

Optymalizacja i właściwości użytkowe zapraw z dużym udziałem popiołu lotnego, modyfikowanych nanocząstkami CaCO_3 , przeznaczonych do napraw mikropęknięć

Performance trade-offs and mechanism-driven optimization of nano- CaCO_3 modified high-volume fly ash grouts for micro-crack remediation

Chenxi Li^{1,*}

¹College of Civil and Transportation Engineering, Hohai University, Nanjing 210024, Jiangsu, China

ORCID: <https://orcid.org/0009-0006-2016-9681>

*Corresponding author: C. Li, e-mail: ChenxillLi@163.com

Streszczenie

Skuteczność zapraw cementowych w naprawie mikropęknięć zależy od równowagi właściwości reologicznych, mechanicznych i objętościowych. W artykule poddano rolę nano- CaCO_3 [n-CC] krytycznej analizie wielofunkcyjnej w zaprawie cementowej o wysokiej zawartości popiołu lotnego [HVFA] [29% masy spoiwa]. Poprzez systematyczną zmianę udziału n-CC od 0% do 4,88% określano ilościowo złożone kompromisy między właściwościami. Analiza mikrostruktury, w tym z użyciem mikroskopu skaningowego [SEM], wykazała, że n-CC działa jako katalizator nukleacji, przyspieszając hydratację i zagęszczając strukturę żelu uwodnionych krzemianów wapnia [C-S-H]. Choć mechanizm ten poprawia właściwości mechaniczne – skutkując 19-procentowym wzrostem wytrzymałości na ściskanie po 28 dniach przy zawartości n-CC wynoszącej 2,23% – jednocześnie pogarsza on urabialność i stabilność objętościową. Płynność zaprawy zmniejszała się dla zawartości n-CC powyżej 0,20%, a skurcz podczas wysychania wzrastał nawet o 108,5%, co wynikało ze zmiany struktury porów zgodnie z zasadą Kelvina-Laplace'a. Co istotne, optymalny udział zapewniający pożądaną wytrzymałość [2,23%] nie pokrywał się z udziałem zapewniającym odporność na pęknięcie, natomiast stosunek wytrzymałości na zginanie do wytrzymałości na ściskanie [F/C] był maksymalny przy udziale 1,33. W wyniku wielokryterialnej analizy właściwości ustalono, że optymalna zawartość n-CC wynosi 1,33%, zapewniając doskonałą równowagę między zwiększoną wytrzymałością a kontrolowanym skurczem. Niniejsza praca wyjaśnia nieodłączne sprzeczności właściwości w układach HVFA modyfikowanych nanocząstkami oraz przedstawia założenia projektowania wysokowydajnych materiałów do iniekcji przeznaczonych do zastosowań w inżynierii precyzyjnej.

Summary

The efficacy of cementitious grouts in micro-crack remediation is contingent on a delicate balance of rheological, mechanical, and volumetric properties. This study critically investigates the multifunctional role of nano- CaCO_3 [n-CC] in a high-volume fly ash [HVFA] [29 % by binder weight] cementitious system. By systematically varying n-CC dosage from 0% to 4.88 %, we quantify the complex performance trade-offs inherent to nano-modification. Microstructural analyses, including scanning electron microscopy, reveal that n-CC acts as a nucleation catalyst, accelerating hydration and densifying the calcium-silicate-hydrate [C-S-H] gel structure. While this mechanism enhances mechanical performance - culminating in a 19 % increase in 28-day compressive strength at 2.23 % n-CC - it concurrently impairs workability and volumetric stability. Grout fluidity diminished with n-CC content above 0.20 %, and drying shrinkage increased by up to 108.5 %, a consequence of pore structure refinement explained by the Kelvin-Laplace principle. Critically, the optimal dosage for strength [2.23 %] did not align with that for toughness, where the flexural-to-compressive [F/C] strength ratio was maximized at a 1.33% dosage. Through a multi-criteria performance analysis, we identify a 1.33 % n-CC dosage as the optimal content, offering a superior balance of enhanced toughness and manageable shrinkage. This work elucidates the intrinsic performance conflicts in nano-modified, HVFA systems and provides a mechanism-driven framework for designing high-performance grouting materials for precision engineering applications.

Keywords: micro-crack grouting, nano- CaCO_3 , performance trade-off, high-volume fly ash cement, drying shrinkage, grout optimization

Słowa kluczowe: wypełnianie mikropęknięć, nano-CaCO₃, cement z dużą zawartością popiołu lotnego, skurcz suszenia, optymalizacja składu zaprawy

1. Wprowadzenie

Iniekcja materiałami cementowymi stanowi podstawową technologię wzmocnienia konstrukcji oraz ograniczania przepuszczalności obiektów geologicznych i betonowych (1–3). Właściwości materiału iniekcyjnego mają kluczowe znaczenie dla powodzenia tych działań, zwłaszcza w przypadku naprawy mikropęknięć, gdzie decydujące znaczenie mają zdolność do iniekcji oraz długotrwała stabilność (4). Jednak konwencjonalne zaprawy cementowe często charakteryzują się długim czasem wiązania i zbyt dużą wielkością cząstek, co uniemożliwia skuteczne wnikanie do mikropęknięć (5–8).

Nanotechnologia oferuje przełomowe podejście do pokonania tych ograniczeń. Spośród różnych nanomateriałów jako obiecujący dodatek wyróżnia się nano-CaCO₃ [n-CC]. Chociaż n-CC jest zazwyczaj produktem wytwarzanym na skalę komercyjną, a nie odpadem przemysłowym, uważa się go za wysoce opłacalny w porównaniu z innymi konwencjonalnymi nanomateriałami, takimi jak nanokrzemionka lub nanorurki węglowe, często stosowanymi w budownictwie. Chociaż obecna optymalizacja opiera się na warunkach laboratoryjnych, ekonomiczna opłacalność n-CC sprawia, że jest on realnym kandydatem do zastosowania na większą skalę w praktycznej naprawie mikropęknięć. Jego skuteczność wynika z podwójnego mechanizmu działania: [1] fizycznego efektu wypełniania, w którym nanocząstki wypełniają puste przestrzenie między ziarnami cementu, zwiększając gęstość matrycy (9–11), oraz [2] chemicznego efektu nukleacji, w którym cząstki n-CC służą jako miejsca zarodkowania dla wytrącania się żelu uwodnionych krzemianów wapnia [C-S-H], przyspieszając w ten sposób hydratację cementu i wczesny rozwój wytrzymałości (12–15).

Chociaż zalety n-CC w betonie konwencjonalnym są dobrze udokumentowane, jego zastosowanie w układach z dużą zawartością popiołu lotnego [HVFA] do wypełniania mikropęknięć wiąże się z szeregiem specyficznych wyzwań (16–18). Dodatek popiołu lotnego jest często stosowany w celu poprawy długoterminowej trwałości i zmniejszenia śladu węglowego kompozytów cementowych; jednakże, jak powszechnie wiadomo, opóźnia on wczesną hydratację. Wprowadzenie n-CC mogłoby potencjalnie przeciwdziałać temu opóźnieniu, ale złożone wzajemne oddziaływanie tych materiałów na urabialność, wytrzymałość długoterminową i – co najważniejsze – skurcz suszenia pozostaje słabo poznane (19). Ta luka w wiedzy jest znacząca, ponieważ nadmierny skurcz może zagrozić integralności połączenia zaprawy z podłożem, niwelując korzyści płynące ze wzmocnienia. Chociaż w literaturze analizowano wpływ n-CC w systemach cementowych, niniejsze badania, w których systematycznie określono kompromisy między właściwościami mechanicznymi, urabialnością i stabilnością objętościową w zaprawie HVFA przeznaczonej do naprawy mikropęknięć, są pionierskie.

1. Introduction

Grouting with cementitious materials is a cornerstone technology for the structural reinforcement and permeability reduction of geological and concrete structures (1–3). The performance of the grouting material is paramount to the success of these operations, particularly in the context of repairing micro-cracks where injectability and long-term stability are critical (4). Conventional cement grouts, however, are often plagued by slow setting times and particle sizes too large for effective micro-fissure penetration (5–8).

Nanotechnology offers a transformative approach to overcoming these limitations. Among various nanomaterials, nano-CaCO₃ [n-CC] has emerged as a promising additive. Although n-CC is typically a commercially manufactured product rather than an industrial waste material, it is considered highly cost-effective compared to other conventional nanomaterials [such as nano-silica or carbon nanotubes] frequently used in construction. While the current optimization relies on laboratory-based conditions, the economic viability of n-CC makes it a feasible candidate for scaling up in practical micro-crack remediation. Its efficacy stems from a dual-action mechanism: [1] a physical filling effect, where nanoparticles pack the interstitial voids between cement grains, enhancing matrix density (9–11), and [2] a chemical nucleation effect, where n-CC particles serve as catalytic sites for the precipitation of calcium-silicate-hydrate [C-S-H] gel, thereby accelerating cement hydration and early-strength development (12–15).

While the benefits of n-CC in conventional concrete are well-documented, its application in high-volume fly ash [HVFA] systems for micro-crack grouting presents a unique set of challenges (16–18). HVFA is frequently used to improve long-term durability and reduce the carbon footprint of cementitious materials; however, it notoriously retards early-age hydration. The introduction of n-CC could potentially counteract this retardation, but the complex interplay of these materials on workability, long-term strength, and - crucially - drying shrinkage remains poorly understood (19). This knowledge gap is significant because excessive shrinkage can compromise the integrity of the grout-substrate bond, negating the benefits of reinforcement. While previous studies have examined the effects of n-CC in cementitious systems, this is the first to systematically quantify the trade-offs between mechanical performance, workability, and volumetric stability in a HVFA grout designed for micro-crack remediation.

Therefore, this study aims to systematically investigate these complex interactions to arrive at a balanced and optimized grout formulation. We hypothesize that while n-CC will enhance mechanical properties, it will do so at the cost of workability and volumetric stability. By investigating the influence of n-CC dosage on the key performance indicators [KPIs] of a HVFA grout - setting time, flu-

W związku z tym artykuł miał na celu systematyczne zbadanie złożonych interakcji w celu opracowania zrównoważonej i zoptymalizowanej receptury zaprawy. Stawiamy hipotezę, że choć n-CC poprawi właściwości mechaniczne, nastąpi to kosztem urabialności i stabilności objętościowej. Poprzez zbadanie wpływ udziału n-CC na kluczowe wskaźniki wydajności [KPI] zaprawy HVFA — czas wiązania, rozpliw, wytrzymałość mechaniczną, kruchość i skurcz podczas wysychania — oraz łącząc te obserwacje makroskopowe z analizą mikrostrukturalną, celem było:

1. wyjaśnienie podstawowych mechanizmów rządzących skuteczności działania n-CC w systemach HVFA,
2. oszacowanie ilościowe nieodłącznych kompromisów między poprawą właściwości mechanicznych a ryzykiem związanym z pogorszeniem trwałości,
3. określenie optymalnego udziału n-CC poprzez wielokryterialną ocenę właściwości użytkowych, zapewniając naukowe ramy dla projektowania materiałów o wysokiej wydajności do spoinowania nowej generacji.

2. Materiały i metody

2.1. Materiały

Jako spoiwo zastosowano cement portlandzki PO 42,5 oraz popiół lotny klasy I. Właściwości chemiczne i fizyczne cementu oraz popiołu lotnego przedstawiono szczegółowo w tablicach 1, 2 i 3. Jako kruszywo drobne zastosowano piasek rzeczny [0,05–1,18 mm]. Co istotne, n-CC wykorzystany w niniejszym badaniu jest syntezowany przemysłowo, dostępny w handlu w postaci białej pasty [dostarczony przez firmę Jiangxi Huaming Nanotechnology Co., Ltd., Chiny]. Jej „opłacalność” wynika przede wszystkim z dostępności na dużą skalę w przemyśle, co zapewnia znaczną przewagę ekonomiczną nad konwencjonalnymi, kosztownymi nanomateriałami [np. nanokrzemionka lub nanorurki węglowe] (20, 21). Pasta n-CC miała zawartość substancji stałej wynoszącą 50%, wielkość cząstek 15–40 nm, powierzchnię właściwą 45 m²/g oraz zawierała fazę krystaliczną w postaci kalcytu. Jej podstawowe właściwości przedstawiono w tablicy 4. W celu zapewnienia odpowiedniej urabialności zastosowano superplastyfikator zawierający polikarboksyłan [PCE] o współczynniku redukcji wody wynoszącym 30%; jego udział utrzymano na poziomie 1,0% masy spoiwa dla wszystkich mieszanek, aby uwydatnić wpływ n-CC. Udziały składników zostały dobrane na podstawie wstępnych badań, w których stwierdzono, że przy 0,20% następują znaczące zmiany urabialności, a przy 4,88% dochodzi do spadku wydajności z powodu aglomeracji.

Tablica 1 / Table 1

WŁAŚCIWOŚCI CHEMICZNE CEMENTU.

CHEMICAL PROPERTIES OF THE CEMENT.

Skład chemiczny / Chemical composition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Alkalia / Alkali content	Straty prażenia / Loss on ignition
Zawartość / Content, %	21.06	5.48	3.98	62.34	1.75	2.68	0.5	1.62

idity, mechanical strength, brittleness, and drying shrinkage - and coupling these macroscopic observations with microstructural analysis, this research seeks to:

1. elucidate the fundamental mechanisms governing the performance of n-CC in HVFA systems,
2. quantify the inherent trade-offs between mechanical enhancement and durability risks,
3. identify an optimal n-CC dosage through a multi-criteria performance assessment, providing a scientific framework for the design of next-generation, high-performance grouting materials.

2. Experimental program

2.1. Materials

PO 42.5 ordinary Portland cement and Grade I fly ash were used as binders. The chemical and physical properties of the cement and fly ash are detailed in Tables 1, 2, and 3. River sand [0.05–1.18 mm] served as the fine aggregate. Notably, the n-CC utilized in this study is not an industrial waste derivative, but rather an industrially synthesized, commercially available white paste [supplied by Jiangxi Huaming Nanotechnology Co., Ltd., China]. Its ‘cost-effectiveness’ primarily stems from its large-scale industrial availability, which provides a significant economic advantage over conventional, high-cost laboratory-grade nanomaterials [e.g., nano-silica or carbon nanotubes] (20, 21). The n-CC paste had a solid content of 50 %, a particle size of 15–40 nm, a specific surface area of 45 m²/g, and a crystalline phase of calcite. Its basic properties are listed in Table 4. A polycarboxylate-based superplasticizer [PCE] with a water-reducing rate of 30 % was employed to ensure adequate workability; its dosage was maintained at 1.0 % by weight of binder for all mixes to isolate the effect of n-CC. Dosages were selected based on a preliminary study that identified 0.20 % as the onset of significant workability changes and 4.88 % as the point of diminishing returns due to agglomeration.

2.2. Mix proportions and specimen preparation

To systematically evaluate the performance trade-offs, a main experimental series consisting of a reference group [CK] and six n-CC modified groups [NC1 to NC6] was established. The detailed mix proportions are presented in Table 5. The n-CC dosages for NC1 through NC6 were set at 0.44 %, 1.33 %, 2.23 %, 3.12 %, 4.05 %, and 4.88 % by weight of the binder, respectively. It is worth noting that two additional micro-dosage groups [NC-0.1 and NC-0.2, corresponding to 0.10 % and 0.20 % n-CC, respectively] were

Tablica 2 / Table 2

WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE CEMENTU.

PHYSICAL PROPERTIES OF THE CEMENT.

Wodożądność / Water requirement of normal consistency, %	Powierzchnia właściwa Specific surface area, m ² /kg	Gęstość Density, g/cm ³	Czas wiązania Setting time, min		Wytrzymałość na zginanie / Flexural strength, MPa		Wytrzymałość na ściskanie / Compressive strength, MPa	
			Początek / Initial	Koniec / Final	3 days	28 days	3 days	28 days
27.9	350	3.09	235	270	4.9	7.4	17.2	46.4

Tablica 3 / Table 3

WŁAŚCIWOŚCI POPIOŁÓW LOTNYCH.

MATERIAL PROPERTIES OF FLY ASH.

Rozdrobnienie / Fineness, μm	Straty prażenia / Loss on ignition, %	Klasa / Grade	Gęstość / Density, g/cm ³	Al ₂ O ₃ , %	Fe ₂ O ₃ , %	SiO ₂ , %
45	2.59	I	2.7	29.56	5.54	53.76

Tablica 4 / Table 4

WŁAŚCIWOŚCI CaCO₃.MATERIAL PROPERTIES OF CaCO₃.

Postać / Appearance	Zawartość wody Water content, %	pH, -	Zawartość fazy stałej Solid content, %	Uziarnienie / Particle size, nm	Białość / Whiteness, -	MgO, %
Biała pasta / White paste	50	9.5	50	15-40	93.5	0.18

Tablica 5 / Table 5

SKŁAD ZAPRAW.

MIX PROPORTIONS OF THE MORTAR SPECIMENS [MASS % BY BINDER WEIGHT].

Grupa / Group	Cement, %	Popiół lotny Fly Ash, %	n-CC Dosage, % ^a	Superplasticizer, %	Woda/spowio Water/Binder Ratio ^b , -	Piasek/spoiwo Sand/Binder Ratio ^c , -
CK	71.00	29.00	0.00	1.00	0.45	3.0
NC-0.1 ^d	71.00	29.00	0.10	1.00	0.45	3.0
NC-0.2 ^d	71.00	29.00	0.20	1.00	0.45	3.0
NC1	71.00	29.00	0.44	1.00	0.45	3.0
NC2	71.00	29.00	1.33	1.00	0.45	3.0
NC3	71.00	29.00	2.23	1.00	0.45	3.0
NC4	71.00	29.00	3.12	1.00	0.45	3.0
NC5	71.00	29.00	4.05	1.00	0.45	3.0
NC6	71.00	29.00	4.88	1.00	0.45	3.0

Uwaga:

^a Dawkę n-CC oblicza się na podstawie zawartości suchej masy w zaczynie w stosunku do całkowitej masy spoiwa.^b Ilość wody zarobowej została skorygowana poprzez odjęcie zawartości wody zawartej w paście n-CC, aby zapewnić stały efektywny stosunek wody do spoiwa wynoszący 0,45.^c Zastosowano standardowy piasek rzeczny przy stałym stosunku piasku do spoiwa wynoszącym 3,0.^d Grupy NC-0,1 i NC-0,2 były grupami wstępnej selekcji, wykorzystanymi wyłącznie do ustalenia progu reologicznego przed przeprowadzeniem pełnych badań mechanicznych.

Note:

^a n-CC dosage is calculated based on the dry solid content of the paste relative to the total binder weight.^b The mixing water was adjusted by subtracting the water content contained in the n-CC paste to ensure a constant effective water-to-binder ratio of 0.45.^c Standard river sand was used with a fixed sand-to-binder ratio of 3.0.^d Groups NC-0.1 and NC-0.2 were preliminary screening groups used exclusively to establish the rheological threshold prior to full-scale mechanical testing.

2.2. Składy mieszanek i przygotowanie próbek

W celu systematycznej oceny kompromisów między właściwościami ustalono główną serię eksperymentalną składającą się z grupy odniesienia [CK] oraz sześciu grup zmodyfikowanych n-CC [NC1–NC6]. Szczegółowe składy mieszanki przedstawiono w tabelicy 5. Udziały n-CC dla NC1 do NC6 ustalono odpowiednio na 0,44%, 1,33%, 2,23%, 3,12%, 4,05% i 4,88% [wagowo względem spoiwa]. Warto zauważyć, że w ramach wstępnej fazy badań reologicznych uwzględniono dwie dodatkowe grupy [NC-0.1 i NC-0.2, odpowiadające odpowiednio 0,10% i 0,20% n-CC]. Miało to na celu precyzyjne określenie krytycznego progu początkowej utraty urabialności [jak omówiono w sekcji 3.4], wyniki następnie posłużyły jako wytyczne przy wyborze głównego udziału procentowego [od 0,44% do 4,88%] do kompleksowych ocen właściwości mechanicznych i trwałości.

W oparciu o te proporcje do przygotowania zaprawy zastosowano metodę wstępnej homogenizacji, aby zapewnić równomierne rozproszenie nanocząstek. Najpierw wymieszano wymagane ilości wody i superplastyfikatora. Następnie do części płynnej mieszanki dodano pastę n-CC i mieszano przez 4 minuty za pomocą miksera o dużej prędkości obrotowej. Po zapewnieniu utrzymania w układzie wszelkich pozostałości przylegających do ścianek pojemnika, dodano pozostałą ciecz, a mieszaninę mieszano z dużą prędkością przez kolejne 4 minuty w celu uzyskania jednolitej zawiesiny n-CC. Na koniec cement, popiół lotny i piasek zmieszano na sucho w mieszarce do zapraw przez 30 s. Następnie powoli wiano przygotowaną zawiesinę i mieszano z małą prędkością przez 2 minuty, a następnie z dużą prędkością przez 2 minuty. Przygotowaną zaprawę wiano do form, zagęszczono wibracyjnie i utwardzano w standardowej komorze utwardzania [temperatura $20 \pm 2^\circ\text{C}$ wilgotność względna $>90\%$].

2.3. Metody badawcze

Wszystkie badania przeprowadzono zgodnie z odpowiednimi normami: Rozpływ mierzono za pomocą testu na stoliku rozplwowym [GB/T 2419-2005]. Czasy wiązania określono dla zaczynów cementowych przy użyciu aparatu Vicata [GB/T 1346-2011].

Właściwości mechaniczne: wytrzymałość na ściskanie i zginanie oceniano na belkach [$40 \times 40 \times 160$ mm] zgodnie z GB/T 17671-1999. Aby systematycznie ocenić zarówno wytrzymałość we wczesnym wieku, jak i długoterminowy rozwój wytrzymałości, badania przeprowadzono po upływie 1, 3, 7, 28, 56 i 90 dni dojrzewania.

Skurcz suszenia: belki o wymiarach [$25 \times 25 \times 280$ mm] monitorowano pod kątem zmian długości przez 56 dni w kontrolowanym środowisku [$20 \pm 2^\circ\text{C}$, $60 \pm 5\%$ wilgotności względnej] zgodnie z normą GBT 50082-2009.

Charakterystyka mikrostruktury: próbki zgładów badano po 7 i 28 dniach. Do obserwacji mikrostruktury użyto skaningowego mikroskopu elektronowego z emisją polową [JSM-7610F]. Przeprowadzono punktową analizę rentgenowską z dyspersją energii [EDS] w celu określenia składu pierwiastkowego lokalnych obszarów w produktach hydratacji.

incorporated as a preliminary rheological screening phase. This was designed to precisely identify the critical threshold of initial workability loss [as discussed in Section 3.4], which subsequently guided the selection of the main dosage range [0.44 % to 4.88 %] for comprehensive mechanical and durability evaluations.

Based on these proportions, a pre-dispersion method was adopted for grout preparation to ensure the uniform dispersion of nanoparticles. First, the required amounts of water and superplasticizer were mixed. Then, the n-CC paste was added to a portion of the liquid mixture and stirred with a high-speed mixer for 4 min. After scraping off any material adhering to the container walls, the remaining liquid was added, and the mixture was stirred at high speed for another 4 min to create a uniform n-CC suspension. Finally, cement, fly ash, and sand were dry-mixed in a mortar mixer for 30 s. The prepared suspension was then slowly poured in, and the mixture was stirred at low speed for 2 min, followed by high speed for 2 min. The prepared mortar was cast into molds, compacted by vibration, and cured in a standard curing room [temperature $20 \pm 2^\circ\text{C}$, relative humidity $>90\%$].

2.3. Test methods

All tests were performed according to the corresponding standards: Fluidity was measured using the flow table test [GB/T 2419-2005]. Setting times were determined on cement pastes using the Vicat needle apparatus [GB/T 1346-2011].

Mechanical properties: Compressive and flexural strengths were evaluated on mortar prisms [$40 \times 40 \times 160$ mm] in accordance with GB/T 17671-1999. To systematically capture both early-age acceleration and long-term strength development, tests were conducted at comprehensive curing ages of 1, 3, 7, 28, 56, and 90 days.

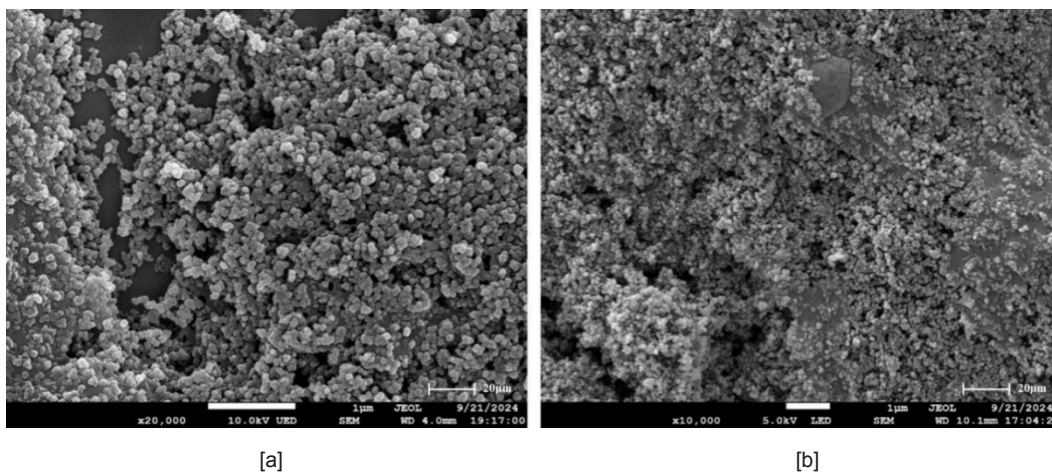
Drying shrinkage: Prismatic specimens [$25 \times 25 \times 280$ mm] were monitored for length change over 56 days in a controlled environment [$20 \pm 2^\circ\text{C}$, $60 \pm 5\%$ RH] according to GBT 50082-2009.

Microstructural characterization: Samples from fractured specimens were analysed at 7 and 28 days. A field emission scanning electron microscope [JSM-7610F] was used to observe the microstructure. Energy-dispersive X-ray [EDS] point analysis was conducted to identify the elemental composition of localized regions within the hydration products.

3. Results and analysis

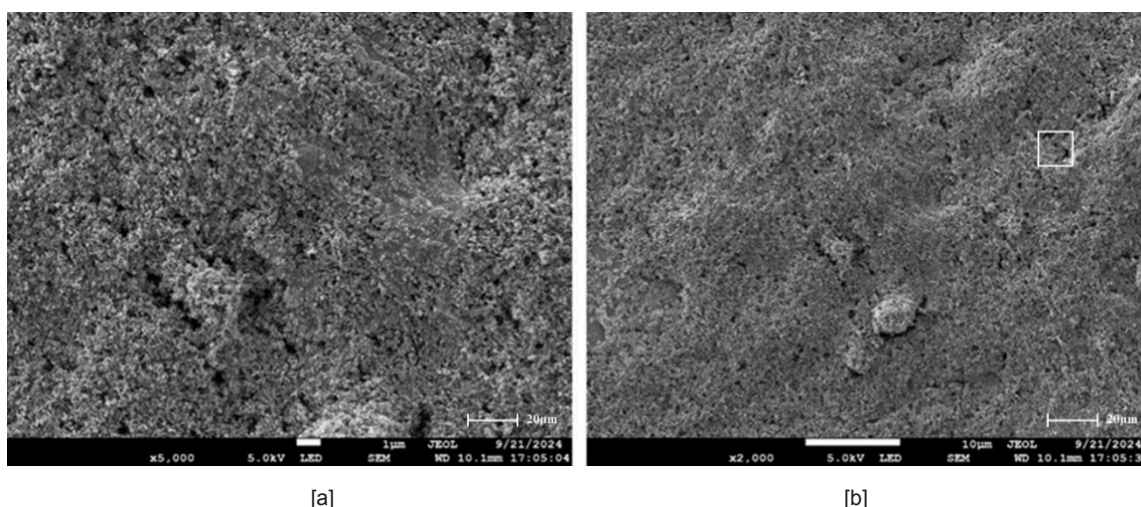
3.1. Scanning electron microscopy [SEM] characterization

The microstructures of the cement paste with and without n-CC are shown in Figs. 1 and 2. The reference sample at 7 days [Fig. 1a] exhibits a relatively loose and porous microstructure, with visible plate-like calcium hydroxide [CH] crystals. By 28 days [Fig. 1b], the microstructure is denser, though some pores and CH crystals remain. In contrast, the sample containing 2.23 % n-CC [Fig. 2] shows a markedly denser microstructure at both 7 and 28 days.



Rys. 1. Zdjęcia mikroskopowe zaczynu cementowego bez n-CC po [a] 7 dniach i [b] 28 dniach.

Fig. 1. SEM images of cement paste without n-CC at [a] 7 days and [b] 28 days.



Rys. 2. Zdjęcia mikroskopowe zaczynu cementowego zawierającego 2,23% n-CC po [a] 7 dniach i [b] 28 dniach.

Fig. 2. SEM images of cement paste with 2.23 % n-CC at [a] 7 days and [b] 28 days.

3. Wyniki i analiza

3.1. Charakterystyka mikrostruktury metodą skaningowej mikroskopii elektronowej [SEM]

Mikrostruktury zaczynów cementowych z dodatkiem n-CC i bez niego przedstawiono na rys. 1 i 2. Próbką referencyjną po 7 dniach [rys. 1a] wykazuje stosunkowo luźną i porowatą mikrostrukturę, z widocznymi płytkowymi kryształami wodorotlenku wapnia [CH]. Po 28 dniach [rys. 1b] mikrostruktura jest gęstsza, choć pozostają pewne pory i kryształy CH. Natomiast próbka zawierająca 2,23% n-CC [rys. 2] wykazuje znacznie gęstszą mikrostrukturę zarówno po 7, jak i po 28 dniach. Po 28 dniach [rys. 2b] matryca jest bardzo gęsta i jednorodna, bez łatwo dostrzegalnych dużych porów lub kryształów CH.

3.2. Analiza pierwiastkowa produktów hydratacji

Przeprowadzono punktową analizę EDS w obszarze gęstego produktu hydratacji w próbce 28-dniowej o zawartości 2,23% n-CC, zaznaczonym na rys. 2[b]. Uzyskane widmo [rys. 3] oraz skład pierwiastkowy [tablica 6] wskazują na wysokie stężenia Ca, Si

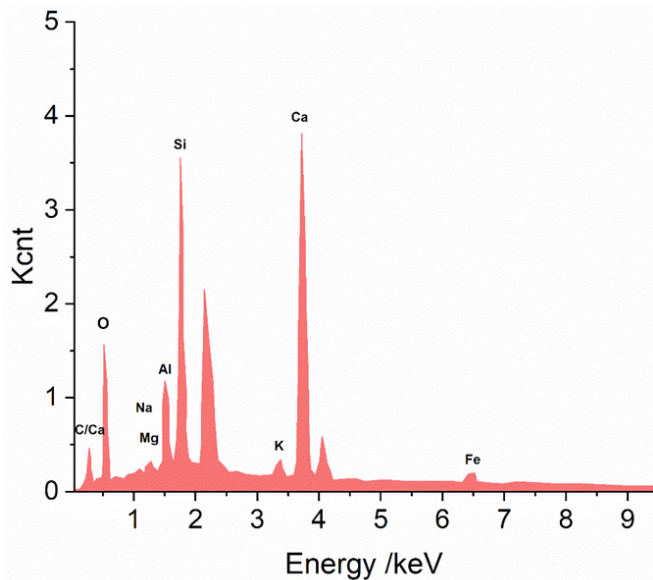
At 28 days [Fig. 2b], the matrix is highly dense and homogeneous, with no readily observable large pores or CH crystals.

3.2. Elemental analysis of hydration products

EDS point analysis was performed on a region of dense hydration product in the 28-day sample with 2.23 % n-CC, as marked in Fig. 2[b]. The resulting spectrum [Fig. 3] and elemental composition [Table 6] show high concentrations of Ca, Si, and O, which are the characteristic elements of C-S-H gel. Carbon was also detected, indicating the presence of CaCO_3 within the analysed region. It should be noted that while EDS provides reliable qualitative identification of elements, the quantitative weight percentages for light elements [such as C and O] presented in Table 6 are considered semi-quantitative.

3.3. Effect on setting time

The incorporation of n-CC significantly accelerated the setting of the cement paste [Fig. 4]. As the n-CC dosage increased from 0 % to 4.88 %, the initial setting time decreased from 235 min to 154 min [a 34.5 % reduction], and the final setting time decreased from 270 min to 199 min [a 26.3 % reduction].



Rys. 3. Analiza EDS zaczynu cementowego zawierającego 2,23% n-CC po 28 dniach.

Fig. 3. EDS analysis of cement paste with 2.23 % n-CC at 28 days.

i O, które są pierwiastkami charakterystycznymi dla żelu C-S-H. Wykryto również węgiel, co wskazuje na obecność CaCO_3 w analizowanym obszarze. Należy zauważyć, że chociaż EDS zapewnia wiarygodną identyfikację jakościową pierwiastków, ilościowe wartości procentowe masowe dla pierwiastków lekkich [takich jak C i O] przedstawione w tablicy 6 są uważane za półilościowe.

3.3. Wpływ na czas wiązania

Dodatek n-CC znacznie przyspieszył wiązanie cementu [rys. 4]. Wraz ze wzrostem zawartości n-CC z 0% do 4,88% czas początku wiązania skrócił się z 235 min do 154 min [zmniejszenie o 34,5%], a czas końca wiązania skrócił się z 270 min do 199 min [zmniejszenie o 26,3%].

3.4. Wpływ na konsystencję zaprawy

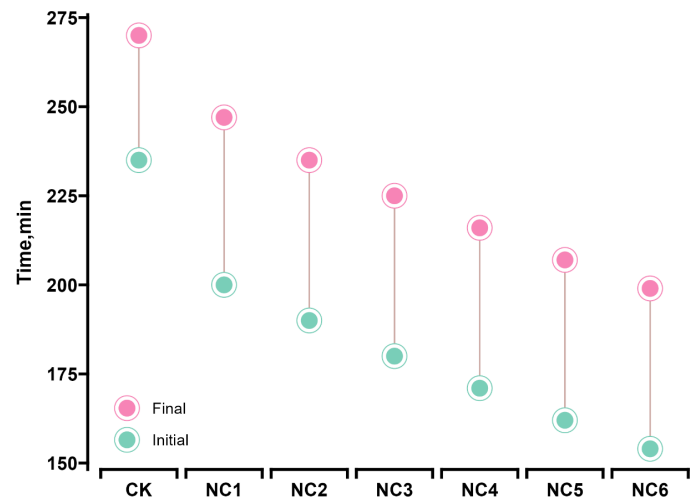
Jak pokazano na rys. 5, rozplływ świeżej zaprawy wykazywał wysoce nieliniową zależność w funkcji zawartości n-CC. Rozplływ

Tablica 6 / Table 6

ANALIZA EDS.

EDS ANALYSIS RESULTS.

Pierwiastek Element	Udział procentowy Weight percent, %	Procent molowy Molar percent, %
C	14.45	25.86
O	31.34	40.34
Al	4.28	3.24
Si	15.23	11.49
Ca	29.02	15.65
Na	0.61	0.65
Mg	0.53	0.54
K	1.44	1.02
Fe	3.1	1.21
Total	100	100



Rys. 4. Czas wiązania dla różnych udziałach n-CC.

Fig. 4. Setting time of cement paste with different dosages of n-CC.

3.4. Effect on mortar fluidity

As illustrated in Fig. 5, the fluidity of the fresh mortar exhibited a highly non-linear response to the n-CC dosage. The fluidity of the reference mortar [CK] was measured at 132 mm. For n-CC dosages below 0.20 %, the fluidity increased with the addition of n-CC, reaching an absolute maximum of 134 mm at a dosage of 0.20 %. However, when the n-CC dosage exceeded 0.20 %, the fluidity diminished significantly. Specifically, at a dosage of 0.44 % [NC1], the fluidity dropped to 120 mm, representing a 9 % reduction compared to the reference. Interestingly, with a further increase in n-CC content, the fluidity experienced a rebound, reaching a local maximum of 125 mm at a dosage of 1.33 % [NC2]. Although the workability temporarily recovered at this 1.33 % dosage, the fluidity still remained lower than that of the reference mortar. Subsequent additions of n-CC beyond 1.33 % led to a continuous decline in fluidity.

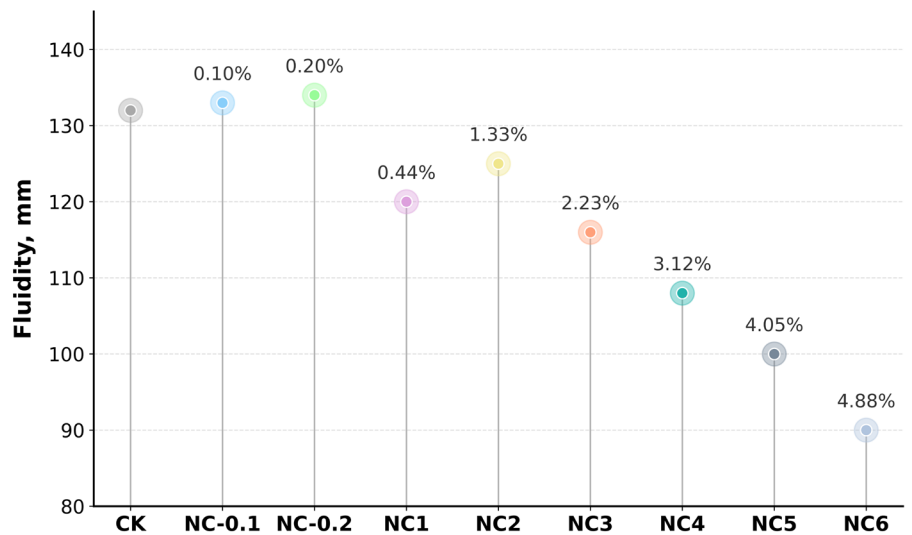
3.5. Effect on mechanical properties

All mortars modified with n-CC exhibited higher flexural and compressive strengths than the reference mortar at all ages [Figs. 6 and 7]. The strength enhancement was non-monotonic with dosage, peaking at 2.23 % n-CC for both strengths [Figs. 8 and 9]. At this dosage, the 28-day flexural and compressive strengths reached 8.4 MPa and 55.2 MPa, representing increases of 27.3 % and 19.0 % over the reference, respectively.

3.6. Effect on material brittleness: flexural-to-compressive [F/C] strength ratio

The F/C strength ratio, an indicator of material brittleness, was calculated to assess relative toughness [Fig. 10]. It is acknowledged that this is an indirect measure, and true fracture toughness would require fracture energy testing. All n-CC modified mortars showed a higher F/C ratio than the reference. Notably, the optimal dosage for this property [1.33 %] differed from the optimal dosage for strength. At 1.33 % n-CC, the 28-day F/C ratio peaked, showing an 11.3 % improvement over the reference mortar.

zaprawy referencyjnej [CK] wyniósł 132 mm. W przypadku zawartości n-CC poniżej 0,20% rozpliw wzrastał wraz z zawartością n-CC, osiągając absolutne maksimum wynoszące 134 mm przy udziale 0,20%. Jednak gdy zawartość n-CC przekroczyła 0,20%, rozpliw znacznie zmalał. W szczególności dla 0,44% n-CC [NC1] do 120 mm, co stanowi spadek o 9,0% w porównaniu z zaprawą referencyjną. Co ciekawe, wraz z dalszym wzrostem zawartości n-CC rozpliw uległ zwiększeniu, osiągając lokalne maksimum wynoszące 125 mm dla udziału 1,33% [NC2]. Choć przy udziale 1,33%, urabialność chwilowo się poprawiła, konsystencja nadal pozostawała niższa w porównaniu do zaprawy referencyjnej. Dodawanie n-CC powyżej 1,33% prowadziło do ciągłego spadku konsystencji.



Rys. 5. Rozpliw zaprawy cementowej przy różnych dawkach n-CC

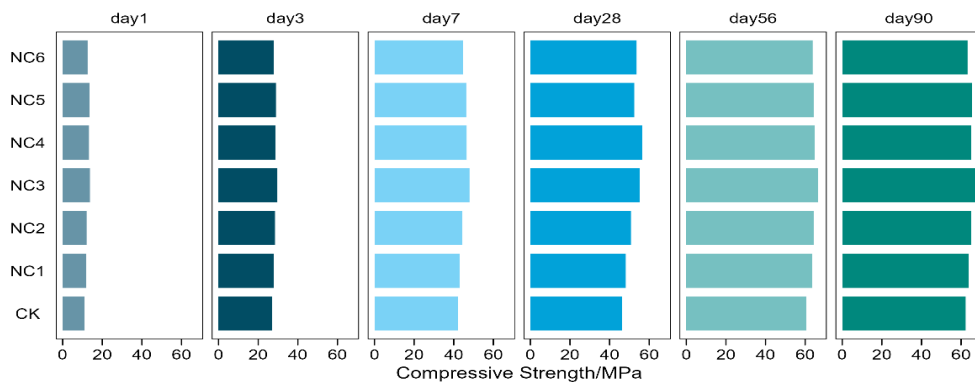
Fig. 5. Fluidity of cement mortar with different dosages of n-CC

3.5. Wpływ na właściwości mechaniczne

Wszystkie zaprawy modyfikowane n-CC wykazywały wyższą wytrzymałość na zginanie i ściskanie niż zaprawa referencyjna we wszystkich okresach dojrzewania [rys. 6 i 7]. Wzrost wytrzymałości nie był liniowy w funkcji udziału n-CC, osiągając maksimum dla 2,23% n-CC [rys. 8 i 9]. Przy tej zawartości, 28-dniowa wytrzymałość na zginanie i ściskanie osiągnęła odpowiednio 8,4 MPa i 55,2 MPa, co stanowi wzrost o 27,3% i 19,0% w stosunku do zaprawy referencyjnej.

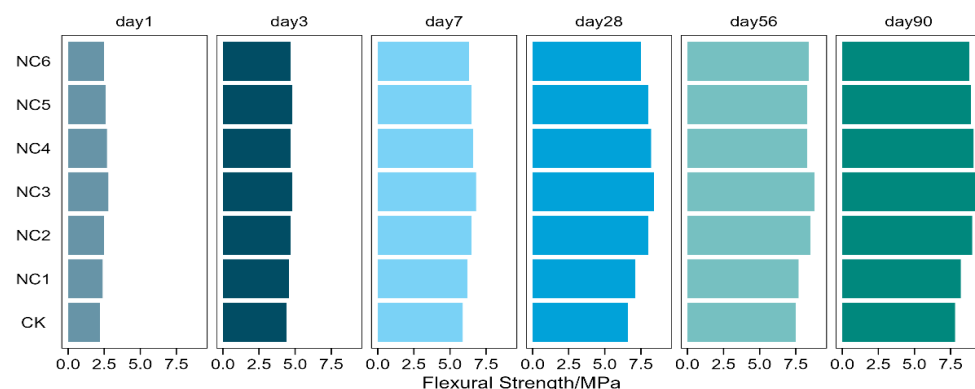
3.7. Effect on drying shrinkage performance

The addition of n-CC had a significant, detrimental effect on the volumetric stability of the mortar [Figs. 11 and 12]. Drying shrinkage increased with n-CC content up to a dosage of 2.23 %, where the 28-day shrinkage was 108.5 % higher than that of the reference mortar. At dosages beyond 2.23 %, shrinkage began to decrease but remained substantially higher than the reference. The majority of the shrinkage [over 84 % of the 28-day value] occurred within the first 14 days.



Rys. 6. Wytrzymałość na ściskanie zaprawy z dodatkiem n-CC.

Fig. 6. Compressive strength of mortar with n-CC.



Rys. 7. Wytrzymałość na zginanie zaprawy z dodatkiem n-CC.

Fig. 7. Flexural strength of mortar with n-CC.

3.6. Stosunek wytrzymałości na zginanie do wytrzymałości na ściskanie [F/C]

W celu oceny względnej odporności na pękanie obliczono stosunek wytrzymałości F/C, będący wskaźnikiem kruchości materiału [rys. 10]. Należy zauważyć, że jest to miara pośrednia, a określenie rzeczywistej odporności na pękanie wymagałoby przeprowadzenia badań energii pęknięcia. Wszystkie zaprawy modyfikowane n-CC wykazały wyższy współczynnik F/C niż zaprawa referencyjna. Co istotne, optymalny udział n-CC dla najlepszego stosunku F/C [1,33%] różnił się od optymalnego udziału dla wytrzymałości. Przy zawartości 1,33% n-CC, współczynnik F/C po 28 dniach osiągnął wartość szczytową, wykazując poprawę o 11,3% w stosunku do zaprawy referencyjnej.

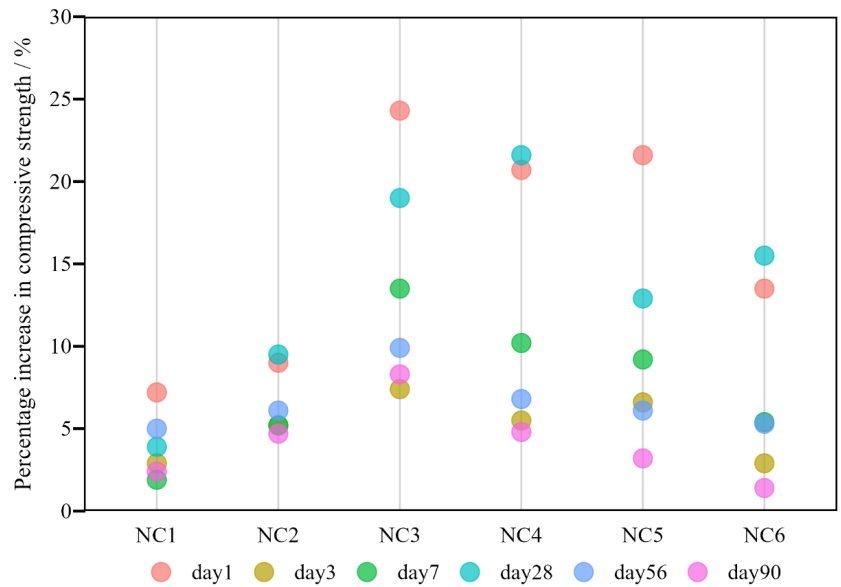
3.7. Wpływ na skurcz suszenia

Dodatek n-CC miał znaczący, niekorzystny wpływ na stabilność objętościową zaprawy [rys. 11 i 12]. Skurcz suszenia wzrastał wraz z zawartością n-CC aż do udziału 2,23%, przy której skurcz po 28 dniach był o 108,5% wyższy niż w przypadku zaprawy referencyjnej. Przy udziałach powyżej 2,23% skurcz zaczął maleć, ale pozostawał znacznie wyższy niż w przypadku zaprawy referencyjnej. Większość skurczu [ponad 84% wartości po 28 dniach] próbki wykazywały w ciągu pierwszych 14 dni.

4. Dyskusja

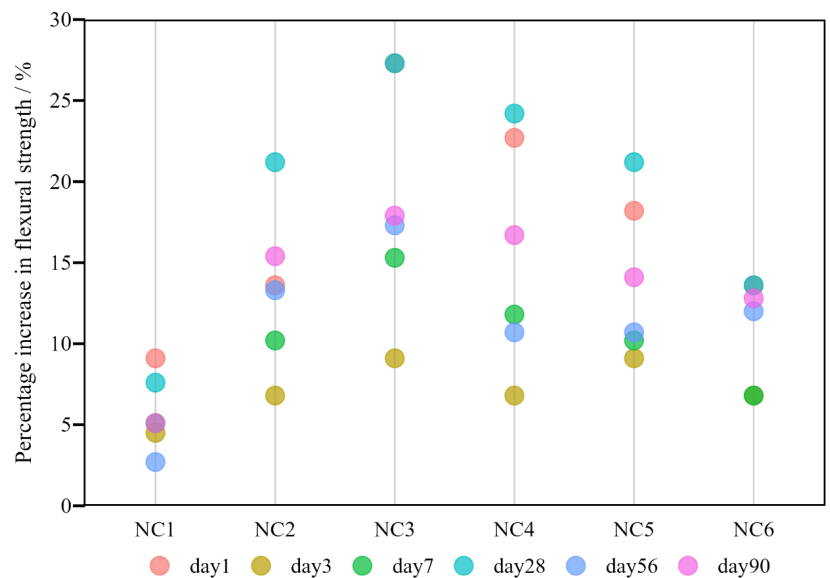
4.1. Przyspieszenie hydratacji i zagęszczenie mikrostruktury

Wyniki potwierdzają mechanizm podwójnego działania n-CC w matrycy HVFA (22). Znaczące skrócenie czasu wiązania [rys. 4] jest bezpośrednim dowodem



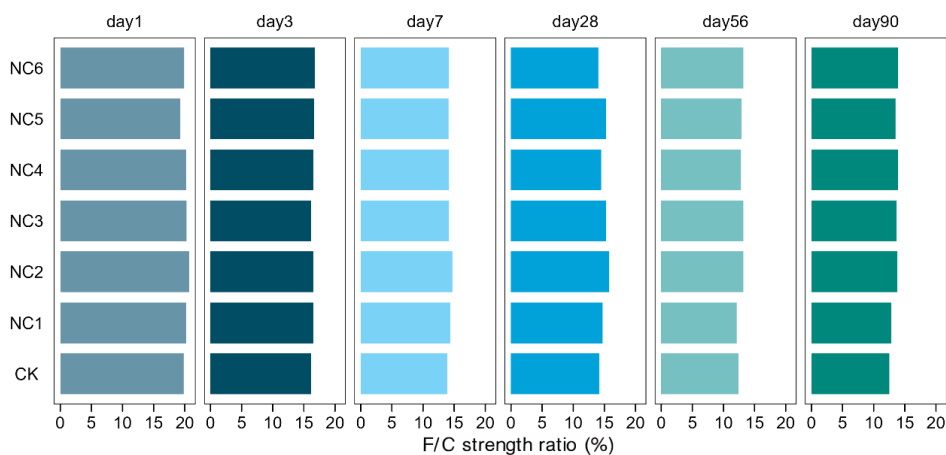
Rys. 8. Wzrost wytrzymałości na ściskanie dla różnych udziałów n-CC.

Fig. 8. Increase in compressive strength with different dosages of n-CC.



Rys. 9. Wzrost wytrzymałości na zginanie w procentach dla różnych udziałów n-CC.

Fig. 9. Percentage increase in flexural strength with different dosages of n-CC.



Rys. 10. Stosunek wytrzymałości F/C zaprawy z dodatkiem n-CC.

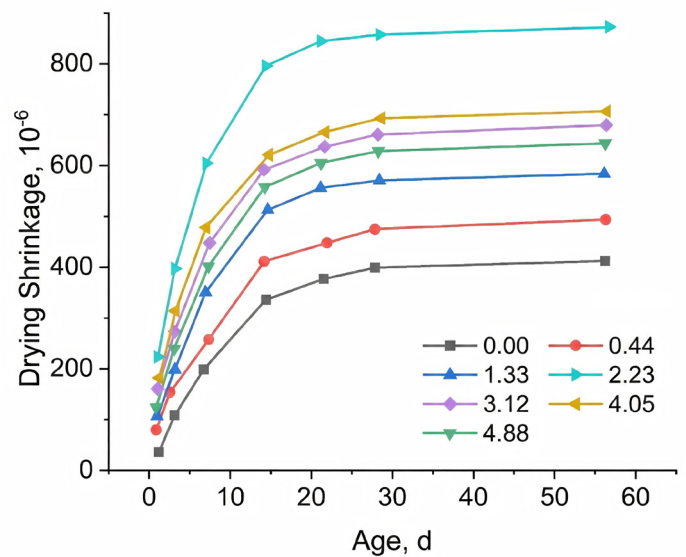
Fig. 10. F/C strength ratio of mortar with n-CC.

na rolę n-CC jako promotora nukleacji. Nanocząstki zapewniają liczne miejsca zarodkowania produktów hydratacji, przyspieszając reakcje chemiczne prowadzące do wiązania i twardnienia. Przeciwdziała to znanemu efektowi opóźniającemu popiołu lotnego. Jednocześnie obrazy SEM [rys. 1 i 2] wizualnie potwierdzają fizyczny efekt wypełniania. Bardziej zwarta, gęstsza mikrostruktura zaczynu modyfikowanego n-CC pokazuje, że nanocząstki skutecznie wypełniają puste przestrzenie, co prowadzi do bardziej jednolitej i wytrzymałej matrycy C-S-H.

4.2. Kompromis między wytrzymałością a urabialnością

Chociaż właściwości fizyczne n-CC mają korzystny wpływ na właściwości betonu po stwardnieniu, wiążą się one z pewnym kompromisem w zakresie właściwości betonu w stanie świeżym. Nieznaczny wzrost konsystencji przy niskim udziale, wynoszącym 0,20% może wynikać z efektu „łożyska kulkowego”, w którym dobrze zdyspergowane nanocząstki działają na zasadzie efektu smarnego między ziarnami cementu. Jednak zaobserwowany gwałtowny spadek konsystencji przy dla zawartości 0,44% przypisuje się niezwykle dużej powierzchni właściwej nanocząstek, która adsorbuje znaczną ilość wolnej wody i zwiększa lepkość zaczynu.

Co ciekawe, wtórny wzrost płynności zaobserwowany przy udziale 1,33% [rys. 5] sugeruje wysoce złożone, nieliniowe właściwości reologiczne. To tymczasowe przywrócenie lepszej konsystencji można teoretycznie przypisać efektowi optymalnego upakowania cząstek lub zmianie w działaniu i adsorpcji superplastyfikatora polikarboksyłowego [PCE]. Przy tym konkretnym stężeniu pośrednim nanocząstki n-CC mogą osiągnąć stan maksymalnej gęstości upakowania w matrycy cementowo-popiołowej, wypierając w ten sposób wodę z pustych przestrzeni międzycząsteczkowych i przekształcając ją w wodę tworzącą warstwę smarną. Alternatywnie, niewielka, miejscowa aglomeracja n-CC przy tym stężeniu mogłaby nieznacznie zmniejszyć ich efektywną powierzchnię właściwą w porównaniu ze stanem pełnego rozproszenia, uwalniając wcześniej uwięzioną wodę wolną. Niemniej jednak powyżej tego progu, wynoszącego 1,33% dominują skutki ogromnego zapotrzebowania na wodę oraz znacznego zagęszczenia mikrostruktury, co prowadzi do ciągłego spadku konsystencji.



Rys. 11. Zależność między skurczem suszenia a wiekiem cementu. [Wartości podane w legendzie oznaczają zawartość n-CC w procentach].

Fig. 11. Relationship between drying shrinkage and age of cement. [The values in the legend denote the n-CC dosage in percentage].

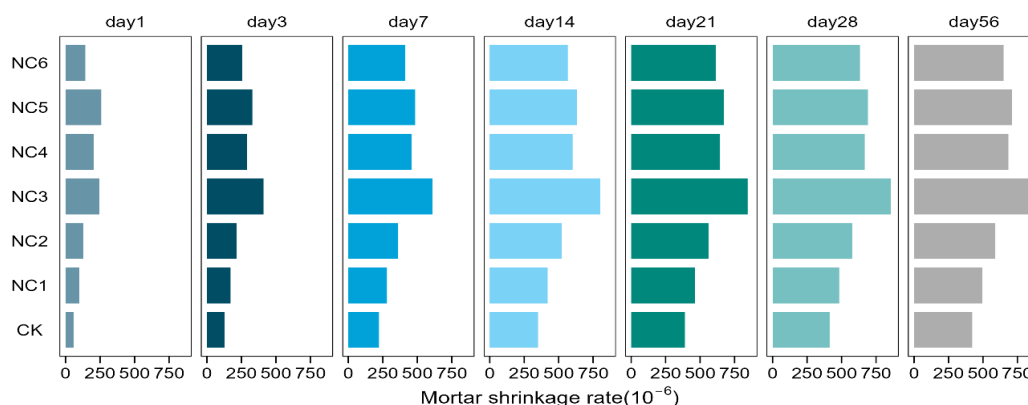
4. Discussion

4.1. Hydration acceleration and microstructural densification

The results converge to confirm the dual-action mechanism of n-CC in the HVFA matrix (22). The significant reduction in setting times [Fig. 4] is direct evidence of n-CC's role as a nucleation site. The nanoparticles provide abundant sites for the precipitation of hydration products, accelerating the chemical reactions that lead to setting and hardening. This counteracts the known retarding effect of fly ash. Concurrently, the SEM images [Figs. 1 and 2] visually confirm the physical filling effect. The refined, denser microstructure of the n-CC modified paste demonstrates that the nanoparticles efficiently pack the interstitial voids, leading to a more homogeneous and robust C-S-H gel matrix.

4.2. The strength-workability trade-off

While beneficial for hardened properties, the physical characteristics of n-CC present a trade-off with fresh properties. The minor



Rys. 12. Współczynnik skurczu suszenia zaprawy dla różnych dodatków n-CC.

Fig. 12. Drying shrinkage rate of mortar with different dosages of n-CC.

4.3. Paradoks zmniejszania się ilości porów: wytrzymałość a skurcz

Główna sprzeczność zidentyfikowana w badaniach dotyczy zmniejszania się porowatości. Ten sam mechanizm, który zwiększa wytrzymałość – zagęszczenie mikrostruktury – jest bezpośrednio odpowiedzialne za gwałtowny wzrost skurczu suszenia. Zgodnie z zasadą Kelvina-Laplace'a ciśnienie kapilarne powodujące skurcz podczas suszenia, jest odwrotnie proporcjonalne do promienia porów, z których wyparowuje woda (23, 24). n-CC przesuwając rozkład wielkości porów w kierunku mniejszych promieni, wypełniając puste przestrzenie i sprzyjając tworzeniu gęstej matrycy C-S-H. To zagęszczenie powoduje większą objętość drobnych porów kapilarnych, co generuje znacznie wyższe wewnętrzne naprężenie rozciągające podczas suszenia. Szczytowy skurcz obserwowany dla próbki zawierającej 2,23% n-CC [rys. 12] odpowiada maksymalnej wytrzymałości na ściskanie [rys. 8], co wskazuje, że jest to punkt optymalnego rozkładu wielkości porów – układ, który jest jednocześnie optymalny dla wytrzymałości i niekorzystny dla stabilności objętościowej.

4.4. Optymalizacja pod kątem wytrzymałości na pękanie a wytrzymałość

Kluczowym odkryciem jest rozbieżność między optymalnymi zawartościami składników zapewniającymi wytrzymałość na ściskanie a tymi zapewniającymi względną wytrzymałość na pękanie [stosunek F/C]. Maksymalną wytrzymałość na ściskanie, która zależy od ogólnej gęstości matrycy, osiągnięto przy zawartości n-CC wynoszącej 2,23%. Jednak maksymalny stosunek F/C, który odzwierciedla zwiększoną odporność na pękanie, wystąpił przy niższym stężeniu wynoszącym 1,33% [rys. 10]. Sugeruje to, że dominujący mechanizm przy dodatku 1,33% może być związany z poprawą jakości strefy przejściowej kruszywo-zaczyn [ITZ] oraz zapewnieniem zdolności do zatrzymywania pęknięć, co nieproporcjonalnie korzystnie wpływa na wytrzymałość na zginanie, w porównaniu z wytrzymałością na ściskanie (25). Przy większym dodatku 2,23% dominującym efektem staje się objętościowe zagęszczenie matrycy, co znacznie zwiększa wytrzymałość na ściskanie, ale przynosi malejące korzyści dla zginania, obniżając w ten sposób współczynnik F/C.

5. Wnioski i zalecenia dotyczące optymalnego składu

W artykule systematycznie zbadano wpływ n-CC na właściwości zaprawy HVFA. Na podstawie wielokryterialnej oceny sprzecznych wyników dotyczących właściwości użytkowych wyciągnięto następujące wnioski.

1. Mechanizm działania: n-CC poprawia właściwości cementu HVFA przede wszystkim poprzez działanie jako ośrodek zarodkowy, przyspieszający hydratację oraz jako nanowypełniacz tworzący gęstszą, bardziej jednolitą matrycę C-S-H.
2. Kompromisy w zakresie właściwości: korzyści wynikające z modyfikacji [poprawa właściwości mechanicznych] wiążą

fluidity increase at the low dosage of 0.20 % may be due to a “ball-bearing” effect, where well-dispersed nanoparticles provide lubrication among cement grains. However, the observed sharp decrease in fluidity at 0.44 % is attributed to the extremely high specific surface area of the nanoparticles, which adsorbs a significant amount of free water and increases the paste's viscosity.

Interestingly, the secondary fluidity rebound observed at the 1.33 % dosage [Fig. 5] suggests a highly complex, non-linear rheological behaviour. This temporary recovery can be theoretically attributed to an optimal particle packing effect or a shift in the competitive adsorption dynamics of the polycarboxylate superplasticizer [PCE]. At this specific intermediate concentration, the n-CC particles may achieve a state of maximum packing density within the cement-fly ash matrix, thereby displacing water from the interstitial voids and transforming it into lubricating film water. Alternatively, a slight, localized agglomeration of n-CC at this dosage could marginally reduce their effective specific surface area compared to a fully dispersed state, releasing previously entrapped free water. Nevertheless, beyond this 1.33 % threshold, the overriding effects of massive water demand and bulk microstructural densification dominate, leading to a continuous decline in flowability.

4.3. The paradox of pore refinement: strength vs. shrinkage

The core conflict identified in this study lies in the consequences of pore refinement. The same mechanism that enhances strength - microstructural densification - is directly responsible for the dramatic increase in drying shrinkage. According to the Kelvin-Laplace principle, the capillary pressure that drives drying shrinkage is inversely proportional to the radius of the pores from which water evaporates (23, 24). By filling voids and promoting a dense C-S-H structure, n-CC shifts the pore size distribution towards smaller radii. This refinement creates a larger volume of fine capillary pores, which generates much higher internal tensile stress upon drying. The peak shrinkage observed at 2.23 % n-CC [Fig. 12] corresponds to the dosage that yields the maximum compressive strength [Fig. 8], indicating that this is the point of optimal pore refinement - a state that is simultaneously optimal for strength and detrimental for volumetric stability.

4.4. Optimizing for toughness vs. strength

A critical finding is the divergence between the optimal dosages for strength and for relative toughness [F/C ratio]. Maximum compressive strength, which depends on overall matrix density, was achieved at 2.23 % n-CC. However, the maximum F/C ratio, which reflects an improved ability to resist brittle fracture, occurred at a lower dosage of 1.33 % [Fig. 10]. This suggests that the dominant mechanism at 1.33 % dosage may be related to improvements in the interfacial transition zone [ITZ] and providing crack-arresting or crack-deflecting capabilities, which disproportionately benefit flexural strength over compressive strength (25). At the higher 2.23 % dosage, the overriding effect becomes bulk matrix densification, which powerfully boosts compressive strength but offers diminishing returns for flexural performance, thus lowering the F/C ratio.

się ze znacznym pogorszeniem urabialności i stabilności objętościowej. Poprawa struktury porów jest podstawowym mechanizmem odpowiedzialnym zarówno za pożądany wzrost wytrzymałości, jak i niepożądany wzrost skurczu podczas wysychania.

3. Zalecenia dotyczące optymalnego składu: optymalizacja wyłącznie pod kątem wytrzymałości na ściskanie jest błędnym podejściem w przypadku zastosowań związanych z iniekcją, gdzie stabilność objętościowa i wytrzymałość na odkształcenia mają kluczowe znaczenie. Chociaż udział 2,23% n-CC zapewnił najwyższą wytrzymałość, związany z nią wzrost skurczu suszenia o 108,5% stwarza niedopuszczalne ryzyko pęknięcia i utraty przyczepności. Dlatego zaleca się udział 1,33% n-CC, jako najskuteczniejszą recepturę. Przy tej zawartości materiał osiąga maksymalny wzrost stosunku F/C – kluczowej cechy dla przeciwdziałania rozprzestrzenianiu się pęknięć w naprawianych konstrukcjach – jednocześnie utrzymując niekorzystny wpływ na konsystencję i skurcz w bardziej akceptowalnych granicach, w porównaniu z wyższymi udziałami.

Praca ta stanowi praktyczne wskazówki dla inżynierów w celu opracowywania trwalszych i bardziej niezawodnych zapraw do naprawy infrastruktury krytycznej, kładąc nacisk na przejście od filozofii projektowania skoncentrowanej na wytrzymałości do filozofii zrównoważonej wydajności. Należy jednak zauważyć, że te optymalne parametry zostały uzyskane w ramach ścisłych laboratoryjnych procedurach mieszania; zastosowania w terenie na dużą skalę mogą wymagać dalszej weryfikacji właściwości reologicznych.

6. Implementacje inżynieryjne i perspektywy na przyszłość

Niniejsze badania podkreślają konieczność przyjęcia podejścia holistycznego, opartego na mechanizmach projektowania nanomodyfikowanych materiałów budowlanych. Ustalenia stanowią jasną wskazówkę dla inżynierów pragnących wykorzystać zalety n-CC w zastosowaniach związanych z iniekcjami, przy jednoczesnym ograniczeniu związanych z tym zagrożeń.

Przyszłe badania powinny skupiać się na kilku kluczowych obszarach.

1. Inżynieria powierzchni: opracowanie funkcjonalizowanego n-CC o zmodyfikowanej powierzchni w celu poprawy jego dyspersji i zmniejszenia zapotrzebowania na wodę, co pozwoli poprawić związek między zwiększeniem wytrzymałości a utratą urabialności.
2. Efekty synergiczne: badanie połączenia n-CC z dodatkami zmniejszającymi skurcz lub środkami ekspansywnymi w celu stworzenia kompozytu, który oferuje zarówno wysoką wytrzymałość, jak i doskonałą stabilność objętościową.
3. Wydłużenie trwałości: ocena wydajności zoptymalizowanej zaprawy w realnych warunkach eksploatacyjnych, w tym wpływ obciążenia zmęczeniowego, wnikania substancji chemicznych

5. Conclusions and optimal dosage recommendation

This study systematically investigated the influence of n-CC on the properties of a HVFA grout. Based on a multi-criteria assessment of the conflicting performance outcomes, the following conclusions are drawn.

1. Mechanism of action: n-CC enhances the performance of HVFA cement primarily by acting as a nucleation agent to accelerate hydration and as a nanofiller to create a denser, more uniform C-S-H matrix.
2. Performance trade-offs: The benefits of nano-modification [enhanced mechanical properties] come at a significant cost to workability and volumetric stability. The refinement of the pore structure is the underlying mechanism responsible for both the desired increase in strength and the undesirable increase in drying shrinkage.
3. Optimal dosage recommendation: Solely optimizing for compressive strength is a flawed approach for grouting applications where volumetric stability and toughness are paramount. While the 2.23 % n-CC dosage yielded the highest strength, the associated 108.5 % increase in drying shrinkage introduces an unacceptable risk of cracking and bond failure. Therefore, we recommend a 1.33 % n-CC dosage as the most effective overall formulation. At this content, the material achieves a maximal increase in the F/C ratio - a critical attribute for resisting crack propagation in repaired structures - while keeping the adverse effects on fluidity and shrinkage within more manageable limits compared to higher dosages.

This work provides a practical framework for engineers to develop more durable and reliable grouts for critical infrastructure repair, emphasizing a shift from a strength-centric to a balanced performance design philosophy. However, it should be noted that these optimal parameters are derived under strict laboratory mixing protocols; large-scale field applications may require further rheological calibration.

6. Engineering implications and future outlook

This research underscores the necessity of a holistic, mechanism-driven approach to designing nano-modified construction materials. Our findings provide a clear guide for engineers seeking to leverage the benefits of n-CC in grouting applications while mitigating its inherent risks.

Future research should be directed towards several key areas:

1. 1. Surface engineering: Development of surface-modified or functionalized n-CC to improve its dispersion and reduce its water demand, thereby uncoupling the link between strength enhancement and workability loss.
2. 2. Synergistic admixtures: Investigating the combination of n-CC with shrinkage-reducing admixtures or expansive agents

oraz cykli zamrażania i rozmrażania, w celu potwierdzenia jej długoterminowej trwałości.

4. Zrównoważony rozwój: dalsze badania nad wykorzystaniem alternatywnych materiałów cementowych [SCM] w dużych ilościach oraz n-CC w celu zminimalizowania udziału klinkieru w cemencie, co przyczyni się do opracowania bardziej zrównoważonych materiałów budowlanych.
5. Procedury mieszania do zastosowań w terenie: jak podkreślono w omówieniu preparatyki próbek, osiągnięcie optymalnej, jednolitej dyspersji n-CC opiera się obecnie na mieszaniu z dużą prędkością w skali laboratoryjnej. Przyszłe badania muszą wypełnić lukę między warunkami laboratoryjnymi a warunkami w terenie poprzez opracowanie technik dyspersji lub łatwo dyspergujących się preparatów n-CC [np. wstępnie zdyspergowanych płynnych domieszek] dostosowanych do konwencjonalnego przemysłowego sprzętu do iniekcji.

Dzięki podjęciu tych działań można w pełni wykorzystać potencjał nanomodyfikacji w tworzeniu zrównoważonych materiałów infrastrukturalnych nowej generacji, o wysokiej wydajności.

Konflikt interesów

Autorzy oświadczają, że nie występuje u nich konflikt interesów.

Literatura / References

1. Q. Fu, Z. R. Zhang, X. Zhao, W. R. Xu, D. T. Niu, Effect of nano calcium carbonate on hydration characteristics and microstructure of cement-based materials: A review. *J. Build. Eng.* **50**, 104220 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2022.104220>
2. T. Y. Wang, J. Q. Gong, B. Chen, X. Gong, W. L. Guo, Y. Zhang, F. L. Li, Mechanical Properties and Shrinkage of Ultrahigh-Performance Concrete Containing Lithium Carbonate and Nano-Calcium Carbonate. *Adv. Civ. Eng.* **2021**(1), 6646272 (2021). <https://doi.org/10.1155/2021/6646272>
3. S. Zhang, W.-G. Qiao, Y. Wu, Z.-W. Fan, L. Zhang, Optimization of microfine-cement-based slurry containing microfine fly ash and nano-CaCO₃ for microfracture grouting. *B. Eng. Geol. Environ.* **80**(6), 4821-4839 (2021). <https://doi.org/10.1007/s10064-021-02199-1>
4. Q. S. Chen, G. Yan, X. S. Zhuang, A. Pain, Dynamic characteristics and microstructural study of nano calcium carbonate modified cemented soil under different salt water solutions. *Transport. Geotech.* **32**, 100700 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.trgeo.2021.100700>
5. J. B. Zhao, J. C. Feng, Y. F. Du, Z. Y. Yan, X. G. Li, J. Y. Qin, M. Su, M. Yang, Alkalinity control in sludge propels the conversion of concrete slurry waste into micro- and nano-sized biogenic CaCO₃. *Water Sci. Technol.* **90**(3), 1070-1081 (2024). <https://doi.org/10.2166/wst.2024.255>
6. L. J. McDonald, W. Afzal, F. P. Glasser, Evidence of scawtite and tilleyite formation at ambient conditions in hydrated Portland cement blended with freshly-precipitated nano-size calcium carbonate to reduce greenhouse gas emissions. *J. Build. Eng.* **48**, 103906 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2021.103906>
7. H. Lu, W. H. Zhao, Y. Y. Fu, S. K. Ma, Z. Lu, R. F. Yang, Z. Ding, C. Shi, Enhancing anti-carbonation properties of oil well cement slurry through nanoparticle and cellulose fiber synergy. *Constr. Build. Mater.* **450**, 138578 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.138578>

to create a composite system that offers both high strength and excellent volumetric stability.

3. 3. Long-term durability: Evaluating the performance of the optimized grout under realistic service conditions, including fatigue loading, chemical ingress, and freeze-thaw cycling, to validate its long-term efficacy.
4. 4. Sustainability: Further exploring the use of high-volume supplementary cementing materials [SCMs] and n-CC to minimize the clinker factor in cement, contributing to the development of more sustainable construction materials.
5. 5. Upscaling of mixing protocols for field application: As highlighted by the sample preparation procedure, achieving optimal uniform dispersion of n-CC currently relies on laboratory-scale high-speed mixing. Future research must bridge the gap between laboratory conditions and on-site application by developing field-compatible dispersion techniques or easily dispersible n-CC formulations [e.g., pre-dispersed liquid admixtures] tailored for conventional industrial grouting equipment.

By pursuing these avenues, the full potential of nano-modification in creating next-generation, high-performance, and sustainable infrastructure materials can be realized.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

8. Z. C. Ren, Y. Y. Liu, L. W. Yuan, C. Q. Luan, J. B. Wang, X. Cheng, Z. H. Zhou, Optimizing the content of nano-SiO₂, nano-TiO₂ and nano-CaCO₃ in Portland cement paste by response surface methodology. *J. Build. Eng.* **35**, 102073 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2020.102073>
9. T. Li, H. Q. Yang, X. H. Yan, M. L. He, H. J. Gu, L. M. Yu, Surface crack treatment of concrete via nano-modified microbial carbonate precipitation. *J. Inf. Pres. Resil.* **5**(1), 2 (2024). <https://doi.org/10.1186/s43065-024-00095-y>
10. T. Meng, Z. J. Lai, X. F. Yang, D. W. Dai, Y. Z. Jia, H. Y. Yu, An approach to effectively improve the properties of recycled concrete aggregate and recycled brick aggregate by micro-nano particle reconstruction. *Constr. Build. Mater.* **421**, 135669 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.135669>
11. M. L. Cao, X. L. Yuan, X. Ming, C. P. Xie, Effect of High Temperature on Compressive Strength and Microstructure of Cement Paste Modified by Micro- and Nano-calcium Carbonate Particles. *Fire Technol.* **58**(3), 1469-1491 (2022). <https://doi.org/10.1007/s10694-021-01211-0>
12. M. G. Parvan, G. Voicu, A. I. Badanoiu, A. I. Nicoara, E. Vasile, CO₂ Sequestration in the Production of Portland Cement Mortars with Calcium Carbonate Additions. *Nanomaterials.* **11**(4), 875 (2021). <https://doi.org/10.3390/nano11040875>
13. J. X. Cai, Y. Liu, H. C. Cao, C. M. Zhang, K. Y. Mei, X. W. Cheng, Hydration mechanism of cement in natural gas hydrate layer regulated by dodecanol @ spherulite-type calcium carbonate phase change composite materials. *Constr. Build. Mater.* **456**, 139252 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.139252>
14. H. L. Wang, D. Ma, S. H. Liu, X. M. Guan, J. P. Zhu, Study on the effect of nano-calcium carbonate used to improve carbonation activity of low calcium carbonatable binder. *Constr. Build. Mater.* **474**, 141070 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2025.141070>
15. L. Zhang, M. Bian, Z. Xiao, Y. Wang, K. Xu, B. Han, H. Huang, Using nano-CaCO₃ and ceramic tile waste to design low-carbon ultra high performance concrete. *Nanotech. Rev.* **13**(1), 20230198 (2024). <https://doi.org/10.1515/ntrev-2023-0198>
16. F. Gao, J. C. Feng, Z. Y. Yan, M. F. Zhang, J. Y. Qin, Y. Zhang, M. Yang, Weak electric field strengthens the β-oxidation degradation of fatty acids by activated sludge to produce micro-nano CaCO₃. *J. Environ. Chem. Eng.* **12**(4), 113219 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.113219>
17. S. Chen, Q. Liu, X. Y. He, Y. Su, B. Zhang, H. Xu, One-step synthesis of nanoscale anhydrous calcium sulfate whiskers: direct conversion of calcium carbonate by mixed acid with microemulsion method. *J. Nanopart. Res.* **24**(1), 1-5 (2022). <https://doi.org/10.1007/s11051-021-05387-y>
18. H. Sharma, D. K. Ashish, Nano CaCO₃ for enhancing properties of cement-based materials: a comprehensive review. *J. Sust. Cem. Based Mater.* **12**(12), 1475-1494 (2023). <https://doi.org/10.1080/21650373.2023.2233512>
19. L. Yan, H. Wang, X. Jin, H. Zhan, J. Pan, Preparation Process, Surface Modification and Application Progress of Nano-calcium Carbonate. *Mater. Res.* **4**(1), (2025). <https://doi.org/10.57237/j.mater.2025.01.001>
20. Q. Yang, Q. Yang, X. Peng, K. Xia, B. Xu, A review of the effects of nanomaterials on the properties of concrete. *Buildings.* **15**(13), 2363 (2025). <https://doi.org/10.3390/buildings15132363>
21. M. A. O. Mydin, P. Jagadesh, A. Bahrami, A. Dulaimi, Y. O. Özkılıç, M. M. A. B. Abdullah, R. P. Jaya, Use of calcium carbonate nanoparticles in production of nano-engineered foamed concrete. *J. Mater. Res. Technol.* **26**, 4405-4422 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.08.106>
22. H. Li, L. Li, N. Zhang, Q. Feng, Hybrid effect of polyethylene fibre and nano-calcium carbonate on the flowability and strength of a geopolymer composite. *Mag. Concr. Res.* **76**(4), 188-200 (2023). <https://doi.org/10.1680/jmacr.23.00090>
23. S. Han, F. Qiu, Y. Zhao, Research on the influence of nano calcium carbonate on the durability of building concrete. *Int. J. Microst. Mater. Prop.* **16**(5), 334-347 (2023). <https://doi.org/10.1504/IJMMP.2023.130578>
24. S. Maheswaran, A. R. Murthy, V. R. Kumar, A. Karunanithi, Characterisation studies on the particle size effect of calcium carbonate in high-strength concrete. *Mag. Concr. Res.* **73**(13), 661-673 (2021). <https://doi.org/10.1680/jmacr.19.00375>
25. D. Shen, J. Kang, H. Shao, C. Liu, M. Li, X. Chen, Cracking failure behavior of high strength concrete containing nano-CaCO₃ at early age. *Cem. Concr. Comp.* **139**, 104996 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2023.104996>