

LIUDMYLA TRYKOZ<sup>1)</sup>MARYNA REZUNENKO<sup>2)</sup>OKSANA PUSTOVOITOVA<sup>3)</sup>VICTORIA SEMENOVA-KULISH<sup>4)</sup>DMYTRO BORODIN<sup>5)</sup>

## WATER ABSORPTION KINETICS OF BITUMEN MODIFIED CEMENT MORTARS

## KINETYKA NASĄCZANIA WODĄ ZAPRAW CEMENTOWYCH MODYFIKOWANYCH EMULSJĄ BITUMICZNĄ

**STRESZCZENIE.** Odpowiednio niska przepuszczalność betonu to jeden z głównych czynników zapewniających trwałość i niezawodność konstrukcji budowlanych – mostów, tuneli, przepustów itd. Istotne jest zidentyfikowanie skutecznych metod zabezpieczenia takich konstrukcji przed wnikaniem wody, na przykład za pomocą dodatków modyfikujących. Badania nasiąkliwości przeprowadzono na próbkach zaprawy cementowej zawierającej dodatek emulsji asfaltowej. Na podstawie kinetyki wnikania wody w próbki oszacowano następujące parametry uzyskanej mikrostruktury porów: wskaźnik średniej wielkości otwartych porów kapilarnych, porowatość zamkniętą oraz wskaźnik jednorodności wielkości otwartych porów kapilarnych. Wyniki wykazały, że dodatek emulsji asfaltowej zmniejszył objętość porów i makrokapilar (z 23,91% do 6,61%), nasiąkliwość (trzykrotnie) oraz wskaźnik średniej wielkości kapilar otwartych (z 0,69 do 0,3) zapraw poddanych modyfikacji dodatkiem.

**SŁOWA KLUCZOWE:** emulsja bitumiczna, nasiąkliwość, porowatość, przepuszczalność betonu, zaprawa cementowa.

**ABSTRACT.** Concrete permeability is a major factor that affects durability and reliability of structures – bridges, tunnels, culvert pipes, etc. It is important to identify effective methods of protection of such structures against water penetration, for example by using a modifying substance. Samples of cement mortar composites were used for water absorption simulation. Bitumen emulsion was used as a modifying agent. According to the water absorption kinetics, the following parameters of the pore microstructure of the mortar composite were estimated: the index of mean size of open capillary pores, closed porosity, and the index of size uniformity. The research has shown that the addition of bitumen emulsion decreases the pore space and macrocapillaries (from 23.91% to 6.61%), water absorption (3 times), and the index of mean size of open capillary pores (from 0.69 to 0.3) of modified mortars.

**KEYWORDS:** bitumen emulsion, cement mortar, concrete permeability, porosity, water absorption.

DOI: 10.7409/rabdim.022.010

<sup>1)</sup> Ukrainian State University of Railway Transport, Department of Building Materials, Constructions and Structures, 7 Feuerbach Sq., Kharkiv, 61050, Ukraine; lvtrikoz@ukr.net

<sup>2)</sup> Ukrainian State University of Railway Transport, Department of Higher Mathematics and Physics, 7 Feuerbach Sq., Kharkiv, 61050, Ukraine; rezenenko@kart.edu.ua

<sup>3)</sup> O.M.Beketov National University of Urban Economy, Department of Building Constructions, 17 Marshal Bazhanov St., Kharkiv, 61002, Ukraine; oksana\_pustov@ukr.net

<sup>4)</sup> Ukrainian State University of Railway Transport, Department of Mechanical Engineering and Technical Service of Machines, 7 Feuerbach Sq., Kharkiv, 61050, Ukraine; semenova.vita.v@gmail.com

<sup>5)</sup> National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Department of Machine Components and Hydropneumatic Systems, 2 Kyrpychova St., Kharkiv, 61002, Ukraine; dimitriy.graf@gmail.com

## 1. WSTĘP

Właściwości materiałów budowlanych są uzależnione od ich składu i struktury, w tym od objętości i charakteru porów. Porowatość stanowi bardzo istotną cechę, determinującą takie właściwości techniczne jak trwałość, gęstość, nasiąkliwość, mrozoodporność, przewodność elektryczną i cieplną itd. Materiał porowaty można charakteryzować wartościami porowatości otwartej (efektywnej) i zamkniętej, rozkładem wielkości porów wg promienia, czy wskaźnikami średniej wielkości kapilar otwartych oraz jednorodności rozkładu wielkości kapilar otwartych. Porowatość całkowita  $P$  jest definiowana jako stosunek całkowitej objętości porów do objętości pozornej materiału. Porowatość efektywna  $P_0$  to stosunek objętości porów mających połączenie lub kontakt z powierzchnią materiału do objętości pozornej materiału. W stanie nasycenia wodą zwykle wypełnione są pory otwarte. Obecność porów otwartych zwiększa przepuszczalność i nasiąkliwość materiału, obniżając jego mrozoodporność. Pozostała objętość wolnych przestrzeni przekłada się na porowatość zamkniętą. Przewaga porowatości zamkniętej nad otwartą wpływa na poprawę trwałości materiałów i produktów. Stosunek porowatości zamkniętej do otwartej można zwiększyć dzięki zastosowaniu dodatków do mieszanki lub wykonywaniu zabiegów powierzchniowych.

Rozkład wielkości porów stanowi istotny czynnik wpływający na rozchodzenie się wilgoci i przepuszczalność materiałów cementowych. Jak stwierdzono wcześniej, wpływ objętości mezoporów (średnica od 100 nm do 0,01 mm) oraz makroporów (średnica od 0,01 mm do 1 cm) jest zanedbywalny w porównaniu z wpływem objętości mikroporów (średnica < 100 nm) w materiale. Sekkal et al. [1] ustalili, że właściwości mechaniczne różnią się w zależności od porowatości żelowej: porowatość żelowa między 12,4% a 27% przekłada się na właściwości plastyczne, zaś mniejsza niż 12,4% lub większa niż 27% – na zachowanie kruche. Obliczenia wykazują, że porowatość żelowa na poziomie 20% poprawia trwałość i sztywność [1].

Bardzo interesujące są badania zmian porowatości otwartej zaczynów cementowych w zależności od ich współczynnika woda/cement  $w/c$ . Tracz [2] badał mikroporowatość metodą porozymetrii rtęciowej, zaś makroporowatość – metodą pomiaru masy po nasyceniu wodą. Ustalił, że wzrost stosunku  $w/c$  z 0,3 do 0,6 powoduje wzrost mikroporowatości z 10% do 30%, a makroporowatości z 30% do 45%. Wzrost współczynnika  $w/c$  z 0,3 do 0,6 powoduje wzrost objętości porów większych niż 100 nm i spadek objętości porów mniejszych niż 50 nm. Wzrost porowatości powoduje czterokrotny wzrost przepuszczalności określonej przy przepływie gazu, co przekłada się na redukcję trwałości takich materiałów.

## 1. INTRODUCTION

Properties of construction materials are determined by their composition and structure as well as by the value and nature of porosity. Porosity is a very important characteristic since it determines such technical properties of a material as durability, density, water absorption, frost resistance, electric and heat conductivity, etc. A porous material is characterized by the total open (effective) and closed (ineffective) porosity, pore distribution by radius, indexes of mean size and size uniformity of open capillary pores. The total porosity  $P$  is defined as the ratio of the pore space to the volume of material. The effective porosity  $P_0$  is the ratio of space of all material pores communicating and connecting with the environment to the volume of material. Open pores are filled with water in ordinary saturation conditions. They increase water permeability and absorption of the material and decrease its frost resistance. The rest of the pore space corresponds to closed porosity (capillary and gel porosity). If closed porosity is higher than open porosity, the durability of materials and products is improved. The ratio of closed porosity to open porosity can be influenced by both densifying a concrete mixture and adding various agents.

The pore-size distribution is an important factor influencing moisture diffusion and permeability of cement-based materials. As considered earlier, the space of mesopores (from 100 nm to 0.01 mm in diameter) and macropores (from 0.01 mm to 1 cm in diameter) can be neglected in comparison with micropores (< 100 nm in diameter). Sekkal et al. [1] established that mechanical properties differ according to the gel pore space. Thus, the value of gel porosity between 12.4% and 27% characterizes plastic properties, and lower than 12.4% or higher than 27% defines brittle behavior. Calculations show that 20% of gel porosity improves structural durability and stiffness [1].

Investigation into changes in open porosity of cement pastes according to their water/cement ratio is of great interest. Tracz [2] investigates microporosity by the mercury intrusion porosimetry method and macroporosity by the water saturation method. It was established that a rise in the water/cement ratio  $w/c$  from 0.3 to 0.6 increases microporosity from 10% to 30% and macroporosity from 30% to 45%. An increase in the water/cement ratio from 0.3 to 0.6 increases the volume of pores greater than 100 nm in size and decreases the volume of pores less than 50 nm in size. A growth in porosity results in a four-fold increase in gas permeability, that reduces the durability of structures of such materials. Similar data about the influence of the

Podobne dane na temat wpływu współczynnika  $w/c$  na mikro/makroporowość uzyskali Kurumisawa et al. [3].

Wiele badań poświęconych wzrostowi wytrzymałości i trwałości materiałów uwzględnia dodatki mające obniżyć całkowitą porowość. Rozpatrywano na przykład zastosowanie destruktu gumowego jako potencjalnego kruszywa [4]. Aby zapobiec spadkowi wytrzymałości na ściskanie i zginanie, autorzy poddali destruktu gumowy oddziaływaniu promieniowania ultrafioletowego. W badaniu [5] porównano zmiany porowości wywołane wprowadzeniem dodatków nieorganicznych oraz superplastyfikatora na bazie eteru polikarboksyłowego. Jako plastyfikatory zostały wykorzystane: pył wapienny, popioły lotne i mikrokrzemionka. Udowodniono, że z czasem porowość wzrośnie w podobnym stopniu, bez względu na użyty dodatek. Przyczyny wzrostu mogą być jednak różne. Metodą pomiaru przewodnictwa elektrycznego ustalono, że dodatki nieorganiczne zaledwie wypełniają małe pory. Zastosowanie superplastyfikatora zmniejsza ilość wody wolnej w porach, co ogranicza przewodnictwo elektryczne materiału [5]. Hydratacja mieszanki cementu portlandzkiego oraz znacznej ilości krzemionkowych popiołów lotnych (70% popiół lotny, 30% cement portlandzki) była badana w [6]. Popiół lotny w znacznym stopniu przyczynia się do rozwoju wytrzymałości długoterminowej w porównaniu do próbki zawierającej pył kwarcowy. Długi czas wiązania oraz bardzo niska wytrzymałość wczesna ograniczają jednak zastosowania takich substancji.

Drugi sposób zapobiegania wnikaniu wody w materiały polega na hydrofobizacji ich powierzchni. Przepuszczalność materiałów cementowych może być traktowana jako istotny parametr odzwierciedlający ich trwałość. Zabiegi powierzchniowe stanowią prosty sposób na zredukowanie przepuszczalności i poprawę trwałości materiałów cementowych. Celem obniżenia przepuszczalności betonu stosuje się środki organiczne o kącie zwilżenia wodą  $\theta > 90^\circ$ , w oparciu o znane zjawiska podciągania kapilarnego w makroporach (Rys. 1).

Wzniesienie kapilarne  $h$  jest określone przez prawo Jurina-Borelly'ego:

$$h = \frac{2 \cdot \sigma \cdot \cos \theta}{\rho \cdot g \cdot R_0}, \quad (1)$$

gdzie:

$\sigma$  – napięcie powierzchniowe cieczy [ $J/m^2$ ],

$h$  – wysokość słupa cieczy [m],

$\theta$  – kąt zwilżenia wodą ścian kapilary [ $^\circ$ ],

$g$  – przyspieszenie grawitacyjne [ $m/s^2$ ],

$\rho$  – gęstość cieczy [ $kg/m^3$ ],

$R_0$  – promień kapilary [m].

water/cement ratio on the micro/macro-porosity ratio were obtained by Kurumisawa et al. [3].

Many studies on how to increase the strength and durability of materials are dedicated to fine agents decreasing the total porosity. For example, recycled rubber was used in concrete as a potential aggregate [4]. To prevent a reduction in compressive and flexural strength, the authors treated rubber crumb surfaces with ultraviolet radiation. The study [5] compared changes in porosity due to addition of inorganic agents and a polycarboxylic ether superplasticizer. Limestone powder, fly ash, and silica fume were used as plasticizers. It was proved that porosity increases by the same value over time, regardless of the agent type. However, the reasons may differ. It was established through electric conductivity measurements that inorganic agents merely fill small pores. The usage of a superplasticizer decreases the amount of free water in pores, which hampers electric charge transfer [5]. Hydration of Portland cement mixed with a considerable amount of siliceous fly ash (70% fly ash, 30% Portland cement) was investigated in [6]. Fly ash greatly contributes to the development of long-term strength in comparison with the test sample with quartz powder. However, long setting time and low early strength restrain the usage of such substances.

The second way to prevent water penetration into materials is hydrophobization of their surfaces. Permeability of cement-based materials can be used as an important characteristic reflecting their durability. Surface treatment is a simple way to reduce permeability and improve the durability of cement-based materials. To decrease water permeability of concrete, organic agents with water contact angle of  $\theta > 90^\circ$  are used, based on the well-known capillary suction phenomena in macropores (Fig. 1).

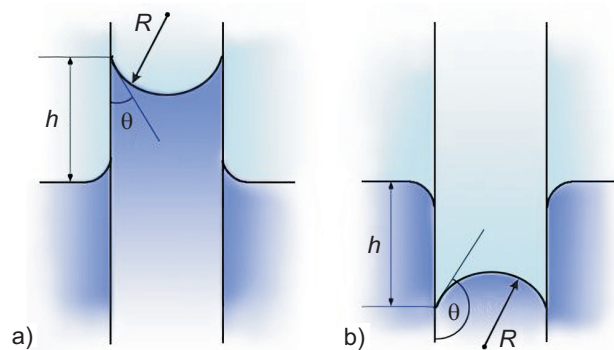


Fig. 1. Diagram of water movement in a wettable (a) and non-wettable (b) capillary ( $R$  – radius of meniscus)  
Rys. 1. Diagram ruchu wody w hydrofilowej (a) i hydrofobowej (b) kapilarze ( $R$  – promień menisku)

Jak wynika z wzoru (1), podstawienie kąta  $\theta > 90^\circ$  daje ujemne wartości podciągania kapilarnego. Wskutek zastosowania środka hydrofobizującego ( $\theta > 90^\circ$ ) kapilara nie podciąga wody (Rys. 1 b). Zachowanie hydrofobowe powierzchni po zastosowaniu środków organicznych badano w [7, 8]. Na Rys. 2 przedstawiono krople wody na granitowej płaszczyźnie – czystej oraz pokrytej środkiem hydrofobowym. Widoczna jest różnica wartości kąta zwilżania; na czystej powierzchni wynosi on  $\theta = 43^\circ$ , zaś na hydrofobowej powierzchni  $\theta = 90^\circ$ .

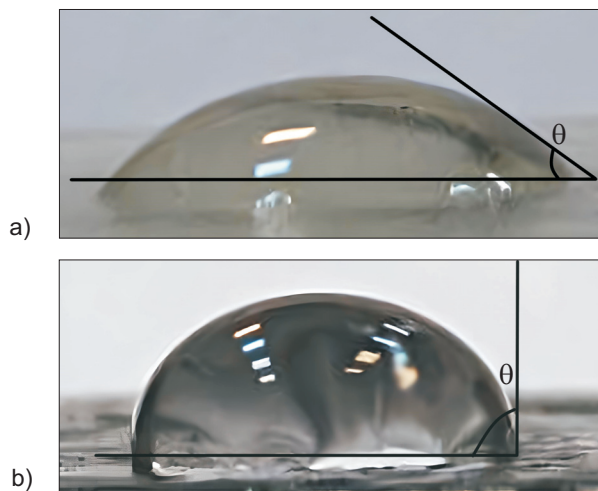


Fig. 2. Water contact angle on clean (a) and treated (b) surfaces  
Rys. 2. Kąt zwilżania wodą na powierzchni czystej (a) i pokrytej środkiem hydrofobizującym (b)

Polimery znacząco zwiększają odporność zapraw cementowych na wnikanie wody [9]. Wzrost szczelności może wynikać z zamknięcia porów spowodowanego powstawaniem powłok polimerowych na powierzchni ziaren cementu i kruszywa. Herb et al. [10] stosowali środki hydrofobowe na bazie silanów, w szczególności alkilotrialkoksylany, jako substancje zabezpieczające powierzchnię betonu przed wnikaniem wody. Badanie [11] wykazało superhydrofobowe właściwości polidimetylosiloksanu. Po rozproszczeniu związków na bazie siloksanu po powierzchni betonu powstaje powłoka o kącie zwilżania wodą sięgającym nawet  $164^\circ$ , co pozwala na utworzenie hydrofobowego, samoczyszczącego betonu. Badania opisane w [12] wykazały, że fluorokrzemiany oraz krzemiany sodu mogą skutecznie zredukować przenikalność materiałów cementowych dzięki obniżeniu porowatości warstwy powierzchniowej. Z drugiej strony, środki hydrofobowe słabo oddziałują z hydrofobowymi produktami hydratacji cementu ze względu na zwiększoną porowatość i mniejszą stabilność. Aby uniknąć wystąpienia takich zależności, stosuje się zmodyfikowane środki organiczne. W [13] zbadano dwa rodzaje lateksów polimerowych. Lateks butylobenzenowy nie ma

The capillary height  $h$  is defined by the Jurin-Borelly law:

$$h = \frac{2 \cdot \sigma \cdot \cos \theta}{\rho \cdot g \cdot R_0}, \quad (1)$$

where:

$\sigma$  – the surface tension of the fluid [ $\text{J/m}^2$ ],

$h$  – the height of the liquid column ascent [m],

$\theta$  – the water contact angle of capillary walls [ $^\circ$ ],

$g$  – the gravitational acceleration [ $\text{m/s}^2$ ],

$\rho$  – the liquid density [ $\text{kg/m}^3$ ],

$R_0$  – the capillary radius [m].

As seen in formula (1), substitution of angle  $\theta > 90^\circ$  gives negative values of the capillary suction. As a result of hydrophobic treatment ( $\theta > 90^\circ$ ), the capillary does not draw up water (Fig. 1 b). Hydrophobic behavior of the surface with organic materials was studied in [7, 8]. Fig. 2 presents the images of water drops on a clean granite surface and a surface treated with hydrophobic coating. The difference in the water contact angle is demonstrated: for the clean surface  $\theta = 43^\circ$  and for the hydrophobic surface  $\theta = 90^\circ$ .

Polymers greatly raise the resistance against water penetration into cement mortars [9]. The pore-blocking induced by the formation of polymer films on the surfaces of cement grains and aggregates may account for the enhanced water-penetration resistance. Herb et al. [10] used hydrophobic silane-based agents, particularly alkyl tri-alkoxysilanes, as water-repellent materials to protect the concrete surface. The study [11] shows superhydrophobic properties of polydimethylsiloxane. After the dissipation of siloxane-based compounds on the concrete surface, a film is formed with the water contact angle of up to  $164^\circ$ , making it possible to create a water-repelling, self-cleaning concrete. Results of the experiment in [12] showed that fluosilicate and sodium silicate can efficiently reduce the permeability of cement-based materials by reducing the surface layer porosity. On the other hand, hydrophobic agents poorly interact with hydrophobic surfaces of cement hydration products since they increase porosity and reduce stability. To avoid it, modified organic agents are used. Two types of polymer latexes were studied in [13]. The butyl benzene latex does not have active functional groups in its polymer chains; therefore, it covers the crystalline hydrate surface with a film and fills cracks and pores of cement stone. The carboxylic styrene-butadiene latex has active groups which can react with cement hydration products and create a spatial system of higher stability. As the authors of the study [14] showed, even remains of latex paint improved the

aktywnych grup funkcyjnych w łańcuchach polimerowych; pokrywa więc krystaliczną powierzchnię hydratów powłoką i wypełnia pęknięcia oraz pory kamienia cementowego. Karboksylowy lateks styrenowo-butadienowy posiada grupy aktywne, które mogą wchodzić w reakcje z produktami hydratacji cementu i stworzyć bardziej stabilny system przestrzenny. Jak wykazali autorzy badania [14], nawet niezżyte resztki farby lateksowej poprawiały urabialność i trwałość betonu, jednocześnie podtrzymując wytrzymałość na wystarczającym poziomie 20 MPa. Dodanie farby lateksowej w ilości 12 litrów na  $1 \text{ m}^3$  betonu powodowało redukcję głębokości wnikania wody o 10%.

Celem pracy [15] było zbadanie wpływu zawartości polimeru na wodoprzepuszczalność i trwałość zapraw cementowych modyfikowanych polimerami. Dla takich zapraw stwierdzono korzystną zmianę przepuszczalności, głębokości karbonatyzacji oraz głębokości wnikania jonów chlorkowych. He et al. [16] zaproponowali metodę modyfikacji powierzchni destruktu gumowego przez dodanie silnie spolaryzowanych grup, celem zapewnienia silnego oddziaływania między gumą a cementem. Pomiary kąta zwilżania wodą wykazały jego spadek, co poprawiło adhezję między gumą i zaczynem o 41,1%. Wytrzymałość na ścislenie betonu z zawartością 4% zmodyfikowanego proszku gumowego była o 48,7% wyższa niż wytrzymałość betonu ze zwykłym proszkiem gumowym.

W pracy [17] analizowany jest wpływ emulsji asfaltowej i cementu portlandzkiego na długoterminową pracę nawierzchni drogowych. Badania prowadzone w cyklach naprzemiennego nasączania i suszenia wykazały, że zawartość 4% cementu portlandzkiego oraz 3% emulsji asfaltowej prowadziła do obniżenia nasiąkliwości oraz zmiany objętości i ciężaru w porównaniu z próbką zawierającą 4% cementu. Wyniki [18] pokazały, że czas początku i końca wiązania zaczynów wydłużał się, gdy zwiększał się stosunek asfaltu do cementu, bez względu na zawartość wody. Przepuszczalność betonu jest wyjątkowo istotnym problemem w kontekście trwałości budowli hydrotechnicznych i przeciwpowodziowych, w których beton jest poddany bezpośredniemu oddziaływaniu wody i wilgoci. Substancje hydrofobowe mogą być stosowane do poprawienia struktury porowej betonu, a w konsekwencji do obniżenia przepuszczalności. W [19] przedstawiono zastosowanie kationowej emulsji asfaltowej do modyfikacji produktów hydratacji cementu i poprawy właściwości zaczynu cementowego. Badania pokazały, że ze wzrostem stosunku masy asfaltu do masy cementu wydłużał się czas wiązania zaczynu, a wytrzymałość na ścislenie oraz nasiąkliwość zaprawy istotnie spadały. Głównym celem pracy [20] było badanie wpływu polimeru organicznego na stabilność i właściwości mechaniczne betonu. Substancja uszczelniająca poprawia mikrostrukturę

workability and durability of concrete while maintaining strength at the satisfactory level of 20 MPa. The amount of latex paint of 12 liters per  $1 \text{ m}^3$  of concrete reduced the water penetration depth by 10%.

The purpose of the study [15] was to investigate the effect of polymer content on water permeability and durability of polymer-modified cement mortars. Advantageous relationships are recognized for water permeability, carbonation depth, and chloride ion penetration depth of the polymer-modified mortars. He et al. [16] proposed a method to modify the rubber surface by adding strongly polarized groups to form strong chemical interaction between rubber and cement. Measurements of water contact angle showed its reduction, which improved adhesion between crumb rubber and cement paste by 41.1%. Compressive strength of concrete with 4% content of modified rubber powder was 48.7% higher than the strength of concrete with ordinary rubber powder.

Study [17] dealt with the impact of bitumen emulsion and Portland cement on the long-term operation of road pavements. The research performed in alternate humidification/drying cycles showed that adding 4% of Portland cement and 3% of bitumen emulsion led to lower water absorption, change in the volume and weight in comparison with the sample with 4% of cement. The results from [18] demonstrated that regardless of water content, the initial and end-setting time of pastes increased when the proportion of bitumen to cement increased. Concrete permeability is of serious concern regarding the service life of hydraulic and flood control structures, as the concrete is subjected to direct influence of water and moisture. Hydrophobic substances can be used to improve the porous structure of concrete, and consequently, decrease its water permeability. Cationic asphalt emulsion was used to modify the cement hydration products and improve the performance of cement paste [19]. The results showed that with the increase in the mass ratio of asphalt to cement, the setting time of cement paste was prolonged, while the compressive strength and water absorption of cement mortar were reduced noticeably. The major objective of the research [20] was to study the impact of an organic polymer on the stability and mechanical properties of concrete. Waterproofing compound improves the porous structure and makes it denser than in an ordinary concrete. In comparison with regular concrete, the concrete with 1% of the organic polymer showed a lower percentage of weight loss (by 54.12%) and lower strength loss (by 40.76%) due to acid attacks. In comparison with regular concrete, the concrete with 1% of the organic polymer

porów materiału i sprawia, że staje się on gęstszy niż zwykły beton. Beton zawierający 1% polimeru organicznego wykazał w porównaniu z typowym betonem niższy spadek masy (o 54,12%) oraz niższy spadek wytrzymałości (o 40,76%) pod wpływem oddziaływania środowiska kwasowego. W zestawieniu z typowym betonem, beton z 1% polimeru organicznego wykazał również niższą nasiąkliwość (o 42%), niższą porowatość (o 58%) oraz niższą przepuszczalność (o 49,08%). Podsumowując, w badaniach stwierdzono skuteczną redukcję przepuszczalności dzięki dodatkowi asfaltu.

Niniejszy artykuł poświęcony jest badaniu wpływu dodatku organicznego (bitumu) na przepuszczalność zapraw. Jak wiadomo, substancje organiczne poprawiają wodoszczelność wszelkich materiałów. Niemniej jednak, przyczyny tego zjawiska nie zostały jeszcze w pełni zbadane. Niektóre pytania nadal wymagają rozważenia, np.: Jakie zmiany zachodzą w mikrostrukturze materiału? Czy szczelność wzrasta dzięki wzrostowi kąta zwilżania czy dzięki zmianom strukturalnym? Celem pracy jest zbadanie kinetyki wnikania wody w materiał i sformułowanie wniosków dotyczących zmian w strukturze zapraw cementowych. Jako atrakcyjną ekonomicznie alternatywę dla powszechnie dystrybuowanych polimerów wybrano emulsję asfaltową. Co więcej, zastosowanie bitumu może przyczynić się do rozwiązania problemu użycia produktów ubocznych i materiałów odpadowych.

## 2. MATERIAŁY I METODY BADAŃ

Celem zbadania zmian porowatości zapraw pod wpływem dodatku emulsji asfaltowej wyprodukowano beleczki  $40 \times 40 \times 160$  mm z zaprawy na bazie cementu portlandzkiego, piasku i wody. Jako dodatek organiczny zastosowano emulsję asfaltową na bazie wody. Właściwości emulsji były następujące: zawartość wody 48%, lepkość (czas opróżnienia lepkościomierza wypływowego) 14 s,  $pH = 5,5$ , gęstość  $1050 \text{ kg/m}^3$ . Proporcje składników w poszczególnych zestawach próbek przedstawiono w Tabl. 1.

showed lower water absorption (by 42%), lower porosity (by 58%), and lower permeability (by 49.08%). Therefore, the addition of bitumen demonstrated its efficiency in reduction of water permeability.

The article investigates the impact of an organic agent on the water permeability of bitumen-modified mortars. It is well known that organic substances improve the water-repellent properties of any material. However, the reason for this phenomenon has not yet been fully investigated. Some questions still require consideration, e.g.: What changes occur in the microstructure of material? Is water-proofing improved due to the increase in the water contact angle or rearrangement of material structure? This paper aims to study water sorption kinetics and formulate conclusions about the structural changes occurring in mortars. Bitumen emulsion was chosen as an inexpensive alternative to widely distributed polymers. Moreover, its use can contribute to waste elimination and usage of byproducts.

## 2. MATERIALS AND TEST METHODS

In order to investigate changes in porosity of mortars due to the addition of bitumen emulsion,  $40 \times 40 \times 160$  mm test beams of ordinary Portland cement, sand, and water were produced. Water-based bitumen emulsion was used as an organic additive. Properties of the emulsion were as follows: water content 48%, viscosity (time of outflow from an orifice viscometer) of 14 s,  $pH = 5.5$ , density of  $1050 \text{ kg/m}^3$ . The quantities of components are given in Table 1.

Table 1. Cement mortar compositions  
Tablica 1. Skład zapraw cementowych

Content / Składnik	No. of sample sets / Nr zestawu próbek								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Cement [ $\text{kg/m}^3$ ]	195	195	195	195	195	195	195	195	195
Sand / Piasek [ $\text{kg/m}^3$ ]	585	585	585	585	585	585	585	585	585
Water / Woda [ $\text{kg/m}^3$ ]	78	68	58	48	38	28	18	8	–
Bitumen emulsion / Emulsja asfaltowa [ $\text{kg/m}^3$ ]	–	16	36	56	76	96	116	136	156
Water/Cement Ratio / Współczynnik woda/cement [-]	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4

Po twardnieniu w typowych warunkach przez 28 dni, próbki były suszone w temperaturze  $T = 105 \pm 5^\circ\text{C}$ , z okresowymi kontrolami masy co 24 godziny, aż do momentu, w którym

After hardening in regular conditions for 28 days the samples in each set were dried at  $T = 105 \pm 5^\circ\text{C}$  with periodic weighing every 24 hours, until two consecutive

dwa następujące po sobie ważenia wykazały względny spadek masy mniejszy niż 0,1%. Próbkę następnie zanurzano w zbiorniku z wodą tak, aby poziom wody sięgał 50 mm ponad górne powierzchnie próbek. Temperatura wody wynosiła  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ . Nasiąkliwość wagową każdej próbki  $W'_m$  (w procentach) określono z dokładnością do 0,1%, stosując równanie:

$$W'_m = \frac{m_w - m_d}{m_d} \cdot 100, \quad (2)$$

gdzie:

$m_w$  – masa próbki nasyconej wodą [g],

$m_d$  – masa próbki w stanie suchym [g].

Nasiąkliwość objętościową każdej z próbek  $W'_0$  (w procentach) określono z dokładnością 0,1% według równania:

$$W'_0 = \frac{W'_m \cdot \rho_0}{\rho_w}, \quad (3)$$

gdzie:

$W'_m$  – nasiąkliwość wagowa danej próbki [%],

$\rho_0$  – gęstość objętościowa próbki w stanie suchym [kg/m<sup>3</sup>],

$\rho_w$  – średnia gęstość wody [kg/m<sup>3</sup>].

Ostateczne wartości nasiąkliwości dla każdego zestawu próbek określono jako średnie arytmetyczne odpowiednich wartości uzyskanych dla poszczególnych próbek w zestawie.

Kinetykę nasączenia przeanalizowano w celu określenia parametrów struktury porowej zaprawy modyfikowanej emulsją asfaltową. Pozwoliło to na określenie wskaźnika średniej wielkości oraz jednorodności wielkości porów kapilarnych. Kinetykę nasączenia próbek charakteryzował wzrost ich masy w czasie. Krzywe nasączenia opisuje równanie:

$$W_t = W_{\max} (1 - e^{-(\bar{\lambda} \cdot t)^\alpha}), \quad (4)$$

gdzie:

$W_t$  – nasiąkliwość próbki po czasie  $t$  [% masowych],

$W_{\max}$  – nasiąkliwość wagowa próbki [% masowych],

$t$  – czas od początku nasączenia [h],

$\bar{\lambda}$  – wskaźnik średniej wielkości otwartych porów kapilarnych [-], odzwierciedlający zmianę szybkości nasączenia wodą,

$\alpha$  – wskaźnik jednorodności wielkości otwartych porów kapilarnych [-].

Po zanurzeniu suchej próbki w wodzie rejestrowano jej masę po 15 minutach, 1 godzinie oraz po każdych 24 godzinach, aż do osiągnięcia stałej masy. Przez „stałą masę” rozumie się względną różnicę między dwoma kolejnymi ważeniami nieprzekraczającą 0,1%. Na podstawie wyników pomiarów określono procentowo wilgotność w chwilach  $t_1 = 0,25$  h

measurements showed a relative difference in sample mass lesser than 0.1%. The samples were subsequently placed in a water tank, so that the water level was 50 mm higher than the upper surface of the samples. The water temperature was  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ . Water absorption of each sample by mass  $W'_m$  (in percent) was defined with the accuracy of up to 0.1% using the equation:

$$W'_m = \frac{m_w - m_d}{m_d} \cdot 100, \quad (2)$$

where:

$m_w$  – the mass of water-saturated sample [g],

$m_d$  – the mass of dried sample [g].

Water absorption of each sample by volume  $W'_0$  (in percent) was defined with the accuracy of up to 0.1% using the equation:

$$W'_0 = \frac{W'_m \cdot \rho_0}{\rho_w}, \quad (3)$$

where:

$W'_m$  – the water absorption of a given sample by mass [%],

$\rho_0$  – the average density of the dried sample [kg/m<sup>3</sup>],

$\rho_w$  – the average density of water [kg/m<sup>3</sup>].

The moisture of each sample set was defined as the arithmetic mean of the moisture values of samples in the set.

Water absorption kinetics analysis was applied to define parameters of the porous structure of bitumen-modified mortar. It enabled definition of the index of mean size and size uniformity of capillary pores. The water absorption kinetics of the samples was characterized by the increase in their mass over time. Water absorption curves are described by the equation:

$$W_t = W_{\max} (1 - e^{-(\bar{\lambda} \cdot t)^\alpha}), \quad (4)$$

where:

$W_t$  – the water absorption of the sample at the time  $t$  [% by mass],

$W_{\max}$  – the water absorption of the sample [% by mass],

$t$  – the water absorption time [h],

$\bar{\lambda}$  – the index of mean size of open capillary pores [-], which reflects the rate of water absorption,

$\alpha$  – the index of size uniformity of open capillary pores [-].

When the dried sample was submerged in water, it was weighted after 15 min and 1 hour, and then every 24 hours until the mass became constant. The constant mass is understood as the sample mass at which the results of two

oraz  $t_2 = 1$  h. Na podstawie uzyskanych wartości określono parametry  $\bar{\lambda}$  oraz  $\alpha$ , zgodnie z [21].

### 3. WYNIKI I DYSKUSJA

Rys. 3 przedstawia krzywe nasączenia dla poszczególnych zestawów próbek zestawionych w Tabl. 1. Krzywe te mogą być aproksymowane przedstawioną powyżej trzyparametrową funkcją eksponencjalną (4).

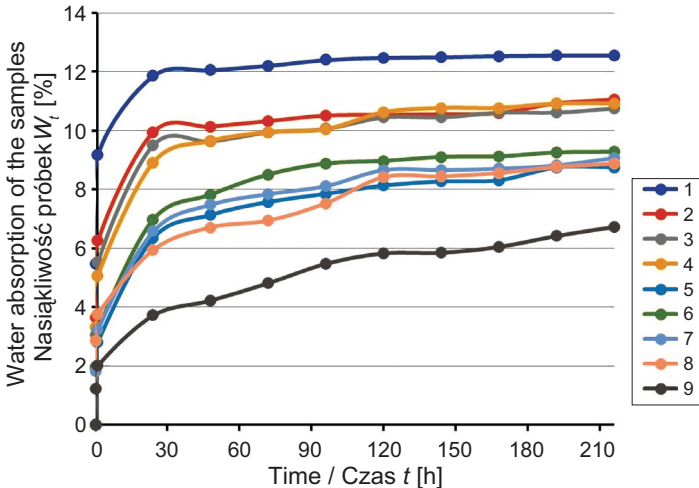


Fig. 3. Water absorption curves of the tested sample sets 1-9  
Rys. 3. Krzywe nasączenia dla badanych zestawów próbek 1-9

Parametry równania (4) obliczono zgodnie z ukraińskimi normami [21]. Określono zmianę porowatości zamkniętej następującą wraz ze wzrostem zawartości emulsji asfaltowej. Całkowitą porowatość materiału  $P$  określono na podstawie gęstości właściwej  $\rho$  oraz gęstości objętościowej suchego materiału  $\rho_0$ , stosując zależność:

$$P = \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right) \cdot 100. \quad (5)$$

Porowatość otwarta materiału została określona przy założeniu, że udział otwartych porów kapilarnych  $P_0$  w całkowitej porowatości próbki odpowiada nasiąkliwości objętościowej określonej równaniem (3). Porowatość zamknięta została zdefiniowana jako różnica między tymi wartościami, a więc:

$$P_c = P - P_0. \quad (6)$$

Wyniki badań przedstawiono w Tabl. 2 i 3, jak również w Rys. 4.

Jak widać w Tabl. 2, nasiąkliwość wagowa próbek z zestawu 1 stwierdzona po 24 godzinach przechowywania w wodzie wyniosła  $W_{\max} = 11,85\%$ . Wraz ze wzrostem zawartości emulsji asfaltowej (od zestawu 2 do zestawu 9), wartość ta spadała aż do 3,72%. Podczas przechowywania próbek w wodzie przez kolejne 10 dni doszło do spadku prędkości nasączenia w przypadku wszystkich zestawów próbek (Rys. 3). Maksymalna ilość wody wchłonięta po 10 dniach jest dwa razy większa dla

successive weightings differ by less than 0.1%. According to the results of the research, the relative water absorption by mass at the moments of  $t_1 = 0.25$  h and  $t_2 = 1$  h was defined. The parameters  $\bar{\lambda}$  and  $\alpha$  were determined based on these values, as in [21].

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

Fig. 3 presents water absorption curves of a set of samples numbered according to Table 1. The curves are of a gradual exponential type and can be approximated by the aforementioned three-parameter exponential function (4).

Parameters of eq. (4) were calculated according to the Ukrainian National Standards [21]. The change in the closed porosity with an increase in the amount of bitumen emulsion was identified. The total porosity of the material  $P$  was determined using the values of the real substance density  $\rho$  and the average substance density  $\rho_0$  using the ratio:

$$P = \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right) \cdot 100. \quad (5)$$

The open porosity of the material was defined based on the assumption that the open capillary pore space  $P_0$  in the samples is equal to the volumetric water absorption defined by eq. (3). The closed porosity is defined as the difference between these values, namely

$$P_c = P - P_0. \quad (6)$$

Results of the research are given in Tables 2 and 3 and presented in Fig. 4.

As shown in Table 2, water absorption by mass for the test sample set #1 after the first 24 hours of submersion in water is  $W_{\max} = 11.85\%$ . As the amount of bitumen emulsion increases (from set 2 to set 9), the water absorption by mass decreases to 3.72%. Further exposure of samples to water for 10 days leads to a decrease in speed of water absorption for all sets of samples (Fig. 3). The maximum amount of water absorbed on the 10<sup>th</sup> day is two times higher for samples without agents (line 1) in comparison with hydrophobized samples (line 9). Analyzing the diagram in Fig. 4, one can see that bitumen emulsion decreases the index of mean size of open capillary pores  $\bar{\lambda}$  and, in turn, increases the closed porosity  $P_c$ . The scanning electron microscope images of samples in Fig. 5 also confirm this conclusion. As visible in Fig. 5a, structure of samples without bitumen emulsion is loose and compact. The average pore size is 100  $\mu\text{m}$ . In contrast, Fig. 5b (samples with 100% of water replaced with bitumen emulsion) demonstrates the dense compact structure with the size of the pores about 10  $\mu\text{m}$ . Presence of the continuous polymer matrix leads to the reduction of macropores in the



Table 2. Calculation of the exponential curve parameters (4)  
 Tablica 2. Obliczenie parametrów krzywej eksponencjalnej (4)

Set No. Nr zestawu	$W_{\max}$ [%]	$W_{t_2}$ [%]	$W_{t_2} / W_{\max}$	$W_{t_1}$ [%]	$W_{t_1} / W_{\max}$	$\bar{\lambda}$	$\alpha$
1	11.85	9.18	0.77	5.46	0.46	0.69	1.0
2	9.94	6.25	0.63	3.65	0.37	0.68	1.0
3	9.51	5.54	0.58	3.06	0.32	0.60	0.84
4	8.89	5.05	0.57	3.32	0.37	0.55	0.74
5	6.33	2.81	0.44	1.95	0.31	0.45	0.62
6	6.96	3.18	0.46	1.97	0.28	0.40	0.52
7	6.58	3,24	0.49	1.81	0.28	0.35	0.46
8	5.93	3.75	0.63	2.86	0.48	0.31	0.31
9	3.72	2.01	0.54	1.22	0.33	0.30	0.29

Table 3. Calculation of porosity for the sample sets  
 Tablica 3. Obliczone wartości porowatości dla zestawów próbek

Set No. Nr zestawu	Average density $\rho_0$ [kg/m <sup>3</sup> ] Gęstość objętościowa	Total porosity $P$ [%] Porowatość całkowita	Effective porosity $P_0$ [%] Porowatość otwarta (efektywna)	Closed porosity $P_c$ [%] Porowatość zamknięta
1	2016.8	25.30	14.91	10.40
2	1975.0	30.56	18.63	11.92
3	1907.7	29.35	18.14	11.21
4	1848.8	31.52	16.45	15.08
5	1860.9	27.37	12.42	14.95
6	1770.2	34.44	12.32	22.12
7	1722.7	36.20	11.33	24.87
8	1716.9	36.41	10.18	26.23
9	1718.4	34.13	6.61	27.52

próbek bez dodatków (zestaw 1) niż dla próbek z największą ilością asfaltu (zestaw 9). Analizując wykres na Rys. 4, można zauważyć, że emulsja asfaltowa powoduje spadek wskaźnika średniej wielkości otwartych porów kapilarnych oraz wzrost porowatości zamkniętej  $P_c$ . Widoczne na Rys. 5 zdjęcia próbek wykonane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) potwierdzają te spostrzeżenia. Jak widać na Rys. 5a, struktura próbek bez emulsji asfaltowej jest mniej zwarta. Średni rozmiar poru to 100  $\mu\text{m}$ . Na Rys. 5b (próbki, w których 100% wody zarobowej zastąpiono emulsją asfaltową) widać natomiast gęstą i zwartą strukturę z porami o rozmiarze około 10  $\mu\text{m}$ . Obecność ciągłej matrycy polimerowej przekłada się na redukcję makroporów w próbkach z emulsją, co może pozytywnie wpłynąć na takie cechy jak nasiąkliwość (stwierdzono w [9, 17]), mrozoodporność (dzięki zmniejszonej ilości wody obecnej w porach) oraz odporność na oddziaływanie soli (stwierdzono w [15]).

samples with emulsion, which may positively affect such characteristics as water absorption (observed in [9, 17]), frost resistance (due to the decrease in the amount of water in the pores) and salt tolerance (observed in [15]).

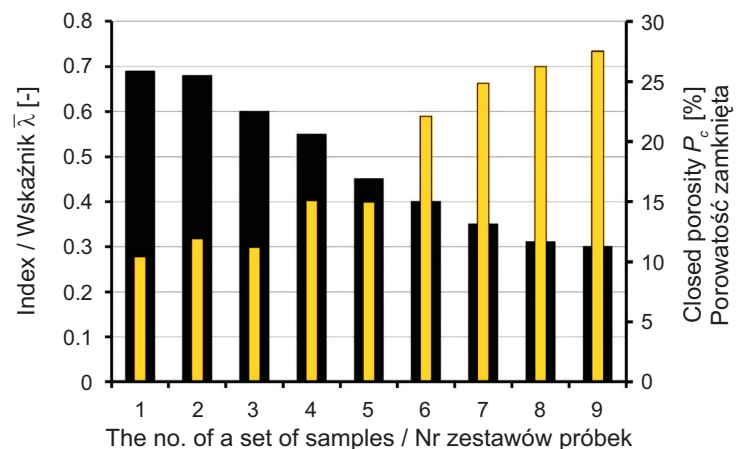


Fig. 4. Values of indices of the mean size of open capillary pores  $\bar{\lambda}$  (marked in black) and closed porosity  $P_c$  (yellow) for the sets of samples  
 Rys. 4. Wskaźniki średniej wielkości otwartych porów kapilarnych  $\bar{\lambda}$  (czarne słupki) oraz porowatość zamknięta  $P_c$  (żółte) w przypadku poszczególnych zestawów próbek

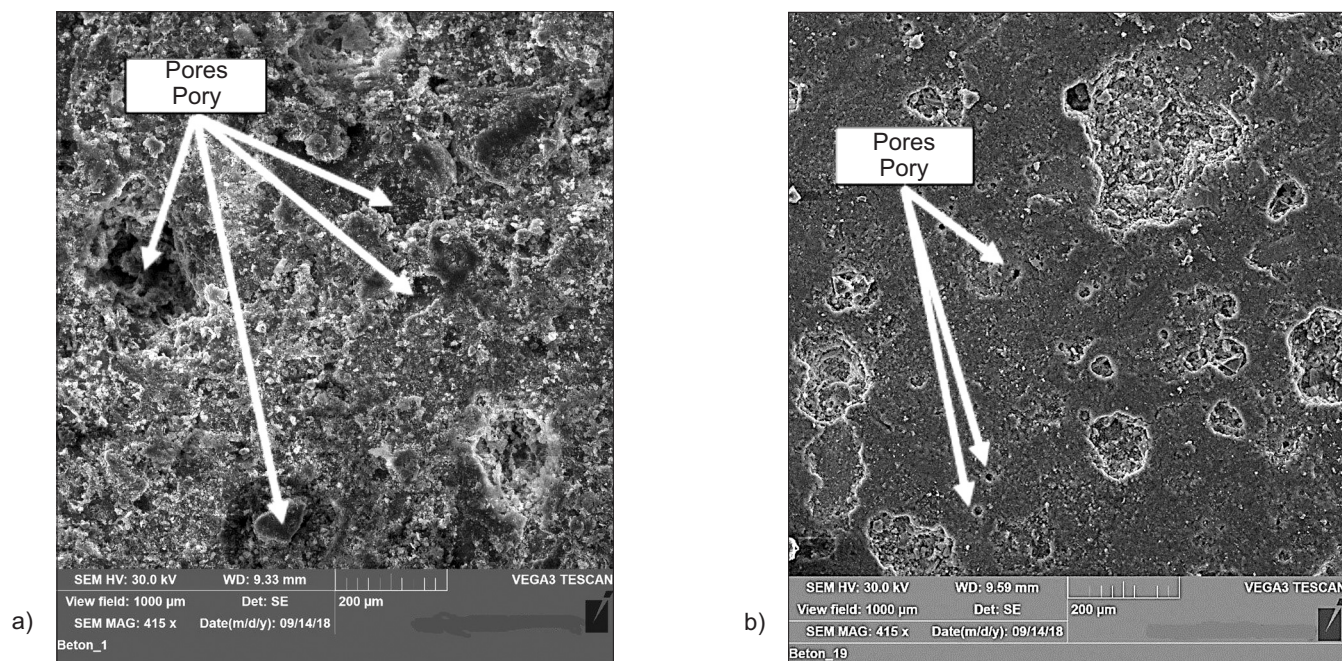


Fig. 5. SEM images of samples without bitumen emulsion (a) and with 100% of mixing water replaced with bitumen emulsion (b)  
 Rys. 5. Obrazy mikroskopowe (SEM) próbki bez emulsji asfaltowej (a) oraz próbki, w której 100% wody zarobowej zastąpiono emulsją asfaltową (b)

W pracy [19] stwierdzono, że wzrost ilości dodanej emulsji asfaltowej powoduje opóźnienie powstawania produktów hydratacji. Emulsja asfaltowa wpłynęła na mikrostrukturę materiału w następujący sposób: pory zostały oddzielone powłoką asfaltu, porowatość całkowita zmalała, a nasiąkliwość zaprawy cementowej uległa znacznej redukcji. Według danych przedstawionych w [8], zastąpienie 25% wody zarobowej emulsją asfaltową obniża wytrzymałość o 10%. Taki stosunkowo niski spadek wytrzymałości (o 10% lub mniej) nie wpływa znacząco na niezawodność konstrukcji projektowanych z marginesem bezpieczeństwa 40-50%; wydłużeniu ulega natomiast cykl życia konstrukcji, dzięki zwiększeniu odporności na korozję elektrochemiczną. W przypadku np. obiektów infrastruktury kolejowej wydłużenie odstępów między remontami przekłada się na korzyści finansowe.

#### 4. WNIOSKI

Na podstawie przedstawionych powyżej wyników badań sformułowano następujące wnioski:

1. Krzywe obrazujące kinetykę nasączenia pokazują, że prędkość nasączenia w przypadku zaprawy modyfikowanej emulsją asfaltową jest większa niż dla zaprawy bez emulsji. Wskazuje to na większą zawartość mikroporów w strukturze materiału – siły podciągania kapilarnego odgrywają znaczącą rolę, gdy pory są małe.

It was noted in [19] that formation of cement hydration products was delayed with an increase in the asphalt emulsion. The microstructure was affected by the asphalt emulsion in that the pores were separated by asphalt film, the total porosity decreased, and water absorption of the cement mortar was considerably reduced. According to the data from [8], replacement of 25% of mixing water by bitumen emulsion decreases the strength by 10%. The relatively slight loss (up to 10%) of strength does not influence the mechanical reliability of the structures designed with a 40-50% margin, but increases their life cycle due to high resistance to electro-corrosion damage. For railway structures, it will be cost-effective with longer repair periods.

#### 4. CONCLUSIONS

The following conclusions have been drawn based on the test results presented above:

1. The water absorption kinetics curves show that the rate of water saturation for the modified mortar is greater than for the mortar without bitumen emulsion. It indicates that the structure contains more micropores, as the capillary suction forces take a significant role if the pores are small.

2. Pomimo stwierdzonej większej szybkości nasączenia, emulsja asfaltowa na bazie wody pozwala na trzykrotne zmniejszenie nasiąkliwości wagowej (po pierwszych 24 godzinach) w przypadku próbek, w których zastąpiono 100% wody zarobowej emulsją asfaltową. Po upływie kolejnych 210 godzin nasiąkliwość tych próbek była dwukrotnie niższa niż nasiąkliwość zaprawy bez modyfikacji.
3. Jak ustalono eksperymentalnie, zastąpienie 50% (i więcej) wody zarobowej emulsją asfaltową prowadzi do przesunięcia wskaźnika porowatości  $\bar{\lambda}$  próbek do przedziału mikroporowatości (z 0,69 na 0,3) oraz obniżenia objętości mezoporów i makrokapilar (z 23,91% na 6,61%).
4. Analiza kinetyki nasączenia wodą zapraw modyfikowanych asfaltem to metoda badawcza pozwalająca na potwierdzenie, że zwiększona szczelność wynika zarówno ze wzrostu kąta zwilżania, jak i zmiany mikrostruktury materiału.
2. Despite the greater speed of water saturation, the water-based bitumen emulsion enables a threefold reduction in water absorption by mass (after the first 24 hours) in the case of the modified samples with 100% of the mixing water replaced by bitumen emulsion. After the next 210 hours, the water absorption of these samples is 2 times lower compared to non-modified mortar.
3. As established experimentally, substitution of 50% (and more) of mixing water with bitumen emulsion leads to a shift of the index of samples porosity  $\bar{\lambda}$  to the micropore zone (from 0.69 to 0.3) and a decrease in the volume of mesopores and macrocapillaries (from 23.91% to 6.61%).
4. Analysis of water absorption kinetics of bitumen-modified mortars is a research method that enables confirmation that waterproof properties are provided by both increasing the water contact angle and rearrangement of material microstructure.

## BIBLIOGRAFIA / REFERENCES

- [1] *Sekkal W., Zaoui A., Benzerzour M., Abriak N.*: Role of porosity on the stiffness and stability of (001) surface of the nanogranular C-S-H gel. *Cement and Concrete Research*, **87**, 2016, 45-52, DOI: 10.1016/j.cemconres.2016.04.014
- [2] *Tracz T.*: Open porosity of cement pastes and their gas permeability. *Bulletin of the Polish Academy of Sciences Technical Sciences*, **64**, 4, 2016, 775-783, DOI: 10.1515/bpasts-2016-0086
- [3] *Kurumisawa K., Nawa T.*: Electric conductivity and chloride ingress in hardened cement paste. *Journal of Advanced Concrete Technology*, **14**, 3, 2016, 87-94, DOI: 10.3151/jact.14.87
- [4] *Ossola G., Wojcik A.*: UV modification of tire rubber for use in cementitious composites. *Cement and Concrete Composites*, **52**, 2014, 34-41, DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2014.04.004
- [5] *Sanish K.B., Neithalath N., Santhanam M.*: Monitoring the evolution of material structure in cement pastes and concretes using electrical property measurements. *Construction and Building Materials*, **49**, 2013, 288-297, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2013.08.038
- [6] *Alahrache S., Winnefeld F., Champenois J.B., Hesselbarth F., Lothenbach B.*: Chemical activation of hybrid binders based on siliceous fly ash and Portland cement. *Cement and Concrete Composites*, **66**, 2016, 10-23, DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2015.11.003
- [7] *Trykoz L.V., Romanovich E.V., Bagiyants I.V.*: Development of a method to increase the reliability of a ballast prism by increasing its service life. *Railway Transport of Ukraine*, **5-6**, 2016, 16-22
- [8] *Trykoz L.V., Bagiyanc I.V., Nykytynskiy A.V.*: Investigation into the Impact of Bitumen Emulsion upon the Electrical Resistance of the Cement and Sand Grout. *International Journal of Engineering Research in Africa*, **29**, 2017, 98-103, DOI: 10.4028/www.scientific.net/JERA.29.98
- [9] *Peng Y., Zhao G., Qi Y., Zeng Q.*: In-situ assessment of the water-penetration resistance of polymer modified cement mortars by  $\mu$ -XCT, SEM and EDS. *Cement and Concrete Composites*, **114**, 2020, 103821, DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2020.103821
- [10] *Herb H., Gerdes A., Brenner-Weiß G.*: Characterization of silane-based hydrophobic admixtures in concrete using TOF-MS. *Cement and Concrete Research*, **70**, 2015, 77-82, DOI: 10.1016/j.cemconres.2015.01.008
- [11] *Horgnies M., Chen J.J.*: Superhydrophobic concrete surfaces with integrated microtexture. *Cement and Concrete Composites*, **52**, 2014, 81-90, DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2014.05.010
- [12] *Jia L., Shi C., Pan X., Zhang J., Wu L.*: Effects of inorganic surface treatment on water permeability of cement-based materials. *Cement and Concrete Composites*, **67**, 2016, 85-92, DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2016.01.002
- [13] *Wang M., Wang R., Yao H., Farhan S., Zheng S., Wang Z., Du C., Jiang H.*: Research on the mechanism of polymer latex modified cement. *Construction and Building Materials*, **111**, 2016, 710-718, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.02.117
- [14] *Almesfer N., Ingham J.*: Effect of waste latex paint on concrete. *Cement and Concrete Composites*, **46**, 2014, 19-25, DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2013.10.017

- [15] Demura K., Saito T., Takeda M.: Effect of polymer content on resistance to water permeation and durability of polymer-modified mortars. *Cement Science and Concrete Technology*, **73**, 1, 2020, 95-102, DOI: 10.14250/cement.73.95
- [16] He L., Ma Y., Liu Q., Mu Y.: Surface modification of crumb rubber and its influence on the mechanical properties of rubber-cement concrete. *Construction and Building Materials*, **120**, 2016, 403-407, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.05.025
- [17] Baghini M.S., Ismail A., Bin Karim M.R.: Evaluation of cement-treated mixtures with slow setting bitumen emulsion as base course material for road pavements. *Construction and Building Materials*, **94**, 2015, 323-336, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2015.07.057
- [18] Garilli E., Autelitano F., Godenzoni C., Graziani A., Giuliani F.: Early age evolution of rheological properties of over-stabilized bitumen emulsion-cement pastes. *Construction and Building Materials*, **125**, 2016, 352-360, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.08.054
- [19] Li W., Mao Z., Xu G., Hong J., Chang H., Zhao H., Liu Z.: The microstructure evolution of cement paste modified by cationic asphalt emulsion. *Advances in Cement Research*, **33**, 10, 2021, 436-446, DOI: 10.1680/jadcr.19.00164
- [20] Remya V., Koshy H. E.: Natural polymer as waterproofing compound in cement concrete. *International Journal of Modern Trends in Engineering and Research*, **3**, 12, 2016, 128-134, DOI: 10.21884/IJMTER.2016.3159.PTNIV
- [21] National Standards of Ukraine. DSTU B V.2.7-170:2008: Building materials. Concretes. Methods of determination of average density, moisture content, water absorption, porosity and impermeability (in Ukrainian). Ministry of Regional Development, Construction and Housing Policy, Kyiv, 2009