

# Wpływ mikrokapsulek PCM na właściwości świeżych i stwardniałych kompozytów cementowych – przegląd i analiza stanu wiedzy

EFFECT OF PCM MICROCAPSULES ON THE PROPERTIES OF FRESH AND HARDENED CEMENTITIOUS COMPOSITES - REVIEW AND ANALYSIS OF STATE OF THE ART

## Streszczenie

Problematyka wpływu materiałów zmiennofazowych (PCM) na właściwości termiczne kompozytów cementowych oraz efektywność energetyczną ich stosowania była przedmiotem licznych badań i analiz w których wykazano korzyści i zasadność stosowania PCM w budownictwie. Szczególnie wygodna jest aplikacja PCM w formie mikrokapsulek, dzięki czemu można go włączyć bezpośrednio do struktury kompozytów cementowych w procesie mieszania składników. Problematycznym aspektem stosowania mikrokapsulek PCM jest jednak ich wpływ na właściwości zapraw i betonów. W referacie, w oparciu o szeroki przegląd najnowszej literatury przedstawiono i krytycznie przeanalizowano stan wiedzy w zakresie wpływu rodzaju, ilości i właściwości mikrokapsulek PCM na właściwości świeżej zaprawy i mieszanki betonowej oraz na właściwości mechaniczne i trwałość stwardniałych zapraw i betonów. Na tej podstawie sformułowano wnioski i zalecenia w zakresie doboru składników i projektowania składu zapraw i betonów z mikrokapsułkami PCM oraz określono potrzeby i kierunki dalszych badań.

## Abstract

The issue of the influence of phase change materials (PCMs) on the thermal properties of cement composites and the energy efficiency of their application has been the subject of numerous studies and research in which the benefits and validity of using PCMs in construction have been demonstrated. Particularly convenient is the application of PCM in the form of microcapsules, so that it can be incorporated directly into the structure of cementitious composites during the mixing process. A problematic aspect of the use of PCM microcapsules, however, is their effect on the properties of mortars and concretes.

In this paper, based on an extensive review of recent literature, the state of the art on the influence of the type, amount and properties of PCM microcapsules on the properties of fresh mortar and concrete mixes and on the mechanical properties and durability of hardened mortars and concretes is presented and critically analysed. On this basis, conclusions and recommendations were formulated for the selection of components and the design of the composition of mortars and concretes with PCM microcapsules, and needs and directions for further research were identified.

# 1. Wprowadzenie.

Materiały zmiennofazowe (ang. Phase - Change Materials, PCM) to substancje które w pewnej, właściwej dla danego materiału temperaturze, nazywanej temperaturą przemiany fazowej, przechodzą przemianę izotermiczną ze stanu stałego w ciekły i odwrotnie w trakcie której absorbują, akumulują i oddają dużą ilość energii. Zdolność ta sprawia, że PCM mają duży potencjał do stosowania w różnych gałęziach gospodarki, w tym w budownictwie. Mogą stanowić istotny składnik systemów zmniejszenia zużycia energii w budynku oraz poprawy i utrzymania komfortu cieplnego w pomieszczeniach, np. [1,2,3,4]. Zastosowanie odpowiednio dobranej ze względu na temperaturę przemiany PCM w zewnętrznych i/lub wewnętrznych elementach budynku może znacząco zwiększyć ich pojemność cieplną i zdolność do magazynowania energii, osłabić wpływ temperatury otoczenia na ich temperaturę, wspomóc działanie systemów grzewczych i/lub chłodzących, a w konsekwencji zredukować wynikające z tego wahania temperatury w pomieszczeniach do zakresu komfortu cieplnego. Obecność PCM zmniejsza również współczynnik przenikania ciepła przegród, co dodatkowo może przyczyniać się do oszczędzania energii (choć jednocześnie negatywnie wpływa na efektywność działania PCM). Stosowanie PCM może być szczególnie korzystne w przypadku budownictwa pasywnego, niskoemisyjnego i lekkiego. Należy też zaznaczyć, że zarówno efektywność ekonomiczna jak i środowiskowa stosowania systemów z PCM w budownictwie bywają podawane w wątpliwość [5,6].

W pracach przeglądowych [7-12] wykazano duży potencjał stosowania PCM jako składnika zapraw i betonów. Można z nich wykonywać różne elementy budynków bezpośrednio na placu budowy (np. zaprawy murarskie i tynkarskie, beton towarowy) lub stosować w postaci różnych wyrobów (np. bloczki, płyty okładzinowe) i prefabrykatów zwiększając efektywność energetyczną budynków. Zakres stosowania PCM jest jednak większy, może on być stosowany w celu: kontroli ciepła hydratacji betonów, złagodzenia niebezpieczeństwa wystąpienia pęknięć i zarysowań termicznych we wczesnym okresie dojrzewania betonu i w trakcie eksploatacji konstrukcji [8,10,13-15], ograniczenia zamrażania wody na powierzchni betonowych płyt, chodników i nawierzchni drogowych, zmniejszenia liczby cykli zamrażania - rozmrażania [11,16,17], pielęgnacji betonu w zmiennych warunkach temperaturowych czy w efektywnych cieplnie zaprawach tynkarskich, renowacyjnych i naprawczych [18,19,20]. Możliwości stosowania MPCM w kompozytach cementowych zastawiono w [21]. Oczywiście w każdym z tych przypadków konieczne jest dobranie PCM o odpowiedniej temperaturze przemiany, takie analizy dla różnych zastosowań PCM przedstawiono np. w [8,17,22-24].

PCM powinien być wprowadzane do zapraw i betonów tak, aby: (1) nie wyciekał, gdy jest w postaci cieczy, (2) nie miał bezpośredniego kontaktu z cementem i produktami jego hydratacji oraz (3) był równomiernie rozmieszczony w objętości elementu. Spełnienie tych warunków pozwala na uzyskanie oczekiwanej wydajności cieplnej i minimalizuje (potencjalnie) wpływ PCM na właściwości tych kompozytów cementowych. Stosuje się wiele metod wprowadzania PCM, z których największe znaczenie praktyczne mają: (1) ciśnieniowe umieszczanie PCM w porowatych materiałach nośnych, np. skałach ekspandowanych, (2) impregnacja całych elementów przez zanurzenie ich w ciekłym PCM i (3) zamykanie PCM w kapsułkach [1,2,7,25]. Rozróżnia się kapsułki: makro (o średnicy > 1 mm), mikro (od 1  $\mu\text{m}$  do 1 mm) oraz nano (< 1  $\mu\text{m}$ ). Wady i zalety tych rozwiązań przeanalizowano szczegółowo np. w [1,2,7,25-27], a za optymalne do stosowania w zaprawach i betonach uważane są mikrokapsułki PCM (MPCM). Mikrokapsułka składa

się z PCM, który stanowi jej rdzeń oraz otoczki, najczęściej polimerowej. Szczegółowo rodzaje, klasyfikacje, właściwości, metody kapsułkowania PCM, wady i zalety różnych PCM stosowanych w budownictwie i w technologii betonu przedstawiono w pracach np. [1,2,7,25,28]. W mikrokapsułkach używanych w budownictwie najczęściej stosuje się PCM pochodzenia organicznego na bazie parafiny i n-alkanów. Charakteryzują się one dużym ciepłem topnienia (na poziomie 200 kJ/kg), szerokim zakresem temperatur przemiany (od 5 do 70°C), niewielkim przechłodzeniem, nie potrzebują stosowania środków zarodkujących, zachowują właściwości nawet po 1000 cykli przemian fazowych i są łatwo dostępne na rynku. Ich wadami są: niższe w stosunku do materiałów nieorganicznych przewodnictwo cieplne (0,15–0,30 W/m.K) oraz duża rozszerzalność objętościowa w procesie topnienia (ze tego względu mikrokapsułki nie są całkowicie wypełnione PCM). Ze względu na palność parafina powinna być umieszczona w niepalnych osłonkach a jej koncentracja jako PCM nie powinna przekraczać 20% masy materiału w którym jest umieszczona [28]. Jako osłonki w mikrokapsułkach stosuje się najczęściej tworzywa sztuczne na bazie metakrylanu metylu lub formaldehydu melaminowego, które są kompatybilne tak z PCM jak i z zaczynem cementowym. Dostępne w handlu mikrokapsułki zwykle mają uziarnienie od 1 do 70 - 300 µm).

W większości badań i analiz koncentrowano się na cieplnych efektach stosowania PCM wykazując korzystny wpływ jego stosowania jako dodatku do zapraw i betonów na właściwości energetyczne budynków, możliwość poprawy trwałości elementów w wyniku wyeliminowania pęknięć termicznych czy zmniejszenia liczby cykli zamrażania/rozmarzania. Jednak aby stosować PCM do betonu konieczna jest kompleksowa wiedza na temat jego wpływu na właściwości mieszanki betonowej i stwardniałego betonu. W referacie przedstawiono i krytycznie przeanalizowano stan wiedzy w zakresie wpływu rodzaju, ilości i właściwości mikrokapsulek PCM na właściwości świeżej zaprawy i mieszanki betonowej oraz na właściwości mechaniczne i trwałość stwardniałych zapraw i betonów. Na tej podstawie sformułowano wnioski i wstępne zalecenia w zakresie doboru składników i projektowania składu zapraw i betonów z mikrokapsułkami PCM oraz określono potrzeby i kierunki dalszych badań.

## **2. Wpływ MPCM na właściwości zapraw i mieszanek betonowych**

### **2.1. Konsystencja i urabialność**

Wprowadzenie MPCM do zapraw i mieszanek betonowych pogarsza ich płynność i urabialność. Uzyskanie założonej konsystencji i urabialności wymaga stosowania plastyfikatorów lub lepiej, superplastyfikatorów. Negatywny wpływ MPCM na urabialność stanowi jeden z głównych problemów ich szerszego stosowania w technologii betonu.

W pracy [29] przedstawiono badania wpływu rodzaju MPCM (7 rodzajów), jego ilości (do 10% cementu wagowo) oraz sposobu wprowadzania (zawiesina wodna lub suchy proszek) na właściwości zapraw o takiej samej ilości wody i stosunku w/c. Stwierdzono, że wprowadzenie MPCM w ilości do 5% pogarsza płynność zapraw, pozostaje jednak ona na akceptowalnym poziomie. Jeśli dodawana jest większa ilość MPCM to płynność zapraw drastycznie się zmniejsza. Nie stwierdzono istotnego wpływu rodzaju MPCM na konsystencję, przy czym badane MPCM charakteryzowały się podobnym uziarnieniem, powierzchnią właściwą oraz rodzajem otoczki. Dodawanie MPCM w postaci zawiesiny

niekorzystnie wpływa na płynność zapraw, MPCM powinien być dodawany w postaci suchej na koniec mieszania składników. W badaniach [30] wykazano, że utrzymanie założonej konsystencji zapraw o stałym  $w/c$ , z dodatkiem MPCM w ilości 3,3%, 5%, 6,6% i 10% ilości zaprawy wagowo wymaga zwiększenia ilości superplastyfikatora od 0% dla zaprawy bez MPCM do odpowiednio 1,2%, 2,7%, 4,85% i 8,0%. Dodatek superplastyfikatora jest więc bardzo duży i znacznie przekracza ilość rekomendowaną przez producenta. Stosowanie tak dużej ilości superplastyfikatora realnie zwiększa stosunek  $w/c$  i może mieć istotny wpływ na opóźnienie wiązania cementu i wytrzymałość wczesną zapraw. W badaniach [31] wpływ dodania MPCM w ilości do 25% cementu wagowo na właściwości mieszanki samozagęszczalnej korygowano równocześnie zwiększając ilość wody i SP. Przy 15% MPCM uzyskano mieszankę samozagęszczalną o rozplywie 640 mm, wymagało to jednak zwiększenia ilości superplastyfikatora w stosunku do mieszanki bez MPCM z 1,9% do 2,7% cementu wagowo i ilości wody o 10%. Przy 20% i 25% dodatku MPCM, pomimo dalszego intensywnego zwiększenia ilości superplastyfikatora nie uzyskano mieszanek samozagęszczalnych, ale mieszanki wymagające zagęszczania wibracyjnego. Wg badań [18] utrzymanie założonej konsystencji po wprowadzeniu MPCM w ilości 5% i 20% cementu wagowo wymaga zwiększenia ilości wody odpowiednio o 80 i 100%. Wg badań [32] ilość dodatkowej wody do uzyskania założonego rozplywu zaprawy z 5, 10 i 15% MPCM wagowo wynosi odpowiednio 16, 40 i 61%. Wg badań [33] można uzyskać mieszanki samozagęszczalne z dodatkiem MPCM w ilości do 5% masy całej mieszanki o zbliżonych właściwościach (rozplyw - 740–770 mm, zdolność do przepływu PJ2 od 10 do 4,75 mm, lepkość  $T_{500}$  1,4 – 3,6 s) zwiększając ilość wody o 1, 5 lub 25% odpowiednio przy 1, 3 i 5% MPCM.

Podsumowując, wpływ MPCM na właściwości zapraw i mieszanek betonowych jest jednoznacznie negatywny. Dodatkowi MPCM towarzyszy jednak zwykle jednoczesna zmiana ilości wody, cementu i kruszywa, co utrudnia jakościową i ilościową analizę wpływu MPCM. Brakuje systematycznych badań wpływu wprowadzenia MPCM na właściwości reologiczne zapraw i mieszanek betonowych, zwłaszcza uwzględniających wpływ czasu i temperatury. Brakuje również badań wpływu obecności MPCM na efektywność działania domieszek, zwłaszcza superplastyfikatorów i domieszek napowietrzających.

## 2.2. Czas wiązania

Wpływ MPCM na czas wiązania nie był przedmiotem szerszych badań. Wg [17] kontakt z organicznym PCM (parafina, olej roślinny) może opóźnić wiązanie cementu, taki efekt może się ujawnić w przypadku uszkodzenia większej liczby mikrokapsulek. Wg [29], opóźnienie czasu wiązania w wyniku wprowadzenia MPCM może wynosić nawet do 3 godzin i wzrasta wraz ze wzrostem ilości MPCM.

## 2.3. Ciepło hydratacji

Wpływ MPCM na ciepło hydratacji cementu zwykle był badany metodą semi-adiabaticzną, gdyż pomiar metodą izotermiczną co do zasady uniemożliwia śledzenie przebiegu i efektów przemiany fazowej PCM. Z licznych badań, np. [17,24, 34,35,] wynika, że obecność nieuszkodzonych MPCM raczej nie wpływa na proces hydratacji cementu oraz temperaturę zaprawy lub betonu aż do osiągnięcia temperatury przemiany fazowej. Wtedy PCM absorbuje część wydzielanego przez cement ciepła, a wzrost temperatury zapraw i betonów z PCM w stosunku do referencyjnych ulega spowolnieniu lub nawet

czasowemu zatrzymaniu. W konsekwencji pik temperatury materiału z MPCM jest niższy, a moment jego wystąpienia opóźniony w stosunku do materiału referencyjnego bez MPCM. Ze względu na zmagazynowane w PCM ciepło, które jest oddawane podczas chłodzenia, temperatura kompozytów z MPCM obniża się wolniej. Im większa ilość PCM materiale cementowym, tym większe jest obniżenie i opóźnienie piku temperatury, a chłodzenie przebiega dłużej. Analiza danych literaturowych pokazuje, że w wyniku wprowadzeniu do zaprawy lub betonu od 3 do 5% MPCM wagowo uzyskuje się opóźnienie piku temperaturowego od 1 do 12 h i jego obniżenie od 2 do 10°C. Po 2 dniach temperatura kompozytów z MPCM może być wyższa niż referencyjnych nawet o 5°C i pozostawać wyższą również po 4 i więcej dniach (o ok. 1 - 3°C). Taki charakter wpływu PCM na kinetykę wydzielenia ciepła można wykorzystać przy wykonywaniu betonów masowych oraz przy pielęgnacji betonu w obniżonych i podwyższonych temperaturach, oczywiście dobierając PCM o odpowiedniej charakterystyce.

### 3. Właściwości stwardniałych zapraw i betonów z MPCM

#### 3.1. Gęstość

Gęstość zapraw i betonów zmniejsza się proporcjonalnie do ilości wprowadzonego MPCM. Wynika to przede wszystkim z mniejszej gęstości MPCM od składników w miejsce których go wprowadzono ( $< 1,2 \text{ g/cm}^3$ , zwykle znacznie mniej niż  $1 \text{ g/cm}^3$ ) oraz z niekorzystnej zmiany jamistości zaprawy lub betonu skutkującej zwiększoną porowatością struktury. Zmniejszenie gęstości może być jeszcze większe, jeśli pogorszenie urabialności mieszanki z MPCM korygowano poprzez zwiększenie ilości wody. Przy stosowaniu MPCM w ilości 3, 5 i 10% mieszanki wagowo gęstość zmniejsza się odpowiednio o 10, 15 aż do 30%. Mniejszy ciężar elementów z zapraw i betonów MPCM można uwzględnić w projektowaniu konstrukcji budynków.

#### 3.2. Porowatość

Wraz ze wzrostem ilości dodanego MPCM zwiększa się całkowita porowatość zapraw i betonów [18,33,35,36,37,38,39,40]. Wg [18] wraz z większą ilością dodanego PCM średnia wielkość porów zwiększa się od 0,015  $\mu\text{m}$  (zaprawa bez MPCM) przez 0,032  $\mu\text{m}$  (zaprawa z 5% MPCM) do 0,075  $\mu\text{m}$  (zaprawa z 20% MPCM). Analogiczny trend uzyskano w badaniach [35], ale średnia wielkość porów wynosiła od 0,07  $\mu\text{m}$  (zaprawa bez MPCM) do 1 - 3  $\mu\text{m}$  (zaprawy z 5 - 15% MPCM). Co istotne ze względu na trwałość zapraw i betonów, wraz z dodatkiem MPCM zwiększa się również porowatość otwarta: betonu samozagęszczalnego od 15% (bez MPCM,  $w/c=0,68$ ) do 27% (5% MPCM,  $w/c=0,82$ ) [33], betonu zwykłego o stałym  $w/c=0,40$  od 11% do 12% (3,2% MPCM,) [36], zaprawy o stałym  $w/c=0,70$  od 12% do 15% (5% PCM) i 17% (15% PCM) [37], zaprawy naprawczej od 9,3% (bez MPCM, 126  $\text{kg/m}^3$  wody) do 9,9% (5% MPCM, 229  $\text{kg/m}^3$  wody) i 15,7% (20% MPC, 244  $\text{kg/m}^3$  wody) [18].

Na wzrost porowatości w wyniku dodania MPCM składa się wiele przyczyn. Przede wszystkim ze względu na negatywny wpływ MPCM na urabialność mieszanki wraz z jego dodatkiem często wprowadza się dodatkową wodę. W oczywisty sposób przyczynia się do zwiększenia całkowitej i otwartej porowatości matrycy cementowej, w tym porów kapilarnych i makroporów. Kolejną ważną przyczyną może być uszkodzenie części

mikrokapsulek w trakcie mieszania. Wyciekający z nich PCM otacza ziarna cementu utrudniając dostęp do nich wody. W wyniku tego w powstaje mniej produktów hydratacji, co skutkuje większą porowatością matrycy i większym rozmiarem porów. Wyciekający PCM dodatkowo osłabia strefę kontaktową pomiędzy zaczynem a ziarnami kruszywa, powodując powstawanie w tej strefie makroporów. Obecność wolnego PCM powoduje również powstawanie aglomeratów cementu i ziaren MPCM, co skutkuje pogorszeniem urabialności, mniejszą podatnością mieszanki na zagęszczanie, a w konsekwencji większą ilością makroporów i pustek powietrznych. Ze względu na gładką powierzchnię polimeru kapsułki MPCM strefa kontaktowa z matrycą cementową jest zwykle słaba i to niezależnie od ew. wycieku PCM. Takie mechanizmy zwiększenia porowatości kompozytów z MPCM potwierdzono w badaniach mikrostruktury i obserwacjach SEM np. [18,35,36]. Należy przy tym zauważyć, że w niektórych badaniach stwierdzono dobre połączenie ziaren MPCM z matrycą i brak ich uszkodzeń. Np. w [41] wszystkie obserwowane uszkodzenia kapsulek nastąpiły nie w trakcie mieszania czy układania mieszanki ale później, w trakcie obciążania i niszczenia stwardniałych próbek. Badania [41] dotyczyły zapraw o dużej ilości zaczynu i dużej płynności, co stanowi wskazanie do projektowania kompozytów z MPCM.

### 3.3. Wytrzymałość na ściskanie

W zasadzie wszystkie badania wykazują, że wprowadzenie MPCM zmniejsza wytrzymałość na ściskanie zapraw i betonów wprost proporcjonalnie do wprowadzonej jego ilości [1-50]. Wytrzymałość na ściskanie zapraw i betonów zmniejsza się od 5% do 18% na każdy 1% dodanego PCM. Przy ilości MPCM na poziomie 3 -5% mieszanki masowo zmniejszenie wytrzymałości w stosunku do mieszanki referencyjnej najczęściej wynosi ok. 50%. Należy zaznaczyć, że pomimo tak niekorzystnego wpływu MPCM, wytrzymałość na ściskanie zapraw i betonów może być wystarczająca dla wielu zastosowań materiałowych i konstrukcyjnych. Nawet jeśli spadek wytrzymałości jest większy, zaprawy i betony z MPCM mogą być wykorzystane do produkcji bloczków, pustaków, elementów okładzin lub elementów niekonstrukcyjnych. Badania [42] wykazują, że spadek wytrzymałości zależy od rodzaju i od sposobu wprowadzenia MPCM. Spadek wytrzymałości jest większy gdy MPCM charakteryzuje się większymi ziarnami i gdy MPCM jest wprowadzany w postaci zawiesiny wodnej (nawet dwukrotnie większy w porównaniu gdy MPCM jest dodawany w postaci suchej).

W większości badań nie stwierdzono istotnego wpływu MPCM na kinetykę wzrostu wytrzymałości od 3 dnia. Wg badań [31,34,35] obecność dużej ilości MPCM może jednak spowalniać przyrost wytrzymałości we wczesnym okresie dojrzewania. Wg [31] próbki zawierające 20 i 25% MPCM cementu wagowo nie mogły być rozformowane odpowiednio po 1 i 2 dniach. Wg [35] względna wytrzymałość zapraw bez MPCM po 7 dniach wynosiła 75% wytrzymałości 28 dniowej, a dla zapraw z MPCM w ilości 5, 10, 15% wagowo wynosiła odpowiednio ok 60, 65 i 70%. Opóźnienie przyrostu wytrzymałości może wynikać z akumulacji ciepła przez PCM co przekłada się na spowolnienie procesu hydratacji cementu. Opóźnienie przyrostu wytrzymałości (podobnie jak opóźnienie wiązania) może też wynikać ze zniszczenia części kapsulek w trakcie mieszania i bezpośredniego kontaktu PCM z cementem.

Spadek wytrzymałości zapraw i betonów z MPCM jest spowodowany przede wszystkim ich negatywnym wpływem na porowatość i mikrostrukturę tych kompozytów (pkt. 3.2). Ponadto należy pamiętać o tym, że MPCM zwykle silnie pogarsza urabialność mieszanki, co może generować trudności z odpowiednim jej zagęszczeniem. W celu uzyskania

mieszanki o akceptowalnej urabialności w wielu badaniach wraz z dodatkiem MPCM zwiększana jest ilość wody, co w oczywisty sposób powoduje obniżenie wytrzymałości.

Choć negatywny wpływ MPCM na wytrzymałość nie ulega wątpliwości, to należy zauważyć, że jednoznaczna ocena istotności tego wpływu często nie jest łatwa. MPCM jest zwykle wprowadzany jako zamiennik części kruszywa, części frakcji pylastych lub części mieszanki, rzadziej jako zamiennik części cementu. Jednocześnie ze wzrostem ilości MPCM często zwiększana jest ilość wody, tylko w nielicznych badaniach konsystencja jest regulowana za pomocą dodatku superplastyfikatora. Trudno więc ocenić na ile zmiany wytrzymałości wynikają bezpośrednio z wprowadzenia MPCM, a na ile ze zmian ilości i proporcji innych składników, zwłaszcza stosunku w/c.

Kluczowe dla zredukowania negatywnego wpływu MPCM na wytrzymałość są właściwości jego otoczki. W badaniach [42-44] do zapraw stosowano MPCM o specjalnych otoczkach (wzmocnione polimery, powlekane cenosfery krzemowe o zwiększonej do 22 MPa wytrzymałości - typowy MPCM z polimerową otoczką nie wykazuje żadnej wytrzymałości), o zmodyfikowanej szorstkiej powierzchni i reaktywnej powłoce. Zadbano również, aby MPCM charakteryzowały się ciągłym uziarnieniem. Dzięki takim działaniom MPCM nie tworzą aglomeratów, są równomiernie rozmieszczone w całej objętości elementu, są bardziej odporne na zniszczenie, zdecydowanie mocniejsza jest również strefa przejściowej pomiędzy kapsułką a zaczynem. Wytrzymałość zapraw z tymi mikrokapsułkami ulega poprawie, będąc przy dozowaniu MPCM na poziomie 4-5% masy zaprawy jednie do 15% mniejszą niż zapraw referencyjnych. Pomimo obiecujących wyników, badania [42-44] nie wydają się być kontynuowane. Prawdopodobną przyczyną może być skomplikowany proces produkcji MPCM skutkujący jego bardzo wysokim kosztem.

Zwraca uwagę brak systematycznych badań wpływu temperatury oraz liczby cykli przemiany PCM na wytrzymałość kompozytów z MPCM. Trzeba również zauważyć, że badania wytrzymałości są wykonywane w temperaturze 20°C a więc wtedy gdy większość badanych PCM jest w formie stałej. W badaniach [45] stwierdzono, że nagrzanie betonu z MPCM do 50°C raczej nie wpływa istotnie na jego wytrzymałość na ściskanie (jest ona o 8% większa, ale próba badawcza jest mała). Badania [36] wykazują, że wytrzymałość na ściskanie betonu MPCM nie zmienia się przed i po poddaniu próbek 100 cyklom termicznym.

### **3.4. Wytrzymałość na zginanie i rozciąganie, moduł sprężystości.**

Podobnie jak w przypadku wytrzymałości na ściskanie, dodatek MPCM zmniejsza wytrzymałość na zginanie i rozciąganie oraz moduł sprężystości wprost proporcjonalnie do wprowadzonej ilości. Zmniejszenie wytrzymałości na zginanie i rozciąganie w wyniku dodania MPCM jest analogiczne lub mniejsze niż zmniejszenie wytrzymałości na ściskanie. Zależność wytrzymałości na rozciąganie do wytrzymałości na ściskanie dla zapraw i betonów z MPCM mieści się zwykle w przedziale 9 – 14% i jest większa od zapraw i betonów referencyjnych. Wg [18] moduł sprężystości zaprawy referencyjnej wynosił 31,2 GPa a po dodaniu MPCM w ilości 10 i 20% był odpowiednio o 52% i 86% niższy.

### **3.5. Skurcz**

Jednoznaczna ocena wpływu MPCM na skurcz jest trudna. Jeśli MPCM dodany zostanie do zaczynu, to jego wpływ na skurcz powinien być pomijalny ze względu na miękką otoczkę, która nie stawia żadnego oporu [46]. Badania [16] pokazują jednak, że zaprawy



z MPCM wykazywały ekspansję w początkowym okresie dojrzewania, proporcjonalnie do ilości dodanego MPCM. Ekspansja dla zapraw z MPCM zmieniała się w skurcz po 3 lub 17 dniach przy odpowiednio 10 i 20% dodatku MPCM. Po 28 dniach skurcz zapraw z MPCM był zbliżony (10% MPCM) lub o 50% mniejszy (20% MPCM) niż zaprawy bez dodatku MPCM o takim samym wskaźniku w/c. Efekt ekspansji może być spowodowany hydrofobowymi właściwościami PCM i ich melaminowo-formaldehidowej powłoki, które zapobiegają nasiąkaniu cząstek MPCM wodą w bardzo wczesnym wieku oraz utrudniają odparowanie wody. Również w badaniach [30] przy dodatku MPCM od 10 do 30% cementu obserwowano najpierw ekspansję a następnie zmniejszenie skurczu od 10 do 80% w stosunku do zaprawy referencyjnej. W tym przypadku mniejszy skurcz również przypisano hydrofobowym właściwościom MPCM, które to właściwości chronią przed odparowaniem wody. Wg [46] wprowadzenie PCM zamiast zaczynu nie wpływa istotnie na skurcz. Wprowadzanie MPCM do zaprawy zamiast piasku zwiększa skurcz, ponieważ zwiększa się tym samym ilość zaczynu (MPCM należy traktować jako frakcję pylistą). Jeśli wprowadzeniu MPCM do zaprawy lub betonu będzie towarzyszyć zwiększenie ilości wody, to należy się spodziewać większego skurczu. Zniszczenie części kapsulek i uwolnienie PCM może zakłócać proces hydratacji cementu i pośrednio wpływać na skurcz kompozytu. Kwestia ta nie była przedmiotem systematycznych badań i analiz.

Na odkształcenia zapraw i betonów w początkowym okresie dojrzewania może również wpływać możliwość absorpcji ciepła przez MPCM, jeśli dojrzewanie będzie zachodzić w zakresie temperatury jego przemiany fazowej. Potencjalnie efekt absorpcji ciepła można wykorzystać do kontroli skurczu w początkowym okresie dojrzewania. Konieczne są jednak systematyczne badania w tym zakresie.

### 3.6. Przyczepność zapraw do podłoża

Wg [47] zaprawy referencyjne z cementu CEM II B-L 32.5N (w/c=0,55, 0% PCM) wykazały większą przyczepność do podłoża w porównaniu z zaprawami z dodatkiem 40% PCM i 1% włókien (w/c=0,56-0,57) dla temperatur 20 °C i 200 °C. Tłumaczone jest to większym w/c zapraw z MPCM, jednak przyczyną może być hydrofobowość MPCM i związane z tym osłabienie strefy stykowej.

### 3.7. Właściwości cieplne

Przewodność cieplna zapraw i betonów zmniejsza się proporcjonalnie do ilości wprowadzonego MPCM. Przy dodatku MPCM w przedziale od 2 do 5% ilości zaprawy/betonu wagowo zmniejszenie współczynnika przewodzenia ciepła wynosi 20 – 40%. Wynika to ze zwiększonej porowatości zapraw i betonów z MPCM oraz niższej przewodności cieplnej PCM niż innych składników. Przewodność cieplna zapraw i betonów gdy PCM w stanie stałym (poniżej temperatury przemiany) jest nieco wyższa niż gdy PCM jest w stanie ciekłym (powyżej temperatury przemiany) [33,36]. Pojemność cieplna zapraw i betonów ulega zwiększeniu dzięki wprowadzeniu MPCM. Wzrost ten występuje przede wszystkim w zakresie temperatury przemiany. W przypadku ilości MPCM do 1% masowo mieszanki jest on zwykle pomijalnie mały, przy ilości MPCM ponad 5% może on wynosić 300% i więcej. Poza zakresem temperatury przemiany MPCM nieznacznie zwiększa pojemność cieplną zapraw i betonów gdy jest w postaci stałej, nie wpływa gdy jest w postaci ciekłej.

Warto zauważyć, że wg wielu badań zniszczenie kapsulek nie oznacza istotnego pogorszenia termicznych efektów wprowadzenia PCM. Badania [13,46,48] wykazują

jednak mniejsze o 25% - 34% ciepło topnienia PCM w zaczynach, zaprawach i betonach. Wynikać to ma ze zniszczenia kapsuł i częściowej degradacji parafiny w środowisku alkalicznym i w obecności jonów  $SO_4^{2-}$ . W świetle takiego mechanizmu utraty efektywności PCM korzystne byłoby stosowanie cementów o małej zawartości siarczanów i alkaliów.

### 3.8. Trwałość.

Należy podkreślić, a jest to zaskakujące, że aspekt trwałości zapraw i betonów z dodatkiem MPCM nie był przedmiotem szerszego zainteresowania. Prowadzone dotąd badania koncentrują się na efektywności cieplnej stosowania MPCM oraz, w ograniczonym jednak stopniu, właściwościach mechanicznych betonów i zapraw z MPCM, pomijając kwestie odporności materiałów z MPCM w różnych warunkach środowiskowych. Brak badań dotyczy przy tym nie tylko trwałości zapraw i betonów, ale również trwałości MPCM i zmian efektywności jego działania z upływem czasu. Stanowi to poważny problem w aspekcie możliwości ich praktycznego stosowania [12,49].

Dodawanie MPCM, jeśli jego ilość nie jest duża (do 5% ilości zaprawy [18,37,39] i do 1% ilości betonu [42]) nieznacznie zwiększa lub nie zmienia [18,37,39] albo zmniejsza [42] absorpcję kapilarną zapraw i betonów. Przy większej ilości wprowadzonego MPCM absorpcja kapilarna zapraw i betonów wzrasta, będąc przy ilości 10% MPCM w zaprawie co najmniej o 25% większa od zaprawy referencyjnej, a przy ilości 2,2% MPCM w betonie podobna do betonu referencyjnego. Należy założyć, że dalszy wzrost ilości MPCM może znacząco zwiększyć absorpcję kapilarną zapraw i betonów, na co wskazują badania [37]. Obserwowaną zależność można tłumaczyć tym, że MPCM dodawany w małej ilości, dzięki właściwościom hydrofobowym ogranicza podciąganie kapilarne wody (zarówno dzięki hydrofobowemu kapsułkom, jak i w wyniku wycieku hydrofobowego PCM z uszkodzonych kapsulek). Przy większej ilości MPCM jego obecność powoduje znaczne zwiększenie porowatości i pogorszenie struktury porów opisane szerzej w pkt. 3.2. Negatywny wpływ MPCM na absorpcję kapilarną zapraw i betonów w połączeniu z pogorszeniem ich właściwości mechanicznych sprawia, że uzyskanie trwałego kompozytu z MPCM może być problematyczne. Należy zaznaczyć, że fakt zwiększonej absorpcji kapilarnej nie eliminuje możliwości stosowania danego materiału, ponieważ nadal może on spełniać wymagania normowe i użytkowe. Np. wszystkie badane w [18] zaprawy zawierające nawet 20% MPCM spełniają wymagania normy EN 998-1 w zakresie nasiąkliwości zapraw do tynkowania zewnętrznego i wewnętrznego.

Stosując do zaprawy i betonu odpowiednio dobrany PCM o temperaturze topnienia na poziomie  $4^{\circ}C$  można zredukować liczbę cykli zamrażania – rozmrażania (przejść przez zero). Analizy numeryczne wpływu stosowania PCM w betonie na liczbę cykli zamrażania dla różnych rodzajów konstrukcji betonowych – nawierzchni drogowych, płyt mostowych i innych – przeprowadzono w [16,17,50] wykazując, że dzięki PCM można zmniejszyć liczbę cykli zamrażania nawet o 30%, potencjalnie wydłużając tym samym czas użytkowania konstrukcji. Niestety, trwałość konstrukcji z betonu nie jest determinowana tylko przez liczbę cykli zamrażania, ale przede wszystkim przez mrozoodporność betonu. W tym zakresie nie prowadzono systematycznych badań, a w świetle negatywnego wpływu MPCM na właściwości mechaniczne betonu, kształtowanie mrozoodporności betonu z dodatkiem MPCM wydaje się problematyczne.

Jeśli stosowany PCM jest palny, a PCM pochodzenia organicznego zwykle są palne, to palne mogą być również materiały i wyroby z ich dodatkiem. Dodatkowo, organiczne PCM palą się w stosunkowo niskiej temperaturze (ok.  $400^{\circ}C$ ) a w wyniku ich spalania

powstają toksyczne gazy [51]. W związku z tym ilość dodanego PCM powinna być ograniczona do 20% masy materiału [28], a wg niektórych źródeł PCM na bazie parafiny w ogóle nie powinny być stosowane w konstrukcjach budynków [52]. Możliwym rozwiązaniem może być stosowanie niepalnych kapsuł, jednak w świetle problemu zniszczenia kapsuł w trakcie mieszania nie jest to rozwiązanie do końca skuteczne. Problem palności MPCM może stanowić ograniczenie ich stosowania, jednak jednoznacznych wytycznych w tym zakresie nie opracowano.

W badaniach zapraw tynkarskich i murarskich [47] stwierdzono, że pod wpływem temperatury 200°C spadek wytrzymałości na ściskanie, zginanie i przyczepność do podłoża zapraw cementowych bez dodatku MPCM wynosi odpowiednio około 13%, 13, i 9%, natomiast dla zapraw z 40% MPCM jest znacznie większy i wynosi odpowiednio 55%, 56 i 32%. Wykazuje to istotny i negatywny wpływ obecności MPCM na właściwości zapraw w podwyższonej temperaturze. Efekt może być związany z większą niż matrycy cementowej ekspansją temperaturową PCM i osłabienia polimerowej powłoczki, co może skutkować wystąpieniem mikropęknięć i osłabieniem strefy kontaktowej.

### 3.9. Przyczepność betonu do stali i korozja stali zbrojeniowej

Teoretycznie stosowanie MPCM zapobiega kontaktowi PCM z betonem i znajdującą się w nim stalą zbrojeniową, w więc bezpośredni wpływ PCM na warunki pracy stali zbrojeniowej powinien być minimalny. Jednak część kapsulek może ulec zniszczeniu w trakcie mieszania. Biorąc pod uwagę skład chemiczny stosowanych PCM, w obecności niektórych z nich korozja stali zbrojeniowej może być przyspieszona. Parafina nie wpływa negatywnie na korozję stali, w szerokich badaniach stwierdzono [52], że obecność PCM na bazie kwasu tłuszczowego pochodzenia roślinnego również nie wpływa na korozję stali zbrojeniowej.

## 4. Projektowanie i produkcja betonu z MPCM.

Badania wpływu MPCM na właściwości kompozytów cementowych są jeszcze we wczesnej fazie, i jak wykazano wcześniej wiele istotnych kwestii wymaga wyjaśnienia, w tym zwłaszcza problematyka kształtowania urabialności mieszanek i trwałości betonu.

Ilość dodawanych do zapraw i betonów MPCM ze względu na termiczne efekty ich stosowania powinna być jak największa. Z drugiej strony dodatek MPCM negatywnie wpływa na urabialność zapraw i mieszanek betonowych oraz znacząco pogarsza właściwości mechaniczne i prawdopodobnie trwałość stwardniałych zapraw i betonów. Przegląd danych literaturowych i jego analiza wskazują, że właściwości mechaniczne zapraw i betonów przy ilości wprowadzonego MPCM na poziomie 5% masy ich masy są akceptowalne, możliwe jest również skuteczne kształtowanie urabialności. Prawdopodobnie odpowiednio dobierając skład mieszanki można stosować MPCM w jeszcze większej ilości.

MPCM może być wprowadzany do mieszanki w miejsce części frakcji pylastych (z wyłączeniem spoiwa) lub w miejsce części piasku. W obu przypadkach pożądana jest optymalizacja uziarnienia w celu łatwiejszej kontroli urabialności mieszanki i minimalizacji porowatości stwardniałego materiału. Można również wprowadzić MPCM jako zamiennik części mieszanki, jednak nie jest to rozwiązanie optymalne i prowadzi do pogorszenia właściwości mechanicznych stwardniałego materiału.

Wprowadzenie MPCM zawsze prowadzi do pogorszenia urabialności. Do kształtowania urabialności należy stosować przede wszystkim domieszki upłynniające o dużej efektywności. Należy unikać zwiększania ilości wody, ponieważ, co nie jest zaskakujące, prowadzi to do znacznego pogorszenia właściwości stwardniałego kompozytu.

Projektowanie mieszanki z dodatkiem MPCM powinno być przede wszystkim ukierunkowane na osiągnięcie pożądanej urabialności przy jednoczesnym spełnieniu minimalnych wymagań wytrzymałościowych i trwałościowych. Jest to podejście charakterystyczne dla projektowania betonów samozagęszczalnych. Dodatkowym wymogiem dotyczącym mieszanki jest optymalizacja ilości MPCM w celu uzyskania oczekiwanego efektu cieplnego. Ilość i rodzaj MPCM powinny być ustalone podczas projektowania obiektu (np. efektywność energetyczna obiektu, zwiększenie trwałości mrozowej poprzez redukcji cykli przejścia przez zero) lub technologii jego wykonania (np. pielęgnacja betonu w różnych warunkach klimatycznych). Do projektowania mieszanki z MPCM można wykorzystać metody projektowania betonu samozagęszczalnego, przedstawione np. w [53]. MPCM w betonie należy traktować jako frakcję pylastą. W składzie betonu samozagęszczalnego obok cementu przewiduje się obecność znacznej ilości frakcji pylastych - zwykle jest to mączka wapienna, w miejsce których można wprowadzić MPCM. Aby uzyskać możliwie dużą wytrzymałość należy możliwie ograniczyć ilość wody, a wymaganą urabialność mieszanki uzyskać za pomocą dodatku superplastyfikatora. Można przy tym dążyć do uzyskania mieszanki samozagęszczalnej, wpływ zwiększonej ilości MPCM kompensując zwiększonym dodatkiem superplastyfikatora lub zrezygnować z warunku samozagęszczalności na rzecz zagęszczenia mechanicznego. Potencjalną skuteczność takiego podejścia pokazują badania [33,40].

W niemal wszystkich analizowanych badaniach do zapraw i betonów z MPCM stosowano cement CEM I. Nic nie stoi jednak na przeszkodzie, aby stosować inne rodzaje cementów. Stosowanie cementów z nieklinkierowymi składnikami jest korzystne ze względów ekologicznych, daje również możliwości wyboru cementu optymalnego z pkt. widzenia właściwości termicznych kompozytu. Ze względu na często mniejszą wodoodporność takich cementów łatwiejsze może być kształtowanie urabialności mieszanki.

W literaturze brak badań w zakresie kształtowania urabialności mieszanki z MPCM, w tym szczególnie badań wpływu czasu, temperatury oraz efektywności działania domieszek. Kwestie muszą podlegać szczególnej uwadze podczas doboru składników i składu mieszanki.

Zwykle stosuje się MPCM w formie suchych kapsulek, rzadziej w formie zawiesiny. Forma zawiesiny może przyczynić się do problemów w uzyskaniu jednorodnej mieszanki - kapsułki PCM mają skłonność do aglomeracji. Źródła literaturowe zasadniczo są zgodne, że część kapsulek ulega zniszczeniu w trakcie procesów mieszania, układania i zagęszczania mieszanki. Powszechnym zaleceniem jest więc, aby MPCM dodawać na koniec mieszania, a po ich dodaniu nie przedłużać mieszania ponad czas niezbędny do jednorodnego ich rozprowadzenia. W celu zmniejszenia zakresu zniszczenia MPCM zaleca się również aby mieszanka zawierała możliwie dużo zaczynu i charakteryzowała się dużą płynnością - znów korzystne jest stosowania mieszanek samozagęszczalnych. Ze względu na obecność MPCM rozwój temperatury w początkowym okresie dojrzewania może być odmienny od typowego.

## 5. Ekonomiczne i ekologiczne aspekty stosowania MPCM jako składnika zapraw i betonów.

Koszt MPCM jest obecnie bardzo duży, co skutecznie ogranicza jego praktyczne stosowanie w budownictwie. Wprowadzenie MPCM na bazie parafiny do zaprawy czy betonu w ilości do 5% objętościowo co najmniej podwaja ich koszt (100 kg MPCM to koszt co najmniej 300 USD). Parafina należy do droższych PCM, trwają poszukiwania tańszych jej zamienników, badania w tym kierunku są prowadzone jednak bez większych rezultatów. Jeśli rozpatrywać koszt stosowania MPCM w aspekcie cyklu życia budynku to uważa się, że korzyści ekonomiczne wynikające ze zmniejszenia zużycia energii mogą pokryć koszt inwestycji w czasie od 10 do 50 lat zależnie od rodzaju MPCM, lokalizacji obiektu i warunków klimatycznych [25], przy czym bardziej prawdopodobny wydaje się jeszcze dłuższy okres.

Proces produkcji MPCM ma silny negatywny wpływ na środowisko, przy czym w ocenie tego wpływu PCM na bazie parafiny jest często traktowany jako produkt odpadowy powstający przy przetwarzaniu ropy naftowej [54,55]. Ogólnie przyjmuje się, że stosowanie MPCM może zwiększać negatywny wpływ na środowisko materiałów do których został wprowadzony o 10 - 20% [25]. Ten wpływ może zostać zredukowany w trakcie użytkowania budynku, z uwagi na mniejsze zapotrzebowania energii i tym samym zmniejszenie emisji CO<sub>2</sub>. Czas ten może być jednak długi i wynosić od 25 do 60 lat zależnie od zastosowanego PCM i efektywności cieplnej jego działania. Problematiczna jest utylizacja zapraw i betonów z MPCM po zakończeniu użytkowania obiektu. Wprawdzie PCM na bazie parafiny są biodegradowalne, jednak w przypadku umieszczenia MPCM w zaprawie czy betonie separacja parafiny jest trudna, a obecność parafiny może utrudniać recykling gruzu jako składnika np. betonu. W literaturze nie znaleziono systematycznych badań poświęconych recyklingowi zapraw i betonów z MPCM.

## 6. Podsumowanie

Dotychczasowe badania i analizy wykazują, że dzięki stosowaniu zapraw i betonów z MPCM można korzystnie wpływać na efektywność energetyczną budynków oraz wydłużyć czas eksploatacji konstrukcji betonowych, możliwe jest również skuteczne wykorzystanie MPCM w procesie pielęgnacji betonu. Uzyskanie oczekiwanych efektów termicznych w świeżych i stwardniałych kompozytach cementowych (zaprawach i betonach) wymaga wprowadzenia dużej ilości MPCM, najlepiej co najmniej od 3 do 5% wagowo. Taka ilość MPCM znacząco pogarsza urabialność mieszanki i właściwości mechaniczne stwardniałych kompozytów, co utrudnia wykorzystanie MPCM jako składnika zapraw i betonów. Jednak dotychczasowe badania pokazują, że pomimo negatywnego wpływu MPCM możliwe jest uzyskanie zapraw i betonów spełniających wymagania dla wielu zastosowań materiałowych i konstrukcyjnych. Kluczowym dla skutecznego stosowania MPCM jest wdrożenie do stosowania kapsulek o dużej wytrzymałości otoczki, nie ulegających uszkodzeniu w procesie mieszania, odpornych na działanie ognia i dobrze wiążących z matrycą cementową oraz posiadanie systematycznej wiedzy o jego wpływie na właściwości kompozytów cementowych.

Stan wiedzy w zakresie wpływu MPCM na właściwości zapraw i betonów w kontekście możliwości ich praktycznego wykorzystania w budownictwie jest obecnie nie-

zadawalającą. Przede wszystkim praktycznie nierozpoznany pozostaje wpływ MPCM na trwałość zapraw i betonów, tak w aspekcie odporności tych materiałów na działanie środowiska, jaki i trwałości w czasie i w różnych warunkach środowiskowych efektów cieplnych uzyskanych w wyniku wprowadzenia PCM. Konieczne są systematyczne badania w zakresie kształtowania urabialności mieszanek z MPCM, a zwłaszcza wpływu czasu i temperatury na właściwości reologiczne mieszanki oraz efektywności działania domieszek, a szczególnie superplastyfikatorów. Stosunkowo lepiej rozpoznany jest wpływ MPCM na wytrzymałość kompozytów, jednak i tutaj konieczne są dalsze badania w kierunku minimalizacji negatywnego wpływu MPCM oraz zweryfikowania na ile właściwości betonów z MPCM różnią się od betonów zwykłych w zakresie zachowania się pod obciążeniem. W kontekście stosowania betonów z MPCM w elementach konstrukcyjnych brakuje analiz dotyczących jego współpracy ze zbrojeniem, wielkością otuliny czy wpływem na korozję zbrojenia. Brakuje również analiz i badań w zakresie możliwości i sposobów recyklingu zapraw i betonów z dodatkiem MPCM.

Uzupełnienie wiedzy efektach stosowania MPCM w kompozytach cementowych pozwoli na opracowanie instrukcji i zaleceń dotyczących projektowania materiałów, elementów, wyrobów, budynków i konstrukcji z zapraw i betonów z MPCM z uwzględnieniem cyklu ich życia oraz technologii wykonania i kontroli jakości zapraw i betonów z MPCM. Dopiero wtedy możliwe będzie zastosowanie MPCM na skalę przemysłową. Przy czym odrębne kwestie stanowią: dobór PCM o optymalnych dla danych warunków i wymagań właściwościach, zwłaszcza temperatury przemiany, redukcja kosztu MPCM, który obecnie stanowi istotną barierę dla szerszego wykorzystania w budownictwie oraz redukcja dużego negatywnego wpływu procesu produkcji MPCM na środowisko.

## Literatura

- [1] Tao Y.B., He Ya-Ling, A review of phase change material and performance enhancement method for latent heat storage system, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 93, 2018, 245-259, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.05.028>.
- [2] Hussein Akeiber, Payam Nejat, Muhd Zaimi Abd. Majid, Mazlan A. Wahid, Fatemeh Jomehzadeh, Iman Zeynali Famileh, John Kaiser Calautit, Ben Richard Hughes, Sheikh Ahmad Zaki, A review on phase change material (PCM) for sustainable passive cooling in building envelopes, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 60, 2016, 1470-1497, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.03.036>.
- [3] Mengjie Song, Fuxin Niu, Ning Mao, Yanxin Hu, Shiming Deng, Review on building energy performance improvement using phase change materials, *Energy and Buildings*, Volume 158, 2018, 776-793, <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2017.10.066>.
- [4] Pushpendra Kumar Singh Rathore, Shailendra Kumar Shukla, Potential of macroencapsulated PCM for thermal energy storage in buildings: A comprehensive review, *Construction and Building Materials*, Volume 225, 2019, 723-744, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.221>.
- [5] Dan Nchelatete Nkwetta, Fariborz Haghghat, Thermal energy storage with phase change material - A state-of-the art review, *Sustainable Cities and Society*, Volume 10, 2014, 87-100, <https://doi.org/10.1016/j.scs.2013.05.007>.
- [6] Alibakhsh Kasaeian, Leyli bahrami, Fathollah Pourfayaz, Erfan Khodabandeh, Wei-Mon Yan, Experimental studies on the applications of PCMs and nano-PCMs in buildings: A critical review, *Energy and Buildings*, Volume 154, 2017, 96-112, <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2017.08.037>.
- [7] Frédéric Kuznik, Damien David, Kevyn Johannes, Jean-Jacques Roux, A review on phase change materials integrated in building walls, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 15, 2011, 379-391, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.08.019>.
- [8] Branko Šavija, Erik Schlangen, Use of phase change materials (PCMs) to mitigate early age thermal cracking in concrete: Theoretical considerations, *Construction and Building Materials*, Volume 126, 2016, 332-344, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.09.046>.

- [9] Yeliz Konuklu, Milan Ostry, Halime O. Paksoy, Pavel Charvat, Review on using microencapsulated phase change materials (PCM) in building applications, *Energy and Buildings*, Volume 106, 2015, 134-155, <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2015.07.019>.
- [10] Šaviĳa B, Smart Crack Control in Concrete through Use of Phase Change Materials (PCMs): A Review, *Materials*, 2018, 11(5):654, <https://doi.org/10.3390/ma11050654>.
- [11] Luo S, Bai T, Guo M, Wei Y, Ma W, Impact of Freeze–Thaw Cycles on the Long-Term Performance of Concrete Pavement and Related Improvement Measures: A Review, *Materials*, 2022, 15(13):4568, <https://doi.org/10.3390/ma15134568>.
- [12] Sharma R, Jang J-G, Hu J-W Phase-Change Materials in Concrete: Opportunities and Challenges for Sustainable Construction and Building Materials, *Materials*, 2022, 15(1):335, <https://doi.org/10.3390/ma15010335>.
- [13] Fabio Fernandes, Shilpa Manari, Mathew Aguayo, Kevin Santos, Tandre Oey, Zhenhua Wei, Gabriel Falzone, Narayanan Neithalath, Gaurav Sant, On the feasibility of using phase change materials (PCMs) to mitigate thermal cracking in cementitious materials, *Cement and Concrete Composites*, Volume 51, 2014, 14-26, <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.03.003>.
- [14] Naser P. Sharifi, Kamyar C. Mahboub, Application of a PCM-rich concrete overlay to control thermal induced curling stresses in concrete pavements, *Construction and Building Materials*, Volume 183, 2018, 502-512, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.06.179>.
- [15] Aashay Arora, Gaurav Sant, Narayanan Neithalath, Numerical simulations to quantify the influence of phase change materials (PCMs) on the early- and later-age thermal response of concrete pavements, *Cement and Concrete Composites*, Volume 81, 2017, 11-24, <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.04.006>.
- [16] Jung Heum Yeon, Kwan-Kyu Kim, Potential applications of phase change materials to mitigate freeze-thaw deteriorations in concrete pavement, *Construction and Building Materials*, Volume 177, 2018, 202-209, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.113>.
- [17] Aaron R. Sakulich, Dale P. Bentz, Increasing the Service Life of Bridge Decks by Incorporating Phase-Change Materials to Reduce Freeze-Thaw Cycles, *Journal of Materials in Civil Engineering*, Volume 24, Issue 8, August 2012, [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0000381](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000381).
- [18] Rogiros Illampas, Ioannis Rigopoulos, Ioannis Ioannou, Influence of microencapsulated Phase Change Materials (PCMs) on the properties of polymer modified cementitious repair mortar, *Journal of Building Engineering*, Volume 40, 2021, 102328, <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2021.102328>.
- [19] Luigi Coppola, Denny Coffetti, Sergio Lorenzi, Cement-Based Renders Manufactured with Phase-Change Materials: Applications and Feasibility, *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2016, Article ID 7254823, 6 pages, 2016, <https://doi.org/10.1155/2016/7254823>
- [20] Frigione M, Lettieri M, Sarcinella A, Phase Change Materials for Energy Efficiency in Buildings and Their Use in Mortars, *Materials*, 2019, 12(8):1260, <https://doi.org/10.3390/ma12081260>.
- [21] Padala S K, Deshpande S J, Bhattacharjee B, Assessment of setting characteristics, water absorption, thermal performance and compressive strength of energy-efficient phase change material (PCM)–ashcrete blocks. *Sādhanā* 46, 103, 2021, <https://doi.org/10.1007/s12046-021-01628-x>.
- [22] Aashay Arora, Gaurav Sant, Narayanan Neithalath, Numerical simulations to quantify the influence of phase change materials (PCMs) on the early- and later-age thermal response of concrete pavements, *Cement and Concrete Composites*, Volume 81, 2017, 11-24, <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.04.006>.
- [23] Sayanthan Ramakrishnan, Xiaoming Wang, Jay Sanjayan, John Wilson, Thermal performance assessment of phase change material integrated cementitious composites in buildings: Experimental and numerical approach, *Applied Energy*, Volume 207, 2017, 654-664, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.05.144>.
- [24] Benjamin A. Young, Gabriel Falzone, Zhenyu She, Alexander M. Thiele, Zhenhua Wei, Narayanan Neithalath, Gaurav Sant, Laurent Pilon, Early-age temperature evolutions in concrete pavements containing microencapsulated phase change materials, *Construction and Building Materials*, Volume 147, 2017, 466-477, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.150>.
- [25] Pons, O.; Aguado, A.; Fernández, A.I.; Cabeza, L.F.; Chimenos, J.M., Review of the use of phase change materials (PCMs) in buildings with reinforced concrete structures. *Mater. Construcc.* 64 [315], 2014, <http://dx.doi.org/10.3989/mc.2014.05613>.
- [26] Pushpendra Kumar Singh Rathore, Shailendra Kumar Shukla, Potential of macroencapsulated PCM for thermal energy storage in buildings: A comprehensive review, *Construction and Building Materials*, Volume 225, 2019, 723-744, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.221>.
- [27] Shazim Ali Memon, Phase change materials integrated in building walls: A state of the art review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 31, 2014, 870-906, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.12.042>.

- [28] Anna Melcer, Ewa Klugmann-Radziemska, Witold Lewandowski, *Materiały zmiennofazowe. Właściwości, klasyfikacja, zalety i wady. Phase change materials. Properties, classification, advantages and disadvantages. Przemysł chemiczny*, 91 / 7, 2012.
- [29] Snoeck, D., Priem, B., Dubruel, P. et al., Encapsulated Phase-Change Materials as additives in cementitious materials to promote thermal comfort in concrete constructions, *Mater Struct* 49, 225–239, 2016, <https://doi.org/10.1617/s11527-014-0490-5>.
- [30] Biwan Xu, Zongjin Li, Paraffin/diatomite composite phase change material incorporated cement-based composite for thermal energy storage, *Applied Energy*, Volume 105, 2013, 229-237, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.01.005>.
- [31] María Fenollera, José Luis Míguez, Itziar Goicoechea, Jaime Lorenzo and Miguel Ángel Álvarez, The Influence of Phase Change Materials on the Properties of Self-Compacting Concrete, *Materials*, 2013, 6, 3530-3546, <https://doi.org/10.3390/ma6083530>.
- [32] Yingbin Wang, Xinmao Li, Wenjuan Miao, Bo Jiang, Ying Su, Xingyang He, Mengyang Ma, Bohumír Strnad, Mechanical and microstructure development of portland cement modified with micro-encapsulated phase change materials, *Construction and Building Materials*, Volume 304, 2021, 124652, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124652>.
- [33] M. Hunger, A.G. Entrop, I. Mandilaras, H.J.H. Brouwers, M. Founti, The behavior of self-compacting concrete containing micro-encapsulated Phase Change Materials, *Cement and Concrete Composites*, Volume 31, Issue 10, 2009, 731-743, <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.08.002>.
- [34] Mohammad Kheradmand, Romeu Vicente, Miguel Azenha, Jose L.B. de Aguiar, Influence of the incorporation of phase change materials on temperature development in mortar at early ages: Experiments and numerical simulation, *Construction and Building Materials*, Volume 225, 2019, 1036-1051, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.08.028>.
- [35] Zakaria Ilyes Djamai, Ferdinando Salvatore, Amir Si Larbi, Gaochuang Cai, Mohamed El Mankibi, Multiphysics analysis of effects of encapsulated phase change materials (PCMs) in cement mortars, *Cement and Concrete Research*, Volume 119, 2019, 51-63, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.02.002>.
- [36] Vinh Duy Cao, Shima Pilehvar, Carlos Salas-Bringas, Anna M. Szczotok, Juan F. Rodriguez, Manuel Carmona, Nodar Al-Manasir, Anna-Lena Kjærniksen, Microencapsulated phase change materials for enhancing the thermal performance of Portland cement concrete and geopolymer concrete for passive building applications, *Energy Conversion and Management*, Volume 133, 2017, 56-66, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.11.061>.
- [37] Zetola V, Claros-Marfil LJ, Santos AG, González FJN, Effect of Paraffin and Silica Matrix Phase Change Materials on Properties of Portland Cement Mortars, *Materials*, 2021; 14(4):921, <https://doi.org/10.3390/ma14040921>.
- [38] Won-Chang Choi, Bae-Soo Khil, Young-Seok Chae, Qi-Bo Liang, Hyun-Do Yun, Feasibility of Using Phase Change Materials to Control the Heat of Hydration in Massive Concrete Structures, *ScientificWorldJournal*, 2014, 2014:781393, <https://doi.org/10.1155/2014/781393>.
- [39] Nessrine Essid, Amara Loulizi, Jamel Neji, Compressive strength and hygric properties of concretes incorporating microencapsulated phase change material, *Construction and Building Materials*, Volume 222, 2019, 254-262, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.06.156>.
- [40] Mostafa M. Alsaadawi, Mohamed Amin, Ahmed M. Tahwia, Thermal, mechanical and microstructural properties of sustainable concrete incorporating Phase change materials, *Construction and Building Materials*, Volume 356, 2022, 129300, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129300>.
- [41] Amitha Jayalath, Rackel San Nicolas, Massoud Sofi, Robert Shanks, Tuan Ngo, Lu Aye, Priyan Mendis, Properties of cementitious mortar and concrete containing micro-encapsulated phase change materials, *Construction and Building Materials*, Volume 120, 2016, 408-417, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.05.116>.
- [42] Matthew Aguayo, Sumanta Das, Amit Maroli, Nihat Kabay, James C.E. Mertens, Subramaniam D. Rajan, Gaurav Sant, Nikhilesh Chawla, Narayanan Neithalath, The influence of microencapsulated phase change material (PCM) characteristics on the microstructure and strength of cementitious composites: Experiments and finite element simulations, *Cement and Concrete Composites*, Volume 73, 2016, 29-41, <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.06.018>.
- [43] Fengjuan Liu, Jialai Wang, Xin Qian, Integrating phase change materials into concrete through microencapsulation using cenospheres, *Cement and Concrete Composites*, Volume 80, 2017, 317-325, <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.04.001>.
- [44] Zhang J, Yan H, Chen S, Wang X, Gu Z, The preparation and properties of the low melting point microencapsulated paraffin insulation mortar, retrieved from [www.scopus.com](http://www.scopus.com), doi:10.4028/www.scientific.net/AMM.71-78.4835.
- [45] António Figueiredo, José Lapa, Romeu Vicente, Claudino Cardoso, Mechanical and thermal characterization of concrete with incorporation of microencapsulated PCM for applications in thermally



- activated slabs, *Construction and Building Materials*, Volume 112, 2016, 639-647, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.02.225>.
- [46] Zhenhua Wei, Gabriel Falzone, Bu Wang, Alexander Thiele, Guillermo Puerta-Falla, Laurent Pilon, Narayanan Neithalath, Gaurav Sant, The durability of cementitious composites containing microencapsulated phase change materials, *Cement and Concrete Composites*, Volume 81, 2017, 66-76, <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.04.010>.
- [47] Sandra Cunha, José Aguiar, Fernando Pacheco-Torgal, Effect of temperature on mortars with incorporation of phase change materials, *Construction and Building Materials*, Volume 98, 2015, 89-101, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.08.077>.
- [48] Mohammad Balapour, Angela W. Mutua, Yaghoob Farnam, Evaluating the thermal efficiency of microencapsulated phase change materials for thermal energy storage in cementitious composites, *Cement and Concrete Composites*, Volume 116, 2021, 103891, <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103891>.
- [49] Adeyemi Adesina, Use of phase change materials in concrete: current challenges, *Renew. Energy Environ. Sustain.* 4, 9, 2019.
- [50] Dale P. Bentz, Randy Turpin, Potential applications of phase change materials in concrete technology, *Cement and Concrete Composites*, Volume 29, Issue 7, 2007, 527-532, <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2007.04.007>.
- [51] Amar M. Khudhair, Mohammed M. Farid, A review on energy conservation in building applications with thermal storage by latent heat using phase change materials, *Energy Conversion and Management*, Volume 45, Issue 2, 2004, 263-275, [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(03\)00131-6](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(03)00131-6).
- [52] Kemal Cellat, Fatih Tezcan, Beyza Beyhan, Gülfeza Kardaş, Halime Paksoy, A comparative study on corrosion behavior of rebar in concrete with fatty acid additive as phase change material, *Construction and Building Materials*, Volume 143, 2017, 490-500, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.03.165>.
- [53] Golaszewski J, Projektowanie betonu samozagęszczalnego, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2021.
- [54] Alvaro de Gracia, Lúdia Rincón, Albert Castell, Melanie Jiménez, Dieter Boer, Marc Medrano, Luisa F. Cabeza, Life Cycle Assessment of the inclusion of phase change materials (PCM) in experimental buildings, *Energy and Buildings*, Volume 42, Issue 9, 2010, 1517-1523, <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2010.03.022>.
- [55] Albert Castell, Karim Menoufi, Alvaro de Gracia, Lúdia Rincón, Dieter Boer, Luisa F. Cabeza, Life Cycle Assessment of alveolar brick construction system incorporating phase change materials (PCMs), *Applied Energy*, Volume 101, 2013, 600-608, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.06.066>.

