

Barbara ZAJĄC, Irena GOŁĘBIOWSKA

e-mail: zajacbar@poczta.onet.pl

Katedra Konstrukcji Budowlanych, Wydział Budownictwa, Architektury i Inżynierii Środowiska, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, Bydgoszcz

## Procesy odtwórcze w materiałach cementowych

### Wstęp

W inżynierii materiałowej stosuje się podział materiałów inżynierskich (pod względem ich budowy) na następujące grupy: metale i ich stopy, ceramika, polimery i kompozyty.

Obecne materiały inżynierskie były i są projektowane na podstawie paradygmatu *ochrona przed uszkodzeniem*, związanego z poprawą wytrzymałości i niezawodności materiałów. Materiały są projektowane i wykonywane w taki sposób, aby powstawanie i rozprzestrzenianie się uszkodzeń (jako funkcji obciążeń i/lub czasu) było opóźniane maksymalnie jak tylko jest to możliwe. Uszkodzenie jest tutaj definiowane jako obecność mikroskopowych lub makroskopowych rys w materiale (których wcześniej nie było). Poziom uszkodzenia może być wartością stałą lub może wzrastać, lecz nigdy nie zmniejszy się samoczynnie.

Nowa alternatywna koncepcja projektowania materiałów efektywnych i niezawodnych zakłada wprowadzenie do fazy projektowania dodatkowej funkcji – zarządzania uszkodzeniami. Zarządzanie uszkodzeniami oznacza projektowanie materiałów z możliwością natychmiastowego *wyleczenia* uszkodzenia podczas ich użytkowania. Koncepcja ta dopuszcza możliwość powstawania rys, a materiał ma zdolność do samonaprawy rys i odtworzenia swojej funkcjonalności. Takie zarządzanie uszkodzeniami spotykane jest już w materiałach naturalnych, takich jak np.: tkanka skóry lub kość [Hager i in., 2010]. W przyrodzie samoleczenie może występować na poziomie pojedynczych molekuł (naprawa DNA) albo na poziomie makroskopowym (np. zrost złamanych kości). Ta nowa koncepcja projektowania materiałów z funkcją zarządzania uszkodzeniami spełnia kryteria rozwoju zrównoważonego [Zajac i in., 2012].

Ze względu na mały wymiar atomów i brak kierunkowości w wiązaniach chemicznych samoleczenie metali jest trudniejsze niż w przypadku innych materiałów. Obecnie znane metody samoleczenia metali pozwalają na naprawę tylko niewielkich uszkodzeń [Hager i in., 2010].

Polimery i kompozyty są najczęściej badanymi materiałami w zakresie samoleczenia. Spowodowane jest to łatwością odtworzenia funkcjonalności i modyfikacji systemów polimerowych [Hager i in., 2010].

Materiały cementowe (w tym beton), należące do grupy materiałów ceramicznych, zasługują na specjalną uwagę ze względu na ich wysoki potencjał do samoleczenia. Materiały te zawierają *mikroziorniki* rozproszonych, nieshydryzowanych cząstek cementu, potrzebne do realizacji procesu samoleczenia.

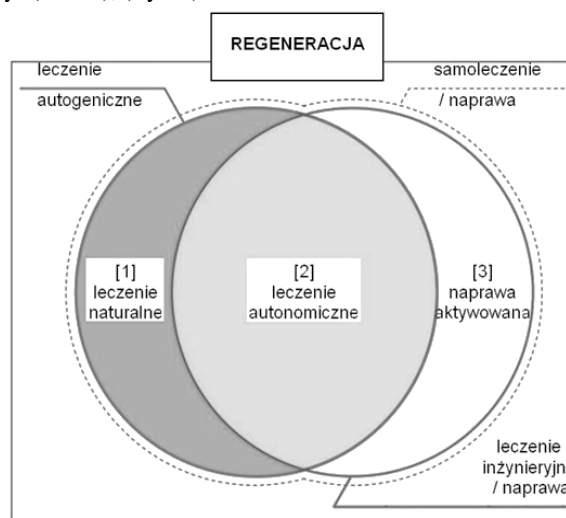
W pracy przedstawiono podstawowe definicje procesów odtwórczych dotyczące samoleczenia i samonaprawy materiałów cementowych, w szczególności betonu. Opisano również główne metody samoleczenia betonu.

### Definicje pojęć: samoleczenie/samonaprawa

W literaturze przedmiotu istnieje wiele różnych definicji dotyczących samoleczenia i samonaprawy. Na szczególną uwagę zasługuje praca [Frey i in., 2013], w której dokonano szerokiego przeglądu istniejących prac na temat technologii samoleczenia i samonaprawy w takich dziedzinach jak: inżynieria oprogramowania, inżynieria materiałowa, mechanika, elektronika, robotyka i inne. Według [Frey i in., 2013] samoleczenie oznacza, że składniki systemu leczą uszkodzenie od wewnątrz (np. wypełnienie rysy środkiem rozproszonym w matrycy betonu), natomiast samonaprawa oznacza, że sam system jest zdolny do naprawy lub konserwacji, bez ingerencji z zewnątrz (np. automatyczna wymiana uszkodzonej części robota).

Japoński Instytut Betonu (JCI) [de Rooij i in., 2013] zaproponował następujące podstawowe definicje dotyczące samolecze-

nia/samonaprawy (*self-healing/repairing*) betonu (Rys.1): leczenie naturalne (1), leczenie autonomiczne (2), naprawa aktywowana (3). Leczenie naturalne (1) i leczenie autonomiczne (2) to leczenie autogeniczne (1+2). Leczenie autonomiczne (2) i naprawa aktywowana (3) to leczenie inżynieryjne/naprawa (2+3) (rys 1). Samoleczenie/samonaprawa obejmuje wszystkie działania dotyczące zamykania rys (1+2+3), (Rys. 1):



Rys.1. Schemat służący do wyjaśnienia terminologii samoleczenia [de Rooij i in., 2013]

- Powrót do stanu początkowego, regeneracja (*recovery*) – zbiór wszystkich metod umożliwiających poprawę własności użytkowych uszkodzonych betonów.
- Leczenie naturalne (*natural healing*) (1) – zamykanie rys w betonie polega na ich wypełnianiu i uszczelnianiu w wyniku reakcji chemicznych (to znaczy późnej hydratacji i karbonatyzacji - reakcje te są nieodłączną cechą betonu) i na mechanicznym uszczelnianiu ich powierzchni.
- Leczenie autonomiczne (*autonomic healing*) (2) – możliwość leczenia rys w betonie przy zastosowaniu dodatków. Dodatki takie jak np. pył lotny i specjalne składniki ekspansywne, geomateriały, nieshydryzowane żywice epoksydowe oraz włókna wzmacniające materiały cementowe są celowo wprowadzane wcześniej do mieszanki betonowej.
- Naprawa aktywowana (*activated repairing*) (3) – naprawa automatyczna przy zastosowaniu urządzeń zawierających zwykłe czujniki i układy uruchamiające. Funkcję naprawczą pełnią różne substancje pochodzące od oryginalnych składników betonu. W tym rodzaju naprawy stosuje się materiały i systemy inteligentne. Według [Mihashi i in., 2012] materiały i systemy inteligentne charakteryzują się tym, że bez interwencji z zewnątrz wykrywają i lokalizują rysy, oceniają jakie działania i kiedy powinny zostać podjęte; podejmują naprawę rys.
- Leczenie autogeniczne (*autogenous healing*) (1+2) – naturalny proces wypełniania i uszczelniania rys bez żadnych działań zewnętrznych.
- Leczenie inżynieryjne/naprawa (*engineered healing/repairing*) (2+3) – specjalnie opracowane metody dotyczące wypełniania i uszczelniania rys. Do mieszanki betonowej wprowadzane są wcześniej zaprojektowane i spełniające określone funkcje materiały lub urządzenia leczące.

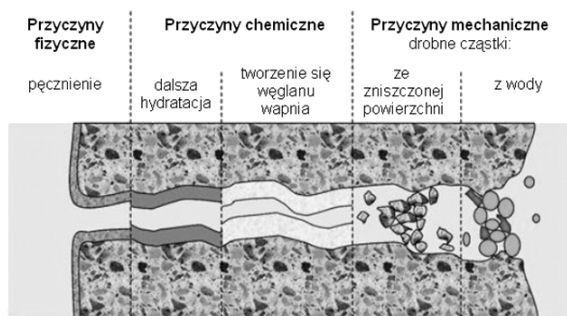
- Samoleczenie/samonaprawa (*selfhealing/repairing*) (1+2+3) – proces wypełniania i uszczelniania rys, zachodzący automatycznie *in situ* bez udziału żadnych działań pracowników.

Naprawa (*repairing*) – usuwanie uszkodzeń, wymagające prac wykonywanych *in situ* przez pracowników, zgodnie z przygotowanym projektem.

## Metody samoleczenia betonu

Na podstawie dokonanego przeglądu literatury metody samoleczenia betonu mogą być sklasyfikowane następująco: metody naturalne, biologiczne, chemiczne i specjalne.

**W metodach naturalnych** wyróżnia się trzy podstawowe przyczyny powodujące zamykanie się rys: przyczyna fizyczna, chemiczna i mechaniczna (rys. 2).



Rys.2. Przyczyny samoleczenia naturalnego [de Rooij, 2013]

**Przyczyna fizyczna** związana jest z pęcznieniem shydratyzowanego zaczynu cementowego na powierzchniach rys.

**Przyczyny chemiczne:** dalsza hydratacja nieshydratyzowanych cząstek cementu (który dotąd nie przereagował z powodu braku wody) oraz wytrącanie się węglanu wapnia.

**Przyczyny mechaniczne** to obecność drobnych cząstek zawartych w wodzie, którą wypełniona jest rysa oraz istnienie małych cząstek betonu pochodzących z uszkodzenia powierzchni rys [Mihashi i in., 2012; de Rooij i in., 2013].

**W metodach biologicznych** bada się możliwość stosowania mikroorganizmów, które w sposób bardziej intensywny niż w metodzie naturalnej umożliwiają wydzielanie się węglanu wapnia  $\text{CaCO}_3$  jako czynnika leczącego. Do mieszanki betonowej wprowadzane są zarodniki bakterii wraz z pożywieniem (np. mleczan wapnia, moczany) umieszczone w kapsułkach [Jonkers, 2011; Wu i in., 2012; Tittelboom i in. 2013].

**W metodach chemicznych** do mieszanki betonowej wprowadzane są związki chemiczne (metakrylan metylu, cjanoakrylan etylu tzw. klej super glue, żywice akrylowe i epoksydowe) o odpowiednich właściwościach klejących (lepkość, szybkość twardnienia), które są umieszczane w kapsułkach, rurkach lub sieciach naczyń [Li i in., 2007; 2012; Wu i in. 2012; Tittelboom i in., 2013].

**Do metod specjalnych** samonaprawy zaliczono: stosowanie dodatków mineralnych [Ahn i in., 2010; Li i in., 2012; Mihashi i in. 2012; Tittelboom i in., 2013], stosowanie materiałów z pamięcią kształtu [Mihashi i in., 2012; Wu i in., 2012] oraz specjalnie zaprojektowany samoleczący się beton - ECC (*Engineered Cementitious Composite*) [Li i in., 2007; 2012; Tittelboom i in., 2013].

**Dodatki mineralne** (środki ekspansywne, geomateriały i aktywne środki w postaci różnych węglanów) wprowadzane są do mieszanki betonowej. Beton bada się pod kątem możliwości samozamykania rys. Ustalono, że tylko w obecności wody wprowadzone do betonu środki ekspansywne rozszerzają się, geomateriały pęcznieją, natomiast środki chemiczne wytrącają się w rysie, przyczyniając się do leczenia betonu.

**Materiały z pamięcią kształtu** (stopy SMA (*Shape Memory Alloy*) oraz polimery). Materiały SMA mają tę właściwość, że np.: w przypadku zastosowania ich w belkach jako prętów zbrojeniowych, po powsta-

niu rys w belce pod wpływem obciążenia, rysy te po odciążeniu belki ulegną mechanicznemu zamknięciu na skutek skrócenia prętów SMA.

**ECC** – specjalnie zaprojektowany beton kompozytowy, składający się z cementu, popiołu lotnego, piasku, włókien (najczęściej polimerowych), superplastyfikatora, oraz małej ilości wody. Beton ECC projektowany jest w taki sposób aby uzyskać ekstremalnie wąskie rysy (o szerokości poniżej 50 mikrometrów). Te wąskie rysy powodują powstawanie sił dyfuzyjnych, które kierują wolne jony wapnia w kierunku rys i wspomagają tworzenie się produktów uszczelniających w rysach tylko w obecności wody i dwutlenku węgla. W betonie tym w sposób naturalny występują procesy pucolanowe, karbonatacji i hydratacji nieshydratyzowanych dotąd ziaren cementu.

Podsumowując można stwierdzić, że do leczenia naturalnego mogą być zaliczone metody naturalne, do leczenia autonomicznego – metody biologiczne, chemiczne i dodatki mineralne a do leczenia inżynierskiego/napraw – SMA i ECC.

## Wnioski

- Chociaż idea stosowania metod samoleczenia/samonaprawy, inspirowana przez przyrodę, w rozwiązywaniu problemów technicznych, powstała już pod koniec minionego wieku to badania w tym zakresie są nadal w stanie początkowym.
- Metody samoleczenia materiałów cementowych są w dalszym ciągu na etapie badań laboratoryjnych. Dopiero badania aplikacyjne mogłyby zdecydować o tym, czy samoleczenie jest tylko pomysłem *science-fiction*, czy też innowacyjnym sposobem leczenia materiałów.
- Samoleczenie materiału będzie redukowało wymagane działania, takie jak konserwacja i naprawy interwencyjne w celu zapewnienia utrzymania funkcjonalności materiału, utrzymania go w dobrym stanie i wydłużeniu życia. Koncepcja projektowania materiałów z funkcją zarządzania uszkodzeniami jest ważnym krokiem w kierunku spełnienia kryteriów rozwoju zrównoważonego.

## LITERATURA

- Ahn T., Kishi T., (2010) Crack self-healing behavior of cementitious composites incorporating various mineral admixtures. *J. Adv. Concrete Technol.*, 8(2), 171-186. DOI: 10.3151/jact.8.171
- Frei R., Mc William R., Derrick B., Purvis A., Tiwari A., Serugendo G., (2013). Self-healing and self-repairing technologies. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 69, 1033-1061. DOI: 10.1007/s00170-013-5070-2
- Hager D., Greil P., Leyes Ch., Van der Zwaag S., Schubert U.S., (2010). Self-healing materials. *Adv. Materials*, 5424-5430. DOI: 10.1002/adma.201003036
- Jonkers H.M., (2011). Bacteria-based self-healing concrete. *Heron*, 56, 1/2, 1-12
- Li V.C., Yang E.H., (2007). *Self-healing in concrete materials. An Alternative Approach to 20 Centuries of Materials Science*, Springer
- Li V.C., Herbert E., (2012). Robust the self-healing for sustainable infrastructure. *J. Adv. Concrete Technol.*, 10, 207-218. DOI: 10.3151/jact.10.207
- Mihashi H., Nishiwaki T., (2012) Development of engineered self-healing and self-repairing concrete – state of the art report. *J. Adv. Concrete Technol.*, 10, 170-184. DOI: 10.3151/jact.10.170
- de Rooij M., Van Tittelboom K., De Belie N., Schlangen, E. (Eds.), (2013). State-of-the-Art Report of RILEM Technical Committee 221-SHC: *Self-healing phenomena in cement-based materials*. Springer
- Tittelboom K.V., Nele de Belie, (2013). Self-healing in cementitious materials – a review. *Materials*, 6, 2182- 2217; DOI: 10.3390/ma6062182
- Wu M., Johanness B., Geiker M., (2012). A review: self-healing in cementitious materials and engineered cementitious composite as a self-healing material. *Constr. Build. Materials*, 28, 571-583. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2011.08.086
- Zając B., Gołębiowska I., (2012). Ocena cyklu życia konstrukcji betonowej. *Inż. Ap. Chem.*, 51(5), 265-267