781-02 [12]. W aparacie wg normy austriackiej, mieszanka cementowa jest formowana we wnętrzu koryta na warstwie folii lub gumy neoprenowej w celu wyeliminowania oddziaływania tarcia. Próbkę materiałową jest kotwiona wokół nieprzesuwnej zastawki, sztywno osadzonej w formie. Drugi koniec stanowi swobodna zastawka, będąca punktem pomiarowym osadzonym w próbce, co umożliwi rejestrację deformacji skurczowych z wykorzystaniem sprężynowego czujnika indukcyjnego z regulowanym i automatycznym interwałem od 10 sekund do 10 minut. Długość koryta wynosi 250 – 1000 mm, a przekrój jest zależny od badanego materiału: 60 x 40 mm w przypadku zapraw cementowych oraz 100 x 60 mm – betonów. Metoda jest skuteczna do oceny skurczu przez wysychanie kompozytów cementowych we wczesnym wieku po zakończeniu wiązania, kiedy materiał, zespalając się ze sztywną zastawką, rozpoczyna liniową deformację skurczową rejestrowaną na swobodnym końcu próbki. Podczas użycia aparatu PRK-500, deformacja skurczowa jest rejestrowana w obu swobodnych końcach próbki co 24 h. Odczytując wskazania czujników przemieszczeń z dokładnością do 0,005 mm, należy je zsumować i obliczyć aktualną wartość skurczu. Natomiast wykorzystanie obu metod do pomiaru i interpretacji deformacji skurczowych w stanie plastycznym materiału, dodatkowo z wykorzystaniem czujników sprężynowych, może być nieprecyzyjne.

W artykule zaproponowano **nową wersję metody koryta pomiarowego**, umożliwiającą badanie i interpretację deformacji skurczowych już w stanie plastycznym materiału. Badania przeprowadzono z wykorzystaniem zaprawy referencyjnej oraz zaprawy z domieszką trzech różnych odczynników chemicznych o właściwościach powierzchniowo czynnych, dozowanych w ilości 1% i 2% masy cementu. Analizy wykonano w przypadku skurczu plastycznego (od momentu zaformowania do końca czasu wiązania) i skurczu całkowitego w stanie stwardniałym (od końca czasu wiązania do 7 dni). Zaprezentowana wersja metody pomiarowej oraz przeprowadzone badania pozwalają ocenić skuteczność wpływu odczynnika chemicznego na redukcję odkształceń skurczowych kompozytów cementowych.

### Stanowisko do pomiaru wczesnych odkształceń skurczowych

Zaprojektowane stanowisko umożliwiło automatyczny pomiar wczesnych deformacji skurczowych kompozytów cementowych w stanie plastycznym i stwardniałym. Jako koryto do formowania próbek wykorzystano stalowy profil półokrągły o promieniu 20 mm przy stałej długości pomiarowej 1000 mm. Pomiar deformacji skurczowych odbywał się z dwóch przeciwległych, swobodnych końców próbki z zasto-

the sample using non-contact laser displacement sensors with a measurement accuracy of 2 μm.

Two layers of slip film ensured that the frictional interaction between the cement composite surface and the trough surface was minimized, which could limit the recorded deformations. The measuring points were made of Ø6 mm stainless steel pins, 120 mm long, embedded in flexible silicon blocks that moved with the deformation of the sample. On the measurement side, the pin was terminated with a closed Ø16 mm nut, which increased the measurement area for the laser sensor when curling occurred. On the molded side of the sample, the pin was threaded, with wide washers embedded to provide a large bonding area between the measuring point and the test material. The faces of the measurement points were about 40 mm away from the sensors due to the sensors' operating range of 30 – 50 mm. Due to the dynamics of shrinkage deformations, the registration of displacements was automatic with a time interval of 2 minutes. The trough was freely supported on three evenly spaced supports 40 cm apart. The designed mold allowed rapid molding and compaction of samples with a constant ratio of sample volume to drying area ( $V/S = 15.7 \text{ mm}$ ). The time for molding the samples was about 10 minutes, and the start of the tests was up to 25 minutes after adding water to the dry ingredients of the grout (from time zero). For each cement composite tested, 3 samples were molded. A schematic of the bench is shown in Figure 2, while test samples during testing are shown in the photograph.

The recorded movements were automatically saved to a database in the control unit. Linear shrinkage values were calculated according to equation (1) and the scheme in Figure 3.

$$\varepsilon_{sh,i,t} = \frac{\Delta l_{1,i,t} + \Delta l_{2,i,t}}{L_i} \quad [\mu\text{m/m}] \quad (1)$$

where:

$\varepsilon_{sh,i,t}$  – shrinkage value of the „i-th” linear sample as a function of time „t” [μm/m];  
 $\Delta l_{1,i,t}$ ,  $\Delta l_{2,i,t}$  – increase in the displacement of the „i-th” sample at the 1st and 2nd free ends, after the time „t” relative to the first measurement [μm];  $L_i$  – the length of the „i-th” linear sample [m].

The recording of shrinkage deformations was carried out in an air-conditioned room with a constant

sowaniem bezdotykowych, laserowych czujników przemieszczeń o dokładności pomiarowej 2 μm. Dwie warstwy folii poślizgowej zapewniły minimalizację oddziaływania tarcia między powierzchnią kompozytu cementowego a powierzchnią koryta, co mogłoby ograniczać rejestrowane deformacje. Punkty pomiarowe były wykonane z nierdzewnych trzpieni Ø6 mm o długości 120 mm, osadzonych w elastycznych zastawkach silikonowych, które przemieszczały się wraz z deformacją próbki. Od strony pomiarowej trzpień był zakończony zamkniętą nakrętką Ø16 mm, co zwiększało powierzchnię pomiarową dla czujnika laserowego w momencie wystąpienia zjawiska curlingu. Od strony formowanej próbki trzpień był gwintowany, z osadzonymi szerokimi podkładkami, które zapewniały dużą powierzchnię zespolenia punktu pomiarowego z badanym materiałem. Lica punktów pomiarowych były oddalone od czujników o ok. 40 mm ze względu na zakres pracy czujników, wynoszący 30 – 50 mm. Ze względu na dynamikę deformacji skurczowych, rejestracja przemieszczeń była automatyczna z interwałem czasowym 2 min. Koryto było swobodnie podparte na trzech równomiernie rozstawionych podporach w odległości 40 cm od siebie. Zaprojektowana forma umożliwiała szybkie formowanie i zagęszczenie próbek o stałym stosunku objętości próbki do powierzchni wysychania ( $V/S = 15,7 \text{ mm}$ ). Czas formowania próbek trwał ok. 10 min, a rozpoczęcie badań następowało do 25 min od dodania wody do suchych składników zarobu (od czasu zero). W przypadku każdego badanego kompozytu cementowego formowano 3

próbki. Schemat stanowiska przedstawiono na rysunku 2, natomiast próbki badawcze podczas testów na fotografii.

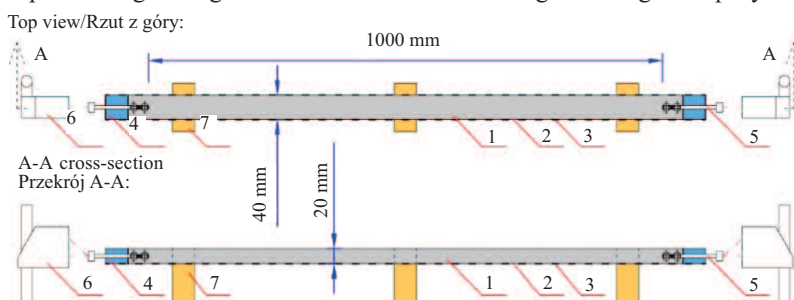
Rejestrowane przemieszczenia były automatycznie zapisywane do bazy danych w jednostce sterującej. Wartości liniowego skurczu obliczono wg równania (1) i schematu z rysunku 3.

$$\varepsilon_{sh,i,t} = \frac{\Delta l_{1,i,t} + \Delta l_{2,i,t}}{L_i} \quad [\mu\text{m/m}] \quad (1)$$

gdzie:

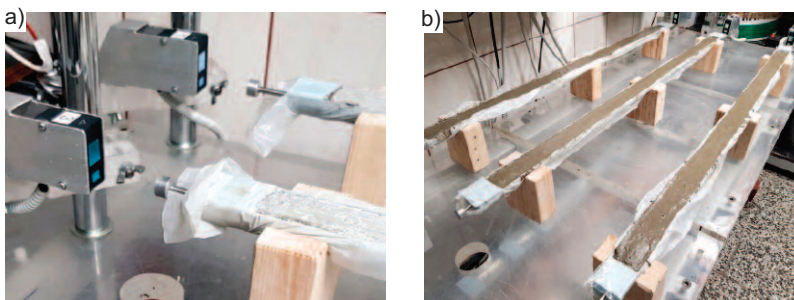
$\varepsilon_{sh,i,t}$  – wartość skurczu „i-tej” próbki liniowej w funkcji czasu „t” [μm/m];  
 $\Delta l_{1,i,t}$ ,  $\Delta l_{2,i,t}$  – przyrost przemieszczenia „i-tej” próbki w 1 i 2 swobodnym końcu, po upływie czasu „t” względem pierwszego pomiaru [μm];  $L_i$  – długość „i-tej” próbki liniowej [m].

Rejestracja deformacji skurczowych odbywała się w pomieszczeniu klimatyzowanym o stałej temperaturze otoczenia



**Fig. 2. Scheme of the test bench for measuring early shrinkage strains: 1 – test sample; 2 – molding trough; 3 – two layers of foil; 4 – flexible block of end the sample; 5 – measuring pin; 6 – laser displacement gauge; 7 – support**

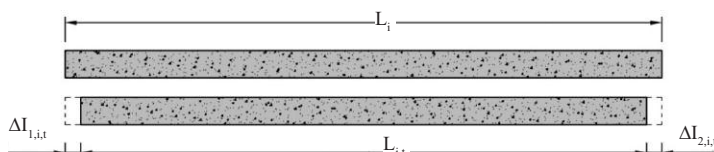
*Rys. 2. Schemat stanowiska badawczego do pomiaru wczesnych odkształceń skurczowych: 1 – badana próbka; 2 – koryto formujące; 3 – dwie warstwy folii; 4 – elastyczna zastawka kończąca próbkę; 5 – trzpień pomiarowy; 6 – laserowy czujnik przemieszczeń; 7 – podpora*



**The measurement benches during tests of shrinkage deformations of cement composites: a) measurement of shrinkage displacements; b) cement composite samples in the plastic state**

*Stanowiska pomiarowe w trakcie badania odkształceń skurczowych kompozytów cementowych: a) pomiar przemieszczeń skurczowych; b) próbki kompozytu cementowego w stanie plastycznym*

ambient temperature of  $21 \pm 2^\circ\text{C}$  and a constant relative humidity of  $50 \pm 3\%$ .



$21 \pm 2^\circ\text{C}$  i stałej wilgotności względnej powietrza  $50 \pm 3\%$ .

**Laboratory tests**

**Composition of cement composites.** The test of the impact of the type of SRA admixtures on the development of plastic and total shrinkage was carried out on cement mortars with a normal mass ratio of cement/water/aggregate components equal to 1/0, 5/3, respectively. Portland cement CEM 42,5R was used in the tests. The batch water was tap water meeting the requirements of PN-EN 1008 [13]. The natural aggregate used in the tests was washed sand of 0 – 2 mm fraction. Laboratory tests analyzed the impact of chemical reagents that reduce the surface tension of water: polyethylene glycol (PEG), polypropylene glycol (PPG) and 2-methyl-2,4-pentanediol (MPD). Chemical admixtures were added to the reference mortar in two mass proportions: 1% and 2% by weight of cement. The composition of the cement composites tested is shown in Table 1, and the chemical composition of the cement used, examined using X-ray fluorescence spectrometry (XRF), is shown in Table 2. The specific density of the cement used was  $3.09 \text{ g/cm}^3$ , while the specific surface area according to Blaine was  $3700 \text{ cm}^2/\text{g}$ . The properties of the chemical reagents used are shown in Table 3.

No plasticizing or liquefying admixtures were added when making cement mortars. The assumed w/c ratio was chosen so that the resulting consistency would allow the samples to be properly formed for shrinkage testing. Correct compaction of the material was confirmed by observations of the breakthroughs of the samples. Early shrinkage deformation tests of cement mortars were measured from the time the samples were formed up to 28 days for the reference mortar and up to 7 days for cement mortars modified with chemical reagents.

**Laboratory test procedure.** The cement mortar mixing procedure was carried out according to PN-EN 196-1 [14], extending the mixing time from 30 to 60 s, which

**Fig. 3. Model of linear deformation of the test sample as a result of shrinkage**

*Rys. 3. Model liniowej deformacji badanej próbki w wyniku skurczu*

**Badania laboratoryjne**

**Skład kompozytów cementowych.**

Badania wpływu rodzaju domieszek SRA na rozwój skurczu plastycznego i całkowitego przeprowadzono na zaprawach cementowych o normowym, masowym stosunku składników cement/woda/kruszywo równym odpowiednio 1/0,5/3. W badaniach zastosowano cement portlandzki CEM 42,5R. Wodę zarobową stanowiła woda wodociągowa spełniająca wymagania normy PN-EN 1008 [13]. Kruszywo naturalne użyte w badaniach to piasek płukany o frakcji 0 – 2 mm. W badaniach laboratoryjnych analizowano wpływ odczynników chemicznych zmniejszających napięcie powierzchniowe wody: glikol polietylenowy (PEG), glikol polipropylenowy (PPG) i 2-metylo-2,4-pentanodiol (MPD). Domieszki chemiczne dodawano do zaprawy referencyjnej w dwóch proporcjach masowych: 1 i 2% masy cementu. Skład badanych kompozytów cementowych przedstawiono w tabeli 1, a skład chemiczny użytego cementu, zbadany z wykorzystaniem fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej (XRF), w tabeli 2. Gęstość właściwa użytego cementu wynosiła  $3,09 \text{ g/cm}^3$ , natomiast powierzchnia właściwa wg Blaine’a  $3700 \text{ cm}^2/\text{g}$ . Właściwości zastosowanych odczynników chemicznych przedstawiono w tabeli 3.

Podczas wykonywania zapraw cementowych nie dodawano domieszek uplastyczniających ani upłynniających. Założony współczynnik w/c był tak dobrany, aby otrzymana konsystencja umożliwiała prawidłowe zaformowanie próbek do badania skurczu. Prawidłowe zagęszczenie materiału potwierdziły obserwacje przełamów próbek. Badania wczesnych odkształceń skurczowych zapraw cementowych mierzono od momentu zaformowania próbek do 28 dni w przypadku zaprawy referencyjnej i do 7 dni w przypadku zapraw cementowych modyfikowanych odczynnikami chemicznymi.

**Przebieg badań laboratoryjnych.** Procedurę mieszania zapraw cementowych przeprowadzono zgodnie z PN-EN 196-1 [14], wydłużając czas mieszania z 30 do 60 s, co było związane z dodaniem domieszki SRA, którą

**Table 1. Composition of the tested cement mortars for the standard mix volume**

*Tabela 1. Skład badanych zapraw cementowych w objętości zarobu normowego*

Cement composite/ Kompozyt cementowy	Ingredient content [g]/Zawartość składnika [g]					
	CEM I 42,5R	water/ woda	washed sand 0 – 2/ piasek płukany 0 – 2	PEG	PPG	MPD
REF	450	225	1350	–	–	–
+1%PEG				4,5	–	–
+2%PEG				9,0	–	–
+1%PPG				–	4,5	–
+2%PPG				–	9,0	–
+1%MPD				–	–	4,5
+2%MPD				–	–	9,0

**Table 2. Chemical composition of the cement used**

*Tabela 2. Skład chemiczny użytego cementu*

Type of component/ Rodzaj składnika	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> Oeq	roasting losses/ straty praż.
CEM 142.5R [% by weight]	64,1	19,4	5,4	2,8	1,3	0,8	3,0	0,1	0,6	2,7
CEM 142.5R [% wag.]										

**Table 3. Physico-chemical properties of the chemical agents used**

*Tabela 3. Właściwości fizykochemiczne użytych odczynników chemicznych*

Property/Właściwości	PEG	PPG	MPD
Physical state [-]/Stan fizyczny [-]	liquid/ciecz		
Chemical formula [-]/Wzór chemiczny	HO(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>n</sub> H	(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O) <sub>n</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>
Molecular weight [g/mol]/ Masa cząsteczkowa [g/mol]	380 – 420	134,18	118,18
pH at 20°C [-]	4,5 – 7,5	7,7 – 8,8	6,0 – 8,0
Viscosity at 20°C [mPa · s]/ Lepkość w 20°C [mPa · s]	105 – 140	340 – 410	36
Solubility in water [g/l]/ Rozpuszczalność w wodzie [g/l]	fully miscible/w pełni mieszalny		118,2
Vapour pressure at 20°C [hPa]/ Prężność w 20°C [hPa]	< 0,1	< 0,01	0,03
Density at 20°C [g/cm <sup>3</sup> ]/ Gęstość 20°C [g/cm <sup>3</sup> ]	1,12	1,01	0,922

was related to the addition of the SRA admixture, which was mixed with the finished grout for an additional 30 s. Aggregate was then added and mixing continued according to the standard procedure.

After the mortar was prepared, the first part of the mortar was for setting time testing according to ASTM C403 [15], and the other part was for early shrinkage strain testing. Sample molding was carried out using a vibrating table. After the top surface was trowelled, the samples were transferred to a climate chamber to begin shrinkage testing.

### Results and analysis of the research

The development of early shrinkage deformation of cement composites was analyzed in two stages: 1) in the plastic state of the material – from forming to the end of the setting time; 2) in the hardened state – from the end of the setting time until 7 or 28 days. The end of the setting time, determined according to ASTM C403 [13], was close to the point of inflection of the shrinkage strain function recorded during the first 24 hours. When analyzing the development of total shrinkage, which is the sum of autogenous shrinkage and shrinkage by drying in the hardened state of the composite, the deformation values measured in the plastic stage were not taken into account. Figure 4 shows the development of early shrinkage deformation of a reference mortar composed of three independent samples and the resultant course, which was used for analysis with mortars modified with SRA admixtures.

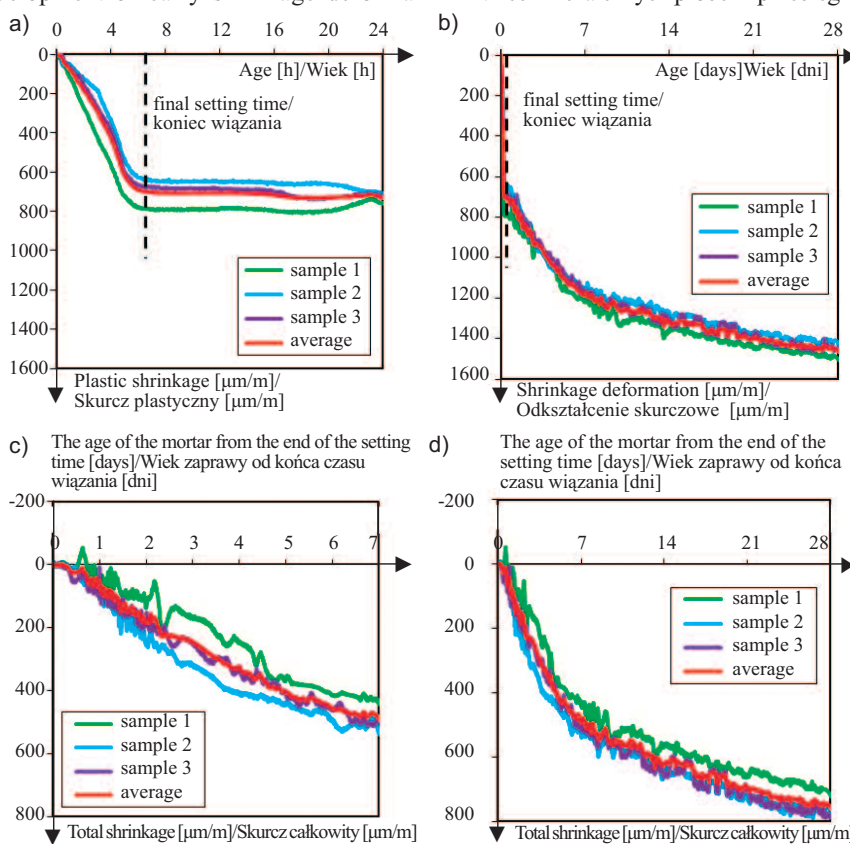
Comparing shrinkage deformation values over a 28-day period, plastic shrinkage is the most dynamic and accounts for about 50% of the 28-day value. On the other hand, the value of total shrinkage on the seventh day is 65% of the value of deformation on the 28th day. Thus, it was concluded that a 7-day testing period was sufficient to test the effects of the proposed chemical reagents. The reference mortar showed

mieszano z gotowym zaczynem przez dodatkowe 30 s. Następnie dodano kruszywo i kontynuowano mieszanie zgodnie z procedurą normową. Po przygotowaniu zaprawy, pierwsza część zarobu była przeznaczona do badania czasu wiązania wg ASTM C403 [15], a druga do badania wczesnych odkształceń skurczowych. Formowanie próbek odbywało się z wykorzystaniem stolika wibracyjnego. Po zatarciu powierzchni górnej, próbki przenoszono do komory klimatycznej w celu rozpoczęcia badania skurczu.

### Wyniki i analiza badań

Analizę rozwoju wczesnych odkształceń skurczowych kompozytów cementowych przeprowadzono w dwóch etapach: 1) w stanie plastycznym materiału – od zaformowania do zakończenia czasu wiązania; 2) w stanie stwardniałym – od zakończenia czasu wiązania do 7 lub 28 dni. Koniec czasu wiązania, wyznaczony zgodnie z ASTM C403 [13], był zbliżony do momentu wystąpienia punktu przegięcia funkcji odkształceń skurczowych rejestrowanych w ciągu pierwszych 24 h. Podczas analizy rozwoju skurczu całkowitego, będącego sumą skurczu autogenicznego i skurczu przez wysychanie w stanie stwardniałym kompozytu, nie uwzględniano wartości odkształceń pomierzonych w etapie plastycznym. Na rysunku 4 przedstawiono rozwój wczesnych odkształceń skurczowych zaprawy referencyjnej złożonej z trzech niezależnych próbek i przebieg wypadkowy, który wykorzystano do analiz z zaprawami modyfikowanymi domieszkami SRA.

Porównując wartości odkształceń skurczowych w okresie 28 dni, skurcz plastyczny jest najbardziej dynamiczny i stanowi ok. 50% wartości 28dniowej. Natomiast wartość skurczu całkowitego w siódmym dniu stanowi 65% wartości odkształceń z 28. dnia. Stwierdzono więc, że aby sprawdzić oddziaływanie zaproponowanych odczynników chemicznych, wystarczający jest 7-dniowy okres badawczy. Zaprawa referencyjna nie wykazała efektu curlingu powyżej 1 mm/m po 7. dniu od rozpoczęcia badań. Na rysunkach 5, 6, i 7 przedstawiono analizę wpływu domieszek SRA na roz-

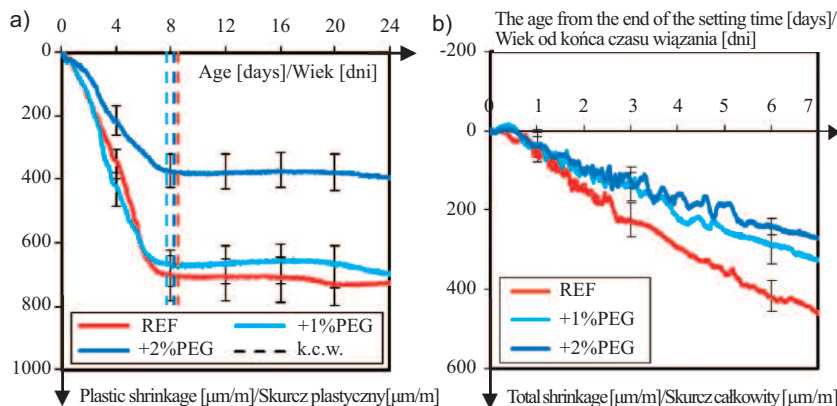


**Fig. 4. Development of early shrinkage deformations of the reference mortar: a) shrinkage within 24 hours; b) shrinkage within 28 days; c) total shrinkage during the hardening stage within 7 days; d) total shrinkage during the hardening stage within 28 days**

*Rys. 4. Rozwój wczesnych odkształceń skurczowych zaprawy referencyjnej: a) skurcz w okresie do 24 h; b) skurcz w okresie do 28 dni; c) skurcz całkowity w etapie twardnienia do 7 dni; d) skurcz całkowity w etapie twardnienia do 28 dni*

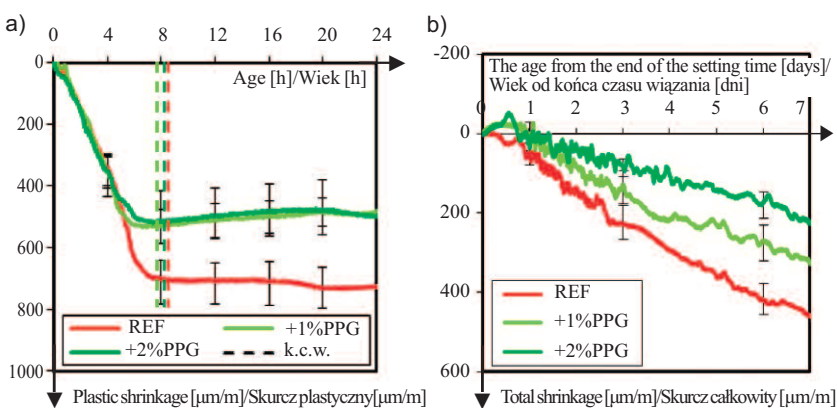
no curling effect above 1 mm/m after the 7th day of testing. Figures 5, 6, and 7 show the analysis of the effect of SRA admixtures on the development of plastic shrinkage until the end of the setting time and total shrinkage over a seven-day period. However, some trends can be noted: chemical admixtures do not significantly change the end of the setting time, but they do reduce the plastic shrinkage value of the reference mortar. An analysis of early total shrinkage is more precise. For each type of chemical admixture used, an increase in its percentage content led to a decrease in shrinkage deformation. The percentage decrease in early shrinkage deformation depending on the percentage and type of chemical admixture is shown in Figure 8.

The greatest reduction in plastic shrinkage of the reference mortar (by about 50%) was achieved when a 2% polyethylene glycol admixture was added. On the other hand, the greatest reduction in total shrinkage recorded by the 7th day of hardening (by nearly 70%) was observed for the mortar containing 2% of 2-methyl-2,4-pentanediol.



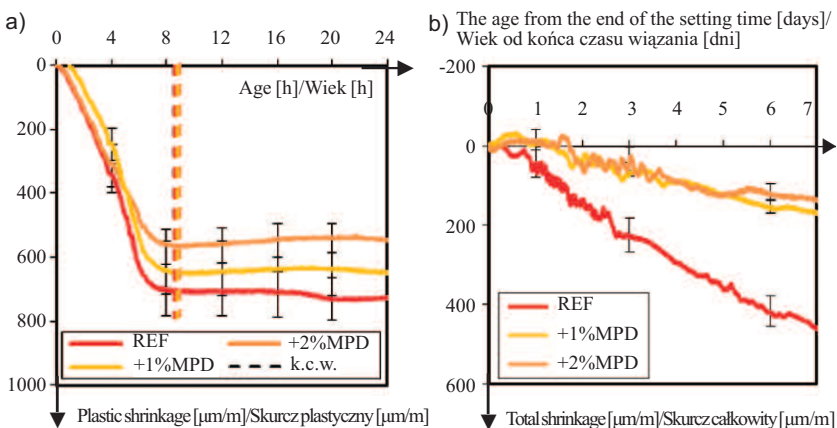
**Fig. 5. Comparison of early shrinkage deformations between the reference mortar and the mortar modified with polyethylene glycol: a) plastic shrinkage; b) total shrinkage; k.c.w. – final setting time**

*Rys. 5. Porównanie wczesnych odkształceń skurczowych zaprawy referencyjnej z zaprawą modyfikowaną glikolem polietylenowym: a) skurcz plastyczny; b) skurcz całkowity; \* k.c.w. – koniec czasu wiązania*



**Fig. 6. Comparison of early shrinkage deformations between the reference mortar and the mortar modified with polypropylene glycol: a) plastic shrinkage; b) total shrinkage; k.c.w. – final setting time**

*Rys. 6. Porównanie wczesnych odkształceń skurczowych zaprawy referencyjnej z zaprawą modyfikowaną glikolem polipropylenowym: a) skurcz plastyczny; b) skurcz całkowity; \* k.c.w. – koniec czasu wiązania*



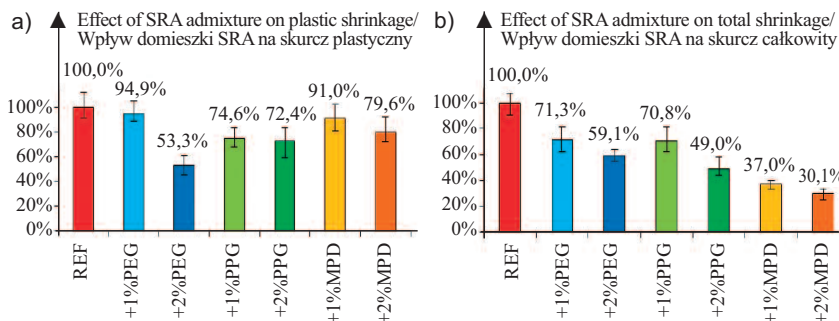
**Fig. 7. Comparison of early shrinkage deformations between the reference mortar and the mortar modified with 2-methyl-2,4-pentanediol: a) plastic shrinkage; b) total shrinkage; k.c.w. – final setting time**

*Rys. 7. Porównanie wczesnych odkształceń skurczowych zaprawy referencyjnej z zaprawą modyfikowaną 2-metylo-2,4-pentanodiolem: a) skurcz plastyczny; b) skurcz całkowity; \* k.c.w. – koniec czasu wiązania*

wój skurczu plastycznego do końca czasu wiązania oraz skurczu całkowitego w okresie siedmiu dni. Każdą domieszkę analizowano indywidualnie w porównaniu z zaprawą referencyjną. Przedstawione na wykresach przebiegi wypadkowe są uzupełnione o słupki błędów, które opisują maksymalną i minimalną wartość skurczu z trzech próbek w analizowanym okresie. Przebieg skurczu plastycznego charakteryzuje się dość dużym błędem statystycznym, co utrudnia wyciąganie jednoznacznych wniosków. Można jednak zauważyć pewne trendy: domieszki chemiczne nie wpływają w istotny sposób na zmianę końca czasu wiązania, ale zmniejszają wartość skurczu plastycznego zaprawy referencyjnej. Analiza wczesnego skurczu całkowitego jest bardziej precyzyjna. W przypadku każdego rodzaju zastosowanej domieszki chemicznej, wzrost jej procentowej zawartości prowadził do zmniejszenia odkształceń skurczowych. Procentowy spadek wczesnych odkształceń skurczowych w zależności od zawartości procentowej i rodzaju domieszki chemicznej pokazano na rysunku 8.

Największą redukcję skurczu plastycznego zaprawy referencyjnej (o ok. 50%) uzyskano w przypadku dodania domieszki glikolu po-

The analyzes presented here confirm the effectiveness of SRA admixtures and the measurement solution used in the testing of early shrinkage deformation of cement composites.



**Fig. 8. The influence of the type of SRA admixture on the development of early shrinkage deformations in the reference mortar: a) on plastic shrinkage; b) on total shrinkage recorded up to the 7th day of maturation**

Rys. 8. Wpływ rodzaju domieszki SRA na rozwój wczesnych odkształceń skurczowych zaprawy referencyjnej: a) na skurcz plastyczny; b) na skurcz całkowity rejestrowany do siódmego dnia dojrzewania

## Conclusion

The tests carried out on the impact of chemical admixtures that reduce the surface tension of water on the early shrinkage deformation of cement composites made it possible to formulate the following conclusions:

- an increase in the SRA admixture content to 2% by weight of cement reduces the early shrinkage deformation of cement composites in the plastic stage and early hardening stage;
- the greatest reduction in plastic shrinkage was achieved with mortar containing 2% of polyethylene glycol;
- the greatest reduction in total shrinkage was observed for the mortar containing 2% of 2-methyl-2,4-pentanediol.

In the future, I would like to focus on expanding the study to include the impact of SRA mixtures on reducing plastic shrinkage and total shrinkage over a 56-day period.

The research work was developed as part of the implementation of R&D project No. LIDER13/0101/2022, entitled: Technology for intelligent internal care of low-shrinkage cement composites with reduced carbon footprint, funded by the National Center for Research and Development.

Received: 2024-04-15  
Revised: 2024-06-17  
Published: 2024-08-21

## Podsumowanie

Przeprowadzone badania wpływu domieszek chemicznych zmniejszających napięcie powierzchniowe wody na wczesne odkształcenia skurczowe kompozytów cementowych umożliwiły sformułowanie następujących wniosków:

- wzrost zawartości domieszki SRA do 2% masy cementu powoduje zmniejszenie wczesnych odkształceń skurczowych kompozytów cementowych w etapie plastycznym i etapie wczesnego twardnienia;
- największą redukcję skurczu plastycznego osiągnięto w przypadku zaprawy z udziałem glikolu polietylenowego w ilości 2%;
- największa redukcja skurczu całkowitego była obserwowana w przypadku zaprawy zawierającej 2% 2-metylo-2,4-pentanodiolu.

W przyszłości chciałbym skoncentrować się na rozszerzeniu badań o wpływ mieszanin SRA na redukcję skurczu plastycznego i skurczu całkowitego w okresie 56 dni.

Prace badawcze powstały w ramach realizacji projektu B+R nr LIDER13/0101/2022 pt: Technologia inteligentnej pielęgnacji wewnętrznej niskoskurczowych kompozytów cementowych o obniżonym śladzie węglowym, finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju.

Wpłynął do redakcji: 15.04.2024 r.  
Otrzymano poprawiony po recenzjach: 17.06.2024 r.  
Opublikowano: 21.08.2024 r.

## Literature

- [1] Neville AM. Właściwości betonu. 5 edycja. Stowarzyszenie Producentów Cementu, Kraków; 2012.
- [2] Zana R. Introduction to surfactants and surfactant self-assemblies, w: R. Zana (Ed.). Dynamics of Surfactant Self-Assemblies. Taylor and Francis. Boca Raton. Florida; 2005. pp. 1–35.
- [3] Zhang Z, Xu L, Tang M. Effect of shrinkage-reducing admixtures on hydration and pore structure of cement-based materials. J. Chin. Ceram. Soc. 2009; 37 (7): 1244 – 1248.
- [4] Zhan P-M, He Z-H. Application of shrinkage reducing admixture in concrete: A review. Construction and Building Materials. 2019; <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.209>
- [5] Hammer TA, Fosså KT. Influence of entrained air voids on pore water pressure and volume change of concrete before and during setting. Mater. Struct. 2006; <https://doi.org/10.1617/s11527-006-9085-0>.
- [6] Zuo W, Feng P, Zhong P, et al. Effects of novel polymer-type shrinkage reducing admixture on early age autogenous deformation of cement pastes. Cem. Concr. Res. 2017; <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.08.007>.
- [7] Bentz DP, Geiker MR, Hansen KK. Shrinkage-reducing admixtures and early age desiccation in cement pastes and mortars. Cem. Concr. Res. 2001; [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00519-1](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00519-1)
- [8] Sant G, Lothenbach B, Juilland P, et al. The origin of early age expansions induced in cementitious materials containing shrinkage reducing admixtures. Cem. Concr. Res. 41 (3). 2011; <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.12.004>.
- [9] Kurup DS, Mohan MK, Van Tittelboom K, De Schutter G, Santhanam M, Rahul AV. Early-age shrinkage assessment of cementitious materials: A critical review. Cement and Concrete Composites. 2024; <https://doi.org/10.1016/j.cemcomcomp.2023.105343>.
- [10] Zieliński A. Ulepszenie normowych metod pomiarowych do rejestracji skurczu autogenicznego materiałów o matrycy cementowej. Materiały Budowlane. 2018; <https://doi.org/10.15199/33.2018.10.27>.
- [11] OENORM B 3329, 2009, Grout – Requirements and test methods.
- [12] BN-86/6781-02, 1986, Masy podłogowe Plastidur.
- [13] PN-EN 1008, 2004 Specyfikacja pobierania próbek, badanie i ocena przydatności wody zarobowej do betonu, w tym wody odzyskanej z procesów produkcji betonu.
- [14] PN-EN 196-1, 2016, Metody badania cementu – Część 1: Oznaczanie wytrzymałości.
- [15] ASTM C403, 2008, Standard Test Method for Time of Setting of Concrete Mixtures by Penetration Resistance.