



**Politechnika
Śląska**



**Wydział
Budownictwa**

Dyscyplina naukowa Inżynieria Lądowa, Geodezja i Transport

ROZPRAWA DOKTORSKA

mgr inż. Agnieszka Kocot

**MOŻLIWOŚĆ ALTERNATYWNEGO ZAGOSPODAROWANIA ODPADÓW
Z TWORZYW SZTUCZNYCH JAKO KRUSZYWO W KOMPOZYTACH
O SPOIWIE CEMENTOWYM LUB GEOPOLIMEROWYM**

Promotor:

dr hab. inż. Tomasz Ponikiewski, prof. PŚ

Promotor pomocniczy:

Dr inż. Aleksandra Kostrzanowska-Siedlarz

Spis treści

1	Wstęp	7
1.1	Wprowadzenie	7
1.2	Charakterystyka tworzyw sztucznych.....	8
1.3	Gospodarka odpadami w Polsce i na świecie	10
1.4	Produkcja cementu a CO ₂	18
2	Stan wiedzy	21
2.1	Wpływ dodatku tworzywa sztucznego PET na parametry zapraw i betonów.....	21
2.1.1	Wytrzymałość na ściskanie.....	22
2.1.2	Wytrzymałość na zginanie.....	38
2.1.3	Inne badania.....	43
2.1.4	Charakterystyka spoiw aktywowanych alkalicznie.....	55
2.1.5	Modyfikacja tworzywa sztucznego.....	58
3	Podsumowanie analizy literatury	60
4	Cel, tezy oraz zakres pracy.....	61
4.1	Cel pracy	61
4.2	Tezy pracy	61
4.3	Zakres pracy	62
5	Charakterystyka badań, materiały	63
5.1	Koncepcja badań	63
5.2	Rodzaje kompozytów	65
5.2.1	Kompozyty cementowe	65
5.2.2	Kompozyty ze spoiwem aktywowanym alkalicznie	66
5.3	Charakterystyka materiałów	67
5.3.1	Tworzywo sztuczne	67
5.3.2	Spoivo cementowe.....	69
5.3.3	Metakaolin (MK).....	69
5.3.4	Mielony granulowany żużel wielkopiecowy (GGBFS)	70
5.3.5	Kruszywo naturalne	70
5.3.6	Woda	70
5.3.7	Aktywator chemiczny	70
5.4	Metodologia badań	71
5.4.1	Wpływ rodzaju odpadów z tworzywa sztucznego na zaprawy	71
5.4.2	Wpływ frakcji płatków PET na zaprawy	75
5.4.3	Energia pęknięcia na podstawie PN-EN 14158:2005	78

5.4.4	Mrozoodporność na podstawie PN-B-06265:2018-10.....	79
5.4.5	Przepuszczalność chlorków	83
5.4.6	Modyfikacja chemiczna płatków PET	87
5.4.7	Modyfikacja mechaniczna płatków PET	87
5.4.8	Zaprawy bezcementowe	90
6	Wyniki badań	97
6.1	Wpływ rodzaju odpadów tworzywa sztucznego na właściwości zapraw	97
6.1.1	Gęstość	97
6.1.2	Rozpływ.....	98
6.1.3	Zawartość powietrza	100
6.1.4	Wytrzymałość na zginanie.....	101
6.1.5	Wytrzymałość na ściskanie.....	102
6.1.6	Analiza statystyczna	104
6.1.7	Analiza SEM zapraw	105
6.1.8	Wnioski.....	107
6.2	Wpływ frakcji płatków PET na właściwości zapraw	107
6.2.1	Gęstość	108
6.2.2	Wytrzymałość na zginanie.....	109
6.2.3	Wytrzymałość na ściskanie.....	111
6.2.4	Wnioski.....	114
6.3	Energia pękania	115
6.3.1	Wyniki	115
6.3.2	Wnioski.....	115
6.4	Mrozoodporność.....	116
6.4.1	Wyniki dla próbek – belek.....	117
6.4.2	Wyniki dla próbek – sześcianów	130
6.4.3	Sześciany poddane procesowi suszenia	133
6.4.4	Wnioski.....	136
6.5	Przepuszczalność chlorków	137
6.5.1	Wyniki	137
6.5.2	Wnioski.....	138
6.6	Modyfikacja chemiczna płatków PET	139
6.6.1	Gęstość	139
6.6.2	Wytrzymałość na zginanie.....	141

6.6.3	Wytrzymałość na ściskanie.....	142
6.6.4	Analiza SEM płatków PET.....	142
6.6.5	Analiza EDS.....	146
6.6.6	Wnioski.....	155
6.7	Modyfikacja mechaniczna płatków PET.....	155
6.7.1	Belki małe 12x12x61 mm.....	155
6.7.2	Belki duże 40x40x160 mm.....	157
6.7.3	Wnioski.....	158
6.8	Zaprawy bezcementowe.....	158
6.8.1	Substytucja spoiwa cementowego.....	158
6.8.2	Zaprawy geopolimerowe z dodatkiem różnych aktywatorów.....	166
6.8.3	Zaprawy aktywowane alkalicznie.....	170
6.9	Porównanie badań.....	194
7	Wnioski końcowe.....	196
8	Podsumowanie.....	200
9	Realizacja projektu.....	201
10	Bibliografia.....	202

AAM	-	(<i>Alkali Activated Materials</i>) Materiały aktywowane alkalicznie
BEC	-	(<i>Backscattered Electron Composition</i>) Elektron wstecznie rozproszony
c/k	-	Stosunek masowy cementu do kruszywa
c/k	-	Wskaźnik masowy cementu do kruszywa
C-A-S-H	-	Krystaliczna forma uwodnionego krzemianu glinowo-wapniowego
C-(N)-A-S-H	-	Krystaliczna forma uwodnionego krzemianu glinowo-wapniowego (sodowego)
C-S-H	-	Uwodniony krzemian wapnia
CEM I 42,5 R	-	Cement portlandzki o klasie wytrzymałości 42,5 i wysokiej wytrzymałości wczesnej
CEM I-V	-	Rodzaj cementu
D	-	Średnica rozplywu mieszanki [mm]
EDS	-	(<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>) rodzaj detektora w mikroskopie elektronowym
F	-	Wartość krytyczna statystyki
f_c	-	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]
$f_{c,2}$	-	Wytrzymałość na ściskanie po 2 dniach [MPa]
$f_{c,28}$	-	Wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach [MPa]
f_f	-	Wytrzymałość na zginanie [MPa]
$f_{f,2}$	-	Wytrzymałość na zginanie po 2 dniach [MPa]
$f_{f,28}$	-	Wytrzymałość na zginanie po 28 dniach [MPa]
$f_{w,28}$	-	Wytrzymałość wtórna na zginanie po 28 dniach [MPa]
g	-	Przyspieszenie ziemskie [m/s^2]
GGBFS	-	(<i>Ground Granulated Blast Furnace Slag</i>) Mielony granulowany żużel wielkopiecowy
GUS	-	Główny Urząd Statystyczny
h	-	Wysokość, przy której nastąpiło pęknięcie [m]
HDPE	-	Polietylen o wysokiej gęstości
hi	-	Początkowa wysokość spadania stalowej kuli na próbkę [mm]
ht	-	Wysokość spadania stalowej kuli w momencie pęknięcia próbki [mm]
ITZ	-	Strefa w kompozytach na granicy fazy kruszywa i zaczynu
Kr.	-	Kruszywo
m	-	Masa kuli [kg]
MK	-	Metakaolin
MPs	-	Mikroplastik
Ms	-	(<i>Silicate modulus</i>) Moduł alkaliczny
OECD	-	Organizacja Współpracy Gospodarczej i Rozwoju
PET	-	Poli(tereftalan etylenu)
PF	-	PET w formie płatków
PP	-	PET w formie granulatu
PVC	-	Poli(chlorek winylu)
R	-	Współczynnik korelacji wielokrotnej
rPET	-	Poli(tereftalan etylenu) pochodzący z recyklingu
SEM	-	(<i>Scanning Electron Microscope</i>) Skaningowy mikroskop elektronowy
S-W	-	Statystyka testu Shapiro – Wilka
V	-	Prędkość rozchodzenia się fali ultradźwiękowej [m/s]
W	-	Energia pęknięcia [J]
w/c	-	Wskaźnik masowy wody do cementu
w/s, w/b	-	Wskaźnik masowy wody do spoiwa
WPLA	-	Lekkie kruszywo odpadowe z tworzywa sztucznego
ρ	-	Gęstość stwardniałej zaprawy [g/cm^3]
ρ_1	-	Gęstość stwardniałej zaprawy po 24 godzinach od wykonania [g/cm^3]
ρ_{28}	-	Gęstość stwardniałej zaprawy po 28 dniach od wykonania [g/cm^3]
Symbol zaprawy		
(0, 2, 5, 10) P k	-	W badaniu mrozoodporności sześciennie próbki kontrolne, z dodatkiem 0%, 2%, 5%, 10% płatków PET
(0, 2, 5, 10) P m	-	W badaniu mrozoodporności sześciennie próbki poddane cyklicznemu zamrażaniu/rozmarzaniu, z dodatkiem 0%, 2%, 5%, 10% płatków PET
(0, 2, 5, 10)K	-	W badaniu mrozoodporności próbki kontrolne, z dodatkiem 0%, 2%, 5%, 10% płatków PET
(0, 2, 5, 10)M	-	W badaniu mrozoodporności próbki poddane cyklicznemu zamrażaniu/rozmarzaniu, z dodatkiem 0%, 2%, 5%, 10% płatków PET
(10, 20)M (40, 80)	-	Metakaolin aktywowany 10%, 20% roztworem, dojrzewający w 40°C, 80°C
(10, 20)S (20, 40, 80)	-	Mielony granulowany żużel wielkopiecowy aktywowany 10%, 20% roztworem, dojrzewający w 20°C, 40°C, 80°C
(10, 50, -)MK	-	Metakaolin w ilości 10%, 50%, 100% masy spoiwa
(25, 50, 100)C	-	Ilość frakcji PET 4-8 mm, 25%, 50%, 100%
(25, 50, 100)F	-	Ilość frakcji PET 0-4 mm, 25%, 50%, 100%

(6/10)k	-	Ilość obrotów w bębnie Micro-Devala
(M+S)	-	Metakaolin i mielony granulowany żużel wielkopiecowy, stosunek masowy 1:1
0%, K	-	Normowa zaprawa cementowa bez dodatku tworzywa sztucznego, próbka kontrolna
0-1, 1-4, 4-20	-	Frakcje PET w milimetrach
D	-	Dolna część cylindra próbki w badaniu przepuszczalności chlorków
G	-	Górna część cylindra próbki w badaniu przepuszczalności chlorków
HDPE	-	Z dodatkiem rozdrobnionego HDPE
lim	-	Wapno
M(5, 8, 10):1:1	-	Z dodatkiem modyfikowanych mechanicznie płatków PET, gdzie stosunek masowy kule:proszek:PET
MK (5%, 5M) (N+SW)	-	Metakaolin aktywowany 5%, 5M roztworem NaOH+Na ₂ SiO ₃
MK (5%, 5M) N	-	Metakaolin aktywowany 5%, 5M roztworem NaOH
MK (5%, 5M) SW	-	Metakaolin aktywowany 5%, 5M roztworem Na ₂ SiO ₃
P	-	Dodatek 5% płatków PET w zaprawach o spoiwie aktywowanym alkalicznie
PBM (..) (20,40)	-	Z dodatkiem płatków PET modyfikowanych mechanicznie w planetarnym młynie kulowym przez 20, 40 minut
PET	-	Z dodatkiem niemodyfikowanych płatków PET, spoiwo cementowe
PET G	-	Z dodatkiem granulatu PET
PET P	-	Z dodatkiem płatków PET
Pr	-	Przewidywany wynik przepuszczalności chlorków
PVC	-	Z dodatkiem sproszkowanego PVC
S (0, 2, 5, 10) P k	-	W badaniu mrozoodporności sześciennie próbki suszone, kontrolne, z dodatkiem 0%, 2%, 5%, 10% płatków PET
S (0, 2, 5, 10) P m	-	W badaniu mrozoodporności sześciennie próbki suszone, poddane cyklicznemu zamrażaniu/rozmarzaniu, z dodatkiem 0%, 2%, 5%, 10% płatków PET
Ś	-	Środkowa część cylindra próbki w badaniu przepuszczalności chlorków
Śr.	-	Średnia przepuszczalność chlorków dla górnej, dolnej i środkowej części cylindra

1 Wstęp

1.1 Wprowadzenie

Wysoki poziom uprzemysłowienia oraz rozwinięcia cywilizacji ma niezaprzeczalnie silny wpływ na otaczające nas środowisko. W miarę bogacenia się społeczeństwa produkowana jest coraz większa ilość dóbr materialnych, co przekłada się na ilość powstających odpadów. Nadmierna eksploatacja naturalnych złóż prowadzi do degradacji środowiska naturalnego. Do końca roku 2019 jednym z istotnych problemów współczesnego świata było nieprawidłowe gospodarowanie odpadami, głównie tworzywami sztucznymi. Temat był często poruszany na forum publicznym, szczególnie w kontekście fauny morskiej ginącej przez zanieczyszczenie wód lub z powodu nagminnych pożarów nielegalnych wysypisk. Alarmowano, że na Oceanie Indyjskim wytworzyła się tak zwana „mikroplastikowa zupa”, która unosi się na powierzchni oceanu i zagraża środowisku. W celu zmniejszenia ilości odpadów z tworzywa sztucznego wprowadzono opłaty za „reklamówki” w sklepach, część lokali gastronomicznych zrezygnowała z wykorzystania plastikowych słomek.

Na początku roku 2020 sytuacja uległa zmianie. Priorytetem stała się walka z pandemią, a jednorazowe produkty z tworzywa sztucznego (rękawiczki, sztućce) stały się pożądanym, a wręcz deficytowym towarem. W przeciągu kolejnych dwóch lat część świata pochłonął temat wojny. W porównaniu do wymienionych powyżej kwestii, sprawa zanieczyszczenia środowiska tworzywem sztucznym mniej absorbowała opinię publiczną, natomiast nie oznacza to, że problem został rozwiązany.

W części krajów azjatyckich oraz Bliskiego Wschodu problem z prawidłową gospodarką odpadami jest jak najbardziej aktualny. Ze względu na słabo rozwiniętą infrastrukturę przetwarzania odpadów z tworzywa sztucznego są one często składowane poza obszarami wysypisk, zaśmiecając środowisko. Aby zminimalizować ich ilość podejmowane są nowatorskie próby alternatywnego zagospodarowania odpadów z tworzyw sztucznych.

W niniejszej pracy postanowiono sprawdzić zasadność stosowania odpadowego tworzywa sztucznego jako alternatywnego kruszywa w kompozytach cementowych. Ze względu na dostępność materiału oraz po przeprowadzeniu badań wstępnych, opisanych w rozdziałach **5.4.1** oraz **6.1**, zdecydowano się na wykorzystanie tworzywa sztucznego poli(tereftalan etylenu) PET w postaci płatków.

W trakcie trwania studiów doktoranckich uzyskano możliwość wyjechania na staż naukowy do Szwecji. Przez 3 miesiące spędzone na Uniwersytecie Technicznym w Luleå

(*Luleå tekniska universitet*) badania zostały rozszerzone o analizę mikroskopową SEM (*Scanning Electron Microscope*). W czasie odbywania naukowego stażu zagranicznego postanowiono połączyć problem alternatywnego zagospodarowania odpadów z tworzywa sztucznego oraz potrzeby zmniejszenia ilości emitowanego CO₂ związanego z produkcją cementu (poprzez zastosowanie spoiw alternatywnych do cementu). Spoiwem zapraw bezcementowych w przeprowadzonych badaniach był metakaolin (MK) oraz mielony granulowany żużel wielkopiecowy (GGBFS, *Ground Granulated Blast Furnace Slag*).

1.2 Charakterystyka tworzyw sztucznych

Tworzywami sztucznymi nazywa się materiały, które stworzone są głównie z polimerów (naturalnych, syntetycznych lub modyfikowanych) z ewentualnymi dodatkami innych substancji (plastyfikatory, stabilizatory, pigmenty, zmiękczacze, inne substancje modyfikujące) [1,2]. Polimery to związki wielocząsteczkowe, które zbudowane są z połączonych ze sobą jednostek strukturalnych, merów, tworząc łańcuchy polimeryczne [3].

Jednym z syntetycznych tworzyw polimerowych są poliestry, które należą do grupy termoplastycznych polikondensatów. Termin termoplastyczny odnosi się do materiałów, u których w trakcie ogrzewania dochodzi do mięknięcia, aż do plastycznego płynięcia, następnie po ochłodzeniu do temperatury pokojowej ponownie przechodzą w stan zeszklenia lub wysokiej elastyczności [1].

Poliestry to materiały, które otrzymuje się w reakcji polikondensacji wielofunkcyjnych kwasów z alkoholami wielowodorotlenowymi. Dzięki użyciu substratów można uzyskać różne gatunki poliestrów liniowych, takie jak liniowe poliestry alifatyczne, poli(tereftalan butylenu) oraz poli(tereftalan etylenu) [1].

Poli(tereftalan etylenu) został wynaleziony w latach 40-tych ubiegłego wieku [4]. Twórcami są Rex Whinfield oraz Tennant Dickinson, którzy w roku 1941 opatentowali po raz pierwszy swoje odkrycie w Wielkiej Brytanii, natomiast kilka lat później w Urzędzie Patentów i Znaków Towarowych Stanów Zjednoczonych [5,6]. Poli(tereftalan etylenu) (PET) to liniowy poliester glikolu etylenowego, bądź tlenku etylenu oraz kwasu tereftalowego. PET powstaje dzięki dwuetapowemu procesowi polikondensacji stopu. Początkowo pozyskuje się tworzywo o masie cząsteczkowej od 25000 do 30000. Następnie przez okres od 2 do 4 godzin granulowany polimer jest ogrzewany w temperaturze około 280°C. Jest to proces prowadzony w fazie stałej, w trakcie której wzrost masy cząsteczkowej może być niemal dwukrotny [1].

Poli(tereftalan etylenu) jest polimerem krystalicznym o temperaturze zeszklenia 81°C, temperaturze topnienia 264°C i zawartości fazy krystalicznej w granicach od 40% do 75%. Dokładne właściwości PET zależą od zawartości fazy szklistej. Najczęściej materiał o 40% zawartości tej fazy charakteryzuje się znaczną wytrzymałością mechaniczną, sztywnością, dobrą odpornością chemiczną, właściwościami dielektrycznymi i ślizgowymi oraz sztywnością i stabilnością wymiarów. PET jest wrażliwy na działanie stężonych kwasów i zasad, fenoli czy długotrwałego działania gorącej wody. Z PET wytwarzane są metodą wytłaczania folie, pręty, płyty i włókno, metodą wtrysku koła zębate, łożyska, włókna są przędzone ze stopu, natomiast popularne butelki, służące do przechowywania głównie napojów, dwuetapowo metodami wtrysku i rozdmuchiwania. Temperatury wytwarzania poszczególnych produktów wahają się w granicach 260-290°C [1].

W tabeli poniżej (**Tabela 1**) przedstawiono charakterystyczne właściwości poli(tereftalanu etylenu).

Tabela 1. Właściwości fizyczne poli(tereftalanu etylenu)

Właściwość	Jednostka	PET	Źródło
Gęstość	kg/m ³	1380	[1,7–11]
Wytrzymałość na rozciąganie	MPa	42-75	
Wytrzymałość na zginanie	MPa	120	
Moduł sprężystości	MPa	2600-3100	
Temperatura zeszklenia	°C	69-98	
Temperatura topnienia	°C	250-265	
Temperatura mięknięcia wg Vicata	°C	170-185	
Udarność z karbem, 23°C	kJ/m ²	3-6	
Wydłużenie przy zerwaniu	%	50-175	
Chłonność wody	%	0,1	
Skurcz	%	1,6-2,0	

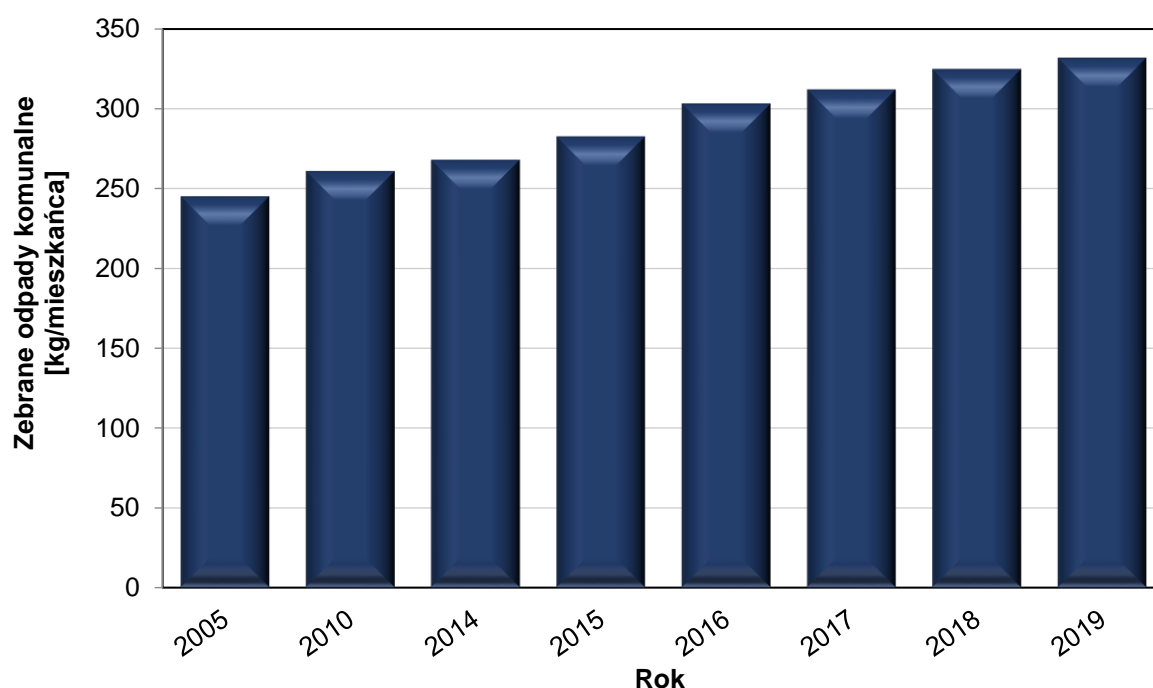
Ze względu na dostępność, stosunkowo niską cenę, higieniczność oraz możliwość zastosowania w wielu działkach przemysłu, tworzywa sztuczne stały się istotną częścią współczesnego społeczeństwa [12].

Tworzywa sztuczne również ulegają procesom starzenia, natomiast w środowisku naturalnym degradacja zachodzi w bardzo wolnym tempie [13]. Materiały te ulegają degradacji fotochemicznej, termicznej, biologicznej, chemicznej, oksydacyjnej, mechanicznej oraz radiacyjnej. W środowisku naturalnym dochodzi najczęściej do fotodegradacji, co prowadzi do utlenienia termicznego. Promieniowanie ultrafioletowe pochodzące ze słońca zapewnia energię potrzebną do przyłączenia atomów tlenu do łańcuchów polimerowych, co sprawia, że tworzywo sztuczne jest bardziej kruche i zaczyna się rozpadać na mniejsze frakcje. Proces ten zachodzi do momentu, w którym tworzywo sztuczne ma na tyle małą masę cząsteczkową, że może zostać zmetabolizowane przez mikroorganizmy [14,15].

Najczęściej utylizacja odpadów z tworzyw sztucznych odbywa się za pomocą jednej z trzech metod: składowania na wysypiskach, spalania z odzyskiem lub bez odzysku energii oraz ponownego wprowadzenia do obiegu (recykling) [14,16,17].

1.3 Gospodarka odpadami w Polsce i na świecie

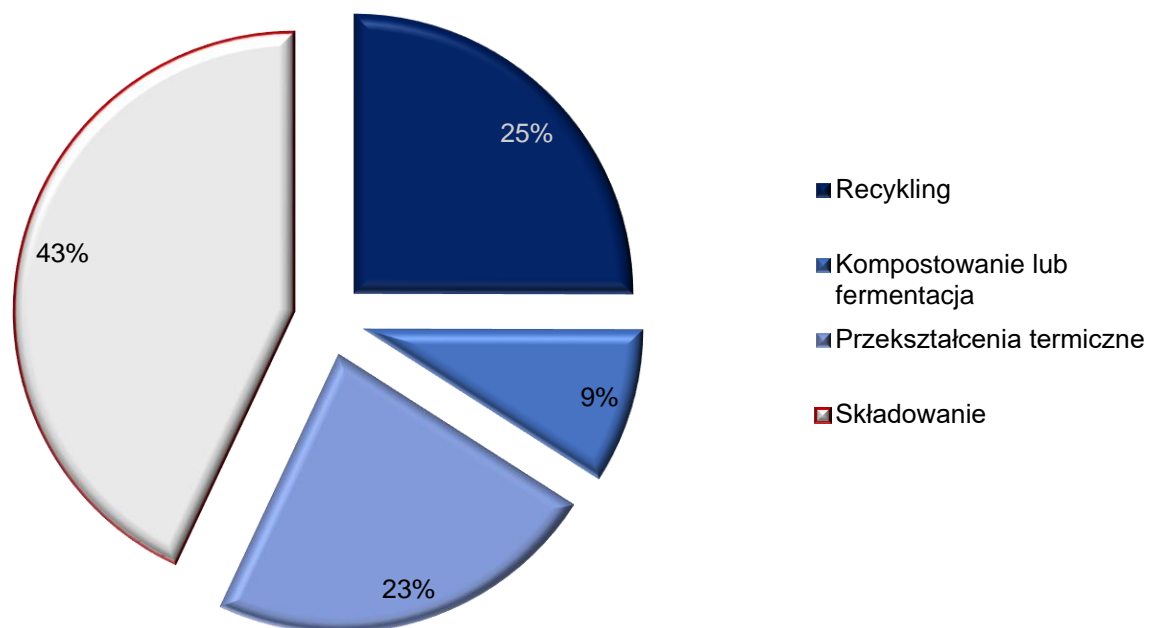
Główny Urząd Statystyczny co roku opracowuje raport „Ochrona środowiska”, w którym przedstawione są dane dotyczące zanieczyszczenia powietrza, zasobów naturalnych czy odpadów. Dane opracowane przez GUS pokazują stopniowy wzrost ilości zebranych odpadów komunalnych w przeliczeniu na jednego mieszkańca (**Rys. 1**).



Rys. 1. Ilość zebranych odpadów komunalnych w przeliczeniu na jednego mieszkańca w Polsce

Według danych prezentowanych przez GUS w roku 2018 zebrano sumarycznie około 12,5 mln ton odpadów komunalnych, z czego 29% stanowiły odpady zebrane selektywnie. W przeliczeniu na jednego mieszkańca Polski wyniosło to 325 kg/mieszkańca, z kolei ilość tworzyw sztucznych zebranych selektywnie oscylowała na poziomie 9 kg/mieszkańca [18].

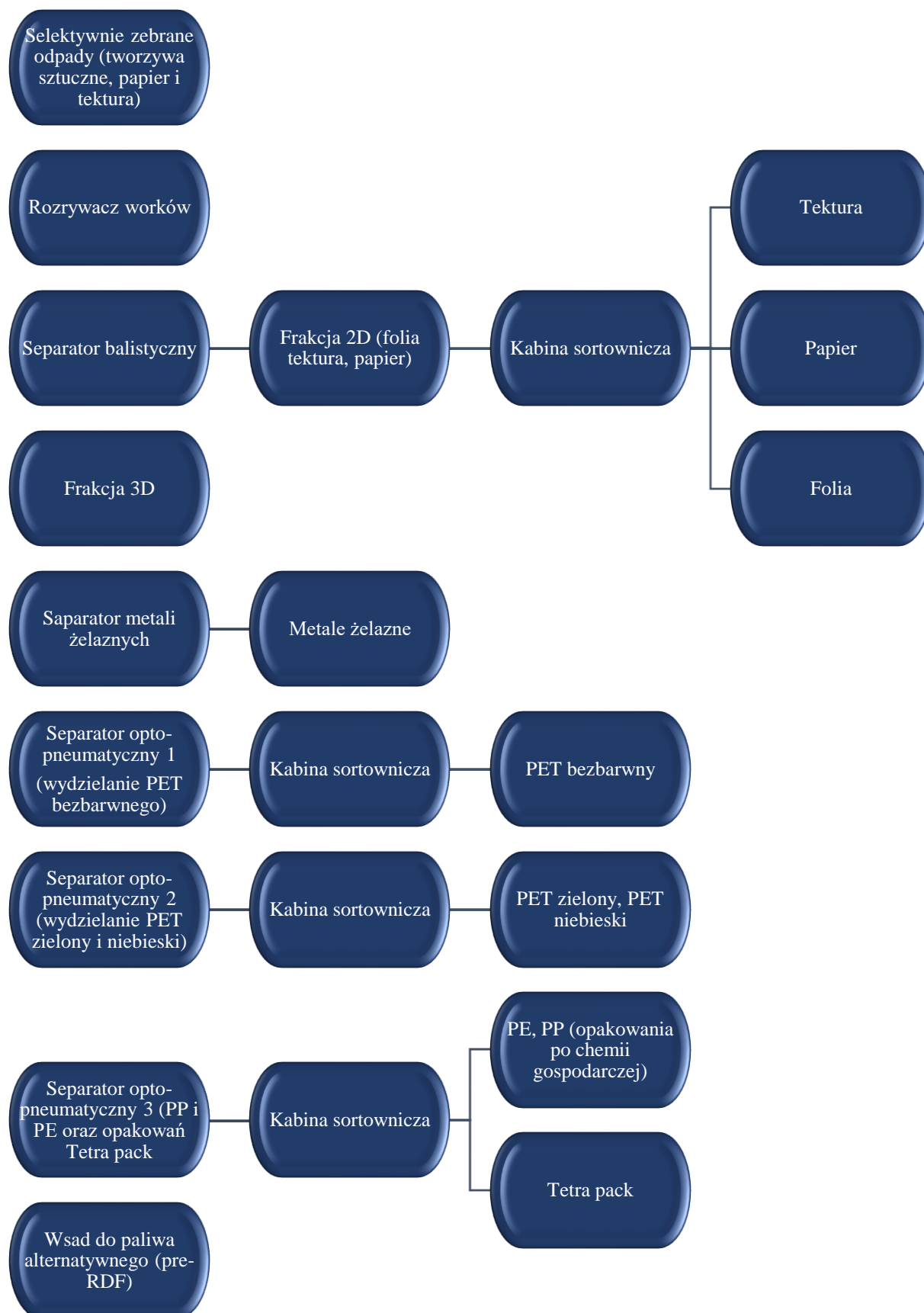
Z danych GUS wynika, że ilość zebranych odpadów komunalnych w Polsce z roku na rok jest coraz większa. Wykres kołowy (**Rys. 2**) przedstawia sposób zagospodarowania odpadów komunalnych w Polsce w 2019 roku. Jak widzimy wciąż około 43% odpadów komunalnych nie jest efektywnie wykorzystana i trafia na składowiska.



Rys. 2. Sposób zagospodarowania odpadów komunalnych w Polsce w 2019 roku

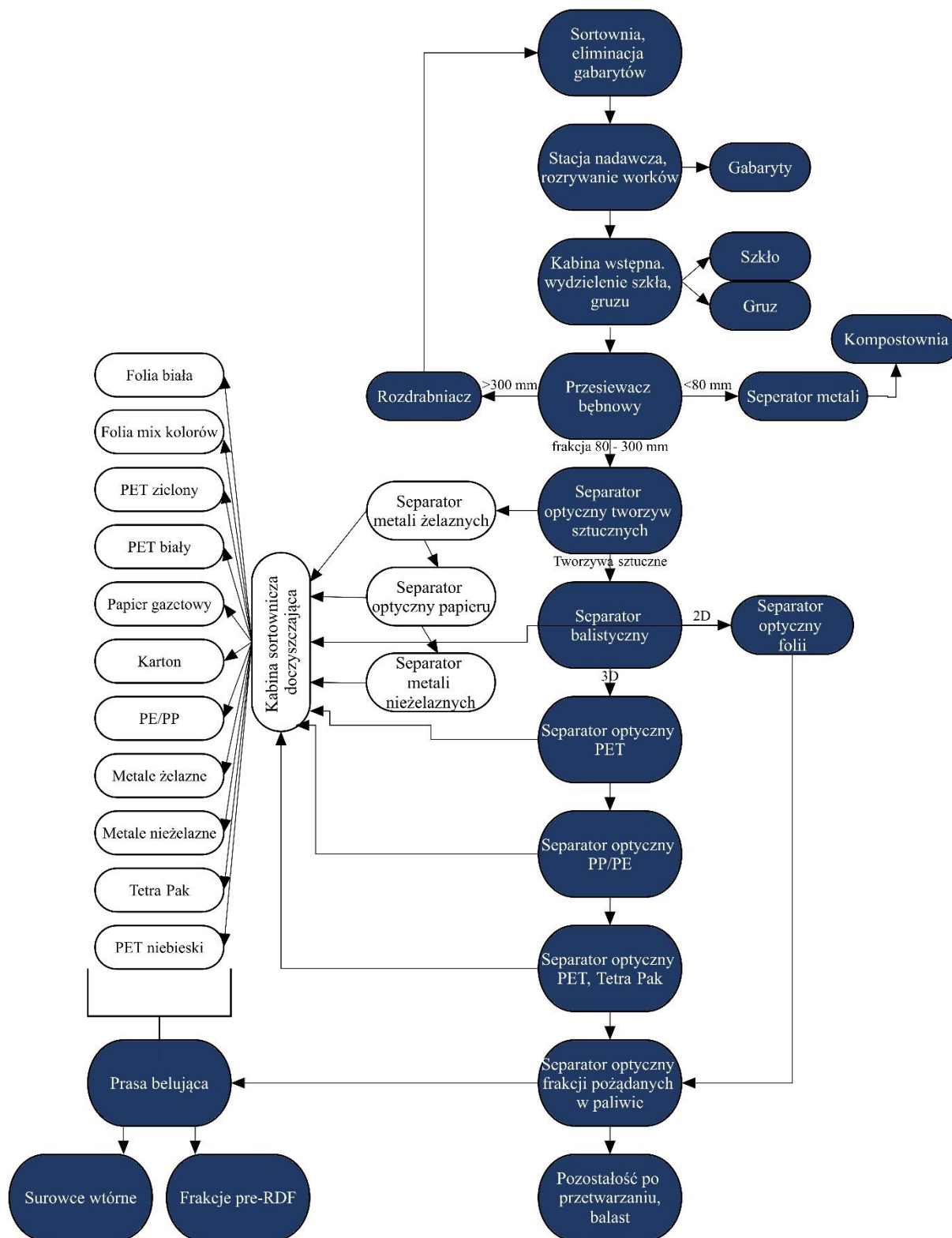
W 2019 roku zebrano łącznie 12753 tys. ton (dane GUS - tabela 11(246)) odpadów komunalnych, w tym 3977 tys. ton zebrano selektywnie (tabela 12(246)), z czego niecałe 10% stanowiły odpady z tworzyw sztucznych.

Proces segregacji selektywnie zebranych odpadów został przedstawiony poniżej (**Rys. 3**) jako schemat blokowy sortowni w Gliwicach dla selektywnie zebranych odpadów. Posegregowane odpady następnie były kompresowane na belownicy.



Rys. 3. Schemat blokowy [2]

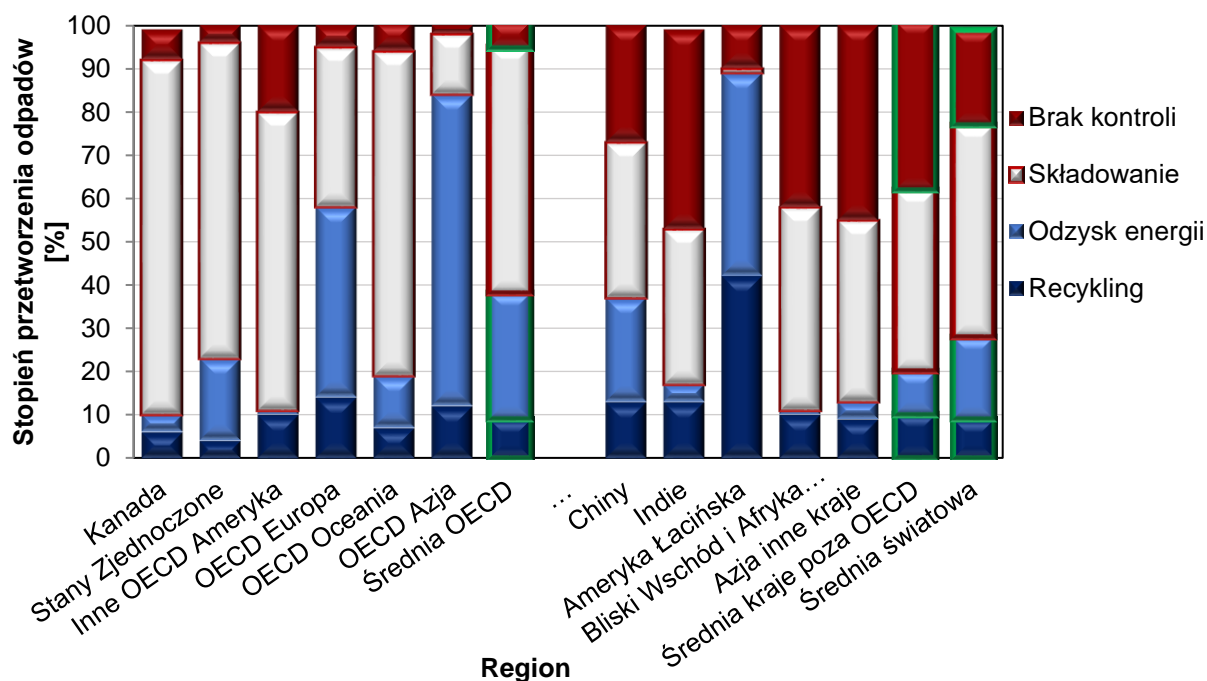
W przypadku odpadów zmieszanych proces segregacji jest bardziej skomplikowany. W zależności od wielkości frakcji odpady mogą wielokrotnie przechodzić przez pierwsze etapy segregacji, co znacznie wydłuża proces ich segregacji. Schemat blokowy sortowni w Bielsku Białej został przedstawiony poniżej (Rys. 4).



Rys. 4. Schemat blokowy nowoczesnej sortowni odpadów w Bielsku Białej na podstawie [2]

Po przejściu procesów sortowania PET transportowany jest w postaci bełek do zakładów, w których mogą ulec przetworzeniu. Skompresowane tworzywo sztuczne jest poddawane wstępnej kontroli. W młynach butelki są rozdrabniane, a kolejno następuje ich mycie w wysokiej temperaturze, w celu pozbycia się zanieczyszczeń oraz etykiet naklejonych na opakowaniach. W przypadku wykonania zakrętek z polietylenu wykorzystywana jest separacja flotacyjna, aby oddzielić je od rozdrobnionego PET. Następnie płatki rozdzielane są ze względu na kolor i usuwane są drobne elementy metalowe czy PVC [2].

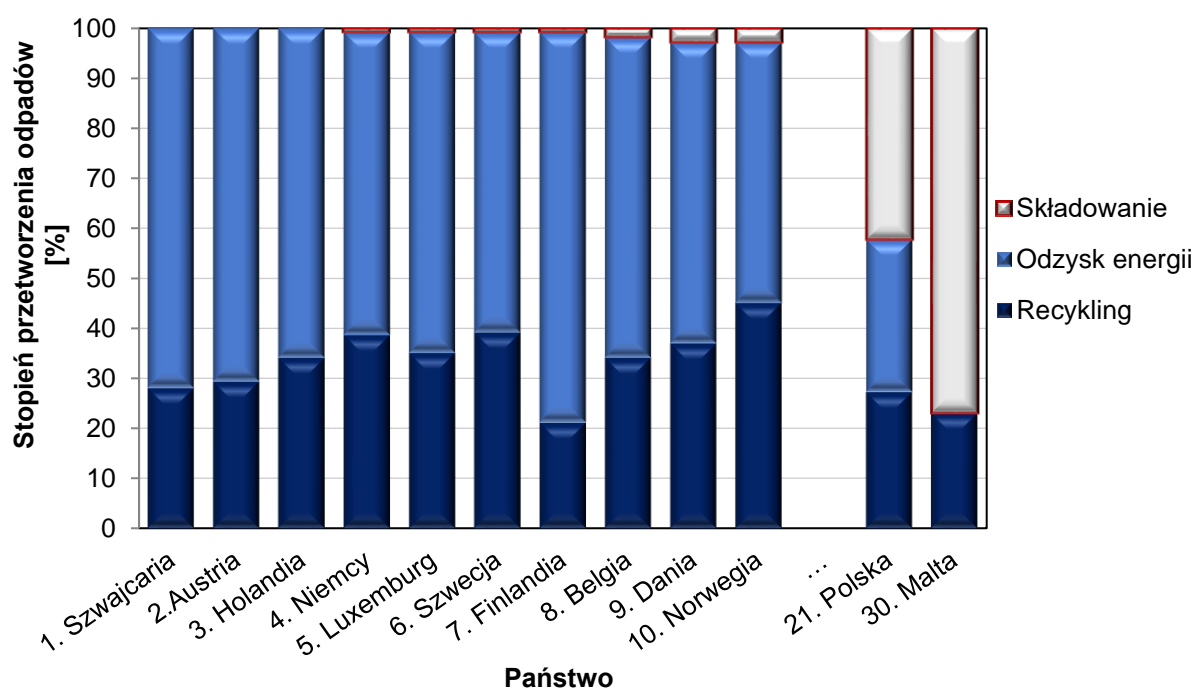
Na wykresie poniżej (**Rys. 5**) przedstawiono dane udostępnione przez Organizację Współpracy Gospodarczej i Rozwoju OECD (*Organisation for Economic Cooperation and Development*) zarządzania odpadami z tworzyw sztucznych dla poszczególnych państw należących do inicjatywy oraz dla pozostałych wybranych regionów. Obecnie do OECD należy 36 państw, w tym Australia, Austria, Belgia, Chile, Czechy, Dania, Estonia, Finlandia, Francja, Grecja, Hiszpania, Holandia, Irlandia, Islandia, Izrael, Japonia, Kanada, Republika Korei, Litwa, Łotwa, Luksemburg, Meksyk, Niemcy, Norwegia, Nowa Zelandia, Polska, Portugalia, Słowacja, Słowenia, Stany Zjednoczone, Szwajcaria, Szwecja, Turcja, Węgry, Wielka Brytania i Włochy. Dane przedstawione przez OECD pokazują, że łącznie w 2019 roku dla regionów przedstawionych na wykresie (**Rys. 5**) zebrano ponad 350 mln ton odpadów z tworzywa sztucznego, z czego 24 mln ton stanowił właśnie PET [19].



Rys. 5. Sposób przetworzenia odpadów z tworzyw sztucznych w roku 2019 [19]

Zielonym obramowaniem oznaczono średnie dla poszczególnych regionów. Dane dotyczą wszystkich rodzajów tworzywa sztucznego wykorzystywanego między innymi w budownictwie, elektryce, transporcie, drogownictwie, przemyśle tekstylnym oraz opakowalnictwie. Kategoria „brak kontroli” została opisana jako złe zarządzanie odpadami oraz niekontrolowane zaśmiecanie. Widzimy, że państwa należące do organizacji mają niższy odsetek nieprawidłowego zagospodarowania odpadów z tworzyw sztucznych, średnia wynosi 6%. Natomiast w przypadku państw spoza OECD największy brak kontroli (ponad 40%) nad odpadami z tworzyw sztucznych występuje w Indiach, na Bliskim Wschodzie i Afryce Północnej oraz w pozostałych krajach azjatyckich.

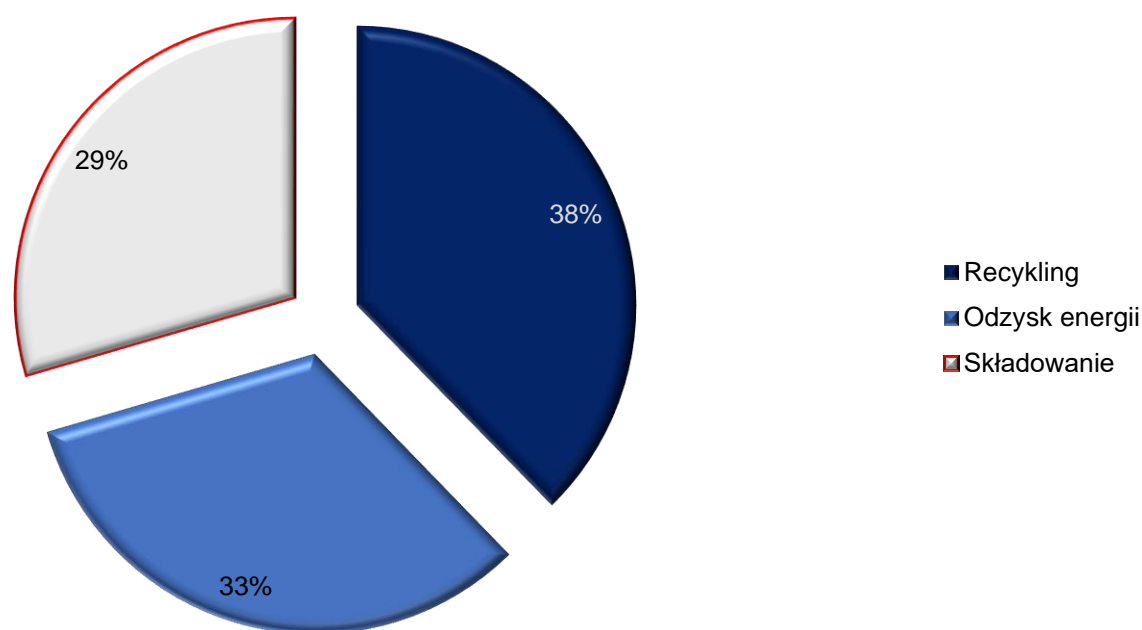
Dane udostępnione przez organizację ConversioMarket GmbH pokazują (**Rys. 6**) sposób przetworzenia pokonsumpcyjnych tworzyw sztucznych dla poszczególnych państw europejskich. Polska zajmowała w 2018 roku 21 miejsce w zestawieniu państw z najniższym odsetkiem składowania pokonsumpcyjnych tworzyw sztucznych w Europie. W Polsce około 42% odpadów z tworzyw sztucznych było składowanych w 2018 roku [20].



Rys. 6. Sposób przetworzenia odpadów z tworzyw sztucznych dla poszczególnych państw w 2018 roku [20]

W 2018 roku na rynek polski zostało wprowadzonych 985 tys. ton opakowań z tworzyw sztucznych, z których 100% podlegało obowiązkowi recyklingu. Osiągnięty poziom recyklingu wynosił 35,2%. Źródłem danych dotyczących stopnia przetworzenia poszczególnych materiałów opakowaniowych jest Ministerstwo Klimatu i Środowiska, natomiast liczbowe dane zostały zebrane przez GUS w tabeli 31(266) dołączonej do sprawozdania [21].

Wykres kołowy przedstawiony na rysunku (**Rys. 7**) pokazuje sposób przetworzenia opakowań wykonanych z tworzywa sztucznego w Polsce w 2018 roku [22]. W porównaniu do roku 2016 ilość odpadów opakowaniowych z tworzyw sztucznych, która została poddana recyklingowi, wzrosła o 4,6%. Z drugiej strony stopień składowania wyżej wymienionych odpadów również wzrósł o 7,6%. Łącznie w roku 2018 zebrano ponad milion ton. Porównując dane do roku 2006, poziom składowania odpadów opakowaniowych z tworzyw sztucznych spadł o 37%, natomiast ilość odpadów poddanych recyklingowi wzrosła 70-krotnie.



Rys. 7. Sposób przetworzenia zużytych opakowań z tworzywa sztucznego w Polsce [22]

Odpady z tworzyw sztucznych stanowią duże zagrożenie dla środowiska naturalnego, w przypadku, gdy składowane są lub porzucane w miejscach do tego nieprzeznaczonych. Jednak zanieczyszczenie spowodowane jest nie tylko złym gospodarowaniem odpadami, ale również nieświadomą emisją plastiku do środowiska, w trakcie korzystania z materiałów wykonanych z tworzyw sztucznych. Przykładem jest uwalnianie się włókien z tekstyliów w trakcie kąpieli lub wykonywania prania [23].

Tworzywa sztuczne ściśle związane są ze zmianami klimatu. Szacuje się, że 2019 roku produkcja tworzyw sztucznych spowodowała emisję 1085 Mt dwutlenku węgla do atmosfery. Ekstremalne warunki pogodowe, takie jak tornada czy tsunami, mogą spowodować szybsze rozprzestrzenianie się mikroplastiku (MPs) w środowisku [24]. Tworzywa sztuczne ulegają rozdrobnieniu przez oddziaływanie czynników zewnętrznych, tworząc skumulowane skupiska [25]. Na Oceanie Indyjskim występuje zjawisko zwane „mikroplastikową zupą”. Koncentracja

różnych frakcji tworzywa sztucznego wynosi około 34000 cząstek na kilometr kwadratowy [26].

Zwierzęta morskie zostały szczególnie dotknięte tym problemem. W ich przewodach pokarmowych często znajdowane są nano i mikro cząstki plastiku [27,28], co ma negatywny wpływ na płodność, poruszanie się, śmiertelność, ograniczony wzrost oraz spowodowało zapychanie przewodów trawiennych oraz żołądkowo-jelitowych organizmów morskich [29,30]. Poziom mikroplastiku (ilość fragmentów mikroplastiku, których średnica była <5 mm w przeliczeniu na masę badanego organizmu) w ciałach ryb wynosi około 0–2,9 MPs/g, szkarłupni (rozgwiazdy, jeżowce) 1 MPs/g, skorupiaków 0,1-8,6 MPs/g oraz mięczaków 0-10,5 MPs/g [31].

Część zwierząt morskich stanowi pożywienie również dla gatunku ludzkiego, przez co mikroplastik może znajdować się również w ludzkich organizmach. W próbkach krwi 22 dawców, aż w 77% znaleziono cząsteczki mikro- i nanoplastiku na poziomie wyższym od zakładanego [32]. Należy zwrócić uwagę, iż w skład tworzyw sztucznych wchodzi również toksyczne związki chemiczne, zawarte między innymi w plastyfikatorach [33]. Mikroplastik może mieć niekorzystny wpływ na ludzkie zdrowie i powodować choroby układu trawiennego, zapalenie jelit i dysfunkcje układu pokarmowego, cytotoksyczność, neurotoksyczność, zaburzenia sercowo-naczyniowe, dysfunkcje układu oddechowego, stany zapalne w stawach, nowotwory [27,34,35].

Dla krajów takich jak Indie, Sri Lanka czy Jordania prawidłowa gospodarka odpadami stanowi duże wyzwanie [36,37], co widoczne jest również na wykresie (**Rys. 5**). W celu ograniczenia ilości odpadów zalegających już nie tylko na wysypiskach, ale również powszechnie na ulicach czy w środowisku naturalnym, w jednej z filipińskich szkół postanowiono wykorzystać zużyte tworzywa sztuczne i zastąpić nimi część kruszywa w produkcji betonu. Z pociętych opakowań z tworzywa sztucznego wytworzono „eko-cegły”, z których wykonano chodniki, stołówkę oraz wieżę zegarową [38]. W Indiach oraz Ghanie odpady z tworzyw sztucznych wykorzystuje się do budowy dróg, gdzie tworzywo stapia się w temperaturze 170°C i miesza razem z kruszywem, a następnie z masą bitumiczną [39–41].

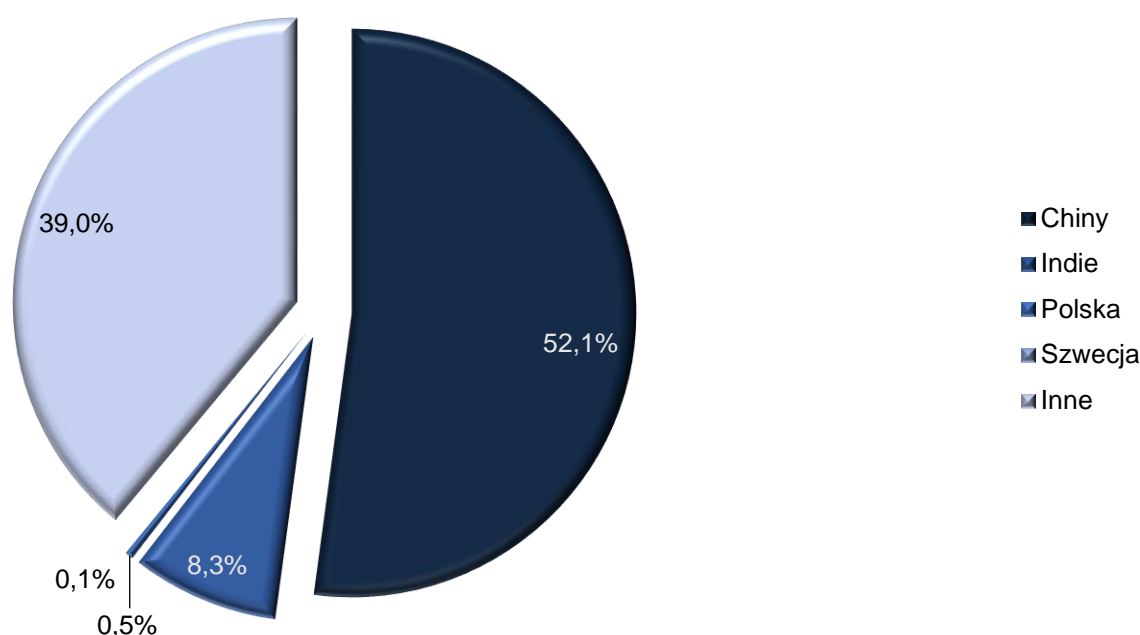
Porównując dane dotyczące sposobu zagospodarowania odpadów sztucznych w Europie, można mieć wątpliwości co do zasadności ich stosowania w roli kruszywa alternatywnego w kompozytach cementowych i geopolimerowych. Istotnym czynnikiem jest również cena tworzywa sztucznego zarówno na rynku pierwotnym, jak i wtórnym.

Wartość tworzywa sztucznego znacznie różni się w zależności od koloru uzyskanego surowca. Cena najdroższego, transparentnego PET wynosiła 1700 zł za tonę w roku 2020 roku (podobnie w roku 2015 oraz 2019), a niebieskiego i zielonego kolejno 1250 zł i 1150 zł. Najtańszy mix PET w 2015 roku kosztował 650 zł/t [2]. Na początku roku 2022 ceny płatków rPET wynosiła około 1600-1700 euro za tonę [42], co stanowiło około 7500-8000 zł/t (kurs NBP z dnia 28.02.2022 [43]). Wzrost spowodowany był pandemią Covid-19 oraz zerwaniem łańcuchów dostaw. Dla porównania ceny tworzyw pierwotnych w lutym w roku 2022 kształtowały się na poziomie średnio 7,30 PLN/kg, natomiast w roku 2023 ceny spadły do 5,51 PLN/kg w lutym [44].

1.4 Produkcja cementu a CO₂

Jednym z głównych problemów wynikających z procesu produkcji cementu jest znaczna ilość dwutlenku węgla uwalnianego do atmosfery. Globalnie produkcja cementu osiągnęła poziom około 4050 Mt w roku 2018. Chiny wyprodukowały ponad 2200 Mt tego spoiwa, co stanowi ponad połowę światowej produkcji. Kolejnym państwem pod względem ilości produkcji cementu są Indie z 300 Mt [45]. W Szwecji produkowane są około 3 Mt cementu rocznie [46], natomiast w Polsce w 2018 roku wytworzono 19 Mt spoiwa, z czego 16,5 Mt stanowił cement portlandzki [47].

Jak zostało wspomniane wcześniej, w związku z produkcją cementu roczna emisja dwutlenku węgla wynosi w przybliżeniu 1,5 Gt, co stanowi 4% emisji CO₂ z paliw kopalnych [48,49]. Na wykresie kołowym (**Rys. 8**) przedstawiono, jak kształtuje się światowa emisja dwutlenku węgla w związku z produkcją spoiwa cementowego.



Rys. 8. Emisja CO₂ spowodowana produkcją spoiwa cementowego dla poszczególnych państw [48,49]

Produkcja cementu portlandzkiego wymaga wysokiej temperatury sięgającej nawet 1450°C w trakcie procesu wypalania klinkieru portlandzkiego. Należy również dostarczyć znaczącą ilość energii do podgrzania surowców, ochłodzenia częściowo roztopionego materiału oraz do zmielenia stałego klinkieru w celu uzyskania sproszkowanego materiału. Substytucja cementu przy wykorzystaniu alternatywnych materiałów mogłaby wpłynąć pozytywnie na zmniejszenie emisji dwutlenku węgla [50]. Materiały w teorii będące produktami ubocznymi procesów wytwarzania energii bądź produkcji stali od dawna wykorzystywane są przy produkcji cementu [51]. W trakcie naukowego stażu zagranicznego postanowiono zagłębić się w temat bezcementowych spoiw i ich kompozytów.

Od dekad rozwijane jest wykorzystanie spoiw o niskim śladzie węglowym. Jednym z takich materiałów są spoiwa aktywowane alkalicznie (*Alkali Activated Materials*). AAM odnosi się do spoiw, które w środowisku zasadowym zaczynają przeprowadzać proces wiązania dzięki zawartej krzemionce. Żużel wielkopiecowy, popioły różnego pochodzenia, naturalne pucolany mogą stanowić samodzielne spoiwo przy produkcji betonu. Podgrupą AAM są geopolimery. Ich struktura składa się głównie z krzemianów glinu. Geopolimerem jest na przykład metakaolin [52].

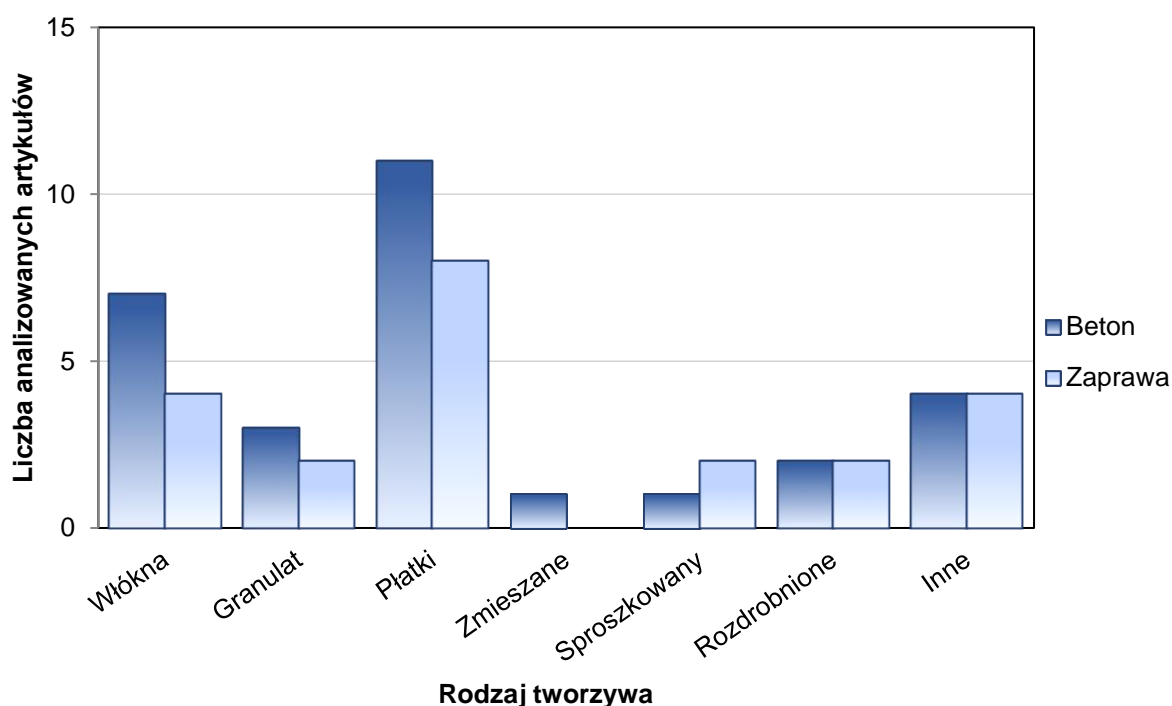
W niniejszej rozprawie postanowiono wykorzystać metakaolin oraz mielony granulowany żużel wielkopiecowy jako alternatywne spoiwa. Żużel wielkopiecowy jest produktem ubocznym powstałym w trakcie produkcji stali. Zgodnie z danymi dostarczonymi

przez Główny Urząd Statystyczny w Polsce zostało wygenerowanych 3,7 Mt żużla w 2017 roku w związku z procesem wytapiania, natomiast 8,2 Mt pyłu żużlowego powstałego po zalaniu wodą pozostałości wielkiego pieca. Pomimo że 98% tego materiału zostało ponownie wprowadzone do obiegu, to w 2017 roku ilość składowanego żużla wynosiła 2,3 Mt. Z drugiej strony 79,7% pyłu żużlowego wciąż pozostawało na składowiskach pod koniec 2017 roku, co wynosi w przybliżeniu 309,6 Mt [53].

2 Stan wiedzy

2.1 Wpływ dodatku tworzywa sztucznego PET na parametry zapraw i betonów

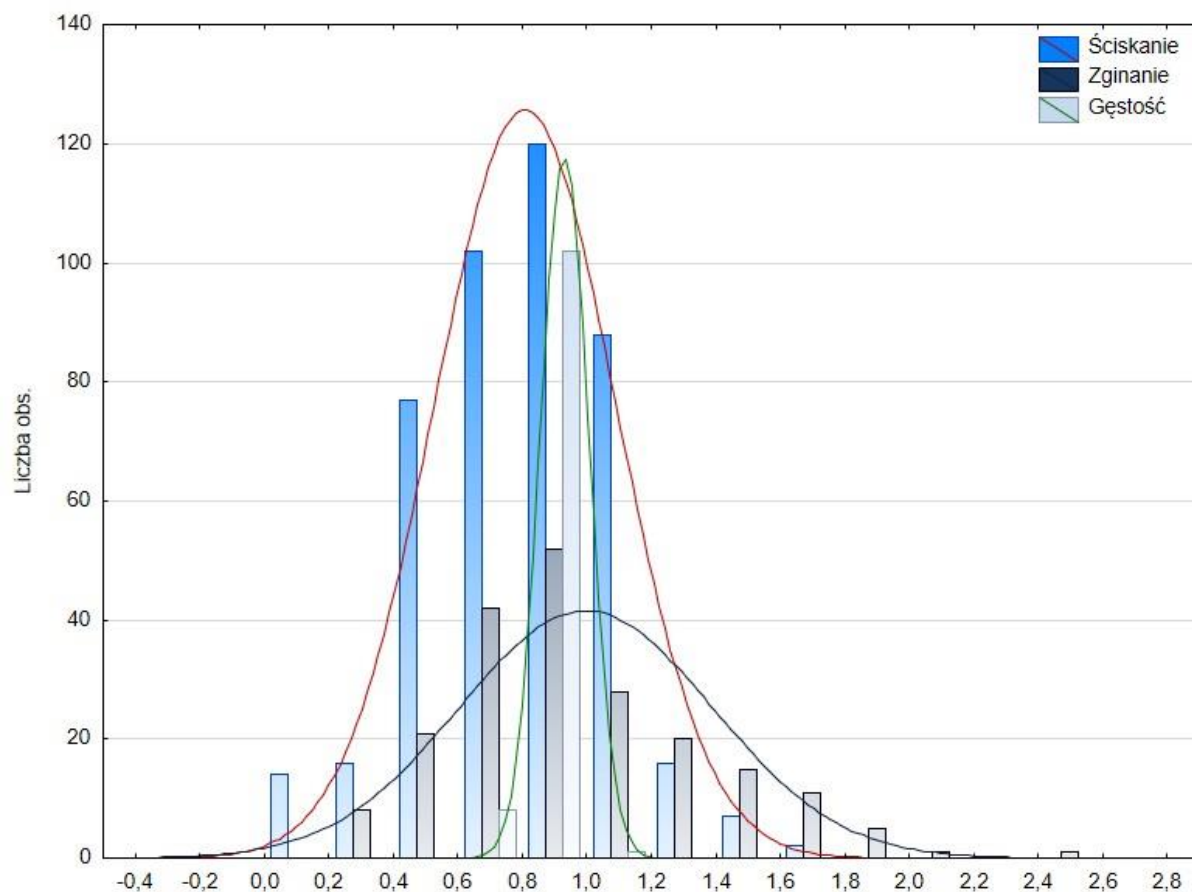
Przeprowadzono analizę wyników dotyczących wykorzystania odpadów sztucznych w kompozytach cementowych, znajdujących się w dostępnej literaturze. Na poniższym wykresie (**Rys. 9**) przedstawiono rodzaj badanych próbek w zależności od postaci tworzywa sztucznego wykorzystanego w badaniach.



Rys. 9. Rodzaj odpadów wykorzystanych w kompozytach cementowych

W analizowanych ponad czterdziestu artykułach przeważają badania przeprowadzone na próbkach betonowych (57%). Jeśli natomiast rozważamy rodzaj tworzywa, który był wykorzystywany w analizowanych badaniach, to płatki PET były najczęściej stosowane (37%).

Rys. 10 przedstawia rozkład wyników prezentowanych w analizowanych artykułach w stosunku do próbek kontrolnych [54–99]. Słupki na wykresie odpowiadają liczbie obserwacji, natomiast krzywe przedstawiają przebieg oczekiwanej normalnej dla każdego parametru.



Rys. 10. Histogram wytrzymałości na ściskanie, zginanie oraz gęstości objętościowej w stosunku do próbek kontrolnych; ściskanie, zginanie, gęstość

Na przedstawionym powyżej histogramie widzimy, że w przeprowadzonych badaniach dodatek tworzywa sztucznego w niewielkim stopniu wpływał na gęstość objętościową kompozytów. Większy wpływ natomiast zaobserwowano w przypadku badań wytrzymałościowych. Osiągnięte wyniki zależały w głównej mierze od ilości zastosowanych odpadów z tworzywa sztucznych, co wyraźniej zostało przedstawione na wykresie (**Rys. 20**).

2.1.1 Wytrzymałość na ściskanie

W tabeli poniżej (**Tabela 2**) przedstawiono wybrane badania, których celem było wykorzystanie odpadów z tworzyw sztucznych przy produkcji kompozytów cementowych oraz geopolimerowych. Głównym dodatkiem w postaci tworzywa sztucznego był PET. Analizowane artykuły były zróżnicowane zarówno pod względem ilości i rozmiaru wykorzystanego tworzywa sztucznego, jak również rodzaju i składu kompozytów. Najczęściej stosowanym kruszywem drobnym był piasek o frakcji 0-4,75 mm, natomiast rodzaj kruszywa grubego był bardzo różnorodny. Badania przeprowadzono na próbkach o stosunkowo wysokim w/c, sięgającym nawet 1,36 [60]. W analizowanych artykułach średni wskaźnik masowy wody do cementu wynosił 0,48.

Tabela 2. Analiza literatury, dane badań wytrzymałości na ściskanie

Cytat	Kompozyt	Rodzaj dodatku	Rozmiar dodatku	Ilość PET	w/c(b)	w/c/k	Rodzaj cementu	Kruszywo drobne	Kruszywo grube
[54]	Beton	Włókna PET	Długość 50 mm, różne pozostałe wymiary	0,5%, 1%, 1,5% masy cementu	0,45	0,45/1/5,53	CEM I	Piasek do 4,75 mm	Żwir
[55]	Beton	PET stopiony i następnie rozkruszony	Od 2,36 do 19 mm	0%, 10%, 20%, 30% objętości kruszywa grubego (cegła)	0,42 0,48 0,57	x	CEM I	Piasek czerwony 0,15-4,75 mm	Rozkruszona cegła od 2,36-19 mm
[97]	Zaprawa	Płatki PET pocięty laboratoryjnym nożem	Od 0 do 4,75 mm	Wagowo a) 30% C, b) 50% M, c) 20% F, d) 30% i 50% dla CM, e) 50% i 20% dla MF Wyniki dla kontrolnych 100% piasku oraz 100% PET	0,45 0,55	x	CEM III	Piasek 0-4,75 mm	x
[56]	Zaprawa	Włókna PET	Szerokość do 1 mm, długość 16 mm oraz 8 mm	Wagowo 0%, 0,5%, 1,0%, 1,5%, 2,0% i 3,0% zaprawy	0,55	x	CEM III	Piasek 0-4,75 mm	x
[57]	Zaprawa	Stopione i zmieszane z piaskiem	Od 0 do 4,75 mm	Wskaźnik piasku do PET 1:1, 2:1, 3:1, 4:1	x	x	x	Piasek 0-4,75 mm	x
[58]	Beton	Granulat PET	Od 0,00 do 5 mm	Objętościowo 25%, 50%, 75% piasku	x	x	CEM I	Piasek	Do 20 mm
[59]	Zaprawa polimerowa (PME), poliestrowa (PMP)	Pocięty PET	Od 0,00 do 4,75	Wagowo 0%, 5%, 10%, 15%, 20% piasku	x	x	x	x	x
[60]	Zaprawa	Płatki (PF) i granulat (PP)	Od 1,00 do 2,00 mm	Objętościowo 0%, 5%, 10%,	1,36	1,36/1/5,82	CEM II/B-L 32.5N	Piasek	x

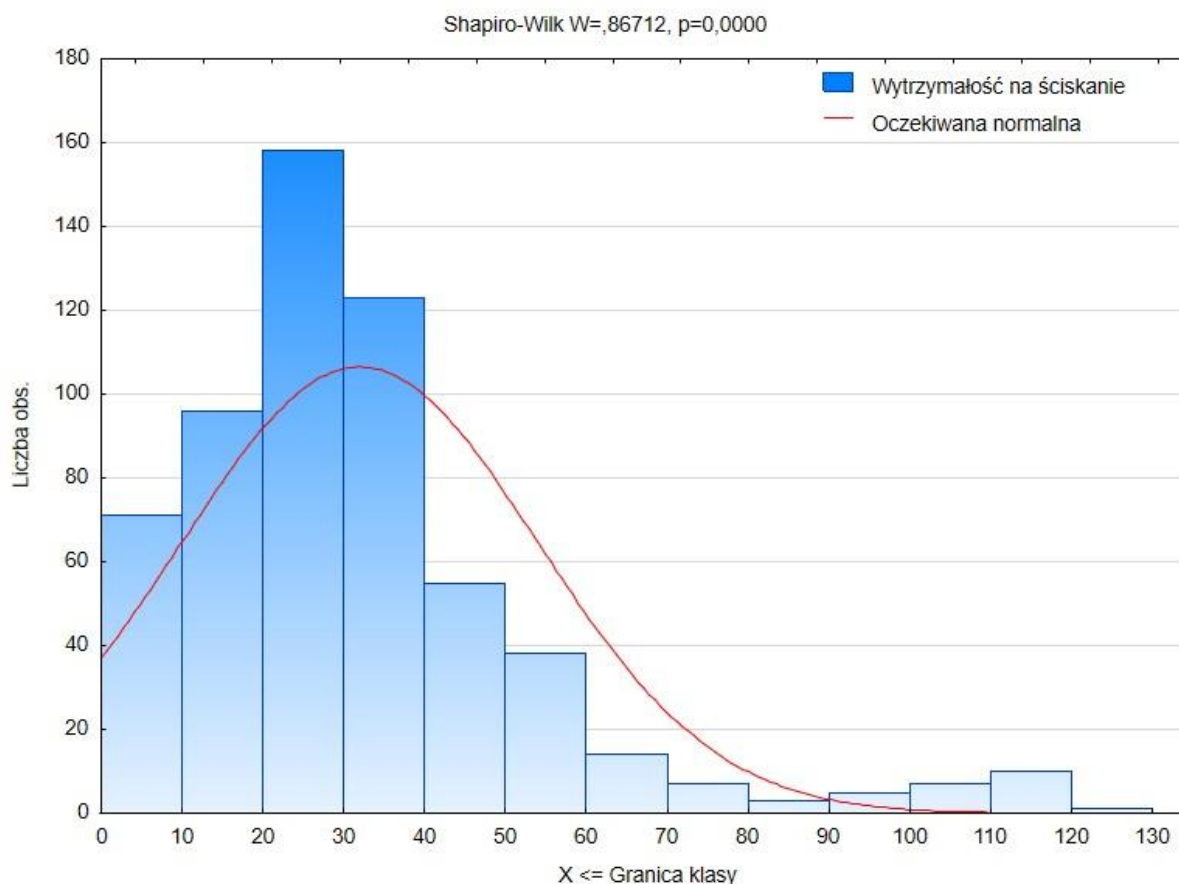
		PET		15% piasku					
[61]	Zaprawa	Płatki PET	Od 1,6 do 10 mm	Objętościowo 3%, 10%, 20%, 50% piasku	0,5	0,5/1/3 0,5/1/4 0,5/1/5 0,5/1/6	CEM I 52.5	Piasek krzemionkowy	x
[62]	Zaprawa	Proszek HDPE	Do 0,5 mm	Wagowo 2%, 4%, 6% cementu	0,45 0,48 0,51 0,54	0,45/1/3,09 0,48/1/3,16 0,51/1/3,23 0,54/1/3,30	CEM I/42.5	Piasek rzeczny	x
[63]	Zaprawa	Rozdrobniony PET	0-4 mm	60% masy spoiwa	0,45-0,5	x	CEM I 42,5N	x	x
[64]	Zaprawa	Rozdrobniony PET	0-4 mm	50% masy cementu	0,45	0,45/1/0	CEM I 42,5N	Piasek	x
[87]	Beton	Pocięty PET	1-11 mm	10% i 20% objętości kruszywa drobnego	0,6	różne	CEM I	Piasek rzeczny	Kamień łamany
[65]	Beton	Włókna, własnoręcznie przygotowane	10x2x03 mm	0,25% 0,5% 0,75% 1% 1,25% 1,5% 1,75% 2% objętości	0,35	x	CEM I 42.5R	Piasek do 4 mm	Żwir do 16 mm
[88]	Zaprawa	Włókna (taśma)	Szerokość 2 mm, długość 20 oraz 50 mm	0,5%. 1%, 1,5% objętości	0,5	0,5/1/2	CEM I	Czerwony piasek krzemowy	x
[66]	Beton	Sproszkowany PET drobny i grubszy	0,05-2 mm, 2-4,9 mm	5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30% masy piasku drobnego i grubszego	0,5	x	x	Piasek	Żwir
[67]	Zaprawa	HDPE rozdrobnione	0-3,15 mm	0, 15, 30, 45 and 60% objętości piasku	0,5	x	CEM II/B42.5N	Piasek	x
[89]	Zaprawa	x	x	0; 2,5; 5; 7,5% masy cementu	0,5	x	CEM II/A	Piasek	x
[68]	Beton	Włókna proste pocięte w niszczarce	50 mm	0,5; 1; 1,5% objętości mieszanki	0,55	x	CEM II/A- LL 42.5 R	Piasek	Piaskowiec do 12,5 mm
[69]	Zaprawa z ży-	Produkty	x	Stosunek	x	x	x	Piasek	Brak

	wiąc epoksydową	glikolizy butelek PET		masowy żywicy do kruszywa od 0,14 do 0,36; żywica epoksydowa zastępowana w ilości 0-14% masy produktami glikolizy butelek PET				normowy	
[70]	Zaprawa z żywicą epoksydową	x	x	Stosunek masowy żywicy do kruszywa od 0,14 do 0,23; żywica epoksydowa zastępowana w ilości 1-11% masy produktami glikolizy butelek PET	x	x	x	x	x
[90]	Beton	Włókna pocięte ręcznie	3x15 cm	ułożone w kratę	0,5	x	CEM II/A-LL 42.5 R	70% piasku	22% żwiru 7-15 mm
[91]	Zaprawa	Włókna pocięte	2x11,3 mm	1% objętości	x	x	x	x	x
[71]	Beton samozagęszczalny	Sproszkowane odpady plastikowe	średnia średnica 153 μmm	5%, 10%, 15, 20 and 25% masy cementu	0,35	x	CEM I 42.5 R	Piasek rzeczny	Piasek łamany fr. Do 16 mm
[72]	Zaprawa samozagęszczalna	Rozdrobniony PET	x	0%, 10%, 20%, 30% and 50% masy piasku	0,45	x	CEM II 42,5R	Piasek 0-5 mm	x
[73]	Beton	Modyfikowany PP	0-5 mm	10%, 15%, 20% and 30% objętości piasku	0,3612	x	CEM 32,17	Piasek	Keramzyt
[74]	Beton samozagęszczalny	Płatki PET	0-4,75 mm	0%, 2%, 4%, 6% i 8% objętości	0,3763	0,38/1/1,29	CEM I + wapno	x	x
[92]	Beton samozagęszczalny	Płatki PET	0-1 mm	2,5%, 5%, 7,5%, 10%, 12,5% objętości	0,45 (0,32)	x	x	x	x

[75]	Beton	PET płatki	0-9,5 mm	5, 10, 15% masy kruszywa drobnego	(0,43)	0,43/1/3,6	CEM II	Piasek 0-3 mm	Piasek 0-5 mm, żwir
[76]	Beton	Obręcz Płatki Drut Włókna	5 mm 10 mm 5-20 mm 2,8x55 mm dł. 55 mm	x	0,63 (0,55)	x	CEM I	x	x
[77]	Beton	Mix odpadów sztucznych	grube	5, 10, 20% objętości piasku	x	x	x	x	x
[93]	Zaprawa żywiczna epoksydowa PME, poliestrowa PMP	Granulat PET	0,2-4,76 mm	5%, 10%, 15% and 20% masy piasku	x	x	x	Piasek 0-1,19 mm	x
[78]	Spoivo cementowe	Napromieniony PET	<0,17 mm	1,25% masy suchych składników	(0,35)	x	CEM I	x	x
[94]	Zaprawa	Włókna PET	0,038-12 mm	1%, 2% objętości	(0,28)	x	CEM I	Piasek	x
[79]	Beton	Włókna PET	3x10 3x20 3x7,9 3x22 3x15	0,1% 0,2% 0,3% objętości betonu	x	?/1/4	CEM II	Piasek do 4,8	Żwir do 19 mm
[80]	Beton	Płatki PET	0-4 mm	10% kruszywa drobnego	x	x	CEM IIB-M-S-LL-42.5N	0-4 mm	4-8 mm i 8-6 mm
[81]	Beton	Płatki PET	1-4 mm	50% objętości kruszywa	0,43	x	x	0-4 mm	4-8 mm
[82]	Beton	Płatki PET grube Pc Granulat PET Pp Płatki PET Pf Pp	4, 5, 25	7,5% oraz 15%	(kontrolna 0,53) 0,61 0,53 0,51 0,56 0,6	x	CEM II A-L 42.5 R cement	x	x
[95]	Beton	Płatki PET grube Pc	1-16 mm	5%, 10%, 15% objętości kruszywa naturalnego	0,53	x	CEM II A-L42.5 R	Kwarcowe	Wapienne

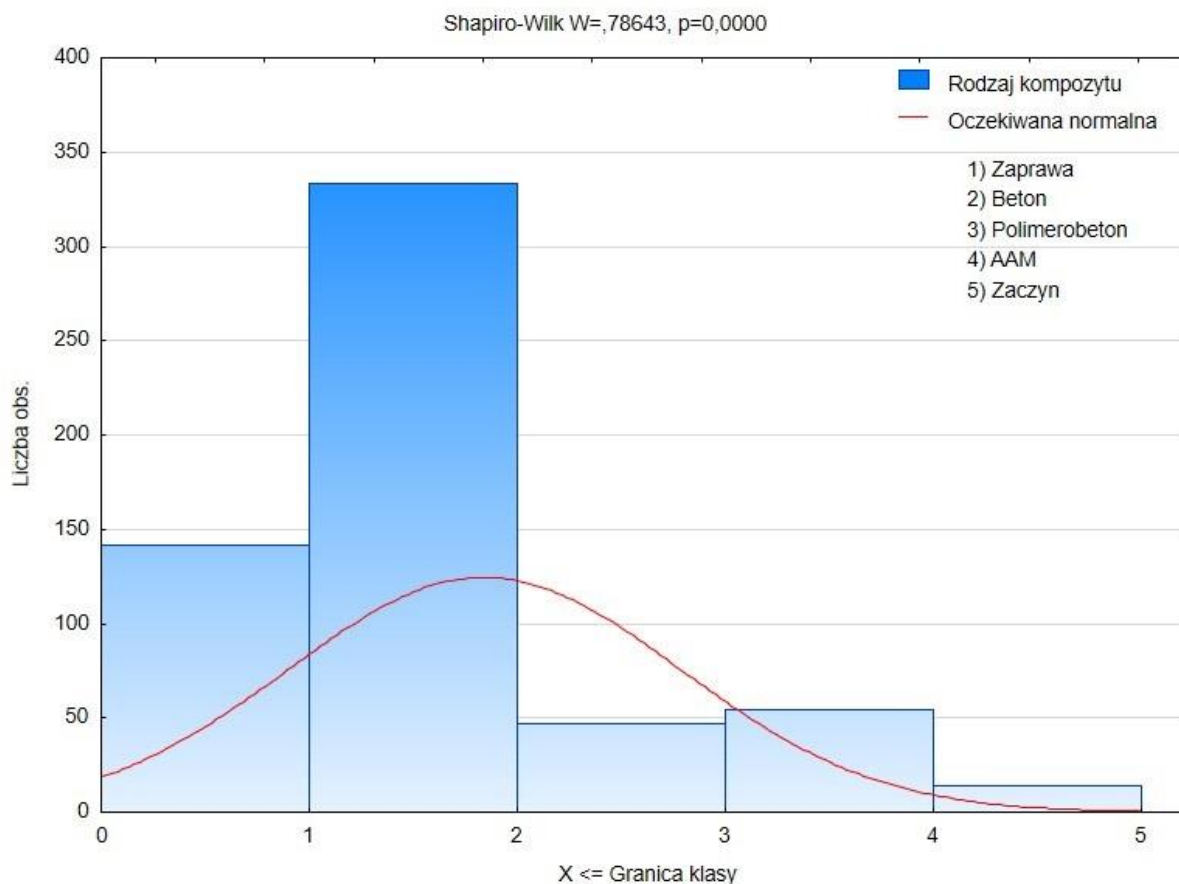
[96]	Beton	PET stopiony i zmieszany z piaskiem	do 0,15 mm	25, 50, 75% kruszywa drobnego	0,53		CEM I	Piasek	Kamień do 20 mm
[83]	Beton	Rozdrobnione HDPE	0,15-4,75 mm	10, 20, 30, 50, 100% objętości kruszywa drobnego	0,5		CEM I	Piasek	Pokruszony wapień 19 mm
[84]	GGBFS zaprawa	Płatki	0-4 mm	0%, 20%, 40%, 60%, 80% i 100% objętości grubego żużla	0,5		GGBFS 90GGBFS 10MK 80GGBFS 20MK	Żużel wielkopiecowy do 4 mm	x
[85]	Beton	Płatki		1%, 3%, 5%, 7%, 10% masy cementu	0,35		CEM I	Piasek	Żwir
[86]	Beton	Włókna	12 x 2 13 x 2 14 x 2 15 x 2	0.25% masy kruszywa grubego	0,3495		CEM I	Piasek < 4.75 mm	Żwir do 19 mm

W dalszej części rozdziału przedstawiono analizę statystyczną wyników wytrzymałości na ściskanie uzyskanych w badaniach wymienionych w tabeli (**Tabela 2**). Na wykresie (**Rys. 11**) słupki prezentują liczbę osiągniętych wyników dla danego zakresu, natomiast krzywa przedstawia oczekiwaną normalną. Z histogramu zamieszczonego poniżej możemy wnioskować, że najczęściej wytrzymałość na ściskanie zawierała się w przedziale 20-40 MPa. Wytrzymałości 40-60 MPa pojawiały się znacznie rzadziej niż te z zakresu 0-20 MPa.



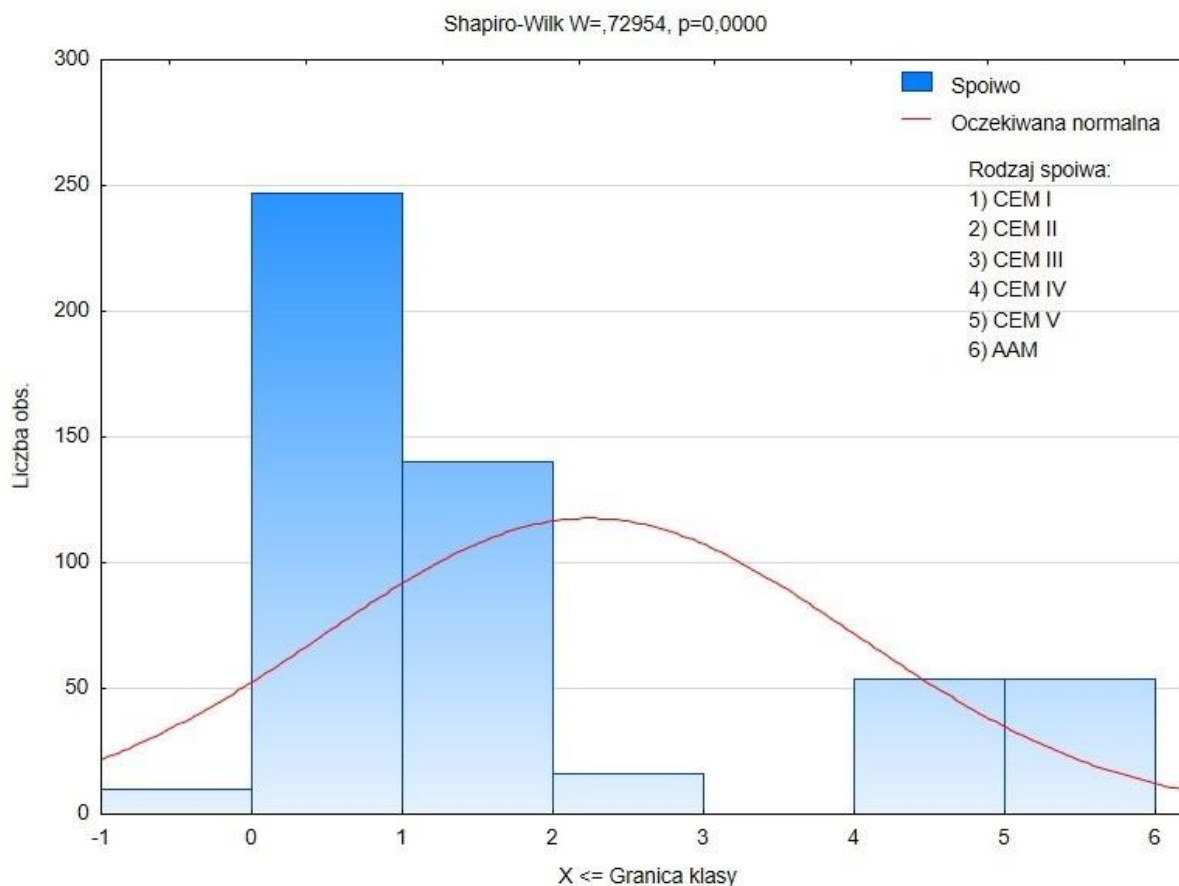
Rys. 11. Histogram na podstawie analizy literatury, wytrzymałość na ściskanie

Histogram (**Rys. 12**) prezentuje podział wyników ze względu na rodzaj kompozytu. Betony zwykłe, samozagęszczalne, wysokiej wytrzymałości przypisano do jednej kategorii, podobnie w przypadku zapraw. Osobno uwzględniono jedynie polimerobetony. W kategorii AAM uwzględniono również geopolimery. Najczęściej badanymi próbkami były kompozyty betonowe, kolejne były zaprawy. Sumaryczna ilość kompozytów w postaci zaczynu, AAM oraz zapraw nie była większa niż próbek betonowych.



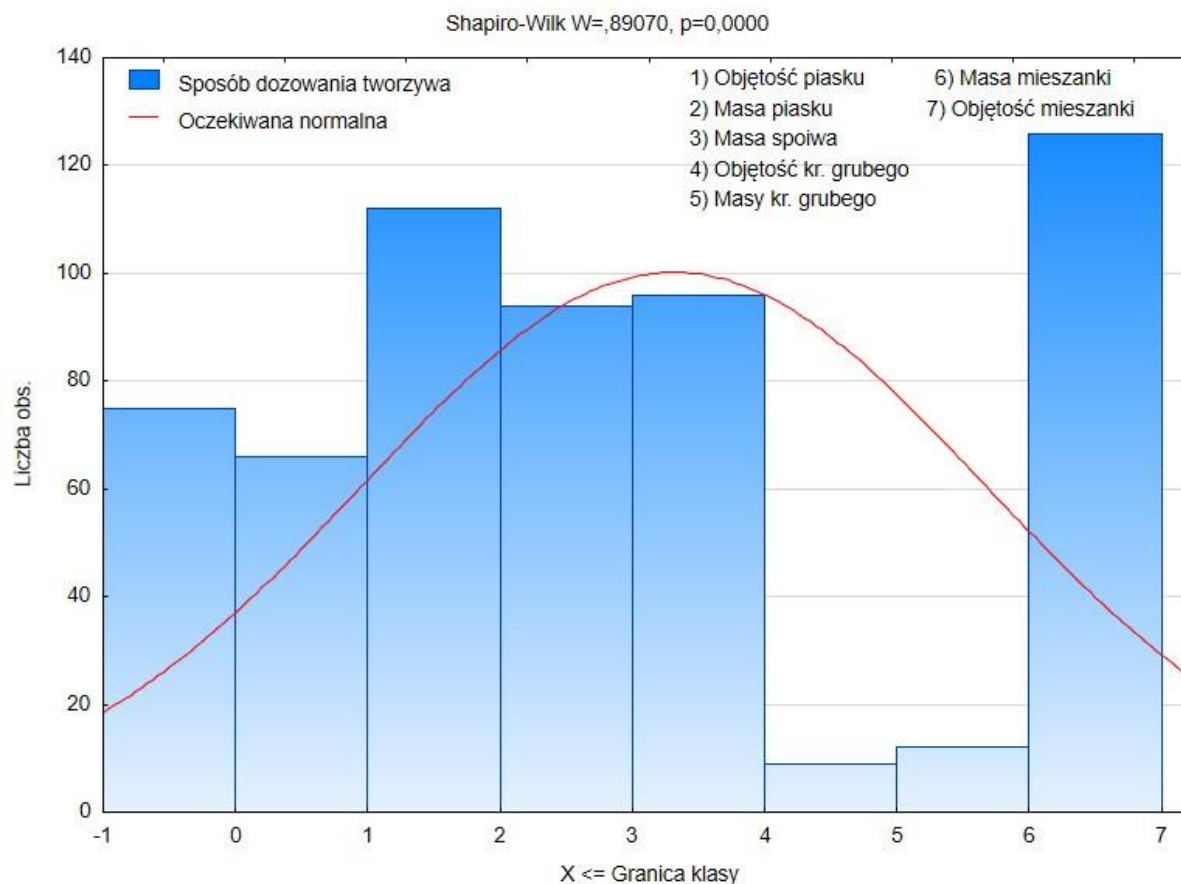
Rys. 12. Histogram na podstawie analizy literatury, rodzaj kompozytu, badanie wytrzymałości na ściskanie

Z danych przedstawionych na histogramie (**Rys. 13**) wynika, że najczęściej stosowanym spoiwem był cement portlandzki CEM I. W przedziale $<-1, 0$) znajdują się próbki, dla których autorzy nie podali rodzaju spoiwa. W żadnym z analizowanych artykułów nie wykorzystano cementu wieloskładnikowego CEM V jako spoiwa.



Rys. 13. Histogram na podstawie analizy literatury, rodzaj spoiwa, badanie wytrzymałości na ściskanie

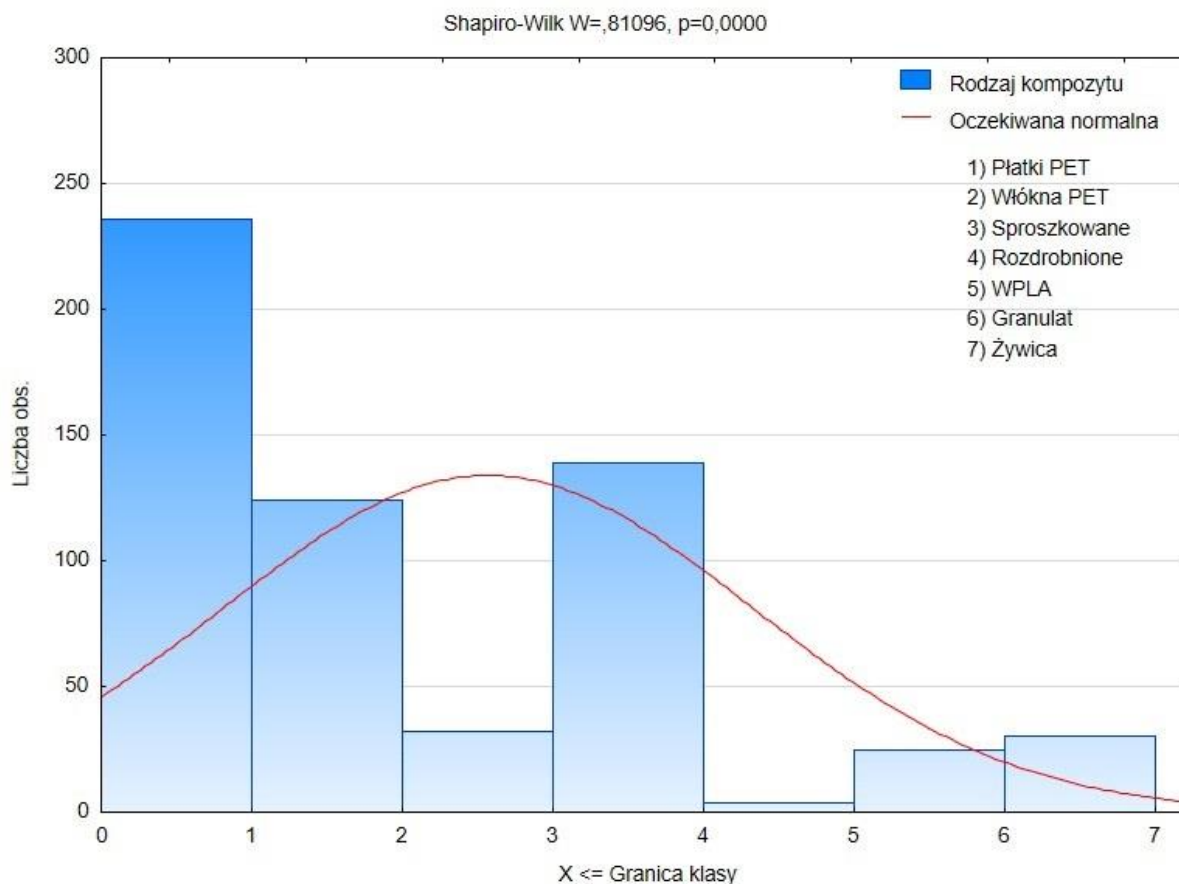
Zgodnie z informacjami zawartymi na wykresie (**Rys. 14**) najczęstszym podejściem było dodawanie tworzywa sztucznego względem objętości całej mieszanki czy też masy piasku. Większość przeprowadzonych badań opierała się na wagowym lub objętościowym zastąpieniu kruszywa drobnego. W pojedynczych badaniach dodatek tworzywa dozowany był względem masy kruszywa grubego lub mieszanki. W przedziale $<-1,0$) znajdują się wyniki, dla których nie został określony sposób stosowania kruszywa odpadowego.



Rys. 14. Histogram na podstawie analizy literatury, sposób dozowania tworzywa sztucznego, badanie wytrzymałości na ściskanie

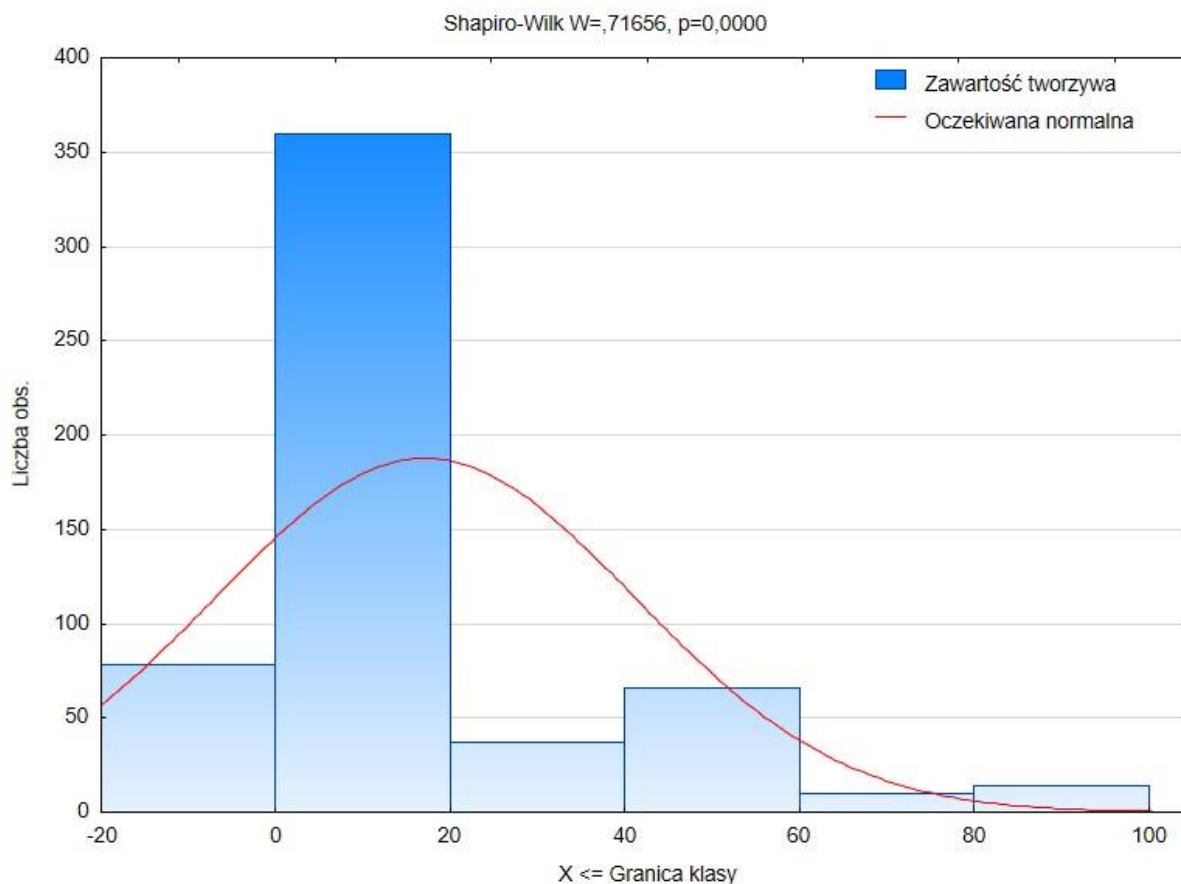
Histogram przedstawiony na (**Rys. 15**) pokazuje podział wyników ze względu na rodzaj zastosowanego tworzywa sztucznego. WPLA (*Waste Plastic Light Aggregate*), na wykresie (**Rys. 15**) oznaczony numerem 5, otrzymywany był przez stopienie tworzywa sztucznego oraz wymieszanie go razem z kruszywem drobnym lub GGBFS, przez co uzyskano kruszywo sztuczne w otoczce [96,100]. Rozdrobniony oraz sproszkowany materiał pochodzi z tworzywa sztucznego PET, HDPE, PVC oraz ich mieszanki.

Zdecydowanie najczęściej wykorzystywany był PET w postaci płatków.



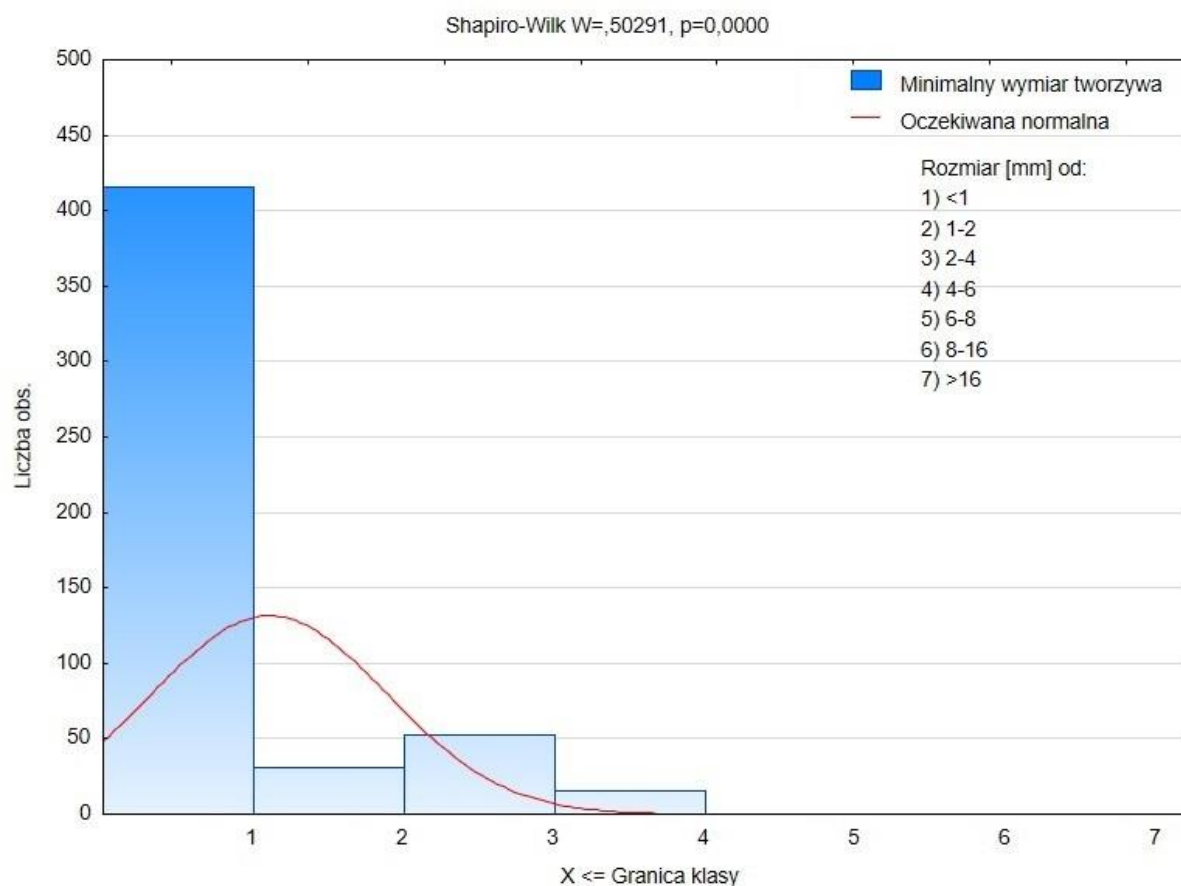
Rys. 15. Histogram na podstawie analizy literatury, rodzaj tworzywa sztucznego, badanie wytrzymałości na ściskanie

Analiza wyników przedstawiona na histogramie (**Rys. 16**) pokazuje, że zdecydowanie najczęściej stosowano tworzywo sztuczne w ilości do 20%. W przedziale $<-20;0>$ zawarte zostały wytrzymałości próbek kontrolnych. Należy jednak pamiętać, że względu na różny sposób dozowania tworzywa sztucznego bardzo się różnił, co pokazano na wykresie (**Rys. 14**). Z tego względu na wykresie (**Rys. 20**) pokazano zawartość tworzywa sztucznego w kompozytach względem masy zastosowanego spoiwa cementowego.



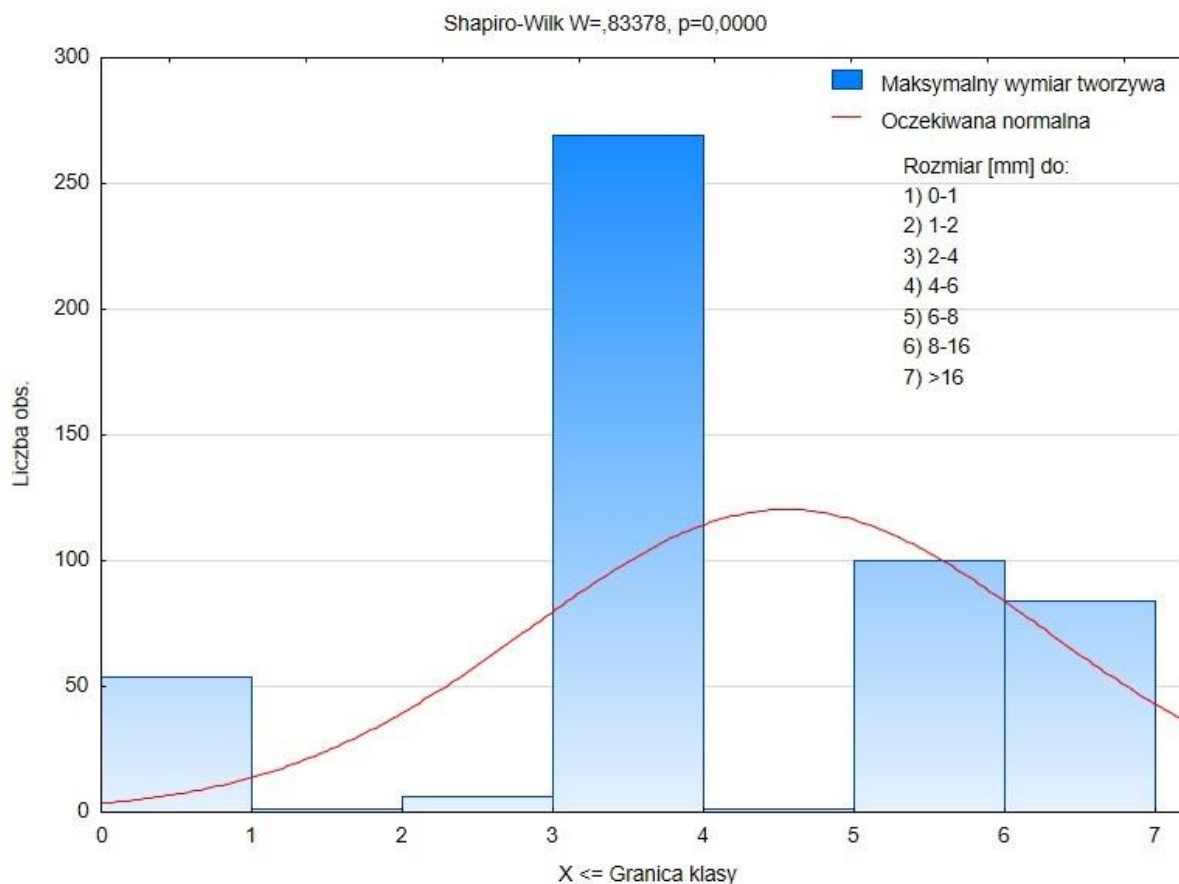
Rys. 16. Histogram na podstawie analizy literatury, zawartość tworzywa, badanie wytrzymałości na ściskanie

Rys. 17 prezentuje najmniejszy wymiar tworzywa sztucznego wykorzystanego w badaniach. Zdecydowanie najczęściej parametr ten był mniejszy od 1 mm. Najczęściej stosowano tworzywa w formie płatków lub wersji rozdrobnionej, których frakcje rozpoczynały się od 0 mm. Większe wymiary dotyczyły włókien lub obręczy [76], natomiast nie przekraczały one 6 mm.



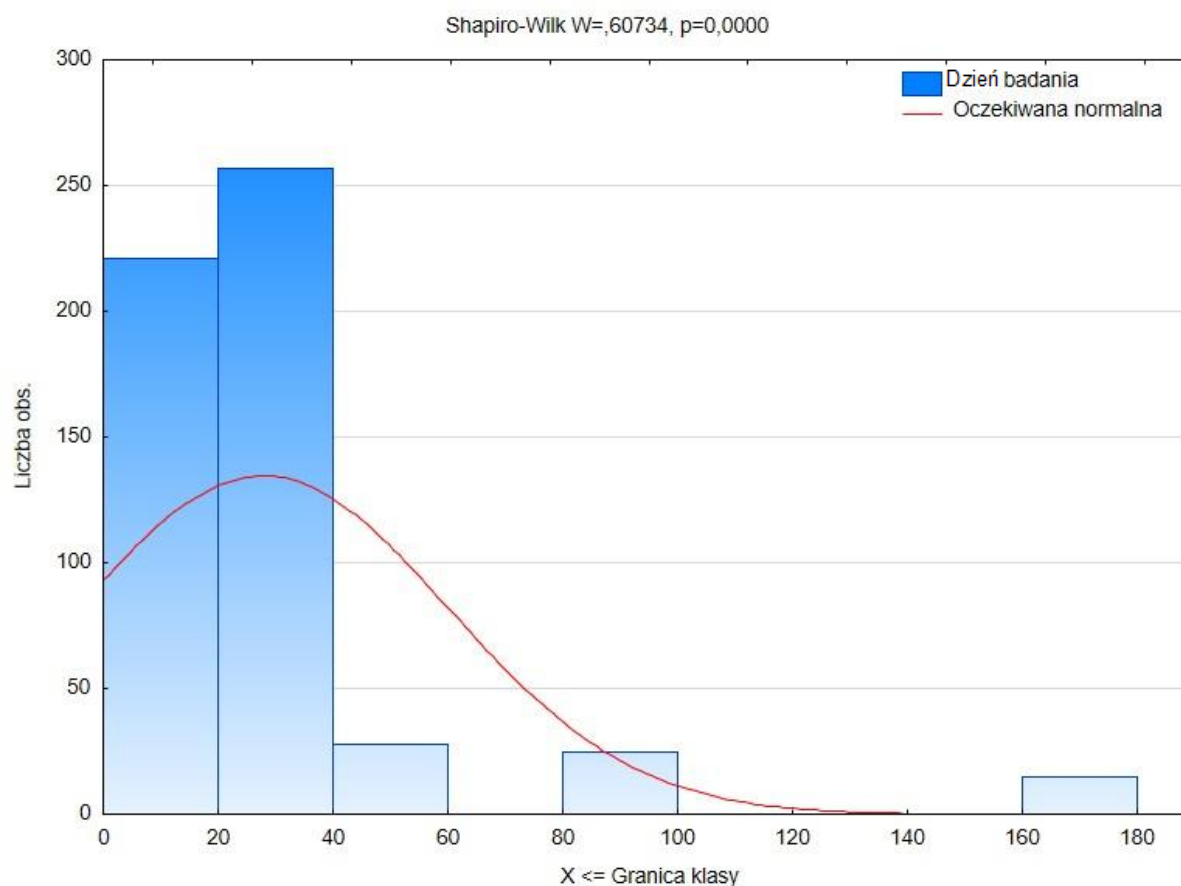
Rys. 17. Histogram na podstawie analizy literatury, minimalny wymiar tworzywa sztucznego, badanie wytrzymałości na ściskanie

Histogram (**Rys. 18**) przedstawia maksymalny wymiar tworzywa sztucznego wykorzystanego w badaniach. W znacznej większości przypadków największy wymiar kruszywa odpadowego wynosił do 4 do 6 mm. Większe wymiary dotyczyły głównie włókien i dochodziły nawet do 50 mm [68,76]. Maksymalne wymiary do 1 mm dotyczyły głównie tworzywa w formie sproszkowanej oraz rozdrobnionej.



Rys. 18. Histogram na podstawie analizy literatury, maksymalny wymiar tworzywa sztucznego, badanie wytrzymałości na ściskanie

Najczęściej badanie wytrzymałości na ściskanie było przeprowadzane po 28 dniach od wykonania zaprawy. Wykonywano je również po 2, 7 oraz 14 dniach, co stanowiło najliczniejszą grupę uzyskanych wyników (**Rys. 19**). Pojedyncze badania zostały przeprowadzone po okresie przekraczającym pół roku.



Rys. 19. Histogram na podstawie analizy literatury, dzień badania, badanie wytrzymałości na ściskanie

Ze względu na liczne zmienne poboczne, takie jak rodzaj cementu czy rodzaj badanego materiału, wykonano analizę kowariancji za pomocą programu Statistica. Poziom istotności ustalono na poziomie $p < 0,05$. Przed przystąpieniem do obliczeń usunięto ze zbioru badania dotyczące polimerobetonów, zaczynów oraz te, w których nie podano kluczowych danych, ponieważ zaburzały wyniki analizy. Czynniki ilościowymi były zawartość tworzywa, stosunek wody do cementu (spoiwa) $w/c(b)$, stosunek cementu do kruszywa c/k . Pozostałe były czynnikami jakościowymi.

Z informacji przedstawionych poniżej (**Tabela 3**) wynika, że istotnymi czynnikami wpływającymi na wytrzymałość kompozytów były dzień badania, stosunek cementu do kruszywa oraz rodzaj cementu. Z analizy kowariancji można wywnioskować, że zawartość tworzywa sztucznego nie wpływała istotnie na wytrzymałość na ściskanie próbek, co może być spowodowane przez dużą różnorodność badanych kompozytów, podobnie jak w przypadku stosunku $w/c(b)$.

Tabela 3. Analiza literatury, kowariancja wytrzymałości na ściskanie

Parametr	F	p
Wymiar maksymalny tworzywa	0,032	0,858
Zawartość tworzywa	3,569	0,061
Dzień badania	16,299	0,000
w/c(b)	0,032	0,859
c/k	4,281	0,040
Rodzaj kompozytu	0,479	0,697
Rodzaj tworzywa	0,990	0,415
Sposób dawkowania	1,559	0,189
Rodzaj cementu	3,764	0,006

W celu ujednoczenia danych stworzono wykres (**Rys. 20**), pokazujący wpływ tworzywa sztucznego na parametry kompozytów, w przeliczeniu na masę wykorzystanego spoiwa. Parametr f_c/f_{cc} oznacza stosunek wytrzymałości na ściskanie badanej próbki do wytrzymałości próbki kontrolnej. Dane na wykresie mogą prowadzić do stwierdzenia, iż niewielkie ilości tworzywa sztucznego w kompozytach cementowych poprawiają ich wytrzymałość. Jednakże w miarę zwiększania ilości tworzywa sztucznego w kompozytach, wytrzymałość na ściskanie ulega regresji. Ze względu na niewystarczającą ilość danych odnośnie składu mieszanek ilość analizowanych badań została ograniczona do 9. W tabeli (**Tabela 4**) zamieszczono objaśnienie legendy, pokazanej na wykresie (**Rys. 20**), wraz z cytatami.

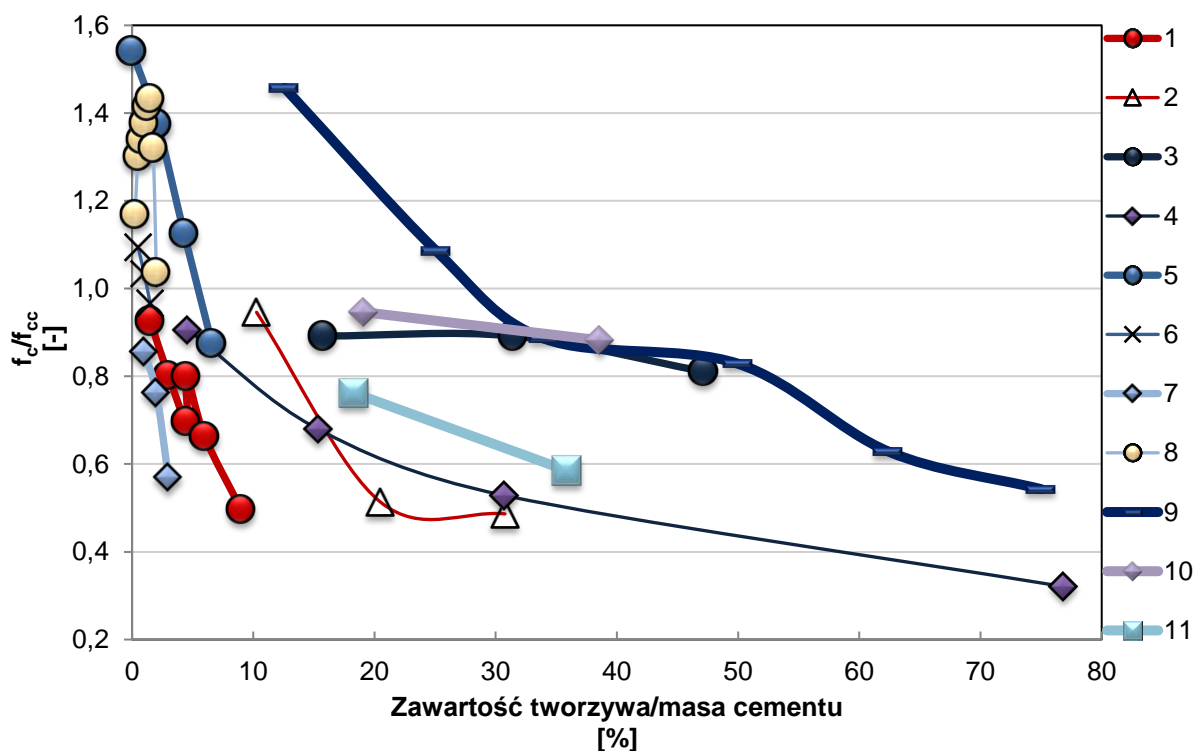
**Rys. 20.** Analiza literatury, wpływ tworzywa sztucznego na wytrzymałość na ściskanie

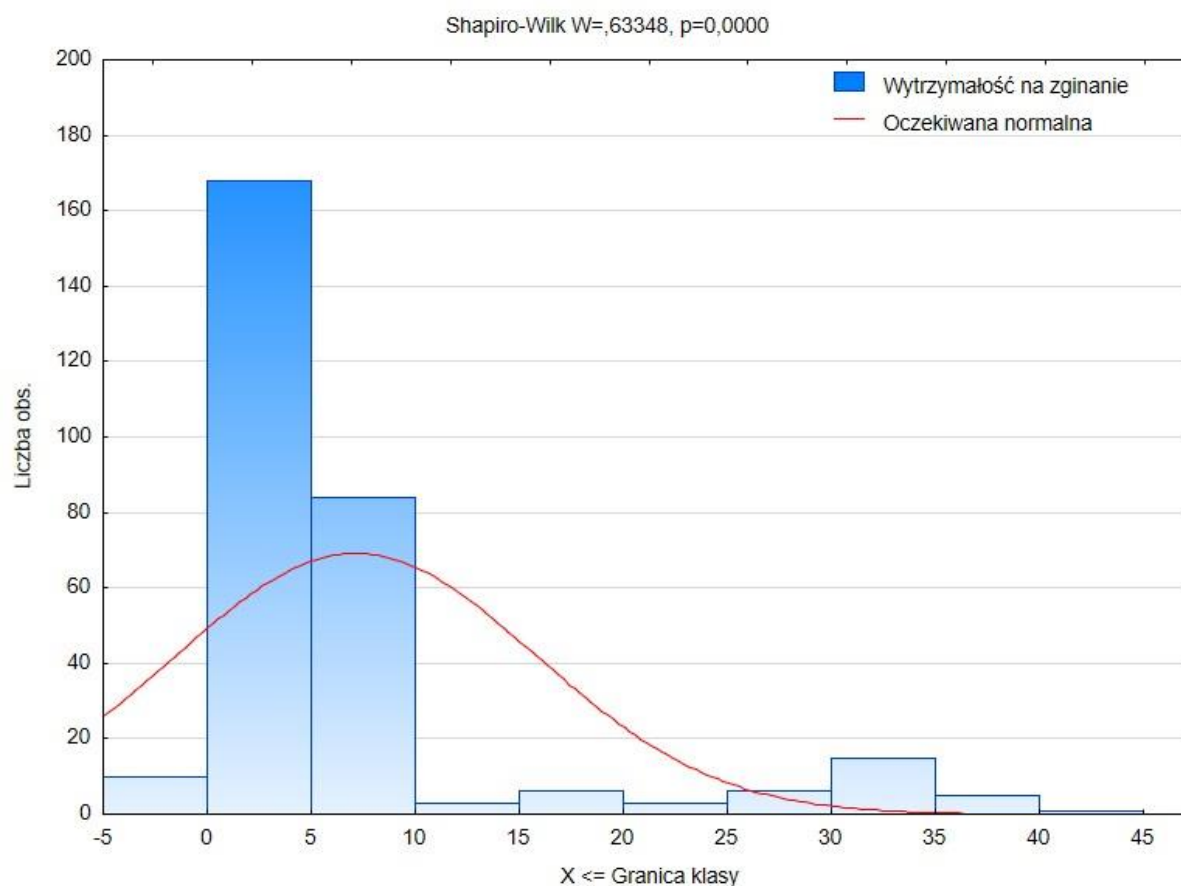
Tabela 4. Odwołania źródłowe do wykresu (**Rys. 20**)

Oznaczenie na wykresie	Rodzaj tworzywa sztucznego	Cytat
1	Włókna PET	[56]
2	Płatki PET	[60]
3	Granulat PET	
4	Płatki PET	[61]
5	Proszek HDPE	[62]
6	Włókna PET	[54]
7	Granulat PET	[58]
8	Włókna własnoręcznie przygotowane	[65]
9	Sproszkowany PET drobny i grubszy	[66]
10	Granulat PET	[82]
11	Płatki PET	

2.1.2 Wytrzymałość na zginanie

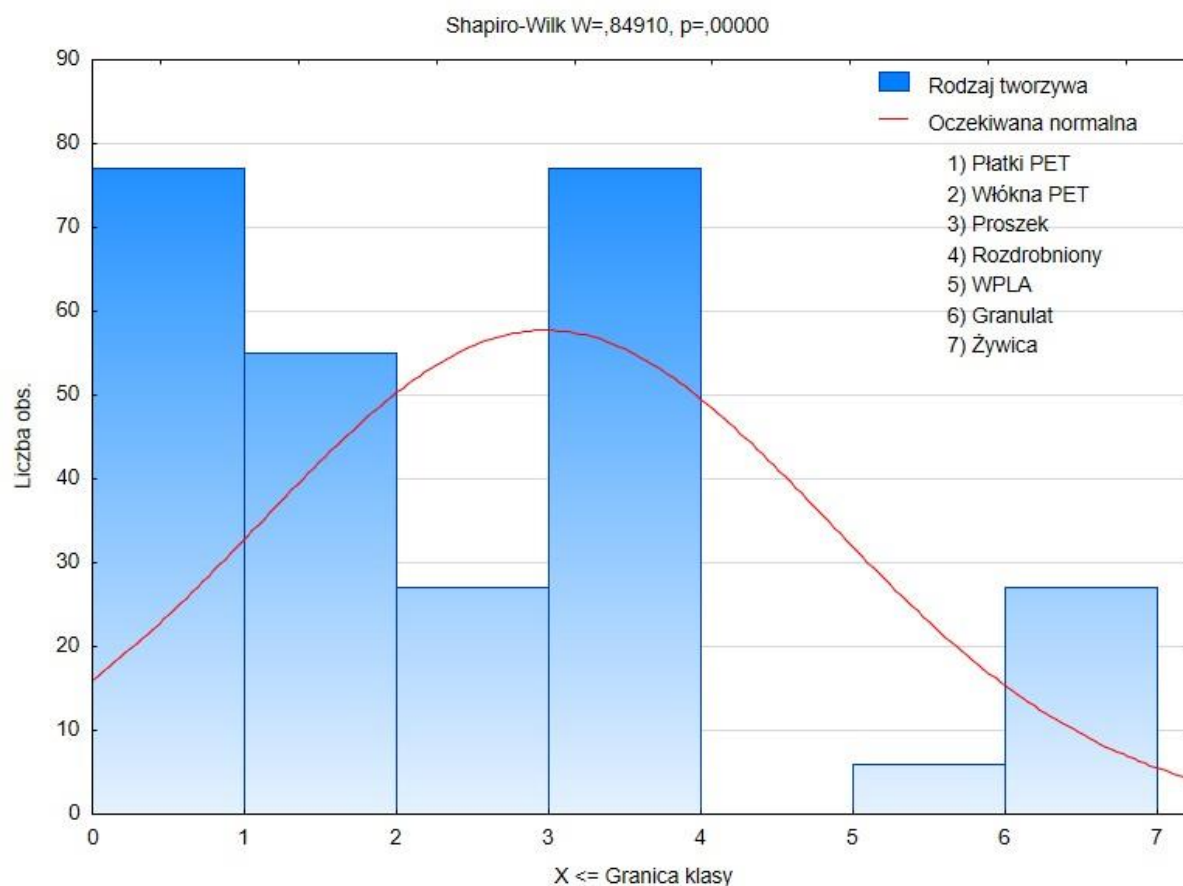
Analogicznie do badań wytrzymałości na ściskanie poniżej przedstawiono wyniki wytrzymałości na zginanie kompozytów.

Histogram (**Rys. 21**) przedstawia wyniki wytrzymałości na zginanie kompozytów. Parametr ten dla najliczniejszego przedziału nie przekraczał 5 MPa. Wysokie wyniki wytrzymałości na zginanie (>10 MPa) uzyskiwały zaprawy epoksydowe z dodatkiem produktów glikolizy PET [69].



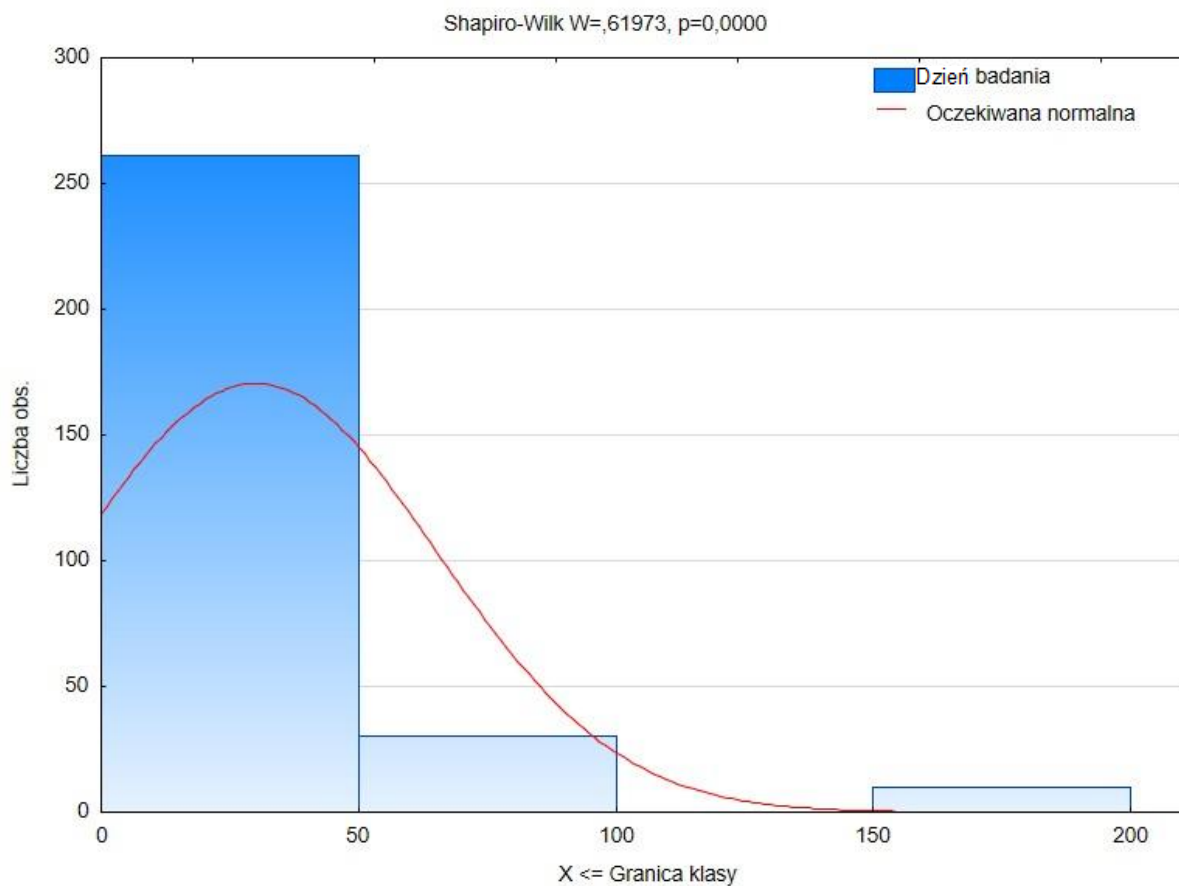
Rys. 21. Histogram na podstawie analizy literatury, wytrzymałość na zginanie, badanie wytrzymałości na zginanie

Najczęściej badano kompozyty zawierające tworzywo sztuczne w postaci rozdrobnionej oraz płatki PET (**Rys. 22**). Możemy zaobserwować znacznie mniejszą dysproporcję między ilością próbek zawierającą płatki PET, tworzywo rozdrobnione czy włókna, w porównaniu do badania wytrzymałości na ściskanie.



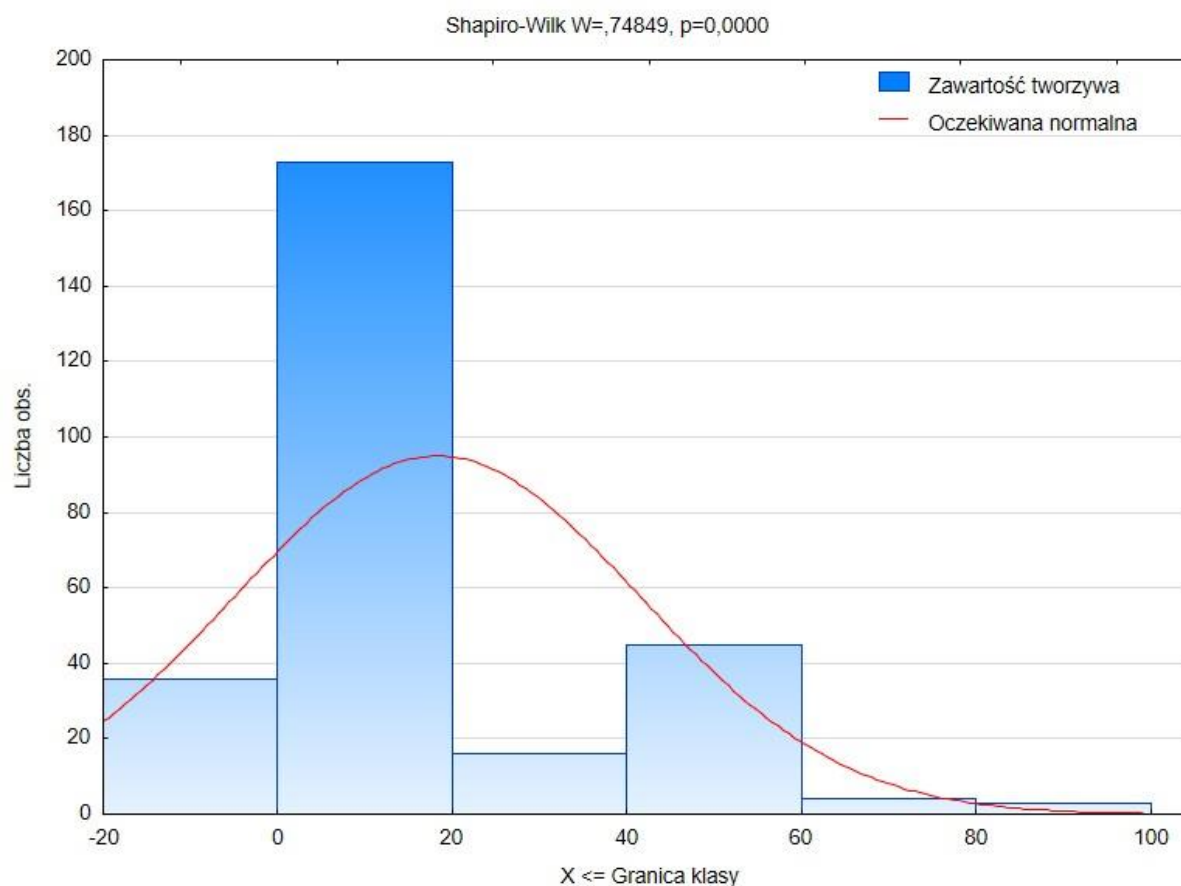
Rys. 22. Histogram na podstawie analizy literatury, rodzaj tworzywa, badanie wytrzymałości na zginanie

Tak samo, jak w przypadku badania wytrzymałości na ściskanie najczęściej parametr odporności na zginanie badano w terminie 28 dni od wykonania próbek (**Rys. 23**). Zdecydowanie rzadziej zdecydowano się na przeprowadzenie badań długoterminowych.



Rys. 23. Histogram na podstawie analizy literatury, dzień badania, badanie wytrzymałości na zginanie

Analogicznie do analizy badań wytrzymałości na ściskanie, najczęściej ilość stosowanego tworzywa sztucznego wynosiła do 20% (**Rys. 24**). Ponad 40 obserwacji dotyczyło kompozytów, w których zastosowano tworzywo sztuczne w ilości od 40-60%. Próbki kontrolne znajdują się w przedziale $(-20, 0>$.



Rys. 24. Histogram na podstawie analizy literatury, zawartość tworzywa sztucznego, badanie wytrzymałości na zginanie

Analogicznie do analizy przedstawionej w tabeli (**Tabela 3**) przeprowadzono analizę kowariancji badań wytrzymałości na zginanie. Z wyników przedstawionych poniżej (**Tabela 5**) wynika, że na parametr wytrzymałościowy wpływał istotnie dzień przeprowadzenia badania oraz stosunek w/c(b). Podobnie jak w przypadku analizy wytrzymałości na ściskanie, zawartość tworzywa sztucznego w kompozytach nie miała istotnego wpływu na wytrzymałość na zginanie. Prawdopodobnie jest to związane z dużą różnorodnością analizowanych kompozytów oraz zmiennym sposobem dozowania materiału odpadowego.

Tabela 5. Analiza literatury, kowariancja wytrzymałości na zginanie

Parametr	F	p
Zawartość tworzywa	2,633	0,110
Dzień badania	27,389	0,000
w/c(b)	4,147	0,046
c/k	0,266	0,608
Rodzaj tworzywa	0,081	0,777

2.1.3 Inne badania

W poniższym rozdziale przedstawiono wyniki dotychczasowo przeprowadzonych badań, biorąc pod uwagę inne parametry kompozytów takie jak wytrzymałość na zginanie, wytrzymałość na rozciąganie (**Tabela 6**), udarność (**Tabela 7**), konsystencja (**Tabela 8**), gęstość objętościowa (**Tabela 9**), prędkość rozchodzenia się fali ultradźwiękowej (**Tabela 10**). Tabele zostały skrócone do najistotniejszych danych.

Wyniki wytrzymałości na rozciąganie zaprezentowane poniżej (**Tabela 6**), tak jak w przypadku wytrzymałości na zginanie, pokazują, że tworzywo sztuczne w postaci włókien miało neutralny lub pozytywny wpływ na ten parametr. Śladowy dodatek tworzywa w postaci płatków miał pozytywny wpływ na wytrzymałość kompozytów na rozciąganie [79]. Natomiast zwiększenie ich ilości powodowało pogorszenie parametru.

Tabela 6. Analiza literatury, wytrzymałość na rozciąganie

Cytat	Rodzaj dodatku	Rozmiar dodatku	Ilość PET	Zawartość PET	w/c/k	Kruszywo drobne	Kruszywo grube	Wynik w stosunku do kontrolnej
[54]	Włókna PET	Długość 50 mm, różne pozostałe wymiary	0,5%, 1%, 1,5% masy cementu	%				
				0,50	0,45/1/5,53	Piasek do 4,75 mm	Żwir	1,041
				1	0,45/1/5,54			0,980
				1,50	0,45/1/5,55			0,939
				0,50	0,45/1/5,56			1,062
				1	0,45/1/5,57			0,995
				1,50	0,45/1/5,58			0,969
				0,50	0,45/1/5,59			1,182
				1	0,45/1/5,60			1,145
				1,50	0,45/1/5,61			1,115
[56]	Włókna PET	Szerokość do 1 mm, długość 16 mm oraz 8 mm	Wagowo 0%, 0,5%, 1,0%, 1,5%, 2,0% i 3,0% zaprawy	0,5	x			Piasek 0-4,75 mm
				1		1,000		
				1,5		0,862		
				1,5		0,846		
				2		0,783		
				3		0,839		
				0,5		1,179		
				1		0,914		
				1,5		1,020		
				1,5		0,963		
				2		0,741		
				3		0,907		
				[58]		Granulat PET	Od 0,00 do 5 mm	
50	0,676							

2. Stan wiedzy

			piasku	75				0,574
[66]	Sproszkowany PET drobny i grubszy	0,05-2 mm, 2-4,9 mm	5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30% masy piasku drobnego i grubszego	5,00	x	Piasek	Żwir	1,591
				10,00				1,045
				15,00				0,773
				20,00				0,727
				25,00				0,682
				30,00				0,455
				5,00				1,261
				10,00				1,217
				15,00				1,130
				20,00				0,913
				25,00				0,870
				30,00				0,609
				5,00				1,240
				10,00				1,320
				15,00				1,160
				20,00				1,120
				25,00				0,880
				30,00				0,640
[71]	Sproszkowane odpady plastikowe	Średnia średnica 153 μm	5%, 10%, 15, 20%, 25% masy cementu	5	x	Piasek rzeczny	Piasek łamany fr. Do 16 mm	0,940
				10				0,844
				15				0,808
				20				0,711
				25				0,659
[73]	Modyfikowany PP	0-5 mm	10%, 15%, 20%, 30% objętości piasku	10	x	Piasek	Keramzyt	1,022
				15				1,044
				20				0,969
				30				0,978
				10				1,167
				15				1,229

2. Stan wiedzy

				20				1,042
				30				1,000
[75]	PET płatki	0-9,5 mm	5, 10, 15% masy kruszywa drobnego	5	0,43/1/3,6	Piasek 0-3 mm	Piasek 0-5 mm, żwir	0,547
				10	0,43/1/3,7			0,469
				15	0,43/1/3,8			0,463
				5	0,43/1/3,9			0,797
				10	0,43/1/3,10			0,750
				15	0,43/1/3,11			0,547
				5	0,43/1/3,12			0,656
				10	0,43/1/3,13			0,547
				15	0,43/1/3,14			0,531
[76]	Obręcz	5 mm	x	0,25	x	x	x	1,114
				0,5				1,169
				0,75				1,221
				1				1,263
				1,25				1,256
				1,5				1,133
		10 mm		0,25				1,107
				0,5				1,169
				0,75				1,256
				1				1,351
				1,25				1,357
				1,5				1,256
	Płatki	5-20 mm		0,25				0,932
				0,5				0,948
				0,75				0,984
				1				0,971
				1,25				0,932
				1,5				0,912
	Drut	2,8x55 mm		0,25				1,101

2. Stan wiedzy

				0,5				1,120
				0,75				1,110
				1				1,179
				1,25				1,062
				1,5				1,010
	Włókna	dł. 55 mm		0,25				1,169
				0,5				1,214
				0,75				1,273
				1				1,399
				1,25				1,425
				1,5				1,429
[79]	Włókna PET	3x10 mm	0,1% 0,2% 0,3% objętości betonu	0,1	x/1/4	Piasek do 4,8	Żwir do 19 mm	1,086
				0,3	x/1/5			1,057
		3x20 mm		0,1	x/1/6			1,171
				0,3	x/1/7			1,114
		3x7,9 mm		0,2	x/1/8			1,086
		3x22 mm		0,2	x/1/9			1,114
		3x15 mm		0,05	x/1/10			1,171
				0,34	x/1/11			1,114
				0,2	x/1/12			1,114
				0,2	x/1/13			1,143
[82]	Płatki PET grube Pc	ok. 25 mm	7,5% oraz 15%	7,5	x	x	x	0,641
	Granulat PET Pp	ok. 4 mm		7,5				0,870
	Granulat PET Pp			15				0,604
	Płatki PET Pf	ok. 5 mm		7,5				0,793
	Płatki PET Pf			15				0,511
	Płatki PET grube Pc	ok. 25 mm		7,5				0,644
	Granulat PET Pp	ok. 4 mm		7,5				0,873
	Granulat PET Pp			15				0,765

2. Stan wiedzy

	Płatki PET Pf	ok. 5 mm		7,5				0,777
	Płatki PET Pf			15				0,563
	Płatki PET grube Pc	ok. 25 mm		7,5				0,662
	Granulat PET Pp	ok. 4 mm		7,5				0,911
	Granulat PET Pp			15				0,754
	Płatki PET Pf	ok. 5 mm		7,5				0,700
	Płatki PET Pf			15				0,536
[83]	Rozdrobnione HDPE	0,15-4,75 mm	10%, 20%, 30%, 50%, 100% objętości kruszywa drobnego	10		Piasek	Pokruszony wapień 19 mm	1,048
				20				1,175
				30				1,016
				50				0,889
				100				0,063
[85]	Płatki	x	1%, 3%, 5%, 7%, 10% masy cementu	1		Piasek	Żwir	1,300
				7				1,020

Poniżej przedstawiono wyniki badań odporności na uderzenia (**Tabela 7**). W przypadku badania udarności kompozytów zawierających odpady z tworzyw sztucznych wyniki wyższe (w porównaniu do próbek kontrolnych) osiągnięte zostały nie tylko przy zastosowaniu włókien, ale również płatków PET. Dłuższe włókna zwiększyły wytrzymałość na uderzenia nawet 60-krotnie [88]. Granulat i sproszkowany materiał wpływały negatywnie na wytrzymałość na uderzenie ze względu na obłe kształty oraz stosunkowo niewielkie wymiary.

Tabela 7. Analiza literatury, udarność

Cytat	Rodzaj dodatku	Rozmiar dodatku	Ilość PET	Zawartość PET	w/c/k	Kruszywo drobne	Kruszywo grube	Udarność
				%				stosunek do kontrolnej
[60]	Płatki (PF) i granulat (PP) PET	od 1,00 do 2,00 mm	Objętościowo 0%, 5%, 10%, 15% piasku	5	1,36/1/5,8 2	Piasek	x	1,007
				10	1,36/1/5,5			1,138
				15	1,36/1/5,1 8			1,131
				5	1,36/1/5,8 2			0,966
				10	1,36/1/5,5			1,034
				15	1,36/1/5,1 8			0,993
[88]	Włókna (taśma)	Szerokość 2 mm, długość 20 oraz 50 mm	0,5%. 1%, 1,5% objętości	0,50	0,5/1/2	Czerwony piasek krzemowy	x	36,703
				1,00	0,5/1/3			41,568
				1,50	0,5/1/4			45,919
				0,50	0,5/1/5			27,856
				1,00	0,5/1/6			52,928
				1,50	0,5/1/7			62,072
				0,50	0,5/1/5			27,856
[90]	Włókna pocięte ręcznie	3x15 cm	Ułożone w kratę	x	x	70% piasku	22% żwiru 7-15 mm	x
[91]	Włókna pocięte	2x11,3 mm	1% objętości	1	x	x	x	x
		2x22,6 mm						x
		2x35 mm						x
		2x11,3 mm						x
		2x22,6 mm						x
		2x35 mm						x

[71]	Sproszkowane odpady plastikowe	Średnia średnica 153 μm	5%, 10%, 15%, 20%, 25% masy cementu	5	x	Piasek rzeczny	Piasek łamany fr. Do 16 mm	0,983
				10				0,975
				15				0,952
				20				0,930
				25				0,911
[93]	Granulat PET	0,2-4,76 mm	5%, 10%, 15%, 20% masy piasku	5	x	Piasek 0-1,19 mm	x	0,818
				10				0,778
				15				0,722
				20				0,616
				5				0,983
				10				0,889
				15				0,786
				20				0,778
[94]	Włókna PET	0,038-12 mm	1%, 2% objętości	1	x	piasek	x	11,000
				2				18,439

Tabela 8 przedstawia wyniki badania średnicy rozplywu mieszanek.

Tabela 8. Analiza literatury, konsystencja

Cytat	Rodzaj dodatku	Rozmiar dodatku	Ilość PET	Zawartość PET	w/c/k	Kruszywo drobne	Kruszywo grube	Konsystencja
				%				stosunek do kontrolnej
[60]	Płatki (PF) i granulat (PP) PET	Od 1,00 do 2,00 mm	Objętościowo 0%, 5%, 10%, 15% piasku	5	1,36/1/5,82	Piasek	x	1,00
				10	1,36/1/5,5			1,01
				15	1,36/1/5,18			1,01
				5	1,36/1/5,82			1,01
				10	1,36/1/5,5			1,01
				15	1,36/1/5,18			1,02
[77]	Mix odpadów sztucznych	Grube	5, 10, 20% objętości piasku	5	0,5/1/3,06	x	x	0,88
				10	0,5/1/3,07			0,60
		Drobne		10	0,5/1/3,08			0,28
		Grube		20	0,5/1/3,09			0,64

Z przedstawionej powyżej tabeli można zauważyć zwiększony rozplyw w przypadku tworzywa w postaci WPLA (ang. *Waste Plastic Light Aggregate*), czyli kruszywa drobnego zmieszanego z odpadami PET w wysokiej temperaturze. Dzięki temu kompozyt ten jest mniej chropowaty, co wpływa na intensyfikację płynięcia mieszanki [96]. Natomiast im drobniejsze były frakcje kruszywa odpadowego, tym bardziej zmniejszała się urabialność świeżej zaprawy [77,95].

Zestawienie zmiany gęstości dojrzałych kompozytów przedstawiono poniżej (**Tabela 9**).

Tabela 9. Analiza literatury, gęstość objętościowa

Cytat	Rodzaj dodatku	Rozmiar dodatku	Ilość PET	Zawartość PET	w/c/k	Kruszywo drobne	Kruszywo grube	Gęstość
				%				stosunek do kontrolnej
[55]	PET stopiony i następnie rozkruszony	Od 2,36 do 19 mm	0%, 10%, 20%, 30% objętości kruszywa grubego (cegła)	10,00	x	Piasek czerwony 0,15-4,75 mm	Rozkruszona cegła od 2,36-19 mm	0,987
				20,00				0,940
				30,00				0,925
				10,00				0,977
				20,00				0,945
				30,00				0,928
				10,00				0,961
				20,00				0,944
				30,00				0,931
[97]	Płatki PET pocięty laboratoryjnym nożem	Od 0 do 4,75 mm	Wagowo a) 30% C, b) 50% M, c) 20% F, d) 30% i 50% dla CM, e) 50% i 20% dla MF	100	x	Piasek 0-4,75 mm	x	0,624
				100	x		x	0,632
[56]	Włókna PET	Szerokość do 1 mm, długość 16 mm oraz 8 mm	Wagowo 0%, 0,5%, 1,0%, 1,5%, 2,0% i 3,0% zaprawy	0,5	x	Piasek 0-4,75 mm	x	1,001
				1				0,995
				1,5				1,000
				1,5				0,991
				2				0,999
				3				0,980
				0,5				0,999
				1				0,999
				1,5				0,999
				1,5				0,994
				2				0,997
				3				0,985
[58]	Granulat PET	Od 0,00 do 5 mm	Objętościowo 25%, 50%, 75% piasku	25	x	Piasek	Do 20 mm	0,988
				50				0,979
				75				0,941
[60]	Płatki (PF) i granulat (PP) PET	Od 1,00 do 2,00 mm	Objętościowo 0%, 5%, 10%, 15% piasku	5	1,36/1/5,8 2	Piasek	Brak	0,983
				10	1,36/1/5,5			0,957
				15	1,36/1/5,1 8			0,939
				5	1,36/1/5,8 2			0,986
				10	1,36/1/5,5			0,970
				15	1,36/1/5,1 8			0,967

				5	1,36/1/5,8 2			0,943
				10	1,36/1/5,5			0,930
				15	1,36/1/5,1 8			0,908
				5	1,36/1/5,8 2			0,960
				10	1,36/1/5,5			0,947
				15	1,36/1/5,1 8			0,925
[61]	Płatki PET	Od 1,6 do 10 mm	Objętościowo 3%, 10%, 20%, 50% piasku	3	0,5/1/3	Piasek krzemionkowy	x	0,994
				10	0,5/1/4			0,966
				20	0,5/1/5			0,931
				50	0,5/1/6			0,823
				3	0,5/1/3			0,991
				10	0,5/1/4			0,961
				20	0,5/1/5			0,931
				50	0,5/1/6			0,808
[65]	Włókna, własnoręcznie przygotowane	10x2x03 mm	0,25% 0,5% 0,75% 1% 1,25% 1,5% 1,75% 2% objętości	0,25	x	Piasek do 4 mm	Żwir do 16 mm	0,991
				0,50	x			0,989
				0,75	x			0,983
				1,00	x			0,976
				1,25	x			0,970
				1,50	x			0,964
				1,75	x			0,959
				2,00	x			0,955
[67]	HDPE rozdrobnione	0-3,15 mm	0, 15, 30, 45 and 60% objętości piasku	15,00	x	Piasek	x	0,955
				30,00				0,901
				45,00				0,851
				60,00				0,797
				15,00				0,943
				30,00				0,882
				45,00				0,806
				60,00				0,747
[72]	Rozdrobiony PET	0,5-5 mm	0%, 10%, 20%, 30%, 50% masy piasku	10	x	Piasek 0-5 mm	x	0,905
				20				0,810
				30				0,786
				50				0,714
[73]	Modyfikowany PP	0-5 mm	10%, 15%, 20%, 30% objętości piasku	10	x	Piasek	Keramzyt	0,969
				15				0,938
				20				0,906
				30				0,875
[75]	PET płatki	0-9,5 mm	5, 10, 15% masy kruszywa drobnego	5	0,43/1/3,6	Piasek 0-3 mm	Piasek 0-5 mm, żwir	0,889
				10				0,868
				15				0,859
				5				0,960
				10				0,943
				15				0,928
				5				0,962

				10				0,901
				15				0,874
[77]	Mix odpadów sztucznych	Grube	5, 10, 20% objętości piasku	10	x	x	x	0,934
		Drobne		10				0,947
		Grube		20				0,889
[93]	Granulat PET	0,2-4,76 mm	5%, 10%, 15%, 20% masy piasku	5	x	Piasek 0-1,19 mm	x	0,949
				10				0,912
				15				0,849
				20				0,801
				5				0,928
				10				0,895
				15				0,845
				20				0,758
[81]	Płatki PET	1-4 mm	50% objętości kruszywa	50	x	0-4 mm	4-8 mm	0,901
								0,901
[95]	Płatki PET grube Pc	1-16 mm	5, 10, 15% objętości kruszywa	5	x	Kwarcowe	Wapienne	0,974
				10				0,954
				15				0,935
	Płatki pet pf	0,5-5,6 mm	naturalnego	5				0,979
				10	0,959			
				15	0,940			
	Granulat pet pp	0,5-5,6 mm		5				0,983
				10	0,962			
				15	0,944			
[83]	Rozdrobnione HDPE	0,15-4,75 mm	10, 20, 30, 50, 100% objętości kruszywa drobnego	10		Piasek	Pokruszony wapień 19 mm	0,973
				20	0,940			
				30	0,913			
				50	0,852			
				100	0,711			
[85]	Płatki		1%, 3%, 5%, 7%, 10% masy cementu	1		Piasek	Żwir	0,981
				3	0,979			
				5	0,938			
				7	0,959			
				10	0,927			

Zgodnie z danymi przedstawionymi na histogramie (**Rys. 10**) oraz w tabeli powyżej, gęstość objętościowa ulegała niewielkim zmianom, a całkowite zastąpienie kruszywa w zredukowało ją o około 30-40%, w zależności od rodzaju kompozytu [83,97].

Wyniki badania prędkości rozchodzenia się fali ultradźwiękowej przedstawiono poniżej (**Tabela 10**).

Tabela 10. Analiza literatury, badanie betonoskopem

Cytat	Rodzaj dodatku	Rozmiar dodatku	Ilość PET	Zawartość PET	w/c/k	Kruszywo drobne	Kruszywo grube	Betonskop
				%				stosunek do kontrolnej
[56]	Włókna PET	Szerokość do 1 mm, długość 16 mm oraz 8 mm	Wagowo 0%, 0,5%, 1,0%, 1,5%, 2,0% i 3,0% zaprawy	0,5	x	Piasek 0-4,75 mm	x	0,997
				1				0,988
				1,5				0,988
				1,5				0,984
				2				0,979
				3				0,915
				0,5				1,010
				1				0,985
				1,5				0,976
				1,5				0,987
				2				0,970
				3				0,915
				[66]				Sproszkowany PET drobny i grubszy
10,00	x	0,955						
15,00	x	0,864						
20,00	x	0,857						
25,00	x	0,791						
30,00	x	0,744						
5,00	x	1,001						
10,00	x	0,929						
15,00	x	0,863						
20,00	x	0,827						
25,00	x	0,781						
30,00	x	0,747						
5,00	x	0,948						
10,00	x	0,919						
15,00	x	0,861						
20,00	x	0,830						
25,00	x	0,807						
30,00	x	0,775						
[67]	HDPE rozdrobnione	0-3,15 mm	0%, 15%, 30%, 45%, 60% objętości piasku	15,00	x	Piasek	x	0,943
				30,00	x			0,831
				45,00	x			0,761
				60,00	x			0,702
				15,00	x			1,000
				30,00	x			0,934
				45,00	x			0,828
				60,00	x			0,732
				15,00	x			0,659

Zgodnie z danymi zawartymi w (Tabela 10) prędkość rozchodzenia się fali ultradźwiękowej zmniejszała się wraz z większą ilością zastosowanego tworzywa sztucznego, zarówno w postaci sproszkowanej, płatków czy włókien.

Mrozoodporność próbek zawierających 1% objętości włókien PET, pochodzących z recyklingu, była wyższa już po 60 cyklach zamrażania i rozmrażania w porównaniu do próbki kontrolnej. Po 300 cyklach różnica ta wynosiła 4% [101]. Dodatek włókien PET również wpływał pozytywnie na wytrzymałość kompozytów po 15 cyklach zamrażania i rozmrażania [102]. Odmienne wyniki zostały osiągnięte dla zapraw drukowanych za pomocą drukarki 3D, w których dodatkiem był PET w formie granulatu [103].

Przepuszczalność chlorków nieznacznie zmalała przy zastosowaniu 1% objętości włókien PET [101] czy tworzywa w postaci płatków [104]. Zmniejszenie przepuszczalności chlorków kompozytów zawierających tworzywo sztuczne jest spowodowane blokowaniem jonów chlorków przez fragmenty tworzyw [105,106]. Różnica wynosiła nawet 13% w stosunku do próbki kontrolnej, przy całkowitym zastąpieniu kruszywa naturalnego tworzywem sztucznym [85]. Natomiast z danych zebranych w artykule poglądowym wynika, iż dodatek tworzywa sztucznego w postaci płatków i włókien wpływał negatywnie na kompozyty cementowe, zwiększając przepuszczalność chlorków nawet o 143% [107].

Interfacial transition zone (ITZ) to strefa, która występuje na granicy kruszywa i zaczynu cementowego. Często to właśnie ten region jest uważany za najsłabszy obszar kompozytów cementowych, w którym może dojść do uszkodzenia. Na granicy faz zaczyn-kruszywo może występować tzw. efekt ściany (*wall effect*). Ze względu na różniące się wymiary i kształty ziaren cementu i kruszywa, zaczyn nie przylega spójnie do jego powierzchni, dlatego w obrębie kruszywa mogą się tworzyć puste przestrzenie, wypełniane przez cząsteczki powietrza, wody lub cementu [108,109]. Ze względu na gładką powierzchnię oraz bardzo niską nasiąkliwość tworzywa sztucznego, ITZ w obrębie płatków PET może być bardziej porowata i podatna na szybsze zniszczenie. Wraz ze wzrostem objętości płatków PET występuje większe ryzyko wystąpienia pęknięć niż w samym tworzywie (na styku z zaczynem cementowym) [97,107,110–112].

2.1.4 Charakterystyka spoiw aktywowanych alkalicznie

Jednym z najczęściej wykorzystywanych materiałów do wznoszenia nowych konstrukcji jest cement, przy którego produkcji do atmosfery jest uwalniany dwutlenek węgla (CO_2). Produkcja cementu stanowi trzecie co do ilości emisji antropogeniczne źródło CO_2 , co wynosi około 1,5 Gt dwutlenku węgla rocznie [48]. W celu zmniejszenia emisji dwutlenku węgla emitowanego

w trakcie produkcji zapraw i betonów, cement jest częściowo lub całkowicie zastępowany przez spoiwa aktywowane alkalicznie. Przykładami takich spoiw są granulowany żużel wielkopiecowy czy popiół lotny. Podgrupą spoiw aktywowanych alkalicznie są geopolimery, do których należy między innymi metakaolin.

Metakaolin jest produktem prażenia gliny kaolinowej w temperaturze 500-800°C. Jest to temperatura znacznie niższa niż w przypadku wypalania klinkieru portlandzkiego. Przekłada się to na nawet 6-krotnie niższą emisję dwutlenku węgla w trakcie produkcji spoiwa w porównaniu do cementu portlandzkiego. Wadą tego materiału jest jednak cena, która przewyższa cenę spoiwa cementowego [113]. Aby utrzymać pożądaną urabialność i konsystencję kompozytów na bazie metakaolinu wymagana jest znaczna ilość wody. Dzieje się tak z powodu płaskiego kształtu cząsteczek metakaolinu, co prowadzi do dużej wodożądności. Może to prowadzić do powstawania rys i spękań oraz zwiększenia porowatości na skutek parowania niezwiązanej wody [50].

Wyniki wytrzymałościowe zapraw na bazie metakaolinu pokazują, że wraz ze zwiększeniem temperatury przechowywania próbek zwiększa się ich wczesna wytrzymałość na ściskanie. Natomiast po 28 dniach próbki przechowywane w temperaturze 10°C, 20°C oraz 40°C wykazywały wyższą wytrzymałość niż te sezonowane w 60°C i 80°C. M_s (*Silicate modulus*) wynosił 1,39, a wytrzymałość na ściskanie próbek po 28 dniach przekraczała 40 MPa. Co więcej, wytrzymałość próbek, które przez godzinę były poddawane działaniu zróżnicowanym temperaturom, wynosiła ponad 60 MPa [114].

Geopolimeryzacja może następować przez aktywowanie zróżnicowanymi aktywatorami. Metakaolin najczęściej jest aktywowany roztworami wodorotlenku sodu, krzemianu sodu lub ich mieszaninami. Aktywatory charakteryzuje stosunek SiO_2/Na_2O , który w zależności od rodzaju badania jest bardzo zróżnicowany. Gdy stosunek ten wynosił kolejno 1,0, 1,25, 1,5, 1,75 oraz 2, to najwyższe wyniki wytrzymałościowe uzyskiwały próbki aktywowane roztworem o stosunku równym 1,5. Po 28 dniach wytrzymałość przekraczała 60 MPa, a co ciekawe, gdy $M_s=1,75$, wytrzymałość wynosiła 45 MPa. Należy dodać, iż zaczyny przez pierwszą dobę od zarobienia przechowywane były w 80°C [115].

Jak zostało wcześniej wspomniane, granulowany żużel wielkopiecowy nie występuje w zaprawach i betonach jedynie jako dodatek do cementu, ale może stanowić samodzielne spoiwo. Parametry wytrzymałościowe zależą głównie od rodzaju wykorzystanego aktywatora, kompozycji chemicznej żużla oraz warunków przechowywania i innych. Z reguły betony na bazie granulowanego żużla wielkopiecowego charakteryzują się dobrą odpornością ogniową,

korozyjną oraz na substancje kwasowe, jednakże w porównaniu do cementu portlandzkiego charakteryzują się zwiększonym skurczem [116,117].

Na parametry wytrzymałościowe kompozytów geopolimerowych miał wpływ stosunek Si/Al. Im wyższy był stosunek, tym bardziej parametry ulegały poprawie [118]. Spoiwa zawierające wyższą zawartość tlenku magnezu ($MgO > 5\%$) wykazują zwiększone parametry wytrzymałościowe [50].

Najpopularniejszym aktywatorem dla GGBFS są krzemiany w postaci roztworu lub proszku. Głównym produktem hydratacji spoiwa żużlowego aktywowanego za pomocą krzemianu sodu nie jest C-S-H, jak w przypadku spoiwa cementowego. Produktem procesu aktywacji jest krystaliczna forma uwodnionego krzemianu glinowo-wapniowego (C-A-S-H). W przypadku aktywacji spoiwa roztworem NaOH, jednym z produktów hydratacji był hydrotalkit ($Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$). Hydrotalkit to mały kryształ, pojawiający się w pobliżu fazy C-S-H [119]. Występuje w spoiwach GGBFS z wysoką zawartością tlenku magnezu. Analiza SEM wykazała, że sól na zdjęciach z mikroskopu charakteryzował się ciemniejszym odcieniem [50]

Zwiększona ilość aktywatora wpływa na zmniejszenie średnicy porów w kompozytach [50]. Dystrybucja porów również zależy od temperatury, w której przechowywane są próbki po zarobieniu. W temperaturze pokojowej proces twardnienia kompozytu przebiega stopniowo, co sprawia, że pory są systematycznie wypełniane, przez co zmniejsza się ich średnica. Wyższa temperatura powoduje gwałtowne formowanie się struktury betonów, co prowadzi do zwiększenia objętości i rozmiaru porów [114].

Mielony granulowany żużel wielkopieczowy, który aktywowany został 12 molowym roztworem wodorotlenku sodu i krzemianu sodu, wykazywał wyższą wytrzymałość na ściskanie przy sezonowaniu w temperaturach powyżej $60^\circ C$. Wytrzymałość próbki przechowywanej w temperaturze $70^\circ C$ wyniosła w przybliżeniu o 18% więcej niż w przypadku próbek sezonowanych w temperaturze pokojowej [120].

Absorpcja wody była niższa dla zapraw, których spoiwem był GGBFS w porównaniu do próbek zawierających metakaolin. Może to być spowodowane bardziej zwartą strukturą, zwiększoną gęstością zapraw z żużlem. Tymczasem próbki bazujące na metakaolinie miały porowatą strukturę. W badaniu odporności na wysokie temperatury również zaprawy zawierające mielony żużel wykazywały wyższą wytrzymałość przy ekspozycji w $800^\circ C$. Należy również nadmienić, iż wytrzymałość próbek przy obecności mielonego żużla wielkopieczowego wzrastała wraz ze wzrostem temperatury aż do $400^\circ C$ [121].

Analogicznie jak w przypadku kompozytów cementowych dodatek płatków PET do zapraw aktywowanych alkalicznie wpływał negatywnie na ich parametry wytrzymałościowe. W analizowanym badaniu spoiwem był GGBFS aktywowany roztworem $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{SiO}_4$ o module alkalicznym $M_s=1,0$, natomiast kruszywo naturalne było zastępowane w 20%, 60% oraz 100%. Dla podanych ilości wytrzymałość na ściskanie spadała odpowiednio o 41%, 68% oraz 81% w przypadku całkowitego zastąpienia kruszywa naturalnego. Dodatkowo zastąpienie 10% spoiwa żużlowego metakaolinem powodowało dodatkowy spadek wytrzymałości o 83%. W momencie, gdy 20% spoiwa żużlowego zastąpiono metakaolinem parametr wytrzymałościowy zmniejszył się o 92% [122].

2.1.5 Modyfikacja tworzywa sztucznego

Jak wynika z analizy literatury, wykorzystanie odpadów z tworzywa sztucznego jest sporym wyzwaniem, głównie ze względu na negatywny wpływ tego dodatku na wytrzymałość na zginanie i ściskanie kompozytów [110]. Jednym z powodów może być relatywnie słaba przyczepność zaczynu cementowego do gładkiej powierzchni tworzywa sztucznego [123]. W wielu przeprowadzonych dotąd badaniach starano się zmodyfikować powierzchnię tworzywa sztucznego, aby zaczyn cementowy mógł otulić alternatywne kruszywo tak samo, jak naturalne. Wykorzystano do tego metodę mechanicznej modyfikacji, środki chemiczne lub zastosowano zupełnie inne podejście.

Tworzywo sztuczne zostało poddawane również procesowi glikolizy [124]. Umożliwia to zastosowanie PET jako częściowego zamiennika żywicy przy produkcji betonów polimerowych [125–127].

Jedną z ciekawszych metod było poddanie tworzywa sztucznego promieniowaniu gamma, przez co miał wzrosnąć stopień ich krystaliczności, co miało zwiększyć ich twardość, sztywność i wytrzymałość. W tym badaniu płatki PET absorbowały dwie różne dawki promieniowania. Dostarczenie niskiej dawki polegało na napromieniowywaniu tworzywa 10 kGy, co trwało 2,9 h. Natomiast duża dawka 100 kGy została pochłonięta przez tworzywo sztuczne w trakcie procesu napromieniowywania przez czas 28,7 h. Cement portlandzki był spoiwem, natomiast do mieszanki dodano jeszcze pył krzemionkowy i popiół lotny w różnych proporcjach. Dla zaczynów zawierających napromieniowane dużą i małą dawką płatki PET, wytrzymałość wzrosła o około 25% w porównaniu do zwykłego tworzywa sztucznego. Zaprawy z dodatkiem popiołu lotnego osiągały zbliżone wyniki dla zwykłych (50,4 MPa) i napromieniowanych (49,6 MPa i 53,3 MPa) płatków PET. Podobne wyniki uzyskano również dla zapraw z pyłem krzemionkowym, gdzie wysoka dawka napromieniowania płatków PET

powodowała wzrost wytrzymałości na ściskanie o 10% w porównaniu do zwykłego tworzywa sztucznego. Jednakże wciąż dla wszystkich wariantów najwyższe wyniki osiągały próbki, które nie zawierały dodatku w postaci tworzywa sztucznego. Wytrzymałość na ściskanie zaczynu cementowego była niższa w porównaniu do próbek zawierających popiół lotny i pył krzemionkowy odpowiednio o 23% oraz 14% [78].

Inną próbą modyfikacji płatków PET było zanurzenie ich na określony czas w różnych środkach chemicznych. W jednym z badań tworzywo sztuczne było wystawione na działanie takich substancji jak woda, wybielacz (HOCl) i wybielacz z dodatkiem wodorotlenku sodu (5% HOCl + 4% NaOH). Wytrzymałość na ściskanie była wyższa dla tworzywa zanurzonego w wybielaczu + NaOH w porównaniu do innych substancji. Przy dodatku tworzywa sztucznego w ilości do 0,5% wytrzymałość na ściskanie nieznacznie wzrastała, natomiast wraz ze zwiększoną ilością kruszywa alternatywnego właściwość ta ulegała degradacji. W tym badaniu modyfikacja roztworem HOCl + NaOH dała najlepszy rezultat w przypadku betonu z dodatkiem tworzywa sztucznego [128].

Tworzywo sztuczne PET jest wrażliwe na działanie substancji zasadowych, co powoduje ich degradację w kompozytach cementowych, które mają odczyn alkaliczny. W badania włókien PET obserwowane zmiany zachodzące na ich powierzchni po zanurzeniu ich w roztworze zasadowym. Ich powierzchnia stawała się bardziej chropowata, co powinno zwiększać przyczepność zaczynu cementowego do ich powierzchni. Jednakże dzięki analizie SEM zaobserwowano również, że po dłuższym okresie włókna dodane do kompozytów cementowych ulegają degradacji, pozostawiając puste przestrzenie w strukturze [129].

3 Podsumowanie analizy literatury

W dynamicznie rozwijającej się cywilizacji jednym z licznych problemów jest stale wzrastająca ilość produkowanych odpadów oraz brak prawidłowego ich zagospodarowania. W pierwszym rozdziale nakreślony został problem nieprawidłowej gospodarki odpadami z tworzyw sztucznych. Część państw, próbując zutilizować nadmiar odpadów z tworzyw sztucznych, wykorzystuje je jako kruszywo alternatywne w betonowych elementach konstrukcyjnych lub różnego rodzaju nawierzchniach. Ze względu na negatywny wpływ odpadów z tworzywa sztucznego na wytrzymałość oraz trwałość kompozytów cementowych rozwiązania takie mogą być kwestionowane.

W rozdziale 2 został przedstawiony wpływ stosowania odpadów z tworzywa sztucznego na wybrane parametry kompozytów cementowych oraz geopolimerowych. Wykres (**Rys. 10**) jasno pokazuje, że zastosowanie kruszywa odpadowego ma negatywny wpływ na wytrzymałość kompozytów na ściskanie i zginanie. Obserwujemy również zwiększającą się tendencję do redukcji tych parametrów przy zwiększonej ilości stosowanych odpadów, co widoczne jest na ilustracji (**Rys. 20**). Jednocześnie zaobserwowano, przy odpowiednim przygotowaniu tworzywa sztucznego, niewielką poprawę lub brak wpływu na parametry wytrzymałościowe. W zależności od rodzaju stosowanego kruszywa odpadowego zaobserwowano korzystny wpływ na takie parametry jak wytrzymałość na rozciąganie (**Tabela 6**) czy odporność na uderzenia (**Tabela 7**).

W przedstawionej analizie literatury zaobserwowano brak informacji odnośnie stosowania odpadów z tworzywa sztucznego jako alternatywnego kruszywa w kompozytach, przy jednoczesnej modyfikacji temperatury dojrzewania próbek. Również nie spotkano się z mechaniczną próbą modyfikacji tworzywa sztucznego, w celu poprawienia przyczepności zaczynu cementowego do powierzchni kruszywa alternatywnego.

4 Cel, tezy oraz zakres pracy

4.1 Cel pracy

Głównym celem pracy było sprawdzenie zasadności stosowania odpadowego tworzywa sztucznego jako alternatywnego kruszywa w kompozytach cementowych lub aktywowanych alkalicznie. Celem również było znalezienie sposobu na zminimalizowanie negatywnego wpływu kruszywa odpadowego w kompozytach na parametr wytrzymałości na ściskanie zapraw. Postawiony cel próbowano osiągnąć za pomocą modyfikacji powierzchni tworzywa sztucznego substancjami kwasowymi i zasadowymi, mechanicznie czy doбором odpowiedniej frakcji.

4.2 Tezy pracy

Analiza literatury pozwoliła również na sformułowanie tez rozprawy doktorskiej.

1. Tworzywo sztuczne jako substytut kruszywa naturalnego w kompozytach cementowych może mieć pozytywny wpływ na wybrane parametry wytrzymałościowe lub trwałościowe.
2. Istnieje metoda pozwalająca na stosowanie odpadów z tworzywa sztucznego jako kruszywa w kompozytach cementowych lub aktywowanych alkalicznie, bez redukcji parametru wytrzymałości na ściskanie.

Dodatkowo postanowiono postawić hipotezy pomocnicze.

- a. Czy dobór rodzaju oraz frakcji tworzywa sztucznego może wpłynąć pozytywnie na wytrzymałość kompozytów na ściskanie?
- b. Czy kruszywo z tworzywa sztucznego może wpłynąć pozytywnie na wybrane parametry kompozytów (udarność, mrozoodporność, przepuszczalność chlorków)?
- c. Czy mechaniczna lub chemiczna modyfikacja odpadów z tworzywa sztucznego może wpłynąć pozytywnie na parametry zapraw?
- d. Czy kompozyty aktywowane alkalicznie, zawierające kruszywo alternatywne będą uzyskiwały wyniki zbliżone do kompozytów cementowych?

Sformułowanie celu oraz tez pracy pozwoliło na opracowanie planu badań laboratoryjnych.

4.3 Zakres pracy

Badania postanowiono przeprowadzić na próbkach w formie zapraw w celu zminimalizowania czynników mogących wpływać na parametry kompozytów. Sposób substytucji kruszywa naturalnego opierał się na procentowym zastąpieniu (2%, 5%, 10%) danej objętości piasku tworzywem sztucznym, co jest powszechną metodą (**Rys. 14**). W pierwszym etapie badań spośród czterech różnych tworzyw sztucznych wybrano odpowiedni rodzaj do dalszej analizy, a następnie określono optymalną frakcję kruszywa alternatywnego.

Kolejnym etapem była próba modyfikacji powierzchni tworzywa sztucznego, aby zwiększyć przyczepność na granicy faz zaczynu cementowego i kruszywa naturalnego. Chemiczna modyfikacja powierzchni płatków PET polegała na zanurzeniu ich w roztworze kwasowym oraz zasadowym, natomiast mechaniczna na procesie mieszania z dużą prędkością tworzywa sztucznego w stalowym cylindrze w towarzystwie sproszkowanego materiału oraz stalowych kul. Parametry tego badania zostały określone w sposób intuicyjny ze względu na brak danych w literaturze, odnoszących się do takiego sposobu modyfikacji płatków PET.

Ze względu na niewielką zmianę wytrzymałości na ściskanie przy próbach modyfikacji powierzchni tworzywa sztucznego, dalsze badania przeprowadzono na zaprawach zawierających niemodyfikowane płatki PET, natomiast o odpowiedniej frakcji. Postanowiono również sprawdzić wpływ dodatku odpadowego tworzywa sztucznego na takie parametry zapraw jak udarność, mrozoodporność, przepuszczalność chlorków. Pozwoliło to określić zasadność stosowania tego rodzaju alternatywnego kruszywa w elementach niewymagających wysokich wytrzymałości na ściskanie.

Ze względu na możliwość przeprowadzenia badań na kompozytach aktywowanych alkalicznie postanowiono sprawdzić, czy stosowanie kruszywa odpadowego w zaprawach o spoiwie alternatywnym może wpłynąć pozytywnie na parametry wytrzymałościowe kompozytów.

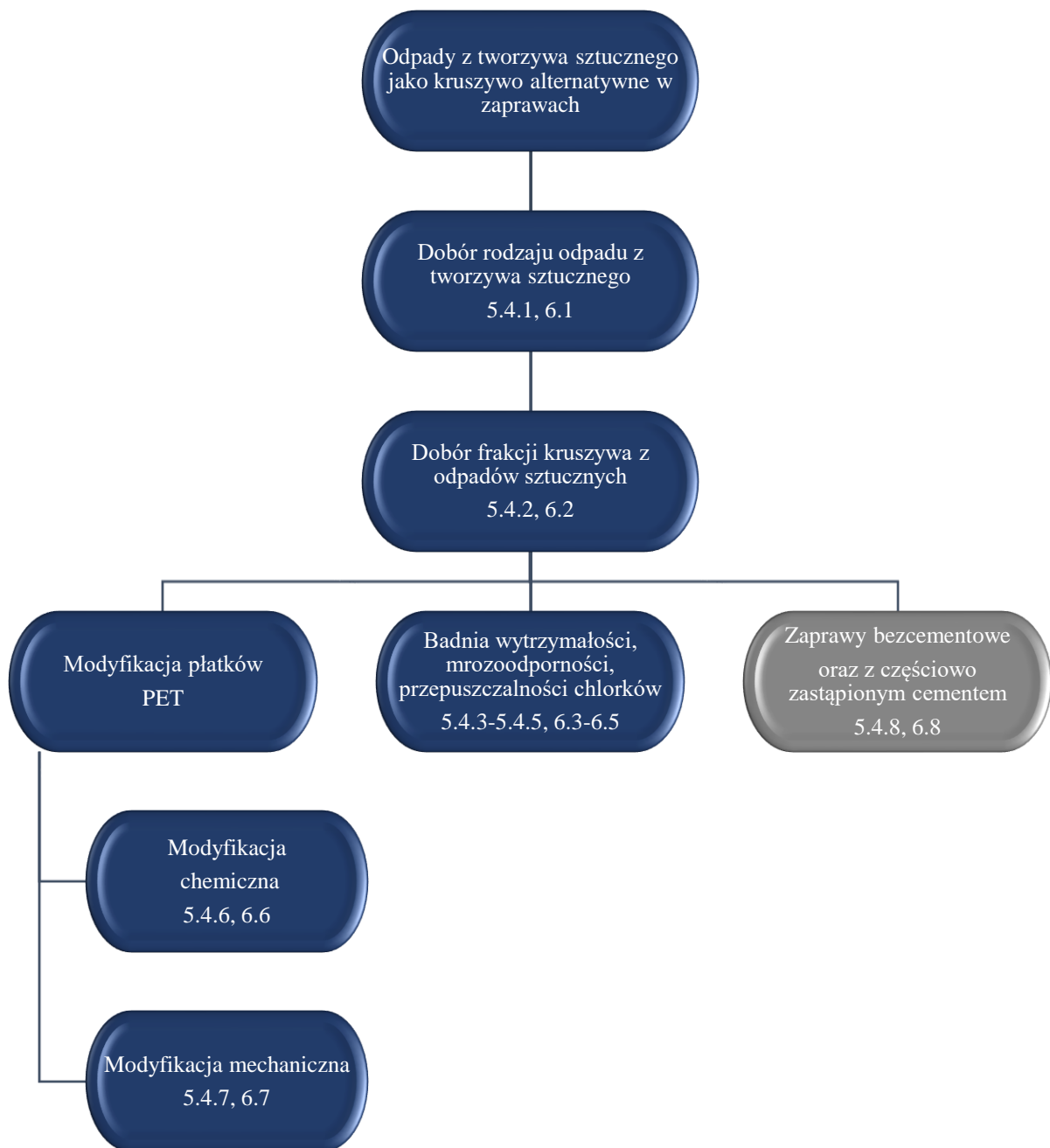
5 Charakterystyka badań, materiały

5.1 Koncepcja badań

W pierwszym etapie badań postanowiono sprawdzić wpływ różnych dodatków w postaci tworzywa sztucznego na właściwości zapraw w celu wyboru odpowiedniego materiału do dalszych badań.

Kolejnym istotnym aspektem był wybór odpowiedniej frakcji kruszywa z odpadów sztucznych. Płatki PET podzielono na 2 frakcje, które następnie były ze sobą mieszane w różnych proporcjach. Na podstawie wyników badań wytrzymałości dokonano wyboru optymalnej frakcji płatków PET. Frakcja ta wykorzystana została do przeprowadzenia kolejnych badań głównych, które na schemacie (**Rys. 25**) zostały oznaczone kolorem ciemnogrnatowym.

Modyfikację chemiczną oraz mechaniczną płatków PET przeprowadzono w celu zwiększenia wiązania na granicy tworzywo sztuczne – zaczyn cementowy. Z racji braku pożądaných rezultatów, badanie mrozoodporności, udarnośći i przepuszczalności chlorków przeprowadzono na niemodyfikowanych płatkach PET.



Rys. 25. Schemat przeprowadzonych badań

Badania poboczne, oznaczone kolorem szarym zostały częściowo przeprowadzone w trakcie trwania międzynarodowego stażu naukowego.

Głównym celem stażu zagranicznego było sprawdzenie możliwości wykorzystania odpadów z tworzyw sztucznych jako zamiennik kruszywa naturalnego w zaprawach, których spoiwem nie był metakaolin, mielony granulowany żużel wielkopiecowy oraz mieszanka ww.

spoiw. Są to materiały aktywowane alkalicznie, co oznacza, że pod wpływem aktywatora o odczynie zasadowym tworzą się wiązania, analogicznie jak w procesie hydratacji cementu.

Pierwsze zaprawy bezcementowe powstały w laboratorium Wydziału Budownictwa w Gliwicach. Spoiwem wówczas był metakaolin oraz jego mieszanka z cementem portlandzkim. W trakcie badań w Szwecji dołączono do badań mielony granulowany żużel wielkopiecowy.

5.2 Rodzaje kompozytów

Dla wszystkich przeprowadzonych badań czynnikami stałymi było kruszywo naturalne w postaci piasku, którego procent objętości zastępowano odpowiednią objętością tworzywa sztucznego. W zaprawach kontrolnych stosunek kruszywa naturalnego do cementu wynosił 3:1. Stosunek wodno-cementowy dla zapraw cementowych wynosił 0,5, natomiast ze względu na właściwości metakaolinu i mielonego żużla wielkopiecowego, w zaprawach aktywowanych alkalicznie ulegał zmianie, w zależności od zastosowanego spoiwa.

Poniżej scharakteryzowane zostały poszczególne warianty badań przeprowadzonych na zaprawach cementowych (**Tabela 11**) oraz na bazie spoiwa alternatywnego (**Tabela 12**).

5.2.1 Kompozyty cementowe

Tabela 12 pokazuje warianty wykonanych zapraw dla każdego rodzaju przeprowadzonego badania. Czynniki zostały podzielone na stałe i zmienne. Niezmiennymi parametrami były rodzaj spoiwa cementowego, stosunek w/c, sposób dozowania tworzywa sztucznego oraz rodzaj kruszywa drobnego. Po przeprowadzeniu badania dotyczącego wyboru rodzaju tworzywa sztucznego do dalszej analizy brano pod uwagę płatki PET.

Tabela 11. Charakterystyka zapraw cementowych

Rodzaj badania Nr rozdziału	Czynniki stałe				Czynniki zmienne			
	Spoiwo	w/c	Rodzaj substytucji	Kruszywo drobne	Forma próbek	Rodzaj tworzywa	Ilość tworzywa	Fracja tworzywa [mm]
Rodzaj tworzywa 5.4.1, 6.1	CEM I	0,5	% objętości kruszywa drobnego	Piasek normowy, dla próbki kontrolnej c/k = 1/3	Belka	PET płatki	0%, 2%, 5%, 10%	0-8
						PET granulaty		0,5-4
						PVC proszek		0-0,5
						HDPE rozdrobniony		0,5-20
Fracja PET 5.4.2 6.2						PET płatki	0%, 5%, 10%	0-4 4-8 50% 0-4 50% 4-8
							0%, 2%, 5%, 10%	25% 0-4 75% 4-8
Energia pękania 5.4.3 6.3					Płyta			
Mrozoodporność 5.4.4 6.4					Belka, sześciąt			
Przepuszczalność chlorków 5.4.5 6.5					Cylinder			
Modyfikacja chemiczna płatków PET 5.4.6 6.6					Belka		0%, 5%	
Modyfikacja mechaniczna płatków PET 5.4.7 6.7					Belka mała		0%, 2%	0-1 1-4 4-20
					Belka		0%, 5%, 10%	25% 0-4 75% 4-8

5.2.2 Kompozyty ze spoiwem aktywowanym alkalicznie

Tabela (Tabela 12) prezentuje zestawienie składów poszczególnych zapraw, których spoiwem był materiał aktywowany alkalicznie. Czynniki stałe były rodzaj kruszywa drobnego, sposób dozowania płatków oraz rodzaj tworzywa sztucznego. W odróżnieniu od zapraw cementowych, kruszywo naturalne było zastępowane tylko w 5% objętości piasku. Stosunek w/c również uległ zmianie, ze względu na zróżnicowane parametry wykorzystanych spoiw.

Tabela 12. Charakterystyka zapraw aktywowanych alkalicznie

Rodzaj badania Nr rozdziału	Czynniki stałe		Czynniki zmienne						
	Kru- szywo- drobne	Rodzaj substitu- cji	Rodzaj two- rzywa	Ilość tworzywa	Spoiwo	w/c (b)	Rodzaj ak- tywatora	Ilość aktywa- tora	
Substytucja spoiwa cementowego 5.4.8.1 6.8.1	Piasek normowy, dla próbki kontrolnej c/k = 1/3	% objęto- ści kru- szywa drobnego	PET płatki	0, 5%	100% CEM I	0,5	brak	0	
					90% CEM I 10% MK				
					50% CEM I 50% MK				
Zaprawy geo- polimerowe na bazie róż- nego rodzaju aktywatorów 5.4.8.2 6.8.2					MK	0,78	NaOH	5%, 5M	
							Na ₂ SiO ₃		
							1:1 NaOH + Na ₂ SiO ₃		
Zaprawy ak- tywowane al- kalicznie 5.4.8.3 6.8.3					MK	0,71	NaOH + Na ₂ SiO ₃ , gdzie SiO ₂ /Na ₂ O = 1,5	10%, 20%	
					GGBFS			0,46	masy spoiwa
					50% MK 50% GGBFS			0,46	10% masy spoiwa

5.3 Charakterystyka materiałów

5.3.1 Tworzywo sztuczne

W pierwszej fazie badania wykorzystano odpady z tworzywa sztucznego o różnym stopniu przetworzenia w celu wyboru najkorzystniejszego rozwiązania. Pod uwagę wzięto zarówno otrzymane wyniki, jak i aspekty ekonomiczne.

W pierwszym etapie wykonano zaprawy z dodatkiem granulatu i płatków PET, sproszkowanego PVC oraz rozdrobnionego HDPE. W tabeli poniżej (**Tabela 13**) przedstawione zostały cechy wymienionych odpadów z tworzywa sztucznego.

Tabela 13. Charakterystyka odpadów z tworzywa sztucznego wykorzystanych w pierwszym etapie badań

Nazwa tworzywa	Postać	Pochodzenie	Gęstość [g/cm ³]	Rozmiar [mm]
PET P	Płatki	Butelki po napojach	1,38	0,5-15
PET G	Granulat	Butelki po napojach	1,38	Średnica 4 Wysokość 0,5-1,5
HDPE	Rozdrobniona	Nakrętki po napojach	0,94	0,5-20
PVC	Proszek	Rury instalacyjne	1,38	0-0,5

Poniżej przedstawione zostały zdjęcia wykorzystanych w badaniach tworzyw sztucznych (Rys. 26).



Rys. 26. Odpady z tworzyw sztucznych wykorzystanych w badaniu: *a)* płatki PET, *b)* sproszkowany PVC, *c)* granulat PET, *d)* HDPE

Po przeprowadzeniu badań, których wyniki zostały przedstawione w rozdziale 6.1 postanowiono w dalszej części pracy skupić się na wykorzystaniu odpadów z tworzywa sztucznego PET w postaci płatków. Przy wyborze materiału do badań kierowano się przede wszystkim jego dostępnością oraz stopniem przetworzenia oraz niższą ceną w porównaniu do innych tworzyw sztucznych. Cena HDPE w kwietniu 2019 roku wynosiła w granicach 5,5 zł/kg, natomiast PET kosztował w tym samym okresie 4,4 zł/kg [44].

5.3.2 Spoiwo cementowe

W badaniach głównych wykorzystano cement portlandzki firmy Górażdże CEM I 42,5 R.

Materiał ten charakteryzuje się wysokim ciepłem hydratacji, przyspieszonym czasem wiązania, dobrą urabialnością i szybkim przyrostem wytrzymałości. W tabeli poniżej (**Tabela 14**) podano deklarowane właściwości cementu wykorzystanego w badaniu.

Tabela 14. Deklarowane właściwości użytkowe [130]

Zasadnicze charakterystyki	Jednostka	Właściwości użytkowe
Skład: klinkier cementu portlandzkiego składniki drugorzędne	%	95÷100 0÷5
Wytrzymałość na ściskanie wczesna normowa	MPa	≥20,0 ≥42,5 oraz ≤62,5
Początek wiązania	min	≥60
Pozostałość nierozpuszczalna	%	≤5,0
Strata prażenia	%	≤5,0
Stołość objętości rozszerzalność	mm	≤10
zawartość SO ₃	%	≤4,0
Zawartość chlorków	%	≤0,10

Według danych producenta powierzchnia właściwa cementu wynosi 0,38 m²/g, strata prażenia 2,74%, natomiast gęstość wynosi 3110 kg/m³ [131]. Cement po otwarciu przechowywany był w workach z tworzywa sztucznego, by zapobiec jego zawilgoceniu.

5.3.3 Metakaolin (MK)

Materiał wykorzystany w badaniach został dostarczony przez firmę Poraver o handlowej nazwie Metapor. Metakaolin z dodatkiem sproszkowanego szkła charakteryzują się niemal 9-krotnie mniejszą gęstością w porównaniu do cementu CEM I 42,5 R i wynosi 470±60 kg/m³ [132].

W tabeli poniżej (**Tabela 15**) umieszczono skład chemiczny metakaolinu.

Tabela 15. Kompozycja chemiczna metakaolinu wykorzystanego w badaniu [133]

Nazwa tlenku	[%]
SiO ₂	51 - 63
Al ₂ O ₃	19 - 34
Na ₂ O	8,0 - 10
K ₂ O	1,0 - 2,0
CaO	0,5 - 5,0
MgO	0,1 - 2,0
Fe ₂ O ₃	0,1 - 1,0
TiO ₂	0,1 - 0,5
P ₂ O ₅	0,1 - 0,5
SO ₃	< 0,1
Strata prażenia	< 1,5

5.3.4 Mielony granulowany żużel wielkopiecowy (GGBFS)

Mielony granulowany żużel wielkopiecowy, który był wykorzystany w badaniach został dostarczony przez firmę Merox, Szwecja. Materiał ten został dokładnie opisany w dysertacji dr Abeer Alasady Humad. Gęstość spoiwa to 150 kg/m³. W tabeli (**Tabela 16**) zaprezentowanej poniżej przedstawiony został skład chemiczny GGBFS.

Tabela 16. Kompozycja chemiczna mielonego granulowanego żużla wielkopiecowego [116,117,134]

Nazwa tlenku	[%]
SiO ₂	37,9
Al ₂ O ₃	13,2
Na ₂ O	0,5
K ₂ O	0,6
CaO	38,5
MgO	7,8
Fe ₂ O ₃	0,37

5.3.5 Kruszywo naturalne

W badaniach wykorzystano piasek normowy, którego dostawcą jest firma Kwarcmix. Maksymalna wielkość ziaren nie przekraczała 2 mm, a gęstość wynosiła około 2650 kg/m³.

5.3.6 Woda

Do badań wykorzystano wodę wodociągową.

5.3.7 Aktywator chemiczny

5.3.7.1 Wodorotlenek sodu (NaOH)

Substancja była wykorzystana w dwóch badaniach. NaOH został wykorzystany do sporządzenia substancji o odczynie zasadowym w celu zmodyfikowania powierzchni płatków PET. NaOH stanowił również składnik aktywatora, służącego do wykonania zapraw na bazie metakaolinu oraz GGBFS.

Czystość substancji wynosiła 98%. Właściwości wodorotlenku sodu firmy Stanlab przedstawione są w tabeli poniżej (**Tabela 17**).

Tabela 17. Właściwości fizyczne i chemiczne wodorotlenku sodu [135]

Właściwości	NaOH
Postać	ciało stałe
Barwa	biała lub prawie biała
Zapach	bezwonne
pH	około 14 (50 g/l H ₂ O, 20°C)
Temperatura topnienia	318,4°C
Temperatura wrzenia	380°C
Gęstość w temp. 20°C	2,12 g/cm ³
Prężność par w temp. 620°C	1,13 hPa
Rozpuszczalność w wodzie w temp. 20°C	29,6% wag.
Rozpuszczalność w innych rozpuszczalnikach	rozpuszcza się w alkoholu i glicerynie.
Właściwości dodatkowe	
Ciepło właściwe w temp. 20°C	3,24 J/(g·K)
Ciepło parowania w temp. 1390°C	3610 J/g
Ciepło topnienia w temp. 319°C	159 J/g
Ciepło rozpuszczania w temp. 18°C	ok. -1,1 kJ/g

5.3.7.2 Szkło wodne sodowe

Szkło wodne sodowe (Na₂SiO₃) było jedną z substancji służących jako aktywator spoiwa MK oraz GGBFS. Stosunek SiO₂/Na₂O był równy 2.2, natomiast masa substancji stałych w roztworze wynosiła 49,97%.

5.3.7.3 Kwas solny

Substancja została użyta do stworzenia roztworu kwasowego, modyfikującego powierzchnię płatków PET.

Stężenie kwasu solnego (HCl) firmy Chempur wynosiło 35-38%, jego gęstość względna to 1,16 g/cm³, a pH było mniejsze od 1 [136].

5.4 Metodologia badań

5.4.1 Wpływ rodzaju odpadów z tworzywa sztucznego na zaprawy

W pierwszym etapie badań sprawdzono wpływ odpadów z tworzywa sztucznego o różnym stopniu przetworzenia na konsystencję oraz wytrzymałość na ściskanie i zginanie zapraw cementowych.

5.4.1.1 Przygotowanie zapraw według PN-EN 1015-11:2020-04

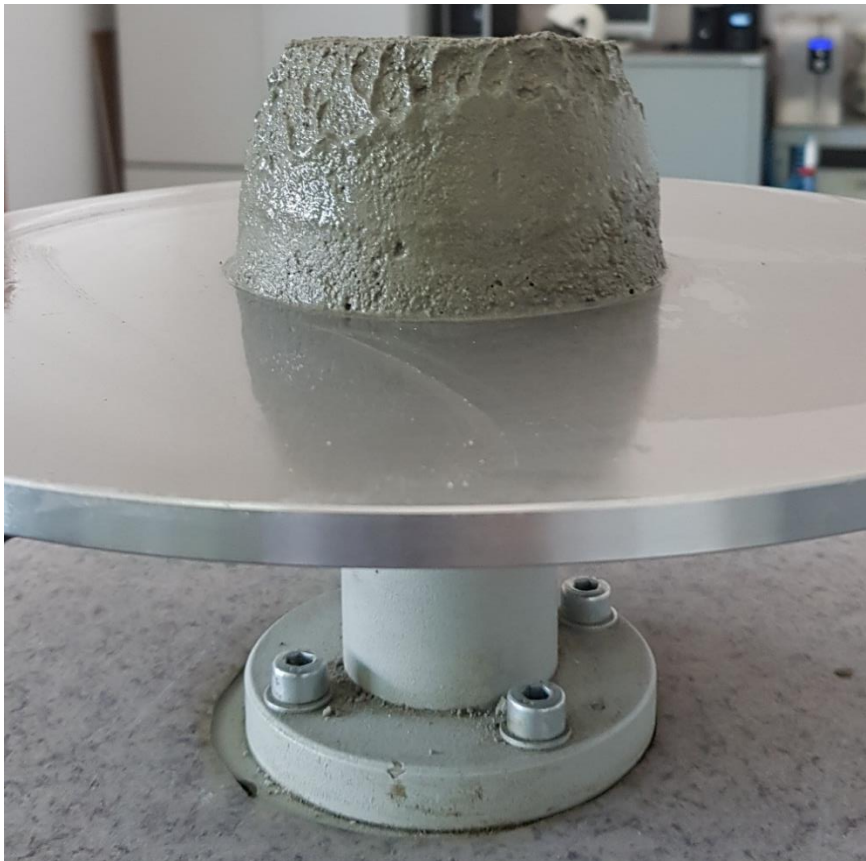
Próbkę kontrolną stanowiła zaprawa normowa, której stosunek kruszywo:cement:woda wynosi odpowiednio 3:1:0,5. Poszczególne składniki były mieszane ze sobą zgodnie z wytycznymi normowymi.

W zaprawach zawierających odpady z tworzywa sztucznego piasek normowy był zastępowany w 2%, 5% oraz 10% objętości. Tworzywo sztuczne było dodawane do mieszalnika jednocześnie z kruszywem naturalnym.

Zaprawy ułożono w formach i przykryto podkładkami w celu uniknięcia powstania zarysowań na powierzchni zapraw. Przez kolejne 24 godziny beleczki o wymiarze 160x40x40 mm przechowywane były w temperaturze pokojowej, a następnie zostały wyciągnięte z form. Po rozformowaniu beleczki przechowywane były w kąpielu wodnej do czasu badania wytrzymałości.

5.4.1.2 Konsystencja wg PN-EN 1015-3:2000

Po wymieszaniu składników zapraw zbadano ich konsystencję za pomocą stolika rozplwywu. Mieszankę ułożono w dwóch warstwach w stalowej formie, każdorazowo zagęszczając 10-krotnym uderzeniem ubijaka. Następnie delikatnie usunięto formę, co przedstawiono na poniższej fotografii (**Rys. 27**).



Rys. 27. Zaprawa przygotowana do badania konsystencji

Po ściągnięciu formy poddano próbkę piętnastu wstrząsom na stoliku, a średnicę zmierzono w dwóch prostopadłych do siebie kierunkach, jak pokazano na fotografii poniżej (**Rys. 28**). Badanie powtórzono dla każdej próbki dwukrotnie.



Rys. 28. Badanie konsystencji zapraw

5.4.1.3 Zawartość powietrza wg PN-EN 1015-7:2000

Metalowy cylinder wypełniono zaprawą w czterech warstwach, z których każda była zagęszczana dziesięcioma uderzeniami ubijaka. Po zamocowaniu pokrywy do wnętrza komory wtłoczono wodę, aby pozbyć się pęcherzyków powietrza, występujących pomiędzy pokrywą cylindra, a zaprawą. Po zamknięciu zaworów do komory wtłoczono powietrze, aż do uzyskania pożądanego poziomu ciśnienia (**Rys. 29**). Następnie wyrównano ciśnienie, a na manometrze odczytano procentową zawartość powietrza w zaprawie.



Rys. 29. Badanie zawartości powietrze zaprawy przed zwiqzaniem

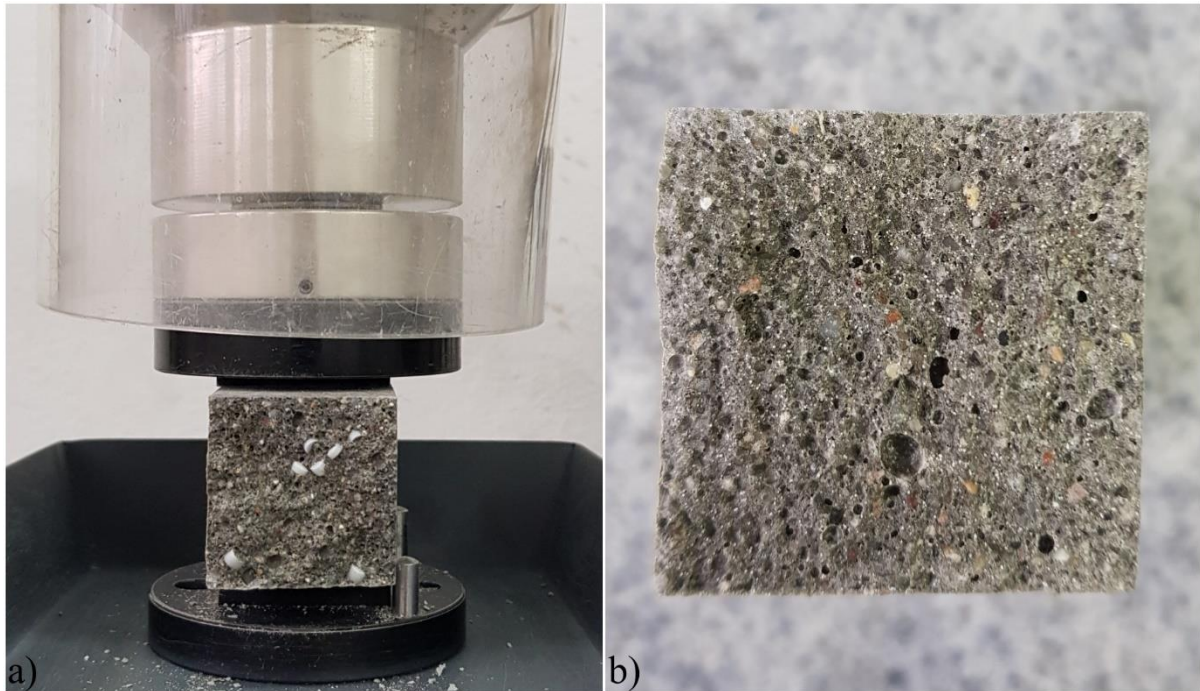
5.4.1.4 Wytrzymałość zapraw wg PN-EN 1015-11:2020-04

Badanie wytrzymałości zapraw zostało przeprowadzone po 2 oraz 28 dniach od zaformowania belek. W pierwszej kolejności została sprawdzona wytrzymałość próbek na zginanie, a następnie połówki belek poddano badaniu wytrzymałości na ściskanie. Składy zapraw wykorzystanych w badaniu zaprezentowano w tabeli (**Tabela 18**), stosunek wody do spoiwa wynosił $w/c=0,5$.

Tabela 18. Składy poszczególnych zapraw

Rodzaj zaprawy	Ilość tworzywa [% obj. piasku]	Cement [g]	Piasek normowy [g]	Tworzywo sztuczne [g]
Kontrolna	0	450	1350	0
PET płatki	2		1323	14,2
	5		1282,5	35,5
	10		1215	71,0
HDPE	2	1323	9,68	
	5	1282,5	24,2	
	10	1215	48,4	
PET granulaty	2	1323	14,2	
	5	1282,5	35,5	
	10	1215	71,0	
PVC	2	1323	14,2	
	5	1282,5	35,5	
	10	1215	71,0	

Na zdjęciu (**Rys. 30a**) przedstawiona została próbka po przełamaniu, zawierająca 5% granulatu PET, natomiast na fotografii (**Rys. 30b**) prezentowana jest próbka z taką samą ilością zastąpionego kruszywa naturalnego proszkiem PVC.



Rys. 30. Próbki przed badaniem wytrzymałości na ściskanie, a) 5% granulatu PET, b) 5% proszku PVC

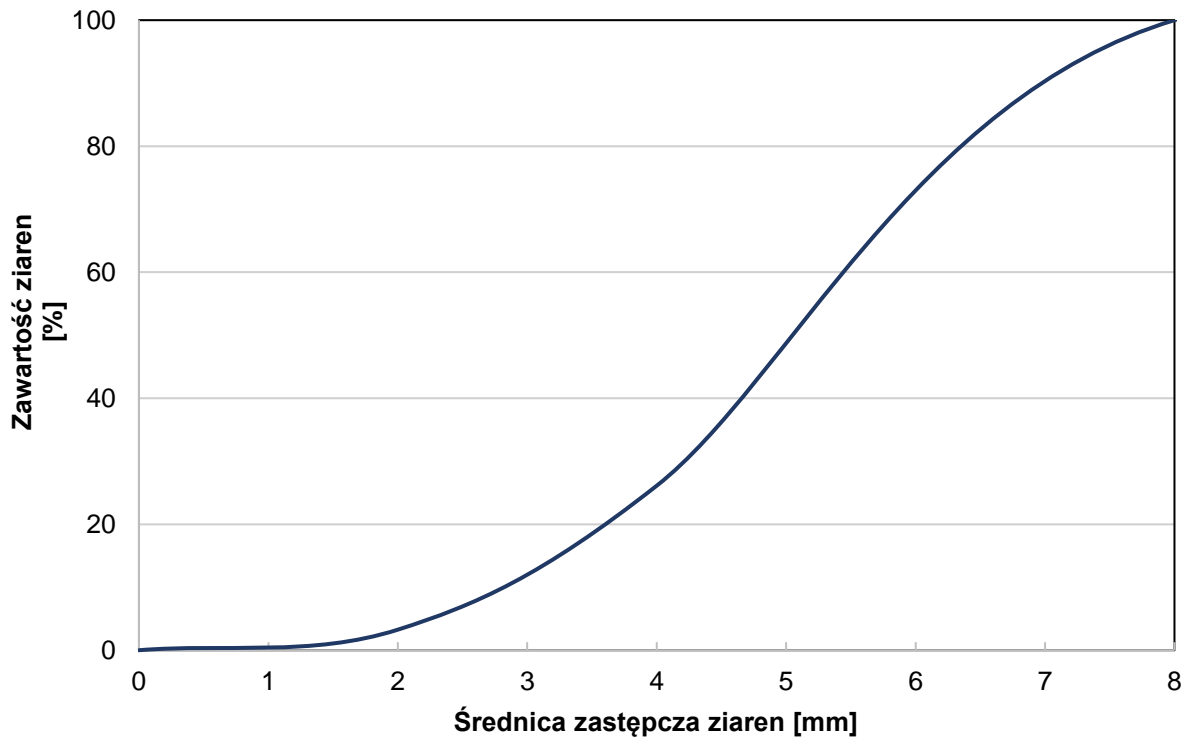
5.4.2 Wpływ frakcji płatków PET na zaprawy

Po wyborze płatków PET jako substytutu naturalnego kruszywa postanowiono sprawdzić, jak rozmiar płatków z tworzywa sztucznego wpływa na wytrzymałość zapraw. W pierwszej kolejności dokonano uproszczonej analizy sitowej płatków PET.

Ze względu na nieregularny kształt płatków tworzywa sztucznego oraz ich tendencję do zapychania sit postanowiono wykorzystać 3 wymiary oczek sit, a mianowicie 2 mm, 4 mm, 8 mm. Wyniki analizy przedstawiono w tabeli (**Tabela 19**) oraz na wykresie (**Rys. 31**).

Tabela 19. Uproszczona analiza sitowa płatków PET

Otwór sita [mm]	Pozostałość na sicie [%]	Zawartość frakcji [%]
0	0,00	0,00
2	3,26	3,26
4	22,85	26,11
8	73,89	100,00



Rys. 31. Analiza sitowa płatków PET

Po przeprowadzeniu analizy sitowej postanowiono płatki PET podzielić na 4 różne frakcje:

- 0-4 mm,
- 4-8 mm,
- 50% 0-4 mm + 50% 4-8 mm,
- 25% 0-4 mm + 75% 4-8 mm.

Poniżej zamieszczono zdjęcia poszczególnych frakcji (**Rys. 32**).



Rys. 32. Frakcje PET: a) 0-4 mm, b) 50% 0-4 mm + 50% 4-8 mm

Zaprawy wykonano analogicznie jak w punkcie 5.4.1.1, zastępując kruszywo naturalne w ilości 5% oraz 10% objętości piasku. Po 28 dniach została zbadana wytrzymałość na ściskanie oraz zginanie i sprawdzono gęstość próbek. W tablicy (**Tabela 20**) przedstawiono warianty wykonanych zapraw.

Tabela 20. Charakterystyka zapraw, badanie wpływu frakcji

Nazwa zaprawy	Ilość tworzywa [% obj. Piasku]	Frakcja tworzywa sztucznego 0-4 mm [%]	Frakcja tworzywa sztucznego 4-8 mm [%]
Kontrolna	0	0	0
2P25F75C	2	25	75
10P100C	10	0	100
10P100F		100	0
10P50F50C		50	50
10P25F75C		25	75
5P25F75C		25	75
5P100F	5	100	0
5P100C		0	100
5P50F50C		50	50

Ze względu na problem z przełamaniem próbek zawierających tworzywo sztuczne, po badaniu wytrzymałości na zginanie konieczne było ponowne przeprowadzenie tego badania w celu podzielenia próbek na dwie części. Z tego względu przedstawiono dwa wyniki

wytrzymałości na zginanie – pierwotny i wtórny. Postanowiono też sprawdzić energię pęknięcia dla zapraw zawierających frakcję PET F25C75, co zostało przedstawione w punkcie 5.4.3.

5.4.3 Energia pęknięcia na podstawie PN-EN 14158:2005

Ze względu na trudności z przełamaniem próbek zawierających płatki PET, po zakończonym badaniu wytrzymałości na zginanie postanowiono sprawdzić, jaki wpływ kruszywo alternatywne ma na energię pęknięcia stwardniałych zapraw. Ze względu na dostępność aparatury pomiarowej zaadaptowano normę PN-EN 14158:2005, która dotyczy wyrobów kamiennych.

Ze sklejki przygotowane zostały formy, których wymiary wewnętrzne wynosiły $200 \times 200 \times 30 \pm 1$ mm. Zaprawy przygotowano zgodnie z wytycznymi normy PN-EN 1015-11:2020-04. Wykonano 4 warianty zapraw, gdzie zawartość płatków PET wynosiła 0%, 2%, 5%, 10%. Dla każdego wariantu wykonano 3 próbki. Próbki umieszczane były w pojemniku z piaskiem kwarcowym w taki sposób, aby kula zawieszona na stojaku nad zaprawą uderzała dokładnie w jej środek jak na fotografii (**Rys. 33**).

Pierwsza próbka zaprawy kontrolnej posłużyła do ustalenia wysokości początkowej dla pozostałych próbek.

$$h_i = (h_t - 150) \text{ [mm]} \quad 5.1$$

gdzie:

h_i – początkowa wysokość spadania stalowej kuli na próbkę [mm],

h_t – wysokość spadania stalowej kuli w momencie pęknięcia próbki [mm].

Po każdorazowym opuszczeniu kuli wysokość była zwiększana o 50 mm aż do momentu pęknięcia próbki. Wyniki przedstawiono jako energię pęknięcia (W).

$$W = m \cdot g \cdot h \text{ [J]} \quad 5.2$$

gdzie:

m – masa kuli [kg],

g – przyspieszenie ziemskie [m/s^2]

h – wysokość, przy której nastąpiło pęknięcie [m]

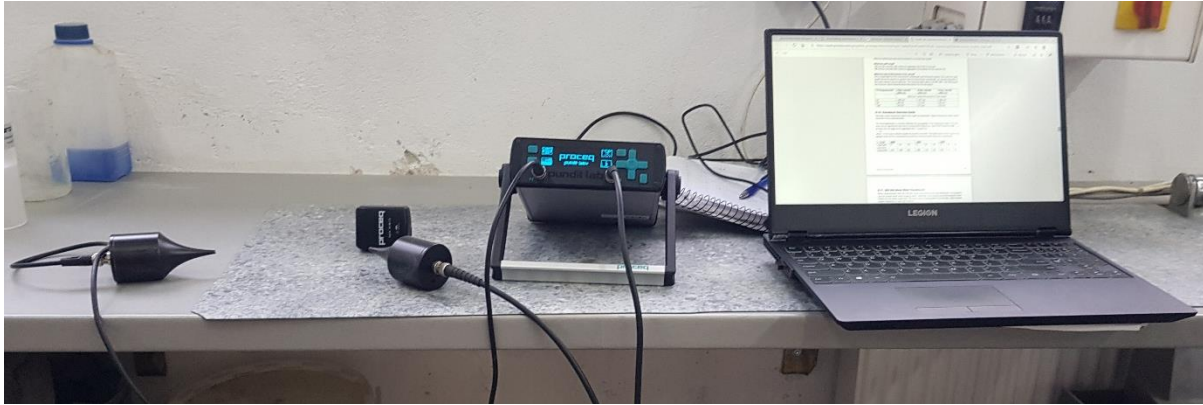


Rys. 33. Badanie energii pęknięcia

5.4.4 Mrozoodporność na podstawie PN-B-06265:2018-10

Do badania mrozoodporności wykorzystano płytki PET o frakcji 25F75C, natomiast kruszywo naturalne zostało zastąpione w 2%, 5% oraz 10% objętości piasku. Po 28 dniach od wykonania zaprawy zostały przeniesione do komory, służącej do przeprowadzenia badania mrozoodporności (Toropol, Mors). Próbkę nasączoną wodą układano w komorze. Gdy trwał proces rozmrażania, temperatura wynosiła $+20^{\circ}\text{C}$, a poziom wody utrzymywany był na wysokości 20 cm. Proces rozmrażania rozpoczynał się od wypompowania wody oraz obniżania temperatury do -20°C . Pełny cykl zamrażania i rozmrażania trwał w przybliżeniu 9 godzin.

Próbki przed pierwszym umieszczeniem w komorze były ważone oraz sprawdzane za pomocą ultradźwiękowego betonoskopu Pundit Lab (Lab+) (**Rys. 34**), który jest zgodny z normą EN 12504-4. Próbkę sprawdzano również w trakcie trwania całego badania w celu wykrycia zmian zachodzących w strukturze zapraw.



Rys. 34. Betonoskop Pundit Lab + podłączony do komputera zewnętrznego

W pierwszym etapie badanie przeprowadzono na beleczkach zapraw o wymiarach 40x40x160 mm. Wykonano 4 serie (A-D), które różniły się ilością przeprowadzonych cykli zamrażania i rozmrażania. Seria A została zaformowana jako pierwsza, a każda kolejna seria wykonana była z odstępem siedmiodniowym. Beleczki przechowywane były w komorze do badania mrozoodporności do momentu, w którym najstarsze próbki (seria A) nie zaczęły wykazywać oznak degradacji. Seria A wykazywała spore ubytki masy oraz wysoki stopień łuszczenia.

Drugi etap badań obejmował badanie zapraw w postaci sześciennych kostek o wymiarach 100x100x100 mm. Sześciiany wykonano w celu spełnienia wymagań normowych dotyczących minimalnych wymiarów próbek, które mogą zostać poddane badaniu betonoskopem ultradźwiękowym. Wykonano również specjalne formy, które usprawniały proces badania próbek za pomocą betonoskopu.

Wykonano dwie serie próbek, z których jedna partia po 28 dniach od zarobienia została umieszczona w komorze do badania mrozoodporności. Druga seria natomiast po tym samym czasie poddana była procesowi suszenia w 70°C aż do ustabilizowania się masy. Po przetestowaniu próbek za pomocą betonoskopu ponownie przekazano je do kąpieli wodnej, aż do momentu ustabilizowania się ich masy.

W tabeli poniżej (**Tabela 21**) zestawiono wszystkie warianty badania mrozoodporności.

Tabela 21. Próbki do badania mrozoodporności

Rodzaj próbek	Seria	Ilość cykli zamrażania i rozmrażania	Wiek próbki w dniu badania wytrzymałości [dni]
Beleczki 160x40x40 mm	A	161	91
	B	143	84
	C	124	78
	D	106	71
Sześcician 100x100x100 mm	Zwykłe	122	128
	Suszone	123	129

Pundit Lab + to wyposażone w głowice pomiarowe urządzenie, służące do ultradźwiękowego badania elementów metodą bezpośrednią (głowice umieszczone na przeciwległych powierzchniach), częściowo bezpośrednią (głowice umieszczone na powierzchniach prostopadłych do siebie) lub pośrednią (rozmieszczenie głowic na tej samej powierzchni). Betonoskop jest w stanie określić homogeniczność struktury betonu i skorelować ją z wytrzymałością na ściskanie i modułem sprężystości. Przez elektroakustyczną głowicę nadawczą umieszczoną na powierzchni badanej próbki, generowany jest impuls w postaci podłużnych drgań. Po przejściu drogi o znanej długości, drganie mechaniczne jest przekształcane za pomocą głowicy odbiorczej na sygnał elektryczny, a dzięki elektronicznemu obwodowi pomiaru czasu jest możliwe określenie czasu przejścia impulsu. Wyniki przedstawione są w postaci prędkości fali ultradźwiękowej:

$$V = \frac{L}{T} \text{ [km/s]} \quad 5.3$$

Gdzie:

L – długość drogi pomiarowej [m],

T – czas do pokonania drogi pomiarowej przez falę ultradźwiękową [μ s].

W przypadku zapraw w postaci beleczek, które nie spełniały wymagań wysokości próbek, ustawienia betonoskopu różniły się od ustawień dla próbek sześciennych. Dotyczy to jedynie parametru wzmocnienia odbiornika. Dzięki ustawieniu 1000-krotnego wzmocnienia, dokładność pomiaru dla próbek po 28 dniach od zarobienia wynosiła 96-100%, natomiast prędkość rozchodzenia się impulsu była znacznie zawyżona, przez co również zawyżona była prognozowana wytrzymałość na ściskanie. Dla próbek sześciennych pierwsze pomiary wykonano również z tak wysokim wzmocnieniem, natomiast aby prezentowane wyniki można było porównać z literaturą, wzmocnienie wynosiło x10. Dokładne ustawienia przedstawiono w tabeli (**Tabela 22**). Należy jednak zwrócić uwagę na spadek dokładności do poziomu około 80% dla zapraw po 28 dniach i około 30% po 100 cyklach zamrażania i rozmrażania

Tabela 22. Ustawienia betonoskopu dla poszczególnych próbek

Rodzaj próbek	Częstotliwość przetworników [kHz]	Napięcie nadajnika [V]	Częstotliwość odbiornika [kHz]	Wzmocnienie odbiornika
Belki	54	500	500	x1000
Sześciany				x10

Betonoskop ma możliwość zapisywania pomiarów w sposób ciągły lub pojedynczy. Ze względu na optymalizację procesu ustawiono urządzenie tak, by wykonało 20 odczytów, z których ostatni był zapisywany. Dawało to czas na ustabilizowanie głowic w celu uzyskania

jak najlepszej dokładności. Czas pomiędzy pomiarami został ustawiony na jedną sekundę, w każdym interwale wykonywany był jeden pomiar. Przed przystąpieniem do wykonywania pomiarów urządzenie poddawano kalibracji, wykorzystując do tego wzorzec z tworzywa sztucznego, którego dwukrotnie wykonany pomiar powinien wynosić $25,4 \mu\text{s}$.

Sposób przeprowadzenia pomiarów belek został przedstawiony na fotografii (**Rys. 35**). Dla zapraw, ze względu na wysoki współczynnik wzmocnienia, do analizy wyników pomiarów brano pod uwagę tylko te, których dokładność przekraczała 90%. Z dwóch wykonanych pomiarów obliczano średnią.



Rys. 35. Badanie belek za pomocą betonoskopu

Zaprawy o sześciennym kształcie były sprawdzane za pomocą betonoskopu w dwóch do siebie prostopadłych kierunkach A oraz B. Głowice przykładane były do boków, które przed rozformowaniem stykały się ze ścianami formy. Po wykonaniu dwukrotnego pomiaru płaszczyzny A, kostkę obracano w prawo o 90° tak, aby jej oznaczenie było widoczne z góry. W celu optymalizacji procesu pomiarowego wykonano formy z otworami na głowice pomiarowe tak, jak na rysunku poniżej (**Rys. 36**).



Rys. 36. Badanie betonoskopem próbki sześcienniej, powierzchnia A

Każda powierzchnia była poddana dwukrotnemu badaniu, a wyniki zostały przedstawione jako średnia z pomiarów.

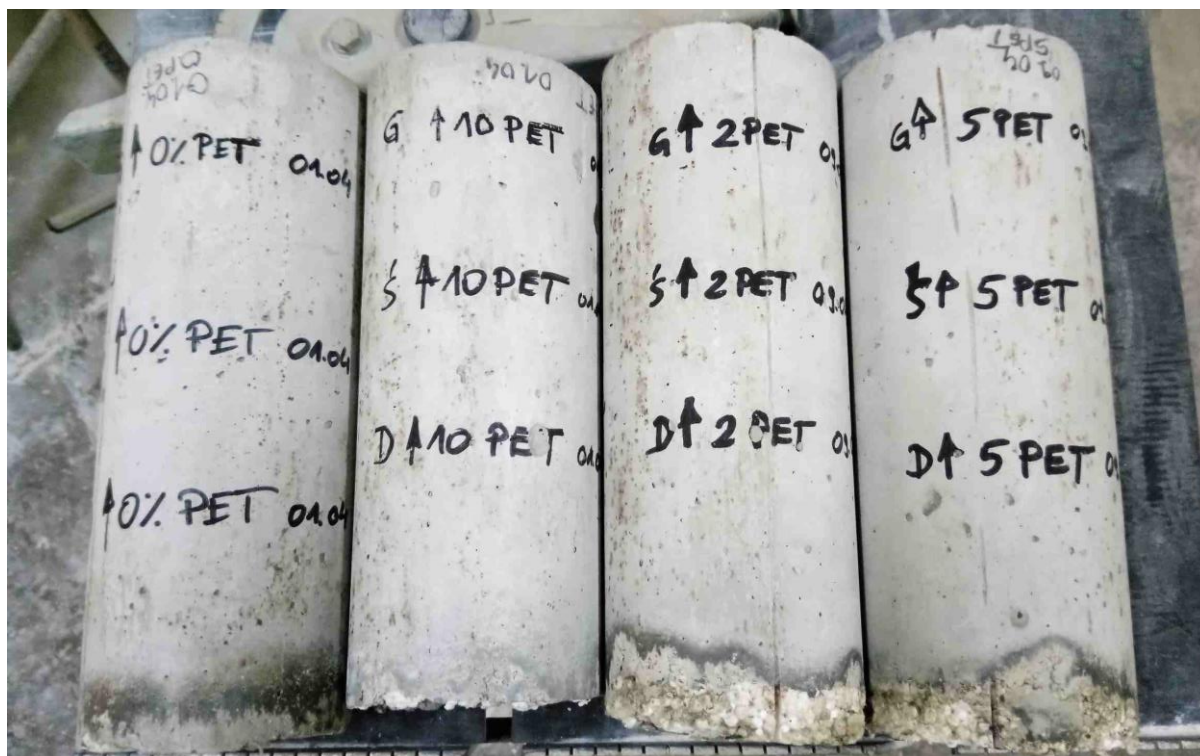
5.4.5 Przepuszczalność chlorków

Badaniu przepuszczalności chlorków zostały poddane zaprawy z 0%, 2%, 5%, 10% zawartością płatków PET o frakcji 25F75C. Formę stanowiły rury spustowe o średnicy 95 mm. Od spodu rury zostały zaklejone korkiem z taśmy izolacyjnej i styropianu. Wysokość próbek wynosiła 35 ± 5 cm. Zaprawa układana była w 4 warstwach, z których każda zagęszczana była sześćdziesięcioma uderzeniami na wstrząsarce, jak przedstawiono na fotografii (**Rys. 37**). Ze względu na ograniczoną ilość komór pomiarowych do badania przepuszczalności chlorków wykonanie zapraw podzielono na dwa etapy. Próbki 0% oraz 10% zostały wykonane jako pierwsze, natomiast 2% i 5% w kolejnym tygodniu. Taki sam odstęp czasowy został zachowany przy wykonywaniu pomiarów.



Rys. 37. Zagęszczanie zaprawy przeznaczonej do badania przepuszczalności chlorków

Po tygodniu próbki zostały rozformowane poprzez rozcięcie formy, a następnie przechowywane w szczelnie zamkniętych workach aż do dnia badania. Przed przystąpieniem do badania z cylindrów uzyskano po 3 próbki, każda o długości 50 mm, które nazwano odpowiednio dół (D), środek (Ś), góra (G) jak na zdjęciu (**Rys. 38**), natomiast części skrajne cylindra odrzucono.



Rys. 38. Rozformowane zaprawy przeznaczone do badania przepuszczalności chlorków

Do badań wykorzystano oprogramowanie „PROOVE’ it” duńskiej firmy GERMANN INSTRUMENTS A/S. Przed przystąpieniem do pomiarów wstępnie oczyszczone próbki umieszczono w szklanym naczyniu – ekzykatorze, do którego podłączono pompę próżniową i pozostawiono w tym stanie przez 3 godziny. Następnie do naczynia podłączono zbiornik z przegotowaną wodą dejonizowaną i otworzono zawór, aby próbki uległy całkowitemu zanurzeniu. Następnie ponownie uruchomiono pompę i pozostawiono na jedną godzinę. Po wyłączeniu pompy zawór otwarto w celu przedostania się powietrza do pojemnika próżniowego (**Rys. 39**) i ponownie zamknięto w momencie, gdy woda zaczęła płynąć przez zawór. Po zamknięciu zaworu próbki pozostały w pojemniku próżniowym przez kolejne 18 godzin.



Rys. 39. Próbki umieszczone w pojemniku próżniowym

Ze względu na średnicę próbek 95 mm zastosowano uszczelki typu PR – 1010C, których wymiary wynosiły 90 mm x 126 mm x 10 mm. Uszczelki naoliwiono olejem silikonowym i nałożono na końce próbek. Silikon ma za zadanie doszczelnić ewentualne luki pomiędzy zaprawą a uszczelką, które mogłyby być spowodowane przez nierówną powierzchnię cylindrów.

Próbki wraz z uszczelkami przełożono do komór pomiarowych, a po dokręceniu śrub wlano do wnętrza komory odgazowaną wodę w celu sprawdzenia szczelności. Do przeprowadzenia badania wykorzystano 3% roztwór NaCl oraz 0,3 N NaOH. Komory podłączono tak, aby przepływ następował zgodnie z strzałkami, które narysowano na próbkach po rozformowaniu (**Rys. 38**).

Badanie polega na oznaczeniu aktualnego przepływu prądu elektrycznego przez próbkę zaprawy przez standardowy czas sześciu godzin oraz napięciu prądu stałego 60 V. Natężenie prądu jest mierzone przez ten czas w miliamperach, natomiast amperosekundy uzyskiwane są przez integrację z krzywą w celu uzyskania Kulombów. Program Prove it! Automatycznie dokonuje obliczeń, a wg standardu ASTM C 1202-97. Kulomby są wskaźnikiem odporności betonu na wnikanie jonów chlorkowych przy standardowym napięciu prądu stałego 60 V i czasie testowania 6 godzin dla próbek o średnicy 95 mm i długości 50 mm. System ma również możliwość dokonywania pomiarów temperatury, która dochodziła do 40°C w trakcie

przeprowadzania pomiarów. Poniżej zamieszczono tabelę (**Tabela 23**) klasyfikującą beton w zależności od przepuszczalności chlorków.

Tabela 23. Przenikanie jonów chlorkowych na podstawie przepływu ładunku elektrycznego wg ASTM C 1202-97

Kulomby	Przenikanie jonów chlorkowych	Typ
>4000	Wysoka	Wysoki wskaźnik w/c
4000-2000	Umiarkowana	w/c 0,4-0,5
2000-1000	Niska	w/c<0,4
1000-100	Bardzo niska	Beton modyfikowany
<100	Bez znaczenia	Beton polimerowy

5.4.6 Modyfikacja chemiczna płatków PET

W celu zwiększenia przyczepności zaczynu cementowego do powierzchni płatków PET postanowiono tworzywo sztuczne zanurzyć w trzech różnych substancjach. Przygotowano dwa rodzaje roztworów, jeden o odczynie zasadowym, natomiast drugi o odczynie kwasowym oraz wodę w temperaturze około 100°C.

Płatki PET zanurzono w 5% roztworze HCl oraz 5% NaOH. Odpady z tworzywa sztucznego umieszczone w szczelnie zamkniętych słojach pozostawiono na 2 oraz 24 godziny. Po określonym czasie płatki PET zostały przepłukane wodą wodociągową w celu pozbycia się pozostałości roztworu. Trzecia partię sztucznego kruszywa poddano działaniu wody wodociągowej o temperaturze 100±5°C. Tak zmodyfikowaną powierzchnię tworzywa sztucznego oglądano pod skaningowym mikroskopem elektronowym SEM JSM-IT100 (*Scanning Electrone Microscope*) wyposażonym w system aQUANTAXEDX (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*) firmy BRUKER z oprogramowaniem ESPRIT 2. Dzięki temu można było obserwować płatki PET w dużym zbliżeniu, ale również wykryć czy zmiany na powierzchni płatków mają charakter mechaniczny, czy na powierzchni płatków utrzymują się cząsteczki roztworu, w którym były zanurzone.

Wykonano zaprawy, w których 5% objętości kruszywa naturalnego zastąpiono zwykłymi oraz modyfikowanymi płatkami PET oraz sprawdzono ich wytrzymałość na ściskanie i zginanie.

5.4.7 Modyfikacja mechaniczna płatków PET

5.4.7.1 Belki małe 12x12x61 mm

Kolejnym etapem próby zwiększenia przyczepności zaczynu cementowego do powierzchni płatków PET była ich modyfikacja mechaniczna przy wykorzystaniu planetarnego młyna kulowego Retsch PM 100 (**Rys. 40a**). Badanie w małej skali przeprowadzono w trakcie trwania

zagranicznego stażu naukowego. Po powrocie postanowiono spróbować odtworzyć badanie, jednak ze względu na ograniczenia proces mielenia odbywał się w bębnie Micro-Devala firmy Matest (**Rys. 40b**).



Rys. 40. a) Planetarny młyn kulowy; b) Bęben Micro-Devala

Badania w Szwecji przeprowadzono na zaprawach w formie belek 12x12x61 mm. Płatki PET w trzech różnych frakcjach (0-1 mm, 1-4 mm, 4-20 mm) umieszczono w cylindrze planetarnego młyna kulowego na czas 20 lub 40 minut, razem z materiałem sypkim (proszkiem) oraz stalowymi kulami. Proszkiem, którego głównym zadaniem była modyfikacja powierzchni płatków PET, był drobno mielony kwarc oraz wapno. Stosunek masy kul do proszku wynosił 30:1, natomiast płatków PET do proszku 1:1.

W celu sprawdzenia czy sproszkowany materiał będzie się utrzymywał na powierzchni płatków PET w trakcie procesu mieszania kompozytów cementowych przeprowadzono symulację w urządzeniu sonifikującym. Po odsianiu płatków PET od stalowych kul i sproszkowanego materiału umieszczono je w szklanych pojemnikach z wodą i poddano działaniu sonifikatora przez jedną minutę, aby oczyścić ich powierzchnię. Proces ten wykonywano trzykrotnie.

W tabeli (**Tabela 24**) poniżej zestawiono dane dotyczące przeprowadzonego badania na małych próbkach.

Tabela 24. Charakterystyka zapraw w formie małych belek, modyfikacja mechaniczna

Nazwa zaprawy	Data badania [dni]	Wielkość kul [mm]	Stosunek proszek - kule	Stosunek PET - proszek	Prędkość mieszania [obr./min]	Fracja PET [mm]	Ilość PET	Materiał sypki	Czas mieszania [min]
Kontrolna	2	x	x	x	x	x	0	x	x
PET 0-1		x	x	x	x	0-1	2	x	x
PBM 0-1 40		0,6	1:30	1:1	400			piasek	40
PET 4-20		x	x	x	x	4-20		x	x
PBM 4-20 20		0,6	1:30	1:1	400			piasek	20
PET 1-4		x	x	x	x	1-4		x	x
PBM 1-4 20		0,6	1:30	1:1	400			piasek	20
PBM 1-4 40									40
PBM 0-1 20						0-1			20
PBM 1-4 lim 20						1-4	wapno		

5.4.7.2 Belki duże 40x40x160 mm

Po uzyskaniu pozytywnych wyników na próbkach w formie małych belek postanowiono odtworzyć badanie na zaprawach w formie belek o wymiarach 40x40x160 mm. Jak zostało już wcześniej wspomniane mielenie odbywało się w bębnie Micro-Devala, który charakteryzował się większą pojemnością cylindrów, jednakże niższą prędkością – 100 obr./min. Po oddzieleniu modyfikowanych płatków PET od stalowych kul oraz cementu, tworzywo przepłukiwano w celu pozbycia się pozostałości proszku.

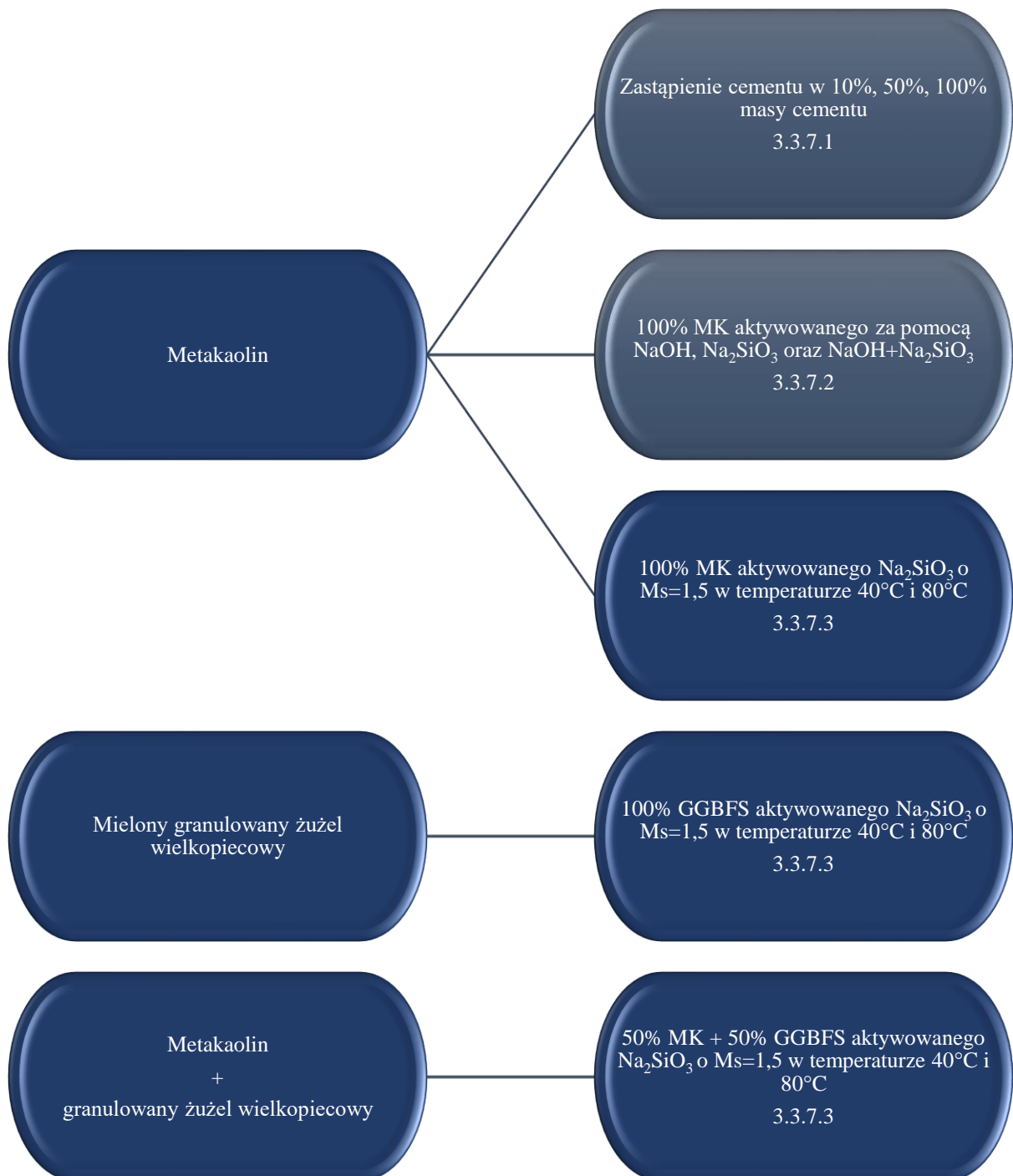
W tabeli (**Tabela 25**) poniżej zestawiono dane dotyczące przeprowadzonego badania na próbkach w formie belek 40x40x160 mm.

Tabela 25. Charakterystyka zapraw w formie belek, modyfikacja mechaniczna

Nazwa zaprawy	Data badania [dni]	Wielkość kul [mm]	Fracja PET [mm]	Prędkość mieszania [obr./min]	Stosunek kule – proszek – PET	Materiał sypki	Ilość PET [%]	Ilość obrotów	
Kontrolna	28	x	x	x	x	x	0	x	
PET		x	25% 0-4						
M5:1:1 6k		9		75% 4-8	100	5:1:1	CEM II	5, 10	6000
M8:1:1 6k						8:1:1			6000
M10:1:1 6k						10:1:1			6000
M10:1:1 10k							5	10000	

5.4.8 Zaprawy bezcementowe

Głównym spoiwem zastępującym cement w przeprowadzonych badaniach był metakaolin. Badania prowadzono w kilku etapach. Początkowo zastąpiono część cementu w zaprawach, a następnie prowadzono prace nad całkowitą eliminacją spoiwa cementowego ze składu zapraw. Poniżej przedstawiono schemat przeprowadzonych badań (**Rys. 41**).



Rys. 41. Schemat wykonanych badań dotyczących spoiw aktywowanych alkalicznie

5.4.8.1 Substytucja spoiwa cementowego

Pierwsze badania dotyczące spoiw aktywowanych alkalicznych rozpoczęto od zastąpienia 10% i 50% masy cementu bez wykorzystania aktywatora. W tabeli poniżej zamieszczono parametry dwóch spoiw (**Tabela 26**).

Tabela 26. Porównanie wybranych właściwości metakaolinu oraz cementu CEM I

Właściwości	Metakaolin	Cement
Gęstość [kg/m ³]	3110	350 ± 150
Powierzchnia właściwa [m ² /g]	0.38	3.5 – 9.5
Wilgotność	x	<1.0%
Strata przy prażeniu	2.74	<1.5%

Kruszywo naturalne zostało zastąpiono w 5% objętości płatkami PET. Próbki zostały zaformowane zgodnie z normą PN-EN 1015-11:2001/A1:2007. Po 24 godzinach beleczeni rozformowano i umieszczono w kąpielu wodnej. Ze względu na niską wytrzymałość próbki zawierającej 50% metakaolinu i biorąc pod uwagę jego parametry, powtórzono wariant zaprawy, którą po rozformowaniu przechowywano przez kolejne 27 dni w zamkniętym woreczku strunowym w temperaturze 20±2°C.

W powyższej tabeli (**Tabela 27**) przedstawiono składy zapraw. Po 28 dniach sprawdzono wytrzymałość na ściskanie i zginanie beleczek oraz ich gęstość.

Tabela 27. Parametry zapraw

Rodzaj zaprawy	Rodzaj spoiwa	PET [% objętości piasku]	w/c	Przechowywanie
Kontrolna	CEM I	0	0,5	Kąpiel wodna
PET	CEM I	5		
10MK	CEM I + 10% MK	0		
10MK P	CEM I + 10% MK	5		
50MK PB	CEM I + 50% MK	0		
50MK PB P	CEM I + 50% MK	5		
50MK	CEM I + 50% MK	0		
				Woreczek strunowy

5.4.8.2 Zaprawy geopolimerowe na bazie różnego rodzaju aktywatorów

W tym wariantcie badań postanowiono sprawdzić, jaki rodzaj aktywatora jest optymalny dla geopolimerowych zapraw, których spoiwem jest metakaolin. W pierwszym podejściu wykonano zaprawę, której spoiwem w 100% był metakaolin, jednak jeszcze nie uwzględniono udziału aktywatora. Po 28 dniach przechowywania w formie z tworzywa sztucznego zaprawa nie miała żadnej wytrzymałości i uległa destrukcji w trakcie rozformowywania. Wykonanie zaprawy testowej posłużyło również do doboru stosunku woda/spoiwo. W celu zachowania

odpowiedniej urabialności, biorąc pod uwagę znacznie większą powierzchnię właściwą w porównaniu do cementu CEM I, stosunek wody do spoiwa w/s wynosił 0,78.

Metakaolin aktywowany był za pomocą wodorotlenku sodu, szkła wodnego oraz ich mieszaniny w stosunku masowym 1:1. Aktywatory miały stężenie 5% oraz 5M. Ze względu na niskie wyniki uzyskane przy aktywacji metakaolinu za pomocą 5% roztworów zmieniono podejście i aktywowano geopolimer roztworami o stężeniu 5 moli.

Każdy rodzaj aktywatora wykorzystany był dwukrotnie – dla próbek zwykłych oraz zawierających płatki PET w ilości 5% objętości piasku. Poniżej przedstawione zostały warianty zapraw (**Tabela 28**).

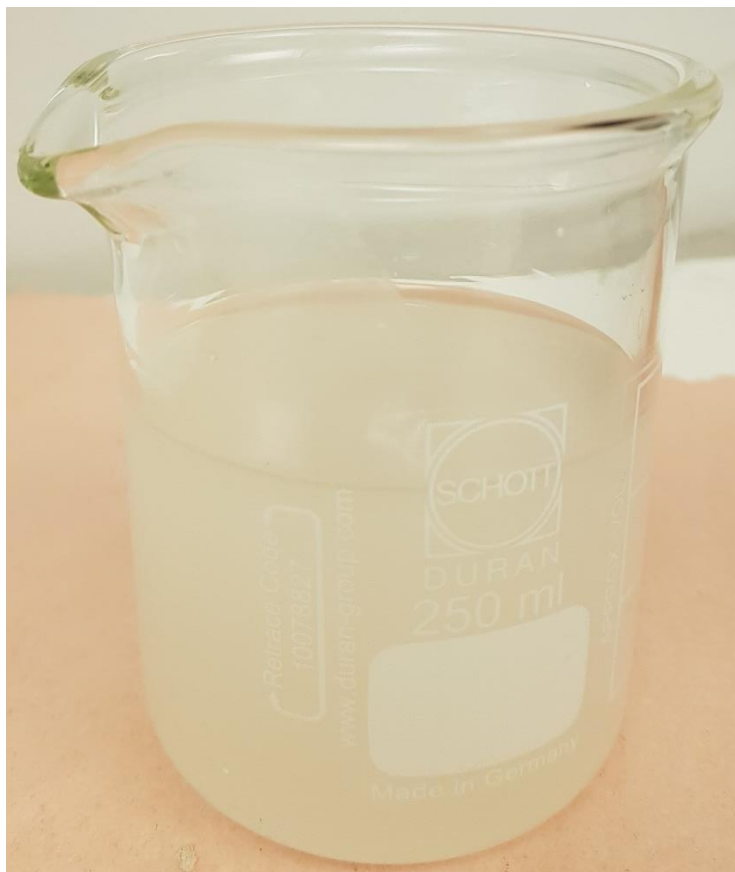
Tabela 28. Charakterystyka zapraw, zaprawy geopolimerowe z różnymi aktywatorami

Nazwa zaprawy	Spoiwo	w/s	Ilość PET [%]	Rodzaj aktywatora	Stężenie aktywatora
MK 5% N	Metakaolin	0,78	0	NaOH	5%
MK 5% N P			5		
MK 5% SW			0	Na ₂ SiO ₃	
MK 5% SW P			5		
MK 5% (N+SW)			0	NaOH + Na ₂ SiO ₃	
MK 5% (N+SW) P			5		
MK 5M N			0	NaOH	5M
MK 5M N P			5		
MK 5M SW			0	Na ₂ SiO ₃	
MK 5M SW P			5		
MK 5M (N+SW)			0	NaOH + Na ₂ SiO ₃	

5.4.8.3 Zaprawy aktywowane alkalicznie

W niniejszym wariantcie badania zapraw bezcementowych wykorzystano dwa różne rodzaje spoiwa. Wspomniany wcześniej metakaolin, mielony granulowany żużel wielkopiecowy oraz mieszanka tych dwóch spoiw w stosunku 1:1.

Aktywatorem (**Rys. 42**) był roztwór szkła wodnego z dodatkiem wodorotlenku sodu, jego moduł alkaliczny Ms, to znaczy stosunek SiO₂/Na₂O, wynosił 1,5. Ze względu na niską gęstość właściwą metakaolinu wskaźnik w/s wynosił 0,71, jednakże wymagało to specjalnego procesu mieszania zaprawy, który został przedstawiony na ilustracji (**Rys. 43**). Według literatury optymalny moduł alkaliczny wynosił od 1,75 do 1,25 [115,137]. Ilość aktywatora dobrano tak, aby masa stałych składników roztworu stanowiła 10% oraz 20% masy spoiwa. Aktywator został przygotowany godzinę przed przystąpieniem do wykonywania zaprawy, aby roztwór mógł się ustabilizować. Bezpośrednio po zmieszaniu ze sobą szkła wodnego i wodorotlenku sodu roztwór był biały, natomiast po czasie klarował się i stawał bezbarwny.



Rys. 42. Aktywator przed ustabilizowaniem

W ramach eksperymenty wykonano zaprawę, której stosunek wody do spoiwa wynosił 0,5, natomiast w celu jej wykonania konieczne było umieszczenie jej w mieszalniku na okres około 2 godzin. Natomiast po zwiększeniu parametru wodno-spoiwowego do 0,8 osiągnięto urabialność zbliżoną do zaprawy na bazie cementu o $w/c=0,5$.

Proces mieszania zaprawy z MK składał się z 5 etapów:



Rys. 43. Schemat mieszania zaprawy na bazie metakaolinu

Sprawdzono również urabialność mieszanki oraz gęstość zaprawy przed związaniem. Po godzinie od zarobienia formy w kształcie beleczek umieszczane były w piecu, którego temperatura była ustawiona na 40°C lub 80°C, w zależności od wariantu badania. Próbki, przykryte folią w celu uniknięcia nadmiernego wyparowywania wody, przechowywane były przez 12 godzin w wysokiej temperaturze, a następnie wyciągane były, gdy temperatura spadła do 30±5°C, w celu uniknięcia szoku temperaturowego. Po godzinie w temperaturze pokojowej próbki zostały rozformowane. Przez następne 27 dni zaprawy przechowywane były w szczelnie zamkniętych woreczkach w temperaturze pokojowej.

Zaprawy, których spoiwo stanowił GGBFS różniły się nieznacznie. Aby móc porównać dwa rodzaje spoiwa postanowiono zmodyfikować w/s tak, aby zaprawy na bazie dwóch różnych spoiw miały jednakową urabialność. Stosunek wody do spoiwa dla zapraw z mielonym żużlem wielkopiecowym wynosił 0,46. Próbki te również nie wymagały dodatkowego procesu mieszania oraz wibrowania na stole wibracyjnym. W tabeli (**Tabela 29**) przedstawiono rodzaje wykonanych zapraw.

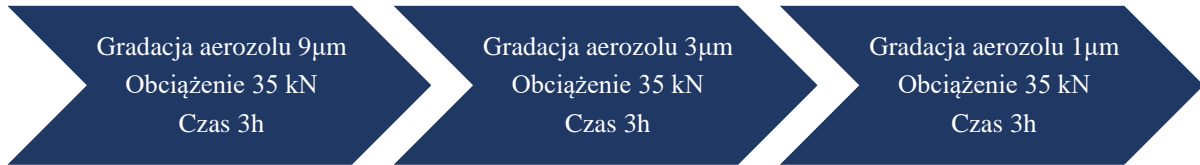
Tabela 29. Rodzaje zapraw bezcementowych

Rodzaj zaprawy	Rodzaj spoiwa	Zawartość PET [% objętości piasku]	Aktywator, [% stałych składników aktywatora do masy cementu]	Temperatura [°C]	w/s
20M80	MK	0	20	80	0,71
20M80 P		5			
20M40		0		40	
20M40 P		5			
10M80		0	10	80	
10M80 P		5			
10M40		0		40	
10M40 P		5			
20S80	GGBFS	0	20	80	0,46
20S80 P		5			
20S40		0		40	
20S40 P		5			
10S80		0	10	80	
10S80 P		5			
10S40		0		40	
10S40 P		5			
10(M+S)80	50% MK	0	10	80	
10(M+S)80 P	+	5			
10(M+S)40	50% GGBFS	0		40	
10(M+S)40 P		5			

Po rozformowaniu widoczne były różnice pomiędzy próbkami zawierającymi mielony żużel wielkopiecowy, a twardniejącymi w różnych temperaturach. Dla zaprawy sezonowanej w wyższej temperaturze intensywny zielony kolor stopniowo zanikał w okolicach górnej części próbki (**Rys. 127**). Komponenty, takie jak anionorodniki dwu- i trisiarczku są zielonymi chromoformami, które mogą intensyfikować zielony kolor materiałów bazujących na żużlu [138].

Próbki przygotowane do sprawdzenia pod mikroskopem elektronowym zostały pocięte na kostki o wymiarach około 1,5 cm po 28 dniach od zarobienia. W celu oczyszczenia sześcianów z pyłu i zanieczyszczeń powstałych przy ich cięciu zaprawy zanurzono w acetonie w szklanym naczyniu, a następnie umieszczono w sonifikatorze Branson 1800 Cleaner. Po odsączeniu i odparowaniu alkoholu, kostki umieszczono w specjalnych formach, wymiarowo dostosowanych do mikroskopu elektronowego. Formy ułożono w urządzeniu Struers Citovac i zalano żywicą w warunkach próżni, w celu pozbycia się pęcherzyków powietrza. Próbki pozostały w takich warunkach przez godzinę, a po otwarciu się urządzenia przez kolejne 24 godziny przebywały w foremkach. Po rozformowaniu zaimpregnowane próbki polerowane były przy wykorzystaniu urządzenia Struers LaboForce-100. Maszyna wyposażona była w zestaw tarcz, które pokrywane były aerozolem diamentowym o różnej gradacji oraz zbiornik

z dozownikiem środka poślizgowego, w tym wypadku oleju. Proces polerowania składał się z trzech etapów, przedstawionych na poniższym schemacie (**Rys. 44**).



Rys. 44. Etapy procesu polerowanie próbek przeznaczonych do badania pod mikroskopem SEM

W odstępach godzinnych próbki umieszczane były w szklanym naczyniu z acetonem i oczyszczane za pomocą sonifikatora. Przygotowane próbki poddawane były obserwacji pod mikroskopem elektronowym, który wyposażony był w system EDS, umożliwiającą analizę chemiczną poszczególnych komponentów. Zdjęcia wykonane pod mikroskopem wykonywane były w trybie BEC (*Backscattered Electron Composition*) pod wysokim ciśnieniem. Napięcie przyspieszające (*accelerating voltage*) ustawiono na 10,0 kV, a PC (*Probe Current*) 50 mA. Rozdzielczość wynosiła od 50 do 2000. Wybrane obrazy wykonane przy pomocy mikroskopu zostały poddane analizie w programie ImageJ w celu określenia np. ilości spękań występujących w zaprawach.

Wytrzymałość na zginanie i ściskanie została sprawdzona przy użyciu urządzenia HBM QuantumX, które podłączono do ramy obciążeniowej. Prędkość ramy obciążeniowej wynosiła 0,5 mm/min i 5,0 mm/min odpowiednio przy badaniu wytrzymałości na zginanie oraz ściskanie.

6 Wyniki badań

6.1 Wpływ rodzaju odpadów tworzywa sztucznego na właściwości zapraw

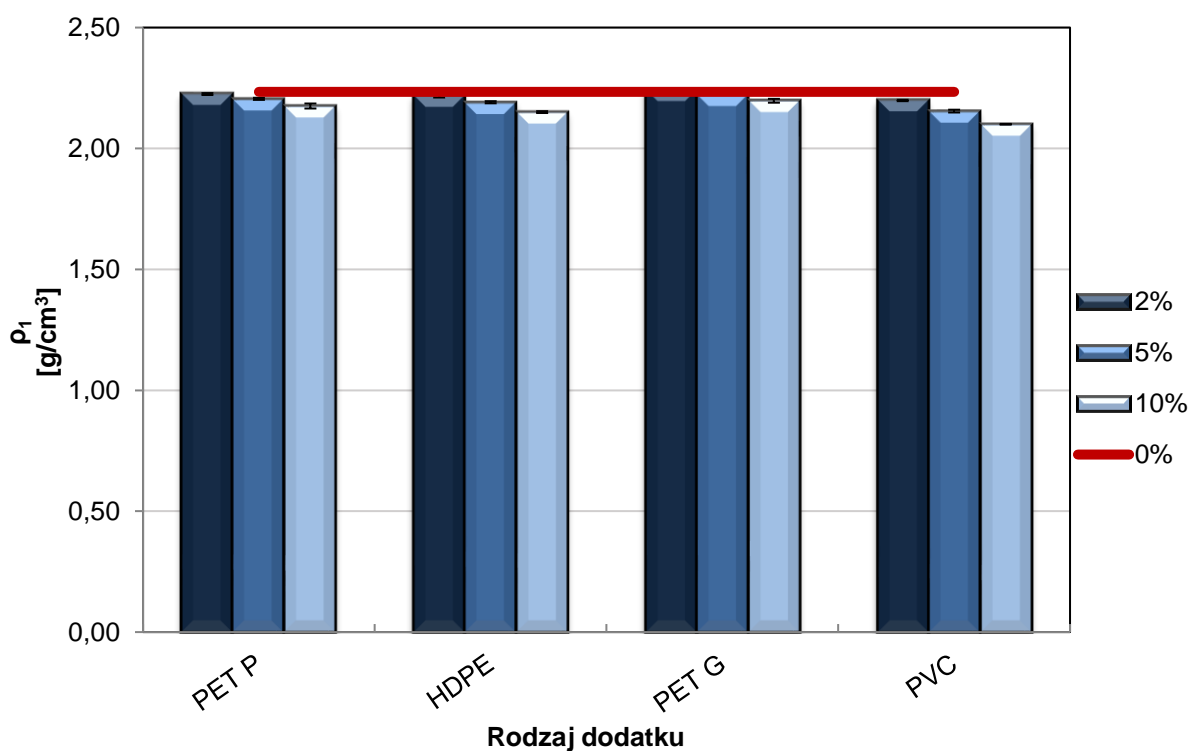
Charakterystyka zapraw została zestawiona w tabeli poniżej (**Tabela 30**).

Tabela 30. Charakterystyka zapraw, rodzaje tworzywa sztucznego

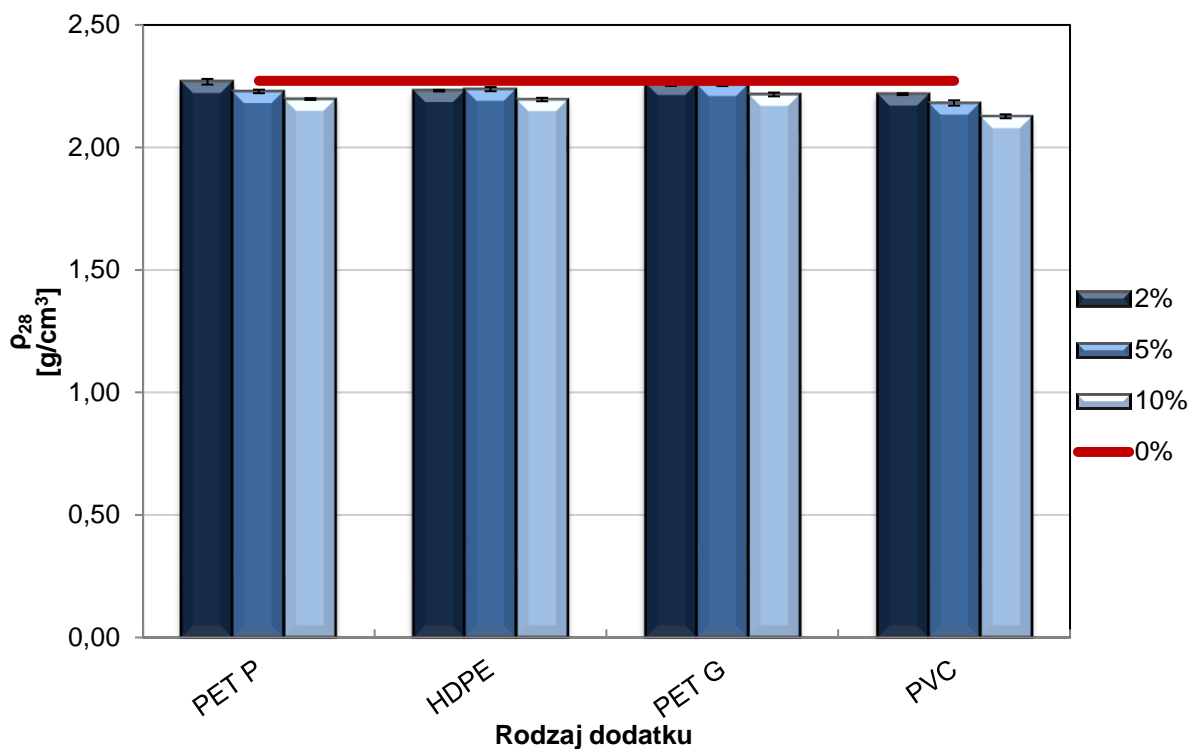
Nazwa zaprawy	Rodzaj tworzywa sztucznego	Ilość tworzywa sztucznego [%]
0%	brak	0
PET P	Płatki PET	2, 5, 10
HDPE	Rozdrobniony HDPE	
PET G	Granulat PET	
PVC	Proszek PVC	

6.1.1 Gęstość

Rys. 45 przedstawia gęstość zapraw po 24 godzinach od zarobienia, natomiast na kolejnym wykresie (**Rys. 46**) pokazana została gęstość zapraw po 27 dniach przechowywania w kąpielii wodnej.



Rys. 45. Gęstość zapraw po związaniu w zależności od wykorzystanego tworzywa sztucznego po 24 godzinach od zarobienia

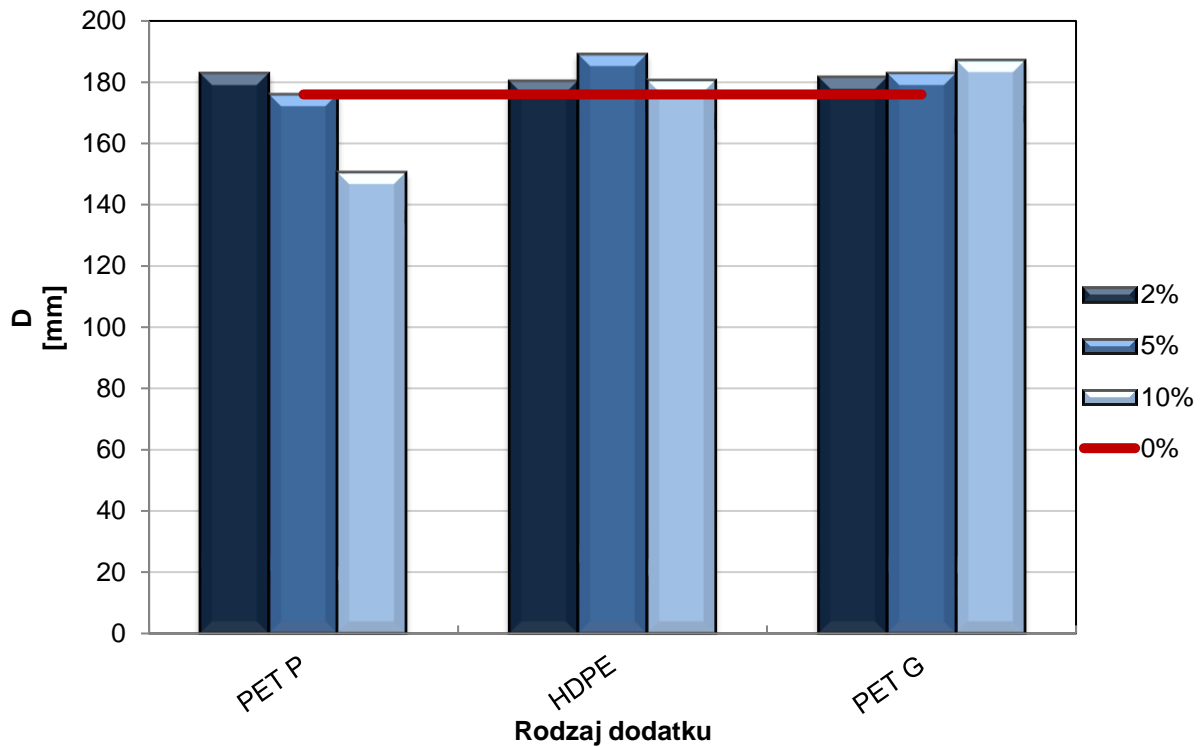


Rys. 46. Gęstość zapraw po związaniu w zależności od wykorzystanego tworzywa sztucznego po 28 dniach od zarobienia

Zgodnie z przewidywaniami oraz analizą literatury, dodatek tworzywa sztucznego spowodował zmniejszenie gęstości zapraw. Należy zwrócić jednak uwagę, że różnice są nieznaczne. Dla zaprawy z 10% zawartością sproszkowanego PVC gęstość została zredukowana o 6%. Dodatek takiej samej ilości granulatu oraz płatków PET obniżył gęstość zaprawy kolejno o 1,6% oraz 2,6%.

6.1.2 Rozpływ

Na poniższym wykresie (**Rys. 47**) przedstawiono wyniki badania konsystencji niezwiązanych mieszanek zapraw w zależności od ilości i rodzaju dodatku z tworzywa sztucznego.



Rys. 47. Średnica rozplywu zapraw w zależności od wykorzystanego tworzywa sztucznego

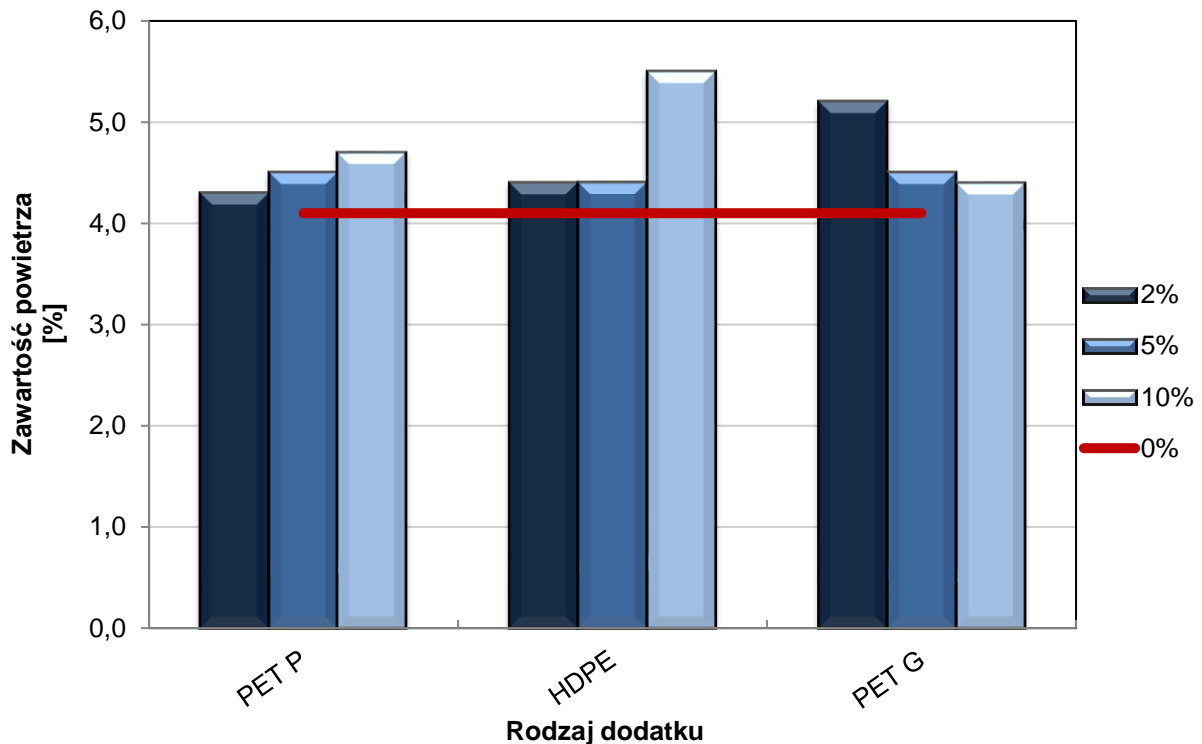
Możemy zaobserwować zwiększenie płynności badanych zapraw w stosunku do próbki kontrolnej wraz ze zwiększeniem dodatku odpadów sztucznych. Wyjątkiem jest mieszanka z 10% zawartością płatków PET, której średnica rozplywu zmniejszyła się o 14% w porównaniu do zaprawy kontrolnej.

Próbka zawierająca 10% dodatek HDPE wykazuje spadek płynności w porównaniu do pozostałych wariantów, natomiast nie osiągnęła mniejszego rozplywu niż próbka kontrolna. Można to wytłumaczyć zwiększoną ilością drobnych frakcji tworzywa w zaprawach wraz ze wzrostem stopnia substytucji tworzywa sztucznego. Drobne frakcje tworzywa sztucznego mają chropowatą powierzchnię, a krawędzie są nierówne, dzięki czemu spójność pomiędzy kruszywem odpadowym a zaczynem jest większa.

Granulat PET ma gładką powierzchnię, jednak na dłoniach pozostawia mialki pył, który może ułatwiać płynięcie zaprawy. Możemy obserwować prawie liniową zależność pomiędzy średnicą rozplywającej się mieszanki, a ilością zastosowanego granulatu.

6.1.3 Zawartość powietrza

Wykres (Rys. 48) przedstawia zawartość powietrza poszczególnych zapraw, przed związaniem.



Rys. 48. Zawartość powietrza zapraw w zależności od wykorzystanego tworzywa sztucznego

Zaprawy zawierające do 5% płatków PET oraz HDPE osiągały wyniki zbliżone do zaprawy normowej. Zgodnie z przypuszczeniami zawartość powietrza w mieszankach zawierających odpady z tworzywa sztucznego wzrosła znacznie, gdy poziom substytucji osiągnął 10% objętości piasku.

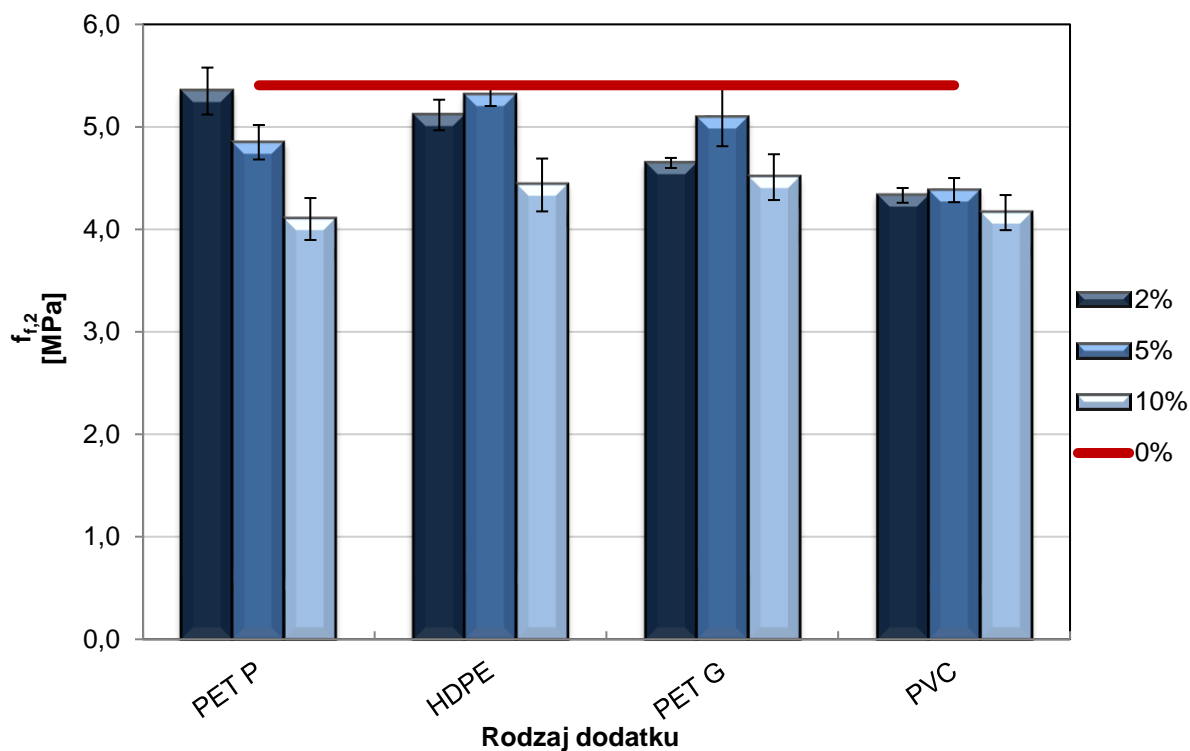
Dla próbek z 10% PET oraz 10% HDPE różnica wyniosła kolejno 16% oraz 35% w stosunku do próbki kontrolnej. Negatywny wpływ na ilość powietrza w zaprawie może mieć fakt, że ze względu na stosunkowo gładką powierzchnię odpadów nie są one w stanie stworzyć silnego wiązania z zaczynem, dlatego na granicy faz powstają pustki powietrzne [107].

Wraz ze zwiększoną ilością stosowanego granulatu PET można zaobserwować zmniejszenie ilości powietrza w zaprawie. Może to być spowodowane przez wypełnienie porów przez drobny pył, który jest wyczuwalny potarciu granulatu.

6.1.4 Wytrzymałość na zginanie

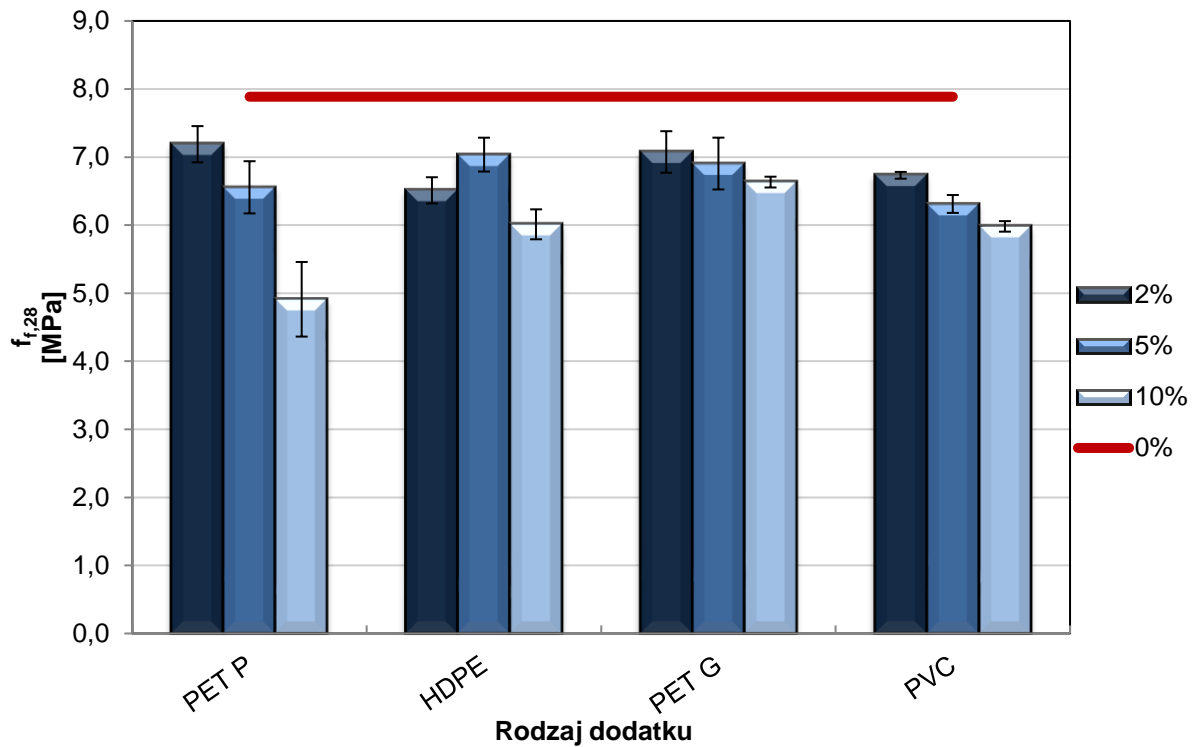
Zgodnie z przewidywaniami parametry wytrzymałościowe po 2 (Rys. 49) oraz 28 (Rys. 50) dniach są najwyższe dla zapraw kontrolnych.

Próbki zawierające 2% płatków PET oraz 5% HDPE osiągnęły wyniki niższe o niecałe 2%. Najniższy wynik uzyskały zaprawy z 10% zawartością płatków PET oraz PVC. Wytrzymałość zmniejszyła się o około 24%.



Rys. 49. Wytrzymałość na zginanie zapraw po 2 dniach w zależności od wykorzystanego tworzywa sztucznego

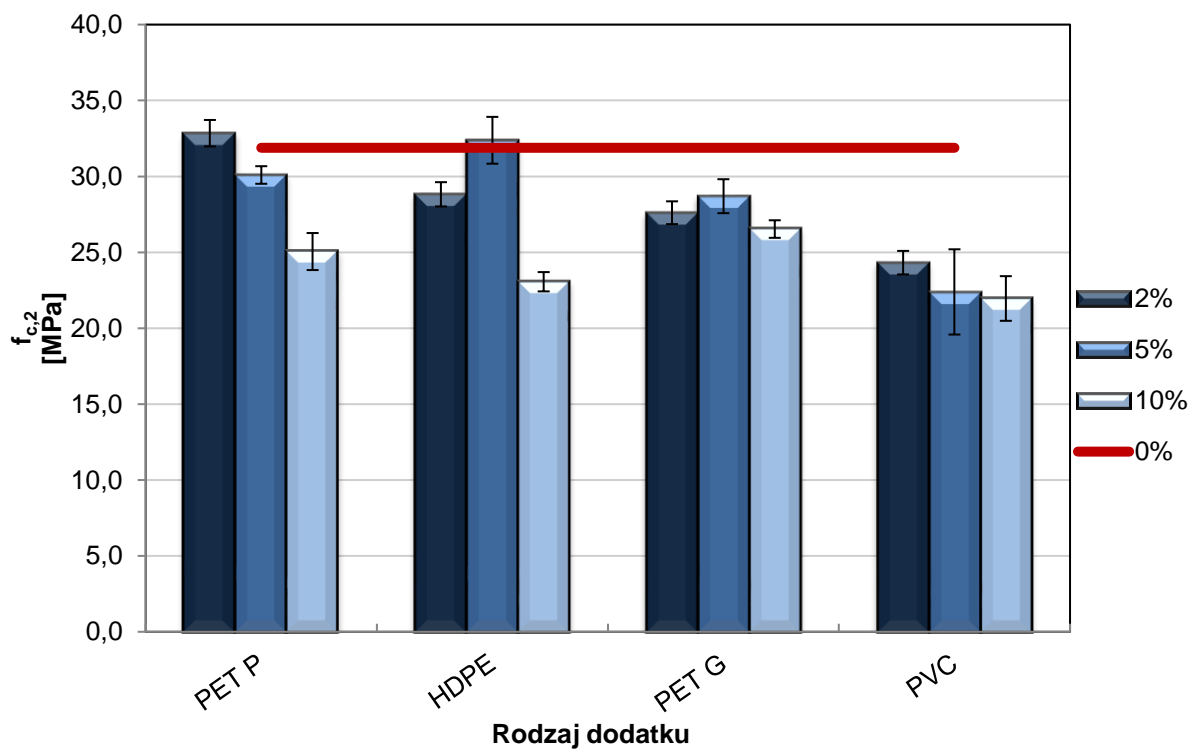
Wytrzymałość na zginanie po 28 dniach została przedstawiona na wykresie umieszczonym poniżej (Rys. 50). Analogicznie do wytrzymałości po 2 dniach zaprawa kontrolna uzyskała najwyższy wynik. Najśłabszą wytrzymałość natomiast zaprawa zawierająca dodatek z płatków PET w ilości 10% objętości piasku.



Rys. 50. Wytrzymałość na zginanie zapraw po 28 dniach w zależności od wykorzystanego tworzywa sztucznego

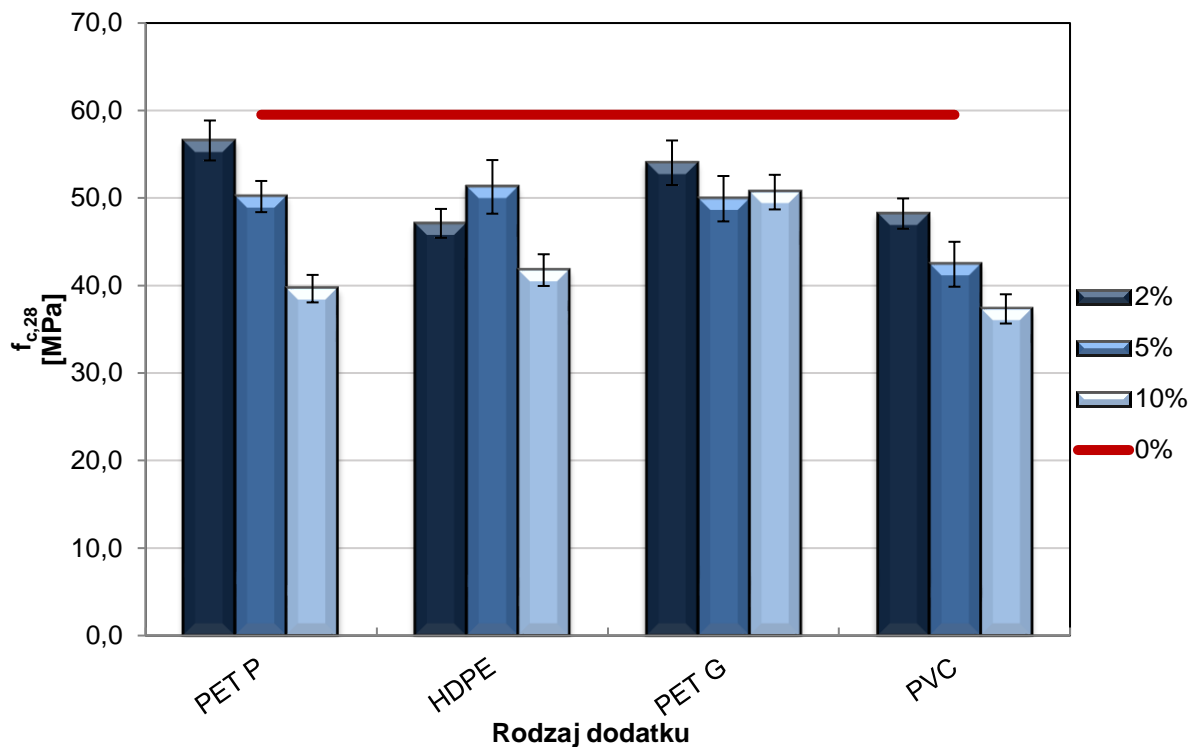
6.1.5 Wytrzymałość na ściskanie

Wykres na Rys. 51 przedstawia wyniki wytrzymałości na ściskanie zapraw po 48 godzinach od zarobienia.



Rys. 51. Wytrzymałość na ściskanie zapraw po 2 dniach w zależności od wykorzystanego tworzywa sztucznego

Zaprawy zawierające dodatek płatków PET w ilości do 5% oraz próbki z 5% zawartością HDPE osiągnęły wyniki zbliżone do zaprawy normowej. Wytrzymałość zaprawy, której kruszywo zastąpiono płatkami PET w ilości 2%, nieznacznie się poprawiła, a mianowicie o 3% w stosunku do zaprawy normowej. Z drugiej strony wytrzymałość zapraw z 10% PVC oraz HDPE została zredukowana o około 30%.

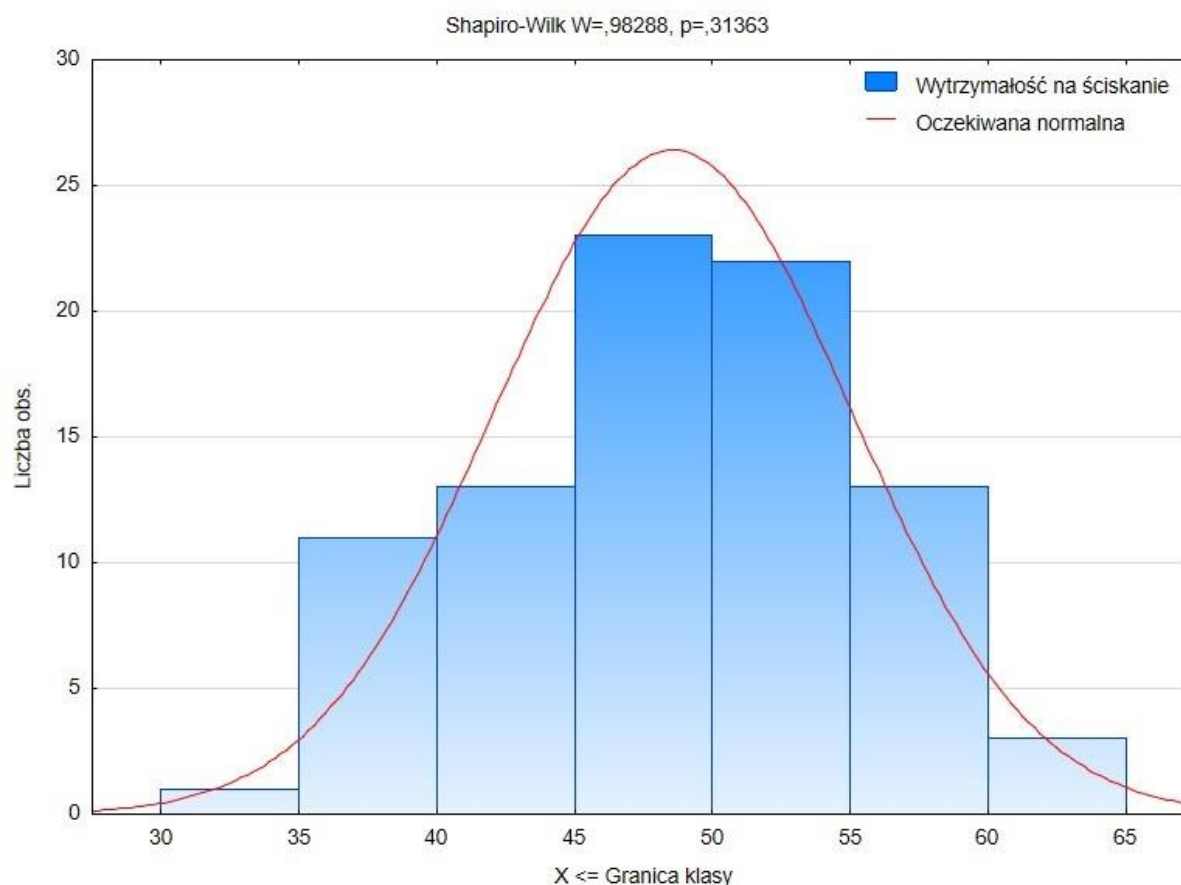


Rys. 52. Wytrzymałość na ściskanie zapraw po 28 dniach w zależności od wykorzystanego tworzywa sztucznego

Na wykresie powyżej (**Rys. 52**) przedstawiono wytrzymałość na ściskanie zapraw zawierających dodatki z tworzyw sztucznych po 28 dniach od zarobienia. Wyniki są zbliżone do tych uzyskanych po 48 godzinach od zarobienia. Zaprawa kontrolna uzyskała największą wytrzymałość na ściskanie. Dodatek 10% tworzywa sztucznego powodował redukcję wytrzymałości o około 30%-33%. Wyjątkiem jest PET w postaci granulatu, który dodany w tej samej ilości spowodował zmniejszenie wytrzymałości o niecałe 15%. Najwyższy parametr wytrzymałościowy uzyskała zaprawa normowa. Po 28 dniach 2% dodatek płatków PET nie poprawił wytrzymałości, jak to było w przypadku badań przeprowadzonych po 2 dniach, a zredukował ten parametr o około 5%.

6.1.6 Analiza statystyczna

Na poniższym wykresie (**Rys. 53**) został przedstawiony histogram wytrzymałości na ściskanie dla zapraw poddanych analizie w tym badaniu. Rozkład ma charakter normalny, z tego powodu przeprowadzono jednoczynnikową analizę wariancji Anova (**Tabela 31**), która wykazała istotne różnice w wytrzymałości dla poszczególnych wariantów badania.



Rys. 53. Histogram wytrzymałości na ściskanie, rodzaj tworzywa

Tabela 31. ANOVA wytrzymałości na ściskanie dla zapraw zawierających różne rodzaje tworzywa sztucznego

Parametr	MS	F	p
Wytrzymałość na ściskanie	87,597	11,885	0,000

W celu zbadania dokładnych zależności pomiędzy zaprawami przeprowadzono test post-hoc Scheffego, a wyniki przedstawiono w tabeli poniżej (**Tabela 32**). Test Scheffego uwidoczniał istotne różnice pomiędzy 10% zawartością płatków PET i granulatu PET. W przypadku płatków PET tylko 2% tworzywa nie wpływało istotnie na wytrzymałość zapraw, natomiast w przypadku granulatu dotyczyło to również zaprawy z 5% i 10% zawartością kruszywa odpadowego.

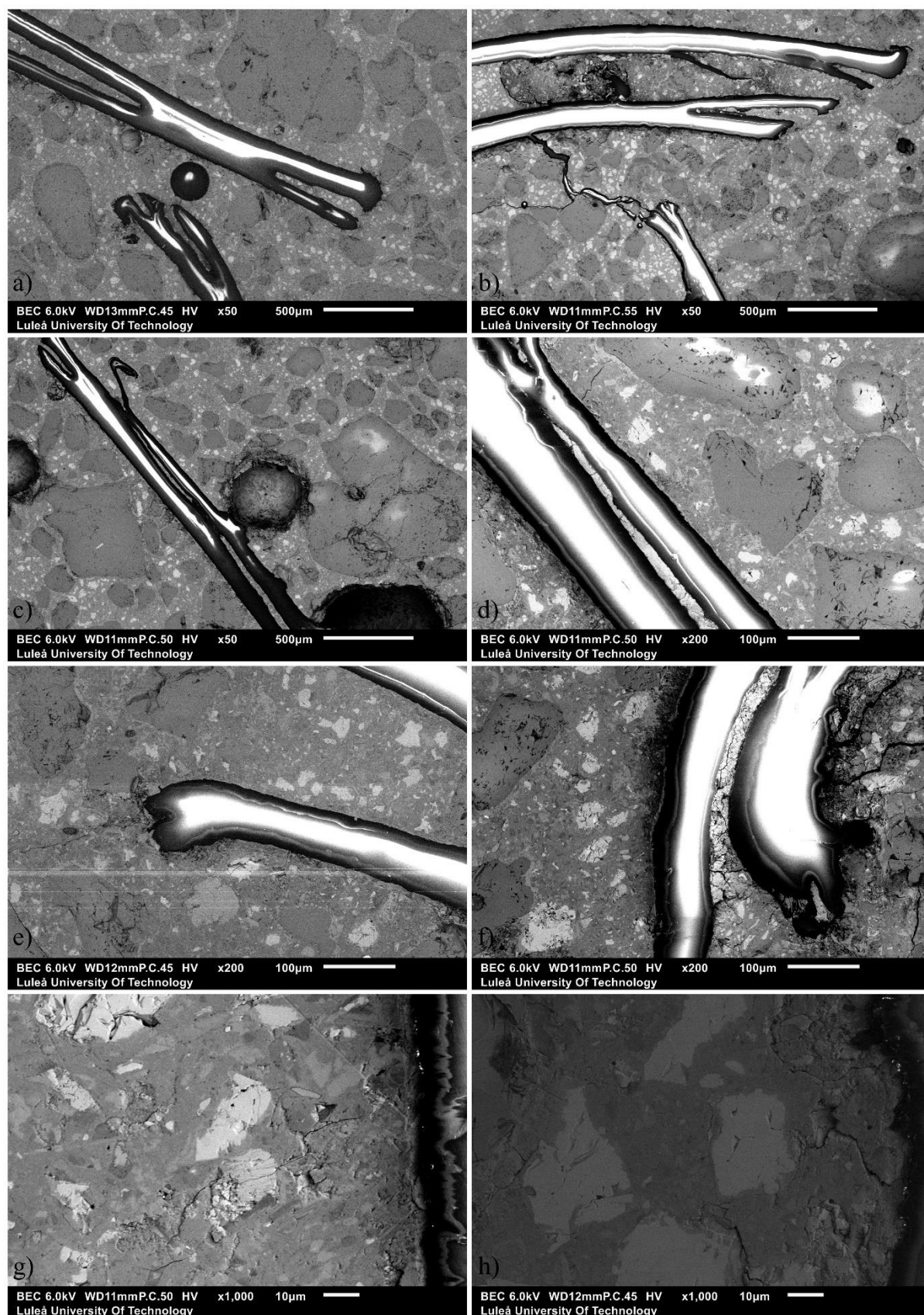
Tabela 32. Test post-hoc, rodzaje tworzywa sztucznego

		Kontrolna	Płatki PET	Granulat PET	HDPE	PVC
		0%	10%	10%	10%	10%
K	0%	x	0,000	0,178	0,000	0,000
Płatki	2%	1,000	0,000	0,381	0,000	0,000
	5%	0,047	0,027	1,000	0,288	0,000
	10%	0,000	x	0,000	1,000	1,000
Granulat	2%	0,994	0,000	0,980	0,000	0,000
	5%	0,063	0,000	1,000	0,026	0,000
	10%	0,178	0,000	x	0,008	0,000
HDPE	2%	0,000	0,071	0,966	0,564	0,002
	5%	0,341	0,000	1,000	0,002	0,000
	10%	0,000	1,000	0,008	x	0,833
PVC	2%	0,003	0,013	0,999	0,231	0,000
	5%	0,000	0,996	0,023	1,000	0,642
	10%	0,000	0,999	0,000	0,833	x

6.1.7 Analiza SEM zapraw

Zdjęcia zapraw wykonane przy użyciu mikroskopu elektronowego, pokazują strefę w obrębie płatków PET (**Rys. 54**). Tworzywo sztuczne intensyfikowało zakłócenia przy powiększeniu obrazu przekraczającym 1000x. Z tego powodu zdjęcia (**Rys. 54g, h**) wykonano tak, aby PET zajmował jak najmniejszą powierzchnię.

W okolicy płatków PET występują spękania. Są one zintensyfikowane w regionach, w których występuje większe zagęszczenie płatków (**Rys. 54b, f**). Może być to spowodowane brakiem przyczepności zaczynu cementowego do gładkiej powierzchni tworzywa sztucznego lub tzw. efekt ściany (*wall effect*), co w obu przypadkach prowadzi do powstawania bardziej porowatej struktury i osłabienia kompozytu. Istnieje również możliwość, że rysy i spękania powstały w trakcie procesu pozyskiwania próbek do badania pod mikroskopem. Niemniej jednak również świadczy to o osłabieniu struktury zaprawy w miejscu styku zaczynu cementowego i płatka PET. Z obserwacji wynika natomiast, że osłabienia struktury zapraw w postaci zwiększonej porowatości występują na ograniczonym obszarze, a nie przy całej powierzchni płatków PET. Na zdjęciach (**Rys. 54a, e, g**) nie uwidoczniło spękań. Drobne rysy są widoczne na zdjęciach (**Rys. 54d, h**). Należy zwrócić uwagę, że płatki PET wykorzystane w badaniu mają liczne rysy, postrzępione krawędzie. W powstające tak puste przestrzenie wnika zaczyn cementowy (**Rys. 54c, f**), co widoczne jest dokładniej na (**Rys. 54d**). W rozdziale 6.6.5 przedstawiona została analiza EDS wycinków zapraw, dzięki której możliwe było określenie koncentracji atomów poszczególnych elementów widocznych na zdjęciach, wykonanych mikroskopem elektronowym.



Rys. 54. Zdjęcia z SEM zapraw z 5% PET, powiększenie **a)** x50, **b)** x50, **c)** x50, **d)** x200, **e)** x200, **f)** x200, **g)** x1000 **h)** x1000

6.1.8 Wnioski

Badanie przeprowadzono w celu wyboru odpowiedniego materiału do dalszych badań. Wyniki wytrzymałości na ściskanie zapraw nie potwierdziły hipotezy, postawionej w rozdziale 4.2, o możliwym pozytywnym wpływie kruszywa alternatywnego, niezależnie od rodzaju tworzywa sztucznego.

Zgodnie z przeprowadzoną analizą literatury, dodatek w postaci płatków PET obniżał parametry wytrzymałościowe oraz wpływał negatywnie na konsystencję i zawartość powietrza w mieszankach. Wzrost zawartości powietrza w mieszance z 5% zawartością płatków PET wynosił niecałe 10%. Analiza SEM (**Rys. 54**) stwardniałej zaprawy uwidoczniała powstałe szczeliny i spękania zaczynu przy powierzchni tworzywa sztucznego, jednak występowały one głównie w miejscach aglomeracji większej ilości płatków.

W wyborze płatków PET jako materiału do dalszej analizy brano pod uwagę również dostępność tego materiału oraz stopień jego przetworzenia i cenę. Płatki PET oraz HDPE przed wykorzystaniem jako zamiennik kruszywa naturalnego były oczyszczane oraz rozdrabniane. W przypadku proszku PVC dodatkowym procesem było zmielenie rozdrobnionych frakcji, natomiast granulaty PET wymaga przeprowadzenia procesu ekstrudowania.

Należy dodać, że dodatek do zapraw w postaci proszku może stwarzać zagrożenie dla pracowników ze względu na łatwe pylenie się. Dodatkowo węzły betoniarskie musiałyby zostać wyposażone w specjalne separatory, które uniemożliwiłyby przedostanie się mikroplastiku do przewodów kanalizacyjnych, co w przypadku większych frakcji wydaje się być łatwiejsze do osiągnięcia.

6.2 Wpływ frakcji płatków PET na właściwości zapraw

Po wyborze rodzaju tworzywa sztucznego przystąpiono do badań sprawdzających wpływ rozmiaru płatków PET na wybrane parametry.

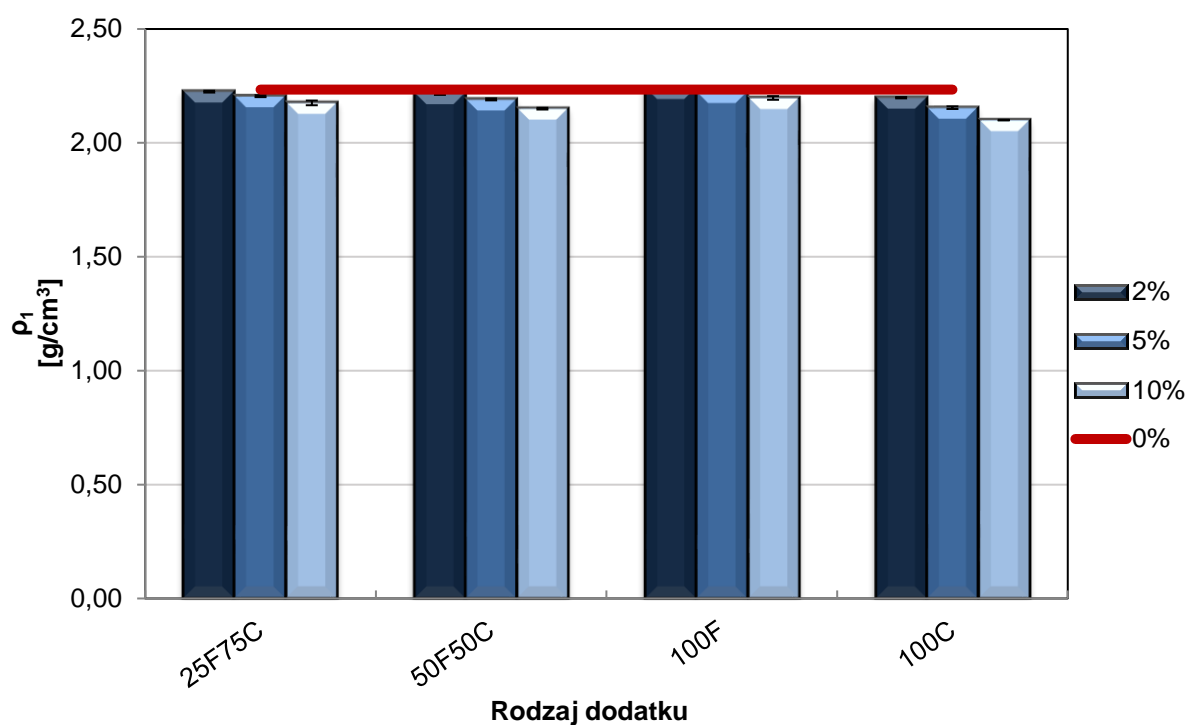
Oznaczenia 2, 5, 10 P dotyczą ilości zastosowanego tworzywa sztucznego w procentach, 25, 50, 100. F oznacza procentowy udział frakcji drobnej (0-4 mm), natomiast C to procentowy udział frakcji grubej (4-8 mm). Charakterystyka zapraw została przedstawiona w tabeli (**Tabela 33**).

Tabela 33. Charakterystyka zapraw, badanie frakcji

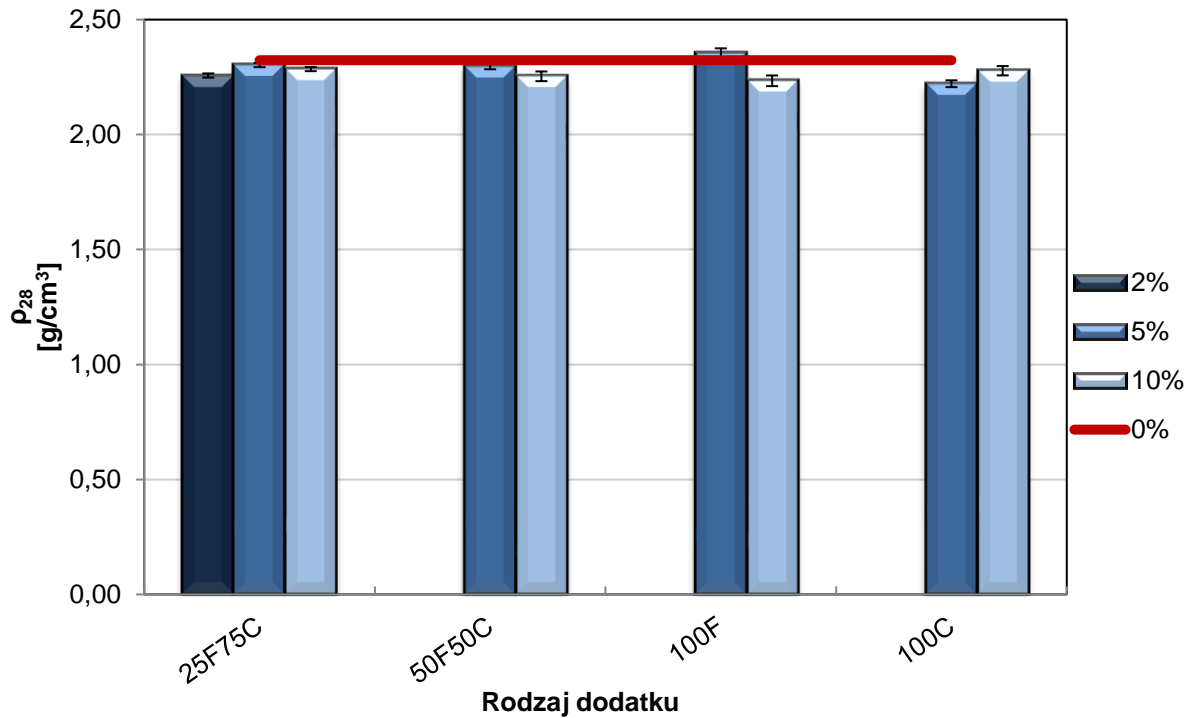
Nazwa zaprawy	Zawartość PET [%]	Zawartość frakcji F 0-4 mm [%]	Zawartość frakcji C 4-8 mm [%]
Kontrolna	0	0	0
25F75C	2, 5, 10	25	75
50F50C		50	50
100F		100	0
100C		0	100

6.2.1 Gęstość

Na wykresach poniżej pokazana została gęstość stwardniałych zapraw po 24 godzinach (**Rys. 55**) oraz 28 dniach (**Rys. 56**).



Rys. 55. Gęstość zapraw po 24 godzinach w zależności od rodzaju frakcji

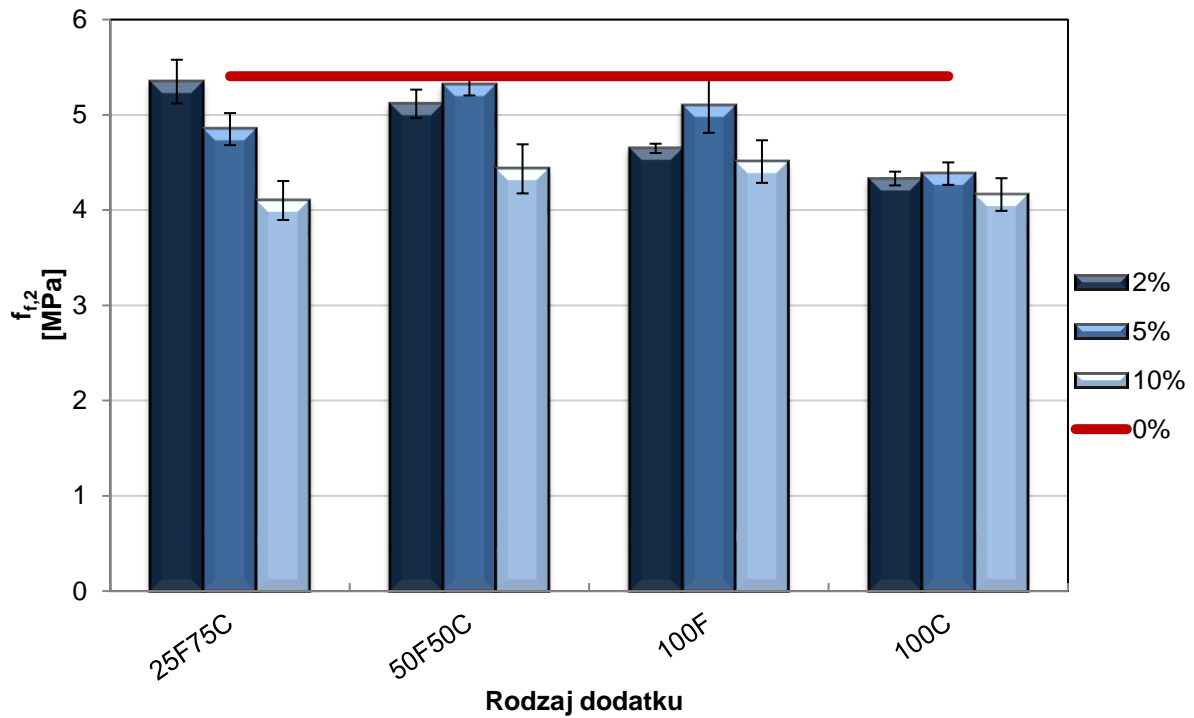


Rys. 56. Gęstość zapraw dojrzałych w zależności od rodzaju frakcji

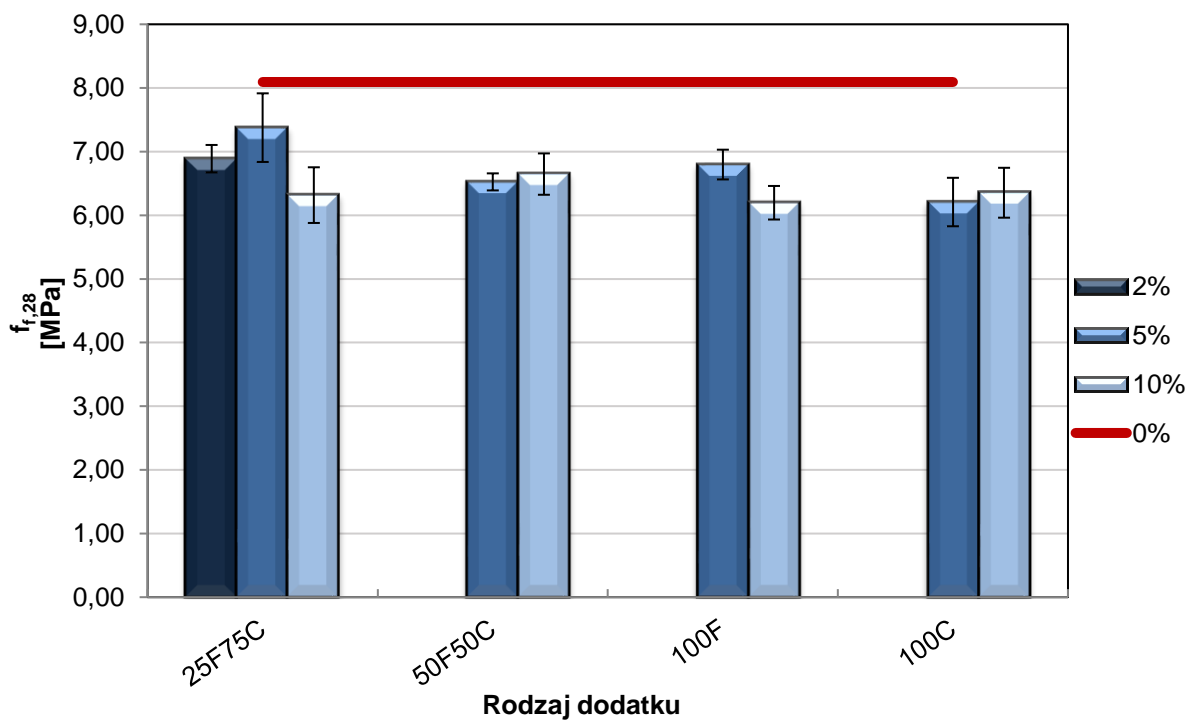
Różnice w przedstawionych wynikach są nieznaczne. Największa dysproporcja występuje pomiędzy zaprawami 5P100F oraz 5P100C, natomiast wynosi ona zaledwie 6%.

6.2.2 Wytrzymałość na zginanie

Poniższy wykres przedstawia wytrzymałość na zginanie próbek zawierających różne frakcje tworzywa sztucznego, po 2 dniach (**Rys. 57**) oraz 28 dniach (**Rys. 58**) od zarobienia.

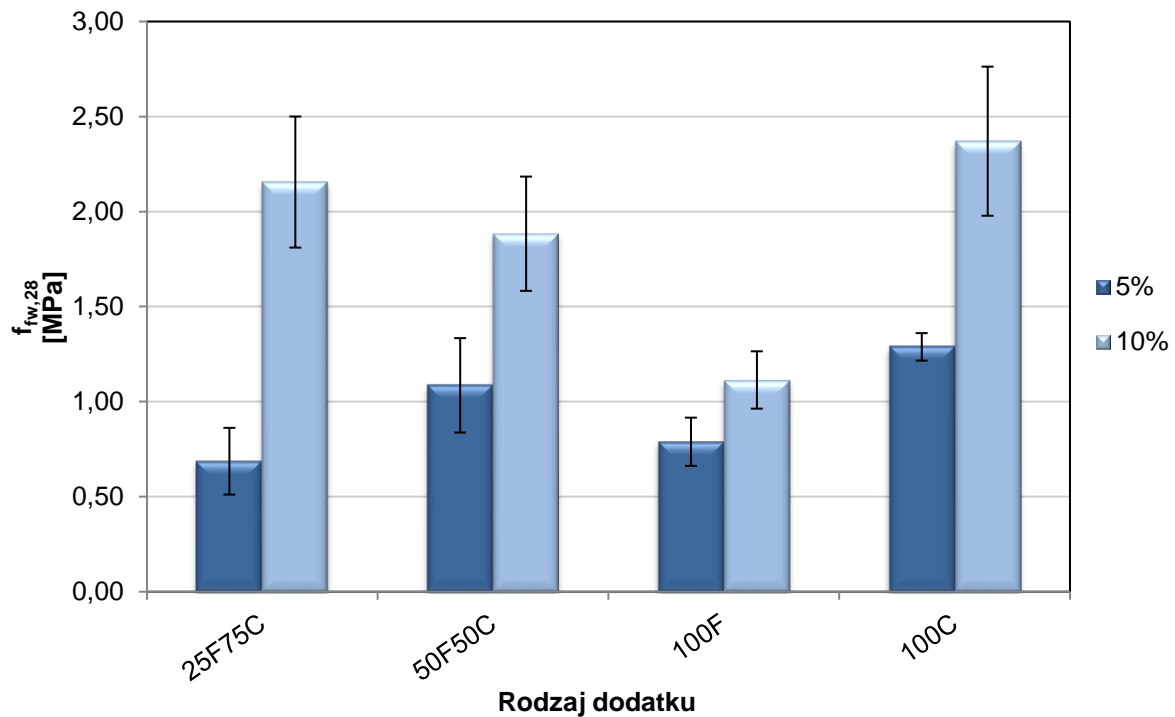


Rys. 57. Wytrzymałość na zginanie zapraw po 2 dniach w zależności od rodzaju frakcji



Rys. 58. Wytrzymałość na zginanie zapraw po 28 dniach w zależności od rodzaju frakcji

Badanie dla próbek z zawartością płatków PET >2% przeprowadzono dwukrotnie w celu przełamania beleczek. Wyniki zostały oznaczone jako badanie „wtórne” na wykresie (Rys. 59).

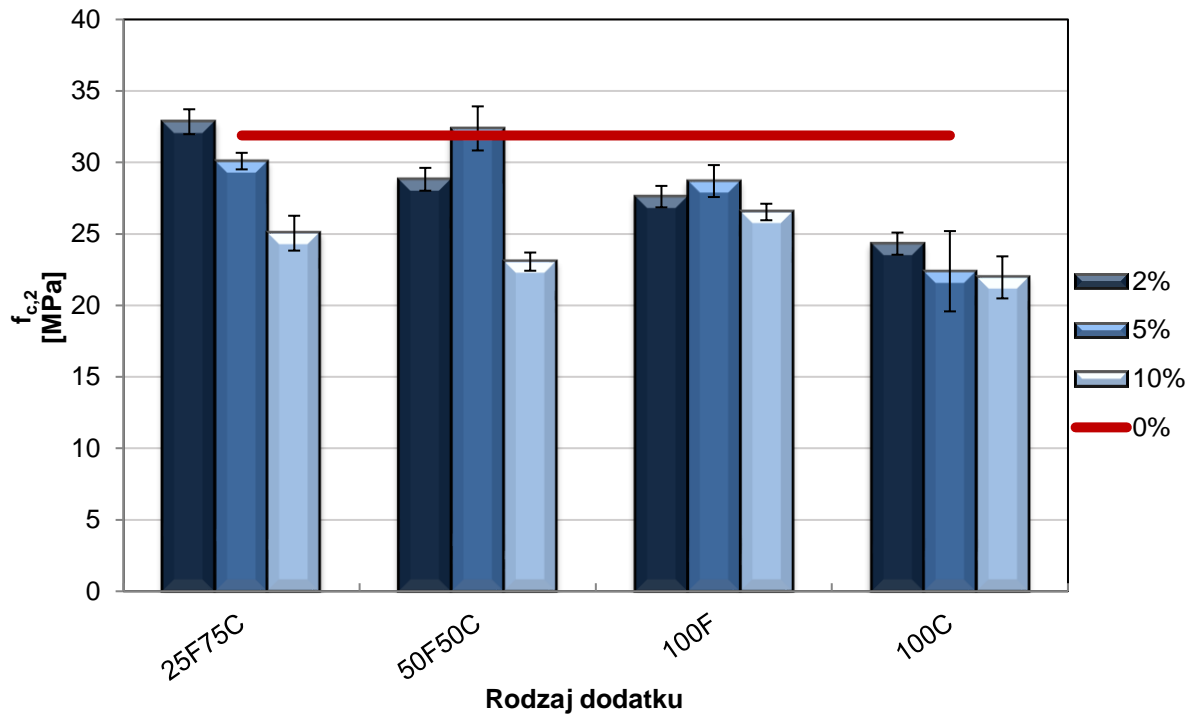


Rys. 59. Wytrzymałość na zginanie wtórne zapraw po 28 dniach w zależności od rodzaju frakcji

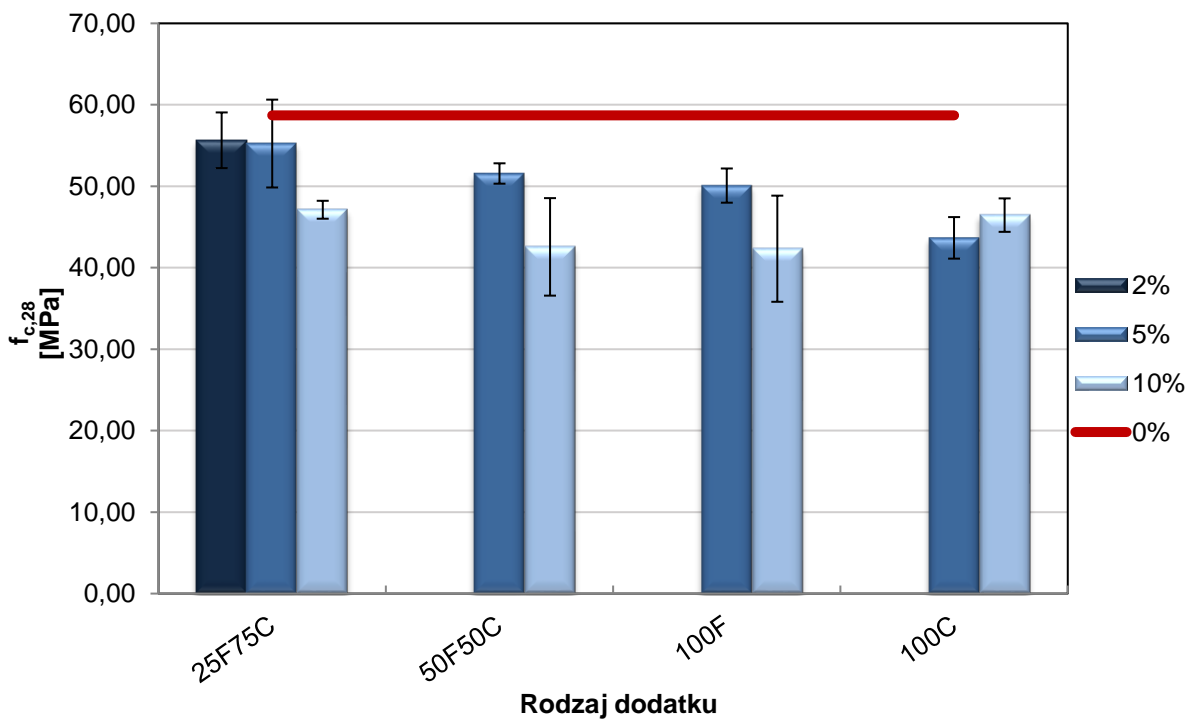
Wytrzymałość na zginanie jest zbliżona dla wszystkich zapraw zawierających tworzywo sztuczne. Wyniki badania wtórnego pokazują, że w celu przełamania próbek zawierających grubsze frakcje płatków PET potrzebna jest większa siła niż w przypadkach drobniejszych frakcji.

6.2.3 Wytrzymałość na ściskanie

Wytrzymałość na ściskanie zapraw po 2 dniach (**Rys. 60**) oraz 28 dniach (**Rys. 61**), zawierających zróżnicowane frakcje płatków PET, zostały pokazane na poniższych wykresach.



Rys. 60. Wytrzymałość na ściskanie zapraw po 2 dniach w zależności od rodzaju frakcji



Rys. 61. Wytrzymałość na ściskanie zapraw po 28 dniach w zależności od rodzaju frakcji

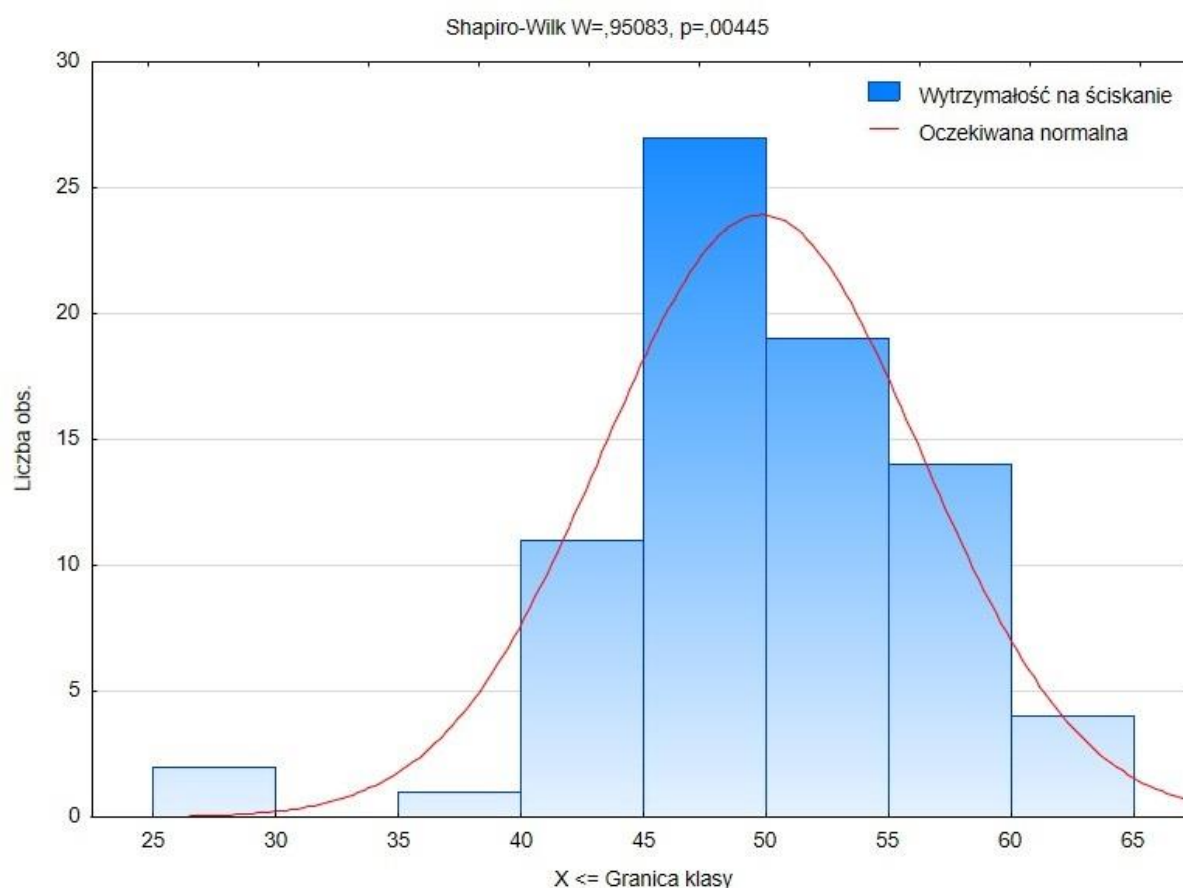
Wytrzymałości dla zapraw z taką samą zawartością płatków PET są do siebie zbliżone, jednakże nieznacznie wyższe wyniki uzyskała próbka z 25% frakcji drobnej i 75% frakcji grubej, zarówno przy 5-procentowej i 10-procentowej zawartości płatków PET.

Przeprowadzono za pomocą dodatku analizy danych w programie Microsoft Excel analizę korelacji, której wyniki przedstawiono poniżej (**Tabela 34**).

Tabela 34. Wyniki korelacji wytrzymałości na ściskanie oraz ilości i wielkości frakcji płatków PET

	Zawartość PET	Zawartość frakcji drobnej F	Zawartość frakcji grubej C	Wytrzymałość ściskanie
Zawartość PET	1			
Zawartość frakcji drobnej F	0,283	1		
Zawartość frakcji grubej C	0,206	x	1	
Wytrzymałość ściskanie	-0,834	-0,304	-0,159	1

Zgodnie z oczekiwaniami występuje silna korelacja pomiędzy wytrzymałością na ściskanie, a ilością wykorzystanego kruszywa alternatywnego. Po przeprowadzeniu wstępnej analizy postanowiono podzielić próbki na 4 grupy, w zależności od rodzaju frakcji oraz przeprowadzono analizę w programie Statistica. Ze względu na odbiegający od normalnego charakter wykresu wytrzymałości na ściskanie (**Rys. 62**) przeprowadzono test Kruskala-Wallisa oraz korelacją rang Spearmana.



Rys. 62. Histogram wytrzymałości na ściskanie, frakcje PET

Ze względu na badanie jednego wariantu zaprawy z 2% zawartością płatków PET nie brano jej pod uwagę przy obliczeniach. Poniżej w tabeli przedstawiono wyniki testu wariancji Kruskala-Wallisa (**Tabela 35**).

Tabela 35. Analiza Kruskala-Wallisa dla wytrzymałości na ściskanie z podziałem na grupy, rodzaj frakcji stanowił zmienną grupującą

Ilość PET [%]	Zależna Ściskanie	1. 100% 0-4 mm		2. 100% 4-8 mm		3. 50% 0-4 mm 50% 4-8 mm		4. 25% 0-4 mm 75% 4-8 mm	
		z	p	z	p	z	p	z	p
5	1.			1,198	1,000	0,421	1,000	1,478	0,837
	2.	1,198	1,000			1,619	0,633	2,861	0,025
	3.	0,421	1,000	1,619	0,633			0,992	1,000
	4.	1,478	0,837	2,861	0,025	0,992	1,000		
10	1.			1,738	0,493	0,230	1,000	1,704	0,530
	2.	1,738	0,493				0,789	0,303	1,000
	3.	0,230	1,000	1,508	0,789	1,508		1,439	0,901
	4.	1,704	0,530	0,303	1,000	1,439	0,901		

Istotne różnice występowały jedynie między frakcjami nr 2 oraz 4 dla zapraw zawierających 5% płatków PET. W kolejnej tabeli (**Tabela 36**) przedstawiono wyniki korelacji rang Spearmana wytrzymałości na ściskanie i frakcji płatków PET.

Tabela 36. Korelacja rang Spearmana wytrzymałości na ściskanie i frakcji PET

Ilość PET [%]	R	p
5	0,573	0,000
10	0,229	0,223
Bez podziału na grupy	0,388	0,001

Wyniki pokazują, że wytrzymałość na ściskanie nie jest uzależniona od wielkości frakcji tworzywa sztucznego w przypadku zapraw z 10% zawartością płatków PET, natomiast występuje istotna korelacja rodzaju frakcji i wytrzymałości na ściskanie dla próbek z 5% PET oraz bez podziału na grupy dla wszystkich wariantów.

6.2.4 Wnioski

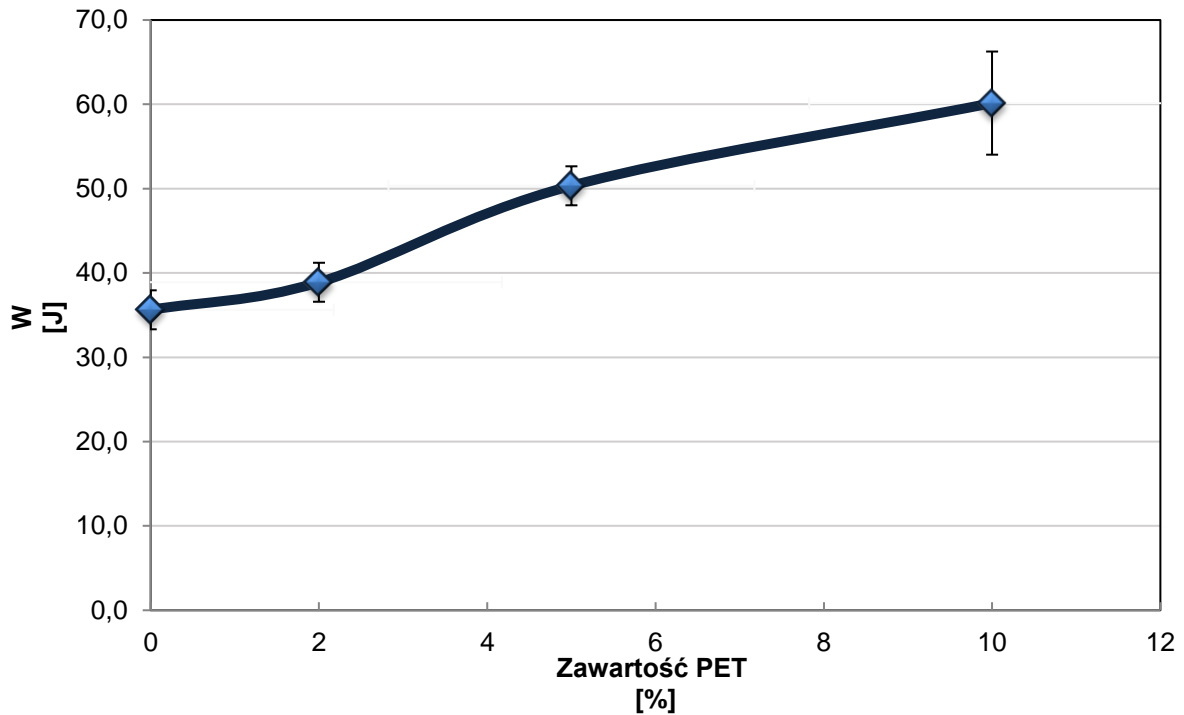
Wyniki badań nie pozwoliły potwierdzić hipotezy, opisaną w rozdziale 4.2, o pozytywnym wpływie tworzywa sztucznego na wytrzymałość na ściskanie zapraw, niezależnie od zastosowanej frakcji płatków PET. Ze względu na niewielki wpływ różnych frakcji płatków PET na parametry zapraw postanowiono do dalszych badań wykorzystać frakcję, gdzie 25% stanowiły płatki drobne od 0 do 4 mm, natomiast 75% płatki grube o wymiarach 4-8 mm.

Wybór był korzystny nie tylko ze względu na nieznacznie wyższe wytrzymałości na ściskanie zapraw zawierających wybraną frakcję, ale również ze względu na brak konieczności przesiewania zamówionego tworzywa sztucznego.

6.3 Energia pękania

6.3.1 Wyniki

Wyniki badania odporności na uderzenie płyt z zaprawami pokazano na wykresie (**Rys. 63**).



Rys. 63. Energia pękania

Wyniki pokazują, że dodatek w postaci tworzywa sztucznego wpłynął pozytywnie na odporność zapraw na uderzenia. Wraz ze wzrostem ilości płatków PET w składzie zapraw energia pękania wzrastała. Przyrost wynosił kolejno 9%, 41% oraz 69% dla zapraw z kruszywem naturalnym zastąpionym w 2%, 5% oraz 10%.

6.3.2 Wnioski

Przyczepność zaprawy do poszarpanych krawędzi płatków PET była na tyle duża (pomimo występowania rys w matrycy cementowej w obrębie płatków PET), że opóźniła całkowity rozpad próbki, po kolejnych upuszczeniach stalowej kuli. Wraz ze wzrostem ilości zastosowanych odpadów, odporność zapraw na uderzenie zwiększała się, aż do poziomu 69%, przy jednoczesnym spadku wytrzymałości na ściskanie o 20% dla 10P25F75C w porównaniu do próbek kontrolnych.

Wyniki przeprowadzonego badania odporności na pęknięcie pokazują, że wykorzystanie odpadów z tworzywa sztucznego w postaci płatków PET w kompozytach cementowych może nieść za sobą korzyści. Badanie to pozwoliło potwierdzić główną tezę postawioną w niniejszej

rozprawie (4.2), o pozytywnym wpływie kruszywa z tworzywa sztucznego na parametry kompozytów cementowych.

6.4 Mrozoodporność

Poniżej w tabelach przedstawiono warianty badania mrozoodporności zapraw (**Tabela 37**) oraz charakterystykę próbek (**Tabela 38**).

Tabela 37. Warianty badań, mrozoodporność

Rodzaj próbek	Seria	Ilość cykli zamrażania i rozmrażania	Wiek próbki w dniu badania wytrzymałości [dni]
Belka 160x40x40 mm	A	161	91
	B	143	84
	C	124	78
	D	106	71
Sześciąt 100x100x100 mm	Zwykłe	122	128
	Suszone	123	129

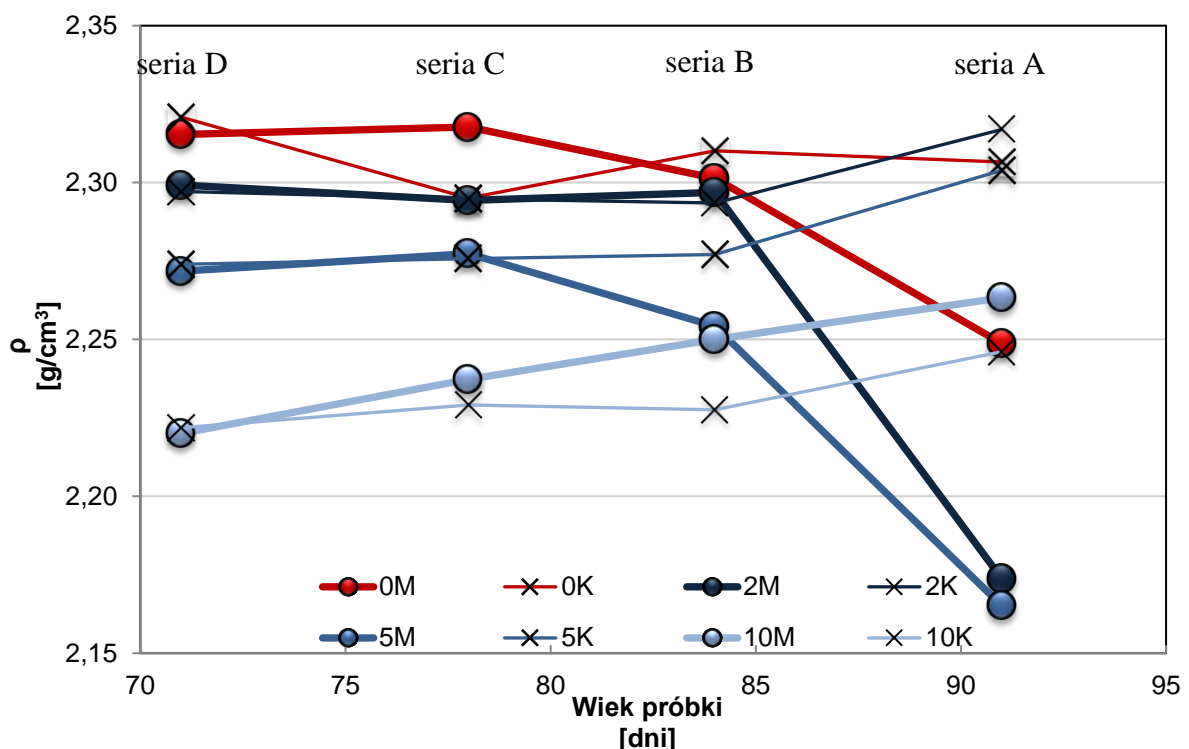
Tabela 38. Charakterystyka zapraw, badanie mrozoodporności

Nazwa zaprawy	Rodzaj próbek	K – kontrolna M – poddana procesowi zamrażania	Z – nie poddana procesowi suszenia S – poddana procesowi suszenia	Ilość PET [%]			
0K	Belka 160x40x40 mm	K	Z	0			
0M		M					
2K		K					
2M		M					
5K		K					
5M		M					
10K		K					
10M		M					
0 P k		Sześciąt 100x100x100 mm			K	S	0
0 P m					M		
2 P k	K						
2 P m	M						
5 P k	K						
5 P m	M						
10 P k	K						
10 P m	M						
S 0 P k	K						
S 0 P m	M						
S 2 P k	K						
S 2 P m	M						
S 5 P k	K						
S 5 P m	M						
S 10 P k	K	10					
S 10 P m	M						

6.4.1 Wyniki dla próbek – belek

Wykres (Rys. 64) przedstawia gęstość zapraw w dniu badania wytrzymałości na zginanie oraz ściskanie. Wiek próbek wynosił 91, 84, 78 oraz 71 dni dla serii A, B, C, D. W przypadku najmłodszych serii (C, D) różnice między próbkami mrożonymi, a kontrolnymi są niewielkie.

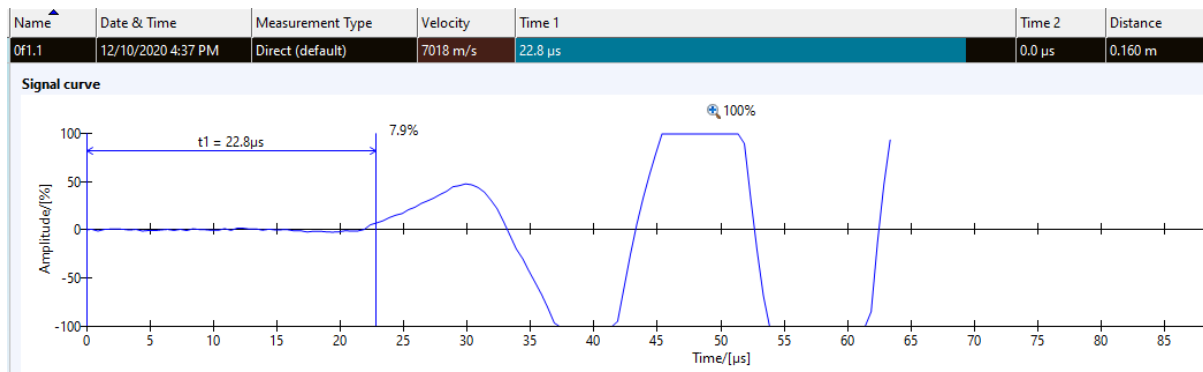
W 91 dniu badania średnia redukcja gęstości zapraw poddanych procesowi zamrażania i rozmrażania wyniosła 3% i dwukrotnie 6% kolejno dla zaprawy zawartością PET 0%, 2% oraz 5%. Dla próbki 10M gęstość nie zmieniła się, jednak może to świadczyć o ilości wody, która wsiąknęła w szczeliny powstające na skutek cyklicznego zamrażania i rozmrażania.



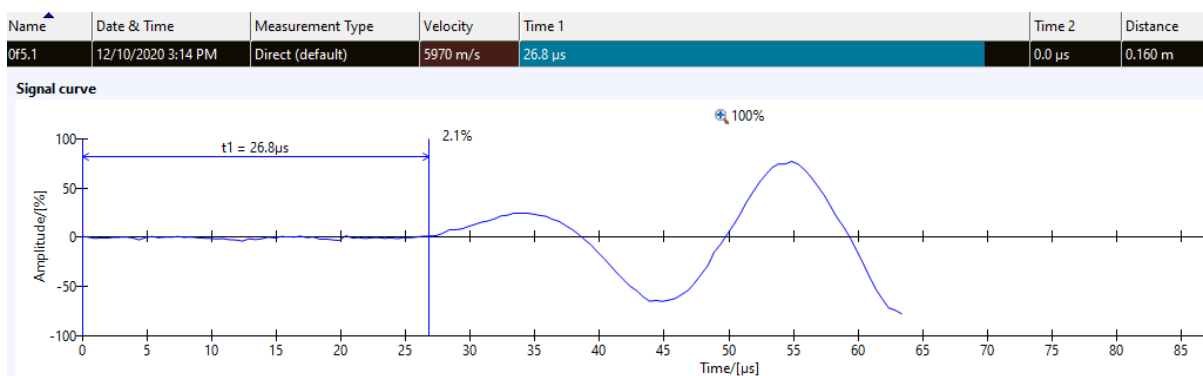
Rys. 64. Gęstość zapraw w dniu badania wytrzymałości zapraw poddanych badaniu mrozoodporności (M) oraz kontrolnych (K)

Średnia prędkość mierzona za pomocą betonoskopu przedstawiono została na wykresie (Rys. 69). Ze względu na ustawienia betonoskopu przyjęte w celu maksymalizacji dokładności oraz zbyt małe wysokości próbek, zaprezentowane prędkości znacznie przewyższają wyniki uzyskane w innych badaniach [56,65–67]. Wykres amplitudy został przedstawiony poniżej dla próbek z serii A z 0% PET w 42 (Rys. 65, Rys. 66) oraz 91 dniu (Rys. 67, Rys. 68). W 91 dniu wykonywano dłuższe pomiary w celu uniknięcia ewentualnych błędów. Pomimo tego wykres amplitudy dla próbki niepodlegającej procesowi cyklicznego zamrażania i rozmrażania jest identyczny w 42 oraz 91 dniu (Rys. 65, Rys. 67). Zupełnie inaczej wykres prezentuje się dla próbki przebywającej w komorze klimatycznej, gdzie w 42 dniu możemy jeszcze

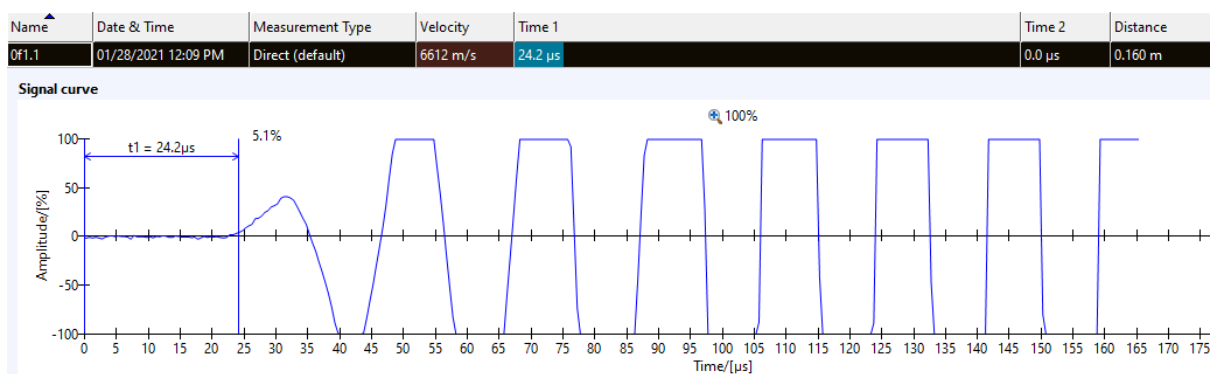
zaobserwować wyraźny sygnał odebrany przez urządzenie (**Rys. 66**), natomiast w ostatnim dniu badania (**Rys. 68**) sygnał był słaby i ledwo wykrywalny, co może świadczyć o licznej ilości powstałych mikrouszkodzeń.



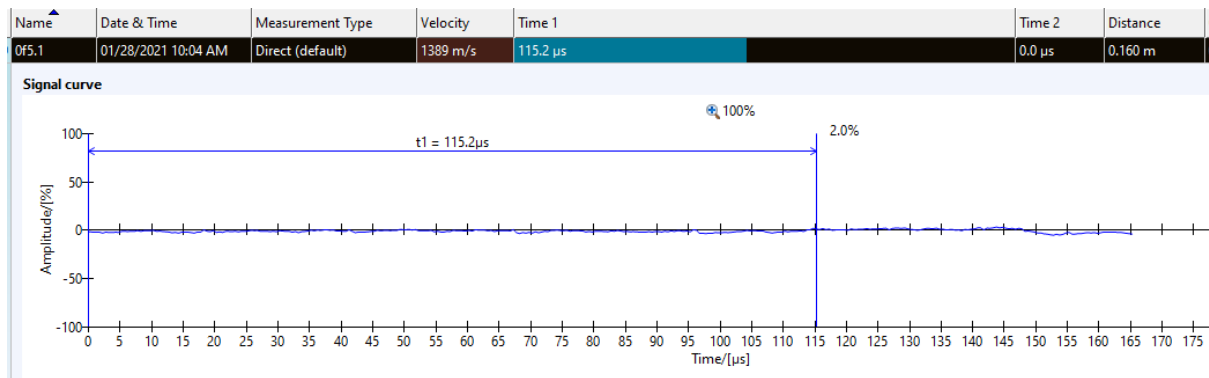
Rys. 65. Wykres amplitudy dla próbki kontrolnej z serii A OK w 42 dniu



Rys. 66. Wykres amplitudy dla próbki mrożonej z serii A OM w 42 dniu



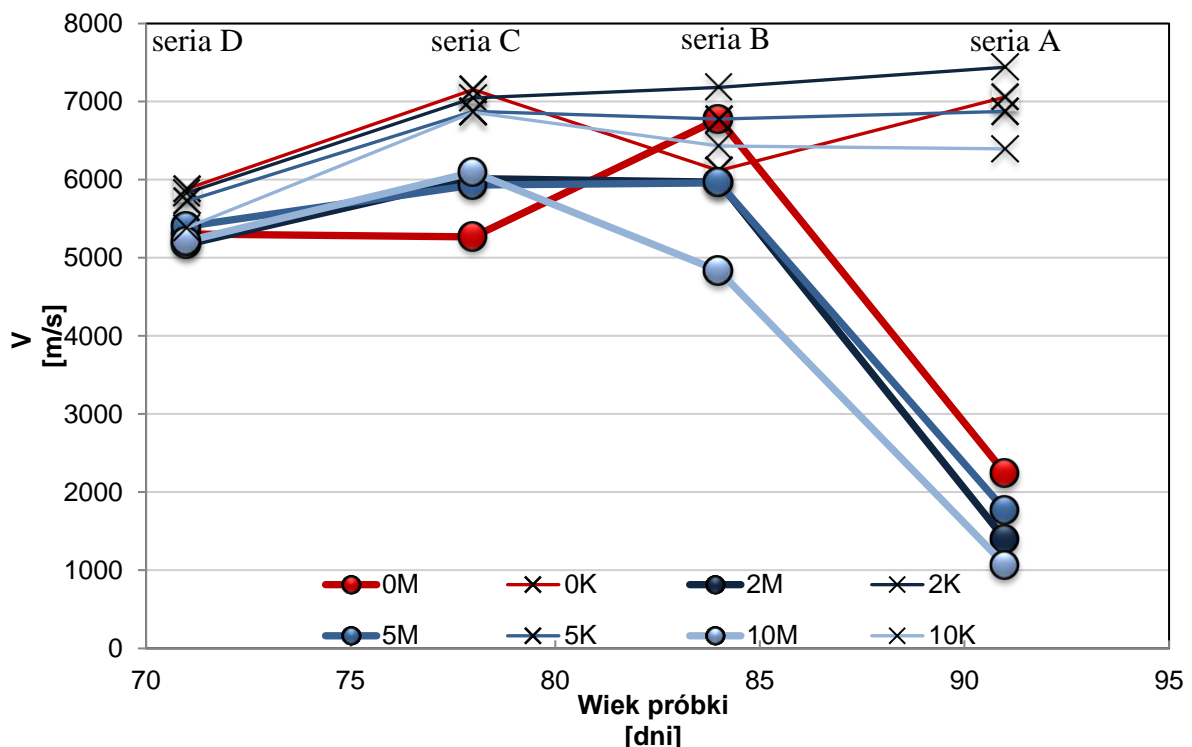
Rys. 67. Wykres amplitudy dla próbki kontrolnej z serii A OK w 91 dniu



Rys. 68. Wykres amplitudy dla próbki (mrożonej) z serii A 0M w 91 dniu

Różnice pomiędzy pomiarami dla próbek mrożonych zwiększają się wraz ze wzrostem ilości przeprowadzonych cykli zamrażania i rozmrażania, co widoczne jest na wykresie poniżej (Rys. 69). O ile różnica gęstości próbek nie przekracza 10%, to badanie za pomocą betonoskopu wykazało znaczne zmiany w strukturze zapraw.

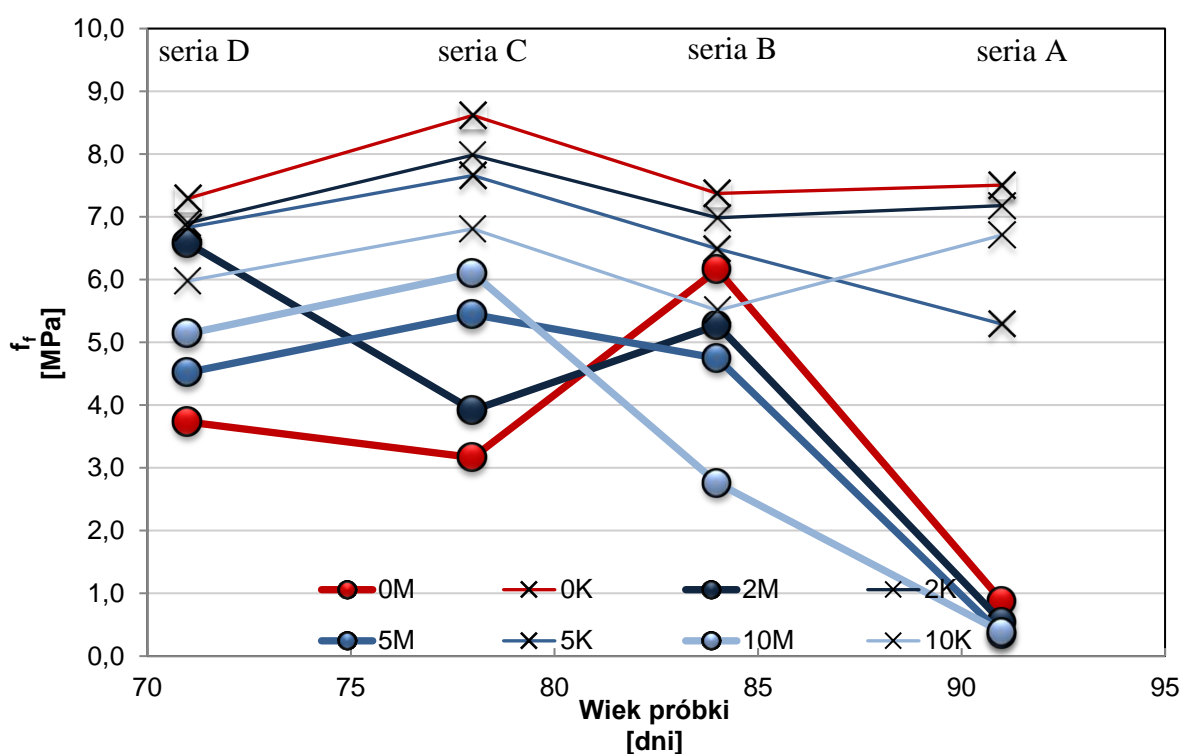
Dla serii B największy spadek prędkości wystąpił w przypadku próbki 10M, a wyniósł 25% w stosunku do 10K. W serii A redukcja prędkości była bardziej znamienna i wynosiła 68% dla 0M, 81% dla 2M, 74% dla 5M, 83% dla 10M w stosunku do zapraw nie poddanych procesowi cyklicznego zamrażania i rozmrażania.



Rys. 69. Badanie betonoskopem w dniu badania wytrzymałości zapraw poddanych badaniu mrozoodporności (M) oraz kontrolnych (K)

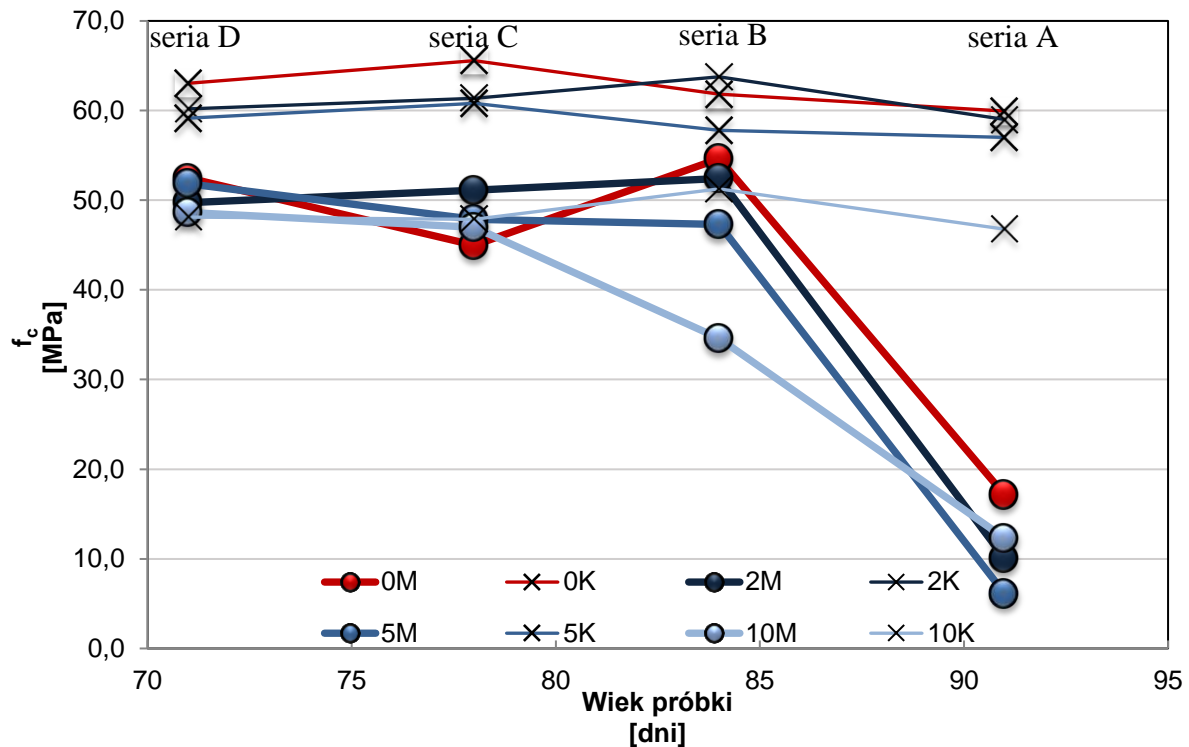
Wyniki badania gęstości oraz prędkości fali ultradźwiękowej zostały zaprezentowane w podrozdziałach, dla każdej serii osobno.

Wykres (**Rys. 70**) przedstawia wytrzymałość na zginanie dla poszczególnych serii zapraw. Możemy zaobserwować, że wyniki wytrzymałościowe pokrywają się z prędkościami rozchodzenia się fali ultradźwiękowej w zaprawach. Co ciekawe, gdy ilość cykli była mniejsza (seria C) próbka zawierająca 10% płatków PET charakteryzowała się najwyższą wytrzymałością na zginanie. W serii B dla 10M z kolei nastąpił największy spadek parametru wytrzymałościowego, o 50% względem próbki niemrożonej. Po 161 cyklach zamrażania i rozmrażania (seria A) nastąpiła redukcja o 88% dla 0M, 92% dla 2M, 94% dla 5M i 10M.



Rys. 70. Wytrzymałość na zginanie zapraw poddanych badaniu mrozoodporności (**M**) oraz kontrolnych (**K**)

Wytrzymałość na ściskanie (**Rys. 71**) została przedstawiona na wykresie poniżej. Dla serii C i zaprawy 10M redukcja wytrzymałości na ściskanie wyniosła zaledwie 2%, gdzie dla pozostałych wariantów zmiany wynosiły od 17% do 31%. Redukcja wytrzymałości dla serii B wyniosła kolejno dla zapraw poddawanych procesowi cyklicznego zamrażania i rozmrażania 12% dla 0M, 18% 2M i 5M oraz 33% dla 10M. Dla najstarszych zapraw z serii A było to odpowiednio 71%, 83%, 89% i 74% dla zapraw 0M, 2M, 5M i 10M.



Rys. 71. Wytrzymałość na ściskanie zapraw poddanych badaniu mrozoodporności (M) oraz kontrolnych (K)

W programie Excel sprawdzono również jak rozkładała się korelacja pomiędzy parametrami wytrzymałościowymi zapraw, a prędkością rozchodzenia się fali ultradźwiękowej dla próbek z podziałem na wiek zapraw. Wyniki zestawiono w tabeli (Tabela 39).

Tabela 39. Korelacja pomiędzy prędkością rozchodzenia się fali ultradźwiękowej w zaprawach a parametrami wytrzymałościowymi

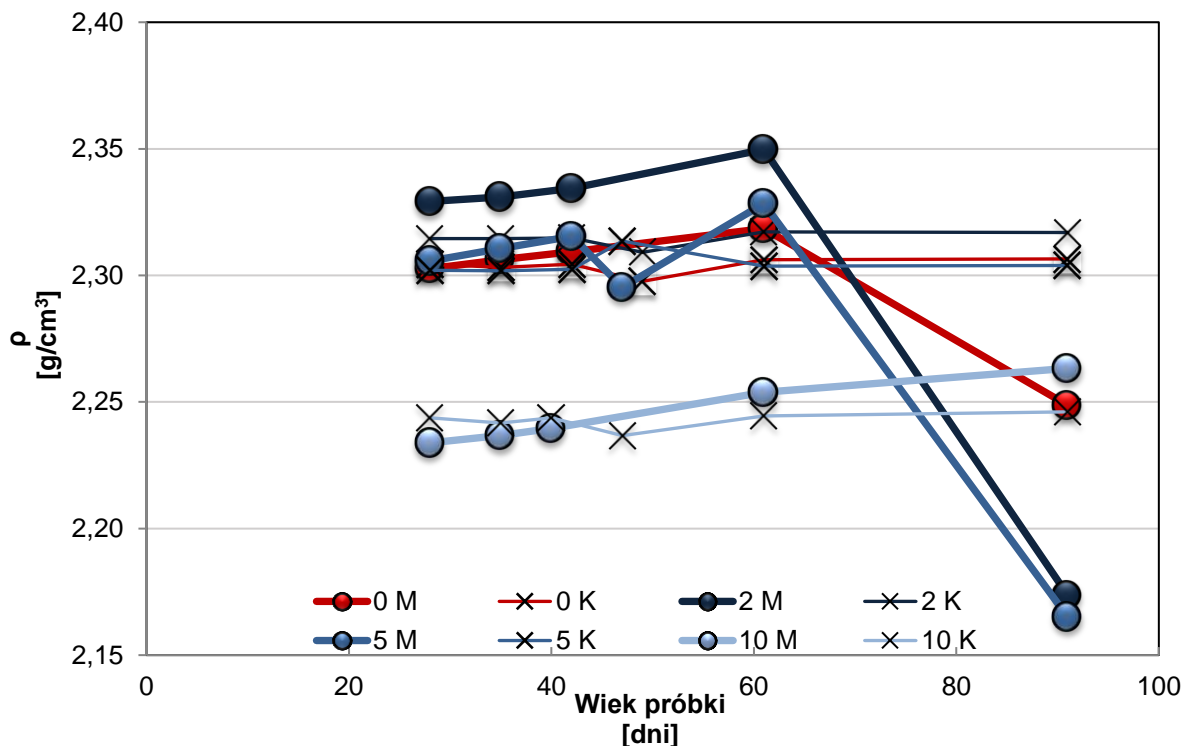
Seria	Rodzaj badania	Prędkość
Wszystkie	Ściskanie	0,904
	Zginanie	0,846
A	Ś	0,973
	Z	0,912
B	Ś	0,880
	Z	0,943
C	Ś	0,679
	Z	0,841
D	Ś	0,816
	Z	0,598

Bardzo silna korelacja występuje pomiędzy prędkością a wytrzymałością na ściskanie, szczególnie dla serii A, B oraz D, gdzie wynosi $>0,8$. Natomiast w przypadku serii C występuje niewielka zależność pomiędzy zmierzonymi prędkościami, a wytrzymałością na ściskanie uzyskaną w 78 dniu. Odmienne natomiast prezentuje się wytrzymałość na zginanie.

6.4.1.1 Seria A

Wyniki przedstawione w podrozdziale prezentują pomiary pośrednie oraz końcowe dla serii A, czyli próbek poddanych 161 cykлом zamrażania i rozmrażania

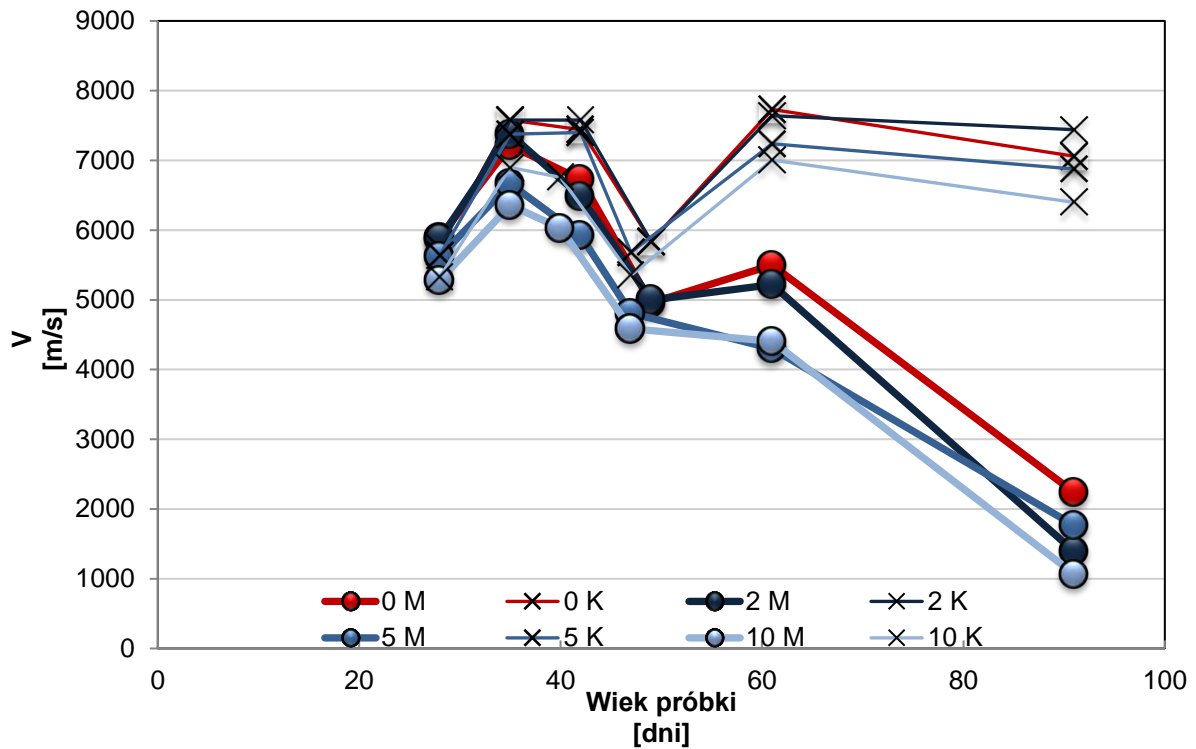
Możemy zaobserwować, że dla próbek mrożonych od 61 dnia od zarobienia występował nagły spadek gęstości próbek, nie licząc zaprawy z 10% zawartością płatków PET, co widoczne jest na wykresie poniżej (**Rys. 72**).



Rys. 72. Gęstość zapraw seria A

Prędkość fali uzyskana za pomocą betonoskopu została przedstawiona na poniższym wykresie (**Rys. 73**). Prawdopodobnie ze względu na błąd urządzenia w 47 dniu badania występuje nagły pik (drastyczna redukcja prędkości). Z tego względu badanie powtórzono w 49 dniu od zarobienia próbek, natomiast nie wpłynęło to na odczyty uzyskane na urządzeniu. Dodatkowo we wszystkich innych pomiarach wykonywanych w tym tygodniu za pomocą betonoskopu obserwowano obniżenie prędkości. Po konsultacji z opiekunem urządzenia postanowiono zachować wyniki, ale nie brać ich pod uwagę w dalszej analizie.

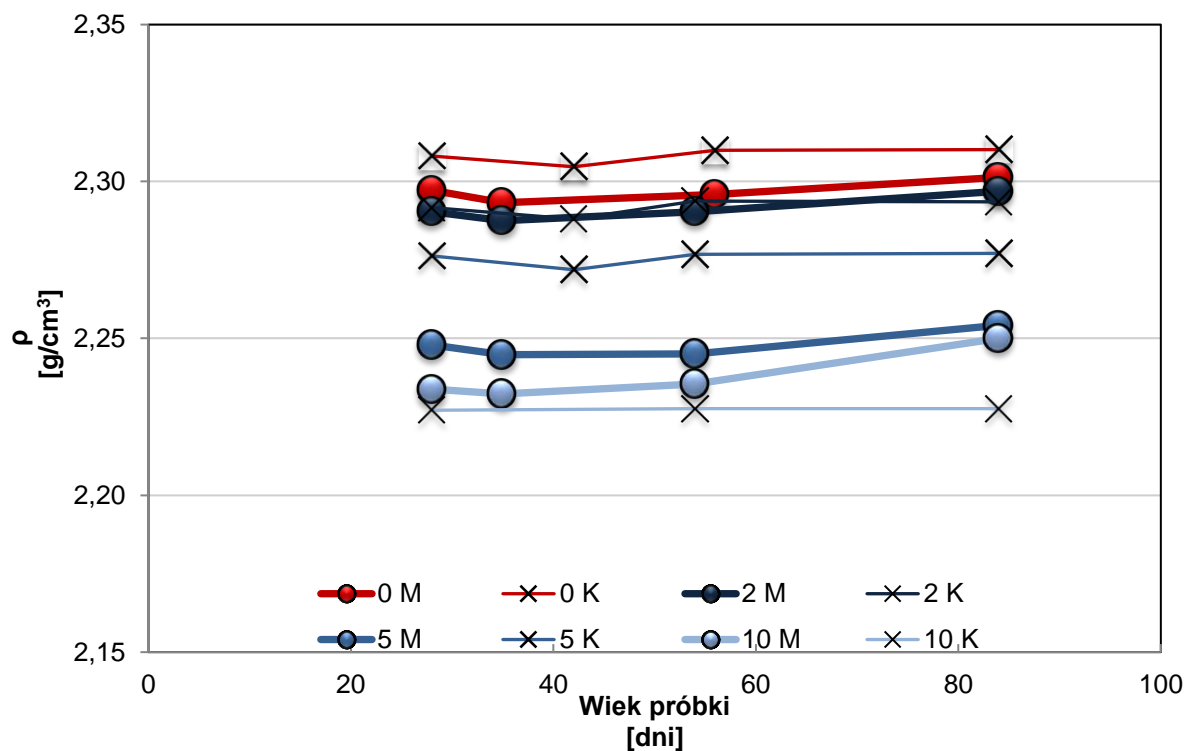
Z tego względu początkowe dane dla serii A również należy potraktować z dozą niepewności, ponieważ znacznie różnią się od prędkości uzyskanych dla pozostałych serii po 28 dniu od wykonania zapraw. Dla serii A w 28 dniu prędkość wynosiła w granicach 5-6 tysięcy m/s, podobnie prezentują się wyniki dla serii D, natomiast dla pozostałych próbek kontrolnych było to około 6-8 tysięcy m/s.



Rys. 73. Badanie betonoskopem seria A

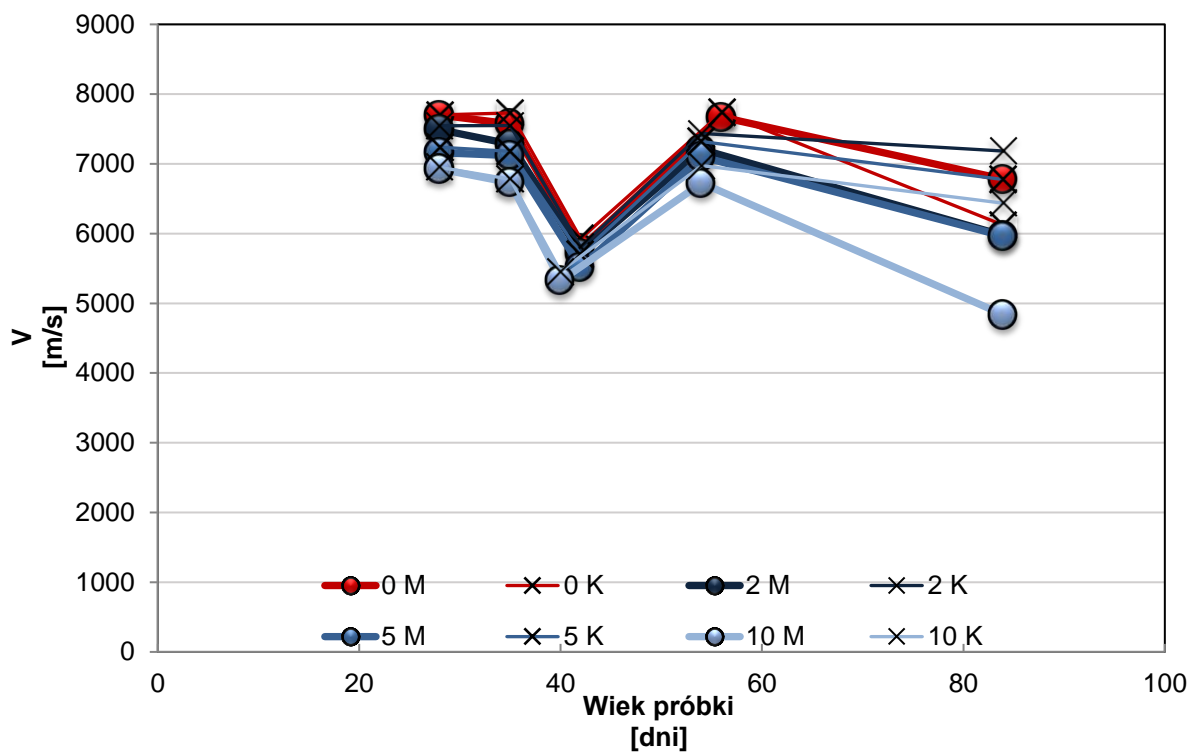
6.4.1.2 Seria B

W przypadku zapraw, które poddane zostały mniejszej liczbie cykli zamrażania i rozmrażania zmiana w ich gęstości nie nastąpiła, co widoczne jest na wykresie (Rys. 74).



Rys. 74. Gęstość zapraw seria B

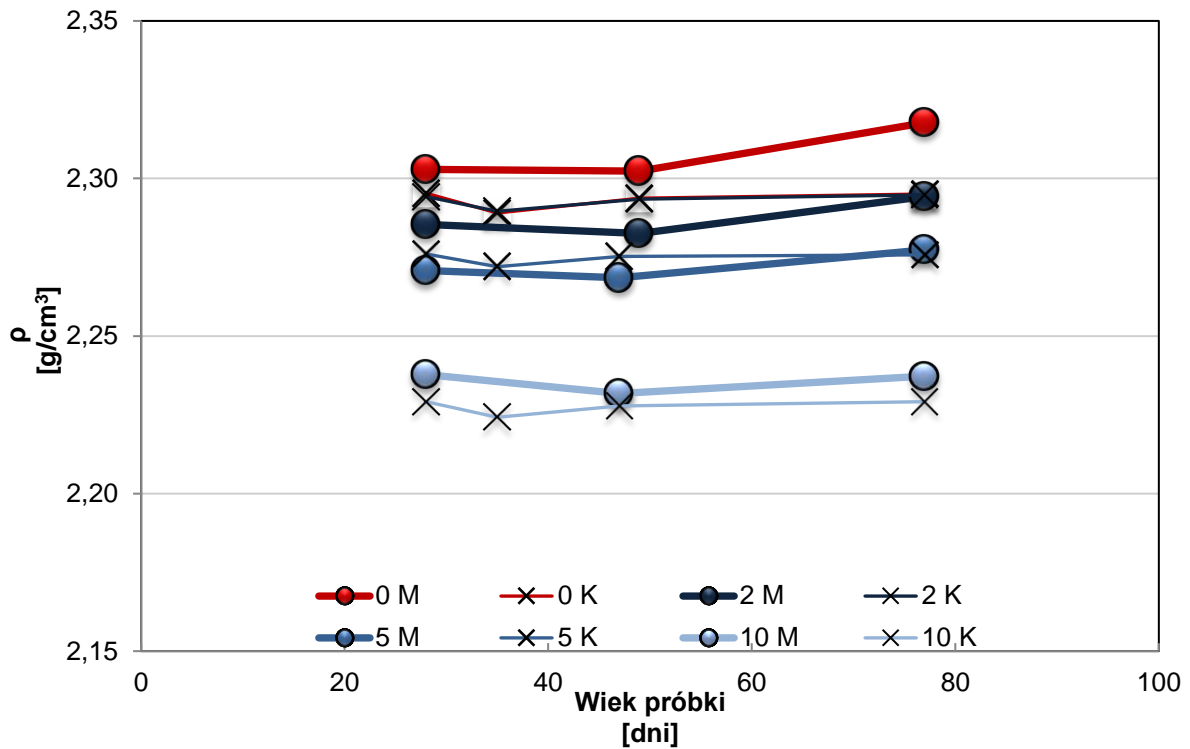
Wykres z wynikami badania próbek betonoskopem (**Rys. 75**) również pokazuje pik, który miał miejsce w przypadku serii A, ponieważ próbki badano w tych samych terminach.



Rys. 75. Badanie betonoskopem Seria B

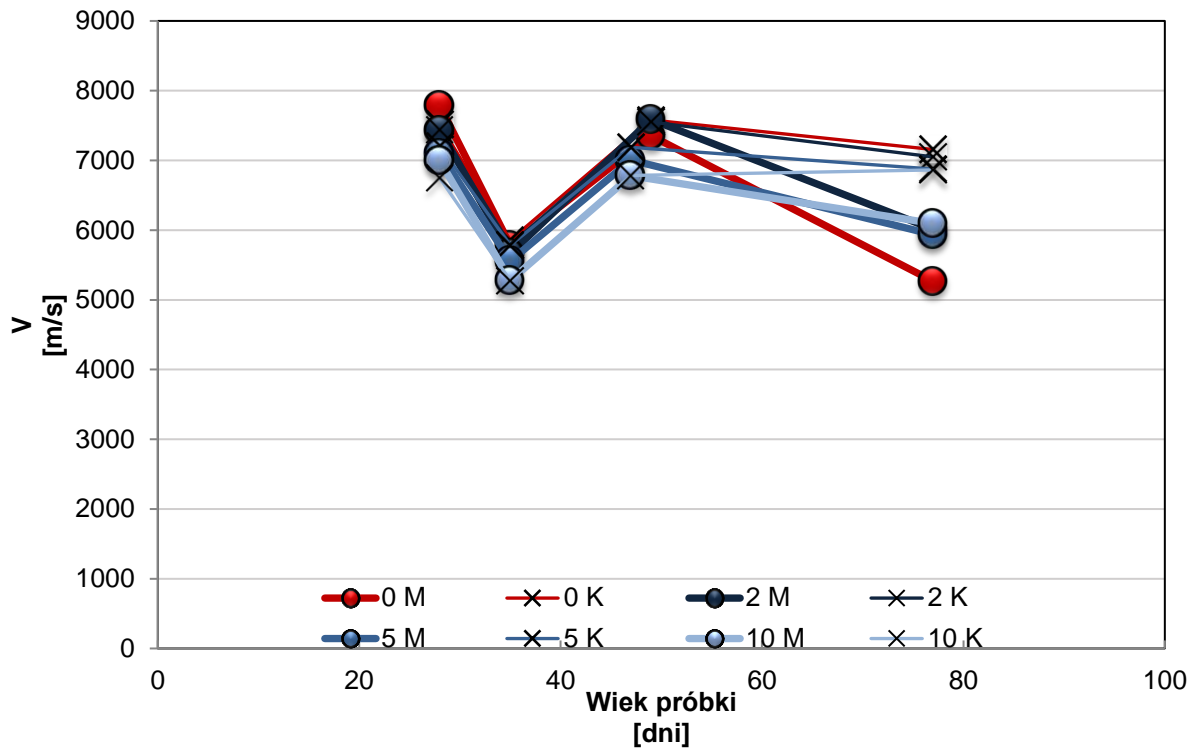
6.4.1.3 Seria C

Dla serii C również nie zaobserwowano zmian w gęstości próbek (**Rys. 76**).



Rys. 76. Gęstość zapraw seria C

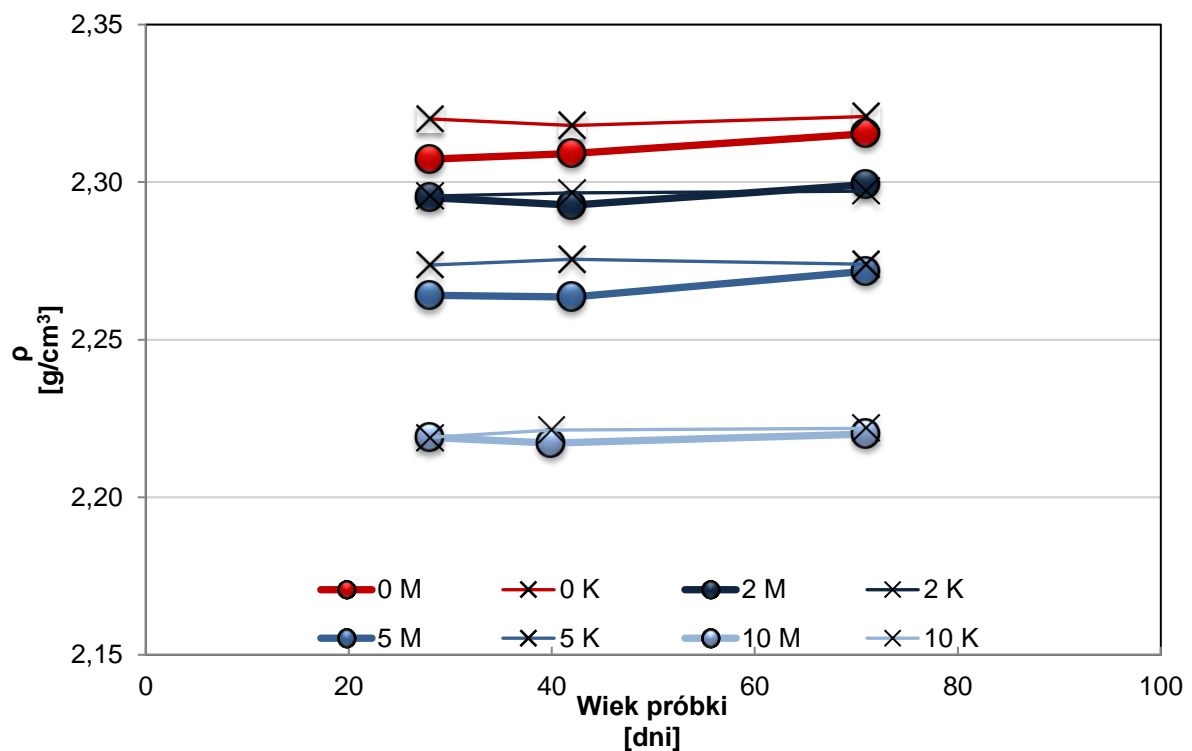
W badaniu betonoskopem (**Rys. 77**) serii C ponownie widzimy pik spowodowany błędem urządzenia. Prędkość fali ultradźwiękowej dla zaprawy bez płatków PET poddanej cykлом zamrażania i rozmrażania okazała się najmniejsza. Wynik wytrzymałości na ściskanie dla tej zaprawy również był najniższy w porównaniu do innych próbek serii C.



Rys. 77. Badanie betonoskopem seria C

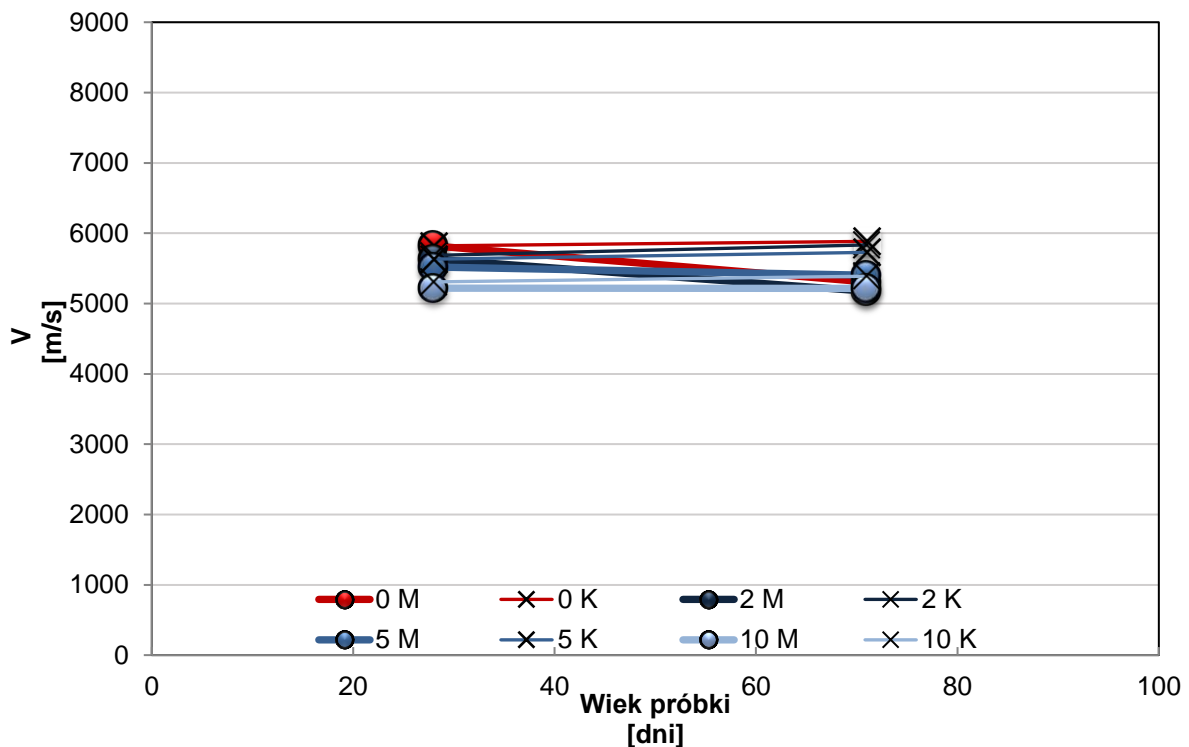
6.4.1.4 Seria D

Seria D prezentuje wyniki dla próbek poddanych 106 cyklom zamrażania i rozmrażania, dlatego też ilość wykonanych pomiarów jest najmniejsza.



Rys. 78. Gęstość zapraw seria D

Wykres (**Rys. 79**) przedstawia prędkość rozchodzenia się fali ultradźwiękowej dla próbek z serii D. Pierwszy pomiar wykonany za pomocą betonoskopu wypadł w tygodniu, w którym urządzenie zaniżało wyniki. Kolejny pomiar wykonany został w dniu 19.01 (61 dzień od wykonania zapraw). Prędkość rozchodzenia się fali ultradźwiękowej dla obu pomiarów mieściła się w zakresie 5-6k m/s, czyli w przedziale, który dla innych serii był traktowany jako błąd pomiarowy.

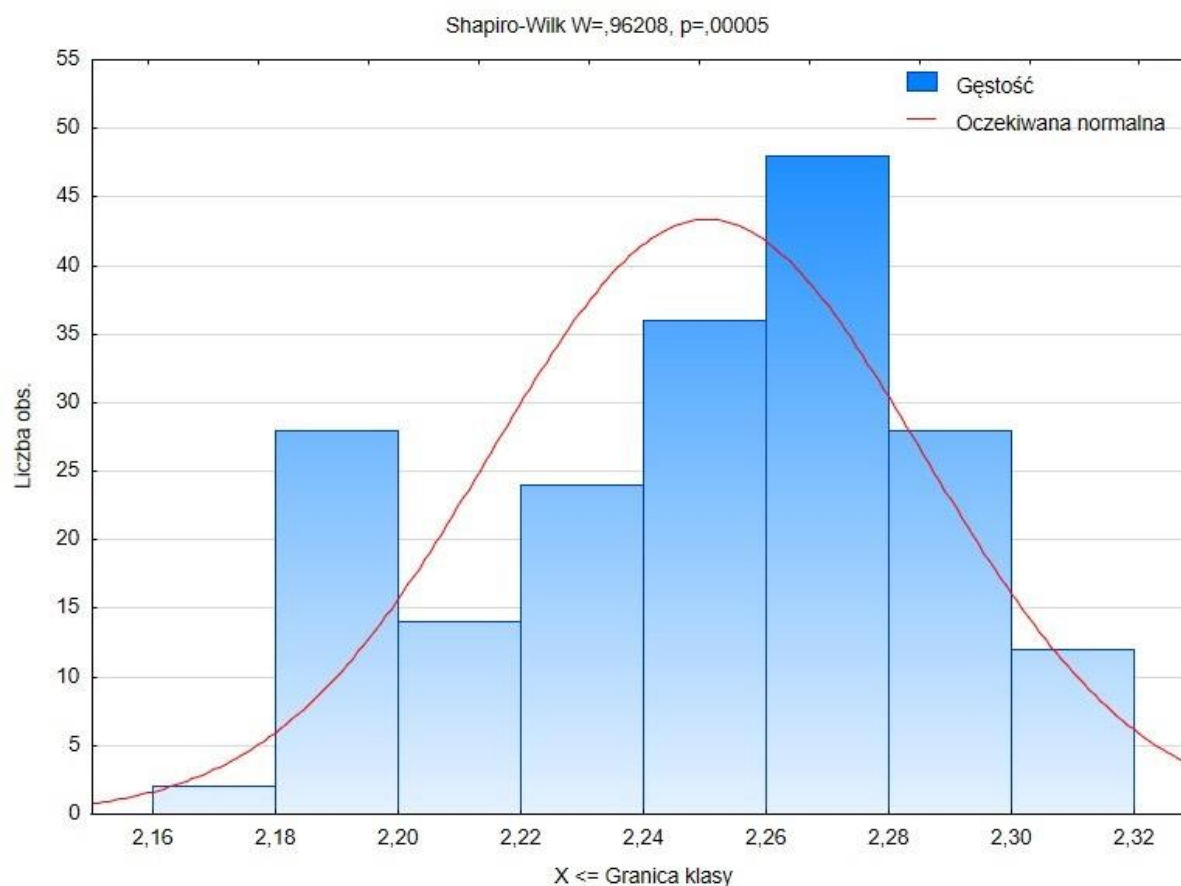


Rys. 79. Badanie betonoskopem seria D

6.4.1.5 Analiza statystyczna

W celu sprawdzenia prawidłowego przydzielenia próbek do grupy poddanej procesowi zamrażania i rozmrażania oraz kontrolnej przeprowadzono analizę w programie Statistica. Postanowiono wykorzystać parametr gęstości zapraw po 24 godzinach od zarobienia oraz wyniki badania betonoskopem po 28 dniach. Test Shapiro-Wilka wykazał, że wyniki gęstości i prędkości odbiegają od rozkładu normalnego.

Wykorzystano nieparametryczny test Manna-Whitneya z poprawką na ciągłość ze względu na niedopasowanie do rozkładu normalnego uzyskanych wyników. Poziom istotności przyjęto jako $p < 0,05$. Histogram przedstawiający rozkład gęstości po 24 godzinach przedstawiono na wykresie poniżej (**Rys. 80**).



Rys. 80. Histogram gęstości po 24 h zapraw do badania mrozoodporności

Wyniki analizy testu Manna-Whitneya przedstawiono w tabelach (**Tabela 40**, **Tabela 41**). Jak widzimy w tabelach, różnice pomiędzy grupami nie były istotne statystycznie, co potwierdza odpowiedni podział próbek do grupy kontrolnej oraz poddawanej cyklicznemu procesowi zamrażania i rozmrażania.

Tabela 40. Test U-W dla grupy mrożonej i niemrożonej, gęstość po 24h

Suma rang mrożone	Suma rang niemrożone	U	Z poprawione	p
9166	9362	4510	-0,253	0,800

Tabela 41. Test U-W dla grupy mrożonej i niemrożonej, prędkość po 28 dniach

Suma rang mrożone	Suma rang niemrożone	U	Z poprawione	p
9320	9208	4552	0,144	0,885

Postanowiono sprawdzić, czy występuje zależność pomiędzy zróżnicowaną zawartością płatków PET a wytrzymałością na ściskanie dla grupy mrożonej i niemrożonej.

Do sprawdzenia korelacji oraz jej istotności wykorzystano metodę korelacji porządku rang Spearmana w programie Statistica (**Tabela 42**, **Tabela 43**).

Tabela 42. Korelacja PET i wytrzymałości na ściskanie z podziałem na grupy

Grupa	R Spearmana	p
Mrożona	-0,177	0,085
Niemrożona	-0,683	0,000

Tabela 43. Korelacja PET i wytrzymałości na ściskanie z podziałem na grupy i serie

Grupa	Seria	R Spearmana	p
Mrożona	A	-0,242	0,254
	B	-0,641	0,001
	C	0,091	0,671
	D	-0,129	0,547
Niemrożone	A	-0,732	0,000
	B	-0,603	0,002
	C	-0,727	0,000
	D	-0,727	0,000

Porównując wyniki uzyskane w programie Statistica możemy wysnuć wnioski, że w przypadku próbek poddanych działaniu niskiej temperatury wpływ płatków PET nie był istotny statystycznie. Wyjątkiem jest seria B, co prawdopodobnie spowodowane zostało wynikiem wytrzymałościowym dla zaprawy z 10% płatków PET, który był aż o 27% niższy niż dla zaprawy zawierającej 5% tworzywa sztucznego.

Wyniki przedstawione w tabeli (**Tabela 44**) pokazują, że prędkości zmierzone w dniu badania wytrzymałości są ściśle związane z zawartością płatków PET, niezależnie czy próbki były mrożone czy nie. Wyjątkiem jest jedynie seria D, co związane jest z chwilową niedyspozycją betonoskopu. Sprawdzone również, czy występowała korelacja pomiędzy wytrzymałością na ściskanie, a prędkością fali bez podziału na grupy i uzyskano wyniki $R=0,727$, a poziom istotności $p=0,000$.

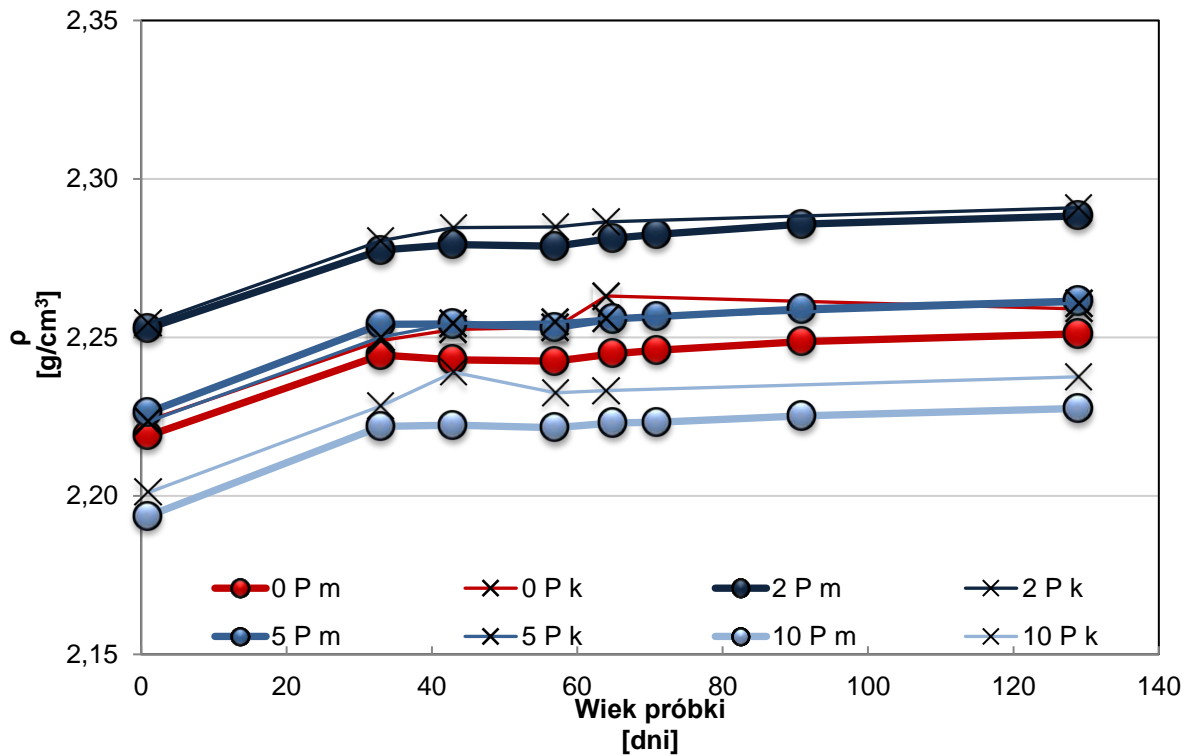
Tabela 44. Korelacja PET i V fali z podziałem na grupy i serie

Grupa	Seria	R Spearmana	p
Mrożona	A	-0,604	0,002
	B	-0,822	0,000
	C	0,618	0,001
	D	-0,054	0,800
Niemrożone	A	-0,712	0,000
	B	-0,898	0,000
	C	-0,563	0,004
	D	-0,812	0,000

Z przedstawionych danych wynika, że w przypadku zapraw narażonych na proces cyklicznego zamrażania i rozmrażania, dodatek tworzywa sztucznego w postaci płatków PET nie poprawiał ich mrozoodporności, natomiast nie wpływał również na ich pogorszenie, co może świadczyć o stosowności wykorzystania płatków PET w środowisku o ujemnych temperaturach.

6.4.2 Wyniki dla próbek – sześciaków

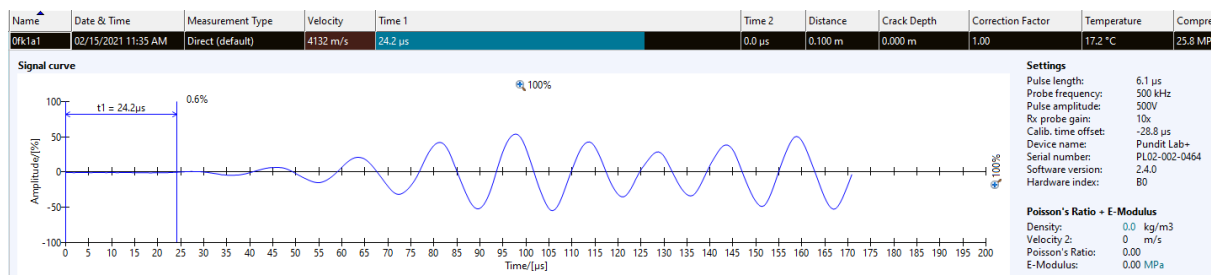
Gęstość zapraw w formie sześciaków poddanych procesowi cyklicznego zamrażania i rozmrażania pokazano na wykresie (**Rys. 81**). Gęstość próbek nie zmieniła się po przeprowadzeniu 122 cykli zamrażania i rozmrażania.



Rys. 81. Gęstość zapraw poddanych badaniu mrozoodporności (m) oraz kontrolnych (k)

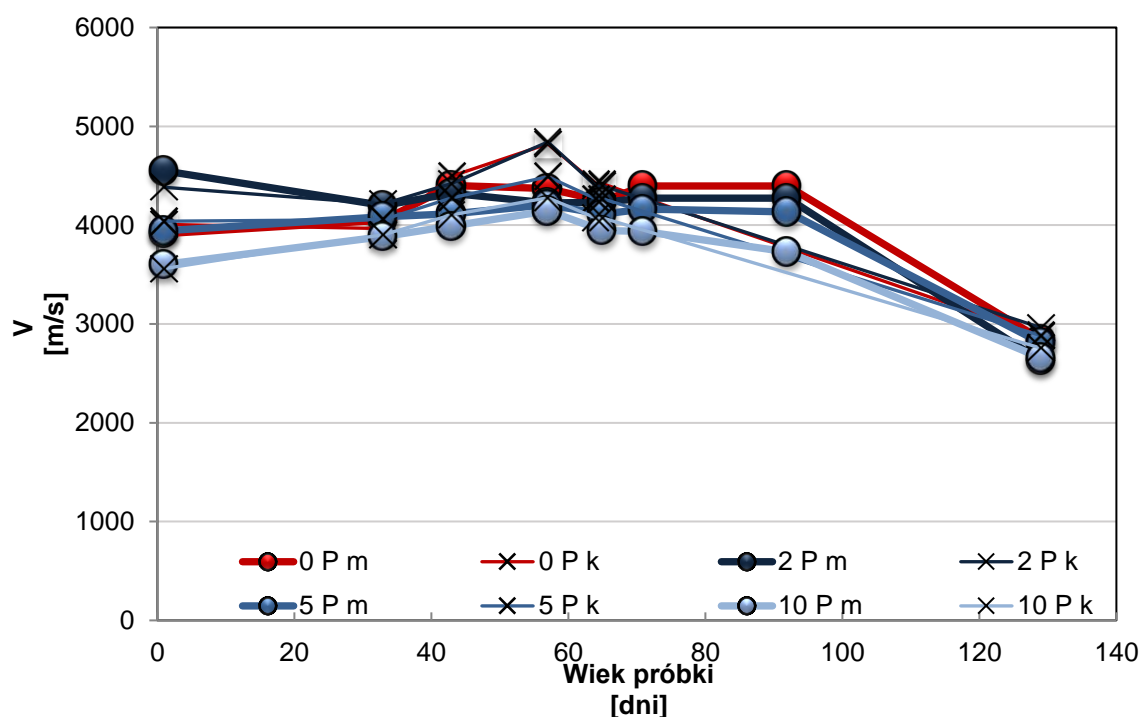
Wyniki uzyskane przy pomocy betonoskopu, ustawionego na 50-krotne wzmocnienie sygnału, zbliżone są do prędkości znalezionych w analizie literatury. Widzimy, że w dniu przeprowadzenia badania wytrzymałości urządzenie zaniżało wyniki, tak jak miało to miejsce w przypadku analizy beleczek.

Na rysunku (**Rys. 82**) przedstawiono obraz amplitudy fali ultradźwiękowej, przechodzącej przez próbkę poddaną procesom zamrażania i rozmrażania z 0% PET. Ze względu na zmniejszone parametry wzmocnienia sygnału, porównując do beleczek, wykres mieścił się w skali, a wyniki były zbliżone do analizy literatury. Prędkość fali dla próbek mrożonych oraz kontrolnych nie różniła się dla poszczególnych wariantów. Największa redukcja prędkości wynosiła około 11% dla zaprawy 2 P m w stosunku do 2 P k (**Rys. 83**).



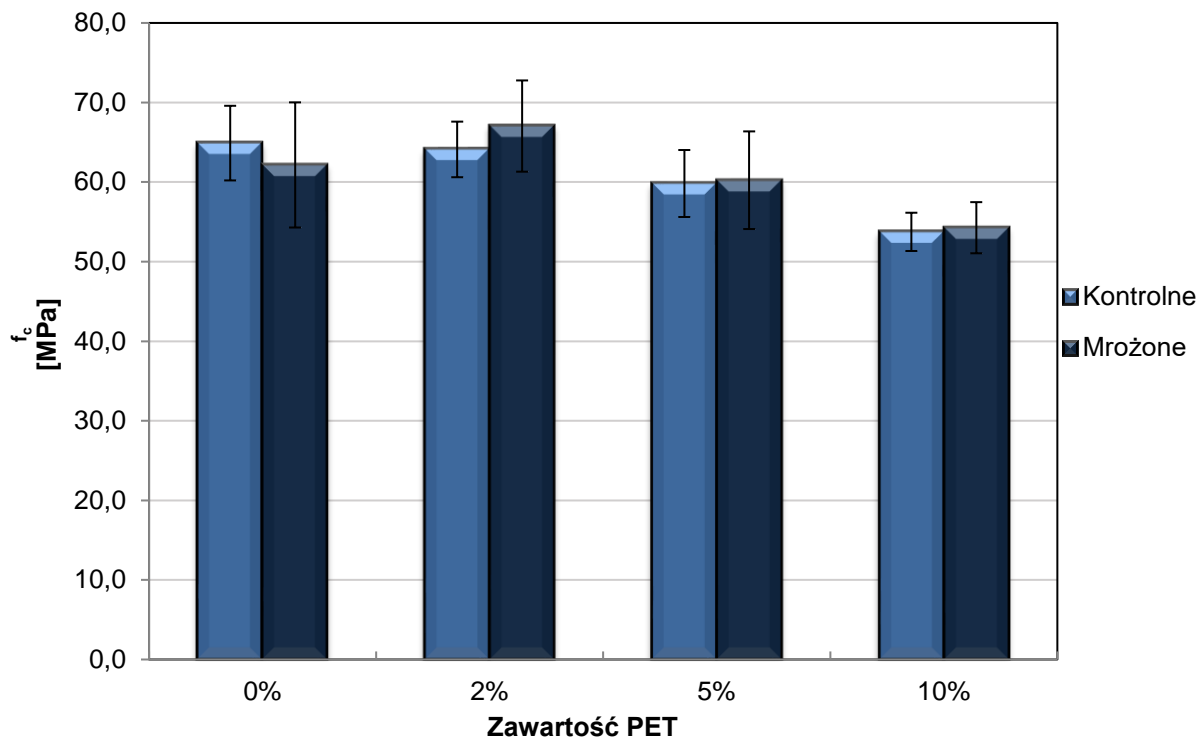
Rys. 82. Wydruk z programu PunditLab dla próbki 0 P m w 33 dni

Wyniki pomiarów prędkości rozchodzenia się fali ultradźwiękowej w zaprawach przedstawiono poniżej (**Rys. 83**).



Rys. 83. Badanie betonoskopem zapraw poddanych badaniu mrozoodporności (*m*) oraz kontrolnych (*k*)

Wyniki badania wytrzymałości na ściskanie dla próbek sześciennych (**Rys. 84**) pokazują, że zaprawy okazały się odporne na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie po ponad 120 przeprowadzonych cyklach. Co ciekawe niewielki spadek wytrzymałości na ściskanie (4%) wystąpił tylko dla próbki bez zawartości PET. O ile prędkość rozchodzenia się fali ultradźwiękowej najbardziej zmalała dla zaprawy 2 P m, to jej wytrzymałość wzrosła o 5% w stosunku do 2 P k.



Rys. 84. Wytrzymałość zapraw na ściskanie po badaniu mrozoodporności

Wykres wytrzymałości na ściskanie ma rozkład normalny, jednakże wykonano dwa testy i sprawdzono współczynnik korelacji Pearsona oraz dodatkowo rang Spearmana. Wyniki przedstawiono poniżej (**Tabela 45**).

Tabela 45. Korelacja PET i wytrzymałości na ściskanie z podziałem na grupy

Grupa	R Pearsona	R Spearmana	p
Mrożona	-0,507	-0,453	0,139
Niemrożona	-0,743	-0,725	0,008

Wyniki przedstawiają się podobnie jak w przypadku beleczek. Korelacja pomiędzy zawartością płatków PET, a wytrzymałością na ściskanie nie była istotna statystycznie, w przeciwieństwie do próbek kontrolnych. Sześciiany zostały poddane 122 cyklom zamrażania i rozmrażania, co odpowiada serii C (124 cykle). Można jednak pozytywnie zinterpretować wyniki, ponieważ korelacja dla próbek kontrolnych była bardzo silna.

Analogicznie do wytrzymałości na ściskanie za pomocą testu Shapiro-Wilka sprawdzono, że prędkość rozchodzenia się fali ultradźwiękowej w zaprawach w dniu badania wytrzymałości, ma rozkład odbiegający od normalnego. Przeprowadzono test korelacji rang Spearmana z podziałem na grupy (**Tabela 46**).

Tabela 46. Korelacja PET i V fali ultradźwiękowej z podziałem na grupy

Grupa	R Spearmana	p
Mrożona	-0,443	0,149
Niemrożona	-0,561	0,057

Sprawdzono również, czy występują zależności pomiędzy prędkościami zmierzonymi w dniu badania a wytrzymałością próbek na ściskanie (**Tabela 47**).

Tabela 47. Korelacja wytrzymałości na ściskanie i V fali ultradźwiękowej z podziałem na grupy

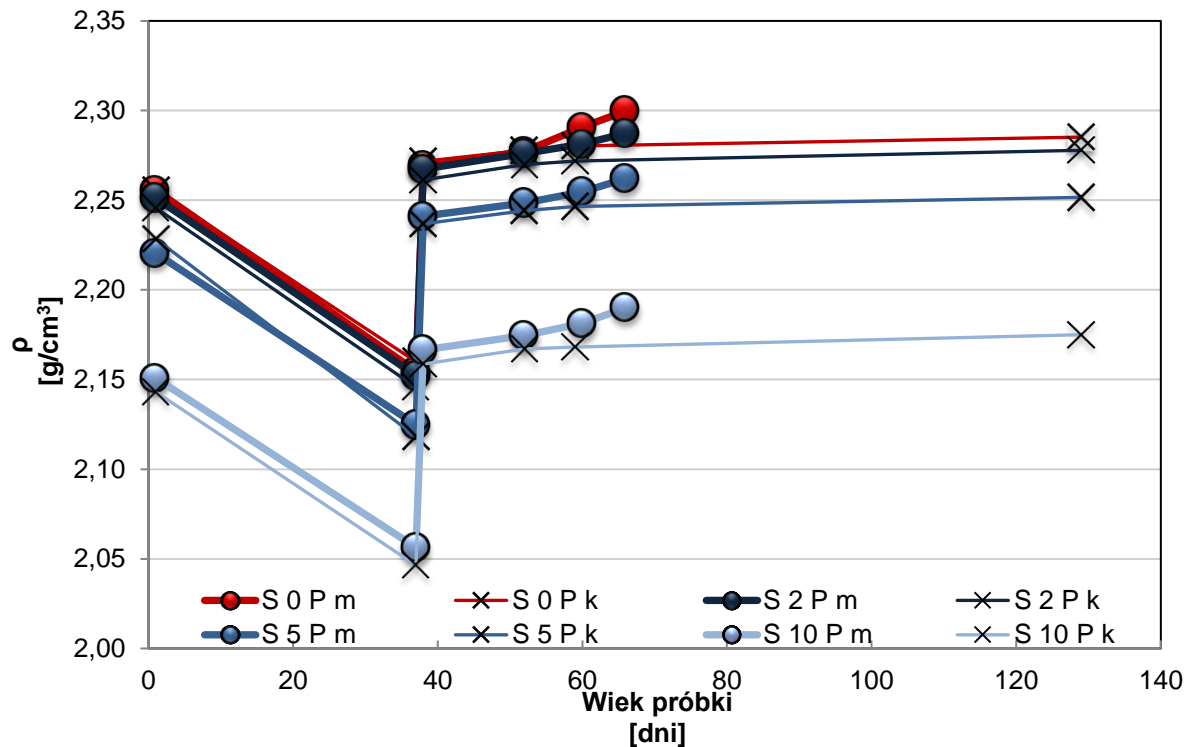
Grupa	R Spearmana	p
Mrożona	-0,189	0,556
Niemrożona	-0,672	0,016

Z przeprowadzonej analizy statystycznej wynika, że prędkość rozchodzenia się fali dźwiękowej nie była zależna od ilości zastosowanego odpadu z tworzywa sztucznego dla próbek mrożonych, jak i niemrożonych. Natomiast wystąpiła zależność między wytrzymałością na ściskanie a prędkością fali dla zapraw kontrolnych. Biorąc pod uwagę silne korelacje występujące w przypadku beleczek można stwierdzić, że w dniu wykonywania pomiaru betonoskop nie działał prawidłowo.

6.4.3 Sześciiany poddane procesowi suszenia

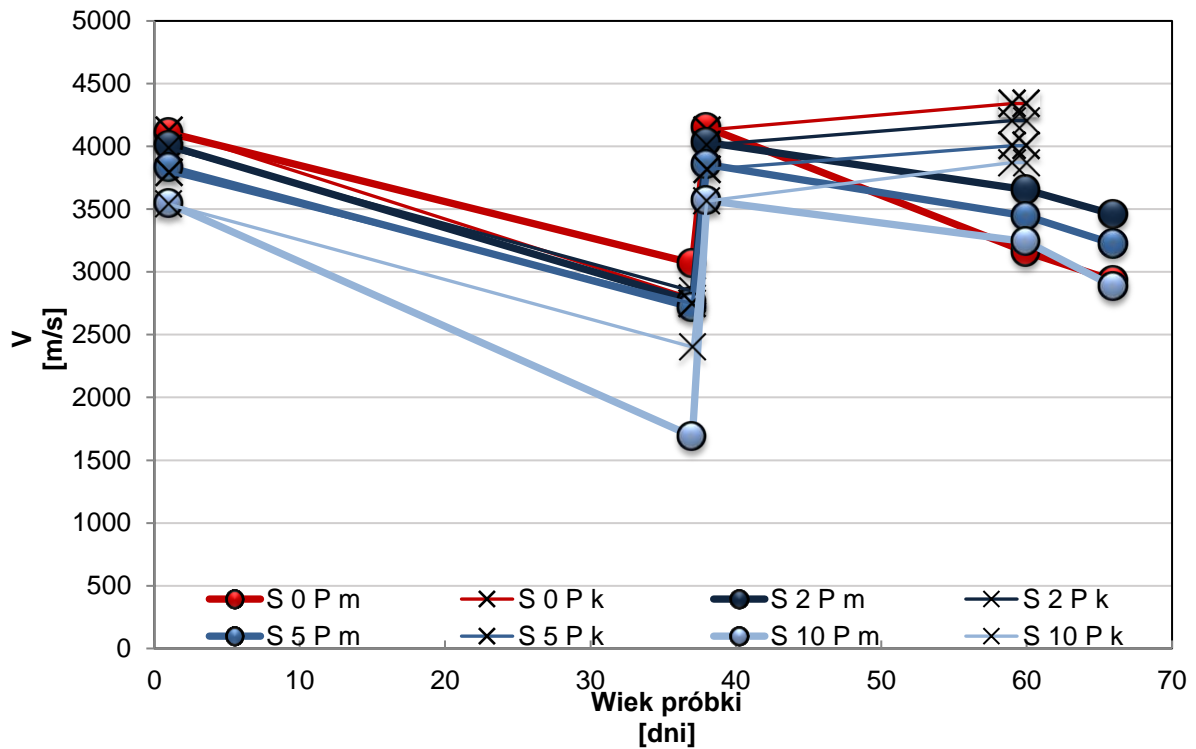
Badanie miało pokazać głównie zmiany w gęstości próbek w stanie suchym po ponad 120 cyklach zamrażania i rozmrażania, ze względu na małe różnice w pomiarach wykonanych na zaprawach nasyconych wodą. Jednakże próbki poddane procesowi suszenia uległy destrukcji po 60 dniach od wykonania, przez co badanie zakończyło się niepowodzeniem.

Na wykresie (**Rys. 85**) przedstawiono gęstość sześciaków, poddanych procesowi suszenia przed przystąpieniem do badania mrozoodporności. W 37 dniu od wykonania zakończono proces suszenia, a po kolejnych 24 godzinach nasiąknięte próbki umieszczono w komorze klimatycznej.



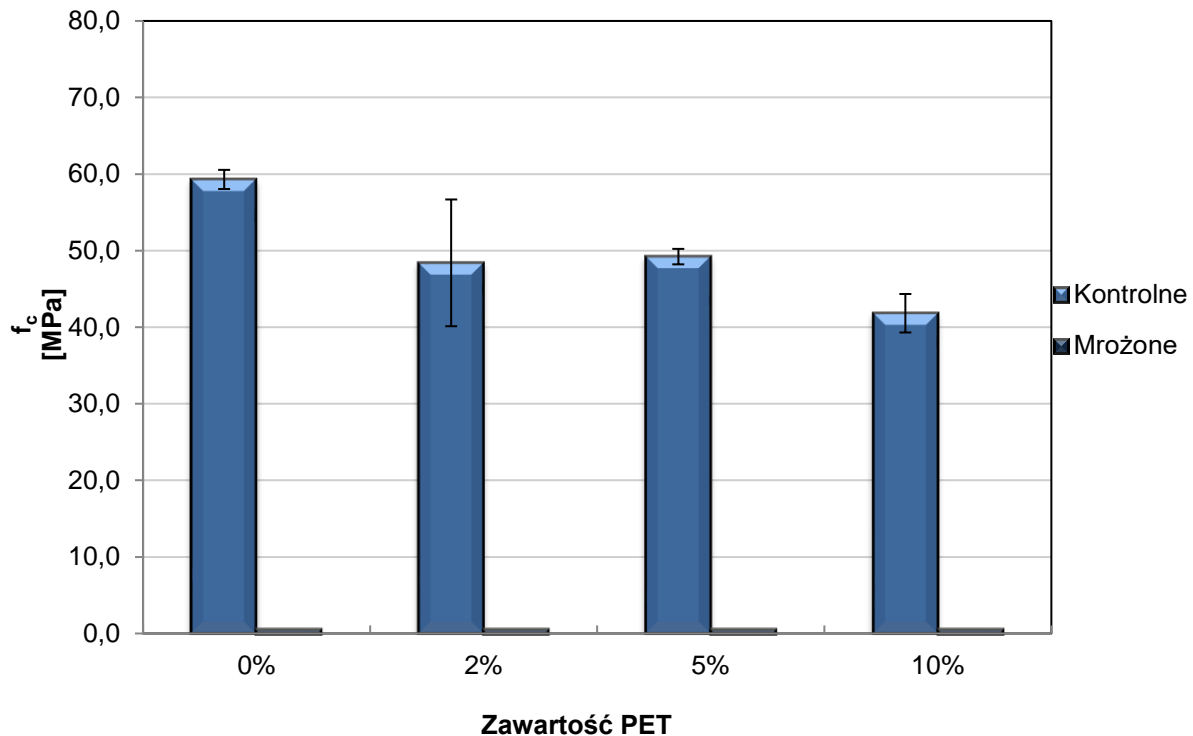
Rys. 85. Gęstość zapraw (suszonych) poddanych badaniu mrozoodporności (m) oraz kontrolnych (k)

Prędkość fali ultradźwiękowej rozchodzącej się w próbkach poddanych procesowi suszenia została pokazana na poniższym wykresie (**Rys. 86**). Widzimy znaczny spadek prędkości po zakończeniu procesu suszenia. Natomiast po ponownym nasączeniu zapraw wodą, badanie za pomocą betonoskopu pokazało wyniki identyczne, jak przed procesem suszenia.



Rys. 86. Badanie betonoskopem zapraw (suszonych) poddanych badaniu mrozoodporności (*m*) oraz kontrolnych (*k*)

Wytrzymałość na ściskanie (**Rys. 86**) kontrolnych próbek suszonych różni się względem tych niepoddanych procesowi suszenia. Parametr ten obniżył się kolejno o 9% dla 0P, 25% dla 2P, 18% dla 5P oraz 22% dla 10P.



Rys. 87. Wytrzymałość na ściskanie zapraw poddanych procesowi suszenia

6.4.4 Wnioski

Przeprowadzone badanie pozwoliło na określenie przydatności stosowania płatków PET w elementach narażonych na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie. Gęstość zapraw poddawanych działaniu niskich temperatur nie zmieniła się znacznie, jednak istnieje prawdopodobieństwo, że w powstałe mikrouszkodzenia zdążyła wnikać woda, dlatego pomiary nie różniły się od siebie.

Przeprowadzona analiza statystyczna pokazała, że wytrzymałość na ściskanie dla próbek poddanych procesowi cyklicznego zamrażania i rozmrażania, nie jest silnie skorelowana z zawartością płatków PET w przypadku sześcianów, natomiast w przypadku beleczek poddanych większej ilości cykli zależność ta praktycznie nie występuje. Biorąc pod uwagę negatywne oddziaływanie płatków PET na wytrzymałość zapraw przechowywanych w temperaturze pokojowej, to brak jego wpływu na parametr wytrzymałościowy zapraw poddanych procesowi zamrażania i rozmrażania można interpretować pozytywnie.

Badanie to jednak nie pozwoliło jednoznacznie potwierdzić tezy postawionej w niniejszej rozprawie (4.2), a mianowicie o pozytywnym wpływie kruszywa z tworzywa sztucznego na parametry trwałościowe kompozytów cementowych.

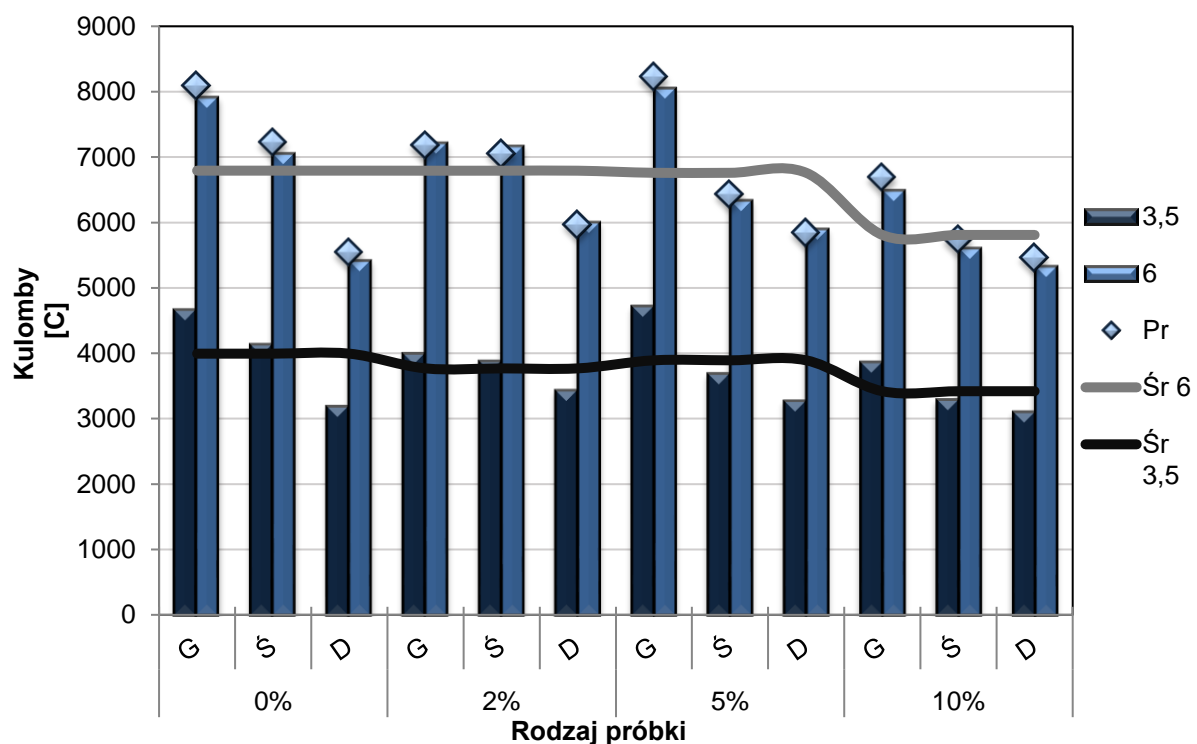
Badanie beleczek dodatkowo wykazało zasadność stosowania nieinwazyjnych metod pomiarowych w celu określenia potencjalnych uszkodzeń kompozytów zawierających kruszywo alternatywne w postaci płatków PET.

6.5 Przepuszczalność chlorków

Wyniki badania przepuszczalności chlorków otrzymano po standardowym czasie 6 godzin oraz dodatkowo spisano wartości po 3,5 godzinach pracy urządzenia. Przepływ pokazano osobno dla górnej (G), środkowej (Ś) i dolnej (D) części cylindra, z czego następnie wyciągnięto średnią (Śr). W trakcie dokonywania pomiarów program Proove it! co 5 minut określa przewidywany wynik badania (Pr), co zostało również uwzględnione na wykresie (Rys. 88).

6.5.1 Wyniki

Na poniższym wykresie (Rys. 88) przedstawiono wyniki badania przepuszczalności chlorków.

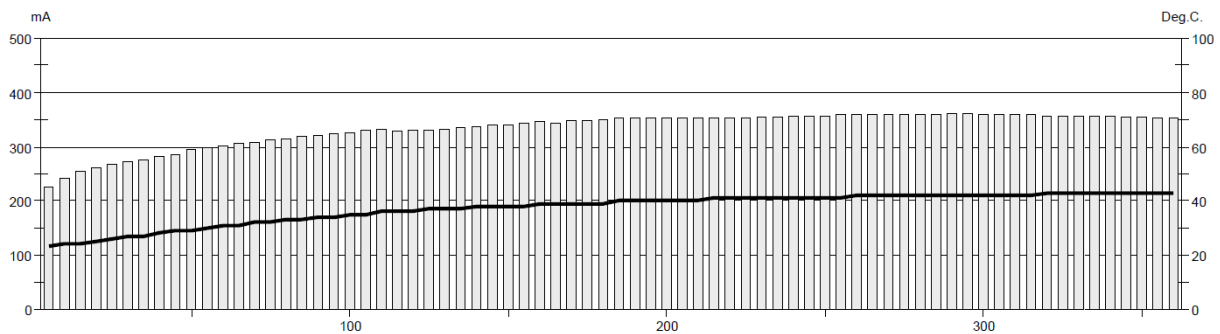


Rys. 88. Przenikanie jonów chlorkowych na podstawie ładunku elektrycznego po 3,5h, 6h, przewidywany wynik (Pr) na podstawie pierwszych pomiarów oraz średnia (Śr)

Poniżej (Rys. 89) zamieszczono przykładowy wydruk z raportu badania przepuszczalności chlorków dla górnej partii zaprawy zawierającej 2% płatków PET.

Test report

Voltage Used:	60
Testing time:	06:00 hour
Charge passed:	7210
Permeability class:	High
Instrument number:	101603
Channel number:	1
Report date:	2009-09-21
Testing by:	---
Reference:	---
Sample diameter:	95
Comment:	---



Rys. 89. Wydruk z raportu dla próbki 2% PET Góra

Wyniki dla zaprawy zawierającej 10% płatków PET są do siebie zbliżone zarówno dla górnej, jak i środkowej części, co może świadczyć o jej homogeniczności. Na podstawie obliczonej średniej z trzech pomiarów możemy wywnioskować, że ilość przepływającego ładunku była identyczna dla zapraw z 0%, 2% oraz 5% PET, zarówno dla pomiarów po 3,5 i 6 godzinach. W przypadku zaprawy, której piasek został zastąpiony w 10% następuje zmniejszenie przepływu o około 15%.

6.5.2 Wnioski

Według normy ASTM 1202-97 przepływ ładunku elektrycznego większy niż 4000 C oznacza bardzo wysoki przepływ chlorków, natomiast wyniki zbliżone są do analizy literatury.

Możemy zaobserwować, że wycinki próbek pobranych z dolnych partii cylindra cechują się niższym przepływem, co może świadczyć o ich zwiększonej gęstości. Mogło to być spowodowane zagęszczaniem mieszanki na stoliku wibracyjnym. Zastąpienie kruszywa w ilości do 5% nie wpłynęło znacząco na ilość ładunku przepływającego przez próbki, z kolei dla większej ilości tworzywa sztucznego w zaprawie nastąpił spadek ilości Kulombów. Wyniki uzyskane dla wszystkich partii zaprawy są do siebie zbliżone, co może świadczyć o większej homogeniczności zaprawy z 10% płatków PET.

Zgodnie z analizą literatury zmniejszenie przepływającego ładunku występowało w przypadku zapraw zawierających równe i stosunkowo niewielkie frakcje tworzywa

sztucznego. Przy większych rozmiarach płatków PET istniało ryzyko występowania nieprawidłowej dystrybucji porów w obrębie kruszywa sztucznego, co powodowałoby zwiększenie przepływu ładunku.

Przedstawione badanie może sugerować, że pomimo zwiększenia się ilości powietrza w mieszance (**Rys. 48**) i wystąpienia nielicznych spękań w strukturze zaprawy w obrębie płatków PET (**Rys. 54**), ilość i dystrybucja pęcherzyków powietrza nie wpłynęły negatywnie na przepływ roztworu przez strukturę zapraw. Przeprowadzone badanie może potwierdzić tezę o poprawie parametrów trwałościowych kompozytów cementowych, po zastosowaniu alternatywnego kruszywa.

6.6 Modyfikacja chemiczna płatków PET

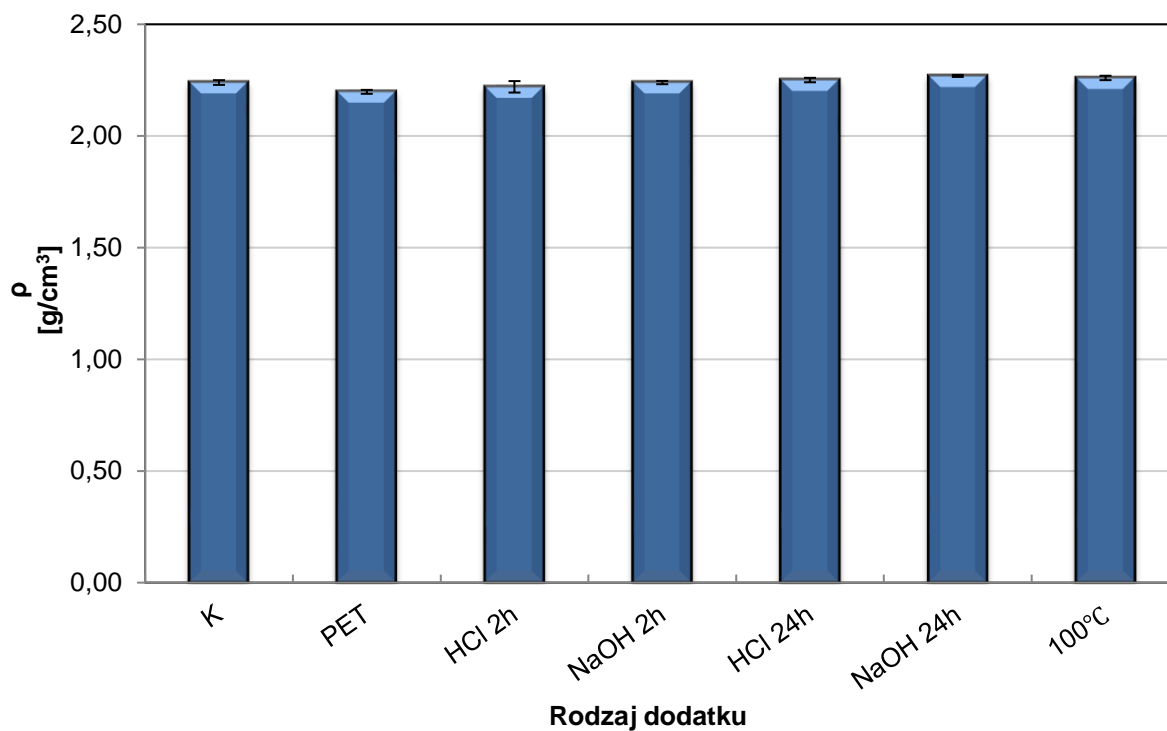
Opis zapraw wykorzystanych do przeprowadzenia badania został zamieszczony w tabeli poniżej (**Tabela 48**).

Tabela 48. Charakterystyka zapraw, modyfikacja chemiczna płatków PET

Nazwa zaprawy	Ilość PET [%]	Substancja agresywna	Czas ekspozycji [h]
K	0	brak	brak
PET	5		
HCl 2h		HCl	2
NaOH 2h		NaOH	
HCl 24 h		HCl	24
NaOH 24h		NaOH	
100°C		H ₂ O w 100°C	0,2

6.6.1 Gęstość

Wykres (**Rys. 90**) przedstawia gęstość zapraw po 24 godzinach od zaformowania.

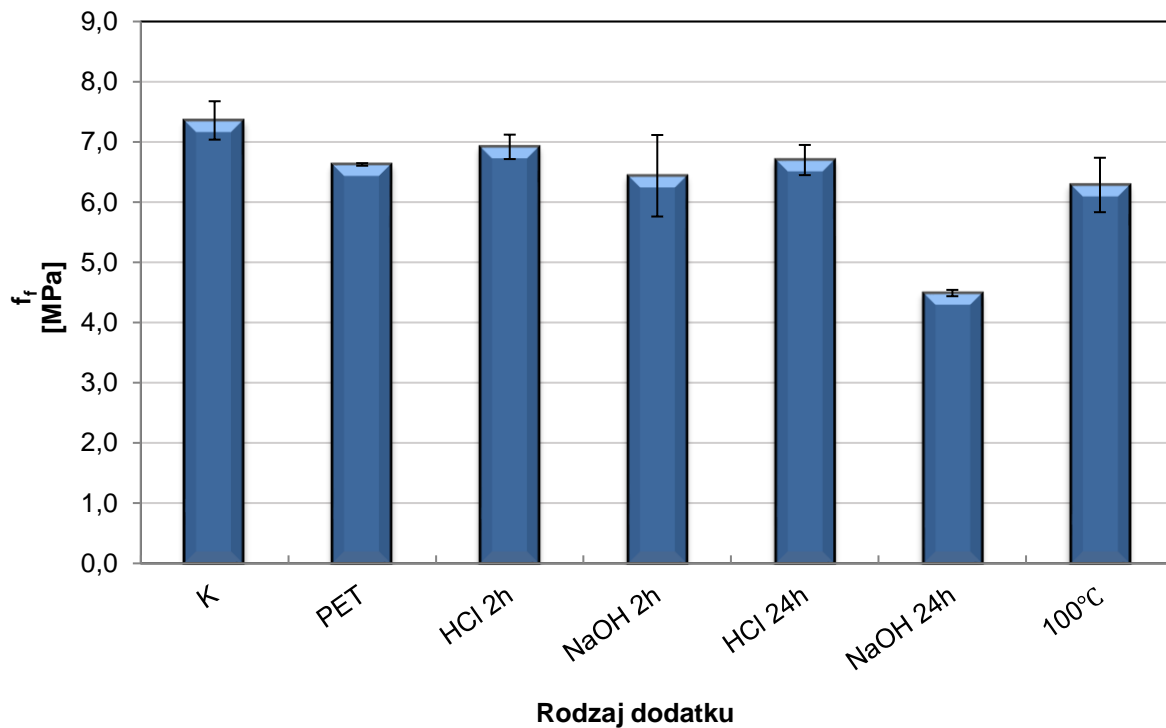


Rys. 90. Gęstość zapraw z dodatkiem modyfikowanych płatków PET

W porównaniu do zaprawy normowej spadek gęstości wynosił 2% po dodaniu niemodyfikowanych płatków PET. Płatki PET zanurzone w NaOH przez 2 godziny oraz HCL przez całą dobę dodane do zapraw nie wpłynęły na zmianę gęstości.

Natomiast próbki, w których kruszywo naturalne zastąpiono płatkami PET zanurzonymi przez 24 godziny w NaOH oraz poddane działaniu wrzącej wody, zwiększyły gęstość zapraw o 3% w porównaniu do próbek z niemodyfikowanymi płatkami PET. Można zatem uznać, że dodatek 5% płatków PET, zarówno modyfikowanych, jak i niemodyfikowanych, nie wpływał znacząco na zmianę gęstości.

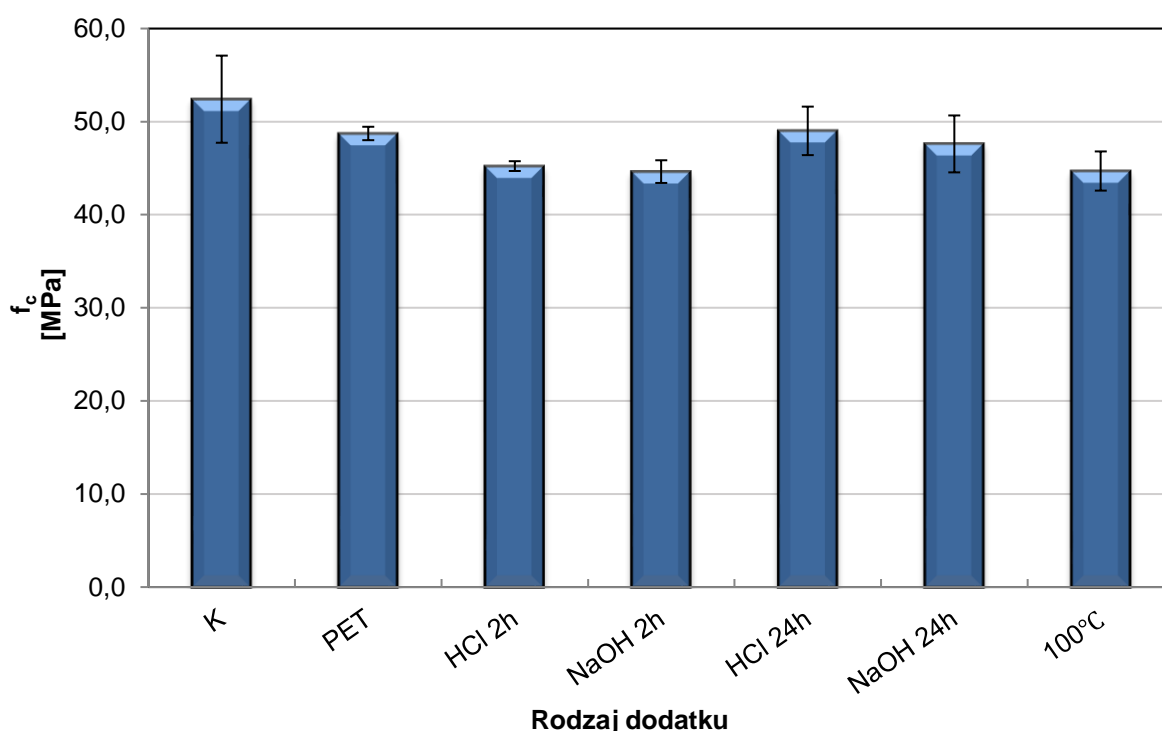
6.6.2 Wytrzymałość na zginanie



Rys. 91. Wytrzymałość na zginanie zapraw z dodatkiem modyfikowanych płatków PET

Wytrzymałość zapraw na zginanie (**Rys. 91**) zmniejszyła się o 10% po zastąpieniu kruszywa naturalnego w 5% jego objętości płatkami PET. W przypadku potraktowania tworzywa sztucznego roztworem kwasowym (przez 2 h) spadek wytrzymałości wynosił 6%, z kolei płatki PET po zanurzeniu w roztworze zasadowym przez 24 godziny obniżyły wytrzymałość na zginanie o 39%. Pozostałe sposoby modyfikacji płatków PET nie wpłynęły znacząco na wytrzymałość zapraw na zginanie.

6.6.3 Wytrzymałość na ściskanie

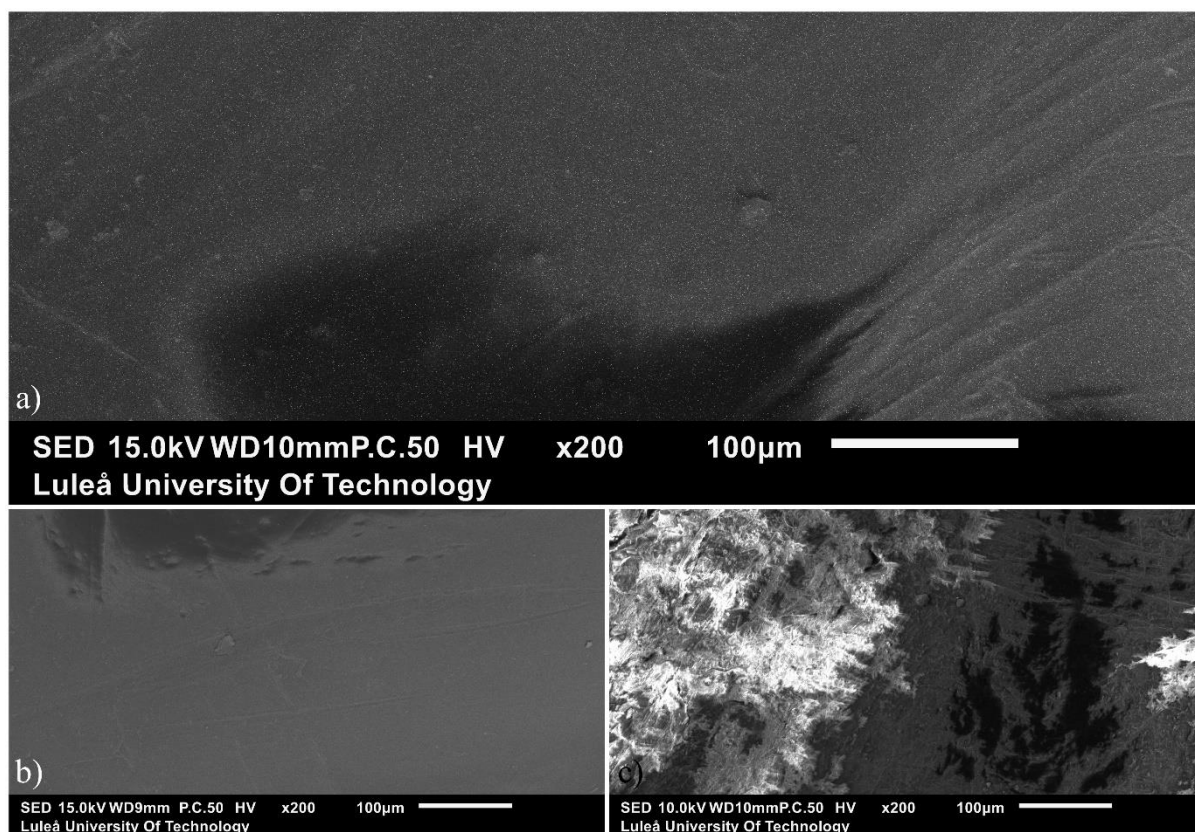


Rys. 92. Wytrzymałość na ściskanie zapraw z dodatkiem modyfikowanych płatków PET

W przypadku wytrzymałości zapraw na ściskanie (**Rys. 92**) właściwość ta została zredukowana po dodatku niemodyfikowanego tworzywa sztucznego o 7%. Pomimo iż analiza SEM wykazała zmianę na powierzchni modyfikowanych płatków PET, nie wpłynęło to na wytrzymałość zapraw. Dodatkowo płatki, które przez 2 godziny były poddane działaniu NaOH oraz te potraktowane wrzątkiem obniżyły wytrzymałość na ściskanie o 8% w porównaniu do niemodyfikowanych płatków PET.

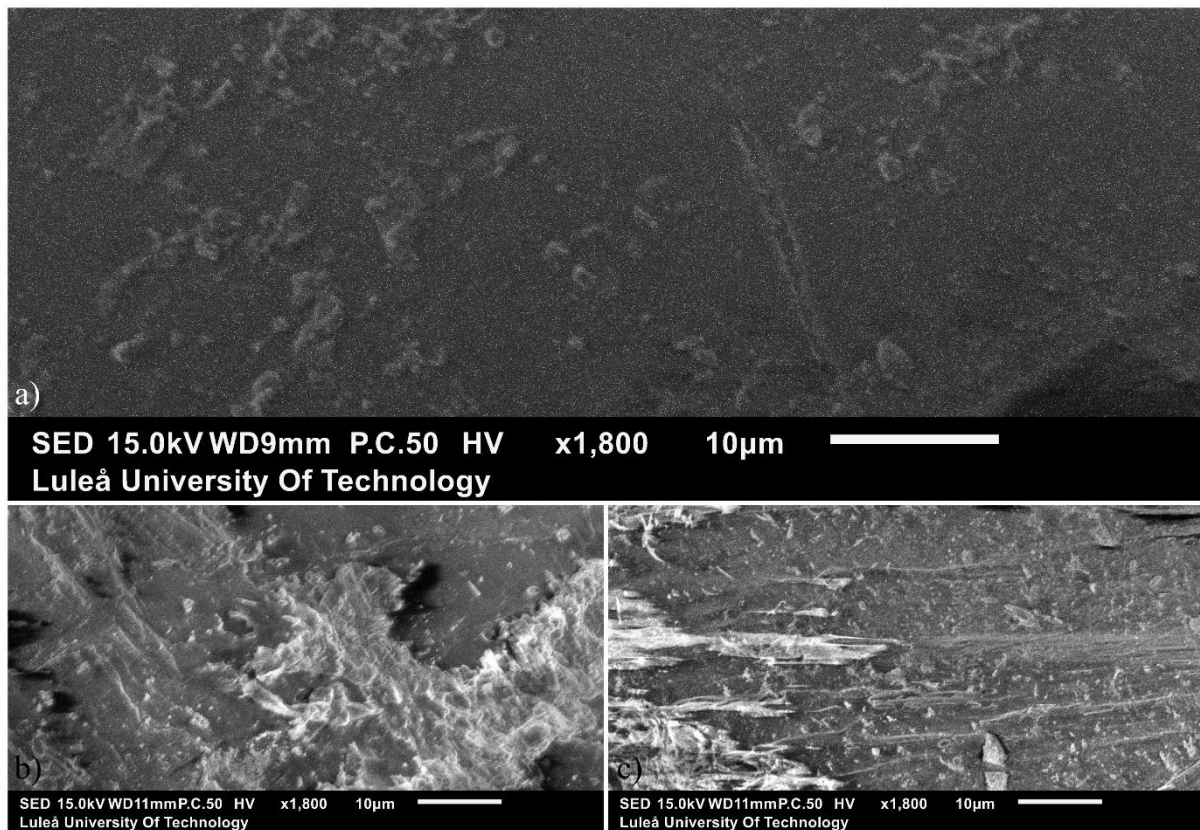
6.6.4 Analiza SEM płatków PET

Poniżej przedstawiono wybrane zdjęcia płatków PET przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (**Rys. 93**). Porównać możemy również do zdjęć przedstawionych w poprzednim rozdziale (**Rys. 54**). Możemy zaobserwować rysy na gładkiej powierzchni płatków PET (**a, b**), co mogło powstać w trakcie procesu ich rozdrabniania. **Rys. 93c** reprezentuje płatki PET, które przez 24 godziny przechowywane były w roztworze 5% NaOH. Uwidocznione zostały zmiany na powierzchni tworzywa sztucznego, co mogłoby świadczyć o obecności kryształków sodu.



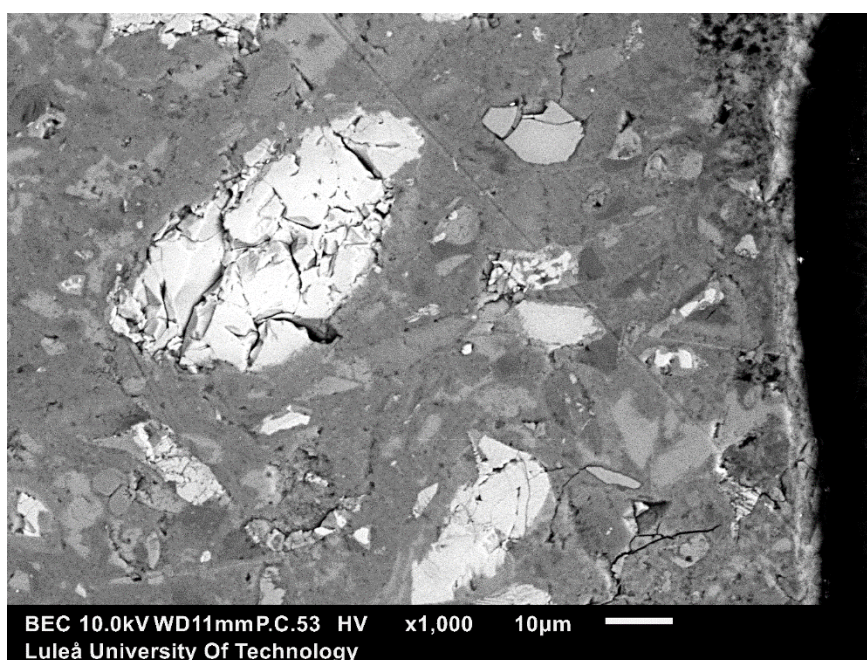
Rys. 93. Płatki PET pod skaningowym mikroskopem elektronowym, przybliżenie x200: **a)** kontrolne; **b)** po 24h w HCl; **c)** po 24h w NaOH

Po zmianie przybliżenia w mikroskopie elektronowym z x200 (**Rys. 93**) na x1800 (**Rys. 94**) można było również zaobserwować zmiany na powierzchni płatków PET poddanych działaniu HCl (**Rys. 94b**). Z tego względu postanowiono wykonać analizę EDS w celu identyfikacji nalotu powstałego na powierzchni modyfikowanych płatków PET.

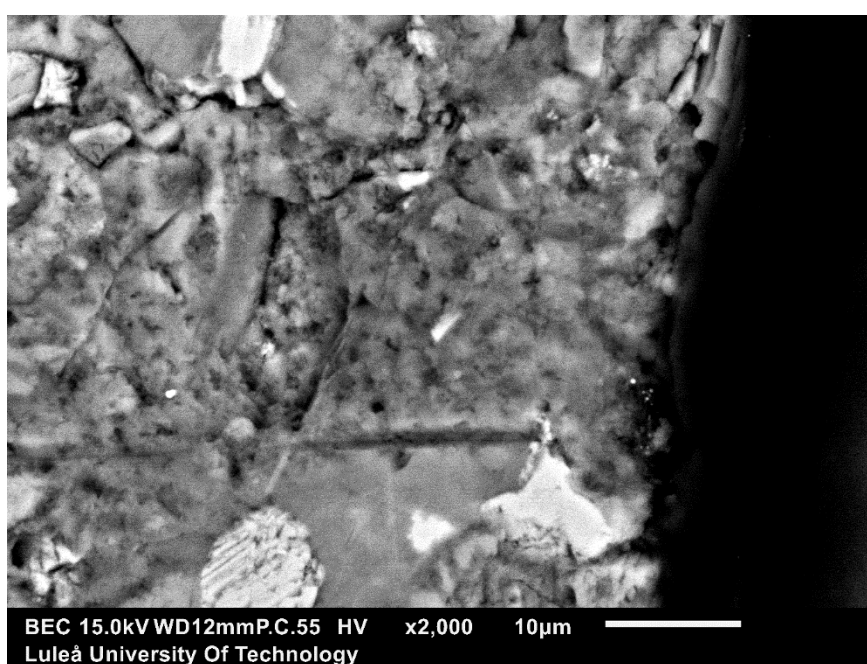


Rys. 94. Płatki PET pod skaningowym mikroskopem elektronowym, przybliżenie $\times 1800$: a) kontrolne; b) po 24h w HCl; c) po 24h w NaOH

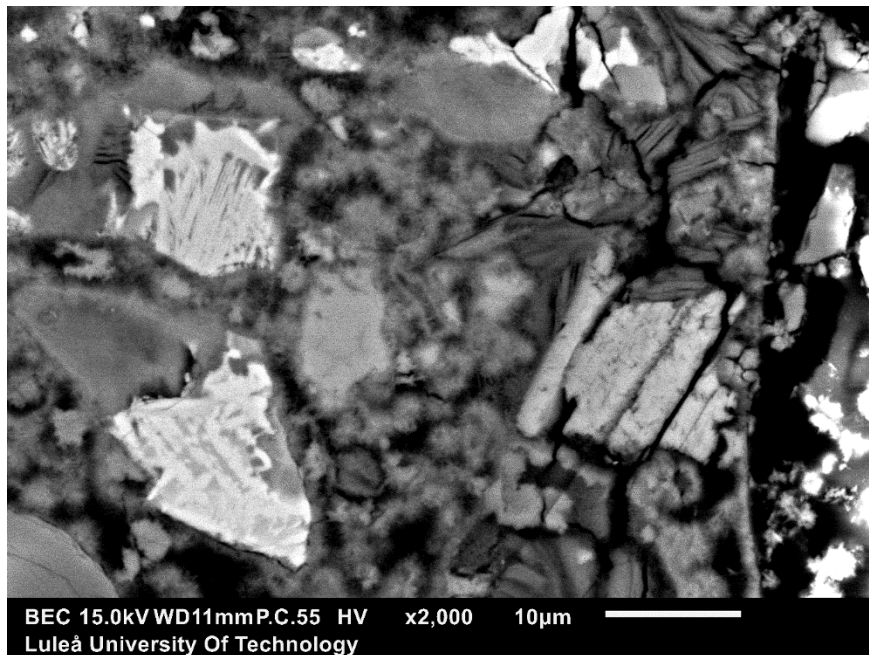
Zdjęcia zapraw wykonane za pomocą mikroskopu elektronowego przedstawiono na fotografiach (**Rys. 95-Rys. 97**). Dla wszystkich wariantów została pokazana strefa pomiędzy zaczynem cementowym a kruszywem z tworzywa sztucznego (ITZ). Płatek PET znajduje się po prawej stronie zdjęć SEM.



Rys. 95. Zaprawa z płatkami PET pod SEM, przybliżenie x1000



Rys. 96. Zaprawa z płatkami PET (w HCl przez 24h) pod SEM, przybliżenie x2000

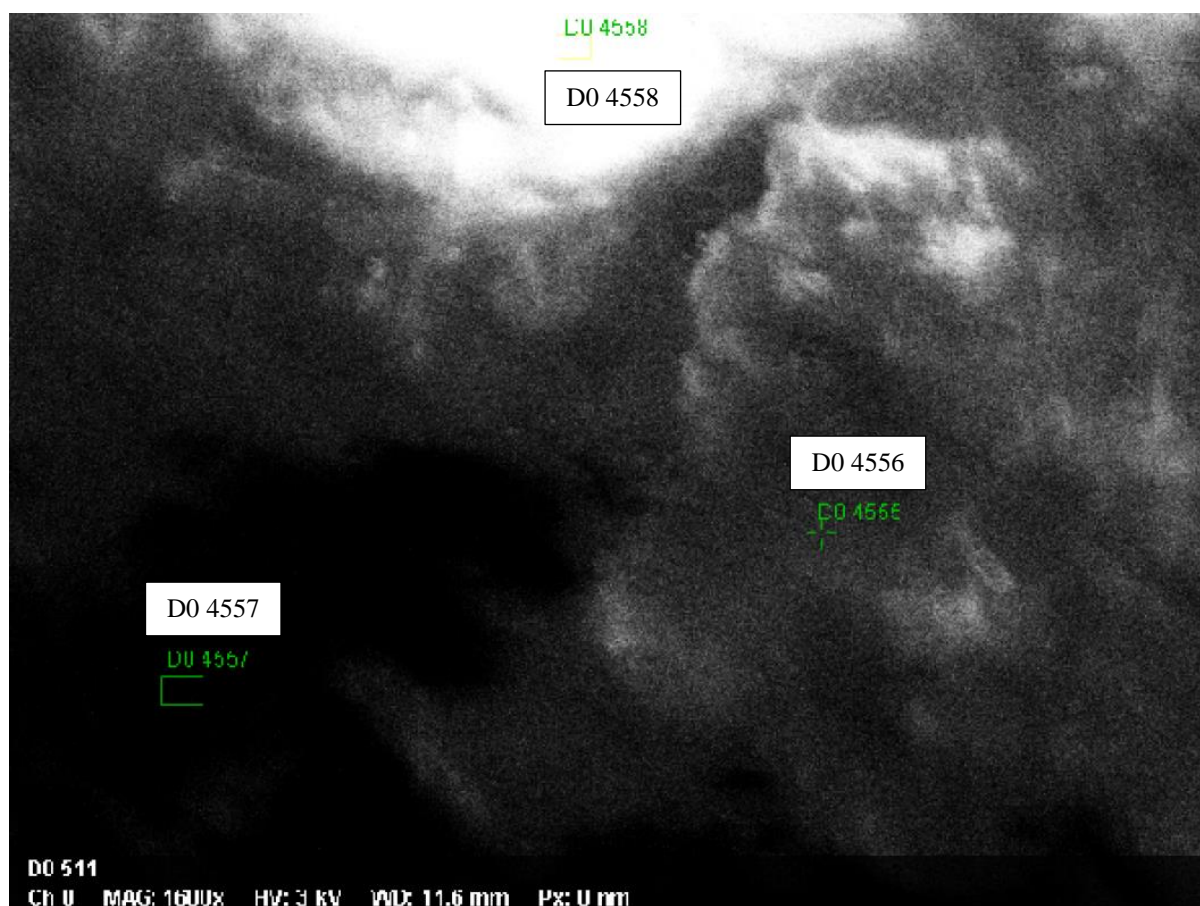


Rys. 97. Zaprawa z płatkami PET (w NaOH przez 24h) pod SEM, przybliżenie x2000

Możemy zaobserwować, iż na styku zaprawy oraz płatków PET (*Interfacial Transition Zone*, ITZ) potraktowanych NaOH występuje więcej spękań niż w porównaniu do zwartej struktury zapraw z dodatkiem płatków PET moczonych w HCl oraz niemodyfikowanych. Na zdjęciu przedstawiającym pierwszy rodzaj zaprawy możemy zaobserwować również odseparowane od reszty fragmenty zaczynu występujące przy płatkach PET. Mogły to być również kryształki NaOH. Z tego powodu dokonano analizy EDS w celu dokładniejszego zidentyfikowania cząsteczek. Co ciekawe zaprawa zawierająca niemodyfikowane płatki PET prezentuje zwartą strukturę zaczynu w sąsiedztwie tworzywa sztucznego.

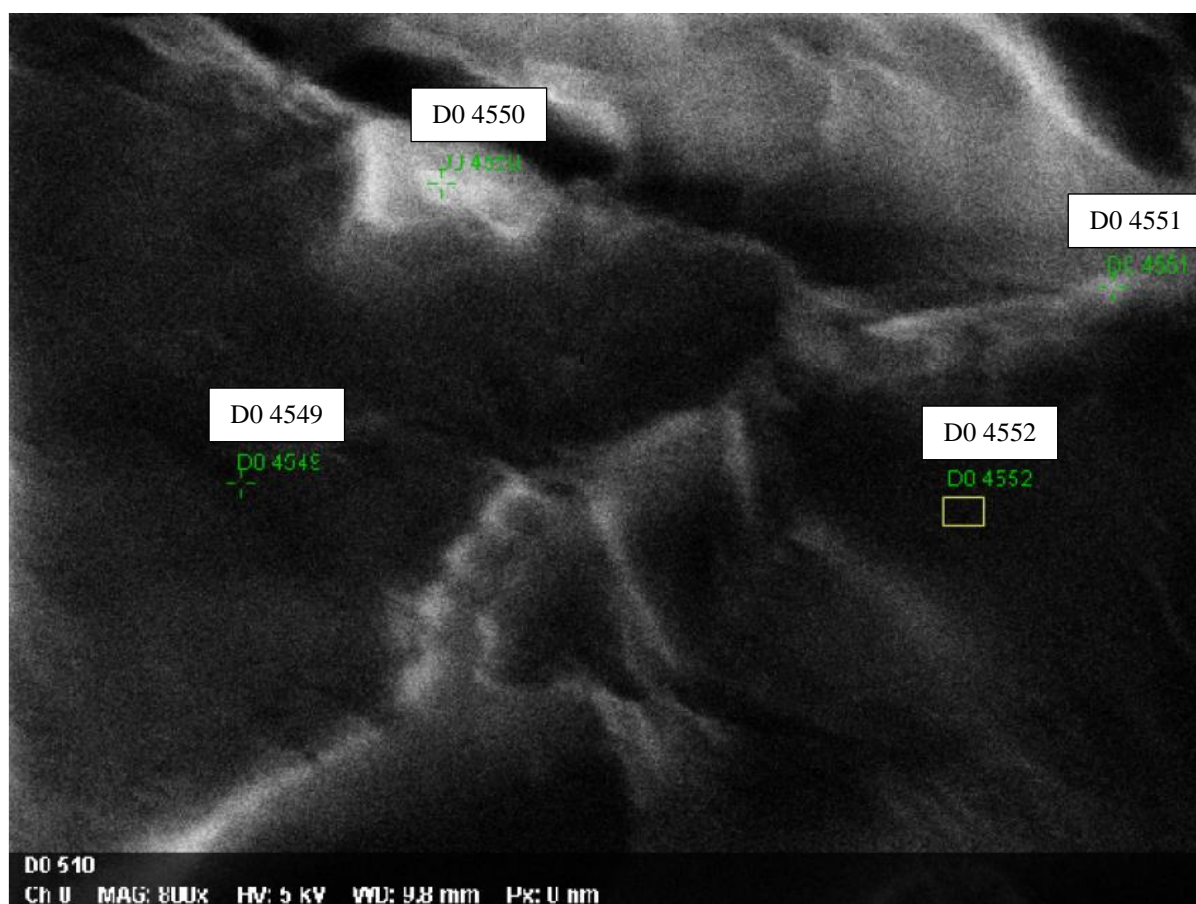
6.6.5 Analiza EDS

Za pomocą spektrometru sprawdzono, czy widoczne zmiany na powierzchni modyfikowanych płatków PET nie zawierają w sobie kryształków sodu. Płatki przyklejane były na taśmę grafenową, a ich brzegi potraktowano roztworem srebra w celu zminimalizowania wystąpienia zakłóceń spowodowanych przez elektrony.



Rys. 98. Analiza EDS niemodyfikowanych (N) płatków PET, przybliżenie x1600

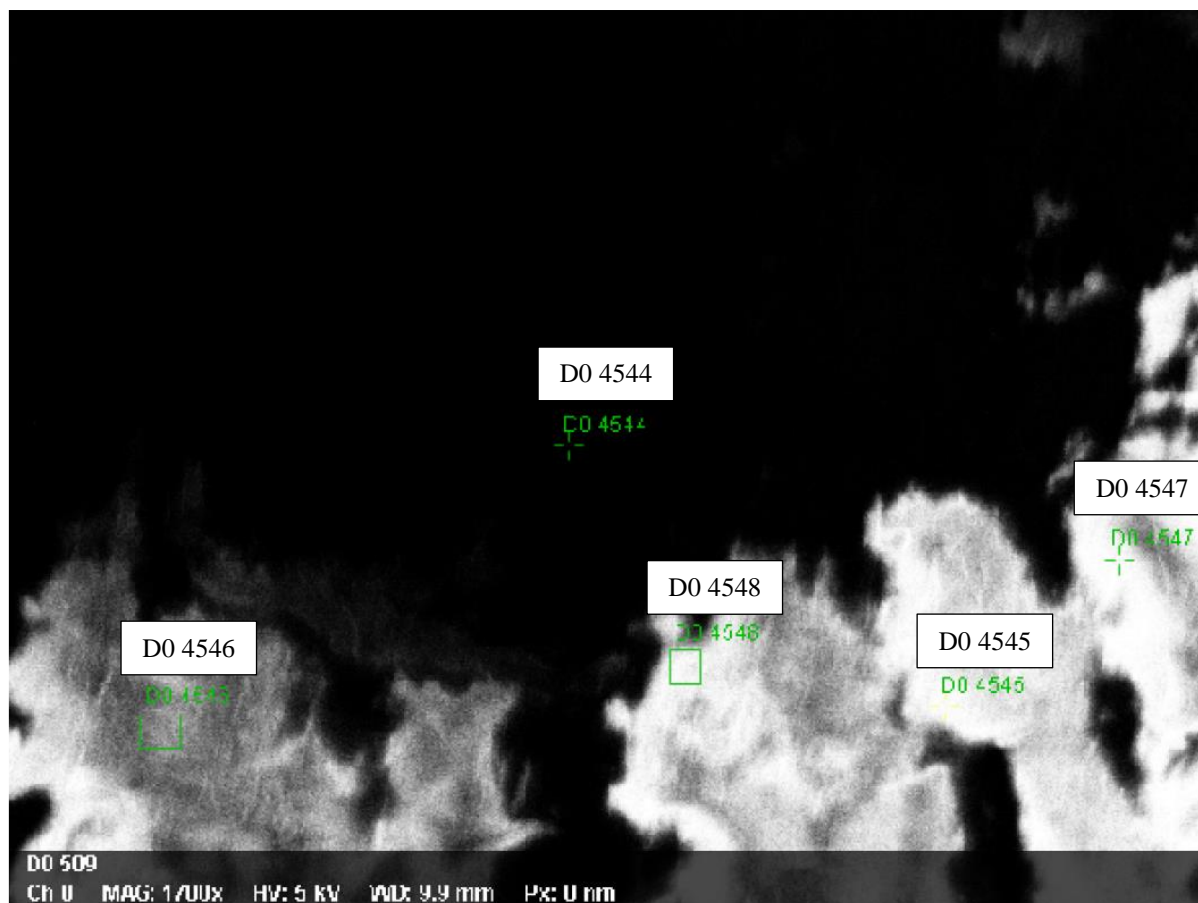
Rys. 98 prezentuje pomiary dokonane dla niemodyfikowanego tworzywa sztucznego. Wykonano dwa pomiary punktowe D04556 i D04558 oraz obszar D04557. Wyniki przedstawiono w tabeli (**Tabela 49**). Urządzenie firmy Brukker nie podaje informacji dotyczącej zawartości wodoru w materiałach, dlatego w analizie głównymi pierwiastkami są tlen i węgiel. Śladowe ilości krzemu mogą świadczyć o występowaniu zanieczyszczeń na powierzchni płatków.



Rys. 99. Analiza EDS niemodyfikowanych (N) płatków PET, przybliżenie x800

Rys. 99 również przedstawia graficznie analizę przeprowadzoną dla niemodyfikowanych płatków PET. Porównując pomiary dla punktów D04549 oraz D04550 możemy wywnioskować, że ciemniejsze obszary płatków PET zawierają więcej węgla, natomiast jaśniejsze tlenu. Co więcej, na powierzchni spektrometr wykrył dodatkowe pierwiastki jak wanad, glin czy tytan.

Poniżej przedstawiono analizę płatków PET, które przez 24 godziny zanurzone były w NaOH (**Rys. 100**). Na powierzchni widzimy zmiany, natomiast po dokonaniu analizy EDS nie wykryto, aby były to kryształki sodu. Występują jedynie zanieczyszczenia w postaci pierwiastków krzemu i skandu.



Rys. 100. Analiza EDS płatków PET zanurzonych przez 24 h w NaOH, przybliżenie $\times 1700$

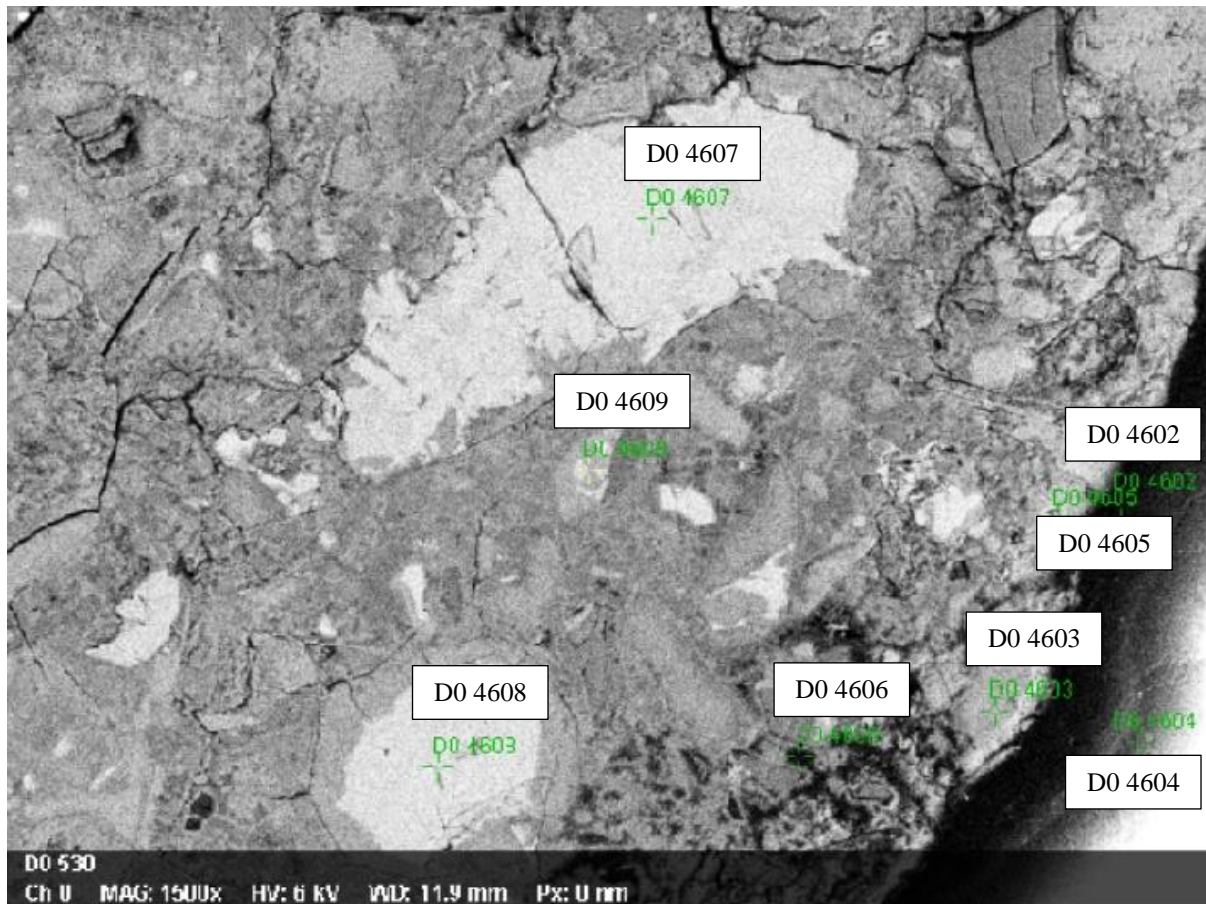
Analizując dane uzyskane dzięki spektrometrii, możemy dojść do wniosku, że modyfikacja płatków PET za pomocą roztworów NaOH oraz HCl nie spowodowała formowania się dodatkowych kryształków na powierzchni płatków PET (Tabela 49).

Tabela 49. Analiza EDS płatków modyfikowanych za pomocą substancji chemicznych

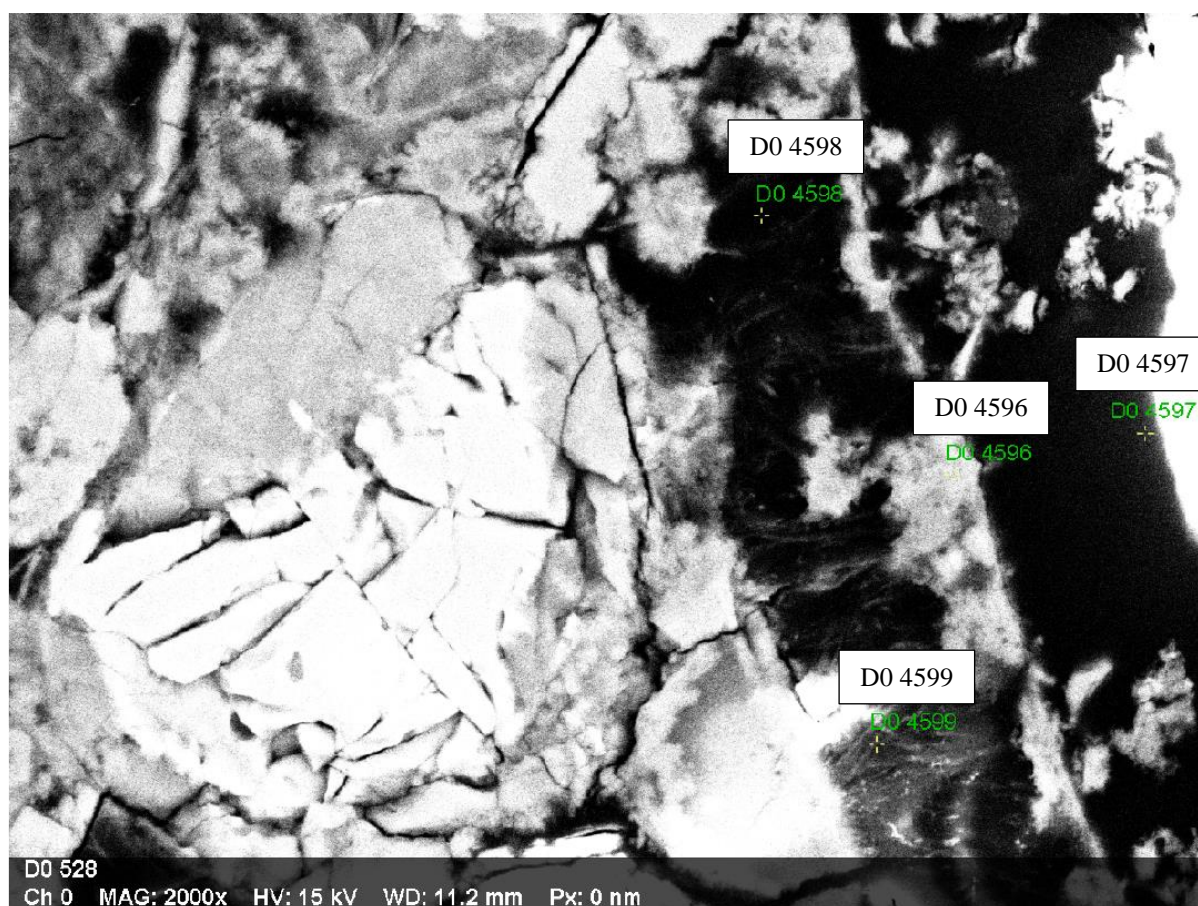
Nr rys.	Rodzaj PET	Numer analizy	Koncentracja atomów							
			C	O	Si	Sc	Al	Ti	V	Rh
Rys. 98	N	D0 4556	78,41	21,03	0,57					
		D0 4557	74,00	26,00						
		D0 4558	78,91	20,54	0,54					
Rys. 99	N	D0 4549	88,37	11,63						
		D0 4550	68,87	19,39					3,00	8,74
		D0 4551	70,99	20,60				1,42		6,99
		D0 4552	82,14	15,86			0,53	1,47		
Rys. 100	NaOH	D0 4544	83,58	16,42						
		D0 4545	78,92	18,94	0,34	1,81				
		D0 4546	81,78	18,22						
		D0 4547	82,54	17,17	0,30					
		D0 4548	80,00	20,00						

Obecność zanieczyszczeń w postaci pierwiastków metali może być spowodowana procesem produkcji płatków PET. W procesie glikolizy jako katalizatory wykorzystuje się octany metali, fosforan tytanu, kwasy, tlenki metali oraz inne [139].

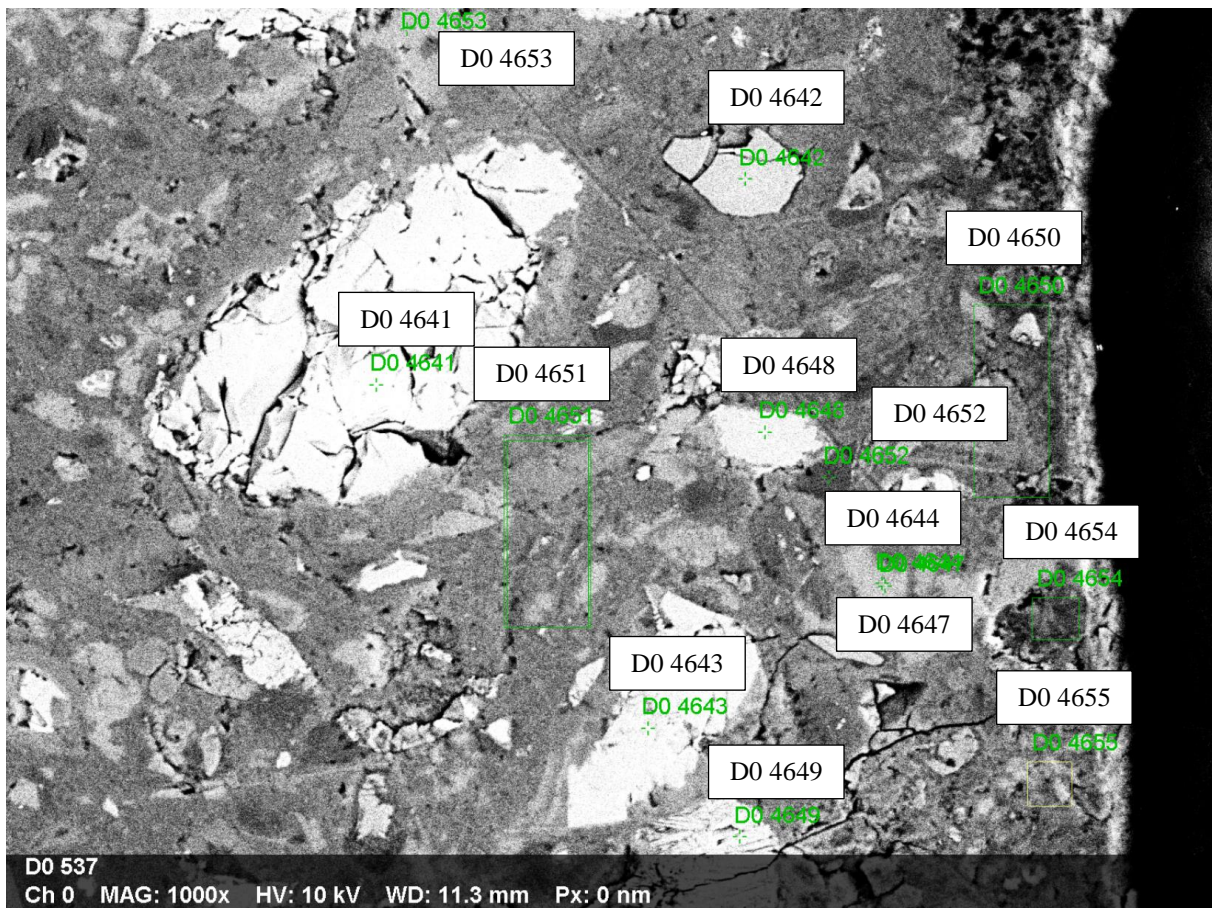
Ze względu na to, iż powierzchnia płatków PET po modyfikacji stała się mniej równa i bardziej chropowata (**Rys. 94**), a zdjęcia zapraw pokazują odspojenie cząsteczek zaczynu (**Rys. 97, Rys. 98**), poniżej przedstawiono analizę EDS zapraw zawierających tworzywo sztuczne w postaci płatków. Wybrane regiony, wraz z analizowanymi punktami, zostały pokazane na zdjęciach (**Rys. 101, Rys. 102, Rys. 103**).



Rys. 101. Analiza EDS zaprawy zawierającej płatki PET zanurzone w HCl przez 24 godziny

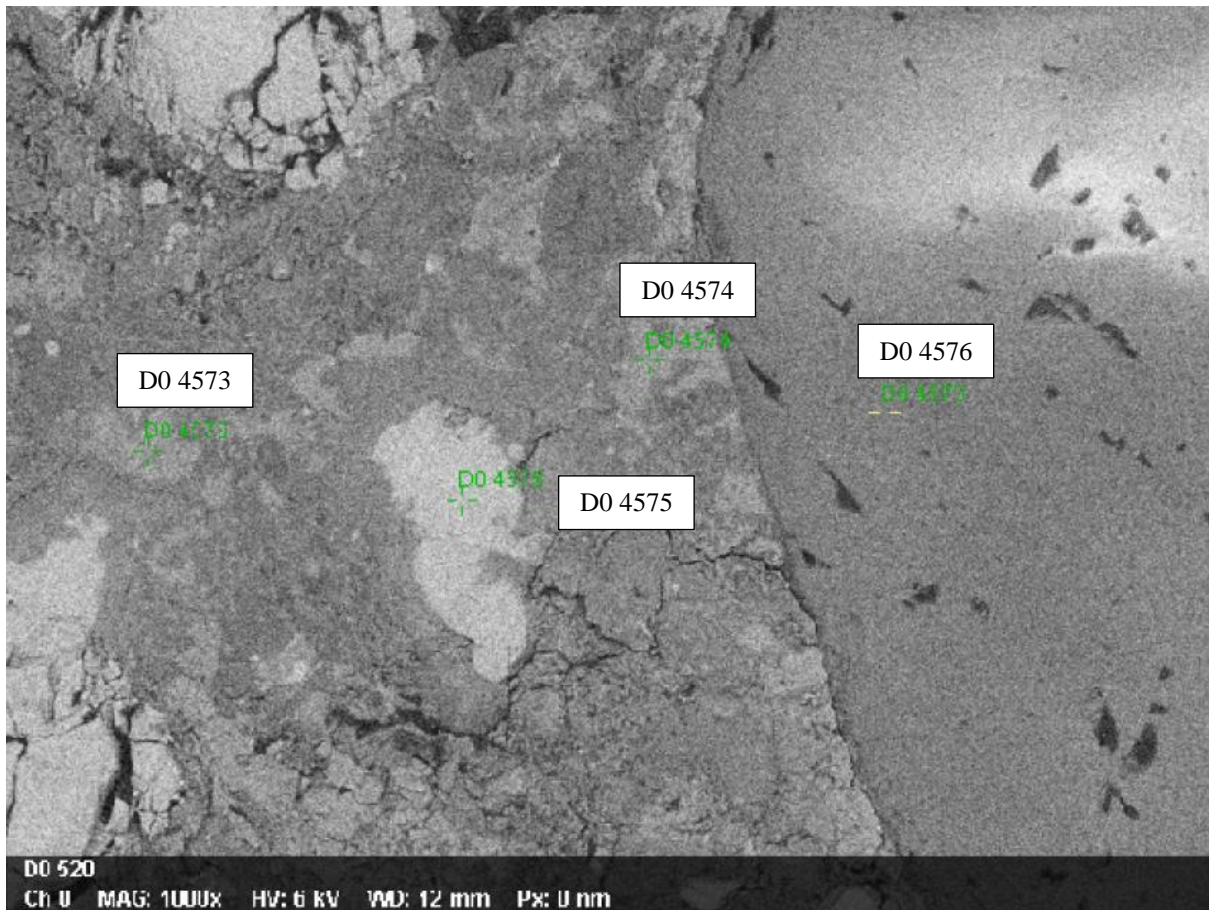


Rys. 102. Analiza EDS zaprawy zawierającej płatki PET zanurzone w NaOH przez 24 godziny



Rys. 103. Analiza EDS zapraw zawierających niemodyfikowane płatki PET

Dla porównania umieszczono poniżej analizę EDS dla zaprawy normowej, która w tym badaniu stanowiła próbkę kontrolną (**Rys. 104**). Widoczna jest mniejsza ilość rys, występująca na granicy faz kruszywa naturalnego i zaczynu w porównaniu do kruszywa z tworzywa sztucznego.



Rys. 104. Analiza EDS zaprawy normowej, kontrolnej (K)

Analiza EDS zapraw została zaprezentowana w tabelce (**Tabela 50**). Jak możemy wywnioskować kompozycja chemiczna strefy na styku płatków PET oraz zaczynu cementowego (ITZ) nie zmieniła się po zastosowaniu modyfikowanych płatków PET, zarówno roztworem zasadowym jak i kwasowym.

W analizowanych fragmentach zapraw jednym z często występujących pierwiastków, w śladowych ilościach, był wanad. W zależności od paliwa użytego przy produkcji cementu, rodzaju dodatków oraz domieszek w składzie cementu mogą być obecne w śladowych ilościach pierwiastki takie, jak wanad, tal, cynk oraz inne [140].

Tabela 50. Analiza EDS zapraw z modyfikowanymi i niemodyfikowanymi płatkami PET (tlen oraz węgiel pominięto)

Nr	Rodzaj PET	Nr	Koncentracja atomów				Ca/Si	Al/Si
			Ca	Si	Al	Inne		
Rys. 101	HCl	D04602		0,24		V 1,97		
		D04603	0,66	0,51			1,29	
		D04604		0,76		V 2,91		
		D04605	0,76	0,60			1,27	
		D04606	1,39	1,66			0,84	
		D04607	3,68	1,90	0,56	Ta 0,07	1,94	0,29
		D04608	2,92	2,30			1,27	
		D04609	1,97	1,86			1,06	
Rys. 102	NaOH	D04596	7,32	1,87			3,91	
		D04598	0,61					
		D04599	1,84	0,34	0,26	S 0,25	5,41	0,76
Rys. 103	N	D04641	14,61	5,22		Ta 0,1	2,80	
		D04642	8,28	8,15	1,47	Ta 0,26, Mg 1,21	1,02	0,18
		D04643	10,07	4,79	0,90	Ta 0,21, Zn 0,30, Mg 1,17	2,10	0,19
		D04647	16,28	2,01	0,38	V 0,38 S 0,48, Ta 0,1	8,10	0,19
		D04648	12,68	5,77		P 1,61 Ta 0,13, K 0,16	2,20	
		D04649	8,01	4,40		Ta 0,18	1,82	
		D04650	13,77	4,74	0,62	Ta 0,17 K 0,45	2,91	0,13
		D04651	11,41	5,57	0,76	Ta 0,17	2,05	0,14
		D04652	8,85	3,49	1,15	S 0,70, Mg 0,41, Fe 1,17	2,54	0,33
		D04653	14,51	0,49			29,61	
		D04654	15,89	2,44	0,42	Ta 0,08	6,51	0,17
D04655	13,09	4,67	0,62	S 0,49, Ta 0,21	2,80	0,13		
Rys. 104	K	D04573		6,40				
		D04574	2,05	1,28			1,60	
		D04575	3,20	2,12			1,51	
		D04576	2,16	1,36			1,59	

Zgodnie z analizą literatury w fazie C-S-H stosunek Ca/Si waha się w granicach 0,7-2,0 [51,141,142]. Uwodnione krzemiany wapnia zostały wykryte w punktach pomiarowych D04(603, 605, 606, 608, 609, 649, 574, 575, 576). W zaprezentowanej analizie tylko w jednym punkcie pomiarowym (D04598), widocznym na zdjęciu (**Rys. 102**), występował samodzielnie pierwiastek Ca, co wskazywałoby na występowanie w tym miejscu portlandytu, który ma kształt heksagonalnych płytek, o szerokości do kilkudziesięciu mikrometrów [51]. Jednakże punkt został ustawiony w obszarze częściowo pokrytym żywicą, co mogło wpłynąć na pomiar. Duża koncentracja atomów wapnia, w towarzystwie innych pierwiastków, występowała w punktach D04(599, 647, 653, 654), co może świadczyć o obecności Ca(OH)₂. Występowanie glinu może sugerować utworzenie fazy C-A-S-H. Charakterystyczne kryształki ettryngitu [143] widoczne są właśnie w okolicach punktu D04599. Pomiary D04(650, 651, 654, 655) wykonano na małych obszarach, co pozwoliło wykryć pierwiastki Al. Analizując kształty poszczególnych produktów hydratacji cementu [144,145] elementy D04(641, 642) prawdopodobnie reprezentowały nieprzereagowane ziarna cementu. Punkt D04573 przedstawia koncentrację

atomów ziarna piasku. Zgodnie z oczekiwaniami analiza nie wykazała występowania dodatkowych pierwiastków, poza krzemem.

6.6.6 Wnioski

Pomimo widocznych zmian na powierzchni płatków PET, powstających po zanurzeniu ich w roztworach NaOH oraz HCl, ich modyfikacja nie miała przełożenia na poprawę wytrzymałości zapraw. Jednakże warto zwrócić uwagę, że dzięki zwiększeniu chropowatości płatków PET zaczyn cementowy mógł lepiej zespoić się z tworzywem sztucznym, co widoczne jest na zdjęciu (**Rys. 97.**) Podobne deformacje płatków PET można zaobserwować w innym badaniu, w którym tworzywo sztuczne było poddane znacznie dłuższemu procesowi zanurzenia w roztworach [101].

Po zanurzeniu płatków PET we wrzącej wodzie, temperatura przekraczała wówczas temperaturę zeszklenia, wytrzymałość na ściskanie uległa degradacji o 8,3% w porównaniu do zaprawy ze zwykłymi płatkami PET. Dodatkowo kompozycja chemiczna strefy PET-zaczyn była identyczna dla wszystkich wariantów zapraw.

Wyniki tego badania nie potwierdzają hipotezy, postawionej w rozdziale 4.2, mówiącej o poprawie wytrzymałości na ściskanie kompozytów, zawierających modyfikowane chemicznie tworzywo sztuczne.

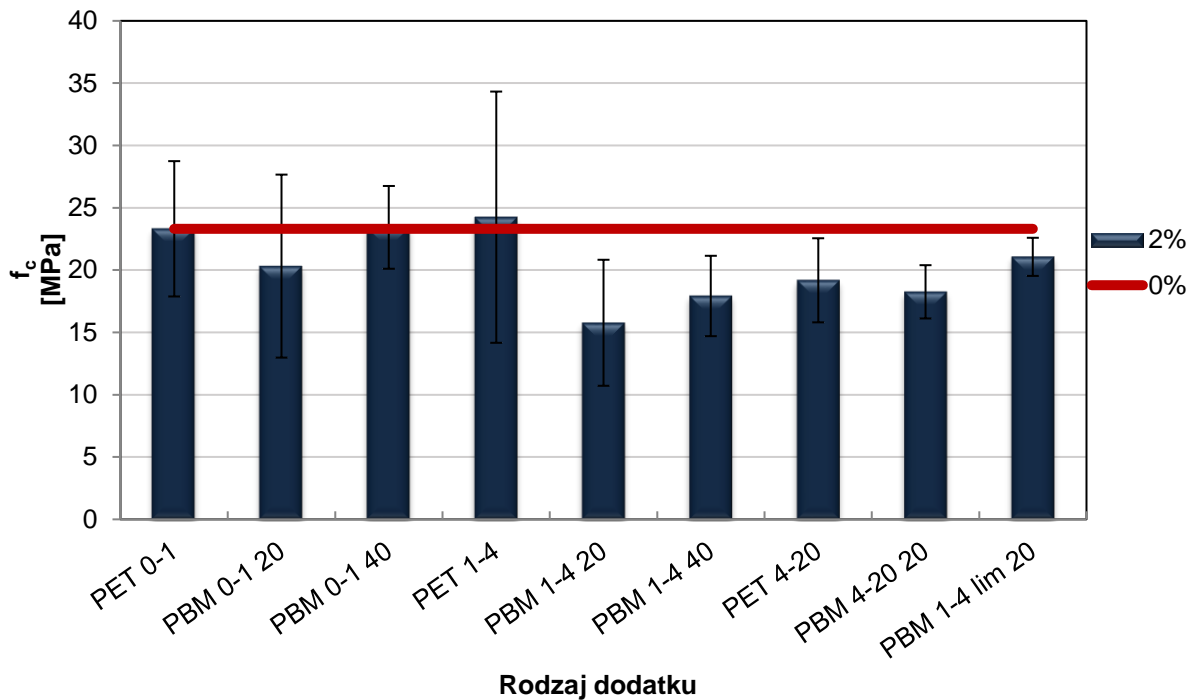
6.7 Modyfikacja mechaniczna płatków PET

6.7.1 Belki małe 12x12x61 mm

W celu zwiększenia czytelności wykresów poniżej zamieszczono tabelę (**Tabela 51**) z charakterystyką zapraw, która została zaprezentowana w rozdziale 5.4.7, jednakże usunięto z niej parametry stałe dla modyfikowanych płatków PET.

Tabela 51. Charakterystyka zapraw w formie małych belek, modyfikacja mechaniczna

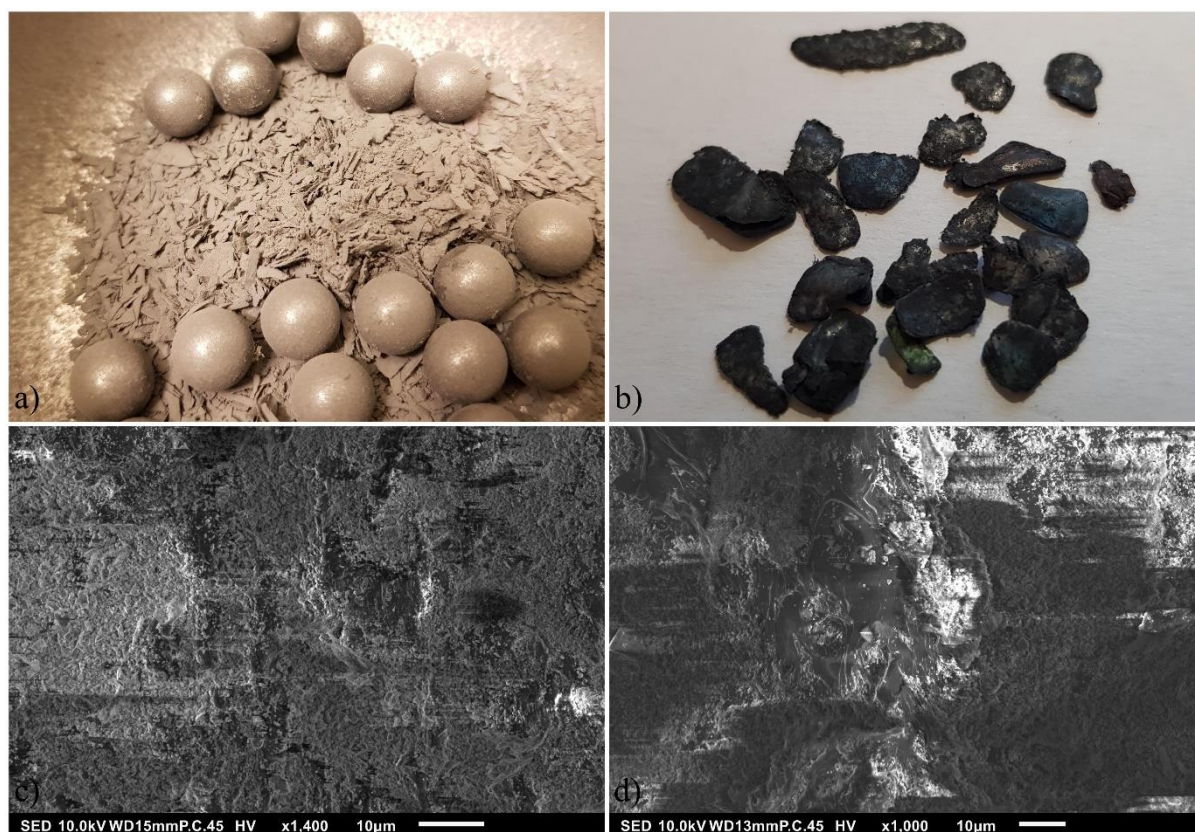
Nazwa zaprawy	Data badania [dni]	Fracja PET [mm]	Ilość PET	Materiał sypki	Czas mieszania [min]
Kontrolna	2	x	0	x	x
PET 0-1		0-1	2	x	x
PBM 0-1 20				piasek	20
PBM 0-1 40					40
PET 4-20		4-20		x	x
PBM 4-20 20				piasek	20
PET 1-4		1-4		x	x
PBM 1-4 20				piasek	20
PBM 1-4 40					40
PBM 1-4 lim 20				wapno	20



Rys. 105. Wytrzymałość na ściskanie małych belek, modyfikacja mechaniczna

Zaprezentowane wyniki (**Rys. 105**), uzyskane w przeprowadzonym badaniu mogą prowadzić do stwierdzenia, iż wytrzymałość na ściskanie zapraw zawierających płatki PET wzrastała wraz z wydłużeniem procesu mielenia tworzywa sztucznego. Co ciekawe zaprawa zawierająca płatki PET wielkości 1-4 mm mieszane razem z wapnem uzyskała wytrzymałość o 9% wyższą niż zaprawa kontrolna oraz o 61% wyższą niż zaprawa zawierająca niemodyfikowane płatki PET o tej samej frakcji.

Badania wstępne dały podstawy do rozważania celowości modyfikacji mechanicznej płatków PET poprzez umieszczenie ich w planetarnym młynie kulowym razem ze stalowymi kulami oraz sproszkowanym materiałem. Zdjęcia po zakończonym procesie mielenia zostały przedstawione poniżej (**Rys. 106**).



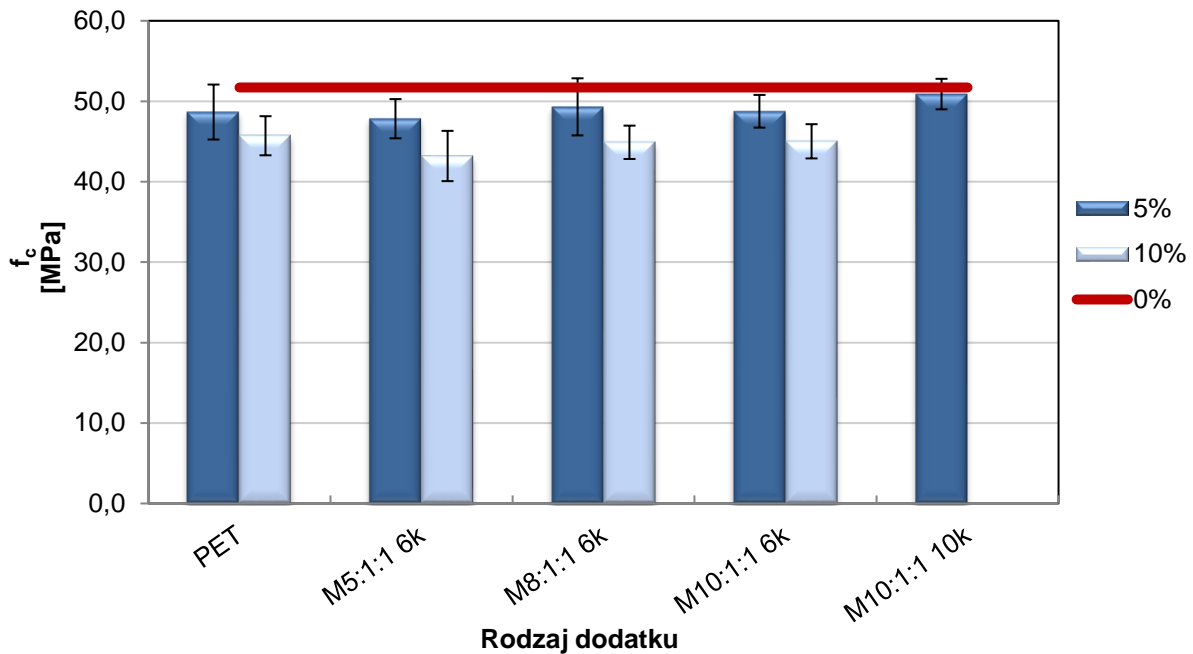
Rys. 106. Płatki PET po modyfikacji w planetarnym młynie kulowym; **a)** czas trwania 20 minut; **b)** czas trwania 40 minut; **c)** SEM płatków PET po 40 minutach mielenia; **d)** SEM płatków PET po 40 minutach mielenia i czyszczeniu w sonifikatorze

6.7.2 Belki duże 40x40x160 mm

Wyniki badania przeprowadzonego na zaprawach w większej skali przedstawiono poniżej. Należy mieć na uwadze, że proces mielenia w tym wariantcie badania charakteryzował się 4-krotnie niższą prędkością obracania się cylindrów z materiałem. Charakterystyka próbek została opisana w tabeli (**Tabela 52**).

Tabela 52. Charakterystyka zapraw w formie belek, modyfikacja mechaniczna

Nazwa zaprawy	Data badania [dni]	Frakcja PET [mm]	Stosunek kule – proszek – PET	Materiał syпки (proszek)	Ilość PET [%]	Ilość obrotów
Kontrolna	28	x	x	x	0	x
PET		25% 0-4	5:1:1	CEM II	5, 10	6000
M5:1:1 6k		75% 4-8				
M8:1:1 6k						
M10:1:1 6k						
M10:1:1 10k			10:1:1		5	10000



Rys. 107. Wytrzymałość na ściskanie dużych belek, modyfikacja mechaniczna

Wyniki przedstawione na wykresie (**Rys. 107**) wykazują niemal brak różnicy w wytrzymałości na ściskanie zapraw zawierających zarówno modyfikowane jak i zwykłe płatki PET.

6.7.3 Wnioski

Pomimo obiecujących wyników uzyskanych w trakcie badania próbek w małej skali, próby poprawy wytrzymałości na ściskanie belek większych zakończyły się niepowodzeniem.

Prawdopodobnie ze względu na odmienne sposoby mielenia płatków PET (niższa prędkość obracania się cylindrycznego pojemnika, niższy stosunek masy kul do proszku) zamierzony efekt nie został osiągnięty. Również ze względu na awarię urządzenia badanie nie zostało przeprowadzone dla wszystkich zaplanowanych wariantów. Z tego względu można uznać, że hipoteza (rozdział 4.2), dotycząca poprawy wytrzymałości na ściskanie zapraw, zawierających mechanicznie modyfikowane płatki PET, została jedynie częściowo potwierdzona.

6.8 Zaprawy bezcementowe

6.8.1 Substytucja spoiwa cementowego

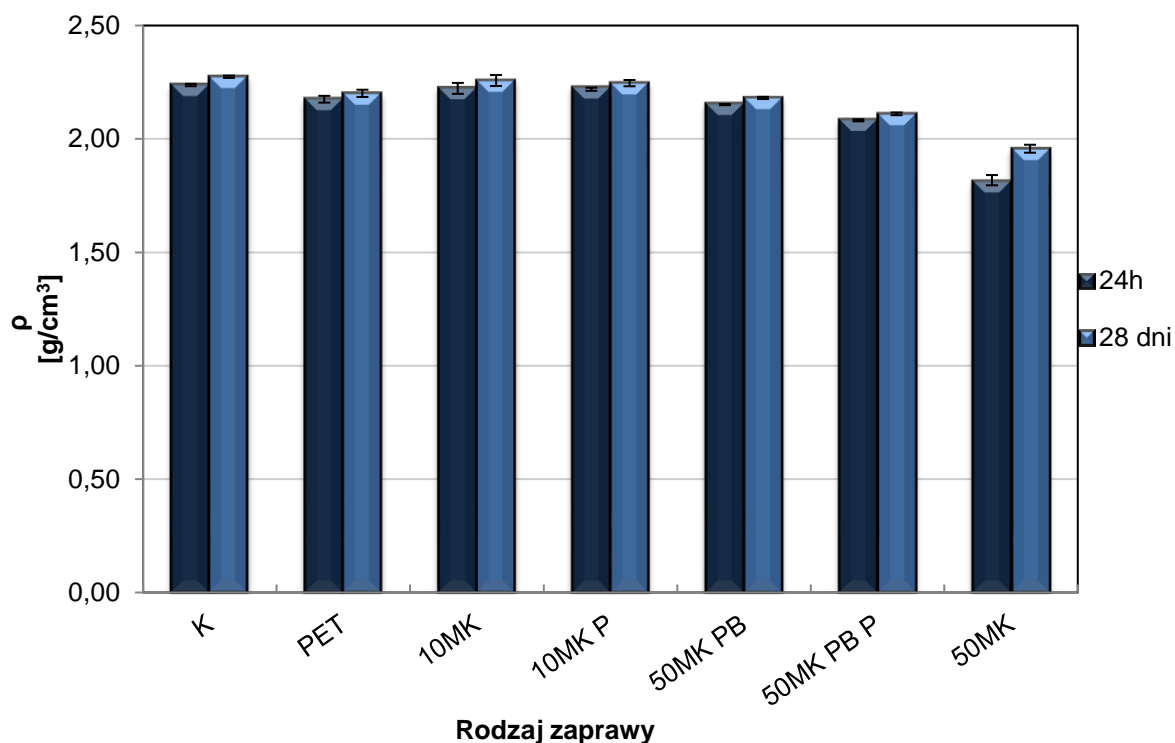
Tabela 53 prezentuje parametry poszczególnych próbek.

Tabela 53. Charakterystyka zapraw, substytucja spoiwa cementowego

Nazwa zaprawy	Spoiwo cementowe [%]	Metakaolin [%]	Ilość PET [%]	Warunki przechowywania
K	100	0	0	Kąpiel wodna
PET			5	
10MK	90	10	0	Worek strunowy
10MK P			5	
50MK PB	50	50	0	Worek strunowy
50MK PB P			5	
50MK			0	Kąpiel wodna

6.8.1.1 Gęstość

Gęstość zapraw została przedstawiona na wykresie (**Rys. 108**). Próbkę ważono po rozformowaniu (24h) oraz przed badaniem wytrzymałości na ścislenie i zginanie, to znaczy po 28 dniach.



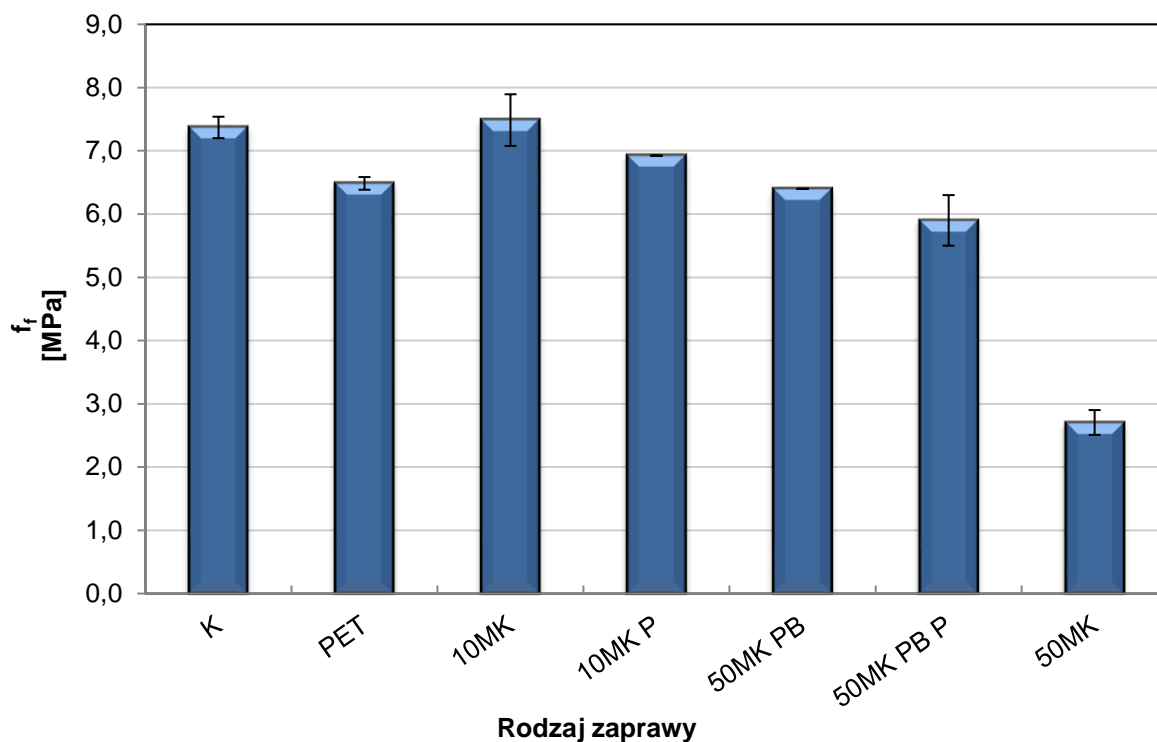
Rys. 108. Gęstość zapraw, których spoiwem był cement oraz metakaolin

Zastąpienie cementu metakaolinem w ilości 50% masy spoiwa spowodowało obniżenie gęstości o 14% dla próbek przechowywanych w kąpeli wodnej. Sezonowanie zapraw i betonów geopolimerowych różni się od konwencjonalnych i nie odbywa się w środowisku wodnym, tylko powietrznym, zarówno w temperaturze pokojowej i podwyższonej [118]. Zmiana gęstości po 28 dniach wynosiła 8% dla 50 MK, co może być spowodowane przez wodę wnikającą przez pory powstałe po niezwiązanym metakaolinie.

Dodatek płatków PET nie wpływał znacząco na gęstość, dla próbki 50 MK PB obniżył gęstość o 3%.

6.8.1.2 Wytrzymałość na zginanie

Badania wytrzymałości na ściskanie i zginanie zostały przeprowadzone po 28 dniach od wykonania próbek. Poniższy wykres prezentuje wyniki wytrzymałości na zginanie (**Rys. 109**).

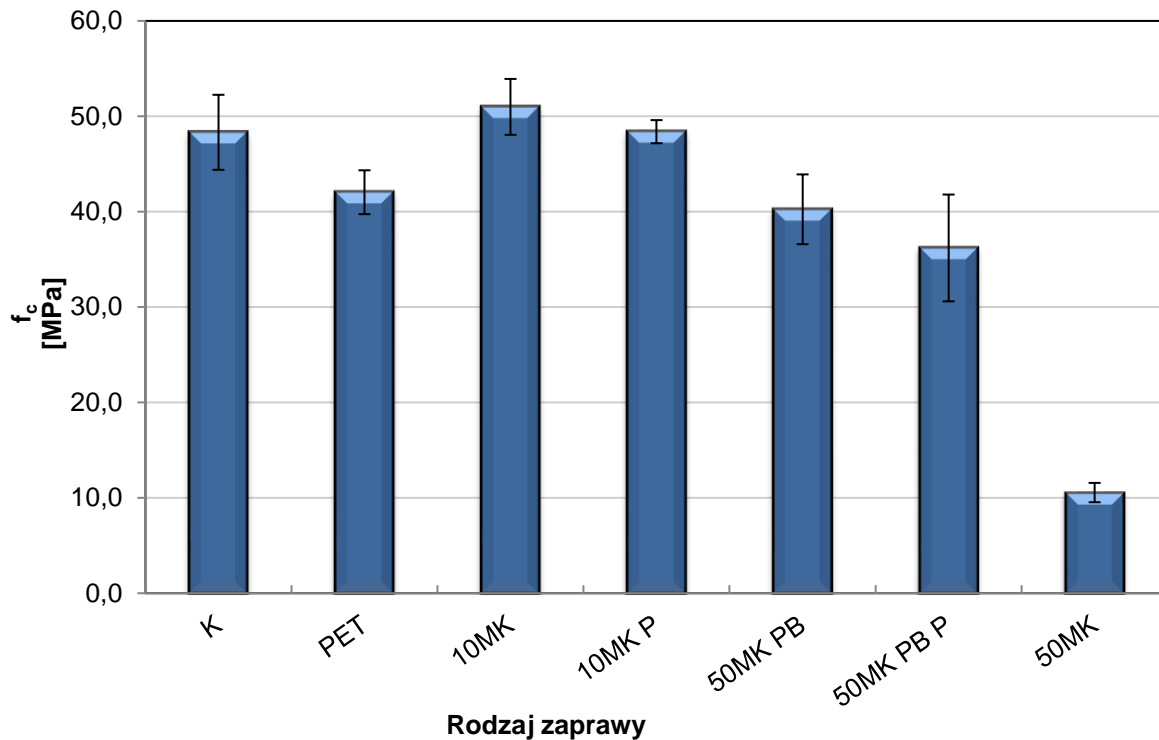


Rys. 109. Wytrzymałość na zginanie zapraw, których spoiwem był cement oraz metakaolin

Próbki zawierające 10% metakaolinu wykazały o 2% wyższą wytrzymałość na zginanie w porównaniu do zaprawy kontrolnej. Zaprawy z wyższą zawartością metakaolinu były słabsze o 20% i 63% dla próbek sezonowanych w woreczku plastikowym i w wodzie. Wytrzymałość na zginanie również zmniejszyła się po zastąpieniu piasku płatkami PET. Strata wytrzymałości wynosiła 12% dla próbki kontrolnej, natomiast dla 50 MK PB 7%.

6.8.1.3 Wytrzymałość na ściskanie

Wytrzymałość na ściskanie zapraw, których spoiwem była mieszanka cementu oraz metakaolinu, została przedstawiona na wykresie (**Rys. 110**).

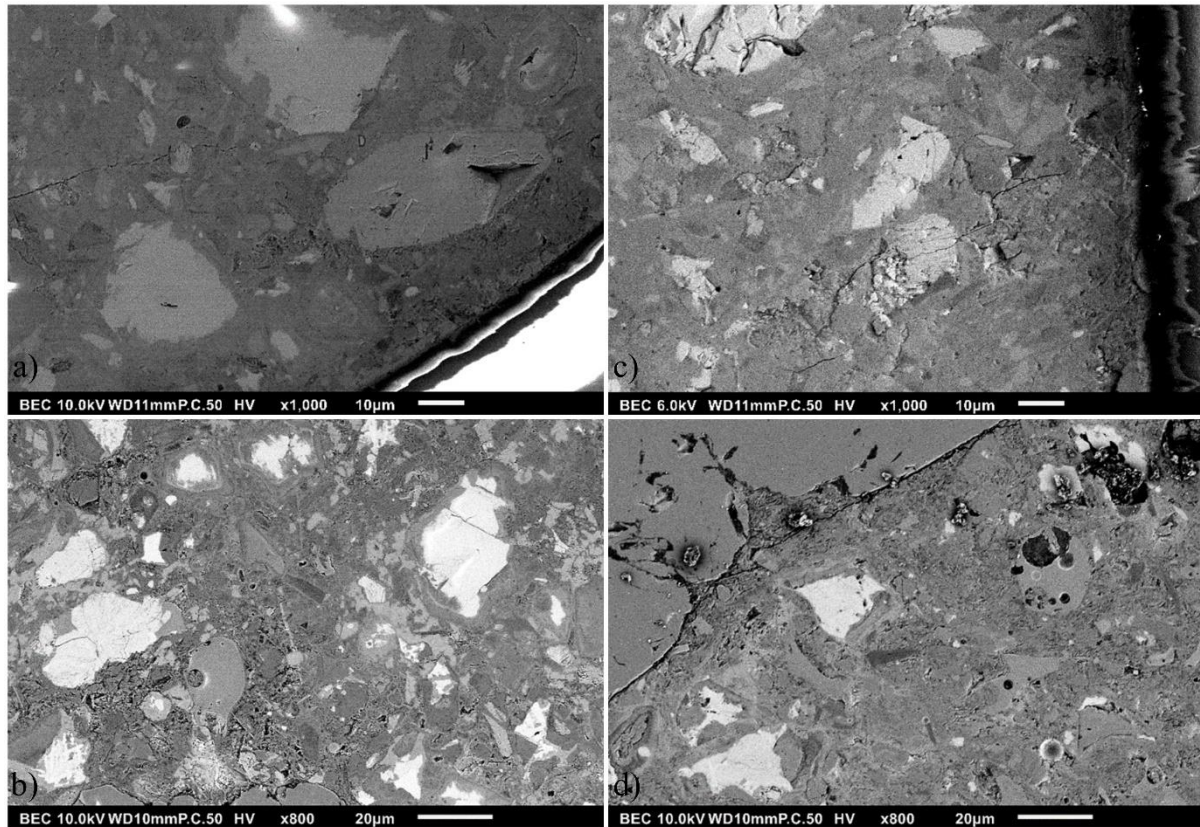


Rys. 110. Wytrzymałość na ściskanie zapraw, których spoiwem był cement oraz metakaolin

Zastąpienie 10% masy cementu metakaolinem poprawiło wytrzymałość na ściskanie o 6%. Jednakże zwiększenie ilości spoiwa geopolimerowego do 50% spowodowało spadek wytrzymałości o 17%. Strata ta zwiększyła się do 78%, gdy próbki sezonowane były w kąpeli wodnej. Dodatek płatków PET do zaprawy 10 MK spowodował obniżenie wytrzymałości do poziomu zaprawy normowej. Należy jednak dodać, że obniżenie wytrzymałości było mniej znaczne dla zapraw zawierających metakaolin. Redukcja wynosiła kolejno 5%, 10% i 13% dla zapraw 10 MK, 50 MK oraz kontrolnej.

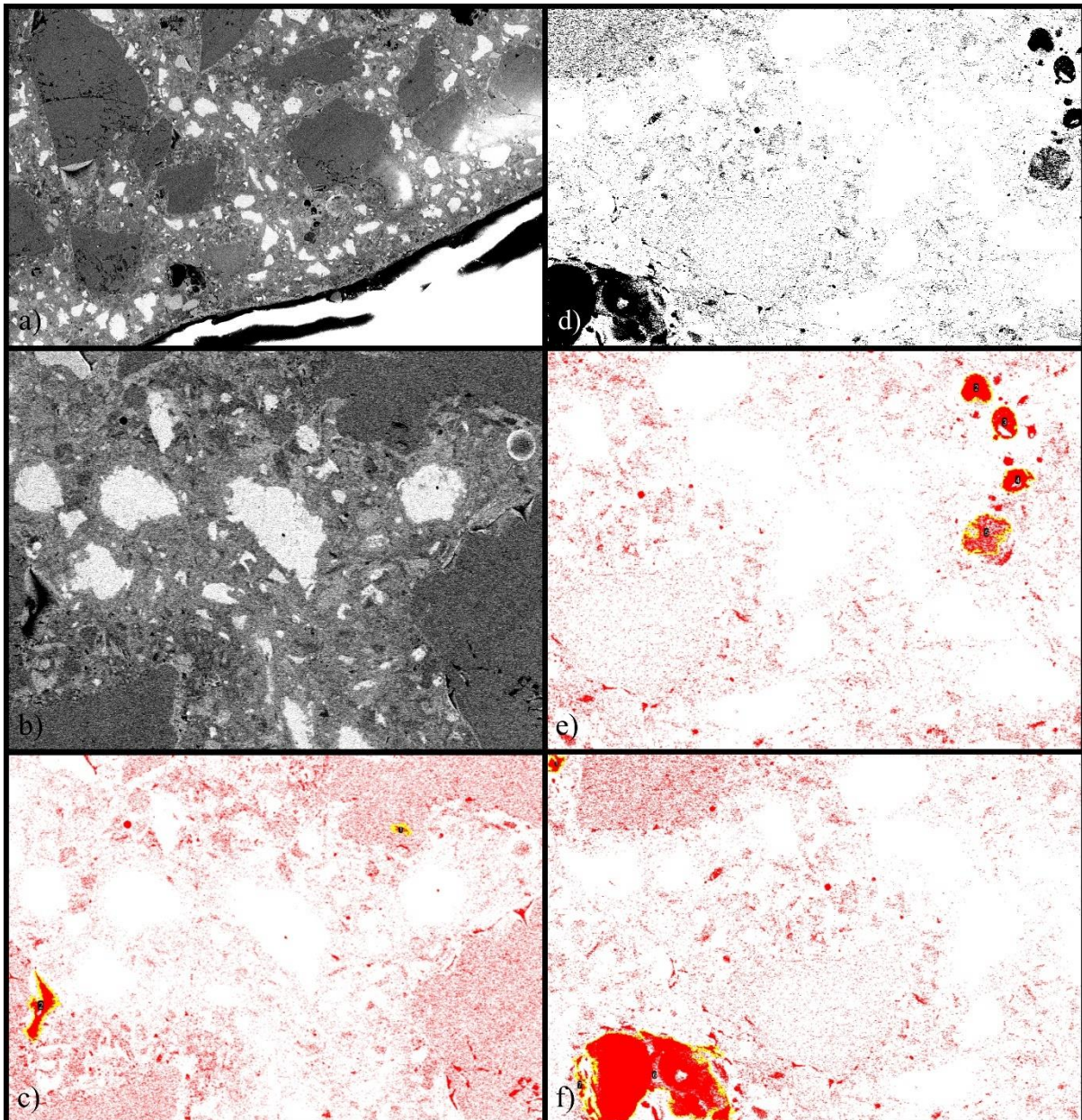
6.8.1.4 Analiza SEM

Po 28 dniach od wykonania zapraw zostały przygotowane próbki do badania pod mikroskopem elektronowym.

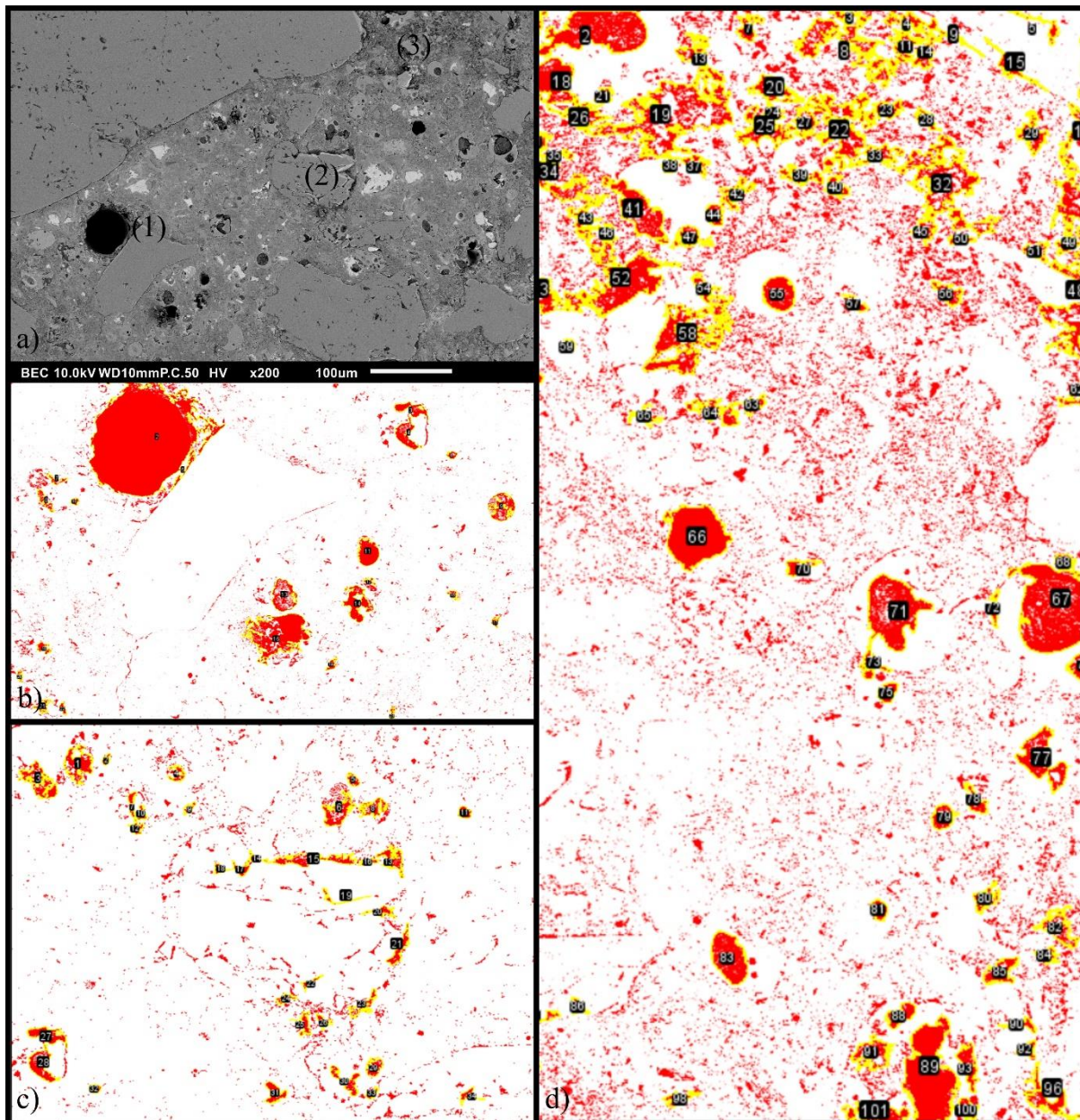


Rys. 111. Zdjęcia SEM zapraw: a) 10 MK P; b) 10 MK; c) kontrolna + PET; d) 50 MK

Na zdjęciach przedstawionych na rycinie (**Rys. 111**) widoczne gołym okiem jest zagęszczenie struktury zaprawy po dodaniu 10% metakaolinu. Natomiast zastąpienie cementu w ilości 50% spowodowało powstanie większej ilości porów oraz rys. Z tego powodu zdjęcia uzyskane przy pomocy SEM poddano analizie w programie ImageJ. Wybrane kadry nie obejmowały ziaren piasku oraz płatków PET. W obliczeniach uwzględniono pory i rysy, których średnica przekraczała 1 μm.



Rys. 112. Analiza zaprawy 10 MK za pomocą programu ImageJ: **a)** zdjęcie SEM; **b)** region (1) wybrany do analizy; **c)** pory i szczeliny wyodrębnione z regionu (1); **d)** region (2) wybrany do analizy; **e)** pory i szczeliny wyodrębnione z prawej strony regionu (2); **f)** pory i szczeliny wyodrębnione z lewej strony regionu (2)



Rys. 113. Analiza zaprawy 50 MK za pomocą programu ImageJ: a) zdjęcie SEM; b) pory i szczeliny regionu (1); c) pory i szczeliny regionu (2); d) pory i szczeliny regionu (3)

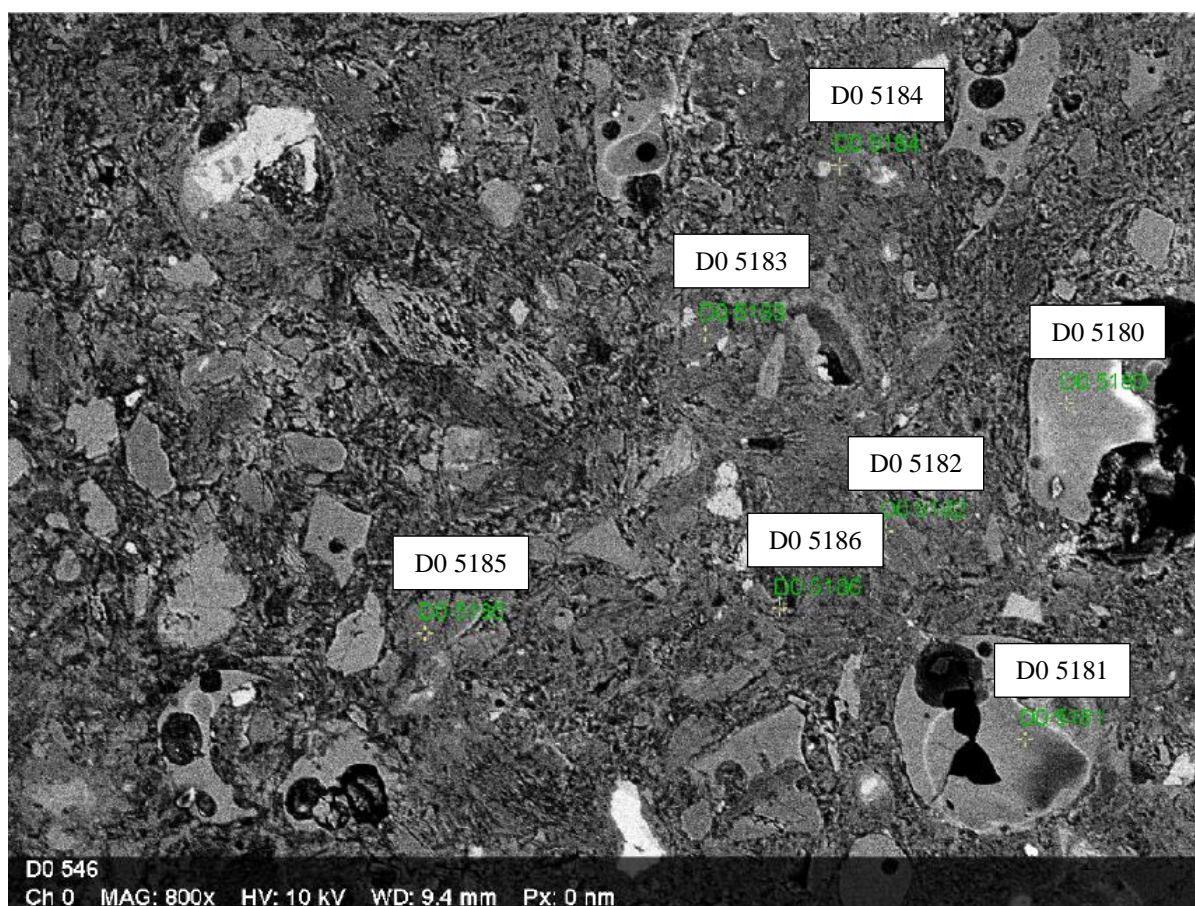
Tabela 54 prezentuje sumaryczną powierzchnię porów i szczelin zaprawy 10 MK oraz 50 MK, po analizie przeprowadzonej w programie ImageJ. Analiza potwierdziła, że przy zastosowaniu zwiększonej ilości metakaolinu wzrasta porowatość. Jednakże należy pamiętać, iż jest to zaledwie mały wycinek reprezentujący wybrany region, dlatego wyniki należy interpretować z ostrożnością.

Tabela 54. Analiza zapraw 10MK oraz 50MK za pomocą programu ImageJ

Region [μm^2]	Ilość metakaolinu [%]	Analizowany obszar [μm^2]	Obszar występowania porów oraz szczelin [μm^2]	[%]
(1)	10	23125	1002	4,33
(2)	10	27264	111	0,41
(1)	50	51219	3862	7,54
(2)	50	48876	1401	2,18
(3)	50	54560	5553	10,17

6.8.1.5 Analiza EDS

W trakcie wykonywania zdjęć za pomocą mikroskopu zaobserwowano cząsteczki, które nie występowały w strukturze zaprawy bazującej na samym cemencie (jak na **Rys. 54**). Przeprowadzono analizę EDS, a cząsteczki oznaczone zostały jako D0 5180 oraz D0 5181 (**Rys. 114**).

**Rys. 114.** Analiza EDS zaprawy 50 MK

W tabeli poniżej (**Tabela 55**) przedstawiona została koncentracja atomów. Punkty D0 5180 i 81 charakteryzują się występowaniem sodu. Są to cząsteczki sproszkowanego szkła, które zostało dodane do metakaolinu na etapie produkcji spoiwa. Analiza EDS nie wykazała obecności wapnia, który jest jednym z głównych składników cementu portlandzkiego.

Tabela 55. Wyniki analizy EDS zaprawy 50 MK

Numer analizy	Koncentracja atomów		
	Si	Na	Al
D0 5180	2.96	0.58	x
D0 5181	4.25	0.71	0.68
D0 5182	0.27		
D0 5183	0,56		0,22

W tabeli powyżej (**Tabela 55**) przedstawiona została koncentracja atomów. Punkty D0 5180 i 81 charakteryzują się występowaniem sodu. Są to cząsteczki sproszkowanego szkła, które zostało dodane do metakaolinu na etapie produkcji spoiwa. Analiza EDS nie wykazała obecności wapnia, który jest jednym z głównych składników cementu portlandzkiego.

6.8.1.6 Wnioski

Analogicznie do poprzednich wyników badań przeprowadzonych w ramach pracy doktorskiej, dodatek w postaci płatków PET pogorszył właściwości mechaniczne zapraw. Jednakże substytucja cementu spoiwem, o właściwościach geopolimerowych, załagodziła negatywny wpływ tworzywa sztucznego. Obecność metakaolinu spowodowała zagęszczenie struktury w strefie ITZ, a mianowicie pomiędzy zaczynem a kruszywem naturalnym i odpadowym.

Zaprawa 10 MK + PET uzyskała taką samą wytrzymałość na ściskanie jak zaprawa kontrolna, jednocześnie przy niższej gęstości. Jednakże badanie nie potwierdza tezy pierwszej, postawionej w rozdziale 4.2, ze względu na fakt obniżenia wytrzymałości na ściskanie po dodaniu płatków PET do zaprawy 10 MK. Jest to zaprawa, przy której produkcji do atmosfery zostanie uwolniona mniejsza ilość dwutlenku węgla w porównaniu do tradycyjnej, a to dzięki zastąpieniu cementu metakaolinem. Należy dodać, że zaprawy nie zostały poddane działaniu aktywatorów, które zwiększyłyby wytrzymałość próbek oraz nie zastosowano sezonowania w podwyższonej temperaturze, co korzystnie wpłynęłoby na spoiwo geopolimerowe.

6.8.2 Zaprawy geopolimerowe z dodatkiem różnych aktywatorów

Badanie przeprowadzono w celu doboru odpowiedniego rodzaju aktywatora do spoiwa na bazie metakaolinu, który wykorzystany był poprzednim badaniem. Wyniki jednak okazały się niesatysfakcjonujące, dlatego w kolejnych podejściach zrezygnowano z procentowego i molowego stężenia aktywatora i skupiono się, aby stosunek $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ był zbliżony do badań przeprowadzonych przez innych badaczy.

W niniejszym badaniu metakaolin aktywowany był za pomocą 5% roztworu NaOH (N), 5% Na_2SiO_3 (SW), 5% (NaOH + Na_2SiO_3) oraz takim samym zestawem roztworów, natomiast o zwiększonym stężeniu 5 M. Wykonano 2 warianty badania, a mianowicie w połowie próbek

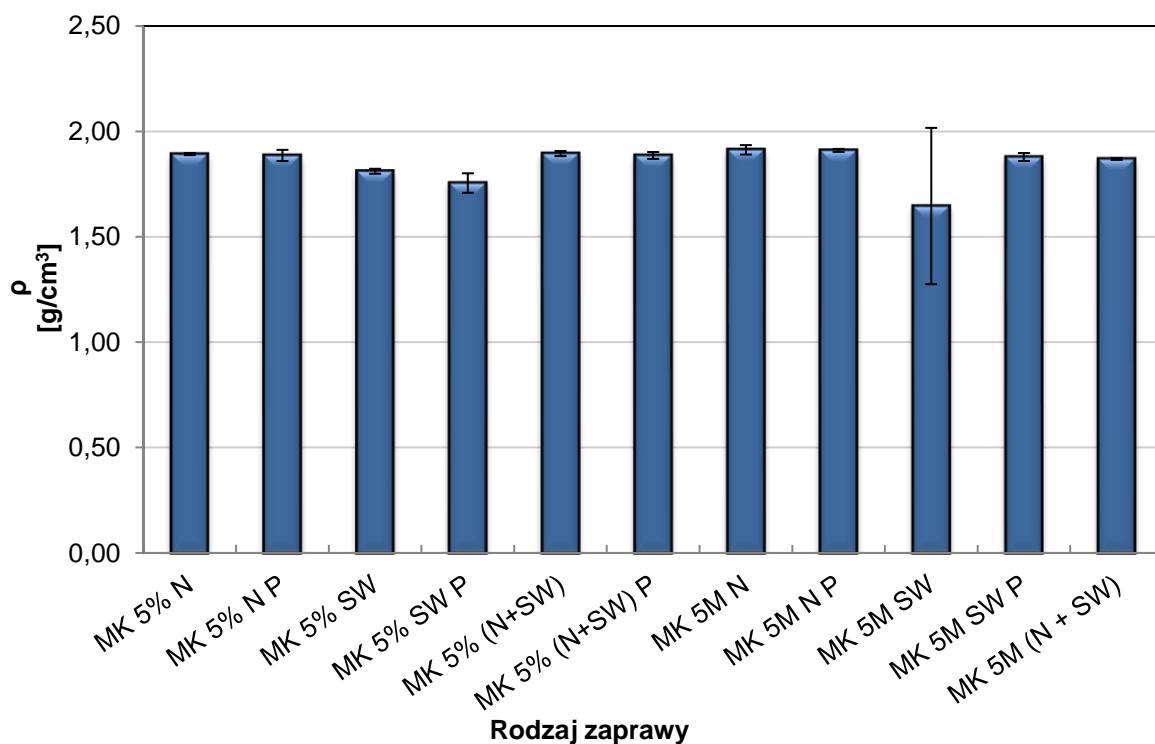
kruszywo naturalne zastąpiono płatkami PET (**P**) w 5% objętości piasku. Charakterystyka zapraw została przedstawiona poniżej (**Tabela 56**).

Tabela 56. Charakterystyka zapraw, zaprawy geopolimerowe

Nazwa zaprawy	Spoivo	Ilość PET [%]	Rodzaj aktywatora	Stężenie aktywatora
MK 5% N	Metakaolin	0	NaOH	5%
MK 5% N P		5		
MK 5% SW		0	Na ₂ SiO ₃	
MK 5% SW P		5		
MK 5% (N+SW)		0	NaOH + Na ₂ SiO ₃	
MK 5% (N+SW) P		5		
MK 5M N		0	NaOH	5M
MK 5M N P		5		
MK 5M SW		0	Na ₂ SiO ₃	
MK 5M SW P		5		
MK 5M (N+SW)		0	NaOH + Na ₂ SiO ₃	

6.8.2.1 Gęstość

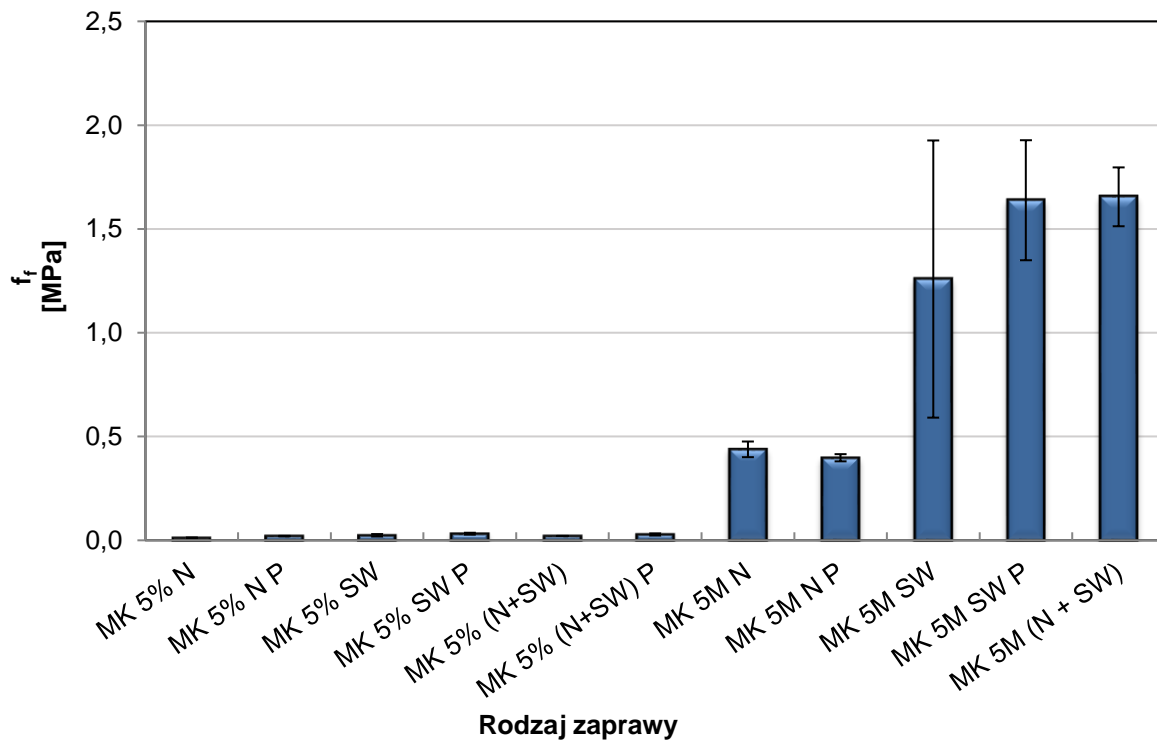
Wykres (**Rys. 115**) pokazuje, że gęstość stwardniałych zapraw jest znacznie niższa w porównaniu do zapraw cementowych (około 2,3 g/cm³) oraz gdy 50% zastąpiono metakaolinem (około 2,1 g/cm³).



Rys. 115. Gęstość zapraw ze spoivem MK w zależności od zastosowanego aktywatora

6.8.2.2 Wytrzymałość na zginanie

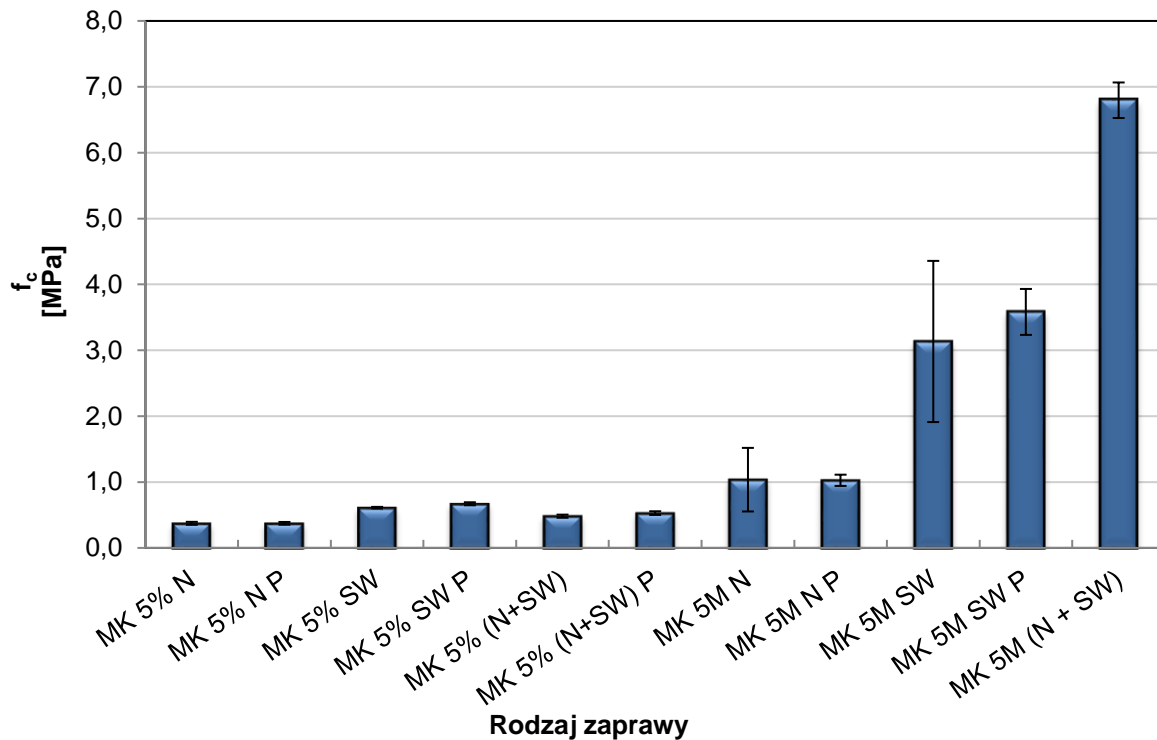
Wykres (**Rys. 116**) pokazuje, że zaprawy aktywowane 5% roztworami nie uzyskały wytrzymałości na zginanie $>0,2$ MPa. Gdy aktywatorem były roztwory 5 molowe, wyniki prezentowały się korzystniej. Jednak rezultaty w okolicach 2 MPa są niemal 4-krotnie niższe niż w przypadku zapraw cementowych.



Rys. 116. Wytrzymałość na zginanie zapraw ze spoiwem MK w zależności od zastosowanego aktywatora

6.8.2.3 Wytrzymałość na ściskanie

Wyniki przedstawione na wykresie (**Rys. 117**) pokazują, że jedynie aktywator NaOH + Na₂SiO₃ o stężeniu 5 M uzyskał rezultat > 5 MPa, co daje podstawy do dalszych badań.



Rys. 117. Wytrzymałość na ściskanie zapraw ze spoiwem MK w zależności od zastosowanego aktywatora

6.8.2.4 Wnioski

Wykresy przedstawiające wytrzymałość próbek pokazują, że jedynie aktywator 5-molowego roztworu szkła wodnego i wodorotlenku sodu jest w stanie aktywować zaprawy, których spoiwem jest metakaolin z dodatkiem sproszkowanego szkła. Co ciekawe, przy tak niskich wytrzymałościach dodatek tworzywa PET nie wpływał negatywnie na wytrzymałość zapraw. Nie potwierdzałyby to postawionej hipotezy, dotyczącej braku różnic pomiędzy zaprawami cementowymi, a aktywowanymi alkalicznie, zawierającymi tworzywo sztuczne.

Dodatkowo po 28 dniach przechowywania w warunkach laboratoryjnych na powierzchni próbek zaczęły się wytrącać kryształki, tworząc na powierzchni nalot (Rys. 118).



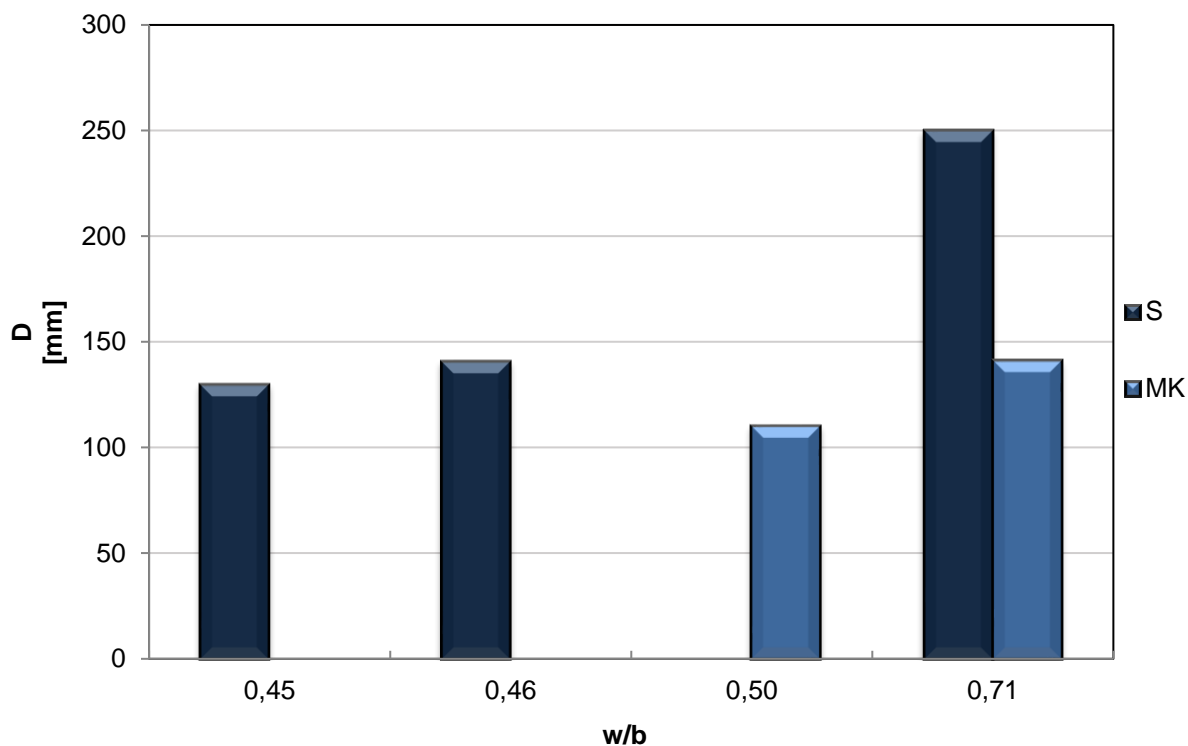
Rys. 118. Zaprawa MK 5M N po 28 dniach od wykonania

Z tego powodu w kolejnych badaniach zmieniono podejście do ilości aktywatora w zaprawach. Starano się również zmniejszyć stosunek wody do spoiwa, ze względu na jego negatywny wpływ na wytrzymałość zapraw.

6.8.3 Zaprawy aktywowane alkalicznie

6.8.3.1 Dobór wskaźnika w/b

Ze względu na znaczną różnicę w powierzchni właściwej metakaolinu oraz mielonego żużla postanowiono tak dobrać wskaźnik wodny-spoiwowy (w/b), aby konsystencja obu zapraw była taka sama. **Rys. 119** przedstawia wyniki otrzymane za pomocą stolika rozplywu.



Rys. 119. Średnica rozplywu mieszanek, w zależności od rodzaju spoiwa

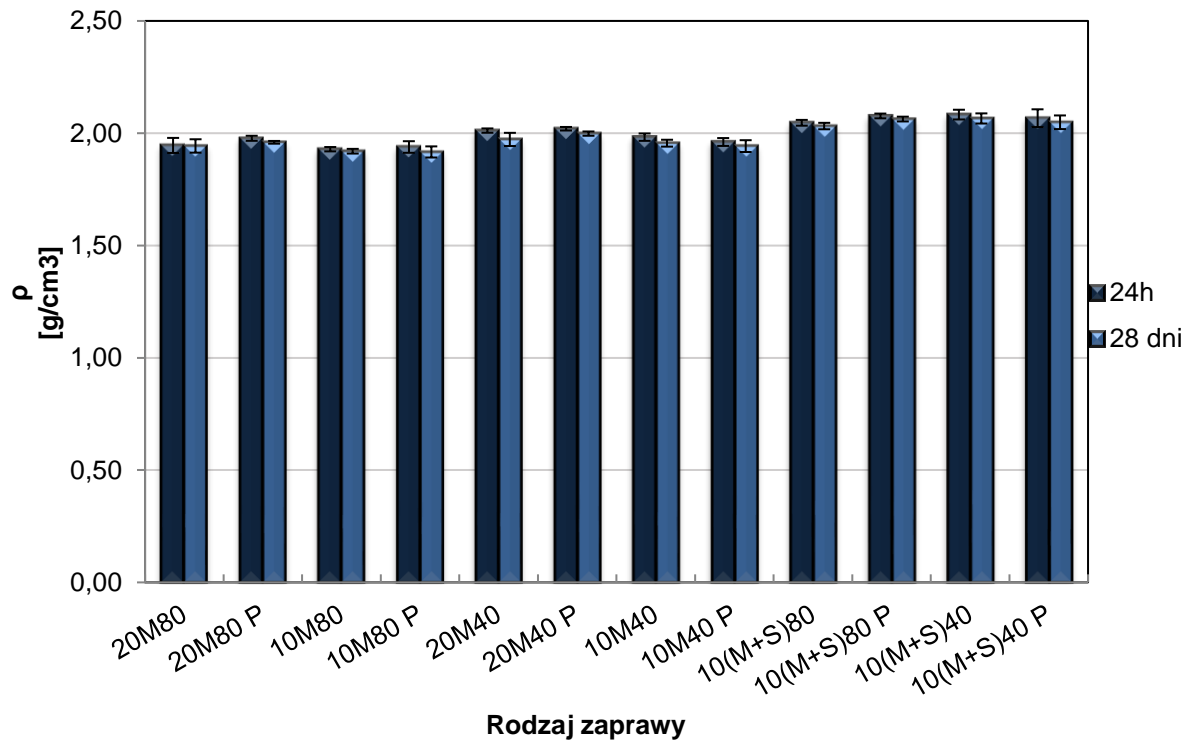
Ponieważ wcześniej ustalono wskaźnik $w/b=0,71$ dla zapraw zawierających metakaolin, starano się tak dobrać ilość wody, aby konsystencja zapraw zawierających żużel była taka sama. Jak widzimy na wykresie powyżej (**Rys. 119**) udało się otrzymać taki sam rozplyw zaprawy żużlowej i na bazie metakaolinu, gdy wskaźnik wynosił $w/b=0,46$ dla tej pierwszej. Poniżej zamieszczono parametry poszczególnych zapraw (**Tabela 57**).

Tabela 57. Charakterystyka zapraw, kompozyty aktywowane alkalicznie

Nazwa zaprawy	Spoivo	w/b	Aktywator	Ilość aktywatora	Ilość PET	Temperatura przez 12 h
20M80	Metakaolin	0,71	NaOH + Na ₂ SiO ₃	20	0	80
20M80 P					5	
10M80				10	0	40
10M80 P					5	
20M40				20	0	40
20M40 P					5	
10M40				10	0	40
10M40 P					5	
10(M+S)80	Metakaolin + mielony granulowany żużel wielkopiecowy	0,46		20	0	80
10(M+S)80 P					5	
10(M+S)40				10	0	40
10(M+S)40 P					5	
20S80	Mielony granulowany żużel wielkopiecowy			20	0	80
20S80 P					5	
10S80				10	0	40
10S80 P					5	
20S40				20	0	40
20S40 P					5	
10S40				10	0	40
10S40 P					5	
20S20				20	0	20

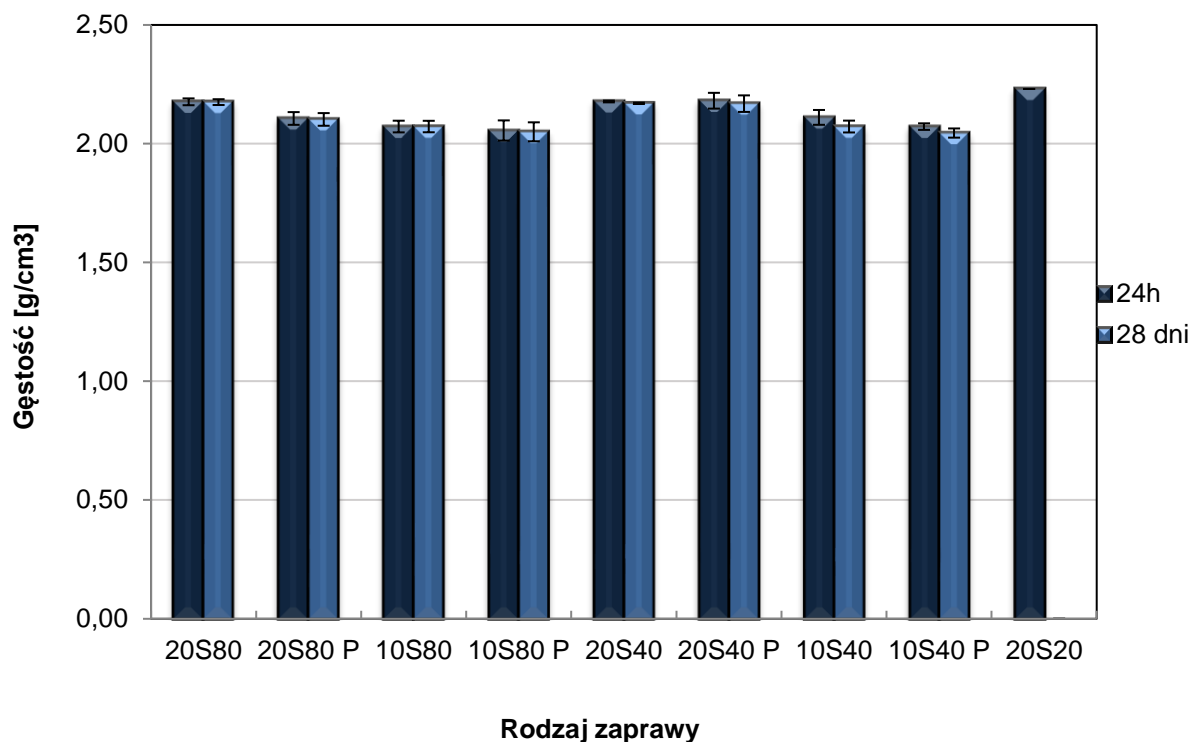
6.8.3.2 Gęstość

Zaprawy były dwukrotnie ważone i mierzone tuż po rozformowaniu oraz po 28 dniach od zarobienia, przed badaniem wytrzymałości na zginanie. Wyniki zostały przedstawione na wykresie poniżej (**Rys. 120**).



Rys. 120. Gęstość zapraw, spoiwo metakaolin oraz GGBFS

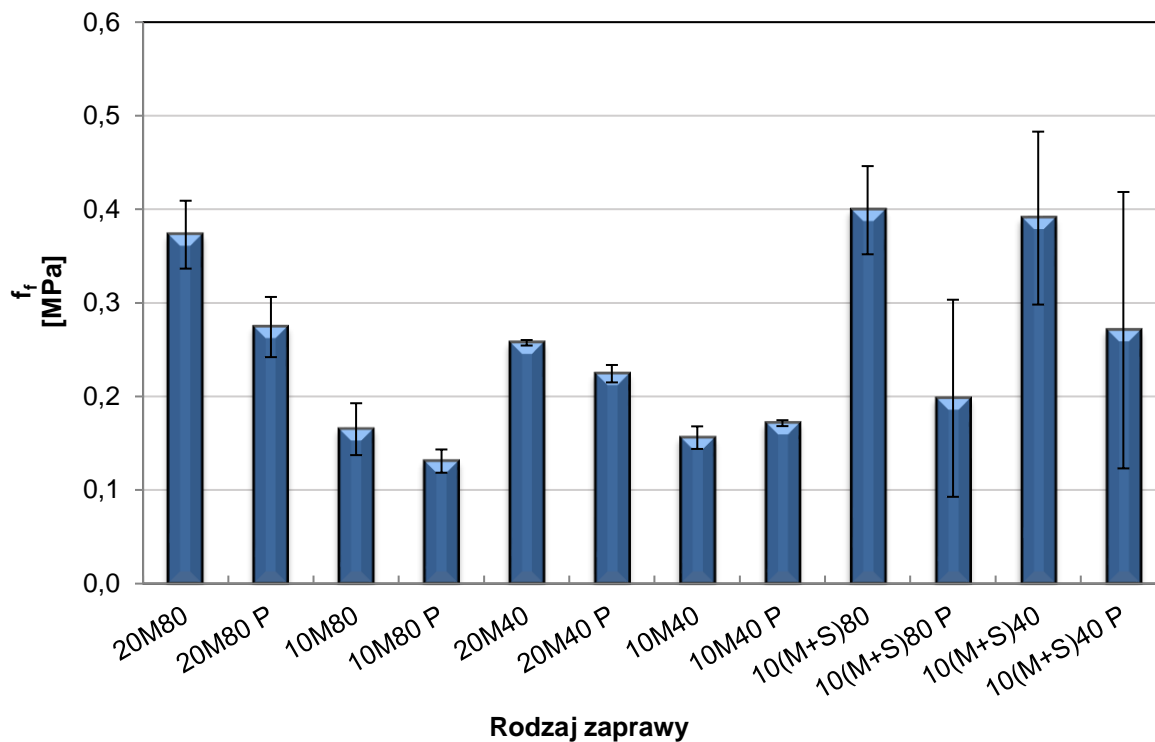
Gęstość zapraw, których spoiwem był metakaolin nie zmieniała się przy zmianie ilości aktywatora. Co ciekawe, dodatek w postaci płatków PET zwiększał gęstość zapraw za wyjątkiem beleczek 10M40 oraz 10(M+S)40. Gęstość zmieniła się o około 12% w przypadku, gdy spoiwem była mieszanka metakaolinu i żużla, zarówno dla mniejszej, jak i większej ilości aktywatora.



Rys. 121. Gęstość zapraw, spoiwo mielony granulowany żużel wielkopiecowy

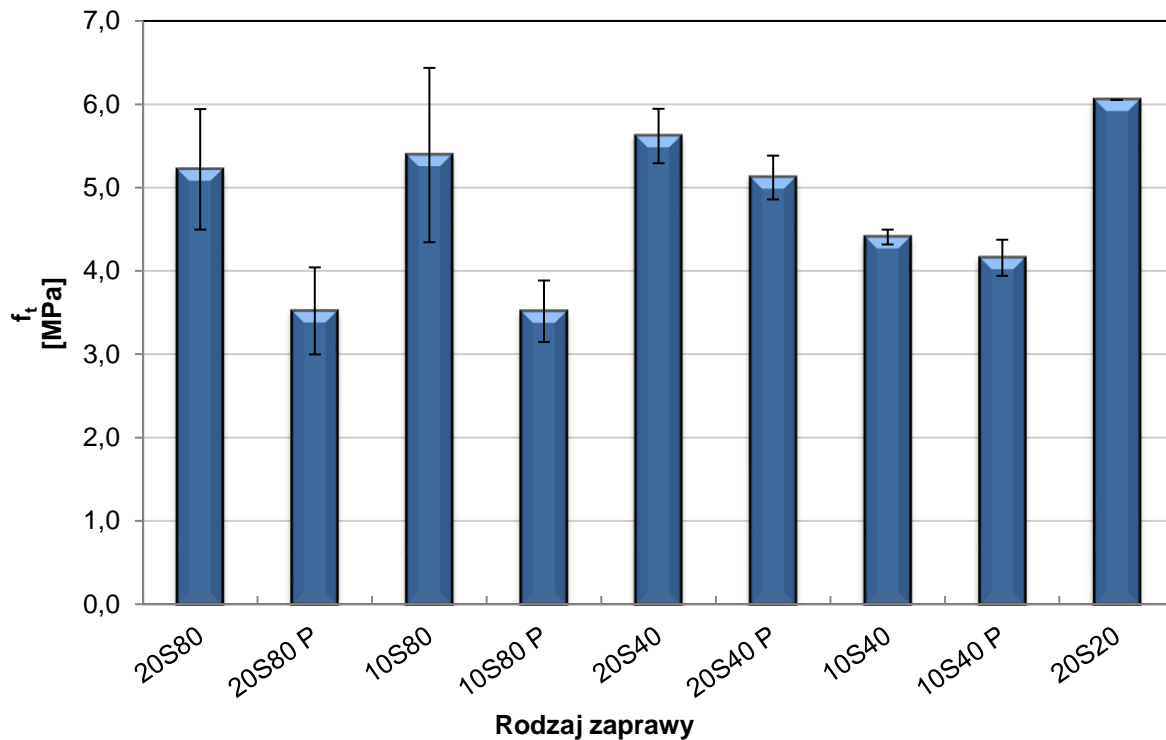
Gęstość zapraw, których spoiwem był wyłącznie granulowany żużel wielkopiecowy przedstawiono na wykresie powyżej (**Rys. 121**). Próbkę przechowywaną od momentu zarobienia w temperaturze pokojowej (20S20) wykazała się zwiększoną gęstością w porównaniu do wszystkich zapraw poddanych działaniu wyższej temperatury, chociaż spadek tego parametru dla 20S80 oraz 20S40 wynosił zaledwie 2%. Dla próbek z 20% zawartością aktywatora (20S40 i 20S80) gęstość była identyczna, niezależnie od temperatury przechowywania. Natomiast, gdy zmniejszono ilość aktywatora do 10%, to gęstość zmalało o 5% dla obu przypadków. Próbki przechowywane przez pierwsze 12 godzin w temperaturze 40°C delikatnie zmniejszyły gęstość po 27 dniach sezonowania w temperaturze pokojowej.

6.8.3.3 Wytrzymałość na zginanie



Rys. 122. Wytrzymałość na zginanie zapraw, spoiwo metakaolin oraz GGBFS

Rys. 122 prezentuje wyniki wytrzymałości na zginanie po 28 dniach od wykonania zapraw. Niestety zaprawy ze spoiwem MK nie wykazały praktycznie żadnej wytrzymałości na zginanie. Co ciekawe, gdy spoiwo składało się w 50% z żużla wielkopiecowego, nie wpływało to na znaczną poprawę wytrzymałości, jak można by się spodziewać.

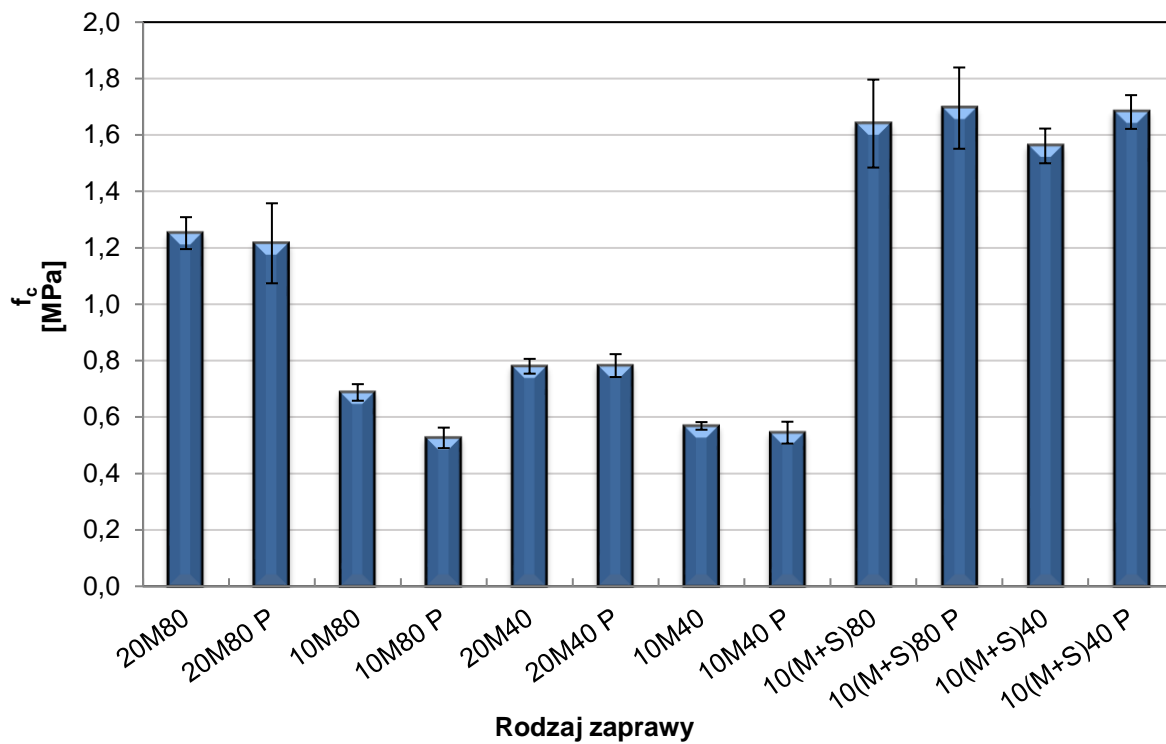


Rys. 123. Wytrzymałość na zginanie zapraw, spoiwo GGBFS

Wykres (**Rys. 124**) przedstawia wytrzymałość na zginanie zapraw, których spoiwem był mielony granulowany żużel wielkopiecowy. Wytrzymałość na zginanie jest zbliżona do próbek, których spoiwem był wyłącznie cement CEM I, jednak w dalszym ciągu wyniki są niższe o około 30%.

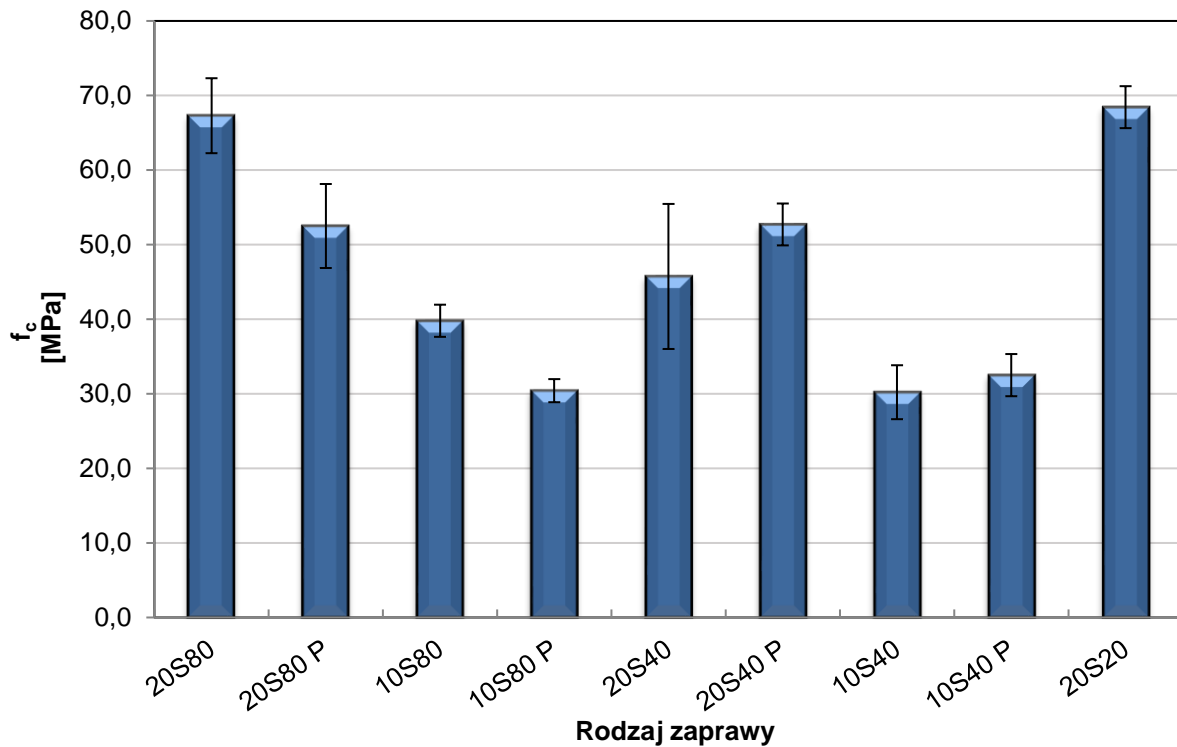
Najwyższą wytrzymałość na zginanie osiągnęła próbka z 20% ilością aktywatora, sezonowana w temperaturze pokojowej. Możemy zaobserwować, że zastąpienie kruszywa naturalnego płatkami PET skutkowało obniżeniem wytrzymałości na zginanie. Regresja była bardziej znamienna dla zapraw, które poddane były oddziaływaniu temperatury 80°C. Dla próbek 20S80 + P spadek wytrzymałości wyniósł 33%, a dla 10S80 + P 35%. Z kolei dla zapraw, które przechowywane były w temperaturze 40°C przez pierwsze 12 godzin, wytrzymałość na ściskanie zmniejszyła się o 9% w przypadku 20S40 + P oraz o 6% dla zaprawy 10S40 + P.

6.8.3.4 Wytrzymałość na ściskanie



Rys. 124. Wytrzymałość na ściskanie zapraw, spoiwo metakaolin oraz GGBFS

Wytrzymałość na ściskanie zapraw (**Rys. 124**), których spoiwem był sam metakaolin oraz jego mieszanka z mielonym żużlem, również wypadła znacznie poniżej oczekiwań, w dodatku była niższa niż zaprawa aktywowana przy pomocy 5M roztworu $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$, bez udziału temperatury (**Rys. 117**).



Rys. 125. Wytrzymałość na ściskanie zapraw, spoiwo GGBFS

Adekwatnie do wyników wytrzymałości na zginanie, próbka sezonowana w temperaturze pokojowej osiągnęła najwyższy wynik, kiedy spoiwem był GGBFS (**Rys. 125**). Podobny rezultat osiągnęła zaprawa sezonowana w temperaturze 80°C przy 20% aktywatorze. Z drugiej strony zmiana temperatury sezonowania przez pierwsze 12 godzin na 40°C skutkowało obniżeniem wytrzymałości o 38%. Przy wykorzystaniu 10% aktywatora zredukowało wytrzymałość na ściskanie o 42% i 57% kolejno dla zapraw sezonowanych w 80°C i 40°C.

Substytucja piasku płatkami PET obniżyła wytrzymałość o około 24% w przypadku zapraw sezonowanych w temperaturze 80°C. Wbrew oczekiwaniom wytrzymałość zapraw, które przechowywane były w temperaturze 40°C, nie tylko nie uległa zredukowaniu, ale również wzrosła o 26% dla próbki 20S40 + P oraz o 6% dla 10S40 + P.

Przeprowadzono korelację w programie Excel, z pominięciem zaprawy 20S20. Zgodnie z wynikami zamieszczonymi w tabeli (**Tabela 58**) możemy stwierdzić, że ilość substancji stałych w aktywatorze wpływała znacząco na gęstość zapraw oraz na wytrzymałość na ściskanie. Co ciekawe korelacja nie wystąpiła w stosunku do wytrzymałości na zginanie. Zastąpienie kruszywa naturalnego płatkami PET miało negatywny wpływ na wytrzymałość na zginanie, natomiast w przeciwieństwie do wyników uzyskanych w poprzednich badaniach korelacja pomiędzy ilością tworzywa sztucznego a wytrzymałością na ściskanie była bardzo niska.

Tabela 58. Korelacja wyników dla zapraw, spoiwo granulowany żużel wielkopiecowy

	Aktywator	Temperatura	PET	Gęstość	Zginanie	Ściskanie
Aktywator	1					
Temperatura	0	1				
PET	0	0	1			
Gęstość	0,899	-0,134	-0,295	1		
Zginanie	0,321	-0,265	-0,691	0,647	1	
Ściskanie	0,864	0,292	-0,151	0,833	0,398	1

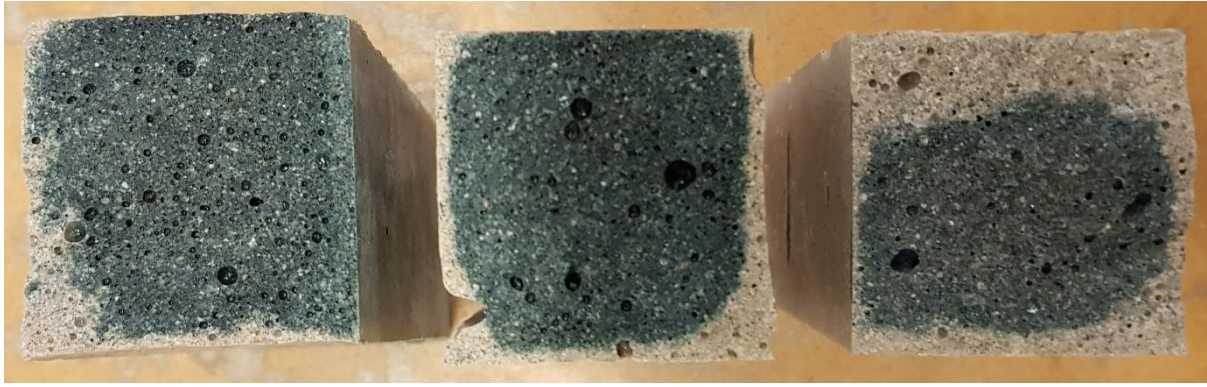
6.8.3.5 Analiza struktury, SEM

Zaprawy, których spoiwem był mielony granulowany żużel wielkopiecowy po rozformowaniu były częściowo zielone, kolor ten był bardziej intensywny dla zapraw sezonowanych w temperaturach 40°C i 20°C. Zdjęcia przedstawiają próbki po 24 godzinach (**Rys. 126b, c, d**) oraz 28 dniach (**Rys. 126a**). Kolor zielony całkowicie zniknął z powierzchni próbek po 28 dniach od ich zaformowania.



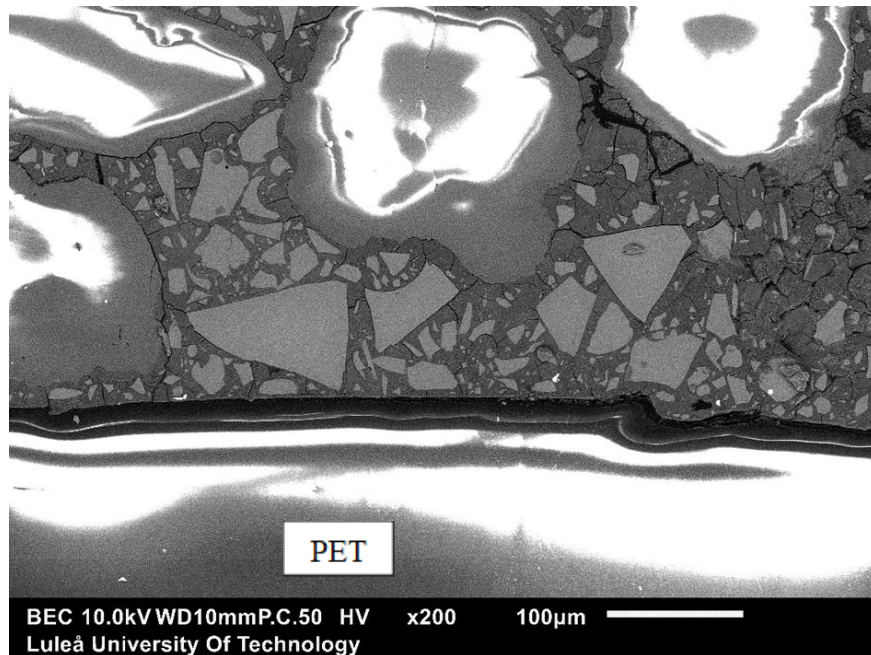
Rys. 126. Belecзки zapraw zawierających GGBFS: **a)** po 28 dniach od wykonania; **b)** po 24 godzinach od wykonania – 20S40 + P; **c i d)** po 24 godzinach od wykonania – 20S80

Po przeprowadzeniu badania wytrzymałości na zginanie można było zaobserwować zielony kolor w centralnej części rozłamów, mniej intensywny dla próbek poddanych działaniu temperatury 80°C (**Rys. 127**).

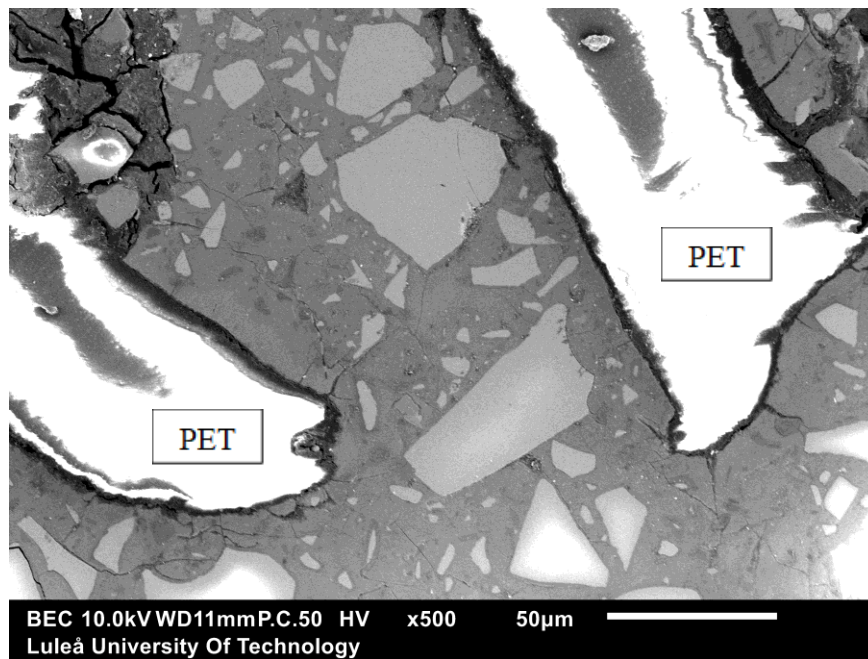


Rys. 127. Zaprawy po badaniu wytrzymałości na zginanie, od lewej 20S20, 20S40, 20S80

Poniżej przedstawiono zdjęcia zapraw uzyskane za pomocą SEM (**Rys. 128**, **Rys. 129**). Możemy zaobserwować, że mniej spękań występuje przy płatkach PET w przypadku zapraw dojrzewających w temperaturze 40°C. Wraz ze wzrostem temperatury ilość spękań wizualnie znacznie się powiększyła.



Rys. 128. Mikrostruktura zaprawy 20S40 P



Rys. 129. Mikrostruktura zaprawy 20S80 P

Zdjęcia wykonane przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego analizowano za pomocą programu ImageJ. Poddany analizie wycinek zapraw zawierających tworzywo sztuczne (20S40P oraz 20S80P) obejmował obszar przy płatkach PET, natomiast same tworzywo wykluczono z analizy, ze względu na występujące refleksy na ich powierzchni.

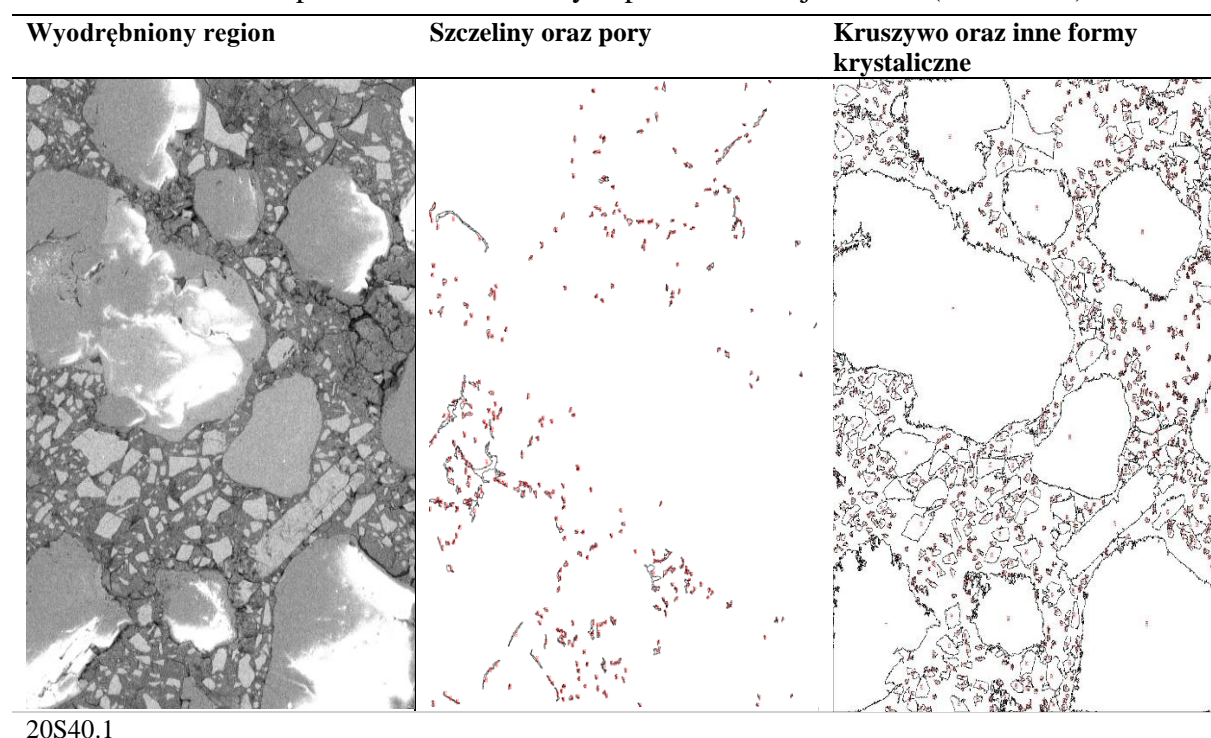
W początkowej fazie analizy wyodrębniono najciemniejsze odcienie, w celu zliczenia powierzchni rys, spękań oraz szczelin występujących w strukturze zapraw. Z obliczeń wykluczono elementy, których średnica była mniejsza niż $1 \mu\text{m}^2$. Następnie zaznaczono najjaśniejsze obszary i zliczono całkowitą powierzchnię form krystalicznych, z czego osobno wyznaczono powierzchnię kruszywa. Pozostała powierzchnia została określona jako homogeniczna struktura. W tabeli (Tabela 59) zestawiono powierzchnię elementów zapraw poszczególnych próbek.

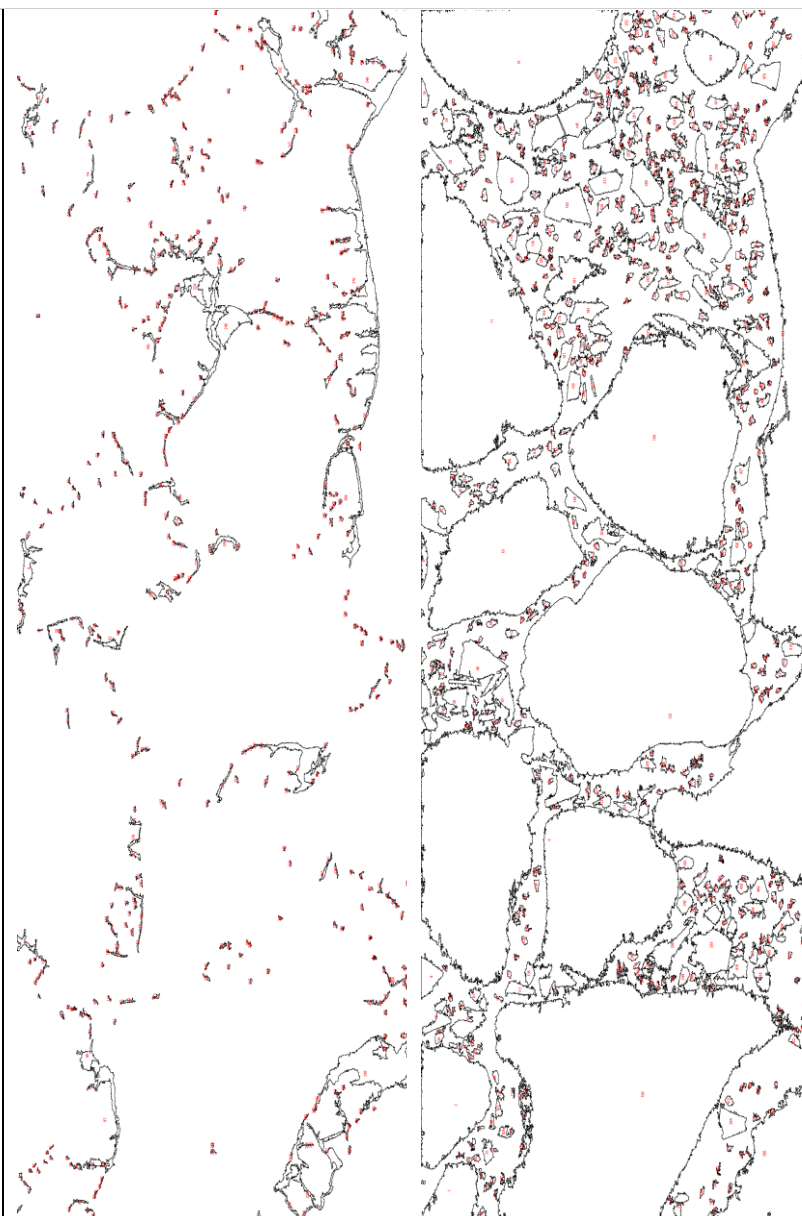
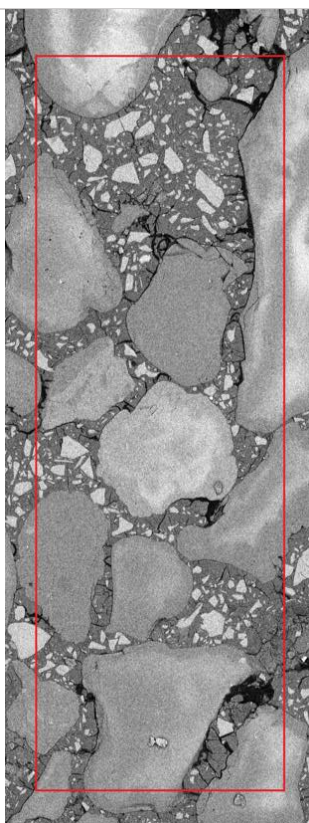
Tabela 59. Analiza zdjęć SEM zapraw za pomocą programu ImageJ

Rodzaj próbeki	Obszar [mm^2]	Homogeniczna struktura [%]	Szczeliny i pory [%]	Formy krystaliczne [%]	Kruszywo [%]
20S40.1	0,486	43,0	1,2	32,8	23,0
20S40.2	0,753	41,8	3,3	29,7	25,2
20S40.3	0,753	42,0	3,1	28,6	26,3
20S80.1	0,753	38,7	4,1	30,0	27,2
20S80.2	0,455	53,8	4,1	28,7	13,4
20S80.3	0,011	75,2	2,3	22,5	0,0
20S40P.1	0,052	69,0	1,5	11,4	18,1
20S40P.2	0,011	84,7	1,2	14,1	0,0
20S80P.1	0,013	54,3	2,4	43,3	0,0
20S80P.2	0,052	45,6	6,0	22,0	26,4

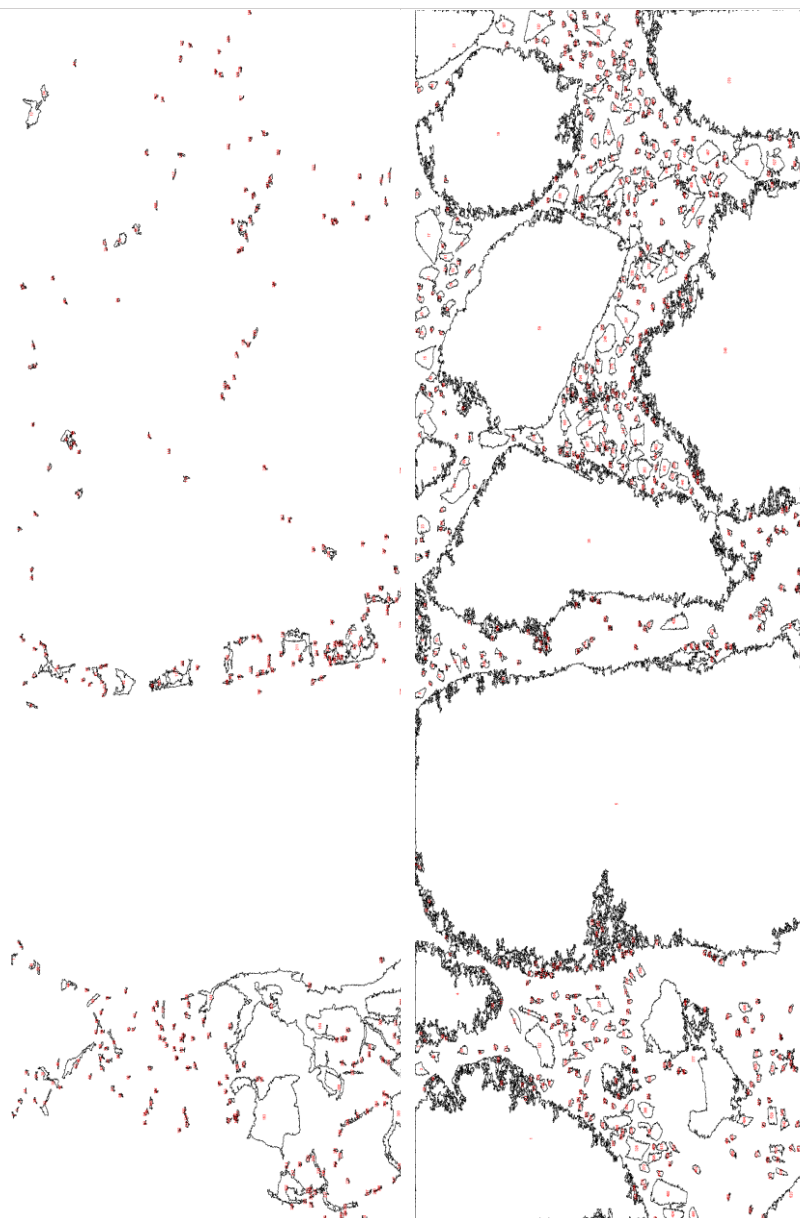
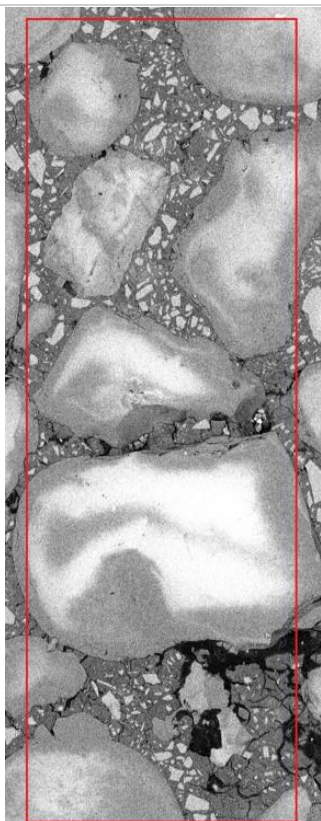
W tabeli (**Tabela 60**) przedstawiono analizowane obszary zapraw oraz załączono wydruki z programu ImageJ.

Tabela 60. Graficzne przedstawienie analizy zaprezentowanej w tabeli (**Tabela 59**)

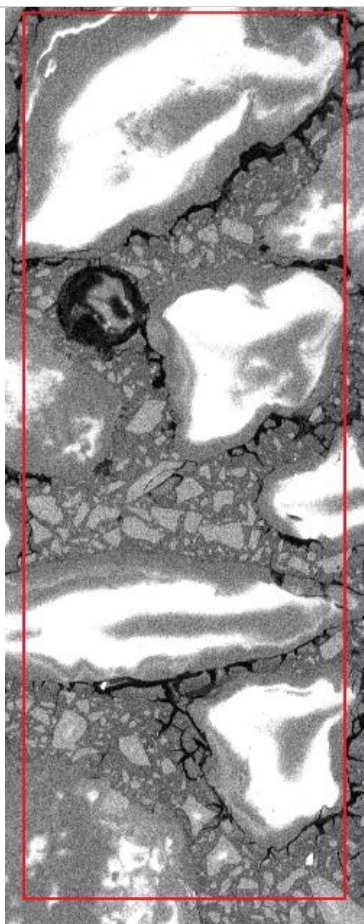




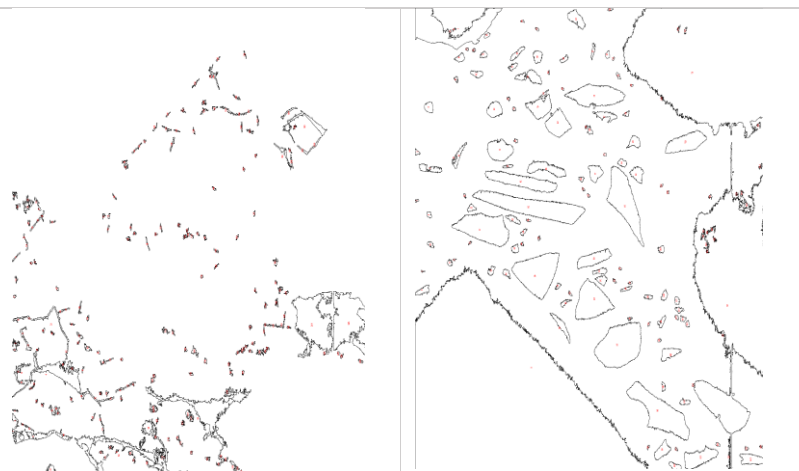
20S40.2



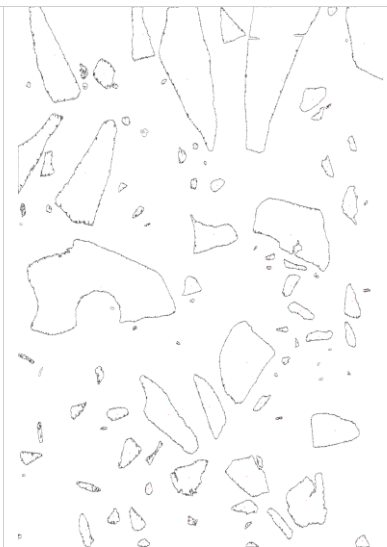
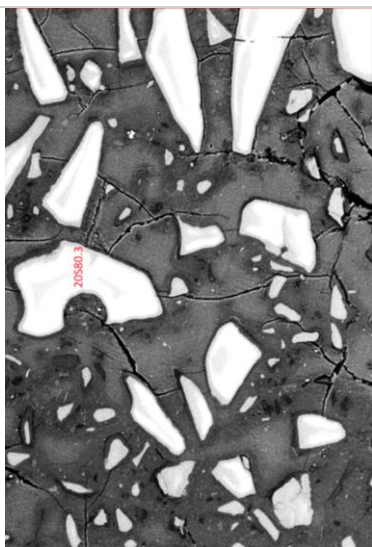
20S40.3



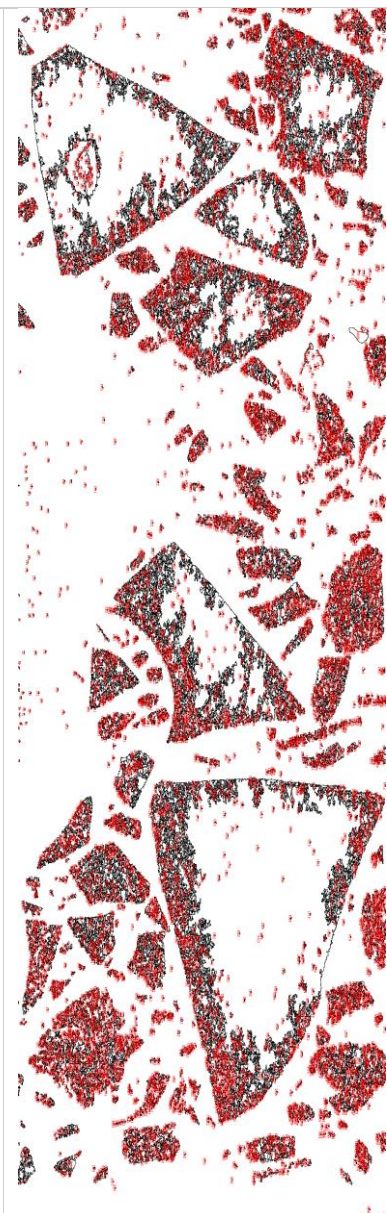
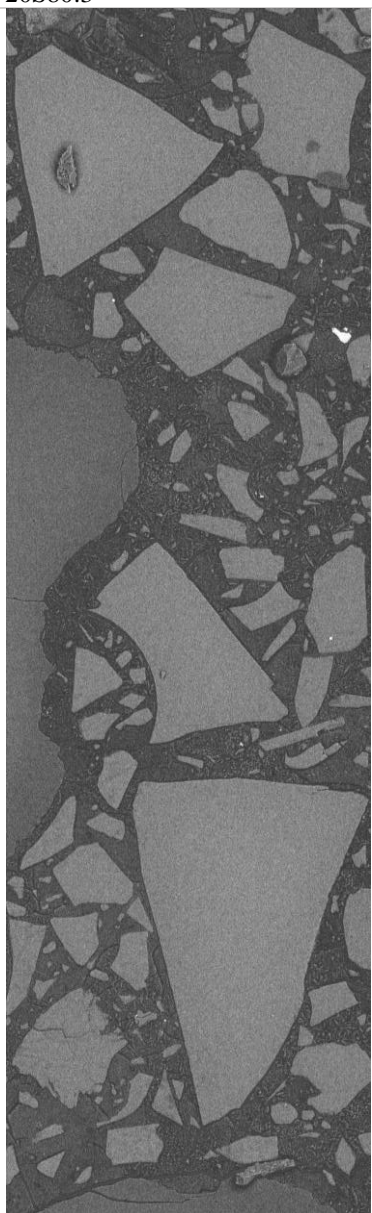
20S80.1



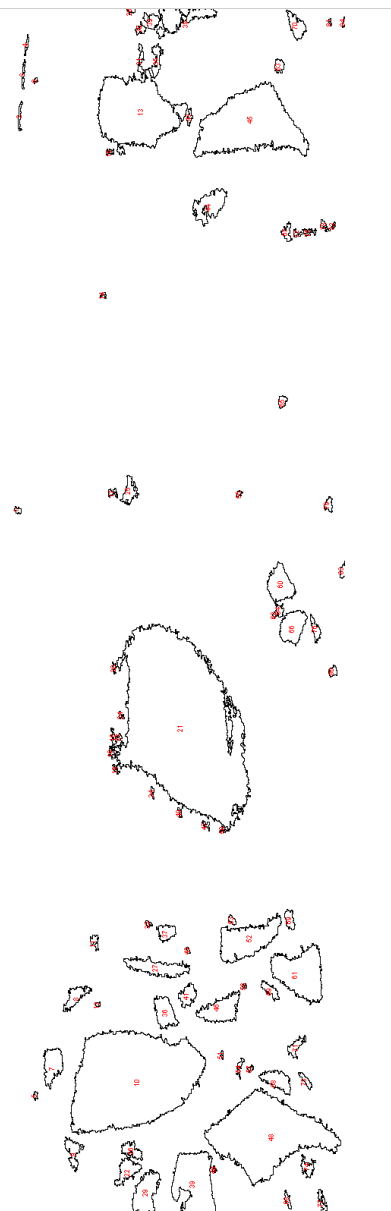
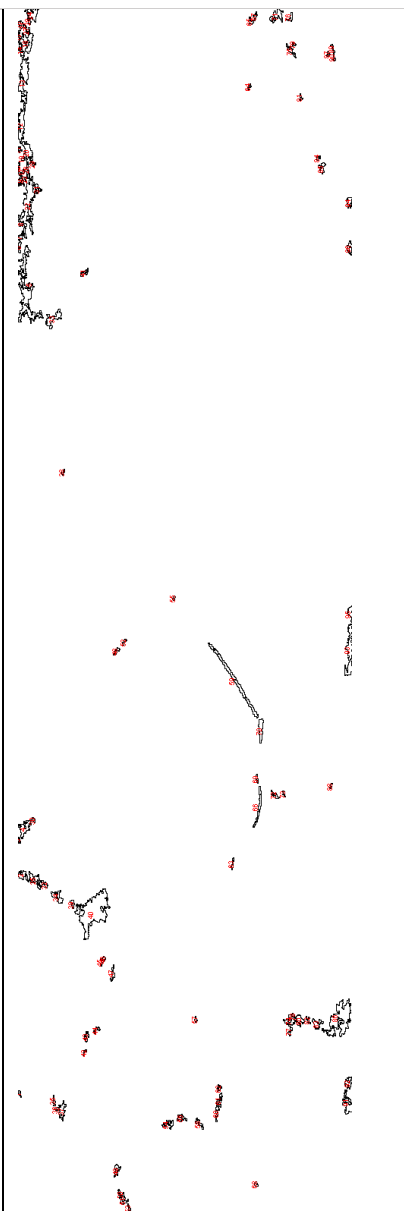
20S80.2



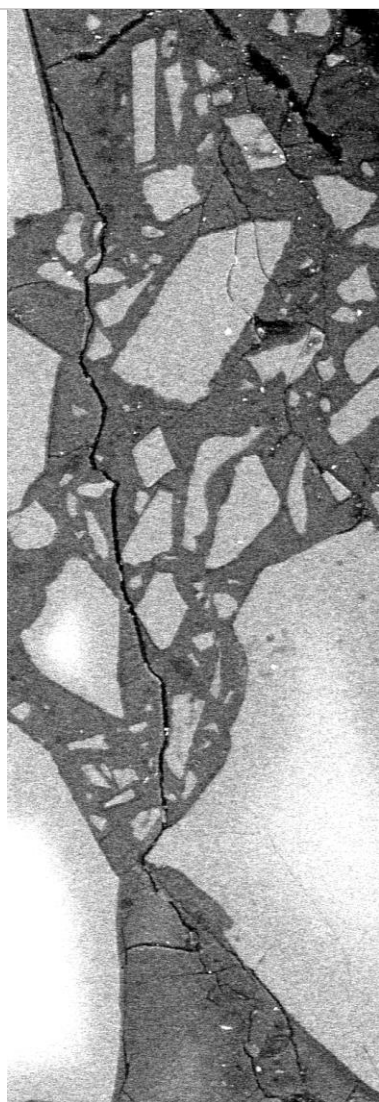
20S80.3



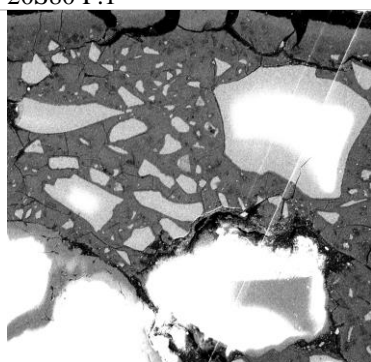
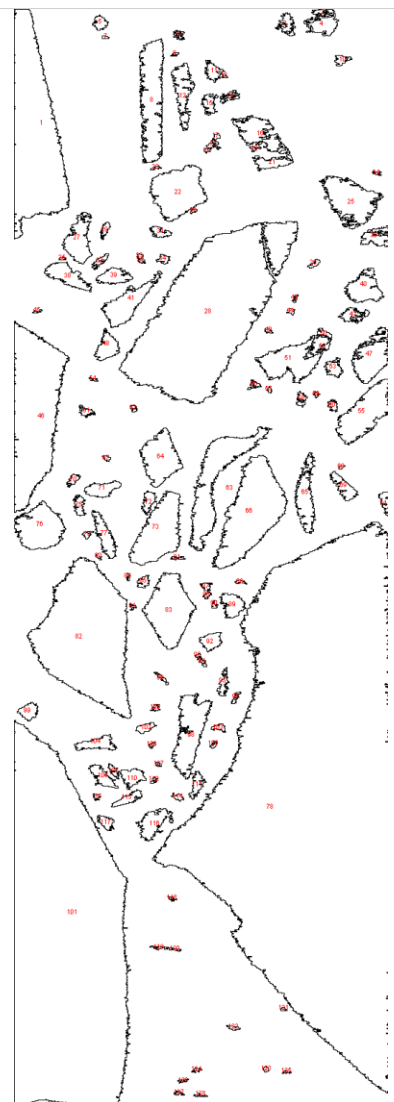
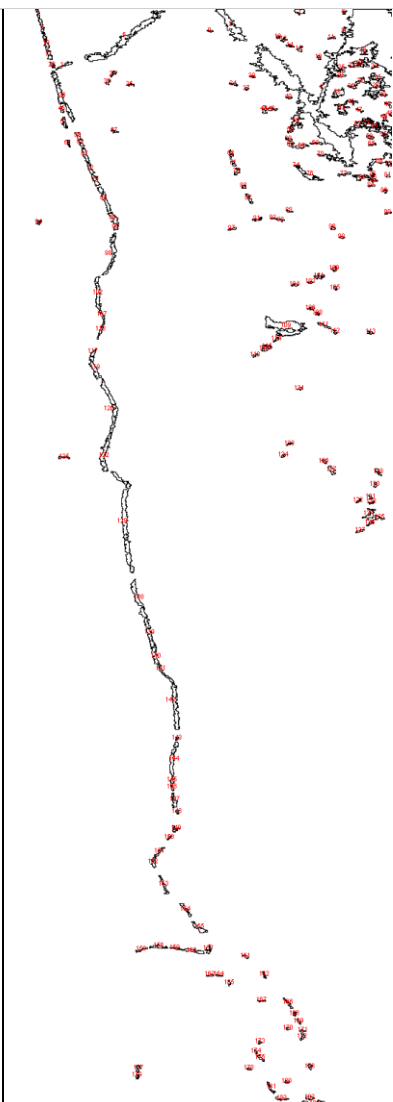
20S40 P.1



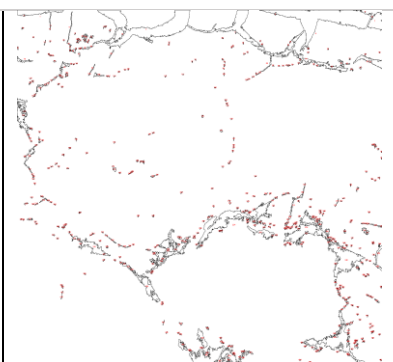
20S40 P.2



20S80 P.1



20S80 P.2

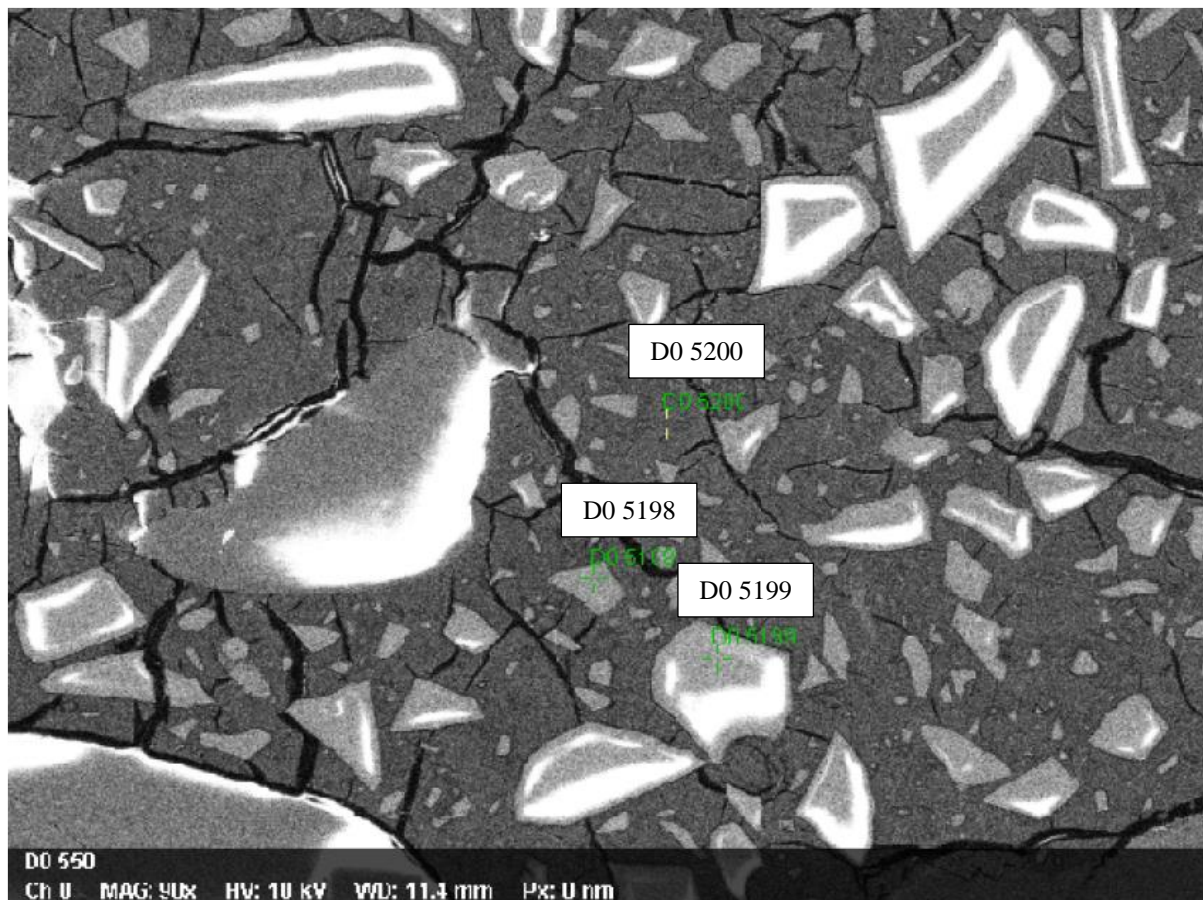


Zgodnie z analizą literatury, zwiększona temperatura przechowywania próbek wpłynęła na eskalację ilości oraz rozmiaru porów. Próbki po 12 godzinach w 40°C charakteryzowały się mniejszą ilością szczelin czy porów kapilarnych w porównaniu do zapraw przechowywanych w 80°C. Najbardziej jest to widoczne w strefie pomiędzy zaczynem a kruszywem z tworzywa

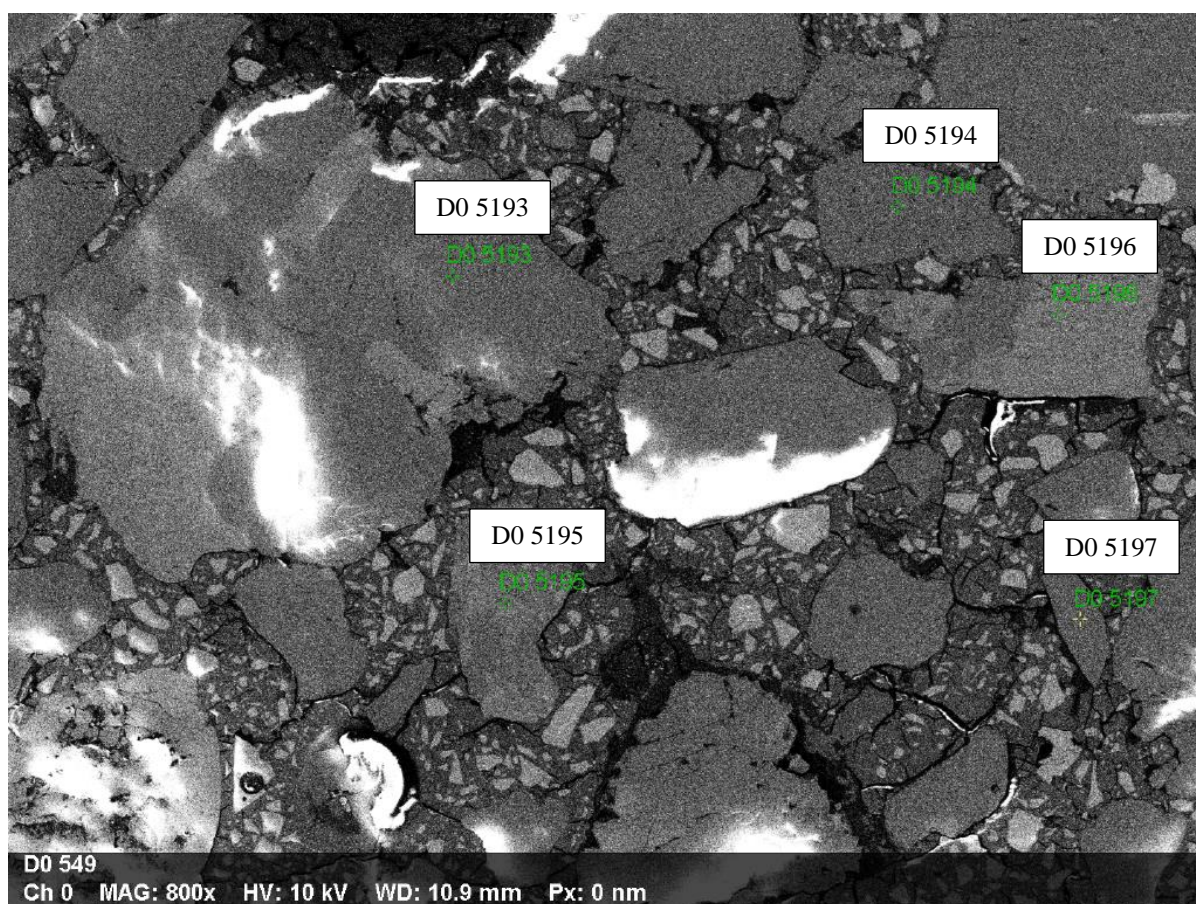
sztucznego, w strefie ITZ. W okolicy płatków PET zaczyn jest bardziej homogeniczny dla zaprawy 20S40 + P.

6.8.3.6 Analiza EDS

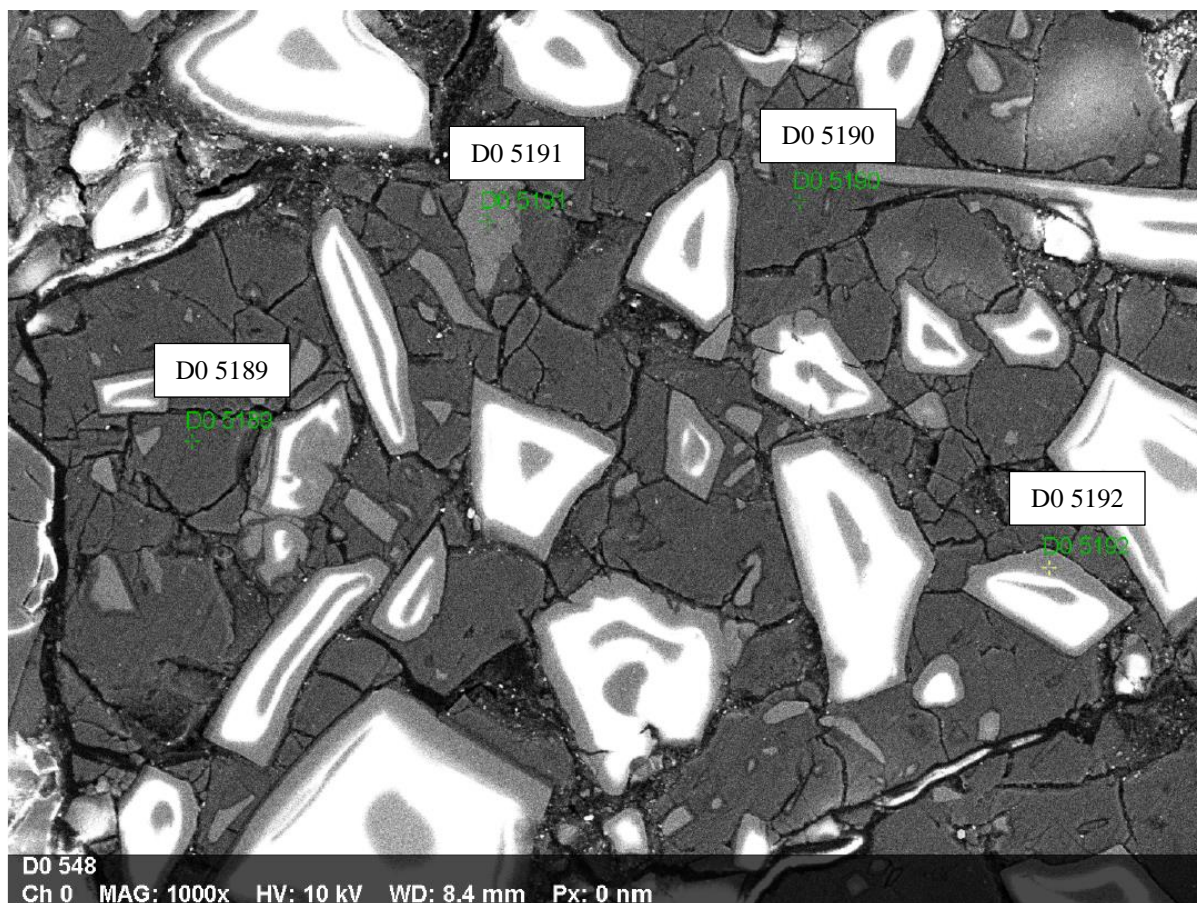
Do badania próbek za pomocą spektrometru wybrano zaprawę 20S20. Celem była analiza cząsteczek, pojawiających się w zaprawach zawierających mielony granulowany żużel wielkopiecowy. Rysunki (**Rys. 130**, **Rys. 131**, **Rys. 132**) przedstawiają lokalizację analizowanych punktów.



Rys. 130. Analiza EDS zaprawy 20S20.1



Rys. 131. Analiza EDS zaprawy 20S20.2



Rys. 132. Analiza EDS zaprawy 20S20.3

Tabela poniżej (**Tabela 61**) przedstawia wyniki uzyskane za pomocą spektrometru. W tabeli pominięto pierwiastki węgla oraz tlenu.

Tabela 61. Analiza EDS zaprawy 20S20

Nr rys.	Numer analizy	Koncentracja atomów [%]					Ca/Si	Al/Si
		Na	Mg	Al	Si	Ca		
Rys. 130	D0 5198		2,10	1,42	4,60	1,69	0,37	0,31
	D0 5199		1,85	1,28	5,05	1,56	0,31	0,25
	D0 5200	3,04	0,84	0,67	5,60	2,11	0,38	0,12
Rys. 131	D0 5193					6,65		0,00
	D0 5194	3,22		3,01		14,49		0,21
	D0 5195			2,57		13,17		0,20
	D0 5196			2,18		7,88		0,28
Rys. 132	D0 5197					7,36		
	D0 5189	3,57	1,36	1,13	6,45	3,82	0,59	0,18
	D0 5190	3,81	0,82	0,79	5,59	3,19	0,57	0,14
	D0 5191	3,05	2,70	2,13	6,30	3,37	0,53	0,34
	D0 5192	2,23	0,58	0,85	4,99	1,28	0,26	0,17

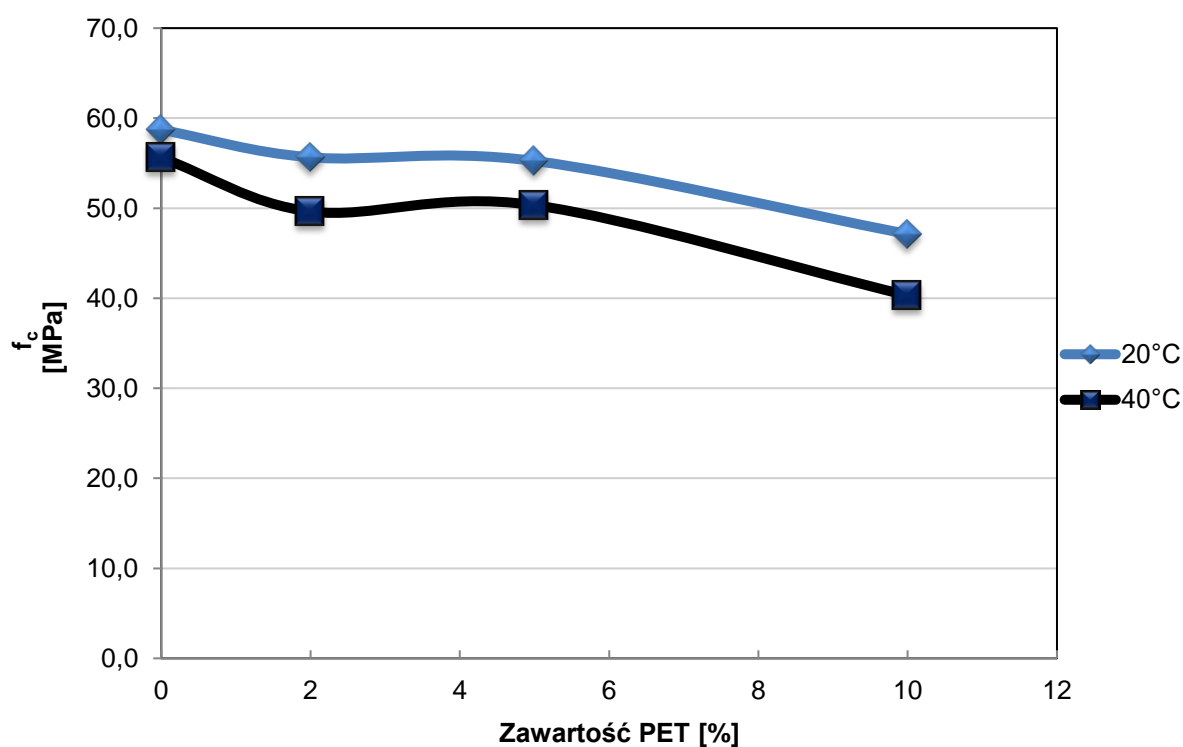
Homogeniczna struktura, analizowana w punktach D0 (5200, 5189-5192), to najprawdopodobniej faza C-(N)-A-S-H. Możemy zaobserwować, że punkty, w których spektrometr wykrył większe ilości sodu (D0 5200, D0 5194, D0 5189 oraz D0 5190) mają ciemniejszy odcień, co pokrywa się z analizą literatury. Również stosunek Ca/Si jest niższy niż

w przypadku próbek zawierających jedynie spoiwo cementowe (**Tabela 50**), a Na/Ca oscyluje w granicach 1, co również jest zgodne z analizą literatury [146]. Wysoka zawartość magnezu oraz węgla (38,11% dla D0 5198, 37,49% D0 5199) może świadczyć o utworzeniu kryształków hydrotalkitu w trakcie procesu hydratacji spoiwa.

6.8.3.7 Badanie na zaprawach cementowych

W związku z pozytywnym wpływem płatków PET na wytrzymałość zapraw przechowywanych w 40°C przez 12 godzin, postanowiono sprawdzić, czy podobne rezultaty zostaną osiągnięte dla zapraw, bazujących na spoiwie cementowym.

Poniżej przedstawiono wykres (**Rys. 133**) wytrzymałości na ściskanie dla zapraw cementowych przechowywanych w 20°C (wyniki opisane w rozdziale 6.2.3) oraz 40°C.



Rys. 133. Wytrzymałość na ściskanie zapraw cementowych przechowywanych w różnych temperaturach

Z wykresu możemy wywnioskować, że wytrzymałość na ściskanie zapraw dojrzewających przez pierwsze 12 godzin w temperaturze 40°C nie przyniosła spodziewanej poprawy tego parametru. Co więcej, zaprawy te osiągnęły rezultaty niższe niż próbki dojrzewające w temperaturze pokojowej.

6.8.3.8 Wnioski

Pomimo doboru aktywatora zgodnie z wytycznymi oraz zaaplikowaniem wysokiej temperatury w trakcie procesu twardnienia, zaprawy zawierające metakaolin nie osiągnęły satysfakcjonujących parametrów wytrzymałościowych.

Metakaolin spełnił swoją rolę jako wypełniacz zaprawy, natomiast ze względu na swoją niską reaktywność materiał ten nie nadawał się jako samodzielne spoiwo.

Mielony granulowany żużel wielkopiecowy spełnił oczekiwania i prezentował wysokie parametry wytrzymałościowe. Zaprawy 20S20 wykazały wyższą gęstość niż w przypadku próbek, którym zapewniono wyższe temperatury przez pierwsze 12 godzin. Zaprawy 20S20 wykazywały wyższą wytrzymałość w porównaniu do próbek poddanych działaniu temperatury 80°C, jednakże parametry te malały w przypadku próbek 20S40. Wytrzymałość na ściskanie była większa po zastąpieniu kruszywa naturalnego płatkami PET dla próbek sezonowanych w 40°C, zarówno dla zapraw z 10% i 20% ilością aktywatora. Dodatkowo próbki przechowywane w 40°C oraz 80°C uzyskały podobny poziom wytrzymałości na ściskanie po zastosowaniu w zaprawach płatków PET.

W przeprowadzonym badaniu jedynie częściowo potwierdzono hipotezę (rozdział 4.2), dotyczącą podobieństwa pomiędzy zaprawami cementowymi, a aktywowanymi alkalicznie, zawierającymi płatkami PET. Jednakże wyniki należy rozpatrywać pozytywnie, ze względu na poprawę wytrzymałości po dodaniu tworzywa sztucznego, do próbek dojrzewających w 40°C.

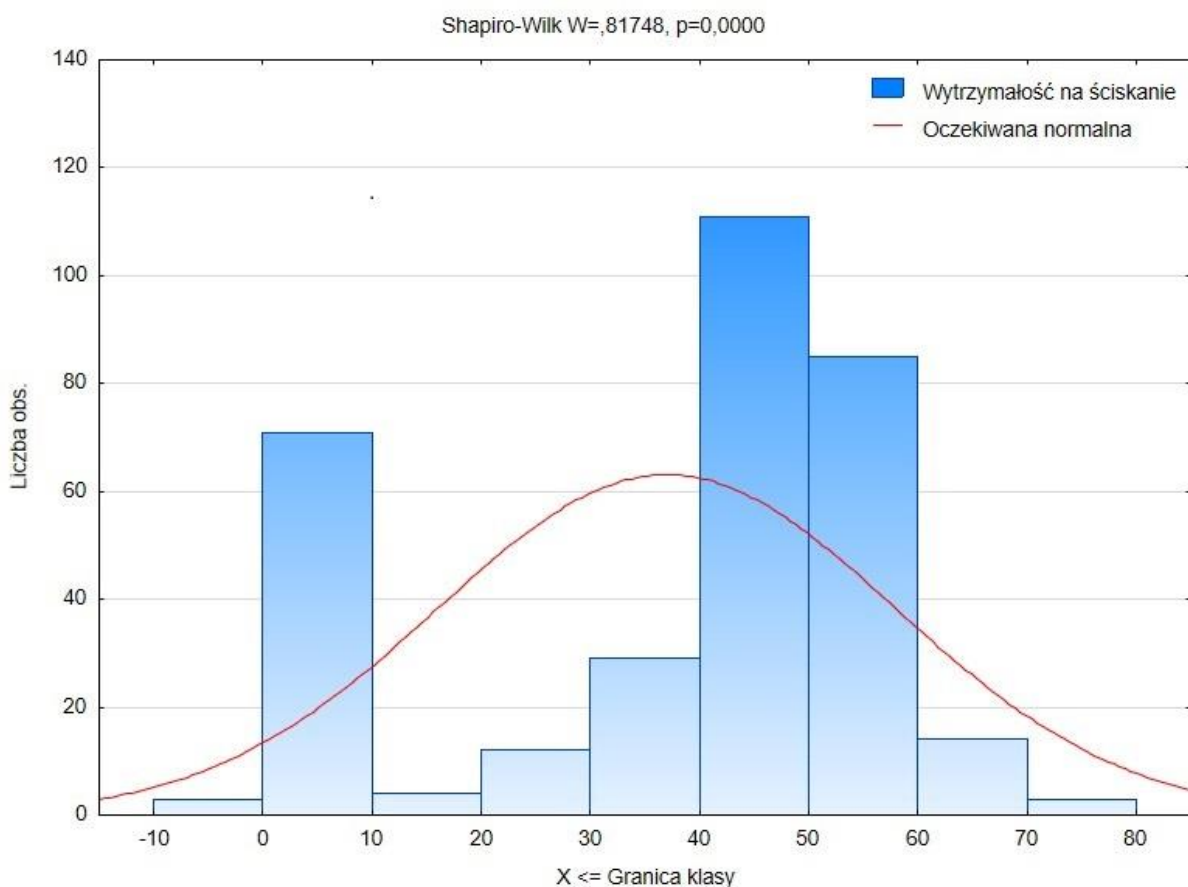
Analiza SEM wykazała różnice w mikrostrukturze zapraw przechowywanych w różnych warunkach termicznych. Więcej spękań o znacznych średnicach występuje w strukturze zapraw w pobliżu płatków PET w przypadku zaaplikowania temperatury 80°C. Struktura strefy ITZ dla zapraw twardniejących w 40°C jest bardziej homogeniczna. Pomimo, że analiza zdjęć uzyskanych przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego zdaje się potwierdzać wyniki wytrzymałościowe próbek, szczególnie wzrost wytrzymałości dla zaprawy 20S40 + P, to należy mieć na uwadze, że analizowane fragmenty są jedynie niewielkimi wycinkami.

Wykorzystanie mielonego granulowanego żużla wielkopiecowego może mieć pozytywne skutki dla środowiska ze względu na redukcję emisji dwutlenku węgla, wynikającą z produkcji cementu. Jest to również efektywne wykorzystanie produktu ubocznego, powstającego przy produkcji stali. Należy jednak mieć na uwadze, iż aby spełniać rolę spoiwa GGBFS wymaga aktywatora, do którego wymagany jest również proces produkcyjny, a w dużych stężeniach stanowi zagrożenia dla środowiska oraz zdrowia ludzkiego.

6.9 Porównanie badań

Badania laboratoryjne były rozłożone w czasie, a potrzebny materiał uzupełniano na bieżąco. Z tego względu cement wykorzystany w poszczególnych badaniach pochodził z różnych partii.

Wykonano test Shapiro-Wilka w celu zbadania normalności rozkładu wytrzymałości na ściskanie wszystkich pozostałych próbek, po 28 dniach od wykonania, co przedstawiono poniżej (**Rys. 134**). Uwzględniono również zaprawy z MK, które uległy destrukcji przy próbie rozformowania.



Rys. 134. Histogram wytrzymałości na ściskanie próbek z badań

Następnie wykorzystano program Statistica do sprawdzenia istotności różnic pomiędzy próbkami kontrolnymi w poszczególnych badaniach. Ze względu na brak pokrycia z rozkładem normalnym, wykorzystano nieparametryczny test Kruskalla-Wallisa do sprawdzenia istotności różnic pomiędzy próbkami kontrolnymi w poszczególnych badaniach, co przedstawiono w tabeli (**Tabela 62**).

W analizie przedstawiono wyniki wytrzymałości na ściskanie dla zapraw kontrolnych (0% PET, bez innych modyfikacji) po 28 dniach od zarobienia, które były wykorzystane do badań w punktach **6.1, 6.2, 6.6, 6.8.1**.

Tabela 62. Wartość p dla porównania wytrzymałości w zależności od rodzaju badania

Nazwa badania	1. Rodzaj frakcji	2. Modyfikacja płatków	3. Dodatek MK	4. Rodzaje tworzyw sztucznych
1. Rodzaj frakcji	x	1,000	0,249	1,000
2. Modyfikacja płatków	1,000	x	1,000	0,249
3. Dodatek MK	0,249	1,000	x	0,013
4. Rodzaje tworzyw sztucznych	1,000	0,249	0,013	x

Istotne różnice występowały między zaprawami przeznaczonymi do badania wpływu dodatku metakaolinu (wytrzymałość około 48 MPa), a doborem rodzaju tworzywa sztucznego (58 MPa). Pozostałe wyniki nie różnią się od siebie istotnie.

7 Wnioski końcowe

Badania wykonane w niniejszej pracy miały na celu sprawdzenie zasadności wykorzystania płatków PET jako alternatywnego kruszywa w kompozytach cementowych i geopolimerowych oraz znalezienie sposobu na zminimalizowanie negatywnego wpływu kruszywa odpadowego w kompozytach na parametr wytrzymałości na ściskanie.

Gęstość stwardniałych zapraw nie zmieniała się znacząco i dla każdego wariantu badań wynosiła około 5% przy zastąpieniu kruszywa naturalnego w 10%. Jest to niewielka zmiana, szczególnie biorąc pod uwagę, że na parametry wytrzymałościowe dodatek płatków PET miał dużo większy wpływ.

Rozpływ oraz zawartość powietrza świeżej zaprawy uległy pogorszeniu w przypadku zastosowania płatków PET, co pokrywa się z analizą literatury. Parametry były mierzone w początkowej fazie badań i w kolejnych etapach ich nie przeprowadzano, za wyjątkiem badania konsystencji zapraw bezcementowych. Co ciekawe, wzrost zawartości powietrza o 10% w porównaniu do próbki kontrolnej dla zaprawy z 10% PET wydaje się pokrywać z analizą zdjęć uzyskanych przy pomocy mikroskopu elektronowego (**Rys. 54**). Niektóre ujęcia wyraźnie prezentują dodatkowe rysy na granicy fazy zaczynu oraz tworzywa sztucznego. Mogło to być spowodowane brakiem przyczepności zaczynu cementowego do powierzchni płatków, wystąpieniem efektu ściany lub spękania mogły powstać w trakcie pozyskiwania próbek do badań pod mikroskopem. Niemniej jednak, oznacza to osłabienie strefy ITZ w obrębie płatków PET. Co ciekawe zwiększona porowatość mieszanki i widoczne osłabienie struktury zaprawy nie miały przełożenia na przepuszczalność chlorków. Parametr ten nie uległ pogorszeniu, ale także został poprawiony przy zastosowaniu 10% płatków PET. Oznacza to, że tworzywo sztuczne w zaprawach ograniczało swobodny przepływ chlorków. Badanie to zdaje się potwierdzać tezę główną, o pozytywnym efekcie stosowania odpadów z tworzywa sztucznego w kompozytach cementowych.

Wytrzymałość na ściskanie jest głównym parametrem opisującym kompozyty cementowe, z tego powodu szukano sposobu na to, aby zminimalizować spadek tego parametru po zastąpieniu kruszywa naturalnego płatkami PET. W przypadku zapraw cementowych wpływ odpadów z tworzywa sztucznego na parametr wytrzymałości na ściskanie był negatywny, niezależnie od rodzaju, czy frakcji dodatku. W przeprowadzonych badaniach zaprawy z kruszywem alternatywnym osiągały niższe wyniki niż próbki kontrolne, co oznacza, że hipoteza (a), postawiona w rozdziale 4.2, nie została potwierdzona.

Modyfikacja tworzywa sztucznego za pomocą roztworów HCl oraz NaOH nie przyniosła zamierzonych rezultatów. Po badaniach przeprowadzonych w trakcie stażu zagranicznego i obiecujących wynikach osiągniętych przez zaprawy na bazie żużla, szczególnie 20S40 + P, postanowiono sprawdzić, czy pozytywny wpływ płatków PET na wytrzymałość zapraw miała temperatura przechowywania próbek przez pierwsze 12 godzin. Jednakże zaprawy cementowe zawierające płatki PET, dojrzewające w temperaturze 40°C, nie wykazały się wyższą wytrzymałością niż próbki kontrolne. Podejmowane próby poprawy parametru wytrzymałościowego przez zwiększenie przyczepności na styku tworzywa sztucznego i zaczynu cementowego za pomocą planetarnego młyna kulowego przyniosły zadowalające efekty, jednakowoż badania zostały przeprowadzone na zaprawach w małej skali (belki 12x12x40 mm), a wytrzymałość zbadana po 2 dniach od wykonania zapraw. Badanie przeprowadzone w większej skali nie przyniosło oczekiwanego efektu. Oznacza to, że hipoteza (c), która została opisana w rozdziale 4.2, również nie została potwierdzona. Z tego względu porzucono kolejne próby w celu poprawienia wytrzymałości na ściskanie zapraw zawierających kruszywo alternatywne w postaci płatków PET. Analizując wszystkie otrzymane wyniki, nie można jednoznacznie odrzucić drugiej tezy niniejszej rozprawy. Jednakże nie znaleziono niezawodnej metody modyfikacji tworzywa sztucznego, w celu poprawy wytrzymałości na ściskanie, co oznacza, że nie udało się potwierdzić drugiej tezy rozprawy doktorskiej, postawionej w rozdziale 4.2.

Spośród wszystkich przeprowadzonych badań najbardziej obiecująco prezentowały się wyniki badania energii pęknięcia. Przy zastąpieniu 10% objętości piasku płatkami PET uzyskano poprawę aż o 69%. Pomimo miejscowo zwiększonej porowatości struktury zaprawy w obrębie płatków PET, przyczepność zaczynu do kruszywa alternatywnego była na tyle dobra, że płatki PET opóźniały pojawienie się rys po uderzeniu kuli i moment destrukcji próbek. Badania udarności oraz przepuszczalności chlorków jednoznacznie potwierdziły pierwszą tezę doktoratu, a mianowicie „tworzywo sztuczne jako substytut kruszywa naturalnego w kompozytach cementowych może mieć pozytywny wpływ na wybrane parametry wytrzymałościowe lub trwałościowe” oraz hipotezę (b), postawione w rozdziale 4.2.

Analiza statystyczna próbek po badaniu mrozoodporności nie wykazała istotnych statystycznie zależności pomiędzy ilością płatków PET w kompozytach, a wytrzymałością na ściskanie. Pomimo braku poprawy tego parametru w stosunku do zapraw z 0% tworzywa sztucznego, wciąż możemy pozytywnie interpretować uzyskane wyniki. Jednakże wyniki nie potwierdzają jednoznacznie tezy postawionej w rozprawie, o poprawie parametrów

trwałościowych i wytrzymałościowych. Badania mrozoodporności udowodniły również, że za pomocą betonoskopu można z powodzeniem analizować strukturę kompozytów zawierających odpady z tworzywa sztucznego.

Ze względu na prawdopodobnie małą reaktywność metakaolinu wykorzystanego w badaniach, nie sprawdził się on jako samodzielne spoiwo, natomiast dobrze spełnił rolę wypełniacza w zaprawach ze spoiwem mieszanym. Mielony granulowany żużel wielkopieczowy uzyskał wyniki na poziomie próbek kontrolnych zapraw cementowych. Zwiększona ilość aktywatora polepszała wytrzymałość, natomiast nie można jednoznacznie określić czy zwiększenie temperatury jest konieczne do uzyskania wysokich wytrzymałości, ze względu na parametry wytrzymałościowe zaprawy 20S20. Warto zwrócić uwagę, że dodatek 5% płatków PET i zaaplikowanie temperatury otoczenia 40°C przez 12 godzin od zaformowania poprawiło parametr wytrzymałościowy, zarówno dla zaprawy z 10%, jak i 20% ilością aktywatora. Analiza zdjęć SEM wykazała, że zgodnie z założeniami w zaprawie 20S80 występowało więcej spękań i szczelin, szczególnie w obrębie płatków PET niż w przypadku zapraw przechowywanych w 40°C. Z przeprowadzonych badań wynika, że z powodzeniem można całkowicie zastąpić cement spoiwem typu mielony granulowany żużel wielkopieczowy, który jest produktem ubocznym procesu produkcji stali. Należy jednak pamiętać, że aby uzyskać wysokie parametry wytrzymałościowe zapraw na spoiwie GGBFS, należy użyć odpowiedniej ilości aktywatora. Przy zachowaniu odpowiednich warunków, można poprawić parametry kompozytu przez dodanie płatków PET. Oznacza to, że hipoteza (**d**), postawiona w rozdziale **4.2**, nie została potwierdzona, ponieważ zaprawy aktywowane alkalicznie osiągały wyniki różniące się od próbek cementowych, po zastosowaniu tworzywa sztucznego.

Po przeanalizowaniu wszystkich wyników uzyskanych w rozprawie, można potwierdzić zasadność stosowania odpadowego tworzywa sztucznego jako alternatywnego kruszywa w kompozytach cementowych lub aktywowanych alkalicznie. Oznacza to, że główny cel rozprawy, określony w rozdziale **4.1**, został osiągnięty. Pierwsza teza niniejszej pracy (**4.2**), brzmiąca „tworzywo sztuczne jako substytut kruszywa naturalnego w kompozytach cementowych może mieć pozytywny wpływ na wybrane parametry wytrzymałościowe lub trwałościowe”, została jednoznacznie potwierdzona poprzez przeprowadzenie badań udarności oraz przepuszczalności chlorków. Ponadto wyniki badania mrozoodporności również jej nie przeczą.

Pomimo podjętych wysiłków nie udało się znaleźć sposobu na zminimalizowanie negatywnego wpływu kruszywa odpadowego w kompozytach na parametr wytrzymałości na

ściskanie. Nie można potwierdzić drugiej tezy (**4.2**), brzmiącej „istnieje metoda pozwalająca na stosowanie odpadów z tworzywa sztucznego jako kruszywa w kompozytach cementowych lub aktywowanych alkalicznie, bez redukcji parametru wytrzymałości na ściskanie”. Natomiast pozytywne wyniki uzyskane przez zaprawy 10S40 P i 20S40 P oraz z płatkami PET, modyfikowanymi w planetarnym młynie kulowym, mogą stanowić punkt odniesienia w przyszłych badaniach.

8 Podsumowanie

Tworzywo sztuczne w postaci płatków PET jako substytut kruszywa naturalnego, w krajach, gdzie gospodarka odpadami funkcjonuje na średnim i wysokim poziomie, nie odpowiada potrzebom rynkowym. Płatki PET pochodzące ze zużytych butelek są droższe niż tworzywo na rynku pierwotnym. Sytuacja jednak wygląda inaczej w krajach z nieefektywną gospodarką odpadami. Ze względu na potrzebę dodatkowego sposobu utylizacji tworzyw sztucznych, wykorzystanie ich jako substytutu kruszywa naturalnego wydaje się być adekwatnym rozwiązaniem.

Ze względu na pogorszenie parametru wytrzymałości na ściskanie, pomimo podjętej próby poprawy tego parametru, zdecydowanie niezasadna jest substytucja kruszywa naturalnego płatkami PET w betonowych elementach konstrukcyjnych. Ze względu na poprawę udarności czy niewielki wpływ na mrozoodporność i penetrację chlorków, odpowiednimi miejscami aplikacji tworzywa sztucznego w kompozytach cementowych wydają się być elementy drogowe, takie jak płyty chodnikowe, obrzeża, ławy betonowe czy pierścienie wyrównujące włązy w studzienkach kanalizacyjnych. Na polskim rynku można już spotkać takie pierścienie zawierające odpadowe tworzywo sztuczne, natomiast nie są to kompozyty cementowe. W przypadku państw, które nie borykają się z kryzysem związanym z prawidłowym zarządzaniem odpadami z tworzyw sztucznych, należałoby wprowadzić szereg dodatkowych rozwiązań, które uniemożliwiłyby zanieczyszczenie środowiska dodatkowym mikroplastikiem, pochodzącym z węzłów betoniarskich.

Uznanie odpadowego tworzywa sztucznego jako pełnowartościowego alternatywnego kruszywa w kompozytach cementowych prawdopodobnie będzie mogło być jasno określone dopiero po przeprowadzeniu badań starzeniowych takich elementów. Równocześnie ze względu na pozytywne wyniki uzyskane przez zaprawy zawierające płatki PET modyfikowane mechanicznie w planetarnym młynie kulowym, zasadnym zdaje się być kontynuowanie takiego podejścia w przyszłych badaniach w celu poprawy wytrzymałości na ściskanie kompozytów.

9 Realizacja projektu

Niniejsza rozprawa doktorska powstała przy wsparciu finansowym projektu nr POWR.03.05.00-00-z098/17 pt.: „Politechnika Śląska jako Centrum Nowoczesnego Kształcenia opartego o badania i innowacje” Moduł V–Studia Doktoranckie.

10 Bibliografia

1. Hyla, I. Tworzywa Sztuczne : Własności, Przetwórstwo, Zastosowanie.
2. Hryb, W.; Ceglarsz, K. *Odpady Komunalne w Aspekcie Gospodarki o Obiegu Zamkniętym*; Wydawnictwo Politechniki Śląskiej: Gliwice, 2021; ISBN 9788378807490.
3. Krzemień, E. *Materiałoznawstwo*.
4. Cooper, T.A. *Developments in Bioplastic Materials for Packaging Food, Beverages and Other Fast-Moving Consumer Goods*; Woodhead Publishing Limited, 2013; ISBN 9780857095039.
5. Rex Whinfield, J.; Tennant Dickson, J. Improvements Relating to the Manufacture of Highly Polymeric Substances 1941.
6. Rex Whinfield, J.; Tennant Dickson, J. Polymeric Linear Terephthalic Esters. *Public Law* 1949, 1, 1–7.
7. Drobny, J.G. *Processing Methods Applicable to Thermoplastic Elastomers*; 2014; ISBN 9780323221368.
8. Dobrzański, L.A. *Niemetalowe Materiały Inżynierskie*.
9. Wawrzyniak, P. Mechanical Properties of Pet Material - Literature. **2015**, 54–67.
10. Vegt, A.K. van der; Govaert, L.E. *Polymeren: Van Keten Tot Kunststof*; 2003; ISBN 9789071301483.
11. Lepoittevin, B.; Roger, P. Poly(Ethylene Terephthalate). *Handbook of Engineering and Speciality Thermoplastics: Polyethers and Polyesters* **2011**, 3, 97–126, doi:10.1002/9781118104729.ch4.
12. Jung, H.; Shin, G.; Kwak, H.; Hao, L.T.; Jegal, J.; Kim, H.J.; Jeon, H.; Park, J.; Oh, D.X. Review of Polymer Technologies for Improving the Recycling and Upcycling Efficiency of Plastic Waste. *Chemosphere* **2023**, 320, 138089, doi:10.1016/j.chemosphere.2023.138089.
13. Masmoudi, F.; Fenouillot, F.; Mehri, A.; Jaziri, M.; Ammar, E. Characterization and Quality Assessment of Recycled Post-Consumption Poly(Ethylene Terephthalate) (PET). *Environmental Science and Pollution Research* **2018**, 25, 23307–23314, doi:10.1007/s11356-018-2390-7.
14. Webb, H.K.; Arnott, J.; Crawford, R.J.; Ivanova, E.P. Plastic Degradation and Its Environmental Implications with Special Reference to Poly(Ethylene Terephthalate). *Polymers (Basel)* **2013**, 5, 1–18, doi:10.3390/polym5010001.
15. Samak, N.A.; Jia, Y.; Sharshar, M.M.; Mu, T.; Yang, M.; Peh, S.; Xing, J. Recent Advances in Biocatalysts Engineering for Polyethylene Terephthalate Plastic Waste Green Recycling. *Environ Int* **2020**, 145, 106144, doi:10.1016/j.envint.2020.106144.
16. Phanisankar, B.S.S.; Vasudeva Rao, N.; Manikanta, J.E. Conversion of Waste Plastic to Fuel Products. *Mater Today Proc* **2020**, 33, 5190–5195, doi:10.1016/j.matpr.2020.02.880.
17. Subramanian, P.M. Plastics Recycling and Waste Management in the US. *Resour Conserv Recycl* **2000**, 28, 253–263, doi:10.1016/S0921-3449(99)00049-X.
18. Domańska, W. *Ochrona Środowiska* 2019. **2019**, 186–188.
19. Plastic Pollution Is Growing Relentlessly as Waste Management and Recycling Fall Short, Says OECD Available online: <https://www.oecd.org/environment/plastic-pollution-is-growing-relentlessly-as-waste-management-and-recycling-fall-short.htm> (accessed on 16 March 2023).
20. *PlasticsEurope Plastics – the Facts 2019. Plastics – the Facts 2018* **2019**, 38.
21. Domańska, W. *Ochrona Środowiska* w 2019 r. 30.06.2020. **2020**, 1–5.
22. *Manufacturers, A. of P. Plastics – the Facts 2020. PlasticEurope* **2020**, 1–64.
23. Browne, M.A. Sources and Pathways of Microplastics to Habitats. *Marine Anthropogenic Litter* **2015**, 229–244, doi:10.1007/978-3-319-16510-3_9.
24. Ford, H. V.; Jones, N.H.; Davies, A.J.; Godley, B.J.; Jambeck, J.R.; Napper, I.E.; Suckling, C.C.; Williams, G.J.; Woodall, L.C.; Koldewey, H.J. The Fundamental Links between Climate Change and Marine Plastic Pollution. *Science of The Total Environment* **2022**, 806, 150392, doi:10.1016/J.SCITOTENV.2021.150392.
25. Andrady, A.L. Microplastics in the Marine Environment. *Mar Pollut Bull* **2011**, 62, 1596–1605, doi:10.1016/J.MARPOLBUL.2011.05.030.

-
26. Wang, S.; Chen, H.; Zhou, X.; Tian, Y.; Lin, C.; Wang, W.; Zhou, K.; Zhang, Y.; Lin, H. Microplastic Abundance, Distribution and Composition in the Mid-West Pacific Ocean. *Environmental Pollution* **2020**, *264*, 114125, doi:10.1016/j.envpol.2020.114125.
 27. Neves, C. V.; Gaylarde, C.C.; Baptista Neto, J.A.; Vieira, K.S.; Pierri, B.; Waite, C.C.C.; Scott, D.C.; da Fonseca, E.M. The Transfer and Resulting Negative Effects of Nano- and Micro-Plastics through the Aquatic Trophic Web—A Discreet Threat to Human Health. *Water Biology and Security* **2022**, *1*, 100080, doi:10.1016/J.WATBS.2022.100080.
 28. Cole, M.; Lindeque, P.K.; Fileman, E.; Clark, J.; Lewis, C.; Halsband, C.; Galloway, T.S. Microplastics Alter the Properties and Sinking Rates of Zooplankton Faecal Pellets. *Environ Sci Technol* **2016**, *50*, 3239–3246, doi:10.1021/ACS.EST.5B05905.
 29. Tuuri, E.M.; Leterme, S.C. How Plastic Debris and Associated Chemicals Impact the Marine Food Web: A Review. *Environmental Pollution* **2023**, *321*, 121156, doi:10.1016/J.ENVPOL.2023.121156.
 30. Besseling, E.; Wang, B.; Lürling, M.; Koelmans, A.A. Nanoplastic Affects Growth of *S. Obliquus* and Reproduction of *D. Magna*. *Environ Sci Technol* **2014**, *48*, 12336–12343, doi:10.1021/ES503001D.
 31. Danopoulos, E.; Jenner, L.C.; Twiddy, M.; Rotchell, J.M. Microplastic Contamination of Seafood Intended for Human Consumption: A Systematic Review and Meta-Analysis. *Environ Health Perspect* **2020**, *128*, 126002-1-126002–126032, doi:10.1289/EHP7171.
 32. Leslie, H.A.; van Velzen, M.J.M.; Brandsma, S.H.; Vethaak, A.D.; Garcia-Vallejo, J.J.; Lamoree, M.H. Discovery and Quantification of Plastic Particle Pollution in Human Blood. *Environ Int* **2022**, *163*, 107199, doi:10.1016/j.envint.2022.107199.
 33. Catarino, A.I.; Kramm, J.; Völker, C.; Henry, T.B.; Everaert, G. Risk Posed by Microplastics: Scientific Evidence and Public Perception. *Curr Opin Green Sustain Chem* **2021**, *29*, 100467, doi:10.1016/j.cogsc.2021.100467.
 34. Dimassi, S.N.; Hahladakis, J.N.; Yahia, M.N.D.; Ahmad, M.I.; Sayadi, S.; Al-Ghouti, M.A. Degradation-Fragmentation of Marine Plastic Waste and Their Environmental Implications: A Critical Review. *Arabian Journal of Chemistry* **2022**, *15*, 104262, doi:10.1016/J.ARABJC.2022.104262.
 35. Walker, T.R.; Wang, L.; Horton, A.; Xu, E.G. Micro(Nano)Plastic Toxicity and Health Effects: Special Issue Guest Editorial. *Environ Int* **2022**, *170*, 107626, doi:10.1016/J.ENVINT.2022.107626.
 36. Batayneh, M.; Marie, I.; Asi, I. Use of Selected Waste Materials in Concrete Mixes. *Waste Management* **2007**, *27*, 1870–1876, doi:10.1016/j.wasman.2006.07.026.
 37. Thorneycroft, J.; Orr, J.; Savoikar, P.; Ball, R.J. Performance of Structural Concrete with Recycled Plastic Waste as a Partial Replacement for Sand. *Constr Build Mater* **2018**, *161*, 63–69, doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.11.127.
 38. Nestlé Nestlé, Green Antz Address Waste Plastic Laminates as Corporations, LGUs Join Up Available online: <https://www.nestle.com.ph/media/newsfeed/nestle-green-antz-address-waste-plastic-laminates-as-corporations> (accessed on 12 July 2020).
 39. Vasudevan, R.; Ramalinga Chandra Sekar, A.; Sundarakannan, B.; Velkennedy, R. A Technique to Dispose Waste Plastics in an Ecofriendly Way - Application in Construction of Flexible Pavements. *Constr Build Mater* **2012**, *28*, 311–320, doi:10.1016/j.conbuildmat.2011.08.031.
 40. Could Plastic Roads Make for a Smoother Ride? - BBC Future Available online: <https://www.bbc.com/future/article/20210302-could-plastic-roads-make-for-a-smoother-ride> (accessed on 16 March 2023).
 41. Appiah, J.K.; Berko-Boateng, V.N.; Tagbor, T.A. Use of Waste Plastic Materials for Road Construction in Ghana. *Case Studies in Construction Materials* **2017**, *6*, 1–7, doi:10.1016/j.cscm.2016.11.001.
 42. RPET Prices Reach ‘Record High’ across Europe | Article | Packaging Europe Available online: <https://packagingeurope.com/news/rpet-prices-reach-record-high-across-europe/6953.article> (accessed on 16 March 2023).
 43. Tabela Nr 040/A/NBP/2022 z Dnia 2022-02-28 | Narodowy Bank Polski - Internetowy Serwis Informacyjny Available online: <https://nbp.pl/archiwum-kursow/tabela-nr-040-a-nbp-2022-z-dnia-2022-02-28/> (accessed on 16 March 2023).
 44. Ceny Tworzyw Sztucznych w Polsce - Wortal Plastech Available online: <https://www.plastech.pl/ceny-tworzyw> (accessed on 16 March 2023).
 45. USGS *Mineral Commodity Summaries 2020*; 2020; ISBN 9781411343627.
 46. Klugman, S.; Stripple, H.; Lönnqvist, T.; Swedish Environmental Research Institute, I.; Sandberg, E.; Krook-Riekkola, A.; University of Technology, L. *A Climate Neutral Swedish Industry – An Inventory of Technologies*; 2019; ISBN 9789178831319.
-

-
47. GUS *Produkcja Wyrobów Przemysłowych w 2019 r.*; Warsaw, 2019;
48. Andrew, R.M. Global CO₂ Emissions from Cement Production , 1928 – 2018. **2019**, 1675–1710.
49. Andrew, R.M. Global CO₂ Emissions from Cement Production. *Earth System Science Data Discussions* **2017**, 1–52, doi:10.5194/essd-2017-77.
50. Provis, J.L.; Deventer, J.S.J. van; Bernal, S.A. *Alkali-Activated Materials*; Springer, 2014; Vol. 13; ISBN 9789400776715.
51. Neville, A. *Właściwości Betonu*; Polski Cement: Kraków, 2000; ISBN 83-913000-0-5.
52. Provis, J.L.; Bernal, S.A. *Binder Chemistry – Blended Systems and Intermediate Ca Content*; 2014; Vol. 13; ISBN 9789400776715.
53. GUS Ochrona Środowiska 2018. **2018**, 219.
54. Hanumantha Rao, Ch.; Dinesh, Y. Strength Characteristics of Fibre Reinforced Concrete Using Recycled PET. *International Journal of Civil Engineering and Technology* **2017**.
55. Dipta, I.A.; Alam, A.; Islam, J.; Rahat A Study of Green Lightweight Concrete Using Polyethylene Terephthalate (Pet) As Aggregate Green Lightweight Concrete Using Polyethylene Terephthalate (Pet) As Aggregate. In Proceedings of the International Conference on Engineering Research, Innovation and Education 2017 ICERIE 2017; Sylhet, 2017; pp. 120–126.
56. Boiny, H.U.; Alshkane, Y.M.; Rafiq, S.Kh. MECHANICAL PROPERTIES OF CEMENT MORTAR BY USING POLYETHYLENE. In Proceedings of the 5th National and 1st International Conference on Modern Materials and Structures in Civil Engineering; Terhan, 2016; pp. 1–10.
57. Ge, Z.; Sun, R.; Zhang, K.; Gao, Z.; Li, P. Physical and Mechanical Properties of Mortar Using Waste Polyethylene Terephthalate Bottles. *Constr Build Mater* **2013**, *44*, 81–86, doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.02.073.
58. Juki, M.I.; Awang, M.; Annas, M.M.K.; Boon, K.H.; Othman, N.; Kadir, A.A.; Roslan, M.A.; Khalid, F.S. Relationship between Compressive, Splitting Tensile and Flexural Strength of Concrete Containing Granulated Waste Polyethylene Terephthalate (PET) Bottles as Fine Aggregate. *Adv Mat Res* **2013**, *795*, 356–359, doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.795.356.
59. Reis, J.M.L.; Carneiro, E.P. Evaluation of PET Waste Aggregates in Polymer Mortars. *Constr Build Mater* **2012**, *27*, 107–111, doi:10.1016/j.conbuildmat.2011.08.020.
60. Da Silva, A.M.; De Brito, J.; Veiga, R. Incorporation of Fine Plastic Aggregates in Rendering Mortars. *Constr Build Mater* **2014**, *71*, 226–236, doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.08.026.
61. Hannawi, K.; Kamali-Bernard, S.; Prince, W. Physical and Mechanical Properties of Mortars Containing PET and PC Waste Aggregates. *Waste Management* **2010**, *30*, 2312–2320, doi:10.1016/j.wasman.2010.03.028.
62. Aattache, A.; Mahi, A.; Soltani, R.; Mouli, M.; Benosman, A.S. Experimental Study on Thermo-Mechanical Properties of Polymer Modified Mortar. *Materials & Design (1980-2015)* **2013**, *52*, 459–469, doi:10.1016/j.matdes.2013.05.055.
63. Akaözolu, S.; Ati, C.D. Effect of Granulated Blast Furnace Slag and Fly Ash Addition on the Strength Properties of Lightweight Mortars Containing Waste PET Aggregates. *Constr Build Mater* **2011**, *25*, 4052–4058, doi:10.1016/j.conbuildmat.2011.04.042.
64. Akçaözöglü, S.; Atiş, C.D.; Akçaözöglü, K. An Investigation on the Use of Shredded Waste PET Bottles as Aggregate in Lightweight Concrete. *Waste Management* **2010**, *30*, 285–290, doi:10.1016/j.wasman.2009.09.033.
65. Al-Hadithi, A.I.; Hilal, N.N. The Possibility of Enhancing Some Properties of Self-Compacting Concrete by Adding Waste Plastic Fibers. *Journal of Building Engineering* **2016**, *8*, 20–28, doi:10.1016/j.job.2016.06.011.
66. Azhdarpour, A.M.; Nikoudel, M.R.; Taheri, M. The Effect of Using Polyethylene Terephthalate Particles on Physical and Strength-Related Properties of Concrete; A Laboratory Evaluation. *Constr Build Mater* **2016**, *109*, 55–62, doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.01.056.
67. Badache, A.; Benosman, A.S.; Senhadji, Y.; Mouli, M. Thermo-Physical and Mechanical Characteristics of Sand-Based Lightweight Composite Mortars with Recycled High-Density Polyethylene (HDPE). *Constr Build Mater* **2018**, *163*, 40–52, doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.12.069.
68. Borg, R.P.; Baldacchino, O.; Ferrara, L. Early Age Performance and Mechanical Characteristics of Recycled PET Fibre Reinforced Concrete. *Constr Build Mater* **2016**, *108*, 29–47, doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.01.029.
-

-
69. Dębska, B.; Lichołai, L. The Effect of the Type of Curing Agent on Selected Properties of Epoxy Mortar Modified with PET Glycolisate. *Constr Build Mater* **2016**, *124*, 11–19, doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.07.085.
70. Dębska, B.; Lichołai, L. The Selected Mechanical Properties of Epoxy Mortar Containing PET Waste. *Constr Build Mater* **2015**, *94*, 579–588, doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.07.031.
71. Gesoglu, M.; Güneyisi, E.; Hansu, O.; Etlı, S.; Alhassan, M. Mechanical and Fracture Characteristics of Self-Compacting Concretes Containing Different Percentage of Plastic Waste Powder. *Constr Build Mater* **2017**, *140*, 562–569, doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.02.139.
72. Safi, B.; Saidi, M.; Aboutaleb, D.; Maallem, M. The Use of Plastic Waste as Fine Aggregate in the Self-Compacting Mortars: Effect on Physical and Mechanical Properties. *Constr Build Mater* **2013**, *43*, 436–442, doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.02.049.
73. Yang, S.; Yue, X.; Liu, X.; Tong, Y. Properties of Self-Compacting Lightweight Concrete Containing Recycled Plastic Particles. *Constr Build Mater* **2015**, *84*, 444–453, doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.03.038.
74. Mohammed, M.K.M.H.; Al-Hadithi, A.I.; Mohammed, M.K.M.H. Production and Optimization of Eco-Efficient Self Compacting Concrete SCC with Limestone and PET. *Constr Build Mater* **2019**, *197*, 734–746, doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.11.189.
75. Sadrmomtazi, A.; Dolati-Milehsara, S.; Lotfi-Omran, O.; Sadeghi-Nik, A. The Combined Effects of Waste Polyethylene Terephthalate (PET) Particles and Pozzolanic Materials on the Properties of Selfcompacting Concrete. *J Clean Prod* **2016**, *112*, 2363–2373, doi:10.1016/j.jclepro.2015.09.107.
76. Khalid, F.S.; Irwan, J.M.; Wan Ibrahim, M.H.; Othman, N.; Shahidan, S. Splitting Tensile and Pullout Behavior of Synthetic Wastes as Fiber-Reinforced Concrete. *Constr Build Mater* **2018**, *171*, 54–64, doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.03.122.
77. Jacob-Vaillancourt, C.; Sorelli, L. Characterization of Concrete Composites with Recycled Plastic Aggregates from Postconsumer Material Streams. *Constr Build Mater* **2018**, *182*, 561–572, doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.06.083.
78. Schaefer, C.E.; Kupwade-Patil, K.; Ortega, M.; Soriano, C.; Büyüköztürk, O.; White, A.E.; Short, M.P. Irradiated Recycled Plastic as a Concrete Additive for Improved Chemo-Mechanical Properties and Lower Carbon Footprint. *Waste Management* **2018**, *71*, 426–439, doi:10.1016/j.wasman.2017.09.033.
79. Pereira, E.L.; de Oliveira Junior, A.L.; Fineza, A.G. Optimization of Mechanical Properties in Concrete Reinforced with Fibers from Solid Urban Wastes (PET Bottles) for the Production of Ecological Concrete. *Constr Build Mater* **2017**, *149*, 837–848, doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.05.148.
80. Timu, A.; Barbuță, M. Green Concrete With Fly Ash and Plastic Waste. **2018**, *64*.
81. Oancea, I.; Bujoreanu, C.; Budescu, M.; Benchea, M.; Grădinaru, C.M. Considerations on Sound Absorption Coefficient of Sustainable Concrete with Different Waste Replacements. *J Clean Prod* **2018**, *203*, 301–312, doi:10.1016/j.jclepro.2018.08.273.
82. Ferreira, L.; De Brito, J.; Saikia, N. Influence of Curing Conditions on the Mechanical Performance of Concrete Containing Recycled Plastic Aggregate. *Constr Build Mater* **2012**, *36*, 196–204, doi:10.1016/j.conbuildmat.2012.02.098.
83. Chen, C.-C.; Nathan, J.; Matt, K.; Wesley, W.; Albert, P.; CHIEN-CHUNG CHEN, NATHAN JAFFE, MATT KOPPITZ, WESLEY WEIMER, A.P. Concrete Mixture With Plastic As Fine Aggregate. *International Journal of Advances in Mechanical and Civil Engineering*, **2015**, *2*, 49–53.
84. Ulu, C.; Akçaözoglu, S.; Akçaözoglu, S.; Ulu, C. Recycling of Waste PET Granules as Aggregate in Alkali-Activated Blast Furnace Slag/Metakaolin Blends. *Constr Build Mater* **2014**, *58*, 31–37, doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.02.011.
85. Hameed, A.M.; Ahmed, B.A.F.; Fatah Ahmed, B.A.; Ahmed, B.A.F. Employment the Plastic Waste to Produce the Light Weight Concrete. *Energy Procedia* **2019**, *157*, 30–38, doi:10.1016/j.egypro.2018.11.160.
86. Alfahdawi, I.H.; Osman, S.A.A.; Hamid, R.; AL-Hadithi, A.I. Influence of PET Wastes on the Environment and High Strength Concrete Properties Exposed to High Temperatures. *Constr Build Mater* **2019**, *225*, 358–370, doi:10.1016/j.conbuildmat.2019.07.214.
87. Albano, C.; Camacho, N.; Hernández, M.; Matheus, A.; Gutiérrez, A. Influence of Content and Particle Size of Waste Pet Bottles on Concrete Behavior at Different w/c Ratios. *Waste Management* **2009**, *29*, 2707–2716, doi:10.1016/j.wasman.2009.05.007.
88. Al-Tulaian, B.S.; Al-Shannag, M.J.; Al-Hozaimy, A.R. Recycled Plastic Waste Fibers for Reinforcing Portland Cement Mortar. *Constr Build Mater* **2016**, *127*, 102–110, doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.09.131.
-

-
89. Benosman, A.S.; Mouli, M.; Taibi, H.; Belbachir, M.; Senhadji, Y. Resistance of Polymer (PET) - Mortar Composites to Aggressive Solutions. *International Journal of Engineering Research in Africa* **2011**, *5*, 1–15, doi:10.4028/www.scientific.net/JERA.5.1.
90. Foti, D.; Paparella, F. Impact Behavior of Structural Elements in Concrete Reinforced with PET Grids. *Mech Res Commun* **2014**, *57*, 57–66, doi:10.1016/j.mechrescom.2014.02.007.
91. Fraternali, F.; Farina, I.; Polzone, C.; Pagliuca, E.; Feo, L. On the Use of R-PET Strips for the Reinforcement of Cement Mortars. *Compos B Eng* **2013**, *46*, 207–210, doi:10.1016/j.compositesb.2012.09.070.
92. Hama, S.M.; Hilal, N.N. Fresh Properties of Self-Compacting Concrete with Plastic Waste as Partial Replacement of Sand. *International Journal of Sustainable Built Environment* **2017**, *6*, 299–308, doi:10.1016/j.ijbsbe.2017.01.001.
93. Reis, J.M.L.; Chianelli-Junior, R.; Cardoso, J.L.; Marinho, F.J.V. Effect of Recycled PET in the Fracture Mechanics of Polymer Mortar. *Constr Build Mater* **2011**, *25*, 2799–2804, doi:10.1016/j.conbuildmat.2010.12.056.
94. Lu, C.; Yu, J.; Leung, C.K.Y. Tensile Performance and Impact Resistance of Strain Hardening Cementitious Composites (SHCC) with Recycled Fibers. *Constr Build Mater* **2018**, *171*, 566–576, doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.03.108.
95. Saikia, N.; De Brito, J. Mechanical Properties and Abrasion Behaviour of Concrete Containing Shredded PET Bottle Waste as a Partial Substitution of Natural Aggregate. *Constr Build Mater* **2014**, *52*, 236–244, doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.11.049.
96. Choi, Y.W.; Moon, D.J.; Kim, Y.J.; Lachemi, M. Characteristics of Mortar and Concrete Containing Fine Aggregate Manufactured from Recycled Waste Polyethylene Terephthalate Bottles. *Constr Build Mater* **2009**, *23*, 2829–2835, doi:10.1016/j.conbuildmat.2009.02.036.
97. Detomi, A.C.; Filho, S.L.M.R.; Panzera, T.H.; Schiavon, M.A.; Silva, V.R.V.; Scarpa, F. Replacement of Quartz in Cementitious Composites Using PET Particles: A Statistical Analysis of the Physical and Mechanical Properties. *Journal of Materials in Civil Engineering* **2016**, *28*, doi:10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001358.
98. Liguori, B.; Iucolano, F.; Capasso, I.; Lavorgna, M.; Verdolotti, L. The Effect of Recycled Plastic Aggregate on Chemico-Physical and Functional Properties of Composite Mortars. *Mater Des* **2014**, *57*, 578–584, doi:10.1016/j.matdes.2014.01.006.
99. Albano, C.; Camacho, N.; Hernández, M.; Matheus, A.; Gutiérrez, A. Influence of High Temperatures on PET-Concrete Properties. *Macromol Symp* **2009**, *286*, 195–202, doi:10.1002/masy.200951224.
100. Choi, Y.W.; Moon, D.J.; Chung, J.S.; Cho, S.K. Effects of Waste PET Bottles Aggregate on the Properties of Concrete. *Cem Concr Res* **2005**, *35*, 776–781, doi:10.1016/j.cemconres.2004.05.014.
101. Won, J.P.; Jang, C. il; Lee, S.J.S.W.; Lee, S.J.S.W.; Kim, H.Y. Long-Term Performance of Recycled PET Fibre-Reinforced Cement Composites. *Constr Build Mater* **2010**, *24*, 660–665, doi:10.1016/j.conbuildmat.2009.11.003.
102. Tang, R.; Wei, Q.; Zhang, K.; Jiang, S.; Shen, Z.; Zhang, Y.; Chow, C.W.K. Preparation and Performance Analysis of Recycled PET Fiber Reinforced Recycled Foamed Concrete. *Journal of Building Engineering* **2022**, *57*, 104948, doi:10.1016/j.jobe.2022.104948.
103. Skibicki, S.; Pułtorak, M.; Kaszyńska, M.; Hoffmann, M.; Ekiert, E.; Sibera, D. The Effect of Using Recycled PET Aggregates on Mechanical and Durability Properties of 3D Printed Mortar. *Constr Build Mater* **2022**, *335*, doi:10.1016/j.conbuildmat.2022.127443.
104. Aocharoen, Y.; Chotickai, P. Compressive Mechanical and Durability Properties of Concrete with Polyethylene Terephthalate and High-Density Polyethylene Aggregates. *Clean Eng Technol* **2023**, *12*, 100600, doi:10.1016/j.clet.2023.100600.
105. Almeshal, I.; Tayeh, B.A.; Alyousef, R.; Alabduljabbar, H.; Mustafa Mohamed, A.; Alaskar, A. Use of Recycled Plastic as Fine Aggregate in Cementitious Composites: A Review. *Constr Build Mater* **2020**, *253*, 119146, doi:10.1016/j.conbuildmat.2020.119146.
106. Rostami, R.; Zarrebini, M.; Mandegari, M.; Sanginabadi, K.; Mostofinejad, D.; Abtahi, S.M. The Effect of Concrete Alkalinity on Behavior of Reinforcing Polyester and Polypropylene Fibers with Similar Properties. *Cem Concr Compos* **2019**, *97*, 118–124, doi:10.1016/j.cemconcomp.2018.12.012.
107. Gu, L.; Ozbakkaloglu, T. Use of Recycled Plastics in Concrete: A Critical Review. *Waste Management* **2016**, *51*, 19–42, doi:10.1016/j.wasman.2016.03.005.
108. Wang, B.; Yan, L.; Fu, Q.; Kasal, B. A Comprehensive Review on Recycled Aggregate and Recycled Aggregate Concrete. *Resour Conserv Recycl* **2021**, *171*, 105565, doi:10.1016/j.resconrec.2021.105565.
109. Scrivener, K. L. ; Crumbie, A. K. ; Laugesen, P. The Interfacial Transition Zone (ITZ) Between Cement Paste and Aggregate in Concrete. *Interface Science* **2004**, *12*, 411–421, doi:https://doi.org/10.1023/B:INTS.0000042339.92990.4c.
-

-
110. Saikia, N.; De Brito, J. Use of Plastic Waste as Aggregate in Cement Mortar and Concrete Preparation: A Review. *Constr Build Mater* **2012**, *34*, 385–401, doi:10.1016/j.conbuildmat.2012.02.066.
 111. Babafemi, A.J.; Šavija, B.; Paul, S.C.; Anggraini, V. Engineering Properties of Concrete with Waste Recycled Plastic: A Review. *Sustainability (Switzerland)* **2018**, *10*, doi:10.3390/su10113875.
 112. Hasan-Ghasemi, A.; Nematzadeh, M.; Fallahnejad, H. Post-Fire Residual Fracture Characteristics and Brittleness of Self-Compacting Concrete Containing Waste PET Flakes: Experimental and Theoretical Investigation. *Eng Fract Mech* **2022**, *261*, 108263, doi:10.1016/j.engfracmech.2022.108263.
 113. Wu, Y.; Lu, B.; Bai, T.; Wang, H.; Du, F.; Zhang, Y.; Cai, L.; Jiang, C.; Wang, W. Geopolymer, Green Alkali Activated Cementitious Material: Synthesis, Applications and Challenges. *Constr Build Mater* **2019**, *224*, 930–949, doi:10.1016/j.conbuildmat.2019.07.112.
 114. Rovnanik, P. Effect of Curing Temperature on the Development of Hard Structure of Metakaolin-Based Geopolymer. *Constr Build Mater* **2010**, *24*, 1176–1183, doi:10.1016/j.conbuildmat.2009.12.023.
 115. Gao, K.; Lin, K.L.; Wang, D.; Hwang, C.L.; Shiu, H.S.; Chang, Y.M.; Cheng, T.W. Effects SiO₂/Na₂O Molar Ratio on Mechanical Properties and the Microstructure of Nano-SiO₂ Metakaolin-Based Geopolymers. *Constr Build Mater* **2014**, *53*, 503–510, doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.12.003.
 116. Alasady, A.; Provis, J.; Cwirzen, A. Alkali-Activation of a High MgO GGBS – Fresh and Hardened Properties. *Magazine of Concrete Research* **2017**, *70*, 1–24, doi:10.1680/jmacr.17.00436.
 117. Humad, A.M.; Provis, J.L.; Cwirzen, A. Effects of Curing Conditions on Shrinkage of Alkali-Activated High-MgO Swedish Slag Concrete. *Front Mater* **2019**, *6*, doi:10.3389/fmats.2019.00287.
 118. Jindal, B.B. Investigations on the Properties of Geopolymer Mortar and Concrete with Mineral Admixtures: A Review. *Constr Build Mater* **2019**, *227*, 116644, doi:10.1016/j.conbuildmat.2019.08.025.
 119. Li, C.; Sun, H.; Li, L. A Review: The Comparison between Alkali-Activated Slag (Si + Ca) and Metakaolin (Si + Al) Cements. *Cem Concr Res* **2010**, *40*, 1341–1349, doi:10.1016/j.cemconres.2010.03.020.
 120. Patel, Y.J.; Shah, N. Development of Self-Compacting Geopolymer Concrete as a Sustainable Construction Material. *Sustainable Environment Research* **2018**, *28*, 412–421, doi:10.1016/j.serj.2018.08.004.
 121. Ameri, F.; Shoaee, P.; Zareei, S.A.; Behforouz, B. Geopolymers vs. Alkali-Activated Materials (AAMs): A Comparative Study on Durability, Microstructure, and Resistance to Elevated Temperatures of Lightweight Mortars. *Constr Build Mater* **2019**, *222*, 49–63, doi:10.1016/j.conbuildmat.2019.06.079.
 122. Ge, Z.; Huang, D.; Sun, R.; Gao, Z. Properties of Plastic Mortar Made with Recycled Polyethylene Terephthalate. *Constr Build Mater* **2014**, *73*, 682–687, doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.10.005.
 123. Rahmani, E.; Dehestani, M.; Beygi, M.H.A.; Allahyari, H.; Nikbin, I.M. On the Mechanical Properties of Concrete Containing Waste PET Particles. *Constr Build Mater* **2013**, *47*, 1302–1308, doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.06.041.
 124. Frigione, M. *Concrete with Polymers*; 2013; ISBN 9780857094247.
 125. Debska, B.B.; Debska, B.B.; Lichołai, L.; Dębska, B.B.; Dębska, B.B.; Lichołai, L. Evaluation of the Utility of Using Classification Algorithms When Designing New Polymer Composites. *Journal of Ecological Engineering* **2019**, *20*, 212–225, doi:10.12911/22998993/111712.
 126. Dębska, B.; Lichołai, L. A Study of the Effect of Corrosive Solutions on Selected Physical Properties of Modified Epoxy Mortars. *Constr Build Mater* **2014**, *65*, 604–611, doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.05.038.
 127. Lichołai, L.; Debska, B. The Multidimensional Response Function Exemplified by Epoxy Mortars: Looking for the Global Extreme. *Archives of Civil and Mechanical Engineering* **2014**, *14*, 466–475, doi:10.1016/j.acme.2013.11.005.
 128. Naik, T.R.; Singh, S.S.; Huber, C.O.; Brodersen, B.S. Use of Post-Consumer Waste Plastics in Cement-Based Composites. *Cem Concr Res* **1996**, *26*, 1489–1492, doi:10.1016/0008-8846(96)00135-4.
 129. Silva, D.A.; Betioli, A.M.; Gleize, P.J.P.P.; Roman, H.R.; Gómez, L.A.; Ribeiro, J.L.D.D. Degradation of Recycled PET Fibers in Portland Cement-Based Materials. *Cem Concr Res* **2005**, *35*, 1741–1746, doi:10.1016/j.cemconres.2004.10.040.
 130. Górażdże Deklaracja Właściwości Użytkowych Nr 1487--CPR-027-02 2016.
-

-
131. Janic, A.; Gołaszewska, M. Wpływ Właściwości Fizykochemicznych Zmielonych Granulowanych Żużli Wielkopieczowych Na Kształtowanie Się Wskaźnika Aktywności. *Zeszyty Naukowe Politechniki Częstochowskiej. Budownictwo* **2019**, *174*, 139–147, doi:10.17512/znb.2018.1.22.
132. Dennert Metapor Technical Information.
133. Dennert Metapor Technical Information.
134. Humad, A.M.; Habermehl-Cwirzen, K.; Cwirzen, A. Effects of Fineness and Chemical Composition of Blast Furnace Slag on Properties of Alkali-Activated Binder. *Materials* **2019**, *12*, 1–16, doi:10.3390/ma12203447.
135. Stanlab Karta Charakterystyki, Wodorotlenek Sodiu 2015, 1–6.
136. Chempur Karta Charakterystyki Substancji Chemicznej - Kwas Solny 2016, 4–11.
137. Shi, Z.; Shi, C.; Wan, S.; Zhang, Z. Effects of Alkali Dosage and Silicate Modulus on Alkali-Silica Reaction in Alkali-Activated Slag Mortars. *Cem Concr Res* **2018**, *111*, 104–115, doi:10.1016/j.cemconres.2018.06.005.
138. Chaouche, M.; Gao, X.X.; Cyr, M.; Cotte, M.; Frouin, L. On the Origin of the Blue/Green Color of Blast-Furnace Slag-Based Materials: Sulfur K-Edge XANES Investigation. *Journal of the American Ceramic Society* **2017**, *100*, 1707–1716, doi:10.1111/jace.14670.
139. Yue, Q.F.; Wang, C.X.; Zhang, L.N.; Ni, Y.; Jin, Y.X. Glycolysis of Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) Using Basic Ionic Liquids as Catalysts. *Polym Degrad Stab* **2011**, *96*, 399–403, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2010.12.020.
140. Achtermbosch, M.; Bräutigam, K.; Gleis, M.; N Heavy Metals in Cement and Concrete Resulting from the Co-Incineration of Wastes in Cement Kilns with Regard to the Legitimacy of Waste Utilisation. *Investigación de Karlsruhe, en la Asociación Helmholtz* **2003**, *6923*, 1–200.
141. Systems, S. Nanostructure and Engineering Properties of Basic and Modified Calcium- Nanostructure and Engineering Properties of Basic and Modified Calcium-Silicate-Hydrate Systems by Department of Civil Engineering University of Ottawa. **2015**, doi:10.13140/RG.2.1.3892.8089.
142. Cuesta, A.; Santacruz, I.; De la Torre, A.G.; Dapiaggi, M.; Zea-Garcia, J.D.; Aranda, M.A.G. Local Structure and Ca/Si Ratio in C-S-H Gels from Hydration of Blends of Tricalcium Silicate and Silica Fume. *Cem Concr Res* **2021**, *143*, 106405, doi:10.1016/j.cemconres.2021.106405.
143. Jiang, J.; Trundle, P.; Ren, J.; Cheng, Y.-L.; Lee, C.-Y.; Huang, Y.-L.; Buckner, C.A.; Lafrenie, R.M.; Dénomée, J.A.; Caswell, J.M.; et al. Microstructure of Concrete. *Intech* **2010**, *34*, 57–67.
144. Sathara, K.; Castillo, R.; Louise, C. Evaluation of the Optimal Concrete Mix Design with Coconut Shell Ash as a Partial Cement Replacement. *Constr Build Mater* **2023**, *401*, 132978, doi:10.1016/j.conbuildmat.2023.132978.
145. Alesiani, M.; Capuani, S.; Giorgi, R.; Maraviglia, B.; Pirazzoli, I.; Ridi, F.; Baglioni, P. Influence of Cellulosic Additives on Tricalcium Silicate Hydration: Nuclear Magnetic Resonance Relaxation Time Analysis. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 4869–4874, doi:10.1021/jp037876n.
146. Provis, J.L.; Bernal, S.A. *Binder Chemistry – Blended Systems and Intermediate Ca Content*; 2014; Vol. 13; ISBN 9789400776715.