

Zwiększenie mrozoodporności betonów cementowych w wyniku ich modyfikacji domieszką emulsji bitumicznej

INCREASING THE FROST RESISTANCE OF CEMENT CONCRETES
AS A RESULT OF THEIR MODIFICATION WITH THE ADDITION
OF BITUMEN EMULSION

Streszczenie

Najczęstszą przyczyną destrukcji betonu w polskich warunkach klimatycznych jest korozja mrozowa spowodowana cyklicznym zamrażaniem i rozmrażaniem. Odporność na cykliczne zamrażanie w obecności środków odladzających zależy od licznych cech betonu, jednakże, głównymi czynnikami są mikrostruktura porów zaczynu cementowego i stopień nasycenia wodą. Odporność betonu na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie można zapewnić kształtując mrozoodporną strukturę zaczynu cementowego w wyniku napowietrzenia lub ograniczając możliwość nasycenia betonu wodą np. poprzez hydrofobizację.

Mając na względzie problemy występujące w praktyce budowlanej, związane z napowietrzeniem jak i hydrofobizacją powierzchniową betonu, w realizowanej pracy postawiono za cel wykazanie, że dzięki zastosowaniu domieszki w postaci anionowej emulsji bitumicznej oraz superplastyfikatora na bazie eterów polikarbosylanowych można uzyskać trudno zwilżalne betony o podwyższonej odporności na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie. Przeprowadzone przez autorów badania potwierdzają, że zastosowanie domieszki bitumicznej pozwala znacznie obniżyć nasiąkliwość betonu i zwiększyć mrozoodporność bez utraty wytrzymałości na ściskanie. Do opracowania optymalnych receptur betonów z emulsją bitumiczną wykorzystano metody analizy statystycznej.

Słowa kluczowe: kompozyty cementowe, hydrofobizacja wgłębna, anionowa emulsja bitumiczna, mrozoodporność, trwałość.

Abstract

The most common cause of concrete destruction in Polish climatic conditions is degradation caused by cyclic freezing and thawing. The frost resistance in the presence of de-icing

agents is determined by many features of concrete. However, the main factors are the microstructure of the cement paste and the degree of water saturation. Concrete resistance to cyclic freezing and thawing can be improved by forming a frost-resistant cement paste microstructure as a result of aeration or by limiting the possibility of concrete saturation with water, e.g. through hydrophobization.

Considering the problems occurring in construction practice, related to aeration and surface hydrophobization of concrete structures, the aim of the work was to demonstrate that the use of an anionic bitumen emulsion admixture and a superplasticizer based on polycarboxylate ethers make it possible to obtain water-resistant concretes with improved resistance to cyclic freezing and thawing. The research results confirm that the use of bituminous admixture allows to significantly reduce the absorbability of concrete and to increase its frost resistance without losing compressive strength. Statistical analysis methods were used to develop optimal recipes for concrete mix with bitumen emulsion.

Keywords: cement composites, deep hydrophobization, anionic bitumen emulsion, frost resistance, durability.

1. Wprowadzenie

Obiekty budowlane w miarę upływu czasu ulegają degradacji na skutek oddziaływania otaczającego je środowiska. Przywracanie utraconych lub pogorszonych właściwości użytkowych generuje znaczne koszty i utrudnienia w trakcie eksploatacji budynku czy budowli. Szczególnie trudna i kosztowna może okazać się naprawa konstrukcji betonowych, takich jak ustroje nośne mostów, nawierzchnie lotnisk, portów lub drogi. Dlatego też najważniejszą właściwością konstrukcji z betonu staje się trwałość definiowana wg Eurokodu 2 jako zapewnienie stanu użytkowości konstrukcji w określonych warunkach i przewidywanym czasie eksploatacji. Uzyskanie wymaganej trwałości elementów betonowych jest możliwe poprzez odpowiednie dostosowanie składu i właściwości betonu do przewidywanych warunków użytkowania, określanych jako klasy ekspozycji.

Pomimo, że odporność na cykliczne zamrażanie w obecności środków odladzających zależy od licznych cech betonu, to decydującymi czynnikami są stopień nasycenia betonu wodą i mikrostruktura porów zaczynu cementowego. Poniżej pewnej krytycznej wartości nasycenia beton jest bardzo odporny na działanie mrozu, a beton suchy nie jest wrażliwy na cykliczne zamrażanie. Odporność betonu na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie można zapewnić kształtując mrozoodporną strukturę zaczynu cementowego w wyniku napowietrzenia lub ograniczając nasycenie betonu wodą np. poprzez hydrofobizację [1, 2].

Zgodnie z normą PN-EN 206 [3] w warunkach korozji mrozowej szczególnie zalecane jest zmniejszenie wartości wskaźnika w/c i napowietrzenie betonu. W praktyce jednak uzyskanie właściwego napowietrzenia odbywa się kosztem zmniejszenia szczelności i czasem znacznego spadku wytrzymałości (20-30%). Trzymanie się wymienionych w normie zasad powinno być wystarczające, aby konstrukcja przetrwała projektowany okres użytkowania bez dodatkowych zabiegów zabezpieczających lub naprawczych. Jednakże, jak wykazuje praktyka (rys. 1 i rys. 2), ich spełnienie nie zawsze zapewnia wystarczającą odporność w warunkach rzeczywistych. Polska ma pod tym względem najostrejszy dla betonu klimat w Europie, ponieważ niszczenie konstrukcji jest powodowane nie tylko ujemną temperaturą, ale głównie cyklicznymi jej zmianami. Stąd, mrozoodporność betonu w warunkach klimatycznych naszego kraju ma szczególne znaczenie.



Rys. 1. Złuszczenia po 2 latach użytkowania nawierzchni przy Zakładach Mleczarskich „Mlekovita” w Wysokiem Mazowieckiem w wyniku cyklicznego zamrażania i rozmrażania. Fot. Autor



Rys. 2. Uszkodzenia nawierzchni betonowej na stacji paliw przy drodze krajowej nr 8 w Zabrodziu w woj. mazowieckim w wyniku ekspozycji na agresywne oddziaływanie środowiska. Fot. Autor

Z analizy wyników badań obiektów mostowych realizowanych w latach 2004-2005 wynika, że nie wszystkie betony napowietrzone spełniają wymóg mrozoodporności F 150, co zgodnie z normą PN-88/B-06250 [4] odpowiada przewidywanej użytkowości konstrukcji zaledwie przez okres 25÷50 lat (w strefie zmieniającego się poziomu wody lub narażonych na działanie środków odładzających) [5].

Z kolei wadą hydrofobizacji powierzchniowej jest jej ograniczona trwałość. Ponadto, nie jest możliwe wykonanie idealnie szczelnej powłoki oraz nie można zabezpieczyć całej powierzchni betonu, bowiem do niektórych miejsc nie ma dostępu, np. do wnętrza szczelin dylatacyjnych. Silany i siloksylany, które są stosowane do wykonywania hydrofobizacji, ulegają rozkładowi i po ok. 7 latach bezpośredniego nasłonecznienia betonowa powierzchnia traci właściwości hydrofobowe [6].

Mając na względzie rzeczywiste problemy związane z napowietrzaniem jak i hydrofobizacją powierzchniową, w realizowanej pracy postawiono za cel wykazanie, że dzięki zastosowaniu domieszki w postaci anionowej emulsji bitumicznej oraz superplastyfikatora na bazie eterów polikarboksyłanowych można uzyskać trudno zwilżalne betony o podwyższonej odporności na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie. Korzystny wpływ emulsji bitumicznej na trwałość kompozytów cementowych, potwierdzają zarówno wyniki badań przeprowadzone w warunkach laboratoryjnych [7, 8] jak również badania przemysłowe w trakcie implementacji kompozytów cementowych przy realizacji nawierzchni drogowych [9] i nawierzchni terminala kontenerowego [10, 11].

2. Założenia i program badań eksperymentalnych

2.1 Materiały użyte do wykonywania elementów badawczych

Uwzględniając kierunki i możliwości zastosowań badanych betonów cementowych w środowiskach silnie agresywnych, zastosowano cement portlandzki specjalny o wysokiej odporności na siarczany i niskiej zawartości alkaliów oraz umiarkowanym przyroście wytrzymałości CEM I 42,5 N 3SR/NA. We wszystkich recepturach zachowano stałą zawartość cementu równą 360 kg/m³, stałe proporcje kruszywa: piasek 0÷2 mm stanowił 34%, grys 2÷8 mm - 28% i grys 8÷16 mm - 38%. Zmiennymi były zawartość emulsji bitumicznej (0÷4%), zawartość domieszki upłynniającej (0÷1,1%) i współczynnik w/c (0, ÷ 0,44). Zastosowana domieszka bitumiczna w postaci anionowej emulsji jest produktem czystym ekologicznie, gdyż nie zawiera rozpuszczalnika organicznego, charakteryzuje się dużą zawartością bitumu (około 60%) i łatwością w rozprowadzaniu w zaprawach cementowych i cementowo-wapiennych [7]. Bazę stanowi asfalt podestylacyjny o temperaturze mięknięcia 50-60°C. Emulsję bitumiczną wprowadzano do mieszanki wraz z wodą zarobową. Jako domieszkę upłynniającą zastosowano superplastyfikator nowej generacji PCE (polietykarboksylowe).

2.2 Przygotowanie próbek

Mieszankę betonową do wykonania próbek wg 17 receptur, zgodnie z planem eksperymentu, sporządzono w laboratoryjnej betoniarni przeciwbieżnej. Jednorazowy zarób wynosił 20 dm³. Formowano z niego po 18 próbek o wymiarach 100x100x100 mm według każdej receptury. W pierwszej kolejności do bębna mieszkarki wsypywano odważone kruszywo oraz cement i mieszano na sucho. Następnie, dozowano wodę zarobową z emulsją bitumiczną oraz domieszkę upłynniającą i mieszano aż do uzyskania materiału o jednolitej

konsystencji. Zagęszczanie odbywało się na stoliku wibracyjnym o częstotliwości drgań 50Hz (6000 cykli na minutę), amplitudzie 0.5 mm i przyspieszeniu 5g ($g=9.81 \text{ m/s}^2$). Czas wibrowania wynosił 30 s. Próbkę po zaformowaniu przechowywano przez minimum 16 godzin w formach przykrytych włókniną szklaną w celu ograniczenia utraty wody z ich powierzchni. Po rozformowaniu elementy próbne przechowywano przez minimum 27 dni w wodzie w temperaturze $20\pm 2^\circ\text{C}$.

2.3 Metodyka badania mrozoodporności

Po 28 dniach dojrzewania w wodzie próbki przeznaczone do zamrażania, po otarciu z wody zostały zważone z dokładnością do 0,2%, a następnie zostały umieszczone w automatycznej komorze do badania mrozoodporności TOROPOL. Zamrażanie odbywało się w temperaturze $-18\pm 2^\circ\text{C}$ przez 4 godziny, a rozmrażanie w wodzie w temperaturze $+18\pm 2^\circ\text{C}$ przez 2 godziny. Badanie obejmowało 200 cykli w tempie 3 cykle na dobę. Po ostatnim rozmrożeniu i otarciu z wody próbki były ważone z dokładnością do 0,2%. Następnie, przeprowadzono badanie ich wytrzymałości w stanie nasycenia wodą. Jednocześnie, badano wytrzymałość próbek porównawczych przechowywanych w wodzie. Mrozoodporność po 200 cyklach zamrażania i rozmrażania określano na podstawie spadku wytrzymałości na ściskanie, który obliczano ze wzoru

$$\Delta f_{cm,F200} = \frac{f_{cm,120} - f_{cm,F200}}{f_{cm,120}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

gdzie: $f_{cm,F200}$ – średnia wytrzymałość na ściskanie próbek, po 200 cyklach zamrażania i rozmrażania, [MPa];

$f_{cm,120}$ – średnia wytrzymałość na ściskanie próbek porównawczych, [MPa].

2.4 Założenia i program badań eksperymentalnych

Zaplanowano doświadczenie trójczynnikowe przy pięciu poziomach zmienności i dokonano statystycznej oceny wpływu badanych czynników na właściwości oraz stwardniałego betonu. Czynnikami zmiennymi w badaniach były:

- x_1 – zawartość anionowej emulsji bitumicznej w stosunku do masy cementu: 0,0; 0,845; 2,0; 3,155; 4,0 [%],
- x_2 – zawartość upłynniacza na bazie eterów polikarboksylianowych, w stosunku do masy cementu: 0,0; 0,232; 0,55; 0,868; 1,1 [%],
- x_3 – współczynnik wodno-cementowy: 0,30; 0,33; 0,37; 0,41; 0,44 [-].

Zakresy zmienności x_1 , x_2 , x_3 przyjęto na podstawie badań podstawowych [8] i wymagań normowych [3]. Do oceny wpływu badanych czynników x_1 , x_2 , x_3 na mrozoodporność betonu przyjęto funkcję obiektu badania w postaci wielomianu drugiego stopnia, co pozwoliło na określenie związków między wszystkimi wielkościami wejściowymi a wielkością wyjściową.

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 \quad (2)$$

gdzie: y – zmienna zależna,

x_i – zmienna niezależna,

b_i – wartość i-tego współczynnika równania regresji.

Optymalizacja zależności opisującej mrozoodporność, mierzonej spadkiem wytrzymałości po 200 cyklach zamrażania i rozmrażania, pozwoliła określić wartości poszczególnych czynników (zmiennych niezależnych), dla których kompozyt będzie charakteryzował się największą odpornością na zamrażanie i rozmrażanie. Założono przy tym, zgodnie z normą PN-B-06250 [4], iż spełnienie wymogu mrozoodporności F 200 odpowiada przewidywanej użytkowalności konstrukcji przez okres 100 lat, albo co najmniej 50 lat dla elementów znajdujących się w strefie zmieniającego się poziomu wody lub narażonych na działanie środków rozmrażających, tj. jak w klasach ekspozycji XF4 i XD3.

Oznaczenia wytrzymałości próbek poddawanych 200 cyklom zamrażania i rozmrażania oraz próbek porównawczych przechowywanych w wodzie realizowane były w oparciu o 17 elementowy plan doświadczenia (Tabela 1).

Tabela 1. Układy planu eksperymentu zastosowanego do analizy statystycznej wyników badań

Układy planu	Zmienne wejściowe					
	Wartości normalizowane			Wartości rzeczywiste		
Nr	$\hat{x}_1$	$\hat{x}_2$	$\hat{x}_3$	x_1	x_2	x_3
1	-1	-1	1	0,845	0,232	0,41
2	1	-1	-1	3,155	0,232	0,33
3	-1	1	-1	0,845	0,868	0,33
4	1	1	1	3,155	0,868	0,41
5	-1,732	0	0	0	0,55	0,37
6	1,732	0	0	4	0,55	0,37
7	0	-1,732	0	2	0	0,37
8	0	1,732	0	2	1,1	0,37
9	0	0	-1,732	2	0,55	0,3
10	0	0	1,732	2	0,55	0,44
11	0	0	0	2	0,55	0,37
12	-1,732	-1,732	-1,732	0	0	0,3
13	-1,732	1,732	1,732	0	1,1	0,44
14	0	1,732	-1,732	2	1,1	0,3
15	1,732	-1,732	1,732	4	0	0,44
16	1,732	0	-1,732	4	0,55	0,3
17	1,732	1,732	0	4	1,1	0,37

3. Ocena mrozoodporności betonów modyfikowanych emulsją bitumiczną

3.1 Wyniki badań

Średnie wartości wytrzymałości na ściskanie po 200 cyklach zamrażania i rozmrażania $f_{cm,F200}$, wytrzymałości na ściskanie po 120 dniach dojrzewania w wodzie $f_{cm,120}$ oraz wyniki mrozoodporności mierzonej spadkiem wytrzymałości $\Delta f_{cm,F200}$ podano w Tabeli 2.

Tabela 2. Wartości średnie wytrzymałości na ściskanie odpowiednio po 200 cyklach zamrażania i rozmrażania $f_{cm,F200}$ i po 120 dniach dojrzewania w wodzie $f_{cm,120}$ oraz wyniki mrozoodporności mierzonej spadkiem wytrzymałości $\Delta f_{cm,F200}$

Nr układu	$f_{cm,F200}$ [MPa]	$f_{cm,120}$ [MPa]	$\Delta f_{cm,F200}$ [%]
1	51,33	63,67	19,37
2	56,33	61	7,65
3	52,33	66,33	21,11
4	46,83	50,67	7,57
5	59,5	71,67	16,98
6	49,16	52	5,46
7	49,5	56	11,61
8	55,33	59,5	7
9	59,67	66,33	10,05
10	45,25	50,33	10,1
11	56,83	63,83	10,97
12	32,75	40,5	19,14
13	35,33	56,67	37,65
14	61,33	66,33	7,54
15	38	52,25	27,27
16	60,67	67,66	10,12
17	47,5	52	8,65

3.2 Analiza statystyczna wyników badań

Na podstawie wyników eksperymentu opracowano zależności matematyczne opisujące badane właściwości w zależności od czynników wejściowych w postaci wielomianu drugiego stopnia (kwadratowego) ze współdziałaniami pierwszego rzędu (kombinacje dwóch współczynników). Przedstawiono je w Tabeli 3. Następnie, obliczono współczynniki determinacji R^2 . Informują one o tym, w jakim stopniu zmiany wielkości wyjściowej (zmiennej zależnej) są skutkiem zmian wielkości wejściowych (zmiennych niezależnych), a w jakim są wynikiem oddziaływania innych czynników niekontrolowanych w trakcie badania [12].

Tabela 3. Równania regresji opisujące wpływ emulsji bitumicznej (x_1), upłynniacza (x_2) i współczynnika w/c (x_3) na wytrzymałość betonu na ściskanie po 200 cyklach zamrażania i rozmrażania $f_{cm,F200}$, wytrzymałość na ściskanie po 120 dniach dojrzewania w wodzie $f_{cm,120}$, oraz na mrozoodporność betonu mierzoną spadkiem wytrzymałości na ściskanie $\Delta f_{cm,F200}$.

Badana właściwość	Równanie regresji	R ²
$f_{cm,F200}$ MPa	$\hat{y}_1 = -144,07 + 19,88x_1 + 98,33x_2 + 921,18x_3 - 0,97x_1^2 - 19,79x_2^2 - 1097,53x_3^2 - 0,38x_1x_2 - 43,22x_1x_3 - 199,40x_2x_3$	0.92
$f_{cm,120}$ MPa	$\hat{y}_2 = -132,07 + 18,20x_1 + 118,64x_2 + 859,19x_3 + 0,22x_1^2 - 16,30x_2^2 - 931,06x_3^2 - 3,97x_1x_2 - 52,16x_1x_3 - 246,53x_2x_3$	0.90
$\Delta f_{cm,F200}$ MPa	$\hat{y}_3 = 93,04 - 7,26x_1 + 1,52x_2 - 448,39x_3 + 1,97x_1^2 + 12,62x_2^2 + 680,17x_3^2 - 5,51x_1x_2 - 2,16x_1x_3 - 16,52x_2x_3$	0.88

Ocenę istotności wpływu badanych czynników na wytrzymałość i mrozoodporność betonu, przeprowadzono za pomocą testu t Studenta, uznając składnik aproksymującego wielomianu za istotny przy poziomie istotności $p(t) \leq \alpha = 0,05$, wg zasady, że im $p(t)$ jest bliższe zeru, tym wpływ badanego czynnika na wielkość wyjściową jest bardziej istotny.

3.3 Wytrzymałość na ściskanie betonów poddawanych 200 cykлом zamrażania i rozmrażania

Wyniki oceny istotności wpływu emulsji bitumicznej (x_1), upłynniacza (x_2) i współczynnika w/c (x_3) na wytrzymałość na ściskanie po 200 cyklach zamrażania i rozmrażania na tle zakłóceń losowych – test t -Studenta zamieszczono w Tabeli 4.

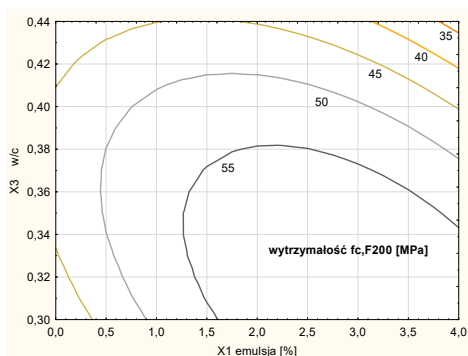
Tabela 4. Ocena statystycznej istotności wpływu emulsji (x_1), upłynniacza (x_2) i współczynnika w/c (x_3) na wytrzymałość na ściskanie po 200 cyklach zamrażania i rozmrażania $f_{cm,F200}$

$f_{cm,F200}$ [MPa] – ocena istotności efektów – test t -studenta		
Efekt	Param. b	Prawd. $p(t)$
Wyraz wolny	-144,07	0,053311
x_1 emulsja	19,88	0,013572
x_1^2 emulsja ²	-0,97	0,125408
x_2 upłynniacz	98,33	0,002955
x_2^2 upłynniacz ²	-19,79	0,031436
x_3 w/c	921,18	0,028517
x_3^2 w/c ²	-1097,53	0,046539
x_1x_2 emulsja* upłynniacz	-0,38	0,856503
x_1x_3 emulsja*	-43,22	0,031140
x_2x_3 upłynniacz*	-199,40	0,011261

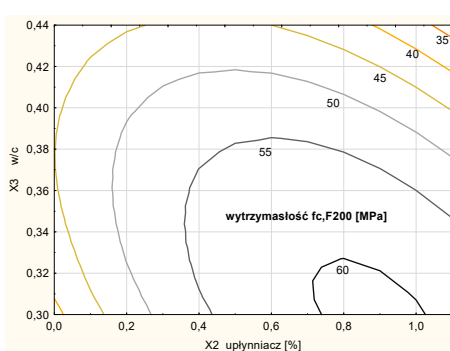
Na podstawie obliczonych poziomów istotności $p(t)$ stwierdzono, iż 7 z 10 składników wielomianu opisującego matematyczną zależność wytrzymałości na ściskanie po 200 cyklach zamrażania i rozmrażania ma istotny wpływ na wielkość wyjściową $f_{cm,F200}$ w założonych warunkach badania. Analiza poziomów istotności poszczególnych składników opisu matematycznego potwierdza istotny dodatni wpływ liniowy emulsji x_1 ($\alpha = 0,0135$). Natomiast pojedyncze wpływy pozostałych czynników x_2 – upłynniacz i x_3 – w/c są istotne,

ale ich oddziaływanie nie jest jednoznaczne. Zauważa się dodatni liniowy wpływ upłynniacza na poziomie istotności $\alpha=0,0029$ oraz ujemny kwadratowy wpływ upłynniacza na poziomie istotności $\alpha=0,0314$. Oddziaływanie pojedynczego czynnika w/c zarówno o dodatnim charakterze liniowym ($\alpha=0,0285$) jak i ujemnym nieliniowym ($\alpha=0,0465$) jest mniej istotne niż ma to miejsce w przypadkach współdziałania z pozostałymi czynnikami. Współdziałania czynników x_1 i x_3 ($\alpha=0,0311$) oraz x_2 i x_3 ($\alpha=0,0112$) wywierają istotny wpływ na wytrzymałość po 200 cyklach zamrażania i rozmrażania. Mają one charakter ujemny, co wskazuje, iż zwiększanie w/c , w obu przypadkach, wpływa niekorzystnie na mrozoodporność kompozytu cementowego. Wskazuje to na konieczność ograniczenia w/c , a odpowiednia urabialność mieszanki pozwalająca na skuteczne zagęszczenie powinna być zapewniona przez pozostałe czynniki x_1 i x_2 .

Wykresy zależności wytrzymałości na ściskanie po 200 cyklach zamrażania i rozmrażania $f_{cm,F200}$ [MPa] od zawartości emulsji i współczynnika w/c (x_1 i x_3) oraz od zawartości upłynniacza i współczynnika w/c (x_2 i x_3) przedstawiono na rys. 3 i 4.



Rys. 3. Wytrzymałość na ściskanie po 200 cyklach zamrażania i rozmrażania $f_{cm,F200}$ [MPa] w zależności od zawartości emulsji (x_1) i w/c (x_3)



Rys. 4. Wytrzymałość na ściskanie po 200 cyklach zamrażania i rozmrażania $f_{cm,F200}$ [MPa] w zależności od zawartości upłynniacza (x_2) i w/c (x_3)

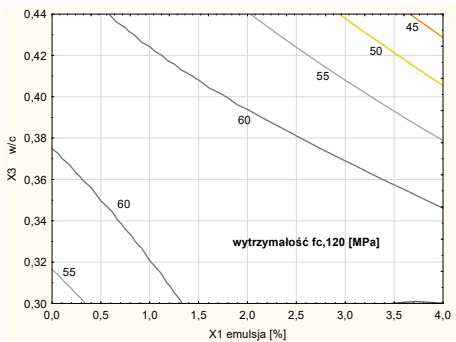
3.4 Wytrzymałość na ściskanie próbek po 120 dniach przechowywania w wodzie

Obliczone poziomy istotności podane w tabeli 5 wskazują, iż istotny wpływ na wytrzymałość $f_{cm,120}$ w założonych warunkach badania wywierają pojedyncze czynniki o charakterze liniowym x_1 – emulsja ($\alpha=0,0234$), x_2 – upłynniacz ($\alpha=0,0012$) i x_3 – w/c ($\alpha=0,0429$), a także współdziałanie czynników x_1 i x_3 ($\alpha=0,0167$) oraz x_2 i x_3 ($\alpha=0,0048$). Liniowy, dodatni charakter czynników x_1 , x_2 , x_3 świadczy o równomiernym korzystnym wpływie na wytrzymałość na ściskanie. Wynika to z faktu, iż każdy z tych czynników poprawia urabialność mieszanki, co przekłada się bezpośrednio na wzrost gęstości a w konsekwencji wzrost wytrzymałości. Natomiast ujemny charakter wpływu współdziałania czynników x_1 i x_3 oraz x_2 i x_3 wskazuje, iż jednocześnie oddziaływanie emulsji i w/c lub upłynniacza i w/c przyczynia się do spadku wytrzymałości wraz ze wzrostem w/c . Analiza oceny istotności parametrów opisu matematycznego wytrzymałości $f_{cm,120}$ potwierdza, iż w celu uzyskania wyższej wartości $f_{cm,120}$ należy dążyć do minimalizacji w/c , zaś właściwą urabialność mieszanki, pozwalającą na skuteczne zaformowanie elementów betonowych, powinno się zapewnić stosując odpowiednie domieszki.

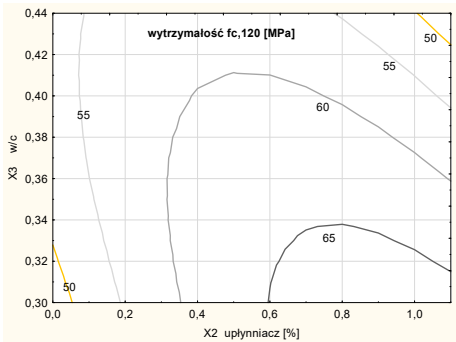
Tabela 5. Ocena statystycznej istotności wpływu emulsji (x_1), upłynniacza (x_2) i współczynnika w/c (x_3) na wytrzymałość na ściskanie betonu po 120 dniach dojrzewania

$f_{cm,120}$ [MPa] – ocena istotności efektów – test t-studenta		
Efekt	Param. b	Prawd. $p(t)$
Wyraz wolny	-132,075	0,079728
x_1 emulsja	18,196	0,023476
$x_1 x_1$ emulsja^2	0,217	0,719577
x_2 upłynniacz	118,643	0,001290
$x_2 x_2$ upłynniacz ^2	-16,296	0,071053
x_3 w/c	859,190	0,042909
$x_3 x_3$ w/c ^2	-931,061	0,089380
$x_1 x_2$ emulsja* upłynniacz	-3,975	0,103241
$x_1 x_3$ emulsja* w/c	-52,164	0,016753
$x_2 x_3$ upłynniacz* w/c	-246,530	0,004807

Wykresy opisujące zależność wytrzymałości na ściskanie betonów porównawczych po 120 dniach przechowania w wodzie $f_{c,120}$ [MPa] (zmienną zależną) od wielkości wejściowych x_1 , x_2 , x_3 (zmiennych niezależnych) przedstawiono na rysunkach 5 i 6.



Rys. 5. Wytrzymałość na ściskanie po 120 dniach $f_{cm,120}$ [MPa] w zależności od zawartości emulsji (x_1) i w/c (x_3)



Rys. 6. Wytrzymałość na ściskanie po 120 dniach $f_{cm,120}$ [MPa] w zależności od zawartości upłynniacza (x_2) i w/c (x_3)

3.5 Odporność na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie

Stopień dopasowania modelu regresji do wyników badania mrozodporności określono na podstawie analizy wariancji, której wyniki przedstawiono w Tabeli 6. W oparciu o otrzymane sumy kwadratów modelu regresji $SS_{model}=1047,26$ i sumy kwadratów z ogółu pomiarów $SS_{ogół}=1184,79$ oraz biorąc pod uwagę stopnie swobody $f_{model}=9$ i $f_{ogół}=16$, obliczono wariancje $MS_{model}=137,99$ i $MS_{ogół}=74,05$. Następnie, obliczono współczynniki determinacji $R^2=0,884$ i korelacji $R=0,940$. Oznacza to, iż 88,4% obserwowanego w próbie zróżnicowania spadku wytrzymałości na ściskanie po 200 cyklach zamrażania i rozmrażania $\Delta f_{cm,F200}$ zostało wyjaśnione liniową regresją, a pozostałe 11,6% jest wynikiem oddziaływania innych

czynników niekontrolowanych w trakcie badania. Natomiast, współczynnik korelacji R określa siłę związku zmiennej zależnej ze wszystkimi czynnikami jednocześnie [11] tj.: emulsją (x_1), upłynniaczem (x_2) i współczynnikiem w/c (x_3) na poziomie 94%.

Tabela 6. Analiza wariancji i określenie stopnia dopasowania modelu regresji do wyników pomiarów spadku wytrzymałości na ściskanie po 200 cyklach zamrażania i rozmrażania $\Delta f_{c,F200}$ – współczynniki korelacji i determinacji

Mrozoodporność $\Delta f_{cm, F200}$ [MPa] – analiza wariancji					
suma kwadratów SS		stopnie swobody f		średni kwadrat $MS=SS/f$	
$SS_{model} = \sum (y_{dośw} - \hat{y}^{(u)})^2$	1047,26	$f_{model} = k(k+3)/2$	9	MS_{model}	116,36
$SS_{reszta} = \sum (\hat{y}^{(u)} - \hat{y}^{(u)})^2$	137,99	$f_{reszta} = n - N_b$	7	MS_{reszta}	19,71
$SS_{ogół} = \sum (\hat{y}^{(u)} - y_{dośw})^2$	1184,79	$f_{ogół} = n - 1$	16	$MS_{ogół}$	74,05
współczynnik determinacji $R^2 = SS_{model} / SS_{ogół} = 0,884$					
współczynnik korelacji wielorakiej $R = \sqrt{R^2} = 0,940$					

Adekwatność opisu matematycznego dodatkowo weryfikowano za pomocą testu F-Snedecora. Algorytm i wyniki sprawdzenia adekwatności modelu regresji do wyników pomiarów spadku wytrzymałości na ściskanie kompozytu zamieszczono w Tabeli 7. Dzieląc sumę kwadratów reszt $SS_{reszt} = 137,99$ przez stopnie swobody $f_{reszt} = 7$ otrzymano wariancję reszt $MS_{reszt} = 19,71$. Iloraz wariancji reszt i wariancji modelu regresji stanowi wartość obliczeniową statystyki F. Przy poziomie istotności $\alpha = 0,05$ spełnienie kryterium $F_{obl.} = 0,169 < F_{kr(0,05;7;9)} = 3,293$ potwierdza adekwatność i efektywność otrzymanego równania oraz jego przydatność do dalszej analizy wpływu badanych czynników na mrozoodporność betonu.

Tabela 7. Sprawdzenie adekwatności modelu regresji do wyników pomiarów spadku wytrzymałości na ściskanie

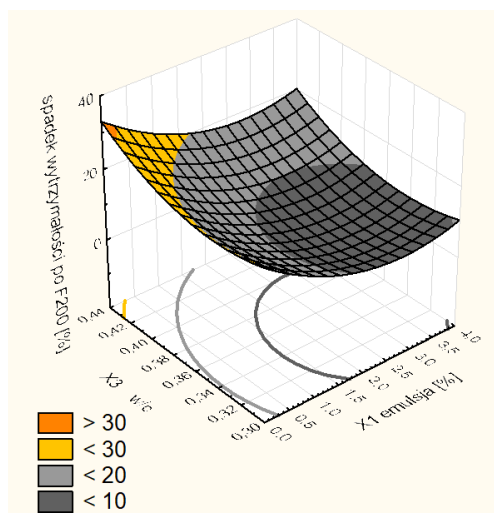
Mrozoodporność $\Delta f_{cm, F200}$ [MPa] – adekwatność modelu regresji – test F		
liczba zmiennych niezależnych	k	3
liczba układów planu	n	17
liczba wsp. wielomianu	N_b	10
poziom istotności	α	0,05
stopnie swobody reszt (błędu)	$f_1 = n - N_b$	7
stopnie swobody modelu	$f_2 = k(k+3)/2$	9
suma kwadratów reszt (błędu)	$SS_{reszt} = \sum (\hat{y}^{(u)} - \hat{y}^{(u)})^2$	137,99
suma kwadratów modelu	$SS_{model} = \sum (y_{dośw} - \hat{y}^{(u)})^2$	1047,26
wariancja reszt (błędu)	$MS_{reszta} = SS_{reszta} / f_{reszta}$	19,71
wariancja modelu	$MS_{model} = SS_{model} / f_{model}$	116,36
wartość obliczona $F_{obl.}$	$F_{obl} = MS_{reszt} / MS_{model}$	0,169
wartość krytyczna $F_{kr.}$	$F_{kr(0,05;7;9)}$	3,293
adekwatność wielomianu	$F_{obl} < F_{kr}$	TAK

Wyniki oceny istotności wpływu badanych czynników na spadek wytrzymałości po 200 cyklach zamrażania i rozmrażania na tle zakłóceń losowych, za pomocą testu t-Studenta, zamieszczono w Tabeli 8.

Tabela 8. Ocena statystycznej istotności wpływu emulsji (x_1), upłynniacza (x_2) i współczynnika w/c (x_3) na spadek wytrzymałości na ściskanie po 200 cyklach zamrażania i rozmrażania $\Delta f_{cm,F200}$

$\Delta f_{cm,F200}$ [MPa] – ocena istotności efektów – test t-studenta		
Efekt	Param. b	Prawd. $p(t)$
Wyraz wolny	93,043	0,245679
x_1 emulsja	-7,257	0,345973
$x_1 x_1$ emulsja ²	1,971	0,020345
x_2 upłynniacz	1,517	0,955297
$x_2 x_2$ upłynniacz ²	12,623	0,191372
$x_3 w/c$	-448,391	0,295203
$x_3 x_3 w/c$ ^2	680,175	0,246629
$x_1 x_2$ emulsja* upłynniacz	-5,513	0,056573
$x_1 x_3$ emulsja* w/c	-2,157	0,912865
$x_2 x_3$ upłynniacz* w/c	-16,523	0,817987

Graficzne zobrazowanie zależności wielkości wyjściowej – mrozoodporności mierzonej spadkiem wytrzymałości po 200 cyklach zamrażania i rozmrażania $\Delta f_{c,F200}$ [%] od wielkości wejściowych: zawartości emulsji (x_1) i współczynnika w/c (x_3) przedstawiono na rysunku 7.



Rys. 7. Wykres zależności spadku wytrzymałości po 200 cyklach zamrażania i rozmrażania $\Delta f_{c,F200}$ [%] od zawartości emulsji (x_1) i stosunku wodno-cementowego w/c (x_3)

Analiza statystycznej istotności parametrów wielomianu wskazuje, iż najbardziej istotny wpływ na mrozoodporność betonu cementowego, mierzona spadkiem wytrzymałości po 200 cyklach zamrażania i rozmrażania, wywiera czynnik x_1 – zawartość emulsji ($\alpha=0,020$) oraz współdziałanie czynników x_1 i x_2 ($\alpha=0,056$). Należy tutaj zauważyć, iż spadek wytrzymałości na ściskanie nie oznacza automatycznego obniżania wytrzymałości betonów podczas zamrażania i rozmrażania. W zdecydowanej większości analizowanych układów, wytrzymałość betonów poddawanych cyklicznemu zamrażaniu wzrastała, lecz w wolniejszym tempie niż miało to miejsce w przypadku próbek betonów porównawczych nie poddawanych zamrażaniu. Zatem, mniejszy spadek wytrzymałości nie jest równoznaczny z wyższą wytrzymałością końcową po badaniu mrozoodporności. Miało to miejsce np. w układach 9 i 17, gdzie w układzie 9 spadek $\Delta f_{cm,F200}=10,05\%$ przy wyższej wytrzymałości $f_{cm,F200}=59,67$ MPa, jest większy niż w układzie 17 $\Delta f_{cm,F200}=8,65\%$ przy $f_{cm,F200}=47,50$ MPa.

W celu optymalizacji modelu w postaci funkcji $\hat{y}_3(x)$ (Tabela 3), tj. wyznaczenia współrzędnych punktu osobliwego obszaru opisanego tym równaniem, zróżniczkowano je względem zmiennych niezależnych x_1 , x_2 , x_3 i po porównaniu do 0 otrzymano układ trzech równań z trzema niewiadomymi. Rozwiązaniem tego układu równań są współrzędne punktu osobliwego – fizycznie istniejące wartości analizowanych czynników:

$$\begin{cases} x_{1,optm} = 3,25 [\%] \\ x_{2,optm} = 0,88 [\%] \\ x_{3,optm} = 0,345 [-], \end{cases}$$

stanowiące zarazem parametry, przy których spadek wytrzymałości na ściskanie po 200 cyklach zamrażania i rozmrażania jest najmniejszy i wynosi $\hat{y}_{(3,min)}=4,43 [\%]$. Zatem, przy zoptymalizowanych wartościach zmiennych niezależnych podatność na naprzemienne zamrażanie i rozmrażanie, mierzona spadkiem wytrzymałości po 200 cyklach jest najmniejsza, co oznacza największą mrozoodporność.

4. Podsumowanie i wnioski

W wyniku analizy statystycznej wyników eksperymentu ustalono optymalne parametry składu betonu modyfikowanego emulsją bitumiczną, przy których uzyskany kompozyt charakteryzował się największą mrozoodpornością mierzona spadkiem wytrzymałości po 200 cyklach zamrażania i rozmrażania. Były to zawartość emulsji 3,25% w stosunku do masy cementu; zawartość upłynniacza PCE 0,88% w stosunku do masy cementu oraz współczynnik $w/c=0,35$.

Spośród badanych układów, największą mrozoodporność uzyskiwały betony o $w/c=0,30$ z domieszkami emulsji bitumicznej oraz upłynniacza, natomiast betony o $w/c=0,30$ bez domieszek uległy destrukcji po 200 cyklach zamrażania i rozmrażania. Korzystny wpływ współdziałania emulsji i upłynniacza wynika z hydrofobizujących właściwości emulsji oraz działania upłynniacza pozwalającego na znaczną redukcję w/c i zapewnienie odpowiedniej urabialności mieszanki.

Ponadto, przeprowadzone badania potwierdziły, iż w wyniku zastosowania anionowej emulsji bitumicznej możliwe jest odstąpienie od stosowania domieszek napowie-

trających, które znacznie obniżają wytrzymałość betonu na ściskanie. Zastosowanie kompozycji domieszek emulsji bitumicznej i superplastyfikatora na bazie eterów polikarboksyłanowych pozwoliło uzyskać materiał charakteryzujący się podwyższoną odpornością na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie przy zachowaniu wysokich parametrów wytrzymałościowych.

Literatura

- [1] Neville A.M.: *Właściwości betonu*. Kraków: Stowarzyszenie Producentów Cementu, 2012.
- [2] Kosior-Kazberuk M.: *Ocena degradacji betonu konstrukcyjnego poddanego procesom niszczenia mrozowego*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Białostockiej, Białystok, 2013.
- [3] PN-EN 206-1:2014 Beton – Część 1: Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność.
- [4] PN-88/B-06250 Beton zwykły
- [5] Flaga K.: O mrozoodporności betonów mostowych. *Trwałość obiektów mostowych*. Wrocław: Dolnośląskie Wydawnictwo Edukacyjne. 2012, 499-511.
- [6] Germaniuk K., Gajda T.: Znaczenie hydrofobizacji w ochronie betonowych konstrukcji mostowych. *Materiały Budowlane*. Nr 11, 2013, 86-88.
- [7] Falkowski K.: Kompozyty cementowe modyfikowane emulsją bitumiczną. *Materiały Budowlane*. Nr 12, 2014, 45-49.
- [8] Bołtryk M., Małaszkiwicz D.: Application of anionic asphalt emulsion as an admixture for concrete. *Construction & Building Materials*. No 40, 2013, 556-565.
- [9] Falkowski K.: Implementacja kompozytów cementowych modyfikowanych emulsją bitumiczną w warunkach przemysłowych. *Materiały Budowlane*. Nr 4, 2015, 50-53.
- [10] Falkowski K.: Projektowanie i realizacja placu manewrowego z kompozytów cementowych. *Budownictwo Technologie Architektura*. Nr 2, 2015, 50-53.
- [11] Bołtryk M., Pawluczuk E., Falkowski K.: A report on the fabrication of concrete pavement with the application of anionic bitumen emulsion. *Construction & Building Materials*. No 154, 2017, 1004-1014.
- [12] Korzyński M.: *Metodyka eksperymentu. Planowanie, realizacja i statystyczne opracowanie wyników eksperymentów technologicznych*. Warszawa: Wydawnictwo Nauk Technicznych WNT, 2013.