

Wpływ domieszek przeciwmrozowych na wytrzymałość zapraw cementowych

Prof. dr hab. inż. Valeriy Ezerskiy, dr inż. Małgorzata Lelusz, Politechnika Białostocka

1. Wprowadzenie

W warunkach klimatycznych Polski co rok wraz z nadejściem zimy powraca problem prowadzenia robót betonowych i murowych w warunkach obniżonych temperatur. Uważa się, że właściwa pielęgnacja lub stosowanie domieszek przeciwmrozowych pozwalają na prowadzenie robót budowlanych nieprzerwanie w okresie zimowym.

Powszechnie wiadomo [1, 2, 3], że temperatura dojrzewania kompozytów cementowych powinna mieścić się w granicach 15–20°C. Przy temperaturach niższych następuje spowolnienie procesu wiązania cementu.

Przed nastaniem okresu zimowego powinny być zakończone przygotowania do robót zimowych i wykonany projekt prowadzenia robót w obniżonych temperaturach [4].

Alternatywą dla termicznych zabiegów pielęgnacyjnych może być stosowanie domieszek przeciwmrozowych, które obniżają temperaturę krzepnięcia wody poniżej 0°C, przyspieszają wiązanie cementu i podnoszą temperaturę hydratacji.

Domieszki przeciwmrozowe nie są jedynym i wystarczającym zabiegiem chroniącym beton dojrzewający w warunkach obniżonych temperatur. Jeżeli w warunkach bardzo surowej zimy stosować tylko domieszki przeciwmrozowe, może to doprowadzić do poważnych problemów lub nawet katastrof [5, 6]. Pomimo stosowania domieszki z dołączoną informacją o możliwości prowadzenia robót w temperaturze –10°C, należy pamiętać o konieczności przestrzegania

zasad wykonywania robót betonowych zgodnie z Instrukcją ITB [7]. Instrukcja ta nakazuje ochronę świeżo wbudowanego betonu przed zamrożeniem, aż do uzyskania tzw. wytrzymałości bezpiecznej.

Według danych [5] zastosowanie domieszek, nawet w ilościach maksymalnych wskazanych przez producenta, wpływa na obniżenie temperatury zamarzania mieszanki betonowej mało istotnie – obniża zaledwie do kilku dziesiątych stopnia poniżej zera.

Instrukcja ITB zwraca uwagę na to, że podjęcie prac w okresie zimowym i zaniedbanie pielęgnacji może spowodować nieodwracalne uszkodzenia w strukturze betonu [7]. Według zdania autorów w strefie klimatycznej Polski należy każdorazowo rozważyć, czy bardziej opłacalne jest inwestowanie w kosztowną ochronę czy czekanie na ocieplenie.

Celem pracy jest weryfikacja wpływu wybranych domieszek przeciwmrozowych na wytrzymałość na ściskanie kompozytów cementowych dojrzewających w obniżonych temperaturach na podstawie wyników badania zapraw cementowych, wykonywanych z cementów o różnej klasie wytrzymałości i z zastosowaniem różnych domieszek przeciwmrozowych oraz dojrzewających w temperaturze –20°C, 0°C i +20°C.

2. Sformułowanie problemu i wybór planu eksperymentu badawczego

Domieszki przeciwmrozowe są produktami umożliwiającymi przebieg

reakcji cementu z wodą w temperaturach ujemnych [8]. Domieszki przeciwmrozowe umożliwiają betonowanie w warunkach zimowych poprzez:

- obniżenie temperatury zamarzania wody w mieszance betonowej,
- przyspieszenie hydratacji cementu i wydzielanie ciepła hydratacji,
- obniżenie ilości wody zarobowej.

Na wytrzymałość kompozytów cementowych wpływ ma wiele czynników [1] zarówno wewnętrznych związanych ze składem (receptura mieszanki, jakość składników) jak i zewnętrznych, do których można zaliczyć sposób mieszania składników, metodę formowania oraz pielęgnację zaprawy lub betonu.

Zgodnie z przyjętym celem pracy wytrzymałość zapraw cementowych f_c , MPa (odpowiedź Y) postanowiono zbadać w zależności od: przyjętego rodzaju domieszki przeciwmrozowej (czynnik X_1), ilości domieszki przeciwmrozowej w stosunku do masy cementu d/c (czynnik X_2), klasy wytrzymałości cementu (czynnik X_3) oraz temperatury dojrzewania $t^\circ\text{C}$ (czynnik X_4). Prawdopodobnie wybrane czynniki nie wyczerpują wszystkich źródeł zmienności. Jednakże z uwzględnieniem spodziewanych wyników została postawiona teza o możliwości istotnego wpływu wyżej wymienionych czynników na zmienną wyjściową Y.

Badanie przeprowadzono zgodnie z zasadami planowania eksperymentu. Według tych zasad najpierw należało przeprowadzić uzasadniony wybór zakresów zmienności oraz poziomów czynników. Spośród rozpatrywanych czynników dwa okazały się ilościowymi

Tabela 1. Zakresy zmienności rozpatrywanych czynników X_1, X_2, X_3, X_4

Czynniki zmienne	Kod	Jednostka miary	Poziom zmienności		
			-1	0	+1
Rodzaj domieszki	X_1	–	D1	D2	D3
Ilość domieszki w stosunku do cementu	X_2	–	0,00	0,015	0,030
Rodzaj cementu	X_3	–	C1	C2	C3
Temperatura dojrzewania	X_4	°C	-20	0	+20

(X_2, X_4) i dwa jakościowymi (X_1, X_3). Każdy z czynników rozpatrywano na trzech poziomach. Zakresy zmienności oraz poziomy czynników przedstawiono w tabeli 1.

Do opisu przestrzeni czynnikowej $Y_i = f(X_1, X_2, X_3, X_4)$ została wybrana postać funkcji, współczynniki której należało obliczyć za pomocą metody najmniejszych kwadratów:

$$\hat{Y} = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_4X_4 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{14}X_1X_4 + a_{23}X_2X_3 + a_{24}X_2X_4 + a_{34}X_3X_4 + a_{11}X_1^2 + a_{22}X_2^2 + a_{33}X_3^2 + a_{44}X_4^2 \quad (1)$$

Przy wyborze planu eksperymentu uwzględniono konieczność uzyskania adekwatnego opisu matematycznego rozpatrywanej funkcji celu i możliwość skrócenia ilości prób. Zastosowano przy tym plan kompozycyjny symetryczny trójpoziomowy dla czterech zmiennych, mający dostateczną efektywność według podstawowych kryteriów statystycznych [10] oraz zawierający $N=24$ próby (tab. 2). W każdej próbie przyjęto powtarne pomiary na sześciu próbkach. Liczba powtórzeń została uzasadniona na podstawie wstępnych badań. Ilość pomiarów w eksperymencie przy sześciokrotnych powtórzeniach każdej próby wynosiła 144. W celu unikania błędów systematycznych kolejność przygotowania próbek oraz realizacji pomiarów nie była zgodna z kolejnością układów w planie eksperymentu, lecz była losowa. W taki sposób udało się spełnić jedno z wymagań planowania doświadczeń – randomizację [12].

3. Metoda prowadzenia badania

Przedmiotem badania były stwardniałe zaprawy cementowe o składzie normowym zgodnie z PN-EN

196–1 [9]. Próbki zapraw dojrzewały przez 28 dni w zróżnicowanych temperaturach zgodnie z planem eksperymentu. Jako kruszywo drobne zastosowano piasek rzeczny płukany. Do badań stosowano trzy rodzaje cementu portlandzkiego: CEM I 32,5R (C1) i CEM I 42,5R (C2) oraz CEM I 52,5R (C3).

W badaniach wykorzystywano trzy rodzaje domieszek przeciwmrozo-

wych:

- D1 – bezchlorkowa domieszka do betonu przyspieszająca wiązanie, w której substancją aktywną jest azotan wapnia, gęstość domieszki 1,45 g/cm³, odczyn pH wynosi 3,5±1;

- D2 – domieszka bezchlorkowa do betonu nowej generacji o działaniu kompleksowym, silnie plastyfikująca; bazą surowcową domieszki jest roztwór żywicy melaminowo-formaldehidowej i soli nieorganicznych; gęstość domieszki 1,25 g/cm³, odczyn pH wynosi od 6,5 do 7,5;

- D3 – domieszka bezchlorkowa, przeciwdziałająca zamarzaniu betonu lub zaprawy cementowej i umożliwiająca narastanie wytrzymałości w niskich temperaturach; bazą surowcową domieszki jest roztwór aminy alifatycznej i soli nieorganicznych; gęstość domieszki 1,30 g/cm³, odczyn pH wynosi od 6 do 7.

Tabela 2. Plan oraz wyniki eksperymentu do określenia wytrzymałości na ściskanie \bar{Y}_i (fc, [MPa]) zapraw cementowych w zależności od czynników X_1, X_2, X_3, X_4

Nr serii	X_1	X_2	X_3	X_4	\bar{Y}_i	S_i^2
1.	-1	-1	-1	-1	2,64	0,131
2.	+1	-1	-1	-1	4,29	0,436
3.	-1	+1	-1	-1	6,82	0,289
4.	+1	+1	-1	-1	6,29	0,631
...
22.	0	0	+1	0	33,91	23,225
23.	0	0	0	-1	7,96	1,452
24.	0	0	0	+1	40,05	23,238

Próbki beleczki 40 x 40 x 160 mm formowano bezpośrednio po wymieszaniu składników zaprawy. Próbki zagęszczano w dwóch warstwach wibrując na stoliku Vebe do momentu pojawienia się mleczka cementowego na powierzchni zaprawy. Bezpośrednio po zaformowaniu i oznaczeniu formy z próbkami zawijane były szczelnie w folię i umieszczane w komorze klimatyzacyjnej w określonej, zgodnie z planem eksperymentu (tab. 4), temperaturze. Próbki rozformowano po 24 godzinach dojrzewania (zaprawy dojrzewające w temperaturze -20°C rozformowano po 48 godzinach). Po rozformowaniu próbki umieszczano ponownie w komorze klimatyzacyjnej w tej samej temperaturze co przed rozformowaniem i przechowywano w tych warunkach do momentu badania wytrzymałości na ściskanie tzn. do 28. dnia.

Badanie wytrzymałości na ściskanie zapraw cementowych przeprowadzono zgodnie z procedurą podaną w PN-EN 196–1:2005 [9]. Testy laboratoryjne wykonano dla 6 połówek beleczek normowych z każdej serii.

4. Wyniki badania i ich analiza

Wstępna analiza wyników badania (tab. 4) wykazała, że istnieje rozrzut wartości \bar{Y}_i w poszczególnych próbach jak i przy powtórnych pomiarach.

Jednorodność rzędu wariancji poszczególnych prób $S_1^2, S_2^2, S_3^2, \dots, S_{24}^2$ sprawdzono za pomocą testu statystycznego Cochra [11], który przewiduje porównanie

wartości obliczeniowej kryterium Cochran G_{obl} z wartością krytyczną G_{kr} . Sprawdzenie jednorodności ocen wariancji powtórnych pomiarów wykazało, że przy poziomie istotności $\alpha=0,05$ obliczeniowa wartość kryterium Cochran $G_{obl}=0,1125$ okazała się mniejsza od wartości krytycznej $G_{kr}^{0,05;5;24}=0,1493$ [11]. Można więc przyjąć, że wariancje prób są jednorodne. W takim przypadku wariancja generalna S_0^2 eksperymentu została obliczona jako średnia wartość z wariancji poszczególnych prób i wyniosła 10,312, przy liczbie stopni swobody $v=120$.

Na podstawie wyników eksperymentu przy wykorzystaniu metody najmniejszych kwadratów opracowano następujący model matematyczny:

$$\hat{Y} = 31,66 - 1,15 \cdot X_1 + 1,14 \cdot X_2 + 3,25 \cdot X_3 + 15,67 \cdot X_4 - 0,54 \cdot X_1 X_2 - 0,61 \cdot X_1 X_3 - 1,08 \cdot X_1 X_4 - 1,22 \cdot X_2 X_3 + 4,03 \cdot X_3 X_4 - 1,59 \cdot X_1^2 - 2,22 \cdot X_2^2 - 7,91 \cdot X_4^2 \quad (2)$$

W powyższym modelu część współczynników jako nieistotnych (a_{24} i a_{33}) została usunięta. Ocena istotności współczynników równania regresji przeprowadzono za pomocą testu z wykorzystaniem kryterium t -Studenta [12]. Adekwatność modelu sprawdzono za pomocą testu z wykorzystaniem kryterium Fishera F [12].

Obliczeniową wartość F_{obl} porównano z tabelaryczną wartością krytyczną F_{α, f_1, f_2} , dla której $f_1=11$; $f_2=120$. Sprawdzenie wykazało, że $F_{obl}=0,4645$ oraz przy poziomie istotności $\alpha=0,05$ wartość obliczeniowa kryterium Fishera jest mniejsza od odpowiedniej wartości krytycznej $F_{0,05;11;120}=1,87$ [12]. Potwierdza to adekwatność i efektywność otrzymanego równania regresji oraz jego przydatność dla dalszej analizy wpływu czynników.

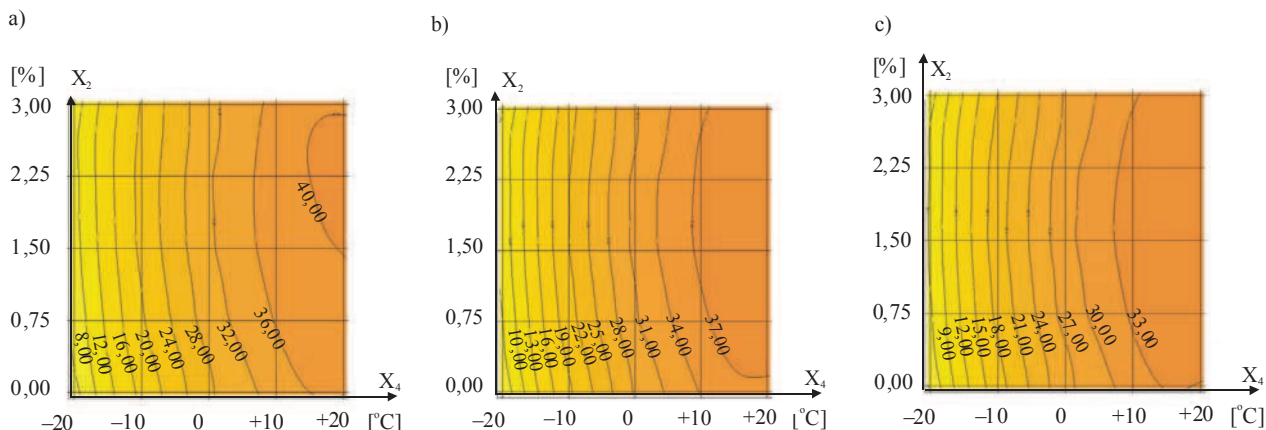
5. Interpretacja wyników badania

Wpływ rozpatrywanych czynników analizowano na podstawie równania regresji (2). Okazało się, że największy wpływ na wytrzymałość na ściskanie zaprawy cementowej z domieszką przeciwmrozową wykazuje czynnik X_4 – temperatura dojrzewania próbek. Wykryto, że przy zwiększaniu X_4 od -20°C do $+20^\circ\text{C}$ wytrzymałość Y wzrasta prawie pięciokrotnie. Wpływ ten okazał się bardzo nierównomierny. W zakresie X_4 od -20°C do 0°C wielkość Y rośnie trzykrotnie szybciej, niż w przedziale od 0°C do $+20^\circ\text{C}$. Wykryto także ujemny efekt wspólnego oddziaływania czynników $X_1 X_4$ i dodatni efekt $X_3 X_4$. Oznacza to, że wpływ X_4 jest tym słabszy, im większą wartość przyjmuje X_1 , natomiast wpływ X_4 jest tym większy, im większą wartość przyjmuje X_3 . Przy

czym każdy z tych czynników przy wspólnym oddziaływaniu wpływa silniej, niż przy osobnym, tj. występuje synergizm wpływu czynników X_3 i X_4 .

Na drugim miejscu pod względem stopnia wpływu na wartość Y lokuje się czynnik X_3 – klasa wytrzymałości cementu. W badaniu ten czynnik jakościowy rozpatruje się na trzech poziomach: $-1, 0, +1$. W modelu wykryto dodatni efekt liniowy X_3 , co oznacza, że przy zastosowaniu cementów C2 oraz C3 wytrzymałość zapraw w porównaniu z zaprawą z cementem C1 odpowiednio wzrasta o 11,4 i 22,9%. Wykryto także dwa ujemne efekty wspólnego oddziaływania czynników $X_1 X_3$ i $X_2 X_3$, a także dodatni efekt $X_3 X_4$ (analizowany wyżej). Oznacza to, że wpływ X_3 słabnie ze wzrostem czynników X_1 i X_2 .

Kolejny czynnik jakościowy X_1 – rodzaj domieszki, wykazał ujemny liniowy i ujemny kwadratowy efekt. Oznacza to, że przy zastosowaniu domieszki D2 wytrzymałość na ściskanie zapraw cementowych rośnie w porównaniu z D1 o 1,5%, a przy zastosowaniu D3 – maleje o 8,8%. Występuje również niewielkie ujemne wspólne oddziaływanie czynników X_1 i X_2 , co oznacza, że wpływ X_1 tym silniejszy, im większe X_2 . Czynnik X_2 – zawartość domieszki, wykazał dodatni liniowy i ujemny kwadratowy efekt. Wpływ ten nie jest równomierny. Przy $X_2 = 0,257$ funkcja Y przyjmuje wartość ekstre-



Rys. 1. Zależność wytrzymałości na ściskanie Y (f_c , MPa) próbek zaprawy z cementu C2 od temperatury dojrzewania X_4 i ilości domieszki przeciwmrozowej X_2 z domieszką: a) D1; b) D2; c) D3

malną równą 31,81. W wyniku przy zmianie X_2 od -1 do $0,257$ funkcja Y wzrasta o 12,4%, a przy zmianie od $0,257$ do $+1$ spada o 4,3%.

Graficzną interpretację wyników eksperymentu pokazano na rysunku 1. Przy tworzeniu wykresów przyjęto założenie, że zaprawy cementowe wykonane są z cementu C2 (CEM I 42,5, czynnik X_3). Pozwoliło to na przeanalizowanie wpływu rozpatrywanych domieszek przeciwmrozowych (D1, D2 i D3) na wytrzymałość na ściskanie zapraw cementowych dojrzewających w zróżnicowanych temperaturach (X_4) w zależności od ilości zastosowanej domieszki (X_2).

Jak widać z rysunku 1 w zakresie temperatur ujemnych zastosowanie domieszek D1, D2 i D3 w granicach ilościowych od 0% do 3% masy cementu praktycznie nie wykazują wpływu na wytrzymałość na ściskanie zaprawy cementowej. Na poziomie 0°C wytrzymałość na ściskanie próbek z domieszkami wynosi: dla D1 – 31,22 MPa, dla D2 – 31,66 MPa i dla D3 – 28,92 MPa. Obniżenie temperatury dojrzewania próbek do -20°C spowodowało spadek 28-dniowej wytrzymałości na ściskanie odpowiednio o: 79%, 74,5% i 77,8%. Natomiast dojrzewanie zaprawy cementowej przy temperaturze -20°C bez zastosowania domieszek przeciwmrozowych, w porównaniu z dojrzewaniem w normalnych warunkach ($+20^\circ\text{C}$), powoduje spadek wytrzymałości na ściskanie z 44,56 MPa do 5,16 MPa, tj. o 88,4%.

W zakresie temperatur dodatnich zastosowanie domieszek dało taki sam efekt. Przy obniżeniu temperatury dojrzewania próbek od $+20^\circ\text{C}$ do 0°C nastąpiło obniżenie badanej cechy o odpowiednio 22,1%, 19,7% i 18,8%. Natomiast dojrzewanie zaprawy cementowej przy temperaturze 0°C bez zastosowania domieszek przeciwmrozowych w porównaniu z dojrzewaniem w normalnych warunkach ($+20^\circ\text{C}$) powoduje spadek wytrzymałości na ściskanie z 36,06 MPa do 28,30 MPa, tj. 21,5%.

Z drugiej strony, zauważono, że w warunkach normalnych ($+20^\circ\text{C}$) badane domieszki przeciwmrozowe podwyższają wytrzymałość zaprawy na ściskanie o: 10,8% dla D1, 9,3% dla D2 i 8,6% dla D3. Przy czym największy pozytywny wpływ ustalono przy zawartości domieszek od 1,5 do 2,25% masy cementu.

Uzyskane prawidłowości stanowią mogą podstawową informację dla projektantów i wykonawców decydujących się na wykonywanie robót budowlanych w okresie zimowym. Mogą być podstawą do wyboru optymalnego składu zaprawy cementowej oraz dopuszczalnych minimalnych temperatur jej układania.

6. Wnioski

1. Ustalono, że przy obniżeniu temperatury dojrzewania próbek od 0°C do -20°C zbadane domieszki przeciwmrozowe (D1 – na bazie azotanu wapnia, D2 – kompleksowa na bazie żywicy melaminowo-formaldehidowej i soli nieorganicznych, D3 – na bazie roztworu aminy alifatycznej i soli nieorganicznych) w granicach ilościowych od 0 do 3% masy cementu praktycznie nie hamują spadku wytrzymałości na ściskanie zaprawy cementowej.

2. Przy obniżeniu temperatury z $+20^\circ\text{C}$ do 0°C zauważono dużo mniejszy spadek wytrzymałości na ściskanie zaprawy cementowej, jednakże wpływ rozpatrywanych domieszek również okazał się nieistotny.

3. W warunkach normalnych ($+20^\circ\text{C}$) badane domieszki przeciwmrozowe podwyższają wytrzymałość zaprawy na ściskanie średnio o 9,6%. Przy czym największy pozytywny wpływ wykryto przy zawartości domieszek od 1,5 do 2,25% masy cementu.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Neville A. M., Właściwości betonu. Polski Cement Sp. z o.o. Kraków 2000
[2] Woyciechowski P., Chudan A., Metody

i środki pielęgnacji betonu w formach i „in situ”. XVII Ogólnopolska Konferencja Warsztat pracy projektanta konstrukcji. Ustroń 2002

[3] Jasiczak J., Technologie budowlane II. Alma Mater 2003

[4] Bajorek G., Betonowanie zimą. Budownictwo, Technologie, Architektura Nr 4/2007, str. 48–53

[5] Bajorek G., Wspomaganie robót betonowych w okresie zimowym domieszkami do betonu. Budownictwo, Technologie, Architektura Nr 1/2009, str. 52–56

[6] Błaszczyszki T., Łowińska-Kluge A., Zagłoba B., Wpływ wykonawstwa na degradację betonu. Materiały Budowlane 9/2004 (nr 383) str. 84–86

[7] Instrukcja ITB nr 282. Wytyczne wykonywania robót budowlano-montażowych w okresie obniżonych temperatur. Warszawa 1995

[8] Łukowski P., Domieszki do zapraw i betonów. Polski Cement Sp. z o.o. Kraków 2003

[9] PN-EN 196-1:2005 Metody badania cementu. Oznaczenie wytrzymałości

[10] Бродский В.З., Бродский Л.И., Голикова Т.И., Никитина Е.П., Панченко Л.А., Таблицы планов эксперимента для факторных и полимиальных моделей. – Москва: Изд-во Металлургия, 1982

[11] Kryszicki W., Bartos J., Dyczka W., Królikowska K., Wasilewski M., Rachunek prawdopodobieństwa i statystyka matematyczna w zadaniach / Część II. Statystyka matematyczna. – Warszawa: PWN, 2003

[12] Красовский Г.И., Филаретов Г.Ф., Планирование эксперимента. – Мн.: Изд-во БГУ, 1982