

prof. dr hab. inż. Marcin Koniorczyk¹⁾

ORCID: 0000-0002-6887-4324

dr inż. Dalia Bednarska^{1)*}

ORCID: 0000-0002-2146-0650

dr inż. Piotr Konca¹⁾

ORCID: 0000-0002-5415-5169

prof. dr hab. inż. Zbigniew Giergiczyński²⁾

ORCID: 0000-0003-2994-2010

Wpływ szybkości chłodzenia na stan odkształcenia w zamarzającym betonie

The impact of cooling rate on strains in freezing concrete

DOI: 10.15199/33.2023.03.02

Streszczenie. W artykule zaprezentowano analizę wpływu szybkości chłodzenia na odkształcenia zamarzającego betonu. Badania eksperymentalne dotyczyły pomiaru odkształceń materiału poddanego cyklowi chłodzenia-ogrzewania realizowanym z różną szybkością. Analizę uzupełniono o badania porozymetryczne i kalorymetryczne. Otrzymane wyniki jednoznacznie potwierdzają teorię Powersa mówiącą, iż odkształcenia betonu zwiększają się wraz ze wzrostem szybkości chłodzenia. Maksymalne odkształcenia obserwowane w betonie napowietrzonym były znacznie mniejsze niż w betonie referencyjnym, co potwierdza zasadność stosowania domieszek napowietrzających w składzie betonu narażonego na agresję spowodowaną zamrażaniem/rozmarzaniem. **Słowa kluczowe:** trwałość kompozytów cementowych; mrozoodporność betonu; korozja mrozowa; domieszka napowietrzająca.

Abstract. The main purpose of the manuscript was to analyze the influence of cooling rate on deformation of concrete while freezing. Experimental studies concerned the measurement of strains generated during cooling-heating cycles carried out at different rates. The analysis was supplemented with porosimetric and calorimetric tests. The obtained results unambiguously confirm the Powers theory that concrete deformations rise with the increase of the cooling rate. The maximum strains observed in the air-entrained concrete were much lower compared to the reference material, which confirms the validity of the use of admixtures increasing the frost resistance of the material.

Keywords: durability of cement composites; frost-resistance of concrete; frost corrosion; air-entraining admixture.

Trwałość konstrukcji budowlanych wpływa na bezpieczeństwo, komfort użytkownika oraz koszty eksploatacji obiektu. Zjawiska związane z transportem cieczy determinują procesy korozyjne porowatych materiałów budowlanych, do jakich zaliczamy kompozyty cementowe. Pory mogą być wypełnione wodą zawierającą wiele rozpuszczonych substancji, których stężenie zależy od składu chemicznego szkieletu oraz od oddziaływania środowiska, w którym materiał jest eksploatowany. Ze względu na klimat panujący w północnej i centralnej Europie dobowe amplitudy temperatury podczas zimy często oscylują wokół temperatury przemiany fazowej woda-lód, dlatego też cykliczne zamrażanie/topnienie stanowi jedną z głównych przyczyn prowadzących do zniszczenia porowatych

materiałów budowlanych, a przede wszystkim betonu – podstawowego materiału konstrukcyjnego w budownictwie.

Hipotezy opisujące zniszczenie szkieletu materiału na skutek cyklicznego zamrażania, jako główną przyczynę, podają zwiększenie objętości wody podczas krystalizacji [1 – 4]. W latach czterdziestych ubiegłego wieku Powers, który zapoczątkował badania dotyczące zamrażania wody w betonie, zauważył, że wzrost szybkości chłodzenia powoduje wzrost ciśnienia hydraulicznego w porach materiału [5]. Jednym z rozwiązań mającym zwiększyć mrozoodporność betonu jest stosowanie domieszek napowietrzających, które powodują powstanie dodatkowych porów powietrznych w stwardniałej matrycy cementowej [2, 5]. Podczas chłodzenia woda zlokalizowana w porach materiału zamraża, a postępujący front lodu wywiera ciśnienie na ciecz. W przypadku, gdy w pobliżu nie ma obszaru, w którym mogłoby zgromadzić się nadmiar płynu (takiego

jak np. por powietrzny), wówczas ciśnienie hydrauliczne wywierane jest na ścianki materiału. Powers zaproponował równanie (1), w którym wielkość ciśnienia hydraulicznego P_{max} zależy m.in. od szybkości chłodzenia R oraz odległości do najbliższego pora powietrznego L [5]:

$$P_{max} = \frac{\eta}{3} \cdot \left(1,09 - \frac{1}{s}\right) \cdot \frac{u \cdot R}{K} \cdot \Phi(L) \quad (1a)$$

$$\Phi(L) = \frac{L^3}{r_b^3} + \frac{3 \cdot L^2}{2} \quad (1b)$$

gdzie:

η – lepkość dynamiczna;
 s – stopień nasycenia;
 u – szybkość tworzenia lodu;
 K – współczynnik przepuszczalności;
 r_b – promień pora powietrznego.

Zakres i metody badań

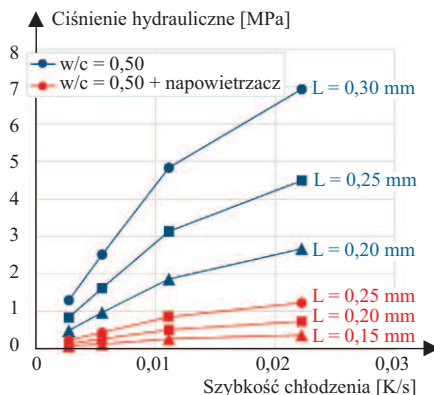
Przeprowadzona analiza dotyczyła wpływu szybkości chłodzenia na stan odkształcenia w betonie bez oraz z domieszką napowietrzającą. Badania eksperymentalne zostały uzupełnione o analizę mikrostrukturalną i termiczną przeprowadzoną na stwardniałych

¹⁾ Politechnika Łódzka, Wydział Budownictwa, Architektury i Inżynierii Środowiska

²⁾ Politechnika Śląska, Wydział Budownictwa

* Adres do korespondencji:
 dalia.bednarska@p.lodz.pl

zaczynach o składach analogicznych do zaczynów w badanych betonach. Oszacowano teoretyczną wartość ciśnienia hydraulicznego powstającego w porach badanych materiałów zgodnie z równaniem (1). Parametry równania przyjęto na podstawie dostępnej literatury (tabela 1). Ciśnienie hydrauliczne zostało wyznaczone dla trzech różnych wielkości parametru L . Zgodnie z zapisami Wzorcowych Warunków Wykonania i Odbioru Robót Budowlanych [6], w betonach zakwalifikowanych do klasy ekspozycji XF4 wg PN-EN 206:2016 [7] odległość L powinna być mniejsza od 0,20 mm. W betonie napowietrzonym



Rys. 1. Ciśnienie hydrauliczne w zależności od szybkości chłodzenia zgodnie ze wzorem (1)

Fig. 1. Relationship between hydraulic pressure and cooling rate according to eq (1)

Tabela 1. Przyjęte parametry równania Powersa

Table 1. Parameters applied in Power's equation

Sym-bol	Opis	Beton nienapowietrzony	Beton napowietrzony
L	odległość pora matrycy cementowej do najbliższego pora powietrznego [mm]	0,20; 0,25; 0,30	0,15; 0,20; 0,25
η	lepkość dynamiczna wody [Pa·s]	0,00179 [9]	
s	stopień nasycenia [-]	1	0,95 [10]
u	szybkość powstawania lodu [1/K]	0,0227; 0,0317; 0,0330; 0,0342	0,0204; 0,0286; 0,0297; 0,0306
R	szybkość chłodzenia [K/h]	80; 40; 20; 10	
K	przepuszczalność właściwa [m ²]	$8,8 \cdot 10^{-22}$ [11]	$1,2 \cdot 10^{-21}$ [10]
r_b	promień pora powietrznego [μ m]	300 [5]	

nym analizowany zakres L wynosił $0,15 \div 0,20$ mm, natomiast w betonie nienapowietrzonym $0,20 \div 0,30$ mm. Szybkość powstawania lodu została oszacowana na podstawie zależności masa lodu-temperatura w przypadku różnej szybkości chłodzenia opisanej w rozprawie doktorskiej [8], w której wykorzystano technikę różnicowej kalorymetrii skaningowej. Wartości parametru u odpowiadają stycznej do profilu zawartości lodu. Uwzględnienie zależności szybkości powstawania lodu od szybkości chłodzenia stanowi oryginalne ujęcie problemu procesu zamarzania wody w betonie.

Wartości ciśnienia hydraulicznego oszacowane za pomocą równania (1) przedstawiono na rysunku 1. Ciśnienie hydrauliczne zwiększa się wraz ze wzrostem szybkości chłodzenia (zgodnie z zależnością paraboliczną dla wykładnika mniejszego od jedności) oraz odległości pomiędzy porami powietrznymi. Obecność porów powietrznych w betonie wyraźnie obniża ciśnienie hydrauliczne.

Przygotowanie próbek. Beton sporządzono na bazie cementu portlandzkiego CEM I 42,5R, którego skład chemiczny przedstawiono w tabeli 2. Wykonano dwa betony o w/c = 0,50: referencyjny, oznaczony jako C1 – bez domieszek oraz C2 z domieszką napowietrzającą. Skład betonów przedstawiono w tabeli 3. Dostatecznie duża wielkość stosunku w/c gwarantowała odpowiednią konsystencję mieszanki betonowej bez konieczności zastosowania domieszek uplastyczniających, które mogłyby wpłynąć na stopień napowietrzenia [2, 12]. Z każdego betonu wykonano po dwie próbki cylindryczne o średnicy 150 mm i wysokości 300 mm, które wykorzystano do badania odkształceń. Konsystencję mieszanki betonowej oznaczono wg normy PN-EN 12350-2 [13], a zawartość powietrza wg normy PN-EN 1235-7 [14].

Próbki rozformowano po 24 godz., a następnie umieszczono w wodzie. Po 28 dniach walce zostały przygotowane do analizy odkształceń. Badania mikrostrukturalne oraz kalorymetryczne

Tabela 2. Skład chemiczny cementu portlandzkiego CEM I 42,5R

Table 2. Chemical composition of Portland cement CEM I 42.5R

Udział [% masowy]	
Straty prażenia	2,80
SO ₃	2,76
Cl ⁻	0,066
K ₂ O	0,78
Na ₂ O	0,18
Na ₂ O _{eq}	0,69
MgO	1,45
CaO	63,89
SiO ₂	19,96
Al ₂ O ₃	5,21
Fe ₂ O ₃	2,68
CaO wolny	1,87

Tabela 3. Skład mieszanki betonowej

Table 3. Compositions of concrete mixture

Składnik	Zawartość składnika w 1 m ³ mieszanki betonowej	
	beton C1	beton C2
Cement [kg]	425	425
Woda [kg]	212	212
Kruszywo grube 8/16 (granit) [kg]	524	524
Kruszywo drobne 2/8 (granit) [kg]	647	647
Piasek [kg]	577	577
Domieszka napowietrzająca [kg]	–	0,0425
Stosunek w/c	0,50	0,50
Konsystencja [mm]	100	160
Zawartość powietrza [% obj.]	3,9	5,8

wykonano na próbkach zaczynu cementowego o w/c równym 0,50 bez oraz z domieszką napowietrzającą (zawartość w stosunku do cementu jak w przypadku betonu). Zaczyn umieszczano w niewielkich cylindrycznych pojemnikach (20 mm średnicy i 35 mm wysokości) i szczelnie zamknięto. Po 28 dniach dojrzewania wyjęto z foremek i z ich środkowej części pobrano próbki do dalszych badań (o średnicy 5 mm i wysokości 3 mm). W próbkach przeznaczonych do analizy mikrostrukturalnej stwardniały zaczyn został wysuszony metodą wymiany roztworu przez nasycenie alkoholem izopropylowym [15, 16]. W przypadku analizy termicznej, woda wypełniająca pory stwardniałego zaczynu spełniała rolę płynu probierczego, dlatego próbki zostały zanurzone w wodzie na 24 h przed analizą.

Porozymetria rtęciowa (ang. *mercury intrusion porosimetry* – MIP) jest uznawana za metodę referencyjną analizy mikrostrukturalnej kompozytów cementowych. W technice tej wykorzystano fakt, że rtęć jest cieczą niezwilżającą, tzn. penetruje pory materiału tylko pod wpływem przyłożonego zewnętrznego ciśnienia. Zależność wartości ciśnienia P od promienia cylindrycznego pora wypełnionego przez rtęć opisana jest równaniem Washburna [17]:

$$P = -\frac{2\gamma \cos \theta}{r} \quad (2)$$

gdzie:

θ – kąt zwilżania pomiędzy rtęcią a szkieletem materiału;

γ – napięcie powierzchniowe rtęci.

Do analizy przyjęto następujące wartości: $\theta = 140^\circ$, $\gamma_{\text{Hg}} = 0,485 \text{ N/m}$ [18]. Największa wartość ciśnienia generowanego przez aparat wynosi 400 MPa, co, przy założonych parametrach rtęci, umożliwia analizę porów o promieniu 3 nm. Technika pozwala wyznaczyć wymiary wejścia do danego pora, a nie jego faktyczną średnicę. Jest to tzw. **efekt porów butelkowych**, który prowadzi do przeszacowania objętości porów mniejszych, a tym samym niedoszacowania udziału porów większych dostępnych przez wąskie kanały [15]. Metoda porozymetrii rtęciowej pozwala badać próbki o objętości nieprzekraczającej 3 cm^3 . Ze względu na maksymalny wymiar kruszywa użytego w badanym betonie (16 mm) próbka przygotowana do badania porozymetrycznego nie byłaby reprezentatywna, dlatego też badanie przeprowadzono na próbkach stwardniałego zaczynu cementowego. Należy również wspomnieć, że najpopularniejszą metodą badania porów powietrznych w stwardniałym betonie jest metoda trawersowa. Niemniej porozymetria rtęciowa pozwala na analizę znacznie szerszego zakresu porów (o średnicy do 6 nm), dlatego też zdecydowaliśmy się na wybór tej metody.

Różnicowa kalorymetria skaninowa DSC (ang. *differential scanning calorimetry*) należy do technik analizy termicznej. Polega ona na monitorowaniu odpowiedzi termicznej analizowanej próbki poddanej zadanemu programo-

wi zmiany temperatury. Na podstawie zmierzonego ciepła wydzielonego podczas przemiany można wyznaczyć zawartość nowej fazy, np. lodu, dlatego też ilość zamrożonej wody/stopionego lodu może zostać oszacowana zgodnie z równaniem [19]:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{1}{\Delta H_f} \frac{dQ}{dt} \quad (3)$$

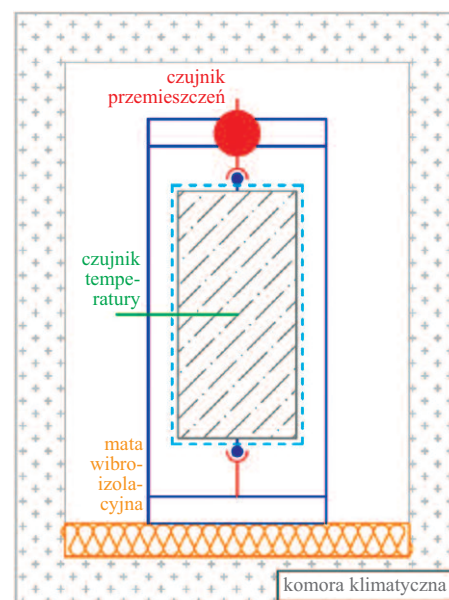
gdzie:

ΔH_f – entalpia przemiany;

dQ/dt – ciepło netto.

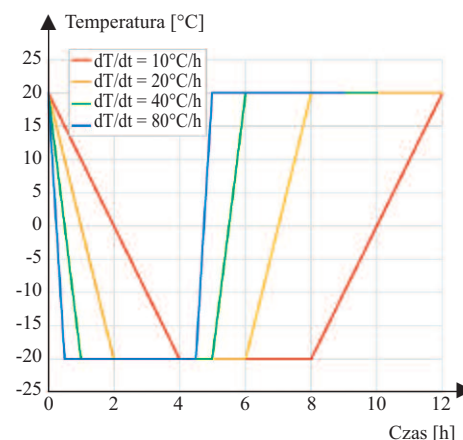
W przeprowadzonej analizie badaną próbkę stanowił stwardniały zaczyn cementowy nasycony wodą, natomiast próbkę referencyjną – piasek wysuszony do stałej masy. Zastosowany program temperaturowy składał się z dwóch cykli chłodzenia-ogrzewania. Pierwszy z nich był cyklem pomocniczym, który miał na celu zamrożenie wody pokrywającej powierzchnię próbki. Kolejny cykl główny, podczas którego wyznaczano zawartość lodu, rozpoczął się po 30-minutowym kroku izotermicznym. W pierwszym etapie próbka była chłodzona od -1°C do -65°C , a następnie ogrzewana do temperatury pokojowej. W obu cyklach zmiana temperatury następowała z szybkością $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$. Tak powolne chłodzenie/ogrzewanie miało na celu utrzymanie stanu równowagi cieplnej w całej objętości próbki. Podczas pomiaru piec kalorymetru był przepłukiwany azotem (Linde Gaz, czystość: 99,999%).

Przemieszczenia liniowe. W przedstawionych badaniach stan odkształceń w betonie był monitorowany za pomocą systemu czujników przemieszczeń liniowych. Na środku podstaw badanych walców wklejono stalowe repery za pomocą żywicy epoksydowej. Na pobocznicach próbek, w środku wysokości, nawiercono otwory przeznaczone dla sond do pomiaru temperatury. Podczas badania próbki były umieszczone w specjalnie skonstruowanym statywie stalowym. Szczegółowy schemat stanowiska badawczego przedstawiono na rysunku 2. Próbki były poddane kolejnym cyklem zamrażania/rozmarzania wg cykli pokazanych na rysunku 3. W każdym z nich chłodzenie i ogrzewanie były realizowane z różną szybkością, tzn. $80^\circ\text{C}/\text{h}$, $40^\circ\text{C}/\text{h}$, $20^\circ\text{C}/\text{h}$ oraz $10^\circ\text{C}/\text{h}$.



Rys. 2. Schemat stanowiska badawczego

Fig. 2. Diagram of the research stand



Rys. 3. Zastosowane cykle chłodzenia-ogrzewania

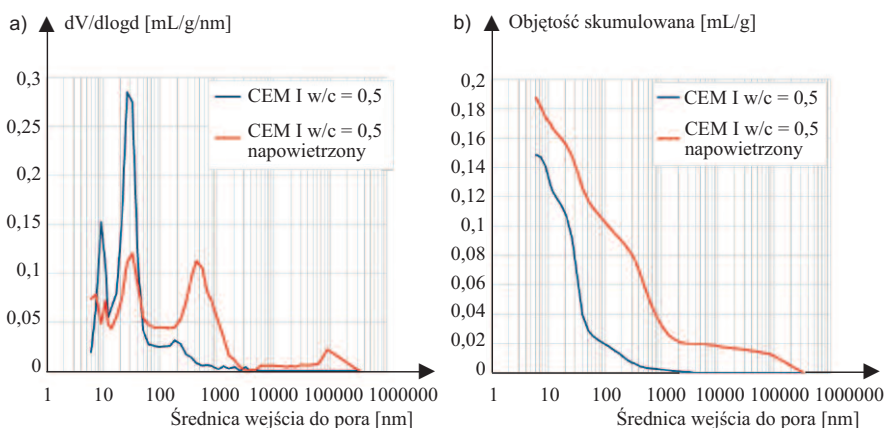
Fig. 3. The applied cooling-heating cycles

Przed badaniem próbki zostały całkowicie nasycone wodą oraz szczelnie zabezpieczone folią. Każdorazowo zaprojektowany program zmian temperatury składał się z dwóch cykli realizowanych z tą samą szybkością. Analizie poddano przemieszczenia zarejestrowane w trakcie drugiego cyklu. Po każdym zakończonym badaniu przy danej szybkości, próbki były ponownie umieszczone w wodzie na 24 godz., aby zapewnić pełne nasycenie w kolejnym etapie analizy. Zarejestrowane przemieszczenia zawierały składniki spowodowane zamrażaniem wody, odkształceniami termicznymi walca betonowego oraz szkieletem stalowym. Przeprowadzono również pomiary próbek referencyj-

nych, wysuszonych do stałej masy i zabezpieczonych folią. Przemieszczenia zarejestrowane w próbkach suchych stanowią pomiar bazowy, który każdorazowo odejmowano od przemieszczeń zarejestrowanych w próbkach nasyconych wodą. Tak przygotowany zestaw badawczy pozwolił uzyskać przemieszczenia spowodowane jedynie zamarzaniem wody.

Wyniki

Analiza mikrostrukturalna. Wyniki analizy porozymetrycznej przedstawiono na rysunku 4. Stanowią one średnią wartość pomiarów wykonanych dla trzech próbek. Na podstawie analizy skumulowanej objętości porów obu badanych materiałów stwierdzono, że dodatek domieszki napowietrzającej zwiększył porowatość zaczynu o 9,0%. Zastosowanie domieszki skutkuje wyraźnym zmniejszeniem udziału porów o średnicy mniejszej od 50 nm (rysunek 4a). W przypadku obu stwardniałych zaczynów dla średnicy porów równej ok. 12 nm zaobserwowano lokalne minimum, które, zgodnie z teorią Muller i Scrivener [18], należy utożsamiać z wartością graniczną pomiędzy porami żelowymi i kapilarnymi. Dodanie domieszki napowietrzającej powoduje wyraźne zwiększenie objętości porów powietrznych o średnicy większej od 200 nm, które potencjalnie mogłyby przyjmować nadmiarową objętość płynu w trakcie zamarzania cieczy porowej. Otrzymane wyniki wskazują, że zastosowanie domieszki napowietrza-

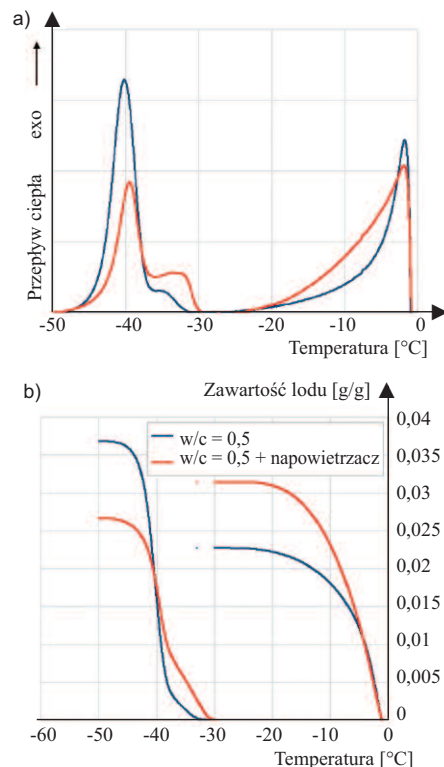


Rys. 4. Różnicowy rozkład rozmiarów porów (a) oraz skumulowana objętość porów (b) wyznaczone w przypadku zaczynu o $w/c = 0,5$ sporządzonego bez i z domieszką napowietrzającą

Fig. 4. Differential pore size distribution (a) and cumulative pore volume (b) determined for cement paste of $w/c = 0.5$ with and without air-entraining admixture

jącej prowadzi do powstania większych pustek powietrznych, przerywających system porów kapilarnych. Należy jednak pamiętać, że najmniejsze pustki obserwowane za pomocą porozymetrii rtęciowej mają średnicę 6 nm. Natomiast zgodnie z teorią Powersa pory żelowe obecne w matrycy cementowej mają wymiary od 1 nm do ok. 12 nm [20], dlatego też porozymetria rtęciowa nie pozwala wnioskować o najmniejszych porach obecnych w kompozytach cementowych.

Analiza termiczna. Przepływ ciepła oraz zmianę zawartości lodu podczas chłodzenia zaczynów przedstawiono na rysunku 5. Wyniki analizy kalorymetrycznej stanowią średnią z pomiarów trzech próbek. Krzywe przepływu ciepła rejestrowane w trakcie zamarzania nasyconego zaczynu cementowego charakteryzują się dwoma egzotermicznymi pikami [21, 22]. Pierwszy pik, pojawiający się bezpośrednio w temperaturze poniżej -1°C , odzwierciedla krystalizację lodu zachodzącą w połączonym systemie większych porów kapilarnych. W tym przypadku zamarzanie wody zachodzi przez stopniową penetrację kolejnych porów przez front lodu postępujący od powierzchni próbki. Ilość lodu powstająca podczas tej przemiany w zaczynach wykonanych z domieszką napowietrzającą jest o ok. 40% większa w porównaniu z zaczynem referencyjnym. Ta obserwacja potwierdza, że domieszka napowietrzająca generuje mezo- i makropory w matrycy cementowej, w których przemiana fazowa wody za-



Rys. 5. Przepływ ciepła (a) i zawartość lodu (b) wyznaczone w zaczynie o $w/c = 0,5$ sporządzonym bez i z domieszką napowietrzającą

Fig. 5. Heat flux (a) and ice content (b) determined for cement paste of $w/c = 0.5$ with and without air-entraining admixture

chodzi w dosyć wysokiej temperaturze. Sygnał pochodzący od pierwszej przemiany stopniowo maleje aż do temperatury -25°C , co odzwierciedla krystalizację w porach kapilarnych o coraz mniejszej średnicy. Druga przemiana egzotermiczna jest obserwowana w zakresie temperatury od -30°C do -50°C . Zgodnie z [23] nukleacja homogeniczna wody, która polega na wzroście nowej fazy ze spontanicznie powstających zarodków, zachodzi w temperaturze poniżej -38°C . Niższa temperatura procesu prawdopodobnie świadczy o tym, że oprócz stopniowego postępowania frontu lodu, krystalizacja może zachodzić również przez spontaniczne zarodkowanie [22]. W praktyce oznacza to, że zarejestrowany sygnał może pochodzić od zamarzania wody w porach odizolowanych. Do takich pustek mogą należeć mniejsze pory kapilarne oraz pory żelowe.

Na podstawie zarejestrowanych termogramów można ocenić, że łączna objętość połączonych porów kapilarnych jest zdecydowanie większa w przypad-

ku zaczynu z domieszką napowietrzającą. Druga przemiana najprawdopodobniej odnosi się do pustek żelowych, mniejszych porów kapilarnych lub tzw. porów butelkowych, oddzielonych od otoczenia wąskimi kanałami. Tę obserwację może potwierdzać fakt, że w drugim szczycie istnieją dwa obszary, pierwszy w zakresie temperatury od -30°C do -38°C oraz drugi w temperaturze poniżej -38°C . Pierwszy obszar prawdopodobnie odnosi się do porów, których wąskie przejścia pozwalają na penetrację lodu. W drugim przypadku, temperatura charakterystyczna dla nukleacji spontanicznej [23, 24] może świadczyć o większym udziale tego mechanizmu w przemianie fazowej wody. W rzeczywistych warunkach pogodowych zachodzi jedynie stopniowy wzrost kryształów lodu w pustkach o coraz mniejszej średnicy.

Stosując analizę termiczną, należy pamiętać, że ciecz porowa zawiera wiele jonów, które obniżają temperaturę przemiany fazowej w porównaniu z czystą wodą. Aby ustalić właściwości termodynamiczne roztworu wypełniającego matrycę cementową, wykonano analizę pomocniczą. Z próbki stwardniałego zaczynu cementowego o $w/c = 0,50$ wyciśnięto roztwór porowy zgodnie z procedurą opisaną w [25]. Przed procedurą wyciskania zaczynu został całkowicie nasycony wodą. Następnie kroplę roztworu poddano analizie termicznej techniką DSC. Próbkę schłodzono do temperatury -40°C , a następnie ogrzano do temperatury pokojowej. Oba etapy były realizowane z szybkością chłodzenia/ogrzewania $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Na podstawie pików zarejestrowanego w trakcie ogrzewania wyznaczono temperaturę oraz entalpię przemiany fazowej badanej próbki, którą porównano z parametrami wody destylowanej (tabela 4).

Tabela 4. Parametry termodynamiczne roztworu wypełniającego badane zaczyny cementowe

Table 4. Thermodynamic parameters of in pore solution contained in the analysed cement pastes

Próbka	Temperatura przemiany fazowej [$^{\circ}\text{C}$]	Entalpia przemiany fazowej [J/g]
Woda destylowana	0	342,91
Płyn porowy	-2,22	316,53

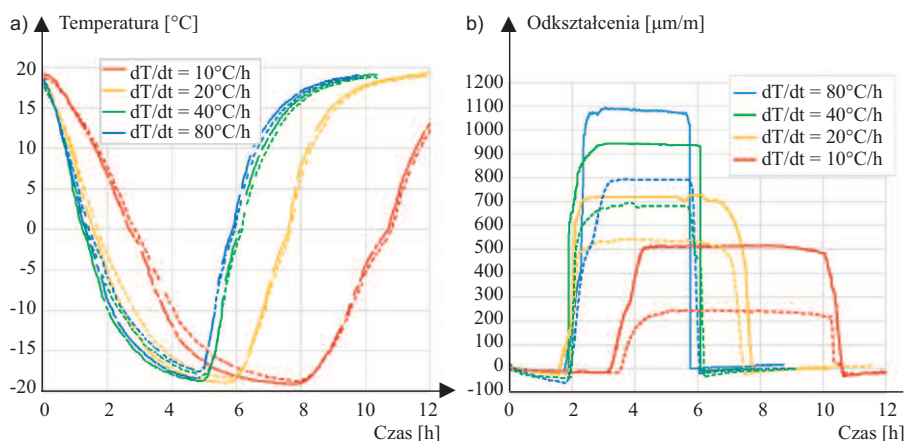
Zgodnie z otrzymanymi wynikami, ciecz porowa zamraża w niższej temperaturze oraz ma niższą entalpię przemiany fazowej niż woda destylowana. Obecność jonów wymienianych z hydratami stwardniałego zaczynu wpływa w istotny sposób na właściwości termodynamiczne roztworu. W przypadku betonu należy spodziewać się nieznacznie wyższej temperatury zamrażania płynu porowego ze względu na mniejszy udział matrycy cementowej w objętości materiału, a zatem niższe stężenie jonów w roztworze.

Analizę zmiany odkształceń podłużnych, wyznaczonych jako względne wydłużenie próbki, wykonano dla dwóch rodzajów betonu: bez i z domieszką napowietrzającą. Na rysunku 6 przedstawiono wyniki zarejestrowane w trakcie drugiego cyklu temperaturowego realizowanego z daną szybkością chłodzenia.

Zależność temperatury od czasu w przypadku obu badanych betonów pokazana na rysunku 6a nie różni się istotnie. Stwierdzono nieznaczną zmianę temperatury poniżej 0°C (wzrost podczas chłodzenia, zmniejszenie podczas ogrzewania), co odpowiada zachodzącej przemianie fazowej wody. Minimalna temperatura zarejestrowana w próbce jest taka sama niezależnie od tego, czy beton był napowietrzony czy nie. Bez względu na skład betonu, zmierzone od-

kształcenia są tym większe, im większa jest szybkość chłodzenia. Maksymalne odkształcenie nienapowietrzonego betonu jest o 40% większe niż próbki napowietrzonej. Na podstawie zarejestrowanych odkształceń zamieszczonych na rysunku 6b stwierdzono, że różnica pomiędzy poszczególnymi szybkościami jest większa w przypadku próbki wykonanej bez domieszki napowietrzającej. Zależność maksymalnego odkształcenia od szybkości chłodzenia (rysunek 6b) opisuje funkcja rosnąca. Wyniki eksperymentu są spójne z opisem Powersa mówiącym (rysunek 1), że ciśnienie hydrauliczne działające na szkielec matrycy cementowej, a tym samym odkształcenie betonu, zależy do szybkości chłodzenia [5]. Wartości ciśnienia hydraulicznego oszacowane na podstawie wzoru (1) i zobrazowane na rysunku 1 są spójne z wynikami analizy eksperymentalnej.

Ciśnienie hydrauliczne zwiększa się wraz ze wzrostem szybkości chłodzenia oraz dystansu pomiędzy porami powietrznymi. Porównując przebieg krzywych na rysunkach 4 i 5 stwierdzono, że tylko nieznaczną część wody porowej zamraża w temperaturze powyżej -20°C . Przemiana rozpoczyna się od powierzchni materiału. Powstający lód wywiera ciśnienie na ciecz porową, powodując jej migrację w kierunku wnętrza walca oraz na jego powierzchnię.



Rys. 6. a) Temperatura zarejestrowana w trakcie poszczególnych cykli chłodzenia próbek betonowych wykonanych bez (linia ciągła) i z dodatkiem domieszki napowietrzającej (linia przerywana); b) odkształcenia zarejestrowane w trakcie poszczególnych cykli chłodzenia-ogrzewania próbek betonowych wykonanych bez (linia ciągła) i z dodatkiem domieszki napowietrzającej (linia przerywana)

Fig. 6. a) Temperature recorded during cooling-heating cycles of concrete samples composed without (solid line) and with air-entraining admixture (dashed line); b) strains recorded during cooling-heating cycles of concrete samples composed without (solid line) and with air-entraining admixture (dashed line)

Przemieszczanie się wody na zewnątrz sprawia, że zmniejsza się ciśnienie wewnątrz próbki. Szybkie chłodzenie utrudnia migrację wody w kierunku powierzchni. Skutkuje to wzrostem ciśnienia cieczy wewnątrz walca, a w konsekwencji większym odkształceniem próbki. Obecność dodatkowej ilości porów wprowadzonych podczas napowietrzenia betonu wyraźnie zmniejsza ciśnienie hydrauliczne, a zatem odkształcenia betonu powstające podczas kryształizacji lodu.

Wnioski

Głównym celem przedstawionych badań była analiza wpływu szybkości chłodzenia i procesu napowietrzenia na odkształcenia zamarzającego betonu nasyconego wodą. Badania eksperymentalne dotyczyły pomiaru odkształceń betonu poddanego kolejnym cyklom chłodzenia-ogrzewania realizowanym z różną szybkością. Otrzymane wyniki jednoznacznie potwierdzają, że odkształcenia betonu zwiększają się wraz ze wzrostem szybkości zmiany temperatury niezależnie od tego, czy beton był napowietrzony czy nie. Maksymalne odkształcenia zmierzone w betonie napowietrzonym były jednak znacznie mniejsze w porównaniu z betonem referencyjnym nienapowietrzonym. Ciśnienie hydrauliczne powstające w cieczy porowej oszacowano za pomocą wzoru Powersa (1). Zdefiniowano wszystkie parametry potrzebne do obliczenia ciśnienia hydraulicznego, m.in. szybkość wzrostu lodu w betonach napowietrzonych i nienapowietrzonych. Parametr ten wyznaczono w różnicowym kalorymetrze skaningowym dla różnej szybkości chłodzenia zaczynów nasyconych wodą na podstawie [8]. Pozwoliło to na określenie wpływu szybkości chłodzenia na szybkość wzrostu lodu w betonie, a w konsekwencji wyznaczenie ciśnienia hydraulicznego w przypadku betonów napowietrzonych i nienapowietrzonych eksponowanych na różne warunki pogodowe.

Wyniki przedstawionej analizy udowadniają, że napowietrzenie mieszanki może zmniejszyć kilkakrotnie ciśnienie hydrauliczne. Analiza eksperymentalna została uzupełniona o badania poro-

metryczne i kalorymetryczne. Zastosowanie domieszki napowietrzającej zwiększa porowatość zaczynu o 9,0%, przy czym obserwowany wzrost objętości dotyczy głównie porów o średnicy większej od 100 nm.

Podczas chłodzenia stwardniałego zaczynu cementowego zamarzanie cieczy zachodzi w dwóch etapach. Pierwsza przemiana rozpoczyna się bezpośrednio poniżej temperatury -1°C i zachodzi w systemie połączonych porów kapilarnych przez stopniowy wzrost frontu lodu, poczynając od powierzchni próbki. Po osiągnięciu maksymalnej szybkości przemiana stopniowo zwalnia. Kolejna przemiana jest obserwowana w temperaturze od -30°C do -50°C . Zgodnie z pracami Murraya [23, 24], tak niska temperatura umożliwia spontaniczne zarodkowanie lodu, co pozwala wnioskować, że krystalizacja zachodzi zarówno przez stopniową penetrację frontu lodu, jak i przez nukleację homogeniczną. Na podstawie wyników analizy termicznej udowodniono również, że właściwości termodynamiczne płynu porowego wypełniającego zaczyn cementowy różnią się znacznie od cech wody.

Literatura

- [1] Powers TC. A working hypothesis for further studies of frost resistance of concrete, in *Journal Proceedings*. 1945; 41 (1): 245 – 272.
- [2] Neville A. *Concrete properties*. Krakow: Polish Cement Association, 2000.
- [3] Fagerlund G. Determination of pore-size distribution from freezing-point depression. *Matériaux et Construction*. 1973; DOI: 10.1007/BF02479036.
- [4] Powers TC, Helmuth R. Theory of volume changes in hardened portland-cement paste during freezing, in *Highway Research Board Proceedings*. 1953; 32.
- [5] Powers TC, Willis T. The air requirement of frost resistant concrete, in *Highway Research Board Proceedings*. 1950; 29.
- [6] Wzorcowe Warunki Wykonania i Odbioru Robót Budowlanych, Generalna Dyrekcja Dróg Krajowych i Autostrad, <https://www.gov.pl/web/gddkia/wymagania-ogolne>, dostęp: 8.01.2023.
- [7] PN-EN 206-1:2003 Beton – Część 1: Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność.
- [8] Bednarska D. Freezing kinetics of water confined in porous building materials. *Rozprawa doktorska*, Politechnika Łódzka, 2020.
- [9] Coussy O, Monteiro PJ. Poroelastic model for concrete exposed to freezing temperatures. *Cement and Concrete Research*. 2008; 38 (1): 40 – 48.
- [10] Chatterji S. Freezing of air-entrained cement-based materials and specific actions of air-entraining agents. *Cement and Concrete Composites*. 2003; 25 (7): 759 – 765.

[11] Cui L, Cahyadi JH. Permeability and pore structure of OPC paste. *Cement and Concrete Research*. 2002; 31 (2): 277 – 282.

[12] Mindess S, Young F, Darwin D. *Concrete 2nd Editio*. Technical Documents, 2003.

[13] PN-EN 12350-2 Badania mieszanki betonowej – Część 2: Badanie konsystencji metodą opadu stożka, 2011.

[14] PN-EN 12350-7 Badania mieszanki betonowej – Część 7: Badanie zawartości powietrza – metody ciśnieniowe. 2011.

[15] Scrivener K, Snellings R, Lothenbach B. *A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials*. Crc Press Boca Raton. 2016.

[16] Zhang J, Scherer GW. Comparison of methods for arresting hydration of cement. *Cement and Concrete Research*. 2011, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.06.003>.

[17] Washburn EW. The dynamics of capillary flow. *Physical review*. 1921; 17 (3): 273.

[18] Muller A, Scrivener K. A reassessment of mercury intrusion porosimetry by comparison with ^1H NMR relaxometry. *Cement and Concrete Research*. 2017; 100: 350 – 360.

[19] Vyazovkin S, Sbirrazzuoli N. Isoconversional kinetic analysis of thermally stimulated processes in polymers. *Macromolecular Rapid Communications*. 2006; 27 (18): 1515 – 1532.

[20] Powers TC, Brownard TL. Studies of the Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste. *Journal of American Concrete Institute*. 1947; 43.

[21] Bednarska D, Koniorczyk M. Freezing of partly saturated cementitious materials – insight into properties of pore confined solution and microstructure, submitted to *Construction and Building Materials*.

[22] Koniorczyk M, Bednarska D, Wieczorek A, Maniukiewicz W. The single freezing episode of early-age cementitious composites: Threshold properties of cement matrix ensuring the frost resistance. *Construction and Building Materials*. 2021; 277: 122319.

[23] Murray B, et al. Kinetics of the homogeneous freezing of water. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2010; 12 (35): 10380 – 10387.

[24] Koop T, Murray BJ. A physically constrained classical description of the homogeneous nucleation of ice in water. *The Journal of Chemical Physics*. 2016; 145 (21): 211915.

[25] Vollpracht A, Lothenbach B, Snellings R, Haufe J. The pore solution of blended cements: a review. *Materials and Structures*. 2016; 49 (8): 3341 – 3367.

Badania sfinansowano w ramach grantu Narodowego Centrum Nauki nr 2019/33/N/ST8/00981 pt. „Analiza eksperymentalna i modelowanie kinetyki przemian fazowych wody oraz roztworów wodnych zawartych w ośrodkach porowatych w aspekcie trwałości materiałów budowlanych”, realizowanego na Politechnice Łódzkiej w latach 2020 – 2023.

Przyjęto do druku: 15.02.2023 r.