

Wpływ hydrofobizacji objętościowej związkami krzemoorganicznymi na właściwości i trwałość betonów

The influence of internal hydrophobization using organosilicon admixture on the performance and the durability of concrete

Kalina Materak¹, Alicja Wieczorek¹, Paweł Łukowski², Marcin Koniorczyk^{1*}

¹ Faculty of Civil Engineering, Architecture and Environmental Engineering, Lodz University of Technology, Al. Politechniki 6, Łódź, 93-590, Poland.

² Faculty of Civil Engineering, Warsaw University of Technology, Al. Armii Ludowej 16, Warszawa, 00-637, Poland.

*Corresponding author: Koniorczyk Marcin, e-mail: marcin.koniorczyk@p.lodz.pl

Streszczenie

W artykule przedstawiono wpływ hydrofobizacji objętościowej, wykonanej przy pomocy środka zawierającego trietoksyoktylosilan, na właściwości i trwałość betonu. Podczas badań doświadczalnych określono zmiany: wytrzymałości betonu na ściskanie, absorpcji kapilarnej wody, głębokości wnikania wody pod ciśnieniem oraz głębokości karbonatyzacji próbek poddanych 100 i 150 cyklom mrozowym oraz próbek kontrolnych przechowywanych w wodzie. Otrzymane wyniki wskazują na to, że hydrofobizacja objętościowa jest skuteczną i efektywną metodą ochrony cementowych materiałów budowlanych przed wodą nawet jeśli materiał jest poddawany cyklicznemu zamrażaniu i rozmrażaniu. Dla porównania badania przeprowadzono również dla próbek betonu hydrofobizowanego powierzchniowo.

Słowa kluczowe: hydrofobizacja objętościowa, domieszki krzemoorganiczne, trwałość, beton, trietoksyoktylosilan

Summary

The main purpose of the study was to analyze the influence of internal hydrophobization, conducted using an admixture based on triethoxyoctylsilane, on the properties and durability of concrete. Experimental studies concerned the measurement of compressive strength, capillary water absorption, depth of water penetration under pressure and carbonation resistance of samples subjected to 100 and 150 freeze-thaw cycles. The obtained results indicate that internal hydrophobization is an effective method of protecting cement-based building materials against water, even if the material was subjected to cyclic freezing. For comparison, the tests were also carried out for surface hydrophobized concrete.

Keywords: internal hydrophobic treatment, organosilicon admixture, durability, concrete, triethoxyoctylsilane

1. Wprowadzenie

Trwałość materiałów budowlanych z cementu jest kluczowa w kontekście ich praktycznego zastosowania. Wydłużenie okresu użytkowania pozwala również ograniczyć ślad węglowy produktu. Czynnikiem, który najczęściej powoduje bezpośrednie bądź pośrednie niszczenie porowatych, cementowych materiałów budowlanych jest woda. Woda jest medium, które przenosi w głąb porowatych materiałów związki agresywne, a sama zamrażając niszczy jego strukturę wewnętrzną niekorzystnie wpływając na jego właściwości. Podczas projektowania składu betonu należy wziąć pod uwagę kwestię ochrony przed działaniem wody oraz zastosować dostępne rozwiązania spowalniające jej wnikanie.

1. Introduction

The durability of cement-based materials is one of the most important factors in their practical application. Extending the service life helps reduce the carbon footprint. One of the most important factors jeopardizing durability the cement-based materials is water. Aggressive compounds dissolved in water can migrate deep into the porous material, causing the physical or chemical degradation of the solid matrix. At negative temperature, water freezing induces the crystallization pressure, which causes crack development and damage to the pore structure. Therefore, when designing the composition of concrete, one must provide the protection against the penetration of water and contamination into the material. One

Jednym z możliwych rozwiązań jest zastosowanie domieszki hydrofobizującej, która ma na celu zmniejszenie absorpcji kapilarnej, a tym samym poprawę trwałości materiału. Hydrofobizację można wykonać w dwojaki sposób: materiał można poddać impregnacji - hydrofobizacji powierzchniowej, lub dodać do mieszanki betonowej środek hydrofobizujący - hydrofobizacja w masie nazywana również objętościową. Pierwszy sposób jest bardziej czasochłonny. Wymaga należytej wiedzy o przygotowaniu podłoża i przeprowadzeniu samego procesu hydrofobizacji powierzchniowej. Drugi, tj. hydrofobizacja w masie, polega na zastosowaniu odpowiedniej ilości środka hydrofobizującego wraz z wodą zarobową, co czyni tę metodę prostszą w zastosowaniu.

Do niedawna hydrofobizację powierzchniową wykonywano przy użyciu związków organicznych takich jak np. sole kwasów tłuszczowych [stearyniany] (1-4). Aktualnie związki krzemooorganiczne, np. silany i siloksany zyskują coraz większą popularność. Stosowane są do hydrofobizacji objętościowej i powierzchniowej betonu już od lat 90-tych (5-9) i wciąż zyskują popularność w technologii cementowych materiałów budowlanych, co pokazują liczne badania (10-14). Zaletą związków krzemooorganicznych jest ich chemiczne powinowactwo do porowatych materiałów budowlanych oraz amfifilowość (15, 16). Swoją strukturą chemiczną i obecnością wiązań krzem-tlen wykazują podobieństwo do wielu naturalnych, ale też obecnie produkowanych materiałów budowlanych. Amfifilowy charakter związków krzemooorganicznych zapewnia im zarówno właściwości hydrofilowe [łańcuchy polisiloksanowe] oraz hydrofobowe [alkilowe podstawniki organiczne]. Część hydrofilowa ma możliwość reakcji i przyłączenia się do nieorganicznej powierzchni hydratów powstałych w wyniku hydratacji cementu natomiast niepolarny podstawnik organiczny, np. grupy oktylowe zapewnia efekt hydrofobowy (16,17). Dodatkowo stosowanie związków krzemooorganicznych, w odróżnieniu od domieszek hydrofobowych krystalizujących w porach, nie powoduje zamykania porów i pozwala zapewnić dyfuzję pary wodnej i gazów w materiale (16,18). Brak wiązań podwójnych w związkach krzemooorganicznych, w odróżnieniu od wielu innych związków organicznych, skutkuje odpornością na promieniowanie UV (16).

Stosowanie związków krzemooorganicznych w materiałach cementowych było tematem wielu badań (10-16), jednak wciąż niewiele jest prac poświęconych trwałości betonów zawierających te domieszki. Niniejsza praca wypełnia tę lukę prezentując wyniki dotyczące wpływu cyklicznego zamrażania na skuteczność hydrofobizacji objętościowej i powierzchniowej betonu, przeprowadzonej przy użyciu trietoksyoktylosilanu [rys. 1]. Oznaczono wytrzymałość na ściskanie, głębokość wnikania wody pod ciśnieniem, głębokość karbonatyzacji oraz absorpcję kapilarną próbek przed cyklami mrozowymi oraz po 100 i 150 cyklach. Określono również wpływ wielkości kruszywa na skuteczność hydrofobizacji objętościowej. Głównym składnikiem zarówno środka hydrofobizującego stosowanego w masie jak i impregnatu był trietoksyoktylosilan, jednak były to dwa odmienne preparaty, różniące się składem. Produkt służący do hydrofobizacji powierzchniowej to czysty trietoksyoktylosilan. Natomiast w domieszce stosowanej w masie zawartość silanu

of the possible solutions is the application of a hydrophobic admixture, which aims to reduce its capillary absorption and thereby improve the durability. Hydrophobic treatment can be applied in two ways: through surface impregnation - surface hydrophobic treatment or by adding a hydrophobic agent into the concrete mixture, also known as internal hydrophobic treatment. The first technique is more time consuming and requires proper knowledge and experience in surface preparation. The second method, i.e., internal hydrophobic treatment, requires the application of an appropriate amount of hydrophobic agent into the mixing water, hence this method is decidedly less complicated.

Until recently, organic compounds such as stearate (1-4) were commonly applied for hydrophobic treatment. Currently, organosilicon compounds e.g., silanes and siloxanes are becoming more popular. They have been used for internal and surface hydrophobization of concrete since the 1990s (5-9) and are still gaining popularity in cementitious building materials technology, see (10-14). The most important advantage of organosilicon compounds is their chemical affinity for porous building materials and their amphiphilic nature (15,16). Their chemical structure and the presence of silicon-oxygen bonds are similar to many natural and currently produced building materials. The amphiphilic character of organosilicon compounds provides them with both hydrophilic [polysiloxane chains] and hydrophobic properties [organic alkyl substituents]. The hydrophilic part can react and attach to the inorganic surface formed during cement hydration, while the non-polar organic substituent e.g., octyl groups provides the hydrophobic effect (16,17). Moreover, the application of organosilicon compounds, unlike hydrophobic admixtures that crystallize inside the pores, does not result in pore blocking and allows the water vapor diffusion through the material (16,18). The absence of double bonds in organosilicon compounds, unlike many other organic compounds, provides the resistance to UV radiation (16).

The possible application of organosilicon admixture for cementitious materials was investigated in many research (10-16). However, there are still only a few works dedicated to the durability of concretes containing these admixtures. Presented manuscript aims at filling this gap by providing the results concerning to the influence of cyclic freezing on the effectiveness of concrete internal and surface hydrophobic treatment, which was made using triethoxyoctylsilane [Fig. 1]. Compressive strength, water penetration depth under pressure, carbonation depth, and capillary absorption of samples were determined before and after 100 and 150 freezing-thawing cycles. The influence of aggregate size on the effectiveness of the internal hydrophobic treatment was investigated as well. Although, the main component of both the internal-applied hydrophobic and the surface agent was triethoxyoctylsilane, they were two various agents with different compositions. The product used for surface hydrophobization was pure triethoxyoctylsilane, while the admixture used for internal treatment contained 55% of the silane and the auxiliary compounds as dispersing phase [water] and surfactants to provide durability and stability to the product. Triethoxyoctylsilane is a monomer with three ethoxy groups attached to the silicon

wynosi 55%. Prócz składnika głównego [silany], znajduje się również ośrodek dyspergujący [woda] oraz emulgatory czy surfaktanty mające zapewnić produktowi trwałość i stabilność. Trietoksyoktylosilan jest cząsteczką, w której do atomu krzemu przyłączone są trzy grupy etoksytowe dzięki którym zachodzą reakcje hydrolizy i polikondensacji oraz jedna grupa oktylowa odpowiadająca za efekt hydrofobowy (3, 15, 19).

2. Materiały i metody

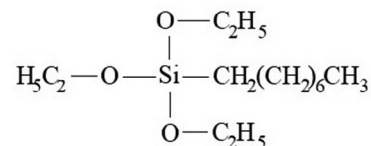
2.1. Przygotowanie próbek

Do przygotowania betonów użyto cementu portlandzkiego CEM I 42,5R z cementowni Rudniki, łamanego kruszywa granitowego o uziarnieniu 2/8 mm i 8/16 mm oraz piasku rzecznoego 0/2 mm. Współczynnik wodno-cementowy ustalono na poziomie 0,4. Do badań wybrano dwa dozowania domieszki hydrofobizującej - 0,8% i 3%. Mniejsze dozowanie, wynoszące 0,8%, jest zalecane przez producenta produktu. Drugie dobrano na podstawie przeprowadzonych badań, których wyniki opublikowano w (34). Zastosowanie 3% domieszki hydrofobizującej znacznie zmniejszyło ilość zaabsorbowanej wody w porównaniu z próbkami zawierającymi 1% i 2% domieszki. Hydrofobizację powierzchniową przeprowadzono dwuetapowo. Po 23 dniach dojrzewania próbki oczyszczono i odtłuszczono. Następnie metodą „mokre na mokre” nałożono środek impregnujący, poprzez dwukrotne zanurzenie na 30 sekund w środku hydrofobowym przeznaczonym do impregnacji powierzchniowej. Następnie próbki przechowywano w temperaturze $20^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ i wilgotności względnej $55\%\pm 5\%$.

Wykonano 4 rodzaje betonów: próbki referencyjne REF, hydrofobizowane w masie środkiem krzemorganicznym w ilości 0,8% [0,8%_H1] i 3% [3%_H1] masy cementu oraz próbki hydrofobizowane powierzchniowo HP. Próbki betonów zostały przygotowane zgodnie z normą PN-EN 12390-2 (20). Po wymieszaniu wszystkich suchych składników dodawano wodę zarobową z domieszką upłynniającą w ilości 0,80% masy cementu oraz domieszką hydrofobizującą, w przypadku betonów 0,8%_H1 i 3%_H1. Łączny czas mieszania wszystkich składników wynosił 5 min. Próbki o wymiarach $100 \times 100 \times 100 \text{ mm}^3$ zostały rozformowane po 24 godzinach i kondycjonowane przez 28 dni w następujący sposób: 14 dni w wodzie + 14 dni w temperaturze $20^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ i wilgotności względnej powietrza $55\%\pm 5\%$. Sposób kondycjonowania, odmienny od zalecanego w polskich normach dotyczących cementowych materiałów budowlanych, miał na celu aktywację domieszki hydrofobizującej dodawanej wraz z wodą zarobową. Skuteczność tej procedury została potwierdzona w literaturze (21) oraz w badaniach wstępnych. Ponadto zastosowane podejście pozytywnie wpływa na wytrzymałość materiału na ściskanie (22).

2.2. Metody badawcze

Głównym celem badań było określenie wpływu cyklicznego zamrażania i rozmrażania betonów na efektywność zastosowanej hydrofobizacji objętościowej. Badania rozpoczęto od określenia wpływu silanowej domieszki hydrofobizującej na właściwości



Rys. 1. Struktura trietoksyoktylosilanu

Fig. 1. Triethoxyoctylsilane structure

atom, enabling hydrolysis and polycondensation reactions, and one octyl group responsible for the hydrophobic effect (3,15,19).

2. Materials and methods

2.1. Sample preparation

The concrete samples were made of Portland cement CEM I 42.5R from the Rudniki cement plant [Poland], granite aggregate with particle sizes of 2/8 mm and 8/16 mm, and river sand of 0/2 mm. The water to cement ratio was equal to 0.4. In the research, two dosages of silane-based admixture 0.8% and 3% were chosen for internal hydrophobization. The lower concentration, equal to 0.8%, is recommended by the product manufacturer. The second dosage was selected based on conducted research, the results of which were published in (34). The application of 3% of hydrophobic admixture per cement mass significantly reduced the amount of absorbed water when compared with the specimens containing 1% and 2% of admixture. The surface hydrophobization was carried out in a two-stage process. After 23 days of curing, the samples were cleaned and degreased. The impregnating agent was then applied using the wet-to-wet method. The specimens were immersed twice for 30 seconds in the hydrophobic agent intended for surface impregnation. Then, the samples were stored at $20^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ and $55\%\pm 5\%$ RH.

Four types of concrete were investigated: reference samples REF and the specimens which were internally hydrophobized with two concentrations of silane-based admixture, namely 0.8% [0.8%_H1] and 3% [3%_H1], and the surface hydrophobized samples HP. Concrete samples were prepared according to the procedure described in the PN-EN 12390-2 standard (20). The superplasticizer, in the amount of 0.80% of the cement mass, and hydrophobic admixture were added to the batch water for concretes 0.8%_H1 and 3%_H1, then it was mixed with dry ingredients. The mixing time for all components was 5 minutes and the specimens with dimensions of $100 \times 100 \times 100 \text{ mm}^3$ were casted. After 24 hours, the samples were demolded and stored 14 days in water and 14 days at $20^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ and $55\%\pm 5\%$ relative humidity. The applied curing procedure, different from the recommended by Polish standards for cement-based materials, were selected to activate the hydrophobic admixture, which was applied in the batch water. The effectiveness of this procedure was confirmed in the literature (21) and by conducting the preliminary research. Furthermore, the applied treatment has a positive influence on the compressive strength of material (22).

METODY EKSPERYMENTALNE



Rys. 2. Schemat przeprowadzonych badań

zapraw i betonów. Zakres badań oraz wymagania określa norma PN-EN 934-2 (23). W przypadku domieszek uszczelniających wymagania dotyczące absorpcji kapilarnej określone są dla zapraw po 7 i 90 dniach dojrzewania (23,24). Po 7 dniach dojrzewania próbki nadal zawierały znaczną ilość wody, która uniemożliwiała aktywację domieszki hydrofobizującej na bazie silanów. Materiał zawierający domieszki krzemoorganiczne stosowane do hydrofobizacji w masie należy wysuszyć w celu otrzymania wymaganego efektu hydrofobizacji w masie. Dlatego też absorpcję kapilarną zapraw wyznaczono zgodnie z normą PN-EN 1015-18 (25) po 28 dniach dojrzewania, zamiast w terminie określonym w normie PN-EN 934-2. Wytrzymałość na ściskanie oraz absorpcję kapilarną betonów określono wg normy PN-EN 12390-3 (26) oraz PN-EN ISO 15148 (27). Do badań łącznie przygotowano: 10 próbek do określenia absorpcji kapilarnej i 20 do wyznaczenia wytrzymałości na ściskanie z każdego rodzaju betonu. Próbkę betonów zostały poddane 100 i 150 cyklom mrozowym zgodnie z normą PN-88/B-06250 (28). Po 100 i 150 cyklach mrozowych określono wytrzymałość na ściskanie oraz absorpcję kapilarną. Zarówno przed jak i po 100 i 150 cyklach mrozowych oznaczono wytrzymałość na ściskanie i absorpcję kapilarną. Próbkę kontrolne przechowywane były w wodzie przez czas odpowiadający 150 cyklom. Określenie głębokości karbonatyzacji oraz głębokości wnikania wody pod ciśnieniem wykonano zgodnie z PN-EN 12390-12 (29) oraz PN-EN 12390-8 (30). Po odpowiedniej liczbie cykli mrozowych betony do badania absorpcji kapilarnej, głębokości wnikania wody pod ciśnieniem i głębokości karbonatyzacji były przechowywane przez 14 dni w warunkach powietrzno-suchych. Schemat przeprowadzonych badań i liczbę zbadanych próbek przedstawiono na rys. 2.

2.2. Experimental methods

The main purpose of the investigation was to determine the effect of cyclic water freezing on the effectiveness of the applied hydrophobic treatment. The study began by determining the impact of silane-based admixture on the properties of mortars and concretes. The requirements for concrete treated with chemical admixture are described in the standard PN-EN 934-2 (23). For hydrophobic admixture, the capillary water absorption requirements are specified for mortars after 7 and 90 days of curing (23, 24). After 7 days from casting, the samples still contained a considerable amount of water. It precluded the activation of silane-based admixtures and therefore efficient hydrophobization could not be provided. The material containing organosilicon admixtures used for internal hydrophobization should be dried to obtain the required hydrophobic effect. Therefore, the capillary water absorption for mortars was determined

after 28 days according to PN-EN 1015-18 (25), instead of according to the regulations presented in PN-EN 934-2. The compressive strength and capillary water absorption of the concretes were determined according to PN-EN 12390-3 (26) and PN-EN ISO 15148 (27), respectively. Ten specimens were prepared for capillary water absorption tests and twenty for compressive strength tests for each type of concrete. The concrete samples were subjected to 100 and 150 freezing cycles according to PN-88/B-06250 (28). Before and after 100 and 150 freeze-thaw cycles, the compressive strength and capillary water absorption were determined. The control specimens were stored in water during the 150 freezing cycles. Carbonation tests according to PN-EN 12390-12 (29) and water penetration depth tests under pressure according to PN-EN 12390-8 (30) were carried out. After the appropriate number of freezing cycles, the samples for capillary water absorption, water penetration depth, and carbonation depth testing were stored in

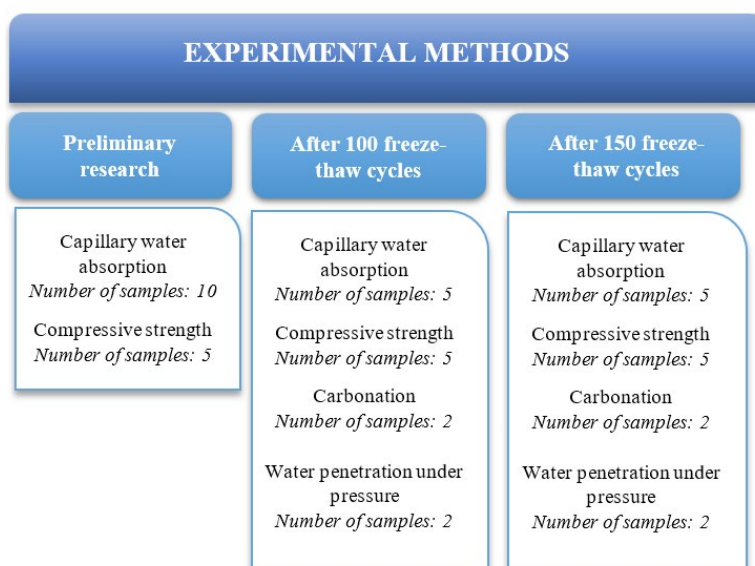


Fig. 2. Outline of the conducted research.

3. Wyniki i dyskusja

3.1. Absorpcja kapilarna i wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach dojrzewania

Na rys. 3 przedstawiono zmiany masy w zaprawach podczas badania absorpcji kapilarnej. W zaprawach hydrofobizowanych objętościowo masa zaadsorbowanej wody po 24 godzinach badania była ograniczona o 78% dla zaprawy 0,8%_H1 i o 86% dla zaprawy 3%_H1 w odniesieniu do zaprawy referencyjnej. Na rys. 4A przedstawiono wyniki badania absorpcji kapilarnej betonów. Można zauważyć wyraźnie mniejszą efektywność hydrofobizacji w masie w porównaniu do analogicznych wyników otrzymanych dla zapraw. Różnice sugerują, że wpływ na skuteczność hydrofobizacji objętościowej związkami krzemooorganicznymi może mieć również zastosowane kruszywo oraz strefa przejściowa kruszywo-zaczyn cementowy, w której hydrofobizacja jest ograniczona. W wielu pracach naukowych wykazano zmniejszenie absorpcji wody w materiałach cementowych poprzez zastosowanie domieszek krzemooorganicznych (9, 10, 19, 31). Ich skuteczność zależy jednak od rodzaju użytego związku krzemooorganicznego oraz ilości dozowanej domieszki. W porównaniu z materiałem odniesienia zmniejszenie absorpcji kapilarnej wody w poszczególnych pracach wyniosło: 85% (9), 52% (19) i 81% (31).

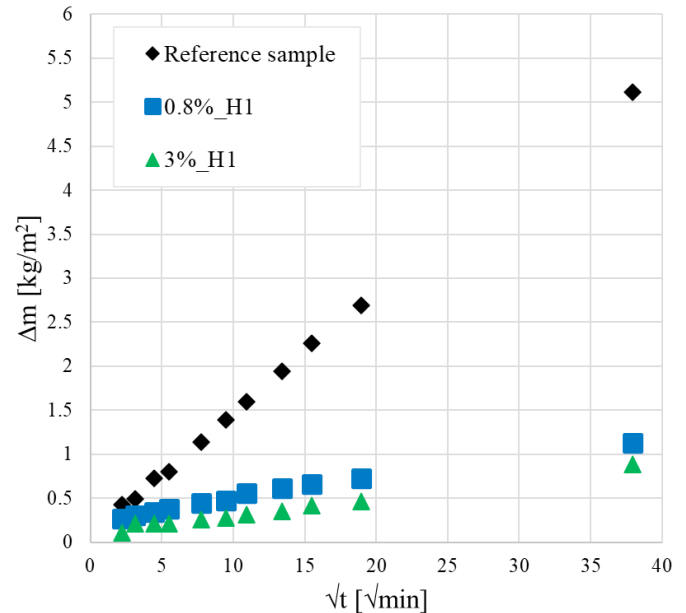
Jednakże przedstawione w niniejszej pracy wyniki dowodzą, że w betonie przed poddaniem go działaniu cykli mrozowych zarówno hydrofobizacja w masie oraz powierzchniowa przynosi wymierny efekt w postaci ograniczania ilości absorbowanej wody [rys. 4A]. Po 28 dniach dojrzewania a przed cyklami mrozowymi, najlepsze zmniejszenie ilości zaabsorbowanej wody przy niewielkim wpływie na wytrzymałość na ściskanie materiału [rys. 4B] zanotowano dla

air-dry conditions for 14 days. The outline of the conducted tests and the number of tested specimens are shown in Fig. 2.

3. Results and discussion

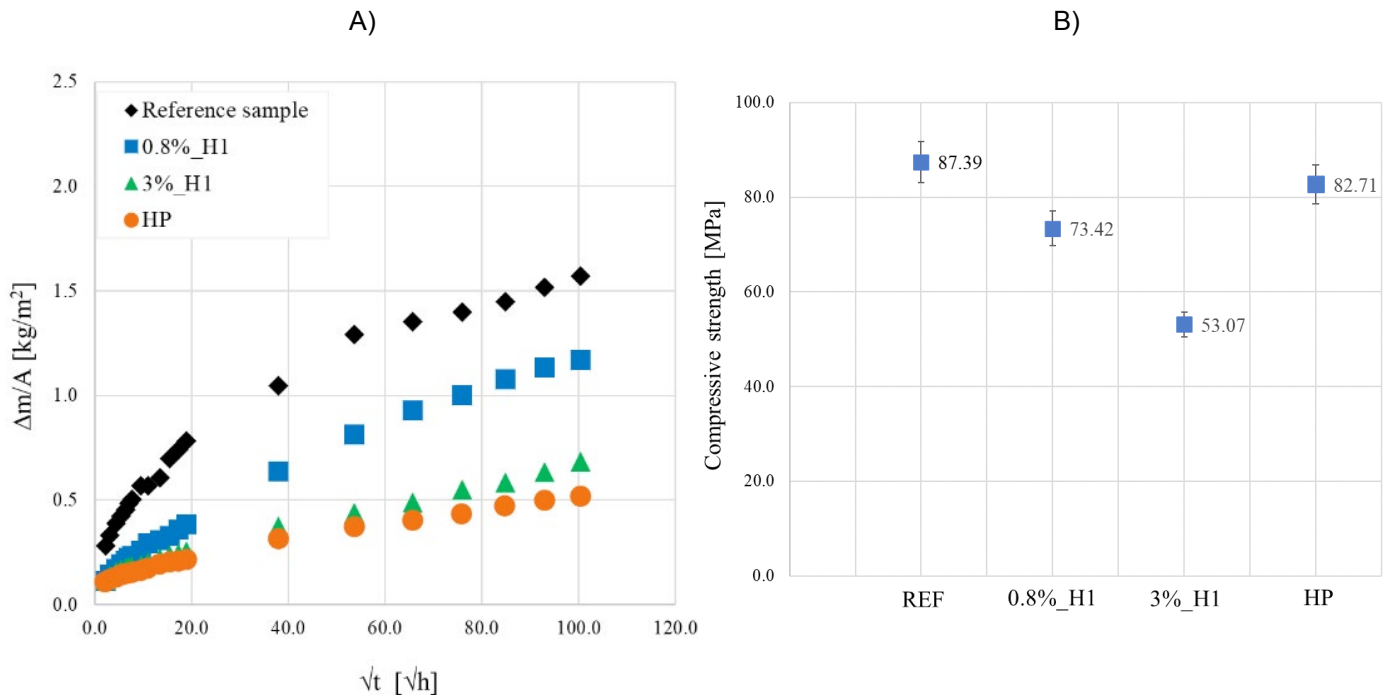
3.1. Capillary water absorption and compressive strength after 28 days

Fig. 3 presents the increase in mortar samples mass during the capillary water absorption test. For internally hydrophobized mor-



Rys. 3. Zmiany masy zapraw podczas badania absorpcji kapilarnej

Fig. 3. Mass increase in mortars during capillary water absorption test



Rys. 4. A) Zmiany masy betonów podczas badania absorpcji kapilarnej po 28 dniach dojrzewania, B) wytrzymałość na ściskanie betonu po 28 dniach dojrzewania.

Fig. 4. A) Mass increase during capillary water absorption test and B) compressive strength of concrete after 28 days of curing.

próbek hydrofobizowanych powierzchniowo [HP]. Spadek wytrzymałości na ściskanie betonu HP względem betonu REF wynosił 5,4%. Zmniejszenie wytrzymałości na ściskanie betonu HP jest najprawdopodobniej związane ze sposobem przeprowadzenia hydrofobizacji powierzchniowej. Preparat stosowany do impregnacji nakładany był w 23-cim dniu dojrzewania materiału. Silany ze względu na swój niewielki rozmiar cząsteczki mogą wnikać w materiał na znaczną głębokość i jednocześnie wbudowywać się w matrycę cementową utrudniając jej hydratację (15), co mogło spowodować niewielkie zmniejszenie wytrzymałości na ściskanie betonu. Porównywalny efekt hydrofobowy otrzymano dla betonów 3%_H1, jednakże dodanie środka hydrofobizującego do masy w ilości 3% masy cementu spowodowało istotny spadek wytrzymałości betonu tj. o 39% względem betonu REF. Dodanie środka hydrofobizującego H1 w ilości 0,8% mc. spowodowało obniżenie ilości zaadsorbowanej wody przy zdecydowanie mniejszym spadku wytrzymałości na ściskanie tj. o 16%. Współczynnik zmienności (CV) wyznaczony dla wytrzymałości na ściskanie wynosił: 1,9% (REF), 3,5% (0,8%_H1), 7,8% (3%_H1) i 0,5% (HP). Dodawany do świeżej mieszanki silanowy środek hydrofobizujący wpływa na proces hydratacji cementu (32-36), co prowadzi do pogorszenia właściwości mechanicznych. W prezentowanych badaniach zanotowano spadek wytrzymałości na ściskanie odpowiednio dla betonów 0,8%_H1 i 3%_H1 o około 16% i 39%. Reakcje chemiczne pomiędzy cementem, a domieszkami ze związków krzemooorganicznych zostały opisane w (32-36), jednakże mechanizm tych reakcji oraz własności ich produktów nie zostały jeszcze w pełni poznane. Za jedną z głównych przyczyn zakłócenia hydratacji cementu uważa się adsorpcję cząsteczek silanu lub łańcucha polisiloksanu powstającego podczas polikondensacji silanoli na powierzchni ziaren cementu (35-37). Obecna w cząsteczce silanu niepolarna, organiczna i hydrofobowa grupa oktylowa może zakłócać migrację wody do powierzchni cementu i w konsekwencji utrudniać proces hydratacji (35, 36). Może to prowadzić m.in. do zmniejszenia wytrzymałości materiału. Podobny efekt można zanotować w przypadku adsorpcji długiego, przestrzennie rozbudowanego łańcucha polisiloksanowego powstającego podczas polikondensacji silanoli na ziarnach cementu. Mechanizm ten nazywany jest efektem sterycznym (37). Można przypuszczać, że związki krzemooorganiczne głównie utrudniają hydratację alitu. Należy również wziąć pod uwagę, że krzemooorganiczne domieszki hydrofobizujące mogą wpływać na mikrostrukturę materiału poprzez wpływ na kształt, wielkość i rozmieszczenie porów, a tym samym wpływać na wytrzymałość materiału (35, 36). W innych pracach (39-44) zauważono spadek wytrzymałości na ściskanie materiałów cementowych hydrofobizowanych objętościowo domieszkami z silanów i siloksanów o około 20%.

Norma 934-2 (23) wymaga aby w betonie z domieszkami uszczelniającymi spadek wytrzymałości na ściskanie był nie większy niż 15% w odniesieniu do betonu referencyjnego. Pomimo niespełnienia tego warunku [spadek o 16%], zanotowano znaczne ograniczenie absorpcji kapilarnej, co zdecydowało o kontynuowaniu badań.

tars, the mass of the absorbed water after 24 hours was reduced by 78% for 0.8%_H1 and by 86% for the 3%_H1 compared to the reference mortar. The efficiency of the applied hydrophobic admixture was proven. Fig. 4A shows the results of capillary water absorption test for concretes. It can be seen that the internal hydrophobization effect is significantly lower compared to the results obtained for mortars. Differences suggest that the type of aggregate and the interfacial transition zone between the aggregate and cement paste, where hydrophobization is limited, can influence the effectiveness of internal hydrophobization with silane-based admixture. Reducing water absorption by application of organosilicon admixtures in cement-based materials has already been proven in many scientific works (9, 10, 19, 31). However, their effectiveness depends on the type of silicon-based compound used and the dosage of the admixture. Compared to the reference material, the decrease in capillary water absorption in the individual articles was, respectively: 85% (9), 52% (19) and 81% (31).

However, the results presented show that for concrete prior to f-t cycles, both internal and surface hydrophobization provided a required hydrophobic effect by decreasing the amount of absorbed water [Fig. 4A]. After 28 days of curing before f-t cycles, the best hydrophobic effect understood as reducing the absorbed water with a minor influence on the compressive strength [Fig. 4B] was noted for surface hydrophobic treatment (HP). The decrease of compressive strength of the HP concrete compared to the REF concrete was only 5.4%. The decrease in compressive strength of the HP concrete is most likely associated with the implemented method of surface hydrophobization. The impregnating agent was applied after 23 days of curing. Silanes, due to their small molecule size, can penetrate into the material to a certain depth and simultaneously interact with the cement matrix, and thus hindering its hydration (15). It could result in a slight reduction in the compressive strength of the concrete. A comparable hydrophobic effect was obtained for the 3%_H1 samples. However, the addition of 3% by mass of the hydrophobic agent to the fresh mix caused a significant decrease of compressive strength, by 39%, compared to the REF concrete. The addition of the hydrophobic agent H1 at 0.8% by mass resulted in a reduction in capillary absorbed water and a significantly smaller reduction of the compressive strength, only 16%. Coefficient of variation CV determined for compressive strength was equal to: 1.9% [REF], 3.5% [0.8%_H1], 7.8% [3%_H1] and 0.5% [HP]. The silane-based hydrophobic agent added to the fresh mix affects the cement hydration process (32-36) and leads to deterioration of mechanical properties. In the presented study, one can observe that the compressive strength decreases around 16% and 39% for the 0.8%_H1 and 3%_H1 concretes, respectively. The fact that chemical reactions occur between cement and silicon-based compounds used as admixtures is obvious (32-36), but the mechanism of these reactions has not yet been fully understood. The adsorption of silane molecules or the polysiloxane chain, formed during silanols polycondensation, on the surface of cement particles is considered as one of the main reasons of the interrupting the cement hydration (35-37). Due to the presence of a nonpolar, organic, and hydrophobic octyl group in the silane

3.2. Absorpcja kapilarna po 100 i 150 cyklach mrozowych

Poddanie betonów 100 cyklom zamrażania-rozmrażania w znacznym stopniu wpłynęło na zwiększenie ilości absorbowanej wody w przypadku betonu referencyjnego [REF] oraz hydrofobizowanego powierzchniowo [HP] [rys. 5A]. W przypadku zastosowanej hydrofobizacji objętościowej, betonów 0,8%_H1 i 3%_H1, nie odnotowano istotnego wpływu 100 cykli mrozowych na wzrost ilości zaabsorbowanej wody. W betonie 0,8%_H1 zaobserwowano wręcz niewielki spadek masy zaabsorbowanej wody. Podobne wyniki badań absorpcji kapilarnej wody dla betonu hydrofobizowanego w masie po cyklach mrozowych zbadał Ma i in. (44). Po 100 cyklach zamrażania i rozmrażania zauważono nieznaczny wzrost ilości zaabsorbowanej wody w betonie po dodaniu 2% i 4% emulsji silanowej. Po 150 cyklach mrozowych jedynie beton 0,8%_H1 wciąż spełniał swoje zadanie ochrony przed absorpcją wody spowodowaną podciąganiem kapilarnym. Ilość zaabsorbowanej wody była prawie identyczna [Rys. 5B] jak przed cyklami mrozowymi. Natomiast, ilość podciągniętej cieczy zwiększyła się zarówno w przypadku betonu REF, HP i 3%_H1, w porównaniu do badania przed cyklami mrozowymi. Jednakże, pomimo widocznych spękań i rys na próbkach 3%_H1, pozostała ona wciąż mniejsza niż w przypadku betonu REF. Na podstawie uzyskanych wyników można wnioskować o braku odporności powierzchniowej powłoki hydrofobowej na cykliczne działanie mrozu. Po zakończonych cyklach mrozowych hydrofobizacja objętościowa wciąż spełniała swoje zadanie ochrony przed absorpcją wody spowodowaną podciąganiem kapilarnym, co nie występuje w betonie impregnowanym HP. Wyniki otrzymane po 150 cyklach mrozowych sugerują dodatkowe zniszczenie spowodowane hydrofobizacją powierzchniową [wzrost absorpcji wody] w porównaniu z betonem referencyjnym [rys. 5B]. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że zastosowanie hydrofobizacji objętościowej przy odpowiedniej ilości środka hydrofobizującego w masie jest działaniem skuteczniejszym od hydrofobizacji powierzchniowej i zapewnia ochronę przed podciąganiem kapilarnym wody nawet po 150 cyklach zamrażania.

3.3. Wytrzymałość na ściskanie po 100 i 150 cyklach mrozowych

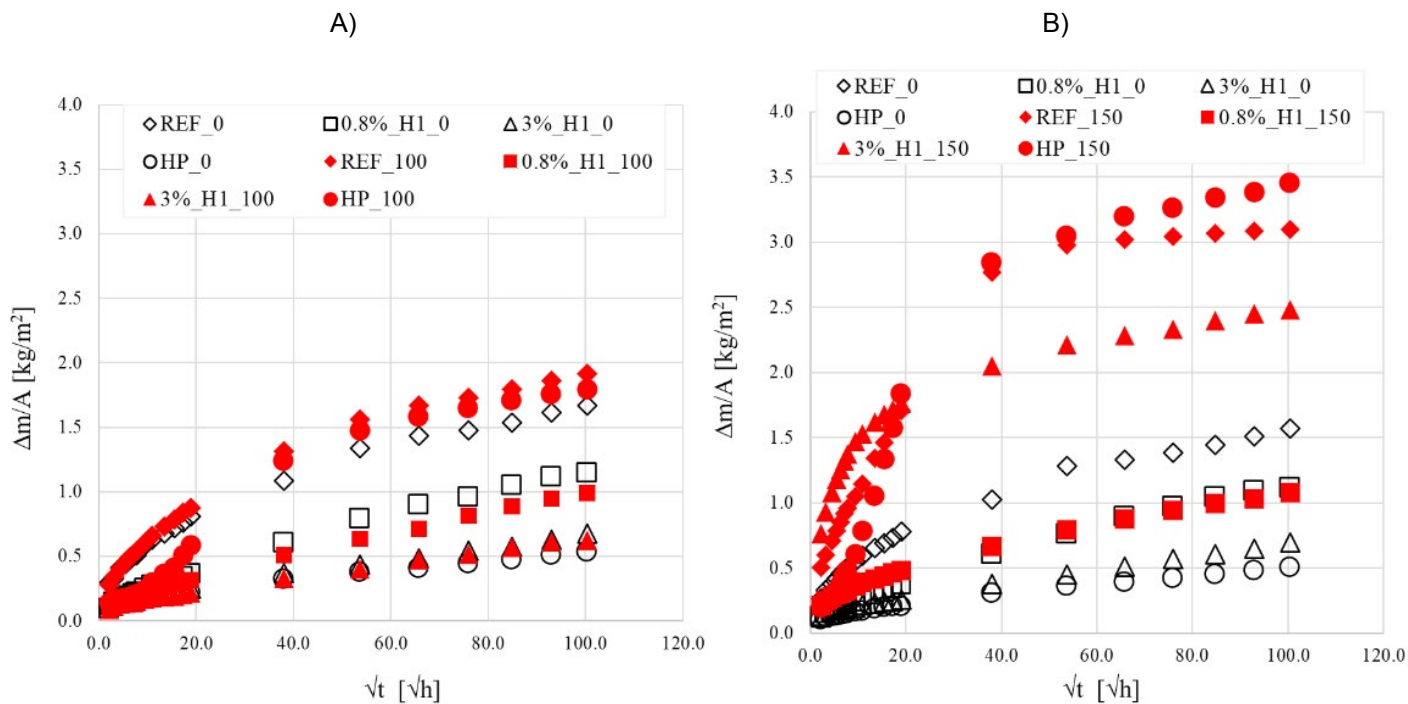
W badaniach zanotowano negatywny wpływ cyklicznego zamrażania wody na wytrzymałość na ściskanie każdego z przygotowanych betonów. Po 100 cyklach mrozowych spadek wytrzymałości wynosił odpowiednio: 26% [REF], 12% [0,8%_H1], 7,6% [3%_H1] i 15% [HP] w odniesieniu do próbek kontrolnych przechowywanych przez cały czas trwania cykli mrozowych w wodzie [wiek próbek kontrolnych wynosił 78 dni] [rys. 6]. Współczynnik zmienności [CV] wyznaczony dla wytrzymałości na ściskanie próbek poddanych działaniu 100 cykli mrozowych wynosił: 1,6% [REF], 2,4% [0,8%_H1], 1,2% [3%_H1] i 2,2% [HP]. Próbki z betonów hydrofobizowanych oznaczonych jako 0,8%_H1, 3%_H1 oraz HP spełniły normowy warunek zgodnie z PN-88/B-06250 mówiący, że spadek wytrzymałości na ściskanie w stosunku do próbek niezamrażanych nie może przekroczyć 20%. Po 150 cyklach

molekule, it may disturb water migration into the cement surface and, subsequently, hinder the hydration process (35, 36). It may lead, among other, to decrease in material strength. A similar effect may be observed in the case of adsorption of a long, spatial polysiloxane chain formed during the silanols polycondensation on cement grains. This mechanism is referred to the steric effect (37). It can be assumed that organosilicon compounds mainly hinder the hydration of alite. It should be also taken into consideration that organosilicon hydrophobic admixtures may affect the microstructure of the material by influencing the shape, size and distribution of pores, and thus affect the strength of the material (35, 36). A decrease of the compressive strength of internally hydrophobized cement-based materials with addition of organosilicon silane- and siloxane-based hydrophobic admixtures around 20% was also observed in the other papers (39-44).

The standard 934-2 (23) requires that the hydrophobic treatment cannot reduce the compressive strength of the materials more than 15% relative to the reference concrete. Despite not meeting this requirement [compressive strength reduced by 16%], a significant decrease of capillary water absorption encouraged to performed the durability tests.

3.2. Capillary absorption after 100 and 150 freeze-thaw cycles

The exposure of concretes to 100 freeze-thaw cycles significantly increased the amount of absorbed water in the case of the reference [REF] and surface hydrophobized [HP] concretes [Fig. 5A]. The internal hydrophobized concrete 0.8%_H1 and 3%_H1 did not experience the significant change of capillary water absorption after 100 freeze-thaw cycles. Concrete 0.8%_H1 showed even a slight decrease in the absorbed amount of water. Ma et al. (44) obtained similar results of capillary water absorption test for internal hydrophobized concrete after freezing cycles. After 100 freeze-thaw cycles they observed a slight increase in the amount of adsorbed water in concrete with the addition of 2% and 4% silane emulsion. After 150 freeze-thaw cycles, only the 0.8%_H1 concrete still ensured the protection against water absorption caused by the capillary suction. The amount of absorbed water was almost the same [Fig. 5B] as before the cyclic freezing. However, the amount of absorbed liquid increased in cases of REF, HP, and 3%_H1 concretes compared to the results obtained before freeze-thaw cycles. Despite visible cracks on the 3%_H1 specimens, the amount of absorbed water remained smaller comparing to the REF concrete. After the freeze-thaw cycles, the internal hydrophobization of concrete still provided protection against water absorption caused by capillary suction, which was not observed in the surface impregnated [HP] concrete. Hence, the surface hydrophobic coating did not ensure the resistance to cyclic freezing. Results obtained after 150 freeze-thaw cycles might suggest the massive damage caused by the applied surface hydrophobization [an increase of water absorption] when compared to the reference concrete [Fig 5B]. It can be concluded that the application of internal hydrophobization with an appropriate amount of hydrophobic agent added to the fresh mix is more effective than surface hydrophobization



Rys. 5. Zmiany masy betonu hydrofobizowanego w masie i powierzchniowo podczas badania podciągania kapilarnego po A) 100 i B) 150 cyklach mrozowych

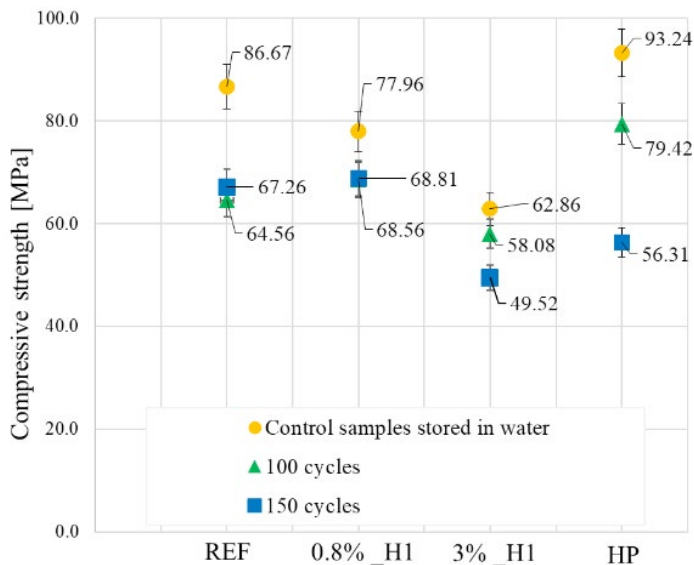
Fig. 5. Mass changes in internal and surface-hydrophobized concrete during capillary water absorption test after A) 100 and B) 150 freeze-thaw cycles.

zamarzania spadek wytrzymałości na ściskanie próbek wynosił: 22% [REF], 12% [0,8%_H1], 21% [3%_H1] i 40% [HP], wartości współczynnika zmienności [CV] wynosiły odpowiednio: 3,9% [REF], 0,8% [0,8%_H1], 8,9% [3%_H1] i 3,0% [HP]. Normowy warunek dotyczący spadku wytrzymałości na ściskanie betonów poddanych cyklicznemu zamarzaniu spełniony został tylko przez beton hydrofobizowany w masie oznaczony jako 0,8%_H1. Widoczne spękania i rysy próbki 3%_H1 wskazywały na zniszczenie betonu. W przypadku betonu HP nie zaobserwowano powierzchniowych rys ani pęknięć [rys. 7], natomiast zarejestrowano największy spadek wytrzymałości na ściskanie w porównaniu z betonami referencyjnymi, tj. o 40%. Może to sugerować, że hydrofobizacja powierzchniowa utrudnia przepływ cieczy w kierunku powierzchni wywołany zamarzaniem wody, co prowadzi do wzrostu ciśnienia w warstwach wewnętrznych skutkującego przyspieszoną degradacją materiału. Warto zwrócić uwagę, że dla betonu 0,8%_H1, pomimo zmniejszenia wytrzymałości na ściskanie próbek w wyniku zastosowania środka hydrofobizującego w masie i działania mrozu, beton wykazywał się mniejszym spadkiem wytrzymałości na ściskanie o 12% w porównaniu do próbek kontrolnych niż beton referencyjny, gdzie odnotowano spadek o 26% i 22% po 100 i 150 cyklach w odniesieniu do próbek niemrożonych. Niewiele jest wyników badań dotyczących wpływu cyklicznego zamrażania na właściwości betonu hydrofobizowanego w masie przy zastosowaniu domieszek krzemooorganicznych. Ma i in. (44) zaobserwowali spadek wytrzymałości na ściskanie betonu hydrofobizowanego w masie z 2% i 4% domieszki emulsji silanowej przy w/c = 0,4, o 50% i 54% po 50 cyklach zamrażania i rozmrażania. Spadek wytrzymałości betonu referencyjnego wyniósł 32%. Podobne wyniki uzyskali Rogers i in. (45).

and provides protection against capillary water absorption even after 150 freeze-thaw cycles.

3.3. Compressive strength after 100 and 150 freeze-thaw cycles

Cyclic freezing of water influenced the compressive strength of all analyzed materials. However, its intensity depends on the type of treatment. After 100 freeze-thaw cycles, the compressive strength was decreased by 26% [REF], 12% [0.8%_H1], 7.6% [3%_H1], and 15% [HP], when compared to the control samples kept in water for the entire duration of the freeze-thaw experiment [78 days] [Fig. 6]. The coefficient of variation [CV] determined for compressive strength of samples exposed to 100 f-t cycles was equal to: 1.6% [REF], 2.4% [0.8%_H1], 1.2% [3%_H1] and 2.2% [HP]. Concrete samples after hydrophobic treatment both internal and surface: 0.8%_H1, 3%_H1, and HP met the standard requirement according to PN-88/B-06250, claiming that the drop of compressive strength should not exceed 20%, when compared to non-frozen samples. After 150 freeze-thaw cycles, the reduction of the compressive strength was: 22% [REF], 12% [0.8%_H1], 21% [3%_H1], and 40% [HP], respectively. The coefficient of variation [CV] was also determined and equal to: 3.9% [REF], 0.8% [0.8%_H1], 8.9% [3%_H1] and 3.0% [HP]. Therefore, only the concrete with internal hydrophobization 0.8%_H1 met the standard requirement referring to the compressive strength decrease for concretes exposed to cyclic freezing. Visible cracks on the 3%_H1 samples indicated internal damage of concrete. In the case of the HP concrete, no surface destruction or cracks were observed [Fig. 7]. Simultaneously, for HP concrete the highest reduction of



Rys. 6. Wytrzymałość na ściskanie betonu hydrofobizowanego w masie i powierzchniowo po 100 i 150 cyklach mrozowych oraz próbek kontrolnych.

Fig. 6. Compressive strength of internal and surface-hydrophobized concrete after 100, 150 freeze-thaw cycles and control samples.

3.4. Karbonatyzacja i wnikiwanie wody pod ciśnieniem

Wyniki badania przyspieszonej karbonatyzacji betonów wraz z współczynnikiem zmienności CV przedstawiono w tabelicy 1. Przykładowe wyniki badania karbonatyzacji betonu niepoddanego cyklicznemu zamarzaniu wody przedstawiono na rys. 8A. Po określonej liczbie cykli mrozowych tj. 0, 100, 150, próbki umieszczono w komorze karbonatyzacyjnej o stężeniu CO₂ wynoszącym 4% przez 70 dni. Następnie określono głębokość karbonatyzacji przy pomocy fenoloftaleiny. Zabarwienie materiału na różowo-fioletowy kolor wskazuje na pH większe niż 9. W przypadku próbek niemrożonych jedynie w betonie REF oraz 0,8%_H1 głębokość karbonatyzacji wynosiła 0,0 mm [rys. 8A, tabela 1]. Zarówno w betonie HP jak i 3%_H1 dostrzec można było karbonatyzację odpowiednio na głębokość 1,1 mm oraz 4,5 mm. Po 100 cyklach mrozowych głębokości karbonatyzacji wciąż wynosiła 0,0 mm w przypadku próbek betonów REF oraz 0,8%_H1. W betonie 3%_H1 głębokość karbonatyzacji była zbliżona [5,0 mm] do próbek niemrożonych [4,5 mm] tego samego betonu. Głębokość karbonatyzacji zwiększyła się natomiast w przypadku betonu HP z 1,1 mm do 5,0 mm. Po 150 cyklach mrozowych głębokość karbonatyzacji zauważalnie wzrosła w przypadku betonu REF z 0 mm do 29,5 mm, zaś dla 3%_H1 z 4,5 mm do 34,6 mm. W betonie hydrofobizowanym powierzchniowo cała powierzchnia próbki nie uległa zabarwieniu. Niewielką głębokością karbonatyzacji odznacza się beton 0,8%_H1, wynosi ona jedynie 1,9 mm. Tak jak w przypadku badania absorpcji kapilarnej oraz wytrzymałości na ściskanie badanie głębokości karbonatyzacji potwierdza zniszczenie wewnętrznej struktury betonu HP. Uzyskane wyniki ponownie wskazują, iż odpowiednio dobrana metoda hydrofobizacji i ilość stosowanego środka do hydrofobizacji w masie poprawia trwałość

compressive strength was noticed [40%], when compared to the unfrozen samples. It might suggest that surface hydrophobization hinders fluid flow towards the surface, which is caused by water freezing. It leads to an increase of liquid pressure in the internal layers, resulting in the accelerated degradation of the material. It is worth noticing that in case of the 0.8%_H1 concrete, exposure to the freezing-thawing cycles, caused only a slight reduction of compressive strength by 12% compared to unfrozen samples, while i.e. for the reference concrete [no hydrophobic treatment] the drop of strength was 26% and 22%, respectively for 100 and 150 f-t cycles. There are few studies reporting the impact of cyclic freezing on the properties of internal hydrophobized concrete by using organosilicon admixtures. However, Ma et al. (44) reported that after 50 freeze-thaw cycles the decrease in the compressive strength of concrete [w/c = 0.4] by 50% and 54% for addition of 2% and 4% silane emulsion respectively was observed. The strength drop in case of the reference concrete was 32%. Similar results were obtained by Rogers et al. (45).

3.4. Carbonation depth and water penetration under pressure

The results of the accelerated carbonation test of concretes are presented in Table 1, along with the coefficient of variation [CV]. The examples of carbonation tests for concrete before the freezing test are shown in Fig. 8A. After a given number of freeze-thaw cycles i.e. 0, 100, 150, the samples were kept for 70 days in the chamber with the elevated CO₂ concentration equal to 4%. Then, the depth of carbonation was determined using phenolphthalein solution. If, after spraying with the phenolphthalein solution, material becomes pinkish-violet it indicates that pH is larger than 9. In the case of non-frozen samples, only for the REF and 0.8%_H1 concretes the carbonation depth was 0.0 mm [Fig. 8A, Table 1]. For HP and 3%_H1 concretes the carbonation depth was 1.1 mm and 4.5 mm, respectively. For concrete subjected to 100 freeze-thaw cycles and then exposed to elevated CO₂ atmosphere, carbonation depth remained still 0.0 mm for the REF and 0.8%_H1 concretes. In case of 3%_H1 concrete, the depth of carbonation was similar [5.0 mm] to the non-frozen samples [4.5 mm]. The depth of carbonation increased in the case of HP concrete from 1.1 mm to 5.0 mm. After 150 freeze-thaw cycles and CO₂ exposure, the



Rys. 7. Próbkę HP i 3%H1 po 150 cyklach mrozowych

Fig. 7. Appearance of the HP and 3%_H1 samples after 150 freeze-thaw cycles

Tablica 1 / Table 1

GŁĘBOKOŚĆ KARBONATYZACJI PRÓBEK BETONÓW

CARBONATION DEPTH OF CONCRETE SAMPLES

	Głębokość karbonatyzacji / Carbonation depth, mm			
	Beton referencyjny Reference sample	Hydrofobizacja w masie Internal hydrophobization		Hydrofobizacja powierzchniowa Surface hydrophobization
		0.8%_H1	3%_H1	
Bez cykli mrozowych / No freeze-thaw cycles	0	0	4.5±1.4 [CV=17%]	1.1±1.1 [CV=66%]
Po 100 cyklach mrozowych / After 100 freeze-thaw cycles	0	0	5.0±1.5 [CV=8.1%]	5.0±1.5 [CV=7.8%]
Po 150 cyklach mrozowych / After 150 freeze-thaw cycles	29.5±4.4 [CV=14%]	1.9±1.5 [CV=19%]	34.6±21.0 [CV=61%]	50.0

Tablica 2 / Table 2

GŁĘBOKOŚĆ WNIKANIA WODY POD CIŚNIENIEM W PRÓBKACH BETONÓW

WATER PENETRATION DEPTH UNDER PRESSURE IN CONCRETE SAMPLES

	Głębokość wnikania wody pod ciśnieniem / Water penetration depth under pressure, mm			
	Beton referencyjny Reference sample	Hydrofobizacja w masie Internal hydrophobization		Hydrofobizacja powierzchniowa Surface hydrophobization
		0.8%_H1	3%_H1	
Bez cykli mrozowych / No freeze-thaw cycles	32	3	28	10
Po 100 cyklach mrozowych / After 100 freeze-thaw cycles	72	12	47	*
Po 150 cyklach mrozowych / After 150 freeze-thaw cycles	100	12	*	*

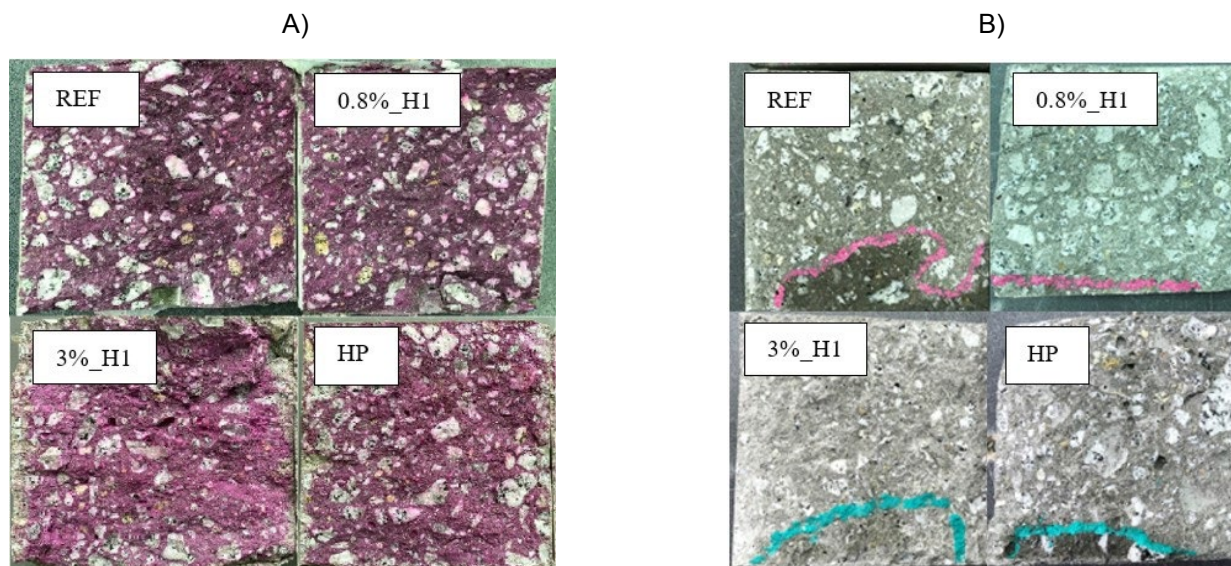
*brak możliwości wykonania badania ze względu na zniszczenie próbek / Unable to conduct the test due to sample damage

betonu. Zhu i in. (31) przeprowadzili badanie karbonatyzacji betonu niepoddanego cyklicznemu zamrażaniu wody. Zbadali odporność na karbonatyzację betonu z kruszywem pochodzącym z recyklingu przy dozowaniu emulsji silanowej odpowiednio 0,5% lub 1% masy cementu. Po 112 dniach głębokość karbonatyzacji betonu referencyjnego wynosiła około 20 mm. W przypadku betonu hydrofobizowanego w masie grubość ta wynosiła 14 mm i 12,5 mm dla 0,5% i 1% badanej domieszki.

Wyniki badania głębokości wnikania wody pod ciśnieniem betonów przedstawiono w tablicy 2. Na rys. 8B zamieszczono przykładowe zdjęcia próbek po badaniu penetracji wody pod ciśnieniem wykonanym dla próbek przed cyklami mrozowymi. W przypadku betonów niepoddawanych cyklom zamrażania i rozmrażania zarówno hydrofobizacja objętościowa jak i powierzchniowa ograniczyła głębokość wnikania wody w próbkę [rys. 8B, tablica 2]. Najlepszy efekt uzyskano dla betonu 0,8%_H1, gdzie woda wniknęła w próbkę jedynie na 3 mm. W przypadku betonu 3%_H1 wartość ta wynosiła 28 mm a w przypadku betonu referencyjnego 32 mm. W betonie HP głębokość wnikania wody wynosiła 10 mm. Poddanie betonów cyklom mrozowym istotnie wpływa na głębokość wnikania wody w próbki. Po 100 cyklach w przypadku betonu REF głębokość ta zwiększyła się o 40 mm. Hydrofobizacja objętościowa spowodowała, iż wzrost ten był znacznie mniejszy: dla betonu 3%_H1 wynosił 19 mm, a dla 0,8%_H1 jedynie 9 mm.

depth of carbonation noticeably increased in the REF concrete from 0 mm to 29.5 mm and 3%_H1 concrete from 4.5 mm to 34.6 mm. The tested broken surface of hydrophobized concrete [HP] didn't change its colored at all. The 0.8%_H1 concrete experienced relatively low carbonation depth of only 1.9 mm. The carbonation depth test confirmed the internal structure damage of the HP concrete, as well as the results of the capillary absorption and compressive strength tests. The obtained data once again indicated that an appropriate hydrophobization method and the appropriate amount of hydrophobic agent improved the durability of the concrete. Zhu et al. (31) conducted the carbonation test for concrete not exposed to cyclic freezing. They studied the carbonation resistance of recycled aggregate concrete with silane emulsion dosage of 0.5% or 1% by cement mass. After 112 days, the carbonation depth of the reference concrete was about 20 mm. In case of internal hydrophobized concrete was 14 mm and 12.5 mm for 0.5% and 1% dosage of silane respectively.

Table 2 presents the results of the water penetration depth under pressure test for concretes. Fig. 8B shows the exemplary pictures of samples after the water penetration test done for samples before the freezing cycles. In the case of specimens, which were not subjected to freeze-thaw cycles, both internal and surface hydrophobization reduced the depth of water penetration into the samples [Fig. 8B, Table 2]. The best effect was achieved for the



Rys. 8. A) Karbonatyzacja betonów niepoddawanych cykлом mrozowym, B) Głębokość wnikania wody pod ciśnieniem w próbkach betonów REF, 0.8%_H1, 3%_H1, HP niepoddawanych cykлом mrozowym

Fig. 8. A) Carbonation zone and B) water penetration depth under pressure in concretes REF, 0.8%_H1, 3%_H1, HP not subjected to freeze-thaw cycles.

W przypadku betonu HP nie było możliwości wykonania badania ze względu na zniszczenie wewnętrznej struktury, co zauważono przy próbie przeprowadzenia badania. Po 150 cyklach badanie było możliwe do wykonania tylko dla betonów REF i 0,8%_H1. Po badaniu próbka betonu REF była całkowicie zawilgocona. W przypadku betonu 0,8%_H1 głębokość wnikania wody nie uległa zmianie. Zarówno dla 100 i 150 cykli wynosiła 12 mm.

4. Wnioski

W artykule przedstawiono wyniki badań doświadczalnych dotyczących trwałości zapraw i betonów zawierających środek hydrofobowy oraz zmianę efektywności hydrofobizacji pod wpływem ekspozycji materiału na środowisko agresywne. Hydrofobizacja objętościowa jest metodą mniej skomplikowaną w stosunku do impregnacji powierzchniowej, która wymaga odpowiedniej wiedzy i doświadczenia w przygotowaniu podłoża. Hydrofobizacja powierzchniowa jest skuteczna, gdy osiągnięta zostanie krytyczna głębokość penetracji domieszki. Głębokość wnikania domieszki zależy natomiast od jej właściwości [stężenie, lepkość] oraz zastosowanej techniki aplikacji [czas kontaktu między preparatem a powierzchnią materiału]. Ponadto, zarówno struktura i porowatość podłoża jak i jego zawilgoconie i ewentualne zanieczyszczenia istotnie wpływają na efektywność zabezpieczenia powierzchni (15).

Domieszką hydrofobizującą, badaną w pracy był trietoksyoktylosilan. Przeprowadzono badania dla kombinacji niekorzystnych wpływów środowiska, tj. kolejno cykliczne mrożenie a następnie ekspozycja na atmosferę zawierającą zwiększone stężenie CO_2 . Otrzymane wyniki wskazują na to, iż emulsja trietoksyoktylosilany zastosowana w masie betonu zwiększa ochronę materiału poprzez ograniczenie absorpcji wody spowodowanej podciąganiem kapilarnym nawet po 100 i 150 cyklach zamarzania. Efektu tego nie stwierdzono natomiast, w przypadku hydrofobizacji

0.8%_H1 concrete, where water penetrated the sample only up to 3 mm. For the 3%_H1 concrete, it was 28 mm, and for the non-hydrophobized concrete, the value of penetration was 32 mm. In the HP concrete, the depth of water penetration was 10 mm. The samples exposure to freeze-thaw cycles significantly affected the depth of water penetration into the samples. After 100 cycles, the depth increased by 40 mm for the REF concrete. Internal hydrophobization caused a noticeable smaller increase: 19 mm for the 3%_H1 concrete and only 9 mm for the 0.8%_H1 concrete. In the case of the HP concrete, it was not possible to perform the test due to the damage of the internal structure. After 150 cycles, the water penetration test was only possible for the REF and 0.8%_H1 concretes. After the test, the REF sample was completely wetted. For the 0.8%_H1 concrete, the depth of water penetration was the same, 12 mm for both 100 and 150 cycles.

4. Conclusions

The article presents the experimental results concerning the application of an organosilicon compound for internal hydrophobization of cementitious materials. The applied internal hydrophobic treatment is decidedly less complicated than the surface impregnation which requires proper knowledge and experience of substrate preparation. Furthermore, surface hydrophobization is effective when a critical depth of penetration of the hydrophobic admixture is achieved. Moreover, the penetration of the material depends on its properties i.e. concentration and viscosity and also the application technique [contact time between the preparation and the material's surface]. The structure and porosity of the substrate also play a significant role, as well as its moisture content and the possible contamination (15).

The influence of triethoxyoctylsilane on the durability of concrete was investigated. Hydrophobized concrete was exposed to a

powierzchniowej, która przyspieszyła wewnętrzne uszkodzenie próbek eksponowanych na cykliczne zamarzanie wody. Dodatkowo zauważono, że wielkość kruszywa znacząco wpływa na efektywność hydrofobizacji: grubsze kruszywo zmniejsza efektywność hydrofobizacji. Uzyskane wyniki dowodzą, że hydrofobizacja objętościowa spowalnia proces karbonatyzacji oraz zmniejsza głębokość wnikania wody pod ciśnieniem w betonie poddanym cyklom mrozowym. Wyzwaniem, które towarzyszy zastosowaniu związków krzemooorganicznych, pozostaje ograniczenie zmniejszenia wytrzymałości na ściskanie. W przedstawionych wynikach i opublikowanych pracach wskazano, że trietoksyoktylosilan może utrudniać hydratację cementu, a w konsekwencji wpływać na końcową wytrzymałość materiału na ściskanie. Ponadto, wykazano, że hydrofobizacja w masie, w porównaniu do hydrofobizacji powierzchniowej, jest wygodniejszą i skuteczniejszą metodą ochrony porowatych materiałów budowlanych, a szczególności materiałów cementowych narażonych na cykliczne zamrażanie.

Literatura/ References

1. P. Łukowski, Współczesne domieszki uszczelniające i wspomagające samozaleczanie betonu, *Budownictwo, Technologie, Architektura*, **1/2020**, 64-66, (2020).
2. R. Chen, J. Liu, S. Mu, Chloride ion penetration resistance and microstructural modification of concrete with the addition of calcium stearate. *Constr. Build. Mater.* **321**, 126188, (2022). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.126188>
3. M. Lanzón, P.A. García-Ruiz, Evaluation of capillary water absorption in rendering mortars made with powdered waterproofing additives. *Constr. Build. Mater.* **23**, 3287-3291, (2009). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.05.002>
4. Z. Feng, F. Wang, T. Xie, J. Ou, M. Xue, W. Li, Integral hydrophobic concrete without using silane. *Constr. Build. Mater.* **227**, 116678, (2019).
5. J de Vries, R.B. Polder, Hydrophobic treatment of concrete. *Constr. Build. Mater.* **11**, 259-265, (1997). [https://doi.org/10.1016/S0950-0618\(97\)00046-9](https://doi.org/10.1016/S0950-0618(97)00046-9)
6. G. Moriconi, F. Tittarelli, V. Corinaldesi, Review of silicone-based hydrophobic treatment and admixtures for concrete, *Indian Concr. J.* **76**(10), 637-642, (2002).
7. B. Standke, R. Schafroth, A. Germann, Concrete Protection by means of Internal Hydrophobization. *Restor. Build. Monum.* **10**(2), 181-190, (2004). <https://doi.org/10.1515/rbm-2004-5845>
8. F. H. Wittmann, Xian, Yong-zhen, Zhao, Tie-jun, F. Beltzung, S, Giessler, Drying and Shrinkage of Integral Water Repellent Concrete. *Restor. Build. Monum.* **12**(3), 229-242, (2006). <https://doi.org/10.1515/rbm-2006-6053>
9. S.J. Meier, M.F. Bäuml, Internal Impregnation of Concrete by Means of Silanes. *Restor. Build. Monum.* **12**(1), 43-52 (2006). <https://doi.org/10.1515/rbm-2006-6022>
10. Ch. Zhang, S. Zhang, J. Yu, X. Kong, Water absorption behavior of hydrophobized concrete using silane emulsion as admixture. *Cem. Concr. Res.* **154**, 106738, (2022). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.106738>
11. Y.G. Zhu, S.C. Kou, C.S. Poon, J.G. Dai, Q.Y. Li, Influence of silane-based water repellent on the durability properties of recycled aggregate concrete. *Cem. Concr. Compos.* **35**, 32-38, (2013). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.08.008>

combination of severe conditions: first cyclic freezing and thawing, followed by exposure to an atmosphere with an elevated concentration of CO₂ or water pressure. The results obtained indicate that the internal hydrophobic treatment based on triethoxyoctylsilane enhanced protection by limiting water capillary absorption even after 100 and 150 freezing cycles. Such effects were not observed in the case of surface hydrophobization, which accelerated the internal damage of samples exposed to cyclic freezing. Additionally, it was noticed that the size of the aggregate significantly affects the efficiency of hydrophobization: larger aggregates reduce the effectiveness of the process. The results show that internal hydrophobization, in contrast to the surface treatment, slows down the carbonation process and reduces the depth of water penetration under pressure even in concrete, previously exposed to freeze-thaw cycles. However, an important challenge associated with the use of organosilicon compounds remains the potential reduction in compressive strength. As pointed out in the presented results and published works, triethoxyoctylsilane may hinder cement hydration and thus affect the final compressive strength of the material. The results obtained indicate that internal hydrophobization is a more convenient and effective method of protecting porous building materials than surface hydrophobization, especially in the case of cementitious materials exposed to cyclic freezing.

12. X.M. Kong, H. Liu, Z.B. Lu, D.M. Wang, The influence of silanes on hydration and strength development of cementitious systems. *Cem. Concr. Res.* **67**, 168-178, (2015). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.10.008>
13. F. Tittarelli, G. Moriconi, The effect of silane-based hydrophobic admixture on corrosion of reinforcing steel in concrete. *Cem. Concr. Res.* **38**, 1354-1357, (2008). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.06.009>
14. J. González-Coneo, R. Zarzuela, F. Elhaddad, L. M. Carrascosa, M.L. Almoraima Gil, M. J. Mosquera, Alkylsiloxane/alkoxysilane sols as hydrophobic treatments for concrete: A comparative study of bulk vs surface application. *J. Build. Eng.* **46**, 103729, (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2021.103729>
15. D. Barnat-Hunek, Swobodna energia powierzchniowa jako czynnik kształtujący skuteczność hydrofobizacji w ochronie konstrukcji budowlanych, Politechnika Lubelska, 2016.
16. M. Cypryk, B. Delczyk-Olejniczak, P. Pospiech, K. Strzelec, Modifications of siloxane polymers, Modyfikacje polimerów siloksanowych. *Polimery* **52**, 496-502, (2007).
17. J. Chruściel, E. Leśniak, M. Fejdyś, Carbofunctional silanes and polysiloxanes. Part II. Preparation and applications of carbofunctional polysiloxanes. *Polymers*, **53**, 817-29, (2008).
18. F. Tittarelli, Oxygen diffusion through hydrophobic cement-based materials. *Cem. Concr. Res.* **39**, 924-928, (2009). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.06.021>
19. K. Grabowska, M. Koniarczyk. Skuteczność hydrofobizacji poprzez zastosowanie domieszek krzemooorganicznych w zaprawie cementowej. *Cem. Wapno Beton* **24(4)** 320-329 (2019). <https://doi.org/10.32047/CWB.2019.24.4.7>
20. PN-EN 12390-3, 2019, Badania betonu -- Część 2: Wykonywanie i pielęgnacja próbek do badań wytrzymałościowych.
21. J. M. Aldred, S. Swaddiwudhipong, S. L. Lee, T. H. Wee, The effect of initial moisture content on water transport in concrete containing a hydrophobic admixture. *Mag. Concr. Res.* **53**, 127-134, (2001). <https://doi.org/10.1680/macrcr.2001.53.2.127>
22. M. Koniarczyk, D. Bednarska, A. Wieczorek, W. Maniukiewicz. The single freezing episode of early-age cementitious composites: Threshold properties of cement matrix ensuring the frost resistance. *Constr Build Mater.* **277**, 122319, (2021). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122319>
23. PN-EN 934-2, 2010, Domieszki do betonu, zaprawy i zaczynu -- Część 2: Domieszki do betonu -- Definicje, wymagania, zgodność, oznakowanie i etykietowanie.
24. PN-EN 480-5, 2005, Domieszki do betonu, zaprawy i zaczynu -- Metody badań -- Część 5: Oznaczanie absorpcji kapilarnej.
25. PN-EN 1015-18, 2003, Metody badań zapraw do murów -- Część 18: Określenie współczynnika absorpcji wody spowodowanej podciąganiem kapilarnym stwardniałej zaprawy.
26. PN-EN 12390-3, 2019, Badania betonu -- Część 3: Wytrzymałość na ścislenie próbek do badań.
27. PN-EN ISO 15148, 2004, Ciepno-wilgotnościowe właściwości użytkowe materiałów i wyrobów budowlanych -- Określanie współczynnika absorpcji wody przez częściowe zanurzenie.
28. PN-88/B-06250, 1988, Beton zwykły.
29. PN-EN 12390-12, 2020, Badania betonu -- Część 12: Oznaczanie odporności betonu na karbonatyzację -- Przyspieszona metoda karbonatyzacji.
30. PN-EN 12390-8, 2019, Badania betonu -- Część 8: Głębokość penetracji wody pod ciśnieniem.
31. Y. Zhu, S. Kou, C. Poon, J. Dai, Q. Li, Influence of silane-based water repellent on the durability properties of recycled aggregate concrete. *Cem. Concr. Compos.* **35**, 32-38, (2013). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.08.008>
32. H. Feng, H. Thanh Nam Le, S. Wang, M. Zhang, Effects of silanes and silane derivatives on cement hydration and mechanical properties of mortars. *Constr. Build. Mater.* **129**, 48-60, (2016). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.11.004>
33. A. Stoch, M. Zdaniewicz, Cz. Paluszkiwicz, The effect of polymethylsiloxanes on hydration of clinker phases. *J. Molec. Struct.* **511-512**, 319-325, (1999). [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(99\)00174-X](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(99)00174-X)
34. K. Grabowska, M. Koniarczyk, Influence of organosilicon admixtures on the hydration of Portland cement. *J Therm Anal Calorim* **147**, 6131-6145, (2022). <https://doi.org/10.1007/s10973-021-10978-x>
35. P. Łukowski, Rola polimerów w kształtowaniu właściwości spoiw i kompozytów polimerowo-cementowych, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2008.
36. P. Łukowski, Modyfikacja materiałowa betonu, Stowarzyszenie Producentów Cementu, 2016.
37. P. Łukowski, Domieszki do zapraw i betonów, Polski Cement, Kraków 2003
38. S. Jahandari, Z. Tao, M. A. Alim, W. Li, Integral waterproof concrete: A comprehensive review. *J. Build. Eng.* **78**, 107718, (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2023.107718>
39. S. Jahandari, Z. Tao, M.A. Alim, Effects of different integral hydrophobic admixtures on the properties of concrete, Proceedings of the 30th Biennial National Conference of the Concrete Institute of Australia, Perth, Australia, (2021).
40. V. Spaeth, J. Lecomte, M. Delplancke-Ogletree, Integral water repellent based materials: impact of aging on cement microstructure and performances, 7th Int. Conf. on Water Repellent Treatment and Protective Surface Technology for Building Materials, Lisbon, Portugal, 57-66, (2014).
41. H. S. Wong, R. Barakat, A. Alhilali, M. Saleh, C. R. Cheeseman, Hydrophobic concrete using waste paper sludge ash. *Cem. Concr. Res.* **70**, 9-20, (2015). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.01.005>
42. P. Zhang, F. Wittmann, T. Zhao, Capillary suction of and chloride penetration into integral water repellent concrete. *Rev. Bras. Med.* **15**, 187-194, (2009).
43. K. C. Hover, The influence of water on the performance of concrete. *Constr. Build. Mater.* **25**, 3003-3013, (2011). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.01.010>
44. Z. Ma, F.H. Wittmann, J. Xiao, T. Zhao, Influence of freeze-thaw cycles on properties of integral water repellent concrete, *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.* **31**, 851-856, (2016).
45. P. Rogers, J. Silfwerbrand, A. Gram, A. Selander, Bulk hydrophobic civil engineering concrete for nordic conditions: freeze thaw action. fib symposium 2019, concrete-innovations in materials, design and structures, Krakow, Poland, The International Federation for Structural Concrete, 2044-2051, (2019).