

Odporność na wodę cementowych zapraw klejowych do płytek zaprojektowanych z użyciem różnych technologii spoiw

Water resistance of tile adhesive mortars formulated with various binder technologies

Marcin Kupiński^{1,2,*}

¹ Henkel Polska Sp. z o.o., International Innovation Centre for Building Materials

² AGH University of Kraków

*Corresponding author: M. Kupiński, e-mail: marcin.kupinski@henkel.com

Streszczenie

W artykule przedstawiono badania odporności na wodę i działanie cyklicznego zamrażania i rozmrażania zapraw cementowych wykonanych z 3 różnych spoiw: cementu portlandzkiego, cementu wapniowo-siarczanoglinianowego oraz cementu belitowo-ye'elimite-ferytowego, modyfikowanych dodatkami organicznymi: metylocelulozą i proszkiem redyspersyjnym na bazie kopolimeru: octanu winylu-etylen. Badania własności mechanicznych prowadzono na 2 sposoby: zmierzono wytrzymałość na ściskanie belek oraz przyczepność klejów aplikowanych w cienkiej warstwie na podłożu betonowym. Analizę uzyskanych wyników uzupełniono o badania składu fazowego wybranych próbek metodą dyfraktometrii rentgenowskiej. Stwierdzono jednoznacznie negatywny wpływ dodatków organicznych na odporność na wodę wszystkich badanych zapraw, przy czym skala zaobserwowanych spadków wytrzymałości zależy od zastosowanego spoiwa. Wykazano również, że zauważony negatywny wpływ dodatków organicznych na wodoodporność oraz mrozoodporność zapraw klejowych jest większy podczas pomiarów wytrzymałości na odrywanie niż w przypadku pomiarów wytrzymałości na ściskanie belek. Uzyskanych wyników nie udało się wyjaśnić na gruncie zmian w składzie fazowym matrycy mineralnej zapraw badanych metodą XRD. W dalszej części artykułu przedyskutowano alternatywne prawdopodobne wyjaśnienia uzyskanych wyników.

Słowa kluczowe: zaprawa klejowa do płytek, eter celulozy, redyspersyjny proszek polimerowy, CSA, BYF, odporność na wodę

Summary

The paper presents the results of water and cyclical freeze – thaw resistance tests of cementitious mortars based on 3 different binders: Portland cement, calcium sulfoaluminate cement and belite-ye'elimite-ferrite cement, modified with organic additives: methylcellulose and redispersible polymer powder based on vinyl acetate-ethylene copolymer. The tests of mechanical strength were conducted in 2 modes: compressive strength of prisms and pull off strength of samples applied as a thin layer on the concrete substrate. The mechanical tests were complemented with phase composition analysis by the means of X-ray diffractometry. The evidently negative effect of organic admixtures on the water resistance of all mortars was found, whereas the scale of strength decrease depends on the cement type used. It was also shown that adverse impact of organic additives on water and frost resistance is more pronounced in case of pull off strength measurements than in case of compressive strength of prisms. The mechanical results could not be explained on the grounds of mineral matrix compositions traced by XRD method. In the further parts of the paper possible alternative explanations of the described observations were discussed.

Keywords: tile adhesive, cellulose ether, redispersible polymer powder, CSA, BYF, water resistance

1. Wprowadzenie

Zaprawy klejowe do płytek stanowią specyficzną grupę produktów w świecie wyrobów cementowych. Zawierają w swoim składzie

1. Introduction

Tile adhesive mortars are very specific products in the world of cementitious materials. Their formulations are rich in organic

dużo dodatków organicznych, takich jak polimerowe proszki redyspersyjne [stanowiące spoiwo organiczne], czy etery celulozy - używane jako modyfikatory własności reologicznych, a także zapewniające retencję wody. Uzyskana w ten sposób mikrostruktura, a w konsekwencji także właściwości mechaniczne są zdecydowanie inne niż dla typowego betonu: duża porowatość, będąca konsekwencją wysokiego stosunku wodno-cementowego oraz dużego napowietrzenia świeżej mieszanki oraz obecność matrycy polimerowej przenikającej matrycę mineralną. Ponadto, kleje do płytek są ręcznie aplikowane na porowate podłoża, w stosunkowo cienkich warstwach [rzędu od kilku milimetrów do 2 centymetrów], co prowadzi do szybkiego odprowadzenia wody z układu i w konsekwencji do niskiego stopnia hydratacji po stwardnieniu (1).

Najczęściej takie zaprawy są wykonane z zastosowaniem cementu portlandzkiego jako spoiwa i modyfikowane eterami celulozy oraz proszkami polimerowymi, takimi jak np.: kopolimer octanu winylu-etylen, czy kopolimer octanu winylu-wersenian winylu. Taką technologię uznaje się za relatywnie dobrze rozpoznaną, zarówno dzięki licznym publikacjom literaturowym (2-6), jak i 40-letniej praktyce przemysłowej. Tym niemniej, rozwój rynku płytek ceramicznych w kierunku coraz to większych formatów, a jednocześnie coraz krótszych przerw technologicznych na budowach, wykreował potrzebę stosowania szybkowiązących zapraw klejowych. Tego rodzaju wyroby można projektować z zastosowaniem innych typów spoiw, takich jak mieszanki cementu portlandzkiego z cementem glinowym i siarczanem wapnia, cementy wapnionowo-siarczanoglinianowe lub na przykład na bazie innowacyjnego, szybkowiążącego cementu belitowo-ye'elimitowo-ferrytowego [BYF] opracowanego w Europie w I dekadzie XX wieku (7-8). Jednakże istnieje niewiele ogólnodostępnej literatury naukowej na temat trwałości, mikrostruktury i składu fazowego tego rodzaju zapraw, gdzie szybkowiążące spoiwo jest modyfikowane dodatkami organicznymi stosowanymi powszechnie w technologii klejów do płytek.

Metody oceny własności zapraw klejowych do płytek polegają na pomiarach przyczepności na odrywanie po różnych warunkach przechowywania. Zgodnie z normą EN 12004, warunki te to: warunki powietrzno-suche [przyczepność początkowa] w 20°C, przy wilgotności względnej 50%, zanurzenie w wodzie o temperaturze 20°C, zamrażanie i rozmrażanie [25 cykli od -15°C do +15°C o całkowitej długości cyklu wynoszącej 6 godzin] oraz w podwyższonej temperaturze [70°C] (9). Jednakże typowy mechanizm zniszczenia stwierdzony na podstawie badań terenowych (10-12) jest wypadkową kombinacji wszystkich wymienionych czynników działających w długim czasie. Stąd też ważne jest nie tylko badanie własności mechanicznych projektowanych zapraw, ale także zrozumienie przemian fazowych i mikrostrukturalnych jakie zachodzą podczas ekspozycji w trudnych warunkach.

Prezentowany artykuł skupia się na zmianach w składzie fazowym matrycy mineralnej zapraw klejowych pod wpływem 3 różnych warunków dojrzewania: przechowywanie w warunkach powietrzno-suchych, pod wodą oraz po cyklach zamrażania i rozmrażania. Celem badań jest porównanie rodzaju tych zmian, które zachodzą

additives such as redispersible polymer powders acting as a co-binder or cellulose ethers used as rheology modifiers and water retention agents. This results in microstructures and consequently mechanical properties extremely different to typical concrete: high porosity driven by high water to cement ratio and initial air content, or presence of polymer matrix interpenetrating the mineral one. On top of that, tile adhesives are manually placed in relatively thin layers of several millimeters to 2 centimeters, on porous substrates which leads to quick water removal from the material and consequently low hydration degrees after curing (1).

Typically, such mortars are made of Portland cement as a binder and modified with cellulose ethers and redispersible polymers powders such as in example: copolymers of vinyl acetate and ethylene or copolymers of vinyl acetate and vinyl versatate. This technology can be considered relatively well understood thanks to both: works published by various authors (2-6) and 40 years of industrial practice. Nevertheless, a development of markets towards laying larger tiles and shortening the technological breaks on the jobsites created the need for faster setting mortars. These can be formulated based on other types of binders such as ternary blends of Portland cement with calcium aluminate cement and calcium sulfate; calcium sulfoaluminate cements, or in example, with the use of novel, rapid setting Belite-Ye'elimate-Ferrite [BYF] cement developed in Europe in 2010s (7-8). However, there is little work published on durability, microstructure and phase composition of such mortars, where fast setting binder is modified by organic additives typically used to formulate tile adhesives.

A performance evaluation methods for cementitious tile adhesive mortars rely on measuring tensile adhesion strength after different curing scenarios. According to EN 12004 standard these are: ambient curing [initial strength] at 20°C, RH=50%, water immersion at 20°C, freezing and thawing cycles [25 cycles between -15°C and +15°C at the duration of 6 hours per cycle] and elevated temperature [70°C] (9). However, the deterioration mechanisms of such systems revealed in the field studies (10-12) involve the combination of those conditions over the long period of time. Therefore it is vital to not only assess the mechanical properties of investigated tile adhesive mortars but also to understand phase and microstructural changes it undergoes when exposed to challenging environment.

The presented paper is focused on the mineral matrix composition changes induced by the 3 different storage regimes: ambient curing, water immersion and cyclical freezing and thawing of adhesive mortars. The aim of the study is to compare the character of these changes when Portland cement is replaced by other, fast setting, types of binders.

2. Materials and methods

There are 3 types of mineral binders: Ordinary Portland Cement [OPC], Calcium Sulfoaluminate Cement [CSA] and Belite-Ye'elimate-Ferrite Cement [BYF] used in this study. The cements

gdy cement portlandzki jest zastąpiony innymi, szybkowiązującymi spoiwami.

2. Materiały i metody badań

W badaniach użyto 3 rodzajów cementów: portlandzkiego [OPC], wapniowo-siarczanoglinianowego [CSA] oraz belitowo-ye'elimitowo-ferrytowego [BYF]. Uziarnienie cementów zostało zmierzone przy pomocy aparatu Blaine'a. Czas wiązania został zmierzony automatycznym aparatem Vicata zgodnie z PN-EN 196-3:2016-12. Wyniki zostały zestawione w tablicy 1. Jako dodatki organiczne wykorzystano: redyspersyjny proszek polimerowy kopolimeru octan winylu-etylen [EVA] o MFFT¹ = 1 °C, gęstości nasypowej równej 520 kg/m³ oraz zawartości popiołu po spalaniu w 1000°C = 13%, w którym jako koloid ochronny zastosowano alkohol poli(winylowy) [PVA] oraz metylocelulozę o lepkości wg Brookfielda mierzonej dla 2% roztworu w wodzie = 40 000 mPas przy użyciu wiskozymetru RVT przy prędkości 20 obr/min. Jako wypełniacz zastosowano płukany piasek kwarcowy o uziarnieniu pomiędzy 0,1 a 0,5 mm.

Składy zapraw zaprezentowano w tab. 2. Przygotowano je w 2 krokach. Najpierw wymieszano wszystkie suche składniki w mieszarce lemieszowej przez 10 minut z prędkością 340 obr/min. Następnie sucha mieszanka została wymieszana z wodą przy użyciu wiertarki elektrycznej ze spiralnym mieszadłem w 2 cyklach, trwających łącznie 5 minut: 1 minuta mieszania, 3 minuty przerwy i 1 minuta końcowego mieszania. Gęstość świeżej zaprawy oraz zawartość powietrza zmierzono zgodnie z PN-EN 1015-7:2000. Wytrzymałość mechaniczną zapraw oceniano na 2 sposoby. Wytrzymałość na ściskanie zmierzono wg zmodyfikowanej procedury na podstawie PN-EN 1015-11:2020-04, gdzie przygotowano zmniejszone belki o wymiarach 20 x 20 x 100 mm [zamiast standardowych 40 x 40 x 160 mm]. Stwardniałe zaprawy były przechowywane w warunkach odnoszących się do wymagań dla klejów do płytek zgodnie z PN-EN 12004-2:2017-03: 7 dni w warunkach powietrzno-suchych, po których próbki zanurzano w wodzie na kolejnych 21 dni [zanurzenie w wodzie], po czym przeprowadzono 25 cykli zamrażania i rozmrażania [zamrażanie i rozmrażanie]. Jako odniesienie, zmierzono wytrzymałość po 7 i 28 dniach w warunkach powietrzno-suchych. Wybrane zaprawy nałożono również na podłoża betonowe i zmierzono wytrzymałość na odrywanie po przechowywaniu w tych samych warunkach według PN-EN 12004-2:2017-03.

Tabela 1 / Table 1

CZAS WIĄZANIA I UZIARNIENIE ZASTOSOWANYCH CEMENTÓW
SETTING TIME AND GRANULATION OF CEMENTS USED

	Początek czasu wiązania Initial setting time, min	Koniec czasu wiązania Final setting time, min	Powierzchnia właściwa wg Blaine'a Blaine surface area, cm ² /g
Cement portlandzki / OPC	45	75	4260
Cement wapniowo-siarczanoglinianowy / CSA	20	30	5340
Cement belitowo-ye'elimitowo-ferrytowy / BYF	40	50	4650

granulation was measured with Blaine apparatus. Setting time of cements was measured with the use of automatic Vicat apparatus according to PN-EN 196-3:2016-12. The results are summarized in Table 1. The organic additives were: copolymer of vinyl acetate and ethylene [EVA] re-dispersible polymer powder [RDP] in the form of free flowing powder of MFFT¹ = 1 °C, bulk density = 520 kg/m³ and ash content after heating up to 1000 °C = 13 %, containing polyvinyl alcohol [PVA] as a protective colloid. Pure methylcellulose of Brookfield viscosity of 2 % solution of 40 000 mPas measured at RVT 20 rpm was used as viscosity modifying admixture. The washed silica sand of grain size between 0.1 and 0.5 mm was used as a filler.

The mortars compositions are given in Table 2. They were prepared in 2 steps. Firstly, by blending all dry ingredients in rotating blender for 10 minutes at 340 rpm. Secondly, dry mix was blended with water by electric drill with spiral-type propeller in 3 steps, for 5 minutes in total: 1 minute of mixing, 3 minutes break and 1 minute of final mixing. Fresh mortar density and air content were measured according to PN-EN 1015-7:2000. Mechanical properties of hardened mortars were assessed in 2 different ways. Compressive strength was measured according to modified PN-EN 1015-11:2020-04, where prisms of 20 x 20 x 100 mm were prepared [instead of standard 40 x 40 x 160 mm prisms]. The hardened prisms were stored in the regimes referring to requirements for tile adhesives according to PN-EN 12004-2:2017-03: 7 days of ambient storage was followed by 21 days of water immersion [water storage] which was followed by 25 freezing and thawing cycles [f/thaw storage]. Strength after 7 and 28 days of ambient storage was measured for the reference. Chosen mortars were also applied on the concrete slabs and their tensile adhesion strengths after the same storage regimes according to PN-EN 12004-2 2017-03E were measured.

The samples for X-ray diffraction were probed from inner part of the prisms – avoiding the area of 5 mm from the prism edge. In case of tile adhesives applied on the concrete substrate the samples were taken from inner part and outer 5 mm of mortar under tile. Every sample was hand-milled using agate mortar and pestle directly after probing to pass the 63 µm sieve and moved immediately to Panalytical Empyrean X-ray diffractometer. The Bragg-Brentano geometry was applied with the goniometer radius of 240 mm. X-ray radiation was generated by the CuKα1,2 [λ=1,5408 Å] tube operating under 40kV, 30 mA with fixed divergence slit of 0,5°. PIXcel3D-Medipix3 1x1 detector was used with active length of

¹ MFFT (ang. Minimum Film-Forming Temperature) – Minimalna Temperatura Tworzenia Filmu

¹ MFFT – Minimum Film-Forming Temperature

Tabela 2 / Table 2

SKŁADY I WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE ZAPRAW

COMPOSITIONS AND PHYSICAL PROPERTIES OF MORTARS

	Bez dodatków / Without additives			Z dodatkami / With additives		
	OPC	BYF	CSA	OPC	BYF	CSA
	% masy / % by mass					
CEM I 52.5 R	40.0			40.0		
BYF		40.0			40.0	
CSA			40.0			40.0
Piasek płukany 0,1 - 0,5 mm / Washed sand 0.1 – 0.5 mm	60.0	60.0	60.0	57.5	57.5	57.5
Redyspersgowalny proszek polimerowy / Redispersible polymer powder				2.0	2.0	2.0
Eter celulozy / Cellulose ether				0.5	0.5	0.5
Kwas cytrynowy / Citric acid			0.02			0.02
Suma / Total	100.00	100.00	100.02	100.00	100.00	100.02
Woda, % masy składników suchych / Water, % of the mass of solid compounds	15	15	15	24	24	24
Gęstość / Density, g/cm ³	2.17	2.16	2.11	1.40	1.31	1.35
Zaw. Powietrza / Air content, %	4.8	5.5	5.5	31	35	32

Próbki do pomiarów metodą dyfraktometrii rentgenowskiej pobrano z wewnętrznej części belek – z obszaru co najmniej 5 mm od krawędzi belki. W przypadku klejów na podłożu betonowym, próbki pobrano zarówno z wewnętrznej, jak i zewnętrznej [poniżej 5 mm od krawędzi] części obszaru pod płytką. Każdą próbkę zmielono ręcznie w moździerzu agatowym natychmiast po pozyskaniu aż do uzyskania całkowitego przesiewu przez sito 63 µm i natychmiast umieszczono w dyfraktometrze rentgenowskim marki Panalytical Empyrean. Zastosowano geometrię Bragga-Brentano ze średnicą goniometru wynoszącą 240 mm. Promieniowanie rentgenowskie wygenerowano z lampy miedziowej CuKα_{1,2} [λ = 1,5408 Å] pracującej przy napięciu 40 kV i natężeniu prądu 30 mA przy stałej szczeliny dywergencyjnej 0,5°. Zastosowano detektor PIXcel3D-Medipix3 1x1 o aktywnej długości 3.3482° 2 Theta. Badano okrągłe próbki o średnicy 20 mm obracające się z prędkością jednego obrotu na 2.0 s. Proszki skanowano w zakresie kątowym 5°-70° 2θ, z krokiem pomiarowym 0,0262606°, przy efektywnym czasie jednego kroku wynoszącym 270.3 s. Czas pomiaru wynosił 46 minut na każdy skan.

3. Wyniki

Wytrzymałość na ściskanie, w przypadku wszystkich spoiw, zmierzono dla zapraw bez dodatków i dla klejów z dodatkami. Kleje były również badane pod kątem wytrzymałości na odrywanie. Analiza metodą dyfraktometrii rentgenowskiej była prowadzona dla wybranych próbek, w celu prześledzenia zmian w składzie fazowym wywołanym przez: obecność dodatków organicznych oraz przez sposób aplikacji na podłożu betonowym. W przypadku cienkowarstwowej aplikacji próbki zostały pobrane z zewnętrznej [5 mm od brzegu próbki] i wewnętrznej części kleju pod płytką, ze względu na spodziewane istotne różnice w ekspozycji na warunki

3.3482° 2 Theta. Round sample of 20 mm diameter was placed in reflection-transmission spinner stage with the 1 revolution time of 2.0 s. Powder was scanned in the angular range of 5°-70° 2θ, step size of 0,0262606° and effective time per step of 270.3 s. Total measurement time per scan was 46 min.

3. Results

The compressive strength, in case of all binders, was measured for neat mortars, without organic additives, and for adhesives formulations with additives. Adhesives were also tested for tensile adhesion strength. Further, to trace phase composition changes induced by both: polymer additives presence and the adhesive application conditions on the concrete substrate, the x-ray diffraction analysis of chosen samples was performed. Additionally, in case of adhesive mortars applied in thin layer, the samples were taken from inner and outer [5 mm] part of the mortar under tile as significant differences in exposure to curing conditions between those regions were expected; namely: faster drying of the rim in ambient curing and easier access of water to the rim during 3 weeks of water immersion. For the sake of clarity, the results are presented divided according to binder type.

3.1. OPC-based mortars

The strength of neat OPC mortar reaches 51.5 MPa after 7 days of ambient curing. Expectedly it increases between 7th and 28th day to much higher extend when samples are stored under water, than in case of ambient curing: 77.8 MPa to 58.5 MPa respectively. Cyclical freezing and thawing performed right after water immersion caused 16 % drop of compressive strength.

Compressive strength - w/o organic additives

Curing Condition	Compressive strength [MPa]
7 days dry	~52
28 days dry	~58
7 days dry + 21 days water	~78 (+33%)
7 days dry + 21 days water + 7 days f/thaw	~67 (+15%)

Compressive strength with organic additives

Curing Condition	Compressive strength [MPa]
7 days dry	~13.8
28 days dry	~13.5
7 days dry + 21 days water	~11.8 (-12%)
7 days dry + 21 days water + 7 days f/thaw	~13.0 (-3%)

Tensile adhesion strength

Curing Condition	Tensile adhesion strength [MPa]
7 days dry	~1.18
28 days dry	~1.12
7 days dry + 21 days water	~1.00 (-14%)
7 days dry + 21 days water + 7 days f/thaw	~0.92 (-18%)

przechowywania pomiędzy tymi regionami; w szczególności: szybsze wysychanie przy krawędzi w warunkach powietrzno-suchych oraz łatwiejszy dostęp wody w tym miejscu podczas 3 tygodni przechowywania pod wodą. Dla zachowania przejrzystości, wyniki są prezentowane z podziałem na rodzaj zastosowanego spoiwa.

3.1. Zaprawy klejowe z cementu portlandzkiego [OPC]

Wytrzymałość zapraw klejowych z cementu portlandzkiego [OPC] bez dodatków sięga 51,5 MPa po 7 dniach dojrzewania w warunkach powietrzno-suchych. Zgodnie z oczekiwaniami, wzrasta aż do 28. dnia, przy czym wzrost ten jest znacznie większy dla próbek przechowywanych pomiędzy 7. a 28. dniem w wodzie niż na powietrzu: odpowiednio 77,8 i 58,5 MPa. Cykliczne zamrażanie i rozmrażanie przeprowadzone zaraz po zanurzeniu w wodzie spowodowało obniżenie wytrzymałości na ściskanie o 16%.

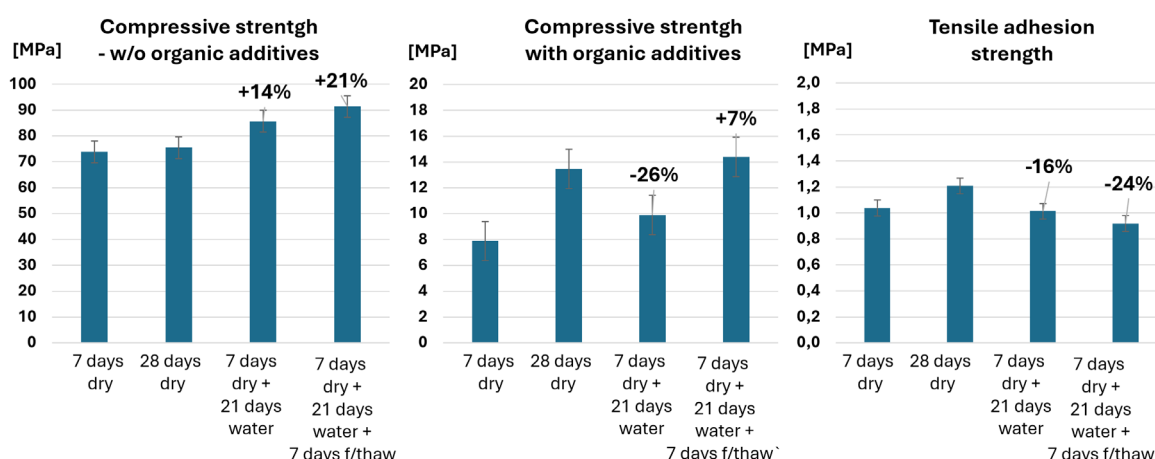
Wprowadzenie dodatków organicznych do układu znacznie wpłynęło na uzyskane wyniki. Po pierwsze, wytrzymałość na ściskanie we wszystkich warunkach jest przynajmniej o 75% niższa, niż w przypadku próbek odniesienia. Jest to rezultat wzrostu wodochłonności zapraw [wzrost współczynnika W/C z 0.375 do 0.600] oraz ich napowietrzenia [z 4,8% do 37%] spowodowany obecnością metylcelulozy (13-14). Po drugie, tendencje zauważone w przypadku klejów są odwrotne do tych stwierdzonych dla zapraw bez domieszek. Dojrzewanie w warunkach powietrzno-suchych zapraw z dodatkami pomiędzy 7. a 28. dniem nie prowadzi do wzrostu wytrzymałości, a przechowywanie w tym samym czasie pod wodą skutkuje utratą wytrzymałości o 15%. Co zaskakujące, przeprowadzone cykle zamrażania i rozmrażania doprowadziły do wzrostu wytrzymałości o 10%.

Podobne zależności utrzymują się w przypadku badania wytrzymałości na odrywanie dla tych samych klejów. Różnicę stanowi jednak skala spadku wytrzymałości po zanurzeniu w wodzie, która w aplikacji cienkowarstwowej sięga 25% w porównaniu z 7 dniami na powietrzu [przed zanurzeniem w wodzie] wobec 15% dla testów

Introduction of organic additives to the system altered the results significantly. Firstly, the compressive strengths in all tested scenarios are at least 75 % lower than in case of neat cement mortars. This is a consequence of increased water demand [W/C ratio increased from 0.375 to 0.60] and air content [from 4.8 % to 31 %] driven by methylcellulose presence (13-14). Secondly, the trends observed for adhesives are opposite to the ones for simple mortars. Ambient curing of OPC-based adhesive mortar between 7th and 28th day does not lead to any strength gain, while storing the mortar under water over this period leads to 15 % strength loss. Surprisingly, freezing and thawing of wet sample led to 10 % strength increase.

Similar trends are true for the same adhesive samples tested for tensile strength. The difference is the strength drop after water immersion is more pronounced in the adhesion test than in compressive strength testing: 25 % loss compared to 7 days of ambient curing [prior water immersion] instead of 15 % in case of prisms testing. Freezing and thawing did not affect the adhesion of the sample.

The analysis of x-ray diffraction patterns of OPC-based mortars in ambient conditions reveals the hydrates composition differences between simple mortar and the ones with additives, regardless the application mode [prism or application on concrete substrate]. When organic additives are added, the ettringite peaks are clearly visible, while in mortar without additives the peaks of C-S-H are better developed. This suggests that organic additives alter the hydration course of OPC-based mortar by promoting a precipitation of well-developed ettringite crystals. In all the cases the reflexes from clinker phases were noted yet in case of thin layer application the reflexes from C_4AF [at the outer and inner part] and C_3A [outer part] were noted which may suggest low hydration degree compared to prism application. This can be explained by fast water loss from the material due to capillary suction of the porous substrate [inner and outer part] supported by moisture evaporation from the outer region directly exposed to ambient conditions under the tile rim.



Rys. 3. Wytrzymałość zapraw z cementu CSA przechowywanych w różnych warunkach: a) wytrzymałość na ściskanie zapraw bez dodatków b) wytrzymałość na ściskanie zapraw z dodatkami c) przyczepność wg EN 12004 zapraw z dodatkami. Dodatkowo zaznaczono zmianę wytrzymałości po zanurzeniu w wodzie i cyklach zamrażania i rozmrażania względem 28 dni w warunkach powietrzno-suchych.

Fig. 3. Strength of the mortars based on CSA stored according to different regimes: a) compressive strength without additives b) compressive strength with additives c) pull off strength of mortars with additives according to EN 12004. Strength change after water immersion and freeze/thaw cycles in relations to 28 days after curing was additionally indicated.

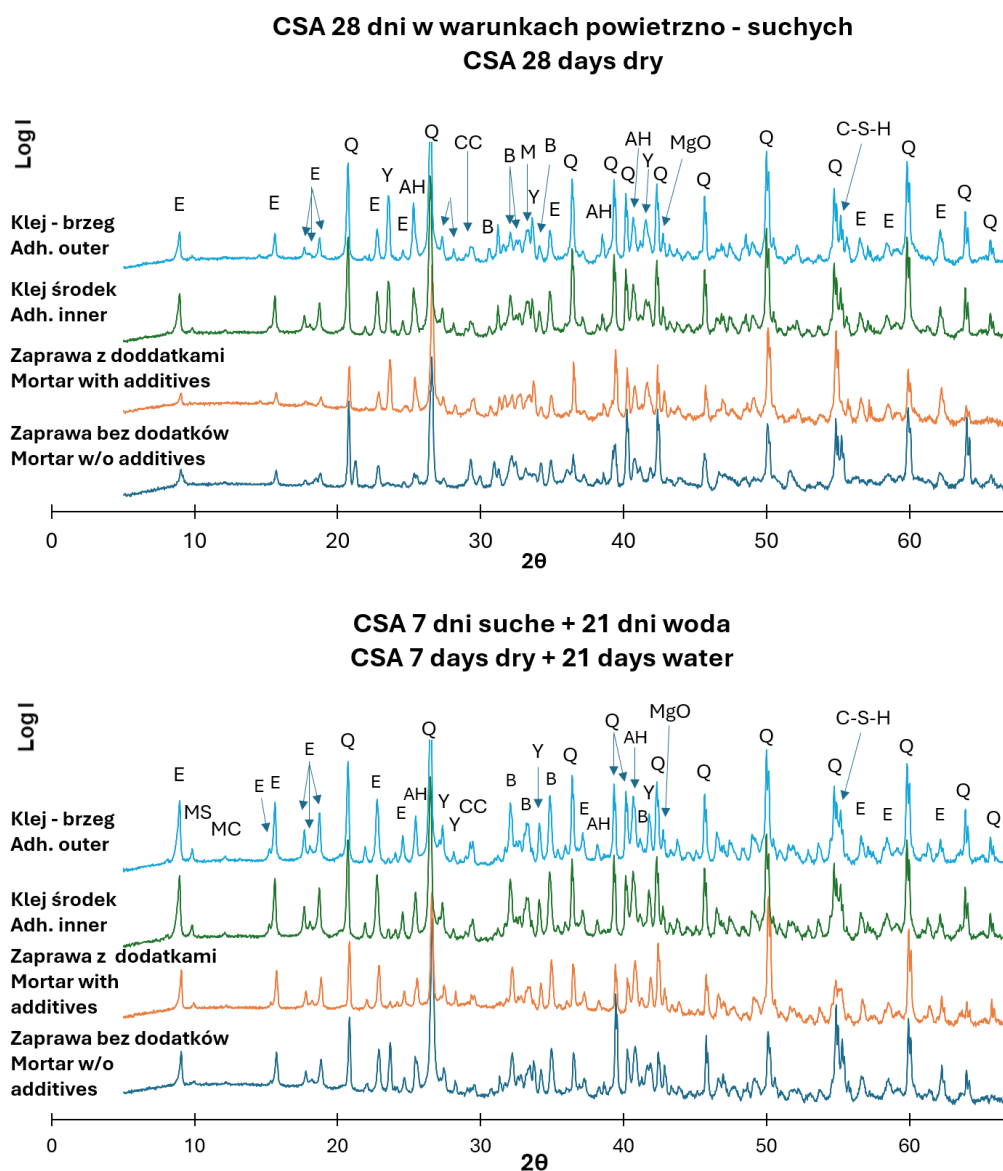
na belkach. Cykle zamrażania i rozmrażania nie wpłynęły istotnie na przyczepność próbek.

Analiza próbek zapraw klejowych z cementu portlandzkiego przechowywanych w warunkach powietrzno-suchych metodą dyfraktometrii rentgenowskiej wskazuje na różnice w składzie fazowym pomiędzy zaprawą z dodatkami i bez dodatków – niezależnie od sposobu aplikacji [belki lub cienka warstwa na podłożu betonowym]. Na dyfraktogramach zapraw z dodatkami organicznymi można zauważyć lepiej wykształcone refleksy pochodzące od ettringitu, podczas gdy w zaprawach odniesienia widać refleksy pochodzące od C-S-H. Sugeruje to wpływ dodatków organicznych na przebieg hydratacji zapraw z cementu portlandzkiego poprzez promowanie strącania dobrze wykształconych kryształów ettringitu. We wszystkich przypadkach zanotowano refleksy pochodzące od faz klinkierowych, przy czym tylko w przypadku cienkowarstwowej aplikacji, znaleziono refleksy świadczące o obecności C_4AF [zarówno w wewnętrznej jak i zewnętrznej części] oraz C_3A

Interestingly, the x-ray diffraction patterns of simple mortar subjected to water immersion are similar to the ones with organic additives – despite different directions of strength changes [Fig. 1]. The reflexes of C-S-H are no longer visible in this case while ettringite peaks appeared also in simple mortar. Surprisingly, the water attack of polymer-modified mortar did not alter their phase composition revealed by XRD significantly. Only the lack of C_3A peak in the outer adhesive part after water immersion is noted which can be interpreted as a sign of hydration progress.

3.2. The CSA-based mortars

The strength of CSA-based mortar in ambient conditions reaches 98 % of final [28 days] value already after 7 days. It increases after water immersion by 16% to reach as much as 85.7 MPa and even further after freeze – thaw cycles to 91.4. The strength of CSA-based neat cement mortar is the highest of all tested. However, when organic additives are added, the compressive strength after



Rys. 4. Dyfraktogramy próbek na bazie CSA przechowywanych w warunkach powietrzno-suchych i po zanurzeniu w wodzie

Fig. 4. XRD patterns of the samples based on CSA stored at ambient conditions and after water immersion. E – Ettringite, MS – Monosulfate, Q – Quartz, Y – Ye'elimite, CC – Calcite, B – Belite, C4AF – Brownmillerite, AH – Anhydrite

[tylko na zewnątrz], co może sugerować niski stopień hydratacji tak zaaplikowanych klejów w porównaniu z hydratacją cementu w beleczkach. Można to wyjaśnić szybką utratą wody z układu na skutek jej wsiąkania w porowate podłoże betonowe, co jest z kolei konsekwencją działania sił kapilarnych [w wewnętrznej i zewnętrznej części próbek] połączonego z odparowaniem wilgoci z brzegów zaprawy pod płytą, wyeksponowanych bezpośrednio na środowisko zewnętrzne.

Co ciekawe, dyfraktogramy zapraw bez dodatków po zanurzeniu w wodzie są podobne do tych z dodatkami – pomimo odwrotnych kierunków zmian wytrzymałości [rys. 1]. Refleksy pochodzące od C-S-H nie są już widoczne, zaś pojawiają się refleksy ettringitu, również w zaprawie referencyjnej. Co zaskakujące, przechowywanie w wodzie nie spowodowało znacznych zmian w składzie fazowym klejów, określonym metodą dyfraktometrii rentgenowskiej. Zanotowano jedynie brak refleksów pochodzących od C_3A , co można zinterpretować jako oznakę postępu hydratacji.

3.2. Zaprawy klejowe z cementu wapniowo-siarczanoglinianowego [CSA]

Wytrzymałość zapraw z cementu wapniowo-siarczanoglinianowego [CSA] w warunkach powietrzno-suchych osiąga 98% końcowej [po 28 dniach] wartości już po 7 dniach dojrzewania. Po zanurzeniu w wodzie wzrasta o 16% do wartości 85,7 MPa, a po cyklach zamrażania i rozmrażania aż do 91,4 MPa. Wytrzymałość zaprawy z CSA jest najwyższa ze wszystkich badanych. Jednocześnie, po wprowadzeniu dodatków organicznych, wytrzymałość na ściskanie po 7 dniach jest najniższa ze wszystkich badanych próbek i tylko w tym przypadku odnotowano wyraźny wzrost wytrzymałości pomiędzy 7. a 28. dniem – o 71%. Tak jak w przypadku OPC, wytrzymałość próbek z dodatkami po zanurzeniu w wodzie jest niższa niż w przypadku próbki referencyjnej – o 27%, jest to jednak jedyny przypadek w którym wytrzymałość na ściskanie kleju jest

7 days of storage is the lowest recorded in the study and only in the case of this adhesive the significant compressive strength gain was noted between 7th and 28th day by 71 %. As in the case of OPC, the strength after water immersion is lower than for 28 days of ambient storage by 27 %, although this is the only case where the compressive strength of adhesive mortar is higher after water immersion than before [7 days of ambient curing]: gain from 7.9 MPa to 9.9 MPa. Freeze-thaw cycles lead to strength gain up to 14.4 MPa, which is the highest of all conditions.

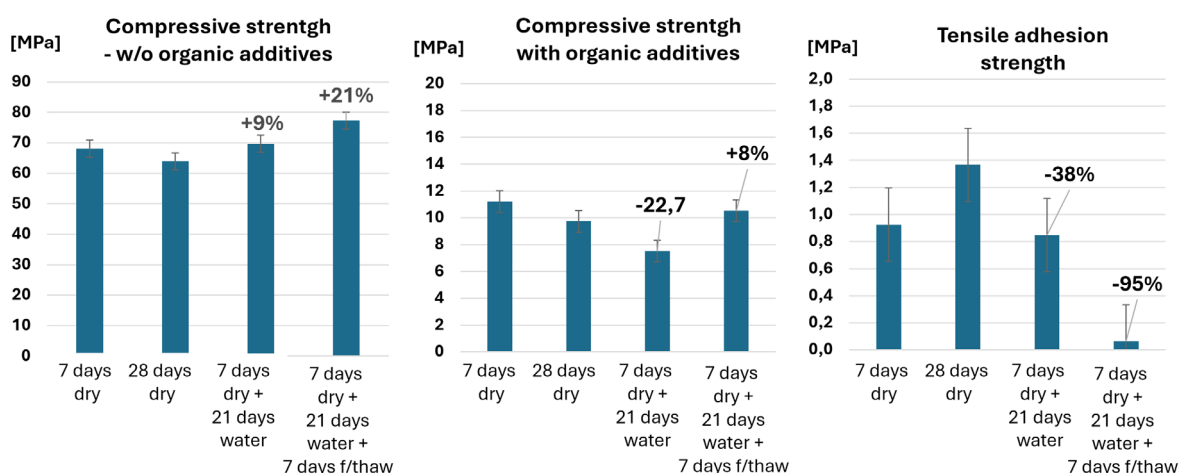
Similar trends are reflected in case of adhesion strength measured. The adhesion after water immersion is the same as before [1.0 MPa after 7 days of curing] yet 17 % lower than in case of 28 days of ambient storage. Freeze-thaw cycles led to slight [0.1 MPa] loss of adhesion compared to water immersion.

The x-ray patterns analysis of ambient-cured CSA-based mortars shows, expectedly, the ettringite as the main hydration product yet in all the cases C-S-H peak is noted as well. On contrary to simple mortar, in case of polymer-modified mortars there is always strong ye'elimite peak observed as well as a minor trace of mayenite which suggests low hydration progress.

When polymer-modified CSA-based mortars are exposed to water immersion, the monosulfate reflexes are visible along the ones coming from ettringite. In case of all samples: dry and wet there is always anhydrite reflex visible which suggests incomplete hydration reaction.

3.3. BYF-based mortars

When OPC in reference mortar is replaced by BYF, the higher early strengths can be obtained. Such mortar reached 68.1 MPa after 7 days of ambient curing, while OPC-based one reaches 51.9 after that time. However, further curing did not lead to significant strength gain, neither in ambient air nor under water, while water



Rys. 5. Wytrzymałość zapraw z cementu CSA przechowywanych w różnych warunkach: a) wytrzymałość na ściskanie bez dodatków b) wytrzymałość na ściskanie z dodatkami c) przyczepność wg EN 12004 zapraw z dodatkami. Dodatkowo zaznaczono zmianę wytrzymałości po zanurzeniu w wodzie i cyklach zamrażania i rozmrażania względem 28 dni w warunkach powietrzno-suchych.

Fig. 5. Strength of the mortars based on CSA stored according to different regimes: a) compressive strength without additives b) compressive strength with additives c) pull off strength of mortars with additives according to EN 12004. Strength change after water immersion and freeze/thaw cycles in relations to 28 days after curing was additionally indicated.

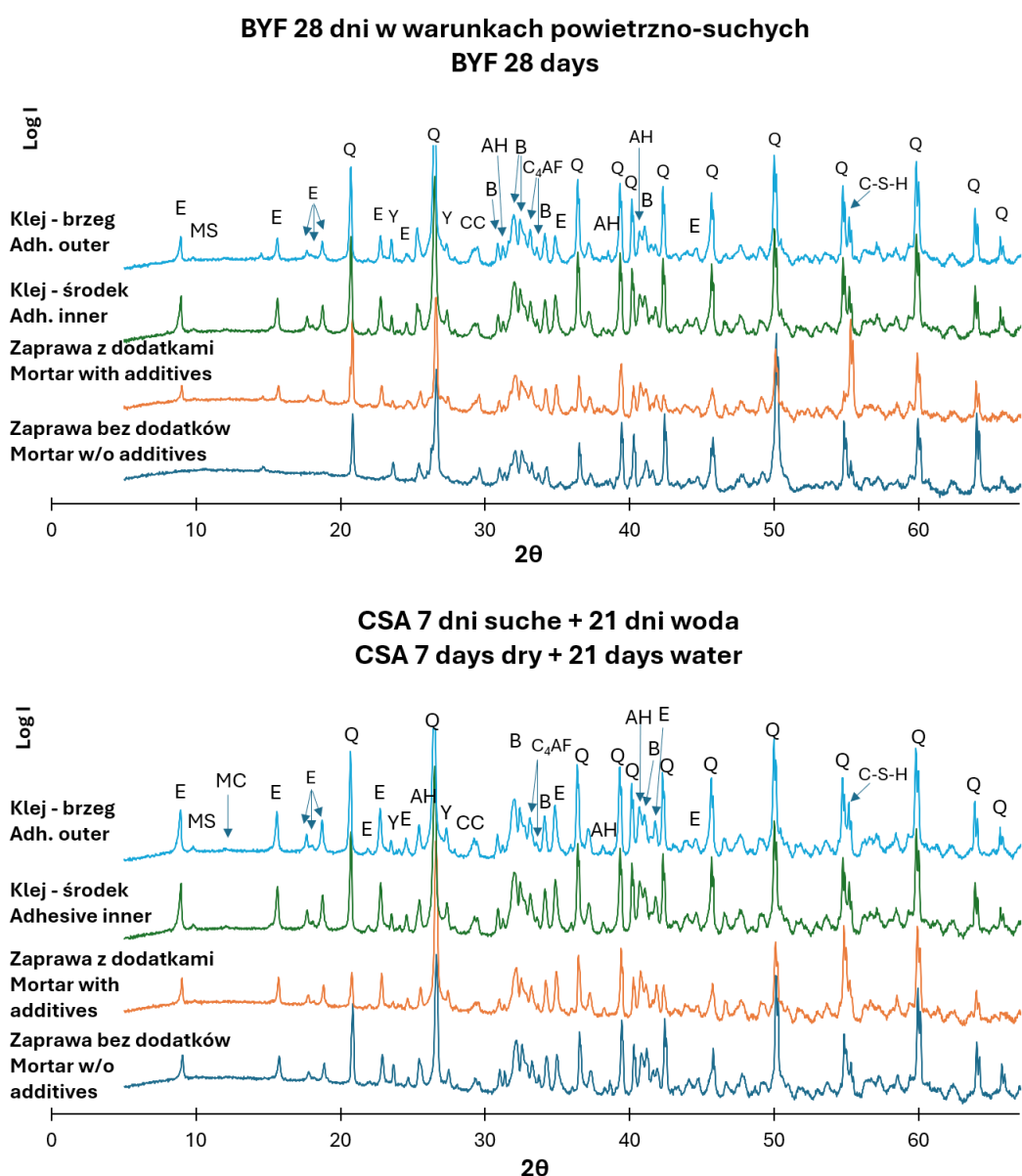
wyższa po zanurzeniu w wodzie niż przed [7 dni na w warunkach powietrzno-suchych]: wzrost z 7,9 MPa do 9,9 MPa. Cykle zamrażania i rozmrażania spowodowały wzrost wytrzymałości do 14,4 MPa, co jest najwyższą wartością spośród wszystkich badanych belek z dodatkami.

Podobne tendencje zanotowano w przypadku pomiarów wytrzymałości na odrywanie. Przyczepność po zanurzeniu w wodzie jest taka sama jak przed [1,0 MPa po 7 dniach w warunkach powietrzno-suchych] ale o 17% niższa niż w przypadku 28 dni warunkach laboratoryjnych. Cykliczne zamrażanie i rozmrażanie spowodowało zanedbywalny spadek [0,1 MPa] przyczepności w porównaniu do przechowywania pod wodą.

Analiza rentgenograficzna zapraw CSA w warunkach powietrzno-suchych wskazuje, zgodnie z oczekiwaniami, na ettringit jako główny produkt hydratacji, jednak we wszystkich przypadkach

immersion of OPC-based mortar lead to strength of 77.8 MPa. Surprisingly, similar value of 77.3 MPa is reached by BYF-based system after freeze-thaw cycles which is 11% increase compared to water immersion result.

Organic additives had similar effect on BYF-based adhesive mortar as on OPC- and CSA-based ones: strengths achieved are over 80% lower than without additives due to high water demand and air content. The water immersion lead to strength loss of 33%, and freezing and thawing to strength (re)gain. The adhesion after water immersion is similar as after 7 days of ambient curing but as much as 43% lower than after 28 days of ambient curing. Unlike for OPC or CSA, the freezing and thawing of BYF-based adhesive led to complete deterioration of the system. It is also noted that strength losses after water immersion are higher for BYF-based adhesive than for the OPC- or CSA- based ones.



Rys. 6. Dyfraktogramy próbek na bazie BYF przechowywanych w warunkach powietrzno-suchych i po zanurzeniu w wodzie

Fig. 6. Diffractograms of the samples based on BYF stored at ambient conditions and after water immersion. E - Ettringite, Q - Quartz, Y - Ye'elimite, CC - Calcite, B - Belite, C₄AF - Brownmillerite, AH - Anhydrite.

odnotowano także obecność refleksu związanego z fazą C-S-H. W przeciwieństwie do próbki referencyjnej, w przypadku zaprawy modyfikowanej polimerami, za każdym razem występuje wyraźny refleks od ye'elimitu oraz ślady majenitu, co sugeruje mały postęp hydratacji. Kiedy zaprawy z dodatkami są poddane ekspozycji na środowisko wodne, pojawiają się dodatkowe refleksy pochodzące od monosiarczanu. W przypadku wszystkich próbek, zarówno suchych jak i mokrych, zawsze występowały refleksy świadczące o obecności anhydrytu, co wskazuje na niepełne jego przereagowanie w układzie.

3.3. Zaprawy klejowe z cementu belitowo-ye'elimitowo-ferrytowego [BYF]

Zamiana cementu OPC na cement BYF w badanych zaprawach pozwoliło na uzyskanie wyższych wytrzymałości wczesnych. Zaprawa z BYF bez dodatków uzyskała wytrzymałość 68,1 MPa już po 7 dniach dojrzewania w warunkach powietrzno-suchych, podczas gdy zaprawa z cementu portlandzkiego w tym samym czasie osiąga 51,9 MPa. Jednakże dalsze dojrzewanie do 28. dnia nie prowadzi do istotnego wzrostu wytrzymałości na ściskanie, zarówno w warunkach powietrzno-suchych jak i pod wodą, podczas gdy zanurzenie w wodzie zapraw z cementu portlandzkiego doprowadziło do wzrostu wytrzymałości do 77,8 MPa. Co zaskakujące, podobną wartość: 77,3 MPa uzyskano dla zapraw z BYF poddanych cyklicznemu zamrażaniu i rozmrażaniu, co oznacza wzrost o 11% w stosunku do próbek po zanurzeniu w wodzie.

Działanie dodatków organicznych na cement BYF jest podobne jak w przypadku OPC i CSA. Uzyskano o około 80% niższe wytrzymałości niż bez takich dodatków, ze względu na wzrost wodożądności oraz wysoką zawartość powietrza w świeżej mieszance. Zanurzenie w wodzie zapraw z dodatkami spowodowało spadek wytrzymałości o 33% a cykle zamrażania i rozmrażania doprowadziły do odzyskania wytrzymałości. Przyczepność po zanurzeniu w wodzie jest podobna jak w przypadku 7 dni w warunkach powietrzno-suchych, ale aż o 43% niższa niż w przypadku 28 dni dojrzewania w laboratorium. Inaczej niż w przypadku OPC i CSA, cykle zamrażania i rozmrażania doprowadziły do całkowitego zniszczenia kleju. Odnotowano również, że straty wytrzymałości po zanurzeniu w wodzie zapraw z dodatkami z BYF są wyższe niż w przypadku OPC i CSA.

Analiza rentgenograficzna w warunkach powietrzno-suchych wskazuje na podobny wpływ dodatków organicznych na przebieg hydratacji jak w przypadku cementu portlandzkiego. Odnotowano promowanie powstawania ettringitu, który – co zaskakujące – nie został zaobserwowany w próbkach bez dodatków organicznych. Jednocześnie zaobserwowano w tych próbkach refleksy pochodzące od ye'elimitu, które nie są obecne w dyfraktogramach próbek odnie-

The XRD analysis of BYF-based samples at ambient conditions reveal similar influence of organic additives on hydrates formed as in case of OPC. There is promotion of ettringite formation which, surprisingly, was not observed in case of the sample without organic additives. Interestingly, at the same time the ye'elimit peaks are visible in those samples, while there are not present in neat cement mortar after 28 days of ambient curing. In all samples there was also anhydrite observed even though in simple mortar ye'elimit seems to be fully consumed. In all cases there are also peaks originating from C-S-H phase proving the belite reaction took place.

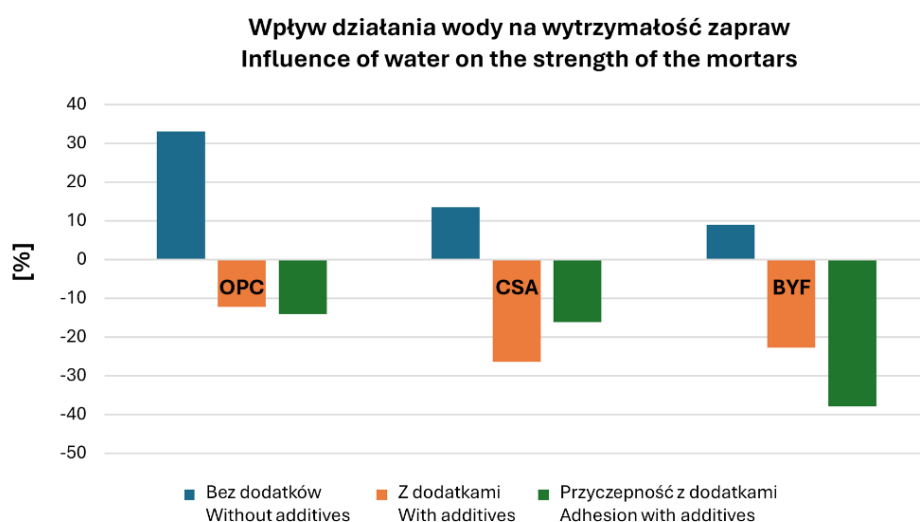
After water immersion, there is an ettringite observed in all samples, although the unreacted anhydrite still can be found. In case of thin layer tile adhesive application there is also an AFm phase observed.

4. Discussion

Based on the compressive strength results presented it is evident that the compressive strength after water immersion is impacted adversely by the presence of organic admixtures. Furthermore, this impact seems to be dependent on the type of the binder used and the effect is more pronounced when the mortars are applied in the thin layer [Fig. 7].

The negative effect of additives on the freeze/thaw resistance is not strongly visible when the samples are molded into prisms. However, when the mortars are applied in a thin layer, they start to lose strength significantly, including the almost complete deterioration of BYF-based sample. This effect is also dependent on the chemistry of binder used [Fig. 8].

There may be several possible explanations of those effects which are discussed in this section.



Rys. 7. Zmiana wytrzymałości próbek względem 28 dni w warunkach powietrzno-suchych pod wpływem działania wody.

Fig. 7. Strength change of the samples in reference to 28 days of ambient curing after water immersion.

sienia po 28 dniach przechowywania w warunkach powietrzno-suchych. We wszystkich próbkach odnotowano natomiast obecność anhydrytu, pomimo faktu, że w przypadku zaprawy bez dodatków ye'limit wydaje się być w całości przereagowany. We wszystkich przypadkach stwierdzono również refleksy pochodzące od fazy C-S-H, co wskazuje na hydratację belitu. Po zanurzeniu w wodzie, we wszystkich próbkach powstaje jest ettringit, współwystępujący z nieprzereagowanym anhydrytem. W przypadku aplikacji kleju w cienkich warstwach odnotowano również obecność fazy AFm.

4. Dyskusja

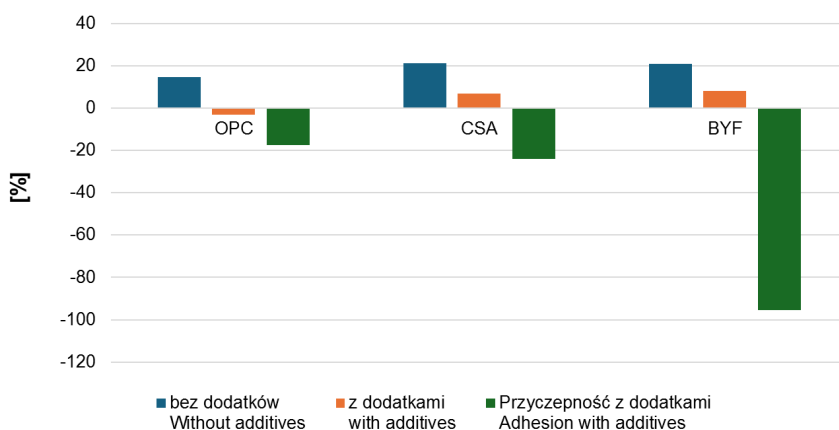
Przedstawione wyniki wytrzymałości na ściskanie wskazują jednoznacznie na negatywny wpływ dodatków organicznych na wytrzymałość po zanurzeniu w wodzie. Co więcej, tendencja ta utrzymuje się niezależnie od rodzaju zastosowanego spoiwa, a efekt jest bardziej widoczny gdy zaprawy są aplikowane w cienkiej warstwie [rys. 7].

Negatywny wpływ dodatków organicznych na mrozoodporność zapraw nie jest wyraźnie widoczny w przypadku badań wytrzymałości na ściskanie belek. Jednak gdy zaprawy są aplikowane w cienkiej warstwie na podłożu betonowym, uwidaczniają się straty w przyczepności – w szczególności w przypadku zaprawy z BYF, która uległa w tych warunkach całkowitemu zniszczeniu. Ogólna tendencja wydaje się jednak być niezależna od rodzaju spoiwa użytego do przygotowania kleju [rys. 8].

W niniejszym rozdziale przedyskutowano kilka możliwych wyjaśnień uzyskanych wyników. W pierwszej kolejności, ze względu na negatywny wpływ dodatków organicznych na odporność zapraw na wodę, poszukiwano zmian w składzie fazowym klejów, którymi można by wyjaśnić zmiany wytrzymałości pod ich wpływem. Analiza jakościowa składu fazowego metodą XRD próbek zapraw przechowywanych przez 28 dni w warunkach powietrzno-suchych w porównaniu do próbek przetrzymywanych przez 7 dni w laboratorium i kolejne 3 tygodnie pod wodą, wskazała na 2 tendencje, które są wspólne dla wszystkich spoiw i jednocześnie mogą być przypisane oddziaływaniu eteru celulozy i redyspersyjnego proszku polimerowego w układzie. Po pierwsze, dodatki organiczne sprzyjają strącaniu ettringitu w warunkach powietrzno-suchych, w szczególności w przypadku OPC i BYF. Po drugie wydają się promować powstawanie dodatkowego AFm po zanurzeniu w wodzie. W opisanych warunkach zaobserwowano: mono- i hemikarbooglinian w klejach z cementu portlandzkiego [OPC], monosiarczan oraz monokarbooglinian w próbkach z CSA, a także monosiarczan i ślady monokarbooglinianu w przypadku zapraw z BYF, które nie występowały w zanurzonych w wodzie próbkach referencyjnych, niezawierających dodatków organicznych.

Nie ma jednak przesłanek by sądzić, że istnieje korelacja pomiędzy obserwowanymi zmianami składu fazowego ze stratami

Wpływ działania mrozu na wytrzymałość zapraw
Influence of freeze/thaw on the strength of the zapraw



Rys. 8. Zmiana wytrzymałości zapraw względem 28 dni w warunkach powietrzno-suchych pod wpływem działania mrozu.

Fig. 8. Strength change of the mortars in reference to 28 days of ambient curing after freeze/thaw action.

As compressive strength measurements show very clearly the negative influence of organic admixtures on water resistance of the mortars, it was expected to find phase change alterations in the mineral matrix of the mortars that could have explained this mechanical behavior. The qualitative XRD analysis of 28 days old ambient-cured samples compared to the ones which were immersed in water for 3 weeks after 7 days of ambient curing showed 2 tendencies which can be attributed to RDP and cellulose ether presence, and which are common for all 3 binders tested. Firstly, these additives seem to favor ettringite precipitation in case of ambient curing, especially in the case of BYF and OPC, secondly they seem to promote additional AFm formation after water immersion. Namely, in these conditions: calcium mono- and hemicarboaluminate appeared in the OPC based adhesive. Monosulfate and monocarboaluminate were noted in case of CSA based samples and additional monosulfate and traces of monocarboaluminate were found in BYF based mortars which were not present in wet reference without organic additives.

Nevertheless, there is no reason to correlate those effects with mechanical strength losses after water immersion. In fact, ettringite is proven to be very stable mineral (15-16) over the wide range of environmental conditions. As far as AFm is concerned, there has been several studies in the recent years that show this is desirable and stable phase, especially in the form of calcium carboaluminates (17). On top of that, it is observed that AFm forms after water immersion additionally to already existing ettringite which suggests rather the strength increase than a loss, given the fact the strength depends on the space filling, not on the type of hydrates formed.

As the strengths of OPC- and BYF- based adhesive mortars after water immersion are lower than before [after seven days of ambient curing], it may be assumed there are some non-hydraulic phases present in the hardened samples which simply dissolve in the water. The earlier studies conducted on Portland cement

wytrzymałości po zanurzeniu w wodzie. Co więcej, w literaturze dowiedziono stabilności ettringitu (15-16) w szerokim zakresie warunków. Jeśli zaś chodzi o AFm, w ostatnich latach pojawił się szereg badań przedstawiających tę fazę jako stabilną i pożądaną, szczególnie w formie karboglinianów (17). Ponadto stwierdzono, że AFm tworzy się po zanurzeniu w wodzie jako faza dodatkowa [a nie zastępująca] w stosunku do ettringitu, co sugeruje raczej wzrost wytrzymałości niż jej utratę, jako że właściwości mechaniczne zależą przede wszystkim od wypełnienia przestrzeni w mikrostrukturze, a nie od rodzaju powstałych hydratów.

Biorąc pod uwagę, że wytrzymałość zapraw z OPC oraz BYF jest niższa po zanurzeniu w wodzie niż przed [czyli po 7 dniach dojrzewania w warunkach powietrzno-suchych], uzasadnione jest przypuszczenie o obecności niehydraulicznych faz w stwardniałych zaprawach, które rozpuszczają się pod wpływem wody. Istnieją badania prowadzone na zaprawach na bazie cementu portlandzkiego (18-19), które wskazują, że np. alkohol poli(winylowy), stosowany jako koloid ochronny w redyspersowalnych proszkach polimerowych może stanowić taką fazę – co jest zgodne z uzyskanymi wynikami. Tym niemniej nie jest to wystarczające wyjaśnienie dla faktu, że skala spadku wytrzymałości pod wodą zależy od rodzaju zastosowanego spoiwa. W przedstawionych badaniach zastosowano stałe ilości eteru celulozy i proszku polimerowego do zmodyfikowania zapraw opartych na OPC, CSA oraz BYF i uzyskano różne poziomy zmiany wytrzymałości.

Przedstawiony problem może wynikać z chemicznych oddziaływań pomiędzy spoiwem mineralnym a dodatkami organicznymi. Dowody na takie oddziaływania zostały przedstawione w (20-22). Wpływ eterów celulozy na własności zapraw cementowych był szeroko badany przez wielu autorów, jednak skupiali się oni zwykle na własnościach świeżej mieszanki oraz kinetyce hydratacji cementu portlandzkiego (23-26). Dostępnych jest znacznie mniej opracowań na temat zapraw z CSA modyfikowanych polimerami (27-28), a nie istnieją prawie żadne dotyczące BYF. Zagadnienie wydaje się więc stosunkowo mało zbadane.

Kolejnym zagadnieniem przedstawionym w niniejszej pracy jest wpływ sposobu aplikacji na skalę spadków wytrzymałości po zanurzeniu w wodzie – efekt ten jest znacznie bardziej widoczny w przypadku aplikacji cienkiej warstwy na podłoże betonowe. Jednym z możliwych wyjaśnień jest fakt, że dostęp wody do materiału jest w takiej sytuacji znacznie ułatwiony. Jednakże powinno to doprowadzić do istotnych różnic w dyfraktogramach wewnętrznych oraz zewnętrznych części zapraw, ponieważ brzegi kleju pod płytką są bezpośrednio narażone na działanie wody, podczas gdy dostęp do jego wewnętrznej części jest możliwy jedynie poprzez podciąganie kapilarne przez brzegi lub od strony podłoża. Innym wyjaśnieniem może być większa czułość badania przyczepności w cienkiej warstwie na zmiany zachodzące w materiale pod wpływem wody w porównaniu do badań wytrzymałości na ściskanie.

Największe różnice pomiędzy wynikami uzyskanymi na belkach i w cienkiej warstwie są widoczne w przypadku badania mrozoodporności. Tak jak w przypadku działania wody wpływ dodatków

based mortars (18-19) indicate that i.e. polyvinyl alcohol used as protective colloid of RDP or cellulose ethers can be such phases, which is in line with the obtained results. Nevertheless this fails to explain the fact that strength losses are dependent on the type of binder. In this study the same amounts and types of CE and RDP added to 3 different OPC, CSA and BYF systems lead to 3 different levels of strength loss. Therefore such explanation is not sufficient.

The problem may involve chemical interactions between mineral binder and organic admixtures. The evidence of such interaction of RDP and Portland cement phases has been given in (20-22). The impact of cellulose ether on mortars' properties has been extensively studied by various authors yet they are usually focused on fresh mortar properties and setting kinetics of Portland cement (23-26). There is much less studies about polymer modified CSA-based mortars (27-28) and almost none on BYF; therefore this field seems to be fairly unexplored.

Another aspect shown in the study is that the effect of strength loss after water immersion is more pronounced in thin layer application. One possible explanation could be that water access is much easier when the material is thinner. However, this would expectedly lead to significant differences between adhesive inner and outer part XRD patterns as the edges are directly exposed to water while inner part can be only accessed by the capillary action through the edges or substrate. Another explanation could be that the adhesion strength measured in thin layer is more sensitive to the changes that the material undergone than the compressive strength.

The biggest differences between prism test results and thin layer application are visible in case of freeze/thaw resistance of the mortars. While it is clear that water resistance is spoiled by organic additives, the case of freezing and thawing is not that evident as the strength losses were observed only during adhesion tests. This may suggest the critical role of mechanical effects which are characteristic for the sandwich-like test setup. Various authors emphasize that adhesion strength is strongly impacted by the substrate type (29-30) or differences in thermal (12) and hygric (31-32) expansion coefficient stresses between the substrate, mortar and the tile. These aspects are particularly important in cyclical testing – like freeze/thaw resistance. Moreover, as the OPC concrete block is used as a substrate in adhesion test, the impact of those aspects on OPC-based mortar should be the least pronounced as they are both built by the similar hydrates. Nevertheless, undoubtedly the primary problem is the water resistance decrease due to organic admixtures additions, since the freeze/thaw cycles are performed after water immersion test.

5. Conclusions

The analysis of the influence of organic additives common for tile adhesive technology on the compressive and pull off strength for mortars based on 3 different binders: Portland cement, calcium sulfoaluminate cement and belite-ye'elimite-ferrite cement after water immersion and freeze-thaw cycles was presented.

organicznych na wytrzymałość jest bezspornie negatywny, tak w przypadku odporności na mróz efekt nie jest tak jednoznaczny, ponieważ spadki wytrzymałości zanotowano jedynie podczas badania przyczepności. Może to wskazywać na kluczową rolę oddziaływań mechanicznych w układzie podłoże-klej-płytkę. Różni autorzy wskazują, że wpływ na zmierzoną przyczepność klejów do płytek mogą mieć: rodzaj zastosowanego podłoża (29-30) oraz różnice we współczynnikach rozszerzalności cieplnej (12) i wilgotnościowej (31-32) pomiędzy poszczególnymi warstwami układu pomiarowego. Nabiera to szczególnego znaczenia dla testów prowadzonych w cyklicznie zmiennych warunkach – tak jak w przypadku odporności na zamrażanie i rozmrażanie. Co więcej, ponieważ jako podłoża użyto płyty wykonanej z betonu z cementu portlandzkiego, wpływ tych czynników powinien być najmniejszy na zaprawę wykonaną z tegoż cementu, ponieważ mikrostruktura podłoża i kleju jest w tym przypadku zbudowana z podobnych faz. Bez wątpliwości jednak głównym problemem jest w tym przypadku obniżenie odporności na działanie wody poprzez wprowadzenie dodatków organicznych, ponieważ badanie mrozoodporności jest prowadzone bezpośrednio po zakończeniu badania zanurzania w wodzie.

5. Wnioski

W artykule badano wpływ typowych dla technologii klejów do płytek dodatków organicznych na wytrzymałość na ściskanie oraz odrywanie zapraw z 3 różnych spoiw: cementu portlandzkiego, wapniowo-siarczanoglinianowego oraz belitowo-ye'elimitowo-ferrytowego w warunkach zanurzenia w wodzie oraz cyklicznego zamrażania i rozmrażania.

Stwierdzono jednoznacznie negatywny wpływ eteru celulozy oraz redyspersyjnego proszku polimerowego na bazie kopolimeru octan winylu-etylen na odporność klejów na wodę. Wyniki uzyskane dla zapraw bez dodatków wskazują na poprawę wytrzymałości, podczas gdy obecność dodatków organicznych powoduje jej utratę po zanurzeniu w wodzie. Skala spadków zależy od zastosowanego spoiwa mineralnego. Najmniejsze pogorszenie własności odnotowano dla cementu portlandzkiego, a największe dla cementu BYF.

Odnotowano istotny wpływ dodatków organicznych na skład fazowy stwardniałych zapraw: promowanie strącania AFt w warunkach powietrzno-suchych oraz AFm po zanurzeniu w wodzie. Efekt jest wspólny dla wszystkich zastosowanych spoiw, nie wykazano jednak bezpośredniej korelacji pomiędzy wynikami analizy rentgenograficznej a właściwościami mechanicznymi badanych zapraw.

Zauważono, że zmiany wytrzymałości mechanicznej pod wpływem działania wody i mrozu są znacznie większe w przypadku badania przyczepności na płycie betonowej niż w przypadku wytrzymałości na ściskanie. Ma to szczególne znaczenie podczas badania mrozoodporności. Podejrzewa się tu jednak dominujący wpływ oddziaływań mechanicznych pomiędzy podłożem, klejem a płytką w trakcie badania – w szczególności dla cementu BYF, który uległ całkowitemu zniszczeniu w tym układzie, podczas gdy

The evidently negative impact of methylcellulose and redispersible polymer powder based on vinyl acetate-ethylene copolymer on the water resistance of mortars was found. The results obtained for neat mortars show improvement in these conditions, while, in the presence of organic additives, the strength losses were noted. The magnitude of the effect depends on the type of cement used. The best results were obtained for OPC and the worst for BYF.

It was also found that organic additives alter mineral phase assemblage of mortars significantly. In dry conditions the precipitation of AFt was promoted, while under water formation AFm was enhanced. The effect is common for all binders used, yet there is no direct correlation between the XRD and mechanical properties.

It was observed that the changes in mechanical strength induced by the water and freeze-thaw action are more pronounced in the test of pull-off strength than in case of compressive strength. This is particularly true for the freeze-thaw resistance test. The dominant effect of mechanical interactions between the substrate, adhesive and the tile in the test system is suspected – especially in case of BYF cement, which was completely deteriorated in this system, while mineral matrix [with and without organic additives] showed good frost resistance in the prism test.

This is taken as a proof that prism test is not sufficient model for testing tile adhesives. The application in the thin layer on the porous concrete substrate is so specific that tests with practical implications should be conducted in the systems which are close to the real ones.

Acknowledgments

The study was financed by Henkel's International Innovation Centre for Building Materials in Stąporków.

zarówna sama matryca mineralna [bez dodatków organicznych], jak i z dodatkami wykazała się mrozoodpornością podczas badania wytrzymałości na ściskanie belek.

Dowodzi to, że badanie wytrzymałości belek wykonanych zapraw klejowych nie jest wystarczającym modelem do analizy własności klejów do płytek. Aplikacja w cienkiej warstwie na porowatym podłożu betonowym jest na tyle specyficzna, że badania o praktycznych implikacjach należy prowadzić w układach zbliżonych do rzeczywistych.

Podziękowania

Badania zostały sfinansowane przez Międzynarodowe Centrum Innowacyjnych Technologii w Słupkowie, należące do firmy Henkel.

Literatura/ References

1. A. Wetzel, M. Herwegh, R. Zurbruggen, F. Winnefeld, Influence of shrinkage and water transport mechanisms on microstructure and crack formation of tile adhesive mortars. *Cem. Concr. Res.* **42**(1) 39-50 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.07.007>.
2. Y. Ohama, Handbook of Polymer-Modified Concrete and Mortars, Properties and Process Technology. Noyes Publications, ACI Mat. Jour. **84**(6), 511-518 (1987). <https://doi.org/10.14359/2463>
3. Y. Ohama, Handbook of polymer-modified concrete and mortars: properties and process technology. William Andrew, 1995.
4. J. Schulze, O. Killermann, Long-term performance of redispersible powders in mortars. *Cem. Concr. Res.* **31**(3), 357-362 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00498-1](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00498-1)
5. S. Chandra, P. Flodin, Interactions of polymers and organic admixtures on portland cement hydration. *Cem. Concr. Res.* **17**(6), 875-890 (1987). [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(87\)90076-7](https://doi.org/10.1016/0008-8846(87)90076-7)
6. Z. Su, Microstructure of polymer cement concrete, PhD thesis, Material Sciences Group, Delft University of Technology, Delft, Netherlands, 1995. <https://resolver.tudelft.nl/uuid:4e399d51-c535-4b04-b46e-5db67ae3c0ce>
7. E. Gartner, G. Li, High belite-containing sulfoaluminous clinker, US Patent 7850776B2 (2010)
8. F. Bullerjahn, D. Schmitt, M. Ben Haha, Ternesite - belite - calcium sulfoaluminate clinker and method for producing same. EP2559674A1 (2013)
9. PN-EN 12004-2:2017-03. Kleje do płytek ceramicznych -- Część 2: Metody badań
10. A. Wetzel, R. Zurbruggen, M. Herwegh, A. Greminger, J. Kaufmann, Long-term study on failure mechanism of exterior applied tilings. *Constr. Build. Mater.* **37**, 335-348 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.07.072>
11. T. Mahaboonpachai, Y. Kuromiya, T. Matsumoto, Experimental investigation of adhesion failure of the interface between concrete and polymer-cement mortar in an external wall tile structure under a thermal load. *Constr. Build. Mater.* **22**, 2001-2006 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.07.002>
12. M.Y.L. Chew, Factors affecting ceramic tile adhesion for external cladding. *Constr. Build. Mater.* **13**(5), 293-296 (1999). [https://doi.org/10.1016/S0950-0618\(99\)00023-9](https://doi.org/10.1016/S0950-0618(99)00023-9)
13. D.A. Silva, V.M. John, J.L.D. Ribeiro, H.R. Roman, Pore size distribution of hydrated cement pastes modified with polymers. *Cem. Concr. Res.* **31**(8), 1177-1184 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00549-X](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00549-X)
14. M. Wyrzykowski, R. Kiesewetter, J. Kaufmann, R. Baumann, P. Lura. Pore structure of mortars with cellulose ether additions – Mercury intrusion porosimetry study, *Cem. Concr. Comp.* **53**, 25–34 (2014). <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.06.005>
15. S. Lamberet. Durability of ternary binders based on Portland Cement, Calcium Aluminate Cement and Calcium Sulfate. PhD thesis, EPFL Lausanne, Thesis No 3151 (2005)
16. Luis G. Baquerizo, Thomas Matschei, Karen L. Scrivener, Impact of water activity on the stability of ettringite. *Cem. and Concr. Res.* **79**, 31-44 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.07.008>.
17. T. Matschei, B. Lothenbach, F.P. Glasser, The AFm phase in Portland cement. *Cem. Concr. Res.* **37**(2), 118-130 2007 <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.10.010>.
18. A. Jenni, L. Holzer, R. Zurbruggen, M. Herwegh, Influence of polymers on microstructure and adhesive strength of cementitious tile adhesive mortars. *Cem. Concr. Res.* **35**(1) 35-50 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.06.039>.
19. A. Jenni, R. Zurbruggen, L. Holzer, M. Herwegh, Changes in microstructures and physical properties of polymer-modified mortars during wet storage. *Cem. Concr. Res.* **36**(1) 79-90 (2006). <http://dx.doi.org/10.1016%2Fj.cemconres.2005.06.001>
20. D.A. Silva, H.R. Roman, P.J.P. Gleize, Evidences of chemical interaction between EVA and hydrating Portland cement. *Cem. Conc. Res.* **32**(9) 1383-1390 (2002). [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00805-0](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00805-0).
21. Ł. Kotwica, Wpływ redyspersgowalnych proszków polimerowych na proces hydratacji wybranych minerałów klinkierowych cementu. PhD thesis, AGH Kraków 2009.
22. Y. Zhou, L. Tang, J. Liu, C. Miao, Interaction mechanisms between organic and inorganic phases in calcium silicate hydrates/poly(vinyl alcohol) composites. *Cem. Concr. Res.* **125**, 105891 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105891>.
23. E. Knapen, D. Van Gemert, Cement hydration and microstructure formation in the presence of water-soluble polymers. *Cem. Concr. Res.* **39**(1), 6-13 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.10.003>.
24. H.J. Weyer, I. Müller, B. Schmitt, D. Bosbach, A. Putnis, Time-resolved monitoring of cement hydration: Influence of cellulose ethers on hydration kinetics. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. Sec. B.* **238**(1-4), 102-106 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2005.06.026>.
25. J-Y. Petit, E. Wirquin, Evaluation of various cellulose ethers performance in ceramic tile adhesive mortars. *Int. J. Adh. Adhes.* **40**, 202-209 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2012.09.007>.
26. Z. H. Ou, B. G. Ma, S. W. Jian, Influence of cellulose ethers molecular parameters on hydration kinetics of Portland cement at early ages. *Constr. Build. Mater.* **33**, 78-83 (2012) <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.01.007>.
27. J. Li, R. Wang, Y. Xu, Influence of cellulose ethers chemistry and substitution degree on the setting and early-stage hydration of calcium sulfoaluminate cement. *Constr. Build. Mater.* **344**, 128266 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.128266>.
28. C. Shi, X. Zou, P. Wang, Influences of ethylene-vinyl acetate and methylcellulose on the properties of calcium sulfoaluminate cement. *Constr. Build. Mater.* **193**, 474-480 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.10.218>.

29. M. Faatz, A. Ehmann, Influence of the Concrete Block on the Tile Adhesive Strength Measured According to EN 12004. *Standards*. **3**(2), 169-176 (2023). <https://doi.org/10.3390/standards3020013>
30. X. Li, C. Xu, P. Du, The Bond Strength of a Calcium Sulfoaluminate Cement-based Repair Mortar. *Ceramics-Silikáty* **64**(1), 100 - 106 (2020). <https://doi.org/10.13168/cs.2019.0054>
31. F. Winnefeld, J. Kaufmann, E. Hack, S. Harzer, A. Wetzel, R. Zurbruggen, Moisture induced length changes of tile adhesive mortars and their impact on adhesion strength. *Constr. Build. Mater.* **30**, 426-438 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.12.023>.
32. M. Herwegh, R. Zurbruggen, R. Mettier, F. Winnefeld, J. Kaufmann, A. Wetzel, Hygrical shrinkage stresses in tiling systems: Numerical modelling combined with field studies. *Cem. Concr. Comp.* **55**, 1-10 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.06.016>