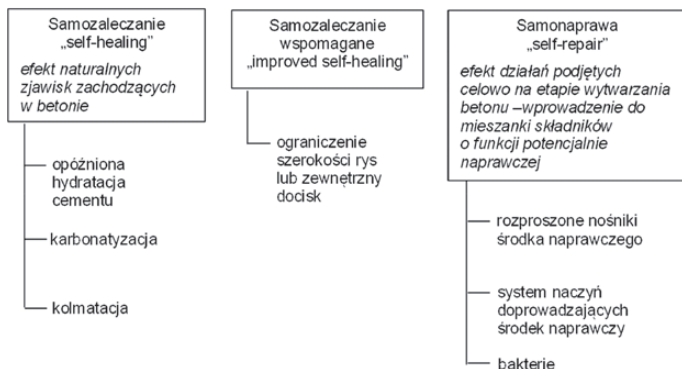


Samozaleczanie i samonaprawa betonu

Naprawy konstrukcji betonowych są przedsięwzięciem trudnym i odpowiedzialnym, a przy tym kosztownym. Jednym z głównych zadań współczesnej inżynierii materiałów budowlanych jest opracowanie materiałów o większej trwałości, co pozwoliłoby na zmniejszenie częstości napraw [1]. Drugim wyzwaniem jest poszukiwanie rozwiązań materiałowo-technologicznych, które stanowiłyby ułatwienie samego procesu naprawczego. Perspektywę połączenia obu tych kierunków badawczych stanowi koncepcja samonaprawialności betonu [2].

Umieszczenie materiału naprawczego we właściwym miejscu, tj. tam, gdzie wystąpiło uszkodzenie, jest jednym z podstawowych problemów, jakie trzeba rozwiązać w trakcie naprawy elementu betonowego. Problemem jest zwłaszcza degradacja betonu następująca wewnątrz elementu. Dotarcie do rysy z materiałem naprawczym jest możliwe dopiero po uzewnętrznieniu się uszkodzenia, co często wiąże się z poważnym stopniem destrukcji. Alternatywnym rozwiązaniem może być nadanie materiałowi zdolności do regeneracji uszkodzeń bez interwencji z zewnątrz (rys. 1).



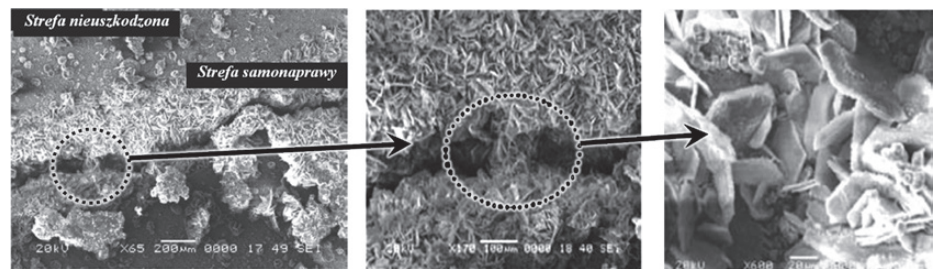
Rys. 1. Koncepcja samozaleczania i samonaprawy betonu

W tradycyjnym podejściu do kształtowania trwałości kładzie się nacisk na zapobieganie uszkodzeniom. Koncepcja samonaprawialności opiera się na założeniu, że uszkodzenia materiału są dopuszczalne, pod warunkiem zachodzenia procesu samoistnej odbudowy struktury. W sprzyjających warunkach, na skutek samoistnych procesów zachodzących wewnątrz betonu, może występować zjawisko „samozaleczania” (ang. self-healing). Proces ten jest zasadniczo niezależny od użytkownika i następuje bez udziału dodatkowych środków. „Samonaprawa” (ang. self-repair) polega na działaniu – w przewidziany sposób i w założonych okolicznościach – materiału naprawczego, który intencjonalnie wprowadzono do betonu w trakcie wytwarzania mieszanki betonowej. Warto zwrócić uwagę, że niektórzy autorzy używają powyższych terminów zamiennie.

Samozaleczanie betonu

W stwardniałym betonie jest zawarta pewna ilość nieprze-reagowanego spoiwa, która może stanowić potencjalne źródło

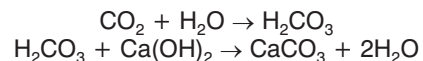
substancji naprawczej, zdolnej do wypełnienia produktami hydratacji powstałych rys oraz trwałego uszczelnienia struktury materiału [3]. Proces opóźnionej („reszkowej”) hydratacji cementu następuje w warunkach kontaktu z wodą, przemieszczającą się przez rysy powstałe w matrycy cementowej, i skutkuje częściowym odzyskaniem właściwości mechanicznych i uszczelnieniem struktury betonu (rys. 2) [5, 6].



Rys. 2. Samozaleczanie wskutek postępującej hydratacji cementu: a) zarysowana struktura kompozytu, b) miejsce samozaleczania, c) produkty hydratacji cementu [3GA]

Ze względu na postępującą hydratację cementu potencjał naprawczy powyższego układu jest wykorzystywany tym skuteczniej, im wcześniej wystąpi uszkodzenie materiału. Szczególnie efektywnie samozaleczanie przez opóźnioną hydratację cementu zachodzi w przypadku betonów polimerowo-cementowych, tj. zawierających znaczne (powyżej 5% masy cementu) ilości modyfikatora polimerowego. Mechanizm zjawiska jest taki sam, jak w betonie cementowym, ale proces może zachodzić w większym stopniu i na późniejszych etapach użytkowania betonu. Przyczyną jest utrudniony dostęp wody do ziaren cementu w początkowym okresie dojrzewania betonu na skutek ich otaczania przez polimer [7, 8].

Jednym z procesów samoczynnie zachodzących w betonie jest karbonatyzacja. W obecności wilgoci różne składniki zhydratowanego cementu wchodzi w reakcję z dwutlenkiem węgla obecnym w powietrzu atmosferycznym. Istotną z punktu widzenia samozaleczania betonu jest reakcja wodorotlenku wapnia:



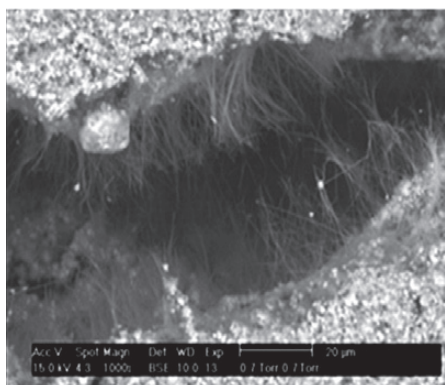
Powstały węglan wapnia ma większą objętość niż substraty reakcji, jest znacznie mniej rozpuszczalny od portlandytu, a woda będąca produktem reakcji może pomóc w uwodnieniu dotychczas niezhydratowanego cementu. W rezultacie struktura betonu może zostać doszczelniona (rys. 3), można również zauważyć pewną poprawę cech mechanicznych oraz zwiększenie odporności na niektóre rodzaje korozji [9].

Negatywnym skutkiem karbonatyzacji jest obniżenie alkalicznego odczynu betonu, co prowadzi do utraty zdolności otuliny betonowej do ochrony stali zbrojeniowej w żelbecie.

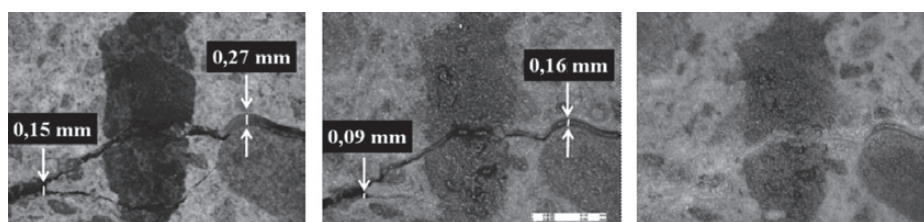
Wielokrotne cykle nasączenia i suszenia mogą również wspomagać efekt uszczelnienia struktury zarysowanego betonu (rys. 4) [10]. Podczas tego procesu jako główna przyczyna samonaprawy jest wskazywana [11] rekryształizacja węglanu wapnia w rysie, jednak korzystny skutek może mieć również kolmatacja, to znaczy wytrącanie się osadów z wody oraz transport fragmentów materiału rozkruszonego podczas uszko-

dzenia [12]. Proces nasączenia betonu ma jednak niekorzystne skutki w postaci pęcznienia materiału.

Samozaleczanie betonu można niekiedy odpowiednio ukierunkować, na przykład ograniczając szerokość powstających rys przez wprowadzenie do mieszanki betonowej zbrojenia rozproszonego w postaci mikrowłókien lub stosując zewnętrzny docisk – jest to samozaleczanie wspomagane.



Rys. 3. Wypełnianie mikrorysy w betonie produktami karbonatyzacji



Rys. 4. Samozaleczanie przez kolmatację

Możliwości samonaprawy betonu

Koncepcja samonaprawialności polega na założeniu, że materiał naprawczy zostanie umieszczony wewnątrz betonu jeszcze zanim nastąpi uszkodzenie, tzn. podczas wytwarzania mieszanki betonowej. Kiedy naprężenia wewnętrzne w betonie przekraczają założony poziom, następuje aktywacja materiału naprawczego. Różne metody samonaprawy różnią się przede wszystkim sposobem tej aktywacji.

W przypadku „samonaprawy aktywnej” jest konieczne zewnętrzne aktywowanie procesu naprawczego, np. przez ogrzewanie [13]. O samonaprawie w pełnym tego słowa znaczeniu można zatem mówić jedynie w przypadku „samonaprawy pasywnej”, która polega na samoczynnej reakcji na czynnik zewnętrzny (uszkodzenie), bez jakiegokolwiek interwencji ze strony człowieka.

Jedną z możliwości jest mikrobiologicznie indukowane wytrącanie minerałów, wynikające ze zdolności mikroorganizmów do wytrącania soli mineralnych w postaci stabilnych kryształów [14]. Do mieszanki betonowej wprowadza się odpowiednio dobrane kultury bakterii. Po stwardnieniu betonu mikroorganizmy pozostają w formie uśpionej, aż do czasu wystąpienia uszkodzenia, przez które wnika woda, powodując ich przejście ze stanu przetrwalnikowego do aktywnego. Produktem metabolizmu uaktywnionych bakterii jest kalcyt (węglan wapnia). Kalcyt akumuluje się na ścianach komórkowych bakterii i stopniowo je przerasta. Ostatecznie całe komórki przybierają formę krystaliczną, wypełniając i uszczelniając pory i rysy w betonie [4].

Beton zawierający odpowiednio dobrane mikroorganizmy wykazuje zdolność do samozaleczania wewnętrznych rys i spękań i jest czasem nazywany „samonaprawialnym biomateriałem”. Szczególnie obiecujące wyniki osiągnięto, stosując *Bacillus Pasteurii* [15].

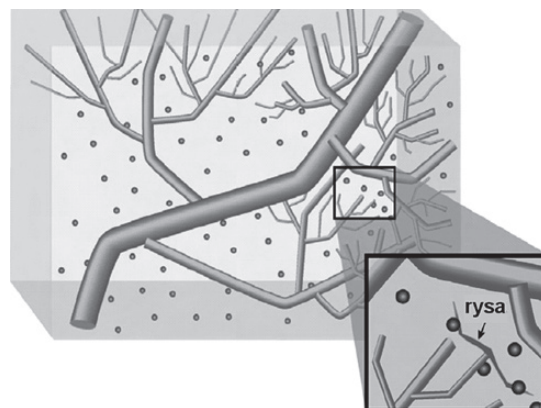
Ograniczenia metody wynikają przede wszystkim z faktu, że efektywne działanie bakterii jest możliwe tylko w wąskim zakre-

sie ich zawartości w betonie. Konieczne jest również zapewnienie odpowiednich warunków chemicznych, np. *Bacillus Pasteurii* wykazuje optymalne działanie przy pH = 10, tymczasem w miarę upływu czasu alkaliczność betonu ulega nieuchronnemu obniżeniu, a co za tym idzie zmniejsza się skuteczność samonaprawiania. Ponadto, omawiane bakterie są aerobami, ich metabolizm jest więc tym efektywniejszy, im lepszy jest dostęp tlenu. To oznacza, że są one aktywniejsze w warstwach przypowierzchniowych niż w głębi betonu.

Bardziej typowy materiał naprawczy może być rozprowadzany wewnątrz betonu systemem odpowiednio zaprojektowanych kanałków. Koncepcja połączonych mikrowłókien obejmuje wprowadzenie do materiału systemu połączonych ze sobą mikrokanalików, które pełniłyby nie tylko funkcję „magazynu” środka naprawczego, ale umożliwiałyby również jego transport. Koncepcja ta jest w pewnym sensie analogią do mechanizmu regeneracji tkanek w żywych organizmach. Zasada metody jest podobna, jak w przypadku rozproszonych nośników (omówionych w dalszej części artykułu) – zarysowanie struktury materiału powoduje przerwanie mikrowłókna i uwolnienie środka naprawczego, a jego utwardzenie ma miejsce w chwili kontaktu z utwardzaczem rozproszonym wewnątrz elementu (rys. 5). W takim przypadku, ze względu na ciągłość dostarczania mate-

riatu naprawczego, istniałaby możliwość wielokrotnej realizacji procesu samonaprawy.

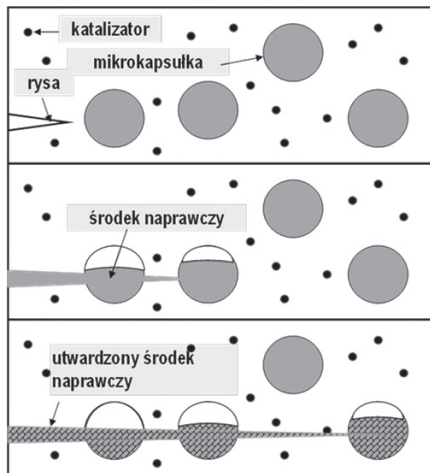
Jednym z proponowanych rozwiązań w zakresie samonaprawy betonu jest zastosowanie materiałów polimerowych z pamięcią kształtu, zdolnych do odtworzenia swojej oryginalnej postaci po odkształceniu spowodowanym uszkodzeniem [17]. Mogą one powodować zamykanie rys na skutek zwiększania objętości [18, 19]. Ponieważ zjawisko to zachodzi pod wpływem podwyższonej temperatury, jego użyteczność jest ograniczona do warunków, w których beton może być poddany ogrzewaniu.



Rys. 5. Koncepcja samonaprawy z wykorzystaniem systemu połączonych mikrowłókien [16]

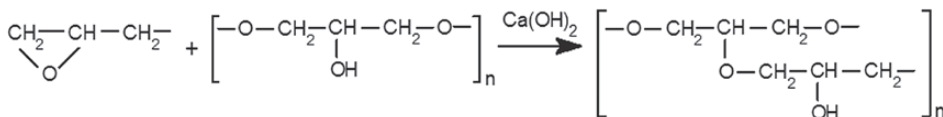
Najbardziej obiecującym sposobem nadawania betonowi zdolności do samonaprawy jest koncepcja rozproszonych nośników substancji naprawczej. Pierwsze prace badawcze w tym zakresie prowadziła w latach osiemdziesiątych XX w. *Carolyn M. Dry* z University of Illinois [20]. Do mieszanki betonowej zostaje wprowadzony środek naprawczy, który ma zdolność do przemieszczenia się i naprawy uszkodzeń struktury materiału bez konieczności ingerencji z zewnątrz. Powyższą koncepcję zrealizowano przez wprowadzenie substancji naprawczej w stanie ciekłym, umieszczonej w nośnikach pod postacią włókien lub sferycznych mikrokapsulek wykonanych z krucho materiału. W miarę pojawiania się odkształceń

włókna lub mikrokapsułki pękają, uwalniając substancję naprawczą w miejscu powstałego uszkodzenia, a substancja naprawcza ulega utwardzeniu, naprawiając element (rys. 6). Podstawową trudnością techniczną pozostaje tu wytworzenie odpowiednich nośników substancji naprawczej.



Rys. 6. Koncepcja rozproszonych nośników środka naprawczego

Uproszczenie technologiczne powyższej koncepcji zaproponował Y. Ohama [21]. Duża reaktywność grup epoksydowych powoduje, że w pewnych warunkach i w pewnym zakresie jest możliwe sieciowanie żywicy bez udziału utwardzacza, jedynie pod wpływem czynnika katalitycznego (rys. 7); rolę tę może spełniać obecny w zaczynie cementowym wodorotlenek wapnia.



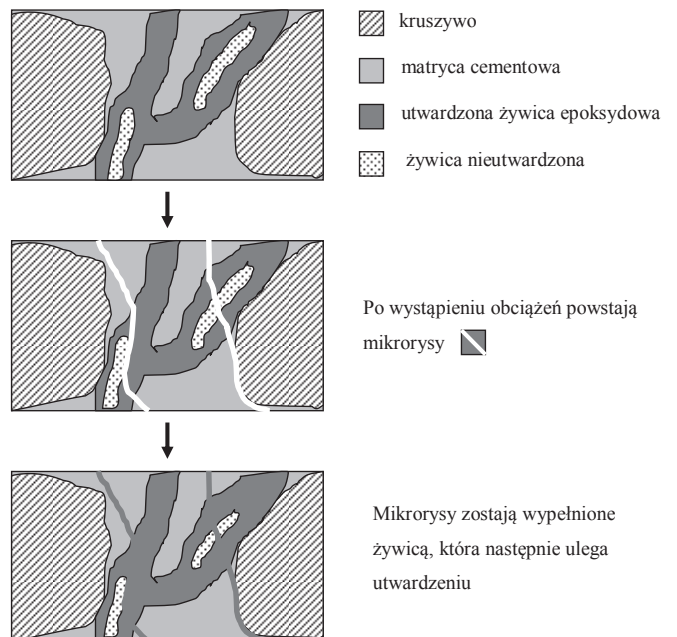
Rys. 7. Sieciowanie żywicy epoksydowej pod wpływem wodorotlenku wapnia

Przy zawartości polimeru w spoiwie wynoszącej 20% i więcej, stopień usieciowania żywicy epoksydowej stosowanej bez utwardzacza szacuje się na około 50% [22]; nadmiar nietwardzonej żywicy pozostaje początkowo zamknięty w porach stwardniałego zaczynu. W miarę występowania obciążeń żywica zostaje uwolniona i wypełnia powstające mikrorisy w strukturze tworzywa, gdzie wchodząc w kontakt z wodorotlenkiem wapnia, ulega usieciowaniu i utwardzeniu. Mikrorisy zostają uszczelnione i scalone (rys. 8). Należy jednak mieć na uwadze, że nadmiar nietwardzonej żywicy może przy dużych zawartościach powodować pogorszenie niektórych właściwości tworzywa [22].

Ocena zdolności materiału do samonaprawy

Ilościowa ocena właściwości samonaprawczych materiału jest zadaniem zdecydowanie trudnym; jak dotąd nie ustalono choćby w przybliżeniu jednolitej metodyki badawczej w tym zakresie [23]. Wiarygodna ocena ilościowa jest możliwa jedynie w sytuacji, w której znana jest wartość badanej cechy w chwili rozpoczęcia procesu samonaprawy. Takie podejście wymusza konieczność obniżenia, w kontrolowany sposób, wartości badanej cechy do poziomu odniesienia.

Autorzy niniejszego artykułu zaproponowali [24] przeprowadzenie kontrolowanego procesu osłabiania badanych próbek prostopadłościennych (40 × 40 × 160 mm). Podstawowym elementem procedury jest precyzyjne określenie chwili, w której siła zginająca wywołuje zarysowanie próbki (wykorzystano sterowaną komputerowo maszynę wytrzymałościową o dużej precyzji). Rozwarcie rysy jest związane ze spadkiem wartości siły zginającej, co wynika z osłabienia zarysowanej struktury

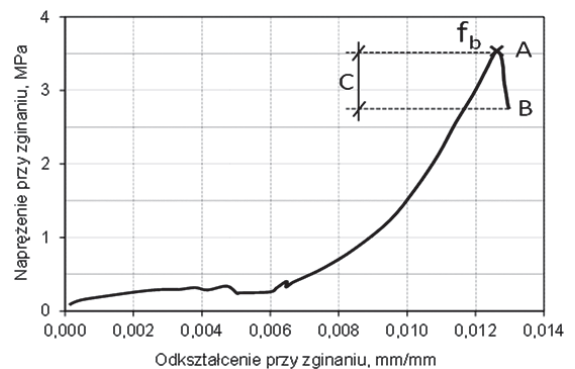


Rys. 8. Samonaprawa przez zastosowanie żywicy epoksydowej bez utwardzacza

materiału (rys. 9). Punkt A na rys. 9 odpowiada wytrzymałości próbki na zginanie. Punkt B oznacza wartość naprężenia w chwili zakończenia próby zginania. Odcinek C, odpowiadający różnicy naprężeń w punktach A i B, wyznacza spadek naprężenia wywołanego propagacją rysy w próbce. Dobierając odpowiednio wartość C, można kontrolować rozwarłość rysy.

Taki sposób badania pozwala na uzyskanie oczekiwanego osłabienia próbek, które następnie będą podlegać procesowi samonaprawy.

Jako miarę efektywności samonaprawy zaproponowano stopień samo-



Rys. 9. Zależność naprężenie – odkształcenie w trakcie próby zginania

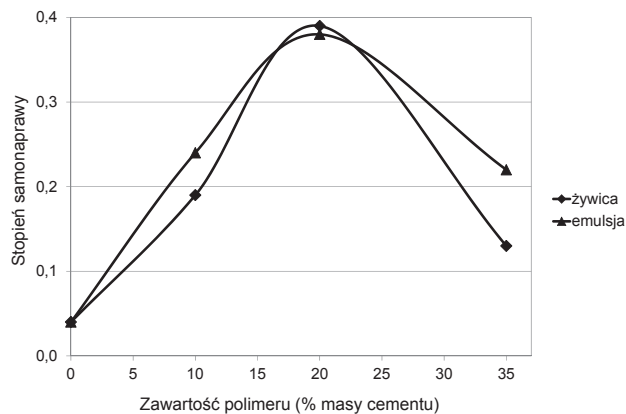
naprawy (inaczej stopień powrotu). Wielkość tę zdefiniowano jako stosunek zwiększenia wytrzymałości w czasie samonaprawy do zmniejszenia wytrzymałości na skutek kontrolowanego osłabienia materiału.

Badania skuteczności samonaprawy kompozytu epoksydowo-cementowego

W Zakładzie Inżynierii Materiałów Budowlanych Wydziału Inżynierii Łądowej Politechniki Warszawskiej są prowadzone badania możliwości nadawania kompozytom budowlanym zdolności do samonaprawy. Przedmiotem badań są zwłaszcza betony i zaprawy epoksydowo-cementowe, a ich rozpoczęcie wiąże się z realizacją w latach 2009–2012 projektu badawczego pod tytułem „Samonaprawialne betony epoksydowo-cemento-

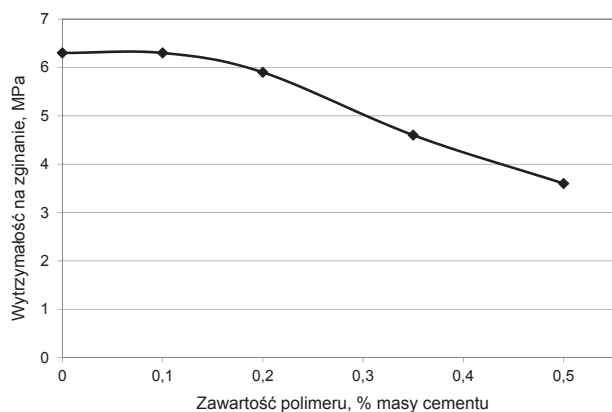
we” (MNIŚW N N506 257637; Politechnika Warszawska), kierowanego przez pierwszego z autorów.

Określono stopień samonaprawy kompozytów epoksydowo-cementowych bez utwardzacza przy różnej zawartości modyfikatora polimerowego (rys. 10). Polimer wprowadzano do mieszanki w postaci emulsji wodnej i w postaci ciekłej żywicy. Stosowano cement portlandzki CEM I 32,5 R i piasek normowy; stosunek spoiwo/kruszywo wynosił 1:3 masowo, przy zachowaniu stałego współczynnika woda/cement równego 0,5.



Rys. 10. Stopień samonaprawy kompozytu epoksydowo-cementowego przy różnych zawartościach polimeru (żywica bez utwardzacza)

Wyniki badań wykazały, że istnieje taka zawartość żywicy epoksydowej, stosowanej bez utwardzacza, przy której skuteczność samonaprawy modyfikowanego kompozytu jest największa; w warunkach badania zawartość ta wynosiła około 20% polimeru w stosunku do masy cementu. Mniejsza ilość polimeru jest niewystarczająca do efektywnej samonaprawy, natomiast przy większych ilościach przeważa efekt osłabienia wytrzymałości przez nieutwardzoną żywicę (rys. 11).



Rys. 11. Wytrzymałość na zginanie zapraw epoksydowo-cementowych o różnej zawartości żywicy stosowanej bez utwardzacza

Podsumowanie

Samozaleczalność lub samonaprawialność betonu oznacza zdolność do całkowitego lub częściowego odtworzenia właściwości, które uległy pogorszeniu na skutek uszkodzenia materiału, bez ingerencji z zewnątrz w proces naprawy. Wśród różnych sposobów nadawania betonowi takiej zdolności szczególnie obiecująca jest modyfikacja dodatkiem żywicy epoksydowej bez utwardzacza. Przeprowadzone badania potwierdziły taką możliwość.

Dalsze potrzeby badawcze obejmują przede wszystkim określenie czasu, w jakim możliwa jest samonaprawa oraz ewentualnej możliwości powtórzenia tego procesu. Ponieważ nadmiar nieutwardzonej żywicy negatywnie wpływa na niektóre

właściwości kompozytu epoksydowo-cementowego, niezbędne jest określenie warunków technologicznych, które umożliwią zminimalizowanie tego wpływu.

Wiele problemów technologicznych i materiałowych związanych z omawianą modyfikacją wymaga wciąż rozwiązania, jednak beton samonaprawialny można uznać za istotny krok w kierunku „inteligentnych” materiałów budowlanych.

* * *

W 2016 roku rozpoczęła działalność europejska grupa COST – działanie nr 15202 SARCOS “Self-healing as preventive repair of concrete structures” („Samozaleczanie jako zapobiegawcza naprawa konstrukcji betonowej”); świadczy to o znaczeniu, jakie na arenie międzynarodowej przykłada się do powyższych zagadnień. Współautor niniejszego artykułu P. Łukowski wraz z A. Garbaczem uczestniczą w pracach grupy jako członkowie Komitetu Zarządzającego.

PIŚMIENNICTWO

- [1] Czarniecki L.: Wyzwania inżynierii materiałów budowlanych. XLVII Konferencja Naukowa KILiW PAN i KN PZITB, Krynica 2001.
- [2] Łukowski P., Garbacz A., Adamczewski G.: Współczesne koncepcje samozaleczania i samonaprawy betonu. „Materiały Budowlane”, nr 11/2016.
- [3] Huang H., Ye G., Qian C.: Self-healing in cementitious materials: Materials, methods and service conditions. *Materials and Design*, 92, 2016.
- [4] Ahn T., Kishi T.: Crack self-healing behavior of cementitious composites incorporating various mineral admixtures. *Journal of Advanced Concrete Technology*, Japan Concrete Institute, Vol. 8, No. 2, 2010.
- [5] Van Tittelboom K., De Belie N.: Self-healing in cementitious materials – A review. *Materials*, 6, 2013.
- [6] Edvardsen C.: Water permeability and autogenous healing of cracks in concrete. *ACI Materials Journal*, 96, 1999.
- [7] Abd-Emoaty A.-E.: Self-healing of polymer modified concrete. *Alexandria Engineering Journal*, 50, 2011.
- [8] Czarniecki L., Łukowski P.: Polymer-cement concretes. „Cement Wapno Beton”, nr 5/2010.
- [9] Czarniecki L., Broniewski T., Henning O.: *Chemia w budownictwie*. Arkady, Warszawa 2005
- [10] Yang Y., Lepech D., Yang E.-H., Li V.C.: Autogenous healing of engineered cementitious composites under wet-dry cycles. *Cement and Concrete Research*, 39, 2009.
- [11] Reinhardt H., Joos M.: Permeability and self-healing of cracked concrete as a function of temperature and crackwidth. *Journal of Cement and Concrete Research*, 33, 2003.
- [12] Fiertak M.: *Strukturalne uszczelnianie przegród budowlanych z betonu*. Seria Inżynieria Lądowa, Monografia nr 271, Politechnika Krakowska, Kraków 2000.
- [13] Yuan X.-Z., Sun W., Zuo X.-B.: Study of feasibility of heat melt adhesive being used in crack self-healing of cement-based materials. *Applied Mechanics and Materials*, 99/100, 2011.
- [14] Ramakrishnan V., Ramesh K., Bang S.: Bacterial concrete. *Proceedings of SPIE Conference*, 4234, 2000.
- [15] Bleay S., Loader C., Hawyes V., Humberstone L., Curtis P.: A smart repair system for polymer matrix composites. *Composites Part A*, 32, 2001.
- [16] Toohey S., White R., Lewis J., Sottos N.: Development of a protocol for microvascular self-healing. *Proceedings of the 1st International Conference on Self-Healing Materials*, Noordwijk aan Zee, Holandia, 2007.
- [17] Leng J., Lan X., Liu Y., Du S.: Shape-memory polymers and their composites: stimulus methods and applications. *Progress in Materials Science*, 56(7), 2011.
- [18] Jefferson A., Joseph C., Lark R., Isaacs B., Dunn S., Weager B.: A new system for crack closure of cementitious materials using shrinkable polymers. „Cement and Concrete Research”, 40, 2010.
- [19] Van der Zwaag S., Van Dijk N., Jonkers H., Mookhoek S., Sloof W.: Self-healing behaviour in man-made engineering materials: bioinspired but taking into account their intrinsic character. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 367 (1894), 2009.
- [20] Dry C.M.: US Patent No. 19900540191: Self-Repairing, Reinforced Matrix Materials.
- [21] Ohama Y., Demura K.: Superior properties of epoxy-modified mortars and concretes without hardener. 3rd Southern African Conference on Polymers in Concrete, Johannesburg, 1997.
- [22] Katsuhata T., Ohama Y., Demura K.: Investigation of microcracks self-repair function of polymer-modified mortars using epoxy resins without hardeners. 10th International Congress on Polymers in Concrete, Hawaii, USA, 2001.
- [23] Muhammad N. et al.: Tests and methods of evaluating the self-healing efficiency of concrete: A review. *Construction and Building Materials*, 2016, 112.
- [24] Łukowski P., Adamczewski G.: Self-repairing of polymer-cement concrete. *Bulletin of the Polish Academy of Sciences, Technical Sciences*, 61, 2013.