

Badania nad trwałością i mechanizmem działania polimerów superabsorbujących [SAP] w zaprawach z wodą i piaskiem morskim [SSCM]

Research on the durability and mechanism of super absorbent polymer [SAP] on seawater sea sand cement matrix [SSCM]

Faping Li^{1,*}, Lisheng Liu¹, Huan Wang¹

College of Intelligent Construction, Wuchang University of Technology, PR China

*Corresponding author: Faping Li, e-mail: lfp0911@126.com

Streszczenie

Zaprawa cementowa z wody morskiej i piasku morskigo [SSCM] jest materiałem obficie dostępnym, ekonomicznym oraz posiadającym korzystne właściwości mechaniczne, co czyni ją obiecującym materiałem budowlanym przyjaznym środowisku. W artykule przygotowano zmodyfikowaną zaprawę SSCM poprzez wprowadzenie polimerów superabsorbujących [SAP]. Systematycznie zbadano trwałość, skurcz przy wysychaniu, nieprzepuszczalność oraz odporność na zamrażanie-rozmrażanie. Ponadto przeanalizowano mechanizmy działania i mikrostrukturę SSCM na podstawie analizy stopnia hydratacji oraz obserwacji z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego [SEM]. Wyniki eksperymentalne wskazują, że dodatek SAP może znacząco poprawić odporność SSCM na skurcz wysychania oraz na cykle zamrażania-rozmrażania. Gdy zawartość SAP osiąga 1,0%, skurcz przy wysychaniu zmniejsza się o 18,0%. Jednocześnie przy zawartości SAP równej 0,5% zmodyfikowana SSCM wykazuje najwyższą nieprzepuszczalność — 4,95 MPa, co stanowi wzrost o 86,8% względem SSCM kontrolnej. Analiza stopnia hydratacji i SEM pokazała ponadto, że SAP wspomaga hydratację cementu w SSCM. Udział 1,0% SAP zwiększa stopień hydratacji po 14 dniach o 7,3% względem próbki kontrolnej. Większa zawartość SAP sprzyja także powstawaniu produktów hydratacji C-S-H i AFt.

Słowa kluczowe: zaprawa, polimer superabsorbujący, skurcz od wysychania, nieprzepuszczalność, mikrostruktura

Summary

Seawater sea-sand cement matrix [SSCM] is an abundant, cost-effective material with favorable mechanical properties, making it a promising eco-friendly building material. In this study, modified SSCM is prepared by incorporating superabsorbent polymers [SAP]. The durability characteristics, including drying shrinkage, impermeability, and freeze-thaw resistance, are systematically investigated. Additionally, the underlying mechanisms and micro-structural characteristics of SSCM are examined through hydration degree analysis and scanning electron microscopy [SEM]. The experimental results indicate that the incorporation of SAP can significantly improve the anti-drying shrinkage behavior and anti-freeze-thaw of SSCM. When the SAP content reaches 1.0 %, the drying shrinkage is reduced by 18.0 %. Meanwhile, when the SAP content is 0.5 %, the modified SSCM exhibits the strongest impermeability, reaching 4.95 MPa an increase of 86.8 % compared to the control SSCM. In addition, the hydration degree and SEM analysis indicates that the incorporation of SAP enhances cement hydration of SSCM, with a 1.0 % SAP dosage increasing the 14-day hydration degree by 7.3 % compared to the control SSCM. Additionally, higher SAP content promotes the formation of C-S-H and AFt hydration products.

Keywords: mortar, SAP, dry shrinkage, impermeability, micro-structure

1. Wprowadzenie

W ostatnich latach szybki rozwój projektów budowlanych związanych z morzem spowodował wzrost zapotrzebowania na infrastrukturę przybrzeżną, zwłaszcza na potrzeby budowy portów,

1. Introduction

In recent years, the rapid expansion of marine construction projects has driven a growing demand for coastal infrastructure, particularly for offshore island reef developments that are strategically

które mają strategiczne znaczenie dla interesów politycznych, gospodarczych i wojskowych Chin (1). Beton, znany ze swojej wysokiej wytrzymałości i opłacalności, stał się podstawowym materiałem w projektach budowlanych na całym świecie, a jego roczne zużycie sięga miliardów ton (2). Jednak produkcja betonu wymaga ogromnych ilości słodkiej wody i piasku rzeczno-ego, które stają się coraz bardziej deficytowe. Wykorzystanie wody morskiej i piasku morskiego w projektach budowlanych na morzu stanowi zrównoważoną alternatywę, pomagającą złagodzić niedobory słodkiej wody i piasku rzeczno-ego. Ponadto wykorzystanie lokalnie dostępnych materiałów może skrócić czas budowy i obniżyć koszty transportu (3-5). Rozległe terytorium nadmorskie Chin, obejmuje około jednej trzeciej powierzchni kraju i jest bogate w zasoby morskie. Coraz większe ilości wody morskiej i piasku morskiego są wykorzystywane do budowy dróg, lotnisk, portów i innych obiektów infrastruktury na różnych wyspach i rafach. Ponadto, ponieważ bezpieczeństwo narodowe i rozwój gospodarczy Chin w coraz większym stopniu zależą od zasobów morskich, projekty budowlane realizowane na morzu stoją przed bezprecedensowymi wyzwaniami i zagrożeniami. W związku z tym ocean służy nie tylko jako ważne źródło zasobów narodowych, ale także jako strategiczna twierdza służąca ochronie bezpieczeństwa narodowego.

Cement portlandzki jest szeroko stosowany w produkcji betonu, jednak ma pewne ograniczenia. Jedną z istotnych wad jest powstawanie pęknięć skurczowych w późniejszych etapach hydratacji, co wpływa negatywnie na stabilność i trwałość betonu. Przegląd literatury krajowej i międzynarodowej pokazuje, że SAP jest powszechnie uznawany za wewnętrzny środek pielęgnujący poprawiający strukturę wewnętrzną betonu. Jensen i in. (6-8) jako pierwsi zaproponowali stosowanie SAP jako wewnętrznego środka utwardzającego w celu złagodzenia skurczu autogenicznego w materiałach cementowych. Ich badania wykazały, że wraz ze wzrostem zawartości SAP zarówno skurcz autogeniczny, jak i wilgotność względna zaczynu cementowego ulegają znacznej poprawie. Ponadto opracowali model obliczania zapotrzebowania na wodę w oparciu o model Powersa. Model ten pozostaje jednak niedoskonały, ponieważ nie uwzględnia hydratacji cementu. Klemm i Sikora (9) odkryli w badaniach eksperymentalnych, że większość porów utworzonych przez SAP w zaprawie cementowej to pory zamknięte, a SAP poprawia właściwości mechaniczne zaprawy cementowej. Beushausen i Gillmer (10) odkryli, że zastosowanie zaprawy cementowej modyfikowanej SAP może poprawić jej odporność na pękanie. W tym samym roku Lura i in. (11) w swoich badaniach nad betonem wysokowytrzymałościowym zawierającym SAP, włókna polipropylenowe i włókna węglowe przeprowadzili testy ogniowe na małą skalę i odkryli, że dodatek SAP skutecznie ogranicza odpryskiwanie. Odkrycie to podkreśla znaczący pozytywny wpływ SAP na odporność betonu na powstawanie odprysków. Ponadto Beushausen i in. (12) odkryli, że chociaż dodatek SAP nieznacznie opóźnia rozwój właściwości mechanicznych zaprawy, nie ma on znaczącego wpływu na ostateczne właściwości mechaniczne. Co więcej, dodatek SAP zwiększa trwałość zaprawy. W swoich badaniach nad wpływem polimerów superabsorbujących [SAP] na skurcz autogeniczny materiałów

significant to China's political, economic, and military interests (1). Concrete, known for its high strength and cost-effectiveness, has become a staple in construction projects worldwide, with annual global consumption reaching billions of tons (2). However, concrete production demands vast amounts of freshwater and river sand, resources that are becoming increasingly scarce domestically. In contrast, incorporating seawater and sea sand in marine construction projects offers a sustainable alternative, helping to mitigate freshwater and river sand shortages. Additionally, utilizing locally available materials can shorten construction timelines and lower transportation costs (3-5). China's extensive maritime territory, covering approximately one-third of its land area, is abundant in marine resources. An increasing amount of seawater and sea sand has been utilized in the construction of roads, airports, ports, and other infrastructure on various islands and reefs. Furthermore, as China's national security and economic development become increasingly reliant on marine resources, marine construction projects face unprecedented challenges and threats. Consequently, the ocean serves not only as a vital repository of national resources but also as a strategic stronghold for safeguarding national security.

Portland cement is widely used in concrete production. However, it has certain limitations. One significant drawback is the formation of shrinkage cracks in the later stages of hydration, which compromises the stability and durability of the concrete. A review of both domestic and international literature reveals that SAP is commonly regarded as an internal curing agent to improve the internal structure of concrete. Jensen et al. (6-8) are the first to propose the use of SAP as internal curing agents to mitigate autogenous shrinkage in cement-based materials. Their research demonstrated that, with increasing SAP content, both autogenous shrinkage and the relative humidity of the cement paste are significantly improved. Additionally, they developed a water demand calculation model based on the Powers model. However, this model remains imperfect as it does not account for cement hydration. Klemm and Sikora (9) have found through experimental research that most of the pores formed by SAP in cement mortar are closed pores, and that SAP enhances the mechanical properties of the cement mortar. Beushausen and Gillmer (10) have found that applying SAP-modified cement mortar to regular mortar can improve its cracking behavior. In the same year, Lura et al. (11), in their study on high-performance concrete incorporating SAP, polypropylene fibers, and carbon fibers, have conducted small-scale fire tests and have found that the addition of SAP effectively mitigates spalling. This finding highlights SAP's significant positive impact on the spalling resistance of concrete. Additionally, Beushausen et al. (12) have found that while SAP addition slightly delays the development of mechanical properties in mortar, it does not significantly affect the final mechanical performance. Moreover, the inclusion of SAP enhances the durability of the mortar. In their study on the effect of superabsorbent polymers (SAP) on the autogenous shrinkage of cement-based materials, Snoeck et al. (13) have found that incorporating SAP can effectively reduce autogenous shrinkage. In the same year, Justs et al. (14) have conducted research on the addition of SAP to high-performance concrete and found that

cementowych Snoeck i in. (13) odkryli, że dodatek SAP może skutecznie zmniejszyć skurcz autogeniczny. W tym samym roku Justs i in. (14) przeprowadzili badania nad dodawaniem SAP do betonu wysokowartościowego i stwierdzili, że wraz ze wzrostem zawartości SAP wewnętrzna wilgotność względna betonu wysokowartościowego spada wolniej. Odkryli również, że SAP znacznie łagodzi pękanie spowodowane skurczem autogenicznym w betonie wysokowartościowym.

Wang in. (15) odkryli w swoich badaniach nad wpływem polimerów superabsorbujących [SAP] na pękanie tworzyw sztucznych w betonie, że SAP znacznie poprawia odporność na wczesne pękanie betonu o wysokim współczynniku w/c i zmniejsza szybkość utraty wody. Ma i in. (16) stwierdzili, że dodanie SAP do zaprawy o wysokim współczynniku wody do cementu zmniejsza zarówno płynność, jak i wytrzymałość zaprawy cementowej, jednocześnie zwiększając tempo utraty wody podczas wysychania. W tym samym roku Zou (17) zaobserwował, że wraz ze wzrostem ilości wstępnie nasyczonego SAP, autogeniczna kurczliwość betonu o niskim współczynniku wody do spoiwa zmniejsza się w bardziej zauważalny sposób. Jednak zbyt duży dodatek SAP znacznie zmniejsza wytrzymałość betonu na ściskanie. Wei i in. (18) odkryli, że SAP skutecznie hamuje wczesny skurcz zaprawy podczas wysychania, zwiększa współczynnik rozmieszczenia porów betonu, ale także zmniejsza wytrzymałość mechaniczną zaprawy cementowej.

Dotychczasowe badania, zarówno krajowe, jak i międzynarodowe, koncentrowały się głównie na zastosowaniu SAP jako środków pielęgnujących, wykazując ich skuteczność w zwiększaniu odporności na wczesne pękanie i zmniejszaniu skurczu autogenicznego w materiałach cementowych. Jednakże tylko nieliczne badania dotyczyły wpływu SAP na trwałość zapraw z piasku i wody morskiej [SSCM]. Niniejsze badania dotyczą trwałości SSCM, w tym skurczu podczas suszenia, nieprzepuszczalności i odporności na zamrażanie i rozmrażanie. Ponadto zbadano podstawowe mechanizmy i cechy mikrostrukturalne poprzez analizę stopnia hydratacji i obserwację mikrostruktury skaningową mikroskopię elektronową [SEM].

2. Materiały i metody

2.1. Surowce

Cement użyty w tym badaniu to PO 42.5 wyprodukowany przez Huaxin Cement, spełniający wymagania określone w normie GB175-1999 i normach powiązanych. Skład chemiczny cementu przedstawiono w tablicy 1, a jego powierzchnia właściwa wynosi 350 m²/kg. Tymczasem sztuczna woda morska została przygotowana zgodnie z normami ASTM D1141-98, a stężenia jonów przedstawiono w tablicy 2. Piasek morski użyty w niniejszym badaniu został zakupiony od Tianjin HuaSheng Chemical Reagent Co., a jego odpowiednie właściwości fizyczne przedstawiono w tablicy 3. Wybrany superabsorbujący polimer [SAP] jest usieciowanym kopolimerem kwasu akrylowego i akrylanu sodu, występującym w postaci białego granulowanego proszku. SAP ma nieregularny

as the SAP content increases, the internal relative humidity of the high-performance concrete decreases more slowly. They also have discovered that SAP significantly mitigates cracking caused by autogenous shrinkage in high-performance concrete.

Wang et al. (15) have discovered in their study on the effect of superabsorbent polymers [SAP] on plastic cracking in concrete that SAP significantly improves the early crack resistance of high water-cement ratio concrete and reduces the water loss rate. Ma et al. (16) have found that adding SAP to high water-cement ratio mortar reduces both the flowability and strength of the cement mortar, while increasing the drying water loss rate. In the same year, Zou (17) have observed that as the amount of pre-absorbed SAP increases, the autogenous shrinkage of low water-binder ratio concrete decreases more noticeably. However, excessive incorporation of SAP significantly reduces the compressive strength of the concrete. Wei et al. (18) have found that SAP effectively suppresses the early drying shrinkage of mortar, increases the pore spacing coefficient of concrete, but also reduces the mechanical strength of the cement mortar.

Existing research, both domestically and internationally, has primarily focused on the use of SAP as self-curing agents, demonstrating their effectiveness in enhancing early cracking resistance and reducing autogenous shrinkage in cement-based materials. However, limited studies have explored the impact of SAP on the durability of seawater sea-sand cement matrix [SSCM]. This study investigates the durability performance of SSCM, including drying shrinkage, impermeability, and freeze-thaw resistance. Additionally, the underlying mechanisms and microstructural characteristics are examined through hydration degree analysis and scanning electron microscopy [SEM].

2. Experimental program

2.1. Raw materials

The cement used in this study is PO 42.5 produced by Huaxin Cement Factory, meeting the specifications outlined in GB175-1999 and related standards. The chemical composition of cement

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY CEMENTU

CHEMICAL COMPOSITION OF CEMENT

Skład chemiczny Chemical composition	Jednostka Unit	Cement portlandzki Ordinary Portland Cement
SiO ₂	%	19.9
Al ₂ O ₃	%	4.6
Fe ₂ O ₃	%	3.0
CaO	%	64.6
MgO	%	0.78
SO ₃	%	2.37
Na ₂ O	%	0.06
K ₂ O	%	0.65
Cl ⁻	%	0.01
Loss on ignition	%	3.11

Tablica 2 / Table 2

STĘŻENIE JONÓW W SZTUCZNEJ WODZIE MORSKIEJ

THE CONCENTRATIONS OF EACH ION IN THE ARTIFICIAL SEAWATER

Rodzaj jonu Ion categories	Cl ⁻	Na ⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	K ⁺	Ca ²⁺
Stężenie Concentration [mol/L]	0.55	0.47	0.05	0.03	0.01	0.01

wygląd z kanciastymi krawędziami. Jego podstawowe właściwości przedstawiono w tablicy 4. W eksperymencie wykorzystano czystą wodę wodociągową.

2.2. Przygotowanie i skład SSCM

Proces produkcji próbek może mieć znaczący wpływ na właściwości SSCM. Dlatego też, aby zapewnić jednolitość i optymalną wydajność, konieczne jest ustalenie odpowiedniego przebiegu procesu przygotowywania SSCM. Konkretny etap przygotowania są następujące: Najpierw należy wymieszać SAP z cementem za pomocą mieszarki do zapraw z dużą prędkością przez 1 minutę, aby uzyskać wstępną homogenizację. Następnie dodać piasek i mieszać na sucho przez 1 minutę, a następnie dodać wodę i mieszać na wolnych obrotach przez 2 minuty. Gęstość SSCM wynosi 2,2 g/cm³, a rozplływ wynosi 230 mm.

W tym eksperymencie obliczenia składu mieszanki zaprawy modyfikowanej SAP przeprowadzono zgodnie z wymaganiami normy DLT5126-2001. Stosunek masowy cementu do piasku do wody wynosi 1:2:0,4, a stosunek masowy SAP do cementu jest kontrolowany w zakresie od 0,1% do 1%. Ilość dodatkowej wody jest określana na podstawie wskaźników wydajności SAP i wcześniejszych powiązanych badań (19), przy stosunku $M_{SAP} : M_{water} = 1:15$. Składy mieszanek użytych w eksperymencie przedstawiono w tablicy 5.

2.3. Skurcz wysychania

Dla każdego projektu mieszanki przygotowano po trzy próbki o wymiarach 40 mm × 40 mm × 160 mm. Najpierw próbki umiesz-

Tablica 4 / Table 4

WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE SAP

THE PHYSICAL PROPERTIES OF SAP

	Jednostka / Unit	Wymagania Specification requirements
Postać / Appearance	-	Proszek / Powder, 100 mesh
Współczynnik absorpcji wody / Water absorption rate	Krotność masy / Multiple	200
Zawartość wilgoci / Moisture content	%	≤8
Absorpcja wody destylowanej / Deionized water absorption amount	g/g	≥250
Absorpcja wody morskiej / Salt water absorption, 0.9 % NaCl	g/g	≥45
Zdolność retencji wody / Water retaining capacity, 0.9 % NaCl	g/g	≥35
Prędkość absorpcji wody dejonizowanej / Deionized water absorption velocity, [1:100]	s	≤15
Gęstość upakowania / Stacking density	g/ml	0.55~0.95
Ciśnienie absorpcji / Pressure absorption [60 min], 0.9 % NaCl, 0.3 psi	g/g	≥30
Wartość pH / pH Value	-	6.7~6.9

Tablica 3 / Table 3

WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE PIASKU MORSKIEGO

THE PHYSICAL PROPERTIES OF SEA SAND

Analiza Assay	Rozkład ziaren Particle size [14~30 mesh]	Chlorki Chloride	Substancje rozpuszczalne w kwasie solnym Substances soluble in hydrochloric	Straty prażenia Loss on ignition
≥0.99	≥0.89	≤0.015	≤0.12	≤0.1

is shown in Table 1 and the specific surface area of cement is 350 m²/kg. Meanwhile, the artificial seawater is prepared according to ASTM D1141-98 standards, with the ion concentrations shown in Table 2. The sea sand used in this study was purchased from Tianjin HuaSheng Chemical Reagent Co., Ltd., with its corresponding physical properties provided in Table 3. The Super Absorbent Polymer [SAP] selected is a cross-linked copolymer of acrylic acid and sodium acrylate, appearing as a white granular powder. Meanwhile, The appearance of SAP is irregular with angular edges. Its basic properties are shown in Table 4. Clean tap water is employed in this experiment.

2.2. Preparation and mixture of SSCM

The manufacturing process of the specimens can significantly affect the performance of SSCM. Therefore, to ensure uniformity and optimal performance, it is necessary to establish an appropriate process flow when preparing SSCM. The specific preparation steps are as follows: First, mix SAP with cement using a mortar mixer at high speed for 1 minute to achieve initial uniform blending. Then, add the mixture to the mixer with sand, dry mix for 1 minute, followed by adding water and slow-speed mixing for 2 minutes to prepare SSCM. The dry density of SSCM is 2.2 g/cm³ and the corresponding fluidity is 230 mm.

In this experiment, the mix proportion calculation of SAP-modified mortar is carried out according to the requirements of DLT5126-2001. The mass ratio of cement to sand to water is 1:2:0.4, and

Tablica 5 / Table 5

SKŁAD ZAPRAWY NA 1 m³THE MIX RATIO OF 1 m³ SSCM

Próbka / Sample	Cement [kg]	Piasek / Sand [kg]	SAP [kg]	Woda / Water [kg]	Dodatkowa woda Additional water content [kg]	Całkowita zawartość wody Total water content [kg]
Control	812	1625	—	325	—	325
SSCM-0.2 %	812	1625	1.62 ± 0.2 %	325	24.30	349.30
SSCM-0.4 %	812	1625	3.24 ± 0.4 %	325	48.60	373.60
SSCM-0.6 %	812	1625	4.87 ± 0.6 %	325	73.05	398.05
SSCM-0.8 %	812	1625	6.50 ± 0.8 %	325	97.50	422.50
SSCM-1.0 %	812	1625	8.12 ± 1.0 %	325	121.80	446.80

czono się w standardowej komorze dojrzewania o temperaturze 20 ± 3°C i wilgotności względnej powyżej 90% na 24 godziny. Po utwardzeniu próbki wyjęto z formy, oznakowano na obu końcach, a następnie umieszczono ponownie w komorze dojrzewania o temperaturze 20±3°C i wilgotności względnej 50±5 % w celu przeprowadzenia dalszych badań. Długości próbek mierzono po 3, 7, 14 i 28 dniach, przy czym długość po 1 dniu była traktowana jako długość początkowa. Odształcenie skurczowe próbek obliczono za pomocą następującego wzoru [1]:

$$\varepsilon = (L - L_n)/L \quad [1]$$

gdzie: ε – oznacza skurcz podczas suszenia; L – oznacza długość próbek w pierwszym dniu; L_n oznacza długość próbek w n dniu.

2.4. Badanie szczelności

Szczelność [nieprzepuszczalność] próbek badano zgodnie ze specyfikacjami JGJ/T70-2009. Świeżo wymieszaną zaprawę wlewano do formy w jednym etapie i równomiernie zagęszczano za pomocą kielni, wbijając ją 15 razy, a następnie potrząsano formę pięć razy, aby zapewnić odpowiednie zagęszczenie. Zaprawę wystającą poza krawędzie formy usuwano jednym ruchem kielni trzymanej pod kątem 45°. Następnie, używając mniejszego kąta, przesuwno w przeciwnym kierunku, aby wygładzić powierzchnię. Przygotowywano łącznie sześć próbek. Po uformowaniu próbki pozostawiano w stanie niezmienionym w temperaturze pokojowej [20±5°C] na 24±2 godziny przed wyjęciem z formy. Po wyjęciu z formy umieszczano w komorze utwardzania w temperaturze 20±2°C i wilgotności względnej powyżej 90 % do momentu osiągnięcia określonego czasu dojrzewania. Po wyjęciu próbki pozostawiano do wyschnięcia na powierzchni, a następnie uszczelniano nieprzepuszczalnym materiałem i umieszczano w testerze szczelności zaprawy. Podczas badania nieprzepuszczalności zastosowano ciśnienie początkowe wynoszące 0,2 MPa i utrzymywano je przez 2 godziny, a następnie zwiększano do 0,3 MPa. Kolejno ciśnienie zwiększano o 0,1 MPa co godzinę. Badanie należy przerwać, jeśli z krawędzi próbki zacznie wyciekać woda, a przed kontynuowaniem badania próbkę należy ponownie uszczelnić. Każda grupa składa się z sześciu próbek, a wzór obliczeniowy jest następujący [2]:

$$P = H - 0.1 \quad [2]$$

the mass ratio of SAP to cement is controlled between 0.1 % and 1 %. The amount of additional water is determined based on the performance indicators of the SAP and previous related studies (19), with a ratio of $M_{SAP} : M_{water} = 1:15$. The mix proportions used in the experiment are shown in Table 5.

2.3. Dry shrinkage test

For each mix design, three specimens with dimensions of 40 mm×40 mm×160 mm were prepared. Initially, the specimens were placed in a standard curing room with a temperature of 20±3 °C and a relative humidity of more than 90 %) for 24 hours. After curing, the specimens are demolded, marked on both ends, and then placed back in the curing room with a temperature of 20±3 °C and a relative humidity of 50±5 % for further testing. The lengths of the specimens were measured at 3, 7, 14, and 28 days, using the 1-day length as the initial length.

The shrinkage strain of the specimens is calculated using the following formula [1]:

$$\varepsilon = (L - L_n)/L \quad [1]$$

where: ε – represents drying shrinkage; L – represents the length of the specimens on the first day; L_n – represents the length of the specimens on the n day.

2.4. Impermeability test

The impermeability of the specimens was tested according to the specifications of JGJ/T70-2009. The freshly mixed mortar was poured into the mold in a single step and compacted evenly using a trowel by inserting it 15 times, followed by tapping the mold five times to ensure proper consolidation. When the mortar slightly exceeded the mold's edges, the excess was removed in a single motion with a trowel held at a 45°. Then, using a shallower angle, the trowel was moved in the opposite direction to smooth the surface. A total of six specimens were prepared. After molding, the specimens were left undisturbed at room temperature [20 ± 5 °C] for 24 ± 2 hours before demolding. Once demolded, they were placed in a curing chamber at 20 ± 2 °C with a relative humidity of over 90 % until the specified curing age was reached. After removal, the specimens were allowed to dry on the surface before being sealed with an impermeable material and placed in a mortar

gdzie: P oznacza wartość ciśnienia wody nieprzepuszczalnej przez próbki [MPa]; H oznacza ciśnienie wody na końcu badania [MPa].

2.5. Badanie mrozoodporności

Badanie mrozoodporności służy przede wszystkim do oceny uszkodzeń próbek poprzez pomiar wskaźnika utraty wytrzymałości na ściskanie i wskaźnika utraty masy, odzwierciedlających zarówno pogorszenie stanu powierzchni, jak i wnętrza. Po 28 dniach dojrzewania próbki o wymiarach 70,7 mm × 70,7 mm × 70,7 mm wyjęto z komory dojrzewania i zanurzono w wodzie o temperaturze 15–20°C na dwa dni, a następnie zarejestrowano ich masę. Następnie próbki przeniesiono do komory zamrażania i rozmrażania w celu przeprowadzenia badań, podczas gdy próbki kontrolne pozostawały w standardowym środowisku dojrzewania. Po zakończeniu cykli zamrażania i rozmrażania oba zestawy próbek poddano badaniu wytrzymałości na ściskanie. Co 25 cykli zamrażania i rozmrażania próbki są badane pod kątem uszkodzeń powierzchniowych, a ich stan jest dokumentowany. W trakcie cykli temperatura zmieniała się między -17±2°C (zamrażanie) a 8±2°C (rozmrażanie). Każdy cykl zamrażania i rozmrażania trwał od 2 do 4 godzin, przy czym faza rozmrażania stanowiła co najmniej jedną czwartą całkowitego czasu trwania cyklu. Współczynnik utraty masy próbek po cyklach zamrażania i rozmrażania obliczano w sposób następujący [3]:

$$\Delta W = (M_0 - M_n) / M_0 \cdot 100 \% \quad [3]$$

gdzie: ΔW oznacza współczynnik utraty masy próbek zaprawy po n cyklach badania; M_0 oznacza masę próbek przed cyklami zamrażania i rozmrażania [kg]; M_n oznacza masę próbek po n cyklach zamrażania i rozmrażania [kg].

Spadek wytrzymałości na ściskanie próbek po cyklach zamrażania i rozmrażania obliczano następująco [4]:

$$\Delta f_m = (f_{m1} - f_{m2}) / f_{m1} \cdot 100 \% \quad [4]$$

gdzie: Δf_m oznacza współczynnik utraty wytrzymałości na ściskanie próbek po m cyklach badań [%]; f_{m1} oznacza średnią wytrzymałość na ściskanie próbek kontrolnych [MP]; f_{m2} oznacza średnią wytrzymałość na ściskanie próbek po n cyklach [MP].

Uznaje się, że zestaw próbek przeszedł pozytywnie test odporności na zamrażanie i rozmrażanie dla określonej liczby cykli, jeżeli utrata wytrzymałości na ściskanie nie przekracza 25 %, a utrata masy pozostaje w granicach 5 %. W przeciwnym razie próby uznaje się za nieudane.

2.6. Badanie stopnia hydratacji

W stwardniałej zaprawie cementowej woda występuje głównie w dwóch postaciach: w postaci wody niezwiązanej i wody związanej. Badania wskazują, że woda związana reprezentuje stopień hydratacji. Dlatego też pomiar zawartości wody związanej chemicznie na różnych etapach hydratacji pozwala na ilościową ocenę procesu hydratacji. W tym eksperymencie wykorzystano piec mufłowy w celu usunięcia wody niezwiązanej poprzez stopniowe

permeability tester for the permeability test. During the permeability test, pressure was applied starting at 0.2 MPa and maintained for 2 hours, then increased to 0.3 MPa. After that, the pressure was increased by 0.1 MPa every hour. The test was stopped if water starts to leak from the specimen's edges, and the specimen was resealed before continuing the test. Each group consisted of six specimens, and the calculation formula is as follows Eq. [2]:

$$P = H - 0.1 \quad [2]$$

where: P – represents the impermeability pressure value of the specimens [MPa]; H – represents the water pressure at the end of the test [MPa].

2.5. Freeze-thaw test

The freeze-thaw test primarily evaluates specimen damage by measuring the compressive strength loss rate and mass loss rate, reflecting both surface and internal deterioration. After 28 days of curing, the 70.7 mm×70.7 mm×70.7 mm specimens were taken out of the curing chamber and submerged in water at 15-20 °C for two days before their mass was recorded. The specimens were then transferred to a freeze-thaw chamber for testing, while the control specimens remained in a standard curing environment. Once the freeze-thaw cycles were completed, both sets of specimens underwent compressive strength testing. Every 25 freeze-thaw cycles, the specimens were examined for surface damage, and their condition was documented. Throughout the cycles, the temperature alternated between -17 ± 2 °C for freezing and 8 ± 2 °C for thawing. Each freeze-thaw cycle was completed within 2 to 4 hours, with the thawing phase accounting for at least one-fourth of the total cycle duration.

The mass loss rate of specimens after freeze-thaw cycles is calculated according to Eq. [3]:

$$\Delta W = (M_0 - M_n) / M_0 \cdot 100 \% \quad [3]$$

where: ΔW represents the mass loss rate of mortar specimens after n cycles of testing; M_0 represents the mass of the specimens before freeze-thaw cycling [kg]; M_n represents the mass of the specimens after n freeze-thaw cycles [kg].

The compressive strength loss of specimens after freeze-thaw cycles is calculated according to Eq. [4]:

$$\Delta f_m = (f_{m1} - f_{m2}) / f_{m1} \cdot 100 \% \quad [4]$$

where: Δf_m represents compressive strength loss rate of specimens after m cycles of testing [%]; f_{m2} represents the average compressive strength of the control specimens [MP]; f_{m1} represents the average compressive strength of the specimens after n cycles [MP].

A set of specimens is deemed to have passed the freeze-thaw resistance test for a given number of cycles if the compressive strength loss rate does not exceed 25 % and the mass loss rate remains within 5 %. Otherwise, the specimens are considered to have failed the test.

zwiększanie temperatury do 105 °C przy użyciu standardowej procedury ogrzewania. Następnie temperaturę zwiększano do 950 °C w celu wyprażenia do stałej masy, po czym wyniki obliczano przy użyciu równań [5] do [8] (20):

$$L_c = (C_{105} - C_{950}) / C_{105} \quad [5]$$

gdzie: L_c oznacza stratę podczas prażenia zaprawy cementowej; C_{105} oznacza masę zaprawy cementowej po wysuszeniu w temperaturze 105 °C; C_{950} oznacza masę zaprawy cementowej po wysuszeniu w temperaturze 950 °C.

$$M_t = (M_{105} - M_{950}) / M_{105} \quad [6]$$

gdzie: M_t oznacza stratę przy prażeniu zaprawy cementowej po czasie t ; M_{105} oznacza masę zaprawy cementowej po usunięciu wody niezwiązanej w temperaturze 105 °C; M_{950} oznacza masę zaprawy cementowej po usunięciu wody związanej chemicznie poprzez prażenie w temperaturze 950 °C.

$$W_t = (M_t - L_c) / (1 - L_c) \quad [7]$$

gdzie: W_t oznacza zawartość wody związanej w zaprawie cementowej po czasie t .

$$\alpha = W_t / W_\infty \quad [8]$$

gdzie: W_∞ oznacza zawartość wody nieodparowującej w całkowicie uwodnionym cemencie [zakładając, że w tym eksperymencie całkowite uwodnienie następuje po 90 dniach]; α oznacza stopień uwodnienia.

2.7. Microstructure

Mikrostrukturę produktów hydratacji cementu analizowano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego z emisją polową (FE-SEM) Zeiss SIGMA firmy Carl Zeiss Ltd. pracującego przy napięciu przyspieszającym 15 kV. Obszar próbkowania wynosił 3 mm × 3 mm w środkowej części próbki. Po przeprowadzeniu próby wytrzymałości na ściskanie wycinano środkową część próbki, przelamywano i zanurzano w bezwodnym etanolu na 48 godzin w celu zatrzymania hydratacji. Następnie próbkę umieszczano w suszarce próżniowej w temperaturze 40 °C na 48 godzin w celu zapewnienia całkowitego wysuszenia. Wysuszoną próbkę polerowano do uzyskania cienkiego przekroju, mocowano do miedzianego dysku za pomocą kleju przewodzącego, pokrywano złotem metodą napyłania i badana pod skaningowym mikroskopem elektronowym w celu obserwacji mikrostruktury produktów hydratacji.

3. Wyniki i dyskusja

3.1. Skurcz podczas suszenia

Rys. 1 przedstawia zależność między skurczem a czasem dojrzewania zarówno dla zaprawy z grupy kontrolnej, jak i zaprawy modyfikowanej SAP. Jak pokazano na rysunku, skurcz zaprawy modyfikowanej SAP jest podobny do zachowania zwykłej zaprawy

2.6. Hydration degree

In hardened cement paste, water primarily exists in two forms: evaporable and non-evaporable water. Studies indicate that evaporable water reflects the pore volume within the cement paste, while non-evaporable water represents the degree of hydration. Therefore, measuring the non-evaporable water content at different hydration stages provides a quantitative assessment of the hydration process. In this experiment, a muffle furnace was employed to eliminate evaporable water by gradually increasing the temperature to 105 °C using a standardized heating procedure. Next, the temperature is increased to 950 °C for constant-weight combustion, after which the relevant data is calculated using Eqs. [5] to [8] (20):

$$L_c = (C_{105} - C_{950}) / C_{105} \quad [5]$$

where: L_c represents the loss on ignition of cement paste; C_{105} represents the mass of cement paste after drying at 105 °C; C_{950} represents the mass of cement paste after drying at 950 °C.

$$M_t = (M_{105} - M_{950}) / M_{105} \quad [6]$$

where: M_t represents the loss on ignition rate of the cement paste at age t ; M_{105} represents the mass of the cement paste after removing evaporable water at 105 °C; M_{950} represents the mass of the cement paste after removing non-evaporable water through burning at 950 °C.

$$W_t = (M_t - L_c) / (1 - L_c) \quad [7]$$

where: W_t represents the content of non-evaporable water in the cement paste at age t .

$$\alpha = W_t / W_\infty \quad [8]$$

where: W_∞ represents the content of non-evaporable water in fully hydrated cement [assuming complete hydration occurs at 90 days in this experiment]; α represents the hydration degree.

2.7. Microstructure

The microstructure of cement hydration products was analyzed using a Zeiss SIGMA field emission scanning electron microscope (FE-SEM) from Carl Zeiss Ltd., UK, operated at an accelerating voltage of 15 kV. The area sampled was 3 mm×3 mm in the center of sample. After the compressive strength test, the central portion of the specimen was extracted, fractured, and immersed in anhydrous ethanol for 48 hours to halt hydration. The specimen was then placed in a vacuum drying oven at 40 °C for 48 hours to ensure complete drying. The dried specimen was then polished into a thin section, mounted onto a copper disc with conductive adhesive, gold-coated through sputtering, and examined under a scanning electron microscope to observe the micro-structure of the hydration products.

cementowej bez SAP, jednak zmiany skurczowe zaprawy modyfikowanej SAP postępują wolniej niż w przypadku grupy kontrolnej.

W szczególności, gdy zawartość SAP wynosi 0,2%, 0,4%, 0,6%, 0,8% i 1,0%, odkształcenie skurczowe po 3 dniach wynosi odpowiednio 16,8%, 24,2%, 30,2%, 34,89% i 40,94%. Po 7 dniach spadek skurczu osiąga odpowiednio 18,4%, 22,8%, 26,4%, 30,1% i 34,8%. Po 14 dniach wartości procentowe spadków wynoszą odpowiednio 9,4%, 11,9%, 14,0%, 19,8% i 20%, natomiast po 28 dniach odkształcenie skurczowe zmniejsza się odpowiednio o 5,9%, 7,8%, 10,9%, 13,7% i 18,0%. Wyniki te wskazują, że dodatek SAP skutecznie ogranicza odkształcenia skurczowe we wszystkich fazach dojrzewania, przy czym bardziej wyraźny efekt obserwuje się we wczesnych etapach hydratacji. Stopień ograniczenia skurczu wzrasta wraz z wyższą zawartością SAP, co świadczy o potencjale SAP w zakresie poprawy stabilności wymiarowej i trwałości materiałów cementowych.

Na podstawie analizy powyższych danych można stwierdzić, że odkształcenie skurczowe SSCM występuje głównie we wczesnych etapach i stopniowo maleje wraz ze wzrostem zawartości SAP. Tendencja ta wynika w dużej mierze z faktu, że wyższy udział SAP prowadzi do proporcjonalnego wzrostu ilości wprowadzanej dodatkowej wody, skutecznie podnosząc rzeczywisty stosunek wody do cementu w SSCM. W rezultacie zmniejsza się tempo utraty wody w zaprawie na wczesnym etapie, co łagodzi odkształcenia skurczowe podczas początkowej fazy hydratacji.

Ponadto cząstki SAP pochłaniają część dodatkowej wody i ulegają nasyceniu we wczesnej fazie hydratacji. W miarę postępującej hydratacji cementu woda znajdująca się wewnątrz SSCM jest stopniowo zużywana, co powoduje zmianę gradientu ciśnienia osmotycznego między wnętrzem a zewnątrz cząstek SAP. Ta różnica ciśnień powoduje stopniowe uwalnianie zgromadzonej wody przez SAP, co pomaga utrzymać wewnętrzną wilgotność względną SSCM w czasie. Utrzymując wilgoć, SAP skutecznie zmniejsza podciśnienie roztworu w porach kapilarnych, łagodząc samoosuszenie i minimalizując naprężenia związane z kurczeniem się w matrycy. W rezultacie ten kontrolowany mechanizm uwalniania wody przyczynia się do bardziej stopniowego i stabilnego zmniejszenia odkształceń spowodowanych kurczeniem się, ostatecznie poprawiając stabilność wymiarową i długoterminową trwałość SSCM.

3.2. Zmiany nieprzepuszczalności

Wpływ SAP na szczelność [nieprzepuszczalność] zaprawy ilustruje rys. 2. Jak pokazują krzywe, maksymalne ciśnienie początkowo rośnie wraz ze wzrostem zawartości SAP, a następnie spada. Optymalną szczelność osiąga się przy zawartości SAP wynoszącej 0,6%. W szczególności, gdy zawartość SAP wynosi 0,2%, 0,4%, 0,6% i 0,8%, ciśnienie nieprzepuszczalności wzrasta odpowiednio o 19%, 47%, 87% i 23% w porównaniu z grupą kontrolną bez SAP. Jednak przy zawartości SAP wynoszącej 1,0% ciśnienie nieprzepuszczalności spada o 32%.

3. Result and discussion

3.1. The variation of drying shrinkage

Fig. 1 presents the relationship between shrinkage rate and curing time for both the control group mortar and the SAP-modified mortar. As shown in the figure, the shrinkage behavior of the SAP-modified mortar follows a trend similar to that of plain cement mortar without SAP; however, the shrinkage rate of the SAP-modified mortar is consistently lower than that of the control group.

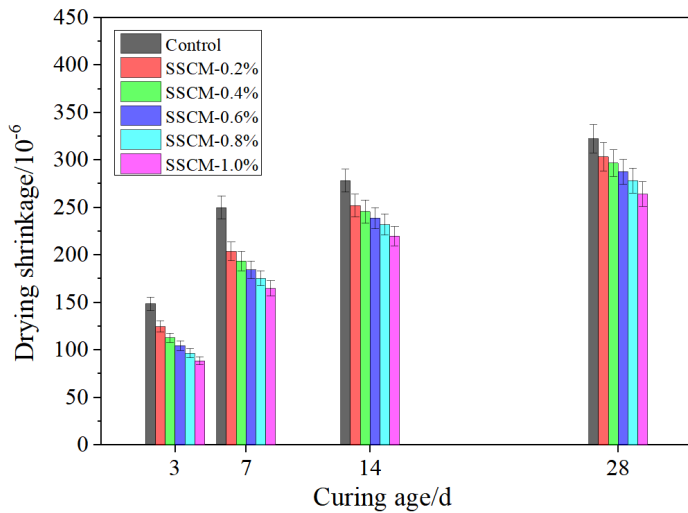
Specifically, when the SAP content is 0.2 %, 0.4 %, 0.6 %, 0.8 %, and 1.0 %, the reduction in shrinkage deformation at 3 days is 16.8 %, 24.2 %, 30.2 %, 34.9 %, and 40.9 %, respectively. At 7 days, the shrinkage reduction reaches 18.4 %, 22.8 %, 26.44%, 30.12 %, and 34.78 %, respectively. By 14 days, the reduction percentages are 9.4 %, 11.9 %, 14.0 %, 19.8 %, and 20.9 %, respectively, while at 28 days, the shrinkage deformation is reduced by 5.9 %, 7.8 %, 10.9 %, 13.7 %, and 18.0 %, respectively. These results indicate that the incorporation of SAP effectively mitigates shrinkage deformation at all curing ages, with a more pronounced effect observed in the early curing stages. The extent of shrinkage reduction increases with higher SAP content, demonstrating the potential of SAP to enhance the dimensional stability and durability of cementitious materials.

From the analysis of the above data, it can be concluded that the shrinkage deformation of SSCM primarily occurs in the early stages and gradually decreases with increasing SAP content. This trend is largely due to the fact that a higher SAP dosage leads to a proportional increase in the amount of additional water introduced, effectively raising the actual water-to-cement ratio in SSCM. As a result, the rate of early-stage water loss in the mortar is reduced, thereby mitigating shrinkage deformation during the initial hydration phase.

Furthermore, SAP particles absorb a portion of the additional water and become saturated in the early stage of hydration. As the cement continues to hydrate, the internal water within the SSCM is gradually consumed, altering the osmotic pressure gradient between the interior and exterior of the SAP particles. This pressure difference prompts the SAP to release the stored water gradually, which helps sustain the internal relative humidity of SSCM over time. By maintaining moisture availability, SAP effectively reduces the negative pressure of the capillary pore solution, alleviating self-desiccation and minimizing shrinkage-related stress within the matrix. Consequently, this controlled water release mechanism contributes to a more gradual and stabilized reduction in shrinkage deformation, ultimately improving the dimensional stability and long-term durability of SSCM.

3.2. The variation of impermeability

The impact of SAP on the impermeability of mortar is illustrated in Fig. 2. As shown in the trend of the curves, the impermeability pressure of SSCM initially rises with increasing SAP content before subsequently declining. The optimal impermeability is achieved at



Rys. 1. Wpływ SAP na skurcz suszenia SSCM.

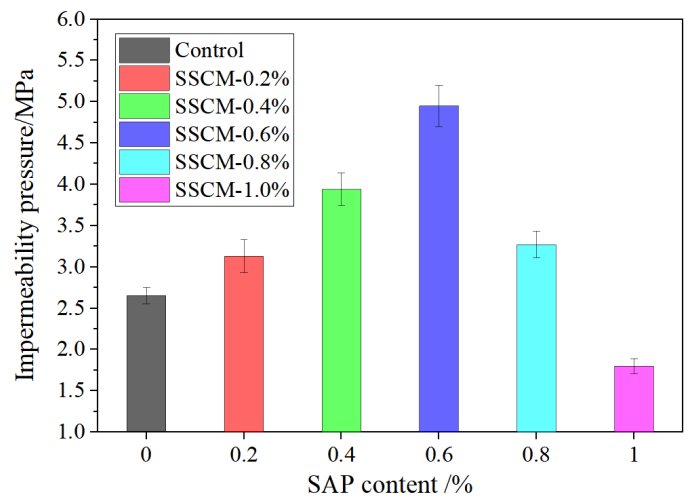
Fig. 1. The effect of SAP on the drying shrinkage of SSCM.

Na podstawie analizy powyższych danych można stwierdzić, że gdy zawartość SAP wynosi 0,6%, ciśnienie przebicia osiąga maksymalną wartość 4,95 MPa. Ciśnienie najpierw wzrasta, a następnie maleje wraz ze wzrostem zawartości SAP. Zjawisko to można przypisać faktowi, że SAP rozszerza się objętościowo podczas absorpcji wody i kurczy się podczas jej uwalniania, pozostawiając pewną ilość porów podczas procesu utwardzania SSCM. Jednak pory utworzone przez SAP różnią się od porów utworzonych przez wolną wodę. Pory utworzone przez SAP są zazwyczaj zamknięte.

Gdy zawartość SAP wynosi od 0,2% do 0,6%, właściwości SAP związane z absorpcją wody i pęcznieniem pozwalają mu skutecznie wypełniać i blokować pory wewnętrzne po całkowitym stwardnieniu SSCM. Mechanizm ten zapobiega przenikaniu wody do materiału, znacznie zwiększając jego szczelność. Jednak gdy zawartość SAP wzrasta do 0,8%–1,0%, nadmiar SAP powoduje wprowadzenie dużej ilości dodatkowej wody, co prowadzi do nadmiaru wolnej wody w SSCM. W miarę twardnienia SSCM ta wolna woda stopniowo odparowuje, tworząc połączoną sieć porów. W rezultacie SAP nie jest już w stanie skutecznie blokować infiltracji wody nawet po rozszerzeniu, co ostatecznie zmniejsza szczelność SSCM. Dlatego też, na podstawie obserwowanych wyników przepuszczalności, zawartość SAP na poziomie 0,6% została uznana za optymalny udział zapewniający najlepszą szczelność SSCM (21).

3.3. Mrozoodporność

Rys. 3 przedstawia zmiany szybkości utraty masy zaprawy w warunkach cyklicznego zamrażania i rozmrażania. Jak widać na rys. 3, zarówno zaprawa SSCM modyfikowana SAP, jak i zaprawa kontrolna SSCM bez SAP wykazują stopniowy wzrost szybkości utraty masy wraz ze wzrostem liczby cykli zamrażania i rozmrażania. Jednak szybkość utraty masy zaprawy SSCM zawierającej SAP pozostaje stale niższa niż w grupie kontrolnej bez SAP. Ponadto wraz ze wzrostem zawartości SAP szybkość utraty masy zaprawy SSCM stopniowo maleje, co wskazuje na poprawę odporności na zamrażanie i rozmrażanie.



Rys. 2. Wpływ SAP na szczelność SSCM.

Fig. 2. The effect of SAP on the impermeability of SSCM.

an SAP content of 0.6 %. Specifically, when the SAP content is 0.2 %, 0.4 %, 0.6 %, and 0.8 %, the impermeability pressure increases by 19 %, 47 %, 87 %, and 23 %, respectively, compared to the control group without SAP. However, at an SAP content of 1.0 %, the impermeability pressure decreases by 32 %.

Based on the analysis of the above data, it can be concluded that when the SAP content is 0.6 %, the impermeability pressure of SSCM reaches its maximum value of 4.95 MPa, and the impermeability pressure of SSCM first increases and then decreases with the increasing SAP content. This phenomenon can be attributed to the fact that SAP expands in volume when it absorbs water and contracts when it releases water, leaving a certain amount of pores during the hardening process of SSCM. However, the pores formed by SAP are different from those formed by free water. The pores formed by SAP are typically closed.

When the SAP content ranges from 0.2 % to 0.6 %, the water-absorbing and swelling properties of SAP allow it to effectively fill and block internal pores after the SSCM has fully hardened. This mechanism prevents water from penetrating the material, thereby significantly enhancing its impermeability. However, when the SAP content increases to 0.8 %–1.0 %, the excessive addition of SAP introduces a large amount of additional water, leading to an excess of free water within the SSCM. As the SSCM hardens, this free water gradually evaporates, forming an interconnected pore network. As a result, the SAP can no longer effectively block water infiltration even after expansion, ultimately reducing the impermeability of SSCM. Therefore, based on the observed impermeability performance, an SAP content of 0.6 % is identified as the optimal dosage for achieving the best impermeability in SSCM (21).

3.3. Freeze-thaw resistance

Fig. 3 presents the variation in the mass loss rate of mortar under freeze-thaw cycling conditions. As observed from the trend in Fig. 3, both SAP-modified SSCM and the control SSCM without SAP exhibit a gradual increase in mass loss rate with an increasing

Gdy liczba cykli zamrażania i rozmrażania osiąga 100, wskaźniki utraty masy SSCM o zawartości SAP wynoszącej 0,2%, 0,4%, 0,6%, 0,8% i 1,0% zmniejszają się odpowiednio o 11%, 32%, 42%, 73% i 81% w porównaniu z grupą kontrolną. Podobnie, po 150 cyklach zamrażania i rozmrażania, wskaźniki utraty masy SSCM o zawartości SAP wynoszącej 0,2%, 0,4%, 0,6%, 0,8% i 1,0% ulegają zmniejszeniu odpowiednio o 11%, 24%, 36%, 48% i 58% w porównaniu z grupą kontrolną. Wyniki te sugerują, że SAP skutecznie zwiększa trwałość SSCM poprzez ograniczenie utraty masy w warunkach zamrażania i rozmrażania. Wzrost zawartości SAP przyczynia się do bardziej wyraźnego zmniejszenia szybkości utraty masy, co świadczy o jego korzystnym wpływie na poprawę mrozoodporności SSCM. Mechanizm ten można przypisać właściwościom SAP w zakresie absorpcji i uwalniania wody, które pomagają utrzymać wilgotność wewnętrzną i zmniejszyć naprężenia wewnętrzne spowodowane cyklami zamrażania i rozmrażania, ostatecznie zwiększając długoterminową trwałość SSCM w trudnych warunkach środowiskowych.

Rys. 4 przedstawia krzywą zmienności wskaźnika utraty wytrzymałości na ściskanie SSCM w warunkach cyklicznego zamrażania i rozmrażania. Jak widać na rys. 4, wraz ze wzrostem liczby cykli zamrażania i rozmrażania zarówno SSCM z SAP, jak i kontrolny SSCM bez SAP wykazują podobne tendencje, a wskaźnik utraty wytrzymałości na ściskanie SSCM stopniowo wzrasta wraz z liczbą cykli. Gdy liczba cykli zamrażania i rozmrażania osiąga 200, wskaźnik utraty wytrzymałości na ściskanie kontrolnego SSCM bez SAP przekracza 20%, podczas gdy wskaźnik utraty wytrzymałości na ściskanie SSCM z SAP pozostaje poniżej 20%. Ponadto wskaźnik utraty wytrzymałości na ściskanie SSCM z SAP jest niższy niż wskaźnik utraty wytrzymałości na ściskanie kontrolnego SSCM bez SAP podczas cyklu zamrażania i rozmrażania, a wskaźnik utraty wytrzymałości na ściskanie SSCM maleje wraz ze wzrostem zawartości SAP.

Analiza powyższych danych wskazuje, że mrozoodporność zaprawy poprawia się stopniowo wraz ze wzrostem zawartości SAP. Poprawę tę można przypisać kilku kluczowym mechanizmom. Po pierwsze, w warunkach zamrażania i rozmrażania pory w zaprawie są częściowo wypełnione wodą zaabsorbowaną przez SAP, co ogranicza przedostawanie się dodatkowej wody z zewnątrz. Ogranicza to ilość wody, która może zamarznąć w matrycy zaprawy, skutecznie łagodząc tworzenie się lodu wewnątrz i minimalizując uszkodzenia spowodowane zamrażaniem.

Ponadto SAP odgrywa kluczową rolę jako dynamiczny środek utwardzający/pielęgnujący podczas cykli zamrażania i rozmrażania. Absorbując wodę i pęczniejąc, tworząc żel, SAP działa jak „zbiornik”, który ułatwia migrację i redystrybucję lodu i wody, skutecznie łagodząc ciśnienie hydrauliczne i osmotyczne spowodowane wahaniami temperatury podczas zamrażania i rozmrażania (22). Ten efekt buforujący pomaga zapobiegać nadmiernym naprężeniom rozciągającym, które w przeciwnym razie prowadziłyby do rozprzestrzeniania się mikropęknięć i degradacji materiału.

number of freeze-thaw cycles. However, the mass loss rate of SSCM incorporating SAP remains consistently lower than that of the control group without SAP. Furthermore, as the SAP content increases, the mass loss rate of SSCM progressively decreases, indicating an improvement in freeze-thaw resistance.

When the number of freeze-thaw cycles reaches 100, the mass loss rates of SSCM with SAP contents of 0.2 %, 0.4 %, 0.6 %, 0.8 %, and 1.0 % are reduced by 11 %, 32 %, 42 %, 73 %, and 81 %, respectively, compared to the control group. Similarly, after 150 freeze-thaw cycles, the mass loss rates of SSCM with SAP contents of 0.2 %, 0.4 %, 0.6 %, 0.8 %, and 1.0 % are reduced by 11 %, 24 %, 36 %, 48 %, and 58 %, respectively, relative to the control group. These results suggest that SAP effectively enhances the durability of SSCM by mitigating mass loss under freeze-thaw conditions. The increasing SAP content contributes to a more pronounced reduction in mass loss rate, demonstrating its beneficial role in improving the frost resistance of SSCM. The underlying mechanism can be attributed to the water absorption and release properties of SAP, which help maintain internal moisture and reduce internal stress caused by freeze-thaw cycles, ultimately enhancing the long-term durability of SSCM in harsh environments.

Fig. 4 shows the variation curve of the compressive strength loss rate of SSCM under freeze-thaw cycling conditions. As seen from Fig. 4, as the number of freeze-thaw cycles increases, both the SSCM with SAP and the control SSCM without SAP exhibit similar trends, with the compressive strength loss rate of SSCM gradually increasing with the number of cycles. When the number of freeze-thaw cycles reaches 200, the compressive strength loss rate of the control SSCM without SAP exceeds 20 %, while the compressive strength loss rate of SSCM with SAP remains below 20 %. Additionally, the compressive strength loss rate of SSCM with SAP is lower than that of the control SSCM without SAP during freeze-thaw cycling, and the compressive strength loss rate of SSCM decreases with the increase in SAP content.

The analysis of the above data indicates that the frost resistance of mortar improves progressively with increasing SAP content. This enhancement can be attributed to several key mechanisms. Firstly, under freeze-thaw conditions, the pores within the mortar are partially filled by the absorbed water of the SAP, thereby reducing the ingress of additional external water. This limits the amount of freezable water within the mortar matrix, effectively mitigating internal ice formation and minimizing freeze-induced damage.

Moreover, SAP plays a crucial role as a dynamic internal curing agent during freeze-thaw cycles. By absorbing water and swelling to form a gel, SAP functions as a “reservoir” that facilitates the migration and redistribution of ice and water, effectively alleviating the hydraulic and osmotic pressures caused by freeze-thaw fluctuations (22). This buffering effect helps to prevent excessive expansion stress, which would otherwise lead to micro-crack propagation and material deterioration.

Additionally, the repetitive nature of freeze-thaw cycles induces frost heaving forces, which generate a network of internal cracks

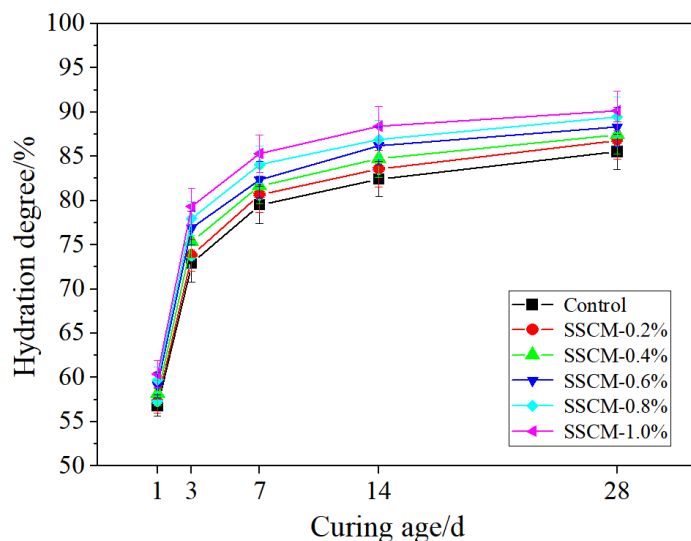
Ponadto powtarzalny charakter cykli zamrażania i rozmrażania wywołuje siły wypiętrzające spowodowane mrozem, które generują sieć wewnętrznych pęknięć w SSCM. Jednak obecność SAP znacznie łagodzi ten problem. Po wchłonięciu dużej ilości roztopionej wody SAP przekształca się w substancję żelową, która nie tylko wypełnia, ale także uszczelnia te połączone ze sobą pęknięcia. Proces ten skutecznie ogranicza dalsze rozprzestrzenianie się pęknięć i wzmacnia wewnętrzną strukturę zaprawy, ostatecznie zwiększając jej trwałość i ogólną odporność na mróz w warunkach zamrażania i rozmrażania.

3.4. Zmienność stopnia hydratacji

Rys. 5 przedstawia krzywe stopnia hydratacji dla różnych udziałów SAP. Jak pokazano na rysunku, wszystkie grupy utrzymują stosunkowo wysokie wskaźniki hydratacji, przy czym próbki modyfikowane SAP wykazują wyższy stopień hydratacji we wszystkich grupach wiekowych w porównaniu z grupą kontrolną. Ponadto stopień hydratacji wzrasta progresywnie wraz z większą zawartością SAP.

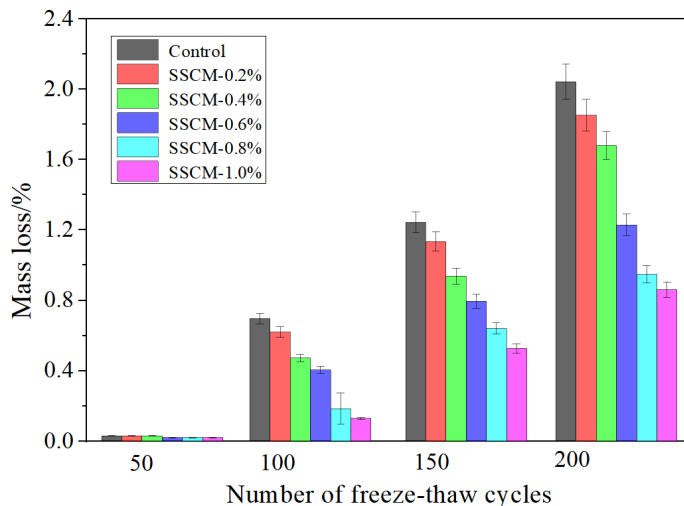
Po 7 dniach stopień hydratacji dla udziałów SAP wynoszących 0, 0,2%, 0,4%, 0,6%, 0,8% i 1,0% wynosi odpowiednio 79,5%, 80,7%, 81,7%, 82,4%, 84,1% i 85,3%. W porównaniu z grupą kontrolną stopień hydratacji wzrasta o 1,5%, 3,6% i 7,3% dla udziałów SAP wynoszących odpowiednio 0,2%, 0,6% i 1,0%. Podobną tendencję obserwuje się po 14 dniach, kiedy to osiągają odpowiednie stopnie hydratacji wynoszące 82,4%, 83,6%, 84,7%, 86,2%, 86,9% i 88,4%. W tym wieku udziały SAP wynoszące 0,2%, 0,6% i 1,0% powodują wzrost stopnia hydratacji o 1,4%, 4,6% i 7,3% w porównaniu z grupą kontrolną. Wyniki te wskazują, że hydratacja cementu postępuje szybko we wczesnych etapach dojrzewania, a następnie następuje stopniowe spowolnienie w miarę upływu czasu. Dodanie SAP skutecznie utrzymuje wyższy poziom hydratacji, szczególnie w początkowych fazach, poprawiając tym samym ogólną jakość.

Szybkie tempo początkowej hydratacji wynika przede wszystkim z optymalnych warunków na początku hydratacji, kiedy reakcja przebiega najintensywniej. W miarę zwiększania się stopnia



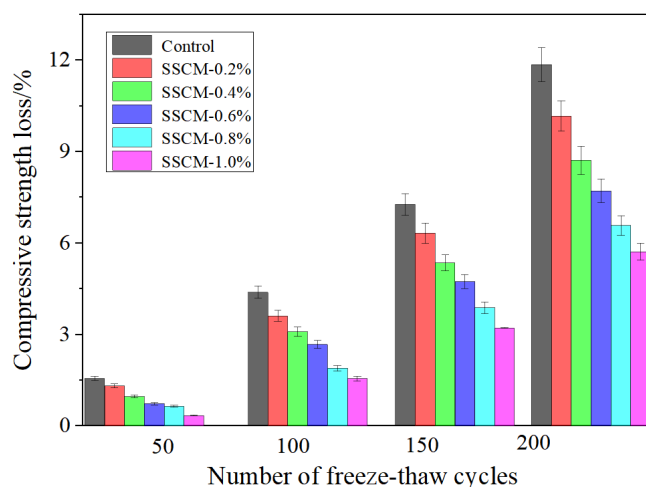
Rys. 5. Wpływ SAP na stopień hydratacji SSCM.

Fig. 5. The effect of SAP on the hydration degree of SSCM.



Rys. 3. Wpływ SAP na utratę masy SSCM.

Fig. 3. The effect of SAP on the mass loss of SSCM.



Rys. 4. Wpływ SAP na utratę wytrzymałości na ściskanie SSCM.

Fig. 4. The effect of SAP on the compressive strength loss of SSCM.

within the SSCM. However, the presence of SAP significantly mitigates this issue. Upon absorbing a large volume of thawed water, SAP transforms into a gel-like substance that not only fills but also seals these interconnected cracks. This process effectively limits further crack propagation and reinforces the internal structure of the mortar, ultimately enhancing its durability and overall frost resistance under freeze-thaw conditions.

3.4. The variation of hydration degree

Fig. 5 presents the hydration degree curves for different SAP dosages. As shown in the figure, all groups maintain relatively high hydration rates, with SAP-modified specimens exhibiting higher hydration degrees at all ages compared to the control group. Additionally, the hydration degree increases progressively with higher SAP content.

At 7 days, the hydration degrees for SAP dosages of 0, 0.2 %, 0.4 %, 0.6 %, 0.8 %, and 1.0 % are 79.5 %, 80.7 %, 81.7 %, 82.4 %, 84.1 %, and 85.3 %, respectively. Compared to the control group, the hydration degree increases by 1.5 %, 3.6 %, and 7.3 % for

hydratacji cementu wraz ze wzrostem zawartości SAP, na zjawisko to wpływają dwa czynniki. Po pierwsze, SAP absorbuje wodę początkowo po dodaniu, a następnie stopniowo uwalnia ją, ułatwiając hydratację. Po drugie, wraz ze wzrostem udziału SAP podczas mieszania wprowadzana jest większa ilość dodatkowej wody, zapewniając więcej wody niezbędnej do hydratacji cementu. Czynniki te ostatecznie powodują wzrost ilości wody związanej chemicznie na skutek hydratacji cementu, a tym samym wyższy stopień hydratacji. Jednocześnie wraz z upływem czasu dostępna wilgoć wspomagająca hydratację cementu jest stopniowo zużywana, co prowadzi do stopniowego spowolnienia szybkości hydratacji.

3.5 Analiza SEM

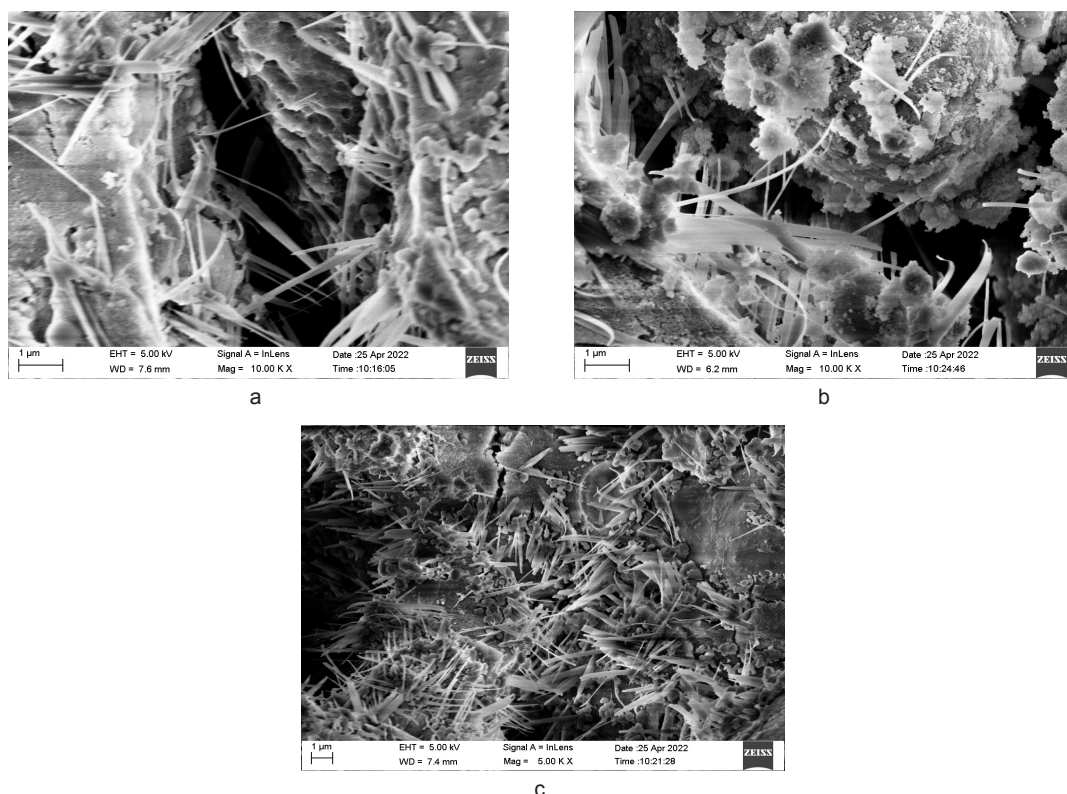
Rys. 6 przedstawia obrazy SEM zaprawy kontrolnej i zaprawy z dodatkiem SAP. Na rys. 6 powiększenie rysunku 6(a) i (b) wynosi 5000, a odpowiednie powiększenie rysunku 6(c) wynosi 10000. Na rys. 6(a) można zaobserwować, że po 28 dniach hydratacji kontrolny SSCM utworzył znaczną ilość żelu uwodnionych krzemianów wapnia [C-S-H], wodorotlenku wapnia [CH] i niewielką ilość ettringitu [AFt], przy czym AFt występował w postaci bardzo krótkich igieł, a ogólna mikrostruktura matrycy była stosunkowo luźna. Rys. 6(b) przedstawia grupę eksperymentalną SSCM-0,2% z dodatkiem 0,2% SAP. Na zdjęciu wyraźnie widać dużą liczbę produktów hydratacji, w tym AFt w postaci długich struktur igielkowych. Rys. 6(c) przedstawia grupę eksperymentalną SSCM-0,6% z dodatkiem 0,6% SAP. AFt ma postać krótkich struktur igielkowych o wysokim stopniu gęstości, a ogólna struktura matrycy jest stosunkowo zwarta. Porównując rys. 6(a) z rys. 6(b) i 6(c), widać wyraźnie, że dodanie SAP powoduje powstanie większej ilości

SAP dosagów 0.2 %, 0.6 %, and 1.0 %, respectively. A similar trend is observed at 14 days, where the corresponding hydration degrees reach 82.4 %, 83.6 %, 84.7 %, 86.2 %, 86.9 %, and 88.4 %, respectively. At this age, SAP dosages of 0.2 %, 0.6 %, and 1.0 % result in hydration degree increases of 1.4 %, 4.6 %, and 7.3 % compared to the control group. These findings indicate that cement hydration progresses rapidly during the early curing stages, followed by a gradual deceleration over time. The incorporation of SAP effectively sustains higher hydration levels, particularly in the initial phases, thereby enhancing the overall.

The rapid initial hydration rate is primarily due to optimal conditions at the beginning of hydration, where the reaction is most vigorous. As the hydration degree of cement deepens with increasing incorporation of high-absorbent polymers [SAP], two reasons contribute to this phenomenon. Firstly, SAP absorbs water initially upon addition, gradually releasing this absorbed water later to facilitate hydration. Secondly, as the SAP dosage increases, more additional water is introduced during mixing, providing more water necessary for cement hydration. These factors ultimately result in an increase in non-evaporable water produced during cement hydration and thus higher hydration degrees. Concurrently, as age progresses, the available moisture supporting cement hydration is gradually consumed, leading to a gradual slowdown in hydration rate over time.

3.5. SEM analysis

Fig. 6 presents SEM images of control mortar and SAP-incorporated mortar. In the Fig. 6, the magnification of the Figure 6(a) and (b) is 5000, and the corresponding magnification of the Figure



Rys. 6. Obrazy SEM kontroli (a), SSCM-0,2 % (b) i SSCM-0,6 % (c) po 28 dniach dojrzewania.

Fig. 6. SEM images of the control(a), SSCM-0.2 % (b) and SSCM-0.6 % (c) at 28-days curing age.

AfT i C-S-H, a matryca staje się gęstsza, co wskazuje, że SAP zwiększa stopień hydratacji.

4. Wnioski

W badaniach przygotowano zaprawy SSCM modyfikowane SAP. Zbadano trwałość SSCM, w tym skurcz podczas wysychania, nieprzepuszczalność i odporność na zamrażanie i rozmrażanie. Dodatkowo przeanalizowano podstawowe mechanizmy poprzez pomiary stopnia hydratacji i obserwacje mikrostruktury z użyciem SEM. Najważniejsze wnioski podsumowano poniżej.

1. Dodanie SAP znacznie zmniejsza odkształcenie skurczowe SSCM. Gdy 1,0% dodatku SAP skurcz podczas suszenia zmniejsza się o 18% w porównaniu do próbki kontrolnej. Ponadto szczelności SSCM początkowo poprawia się wraz ze wzrostem zawartości SAP, a następnie spada. Maksymalne ciśnienie przy którym zaprawa wciąż jest nieprzepuszczalna obserwuje się przy zawartości SAP wynoszącej 0,6%, osiągając 4,95 MPa, co stanowi wzrost o 87% w porównaniu z kontrolnym SSCM.
2. Dodatek SAP poprawia mrozoodporność SSCM, przy czym wyższa zawartość SAP prowadzi do większej poprawy. Po 150 cyklach zamrażania i rozmrażania SSCM z 1,0% SAP wykazuje o 58% mniejszy spadek masy w porównaniu z próbką kontrolną, podczas gdy utrata wytrzymałości na ściskanie pozostaje poniżej 20%.
3. Dodanie SAP znacznie zwiększa stopień hydratacji cementu w porównaniu z kontrolnym SSCM bez SAP. Przy udziale SAP wynoszącym 1,0% stopień hydratacji zmodyfikowanego SSCM po 14 dniach wzrasta o 7,3% w stosunku do kontrolnego SSCM. Dodatkowo, wraz ze wzrostem zawartości SAP, stopniowo wzrasta udział tworzących się produktów hydratacji cementu, takich jak C-S-H i AfT.

Kierunki przyszłych badań

W kolejnych badaniach zajmiemy się innymi właściwościami SSCM, takimi jak odporność na karbonatyzację oraz odporność na cykle suszenia i namaczania.

Podziękowania

Badania były finansowane przez Narodową Fundację Nauk Przyrodniczych Chin [nr 51778507].

Oświadczenie o konflikcie interesów

Autorzy oświadczają, że nie mają żadnych znanych konfliktów interesów finansowych ani osobistych powiązań, które mogłyby mieć wpływ na wyniki przedstawione w niniejszym artykule.

6(c) is 10000. In Fig. 6(a), it can be observed that after 28 days of hydration, the control SSCM formed a substantial amount of calcium silicate hydrate gel [C-S-H], calcium hydroxide (CH), and a small amount of ettringite [AfT], with AfT appearing as very short needles and the overall matrix structure being relatively loose. Fig. 6(b) shows the experimental group SSCM-0.2 % with 0.2 % SAP incorporated. A large number of hydration products, including AfT in the form of long needle-like structures, can be clearly seen in the image. Fig. 6(c) depicts the experimental group SSCM-0.6 % with 0.6 % SAP incorporated. The AfT appears as short needle-like structures with a high degree of density, and the overall matrix structure is relatively compact. Comparing Fig. 6(a) with Fig. 6(b) and 6(c), it is evident that the incorporation of SAP results in more AfT and C-S-H being formed, and the matrix becomes denser, indicating that SAP enhances the degree of hydration. This is because, as hydration progresses, the internal humidity of the cement mortar decreases, prompting SAP to release a large amount of water to compensate for the internal humidity deficit. This allows for further hydration of the cement, leading to accelerated growth of C-S-H and AfT. The abundant hydration products fill pores and cracks, ultimately resulting in a denser matrix structure. Therefore, the incorporation of SAP can improve the durability of SSCM.

4. Conclusion

In this study, a modified SSCM is prepared by incorporating SAP into the SSCM. Meanwhile, the durability performance of SSCM, including drying shrinkage, impermeability and freeze-thaw resistance, is systematically investigated. Additionally, the underlying mechanisms are analyzed through hydration degree measurements and SEM observations. The key findings are summarized as follows.

1. The incorporation of SAP significantly reduces the shrinkage deformation of SSCM. When the SAP content reaches 1.0 %, the corresponding drying shrinkage decreases by 18 %. Additionally, the impermeability of SSCM initially improves with increasing SAP content before subsequently declining. The maximum impermeability pressure is observed at an SAP content of 0.6 %, reaching 4.95 MPa—an increase of 87 % compared to the control SSCM.
2. The incorporation of SAP enhances the frost resistance of SSCM, with higher SAP content leading to greater improvement. After 150 freeze-thaw cycles, SSCM with 1.0 % SAP shows a 58 % reduction in mass loss compared to the control, while its compressive strength loss remains below 20 %.
3. The incorporation of SAP significantly enhances the degree of cement hydration compared to the control SSCM without SAP. At an SAP dosage of 1.0 %, the hydration degree of modified SSCM at 14 days increases by 7.3 % relative to the control SSCM. Additionally, as SAP content increases, the formation of cement hydration products, such as C-S-H and AfT, progressively increases.

Literatura / References

1. W.F. Laurance, A. Peletier-Jellema, B. Geenen et al., Reducing the global environmental impacts of rapid infrastructure expansion. *Curr. Biol.* **25** (7) 259–262 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.cub.2015.02.050>
2. P.J.M. Monteiro, S.A. Miller, A. Horvath, Towards sustainable concrete. *Nat. Mater.* **16** (7) 698–702 (2017). <https://doi.org/10.1038/nmat4930>
3. H. Shi, Z.Q. Yu, J. Ma et al., Properties of Portland cement paste blended with coral sand powder. *Constr. Build. Mater.* **203** 662–669 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.01.100>
4. L. Wang, Z.P. Song, J. Yi et al., Experimental studies on bond performance of BFRP bars reinforced coral aggregate concrete. *Int. J. Concr. Struct. Mater.* **13** 1–10 (2019). <https://doi.org/10.1186/s40069-019-0367-7>
5. J.K. Yuan, L.Y. Chen, Study on the properties of modified grouting materials with ordinary Portland cement and sulfoaluminate cement. *Bull. Chin. Ceram. Soc.* **1** 128–130 (2011). <https://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4549293>
6. O.M. Jensen, P.F. Hansen, Water-entrained cement-based materials: I. Principles and theoretical background. *Cem. Concr. Res.* **31** (4) 647–654 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00463-X](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00463-X)
7. S. Mönnig, Superabsorbing additions in concrete – applications, modeling and comparison of different internal water sources. Stuttgart University, Stuttgart (2009).
8. O.M. Jensen, P.F. Hansen, Water-entrained cement-based materials: II. Experimental observations. *Cem. Concr. Res.* **32** (6) 973–978 (2002). [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00737-8](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00737-8)
9. A.J. Klemm, K.S. Sikora, The effect of superabsorbent polymers (SAP) on microstructure and mechanical properties of fly ash cementitious mortars. *Constr. Build. Mater.* **16** 134–143 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.07.039>
10. H. Beushausen, M. Gillmer, The use of superabsorbent polymers to reduce cracking of bonded mortar overlay. *Cem. Concr. Compos.* **52** 1–8 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.03.009>
11. P. Lura, G.P. Terrasi, Reduction of fire spalling in high-performance concrete by means of superabsorbent polymers and polypropylene fibers. *Cem. Concr. Compos.* **49** 36–42 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.02.001>
12. H. Beushausen, M. Gillmer, M. Alexander, The influence of superabsorbent polymers on strength and durability properties of blended cement mortars. *Cem. Concr. Res.* **52** 73–80 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.03.008>
13. D. Snoeck, O.M. Jensen, N. De Belie, The influence of superabsorbent polymers on the autogenous shrinkage properties of cement pastes with supplementary cementitious materials. *Cem. Concr. Res.* **74** 59–67 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.03.020>
14. J. Justs, M. Wyrzykowski, D. Bajare et al., Internal curing by superabsorbent polymers in ultra-high performance concrete. *Cem. Concr. Res.* **76** 82–90 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.05.005>
15. F.Z. Wang, D.C. Shang, G.H. Qi, Effect of SAP on plastic cracking of high water–cement ratio concrete. *J. Build. Mater.* **18** (2) 190–194 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.050>
16. X.W. Ma, Y.H. Zhang, S.L. Wu, Effect of superabsorbent polymer on the properties of high water–cement ratio cement mortar. *Concrete* **7** 124–127 (2015).
17. L.K. Zou, Influence of superabsorbent polymers on the strength and shrinkage properties of concrete. *Fujian Build. Mater.* **8** 21–22 (2015).
18. X.F. Wei, G.J. Ke, Z.Y. Hou et al., Study on the influence of superabsorbent polymers on concrete properties. *Concrete Cem. Prod.* **11** 1–7 (2015).

Future research direction

In the following research, we will study the other durability of SSCM, such as anti-carbonization performance and resistance to dry and wet circulation performance.

Acknowledgement

The research work is funded by National Natural Science Foundation of China [No. 51778507]

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

19. Y.Y. Yu, Study on properties and mechanism of superabsorbent polymer modified cement mortar. Wuhan Polytechnic University, Wuhan (2017).
20. W. Shen, W.X. Huang, P.R. Min, Cement Technology. Wuhan University of Technology Press, Wuhan (1991).
21. X.W. Ma, J.K. Zhang, J.H. Liu, Research progress on superabsorbent polymers as internal curing agents for high-performance cement-based materials. *J. Chin. Ceram. Soc.* **43** (8) 1099–1110 (2015).
22. W. Wang, Z.H. Wang, Y.L. Luo et al., Effects of superabsorbent polymers on the permeability and durability of concrete. *J. Northwest A&F Univ. (Nat. Sci. Ed.)* **10** 229–234 (2010).