

SPIS TREŚCI

1.	Wprowadzenie.....	5
1.1.	Przedmiot i zakres badań.....	10
1.2.	Charakterystyka pustek w matrycy cementowej według Jenningsa	14
1.3.	Modele zniszczenia mrozowego betonu	16
1.4.	Wybrane techniki badawcze	20
2.	Zamarzanie wody w materiałach porowatych	28
2.1.	Własności cieczy porowej.....	28
2.2.	Temperatura topnienia lodu	34
2.3.	Zamarzanie wody.....	43
2.4.	Histereza procesu przemiany fazowej woda-lód.....	48
2.5.	Strumienie masy i energii.....	51
3.	Eksperymentalna analiza zamarzania wody i jej wpływ na trwałość materiałów cementowych	53
3.1.	Wpływ zniszczenia mrozowego na właściwości zapraw i betonów	53
3.1.1.	Mrozowe zniszczenie zapraw cementowych	54
3.1.2.	Degradacja wybranych cech fizycznych betonu.....	62
3.1.3.	Odporność betonu na powierzchniowe łuszczenie.....	68
3.1.4.	Wpływ zniszczenia mrozowego na karbonatyzację betonu.....	74
3.2.	Zamarzanie wody w zaczynach cementowych w stanie częściowego nasycenia.....	79
3.2.1.	Mikrostruktura zaczynów.....	79
3.2.2.	Sorpcja wilgoci w zaczynie cementowym	81
3.2.3.	Zamarzanie wody w zaczynach cementowych częściowo nasyconych wodą.....	83
3.3.	Wpływ zamarzania na właściwości dojrzewających materiałów z matrycą cementową.....	95
3.3.1.	Szybkość hydratacji wybranych spoiw.....	97
3.3.2.	Zamarzanie wody w dojrzewającym zaczynie cementowym	100
3.3.3.	Zamarzanie wody w dojrzewającym zaczynie cementowym z dodatkiem żużla wielkopieczowego	104
3.3.4.	Rozwój parametrów mechanicznych zapraw eksponowanych na działanie niskich temperatur.....	109
3.3.5.	Wpływ zamrażania podczas dojrzewania betonu na jego wytrzymałość na ściskanie	114
3.4.	Zamarzanie wody w strefie przypowierzchniowej.....	116
3.4.1.	Wpływ odsączania na zamarzanie wody w zaczynie.....	119
3.4.2.	Zmiana mikrostruktury spowodowana bleedingiem.....	122
3.4.3.	Modele matematyczne odsączania wody	124

4. Model matematyczny i analiza numeryczna zamarzania wody w zaczynie i betonie	130
4.1. Naprężenie w materiałach kruchych podczas zamarzania wody	130
4.1.1. Ciśnienie krystalizacji	130
4.1.2. Naprężenia efektywne w szkielecie	133
4.1.3. Kinetyczny model zniszczenia	134
4.2. Model matematyczny transportu masy i energii w odkształcalnych ośrodkach porowatych podczas zamarzania wody	138
4.2.1. Elementy teorii uśredniania objętościowego	139
4.2.2. Lokalne równania bilansu	142
4.2.3. Globalne równania bilansu	145
4.2.4. Końcowa postać równań modelu matematycznego	149
4.2.5. Rozwiązanie numeryczne	152
4.3. Numeryczna analiza zamarzania wody w materiałach cementowych	158
4.3.1. Walidacja modelu numerycznego	158
4.3.2. Modelowanie zniszczenia mrozowego betonu	165
4.3.3. Stochastyczne modelowanie zamarzania wody w betonie	171
5. Podsumowanie	186
Literatura	190
Spis rysunków	205
Spis tabel	212

1. Wprowadzenie

Polska leży w strefie klimatu umiarkowanego, przejściowego, który charakteryzuje między innymi wysoka częstotliwość spadku temperatury poniżej 0°C. Według Generalnej Dyrekcji Dróg Krajowych i Autostrad liczbę dni w roku, w których następuje taka zmiana, szacuje się na ok. 100. Liczba ta zależy od rozważanego roku oraz lokalizacji. Zgodnie z Raportem IMGW-PIB „Klimat Polski 2020” sytuacja klimatyczna kraju zmienia się dynamicznie, klimat staje się coraz bardziej nieprzewidywalny, zaś zjawiska gwałtowne występują coraz częściej. Ekstremalne wydarzenia atmosferyczne i skokowe zmiany temperatur sprzyjają zniszczeniu konstrukcji betonowych, m.in. wskutek cyklicznego zamarzania wody zawartej w porach materiału.

Zagadnienia dotyczące analizy zjawisk towarzyszących zamarzaniu wody w pustkach betonu oraz jego zniszczenia wskutek cyklicznego zamarzania są aktualnym tematem badawczym oraz ważnym problemem technologii betonu. Temperatura zamarzania wody objętościowej wynosi 0°C. Beton jest materiałem porowatym, a pustki w nim zawarte, ze względu na rozmiar, można podzielić na trzy grupy: makropory (pory powietrzne), pory kapilarne i żelowe (Jennngs 2000, 2008; Kurdowski 2010). Woda wypełniająca te przestrzenie charakteryzuje się zróżnicowanymi własnościami. W porach powietrznych właściwości wody przypominają te charakteryzujące wodę swobodną. Ciśnienie w wodzie jest równe ciśnieniu otaczającego powietrza, a temperatura zamarzania jest zbliżona do 0°C. Obecność jonów zawartych w cieczy porowej, takich jak kationy potasu, sodu, wapnia, glinu itd. obniżają temperaturę zamarzania wody o kilka stopni. Woda wypełnia makropory tylko podczas bezpośredniego kontaktu elementu betonowego z wodą ciekłą, która penetruje pustki materiału w wyniku działania ciśnienia zewnętrznego.

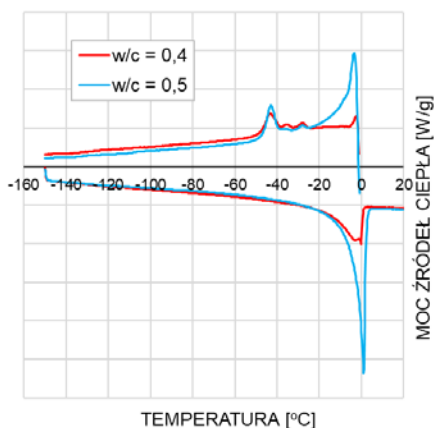
Jeżeli element betonowy jest otoczony wilgotnym powietrzem, wówczas zawilgocone zostają tylko pory kapilarne i żelowe. Na powierzchni rozdzielającej fazę zwilżającą (ciecz) i niezwilżającą (gaz) działa siła napięcia powierzchniowego powodująca, że ciecz jest rozciągana. Temperatura zamarzania wody w porach kapilarnych jest odwrotnie proporcjonalna do ich promienia. Zależność ta dla czystej wody, wypełniającej pory cylindryczne opisana jest przy pomocy prawa Gibbsa-Thomsona (Landry 2005). Tak restrykcyjne założenia o składzie chemicznym cieczy i kształcie pustek powietrznych mogą prowadzić do znacznych różnic pomiędzy wynikami obliczeń opartych o wzór Gibbsa-Thomsona a danymi eksperymentalnymi otrzymanymi dla zaczynu cementowego.

Nawet podczas chłodzenia do bardzo niskich temperatur, tj. -100°C, pozostaje w pustkach woda niezamarznięta, w szczególności cienka warstwa pokrywająca powierzchnię szkieletu stwardniałego zaczynu. Jej grubość wynosi od 1 nanometra – w przypadku czystej wody – do kilku nanometrów –

w przypadku roztworów stężonych. Ze względu na niezamarzającą warstwę, tylko nieznaczna część wody wypełniająca pory żelowe zamarza. Właściwości wody występującej pomiędzy kompleksami fazy CSH różnią się od tych charakteryzujących wodę swobodną czy kapilarną, np. gęstość jest znacznie wyższa, a temperatura zamarzania niższa. Ze względu na rozbudowaną powierzchnię hydratów stanowiących zaczyn cementowy, skład chemiczny cieczy w porach żelowych różni się od składu cieczy wypełniającej kapilary (Jennings 2000, 2008). Dlatego temperatura zamarzania wody w porach żelowych jest znacznie niższa od temperatury wyznaczonej teoretycznie przy pomocy prawa Gibbsa-Thomsona.

Moc źródeł ciepła podczas zamarzania do temperatury -150°C i upustów ciepła w czasie topnienia lodu zmierzone dla zaczynów o wskaźniku wodno-cementowym równym 0,4 i 0,5 przedstawiono na rysunku 1.1. Podczas chłodzenia zaobserwować można dwa szczyty funkcji mocy źródeł, które odzwierciedlają zamarzanie wody w porach kapilarnych i żelowych. Zamarzanie wody jest procesem fizycznym, podczas którego w macierzystej fazie ciekłej pojawia się nowa faza stała. Podczas nieznacznego przechłodzenia wody, co zazwyczaj początkuje proces jej zamarzania, faza stała posiada niższą energię swobodną objętościową niż faza ciekła, zatem jest termodynamicznie faworyzowana.

Formowanie powierzchni kryształu wymaga dodatkowej energii. Z bilansu tych dwóch energii, zgodnie z klasyczną teorią nukleacji (ang. *classical nucleation theory*, CNT) (Frenkel 1946; Debenedetti 1996), można wyznaczyć krytyczny promień kryształu nowej fazy, tj. najmniejszy promień stabilnego zarodka, jaki może powstać z fazy macierzystej.



Rys. 1.1. Moc źródeł ciepła zmierzona podczas chłodzenia nasyconych zaczynów cementowych o wskaźniku wodno-cementowym równym 0,4 i 0,5

Źródło: opracowanie własne.

W ogólności rozróżnia się zarodkowanie homogeniczne i heterogeniczne. Nukleacja homogeniczna (jednorodna) zachodzi w dowolnym miejscu fazy stałej, gdzie występuje lokalna fluktuacja gęstości. Aby powstały zarodki lodu, woda musi być przechłodzona do temperatury poniżej -35°C , dlatego ten rodzaj zarodkowania występuje stosunkowo rzadko. Podczas nukleacji heterogenicznej (niejednorodnej) zarodek tworzy się na drobnych cząstkach innych faz, w tym na już istniejących kryształach.

Podczas zamarzania wody w betonie, w normalnych temperaturach użytkowania konstrukcji, zamarzanie zachodzi wskutek nukleacji heterogenicznej, w której wzrost kryształu lodu następuje na istniejącej powierzchni międzyfazowej. Wzrost lodu następuje poprzez zamarzanie w pustkach wypełnionych wodą w temperaturze zależnej, zgodnie ze wzorem Gibbsa-Thomsona od mniejszej wartości z wymiaru pustki i wymiaru wejścia do pustki pomniejszonych o grubość warstwy wody niezamarzającej na powierzchni szkieletu.

W ostatnim czasie prowadzone były liczne badania poświęcone modelowaniu matematycznemu zamarzania wody w ośrodkach wielofazowych, takich jak beton (Zuber i Marchand 2000; Coussy i Monteiro 2008; Zeng i in. 2011; Koniorczyk i in. 2015). Zamarzanie wody wywołane jest obniżeniem temperatury poniżej temperatury przemiany fazowej. Przemianie wody w lód towarzyszy wydzielanie ciepła, natomiast topnienie lodu jest procesem endoenergetycznym. Woda zamarzając, zwiększa swoją objętość o ok. 9%, w wyniku czego powstaje ciśnienie oddziaływujące na otaczającą ciecz. W przypadku gdy stopień nasycenia materiału wodą nie przekracza wartości krytycznej równej ok. 91%, woda wypychana jest do pustek wypełnionych powietrzem. Jeżeli pustych porów będzie zbyt mało lub ich odległość od tworzących się kryształów wody będzie zbyt duża, to nastąpi wzrost ciśnienia wody na ściany szkieletu będącego zaczynem cementowym. W betonie, który jest materiałem kruchym, może to skutkować wzrostem rys i pęknięć pojawiających się, gdy naprężenie rozciągające przekroczy wytrzymałość na rozciąganie betonu. Zatem odpowiednia zawartość pustek powietrznych oraz ich rozmieszczenie w zaczynie będą miały kluczowe znaczenie dla ograniczenia ciśnienia hydraulicznego, a w konsekwencji zniszczenia mrozowego betonu. Matematyczne modelowanie zamarzania wody musi zatem uwzględniać procesy transportu masy oraz energii w odkształcalnym ośrodku kapilarno-porowatym jakim jest beton.

Najnowsze badania prowadzone w tym zakresie dotyczą między innymi wpływu związków chemicznych rozpuszczonych w wodzie na proces transportu i zamarzania wody w pustkach betonu, transportu masy w ośrodku zawierającym pustki powietrzne, czy uwzględnieniu kinetyki zamarzania wody. Modele numeryczne są formułowane dla stanu częściowego nasycenia lub całkowitego nasycenia wodą. Jednym z większych wyzwań wciąż pozostających do rozwiązania jest opracowanie modelu matematycznego pozwalającego

uwzględnić zarówno stan częściowego, jak i całkowitego nasycenia porów wodą. Podejście takie pozwoliłoby wiarygodnie symulować numerycznie procesy związane z zamarzaniem wody w betonie, w tym jego zniszczenie. Stochastyczna analiza procesów zamarzania wody w betonie pozwoliłaby na uwzględnienie niepewności parametrów fizycznych materiału w analizie jego mrozoodporności.

Kolejnym z obszarów badań są prace eksperymentalne, które dotyczą analizy głównie homogenicznego zamarzania wody w powietrzu i porowatych krzemionkach o uporządkowanej strukturze (Murray i in. 2010; Koop i Murray 2016; Espinoza i in. 2018). Mają one zastosowanie w naukach o atmosferze i pozwalają lepiej zrozumieć i prognozować gwałtowne zjawiska pogodowe.

Kolejnym obszarem badań eksperymentalnych związanych z zamarzaniem wody jest inżynieria materiałowa, a w szczególności trwałość betonów poddanych cyklicznemu zamarzaniu, co jest jednym z głównych tematów niniejszej monografii. Wyniki badań naukowych poświęconych zniszczeniu mrozowemu betonów są inspiracją dla tworzenia zaleceń, wymagań oraz nowych technologii i materiałów przyczyniających się do ochrony nowo powstających i istniejących elementów budowlanych i konstrukcji przed zniszczeniem mrozowym.

Mrozoodporność jest jednym z głównych wymagań, jakie powinien spełniać beton. Zniszczenie mrozowe betonu zależy od składu mieszanki betonowej, zawartości i rodzaju cementu oraz od napowietrzenia betonu (Powers 1949; Fagerlund 1997; Śliwiński 2009). Wymagania dotyczące składu betonu w zależności od środowiska w jakim będzie on użytkowany opisane są w normie PN-EN 206-1 i dotyczą minimalnej klasy betonu, maksymalnej wartości wskaźnika wodno-cementowego, minimalnej zawartości cementu oraz, w przypadku betonów poddanych cyklicznemu zamarzaniu, minimalnej zawartości powietrza w mieszance (Czarnecki 2004). W zależności od stopnia zawilgocenia elementu oraz obecności środków odladzających wprowadzono klasy ekspozycji od XF1 do XF4, oraz odpowiadające im wymagania dotyczące składu mieszanki betonowej. Środki odladzające, w tym sole, powodują obniżenie temperatury zamarzania wody, co przyczynia się do poprawy bezpieczeństwa użytkowania nawierzchni betonowych, takich jak chodniki i drogi, ale z drugiej strony przyspiesza proces powierzchniowego zniszczenia elementów betonowych.

Badania mrozoodporności betonu przeprowadza się na mieszance betonowej oraz na stwardniałym betonie. Szczegółowy opis technik badawczych określających mrozoodporność betonów i parametrów służących do jej charakterystyki nie jest przedmiotem niniejszego opracowania. Poniżej jedynie krótko scharakteryzowano najważniejsze techniki badawcze, ich podział i zastosowanie. Badania mieszanki betonowej dotyczą głównie prawidłowego

jej napowietrzenia. Do najważniejszych parametrów należą: wskaźnik i trwałość piany, zawartość powietrza, gęstość pozorna czy wypór hydrostatyczny, które opisano i porównano w pracy (Glinicki 2014).

W przypadku stwardniałego betonu przeprowadza się dwa rodzaje badań (Wawrzeniuk 2017). Pierwszym z nich jest badanie mrozoodporności wewnętrznej, które wykonuje się zgodnie z PN-B-0625. Próbkę nasyczone poddaje się określonej liczbie cykli mrozowych w komorach. Następnie mrozoodporność betonów szacowana jest na podstawie makroskopowej oceny zniszczenia, tj. ewentualnego pojawienia się nowych rys i pęknięć, ubytku masy w porównaniu do masy próbek przed badaniem mrozoodporności oraz zmian wytrzymałości na ściskanie w porównaniu do próbek referencyjnych, które były kondycjonowane w wodzie. Beton uważa się za odporny na działanie mrozu po n cyklach, jeżeli ubytek masy jest nie większy niż 5%, a ubytek wytrzymałości nie większy niż 20%. Na podstawie liczby cykli mrozowych, po których próbka nie uległa zniszczeniu zdefiniowanemu za pomocą powyższych kryteriów, określa się stopień mrozoodporności betonu.

Mrozoodporność betonu można określić również na podstawie zmian dynamicznego współczynnika sprężystości zgodnie z ASTM C666. Jest to metoda nieniszcząca pozwalająca na określenie postępu zniszczenia mrozowego w funkcji czasu (cechy betonu po różnych liczbach cykli mrozowych wyznacza się na tych samych próbkach).

Drugim badaniem jest określenie mrozoodporności powierzchniowej (ang. *slab test*). Badanie wykonuje się zgodnie z PKN-CEN/TS 12390-9. Próbkę zalane 3% wodnym roztworem NaCl umieszcza się w komorze klimatycznej, gdzie następują cykliczne zmiany temperatury. Po każdym kolejnych 7 dniach określa się masę złuszczonego betonu i ewentualnie uzupełnia się roztwór na powierzchni. Kategorię mrozoodporności powierzchniowej FT1 lub FT2 dobiera się na podstawie masy złuszczeń po 28 i 56 cyklach zamrażania i rozmarzania oraz szybkości narastania złuszczeń, wyrażonej jako stosunek masy materiału złuszczonego po 56 cyklach do masy materiału złuszczonego po 28 cyklach.

Prawidłowa wielkość i położenie pęcherzyków powietrznych zapewnia mrozoodporność betonów. Norma PN-EN 206-1 wymaga tylko odpowiedniego napowietrzenia mieszanki betonowej – nie mniej niż 4% (v/v). Wymaganie to okazało się w wielu przypadkach niewystarczające. Betony spełniające wymagania określone w PN-EN 206-1 nie zawsze osiągały odpowiedni stopień mrozoodporności podczas badań laboratoryjnych bądź ulegały zniszczeniu podczas eksploatacji elementów i konstrukcji budowlanych. Dlatego wiele krajów wprowadziło zapisy szczegółowe, w których zawarto wymagania dotyczące zawartości porów o średnicy mniejszej niż 300 μm oraz maksymalnej wartości wskaźnika rozmieszczenia porów (DS 2426, ÖNORM B 4710-1).

Parametry te są wyznaczane na specjalnie przygotowanych próbkach, zgodnie z PN-EN 480-11, a ich pomiar w dużej mierze zależy od fachowości i doświadczenia osób wykonujących badanie (Alterman i in. 2003). Pomiar parametrów następuje wzdłuż trawersów, zatem charakterystykę ułożenia porów powietrznych w przestrzeni trójwymiarowej zastępuje się parametrami mierzonymi w przestrzeni jednowymiarowej.

Szeroki opis wyżej wspomnianych metod, ich wady i zalety oraz omówienie wyników uzyskanych przy ich zastosowaniu można odnaleźć w dostępnej literaturze (Rusin 2002; Boos i Giergiczny 2010; Flaga 2012; Glinicki i Radomski 2013). Należy również zwrócić uwagę na postulat, podnoszony przez wielu naukowców zajmujących się tematyką mrozoodporności betonów, o konieczności wprowadzenia do PN-EN 206-1 wymagań dotyczących charakterystyki porów powietrznych oraz dodatkowego badania szczelności betonów.

1.1. Przedmiot i zakres badań

Obszar zagadnień związanych z badaniami mrozoodporności betonu jest niezwykle szeroki. Prócz tematyki wymienionej powyżej dotyczy on między innymi kształtowania betonów mrozoodpornych i ich diagnostyki (Rusin 2002; Glinicki 2015; Wawrzeńczyk 2017; Rusin i Świerszcz 2017), sposobów zwiększenia mrozoodporności poprzez zastosowanie odpowiedniego napowietrzenia lub alternatywnych środków powodujących zmniejszenie ciśnienia hydraulicznego i właściwą jego ocenę (Łukowski 2016; Wawrzeńczyk i Kozak 2017). Ważne są również zagadnienia dotyczące zagwarantowania mrozoodporności nawierzchni drogowych (Szydło 2004; Glinicki 2019) czy też odpowiednie sposoby naprawy uszkodzonych konstrukcji betonowych (Czarnecki i in. 2017).

Zagadnienie mrozoodporności betonu jest niezwykle złożone i ważne z punktu widzenia praktycznego zastosowania podczas projektowania i realizacji robót budowlanych. W jednej publikacji nie sposób odnieść się do wszystkich najnowszych osiągnięć dotyczących tej tematyki, dlatego w monografii skupiono się na wybranych zagadnieniach. Poniżej zostanie krótko scharakteryzowany zakres książki i najważniejsze tematy w niej poruszane. Część badań przedstawionych w pracy została wykonana w ramach dwóch projektów badawczych finansowanych przez Narodowe Centrum Nauki, tj. OPUS 2014/15/B/ST8/02854 oraz OPUS 2011/03/B/ST8/05963, w których autor był głównym wykonawcą. Kinetyczny model zniszczenia mrozowego betonu został opracowany podczas stażu naukowego, który autor odbył w laboratorium prof. Moësa w École Centrale de Nantes.