

mgr inż. Alicja Marciniak\*  
dr hab. inż. Marcin Koniorczyk\*

# Wpływ cyklicznego zamarzania wody na mikrostrukturę zapraw cementowych

*Influence of cyclic water freezing on the cement mortars microstructure*

**Streszczenie.** W artykule przedstawiono zmianę struktury wewnętrznej zapraw cementowych w wyniku cyklicznego zamarzania wody. Przeanalizowano cztery zaprawy cementowe o różnym wskaźniku wodno-cementowym: w/c = 0,5 (seria 01) i w/c = 0,4 (seria 02, 03, 04) oraz z różną zawartością domieszki napowietrzającej, odpowiednio: 0% (seria 01, 02), 0,1% (seria 03) i 0,2% (seria 04) masy cementu. Zmiana struktury wewnętrznej materiałów określona została przez badanie porozymetrii rtęciowej oraz określenie współczynnika sorpcji wody próbek poddanych odpowiednio 25, 50 i 100 cyklom mrozowym.

**Słowa kluczowe:** zaprawa cementowa, porowatość, mrozoodporność, porozymetria rtęciowa, współczynnik sorpcji wody.

**Abstract.** The paper considers the change of cement mortar microstructures due to cyclic water freezing. The deterioration of microstructure was investigated for four cement mortars with two different water/cement ratio: w/c = 0,5 (series 01) and w/c = 0,4 (series 02, 03, 04), and with different content of air-entraining admixture (AEA): 0% (series 01, 02), 0,1% (series 03) and 0,2% (series 04) of the cement mass. Change of internal pore structure was determined by multi-cycle mercury intrusion porosimetry test and determination of water sorption coefficient after 25, 50 and 100 freeze-thaw cycles.

**Keywords:** cement mortar, porosity, frost resistance, multi-cycle mercury intrusion porosimetry, water sorption coefficient.

Wstwardniałym zaczynie cementowym wyróżnia się pory żelowe, które nie mają wpływu na zjawiska kapilarne, a ich objętość zależy od jakości cementu, oraz pory kapilarne wpływające na przepuszczalność materiału, o objętości zależnej od wskaźnika w/c i zmniejszającej się wraz z postępowaniem hydratacji [1]. Ciśnienie hydrauliczne i osmotyczne powstałe w wyniku zamarzania wody może mieć destrukcyjny wpływ na stwardniałą strukturę zaczynu cementowego [2]. Zamarzająca stopniowo woda powoduje wzrost stężenia rozpuszczonych soli. Różnica stężenia soli w roztworze w porach zaczynu prowadzi do powstania ciśnienia osmotycznego, które skutkuje migracją wilgoci w kierunku stref zimniejszych. Wraz ze spadkiem temperatury wzrasta zawartość lodu w porach kapilarnych. Woda zamarzając zwiększa objętość, co powoduje wzrost ciśnienia cieczy. Zgodnie ze wzorem zaproponowanym przez Powersa, wartość ciśnienia rośnie wraz z szybkością zamarzania, ilością wody zamarzniętej, a także odległością, którą woda musi pokonać do najbliższego pora powietrznego:

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

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

gdzie:

$P_{\max}$  – maksymalna wartość ciśnienia [g/(cm · s<sup>2</sup>) = 10<sup>-1</sup> Pa];

$L$  – dystans od brzegu pęcherzyka powietrza do granicy strefy wpływu pora w zaczynie [cm];

$\eta$  – lepkość dynamiczna cieczy [g/(cm · s)];

$s$  – stopień nasycenia porów cieczą [-];

$u$  – styczna do krzywej zamarzania  $d\omega/d\theta$  [1/K];

$R$  – szybkość zmiany temperatury  $d\theta/dt$  [K/s];

$K$  – współczynnik przepuszczalności zaczynu cementowego [cm<sup>2</sup>];

$r_b$  – promień kuli pęcherzyka powietrza [cm].

Szkodliwe działanie mrozu zależy m.in. od stopnia nasycenia materiału cieczą, struktury wewnętrznej kompozytu, okresu występowania niskiej temperatury, a także dostępności wody oraz możliwości ponownego wypełnienia porów. Mrozoodporność materiałów można kształtować za pomocą napowietrzania zaczynu cementowego, redukcji objętości porów kapilarnych przez zmniejszenie wskaźnika wodno-cementowego, odpowiedni dobór kruszywa i cementu oraz dodatków mineralnych [3]. W celu uzyskania odporności na cykliczne zamarzanie wody należy stworzyć kompozyt cementowy o szczelnej strukturze. Trwałość betonu w znacznym stopniu zależy od łatwości, z jaką woda wnika i przemieszcza się w systemie kapilar w matrycy cementowej. Wpływ

obecności domieszki napowietrzającej i plastyfikatora na współczynnik sorpcji betonów przedstawiono w [4].

Na podstawie przeprowadzonych badań dokonano oceny zmienności współczynnika sorpcji wody w wyniku cyklicznych zmian temperatury. Wykorzystując porozymetrię rtęciową, oszacowano zmianę gęstości pozornej, porowatości, a także rozkładu wielkości porów analizowanych zapraw cementowych poddanych działaniu ujemnej temperatury w odniesieniu do próbek referencyjnych.

## Materiały

Badaniem poddano 4 zaprawy z cementu portlandzkiego CEM I 32,5 R o w/c odpowiednio 0,5 (seria 01) i 0,4 (serie 02, 03, 04) oraz różnej zawartości domieszki napowietrzającej: 0% (seria 01, 02), 0,1% (seria 03) i 0,2% (seria 04) masy cementu. Skład badanych zapraw cementowych przedstawiono w tabeli 1. W celu wykonania zapraw cementowych o w/c = 0,4 zastosowano

**Tabela 1. Skład badanych zapraw cementowych**

Seria	Cement I 32,5 R [g]	Piasek [g]	Woda [g]	Domieszka napowietrzająca [g]	Plastifikator [g]
01	900	2700	450	0	0
02	900	2700	360	0	18
03	900	2700	360	0,9	18
04	900	2700	360	1,8	8

\* Politechnika Łódzka, Wydział Budownictwa, Architektury i Inżynierii Środowiska

plastyfikator, przy czym w przypadku zaprawy o największej zawartości domieszki napowietrzającej możliwa była jego redukcja. Badanie mrozoodporności przeprowadzono zgodnie z PN-85/B-04500. Cyklicznemu zamrażaniu i rozmrażaniu (25, 50 i 100 cykli) w komorze klimatycznej poddane zostały po trzy próbki (40x40x160 mm) z każdej serii.

### Metody badań

**Badanie porozymetrii rtęciowej** służy do pomiaru struktury wewnętrznej materiału. Podczas pierwszej intruzji rtęci wnikła w duże pory, a wraz ze wzrostem ciśnienia wypełnia pory o coraz mniejszych rozmiarach. Następnie zmniejszając ciśnienie, następuje wypychanie rtęci. Ciecz niezwilżająca początkowo wypierana jest z najmniejszych porów, a następnie z porów o większej średnicy. Część rtęci pozostaje w porach butelkowych, czyli w większych pustkach połączonych z powierzchnią zewnętrzną za pomocą porów mniejszych [5], których objętość można wyznaczyć, stosując dwa cykle intruzji rtęci.

W przypadku każdej serii po odpowiedniej liczbie cykli mrozowych wycięto walce o objętości  $1,8 \pm 0,5 \text{ cm}^3$ , które następnie wysuszono do stałej masy w temperaturze  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ . W celu określenia zależności średnicy porów od ciśnienia rtęci wykorzystano równanie Washburna. Przyjęto napięcie powierzchniowe rtęci  $\sigma = 0,48 \text{ N/m}$  i graniczny kąt zwilżania podczas włączania rtęci  $\Theta = 130^\circ$ .

Pomimo że zastosowana metoda ma ograniczenia (obszernie omówione w literaturze [6]), porozymetria rtęciowa jest użyteczna do monitorowania zmian mikrostruktury materiałów, a w szczególności porów, które odpowiadają za kapilarny transport wilgoci [7].

**Przepływ kapilarny wody** spowodowany jest różnicą ciśnień nad wklęsłymi meniskami wody zawartej w różnych obszarach porowatego materiału [8]. Siłę podciągania kapilarnego równoważy siła tarcia, grawitacji oraz bezwładności. Tę ostatnią można pominąć ze względu na małą prędkość przepływu kapilarnego. Prędkość przepływu kapilarnego, przy pionowej migracji wilgoci, opisana jest wzorem:

$$v = \frac{dl}{dt} = \frac{r^2}{8 \cdot \eta \cdot l} \left( \frac{2 \cdot \sigma \cdot \cos \Theta}{r} - g \cdot \rho \cdot l \right)$$

gdzie:

$\rho$  – gęstość cieczy [ $\text{kg/m}^3$ ];

$\eta$  – lepkość dynamiczna cieczy [ $\text{N}\cdot\text{s/m}^2$ ];

$\sigma$  – napięcie powierzchniowe cieczy [ $\text{N/m}$ ];

$\Theta$  – graniczny kąt zwilżania [ $^\circ$ ];  
 $g$  – przyspieszenie ziemskie [ $\text{m/s}^2$ ];  
 $l$  – wysokość słupa cieczy [ $\text{m}$ ].

Wstępnie próbki wysuszono do stałej masy. Jednokierunkowy przepływ wody podczas badania zapewniono przez pokrycie bocznych ścian próbek warstwą silikonu. Masę zaadsorbowanej wody określano, porównując wagę próbek z ich masami początkowymi. Na podstawie danych uzyskano zależność przyrostu masy, odniesionych do powierzchni kontaktu próbek z wodą, w funkcji pierwiastka czasu. Dane z przedziału, w którym występowała liniowa zależność między przyrostem masy a pierwiastkiem czasu, posłużyły do wyznaczenia współczynników sorpcji wody.

### Wyniki badań i analiza

**Porozymetria rtęciowa.** Próbki serii 01 i 02 uległy zniszczeniu pomiędzy 50. a 100. cyklem mrozowym. Procentowe zwiększenie nasiąkliwości wagowej (wartość dodatnia) w przypadku serii 01, 02, 03 i 04 po 25, 50 i 100 cyklach przedstawiono w tabeli 2. Wyniki badań porozymetrycznych pozwoliły na określenie głównych parametrów charakteryzujących mikrostrukturę analizowanych zapraw (tabela 3).

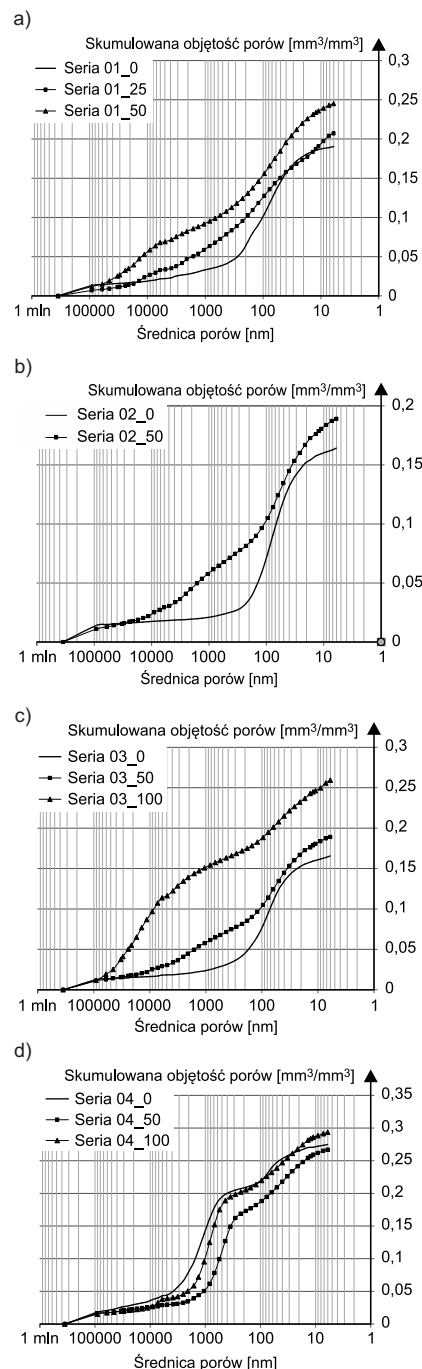
Na podstawie zmiany skumulowanej objętości porów (rysunek 1) określono wpływ cyklicznego zamrażania wody na zawartość porów o określonej średnicy. Przykładowe wyniki zmiany rozkładu wielkości porów dla serii 03 i 04, przed i po poddaniu bełek cyklom mrozowym, przedstawiono na rysunkach 2 i 3.

**Tabela 2. Przyrost nasiąkliwości wagowej [%] serii 01, 02, 03, 04 po 25, 50 i 100 cyklach mrozowych**

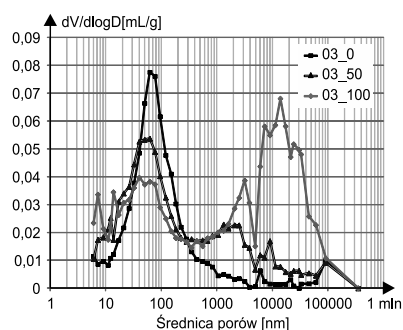
Seria	Przyrost nasiąkliwości wagowej [%] po cyklach mrozowych		
	25	50	100
01	14,89	27,31	–
02	7,89	14,38	–
03	2,00	11,50	33,00
04	-5,0	-5,2	-2,9

**Tabela 3. Właściwości materiałowe i wewnętrzne cechy struktury badanych zapraw**

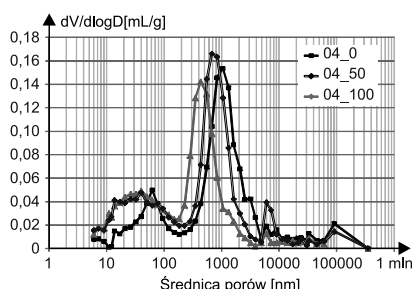
Parametr	Seria 01			Seria 02			Seria 03			Seria 04		
	01_0	01_25	01_50	02_0	02_25	02_50	03_0	03_50	03_100	04_0	04_50	04_100
Powierzchnia właściwa [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	5,94	8,75	8,44	5,67	6,01	7,21	5,93	6,93	8,04	5,78	8,26	8,02
Gęstość przy maksymalnym ciśnieniu [ $\text{g/ml}$ ]	2,03	2,04	1,88	2,10	2,20	2,04	2,10	2,05	1,87	1,81	1,84	1,80
Gęstość pozorną szkieletu [ $\text{g/ml}$ ]	2,51	2,57	2,49	2,51	2,56	2,52	2,53	2,52	2,52	2,60	2,51	2,56
Porowatość [%]	19,04	20,70	24,51	16,44	14,11	18,93	16,93	18,90	25,95	27,49	26,68	29,36



**Rys. 1. Skumulowana objętość porów przed i po cyklach mrozowych: a) seria 01, b) seria 02, c) seria 03 i d) seria 04**



Rys. 2. Krzywa różniczkowa rozkładu wielkości porów próbek serii 03 poddanych odpowiednio 0, 50 i 100 cyklom mrozowym



Rys. 3. Krzywa różniczkowa rozkładu wielkości porów próbek serii 04 poddanych odpowiednio 0, 50 i 100 cyklom mrozowym

W przypadku zaprawy cementowej serii 01 zaobserwowano zmianę rozkładu porowatości w postaci zmniejszenia objętości porów średnicy 30 – 250 nm oraz wzrostu porów średnicy od 300 nm do 60  $\mu\text{m}$ . Równocześnie widoczne jest zmniejszenie udziału porów butelkowych średnicy 40 nm do 1  $\mu\text{m}$ . W przypadku serii 02 również zmniejszyła się objętość porów średnicy 40 – 250 nm oraz zwiększył się udział makroporów średnicy od 300 nm do 60  $\mu\text{m}$ . Brak znaczącego wzrostu całkowitej porowatości w przypadku próbek serii 03 po 50 cyklach mrozowych może świadczyć o braku powstawania i rozprzestrzeniania się nowych rys i pęknięć. Zmianie natomiast ulega struktura porów, tzn. wzrost objętości porów średnicy 300 nm – 60  $\mu\text{m}$  oraz zmniejszenie objętości porów 40 – 250 nm. Po 100 cyklach widoczne jest zwiększenie objętości porów w przypadku wszystkich analizowanych średnic, a także wzrost zawartości porów butelkowych z 55% do 70%.

Wręcz ze zwiększeniem liczby cykli zamrażania i rozmrażania nie odnotowano znacznych zmian struktury wewnętrznej próbek serii 04. Wartość porowatości po 100 cyklach, w stosunku do próbek referencyjnych, wzrosła tylko o 7%. Duża zawartość porów butelkowych – 80% była wynikiem zastosowania środka napo-

Tabela 4. Zmiana średniej wartości współczynnika sorpcji wilgoci po 0, 25, 50 i 100 cyklach

Parametr	Seria 01			Seria 02			Seria 03				Seria 04			
	01_0	01_25	01_50	02_0	02_25	02_50	03_0	03_25	03_50	03_100	04_0	04_25	04_50	04_100
Współczynnik sorpcji wody [kg/[m <sup>2</sup> ·vh]]	1,983	2,723	8,254	1,119	1,543	1,699	1,011	1,176	1,879	4,847	0,547	0,730	0,747	0,767

wietrzającego, który powoduje powstanie w zaczynie porów sferycznych.

**Podciąganie kapilarne.** Zmianę średniej wartości współczynnika sorpcji wilgoci po 0, 25, 50 i 100 cyklach zamrażania i rozmrażania przedstawiono w tabeli 4. W przypadku próbek serii 01 po 50 cyklach oraz próbek serii 03 po 100 cyklach ze względu na znaczące zmiany struktury wewnętrznej, a także na przyrost porowatości, odnotowano odpowiednio 4- i 5-krotnie większą wartość współczynnika sorpcji wody w stosunku do wartości początkowej.

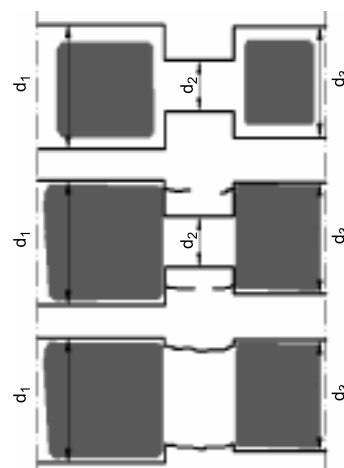
### Wnioski

W artykule przedstawiono analizę dotyczącą wpływu wskaźnika w/c oraz domieszki napowietrzającej na zmianę mikrostruktury zapraw cementowych. Próbkę niezawierającą domieszki napowietrzającej uległy zniszczeniu przed zakończeniem badań, tj. pomiędzy 50. a 100. cyklem mrozowym. Zwiększenie udziału makroporów, wskutek cyklicznego zamrażania wody, spowodowało wzrost wartości współczynnika sorpcji wilgoci. Wraz ze wzrostem **dominującego promienia** porów wzrasta prędkość podciągania kapilarnego wody.

Na podstawie wykonanych badań porozymetrycznych oszacowano zmianę rozkładu porowatości w przypadku zapraw:

- serii 01, 02 i 03 – zmniejszenie objętości porów średnicy 30 – 300 nm oraz zwiększenie udziału porów średnicy od 300 nm do 100  $\mu\text{m}$ ;
- serii 04 – nie odnotowano znaczących zmian struktury wewnętrznej.

Wyniki badań pozwalają na zaproponowanie schematu zniszczenia mikrostruktury zaprawy cementowej niezawierającej domieszki napowietrzającej lub z jej niewielką zawartością wskutek cyklicznego zamrażania wody (rysunek 4). Woda zamarzająca w większych porach wywiera ciśnienie na ściany szkieletu w miejscach ich połączenia z mniejszymi porami, powodując destrukcję tych połączeń. Skutkuje to zwiększeniem objętości makroporów, zmniejszeniem objęto-



Rys. 4. Schematyczne przedstawienie zniszczenia węższych porów pomiędzy szerszymi porami

ści porów butelkowych oraz wzrostem współczynnika sorpcji wilgoci (co zaobserwowano podczas badań eksperymentalnych dla serii 01, 02 i 03).

### Literatura

- [1] Neville A. M., Właściwości betonu, Polski Cement, Kraków 2000.
- [2] Kurdowski W., Chemia cementu i betonu, Polski Cement, Kraków 2010.
- [3] Rusin Z., Technologia betonów mrozoodpornych, Polski Cement, Kraków, 2002.
- [4] Hanzic L., Ilic R., Relationship between liquid sorptivity and capillarity in concrete. Cement and Concrete Research, tom 33, nr 9, 2003, s. 1385-1388.
- [5] Kaufmann J., Loser R., Leemann A., Analysis of cement-bonded materials by multi-cycle mercury intrusion and nitrogen sorption. J. Colloid Interface Sci., nr 336, 2009, s. 730-737.
- [6] Diamond S., Mercury porosimetry: An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials. Cement and Concrete Research, nr 30, 2000, s. 1517-1525.
- [7] Abell A. B., Willis K. L., Lange D. A.: Mercury intrusion porosimetry and image analysis of cement-based materials. J. Colloid Interface Sci., nr 211, 1999, s. 39-44.
- [8] Praca zbiorowa pod kierunkiem prof. dr. hab. inż. Piotra Klemma, Budownictwo ogólne. Tom 2. Fizyka budowlanej – Zagadnienia ciepłno-wilgotnościowe przegród budowlanych, J. A. Pogorzelski, Arkady, Warszawa, 2010.
- [9] Praca zbiorowa pod redakcją A. M. Brandta i J. Kasperkiewicza, Metody diagnozowania betonów i betonów wysokowartościowych na podstawie badań strukturalnych, IPPT PAN, Warszawa 2003.