



Danuta Barnat-Hunek

Swobodna energia powierzchniowa jako czynnik kształtujący skuteczność hydrofobizacji w ochronie konstrukcji budowlanych



Lublin 2016

MONOGRAFIE

Wszystkim osobom, które przyczyniły się do powstania niniejszej monografii składam najserdeczniejsze podziękowania. Szczególne wyrazy wdzięczności kieruję do recenzentów książki: Pana Profesora Józefa Jasiczaka i Pana Profesora Pawła Łukowskiego, którzy swoim autorytetem wsparli tę publikację. Dziękuję przyjaciołom i kolegom za Wasze wsparcie, doradztwo i wieloletnią współpracę.

Autorka

Monografie – Politechnika Lubelska



Politechnika Lubelska
Wydział Budownictwa i Architektury
ul. Nadbystrzycka 40
20-618 Lublin

Danuta Barnat-Hunek

Swobodna energia powierzchniowa jako czynnik kształtujący skuteczność hydrofobizacji w ochronie konstrukcji budowlanych



Politechnika Lubelska
Lublin 2016

Recenzenci:

prof. dr hab. inż. Józef Jasiczak, Politechnika Poznańska

dr hab. inż. Paweł Łukowski, prof. Politechniki Warszawskiej

Redakcja techniczna: Foto Art Flash www.fotoartflash.pl

Publikacja wydana za zgodą Rektora Politechniki Lubelskiej

© Copyright by Politechnika Lubelska 2016

ISBN: 978-83-7947-216-1

Wydawca: Politechnika Lubelska

ul. Nadbystrzycka 38D, 20-618 Lublin

Realizacja: Biblioteka Politechniki Lubelskiej

Ośrodek ds. Wydawnictw i Biblioteki Cyfrowej

ul. Nadbystrzycka 36A, 20-618 Lublin

tel. (81) 538-46-59, email: wydawca@pollub.pl

www.biblioteka.pollub.pl

Druk: TOP Agencja Reklamowa Agnieszka Łuczak

www.agencjatorp.pl

Elektroniczna wersja książki dostępna w Bibliotece Cyfrowej PL www.bc.pollub.pl

Nakład: 100 egz.

SPIS TREŚCI

Stosowane w pracy skróty i symbole.....	7
Streszczenie.....	11
Summary	13
1. Wstęp	15
2. Zwilżalność i właściwości adhezyjne.....	23
2.1. Wprowadzenie.....	23
2.2. Zwilżalność i kąt zwilżania	24
2.3. Swobodna energia powierzchniowa.....	30
2.3.1. Swobodna energia powierzchniowa hydrofobizowanych materiałów budowlanych	30
2.3.2. Metody obliczania swobodnej energii powierzchniowej	33
3. Hydrofobizacja, metody hydrofobizacji oraz związki stosowane w budownictwie	39
3.1. Wprowadzenie	39
3.1. Definicje, klasyfikacja i charakterystyka związków krzemooorganicznych stosowanych w hydrofobizacji	49
3.1.1. Charakterystyka związków krzemooorganicznych	49
3.1.2. Powłoki polimerowe nanokompozytowe	59
3.2. Klasyfikacja preparatów krzemooorganicznych	63
3.2.1. Klasyfikacja na podstawie struktury materiałów.....	63
3.2.2. Klasyfikacja na podstawie metod stosowania.....	64
3.2.2.1. Hydrofobizacja powierzchniowa	64
3.2.2.2. Hydrofobizacja w masie	66
3.3. Wymagania techniczne w odniesieniu do wyrobów hydrofobizujących ...	68
4. Wybrane czynniki powodujące korozję materiałów budowlanych.....	73
4.1. Zawilgocenie	75
4.2. Sole rozpuszczalne w wodzie	79
4.3. Zamrażanie i rozmrażanie.....	82
5. Badania oraz analiza skuteczności hydrofobizacji.....	91
5.1. Program badań skuteczności hydrofobizacji	91
5.2. Charakterystyka materiałów stosowanych w badaniach.....	93
5.3. Badania materiałów przed hydrofobizacją	101

5.4. Przygotowanie próbek do badań skuteczności hydrofobizacji	103
5.5. Badania preparatów hydrofobizujących	105
5.5.1. Wybór preparatów	105
5.5.2. Badanie lepkości i napięcia powierzchniowego	107
5.6. Badania efektywności hydrofobizacji.....	108
5.6.1. Wskaźnik absorpcji kropli wody	108
5.6.2. Nasiąkliwość i zdolność dyfuzji pary wodnej.....	110
5.6.3. Paroprzepuszczalność powłok hydrofobowych	120
5.6.4. Wodoszczelność.....	121
5.6.5. Współczynnik przewodności cieplnej	123
5.6.6. Mrozoodporność	126
5.6.6.1. Ubytek masy po badaniu mrozoodporności	126
5.6.6.2. Dynamiczny moduł sprężystości.....	135
5.6.7. Odporność na siarczany.....	138
5.6.8. Wytrzymałość na ściskanie.....	145
5.6.9. Badania mikroskopowe żywicy hydrofobowej	150
5.6.10. Kąt zwilżania	160
5.7. Swobodna energia powierzchniowa	171
5.8. Sformułowanie modelu matematyczno-eksperymentalnego hydrofobizowanych powierzchni budowlanych.....	184
5.8.1. Modele regresji liniowej z jedną lub dwoma zmiennymi wejściowymi	184
5.8.2. Regresja logistyczna – iloraz szans.....	193
5.8.3. Praca adhezji	197
6. Podsumowanie.....	199
Bibliografia	203

Stosowane w pracy skróty i symbole

Akronimy

AAS	– alkilo-alkoksy-silan
BK1	– beton z kruszywem keramzytowym bez domieszki hydrofobowej
BK2	– beton z kruszywem keramzytowym z mineralną domieszką hydrofobizującą
BK3	– beton z kruszywem keramzytowym z emulsyjną domieszką hydrofobizującą
BKO	– beton z kruszywem keramzytowym z osadami ściekowymi
BZ1	– beton zwykły o w/c = 0,45 bez domieszki hydrofobizującej
BZ2	– beton zwykły o w/c = 0,45 z mineralną domieszką hydrofobizującą
BZ3	– beton zwykły o w/c = 0,45 z emulsyjną domieszką hydrofobizującą
BZ4	– beton zwykły o w/c = 0,55 bez domieszki hydrofobizującej
C-S-H	– faza uwodnionych krzemianów wapnia
C0	– beton wysokiej wytrzymałości bez dodatku odpadów
C1	– beton UHPC z kruszywem granodiorytowym
C2	– beton UHPC z kruszywem granitowym
C ₃ A	– glinian trójwapniowy
CŻ10	– beton wysokiej wytrzymałości z 10% dodatkiem żużla paleniskowego
CŻ15P15	– beton wysokiej wytrzymałości z 15% dodatkiem żużla paleniskowego i 15% dodatkiem piasku odlewniczego
CŻ25P5	– beton wysokiej wytrzymałości z 25% dodatkiem żużla paleniskowego i 5% dodatkiem piasku odlewniczego
CŻ30	– beton wysokiej wytrzymałości z 30% dodatkiem żużla paleniskowego
DC	– mineralna domieszka hydrofobizująca
DE	– emulsyjna domieszka hydrofobizująca
EDS	– mikroanaliza EDS (Energy Dispersive Spectroscopy)
EP	– perlit ekspandowany
KK	– hydrofobizujący związek kwasu krzemowego, silikonian
K1	– lekka zaprawa z keramzytem z domieszką napowietrzającą
K2	– lekka zaprawa z keramzytem z mineralną domieszką hydrofobizującą
K3	– lekka zaprawa z keramzytem z emulsyjną domieszką hydrofobizującą
Leca	– keramzyt
LZO	– Lotne Związki Organiczne
OS	– odchylenie standardowe
PC	– beton UHPC z 1% dodatkiem włókien polipropylenowych
PCC	– betony polimerowo-cementowe
PIC	– betony impregnowane polimerem

P1	– lekka zaprawa z perlitem z domieszką napowietrzającą
P2	– lekka zaprawa z perlitem z mineralną domieszką hydrofobizującą
P3	– lekka zaprawa z perlitem z emulsyjną domieszką hydrofobizującą
S	– cegła lub dachówka wzorcowa
SC	– beton UHPC z 1% dodatkiem włókien stalowych
SEM	– skaningowy mikroskop elektronowy (Scanning Electron Microscope)
SEP	– swobodna energia powierzchniowa
SPC1	– beton UHPC z 0,75% dodatkiem włókien stalowych i 0,25% włókien polipropylenowych
SPC2	– beton UHPC z 0,50% dodatkiem włókien stalowych i 0,50% włókien polipropylenowych
SPC3	– beton UHPC z 0,25% dodatkiem włókien stalowych i 0,75% włókien polipropylenowych
UHPC	– betony ultra wysokiej wytrzymałości (ultra-high-performance concrete)
W/C	– wskaźnik wodno-cementowy
W/S	– wskaźnik woda-spoivo
vOCG	– metoda Ossa-Chaudhury'ego-Gooda
ZUAT	– Zalecenia Udzielania Aprobata Technicznych ITB
Z1	– lekka zaprawa z zeolitem z domieszką napowietrzającą
Z2	– lekka zaprawa z zeolitem z mineralną domieszką hydrofobizującą
Z3	– lekka zaprawa z zeolitem z emulsyjną domieszką hydrofobizującą
Z5	– lekka zaprawa bez domieszki z 5% zawartością zeolitu
Z10	– lekka zaprawa bez domieszki z 10% zawartością zeolitu
ŻMO	– żywica metylosilikonowa w rozpuszczalniku organicznym
ŻMW	– żywica metylosilikonowa w rozpuszczalniku wodnym

Symbole

E_{DM}	– dynamiczny moduł sprężystości
f_c	– wytrzymałość na ściskanie
$G1$	– średnia masa próbek przed ich pierwszym zamrażaniem, w stanie nasycenia wodą
$G2$	– średnia masa próbek po ich ostatnim odmrażaniu, w stanie nasycenia wodą
h	– wysokość kropli
H_{eff}	– skuteczność hydrofobizacji powierzchniowej
L	– długość próbki
M_f	– masa po 15 cyklach badania odporności na krystalizację soli

M_d	– masa suchej próbki przed badaniem odporności na krystalizację soli
n	– częstotliwość
n_b	– nasiąkliwość wagowa próbki bez hydrofobizacji
n_h	– nasiąkliwość wagowa próbki zhydrofobizowanej
n_p	– nasiąkliwość powierzchniowa
OR_{AxB}	– iloraz szans (odds ratio)
r	– promień powierzchni kontaktu kropli
R_a	– średnie arytmetyczne odchylenie profilu chropowatości
R^2	– współczynnik determinacji
s	– odchylenie standardowe
$S(A)$	– szansa w grupie A
t_x	– czas wchłaniania wody przez powierzchnie hydrofobowe
t_n	– czas wchłaniania wody przez powierzchnię wzorcową cegły
W_R	– współczynnik przenikalności wody
γ	– swobodna energia powierzchniowa
γ_d	– całkowita wartość SEP diiodometanu
γ_d^d	– składowa dyspersyjna SEP diiodometanu
γ_d^p	– składowa polarna SEP diiodometanu
γ_g	– całkowita wartość SEP gliceryny
γ_g^d	– składowa dyspersyjna SEP gliceryny
γ_g^p	– składowa polarna SEP gliceryny
γ_l	– całkowita wartość SEP cieczy
γ_l^d	– składowa dyspersyjna SEP cieczy
γ_l^p	– składowa polarna SEP cieczy
γ_s	– całkowita wartość SEP ciała stałego
γ_s^d	– składowa dyspersyjna SEP ciała stałego
γ_s^p	– składowa polarna SEP ciała stałego
γ_{sl}	– SEP międzyfazowa faz ciało stałe-ciecz
γ_{sf}	– SEP ciała stałego z uwzględnieniem adsorpcji
γ_w	– całkowita wartość SEP wody
γ_w^d	– składowa dyspersyjna SEP wody
γ_w^p	– składowa polarna SEP wody
γ^{AB}	– druga składowa krótkiego zasięgu, energia powierzchniowa związana z oddziaływaniami kwasowo-zasadowymi

γ^{LW}	– składowa Lifshitz-van der Waalsa, energia powierzchniowa związana z oddziaływaniami (dyspersyjnymi, polarnymi i indukcyjnymi) dalekiego zasięgu
γ^+	– składowa γ^{AB} odpowiadająca SEP kwasu Lewisa
γ^-	– składowa γ^{AB} odpowiadająca SEP zasadzie Lewisa
ΔE^{Br}	– udział wynikający z ruchów Browna
ΔE^{EL}	– udział wynikający z elektrostatycznej warstwy podwójnej
ΔE^{LW}	– udział oddziaływań Lifshitz-Van der Waalsa
ΔE^{TOT}	– całkowita swobodna energia powierzchniowa
ΔG	– względna różnica masy po badaniu mrozoodporności
$\Delta \gamma$	– energia adhezji
ΔM	– względna różnica masy (strata lub przyrost)
δ	– przepuszczalność pary wodnej
η	– współczynnik lepkości
θ	– kąt zwilżania cieczy
θ'	– kąt zwilżania cieczy szorstkiej powierzchni
θ_a	– kąt napływu cieczy
θ_d	– kąt zwilżania diiodometanu
θ_g	– kąt zwilżania gliceryny
θ_r	– kąt cofania cieczy
θ_w	– kąt zwilżania wody
λ	– współczynnik przewodności cieplnej
n	– współczynnik zmienności
Π_o	– ciśnienie powierzchniowe spowodowane adsorpcją par cieczy
π	– równowagowe ciśnienie błonki rozpluwającej się cieczy pomiarowej
ρ	– gęstość objętościowa próbki
σ	– napięcie powierzchniowe cieczy
φ_s	– frakcja ciała stałego w kontakcie z cieczą
δW	– praca potrzebna do utworzenia powierzchni
δS	– pole utworzonej powierzchni

Streszczenie

Swobodna energia powierzchniowa jako czynnik kształtujący skuteczność hydrofobizacji w ochronie konstrukcji budowlanych

W monografii podjęto zagadnienie skuteczności hydrofobizacji w ochronie powierzchni porowatych materiałów budowlanych. Podstawowym celem przeprowadzonych prac eksperymentalnych oraz analiz wyników badań było pozyskanie i pogłębienie wiedzy, mającej istotne znaczenie podczas ochrony porowatych, nasiąkliwych powierzchni budowlanych przed korozją. W tym celu zrealizowano badania laboratoryjne związane zarówno z określeniem charakterystyki materiałów konstrukcyjnych, jak i z określeniem właściwości adhezyjnych ich powierzchni, przed i po hydrofobizacji. Badania rozszerzono o analizę modeli matematyczno-eksperymentalnych hydrofobizowanych powierzchni budowlanych.

W pracy nazwy hydrofobizacja użyto jako skrótu myślowego, oprócz wody rozważając również inne ciecze np. roztwory soli rozpuszczalnych w wodzie.

Przedmiotem pracy są związki krzemooorganiczne stosowane do hydrofobizacji materiałów budowlanych. Ze względu na nieskuteczność lub szkodliwy wpływ innych środków hydrofobizujących, jak mydła, woski, szkło wodne, czy niektóre żywice sztuczne nie zaleca się ich do stosowania na obiektach budowlanych. W związku z tym, nie zostały one objęte badaniami prezentowanymi w monografii. Dążeniem autorki pracy było, aby wyniki badań mogły przyczynić się do jeszcze efektywniejszego stosowania hydrofobizacji w ochronie powierzchni budowlanych.

Analizie poddano dwa rodzaje hydrofobizacji – powierzchniową i jako domieszkę hydrofobizującą zastosowaną w mieszankach betonowych i zaprawach.

W tym celu wykorzystano preparaty różniące się m.in. rozpuszczalnikiem, lepkością, stężeniem substancji czynnej, budową i wielkością cząsteczki. Badania dotyczyły nowych materiałów budowlanych, jak lekkie zaprawy ciepłochronne z różnymi kruszywami, betony wysokiej wytrzymałości z odpadami przemysłowymi, jak i różnymi rodzajami włókien. Analizie poddano również stosowaną powszechnie w obiektach budowlanych cegłę ceramiczną oraz betonowy zwykły i lekkie.

W ocenie fizykochemicznych cech powierzchni budowlanych kluczowym parametrem jest swobodna energia powierzchniowa (SEP). Interakcja pomiędzy powierzchnią materiału, a środkiem hydrofobizującym wpływa na stopień adhezji. W zależności od charakterystyki preparatów impregnujących można wpływać na zmniejszenie lub zwiększenie SEP, a tym samym napięcia powierzchniowego materiałów, powodując ich niezwilżalność, co związane jest m.in. z odpornością na rozrywanie chemiczną i mrozoodpornością.

Analiza modeli matematyczno-eksperymentalnych umożliwia poszerzenie interpretacji wyników badań doświadczalnych, w których istotną była ocena właściwości adhezyjnych, poprzez uwzględnienie właściwości fizycznych powierzchni budowlanych.

Przeprowadzono weryfikację metod obliczania SEP, ze względu na potwierdzone w literaturze różnice w wynikach, gdyż metody z zastosowaniem pary cieczy uzyskują wyniki uzależnione od rodzaju cieczy. Najbardziej wiarygodne wyniki uzyskano stosując metody Owensa-Wendta i Neumanna. Główną zaletą metody Neumanna jest możliwość stosowania jednej cieczy pomiarowej w celu określenia kąta zwilżania. Znacznie ogranicza to możliwość powstania błędów związanych z badaniami eksperymentalnymi i obliczeniami.

W pracy wykazano, że SEP pozostaje w ścisłych korelacjach z innymi cechami fizycznymi materiałów budowlanych przed i po hydrofobizacji. Zauważono, że hydrofobizacja ma znaczący wpływ na zmniejszenie połączeń adhezyjnych pomiędzy powierzchnią materiału a czynnikami korozji. Wykazano, że właściwości adhezyjne powierzchni materiałów są silnie skorelowane z mrozoodpornością i odpornością na krystalizację soli.

Uzyskane wyniki badań pozwoliły na sformułowanie wniosków na temat skuteczności zabezpieczeń hydrofobowych rekonstruowanych obiektów ceglanych, jak i nowych materiałów budowlanych. Badania przeprowadzone przez autorkę pozwoliły na dobór rodzaju hydrofobizacji, która zapewni uzyskanie możliwie najlepszej ochrony powierzchni przed korozją. W monografii udowodniono, że SEP jest czynnikiem kształtującym skuteczność hydrofobizacji w ochronie konstrukcji budowlanych. W podsumowaniu zwrócono uwagę na aplikacyjne znaczenie wyników badań.

Summary

Surface free energy as a factor affecting effectiveness of hydrophobisation in protection of building construction

In the monograph, the issue of the effectiveness of hydrophobisation in the surface protection of porous building materials was addressed. The primary objective of the conducted experimental work and the analysis of the research results was to acquire and widen knowledge essential for the protection of porous, absorbent construction surfaces from corrosion. For this purpose, laboratory studies were performed connected with both identifying the characteristics of construction materials, as well as with determining the adhesive properties of their surfaces before and after hydrophobisation. The study was expanded with the analysis of mathematical-experimental models of hydrophobised building construction.

In the paper the term 'hydrophobisation' is used as a mental shortcut; in addition to water, other liquids such as solutions of water-soluble salts are also considered.

The work regards organosilicon compounds used for the surface and structural hydrophobisation of construction materials. Due to the ineffectiveness or harmful influence of other hydrophobizing agents, as soaps, waxes, water glass or some synthetic resins, their use in construction works is not recommended. Therefore, they are not covered by the study presented in the monograph. The aim of the author of the work was that the research results could lead to more efficient use of hydrophobisation in the protection of construction surfaces.

We analyzed two types of hydrophobization – surface hydrophobization as well as a hydrophobizing admixture used in concrete mixes and mortars.

The formulations used for this purpose differ in such parameters including solvent viscosity, active substance concentration, particle structure and size. The research concerned new building materials such as lightweight heat-insulating mortar with various aggregates, high-strength concrete with industrial waste and various types of fibers. Ceramic bricks as well as conventional and light concrete widely used in construction works were also analyzed.

In the assessment of the physicochemical characteristics of construction surfaces, the key parameter is surface free energy (SFE). The interaction between the surface material and the hydrophobic agent affects the degree of adhesion. Depending on the characteristics of the impregnating preparations, one can affect a reduction or increase in SFE, thus the surface tension of materials, causing their non-wetting, which is connected, among other factors, with resistance to chemical corrosion and frost resistance.

The analysis of mathematical-experimental models enables broadening the interpretation of experimental results, in which evaluation of the adhesion properties was essential, by taking into account the physical properties of construction surfaces.

The SFE calculation methods were verified due to the differences in the obtained results confirmed in the literature, since methods using a vapour obtain results depending on the type of liquid. The most reliable results were obtained using the Owens-Wendt and Neumann methods. The main advantage of the Neumann method is the possibility of using a measuring fluid in order to determine the contact angle. This significantly reduces the possibility of errors related to the experimental studies and calculations.

It was shown in the work that SFE remains in close correlation with other physical characteristics of building materials before and after hydrophobization. It was observed that hydrophobization has a considerable impact on reducing the adhesive connection between the material surface and corrosion factors. It has been shown that the adhesive properties of material surfaces are highly correlated with the frost resistance and resistance to salt crystallization.

The obtained results enabled the drawing of conclusions about the effectiveness of hydrophobic safeguards of reconstructed brick buildings as well as new building materials. The research conducted by the author allowed for selection of the type of hydrophobizing, which helps ensure the best possible surface protection against corrosion. In the monograph it has been proven that SFE is a factor affecting the effectiveness of hydrophobisation in the protection of construction surfaces. In summary, attention was drawn to the application significance of the research results.

1. Wstęp

Rozwój inżynierii materiałowej, wytwarzanie nowoczesnych materiałów budowlanych, w tym kompozytów na bazie polimerów, kompozytów hybrydowych lub materiałów z powłokami polimerowymi narzuca inżynierom nie tylko rozpoznanie podstawowych cech fizycznych tych materiałów, ale powinno powodować wzrost zainteresowania zjawiskami adhezyjnymi zachodzącymi na ich powierzchniach. Zjawiska powierzchniowe jak adhezja, zwilżalność odgrywają kluczową rolę w ochronie powierzchni budowlanych przed korozją. Niewątpliwie informacje dotyczące właściwości adhezyjnych są jedną z podstaw do prognozowania odporności materiałów budowlanych na wilgoć, mróz, sole rozpuszczalne w wodzie, itp. Trwałość powierzchni budowlanych zdecydowanie zależy od ochrony przed wilgocią. W tym przypadku najlepszym sposobem, aby chronić materiały przed działaniem wody pochodzącej z opadów atmosferycznych, deszczu czy śniegu jest hydrofobizacja [280,289].

Norma PN-EN 1504-2:2006 Wyroby i systemy do ochrony i napraw konstrukcji betonowych. Definicje. Wymagania. Sterowanie jakością i ocena zgodności. Część 2: Systemy ochrony powierzchniowej betonu, definiuje następujące metody ochrony powierzchniowej konstrukcji betonowych żelbetowych: impregnację, impregnację hydrofobizującą oraz powłokę ochronną.

W celu rozróżnienia tych trzech metod i uniknięcia pomyłek i nieścisłości, które mogą pojawić się w dalszej części pracy, autorka przytacza ich definicje:

- Impregnacja hydrofobizująca nadaje powierzchni właściwości hydrofobowe, poza tym pozwala na wysychanie zawilgoconego materiału. Nałożony preparat nie tworzy ciągłej powłoki, pory i kapilary nie zostają wypełnione. Wygląd powierzchni podlega niewielkiej zmianie, zazwyczaj ściemnieniu lub pozostaje bez zmian. Zwiększa się odporność betonu na zawilgocenie oraz na cykle zamrażania-rozmrażania. W tym celu stosuje się materiały na bazie silanów, siloksanów, silikonów oraz innych na bazie materiałów krzemooorganicznych.
- Impregnacja powoduje częściowe lub całkowite wypełnienie porów i kapilar w przy powierzchniowej warstwie, skutkiem czego jest uszczelnienie i wzmocnienie zabezpieczanej powierzchni. Na powierzchni zabezpieczanego elementu może tworzyć się cienka, nieciągła powłoka. W impregnacji zastosowanie mają materiały na bazie żywic z tworzyw sztucznych – epoksydowych, akrylowych, poliuretanowych, poliestrowych itp., a także lakiery, materiały mineralne i/lub polimerowe. Impregnacja powoduje odporność betonu na obciążenia mechaniczne (ścieranie, uderzenia), na szok termiczny, zamrażanie-rozmrażanie, także w obecności soli.
- Powłoka ochronna powstaje w wyniku zastosowania materiałów na bazie żywic syntetycznych, m.in: epoksydowych, akrylowych, poliestrowych, poliuretanowych, epoksydowo-poliuretanowych, poliwęglanowych, materiałów polimerowo-cementowych bitumicznych, polimerowo-bitumicznych i innych. W zależności od potrzeb powłoka może być wykonywana z wkładkami zbrojącymi z tkanin lub siatek

np. z włókna szklanego. Powłoka tworzy ciągły, szczelny układ o grubości zazwyczaj nie większej niż 5 mm, chroniący element przed oddziaływaniem agresywnego środowiska, odporny także na parcie hydrostatyczne cieczy. Powłokami chemoodpornymi mogą być także sklepane lub zgrzewane na zakładach membrany z tworzyw sztucznych. Najczęściej są to folie z polichloroku winylu (PCW), folie z polietylenu wysokiej gęstości (HDPE) oraz folie poliizobutylenowe.

- Hydrofobizacja, jak sama nazwa wskazuje – (z greckiego) hydro – woda, phóbos – strach, jest to proces nadawania powierzchni lub całym strukturom wewnętrznym materiałów własności hydrofobowych, czyli niezwilżalności przez wodę. W pracy pojęcia hydrofobizacji użyto jako skrótu myślowego, rozważając także inne cieczce np. roztwory soli rozpuszczalnych w wodzie.

Autorka świadoma jest, że hydrofobizacja to wprowadzanie w powierzchnię materiału preparatu hydrofobizującego, który wnikając w pory i kapilary nie tworzy ciągłej powłoki. Jednak na potrzeby niniejszej monografii wprowadzono modyfikację definicji hydrofobizacji. W wyniku polikondensacji hydrolitycznej tworzący się w porach materiału żel krzemionkowy zdefiniowano w pracy, jako powłokę hydrofobową. Zgodnie z powyższą normą PN-EN 1504-2:2006 nie jest to powłoka ochronna, ale z punktu widzenia pracy, w celu ułatwienia analiz i dyskusji uzyskanych wyników zakłada się obecność powłoki hydrofobowej w strukturze przypowierzchniowej materiału. Stosowanie w pracy terminologii – powłoka hydrofobowa, oznaczać będzie skupiska cząsteczek silanów lub żywic polisiloksanowych wypełniające w mniejszym lub większym stopniu pory materiału.

Podobne nazewnictwo w pracach naukowych dotyczących hydrofobizacji materiałów budowlanych stosowali inni autorzy [122, 125, 275].

W profilaktyce konserwatorskiej dotychczas stosowano następujące środki hydrofobizujące: mydła, woski, organiczne żywice sztuczne, związki krzemooorganiczne. Mydła to sole kwasów tłuszczowych, żywiczych, naftenowych. Produktami ubocznymi stosowania mydeł (np. szkła wodnego) są sole rozpuszczalne w wodzie, które prowadzą do zwiększenia higroskopijności materiału. Ze względu na małą odporność na zabrudzenie, zniszczenia mechaniczne, zasolenie oraz na ściemnianie podłoża nie zaleca się stosowania mydeł do hydrofobizacji powierzchni budowlanych [21, 122].

Woski znalazły szerokie zastosowanie w konserwacji materiałów nieporowatych, jak marmury, alabastry. Nie zaleca się ich do zabezpieczania podłoża porowatych. Najlepsze własności hydrofobowe uzyskiwano przy użyciu wosków mikrokryształicznych, które tworzą powłoki szczelne i odporne na zabrudzenia i starzenie. Pomimo dobrej hydrofobowości ulegają szybkiemu zniszczeniu mechanicznemu i ściemnieniu [125, 275].

W pracach remontowych stosowano żywice sztuczne [122, 125], między innymi: polioctan winylu, polimetakrylany, poliwinylacetale i inne. Nie znalazły szerokiego zastosowania w hydrofobizacji obiektów budowlanych, gdyż tworzące się powłoki charakteryzują się dużą nasiąkliwością, pęcznieniem, pękaniem, mętnieniem. Powłoki te po spleśnieniu nie wykazują też przyczepności do podłoża.

Badając naturę chemiczną porowatych materiałów budowlanych, zwrócono uwagę, że związki krzemu tj. dwutlenek krzemu, krzemiany, glinokrzemiany wchodzi w skład wielu naturalnych skał, jak również wyprodukowanych materiałów budowlanych. W związku z tym krzemionka znalazła praktyczne zastosowanie w hydrofobizacji obiektów budowlanych. Szczególnie skuteczne okazało się stosowanie związków krzemoorganicznych [275]. Związki krzemoorganiczne są najbardziej popularnymi związkami stosowanymi w hydrofobizacji materiałów budowlanych [167]. Stosuje się je już od ponad 40 lat jako środek zabezpieczający materiały przed zawilgoceniem [214].

W pracy analizie poddano dwa rodzaje hydrofobizacji: powierzchniową i w masie wyrobu. Hydrofobizację powierzchniową zastosowano poprzez nałożenie preparatu na powierzchnię materiału w postaci wyżej scharakteryzowanej powłoki. Drugi rodzaj hydrofobizacji zastosowano w postaci domieszek emulsyjnych i proszkowych jako jeden ze składników mieszanek betonowych i zapraw.

Materiałem wodoodpornym jest materiał, który dzięki swoim właściwościom uniemożliwia przedostawanie się wody z jednej płaszczyzny do następnej [519]. Pomimo, że beton w zasadzie jest wodoodporny, różnorodność składników użytych do jego wytworzenia może w pewnym stopniu wpłynąć na wodoszczelność oraz porowatość betonu. Zwłaszcza dotyczy to nowych materiałów wysokiej wytrzymałości z zawartością włókien stalowych, polipropylenowych, bazaltowych, czy betonów z odpadami jak osady, żużel paleniskowy, piasek odlewniczy. Bywa tak, że sieć porów i kapilar występujących w betonie pozwala na wnikięcie w strukturę potencjalnie niebezpiecznych substancji, które mogą prowadzić do jego zniszczenia. Jeżeli odsłonięte elementy konstrukcji z łatwością przepuszczają wodę, może to wpłynąć negatywnie na ich trwałość, a jeśli zawierają zbrojenie, może ono ulec korozji [6]. Dlatego też trwałość betonowych elementów zależy od środowiska, w którym się znajdują [40]. Wchłonięta przez materiał woda powoduje jeszcze większą degradację, gdy materiał jest wystawiany na proces zamrażania i rozmrażania [40]. Na przepuszczalność materiału wpływają m.in. pory w nim występujące, ich rodzaj, ilość oraz sposób rozłożenia w strukturze [40]. Obiekty wystawione na działanie wody muszą być kontrolowane i konserwowane w miarę upływu czasu.

Ochrona powierzchniowa materiałów budowlanych w środowisku średnio agresywnym powinna zapewniać ograniczenie, a w środowisku silnie agresywnym – odcięcie dostępu czynników agresywnych. Niektóre powłoki powierzchniowe tworzące wodoszczelny film można stosować do uszczelniania powierzchni, umożliwiają one kontrolę nad ilością wnিকającej wody w obiekty budowlane [192]. Mogą one być wykorzystywane do napraw nowego lub starego betonu [476]. Można również modyfikować beton dodatkowymi materiałami lub substancjami do obróbki powierzchniowej, w celu poprawienia własności odporności betonu na wodę [41, 59]. Ze względu na dużą wytrzymałość powłok hydrofobowych niektórymi rodzajami preparatów można impregnować także powierzchnie narażone na duże ścieranie np. płyty lotnisk i drogi betonowe.

Środowisko w jakim znajduje się obiekt, rodzaj betonu, ekonomia i długotrwała skuteczność są ważnymi czynnikami rozpatrywanymi przy wyborze odpowiedniego produktu, który ma być zastosowany, jako materiał impregnacyjny.

Po obronie pracy doktorskiej zatytułowanej „Ocena skuteczności hydrofobizacji murów z opoki wapnistej na podstawie analizy parametrów wilgotnościowych” motywacją do dalszych badań autorki były wnioski uzyskane z pracy o niedostatecznej skuteczności hydrofobizacji nieodpornego na korozję kamienia oraz przesłanki literaturowe o braku skuteczności, a wręcz szkodliwym wpływie impregnacji skutkującym spotęgowaną korozją. Szczególnie negatywne skutki hydrofobizacji można zaobserwować na zawilgoconych, zasolonych podłożach, a występujące rysy i nieszczelności zwiększają destrukcję zhydrofobizowanych materiałów.

Według danych literaturowych kąt zwilżania materiałów jest wskaźnikiem zdolności zwilżania. Duża zwilżalność – hydrofilowość występuje przy małym kącie zwilżania ($< 90^\circ$), a niedostateczna zwilżalność – hydrofobowość przy dużym kącie zwilżania ($> 90^\circ$). Kąt zwilżania może być wykorzystany do określenia właściwości adhezyjnych – napięcia powierzchniowego, do ustalania swobodnej energii powierzchniowej i pracy adhezji. Istotną rolę podczas wykonywania hydrofobizacji odgrywają zjawiska powierzchniowe, które wpływają na możliwość uzyskania powłoki hydrofobowej w materiale, wśród których znaczenie mają: adhezja oraz zwilżalność.

Zagadnienie hydrofobizacji znane jest od dawna, ale nie zostało zbadane szczegółowo zwłaszcza w aspekcie odporności na korozję i własności adhezyjnych powłok hydrofobowych. W ocenie fizykochemicznych cech powierzchni ciał stałych kluczowym parametrem jest swobodna energia powierzchniowa (SEP). Powierzchnia może mieć charakter dyspersyjny (składowa dyspersyjna) lub polarny (składowa polarna). Horgnies i in. [186] oraz Courard i in. [160] udowodnili, iż interakcja pomiędzy powierzchnią materiału, a środkiem hydrofobizującym wpływa na stopień adhezji. Jeżeli siły adhezyjne są bardzo duże, mogą całkowicie zatrzymać wchłanianie wody [228]. W zależności od charakterystyki preparatów impregnujących można wpływać na zmniejszenie lub zwiększenie SEP, a tym samym napięcia powierzchniowego materiałów, powodując ich niezwilżalność, co związane jest m.in. z odpornością na korozję chemiczną i mrozoodpornością.

W różnych publikacjach zawarto informacje dotyczące metod wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej i jej składowych. Swobodna energia powierzchniowa jest jedną z wielkości termodynamicznych opisującą stan równowagi atomów w warstwie wierzchniej materiałów. SEP przedstawia stan nierównoważenia oddziaływań międzycząsteczkowych, jaki występuje na granicy faz dwóch różnych ośrodków. Największy spadek SEP mogą powodować powłoki, które w największym stopniu hydrofobizują powierzchnię. Wprawdzie można stwierdzić, że zależność ta powinna być raczej oczywista, jednakże zagadnienie to nie jest szczegółowo i wyczerpująco przedstawiane w literaturze, zwłaszcza w odniesieniu do ochrony przed korozją. Konieczna wydaje się być dokładniejsza znajomość zagadnień hydrofobizacji związanych ze zjawiskiem adhezji.

W literaturze brak jest opracowań lub są one niewystarczające, w odniesieniu do prognozowania lub określania skuteczności hydrofobizacji, uwzględniających właściwości adhezyjne powierzchni budowlanych. W związku z tym, zasadnym staje się przeprowadzenie badań eksperymentalnych i analiz obliczeniowych, zwłaszcza w aspekcie coraz częściej rozpowszechnionego zastosowania związków krzemooorganicznych w ochronie przed korozją powierzchni budowlanych. Szczególnie jeśli dotyczy to coraz nowszych materiałów budowlanych, nieanalizowanych dotychczas pod tym kątem, jak np. lekkie zaprawy ciepłochronne, betony z odpadami przemysłowymi m.in. osadami ściekowymi, żużłem paleniskowym, piaskiem odlewniczym, jak też betony wysokiej wytrzymałości z włóknami stalowymi i polipropylenowymi.

W ostatnich latach można spotkać się z coraz większym zainteresowaniem hydrofobizacją powierzchni budowlanych. Istniejące badania wskazują, że do najbardziej efektywnych i bezpiecznych środków do hydrofobizacji należą związki krzemooorganiczne.

Zastosowanie hydrofobizacji możliwe jest w ściśle określonych warunkach. Przeciwwskazania do stosowania hydrofobizacji to m.in.: zastosowanie poniżej poziomu wód (także wód gruntowych), w przypadku długotrwałego kontaktu z wodą pod ciśnieniem, zastosowanie do scalania pęknięć (nie można wykonywać powłok hydrofobowych na powierzchniach, na których są spękania i szczeliny większe niż 0,3 mm), zasolenie podłoża betonowego. W przypadku średniego i wysokiego stopnia zasolenia betonu, wykonanie hydrofobizacji spowodować może odsunięcie w głąb przegrody płaszczyzny odparowywania i wytrącania się soli. Cząsteczki soli w zależności od jej rodzaju przy wchłanianiu wilgoci zwiększają swoją objętość od 5 do 10 razy, powodując powstanie w przegrodzie naprężeń rzędu 100–200 MPa. Może to doprowadzić nie tylko do oderwania się powłoki hydrofobowej, ale do destrukcji materiału pod warstwą powierzchniową.

Z punktu widzenia technologicznego hydrofobizację można przeprowadzać w sposób powierzchniowy dla istniejących obiektów lub na etapie wytwarzania betonu, wprowadzając domieszkę hydrofobową jako jeden ze składników mieszanki betonowej.

W ostatnich latach popularność zyskały tzw. betony polimerowo-cementowe (PCC), otrzymywane przez dodanie do mieszanki betonowej polimeru lub oligomeru, ewentualnie monomeru [104–107, 112, 163, 273, 274, 398, 460, 477]. Powstają wówczas betony z reguły o lepszej urabialności mieszanki betonowej i zwiększonej – w stosunku do betonu zwykłego – wytrzymałości na rozciąganie. W przypadku istniejących obiektów popularne są betony impregnowane polimerem (PIC) otrzymywane przez impregnację stwardniałego betonu monomerem lub prepolimerem.

Różnorodność oferowanych na rynku budowlanym rozwiązań materiałowych utrudnia podjęcie właściwej decyzji odnośnie hydrofobizacji materiałów budowlanych, zwłaszcza betonów [21]. Jak wykazano w toku niniejszej monografii, nie każdy rodzaj preparatu hydrofobowego zapewnia skuteczność w jednakowym stopniu. Skuteczność preparatów powinna być oparta na badaniach laboratoryjnych. Szczególnie w przypadku niekorzystnych warunków użytkowania, dla których powszechnie zaleca się hydrofobizację, standardowe badania powinny być rozszerzone np. o badania mrozo-

odporności, test krystalizacji soli, analizę mikrostruktury po hydrofobizacji i inne np. właściwości adhezyjne.

Zjawiska oddziaływań międzyfazowych pomiędzy różnymi cieczami i materiałami hydrofobowymi, a szczególnie zależności matematyczne opisujące zależności tych oddziaływań, nie są jeszcze w pełni poznane. Poszczególne metody obliczania wartości SEP materiałów na podstawie wartości mierzonych kątów zwilżania opracowano przy różnych założeniach [494]. Z tych względów wartości SEP danego materiału wyznaczone innymi metodami i przy zastosowaniu różnych cieczy pomiarowych nie są sobie równe [179, 234]. W sytuacjach, gdzie wymagana jest znaczna odporność warstwy wierzchniej materiałów na działanie środowiska korozyjnego, wskazane jest stosowanie preparatów powodujących najniższe wartości SEP powierzchni budowlanych.

Weryfikacja metod obliczania SEP jest konieczna, ze względu na potwierdzone istotne różnice w uzyskanych wynikach prezentowanych w artykułach naukowych. Metody z zastosowaniem pary cieczy dają wyniki uzależnione od typu cieczy [179, 358, 495]. Nie każda metoda jest odpowiednia dla danego rodzaju materiału, a zastosowanie jej powoduje dużą niepewność wyników. W zależności od rodzaju warstwy powierzchniowej, w tym przypadku hydrofobowej, zmienia się skład chemiczny i struktura materiału, co powoduje zmiany oddziaływań międzyfazowych, a tym samym zmiany wartości SEP obliczanej poszczególnymi metodami. Wyznaczone wartości empiryczne SEP są podstawą do sformułowania zależności pomiędzy SEP a wynikami badań doświadczalnych.

Analiza charakteru warstwy powierzchniowej hydrofobizowanych materiałów pod względem zwilżalności pozwoli na ocenę m.in. zachowania materiału w obecności wody i związków korozyjnych. Ocena kąta zwilżania i swobodnej energii powierzchniowej umożliwi wybór skutecznego preparatu hydrofobowego.

Na podstawie analizy stanu zagadnienia sformułowano problematykę badawczą związaną z hydrofobizacją powierzchni budowlanych w odniesieniu do ich właściwości adhezyjnych. W monografii uzupełniono wiedzę z zakresu: skuteczności hydrofobizacji materiałów budowlanych m.in. w ochronie przed korozją mrozową i korozją siarczaniową poprzez charakterystykę swobodnej energii powierzchniowej, jako czynnika kształtującego efektywność hydrofobizacji powierzchni budowlanych. Szczegółowy zakres badań laboratoryjnych wraz z zastosowaną metodyką badań opisano w Rozdziale 5.

Celem pracy jest określenie możliwości zastosowania związków krzemooorganicznych w remontach budynków oraz w nowo projektowanych materiałach, mających doprowadzić do znaczącej odporności tych materiałów na działanie wody i środowisk korozyjnych. Badania przedstawiają wpływ oddziaływania związków krzemooorganicznych na właściwości adhezyjne oraz odporność korozyjną powierzchni budowlanych. Istotnym celem pracy badawczej jest określenie skuteczności hydrofobizacji materiałów, które zostały poddane działaniu środowisk korozyjnych.

Dobór preparatów naprawczych powinien być kompatybilny z indywidualnymi cechami danej powierzchni, co uzasadnia ilość i różnorodność zaproponowanych w pracy

badania. Takie podejście miało na celu uporządkowanie stanu wiedzy w zakresie hydrofobizacji omawianych materiałów budowlanych.

Aby osiągnąć cel naukowy, wykonano analizę metod obliczania i określania SEP powierzchni materiałów budowlanych na podstawie wyników pomiarów kąta zwilżania, w tym także SEP występujących na granicach faz, ze szczególnym uwzględnieniem związków krzemooorganicznych. Ma to służyć lepszemu zrozumieniu procesów fizycznych zachodzących na granicach faz ciała stałe – ciecz i prawidłowemu doborowi metod hydrofobizacji stosowanych w ochronie przeciw korozji materiałów budowlanych.

W ramach przedstawionych problemów związanych z tematem monografii sformułowano **szczegółowe cele pracy**:

1. Określenie wpływu wilgotności na właściwości hydrofobizowanych materiałów budowlanych.
2. Ocena efektywności hydrofobizacji powierzchniowej i wgłębnej porowatych materiałów budowlanych, tj. cegła ceramiczna, beton zwykły, fibrobeton wysokiej wytrzymałości, beton wysokiej wytrzymałości z odpadami przemysłowymi jak żużel i piasek formierski, keramzytobeton bez i z osadami ściekowymi, zaprawy ciepłochronne z keramzytem, zeolitem i perlitem, w tym ocena efektywności hydrofobizacji powierzchniowej skorodowanych materiałów pochodzących z obiektów budowlanych, w tym przemysłowych, m.in. cegła i dachówka ceramiczna.
3. Ocena odporności na mróz i krystalizację siarczanów hydrofobizowanych materiałów budowlanych.
4. Określenie własności adhezyjnych powłok hydrofobowych poprzez określenie swobodnej energii powierzchniowej oraz pracy adhezji, będących czynnikami kształtującymi skuteczność hydrofobizacji.
5. Ocena przydatności i weryfikacja modeli empirycznych wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej hydrofobizowanych materiałów budowlanych.
6. Ustalenie korelacji pomiędzy wynikami badań eksperymentalnych, a swobodną energią powierzchniową wyznaczoną metodami empirycznymi.
7. Zbudowanie modelu regresji logistycznej – OR ratio, w celu analizy czynników korozyjnych mających wpływ na wzrost ilorazu szans uszkodzenia lub ochrony powierzchni budowlanych rozpatrywanych w pracy. Obliczenie ilorazu szans skutecznego zabezpieczenia powierzchni budowlanych poprzez ich hydrofobizację, czyli uzyskanie niezwilżalności w początkowym okresie kontaktu z wodą, w odniesieniu do ich własności adhezyjnych (SEP).

2. Zwilżalność i właściwości adhezyjne

2.1. Wprowadzenie

Siły adhezji [256] odgrywają kluczową rolę m.in. w przyczepności [128], napięciu powierzchniowym [412], warstwach nanostrukturalnych [255], nanostrukturze [310], nanoukładach [386], adsorpcji fizycznej [257], zwilżalności [466] oraz wpływają na właściwości gazów, cieczy, cienkich warstw i strukturę skondensowanych makrocząsteczek [79, 271, 450]. Są one również istotne dla określenia grubości warstwy zwilżania [133] oraz topnienia powierzchni [134], interakcji z udziałem powierzchni polimerowych [181], filmów baniek mydlanych [313], a także w flokulacji i deflokulacji koloidalnych systemów [195].

Badania właściwości betonów, w tym ich zwilżalności i swobodnej energii powierzchniowej (SEP) są uważane za istotne elementy oceny właściwości adhezyjnych. SEP i jej elementy składowe między dwoma powierzchniami są niezwykle ważne, ponieważ nie tylko dyktują siłę oddziaływania, ale także kontrolują trwałość wodnych zawiesin koloidalnych, zwilżanie, rozpraszanie, adhezję [95, 97, 98]. W literaturze istnieje wiele definicji adhezji, niektóre z nich opisano w pracach [16, 120, 145, 171, 191, 235, 245, 373]. Podstawowa definicja adhezji brzmi: adhezja (*adhaesio* – przyleganie) to łączenie się ze sobą warstw powierzchniowych ciał fizycznych lub faz ciekłych bądź stałych [358]. Adhezja wynika z międzycząsteczkowych oddziaływań substancji, które stykają się ze sobą. Miarą adhezji jest praca adhezji przypadająca na jednostkę powierzchni, jaką należy wykonać żeby rozłączyć stykające się ze sobą dwa ciała. W badaniach inżynierskich (np. skuteczności połączeń), przez adhezję należy rozumieć siłę połączenia dwóch warstw materiałów np. powierzchni i kleju, powierzchni i powłoki hydrofobizującej. Adhezja w skali makroskopowej to termodynamiczny proces, który może być odwracalny, zachodzący w warstwie łączących się ciał wynikający z różnicy napięć powierzchniowych na styku substancji.

Na zwiększenie skuteczności połączeń adhezyjnych mają wpływ różnorodne czynniki. Z całą pewnością można powiedzieć, że wraz ze wzrostem chropowatości powierzchni materiału, zwiększa się ilość różnego rodzaju pustek, wgłębień o kształtach nieregularnych, do których może wnikać impregnat. Należy przypuszczać, że wytrzymałość połączeń adhezyjnych powierzchni budowlanych o większej chropowatości jest większa, niż w przypadku powierzchni o mniejszej chropowatości, z powodu większej powierzchni kontaktu z impregnatem.

W kolejnych podrozdziałach wyjaśniono zjawisko zwilżalności, wpływ chropowatości na kąt zwilżania oraz scharakteryzowano SEP jako czynnik kształtujący skuteczność hydrofobizacji w ochronie powierzchni budowlanych.

2.2. Zwilżalność i kąt zwilżania

Kąt zwilżania materiałów jest wskaźnikiem właściwości zwilżających [358]. Wysoka zwilżalność – hydrofilowość występuje przy niskim kącie zwilżania – mniej niż 90° i niska zwilżalność – hydrofobowość przy kącie zwilżania ponad 90° (Rys. 2.1). Kropla ma najczęściej kształt kulisty, której wysokość oznaczono jako h , a promień powierzchni kontaktu r . Kąt zwilżania θ tworzy się pomiędzy powierzchnią ciała stałego, a styczną do powierzchni kropli poprowadzoną z punktu kontaktu trzech faz ciało stałe-ciecz-powietrze.

Wysokość kropli opisana jest równaniem:

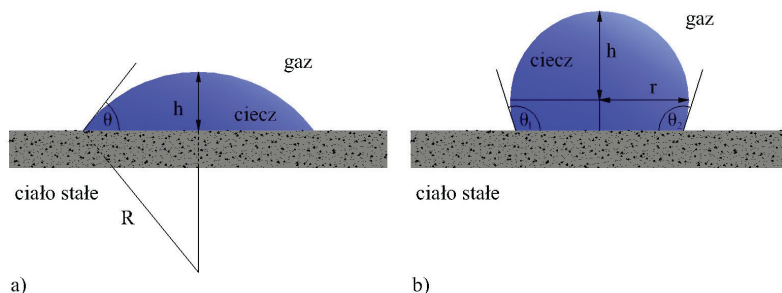
$$h = R \sin \theta \quad (2.1)$$

Promień powierzchni kontaktu można wyliczyć ze wzoru:

$$r = R \cos \theta \quad (2.2)$$

Z przedstawionych powyżej zależności uzyskano wzór na kąt zwilżania:

$$\theta = \frac{2h}{r} \quad (2.3).$$



Rys. 2.1. Zwilżalność powierzchni ciała stałego przez ciecz w przypadku (a) dobrej zwilżalności, (b) hydrofobowości [491]

Ponieważ w literaturze, zwłaszcza krajowej występują rozbieżności terminologiczne odnośnie kąta zwilżania, w celu dalszej analizy literatury i danych eksperymentalnych wydaje się konieczne wprowadzenie niezbędnych wyjaśnień.

W literaturze wyróżnia się kilka rodzajów kątów zwilżania w zależności od zastosowanej metody pomiarowej:

- Statyczny/skrajny kąt zwilżania, tzw. kąt Younga. Statyczne badanie wartości kąta zwilżania polega na precyzyjnym osadzeniu kropli cieczy pomiarowej na badanej powierzchni za pomocą igły pomiarowej i natychmiastowym pomiarze. Kąt pomiędzy ciałem stałym a kroplą cieczy można wyznaczyć z kształtu kropli (równanie Younga-Laplace'a) lub metodą stycznej, którą prowadzi się w punkcie styku cieczy z powierzchnią materiału. Kąt zwilżania kroplą cieczy, mierzony w odstępach czasu,

odpowiada kontaktowemu kątowi zwilżania nazywanemu w literaturze angielskiej „contact angle”. Jest to kąt utworzony przez ciecz po określonym czasie kontaktu z powierzchnią materiału. Jego wielkość zmienia się od maksymalnej wartości (statyczny kąt zwilżania) na początku badania z chwilą naniesienia kropli ($t = 0$ s), do minimalnej wartości, po osiągnięciu której kąt nie ulega zmianie. Jest to równowagowy kąt zwilżania lub kąt Younga, w polskiej literaturze spotyka się często nazwę – skrajny kąt zwilżania. Statyczny kąt zwilżania wchodzi w skład fundamentalnych równań w teorii kapilarności i właśnie ten kąt należy brać pod uwagę w analizie zwilżalności ciał stałych.

- Dynamiczny kąt zwilżania, w obrębie którego wyróżnia się kąt wstępujący i zstępujący. Podczas badania kąta dynamicznego igłę pomiarową przybliża się do powierzchni materiału w ten sposób, aby z chwilą rozpoczęcia dozowania cieczy kropla była w kontakcie z powierzchnią. Podczas dozowania cieczy igła znajduje się w kropli, która zwiększa swoją objętość rozpluwając się po podłożu. W trakcie badania mierzony jest tzw. kąt wstępujący. Następnym etapem jest odsysanie cieczy z kropli, podczas którego powstaje zjawisko cofania się kropli. W ten sposób powstaje kąt zstępujący. Oba rodzaje kątów służą do definiowania zwilżalności powierzchni. Kąt zstępujący jest z reguły mniejszy niż kąt wstępujący. W przypadku kąta zstępującego powierzchnia ciała stałego charakteryzuje się większymi wartościami napięcia powierzchniowego oraz swobodnej energii powierzchniowej, co w swoich badaniach przedstawił A. Kopczyńska i G.W. Ehrenstein [234]. Kąt zwilżania wodą większy niż 150° świadczy o superhydrofobowości materiałów [374]. Według S.A. McCarthy'ego [292] jeśli kąt zwilżania równa się 0° , występuje wówczas rozplywanie cieczy na powierzchni, jeśli kąt wynosi $0-90^\circ$ występuje zwilżanie, przy kącie $90-180^\circ$ mamy do czynienia z hydrofobową powierzchnią, a dla kąta równego 180° , następuje całkowita niezwilżalność powierzchni. Jeśli kąt znajduje się w przedziale $45^\circ-90^\circ$ wnikanie kropli będzie zależeć od struktury i chropowatości powierzchni (to jest od wysokości, szerokości i odległości szorstkich wypustek powierzchni). Oznacza to, że teoretycznie znając strukturę szorstkiej powierzchni, możliwe do przewidzenia jest ogólne zachowanie się płynu na chropowatej powierzchni, najlepiej przez obserwację, czy kąt zwilżania na gładkiej powierzchni tego samego materiału leży poza przedziałem $45^\circ-90^\circ$. Istnieją empiryczne teorie odnoszące się do zwilżania powierzchni chropowatych. Z reguły przyjmuje się, że jeśli $R_a < 0,5 \mu\text{m}$ wpływ chropowatości na kąt zwilżania jest nieistotny [461].

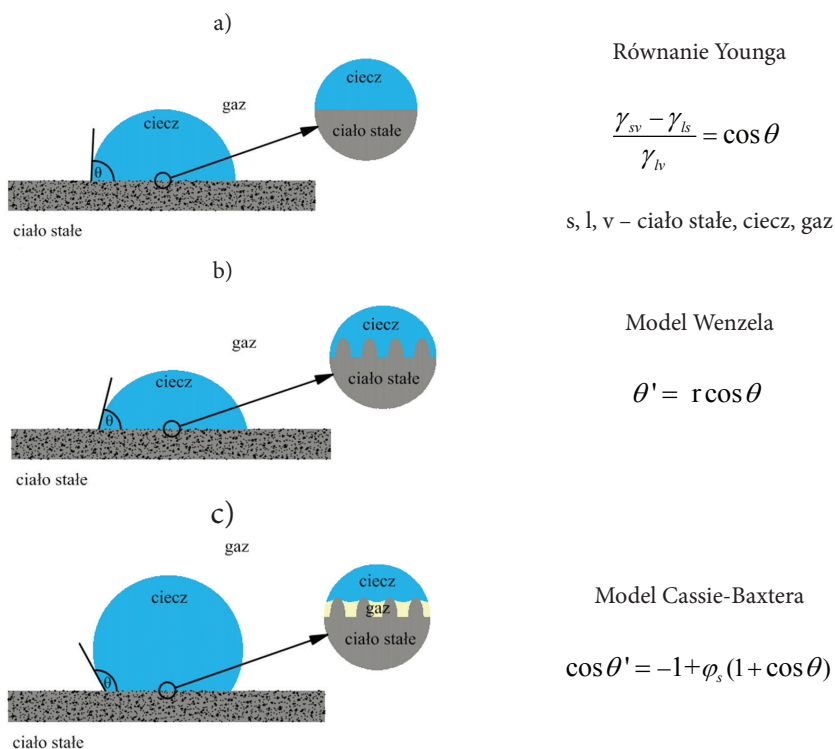
Niektóre publikacje opisują fizyczne mechanizmy tego zjawiska [177]. Prawdopodobnie Wenzel [453] jest pierwszą osobą, która przeprowadziła analizę wpływu chropowatości powierzchni na statyczny kąt zwilżania. Zauważył, że chropowata powierzchnia z hydrofobową powłoką zachowywała się tak, jakby była w pewnych miejscach bardziej hydrofobowa, a w innych hydrofilowa. Wenzel sugeruje również, że geometria powierzchni miała większy wpływ na statyczny kąt zwilżania niż skład chemiczny powierzchni materiału.

Efekt struktury powierzchni opisać można przy zastosowaniu równania Wenzela [453], które zakłada, iż pozorny kąt zwilżania θ' kropli szorstkiej powierzchni związany jest z wewnętrznym kątem zwilżania θ zależnością:

$$\theta' = r' \cos \theta \quad (2.4).$$

Współczynnik r' to stosunek powierzchni wypukłej do powierzchni płaskiej ($r' > 1$ oznacza powierzchnię szorstką). Równanie Wenzela zakłada, że zwilżalność zwiększa się gdy rośnie szorstkość, natomiast zmniejsza się dla powierzchni hydrofobowych ($\theta' > \theta$ dla $\theta > 90^\circ$). Kropla cieczy na szorstkiej powierzchni wysokoenergetycznej będzie całkowicie zwilżać powierzchnię (Rys. 2.2b). W przypadku szorstkich powierzchni niskoenergetycznych następuje parowanie cieczy. Konfiguracja kropli na nierównej, chropowatej powierzchni materiału charakteryzuje się minimum energetycznym. Dla kątów $\theta' > 90^\circ$ SEP suchej powierzchni jest niższa niż SEP mokrej powierzchni.

Hierarchię chropowatości na gładkiej i rozwiniętej powierzchni przedstawiono na Rys. 2.2.



Rys. 2.2. Hierarchia chropowatości powierzchni: (a) kąt zwilżania, θ , na powierzchni płaskiej, (b) kąt zwilżania na powierzchni szorstkiej, (c) kąt zwilżania na powierzchni rozwiniętej o nanochropowatości i podwójnej chropowatości [wg 73, 454]

Szorstka powierzchnia jest powierzchnią heterogeniczną, utworzoną przez ciało stałe i powietrze. Według Cassiego i Baxtera [71], cosinus kąta zwilżania powierzchni heterogenicznej odpowiada sumie cosinusów kątów zwilżania dwóch powierzchni homogenicznych – ciała stałego i powietrza, zależnej od ich wzajemnego stosunku (Rys. 4.2c).

Równanie Cassie-Baxtera przybiera następującą postać [71]:

$$\cos \theta' = -1 + \varphi_s (1 + \cos \theta) \quad (2.5)$$

w, którym φ_s – frakcja ciała stałego w kontakcie z cieczą.

W przypadku gdy powierzchnie są bardzo szorstkie φ_s dąży do zera, a więc θ' dąży do 180° .

Bico i in. [51], sugeruje, że geometria powierzchni może być używana do zmian własności zwilżania. Z obserwacji doświadczalnych Bico wnioskuje, że w wyniku prawa dyfuzji rozprowadzanie płynu na powierzchni materiału następuje w oparciu o zmianę energii, która towarzyszy przemieszczaniu się cieczy od linii styku z materiałem. Cazabat i Stuart Cohen [72] badali doświadczalnie wpływ chropowatości powierzchni. Obserwowali oni rozprzestrzenianie się kropeł cieczy na gładkich i chropowatych powierzchniach oraz nagrali zmiany średnic kropeł w funkcji czasu. Krople na nierównych powierzchniach zachowywały się inaczej niż na powierzchniach gładkich. Zaobserwowano, że szybkość rozprzestrzeniania się na nierównych powierzchniach rządzi się odmiennymi prawami energetycznymi [177]. Początkowo kropla cieczy utrzymuje kształt wymuszony przez siły ciężkości. Ostatecznie rozplywa się w miejscu występowania chropowatości, nierówności. Postawiono hipotezę, że proces początkowego wnikania cieczy jest wynikiem stałej siły podciągania kapilarnego cieczy do chropowatej powierzchni. Zależność ta opisana jest przez prawo dyfuzyjne. Dla różnych szorstkości powierzchni stwierdzono doświadczalnie zależność pomiędzy czasem do kwadratu, odległością rozprzestrzeniania się kropli i współczynnikami dyfuzji.

A. Garbacz, L. Courard i K. Kostana [159] w swojej pracy wykazali wpływ geometrii powierzchni betonu, uzyskanej czterema różnymi metodami, na adhezję systemów naprawczych. Uzyskane wyniki wskazują, że przy chropowatości powierzchni, występowanie pęknięć i luźnych kawałków betonu są istotnymi czynnikami, które wpływają na przyczepność systemów naprawczych, szczególnie w przypadku słabego podłoża betonowego.

Wpływ chropowatości na hydrofobowość badana była m.in. przez Quéré [344]. Quéré, począwszy od idei Wenzela, opisał zmianę energii ze względu na przemieszczanie się cieczy na linii styku z szorstką powierzchnią. W przedstawionych badaniach skoncentrowano się na interakcjach hydrofilowych przewidując, że przód kropli „przejdzie” po nierównej powierzchni, zamiast cofać się. Hay i in. [177] opisali w swojej pracy różne rodzaje chropowatości, stwierdzili, że za duża ilość wąskich porów, pustek na powierzchni stanowi przeszkodę w ich wypełnieniu przez impregnat, zwłaszcza preparat o dużej lepkości i napięciu powierzchniowym. Środek taki nie rozkłada się równomiernie, lecz osadza głównie na wierzchołkach szorstkiej powierzchni. Dochodzi wówczas

do sytuacji, że pod warstwą preparatu znajdują się zamknięte pęcherzyki powietrza, tworzące warstwę graniczną, osłabiającą połączenie adhezyjne [358]. Istnieje więc pewien rodzaj chropowatości, przekroczenie którego tworzy niepożądane warunki oddziaływania międzycząsteczkowego pomiędzy impregnatem a podłożem.

Mechanizm fizyczny powodujący rozproszczenie cieczy na naturalnej, szorstkiej powierzchni nie jest jeszcze do końca poznany. Zjawisko chropowatości naturalnych fizycznych powierzchni jest bardzo złożone, a rozkład nierówności ma losowy charakter, w związku z tym ilościowe określenie chropowatości jest bardzo trudne [177]. W niniejszej monografii nie rozważano wpływu chropowatości hydrofobizowanych powierzchni budowlanych na efektywność hydrofobizacji.

Kąt zwilżania można stosować w celu określenia napięcia powierzchniowego, oraz określenia swobodnej energii powierzchniowej [273, 357, 491] i własności adhezyjnych [16, 399]. Na kąt zwilżania wpływa wiele czynników, do których należą m.in.: jednorodność powierzchni pod względem fizycznym i chemicznym, współczynnik sprężystości wzdłużnej badanego materiału, chropowatość i zanieczyszczenia powierzchni, rodzaj cieczy pomiarowej, rozmiary kropli cieczy pomiarowych, wilgotność, czy też temperatura otoczenia [81, 137, 442, 490]. Rozmiar kropli pomiarowych był przedmiotem wielu badań [17, 83, 139, 270, 355, 400, 443, 491, 492]. Według Żenkiewicza [491] objętość kropli powinna wahać się w przedziale od 28 mm³ do 0,5 mm³. Jak podaje A. Rudawska [358] oraz inni autorzy [179, 380] objętość kropli cieczy pomiarowych najczęściej wynosi od 2 do 5 mm³. Na wartość kąta zwilżania wpływa również wilgotność powierzchni, co wykazali X. Tang, J. Dong oraz X. Li [419].

Istnieje wiele metod wyznaczania kąta zwilżania. Wśród najczęściej stosowanych można wymienić: metodę pęcherzyka powietrza, geometryczną, kapilarnego wzrostu cieczy na próbce badanego tworzywa oraz metodę bezpośredniego pomiaru [496]. Bardzo popularną metodą wyznaczania kąta zwilżania jest pomiar bezpośredni za pomocą analizatora kąta zwilżania lub goniometru [380, 496]. Goniometr z reguły zintegrowany jest z aparatem do robienia zdjęć kropli umieszczonej na powierzchniach próbek. Stanowisko takie zostało szczegółowo opisane m.in. w pracy [356].

Badania oznaczenia kąta zwilżania polegające na pomiarach dynamiki kąta zwilżania zostały opublikowane w licznych pracach A.W. Neumanna i współpracowników [42, 66, 183, 184] oraz Gessera i Krause [169], Davisa i in. [117] oraz wielu innych [298, 324, 358, 363, 384, 471].

W Rozdziale 2.1 monografii w Tab. 2.1 wykazano, że wielu badaczy stosuje pomiar kąta zwilżania w badaniu skuteczności hydrofobizacji powierzchni budowlanych [314, 435, 457, 483, 484]. W literaturze można znaleźć badania kąta zwilżania materiałów budowlanych przy użyciu diiodometanu [179, 325, 358, 495], rtęci [38], niepolarnych cieczy: heksadekan, dodekan, dekan i heksan [374] i polarnych cieczy: woda destylowana [179, 325, 358], gliceryna [179, 495], formamid, glikol etylenowy [179, 374, 495], alkohol dwuacetonowy [309], α bromonaftalen [495], toluen [495], itd.

Kąty zwilżania θ powierzchni materiałów można zmierzyć z wykorzystaniem jednej cieczy lub dwóch cieczy modelowych (wody, wody i gliceryny, wody i dijdometanu) o znanych parametrach SEP: sumarycznej wartości SEP (γ_p) oraz ich składowych – dyspersyjnej (γ_{id}) oraz polarnej (γ_{lp}). Rodzaj i ilość cieczy użytych w badaniu zależy od przyjętej metody obliczeń SEP.

W oparciu o analizę literatury można stwierdzić, że zastosowanie silanów zdecydowanie zwiększa kąt zwilżania materiałów. Nanomateriały (nanokrzemionka, nanogлина, nano-ZnO₂) zastosowane w celu poprawy wodoodporności cegły ceramicznej i zaprawy cementowej podniosły z 65° i 50° statyczny kąt zwilżania wodą odpowiednio do 130° i 142° [457, 483]. K. Matziaris i in. [289] uzyskali w przypadku dachówki ceramicznej kąt zwilżania równy 43°, podczas gdy po hydrofobizacji czterema preparatami na bazie silanów i siloksanów kąt ten wyniósł od 120° do 142°. M. Najduchowska i P. Pichniarczyk [305] w badaniach hydrofobizacji zapraw wykazali, że kontrolna zaprawa cementowa posiadała bardzo mały kąt zwilżania przez wodę, który wyniósł około 37°. W wyniku modyfikacji zapraw gipsowych związkami krzemoorganicznymi, które zawierają w łańcuchach grupy metylowe związane bezpośrednio z krzemem, zachodzi na powierzchni zapraw zjawisko przyjmowania przez wodę form kulistych. Kąt zwilżania wynosił od 45° do 101° w zależności od zastosowanej domieszki. Największy kąt uzyskano przy 5% zawartości domieszki dwumetylodwuetoksyilanu.

Selvakumar i in. [374] badali m.in. wpływ chropowatości na kąt zwilżania podłoża szklanego bez i z powłoką polimerową PE oraz piaskowanego podłoża szklanego. Powłoki polimerowe osadzały się na piaskowanych podłożach szklanych o chropowatości 4500 nm, przy kącie zwilżania wodą 152°. Jak donosi literatura [410] podwójny stopień chropowatości charakteryzuje się większą ilością pustek, nierówności z większą liczbą pęcherzyków powietrza niż powierzchnie o jednym stopniu szorstkości (mikro lub nano poziom chropowatości). Zaobserwowano, że kąty zwilżania są inne dla różnych cieczy. Kąt zwilżania cieczami polarnymi zwiększa się w następującej kolejności: glikol etylenowy – formamid – gliceryna – woda, natomiast cieczami niepolarnymi: dekan – dodekan – heksadekan – dijdometan. A. Kopczyńska i G.W. Ehrenstein [234] badali kąt zwilżania oraz wpływ chropowatości na pomiar kąta zwilżania materiałów polimerowych tj. polioksymetylenu, kopolimeru styren/akrylonitryl, polistyrenu, polietylenu i poliamidu 6. Wpływ chropowatości na napięcie powierzchniowe był niewielki. Najwyższe kąty uzyskano przy użyciu wody (77–84°), następnie malejąco: przy użyciu gliceryny (68–78°), formamidu (62–73°) i tiodietylenu (52–53°). Autorzy wykazali również, że wraz z podwyższaniem temperatury wzrastają wartości kątów zwilżania, przy czym napięcie powierzchniowe proporcjonalnie maleje. H. Kaczmarek i in. [213] wykazali, że kąt zwilżania powłok polimerowych PCV największy był przy użyciu wody, mniejszy średnio o 20° dla formamidu, a mniejszy o 61° w przypadku dijdometanu. Jest to oczywiste ponieważ cząsteczki cieczy wysoko polarnej są mniej przyciągane przez makrocząsteczki PCV, które mają stosunkowo niską polarność.

Inne wyniki badań zaczerpnięte z literatury przedstawiono w podrozdziale 5.6.10 łącznie z analizą badań własnych. Pomierzone kąty zwilżania są podstawą do obliczeń swobodnej energii powierzchniowej oraz pracy adhezji, definiujących właściwości adhezyjne.

2.3. Swobodna energia powierzchniowa

2.3.1. Swobodna energia powierzchniowa hydrofobizowanych materiałów budowlanych

SEP jest jedną z wielkości termodynamicznych opisujących stan równowagi atomów w warstwie powierzchniowej danego materiału. Wartość ta jest charakterystyczna dla każdej substancji. SEP odzwierciedla specyficzny stan nierównowagi w oddziaływaniach międzycząsteczkowych obecnych na granicy faz dwóch mediów. SEP równa jest pracy, która potrzebna jest do utworzenia jednostki powierzchni podczas rozdziału znajdujących się w równowadze dwóch faz w odwracalnym procesie izotermicznym.

$$\gamma = \frac{\partial W}{\partial S} \quad (2.6)$$

gdzie: γ – SEP, ∂W – praca potrzebna do utworzenia powierzchni, ∂S – pole utworzonej powierzchni.

SEP jest to także siła styczna do powierzchni cieczy, która działa na jednostkę długości obrzeża powierzchni cieczy. Jednostką SEP w układzie SI jest mJ/m² lub N/m. Na ogół SEP maleje liniowo wraz ze wzrostem temperatury [172, 359].

Pierwszą teorią, która wyjaśniała wpływ oddziaływania międzyfazowego na adhezję poprzez granicę faz była teoria Deryaguina, Landau, Verweya i Overbeeka – DLVO:

$$\Delta E^{TOT} = \Delta E^{LW} + \Delta E^{EL} + \Delta E^{AB} + \Delta E^{Br} + \dots \quad (2.7)$$

gdzie:

ΔE^{TOT} – całkowita swobodna energia powierzchniowa, ΔE^{LW} – udział oddziaływań Lifshitz – Van der Waalsa, ΔE^{EL} – udział wynikający z elektrostatycznej warstwy podwójnej, ΔE^{AB} – udział wynikający z teorii kwasozasadowej Lewisa, ΔE^{Br} – udział wynikający z ruchów Browna, itd.

Adhezja pomiędzy cząsteczkami cieczy, a podłożem występuje, jeżeli ΔE^{TOT} ma wartość ujemną, tzn. jeśli siły pomiędzy nimi są siłami przyciągającymi. W celu ponownego rozdzielenia obu ciał należy wykonać określoną pracę, tzw. pracę adhezji.

Oprócz napięcia powierzchniowego, zwilżalności oraz swobodnej energii powierzchniowej istotną rolę w technologii środków impregnujących, zwłaszcza w stosowaniu powłok hydrofobowych, odgrywa praca adhezji. Miarą adhezji jest praca, jaka przypada na jednostkę powierzchni, którą należy wykonać, aby rozłączyć stykające się

ze sobą ciała. W praktycznych badaniach inżynierskich, przez adhezję należy rozumieć siłę połączenia dwóch warstw np. materiału z powłoką hydrofobową i wodą. Na podstawie SEP można wyznaczyć pracę adhezji, która umożliwi oszacowanie przyczepności wody do powłok hydrofobowych. Na zwilżalność wpływa napięcie powierzchniowe oraz SEP zarówno podłoża, jak i powłoki hydrofobowej. W literaturze znajdują się publikacje na temat zależności pomiędzy zwilżalnością, napięciem powierzchniowym oraz właściwościami adhezyjnymi warstw wierzchnich [131, 179, 234, 354, 493]. Energia adhezji równa się pracy adhezji:

$$\Delta\gamma = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} = W_{AB} \quad (2.8)$$

Obliczenie pracy adhezji dla dwóch ciał stałych jest niemożliwe, natomiast dla układu dwufazowego dwóch cieczy lub ciała stałego i cieczy jest już możliwe. Praca adhezji dla takiego układu ciało stałe – ciecz opisana jest równaniem:

$$W_A = \gamma_s + \gamma_l - \gamma_{sl} = \gamma_l(1 + \cos\theta) + \Pi_o \quad (2.9)$$

gdzie:

θ – kąt zwilżania, γ_s – SEP ciała stałego, γ_l – SEP cieczy, γ_{sl} – SEP międzyfazowa faz ciało stałe – ciecz, Π_o – ciśnienie powierzchniowe spowodowane adsorpcją par cieczy.

Według Dupré [131] żeby rozdzielić ciecz od ciała stałego należy wykonać następującą pracę:

$$W_A = \gamma_s + \gamma_l - \gamma_{sl} \quad (2.10)$$

Praca adhezji dla odwracalnego i izotermicznego procesu to zmiana swobodnej energii połączenia adhezyjnego lub praca odwracalna wykonana na jednostkę powierzchni połączenia adhezyjnego mająca na celu rozdzielenie powierzchni styku w wyniku działania sił rozdzielających [493].

Główną metodą wyznaczania SEP jest pomiar kąta zwilżania powierzchni cieczą, na podstawie którego należy wyliczyć SEP jedną z dostępnych metod. Dostępne są inne techniki wyznaczania SEP, takie jak chromatografia gazowa, badania zmian w sieci krystalicznej, metoda pełzania, pomiary przyczepności i adsorpcji, metody kalorymetryczne, jednakże porównania między różnymi metodami są często trudne do opisanie [65]. Graniczne kąty zwilżania można wyznaczyć stosując m.in. metodę pomiaru ciśnienia kapilarnego w materiałach [38]. Inne znane z literatury metody wyznaczania krytycznego napięcia powierzchniowego to m.in. metoda frakcjonowanej flotacji powierzchniowej opracowana przez D.W. Fuerstenaue i współpracowników [158]. Jednak pomimo wielu technik wyznaczania SEP, określenie kątów zwilżania jest jednym z najczęściej stosowanych rozwiązań, ze względu na prostą i tanią procedurę eksperymentalną.

Charakterystyka właściwości powierzchni, a zwłaszcza SEP jest uznawana za kluczowy parametr potrzebny do zrozumienia mechanizmu zjawisk powierzchniowych [338]. SEP jest wynikiem siły przyciągania między cząsteczkami znajdującymi się

w warstwie powierzchniowej i w objętości materiału [96]. Wartość SEP ma duże znaczenie również w produkcji powłok przeciwko graffiti, w których pożądane ograniczenie SEP można uzyskać przez wprowadzenie OH-funkcyjnego silikonu zmodyfikowanego dodatkiem poliakrylanu. Najwyższy spadek SEP powłok poliuretanowych można uzyskać przez wprowadzenie struktur apolarnych zawierających np. fluoropolimery, politetrafluoroetylen [237]. Poprzez chemiczną modyfikację SEP pomiędzy stykającymi się fazami można uzyskać kąty zwilżania wodą na poziomie 120°. Tworzenie nanokompozytów przy zastosowaniu poliuretanu z silseskwioksanem (POSS) również może zmniejszyć wartość SEP [417]. Powyższe przykłady są dowodami na duże znaczenie SEP w procesie tworzenia poliuretanowych tworzyw sztucznych, które spełniają wymagania współczesnej inżynierii materiałowej.

Innym obszarem ważnym z punktu widzenia napięcia powierzchniowego jest oddziaływanie między szalunkiem i zaczynem cementowym. Ponieważ powierzchniowa warstwa mieszanki betonowej jest strefą krytyczną o wysokim wskaźniku w/c, zawierającą pęcherzyki powietrza, istotne jest zrozumienie podstawowych zjawisk, które wpływają na jakość powierzchni. Związane jest to z doбором odpowiednich materiałów eliminujących tego typu wady. Możliwa jest kontrola, czy pęcherzyki powietrza są bliżej powierzchni deskowania, czy wewnątrz świeżej mieszanki betonowej, na podstawie oceny SEP złożonego systemu trójfazowego: powietrza, zaczynu cementowego i szalunku [97, 372].

Badania SEP zostały opisane między innymi w pracach [69, 98, 179, 237, 374], w których obliczano SEP powłok silanowych metodą Owensa-Wendta. Wartości SEP były następujące: silanów $\gamma_s = 23 \text{ mJ/m}^2$, trietoksy-silanów $\gamma_s = 42 \text{ mJ/m}^2$. Powłoki polimerowe i poliuretanowe uzyskały wartości SEP w przedziale 21–45 mJ/m² [237]. Podobne wyniki uzyskano w pracy dla alkilo-alkoksy-silanów. H. Kaczmarek i in. [213] wykazali, że wartości SEP powłok PCV zmieniają się w czasie. Na początku badania SEP wynosiła około 48 mJ/m², następnie rosła z upływem czasu i po 10 s wynosiła średnio 69,75 mJ/m². L. Courard, A. Garbacz i in. [98] badali SEP mieszanek cementowych modyfikowanych żużlem wielkopieczowym i wypełniaczami wapiennymi. Mieszanki z żużlem uzyskały większą SEP niż mieszanki z cementem portlandzkim, która osiągnęła największą wartość równą 73,5 mN/m. Wraz z upływem czasu (do 25 dni) następuje zwiększenie energii powierzchniowej mieszanek z żużlem wielkopieczowym, podczas gdy SEP mieszanek cementowych spada.

W literaturze można spotkać prace na temat zastosowania cienkich powłok silanowych, na różnych podłożach w celu modyfikacji ich ostatecznych własności zwilżających [81, 137, 442]. Na podstawie danych literaturowych dotyczących energii powierzchniowej materiałów hydrofobizowanych można stwierdzić, że badania te są nieliczne, co zresztą również zauważył G. Cappelletti i in. [69]. G. Cappelletti i in. [69] przebadali dziewięć różnych powłok hydrofobowych na bazie silanów, siloksanów, chlorosilanów i innych. Porównano wartości SEP obliczone trzema różnymi metodami. Uzyskane wartości SEP nie były większe niż 42 mJ/m² w większości przypadków, natomiast nie więk-

szere niż 23,5 mJ/m² dla octadecyltrichlorosilanu. Mahadik i in. [281] opisali możliwość zmian swobodnej energii powierzchniowej wysoko porowatych aerożeli krzemionkowych za pomocą związków hydrofobowych trimetylochlorosilanu i heksametylodisilazanu. Janssen i in. [197] określili wartości SEP szeregu dostępnych w handlu silanów zdolnych do samotworzenia monowarstwy hydrofobowej, natomiast I. Maners [285] badał SEP różnych polimerów na bazie polisilanu, badając wpływ podstawienia alkilu/arylu na wartości SEP. Na podstawie tych rozważań, wydaje się możliwe tworzenie zmodyfikowanych siloksanów o wyższej lub niższej wartości SEP, których zwilżalność może się istotnie zmienić. Taka możliwość modyfikacji SEP cienkich warstw hydrofobowych będzie miała istotny wpływ na wzrost obszarów ich zastosowań, w szczególności w ochronie porowatych powierzchni budowlanych.

2.3.2. Metody obliczania swobodnej energii powierzchniowej

Główne metody określania SEP superhydrofobowych powłok zostały sformułowane przez Neumanna, Wu, Owensa i Wendta, Zismana i Foxa, Fowkesa, Van-Ossa-Chaudhury-Gooda [16, 493]. Metoda Zismana sprawdza się dobrze na niepolarnych powierzchniach. Powierzchnie polimerów, które zostały opisane w monografii mają charakter polarny, a więc w tym przypadku SEP obliczona metodą Zismana nie jest odpowiednia [374]. Metoda Owensa-Wendta jest powszechnie stosowana do określania energii powierzchniowej materiałów kompozytowych [359, 491].

Równanie Younga [69, 234, 374, 495] i mierzona wartość kąta zwilżania stanowią podstawę obliczania SEP materiałów budowlanych i powłok polimerowych. Równanie Younga po zmodyfikowaniu przyjmuje postać:

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cos \theta_l \quad (2.11)$$

gdzie:

γ_s – sumaryczna wartość SEP, γ_{sl} – SEP międzyfazowa faz ciało stałe-ciecz,

γ_l – SEP cieczy pomiarowej, θ – kąt zwilżania cieczy.

Aby wyznaczyć za pomocą równania Younga swobodną energię powierzchniową ciał stałych należy znać wartości napięcia międzyfazowego. Ponieważ nie ma metody, która pozwoliłaby na zmierzenie napięcia międzyfazowego, wykorzystać można zdefiniowane przez różnych autorów empiryczne zależności pomiędzy napięciem międzyfazowym, a napięciem powierzchniowym ciał stałych i cieczy [234, 495].

Całkowita wartość SEP (γ_s) jest wyznaczana jako suma jej składowej polarnej i dyspersyjnej:

$$\gamma_s = \gamma_s^p + \gamma_s^d \quad (2.12).$$

Składowa polarna jest to suma składowych pochodzących od oddziaływań między cząsteczkami, m.in. polarnych, indukcyjnych, wodorowych, kwasowo-zasadowych, po-

mijając dyspersyjne. Oddziaływania dyspersyjne stanowią natomiast składową dyspersyjną swobodnej energii powierzchniowej [491].

W literaturze można znaleźć różne wartości γ_l cieczy pomiarowej i jej składowych. Należy zauważyć, że ma to wpływ na uzyskanie różnych wartości liczbowych przy obliczaniu SEP materiałów. Autorzy pracy [359] podają następujące wartości poszczególnych składowych SEP (mJ/m²) wody destylowanej: $\gamma_w = 72,8$, $\gamma_w^p = 50,7$ i $\gamma_w^d = 22,1$, podczas gdy autorzy innych prac [2, 87, 199, 355, 400, 495] podają inne wartości: $\gamma_w = 72,8$, $\gamma_w^p = 51,0$ i $\gamma_w^d = 21,8$. Ponadto, różne wartości składowych SEP można znaleźć nie tylko dla wody, ale też innych cieczy np. dla diiodometanu [69, 199, 495]: $\gamma_d = 50,8$, $\gamma_d^p = 2,3$ i $\gamma_d^d = 48,5$ i [2]: $\gamma_d = 50,8$, $\gamma_d^p = 1,3$ i $\gamma_d^d = 49,5$ [359], natomiast Rossi [355] podaje, że składowa dyspersyjna i całkowita wartość SFE są sobie równe i wynoszą $\gamma_d = \gamma_d^d = 50,8$, wówczas składowa polarna wynosi zero. W literaturze można znaleźć odmienne wartości SEP gliceryny [69, 355]: $\gamma_g = 62,7$, $\gamma_g^p = 41,5$ i $\gamma_g^d = 21,2$ oraz na podstawie [87, 400] $\gamma_g = 64,0$, $\gamma_g^p = 30,0$ i $\gamma_g^d = 34,0$.

Poniżej opisano popularne metody wyznaczania SEP ciał stałych, z których cztery pierwsze wykorzystano do dalszych obliczeń.

a) metoda Neumanna

W modelu Neumanna do wyznaczenia SEP użyto równania [179, 199, 234, 307, 374]:

$$\cos \theta_w = \left[e^{-0,000125(\gamma_s - \gamma_w)^2} 2 \sqrt{\frac{\gamma_s}{\gamma_w} - 1} \right] \quad (2.13),$$

gdzie: γ_s – całkowita wartość SEP, γ_w – SEP wody destylowanej, θ_w – kąt zwilżania wody.

W metodzie tej nie stosuje się poszczególnych składowych dyspersyjnych i polarnych SEP. Wynik może być wyliczony na podstawie np. metody Newtona [179]. W metodzie Neumanna nie jest wymagane stosowanie dwóch lub trzech cieczy pomiarowych, co związane jest z brakiem podziału na niezależne składowe SEP [374, 495]. Do analiz przyjmuje się zazwyczaj wodę destylowaną.

b) metoda Fowkesa

Badania Fowkesa głównie dotyczyły układów dwufazowych, zawierających jeden z materiałów – ciecz lub ciało stałe, w którym występują jedynie oddziaływania dyspersyjne [374]. Fowkes ograniczając się tylko do takich układów, określił równanie dla ciała stałego i cieczy [149, 179, 495]:

$$\gamma_l (\cos \theta_l + 1) / 2 = (\gamma_l^d)^{1/2} (\gamma_s^d)^{1/2} + (\gamma_l^p)^{1/2} (\gamma_s^p)^{1/2} \quad (2.14),$$

gdzie: γ_s^p – polarna składowa SEP badanego materiału, γ_s^d – dyspersyjna składowa SEP badanego materiału.

W metodzie tej nie można zastosować dwóch cieczy o wysokiej składowej polarnej SEP. W pierwszej kolejności należy wykonać pomiar kąta zwilżania danego ciała cieczą

polarną np. wodą destylowaną. Na podstawie metody Fowkes'a, wyznaczenie SEP możliwe jest przy wykorzystaniu cieczy niepolarnej o składowej polarnej $\gamma_l^p = 0$, wówczas dyspersyjna składowa γ_l^d przyjmuje całkowitą wartość γ_l . Taką cieczą dyspersyjną może być na przykład diiodometan.

W tym przypadku, podstawowe równanie redukuje się do postaci:

$$\gamma_l (\cos \theta_l + 1)^2 / 4 = \gamma_s^d \quad (2.15).$$

W kolejnym kroku należy zastosować ciecz, która ma zarówno składową dyspersyjną jak i niedyspersyjną napięcia powierzchniowego, na przykład wodę.

Używając γ_w^p , γ_w^d i γ_s^d obliczoną ze wzoru (2.15), można wyliczyć na podstawie (2.14) składową polarną SEP ciała stałego:

$$\left[\frac{\gamma_w (\cos \theta_w + 1) / 2 - (\gamma_w^d)^{1/2} (\gamma_s^d)^{1/2}}{(\gamma_w^p)^{1/2}} \right]^2 = \gamma_s^p \quad (2.16).$$

c) metoda Owensa-Wendta

Owens i Wendt [323,374] zaproponowali zmianę teorii Fowkesa przyjmując, że suma wszystkich oddziaływań z wyjątkiem γ_s^d jest oddziaływaniem polarnym, a nie jak zaproponował Fowkes dyspersyjnym.

Metoda Owensa-Wendta oparta jest o takie same założenia matematyczne, jak metoda Fowkesa. Inny natomiast jest przebieg obliczeń wartości SEP. We wzorze (2.14) występują dwie niewiadome i jest on niewystarczający do wyznaczenia wartości SEP i jej składowych. Należy zastosować dwie ciecze o dużej składowej polarnej, np. woda destylowana $\gamma_w^p = 51,0 \text{ mJ/m}^2$ i gliceryna $\gamma_g^p = 41,5 \text{ mJ/m}^2$.

Teoria Owensa-Wendta oparta jest na dwóch fundamentalnych równaniach, które opisują interakcje pomiędzy ciałami stałymi a cieczami. Do wyznaczenia poszczególnych składowych SEP metodą Owensa-Wendta zastosowano następujące równania [234, 323, 358, 359, 374,495]:

– składowa dyspersyjna SEP

$$\gamma_s^d = \frac{\gamma_g (\cos \theta_g + 1) - \gamma_w (\cos \theta_w + 1) \sqrt{\frac{\gamma_g^p}{\gamma_w^p}}}{2 \left(\sqrt{\gamma_g^d} - \sqrt{\frac{\gamma_g^p \gamma_w^d}{\gamma_w^p}} \right)} \quad (2.17)$$

– składowa polarna SEP

$$(\gamma_s^p)^{1/2} = \frac{\gamma_w(\cos\theta_w + 1) - 2\sqrt{\gamma_s^d\gamma_w^d}}{2\sqrt{\gamma_w^p}} \quad (2.18)$$

gdzie: γ_g – SEP gliceryny, γ_g^d – dyspersyjna składowa SEP gliceryny, γ_g^p – polarna składowa SEP gliceryny.

d) metoda Wu

Wu również zastosował podział SEP na dwie składowe [179, 234, 374, 462], opracowując bardziej skomplikowaną metodę średniej harmonicznej przy użyciu dwóch cieczy o dużej składowej polarnej np. wody i gliceryny.

Zastąpił on w metodzie Owensa-Wendta człon $2\sqrt{\gamma_s^d\gamma_w^d}$, który stanowi średnie geometryczne składowych γ_s^d , γ_w^d oraz człon $2\sqrt{\gamma_s^p\gamma_w^p}$, który stanowi średnie geometryczne składowych γ_s^p , γ_w^p średnimi harmonicznymi tych składowych [495]. Wówczas równanie przyjmuje postać:

$$\gamma_l(\cos\theta_l + 1) = 4\left(\frac{\gamma_s^d\gamma_l^d}{\gamma_l^d + \gamma_s^d} + \frac{\gamma_s^p\gamma_l^p}{\gamma_l^p + \gamma_s^p}\right) \quad (2.19),$$

która najczęściej rozwiązywana jest numerycznie. Niemniej jednak można rozwiązać je analitycznie stosując równanie kwadratowe z niewiadomą γ_s^d :

$$A(\gamma_s^d)^2 + B\gamma_s^d + C = 0 \quad (2.20).$$

Aby zmniejszyć stopień złożoności formuł zastosowano następujące podstawienia:

$$\varphi = 1 + (\gamma_g^d - \frac{1}{4}(\cos\theta_g + 1)\gamma_g) \left(\frac{\gamma_w^p - \gamma_g^p}{\gamma_w^p\gamma_g^p} \right),$$

$$\omega = \gamma_g^d \left(1 - \frac{1}{4}(\cos\theta_g + 1)\gamma_g \right) \left(\frac{\gamma_w^p - \gamma_g^p}{\gamma_w^p\gamma_g^p} \right),$$

$$A = \left(\frac{1}{4}(\cos\theta_w + 1)\gamma_w - \gamma_w^d \right) \varphi - \frac{1}{4}(\cos\theta_g + 1)\gamma_g + \gamma_g^d \quad (2.21).$$

$$B = \frac{1}{4}(\cos\theta_w + 1)\gamma_w\gamma_w^d\varphi + \left(\frac{1}{4}(\cos\theta_w + 1)\gamma_w - \gamma_w^d \right) \omega - \frac{1}{4}(\cos\theta_g + 1)\gamma_g(\gamma_w^d + \gamma_g^d) + \gamma_w^d\gamma_g^d$$

$$C = \frac{1}{4}(\cos\theta_w + 1)\gamma_w\gamma_w^d\omega - \frac{1}{4}(\cos\theta_g + 1)\gamma_g\gamma_w^d\gamma_g^d,$$

e) metoda Ossa-Chauhury'ego-Gooda (vOCG)

Podobnie jak w metodzie Owensa-Wendta, van Oss, Chadhury and Good [320, 321] zastosowali podział SEP na dwie składowe. Pierwsza składowa to składowa Lifshitz-van der Waalsa γ^{LW} , czyli energia powierzchniowa związana z oddziaływaniami (dyspersyjnymi, polarnymi i indukcyjnymi) dalekiego zasięgu, druga składowa krótkiego zasięgu γ^{AB} , to energia powierzchniowa związana z oddziaływaniami kwasowo-zasadowymi (wg teorii Lewisa) [495].

Wzór na całkowitą wartość SEP przedstawia się następująco [179]:

$$\gamma_s = \gamma^{LW} + \gamma^{AB} = \gamma^{LW} + 2\sqrt{\gamma^+ \gamma^-} \quad (2.22).$$

Składowa kwasowo-zasadowa γ^{AB} równa się $2(\gamma^+ \gamma^-)^{\frac{1}{2}}$, przy czym symbole γ^+ oraz γ^- oznaczają odpowiednio składową kwasową i zasadową.

Autorzy sformułowali równanie:

$$\gamma_s = (1 + \cos \theta_l) \gamma_l = 2(\sqrt{\gamma_l^{LW} \gamma_s^{LW}} + \sqrt{\gamma_l^+ \gamma_s^-} + \sqrt{\gamma_l^- \gamma_s^+}) \quad (2.23)$$

z trzema niewiadomymi: γ^{LW} , γ^+ , γ^- , do rozwiązania którego konieczne jest rozwiązanie układu trzech równań liniowych. W przypadku zastosowania jednej cieczy niepolarniej $\gamma_{l1}^+ = \gamma_{l1}^- = 0$, powyższe równanie upraszcza się i γ_s^{LW} można wyznaczyć w dość łatwy sposób. W tym celu należy wykonać pomiary kątów zwilżania przy użyciu trzech cieczy pomiarowych, w tym dwóch cieczy polarnych i jednej niepolarniej. Metoda ta budzi kontrowersje i liczne spory dotyczące interpretacji wyników. W metodzie tej nie zawsze można uzyskać jednoznaczne wyniki, które uzależnione są od wyboru zastosowanych trzech cieczy pomiarowych [236].

f) metoda oparta na pomiarach histerezy kąta zwilżania

Metoda należy do najnowszych metod obliczania wartości SEP materiałów [82]. Metoda ta polega na pomiarach kąta napływu θ_a i kąta cofania θ_r cieczą o znanej całkowitej wartości γ_l . Wartość SEP analizowanej powierzchni można określić na podstawie równania:

$$\gamma_s = \frac{\gamma_l (\cos \theta_r + \cos \theta_a) (1 + \cos \theta_a)^2}{(1 + \cos \theta_r)^2 - (1 + \cos \theta_a)^2} \quad (2.24).$$

W metodzie tej uwzględniono zjawisko adsorpcji na granicy dwóch faz. Przyjęto, że kąt zwilżania występujący we wzorze Younga jest kątem napływu cieczy:

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cos \theta_a \quad (2.25),$$

wówczas wartość SEP γ_{sf} ciała stałego z uwzględnieniem adsorpcji, występującej w czasie pomiaru θ_r , można obliczyć następująco:

$$\gamma_{sf} = \gamma_{sl} + \gamma_l \cos \theta_r \quad (2.26).$$

Przyjęto również zależność pomiędzy wartościami γ_{sf} i γ_{sl} :

$$\gamma_{sf} = \gamma_{sl} + \pi \quad (2.27),$$

gdzie: π to równowagowe ciśnienie błonki rozplywającej się cieczy pomiarowej.

Metoda ta zależy od zastosowanej cieczy, pomiarów kąta napływu θ_a oraz kąta cofania θ_r cieczy. Zatem wyniki SEP zależą od wyboru cieczy pomiarowej, podobnie, jak we wcześniej omówionych metodach.

Zjawiska, a zwłaszcza zależności matematyczne opisujące ilościowo wzajemne oddziaływania między ciałami oraz względne ograniczenia zastosowania poszczególnych metod nie są jeszcze w pełni poznane [69, 83]. Znane z literatury metody obliczania SEP powierzchni materiałów na podstawie mierzonych kątów zwilżania różnią się założeniami. Z tego powodu ostateczne wartości SEP badanej powierzchni materiału wyliczane różnymi metodami i przy zastosowaniu różnych cieczy pomiarowych nie są sobie równe. Najtrudniejszym elementem, który ma znaczący wpływ na dokładność otrzymanych wyników jest precyzyjny pomiar kąta zwilżania, zwłaszcza przy zastosowaniu kilku cieczy pomiarowych. Jeszcze trudniejsza sytuacja występuje wtedy, gdy badania SEP dotyczą materiałów z modyfikowaną warstwą wierzchnią. W zależności od rodzaju modyfikacji zmianie ulega skład chemiczny i struktura powierzchni materiału np. po hydrofobizacji. Powoduje to zmiany oddziaływań międzyfazowych, które wpływają na wartości SEP obliczanej odmiennymi metodami [495].

3. Hydrofobizacja, metody hydrofobizacji oraz związki stosowane w budownictwie

3.1. Wprowadzenie

Hydrofobizacja – (z greckiego) hydro – woda, phóbos – strach. Na całym świecie używanie związków krzemooorganicznych do hydrofobizacji jest bardzo popularne. Stosuje się je już od ponad 40 lat jako środek zabezpieczający przed zawilgoceniem [214]. Trwałość budowli zdecydowanie zależy od ochrony przed korozją spowodowaną m.in. zawilgoceniem. W tym przypadku najlepszym sposobem, aby chronić budynek przed działaniem wody pochodzącej z opadów atmosferycznych, deszczu, śniegu jest hydrofobizacja [280, 289]. Hydrofobizację stosuje się również do ochrony ścian przed czynnikami atmosferycznymi, powstawaniem plam na fasadzie, a także w celu zwiększenia trwałości ścian. W pracach [107, 336] pokazano, że hydrofobizacja może też chronić obiekty znajdujące się na terenach uprzemysłowionych, gdzie występuje w atmosferze duże stężenie toksycznych gazów i zanieczyszczeń. Dzięki hydrofobizacji materiał nabiera własności hydrofobowych [107, 415] – zwiększa się napięcie powierzchniowe na granicy między wodą i materiałem impregnowanym odpowiednim preparatem. Jednakże materiał narażony na ciśnienie hydrostatyczne, np. napierającej wody gruntowej, czy gromadzącej się na płaszczyznach poziomych jak korona murów, gzymsy, tarasy, nie można zabezpieczyć w ten sposób. Hydrofobizacja nie zakłóca dyfuzji pary wodnej kondensującej się wewnątrz materiału [20, 61, 275].

Jak pokazano w pracach [61, 332] hydrofobizację można stosować również jako zabezpieczenie muru przed wietrzeniem – utrzymuje ona stabilność spoiwa w materiałach i zachowuje więźność strukturalną [61].

Wdrożenie przepisów na podstawie dyrektywy UE 2006/32 /WE3 z dnia 17 maja 2006 r., nakłada na Polskę obowiązek podjęcia odpowiednich działań, które mają na celu zmniejszenie zużycia energii końcowej w budynkach począwszy od 1 stycznia 2008 r. Końcowe zużycie energii w polskich gospodarstwach domowych skupia się głównie na ogrzewaniu budynków – 31% do 71% całkowitego zużycia energii [518]. Dane zawarte w literaturze wskazują, że końcowy popyt energetyczny Polski dla centralnego ogrzewania [413] wynosi około 41,5%. Istotny czynnik, który powoduje wzrost zużycia energii jest związany bezpośrednio lub pośrednio z obecnością wilgoci w ścianach zewnętrznych [267]. Zbyt dużo wilgoci ma negatywny wpływ na zdrowie ludzi i jest powodem przecenienia zużycia ciepła w porównaniu do wzrostu przewodności cieplnej przegrody zewnętrznej. Wilgoć jest jednym z głównych czynników wpływających nie tylko na jakość powietrza, komfort cieplny i zużycie energii, ale również na trwałość materiałów budowlanych. Głównym celem poprawy parametrów ogrzewania obiektów budowlanych jest zminimalizowanie wartości współczynnika przewodnictwa cieplnego $[W/m\cdot K]$, który jest bezpośrednio związany ze spadkiem wymiany ciepła przez przegro-

dy zewnętrzne budynku. Za problem wilgotnych ścian odpowiada skraplająca się woda w przegrodach [348], która następnie jest przenoszona w głąb ściany. Badania wykonane w [407] potwierdziły, że problem ten szczególnie dotyka ścian piwnic. Konsekwencją takiej sytuacji może być rozwój korozji chemicznej i biologicznej, a także wyższe koszty eksploatacji budynku [206, 409].

Obecnie do hydrofobizacji stosuje się związki krzemoorganiczne i polimery [123, 126]. Preparaty silikonowe stosowane w procesie hydrofobizacji są najskuteczniejsze i najbezpieczniejsze. Związki krzemoorganiczne – siloksany lub żywice metylo-silikonowe [141, 426] są najczęściej używane jako środki hydrofobizacji betonu. Alkilo-krzemiany potasu, alkoksylilany, uwodnione siloksany i siloksany w postaci wodorotlenku służą jako środki hydrofobizujące. Alkilo-krzemiany potasu są dostępne jedynie w postaci silnie alkalicznej (pH = 14) – roztworze wodnym. Inne związki są rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych. Impregnaty na bazie rozpuszczalników o dużej zawartości lotnych związków organicznych (LZO) odgrywają istotną rolę wśród preparatów hydrofobizujących. Ze względu na wysoką skuteczność, stosowanie ich jest korzystne w porównaniu z preparatami wodnymi [88, 105, 157, 479].

Hydrofobizacja jest skuteczna tylko wtedy, gdy uzyskana jest krytyczna głębokość wnikania środka hydrofobowego. Penetracja materiału przez środek hydrofobowy zależy od: czasu kontaktu między preparatem a powierzchnią materiału, reaktywności chemicznej stosowanych preparatów, rodzaju rozpuszczalnika i lepkości roztworu [21]. Preparaty wodne narażone na długotrwałe oddziaływanie czynników niszczących takich jak wilgoć, mróz i zasolenie, nie stanowią skutecznej ochrony przed korozją. Ze względu na niską sprawność hydrofobizacji preparatów rozpuszczalnych w wodzie, zaleca się, aby powtórzyć procedurę co rok lub co kilka lat [21, 122].

Niedawne badania dowodzą, że najgłębsza penetracja struktury materiałów porowatych możliwa jest w przypadku preparatów hydrofobowych na bazie małocząsteczkowych oligomerów alkilo-alkoksy-siloksanowych, a najmniejsza penetracja jest w przypadku polimerów oraz preparatów rozpuszczalnych w wodzie [21, 157].

Szereg czynników wpływa na skuteczność hydrofobizacji m.in.: skład chemiczny, struktura i nasiąkliwość podłoża, jego wilgotność, stopień zanieczyszczenia powierzchni, technika i ilość wprowadzenia preparatu, jego właściwości, stężenie, lepkość, a także rodzaj rozpuszczalnika [60]. W zależności od głębokości penetracji preparatów w głąb podłoża można mówić o hydrofobizacji powierzchniowej lub strukturalnej. W pracach [125, 367, 415] pokazano, że nie wolno hydrofobizować zasolonego podłoża. Następuje wtedy przesunięcie się strefy krystalizacji soli w głąb materiału, a konsekwencją tego jest łuszczenie i odpadanie warstw powierzchniowych [125, 415]. Na skuteczność hydrofobizacji znacząco wpływa struktura porów, ponieważ od niej zależy zdolność cieczy i gazów do penetracji w głąb oraz przepływ cieczy w strukturze. Hydrofobizacja nie może zakłócać dyfuzji pary wodnej, ponieważ jeżeli zgromadzona woda zostanie zamknięta w strukturze podczas ujemnych temperatur, powiększając swoją objętość może zniszczyć materiał.

Poziom zawilgocenia materiału ma duży wpływ na przyczepność powłok na bazie związków krzemooorganicznych do podłoża. Jeżeli w porach znajduje się nadmiar wody, blokuje to wnikanie preparatów [107]. W związku z tym zalecane jest wykonanie hydrofobizacji na podłożach suchych lub o dopuszczalnej wilgotności. Z czasem adhezyja się osłabia. Główną przyczyną są zmiany temperaturowe, krystalizacja soli i innych czynników korozyjnych. Na osłabienie powłoki wpływ ma również dawka promieniowania pochłonięta przez nią [244].

W celu wydłużenia cyklu życia obiektów budowlanych prowadzono liczne badania wpływu zastosowania wodoszczelnych membran, powierzchniowych okładzin oraz środków uszczelniających takich jak: polimery, modyfikowany polimerami beton lub zaprawa, blokery porów, silikony, wypełniacze liniowych porów.

Badania wpływu środowiska na przyczepność materiałów hydroizolacyjnych stosowanych w warstwie betonu asfaltowego wykonane przez Xu i in. [467], wykazały, że wytrzymałość szczepna zmniejsza się w temperaturze wyższej niż 160°C. Liu i in. [268] pokazali, że jeżeli temperatura waha się pomiędzy 3°C a 40°C, uszkodzenia pojawiają się w miejscu połączenia środka hydrofobizującego z materiałem. W związku z tym konieczne jest rozważenie zwiększenia wytrzymałości wodoodpornej warstwy w podwyższonej temperaturze. W pracy [143] udowodniono, że wykonanie na placu budowy membran przeciwwodnych wpływa niekorzystnie na ich skuteczność – maksymalny odstęp pomiędzy wykonaniem, a nałożeniem środka hydrofobowego to 30 min. W celu zwiększenia wytrzymałości szczepnej, membrany przeciwwodne powinny być wykonywane przy wilgotności wynoszącej ok. 1%, jednakże najlepsze przyleganie można osiągnąć przy wilgotności 0% [263]. Wraz ze wzrostem wilgotności siły adhezyjne zmniejszają swoją wartość [143]. Badania [64] pokazały, że ceramiczne materiały zabezpieczone stearynianem glinu w lotnym rozpuszczalniku wykazują własności wodoszczelne, jednak tracą je dość szybko. Aby przeciwdziałać temu zjawisku zaczęto stosować związki zawierające krzem, w celu przedłużenia żywotności powłoki wodochronnej [424].

Związki krzemooorganiczne w istotny sposób poprawiają wodoodporność [327, 345]. McCarter [291] udowodnił, że próbki zabezpieczone silanem i siloksanem wykazywały odporność na cykliczne suszenie i zwilżanie. Próbki poddane działaniu czterech różnych preparatów z tej samej rodziny związków nie okazały się całkowicie wodoodporne po dłuższym okresie czasu [55, 208]. Christodoulou i in. [89] także doszli do takiego wniosku. Zaprawy zabezpieczone siloksanem wykazały lepszą odporność na działanie wody kapilarnej, jednakże przepuszczalność pary wodnej nie została zakłócona poprzez zabezpieczenie [286]. Badania [451] wniosły, iż dodatek włókien bazaltowych poprawił właściwości wodoodporne betonowych pomostów. Co więcej wodoodporność może być poprawiona poprzez wykorzystanie polimerów [326]. Franzoni i in. [155] pokazali, że związki silikatowe mogą skutecznie zabezpieczyć przed dostawianiem się wody oraz chlorków w strukturę materiału. Zostało to poparte przez Toutanji i in. [435], którzy przetestowali skuteczność związków polimerowych w agresywnym środowisku. W porównaniu z niektórymi środkami powłokowymi poliuretanowa i epoksydowa

żywica posiada dużo lepsze wyniki biorąc pod uwagę zabezpieczenie przed wchłanianiem wody, przepuszczalność chlorków i dyfuzję, a także odporność na ataki chemiczne [9]. Wilgoć i ciśnienie hydrostatyczne może negatywnie wpływać na siłę wiązania niektórych polimerowych powłok [447]. W pracy [265] dowiedziono, że próbki betonu, które zostały zabezpieczone powłokowo 'na sucho' uległy zniszczeniu po roku przebywania w roztworze kwasu siarkowego. Horgnies i in. [186] oraz Courard i in. [160] udowodnili, iż interakcja pomiędzy powierzchnią materiału, a środkiem hydrofobizującym wpływa na stopień adhezji. Jeżeli siły adhezyjne są bardzo duże mogą całkowicie zablokować wchłanianie wody [228]. Badania wykonane w [8] pokazały, że skuteczność hydrofobizacji zmniejsza się z czasem. Zwykle im głębiej preparat wnika w podłoże, tym wyższa jego skuteczność [113]. Głębokość penetracji zależy od stosunku wodno-cementowego, wieku, rodzaju aplikacji, porowatości kruszywa, warunków dojrzewania przed i po zastosowaniu środków oraz stopnia nasycenia [188, 207, 489].

Vries [448] dowiódł, że penetracja chlorków spada o 80% w betonie, który został zabezpieczony środkami na bazie krzemu. Ale nie jest brany pod uwagę wpływ wilgoci na efektywność dodatków – jeżeli powierzchnia jest wilgotna podczas nanoszenia powłoki zabezpieczającej penetracja chlorków nieznacznie się zmniejsza [39]. Niektóre powierzchniowe środki uszczelniające nieznacznie zmniejszają absorpcję wody, która działa na powierzchnię pod wyższym ciśnieniem [299]. W pracy Diamanti i in. [121] pokazali, że powłoki na bazie cementu z polimerami stawiają skuteczny opór biorąc pod uwagę dyfuzję chlorków i przenikanie wody w głąb betonu.

Zwilżalność betonu za pomocą cieczy, które zawierają składniki korozyjne ma duże znaczenie w praktyce i związane jest z własnościami adhezyjnymi betonu, jak również z powłokami ochronnymi stosowanymi w odniesieniu do jego powierzchni. Niektóre zabiegi impregnacji nie tylko samego betonu, ale włókien w nim zawartych opisane w literaturze obejmują obróbkę plazmą [142], kwasami i innymi związkami chemicznymi [269, 270] są w stanie modyfikować włókna i beton, zmieniając szorstkość, polarność i inne właściwości powierzchni [331]. Impregnaty powierzchniowe mogą powodować reakcje międzyfazowe pomiędzy włóknami polipropylenowymi i cementową matrycą. W monografii zaproponowano zatem badania w celu określenia efektywności hydrofobizacji oraz jej wpływu na kąt zwilżania betonów m.in. z włóknami polipropylenowymi, ponieważ w literaturze brak podobnych opracowań.

Badania w pracach [293, 375] pokazały, że tylko środki poliuretanowe mogą skutecznie zapobiegać dyfuzji chlorków w porównaniu do innych środków powierzchniowych z tej samej grupy rodzajowej. Dotychczasowe badania nie skupiały się na wpływie temperatury i starzenia się materiału na skuteczność środków wykorzystywanych do zabezpieczenia powierzchni. Jones i in. [209] oraz Xingxin i in. [465] pokazali, że wcześniej wymienione czynniki mają wpływ na efektywność niektórych dodatków. Inne badania porównywały użycie preparatów na bazie organicznych i wodnych rozpuszczalników i udowodniły, że są one bardziej skuteczne [351]. Wyniki badań pokazują, że epoksydowe materiały uszczelniające skuteczniej blokują wchłanianie wody przez ma-

teriał i nie blokują dyfuzji gazu. Jednakże Nolan i in. [314] wykazali, że silanowe środki hydrofobizujące zmniejszają wchłanianie wody w strefie powierzchniowej betonu.

Doniesiono również, że gęstość materiałów określa skuteczność hydrofobizacji [423]. Podłoża z niskim wskaźnikiem wodnocementowym mają zazwyczaj niską absorpcję wody. Przeciwnie, stwierdzono, że niektóre powłoki powierzchniowe na bazie związków krzemooorganicznych (silanów) okazały się bardziej skuteczne jeżeli ich wskaźnik w/c był wysoki [480], co potwierdzono w innym badaniu [17].

Domieszki na bazie silanów okazały się być bardziej efektywne, niż powierzchniowe zabezpieczenie powierzchni materiału podłoża. Domieszki wpływają doskonale na wodoodporność, ale niestety wpływają na obniżenie wytrzymałości na ściskanie nawet o 10% [478, 488]. Kombinacja różnych dodatków w obrębie tej samej grupy rodzajowej może wpłynąć obiecująco na wodoodporność [168, 469]. W pracy [59] pokazano, że użycie cementów z popiołami lotnymi może poprawić wodoszczelność do 50%. Co również zostało potwierdzone w [422].

Ohama i in. [318] w swoich badaniach pokazali, że modyfikowana polimerami zaprawa lub beton są wytwarzane, aby zrównoważyć ograniczenia zwykłych materiałów, takie jak niska wytrzymałość na rozciąganie, niska wytrzymałość wiązania do podłoża (remonty), duży skurcz podczas wysychania oraz niską odporność chemiczną. Beton modyfikowany polimerami jest przeważnie używany podczas remontów, jednakże nie stosuje się go w nowych konstrukcjach [150]. Najczęściej stosowane betony polimero-cementowe są modyfikowane za pomocą styrenu-butadienu kopolimeru, polimerów akrylowych i żywicy epoksydowej [103].

M. Najduchowska i P. Pichniarczyk [305] przebadali skuteczność hydrofobizacji zapraw gipsowych i cementowych, w których zastosowano jako domieszkę: roztwór żywicy metylosilikonowej, czteroetoksylsilan, cztero-metoksylsilan, dwumetylo-dwuetyoksylsilan, metylo-trójetoksylsilan, metylo-trój-metoksylsilan, polimetylo-hydrosiloksan, polidwumetylo-siloksan, polihydro-siloksan. Autorzy wykazali, że zastosowanie roztworu żywicy metylosilikonowej przyczyniło się do zmniejszenia nasiąkliwości i zwiększenia wytrzymałości w stanie pełnego zawilgocenia zapraw gipsowych, przy zachowaniu korzystnych właściwości fizycznych w suchym stanie [305].

Warto zauważyć, że nie wszystkie betony z dodatkiem polimerów mogą oprzeć się cyklicznemu zamrażaniu i rozmrażaniu, ich skuteczność zależy od sposobu przygotowania [460]. Można również manipulować dawkami polimerów w celu zwiększenia nośności produktu końcowego [452]. Nie wszystkie domieszki można jednak stosować w środowisku morskim [334].

Badania potwierdzają, że modyfikowane polimerami zaprawy są dobrymi materiałami, które powstrzymują wodę, jak również hamują wchłanianie i przepuszczanie chlorków [64, 113, 208, 263]. Sun i in. [411] ustalili również, że skuteczność izolacji waha się w obrębie danej grupy produktów jednego rodzaju. W niektórych badaniach stwierdzono, że jakkolwiek wzrost dawki polimerów prowadzi do zmniejszenia przepuszczalności, niezależnie od typu polimeru [279].

Przy użyciu siloksanów jako domieszki do mieszanki betonowej można wpłynąć na mikrostrukturę betonu [185]. W badaniach [290, 484] pokazano, że wytwarzanie zaprawy przez zastosowanie domieszek cementowych i silanu znacznie zmniejsza przepuszczalność i poprawia odporność na kwas. Niektóre organiczne domieszki potrafią chronić przed karbonatyzacją [473]. Zostało to udowodnione również w badaniach Xie i in. [464]. Skuteczność niektórych domieszek zbadano pod względem porowatości [347]. Absorpcja wody określana jest jako parametr krytyczny w ocenie skuteczności hydrofobizacji materiałów budowlanych [317].

M. Kaszyńska [223] w swojej pracy zwróciła uwagę na niekorzystne zjawisko odciągania wody w procesie hydratacji przez kruszywo lekkie. Metodą zapobiegającą temu zjawisku jest powlekanie kruszywa mleczkiem cementowym. Zabieg ten zmniejsza absorpcję wody przez kruszywo oraz zwiększa gęstość ziaren kruszywa, co ma znaczący wpływ na wytrzymałość betonów. Nową technologią jest pokrywanie kruszywa warstwą impregnatu, która powoduje zamykanie porów kruszywa i blokuje wnikanie wody do wnętrza ziaren przy jednoczesnym zachowaniu przyczepności ziaren do matrycy cementowej.

Obecnie dobrze wiadomo, że podczas oddziaływania powierzchni hydrofobowych z wodą, pomiędzy powierzchnią wody i ciała stałego istnieją spore odległości utrudniające przyciąganie. Oddziaływanie hydrofobowe do końca nie jest jeszcze wyjaśnione, kilku autorów wiąże ten efekt z obecnością nanopęcherzyków [14]. W ostatnich latach obserwuje się gromadzenie dowodów na istnienie nanopęcherzyków na hydrofobowych powierzchniach z wodą, wbrew przewidywaniom, że takie małe pęcherzyki powinny szybko rozpuszczać się z powodu wysokiego ciśnienia wewnętrznego. Nanopęcherzyki powierzchniowe są przedmiotem zainteresowania wśród naukowców ze względu na ich potencjalne znaczenie w hydrofobizacji, mikrofluidyzacji i adsorpcji na powierzchniach hydrofobowych [482]. Mimo że jeszcze nie wyjaśniono, zarówno mechanizmu formowania nanopęcherzyków, czy też ich termodynamicznej stabilności, uznano ślady ich istnienia w wielu zjawiskach, takich jak rozpuszczenie dużych substancji polarnych [274], w formowaniu białka [315] i różnych minerałach [258]. Badania w [144, 365] pokazały, że użycie nanotechnologii korzystnie może wpłynąć na rozwój inżynierii materiałowej. Obecnie skierowano uwagę na ten temat, rozpoczynając badania w zakresie skutków stosowania nanocząstek w połączeniu z różnymi spoiwami. Mają one na celu monitorowanie ich wpływu na właściwości, które powodują niszczenie betonu [365]. Ponadto stwierdzono, że żywica o niskiej masie cząsteczkowej i nanogлина wykazały dobrą skuteczność hydrofobizacji. Pomimo wszystkich potencjalnych korzyści w pracy [421] wspomniano, że badania związane z nanotechnologią w budownictwie są jeszcze na etapie tworzenia. Nanozwiązki krzemooorganiczne dodane do cegieł elewacyjnych, płytek i zapraw poprawiają ich własności hydrofobowe [289, 483]. Woo i in. [457] dowiedli, że nano kompozyty silanu i gliny tworzą lepszą barierę przed wilgocią niż czysty silan. W swoich badaniach Hou i in. [189] oraz Hou i in. [190] pokazali, że postać koloidalna nano krzemu poprawia odporność materiału

na wchłanianie wody w podwyższonej temperaturze do 50°C i przy wyższym stosunku wodno-cementowym do 0,6. Wyniki badań dowodzą, że niektóre nanomateriały mogą zwiększyć wytrzymałość na ścislenie oraz odporność na promieniowanie ultrafioletowe [204, 259]. Na przykład diament był używany jako doskonały wypełniacz kompozytów, nawet w skali nano [300]. Kryształy nanomateriałów na bazie węgla były stosowane jako substancje lub składniki ściernie powłok ze względu na swoje niezwykle właściwości mechaniczne. Jak doniesiono w [15] zastosowanie zawiesiny kryształów nanowęgla jako środka hydrofobizującego nie zostało jeszcze przebadane. Jednakże, jak pokazano w pracach [260, 481], materiały na bazie nanowęgla były używane w superhydrofobowych powierzchniach ze statycznymi kątami zwilżania wody od 150° do 164,40°. W badaniach Behlera i in. [45] zostały zastosowane cienkie przezroczyste polimerowe powłoki kompozytowe z wysoką zawartością diamentu. Kompozyty polimerowe, które powodują poprawę właściwości termicznych i mechanicznych produkowane są przy użyciu nano diamentu [282, 306, 382]. W stosunku do konwencjonalnego zastosowania chemikaliów, procesy biologiczne mogą być stosowane w celu zmniejszenia przepuszczalności wody w betonie [416]. Okazało się, że dzięki technice ultradźwiękowej można zmniejszyć porowatość materiałów i polepszyć własności hydrofobowe [175].

Wyboru preparatów hydrofobowych dokonuje się na podstawie zaleceń producentów, jak również na podstawie artykułów naukowych. W artykule [148] zalecano żywicę epoksydową do hydrofobizacji zapraw wapiennych. W pracy L. Falchi [139] przedstawiono badania hydrofobizacji zapraw wapiennych z trzema rodzajami wapna, użyto siloksanów i organosiloksanów w wodnej emulsji.

Tabela 3.1 przedstawia przegląd środków do hydrofobizacji oraz kryteriów służących do oceny ich skuteczności na podstawie analizy zagranicznej literatury.

Dane umieszczone w Tabeli 3.1 wyraźnie świadczą o bardzo dużym zainteresowaniu badaczy hydrofobizacją betonu zwykłego, zdecydowanie mniejsze zainteresowanie odnotowano betonem polimerowym i zaprawami. Równie niewielka ilość prac naukowych skoncentrowała się na wyrobach ceramicznych. Na podstawie przeglądu literatury (Tab. 3.1) wykazano, że do poprawy własności hydrofobowych materiału jako domieszka, w ponad trzydziestu pracach, uwzględniono wpływ roztworu silanu, piętnastu – roztworu siloksanu, ośmiu – polimeru akrylowego i styrenu z butadienem, w nielicznych pracach do badań zastosowano epoksydową żywicę poliuretanową, poliuretan, związki zawierające krzemiany, materiały uzupełniające z dodatkiem cementu, kopolimer etyleny z octanem winylu oraz nanoditlenek krzemu.

Tabela 3.1. Przegląd środków hydrofobowych oraz kryteriów służących do oceny ich skuteczności

		Środki do hydrofobizacji								
		polimer styrenowo-akrylowy	styren z butadienem	lateks	poliester	poliuretan	materiał z nano cząsteczkami węgla	nano ditlenek krzemu	dodatek cementowy	kopolimer etylenu z octanem winylu
Cegła ceramiczna	1									
	2									
	3					[345]		[483]		
	4									
	5				[186]					
	6							[483]		
	7									
Zaprawy cementowe i wapienno-cementowe	1									
	2							[259]		[27*, 28*, 226*]
	3		[343,473]	[266,343]				[193, 255]		[341, 475]
	4		[343]							[343]
	5									
	6									
	7	[129]							[131, 287]	
Beton polimerowy	1									
	2									
	3	[455]	[4,457, 475]	[266,463]						[473]
	4									
	5									
	6									
	7	[129, 423]	[423]						[129]	
Beton zwykły i WW	1		[268,467, 486]			[160]				
	2									
	3								[257, 325]	
	4				[209]	[375,447]			[327]	[465]
	5				[186]	[265,447]				
	6									
	7					[143]				

1 – adhezja, 2 – dyfuzja pary wodnej, 3 – test absorpcji kropli wody, 4 – test chlorkowy, 5 – test z zastosowaniem kwasów
6 – statyczny kąt zwilżania, 7 – brak danych o zastosowanym kryterium. Prace autorki zaznaczono symbolem*.

Tabela 3.1cd. Przegląd środków hydrofobowych oraz kryteriów służących do oceny ich skuteczności

		Środki użyte do hydrofobizacji					
		silan	siloksan	krzemian	polimer akrylowy	uretan epoksydowy	
Cegła ceramiczna	Kryterium oceny skuteczności hydrofobizacji	1					
		2	[25*,26*,29*,33*]	[25*,26*,29*,33*]			
		3	[25*,26*,29*,33*,459,485]	[25*,26*,29*,33*]	[345]		
		4					
		5					
		6	[29*,33*,459,485]				
		7	[422,424]				
Zaprawy cementowe i wapienno-cementowe	Kryterium oceny skuteczności hydrofobizacji	1					
		2	[35*,255]	[35*,453]			
		3	[8,35*,193,255,459]	[8,35*,453]			
		4					
		5					
		6	[457]				
		7					
Betony polimerowe	Kryterium oceny skuteczności hydrofobizacji	1					
		2					
		3					
		4					
		5					
		6					
		7	[423]	[423]			
Betony zwykłe i WW	Kryterium oceny skuteczności hydrofobizacji	1					
		2	[24*,30*,31*,123,311]	[24*,30*,31*,123,453]	[121]	[121,314]	[314]
		3	[13,18,24*,30*,31*,40,123,146,191,192,196,257,283,296,311,376,400,482]	[24*,30*,31*,40,57,123,191,196,283,296,376,400,453]	[123,188,290,437]	[116,123,311,376,449,482]	[123,311,449,482]
		4	[18,40,57,91,123,196,276,296,310,313,375,399,481,490]	[40,57,123,196,276,296,376,400]	[123,290,437]	[116,123,210,311,376,449,467,482]	[123,210,311,449,467,482]
		5			[290,437]	[447]	[121,447]
		6	[24*,30*,31*,311]	[24*,30*,31*,486]	[435]	[314]	[314]
		7		[411]			[143]

1 – adhezja, 2 – dyfuzja pary wodnej, 3 – test absorpcji kropli wody, 4 – test chlorkowy, 5 – test z zastosowaniem kwasów
6 – statyczny kąt zwilżania, 7 – brak danych o zastosowanym kryterium. Prace autorki zaznaczono symbolem*.

Ponadto, w trzech pracach zastosowano lateks. Inne nanomateriały, takie jak nanocząstki na bazie węgla zakończone grupami wodoru lub alkilu były znane jako środki hydrofobizujące, które mogą być stosowane do polepszania wodoszczelności betonu [302].

W oparciu o Tabelę 3.1 można zauważyć, że hydrofobizacja za pomocą materiału zawierającego nanocząsteczki węgla nie została opisana w pracy naukowej, chociaż posiada on potencjał jako środek wodoodporny.

W celu oceny skuteczności różnych dodatków przeprowadza się badania adhezji, dyfuzji pary wodnej, absorpcji kropli wody, statycznego kąta zwilżania, jak również przeprowadza się test chlorkowy oraz test z zastosowaniem kwasów.

Badanie absorpcji kropli wody jest badaniem najczęściej stosowanym wśród naukowców, na podstawie Tabeli 3.1 aż trzydziestu ośmiu autorów zastosowało tę technikę. Oprócz badania absorpcji wody, niektórzy przeprowadzili test z zastosowaniem kwasów i badanie statycznego kąta zwilżania. Ponadto dane literaturowe wskazują, że ponad dwudziestu autorów wykonało test chlorkowy, tylko czterech przeprowadziło próbę adhezji i badanie dyfuzji pary wodnej.

Na podstawie badań przeprowadzonych zgodnie z normą ASTM D 4541 [497], stwierdzono, że przyczepność środka hydrofobizującego wzrosła, gdy temperatura otoczenia wzrosła do 40°C [268]. Badania w [268] wykazały, że zwiększenie ilości natryskiwano materiału hydrofobowego do 1,3 l/m² poprawia wytrzymałość adhezyjną. Obniżenie wskaźnika w/c mieszanki betonowej powoduje zmniejszenie pochłaniania wody do 98,96% w porównaniu z próbką kontrolną [447]. Głębokość penetracji wody spadła o 94%. W pracy [457] stwierdzono ponadto, że nanocząsteczkowe środki hydrofobowe zwiększają statyczny kąt zwilżania wodą do 142°. Kryterium stosowanym do oceny hydrofobowości jest statyczny kąt wody, którego wartość musi przekraczać 90° [279]. Według badań w pracy [455] hydrofobizacja zmniejsza o 94% głębokość wnikań chlorków.

Wodoodporne domieszki są stosowane w różnych obszarach budownictwa m.in. budynkach, budowach morskich, konstrukcjach hydraulicznych, mostach, tunelach, materiałach ceramicznych, konstrukcjach podziemnych i konstrukcjach morskich. Analizując Tabelę 3.1 można zauważyć, że w ponad sześćdziesięciu artykułach naukowych autorzy koncentrują się na konstrukcji budynku, a tylko pięciu autorów na konstrukcjach morskich [9, 113, 114, 351, 375], tyle samo autorów koncentruje się na strukturach podziemnych [80, 186, 265, 476]. W dziesięciu pracach skupiono się na impregnacji przeciwwodnej mostów [40, 57, 145, 259, 264, 283, 311, 332, 469, 488], a w dziewięciu na materiałach budowanych niestrukturalnych [19, 192, 193, 255, 342, 423, 425, 458, 484]. Uwagę zwrócono na hydrofobizację fasad [262], konstrukcji przybrzeżnych [489], tuneli [89] i struktur hydraulicznych [121].

Pomimo szerokiego zakresu przeprowadzonych badań nadal istnieje potrzeba oceny skuteczności hydrofobizacji materiałów powszechnie znanych, takich jak cegła i beton. Jednakże wraz z rozwojem inżynierii materiałowej i pojawianiem się nowych materiałów budowlanych takich, jak: fibrobeton z kilkoma rodzajami włókien, materiały zawie-

rające odpady np. osady ściekowe, żużel paleniskowy, piaski formierskie, czy zaprawy lekkie, które są bardzo porowate i narażone na korozję, badania nad skutecznością hydrofobizacji muszą być uzupełnione.

3.1. Definicje, klasyfikacja i charakterystyka związków krzemoorganicznych stosowanych w hydrofobizacji

3.1.1. Charakterystyka związków krzemoorganicznych

Związki krzemoorganiczne są to związki organiczne zawierające trwałe wiązania krzem-węgiel (C-Si), mogą również występować wiązania krzem-azot lub krzem-siarka. Chemia krzemoorganiczna zajmuje się badaniem ich właściwości i reaktywności. Większość związków krzemoorganicznych wykazuje podobieństwo do zwykłych związków organicznych: są bezbarwne, hydrofobowe i stabilne. Związki krzemoorganiczne znalazły swoje zastosowanie w wielu dziedzinach życia człowieka. W budownictwie bardzo przydatne są ich cechy, które pozwalają na zabezpieczenie materiałów budowlanych przed wilgocią. Badania w pracach [123, 126, 167, 214] potwierdziły, że bardzo dobrze chronią powierzchnie materiałów przed wnikaniem wody, jak również są niezastąpione przy zabezpieczaniu materiałów porowatych, gdyż posiadają zdolność łatwej ich penetracji [122, 125]. Związki krzemoorganiczne właśnie dzięki tej właściwości są w ostatnich latach coraz częściej stosowane do celów konserwatorskich [21, 229], ponieważ wchłonięte przez materiał są następnie hydrolizowane przy obecności wody do silanoli, a następnie w reakcji kondensacji polimeryzują tworząc polimer. Utworzony polimer przyczynia się do wzrostu wytrzymałości impregnowanego materiału. Jak również preparaty oparte na związkach krzemoorganicznych są bardziej przyjazne naturalnym kamieniom ze względu na podobieństwo do budowy krzemionki i krzemianów występujących w naturalnych i sztucznych skałach.

W większości związków krzemoorganicznych krzem jest czterowartościowy. Wiązania węgiel-krzem w porównaniu z wiązaniami węgiel-węgiel są dłuższe (186 pm w porównaniu z 154 pm) i słabsze porównując energię dysocjacji wiązania: 451 kJ/mol (Si-C), 607 kJ/mol (C-C). Wiązanie C-Si jest nieco spolaryzowane w kierunku węgla z powodu jego większej elektroujemności. Wiązanie Si-C można rozdzielić łatwiej niż typowe wiązania C-C. Wiązania Si-O są znacznie silniejsze, niż w przypadku typowego pojedynczego wiązania C-O. Związki krzemoorganiczne, które posiadają w swojej budowie rozgałęziony łańcuch krzemowy wykazują małą trwałość, inaczej jest w przypadku związków zawierających łańcuchy i siatki wiązań -Si-O-Si-. Wiązania siloksanowe Si-O-Si oraz wiązania krzemowęglowe Si-C-Si są podstawowymi wiązaniami polimerów krzemoorganicznych [275]. Łańcuch polisiloksanowy (-O-Si-O-Si-O-) jest główną strukturą preparatów opartych na związkach krzemoorganicznych, a budowa podstawników w tych związkach wpływa na różnorodność układów przestrzennych, jakie mogą się wytworzyć z podstawowych łańcuchów.

Najważniejszymi grupami związków krzemooorganicznych są: alkilosilany i arylosilany (metylosilan CH_3SiH_3 , tetrafenylosilan $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Si}$), fluorowcosilany (metylotrichlorosilan CH_3SiCl_3), silanole (silanol H_3SiOH), siloksany (heksame-tylodisiloksan $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$), sililoaminy (trisililoamina $(\text{H}_3\text{Si})_3\text{N}$, estry sililowe (octan trimetylosililu $(\text{CH}_3)_3\text{SiOOCCH}_3$).

Istnieje wiele preparatów krzemooorganicznych stosowanych do hydrofobizacji m.in.: mieszaniny siloksanowo-silanowe, fluorosilany, emulsje żywic silikonowych, emulsje silanowe, silikoniany, silany.

Wielkość cząsteczek silanów, siloksanów i żywic silikonowych jest najistotniejszym czynnikiem, który wpływa na szybkość i głębokość penetracji środków hydrofobizujących. Silany są związkami monomerycznymi o masie cząsteczkowej 178, siloksany to oligomery o 400–600, żywice silikonowe należą do polimerów, a ich masa cząsteczkowa to 2000–3000 [415].

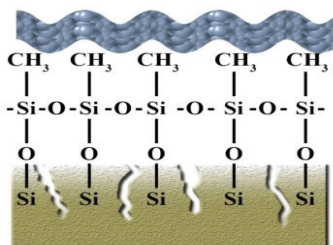
Wśród związków krzemooorganicznych wyróżniamy: monomery oraz oligomery polimery. Między sobą różnią się ilością atomów krzemu w cząsteczce. Podział monomerów ze względu na ilość grup funkcyjnych przedstawiono w Tabeli 3.2.

Tabela 3.2. Podział monomerów ze względu na liczbę grup funkcyjnych

Liczba grup funkcyjnych	Wzór	Charakterystyka
jednofunkcyjne	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R} - \text{Si} - \text{R} \\ \\ \text{R} \end{array}$	<ul style="list-style-type: none"> • posiadają jedną grupę reaktywną, zdolną do tworzenia dwusiloksanów, • są wykorzystywane do zakańczania łańcuchów polisiloksanów
dwufunkcyjne	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{X} - \text{Si} - \text{X} \\ \\ \text{R} \end{array}$	<ul style="list-style-type: none"> • posiadają dwie grupy reaktywne i dwa rodniki węglodorowe • tworzą polimery liniowe
trójfunkcyjne	$\begin{array}{c} \text{X} \\ \\ \text{R} - \text{Si} - \text{X} \\ \\ \text{X} \end{array}$	<ul style="list-style-type: none"> • posiadają trzy grupy reaktywne, • wyniku polikondensacji grup reaktywnych otrzymywane są polimery przestrzennie usieciowane
czterofunkcyjne	$\begin{array}{c} \text{X} \\ \\ \text{X} - \text{Si} - \text{X} \\ \\ \text{X} \end{array}$	<ul style="list-style-type: none"> • posiadają cztery grupy reaktywne • grupy reaktywne mogące wchodzić w reakcję tworząc polimery usieciowane przestrzennie

R – rodnik alkilowy lub aryłowy, X – podstawnik, którym może być F, Cl, Br, J, grupa alkoksylowa, aryloksylowa lub acetoksylowa

Podczas nanoszenia preparatów krzemooorganicznych na powierzchnie materiału wiążą one z mineralnym podłożem swoją częścią nieorganiczną Si-O-Si. Powoduje to kierowanie na zewnątrz niezwilżalnych przez wodę grup hydrofobowych (Rys. 3.1) [214, 275].

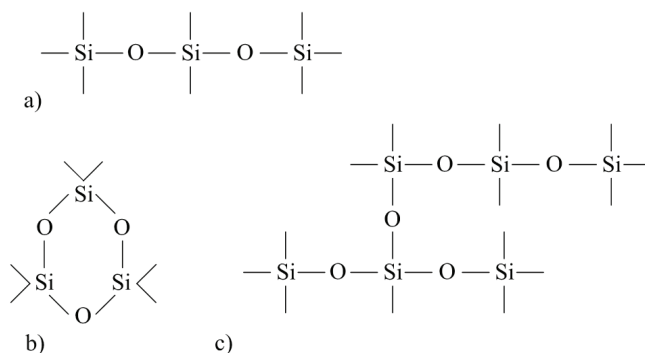


Rys. 3.1. Zasada działania związków krzemooorganicznych: CH_3 - grupy hydrofobowe, Si - O - Si - grupy polarne [126]

Monomery w swojej cząsteczce posiadają jeden atom krzemu. Polimerem natomiast jest wielocząsteczkowy związek powstały z połączenia prostych cząsteczek tzw. monomerów o niskim ciężarze cząsteczkowym. Umownie przyjmuje się, że makromolekułą nazywa się cząsteczkę, która zawiera co najmniej 2000 atomów połączonych wiązaniami kowalencyjnymi.

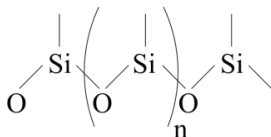
Do wytwarzania i wzmacniania preparatów hydrofobizujących w większości przypadków używane są monomery. Ulegają one hydrolizie samoczynnie lub w obecności katalizatora. Możemy je podzielić ze względu na rodzaj wiązania i liczbę grup funkcyjnych. Wśród monomerów wyróżnia się monomery zawierające wiązanie Si-C: alkilo- i atylochloresilany, alkilo- i arylosilany oraz wiązanie Si-O-C-: aloksy- i aryloksy-silane, aloksy- i aryloksychloresilany, aloksy- i aryloksysilany [436].

Polimery i oligomery dzielą się na związki o wiązaniu Si-Si oraz na związki o wiązaniu Si-O-Si czyli siloksany (Rys. 3.2).



Rys. 3.2. Podział siloksanów: a) łańcuchowe, b) pierścieniowe, c) rozgałęzione

Polisiloksany (Rys. 3.3) są wielocząsteczkowymi związkami utworzonymi poprzez połączenie atomów krzemu i tlenu, gdzie wolne atomy krzemu łączą się z rodnikami organicznymi.



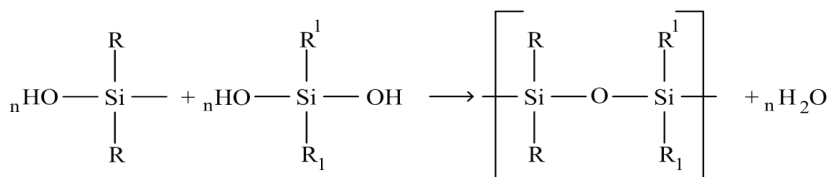
Rys. 3.3. Budowa polisiloksanów

Otrzymuje się je z monomerów, które oprócz związanych z atomami krzemu grup organicznych zawierają również inne reaktywne podstawniki (np. atomy chlorowców). Reaktywne podstawniki łatwo ulegają oderwaniu, a cząsteczki monomerów łączą się, tworząc polisiloksany organiczne [353]. Polisiloksany są substancjami pośrednimi między produktami organicznymi, a nieorganicznymi. Polisiloksany stanowią najistotniejszą grupę polimerów. Biorąc pod uwagę właściwości hydrofobowe przypominają parafinę. Im większy podstawnik alkilowy, tym wyższa zdolność niezwilżalności tych związków przez wodę. Jednakże wielkość podstawnika wpływa na siły przyczepności, dlatego też nie stosuje się substancji, które mają większy podstawnik niż propyloxy.

Wyróżnia się trzy etapy powstawania polisiloksanów: powstawanie silanoli w wyniku hydrolizy, polikondensacja i powstawanie polisiloksanu oraz odparowywanie rozpuszczalników. Rodzaj monomerów, warunki hydrolizy oraz polikondensacji wpływają na właściwości otrzymywanych związków polimerycznych. Tworzą się związki posiadające różne właściwości, budowę, jak również wielkości cząsteczek.

Podział polisiloksanów ze względu na budowę przedstawiono w Tabeli 3.3.

Silikony [-Si(R1)(R2)-O-] (R1, R2 – rodniki alkilowe lub aryłowe) są krzemooorganicznymi polimerami o budowie liniowej, rozgałęzionej, cyklicznej lub usieciowanej. Otrzymuje się je poprzez polikondensację (Rys. 3.4) najczęściej z monomerów: metylo-trichlorosilanu, dimetylodichlorosilanu, metylofenylodi chlorosilanu, difenylo-dichlorosilanu lub fenylotrichlorosilanu. W trakcie polikondensacji siloksanów w sposób równoległy modyfikuje się je, by osiągnąć odpowiednie właściwości użytkowe – zmienia się podstawniki przy atomie krzemu, reguluje się masę cząsteczkową, zmienia się barwę i gęstość oraz dodaje różne substancje chemiczne.



Rys. 3.4. Schemat reakcji polimeryzacji kondensacyjnej siloksanów, gdzie: R oraz R1 – reszta węglowodorowa

Tab. 3.3. Podział polisiloksanów ze względu na budowę

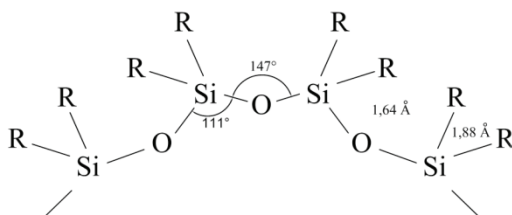
Budowa łańcucha polimeru	Wzór	Charakterystyka
pięścieniowa	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} $	<ul style="list-style-type: none"> • mają postać cieczy lub substancji krystalicznej • niska temperatura wrzenia
prosta	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{O}-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} $	<ul style="list-style-type: none"> • powstają z monomerów dwu- lub trójfunkcyjnych • na ich właściwości ma wpływ długość łańcucha • w cząsteczce znajduje się od kilku do kilku tysięcy atomów krzemu • są cieciami o wzrastającej lepkości, przechodzącymi w elastyczne ciała stałe (polimery)
rozgałęziona	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\dots \text{ itd} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} $	<ul style="list-style-type: none"> • ciecze o wysokiej lepkości • niska temperaturze krzepnięcia
usieciowana	$ \begin{array}{c} \vdots \quad \quad \quad \vdots \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \quad \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{S}_m-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH} \quad \quad \quad \text{CH} \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \quad \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \quad \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{S}_p-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH} \quad \quad \quad \text{CH} \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \quad \quad \text{CH}_2 \\ \vdots \quad \quad \quad \vdots \end{array} $	<ul style="list-style-type: none"> • właściwości fizyczne oraz konsystencja (ciecz, żelazo, twarda masa) zmieniają się w zależności od struktury i ciężaru cząsteczkowego [46] • najbardziej skomplikowana budowa

Silikony występują w postaci cieczy lub ciał stałych. Posiadają bardzo dużo pozytywnych własności: dużą odporność termiczną, trwałość i odporność na działanie czynników atmosferycznych, światła, chemikaliów i mikroorganizmów, odporność na utlenianie, doskonałe własności elektroizolacyjne i antyadhezyjne, hydrofobowość, nie ciemnieją oraz są odporne na zabrudzenia [122].

Charakteryzują się małą swobodną energią powierzchniową oraz ich właściwości fizyczne zmieniają się w bardzo niewielkim stopniu w szerokim zakresie temperatur. Na powierzchni zabezpieczonego materiału tworzą niewidoczną powłokę, a ich mała lepkość powoduje, że wnikają głęboko. Silikony są trudnopalne ponieważ w wyniku ich spalania powstaje krzemionka, która chroni przed dalszym spalaniem [353]. Wadą silikonów jest to, iż posiadają stosunkowo małą wytrzymałość mechaniczną oraz rozpuszczają się w rozpuszczalnikach niepolarnych [122].

Silikony mogą zawierać różne dodatki m.in. wypełniacze, rozpuszczalniki, emulgatory lub wodę, które wpływają na właściwości preparatu na bazie silikonów. Dzięki wiązaniu Si-C do szkieletu siloksanowego dołączają się różne grupy organiczne. Silikony służą do wytwarzania m.in. olei, smarów, żywic, lakierów hydrofobowych, kauczuków oraz środków do impregnacji tkanin.

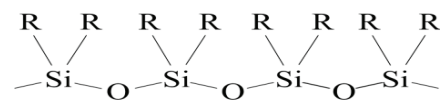
Główny łańcuch polisiloksanów (Rys. 3.5) ma szczególną budowę, dzięki której jest bardzo giętki. Mają na to wpływ długie wiązania krzem-tlen oraz naprzemiennie rozmieszczenie głównych atomów. Pozwala to na swobodną rotację wokół wiązań Si-O oraz Si-C. Długość wiązań Si-O wynosi około 1,64 nm oraz Si-C wynosi blisko 0,188 nm [353]. Minimalizuje to utrudnienia w rotacji wokół wiązań łańcucha, a naprzemiennie ułożone atomy pozwalają na dostosowanie konformacji łańcucha do warunków panujących w otoczeniu. Giętki łańcuch wpływa na właściwości siloksanów oraz na siły międzycząsteczkowe, które w silikonach są małe, ze względu na znaczną odległość pomiędzy łańcuchami polisiloksanów, dlatego też temperatura ma niewielki wpływ na ich właściwości.



Rys. 3.5. Budowa łańcucha siloksanowego

Nieograniczona budowa łańcucha silikonów o silnie polarnych wiązaniach Si-O oraz niepolarnych grupach organicznych połączonych z atomem krzemu wpływa na ich właściwości powierzchniowe. Silikony posiadają amfifilowy charakter. Dzięki temu polisiloksany charakteryzują się dobrą przepuszczalnością par i gazów. Dwojaka natura tych związków krzemooorganicznych pozwala na to, że szybko następuje dyfuzja na

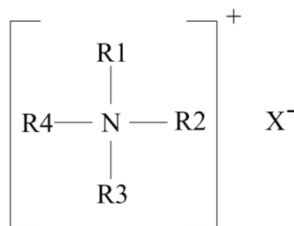
granicy faz. Silikony charakteryzują się małym napięciem powierzchniowym, ponieważ na granicy faz ich łańcuchy mają konformacje odpowiadające minimalnej energii swobodnej powierzchni. Dlatego też silikony tworzą na powierzchni materiału cienkie, silnie przylegające hydrofobowe warstwy [99]. Już pojedyncza powłoka silikonów sprawia, że impregnowany materiał nie wchłania wody. Materiały krzemianowe np. cegła, tynki i inne są bardzo dobrze zwilżalne przez wodę, gdyż napięcie powierzchniowe wody wynosi około 72 mN/m, natomiast krzemianów 73–74 mN/m. W związku z tym wartość graniczna napięcie powierzchniowych wynosi 1–2 mN/m. W wyniku hydrofobizacji związkami krzemooorganicznymi kapilary materiału zostają pokryte warstwą żywicy silikonowej, co powoduje spadek napięcia powierzchniowego do wartości 20–22 mN/m. Napięcie graniczne wynosi wówczas 51–54 mN/m [21].



Rys. 3.6. Konfiguracja łańcucha polisiloksanu na podłożu polarnym [21]

W trakcie impregnacji materiału silikonami grupy polarne wiążą z mineralnym podłożem, a grupy hydrofobowe wypychane są na zewnątrz (Rys. 3.6) [21].

Związki krzemooorganiczne występują także w postaci mikroemulsji, które charakteryzują się transparentnym i termodynamicznie stabilnym układem dyspersyjnym składającym się z fazy olejowej, fazy wodnej, surfaktantu oraz kosurfaktantu, którym zazwyczaj jest alkohol o średniej długości łańcucha węglowodorowego [115]. Cechą charakterystyczną mikroemulsji jest bardzo niska wartość napięcia międzyfazowego, rzędu 10^{-4} – 10^{-2} mN/m, na granicy faz olej – woda, dzięki czemu są to układy termodynamicznie stabilne. W mikroemulsjach emulgator odpowiada za jej utworzenie, a koemulgator sprawia, że powierzchnia zdyspergowanej cząstki ulega „zmiękczeniu” i powstaje sfera o bardzo dużej krzywiznie. Stosuje się do tego celu związki krzemooorganiczne o wzorze przedstawionym na Rys. 3.7.

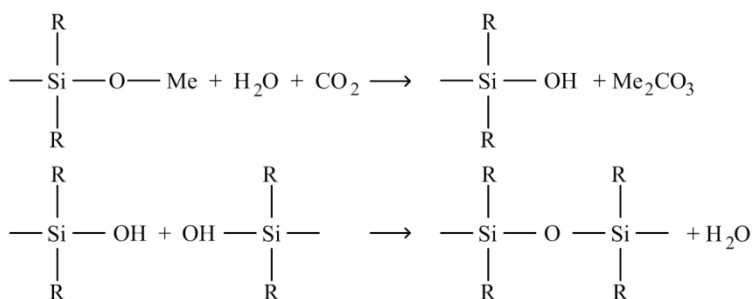


Rys. 3.7. Wzór związków krzemooorganicznych stosowanych jako emulgator i koemulgator w mikroemulsjach, gdzie: R1, R2, R3, R4- podstawnik alkoksy- lub alkiloalkoksylanowy a X- jon chlorkowy Cl⁻ lub octanowy CH₃COO⁻

Wyróżnia się trzy typy mikroemulsji w zależności od charakteru fazy ciągłej i fazy wewnętrznej: typu olej w wodzie (O/W), typu woda w oleju (W/O), podwójnie ciągła – zawierająca, w przybliżeniu, jednakowe ilości wody i oleju oraz dość duże stężenie surfaktantu w układzie. Związki te ulegają hydrolizie, polikondensacji, a następnie przekształcają się w żywice silikonowe. Pełnią one funkcję katalizatora reakcji hydrolizy i polikondensacji, ale jednocześnie dezaktywują się w obecności węglanów, w wyniku czego powstają: sole rozpuszczalne w wodzie, chlorek i octan wapnia.

Mikroemulsje nie tylko przyczyniają się do wytworzenia na powierzchni impregnowanego materiału powierzchni hydrofobowej, ale również przyczyniają się do jego wzmocnienia. Ze względu na to, że mikroemulsje silikonowe są bardzo nietrwałymi substancjami, które w obecności wody ulegają reakcji hydrolizy i polikondensacji, tworząc coraz większe cząsteczki, na rynku występują w postaci koncentratów. Koncentraty te po dodaniu do nich wody zmieniają się w mikroemulsje. Mikroemulsje silikonowe stosuje się jako środki hydrofobizujące do betonu, cegły, porowatej ceramiki, kamienia itp. oraz rozcieńczalniki emulsyjnych farb silikonowych stosowanych na podłożach porowatych. Nie jest zalecane ich stosowanie na podłożach zawierających znaczne ilości węglanów (wapienie) [92].

Najbardziej rozpowszechnionymi związkami krzemooorganicznymi w budownictwie są silikoniany, czyli alkaliczne roztwory oligomerów siloksanowych. Powstają one w wyniku przerwania reakcji polikondensacji poprzez dodanie nadmiaru wodorotlenku sodowego lub potasowego. W pracy [92] pokazano, że silikoniany rozkładają się pod wpływem dwutlenku węgla zawartego w powietrzu, tworząc polisiloksan i odpowiedni węglan (Rys. 3.8).



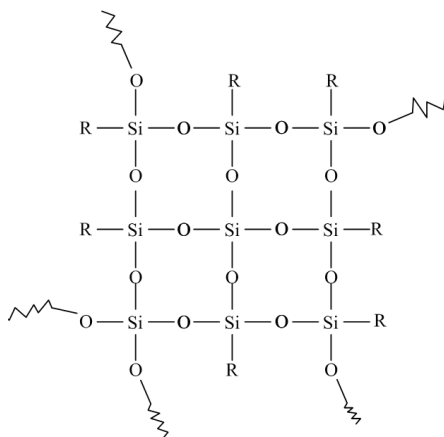
Rys. 3.8. Rozkład silikonianu, gdzie: Me – potas lub sód [92]

W wyniku powolnego procesu kondensacji powstają coraz większe cząstki i tym samym wzrastają własności hydrofobowe materiału. Obecność dwutlenku węgla przyspiesza ten proces, a wodorotlenek wapnia opóźnia go. Do konserwacji zabytków stosowanie silikonianów nie jest wskazane przez niektórych autorów [126, 275], ponieważ mogą one doprowadzić do niszczenia powierzchni materiału. Podczas wyżej wspomnianej reakcji powstaje duża ilość soli rozpuszczalnych w wodzie (głównie węglan sodu lub potasu) – jako produktu ubocznego (Rys. 3.8). Związki te destrukcyjnie

mogą wpływać na materiały, takie jak kamień lub cegła [92]. Badania autorki opisane w rozprawie doktorskiej [21] oraz niniejszej monografii udowodniły, że istnieje możliwość wykorzystania alkalicznych silikonianów do hydrofobizacji opoki wapiastej oraz innych materiałów budowlanych, pomimo powszechnie panującej opinii w środowisku konserwatorskim o zakazie ich stosowania w obiektach zabytkowych. Nie wykazano negatywnego wpływu alkalicznych silikonianów na tworzenie się szkodliwych związków chemicznych w strukturze badanych materiałów.

Wśród wielkocząsteczkowych związków krzemooorganicznych możemy wyróżnić żywice silikonowe, czyli typ silikonu, który zawiera oligosiloksany o ogólnym wzorze: $R_nSiX_mO_y$, gdzie R to grupa alkilowa, zwykle metylowa lub fenyłowa, X to grupa funkcyjna, zwykle H, OH, Cl lub OR. Żywice różnią się między sobą m.in. podstawnikami (zazwyczaj podstawniki alkilowe lub aryłowe), grupami funkcyjnymi związanymi z atomami krzemu, stopniem rozgałęzienia, strukturą przestrzenną. Żywice te tworzą bardzo dużą gamę produktów o różnych właściwościach o masach cząsteczkowych w granicach 1000–100000. W temperaturze pokojowej występują w postaci cieczy, ale jeżeli są usieciowane przypominają w konsystencji żele, albo są litymi elastomerami.

W skład szkieletu siloksanowego żywicy (Rys. 3.9) mogą wchodzić fragmenty linio- we, pierścieniowe, klatkowe oraz sieci o różnej sztywności, powiązaniach i wielkości.



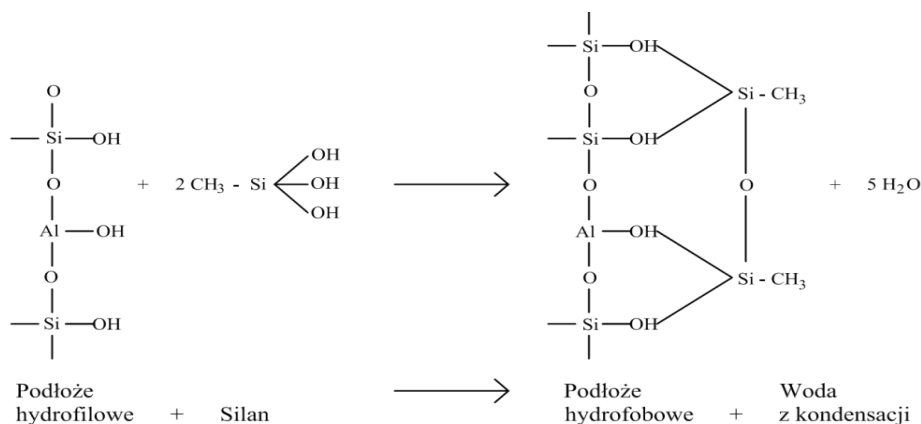
Rys. 3.9. Schemat struktury żywicy silikonowej, gdzie $R = M, OH, H$ [92]

Budowa szkieletu ma wpływ bezpośrednio na właściwości żywic silikonowych. Stopień rozgałęzienia żywic. Stosunek molowy grup organicznych do krzemu oddziałuje na stopień rozgałęzienia żywic.

Żywice silikonowe można podzielić ze względu na ich: przeznaczenie – żywice do hydrofobizacji i środków przeciwprzyczepnych (kleje, żywice lakiernicze, spoiwa do farb), skład – (etylosilikonowe, metylosilikonowe, metylo-fenylo-silikonowe) oraz konsystencję – żywice proszkowe, syropy, dyspersje wodne, roztwory w rozpuszczalnikach organicznych. Z trójfunkcyjnych monomerów takich jak np.: etylochlorosilanu lub fenylochlochlorosilanu otrzymuje się żywiczne środki do hydrofobizacji materiałów budowlanych.

Są one głównie stosowane do impregnacji materiałów porowatych takich jak kamień, tynk, cegła. Konsystencja żywic silikonowych zależy od podstawników organicznych, które związane są z krzemem – wraz ze wzrostem podstawnika alkilowego zwiększa się miękkość żywicy silikonowej, ale też przyczynia się do zwiększonej termoplastyczności. Wraz ze wzrostem usieciowienia i ciężaru cząsteczkowego żywic silikonowych spada ich rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych.

Kolejną grupą związków krzemooorganicznych są pochodne silanu. Reakcja silanowa (Rys. 3.10) prowadząca do powstania hydrofobowego podłoża polega na tym, że wolne grupy hydroksylowe polimeru silanowego łączą się z podłożem.



Rys. 3.10. Reakcja silanowa prowadząca do utworzenia podłoża hydrofobowego [301]

Charakteryzują się centralnie położonym atomem krzemu (Si), połączonym czterema wiązaniami σ z podstawnikami. Silan jest stabilnie zaadsorbowany poprzez kondensację grup hydroksylowych w wyniku wyparcia wody. Na właściwości silanów wpływają ich podstawniki. W Tabeli 3.4 przedstawiono właściwości pochodnych silanów.

W praktyce największe zastosowanie znalazły związki o wzorze ogólnym $R_n\text{SiX}_{4-n}$, gdzie R oznacza atom wodoru, grupę alkilową lub aryłową, natomiast X atom chlorowca lub grupę alkoksyłową R-O-. Cechą pochodnych silanów jest wybiórcza hydroliza, a następnie zachodząca polikondensacja.

W wyniku kontaktu z wodą wiązanie C-X zostaje zniszczone i zastąpione grupą -OH, a wiązania Si-C oraz C-C nie ulegają zniszczeniu. Wiązania Si-OH przejawiają dużą skłonność do kondensacji, w wyniku czego powstają wiązania siloksanowe Si-O-Si.

Hydroliza tetraalkoksylosiloksanów przyczynia się do powstania nietrwałego kwasu ortokrzemowego, który następnie przekształca się w kwas metakrzemowy i krzemionkę. Reakcja ta przyczyniła się do powstania idei wzmocnienia materiałów kamiennych za pomocą „naturalnego spoiwa”. Jednakże jest to proces bardzo trudny, ponieważ proces hydrolizy nie może przebiegać chaotycznie. Reakcja ta musi być sterowana za pomocą odpowiedniego rozpuszczalnika, katalizatora oraz stężenia substancji czynnej.

Tab. 3.4. Właściwości silanów ze względu na rodzaj podstawników

Nazwa	Właściwości
Alkilosilany i arylosilany	<ul style="list-style-type: none"> • trwałe • odporne chemicznie • ciecze lub ciała stałe
Halogenosilany	<ul style="list-style-type: none"> • czyste (bez podstawników) są gazami: tetrafluorosilan, tetrachlorosilan lub cieciami: tetrabormosilan, tetrajodosilan • dość reaktywne • reagują spontanicznie z wodą, kwasami i zasadami
Hydrosilany	<ul style="list-style-type: none"> • nieco mniej reaktywne od halogenosilanów • wiązania Si-H również są wrażliwe na hydrolizę i łatwo podlegają reakcjom z silniejszymi kwasami i zasadami
Silanole	<ul style="list-style-type: none"> • grupy nie posiadają cech silnych elektrofilów, lub nie są szczególnie rozbudowane przestrzennie • ulegają samorzutnej kondensacji z wydzieleniem wody i powstaniem wiązania Si-O-Si • silanole podstawione silnymi elektrofilami lub grupami o dużej budowie przestrzennej są stosunkowo trwałe i poddanie ich kondensacji wymaga drastycznych warunków
Alkoksylany	<ul style="list-style-type: none"> • nie posiadają silnie elektrofilowych lub zawadzonych podstawników • dość reaktywne, mniej niż halogenosilany i silanole • reagują z wodą w warunkach kwasowych lub zasadowych, lecz nie reagują w warunkach obojętnych • w wyniku hydrolizy powstają odpowiednie silanole i alkohole

3.1.2. Powłoki polimerowe nanokompozytowe

Nanomodyfikacja może być jednym z najskuteczniejszych sposobów do kształtowania właściwości materiałów budowlanych, takich jak: drewno, żelbet, beton zgodnie z zasadami zrównoważonego rozwoju [108]. Badania nad zastosowaniem nanotechnologii do hydrofobizacji w budownictwie znajdują się w fazie początkowej. Sanchez i in. [365], jak również L. Czarnecki [105] zwrócili uwagę, że użycie nanotechnologii korzystne może wpłynąć na rozwój inżynierii materiałowej.

Poprzez małego rozmiaru cząstki nanokompozyty mogą poprawiać właściwości materiałów. Dodanie wagowo już 10% polimeru do betonu zwiększa kilkakrotnie jego wytrzymałość na rozciąganie [100]. Na właściwości kompozytów polimerowych wpływają: wielkość powierzchni styku fazy rozproszonej (napelniacza), właściwości fizyko-mechaniczne składników oraz charakter oddziaływań między fazą ciągłą a rozproszoną.

W nanokompozytach przynajmniej jeden składnik rozproszony charakteryzuje się co najmniej jednym wymiarem w skali nanometrycznej 10^{-9} m. Wymiar taki nie powinien przekraczać 500 nm, ale zazwyczaj wynosi poniżej 100 nm. Składnik, który posiada nanometryczne cząstki nazywa się nanonapełniaczem.

Nanokompozyty możemy sklasyfikować na podstawie użytego napełniacza, struktury, składu bądź metody otrzymywania. Stosowane napełniacze mogą mieć różny charakter chemiczny lub budowę. Ze względu na charakter chemiczny możemy je podzielić na nanonapełniacze: mineralne (krzemionka), nanoproszki tlenków metalicznych (cynku, cyny) lub węglowe (fullereny). Do popularnych nanonapełniaczy należą: nanowłókna, nanorurki, nanokrzemionka, krzemiany warstwowe, metale i ich związki, gazy np. w nanopiankach polimerowych. Ze względu na strukturę otrzymanego nanokompozytu wyróżniamy nanokompozyty o strukturze: wtrąceniowej (mikrokompozyty), interkalowanej (regularnej), eksfoliowanej (chaotycznej).

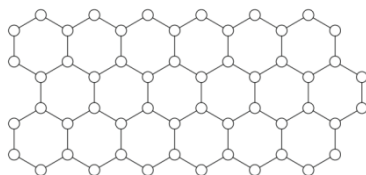
Struktura nanokompozytów może być połączeniem wyżej wymienionych struktur lub też może przybierać formę bardziej złożoną [440]. Metody otrzymywania nanokompozytów można podzielić na trzy główne metody: metoda interkalacji rozpuszczalnikowej, metoda w stanie stopionym oraz metoda polimeryzacji *in situ*. Metoda otrzymywania zależna jest od właściwości nanowypełniacza oraz parametrów fizykochemicznych polimeru.

Nanokompozyty, jeżeli chodzi o skład, mogą tworzyć złożone układy: typu blend, sieci polimerowych lub opierają się na jednej matrycy polimerowej [212].

Nanonapełniacze posiadają wiele istotnych zalet: zwiększoną odporność ogniową, zwiększoną odporność i stabilność cieplną, właściwości barierowe w stosunku do przenikania gazów oraz dużą odporność na rozpuszczalniki, dobre charakterystyki wytrzymałości doraźnej i zmęczeniowej, dużą odkształcalność. Zalety te występują już przy małej ilości nanonapełniaczy w kompozycie i zależą od ich rodzaju, typu polimeru i innych dodatków oraz metod technologicznych użytych do wytwarzania nanokompozytów. Nanowypełniacze i typ polimeru determinują rodzaj zastosowania danego nanokompozytu: konstrukcyjne, funkcjonalne, powłokowe.

Nanowypełniacze możemy podzielić ze względu na:

- charakter chemiczny: nieorganiczne lub organiczne;
- strukturę fizyczną: krystaliczne, amorficzne, wtrącenia gazowe – nanopianki;
- kształt cząstek: 3D – „proszkowe”, 2D – płytkowe, 1D – liniowe (pręcikowe, włókniste, rurkowe).

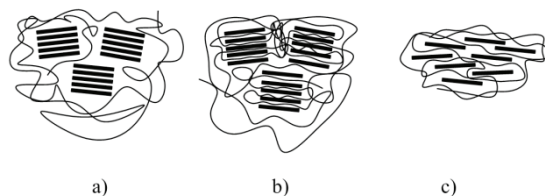


Rys. 3.11. Struktura nanorurki węglowej

Do nanonapełniaczy 3D zalicza się metale (srebro, złoto, miedź) i ich tlenki węglik, borki i azotki, a także kredę, sole, sadzę i krzemiany. (Gliny)krzemiany (np. montmorillonit), fosforany cyrkonu, warstwowe podwójne wodorotlenki stosowane są jako

nanonapełniacze 2D, a nanowłókna, nanorurki, nanopręciki z siarczków molibdenu, wolframu i azotku boru oraz nanowłókna i nanorurki węglowe (Rys. 3.11) zaliczają się do nanonapełniaczy 1D.

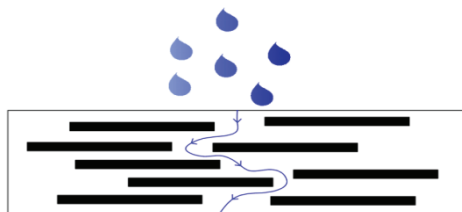
Najczęściej używanymi nanowypełnierzami są nanowypełniacze 2D na bazie (gliny) krzemianów (montmorylonitu i innych). Nanokompozyty, w których są użyte można podzielić na: mikrokompozyty, nanokompozyty interkalowane, nanokompozyty eksfoliowane (Rys. 3.12).



Rys. 3.12. Nanokompozyty polimerowe z nanowypełnierzami 2D: a) mikrokompozyt, b) nanokompozytach interkalowalnych, c) nanokompozyt eksfoliowany [146]

W mikrokompozytach makrocząsteczki polimeru nie wypełniają przestrzeni międzywarstwowych napełniacza, lecz otaczają go. W nanokompozytach interkalowalnych zachowana jest struktura wielowarstwowa napełniacza, jednakże monowarstwy napełniacza są rozsunięte i wypełnione przez polimer. Natomiast w nanokompozytach eksfoliowanych struktura nanonapełniacza jest zniszczona – pojedyncze warstwy nanonapełniacza przeplatają się z polimerem.

Nanowypełniacze tworzą wewnątrz nanokompozytu dodatkową barierę dla płynów, które dostały się w jego strukturę, stanowią fizyczną barierę i wydłużają drogę penetracji cząstek [311]. Na przykład, warstwowe nanokompozyty silikatowe z niewielką frakcją montmorylonitu wykazywały zmniejszenie przepuszczalności O_2 , H_2O , He, CO_2 i oparów octanu etylu [386].



Rys. 3.13. Droga cząstek płynów poprzez nanokompozyt z nanowypełnierzem 2D [311]

Duża zawartość nanowypełniacza lub jego orientacja prostopadła do kierunku transportu płynów może zmniejszyć w dużym stopniu przepuszczalność materiałów (Rys. 3.13). Na właściwości nanokompozytów w istotny sposób wpływa również stopień rozdrobnienia nanocząstek oraz ich równomierny rozkład w objętości systemu. Jest to bardzo trudne do osiągnięcia, ponieważ bardzo małe nanocząstki tworzą aglomeraty

związane siłami Van der Waalsa. Wprowadzenie nanowypełniaczy w postaci nanorurek węglowych zwiększa wytrzymałość polimerów na zginanie i rozciąganie, zwiększa moduł sprężystości, ale również zmniejsza wydłużenie podczas zerwania.

W badaniach Qian [342] pokazał, że dzięki dodaniu już 1% wag. nanorurek węglowych do polistyrenu podwyższa o 25% jego wytrzymałość na rozciąganie. W pracy [513] udowodniono, że dodając do polimerów ok. 1% wag. węglowych nanorurek jednościennych nadaje im się właściwości elektroprzewodzące, a dodanie w 30% wag. nanorurek węglowych do polipropylenu podwyższa temperaturę jego stosowania o 100°C. Użycie soli fosfoniowych i soli stibonium wspomaga wzrost stabilności termicznej materiału [487].

Jedną z dróg rozwoju technologii betonu jest nanomodyfikacja [100]. Wytrzymałość na rozciąganie nanorurek jest około 40 razy większa od włókien ze stali, a ich moduł sprężystości jest 5000 razy większa niż stali. Już niewielka ilość takich nanomodyfikatorów powinna okazać się bardzo efektywna. Użycie modyfikatorów nanowielkości wpływa na: właściwości nowej powierzchni, fazy powierzchniowej oraz zmodyfikowane właściwości wnętrza materiału [224]. Niestety polimery nanokompozytowe są najdroższym ze składników np. przy wytwarzaniu betonu z ich dodatkiem [105]. Powszechnie wiadomo, że w zwykłym betonie z cementu portlandzkiego powstają pęknięcia, a jego wytrzymałość na rozciąganie wynosi około 2,5 MPa. Jednak jeśli do takiego betonu dodamy już około 10% lub nieco mniej polimerów z mikrokompozytami, polimery będą mostkować pęknięcia. Jeśli zostaną użyte polimery z nanokompozytami będą one mostkować nie pomiędzy pęknięciami, ale między sześciokątnymi kryształami portlandytu [100]. Użycie 10% mikropolimeru zwiększa wytrzymałość na rozciąganie betonu do 10 MPa [100] a już przy 1% nanopolimeru wytrzymałość ta będzie wynosić 15 MPa [230–232].

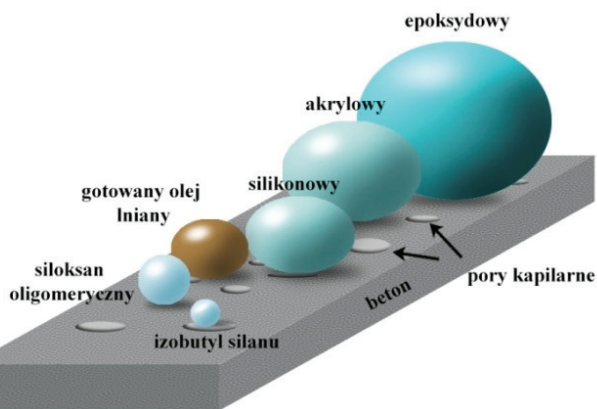
Powłoki przyczyniają się do modyfikacji właściwości powierzchni zabezpieczanego materiału. W celu poprawy powierzchniowych właściwości wyrobów, próbowano różnych metod oraz preparatów. Spośród nich wyróżniają się powłoki polimerowe zawierające nanocząstki gliny. Zostały one przebadane m.in. przez [205] oraz [437]. Powłoki, w których skład wchodzi nanocząstki gliny oraz termoutwardzalny polimer posiadają doskonałe własności, takie jak superhydrofobowość, doskonała odporność na chemikalia, odporność na korozję, lepszą odporność na warunki atmosferyczne, lepszą odporność na ścieranie, lepsze właściwości barierowe oraz odporność na uderzenia, zarysowania itp. Grubość powłoki zależy od czasu zanurzenia w preparacie, temperatury, charakteru środka powierzchniowo czynnego oraz czystości nanomateriałów. Turri i. in. [437] opracowali nanostrukturalne powłoki na bazie epoksydu i gliny dla podłoży stalowych. Wytrzymałość na zarysowanie epoksydowo-glinianej nanopowłoki jest dwa razy większa niż powłoki epoksydowej. Powłoki te mogą być użyte w budownictwie jako powłoki hydrofobowe. Konieczne jest dalsze rozpoznanie zagadnień związanych z zastosowaniem nanotechnologii w hydrofobizacji materiałów budowlanych.

3.2. Klasyfikacja preparatów krzemoorganicznych

3.2.1. Klasyfikacja na podstawie struktury materiałów

Środki hydrofobowe wg klasyfikacji na podstawie funkcji możemy podzielić na preparaty tworzące cienką powłokę [447, 455], wypełniające pory materiału oraz preparaty blokujące pory materiału [375].

Wielkość molekuł środków używanych do hydrofobizacji (Rys. 3.14) wpływa na zdolność preparatu do wnikania w pory kapilarne [301].



Rys. 3.14. Schematyczne przedstawienie wielkości molekuł różnych środków używanych do hydrofobizacji w porównaniu z wielkością porów w betonie [301]

Wielkość porów kapilarnych w betonie waha się pomiędzy 10 nm a 1000 nm. Akrylowe i epoksydowe żywice ze względu na duże wielkości molekuł mogą wytworzyć na powierzchni materiału tylko ochronny film. Silany i siloksany mogą penetrować materiał, ponieważ wielkości ich molekuł waha się odpowiednio między 1 a 2 nm oraz 2,5 a 7,5 nm.

Biorąc pod uwagę strukturę materiałów stosowanych do hydrofobizacji możemy je podzielić na: makro, mikro i nanomateriały. Wśród makro materiałów najczęściej używanymi są silany i siloksany. Na podstawie badań [121] pokazano, że silany i siloksany mogą zredukować ilość wchłoniętej wody przez materiał o 89% (silany) i 75% (siloksany). Dzięki zintegrowanej strukturze silany powodują zmianę kąta zwilżania wodą od 98° do 164° [484]. Stwierdzono również, że skuteczność preparatów hydrofobizujących w dużej mierze zależy od głębokości ich penetracji i wskaźnika wodno-cementowego podłoża. Skuteczność preparatów do hydrofobizacji obniża się z czasem [121, 188, 286]. Głębokość minimalna i maksymalna penetracji wody wynosi odpowiednio 2 mm do 7 mm [55, 188]. Preparaty krzemoorganiczne o makro strukturze nadają się do betonu, którego wskaźnik w/c jest mniejszy niż 0,4 [455]. Ponadto preparaty krzemoorganiczne zawierające związki, takie jak krzemian etylu, krzemian sodu i inne krzemiany również są stosowane jako makro materiały do hydrofobizacji. Dowiedziono, że powierzchniowe stosowanie tych związków prowadzi do zmniejszenia absorpcji wody

o ponad 98% [435]. Ponadto, zgodnie z przeprowadzonymi badaniami, minimalna głębokość penetracji chlorków w zabezpieczonym, zhydrofobizowanym materiale wyniosła 1 mm [293].

Mikro materiały są to przede wszystkim polimery, ich dyspersje i emulsje. W tym przypadku, ograniczenie absorpcji wody odnotowano na poziomie 98% [447]. Ponadto, maksymalna redukcja wnikania chlorków wyniosła 94% [455]. Do nanomateriałów zalicza się nano-SiO₂, ZnO₂, and nano glinę. Redukują one do 69% wnikanie chlorków, co stwierdzono w pracach [102, 103]. W pracy [41] dowiedziono, że podłoża zabezpieczone mikro materiałami wykazywały dłuższą trwałość w środowisku kwaśnym. Wymienione nano materiały poprawiają właściwości hydrofobowe, natomiast preparaty te okazały się podatne na zmiany temperatury między 25°C a 60°C. Użycie mikro materiałów obniża także wytrzymałość na ściskanie o około 40% [45].

3.2.2. Klasyfikacja na podstawie metod stosowania

3.2.2.1. Hydrofobizacja powierzchniowa

Nakładanie powłok powierzchniowych (wyjaśnienie rozdz. 1) polega na wprowadzaniu preparatów hydrofobowych jedynie w przypowierzchniową strefę materiału [124, 126]. Metodami hydrofobizacji są: zanurzenie, szcztokowanie i/lub natryskiwanie materiału hydrofobizującego, który umownie, na potrzeby niniejszej pracy tworzy na powierzchni materiału powłokę ochronną. Preparat hydrofobowy wnika maksymalnie kilka milimetrów w strukturę materiału [361,454]. Hydrofobizacja powierzchniowa jest stosowana w celu naprawy lub wydłużenia czasu eksploatacji infrastruktury.

Hydrofobizację wykonywaną za pomocą pędzla wykonuje się kilkakrotnie poprzez nałożenie preparatu „mokre na mokre”, co zależy od chłonności impregnowanego materiału. Podłoże wpływa na głębokość penetracji środka hydrofobowego, dla opoki wapiastej wynosi ona mniej niż 1 mm [21], dla betonu zwykłego kilka milimetrów. Dużo lepsze rezultaty osiąga się stosując metodę natrysku preparatu hydrofobizującego. Wówczas głębokość wnikania preparatu jest dużo większa niż w przypadku nanoszenia pędzlem.

Środkami służącymi do hydrofobizacji są zazwyczaj preparaty na bazie polimerów, silanów lub siloksanów. Niektóre dodatki znacznie redukują nasiąkliwość materiału i umożliwiają dyfuzję pary wodnej na wysokim poziomie [49]. Choć związki zawierające krzemiany mogą skutecznie zmniejszyć wnikanie wody, nie były one znane jako środki wodoodporne [314]. Preparaty na bazie polimerów nie są w stanie powstrzymać wnikania chlorków w podwyższonej temperaturze otoczenia [465]. W pracy [265], dowiedziono, że hydrofobizacja powierzchniowa może zmniejszyć wchłanianie wody nawet powyżej 98%. Stazi i in. [401] wykazali, że powierzchniowa hydrofobizacja środkami takimi, jak: nanostrukturalna emulsja na bazie silikonu, nanostrukturalna zawiesina tytanu i krzemionki, wodna emulsja silanowo-siloksanowa oraz wodna emulsja wosku pszczelego, nie wpłynęły na fizyczną i mechaniczną kompatybilność tynku ze ścianami

wykonanymi z ziemi. Hydrofobizacja wyżej wymienionymi preparatami oprócz wodnej emulsji silanowo-siloksanowej wpłynęła na zmianę koloru wykonywanego tynku [401]. Stazi i in. w swojej pracy [401] wykazali, że nanostrukturalna emulsja na bazie silikonu oraz wodna emulsja silanowo-siloksanowa najlepiej przeszły test zwilżalności – kąt zwilżalności po 10 minutach w obu przypadkach wynosił 110° .

Krem silikonowy jako powierzchniowe zabezpieczenie cegły został przebadany w pracy [280]. Hydrofobowa powierzchnia wytworzona przez pastę silikonową skutecznie chroni cegłę ceramiczną przed wchłanianiem wody. Wyniki testu pokazały, że po 24 godzinach chroniona cegła zwiększyła swój ciężar o 0,8% podczas, gdy niechroniona próbka zmieniła swoją masę o 23%. Wyniki badań kąta zwilżalności oraz swobodnej energii powierzchniowej pokazały, że dzięki zastosowaniu pasty silikonowej kąt zwilżalności zwiększył się dwukrotnie (96°), a swobodna energia powierzchniowa zmniejszyła się o połowę (42 mN/m) w porównaniu z próbką niechronioną (50° , 42 mN/m) [280]. J. MacMullen i in. [280] udowodnili także, że hydrofobizacja powierzchniowa cegły za pomocą pasty silikonowej pomaga zaoszczędzić energię cieplną potrzebną do ogrzania budynku o około 9% w suchych warunkach i aż o 50% w mokrych warunkach.

W pracy [303] Muzenski i in. pokazali, że kąt zwilżalności płytek wykonanych z zaprawy zabezpieczonych powierzchniowo polimetylo-wodosiloksanem wzrósł o 120% w porównaniu z płytkami bez zabezpieczenia.

Użycie proszku z popiołu ze szlamu z makulatury (PSA) [456], jako środka do powierzchniowej hydrofobizacji przyczyniło się do redukcji wchłaniania wody i sorpcyjności do 85–99%, w zależności od spoiwa użytego do wykonania tego środka. Próbki zabezpieczone powierzchniowo PSA wykazały doskonałe właściwości samoczyszczące oraz bardzo dobrze odpychały cząsteczki wody [456]. Medeiros i Helene [293] przetestowali sześć preparatów do powierzchniowej hydrofobizacji m.in. wodne (sila/siloksanowe), akrylowe, poliuretanowe oraz systemy powłok podwójnych (wodoodporne + powłoka akrylowa). Betony, na których została zastosowana impregnacja posiadały stosunek w/c równy 0,52. Powłoki zmniejszyły sorpcyjność o 73–98%. W innym badaniu Christodoulou i in. [89] przetestowali powierzchniowe zabezpieczeni produktem handlowym na bazie silanu 43-letnie filary mostu na autostradzie. Zabezpieczenie powierzchniowe miało 12–20 lat, a skład betonu był nieznan. Kiedy filary potraktowano nową silanową powłoką, sorpcyjność spadła aż do 88% [89].

W pracy J. Jasińko i in. [203] szeroko omówiono badania materiałowe zapraw z domieszką żywic epoksydowych mających zastosowanie w ochronie zabytkowych koron murów. Potwierdzono zasadność stosowania dodatków żywicy epoksydowej do zapraw celem poprawy ich parametrów wytrzymałościowych oraz odporności na działanie środowiska korozyjnego. Podobne rozwiązania, polegające na zastosowaniu polimerozapraw na spoiny murów, zastosowano podczas prac konserwatorskich ruin zamku Lenno we Włenu. Jak podaje J. Jasińko [203], jedną z koniecznych do rozważenia metod ochronny koron murów pozostających w ruinie, jak i całego muru może być wzmocnienie strefy powierzchniowej oraz hydrofobizacja muru z użyciem związków krzemooorganicznych.

3.2.2.2. Hydrofobizacja w masie

Hydrofobizację strukturalną można podzielić na dwa rodzaje [124, 126, 336]: pierwszy rodzaj hydrofobizacji strukturalnej, tzw. hydrofobizacji w masie uzyskuje się poprzez zastosowanie domieszek hydrofobizujących podczas wykonywania materiału np. mieszanki betonowej, natomiast drugi rodzaj hydrofobizacji strukturalnej polega na aplikacji preparatu na głębokość 3–5 cm w głąb gotowego elementu. W przypadku hydrofobizacji w masie, domieszka hydrofobizująca nie tylko wypełnia pory przypowierzchniowe, ale także wewnętrzne pory, tworząc jednorodny materiał. Drugi rodzaj hydrofobizacji stosowany jest najczęściej na obiektach zabytkowych, zwłaszcza rzeźbach, pomnikach, a niekiedy na elewacjach zabytkowych obiektów. W pracach [122, 124, 275, 337] przedstawiono opinie, że w przypadku dużych elementów można zastosować hydrofobizację strukturalną *in situ*. Służy do tego metoda ciągłego przepływu preparatu, która pozwala na nasycenie elementu poddanego hydrofobizacji [122]. Hydrofobizację strukturalną bardzo trudno jest wykonać na elementach wielkogabarytowych. Całkowite zaimpregnowanie dużego elementu jest nieekonomiczne i trudne do wykonania, dlatego też głębokość na jaką powinien wnikać preparat to 3–5 cm [335].

Podczas nasączania materiału preparatami hydrofobizującymi zauważono zjawisko rozdziału fazowego [275]. Oznacza to, że roztwór wnika na inną głębokość, z reguły większą, niż głębokość osadzania się żelu krzemionkowego. Duże cząsteczki oligomerów osadzają się na powierzchni materiału, natomiast rozpuszczalnik wnika znacznie głębiej w strukturę. Na przełamie próbek kontrolnych wyraźnie można zaobserwować, że preparat rozkłada się w materiale w dwóch warstwach. W tym przypadku często zauważyć można błyszczenie się, połysk powierzchni materiału. Zjawisko to szczególnie widoczne jest w materiałach drobnoporowatych, jak wapienie, betony BWW. Rezultaty badań autorki [21] pozostają w zgodzie z badaniami J. Łukaszewicz [275], która badała rozdział fazowy kamieni drobnoporowatych, jak wapienie oraz szerokoporowatych, jak różnego rodzaju piaskowce.

Preparatami do hydrofobizacji strukturalnej są przede wszystkim związki na bazie silanu i/lub na bazie polimerów. Jak dowiedziono w pracy [448] środki używane do hydrofobizacji w masie skutecznie redukują wchłanianie wody przez materiał. W przypadku hydrofobizacji powierzchniowej głębokość wnikania preparatu w strukturę materiału jest ograniczona. W pracy [463] pokazano, że hydrofobizacja strukturalna redukuje o 98% absorpcję wody w porównaniu z testem referencyjnym. W pracy [427] wykazano, że z jednej strony domieszka hydrofobizująca w niewielkim stopniu zwiększa wytrzymałość betonu bez mielonego żuźla wielkopieczowego, ale z drugiej strony zwiększa ona trwałość tego betonu dzięki zmniejszeniu jego porowatości o 70%. Badania w [428, 429, 431] udowodniły, że dodatek hydrofobowy polepsza właściwości mechaniczne zwykłego betonu. Stazi i in. [401] w swojej pracy poruszyli temat tynków wykonywanych z ziemi i sposobów ich zabezpieczania. Wykazali, że użycie dodatków hydrofobowych takich, jak: nanocząsteczkowa polimerowa dyspersja krzemu, wodna

organiczna emulsja pochodnych krzemu oraz syntetyczne polimery, nie wpłynęły na fizyczną i mechaniczną kompatybilność tynku ze ścianami wykonanymi z ziemi. W pracy [401] pokazano, że wodna organiczna emulsja pochodnych krzemu najlepiej przeszła test zwilżalności – kąt po 15 sekundach wynosił 20° , po 10 minutach kropla została całkowicie wchłonięta przez materiał. Nunes i in. w [316] zbadali wpływ dodatku oleju lnianego do zapraw wapiennych i wapienno-metakaolinowych w stosunku 1,5% do ilości spoiwa. W innych pracach uzyskano sprzeczne wyniki badań [73, 74, 444], ponieważ dodanie olejów roślinnych do zapraw wapiennych zmniejszyło ich wytrzymałość mechaniczną. Inne badania wskazują, że oleje roślinne powodują przyrost wytrzymałości na ściskanie [445]. Przeprowadzone badania pokazały, że współczynnik absorpcji wody zmniejszył się około 98% (zaprawy wapienne) i 83% (zaprawy wapienno-metakaolinowe) po dodaniu oleju lnianego [316]. Podobny spadek współczynnika absorpcji wody odnotowano po dodaniu 3% oleju lnianego [73]. Vikan i Justnes [446] stwierdzili porównywalne obniżenie współczynnika absorpcji wody próbek z zaprawy cementowej z dodatkiem 1,5% różnych olejów roślinnych. Redukcja wody uzyskana przy użyciu olejów roślinnych jest porównywalna do komercyjnych produktów używanych do hydrofobizacji [228, 286, 443]. Inne badania pokazały, że dodanie do zaprawy wapiennej 5% oliwy z oliwek spowodowało redukcję o 48% objętości porów oraz ich rozmiaru, w porównaniu z próbkami referencyjnymi po 28 dniach dojrzewania [445]. Hong S. Wong i in. [456] zbadali wpływ proszku z popiołu ze szlamu z makulatury (PSA) jako dodatku hydrofobizującego na właściwości betonów o stosunku $w/c = 0,38$ po 28 dniach dojrzewania. PSA w skuteczny sposób redukuje ilość i szybkość wchłaniania kapilarnego wody. Częściowe zastąpienie cementu przez 12% PSA zmniejsza wchłanianie wody przez beton o 83–84% oraz sorpcję o 83–86%. Przewodnictwo elektryczne obniżyło się do 85% ze względu na zmniejszoną wewnętrzną zawartość wilgoci. Efekt ten zmienia się wraz ze zwiększeniem zawartości PSA. Betony zawierające hydrofobowy PSA wykazały znacznie niższą absorpcję wody nawet po 40 dniowym zanurzeniu w wodzie. Oznacza to, że bardzo hydrofobowy PSA może oprzeć się ciśnieniu hydrostatycznemu [456]. Bardzo duża zawartość hydrofobowego PSA dodatkowo napowietrza mieszankę betonową, dzięki temu materiał staje się bardzo porowaty i lekki, ale słaby pod względem wytrzymałościowym [456]. Efekt napowietrzający zaobserwowano również stosując inne hydrofobowe domieszki [210, 252].

Jak pokazano w pracach [7, 515] hydrofobizujące domieszki na bazie silanów i siloksanów są skuteczne jedynie dla materiałów porowatych. Aldred i in. [7] zbadali wpływ domieszek hydrofobizujących na betony o stosunku w/c 0,6 i 0,4 – zaobserwowali, że domieszki zmniejszają absorpcję wody o ~ 67–78% w stosunku do próbek kontrolnych.

Justnes i in. [210] zastosowali siedem olejów roślinnych jako dodatki hydrofobowe w dawkach 0,5–1,5% wagowych w stosunku do ilości cementu. Testy przeprowadzono na zaprawach o stosunku w/c 0,5, które dojrzewały przez 28 dni, po czym suszone w temperaturze 50°C . Stwierdzono, że absorpcja kapilarna po 3 dniach zanurzenia została zmniejszona o 15–66% w zależności od typu zastosowanej domieszki. Lanzón

i Garcia-Ruiz [252], ocenili wpływ sześciu domieszek do impregnacji do 2% w stosunku wagowym: stearynianu wapnia, stearynianu cynku, oleinianu sodu, silikonów i polimerów hydrofobowych. Stwierdzono, że wchłanianie wody po 90 minutach zanurzenia zostało zmniejszone o 57–86%, gdy zastosowano najwyższą dawkę domieszki hydrofobowej [252].

3.3. Wymagania techniczne w odniesieniu do wyrobów hydrofobizujących

Wraz ze wzrostem zainteresowania preparatami hydrofobowymi i coraz częstszym ich stosowaniem zaistniała potrzeba przeprowadzenia szerszych badań tego typu preparatów. Zwrócono uwagę na opracowanie kompleksowej metody oceny preparatów hydrofobowych używanych w budownictwie. W Polsce w latach 2003–2005 skupiono się m.in. na badaniu wpływu hydrofobizacji na nasiąkliwość wyrobów ceramicznych i kamieni budowlanych, opracowywaniu własnych metod badań [243] oraz analizie metod badań używanych na świecie.

Ze względu na różne metody hydrofobizacji: powierzchniową i strukturalną, badania do oceny skuteczności tych dwóch metod też są odmienne. Rozdział fazowy (patrz podrozdz. 3.3.2.2) wyklucza zastosowanie hydrofobizacji strukturalnej, a w badaniach nad powierzchniową hydrofobizacją nie uwzględnia się migracji do powierzchni. Środki hydrofobizujące, które stosuje się w celu zmniejszenia zwilżalności powierzchni materiałów budowlanych są badane pod względem nasiąkliwości, podciągania kapilarnego i absorpcji wody.

Instytut Techniki Budowlanej (ITB) określił wymagania techniczne jakie powinny spełniać środki hydrofobizujące, a zalecenia udzielania aprobat technicznych (ZUAT) zawierają zbiór wymagań jakie powinny spełniać materiały do hydrofobizacji. Przy ocenie preparatów do hydrofobizacji należy przeprowadzić badania według:

ZUAT-15/VI.11-1/2000 [240], ZUAT-15/VI.11-2/2001 [241], ZUAT-15/VI.11-3/2003 [242],

Procedury Badawczej LNM/H/1/96/98 opartej o *Wytyczne badań laboratoryjnych środków hydrofobowych na powierzchniach betonowych*,

Procedury Badawczej LO-4 *Oznaczanie przepuszczalności pary wodnej przez powłoki malarskie, bitumiczne i z tworzyw sztucznych oraz folie z tworzyw sztucznych i papy*,

PN-EN ISO 2811-1 [520] lub PN-EN ISO 2811-2 [511] – gęstość,

PN-EN 13580 [498] – nasiąkliwość podłoża po impregnacji,

PN-EN 1062-3:2000 [507] – współczynnik przenikania wody po impregnacji,

ZUAT-15/VI.11-1/00 [238] – głębokość hydrofobizacji,

PN-EN 13579 [516] – wskaźnik szybkości wysychania,

PN-EN 13581 [517] – ubytek masy zaimpregnowanej zaprawy cementowej po działaniu zamrażania i rozmrażania w obecności soli: dla wyrobów hydrofobowych do impregnacji piaskowca drobnoporowatego i gruboporowatego oraz wapienia.

Instytut Techniki Budowlanej opracował wzór karty informacyjnej dla preparatów hydrofobowych, która zawiera m.in. nazwę handlową preparatu, dane producenta, opis ogólny preparatu, zastosowanie, przeciwwskazania oraz charakterystykę preparatu. Posiadanie przez preparat aprobaty technicznej ITB jest równoznaczne z tym, że dany środek uzyskał rekomendację oraz stwierdzono jego przydatność do stosowania w budownictwie.

W celu oceny efektywności preparatów do hydrofobizacji przeprowadza się badania, takie jak:

- wizualne obserwacje powierzchni zhydrofobizowanych materiałów, gdy zostaną one zwilżone strumieniem wody,
- określenie prędkości wnikania wody do zabezpieczonego materiału,
- określenie czasu wchłaniania przez materiał kropli wody i ocena jej kształtu,
- nasiąkliwość zabezpieczonego materiału,
- szybkość kapilarnego podciągania wody,
- odporność na cykliczne oddziaływanie niektórych soli rozpuszczalnych w wodzie.

Tylko trzy pierwsze z wyżej wymienionych metod nadają się do badań materiałów znajdujących się w istniejących obiektach oraz do badań w laboratorium, pozostałe trzy metody mogą być stosowane tylko w warunkach laboratoryjnych.

ITB na podstawie dokumentów RILEM [502], jak również doświadczeń własnych opracował metodykę badania czasu wchłaniania kropli wody [243]. Jest to bardzo użyteczne badanie zarówno w warunkach laboratoryjnych, jak i polowych. Bardziej dokładne jest badanie przeprowadzane za pomocą rurek Karstena, w którym mierzy się odporność materiału na penetrację słupa wody pod ciśnieniem. Artykuły przedstawione na konferencji „Hydrophobe III” [508] w 2001 r. w Niemczech oraz badania zawarte w pracy [75] podkreśliły istotność przeprowadzania badań w celu wyjaśnienia mechanizmu hydrofobizacji i jego oceny. Konieczna jest również prawidłowa charakterystyka składu chemicznego i możliwości już istniejących na rynku i nowo wprowadzanych do obiegu preparatów hydrofobizujących. Nie istnieje jeden uniwersalny preparat hydrofobizujący do każdego materiału, ważny jest zatem odpowiedni wybór środka zabezpieczającego.

Na jakość impregnacji wpływa: typ preparatu użyty do zabezpieczenia, skład materiału przeznaczonego do ochrony, jakość jego powierzchni oraz zdolność do wnikania w materiał. W pracy [58] przeprowadzono szerokie badania skuteczności preparatów używanych do hydrofobizacji w postaci roztworu, kremu i żelu.

Przystępując do oceny używanych w budownictwie preparatów do hydrofobizacji materiałów przede wszystkim należy sprawdzić jakiej jakości jest dany produkt, a następnie ocenić jego skuteczność.

Producent preparatu do hydrofobizacji musi podać właściwości techniczne i cechy identyfikacyjne preparatu m.in. wygląd zewnętrzny preparatu, stan skupienia, zabarwienie i wygląd po rozcieńczeniu wodą lub innym rozcieńczalnikiem. Nie jest dopuszczalne, żeby w preparacie występowały rozwarstwienia lub żeby był zanieczyszczony. Powinna zostać podana gęstość preparatu w określonych warunkach cieplno-wilgotno-

ściowych. Producent musi podać temperaturę zapłonu, jeżeli produkt jest palny lub, gdy użyto do niego rozpuszczalnika palnego.

W Tabeli 3.5 zostały przedstawione wymagania, jakie stawiane są preparatom do hydrofobizacji, ich cechy charakterystyczne i metody badań.

W Europie stosowane jest badanie widm absorpcyjnych w podczerwieni w celu identyfikacji preparatów hydrofobowych [239], ITB w tym celu stosuje metodę, która jest opisana w normie PN-EN480-6 [506]. Oprócz wyżej wyniesionych wymagań środki używane do hydrofobizacji powinny mieć pozytywną opinię sanitarno-higieniczną, a podczas przygotowywania preparatów i podczas ich nanoszenia należy zachowywać dużą ostrożność.

W celu oceny skuteczności hydrofobizacji wyrobów budowlanych po wykonaniu hydrofobizacji bada się ich następujące właściwości:

- wygląd zewnętrzny powierzchni wyrobu po wykonanej hydrofobizacji w porównaniu do stanu przed zabezpieczeniem,
- wskaźnik absorpcji kropli wody [%],
- nasiąkliwość powierzchniowa wyrobu po 1, 3 i 7 dniach [kg/m^2],
- nasiąkliwość powierzchniowa wyrobu po hydrofobizacji po 1, 3 i 7 dniach [kg/m^2],
- wskaźnik nasiąkliwości powierzchniowej po hydrofobizacji po 1 i 7 dniach [liczba niemianowana].

Na podstawie zmodyfikowanego testu Nr II 86 według zaleceń RILEM [502] określa się wstępną ocenę efektu hydrofobizacji – test absorpcji wody przez zhydrofobizowaną powierzchnię. Czas wchłaniania wody przez pokrytą środkiem hydrofobizującym powierzchnię porównuje się do czasu wchłaniania wody w powierzchnię wzorcową, nieimpregnowaną.

Charakterystycznymi wielkościami związanymi z efektywnością hydrofobizacji jest wskaźnik nieprzepuszczalności wody, jak również wskaźnik absorpcji kropli. Istotną cechą materiału po hydrofobizacji jest względny współczynnik przepuszczalności pary wodnej po impregnacji. Pokazuje on, o ile zmniejsza się przepuszczalność pary wodnej przez zhydrofobizowany materiał. Nasiąkliwość powierzchniowa n_p [kg/m^2], czyli ilość wody jaka wniknie w materiał poprzez podciąganie kapilarne w wyniku kontaktu próbki z wodą, jest parametrem, dzięki któremu można określić trwałość hydrofobowych powłok. Sposób badania tej wielkości jest zbliżony do warunków, na jakie narażony jest materiał w trakcie eksploatacji.

Wymagania techniczne dotyczące środków do powierzchniowej hydrofobizacji materiałów budowlanych zostały określone w instrukcjach ITB [234, 235, 236]. Zbiorcze zestawienie takich wymagań zaprezentowano w Tabeli 3.6.

Tab. 3.5. Charakterystyka preparatów hydrofobowych, wymagania, metodyka badań [243]

Charakterystyka preparatu		Wymagania i dopuszczalny zakres zmienności	Metodyka badań
Wygląd zewnętrzny	stan skupienia	jednorodna ciecz bez rozwarstwień	ZUAT 15/VI.11 [238]
	zabarwienie	zgodnie z danymi producenta	
	obecność zanieczyszczeń widocznych okiem nieuzbrojonym	nie dopuszcza się	
Wygląd preparatu po rozcieńczeniu	wodą lub innym preparatem	bez zmian widocznych okiem nieuzbrojonym, dopuszcza się jedynie zmianę zabarwienia na jaśniejszą odpowiednio do rozcieńczenia	
Gęstość preparatu w określonych warunkach, g/ml		godnie z danymi producenta, tolerancja $\pm 0,02$ g/ml	PN-92/C-04504 [504]
Temperatura zapłonu °C	preparatu oryginalnego	zgodnie z danymi producenta, tolerancja $\pm 10^\circ\text{C}$	PN-82/C-04008 [499]
	preparatu po rozcieńczeniu organicznym rozpuszczalnikiem palnym, np. alkoholem	zgodnie z danymi producenta, tolerancja $\pm 10^\circ\text{C}$	
pH preparatu		zgodnie z danymi producenta	PN-89/C-04963 [500]
Widmo absorpcyjne w podczerwieni		widmo w podczerwieni przy porównaniu z widmem wzorcowym, dostarczonym przez producenta lub znajdującym się w archiwum laboratorium badawczego, nie wykazuje zmian	PN-EN 480-6 [506]

Hydrofobizacja ma za zadanie zmniejszać zdolność powierzchni materiału do wchłaniania wody. Ze względu na to, opracowano badania mające na celu ocenę wpływu wody na zhydrofobizowane powierzchnie, czyli nasiąkliwość, podciąganie kapilarne oraz absorpcję wody. Jednak i tak najważniejszym czynnikiem, który ma wpływ na efekt hydrofobizacji jest struktura materiału, jego skład mineralogiczny, porowatość i powierzchnia wewnętrzna porów. Właśnie te cechy materiału mają wpływ na własności tworzącego się żelu polisiloksanowego. Cechy żelu polisiloksanowego, mające wpływ na skuteczność hydrofobizacji, dostrzec można dopiero na obrazach mikroskopii elektronowej SEM.

Tabela 3.6. Wymagania techniczne dotyczące środków do powierzchniowej hydrofobizacji materiałów budowlanych [238]

	Cecha		Wymagania	Metodyka badań		
Beton	Wygląd powierzchni w porównaniu ze stanem przed hydrofobizacją		bez zmian	Procedura ITB		
	Wskaźnik absorpcji kropli wody, %		≤ 2	Procedura ITB, PN-EN13755:2002		
	Wskaźnik nieprzepuszczalności, %		≥ 98	Procedura ITB		
	Nasiąkliwość powierzchniowa betonu B20, kg/m ²		po 1 dniu	$\leq 4,0$	Procedura ITB, PN-EN 10106:21997	
			po 3 d.	$\leq 6,0$		
po 14 d.			$\leq 12,0$			
Względny współczynnik przepuszczalności pary wodnej podłoża po hydrofobizacji		$\geq 0,9$	Procedura ITB LO-4, PN-EN ISO 7783-2:2001 [509]			
Kamienie budowlane	Wygląd powierzchni w porównaniu ze stanem przed hydrofobizacją		bez zmian	Procedura ITB		
	Wskaźnik absorpcji kropli wody, %	do 5,0% masowych	≤ 5	Procedura ITB, PN-EN 13755:2002 [512]		
		powyżej 5,0% masowych	≤ 10			
	Wskaźnik nieprzepuszczalności, %	od 0,5 do 5,0% masowych	≥ 95	Procedura ITB		
		powyżej 5,0% masowych	≥ 90			
	Stosunek nasiąkliwości powierzchniowej kamienia po hydrofobizacji do jego nasiąkliwości powierzchniowej bez tego zabiegu po czasie t , zależnym od nasiąkliwości tego kamienia, %	dla kamieni o nasiąkliwości wodą	do 5% masowych	po 6 h	$\leq 5,0$	Procedura ITB, PN-EN 1925:2001 [510]
				po 24 h	$\leq 8,0$	
po 48 h				$\leq 10,0$		
powyżej 5% masowych			po 336 h	$\leq 12,0$		
			po 0,5 h	$\leq 8,0$		
			po 6 h	$\leq 10,0$		
		po 24 h	$\leq 15,0$			
		po 48 h	$\leq 20,0$			
Względny współczynnik przepuszczalności pary wodnej zaprawy cementowej po hydrofobizacji		$\geq 0,8$	Procedura ITB LO-4, PN-EN ISO 7783-2:2001 [509]			
Wyroby ceramiczne	Wygląd powierzchni w porównaniu ze stanem przed hydrofobizacją		bez zmian zabarwienia, dopuszczalny lekki połysk po hydrofobizacji	Procedura ITB		
	Wskaźnik absorpcji kropli wody, %		≤ 5	Procedura ITB, PN-EN 13755:2002 [512]		
	Wskaźnik nieprzepuszczalności, %		≥ 95	Procedura ITB		
	Nasiąkliwość powierzchniowa cegły ceramicznej klasy 15, kg/m ²		po 1 dniu	$\leq 8,0$	Procedura ITB, PN-EN 10106:21997	
			po 3 d.	$\leq 10,0$		
po 14 d.			$\leq 15,0$			
Względny współczynnik przepuszczalności pary wodnej podłoża po hydrofobizacji		$\geq 0,8$	Procedura ITB LO-4, PN-EN ISO 7783-2:2001 [509]			

4. Wybrane czynniki powodujące korozję materiałów budowlanych

Korozja materiałów budowlanych zależy od wielu czynników, takich jak środowisko, w którym się znajdują, struktura oraz właściwości fizyczne i chemiczne materiałów. Znajomość procesów związanych z korozją jest konieczna w celu dokładnego zrozumienia mechanizmu niszczenia. Najbardziej korozyjnym środowiskiem, które wpływa niszcząco na materiały jest atmosfera i zawarte w niej substancje, m.in. para wodna, dwutlenek węgla, tlen. Duża zawartość wilgoci w atmosferze wzmacnia korozję chemiczną i fizyczną oraz umożliwia korozję biologiczną. Para wodna, która ulega skropleniu oraz woda opadowa tworzy warstwę roztworów wodnych na powierzchni materiałów budowlanych. Zawierają one w sobie wiele szkodliwych substancji, takich jak dwutlenek azotu, związki fluoru, dwutlenek węgla, dwutlenek siarki. Przyczyny i mechanizmy korozji, jak również sposób ochrony materiałów i budowli przed korozją spowodowaną przez wodę i substancje w niej rozpuszczone były wielokrotnie poruszane w pracach naukowych [25, 34, 65, 86, 88, 96, 108, 138, 218, 220, 435, 436, 516].

Przyczyną korozji materiałów budowlanych są również zmiany temperatury. W ścianach budowli powstają naprężenia termiczne wywołane przez naprzemienne ich nagrzewanie się i ochładzanie. Prowadzą one do rozluźnienia struktury materiałów, a także do powstania rys i spękań. Najbardziej jednak destrukcyjne są niskie temperatury, a szczególnie cykle zamrażania i odmrażania. W wielu pracach naukowych poświęca się dużo uwagi konieczności zabezpieczenia materiałów i budowli przed korozją mroową [5, 64, 92, 114, 121, 140, 197, 204, 227, 330, 336, 473, 486, 506].

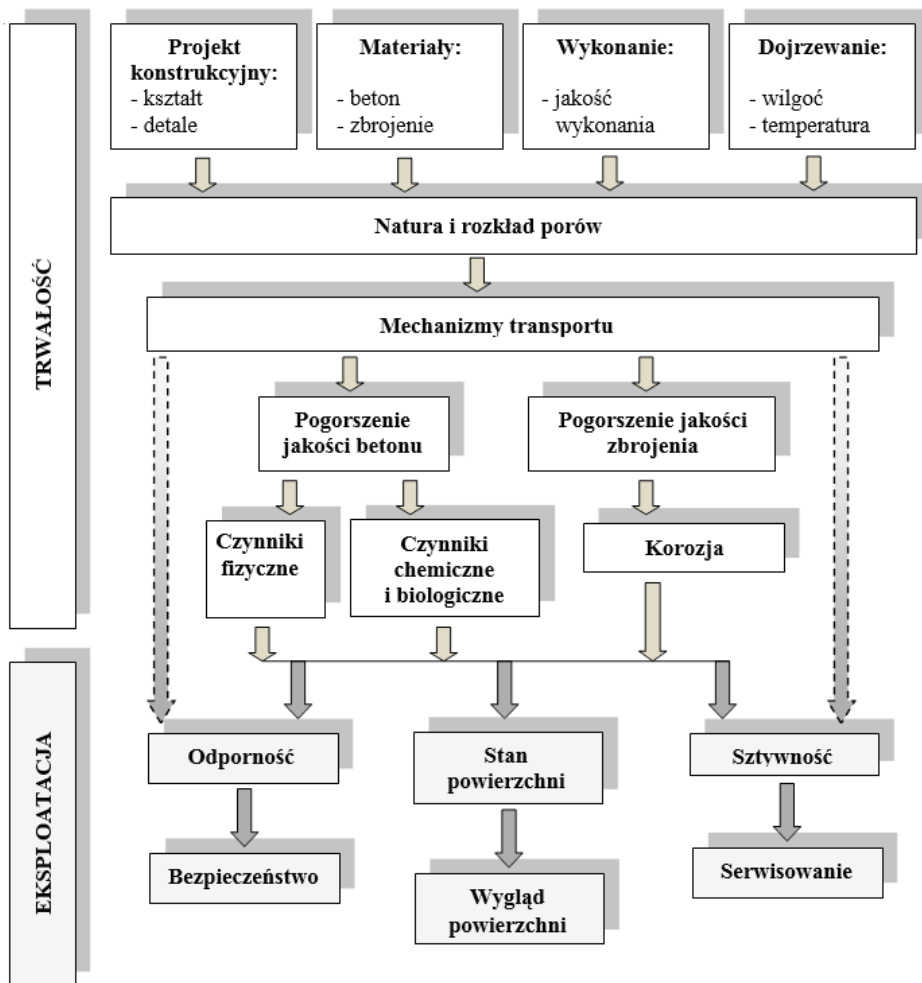
Główną przyczyną korozji betonu jest przedostawanie się do jego wnętrza szkodliwych substancji, a woda, cement i zbrojenie przyczyniają się do reakcji korozyjnych [350]. Zbrojenie zabezpieczone w odpowiedni sposób przez betonową otulinę jest zazwyczaj odporne na agresywne substancje. Jednak jeżeli na skutek korozji otuliny zbrojenie zostanie narażone na czynniki zewnętrzne, również zacznie korodować. W pracy [350] pokazano, że zastosowanie włókien polimerowych, jako zbrojenia betonu może spowolnić reakcje korozyjne. Materiały polimerowe są wykorzystywane do ochrony konstrukcji żelbetowych przed korozją, ale nie dają one dobrych wyników w atmosferze korozyjnej. Żrące zanieczyszczenia przenikają polimerową powłokę i przyczyniają się do jej zniszczenia.

Trwałość konstrukcji wskutek korozji zbrojenia potencjalnie może być zagrożona, jeśli występuje jeden lub więcej następujących stanów [194]:

- punkt, w którym rozpoczyna się korozja,
- pierwsze pęknięcia widoczne w powiększeniu,
- pęknięcia spowodowane korozją widoczne nieuzbrojonym okiem,
- pierwsze pojawienie się łuszczenia,
- powstawanie nadmiernego ugięcia pod konkretnym obciążeniem,
- spadek wytrzymałości poniżej ustalonej wartości,
- prawdopodobieństwo zniszczenia konstrukcji.

Tuutti [438] sugeruje, że prawie wszystkie rodzaje uszkodzeń i ich mechanizmy, które mają wpływ na konstrukcje betonowe, mogą być modelowane w bardzo uproszczony sposób za pomocą dwufazowego modelu zniszczenia. Jednak w literaturze przedmiotu odnaleziono niewiele modeli projektowych związanych z trwałością, w odniesieniu do korozji spowodowanej przez kwasy, siarczany, ługowanie, procesy biologiczne lub dwie formy korozji mrozowej – wewnętrzne uszkodzenia spowodowane przez mróz i łuszczenie się powierzchni.

Czynniki powodujące korozję mają duży wpływ na trwałość i eksploatację konstrukcji budowlanych. Podstawowe relacje między trwałością i eksploatacją zostały zaprezentowane na Rys. 4.1.



Rys. 4.1. Zależność pomiędzy trwałością a eksploatacją [194]

Projektowanie, dobór materiałów i wykonanie decydują o jakości obiektów budowlanych. Zasadniczo jakość betonu jest zdominowana przez naturę i rozkład porów, gdyż odpowiedzialne są one za mechanizmy, które pozwalają na przepływ gazów, wody i jonów do lub ze struktury betonu. Substancje dostające się do wnętrza betonu mogą powodować jego łuszczenie się i pękanie, co również wpływa na trwałość i eksploatację obiektów budowlanych.

Projektowanie trwałości jest więc procesem, w którym projektant wybiera podstawowe właściwości materiałów i innych cech konstrukcji w celu spełnienia wymagań funkcjonalnych dla określonego okresu czasu. Struktura musi zatem mieć wystarczającą odporność na mechanizmy, które wywołują jej niszczenie lub nie będą miały wpływu na nią. Odpowiednie kryteria wykonania konstrukcji mogą być opracowane w oparciu o różne czynniki, które mogą wystąpić podczas eksploatacji obiektu. Kryteria te muszą uwzględniać procesy degradacji, które mogłyby wpłynąć na funkcje, jakie pełni pojedynczy element lub cała struktura.

4.1. Zawilgocenie

W wielu pracach naukowych poruszany był temat zawilgocenia i jego wpływu na właściwości materiałów i budowli [48, 50, 194, 264, 287, 308, 329, 381, 459]. Istotne jest właściwe zrozumienie i rzetelna ocena tego zjawiska. Zawilgocenie materiałów budowlanych, w szczególności materiałów o dużej porowatości jest problemem powodującym obniżenie wartości użytkowych i trwałości przegród budowlanych [68]. Występuje ono nie tylko w mikroskali, ale również w makroskali [341].

Zawilgocenie jest często decydującym czynnikiem przy ocenie trwałości obiektów budowlanych. Wilgoć wpływa także na zdrowie i komfort użytkowników budynku, ponieważ nadmierny poziom wilgoci powoduje powstawanie pleśni lub pogarsza jakość powietrza wewnątrz pomieszczeń [198]. Zdrowie i komfort użytkowników budynku oraz wiarygodny opis zawilgocenia materiałów budowlanych są kluczowymi parametrami do poprawnej oceny stanu obiektu [176, 425]. Zmienność temperatury i wilgotności otoczenia w połączeniu z innymi czynnikami, powoduje pęknięcia np. w nawierzchni dróg i pokładów mostowych [467]. Autorzy prac [395, 425, 432] dowodzą, że w kwestii zawilgocenia przede wszystkim właściwości materiału decydują o jego zawilgoceniu.

W pracy współautorskiej [322] autorka opisała problematykę zawilgocenia i strat ciepła przez przegrody zabytkowego obiektu ceglano-głazowego. W innej pracy [157] przebadano wpływ stopnia zawilgocenia na właściwości zaprawy lekkiej. Wykonano próbki, które przebywały w różnych warunkach wilgotnościowych. Wykazano, że wraz ze wzrostem zawartości wilgoci w próbkach zwiększa się przewodnictwo termiczne. Pokazano również, że próbki zhydrofobizowane posiadają przewodność cieplną mniejszą, niż próbki bez zabezpieczenia, zwłaszcza przy wysokich wartościach wilgotności [157]. W innej pracy [407] przedstawiono pomiary wartości współczynnika przewodzenia

ciepła w betonie komórkowym o gęstościach pozornych 400 oraz 600 kg/m³ w stanie suchym oraz przy różnej zawartości wody w środku. Współczynnik przewodzenia ciepła lambda gazobetonu odmiany 400 w stanie suchym jest 6 razy mniejszy niż w stanie nasycenia wodą, a w przypadku odmiany 600 – prawie 4 razy mniejszy, co można interpretować faktem, iż woda wypełniająca pory w materiale wilgotnym miała większy wpływ na wartość tego parametru. Związane to jest z większym udziałem masowym wody, przy zbliżonej nasiąkliwości materiału.

Na stopień zawilgocenia murów wpływ mają m.in. poziom posadowienia, poziom swobodnej wody gruntowej, ukształtowanie terenu. Autorzy pracy [182] pokazują, że brak izolacji przeciwwodnych w obiektach jest główną przyczyną zawilgocenia. Dawniej wykonywano jedynie izolacje pionowe poprzez oblepienie ścian gliną, a izolacje poziome nie były wykonywane.

Badania w artykułach [52, 174] wykazały, że budowle wykonane z cegły, których mury znajdują się poniżej poziomu morza narażone są na bezpośredni oraz ciągły kontakt z wodą, co powoduje uszkodzenie struktury ceglanoego muru. Woda z łatwością infiltruje w głąb materiału. W konsekwencji, w czasie przypiływu woda przedostaje się w strukturę cegieł [174, 272, 346, 439] i zwiększa ich wilgotność [220, 221, 368]. W pracy [147] badano ręcznie wykonywane cegły pobrane z budowli znajdujących się w Wenecji. Cegły te charakteryzują się bardzo wysoką porowatością, która przyczynia się do tego, że woda z łatwością wnika w jej strukturę, powodując niszczenie [67].

Transport wody i preparatów impregnujących uzależniony jest nie tylko od samej średnicy porów, ale od ich struktury. Do najważniejszych elementów określających strukturę porów należą: kształt porów, całkowita objętość porów, rozkład wymiarów porów i powierzchnia właściwa [21]. Struktura porów wpływa nie tylko na właściwości fizyczne materiałów budowlanych, ale również zmienia właściwości chemiczne.

Topp i in. [432] i Smiles i in. [395] badali wpływ piaszczystej gleby z gęstym rozkładem porów na wchłanianie wilgoci i wysychanie, podczas gdy Wana-Etyem [449] badał równoległe drobno- i gruboziarniste gleby i ich wpływ na procesy wysychania i nasiąkania. Wpływ wielkości i rozkład porów był czynnikiem decydującym o parametrach wilgotnościowych gleb.

J.M. Haynes [178] uważa, iż właściwości ciał porowatych różnią się od właściwości tych samych ciał bez porów wskutek wzrostu powierzchni właściwej. Już w 1959 roku Powers, jak również inni zwrócili uwagę na znaczenie struktury porów i ich wpływ na cechy materiałów budowlanych. Według artykułu [295] o odporności na agresję decyduje porowatość otwarta, a według innej pracy naukowej [340] o odporności tej decydują pory rurkowate o średnicy od 10 µm.

Zjawisko podciągania kapilarnego może spowodować, że woda w murze zostanie przetransportowana nawet na wysokość kilku metrów. Na podstawie wzoru (4.1) można wnioskować, że na wysokość podciągania kapilarnego w murze ma wpływ struktura materiału, czyli promień porów, kapilar oraz gęstość transportowanej cieczy.

Wysokość strefy zawilgocenia materiału przedstawia wzór [226]:

$$H = \frac{2 \cdot \sigma \cdot \cos \theta}{-r \cdot g \cdot \rho}; [m] \quad (4.1)$$

gdzie:

σ – napięcie powierzchniowe cieczy, r – promień kapilary, g – przyspieszenie ziemskie, ρ – gęstość cieczy, θ – kąt zwilżania.

Im kapilary mają mniejszą średnicę, a ciecz posiada mniejszą gęstość, tym głębokość wnikania cieczy jest większa. Należy podkreślić fakt, iż ruch kapilarny zachodzi tylko w kapilarach o określonej średnicy.

Najczęściej stosowany podział porów, to podział według klasyfikacji Dubinina [130] i klasyfikacji IUPAC [385]. Według klasyfikacji Dubinina wyróżnia się: – mikropory o promieniu $< 1,5$ nm (w tym ultramikropory o promieniach do 0,6 nm oraz supermikropory o promieniach od 0,6 do 1,5 nm), mezopory o promieniu $> 1,5$ nm i < 100 nm, makropory o promieniu > 100 nm.

Natomiast IUPAC przyjmuje następujący podział: mikropory o promieniu mniejszym niż 1 nm, mezopory od 1 nm do 25 nm, makropory to pory o promieniu większym niż 25 nm.

Ogólne kryterium podziału stanowi oddziaływanie przestrzeni porów na cząsteczki adsorbentu. Przy dostatecznie wysokich ciśnieniach względnych zachodzi w mezoporach kondensacja kapilarna [366]. Para ulega kondensacji w kapilarze tym łatwiej, im promień kapilary jest mniejszy, ponieważ maleje również prężność pary nasyconej. Przy pełnym nasyceniu parą wodną powietrza, tylko mikro i mezopory wypełniają się wodą, natomiast w makroporach występuje błonka wilgoci związana siłami van der Waalsa i nie zapełniają się one całkowicie. Woda wolna, występująca w stanie luźnym, wypełnia większe przestrzenie wolne materiału, tj. kapilary o promieniu $R > 10^{-7}$ m [226].

Z punktu widzenia konserwatorskiego najważniejsze pory to takie, w których zachodzi ruch kapilarny. W literaturze istnieje wiele niezgodności co do zakresu tych porów, który kształtuje się następująco: według J. Gasewicza [164] – $0,1-10^{-3}$ mm, według J. Łukaszewicz [275] i S. Skibińskiego [390] – $1-10^{-3}$ mm, według M. Gareckiego [163] transport wody następuje jedynie w porach w zakresie $8 \cdot 10^{-5}-2 \cdot 10^{-2}$ mm, natomiast według P. Klemma – $0,1-10^{-4}$ mm [226]. Poniżej tej średnicy zachodzi wyłącznie dyfuzja par i gazów. Powyżej 1 mm następuje swobodny przepływ cieczy, nie występują już zjawiska kapilarne. Skibiński [390] podaje, iż w submakroporach o średnicy $10^{-4}-10^{-3}$ mm obserwuje się powolną filtrację laminarną cieczy. Według Klemma, przy promieniu mniejszym niż 40 nm może dojść do bezruchu wilgoci. Z badań literaturowych wynika bardzo duża rozbieżność w zakresie tej średnicy i w konsekwencji, można podać tylko orientacyjnie wielkość kapilar biorących udział w transporcie wody.

W aspekcie mrozoodporności, jak podają Z. Rusin [360] i M. J. Setzer [376], największe znaczenie ma najmniejszy wymiar porów, a nie jego kształt. Powierzchnia wewnętrzna porów, a więc także krzywizna powierzchni wody w nich zawartej, jest tym

większa, im mniejsze są wymiary porów. Najbardziej szkodliwe są pory o wymiarach od 0,03 do 0,004 μm , które wypełniają się wodą bardzo szybko. Dla porów większych od 10 μm wchłanianie wody jest bardzo wolne. Pory o małych wymiarach biorą aktywny udział w nasączeniu wodą, na skutek aktywności powierzchni ich ścianek. Jak podaje M.J. Setzer [376] woda w takich porach zamarza w bardzo niskich temperaturach (od -40 do -80°C). Dlatego mikropory nie stanowią głównej roli w procesie niszczenia wywołanego przez mróz, jednak ich zawartość koreluje bezpośrednio z ilością wody, jaką może zaadsorbować materiał.

Jak wynika z powyższego, woda w elementach budowlanych czyni szkody, stąd warto się przed nimi zabezpieczać. W praktyce spotyka się dwa podejścia do walki z wilgocią, poprzez profilaktyczną ochronę i działania renowacyjne. Zabytkowe obiekty ceglane są wielokrotnie przedmiotem prac konserwatorskich. Jednak efekty tych prac czasami bywają nieskuteczne, a wprowadzanie nowoczesnej chemii budowlanej, nie zawsze zyskuje aprobatę służb konserwatorskich. Problematyka ta, z uwagi na swoją złożoność jest wielokrotnie poruszana w literaturze polskiej i zagranicznej.

Pavliková i in. [328] w swojej pracy udowadniają, że tynki renowacyjne są skutecznym sposobem do zabezpieczania murów przed wilgocią. Ułatwiają one odprowadzanie wody ze struktury zawilgoconego muru [140]. Ich działanie polega na tym, że dzięki wysokiej porowatości przyczyniają się do szybszego odparowywania wilgoci i tym samym do osuszania ścian. Jednakże, w praktyce do wykończenia ścian narażonych na wilgoć często stosowane są niewłaściwe, nieprzepuszczalne powłoki, które hamują przepływ pary wodnej. Tynki stosowane do wykończenia zawilgoconych ścian nie mogą blokować przepływu gazów [286], muszą posiadać wysokie wartości przepuszczalności pary oraz dobrze chronić przed wnikaniem wody [135].

W pracy [91] udowodniono, że wytrącanie się węgla wapnia może być zastosowane jako nowy przyjazny dla środowiska sposób do wytwarzania warstwy ochronnej na powierzchni materiałów cementowych. Wyniki doświadczeń wykazały, że warstwa węgla wapnia, może znacznie zwiększyć odporność na przenikanie wody na powierzchni próbki. Ten rodzaj zabezpieczenia może w skuteczny sposób chronić materiały cementowe przed korozją i wydłużyć ich trwałość.

Usunięcie wilgoci jest niezbędne przed przystąpieniem do prac renowacyjnych lub do prawidłowego zabezpieczenia obiektu przed zawilgoceniem. Niestety cel ten nie jest łatwy do osiągnięcia, ponieważ wszystkie istniejące techniki wykazują liczne ograniczenia. W niektórych przypadkach są one nieskuteczne ze względu na stosowanie bez znajomości rzeczywistych cech muru, w innych ograniczeniem są warunki atmosferyczne [156]. Stąd też nie opracowano skutecznych procedur usuwania wilgoci. By określić te procedury niezbędny jest prawidłowy pomiar wilgoci i soli w murze oraz lepsze poznanie rzeczywistego procesu osuszania (mechanizmy, efektywność) [154].

Jedną z technik wykrywania zawilgocenia jest technika za pomocą fal Rayleigha w połączeniu z technologią spoinowania polimerowego. Dzięki temu badaniu zaobserwowano obecność wilgoci, pleśni i odoru w wewnętrznych częściach kilku podziem-

nych konstrukcji w Finlandii [296]. To samo badanie pokazuje, że krystalizacja soli, ze względu na przenikanie wody w strukturach podziemnych doprowadziła do ich degradacji. W pracy [219] pokazano także, że termografia w podczerwieni jest bardzo przydatnym narzędziem do monitorowania rozkładu wilgoci w materiałach budowlanych.

Zawilgocenie samo w sobie nie jest czynnikiem destrukcyjnym, jednak dodatkowo potęgowane wpływem innych szkodliwych czynników odbija się zwielokrotnionym ryzykiem wystąpienia uszkodzeń i degradacji konstrukcji [35, 153, 202, 406, 414]. Do szkodliwych czynników można zaliczyć sole rozpuszczalne w wodzie i mróz.

4.2. Sole rozpuszczalne w wodzie

Źródłem wysokiego zasolenia w obiektach budowlanych mogą być: infiltracja wód gruntowych zawierających roztwory wodne soli, zanieczyszczenia atmosfery i pyły, np. tlenki siarki występujące zwłaszcza na terenach przemysłowych oraz obszarach o dużym natężeniu ruchu, eksploatacja obiektu niezgodnie z przeznaczeniem, stosowanie szkodliwych chemicznie związków w pomieszczeniach do tego celu nie przeznaczonych. Wykwity, przebarwienia oraz krystalizacja soli na powierzchni muru są oznakami szkodliwego wpływu zasolenia na obiekty budowlane [173]. Sole przyczyniają się do szybkiej degradacji obiektu i wpływają na jego trwałość [407].

Wzrost kryształów soli w porach materiału generuje naprężenia, które mogą prowadzić do poważnych uszkodzeń [136]. W wielu przypadkach nie jest możliwe, aby zapobiec przedostawaniu się krystalizującego roztworu. Istotne jest więc, aby zapobiec nukleacji i wzrostowi kryształów lub zapewnić ochronę, aby porowaty materiał mógł sprostać krystalizacji bez uszkodzenia struktury [370].

Krystalizujące sole wywierają na ścianki porów materiału ciśnienie zwane krystalizującym. Wielokrotnie powtarzające się cykle krystalizacji i rozpuszczania są przyczyną dezintegracji elementów budowlanych [23, 28, 34, 88, 153]. Największe zniszczenia zachodzą w materiałach o drobnych porach, a w materiałach szeroko porowatych zjawisko krystalizacji nie powoduje tak groźnych skutków, gdyż odbywa się w wolnych przestrzeniach porów.

Ciśnienie krystalizacyjne można wyrazić wzorem:

$$p_k = \frac{RT}{V} \cdot \ln \frac{C}{C_s}; [atm] \quad (4.2)$$

gdzie:

p_k – wielkość ciśnienia krystalizacyjnego [atm]; R – stała gazowa [$\text{dm}^3 \cdot \text{atm} / \text{mol} \cdot \text{K}$]; T – temperatura [K]; V – molowa objętość soli [$\text{dm}^3 / \text{mole}$]; C/C_s – stosunek stężenia soli w stanie przesylenia do stężenia soli w stanie nasycenia.

Ciśnienie to może przekraczać nawet 1300 atm np. w przypadku anhydrytu CaSO_4 , natomiast sól NaCl wywiera nacisk 2190 atm w temperaturze 323K i stosunku $C/C_s = 10$ [380].

Badania przedstawione w [147] miały na celu zbadanie wpływu wilgoci i krystalizacji soli na właściwości mechaniczne cegieł pobranych z zabytkowych budynków w Wenecji. Sole rozpuszczają się w wodzie, co powoduje, że dostają się z łatwością do wnętrza cegły [330]. Budynki weneckie oraz woda w lagunie weneckiej zawierają te same sole [10, 67], dlatego też woda infiltrując, powoduje zwiększenie ich stężenia wewnątrz cegieł [272]. Korozja siarczanowa materiałów cementowych jest kluczowym zagadnieniem wpływającym na ich trwałość i przedmiotem dogłębnej analizy od wielu lat [278, 389]. Kontrowersje spowodowane przez ten typ korozji i jego mechanizmy przyczyniły się do kilkukrotnego podejmowania tego tematu w literaturze [136, 278, 294, 389].

Badania chemiczne obiektów wykazują, że jedną z najczęściej występujących soli oprócz azotanów sodu $NaNO_3$, potasu KNO_3 , wapnia $Ca(NO_3)_2$, jest siarczan sodu bezwodny Na_2SO_4 i uwodniony $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ [37, 43]. Siarczan sodu jest jedną z najgroźniejszych soli, który krystalizuje w postaci bezwodnej w temperaturze $32,4^\circ C$. Jednak już w temperaturze poniżej $32,4^\circ C$ sól ta przyłącza 10 cząsteczek wody $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$. Wiąże się to z czterokrotnym wzrostem objętości, a ciśnienie hydratacyjne wynosi wówczas około 240 atm. Omawiana sól już przy kilku cyklach wysychania i nasączenia powoduje dezintegrację materiałów budowlanych, nawet tych o dużej trwałości i wytrzymałości jak beton, czy cegła ceramiczna [122, 284, 319, 390].

W środowisku siarczanowym stan zaczynu cementowego ulega pogorszeniu w wyniku ekspansji, łuszczenia i zmiękczenia [84, 93, 253]. Odporność betonu na korozję siarczanową zależy od wielu czynników, takich jak wskaźnik wodno-cementowy, przepuszczalność i inne właściwości cementu m.in. rozdrobnienie i skład cementu [379]. Badania w pracy [63] wykazały, że odporność na korozję siarczanową nie zależy od zawartości cementu. Betony wykonane z tych samych materiałów i z tym samym stosunkiem wodno-cementowym, ale różną zawartością cementu, mają podobną odporność siarczanową. Zawartość wapna w związkach cementu powoduje wtórne kształtowanie się gipsu, a także może się przyczynić do tworzenia etryngitu wtórnego. Wysoka zawartość wapna w cemencie zwiększa ilość mikrokrystalicznego etryngitu, który jest odpowiedzialny za nadmierną adsorpcję wody w wyniku korozji siarczanowej.

Powszechnie wiadomo, że dodanie pucolanów zmniejsza zawartość wodorotlenku wapnia w zaczynie cementowym i zwiększa przepuszczalność betonu. Przyczynia się to do zwiększenia odporności betonu na korozję siarczanową i innych szkodliwych czynników [283, 352]. Cementy z niską zawartością C_3A wybierane są w celu uniknięcia szkodliwego wpływu siarczanów. Dodanie pucolanów lub niewielkiej ilości pyłu krzemionkowego, może poprawić odporność na reakcje siarczanowe [194]. W przeprowadzonych badaniach nad wytrzymałością cementów portlandzkich zawierających naturalne pucolany, w przypadku dodania kilku procent wapnia, zmniejsza się porowatość oraz zwiększa odporność na działanie soli, jednakże gdy zawartość wapnia będzie wyższa niż 25%, zwiększa się porowatość i obniża odporność na korozję siarczanową [371].

Chen i in. badali mechaniczne właściwości zapraw cementowych poddanych cyklicznemu wysychaniu i nawilżaniu w środowisku zasolonym. Ich wyniki doświadczeń

ne wskazują, że wytrzymałość na ściskanie wzrasta wraz z liczbą cykli w początkowej fazie. Jednak po pewnym czasie wytrzymałość zaczęła spadać wraz ze wzrostem liczby cykli. Ponadto stwierdzono, że stężenie roztworu siarczanu sodu okazało się istotnym czynnikiem wpływającym na ostateczną wytrzymałość na ściskanie [78]. Tosun i in. wykazali, że z punktu widzenia wytrzymałości i trwałości, maksymalna wymiana pyłu wapiennego na klinkier w produkcji betonu nie powinna przekraczać 10%, zwłaszcza dla obiektów, które znajdują się w środowiskach z dużą zawartością siarczanów w zimnych regionach [433]. Badania przeprowadzone przez Stephens i Carrasquillo wykazały, że zaleca się użycie siarczanoodpornych cementów portlandzkich o zawartości C_3A 4–5% w środowisku o wysokiej zawartości soli [403].

Atkinson i Hearne [12] opracowali model do przewidywania skutków działania wód gruntowych zawierających siarczany na odporność betonu. W tym modelu zakłada się, że pęknięcia i rozwarstwienia występują w wyniku naprężeń wywołanych przez wnikanie siarczanów i następnie reakcją ekspansywną – beton pęka i powstają nowe rozwarstwienia powierzchniowe. Głębokość rozwarstwienia zwiększa się liniowo w czasie i zależy od stężenia jonów siarczanowych, szybkości dyfuzji i reakcji oraz energii potrzebnej na pękanie betonu.

Obok korozji siarczanowej, równie groźną jest korozja chlorkowa. Jak zauważył W. Kurdowski, proces korozji chlorkowej rozpoczyna się od skurczu żel cementowego wywołanego przez jego zagęszczanie w wyniku ciśnienia osmotycznego. Powoduje to powstawanie w zaczynie mikrospeknań, które są przyczyną szybkiej migracji jonów chlorkowych [247, 248]. W. Kurdowski i J. Małolepszy w pracy [249] sugerują, aby do produkcji betonów narażonych na ekstremalne działanie środowiska stosować cementy o małym cieple twardnienia, dające zaczyny zawierające duże ilości fazy C-S-H. Zapewnia to bardzo dobrą odporność cementów żuźlowych na działanie czynników agresywnych.

Podstawowym sposobem renowacji murów uszkodzonych przez krystalizującą sól jest stosowanie renowacyjnych tynków lub, jak w przypadku cegły licówki, zapraw renowacyjnych [54]. Według Blaha [53] tynki renowacyjne stosowane 15 i więcej lat temu są nadal aktywne, a ich zdolność do akumulacji kryształów soli jeszcze się nie wyczerpała. Badania przy użyciu tego samego testu starzenia, przeprowadzone na różnych tynkach wykazały, że lepszą odporność na sole osiągnęły tynki ze zdolnością do transportu roztworu soli z podłoża ceramicznego, zapewniając tym samym trwałość cegły. Ponadto, należy unikać w praktyce tynków działających podobnie jak systemy blokujące, ponieważ blokują one roztwór soli, który pozostaje w podłożu, gdzie krystalizuje [219].

Autorka pracy jest współautorem zgłoszenia patentowego o numerze A1 (21) 410436, (BUP Nr 13 (1108) 2016) dotyczącego zastosowania tynków renowacyjnych z dodatkiem naturalnego zeolitu na podłoża o średnim i wysokim stopniu zasolenia. Opracowano 18 różnych mieszanek z zeolitem, które skutecznie chronią mury ceglane przed krystalizacją soli. Na podstawie analizy literatury i doświadczeń własnych autorki,

wyduje się, że zasadnym jest stosowanie tynku renowacyjnego do rozwiązania problemów mokrych i zasolonych murów [328].

W badaniach przeprowadzonych przez Frattolillo i in. [157], Formia i in. [148] oraz Falchi [139] stwierdzono, że hydrofobizacja stanowi bardzo dobrą ochronę przed korozją materiałów budowlanych. L. Basheer i in. stwierdzili [39], że hydrofobizacja betonu i zaprawy zabezpiecza przed korozją chlorkową.

Autorka monografii jest autorem lub współautorem prac na temat stanu zachowania zasolonych i zawilgoconych obiektów budowlanych [23, 34, 88, 154, 155] oraz prac na temat skuteczności hydrofobizacji w ochronie tych obiektów przed korozją [24, 32, 34, 36]. Autorka pracy również badała wpływ wysokiego stopnia zasolenia na stan zachowania materiałów budowlanych, takich jak tynki, cegły ceramiczne, betony [27, 227, 394]. W wielu sytuacjach hydrofobizacja okazała się skuteczną metodą zabezpieczenia przed tego typu korozją, ale pod warunkiem usunięcia lub zablokowania soli w murze.

4.3. Zamrażanie i rozmrażanie

Następujące aspekty środowiskowe powodują rozwój uszkodzeń spowodowanych zamrażaniem i rozmrażaniem: nasilenie zamrożenia (minimalna temperatura), szybkość spadku temperatury powietrza (prędkość zamrażania), zmiana temperatury powietrza w okresach zamrażania, liczba cykli zamrażania i rozmrażania, obecność soli odladzających.

Odporność na mróz i sól są uważane za znaczące elementy oceny trwałości betonu. Przejście wody ze stanu płynnego w stan stały powoduje zwiększenie jej objętości o około 9%. Gdy pory w betonie są prawie całkowicie nasycone, proces zamrażania może być przyczyną poważnych pęknięć i uszkodzeń betonu. Mechanizmy uszkodzenia wydają się być nieco bardziej skomplikowane, niż klasyczne wyjaśnienie, które kojarzy się z naprężeniami rozciągającymi indukowanymi w betonie poprzez wzrost objętości zamarzającej wody. Hipoteza ta zakłada, że gdy woda zamarza w prawie nasyconych kapilarnych porach, ekspansywne siły powodują uszkodzenie betonu. Pojawiło się wiele różnych i zarazem sprzecznych teorii na temat mechanizmów, które powodują szkody struktury betonu [194]. Rozpoznane są dwa rodzaje uszkodzeń mrozowych: wewnętrzne zniszczenia spowodowane mrozem i powierzchniowe łuszczenie.

Podatność betonu na uszkodzenia spowodowane zamrażaniem i rozmrażaniem zależy od składu betonu, jego przepuszczalności, porowatości, zawartości wilgoci, wieku, a także od środowiska w jakim się znajduje. Scherer i Valenza [441] sugerują, że błędnie uważa się, że uszkodzenia spowodowane zamrażaniem i rozmrażaniem są w całości spowodowane ciśnieniem hydraulicznym, wynikającym ze wzrostu o 9% objętości wody podczas zmiany w lód oraz, że wystarczy odpowiednie napowietrzenie do pełnej ochrony przed uszkodzeniami spowodowanymi mrozem. Powers i Helmut [339] wykazali, że beton bez napowietrzenia rozszerza się, kiedy jest chłodzony. Zaobserwowali, że po zaprzestaniu ochładzania beton niemal natychmiast przestał się rozszerzać. Podjęcie

dalszego ochładzania wznowiło rozszerzanie się betonu. Sugeruje się, że obserwowany efekt rozszerzenia nie jest spowodowany ciśnieniem hydraulicznym.

Helmuth [180] stwierdził, że wewnętrzne uszkodzenia spowodowane mrozem można w całości przypisać ciśnieniu krystalizacji związanemu ze wzrostem kryształów lodu. W przeciwieństwie do tego, Fagerlund [138] stwierdził, że wewnętrzne uszkodzenia mrozowe spowodowane są głównie ciśnieniem hydraulicznym, które zmniejsza przepuszczalność w trakcie, gdy pory wypełniają się lodem. Wraz ze wzrostem objętości rozmarzająca woda ma tendencję do przesuwania się w wolne przestrzenie. Taki proces przyczynia się do wzrostu ciśnienia hydraulicznego. Gdy siła ekspansyjna przekracza wytrzymałość na rozciąganie betonu, zaczynają się tworzyć mikropęknięcia [333]. Jeżeli proces pęknięcia został zainicjowany, większa ilość wilgoci wnika w beton, tym samym zwiększając się uszkodzenia spowodowane procesem zamrażania i rozmrażania.

W zimnym klimacie sole są regularnie wykorzystywane w celu usuwania lodu z jezdni i chodników. W takiej sytuacji, łuszczenie się powierzchni spowodowane solą jest jednym z głównych problemów, które wpływają na trwałość materiałów cementowych. Łuszczenie powierzchni spowodowane jest przez zamrażanie betonowej powierzchni, gdy jest ona w kontakcie ze słabym roztworem soli. Uszkodzenie polega na tym, że małe fragmenty, płatki materiału odpajają się. W literaturze przedmiotu można znaleźć liczne, lecz częściowo sprzeczne teorie wyjaśniające ten mechanizm uszkodzeń. Zazwyczaj początek łuszczenia się zachodzi w zaczynie cementowym, a kruszywo pozostaje nienaruszone i niezmienione. Uszkodzenie jest progresywne. Łuszczenie pogłębia się do tego stopnia, że ostatecznie kruszywo odpada [194]. Kruszywa, które nie są odporne na mróz będą absorbować wodę i ulegną uszkodzeniu z powodu skutków ekspansji wody podczas zamrażania. Typowym skutkiem takich procesów są odpryski powyżej większych rozmiarów ziaren kruszywa (pop-out).

Chociaż sam proces zamrażania-odmrażania nie niszczy konstrukcji, jednak skutkuje przyspieszonym wnikaniem agresywnych substancji, takich jak chlorki i skłonnością do wysokiego stopnia nasycenia wodą. Chlorki powodują korozję stali zbrojeniowej, a nasycenie wodą prowadzi do utraty wytrzymałości na skutek wewnętrznego działania mrozu. Oba te efekty zmniejszają trwałość konstrukcji betonowych. Jeżeli beton jest bardzo złuszczonej na swojej powierzchni, ma to niekorzystny wpływ na pręty zbrojeniowe oraz inne aspekty konstrukcyjne. Uszkodzenia mrozowe wytwarzają tzw. mapę pęknięć, gdzie pęknięcia przecinają się, tworząc przypadkowe kąty, w wyniku reakcji alkalia-krzemionka [194]. Zastosowanie środków do odładzania betonowej powierzchni pokrytej lodem powoduje znaczny spadek temperatury na powierzchni betonu podczas rozmrażania lodu. Gdy jony chlorku dotrą do stali zbrojeniowej, stosunek stężenia jonów wodorotlenkowych (Cl^-/OH^-) wzrasta w jej otoczeniu [90]. Jeżeli stosunek Cl^-/OH^- będzie wyższy niż 0,6, pasywny film, który chroni stal zbrojeniową nie jest trwały, co prowadzi do większego narażenia na korozję wżerową. Miejsce, w którym pojawi się korozja wżerowa, jest punktem inicjującym korozję. Dalszy proces korodowania stali postępuje przez ciągły wzrost ilości jonów chlorkowych, tlenu i wody

z zewnątrz. Tego rodzaju zniszczenia są często obserwowane w konstrukcjach morskich narażonych na proces zamrażania i rozmrażania lub na betonowych chodnikach i ulicach, które są traktowane środkami do odładzania nawierzchni.

W celu zwiększenia trwałości betonu często są używane dodatki do cementu. Zaliczają się do nich: popiół lotny, pył krzemionkowy, mielony granulowany żużel wielkopiecowy i inne naturalne materiały pucolanowe, takie jak: popiół z łusek ryżu oraz metakaolin. Coraz bardziej powszechne jest używanie dodatków do cementu, ponieważ zmniejszają one koszty konstrukcji oraz poprawiają fizyczne własności betonu i jego trwałość w agresywnym środowisku. Dowiedziono, że popiół lotny pomimo powolnego tempa reakcji, znacznie poprawia urabialność oraz zwiększa długoterminową wytrzymałość poprzez przekształcenie wodorotlenku wapniowego (CH) do krzemianu wapniowego (C-S-H). Popiół lotny jest odpowiednim dodatkiem do produkcji betonu o niskiej przepuszczalności. Poprawia on odporność chemiczną, dzięki zmniejszeniu możliwości wnikania jonów, ich migracji i stężenia, a następnie kontroluje ekspansję i pęknięcia związane z korozją siarczanową, reakcjami alkalia-krzemionka i korozją [90].

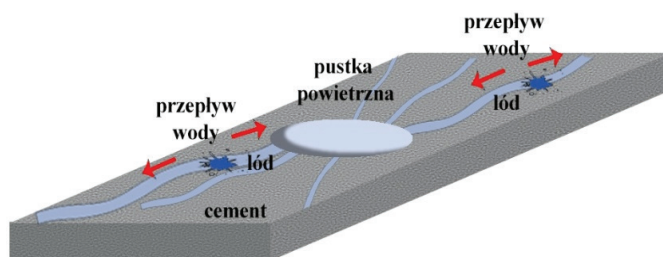
Jednakże stosowanie dodatków do betonu narażonego na cykle rozmrażania i zamrażania budzi kontrowersje. Na przykład, warunki pogodowe, zwłaszcza w zimie, ograniczają procentową zawartość popiołu lotnego, który może być użyty w betonie, ze względu na ewentualne opóźnienie w wiązaniu oraz powolny przyrost wytrzymałości, w szczególności gdy beton narażony jest na działanie soli odładzających [62, 119]. Ponadto, wykorzystanie pyłu krzemionkowego jako dodatku do cementu ma również pozytywny, jak i negatywny wpływ na odporność na cykle rozmrażania-zamrażania. Im mniejszy rozmiar porów kapilarnych w betonie zawierającym pył krzemionkowy, tym mniejsza jest całkowita ilość zamarzającej wody, podczas gdy zwiększa się wewnętrzne ciśnienie powodowane przez ruch wody podczas cykli rozmrażania-zamrażania [333]. Ponadto obecność węgla w popiele lotnym i pyłe krzemionkowym może stwarzać problemy podczas stabilizacji. Ponieważ węgiel powoli wchłania domieszki napowietrzające i hamuje dalsze powstawanie mikroskopijnych pęcherzyków powietrza, zmniejsza całkowitą dostępną zawartość powietrza w stwardniałym betonie [166].

Dąbrowski i in. [112] w swoim artykule przedstawili wyniki badań odnośnie charakterystyki porów i odporności na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie betonu napowietrzonego, zawierającego lotny popiół wapienny. Przeanalizowano także betony z cementów wieloskładnikowych, które w swoim składzie zawierały wyżej wymieniony lotny popiół wapienny, a także granulowany żużel wielkopiecowy i lotny popiół krzemionkowy. Udowodniono, że po zastosowaniu wapiennego popiołu lotnego nie pogorszyła się odporność na powierzchniowe łuszczenie się betonu, gdy zostały zastosowane sole odładzające. Mrozoodporność również nie uległa pogorszeniu pod warunkiem, że beton został właściwie napowietrzony.

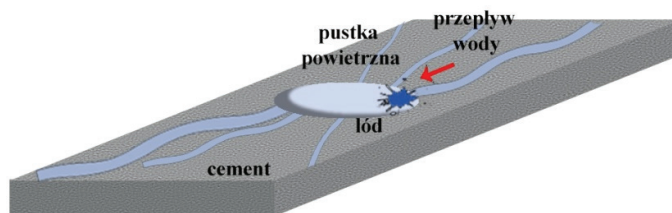
Obecnie dodatki do betonu najczęściej stosuje się w betonie, w którym używa się cementu portlandzkiego. Skuteczność dodatków do betonu w zwiększaniu odporności na korozję została szeroko rozpowszechniona. Chul-Woo Chung i in. [90] odnieśli się

do dyfuzji jonów chlorkowych w betonie zawierającym popiół lotny i pył krzemionkowy przed i po reakcji zamrażania-odmrażania. W przypadku, gdy zastosowano środki utwardzające i napowietrzające, które zawierały zarówno pył krzemionkowy jak i popioły lotne, wykazano dobrą odporność na dyfuzję jonów chlorkowych przed oraz po cyklach zamrażania i odmrażania betonu. Jednak beton z dodatkiem popiołów lotnych wykazał wyższy współczynnik dyfuzji jonów chlorkowych niż zwykły beton, gdy stosunek w/c wynosił 0,6, a zawartość powietrza wynosiła 2% [90].

W celu zapewnienia odpowiedniej odporności na mróz, zwiększa się zawartość powietrza w materiale. Pierwotnie przypuszczano, że małe przestrzenie powietrzne działają jak pochłaniacze wody wypartej przez zmianę objętości związanej z przemianą wody w lód (Rys. 4.2), ale później ustalono, że pustki w rzeczywistości służą, jako miejsca tworzenia się kryształów lodu, gdzie mogą one rosnąć bez ograniczeń (Rys. 4.3).



Rys. 4.2. Oryginalna koncepcja: przestrzenie powietrzne zapobiegają zbyt wysokiemu ciśnieniu w porach poprzez umożliwienie odpływu wypartej wodzie [369]



Rys. 4.3. Zmieniona koncepcja: przestrzenie powietrzne zapewniają miejsce, gdzie tworzą się i rosną kryształy lodu – wyciągają wodę z porów [369]

Podczas tworzenia się kryształów lodu, z małych porów zasysana jest ciecz. Wówczas tworzy się podciśnienie w cieczy znajdującej się w porach i w betonie powstają naprężenia ściskające.

Nadal istnieje spór o konieczności napowietrzania betonów wysokiej wytrzymałości (HPC), aby uczynić go odpornym na cykle zamrażania i rozmrażania. HPC może być wykonany z cementu lub w dowolnej kombinacji cementu i nieorganicznych składników, takich jak żużel wielkopieczowy, popiół lotny, pył krzemionkowy, metakaolin, popiół z łusek ryżu, a także wypełniacze, takie jak mączka wapienna. Systemy trój-

składnikowe są coraz częściej wykorzystywane w celu poprawy właściwości mieszanki betonowej i stwardniałego betonu oraz do wytwarzania betonu o wysokiej wytrzymałości, który jest bardziej ekonomiczny i ekologiczny [5].

Według Aitcin [5] temat napowietrzania betonu zawsze był i pozostaje kontrowersyjny. Po pierwsze, nie ma jednego testu, który może być wykorzystany do stwierdzenia, czy dany beton jest odporny na zamrażanie i rozmrażanie. Normy, takie jak np. ASTM C 666 [11], proponują więcej niż jedną procedurę określania odporności na zamrażanie-rozmrażanie, a wybór odpowiedniego postępowania nie zawsze jest prosty. Po drugie, szybkość zamrażania i rozmrażania może zmieniać się w szerokim zakresie, podczas badania, a różnica w szybkości może wpłynąć na wyniki testu. Wreszcie, nie jest ustalona kwestia, jak wiele cykli zamrażania i rozmrażania należy przyjąć w badaniu betonu, aby został uznany za odporny na zamrażanie i rozmrażanie [5].

Jednym z ciekawych tematów poruszanych w literaturze jest mrozoodporność betonów ultra wysokiej wytrzymałości (UHPC). Beton UHPC jest często używany w podziemnych wodoszczelnych konstrukcjach, drogach, mostach i sejsmicznych budowlach, które znajdują się w trudnych warunkach środowiskowych. Beton ten charakteryzuje się wysoką wytrzymałością, niską nasiąkliwością, niską przepuszczalnością oraz wysoką odpornością na działanie mrozu. Dzięki tym własnościom jest bardzo trwały [392]. Materiał ten ma niską porowatość i może być wypełniony fazą gazową i fazą ciekłą. Faza ciekła zawiera wodę i różnego rodzaju zanieczyszczenia, w tym sole. Zanieczyszczenia dostają się w głąb betonu poprzez połączone ze sobą pory [233]. Dlatego też wiedza na temat: zwilżalności, absorpcyjności, oporności na mróz i oporności na działanie soli jest niezmiernie ważna podczas rozważań na temat trwałości tego rodzaju materiału. Stąd badana była odporność na działanie mrozu betonu ultra wysokiej wytrzymałości [472]. Chemrouk and Hamrat [77] pokazali, że stosunek w/c poniżej 0,4 redukuje penetrację chlorków, zmniejsza ryzyko odprysków betonu i korozji prętów zbrojeniowych w żelbetowych konstrukcjach. Beton ultra wysokiej wytrzymałości w swoim składzie posiada kruszywo o maksymalnych rozmiarach 8 mm, stosunek wody do spoiwa wynosi często poniżej 0,25, a urabialność może być zapewniona poprzez dodanie dużej ilości superplastyfikatorów [194].

W praktyce na mechanizmy, które powodują niszczenie betonu składają się: naprężenia mechaniczne, czynniki fizyczne i chemiczne [297]. Wysoka odporność na zamrażanie-odmrażanie zależy od niskiej przepuszczalności i od niskiego stosunku woda/spoiwo [94]. W celu uzyskania wysokiej odporności betonu na zamrażanie-rozmrażanie, odległość od uwodnionego zaczynu cementowego do pustki powietrznej nie może przekraczać 0,2 mm. Dodatkowo, pożądane są bardzo małe pory o średnicy mniejszej niż 0,3 mm [468]. Scherer [370] dowiódł, że ciśnienie krystalizacji soli jest mniejsze w dużych porach. Z drugiej strony niszczący wpływ mrozu jest bardziej widoczny w małych porach betonu ultra wysokiej wytrzymałości. Betony wysokiej wytrzymałości o bardzo niskim stosunku woda/spoiwo posiadają zwykle niską porowatość kapilarną. W związku z tym, ilość wody, która może zamarznąć jest wystarczająco niska. Jednakże

wątpliwości co do mrozoodporności betonów wysokowartościowych nie zostały w pełni wyjaśnione, o czym wspomniano również w pracy [194].

Jeszcze trudniejszym zagadnieniem jest mrozoodporność betonów z różnymi rodzajami włókien. W literaturze nieliczne badania odporności na zamrażanie-rozmrażanie są opracowywane na betonie wzmocnionym włóknami [94, 388, 434]. Włókna dodaje się do matrycy jako zbrojenie, żeby kontrolować pękanie i zwiększyć plastyczność materiału [47]. Pęknięcia osłabiają wodoodporność i wystawiają mikrostrukturę na wilgoć, brom, chlor i siarczany [388, 397]. Dlatego też badania betonu powinny być ukierunkowane na poprawę właściwości wodo- i mrozoodpornych betonu [312]. Pęknięcia pojawiają się w różnych stadiach eksploatacji oraz mają różne rozmiary. W konsekwencji stosowanie różnych włókien o różnych długościach i różnych cechach jest sposobem na rozwiązanie tego problemu. Interakcja między włóknami i betonem jest korzystniejsza, jeśli stosuje się dwa rodzaje włókien [118, 470].

W pracy [3] po 100 cyklach zamrażania i rozmrażania betonu wysokiej wytrzymałości bez i z włóknami stalowymi i polipropylenowymi zostały przedstawione wartości wytrzymałości na zginanie, wytrzymałości na ściskanie i dynamiczny moduł sprężystości. Wartości te dla betonów bez włókien zmniejszyły się odpowiednio o 23%, 14%, 9%, a dla betonów wzmacnianych włóknami obniżyły się o 12%, 10% i 8%. Na mrozoodporność zbrojonego włóknami betonu wpływa jego porowatość, rodzaj kruszywa, charakterystyka włókien i warunki środowiskowe.

Równie trudnym zagadnieniem związanym z mrozoodpornością jest temperatura otoczenia, w jakiej wykonuje się betonowanie. Na podstawie ACI 306R-10 [1], temperatura 5°C jest minimalną temperaturą potrzebną, żeby beton uzyskał odpowiednią wytrzymałość. Jeśli temperatura będzie niższa niż 5°C, należy podjąć szczególne działania, żeby zapobiec zamarznięciu świeżego betonu. Jak podaje M. Kaszyńska [222] w betonie o wysokiej wytrzymałości, gdzie zastosowano zwiększone ilości cementu i pyłu krzemionkowego, samonagrzewanie betonu jest wyższe niż w przypadku zwykłego betonu. Ponieważ zjawisko to obniża wczesną wytrzymałość betonu, najbardziej korzystne jest stosowanie tego typu mieszanek betonowych w niskich temperaturach.

Fatma i in. [217] zbadali w różnych temperaturach poniżej temperatury zamrażania wody, zachowanie świeżego oraz stwardniałego betonu z zawartością azotanu wapnia. Wykazano, że możliwe jest wykorzystanie azotanu wapnia jako domieszki przeciw zamarzaniu podczas betonowania w niskich temperaturach bez dodatkowych środków bezpieczeństwa.

L. Czarnecki i in. [106] ustalili, że należy wprowadzić zmiany w zalecanych ograniczeniach, które zostały nałożone na skład betonu. Może to być rozwiązaniem problemów niewystarczającej mrozoodporności, którą posiadają konstrukcje mostowe. Zwrócono uwagę, że nie jest potrzebne, a czasami jest nawet szkodliwe stosowanie dużej ilości cementów, które posiadają wysokie ciepło wiązania. Gradienty temperatury, jak również skurcz autogeniczny przyczyniają się do powstawania rys. Dlatego ważne jest odpowiednie pielęgnowanie betonu od chwili ułożenia do minimum 7 dni.

Minimum 50 letnia trwałość betonu stała się jednym z najważniejszych przyczyn powstania europejskiej normy betonowej EN 206-1:2003 [514]. Jak zauważył Bobrowicz i in. [57] we wspomnianej normie wymieniono tylko trzy parametry materiałowe, które mają zapewnić trwałość betonu:

- określono maksymalny współczynnik wodno-cementowy w/c – wraz ze wzrostem agresji współczynnik w/c powinien być mniejszy,
- podano minimalną zawartość cementu C_{\min} – wzrost zagrożenia wymaga zwiększenia ilości cementu,
- podano minimalną wytrzymałość na ściskanie – wzrost zagrożenia wymaga zwiększenia klasy wytrzymałości.

Jeżeli beton jest zagrożony korozją mrozową ($\geq XF2$), norma EN 206-1:2003 [514] precyzuje, że powinien być on dodatkowo napowietrzony. Parametry C_{\min} i $(w/c)_{\min}$ są głównymi czynnikami wpływającymi na trwałość betonu. W ciągu kilkunastu ostatnich lat zauważono, że udział cementu w betonie staje się coraz wyższy, a wartość wskaźnika w/c spada.

Giergiczny i in. [170] w projekcie badawczym skierowali swoją uwagę na innowacyjne cementy napowietrzające beton. Projekt ten obejmuje badania i prace w zakresie opracowania wytycznych technologicznych produkcji cementów oraz warunki aplikacji cementów napowietrzających w technologii betonu z uwagi na wymagania charakterystyki napowietrzenia betonów mrozoodpornych. W wyniku przeprowadzonych testów i badań [170] ustalono, że istnieje możliwość produkcji innowacyjnych cementów napowietrzających. Napowietrzanie cementu obniża wytrzymałość na ściskanie zaprawy normowej. Pociąga to za sobą konieczność zmiany klas wytrzymałości cementów napowietrzających. Według Giergicznego i in. [170] fakt ten musi być brany pod uwagę podczas produkcji cementów napowietrzających oraz przy ocenie ich właściwości użytkowych.

J. Jasiczak i in. [201] w swojej pracy wykazali, że betony mostowe na wysokokalorycznych cementach CEM I 52,5 charakteryzują się mikropęknięciami o średnicy 2 μm , które w wyniku cyklicznego zamrażania powiększają się, powodując obniżenie wytrzymałości betonu nawet o 40%. Testy zostały przeprowadzone zarówno na próbkach betonowych pobranych z istniejących konstrukcji wiaduktów, jak i na próbkach wykonanych w warunkach laboratoryjnych. Autorzy [201] wykazali także, że łatwiej uzyskać mrozoodporność betonu na cementach z grupy CEM I niż z grupy CEM IIIA. Określono, że betony które były zakwalifikowane jako mrozoodporne, charakteryzowały się małymi spadkami wytrzymałości, jak również zauważono niewielkie spadki prędkości przepływu fali ultradźwiękowej.

Szkodliwe czynniki korozyjne mogą być ograniczone jeżeli beton będzie posiadał zdolność do odpychania wody. Taki efekt można uzyskać dzięki zastosowaniu wewnętrznych i zewnętrznych preparatów lub domieszek hydrofobizujących [304].

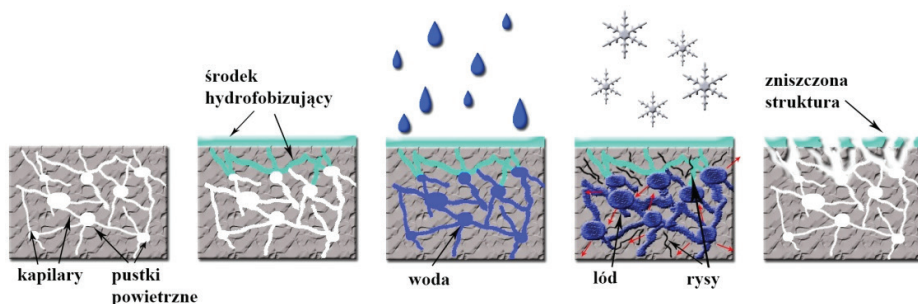
Sinica i in. [387] dowiedli, że zhydrofobizowanie powierzchni silikatowych cegieł fasadowych za pomocą metylowego silikonianu potasu oraz użycie zaprawy hydrofo-

bowej pozwala na zmniejszenie sorpcji wody oraz wzrost odporności na mróz. Badania przeprowadzone w pracy [305] pokazały korzystny wpływ polidwu-metylosiloksanu na mikrostrukturę zaczynów i zapraw cementowych. Użycie tej domieszki pomogło w uzyskaniu zaprawy o bardzo małej zwilżalności powierzchniowej i bardzo niskim podciąganiu kapilarnym wody. Zaprawy charakteryzowały się małą nasiąkliwością i większą odpornością na cykle rozmrażania i zamrażania. Vejmelková i in. [444] pokazali, że zwiększona ilość stearynianu cynku w tynkach renowacyjnych doprowadziła do umiarkowanego zmniejszenia przewodności cieplnej i zwiększenia pojemności cieplnej. Zwiększa to izolacyjność termiczną warstw powierzchniowych budynków historycznych i tym samym chroni konstrukcję przed ewentualnymi szkodami wywołanymi przez mróz. W pracy [485] zostało udowodnione, że użycie polimerów jako środka hydrofobizującego wpłynęło pozytywnie na odporność na zamrażanie i rozmrażanie oraz na wytrzymałość na zginanie i ściskanie materiałów ceramicznych. Badanie mrozoodporności zostało przeprowadzone zgodnie z chińskimi normami architektonicznymi dla kolorowych produktów szklawionych [501]. Zhydrofobizowane próbki po 15 cyklach badania pozostały nienaruszone.

Środki uszczelniające są stosowane głównie w budownictwie hydrotechnicznym i przemysłowym, gdzie budowle są bezpośrednio narażone na działanie wody i czynników atmosferycznych [44]. Produkty hydrofobizujące zmniejszają wchłanianie wilgoci w autoklawizowanym betonie komórkowym (ACC), jednocześnie zwiększając jego odporność na zamrażanie-rozmrażanie, co wydłuża okres użytkowania obiektów budowlanych [503, 505]. Stosowanie domieszek odpychających cząsteczki wody poprawia odporność na zamrażanie i rozmrażanie cementowych zapraw naprawczych, co udowodniły w swojej pracy A. Klisińska-Kopacz i R. Tilova [228].

Šadauskien i in. [362] na podstawie swoich badań wykazali, że wybrany przez nich silikon do hydrofobizacji wpłynął negatywnie na powierzchnię cegły ceramicznej. Środek hydrofobizujący zakłócił wymianę wilgoci w warstwie powierzchniowej i tym samym zmniejszył na powierzchni odporność cegły na mróz. Jeżeli preparat hydrofobizujący jest zbyt szczelny, to podczas zamrażania i rozmrażania woda może wywierać ciśnienie pod warstwą impregnującą. Prowadzi to do uszkodzenia powierzchni [477]. Zaburzenie równowagi wilgotnościowej w warstwie powierzchniowej może nastąpić, gdy zhydrofobizowana powierzchnia zostanie osuszona. W konsekwencji prawdopodobnie wpłynie to negatywnie na mrozoodporność.

W większości przypadków hydrofobizacja ma pozytywny wpływ na strukturę materiału i odporność na cykle zamrażania i rozmrażania. Czasami jednak nie pomaga ona osiągnąć zamierzonego efektu. W małych porach np. w drobnoporowatych kamieniach następuje blokada strefy przypowierzchniowej przez wielkocząsteczkowe preparaty hydrofobizujące. Wówczas lód nie może swobodnie się przemieszczać w kapilarach, co skutkuje zniszczeniem materiału (Rys. 4.4).



Rys. 4.4. Efekt blokady strefy przypowierzchniowej przez preparaty hydrofobowe [rys. własny]

Środek do hydrofobizacji należy dobierać za każdym razem indywidualnie, nie polegać tylko na zaleceniach producentów chemii budowlanej [362]. Skuteczność hydrofobizacji w ochronie przed mrozem uzależniona jest głównie od struktury materiału, wielkości cząsteczek preparatu hydrofobowego i rodzaju rozpuszczalnika zawartego w preparacie [21].

Podsumowując, mimo, że literatura naukowa dotycząca korozji jest bardzo bogata, nadal istnieje konieczność zgłębiania zagadnień związanych z korozją, jej mechanizmami i zabezpieczeniami przeciwko niej.

5. Badania oraz analiza skuteczności hydrofobizacji

5.1. Program badań skuteczności hydrofobizacji

W pierwszym etapie w podrozdziałach 5.2-5.4 scharakteryzowano właściwości fizyczne materiałów budowlanych przyjętych do badań i dalszych analiz oraz opisano metodykę przygotowania próbek do badań skuteczności hydrofobizacji. Większość badań to prace własne autorki, natomiast cechy fizyczne betonów wysokiej wytrzymałości przyjęto z prac P. Smarzewskiego [391, 394]. Na podstawie analizy stanu zagadnienia sformułowano problematykę badawczą związaną z hydrofobizacją powierzchni budowlanych, szczególnie w odniesieniu do ich właściwości adhezyjnych. Wykonano analizę metod obliczania i określania SEP powierzchni materiałów budowlanych na podstawie wyników pomiarów kąta zwilżania, ze szczególnym uwzględnieniem związków krzemooorganicznych zastosowanych w hydrofobizacji. Ma to służyć lepszemu zrozumieniu procesów fizycznych zachodzących na granicach faz ciało stałe-ciecz i prawidłowemu doborowi metod hydrofobizacji stosowanych w ochronie przeciw korozji materiałów budowlanych.

Jednakże autorka nie odniosła się jedynie do właściwości adhezyjnych powierzchni materiałów, lecz zaproponowała rozszerzony program badawczy skuteczności hydrofobizacji przedstawiony w podrozdz. 5.6.1–5.6.9. Wybór metodologii badawczej podyktowany był określeniem wpływu oddziaływania związków krzemooorganicznych nie tylko na właściwości adhezyjne, ale również na odporność korozyjną powierzchni budowlanych. Taki wybór badań pozwala na lepsze uchwycenie specyfiki hydrofobizacji materiałów, które zostały poddane działaniu środowisk korozyjnych. Dodatkowo należy zwrócić uwagę, że badania efektywności preparatów hydrofobowych w ochronie przeciw korozji, według spostrzeżeń autorki, ściśle związane są z własnościami adhezyjnymi scharakteryzowanymi przez swobodną energię powierzchniową oraz pracę adhezji, jako czynnikami kształtującymi skuteczność hydrofobizacji. Dobór preparatów hydrofobizujących powinien być zgodny z indywidualnymi cechami powierzchni, co uzasadnia ilość i różnorodność zaproponowanych w pracy badań. Takie podejście miało na celu uporządkowanie stanu wiedzy w zakresie hydrofobizacji omawianych materiałów budowlanych.

W ramach przedstawionych problemów związanych z tematem monografii zaproponowano następujący program badań laboratoryjnych:

- 1) badania cech fizycznych materiałów budowlanych przed hydrofobizacji;
- 2) badania preparatów hydrofobowych:
 - lepkość
 - napięcie powierzchniowe
- 3) badania efektywności hydrofobizacji:
 - wskaźnik absorpcji kropli wody
 - nasiąkliwość powierzchniowa/masowa oraz dolność dyfuzji pary wodnej

- paroprzepuszczalność powłok hydrofobowych
- wodoszczelność
- współczynnik przewodności cieplnej
- mrozoodporność: ubytek masy po badaniu mrozoodporności, moduł
- dynamiczny przed i po badaniu mrozoodporności
- odporność na krystalizację soli
- wytrzymałość na ściskanie
- statyczny kąt zwilżania.

Powierzchnia hydrofobowa w momencie kontaktu z cieczą powinna być nieprzepuszczalna dla wody i roztworów wodnych przy jednoczesnym zapewnieniu porowatości oraz zdolności respiracji, tzn. swobodnego wyparowywania wody znajdującej się w materiale [21]. W związku z tym w pierwszej kolejności wykonano badania wskaźnika absorpcji kropli wody, nasiąkliwości materiałów budowlanych oraz dodatkowo wodoszczelności betonu przed i po hydrofobizacji. W celu sprawdzenia, czy hydrofobizacja materiałów nie powoduje uszczelnienia porów oraz nie zakłóca dyfuzji cieczy i gazów wykonano badania zdolności dyfuzyjnego odpływu pary wodnej oraz paroprzepuszczalności powłok hydrofobowych.

Powszechnie znany jest wpływ wilgoci na wzrost współczynnika przewodności cieplnej λ materiałów budowlanych. W związku z tym autorka rozszerzyła ocenę skuteczności hydrofobizacji, badając jej wpływ na właściwości cieplne i fizyczne cegieł oraz zapraw w warunkach podwyższonej wilgotności. Hydrofobizacja, powodując obniżenie nasiąkliwości wodą oraz roztworami soli powinna być jednym z elementów prawidłowej ochrony materiałów przed mrozem i krystalizacją soli. Z tego powodu wykonano badania odporności na cykle mrożenia i odmrażania oraz cykle krystalizacji soli, aby wykazać, czy hydrofobizacja podnosi mrozoodporność i odporność na korozję siarczanową.

Zastosowanie domieszek hydrofobizujących w mieszankach betonowych może powodować zmianę nie tylko parametrów fizycznych materiałów, jak np. porowatości, nasiąkliwości, czy paroprzepuszczalności, ale również zmianę parametrów mechanicznych. Z tej przyczyny zaproponowano badanie wytrzymałości na ściskanie zapraw i betonów, w których zastosowano domieszki hydrofobizujące, w celu wykazania, czy hydrofobizacja w masie obniża istotny dla tych materiałów parametr.

Uzupełnieniem oceny skuteczności hydrofobizacji były analizy mikrostrukturalne powłoki polisiloksanowej na powierzchni materiałów.

Następnie na podstawie pomiarów statycznych kątów zwilżania wyliczono swobodną energię powierzchniową oraz pracę adhezji, porównano metody obliczania swobodnej energii powierzchniowej, sformułowano model matematyczno-eksperymentalny hydrofobizowanych powierzchni budowlanych przy użyciu programu Statistica (model regresji liniowej, regresji logistycznej – iloraz szans OR ratio) oraz wyliczono pracę adhezji.

5.2. Charakterystyka materiałów stosowanych w badaniach

Przeprowadzono cenę efektywności hydrofobizacji wybranych porowatych materiałów budowlanych – stosowanych powszechnie oraz prototypowych, innowacyjnych, otrzymanych m.in. z wykorzystaniem odpadów. Część próbek to materiały gotowe, natomiast część wykonano specjalnie do badań. W celu obiektywnej oceny skuteczności hydrofobizacji jak najszerszej grupy konstrukcji budowlanych do badań zakwalifikowano materiały różniące się właściwościami fizycznymi. Wybrano materiały zarówno o wysokiej wytrzymałości, jak i zaprawy lekkie. Należy przypuszczać, że wpływ hydrofobizacji tych materiałów, a zwłaszcza jej skuteczność może być odmienna.

Wybrane materiały to:

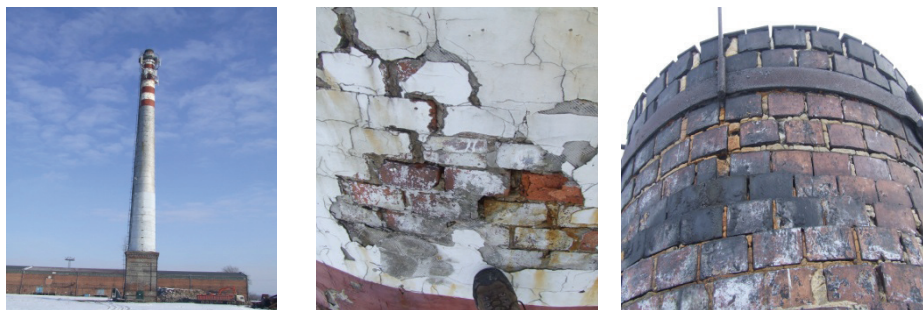
- cegła ceramiczna;
- zaprawy ciepłochronne: z keramzytem, perlitem oraz zeolitem;
- betony: zwykły, keramzytobeton bez i z osadami ściekowymi, beton wysokiej wytrzymałości na kruszywach naturalnych, fibrobeton, beton z żużlem, z piaskiem formierskim.

Ponadto, przebadano próbki skorodowanych materiałów pobrane z istniejących obiektów budowlanych: cegły i dachówki ceramicznej. Wybór ten podyktowany jest praktycznymi względami: zabytkowe obiekty ceglane są niejednokrotnie przedmiotem prac konserwatorskich. W czasopiśmie dotyczącym remontów i konserwacji zabytków opublikowano artykuł [24], który podejmuje tematykę związaną z zabezpieczaniem poprzez hydrofobizację ceglanych, zabytkowych elewacji przed destrukcyjnym wpływem czynników niszczących tj. woda, mróz, zanieczyszczenia atmosferyczne. Za przykład do rozważań posłużyły prace prowadzone przy budynku Szpitala Tworzkowskiego w Pruszkowie. Badania skuteczności hydrofobizacji murów poprzedziła dokładna diagnostyka budynku, która polegała na sprawdzeniu m.in. zawartości soli i stopnia zawilgocenia muru. Ocenie skuteczności poddano 5 środków hydrofobowych, którymi zaimpregnowano cegłę ceramiczną pobraną z obiektu. Rys. 5.1 przedstawia stan zachowania murów ceglanych budynku, z których pobrano próbki cegieł do badań. Cegła pobrana z murów, na której zostały przeprowadzone badania była niezasolona i posiadała dopuszczalną wilgotność około 1%. Materiał został pocięty na kostki sześciennie o wymiarach 4×4×4 cm.



Rys. 5.1. Stan techniczny ceglanych elewacji. Uszkodzenia części murów wynikające z dużego zawilgocenia, korozji mrozowej i obecności soli rozpuszczalnych [24]

W kolejnym czasopiśmie polskim poruszono temat skorodowanego, remontowanego obiektu [33]. W artykule przedstawiono ocenę stanu technicznego komina murowanego z cegły oraz zaproponowano zakres prac remontowych (Rys. 5.2).



Rys. 5.2. Widok ogólny komina, korozja płaszczu komina [33]

W pracy wykonano analizę efektywności preparatów hydrofobowych opartych na związkach krzemooorganicznych o wysokiej zawartości LZO ze względu na ich wyższą skuteczność w porównaniu z preparatami o rozpuszczalniku wodnym. Ocenie skuteczności poddano 3 preparaty hydrofobowe, którymi zaimpregnowano cegłę ceramiczną pobraną z cokołu ceglanego komina przemysłowego.

Kominy żelbetowe i ceglane są często przedmiotem prac remontowych [56, 215, 254, 404]. Zbyt duże zawilgocenie i korozja chemiczna powodują obniżenie wytrzymałości na ściskanie materiałów oraz wpływają na pogorszenie warunków eksploatacyjnych komina [111, 408]. Na terenach uprzemysłowionych w powietrzu atmosferycznym i parze wodnej występuje duże stężenie szkodliwych gazów i soli, które gromadzą się na powierzchni kominów ceglanych powodując zwiększenie zdolności higroskopijnego wchłaniania wilgoci. Skropliny mają odczyn kwaśny, a w zależności od stężenia H_2SO_4 lub SO_3 temperatura kondensacji zmienia się w przedziale 120–150°C [216].

Poniżej podano składy materiałów będących przedmiotem analiz w pracy:

- **Zaprawy lekkie z keramzytem, perlitem, zeolitem**

W Tabelach 5.1–5.4 podano składy zapraw ciepłochronnych zastosowanych w badaniach.

Tabela 5.1. Skład zapraw z keramzytem

Materiał	Symbol jednostka	K1	K2	K3
Domieszka hydrofobizująca DC	Dh [kg/m ³]	-	5,1	-
Domieszka hydrofobizująca DE	Dh [kg/m ³]	-	-	3,4
Domieszka napowietrzająca	Dn [l/m ³]	1,36	-	-
Keramzyt frakcji 0–2,0 mm	K [kg/m ³]	610	610	610
Wapno hydratyzowane	Wh [kg/m ³]	130	130	130
Cement portlandzki CEM I 32,5 R	Cm [kg/m ³]	170	164,9	166,6
Woda	W [l/m ³]	260	260	260

Tabela 5.2. Skład zapraw z perlitem

Material	Symbol jednostka	P1	P2	P3
Domieszka hydrofobizująca DC	Dh [kg/m ³]	-	7,5	-
Domieszka hydrofobizująca DE	Dh [kg/m ³]			5
Domieszka napowietrzająca	Dn[l/m ³]	2	-	-
Perlit ekspandowany EP – 150	P [l/m ³]	1250	1250	1250
Wapno hydratyzowane	Wh [kg/m ³]	120	120	120
Cement portlandzki CEM I 32,5 R	Cm [kg/m ³]	250	242,5	245
Woda	W [l/m ³]	450	450	450

Tabela 5.3. Skład zapraw z zeolitem bez domieszek

Material	Symbol jednostka	Z5	Z15
Cement portlandzki CEM I 32,5 R	Cm [m ³]	0,25	0,25
Zeolit 0,5 – 2 mm	Z [m ³]	0,05	0,15
Wapno hydratyzowane	Wh [m ³]	0,30	0,30
Piasek 0 – 2 mm	P [m ³]	0,15	0,05
Woda	W [m ³]	0,25	0,25

Tabela 5.4. Skład zapraw z zeolitem z domieszkami

Material	Symbol jednostka	Z1	Z2	Z3
Domieszka hydrofobizująca DC	Dh [kg/m ³]	-	7,8	-
Domieszka hydrofobizująca DE	Dh [kg/m ³]	-	-	5,2
Domieszka napowietrzająca	Dn[l/m ³]	2,08	-	-
Zeolit 0,5 – 2 mm	Z [l/m ³]	1270	1270	1270
Wapno hydratyzowane	Wh [kg/m ³]	100	100	100
Cement portlandzki CEM I 32,5 R	Cm [kg/m ³]	260	252,2	254,8
Woda	W [l/m ³]	430	430	430

Wapno hydratyzowane było zgodne z wymaganiami normy PN-EN 459-1 i charakteryzowało się gęstością pozorną 390-410 kg/m³. Skład chemiczny wapna był następujący: CaO – 95,5% MgO – 0,5%, CO₂ – 2,1% SO₃ – 0,1%, wolna woda – 1,5%.

Badania cementu CEM I 32,5R przeprowadzono zgodnie z polskimi normami PN-EN 197-1: 2002 oraz PNB-19707: 2003. Cement portlandzki CEM I 32,5R miał następujące parametry techniczne: powierzchnię właściwą 3985 cm²/g, początek wiązania 75 minut, wytrzymałość na ściskanie po 2 dniach > 10 MPa, po 28 dniach > 32,5 MPa, straty prażenia 5,0% masy cementu, stabilność objętości < 10 mm.

W Tabeli 5.5 przedstawiono właściwości zastosowanego keramzytu (Leca) o frakcji 0–2 mm, a w Tabelach 5.6 i 5.7 scharakteryzowano odpowiednio perlit ekspandowany (EP) oraz na podstawie prac [246, 251] zeolit naturalny.

Tabela 5.5. Właściwości keramzytu

Parametry	
Gęstość ρ [kg/m ³]	2580
Gęstość nasypowa w stanie utrzęszonym ρ_{ap} [kg/m ³]	790
Gęstość nasypowa w stanie luźnym ρ_a [kg/m ³]	510
Nasiąkliwość [%]	14
Porowatość [%]	69
Współczynnik przewodzenia ciepła [W/(m·K)]	0,20

Tabela 5.6. Właściwości perlitu

Parametry	
Gęstość nasypowa w stanie luźnym ρ_a [kg/m ³]	90
Nasiąkliwość [%]	0,5
Ciepło właściwe [J/kg °K]	837
Współczynnik przewodzenia ciepła [W/(m·K)]	0,049

Tabela 5.7. Właściwości zeolitu

Parametry	
Gęstość ρ [kg/m ³]	2135
Powierzchnia właściwa [m ² /g]	18,33
Porowatość [%]	54,76
Całkowita powierzchnia porów [m ³ /g]	11,15
Uśredniona średnica porów [μ m]	0,210
Nasiąkliwość [%]	50

Przybliżony skład chemiczny perlitu to: SiO₂ – 72%, Al₂O₃ – 14%, Na₂O – 3%, K₂O – 4%, Fe₂O₃ – 1%, MgO 0,5%, CaO – 1% oraz niewielkie ilości innych składników.

Do badań wykorzystano naturalny minerał zeolitowy klinoptilolit. Klinoptilolit pozyskano ze skały – tufu zeolitowego, wydobywanego w kopalni Sokyrmysya (region zakarpacki, Ukraina). Skałę rozkruszono i do dalszych badań wydzielono frakcję 0,5–2 mm. Zawartość ilościowa zeolitu w próbce tufu wynosiła ok. 75%. Pozostałe składniki w zeolitu to opal CT, kwarc i skalenie [19]. Skład chemiczny zeolitu to: SiO₂ – 73,9%, Al₂O₃ – 13,6%, Fe₂O₃ – 2,79%, Na₂O – 0,63%, K₂O – 4,02%, MgO – 0,297%, CaO – 3,75% oraz nieznaczne ilości innych składników jak MnO, P₂O₅, TiO₂, Cl [251].

W mieszkankach K1, P1 i Z1 zastosowano plastyfikator uplastyczniająco-napowietrzający o działaniu opóźniającym czas wiązania. Jest to wodny roztwór węglowodanów, amin alifatycznych i detergentów o gęstości 1,12–1,15 g/cm³ w 20°C. Przeznaczony jest do zapraw, betonów wodoszczelnych i mrozoodpornych. Umożliwia redukcję wody zarobowej o około 10%, napowietrza, polepsza urabialność, opóźnia przyrost wytrzymałości w okresie początkowym, znacznie podwyższa wytrzymałość końcową. Domieszkę zastosowano w ilości 0,8% w stosunku do masy cementu i wapna.

Mineralny szlam uszczelniający, który zastosowano w mieszankach K2, P2 i Z2 jest domieszką hydroizolacyjną w postaci proszku, szczegółowo opisaną w punkcie 5.5. Domieszkę dozowano w ilości 3% w stosunku do masy cementu. W mieszankach K3, P3, Z3 zastosowano wodną, bezrozpuszczalnikową emulsję na bazie reaktywnych polisiloksanów (DE) również scharakteryzowaną w punkcie 5.5. Domieszka przeznaczona jest do hydrofobizacji w masie materiałów wykonanych z zapraw cementowych i zawiera aktywny polimer, który chemicznie wiąże ze składnikami cementu, zapewniając niezwilżalność utwardzonej mieszanki, zmniejszając wodochłonność gotowych wyrobów betonowych. Domieszkę dozowano w ilości 2,0% w stosunku do masy cementu.

W zaprawach z zeolitem Z5 i Z10 nie zastosowano domieszek napowietrzających i hydrofobizujących. Zaprawy różnią się zawartością zeolitu, przy czym zaprawa Z5 posiada w składzie 5% zeolitu, a zaprawa Z10 – 10% zeolitu. W zaprawach tych w przeciwieństwie do zapraw Z1–Z3 zastosowano dodatkowo piasek.

• Keramzytobeton

Podstawowymi składnikami receptury mieszanki keramzytobetonu były: cement CEM I 32,5 R, kruszywo lekkie – keramzyt Leca (8–16mm) lub kruszywo lekkie – keramzyt z 10% zawartością osadów ściekowych, piasek z Suwałk (SKSM) (0÷2mm), woda z wodociągu miejskiego i/lub domieszki hydrofobizujące. Próbkę betonową wykonano na podstawie receptury ustalonej doświadczalnie zgodnie z normami: PN-EN 206-1:2003 i PN-B-06265:2004. Próbkę formowano bezpośrednio po zmieszaniu składników mieszanki betonowej. Zagęszczano je dwukrotnie po 30 sekundach na stoliku wibracyjnym, układając materiał w dwóch warstwach. Wierzchnią warstwę próbek zartarto i odstawiono próbki na 24 godziny w warunkach normowych. Następnie próbki poddano rozformowaniu i odstawiono do kąpieli wodnej na okres 28 dni. Skład betonu lekkiego na 1m³ przedstawiono w Tabeli 5.8.

W mieszance BK2 w celu zmniejszenia nasiąkliwości zastosowano uszczelniającą domieszkę na bazie związków krzemooorganicznych w postaci proszku. Jest to ta sama domieszka co zastosowana w zaprawach K2 i P2. Przy komponowaniu składu betonu przyjęto domieszkę w ilości 2,0% wag. w stosunku do masy cementu.

Tabela 5.8. Skład keramzytobetonów (kg/m³)

Rodzaj betonu	Cement CEM I 32,5 R [C]	Piasek [F]	Keramzyt [G8-16]	Woda [W]	Domieszka hydrofobizująca [H]
BK1	280	470	540	198	-
BK2	274,4	470	540	198	5,6
BK3	274,4	470	540	198	5,6
BKO	272	453	499	202,5	5,44

* BK1 – beton wzorcowy, BK2 – beton z hydrofobizującym środkiem uszczelniającym, BK3 – z domieszką reaktywnego polisiloksanu, BKO – beton z kruszywem keramzytowym z osadami ściekowymi.

W mieszance BK3 zastosowano wodną, bezrozpuszczalnikową emulsję na bazie reaktywnych polisiloksanów (DE) w ilości 2,0% wag. w stosunku do masy cementu.

W mieszance BKO użyto kruszywa z 10% zawartością osadów ściekowych. Charakterystyka i badania osadów użytych do produkcji keramzytu oraz badania i cechy samego kruszywa szeroko opisano w pracach [151, 227]. Kruszywo charakteryzuje się dobrymi właściwościami fizycznymi, gęstością pozorną $0,812 \text{ kg/m}^3$, nasypową 415 kg/m^3 , nasiąkliwością 16,2%, porowatością 40%, jamistością 47%, brakiem związków barwiących. Takie cechy pozwoliły na użycie keramzytu modyfikowanego komunalnym osadem ściekowym do produkcji betonów lekkich. Odpowiednia porowatość i jamistość pozwoliły zastosować go również do produkcji betonów izolacyjnych, a ze względu na niższą nasiąkliwość i mrozoodporność w porównaniu do standardowego keramzytu, powinien sprawdzić się także jako odpowiednie kruszywo do betonów w warunkach zawilgocenia. Jako domieszkę hydrofobizującą użyto emulsji na bazie reaktywnych polisiloksanów w ilości 2% w stosunku do masy cementu. Jest to ta sama domieszka, co zastosowana w mieszance BK3. Parametry kruszywa standardowego Leca opisano powyżej w Tabeli 5.5.

- **Beton zwykły**

W recepturach mieszanek betonowych użyto cementu CEM I 32,5 R, kruszywa naturalnego drobnego – piasku kwarcowego (0–2mm) i grubego – żwiru kwarcytowego (2–16mm) oraz wody z wodociągu miejskiego. Do badań przyjęto beton (BZ1-BZ3) o współczynniku $w/c = 0,45$ oraz beton BZ4 o współczynniku $w/c = 0,55$. Są to betony powszechnie stosowane w konstrukcjach betonowych i żelbetowych. Graniczna wartość $w/c = 0,55$ według obecnych zaleceń odpowiada użytkowaniu betonu w warunkach słabo i średnio agresywnych (PN-EN 206-1:2003, PN-B-06265:2004).

Wskaźnik konsystencji mieszanki betonowej BZ4, oznaczony metodą opadu stożka, wyniósł on $12 \pm 1 \text{ cm}$, co odpowiada klasie konsystencji S3 zgodnie z PN-EN 206-1:2003. Zawartość powietrza w mieszance, oznaczona metodą ciśnieniową, wynosiła $2,2 \pm 0,1\%$. Próbkę betonową wykonano w laboratorium metodą zaczynową na podstawie normy PN-88/B-06250 oraz PN-EN 206-1:2003 i PN-B-06265:2004. Przygotowano 4 różne zaroby: BZ1 – zarób wzorcowy bez żadnych domieszek, BZ2 – z domieszką uszczelniającą DC opisaną przy recepturach keramzytobetonowych, w ilości 1,5% wagowo w stosunku do masy cementu, BZ3 – z emulsyjną domieszką reaktywnych polisiloksanów 0,5% w stosunku do masy cementu, BZ4 – bez domieszek o wskaźniku $w/c = 0,55$.

Próbki formowano bezpośrednio po zmieszaniu składników mieszanki betonowej zgodnie z wymogami PN-EN 206-1. Zagęszczono je dwukrotnie po 30 s na stoliku wibracyjnym, układając materiał w dwóch warstwach.

Następnie po zatarciu wierzchniej warstwy odstawiono na 24 godziny w warunkach normowych. Po upływie doby, próbki rozformowano i odstawiono do kąpieli wodnej na czas 28 dni.

Recepturę laboratoryjną badanych betonów podano w Tabeli 5.9.

Tabela 5.9. Skład betonów zwykłych (kg/m³)

Rodzaj betonu	Cement CEM I 32,5 R [C]	Piasek [F]	Kruszywo [G2-8]/ [G8-16]	Woda [W]	Domieszka hydrofobizująca [H]
BZ1	387,15	468,08	635,49/635,49	174,20	-
BZ2	381,34	468,08	635,49/635,49	174,20	5,81 kg
BZ3	385,21	468,08	635,49/635,49	174,20	1,94 dm ³
BZ4	372	613	832/832	205	-

- **Fibrobeton wysokiej wytrzymałości**

Receptury mieszanek betonów UHPC oraz badania cech fizycznych materiałów wchodzących w skład mieszanek i stwardniałych betonów są autorstwa P. Smarzewskiego oraz zostały opisane w pracach [30, 391]. W laboratorium przygotowano siedem mieszanek betonowych o następującym składzie: cement portlandzki (CEM I 52,5 N-HSR/NA) w ilości 670,5 kg/m³, kruszywo: granodioryt 2/8 mm lub granit 2/8 mm 990 kg/m³, piasek kwarcowy 0/2 mm, 500 kg/m³, woda 178 l/m³, mikrokrzemionka 74,5 kg/m³, super-plastyfikator 20 l/m³, włókna stalowe i/lub polipropylenowe, które różniły się zawartością procentową. W pierwszych trzech betonach użyto kruszywa granodiorytowego, a w pozostałych czterech – granitowego. W Tabeli 5.10 przedstawiono skrócone nazwy betonów oraz zawartość włókien stalowych i polipropylenowych w odpowiednich rodzajach betonów.

Tabela 5.10. Procentowa zawartość włókien w betonach [391]

Rodzaj betonu	Procentowa zawartość [%]		Wagowa zawartość [kg/m ³]	
	Włókna stalowe	Włókna polipropylenowe	Włókna stalowe	Włókna polipropylenowe
C1	-	-	-	-
SC	1	-	78	-
SPC1	0,75	0,25	58,5	2,25
SPC2	0,5	0,5	39	4,5
SPC3	0,25	0,75	19,5	6,75
PC	-	1	-	9
C2	-	-	-	-

W celu osiągnięcia odpowiedniej urabialności zastosowano we wszystkich mieszanekach superplastyfikator na bazie eterów polikarboksylianowych o gęstości 1,065 g/cm³ w temperaturze 20°C.

Włókna stalowe charakteryzują się następującymi parametrami: długość 50 mm, wytrzymałość na rozciąganie 1100 MPa, moduł sprężystości 200 GPa. Włókna polipropylenowe mają długość 12 mm, średnicę 25 μm , moduł sprężystości 3,5 GPa.

• **Beton z odpadami przemysłowymi – z żużlem i piaskiem formierski**

Jednym z odpadów elektrociepłowni powstającym w procesach spalania mialu z węgla kamiennego jest żużel paleniskowy, który wykorzystano przy komponowaniu składu mieszanek betonowych. Żużel paleniskowy zastosowano jako zamiennik kruszywa grubego w ilości 0%, 10%, 15%, 25% i 30%.

Kolejnym odpadem przemysłowym wykorzystanym w badaniach był piasek odlewniczy. Masa formierska odwałowa stanowi ponad 90% odpadów uzyskiwanych podczas formowania. Jest ona produktem ubocznym procesu topienia metali, zarówno żelaza i stali oraz metali nieżelaznych (aluminium, miedzi, mosiądzu, brązu). Piasek formierski zastosowano jako zamiennik kruszywa drobnego w ilości 0%, 5%, 15%.

Składy mieszanek betonowych oraz podstawowe badania cech fizycznych materiałów wyjściowych i stwardniałych betonów zostały opisane przez P. Smarzewskiego w pracach [393, 394].

Skrócone nazwy i kompozycje betonu przedstawiono w Tabeli 5.11.

Tabela 5.11. Skład betonów z odpadami

Material	Jednostka	C0	CŻ10	CŻ30	CŻ25P5	CŻ15P15
Cement CEM I 42.5R	kg/m ³	353,4	372	372	353,4	353,4
Mikrokrzemionka	kg/m ³	18,6	18,6	18,6	18,6	18,6
Kruszywo granitowe 2/16 mm	kg/m ³	1229	–	–	921,8	1044,7
	kg/m ³	–	1106	860	–	–
Żużel ze spalania węgla 2/16 mm	kg/m ³	–	123	369	307,2	184,3
	%	–	10	30	25	15
Piasek kwarcowy 0/2 mm	kg/m ³	539	539	539	512	458,2
Piasek odwałowy 0/2 mm	kg/m ³	–	–	–	26,9	80,8
	%	–	–	–	5	15
Superplastyfikator	l/m ³	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9
Woda	l/m ³	186	186	186	186	186
Wskaźnik W/S (woda/spoiwo)	-	0,5	0,48	0,48	0,5	0,5

W mieszanekach użyto superplastyfikator na bazie eteru polikarboksylanu, o gęstości 1,065 g/cm³ w temperaturze 20°C w ilości 1,5% w stosunku do masy cementu i mikrokrzemionki. Badania cementu CEM I 42,5R zostały przeprowadzone zgodnie z polskimi normami PN-EN 197-1:2012 i PN-B-19707:2013. Oznaczenie składu ziarnowego dla kruszywa grubego i piasku wykonano na podstawie normy EN 933-1:1997.

Na podstawie badań Smarzewskiego [393] stwierdzono, że dominującym składnikiem żużla paleniskowego ciemnego jest krzemionka SiO₂ w postaci kwarcu wykrysta-

lizowanego w ilości około 79%, węgiel C w formie grafitu w ilości 11% i tlenki żelaza: Fe_3O_4 – magnetyt oraz Fe_2O_3 w ilości odpowiednio 3% i 7%. W próbce jasnego żużla paleniskowego zidentyfikowano fazy glinokrzemianowe $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ – mulitu i Al_2SiO_5 o zawartości odpowiednio 72% i 24% oraz fazę ilmenitu FeTiO_3 w ilości 4%. Piasek odpadowy stosowany do betonu pochodzi z odlewni żeliwa. Skład chemiczny użytego piasku to: 95,3% SiO_2 , Al_2O_3 1,9%, 0,7% Fe_2O_3 , 0,35% CaO [394].

5.3. Badania materiałów przed hydrofobizacją

Na podstawie badań własnych oraz na podstawie publikacji naukowych w niniejszym podrozdziale przedstawiono podstawowe cechy fizyczne nieimpregnowanych powierzchniowo materiałów referencyjnych, takie jak: porowatość, gęstość, gęstość objętościową, współczynnik przewodności cieplnej, wytrzymałość na ściskanie, wytrzymałość na zginanie, na rozciąganie przy zginaniu, statyczny moduł sprężystości.

- **Materiały ceramiczne**

Oznaczenie cech fizycznych cegły i dachówki ceramicznej wykonano na podstawie normy PN-EN 1936:2010. Do badań przyjęto po 6 próbek na każde badanie. Otrzymane wyniki przedstawia Tabela 5.12.

Tabela 5.12. Właściwości fizyczne cegły i dachówki ceramicznej

Właściwości cegły	Cegła		Dachówka z obiektu
	nowa	z obiektu	
Gęstość objętościowa [g/cm^3]	1,59	1,69	1,90
Gęstość [g/cm^3]	2,45	2,46	2,46
Porowatość otwarta [%]	23,77	23,67	10,24
Porowatość całkowita [%]	34,57	33,58	26,12
Objętość porów otwartych [cm^3/g]	0,578	0,612	0,632
Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	13,11	15,42	-

- **Zaprawy lekkie**

Do badań przygotowano zestaw próbek prostopadłościennych o wymiarach $40 \times 40 \times 160$ mm zgodnie z PN-EN 196-7:2008. Wytrzymałość na zginanie i ściskanie przeprowadzono w oparciu o normę PN-EN 1015-11:2001 na 6 próbkach na każdą zaprawę i badanie. Badanie gęstości objętościowej, gęstości, porowatości całkowitej i porowatości otwartej przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN 1936:2010. Nasiąkliwość zapraw oznaczono według normy PN-EN 13755:2008.

Wyniki cech fizycznych zapraw przedstawiono w Tabeli 5.13.

Tabela 5.13. Właściwości fizyczne i mechaniczne zapraw lekkich

Właściwości zapraw	K1	K2	P1	P2	Z1	Z2	Z5	Z10
Gęstość objętościowa [kg/m ³]	1005	903	750	701	1008	1280	1291	1170
Gęstość [kg/m ³]	2381	2362	2118	2132	2480	2470	2360	2251
Porowatość całkowita [%]	57,98	57,63	64,60	67,16	56,43	48,08	45,34	48,0
Porowatość otwarta [%]	21,80	20,90	32,96	34,26	33,29	30,25	32,37	42,18
Współczynnik przewodzenia ciepła [W/mK]	0,231	0,223	0,191	0,186	0,295	0,257	0,470	0,416
Nasiąkliwość [%]	25,77	26,52	52,69	52,80	46,00	39,11	35,98	45,41
Wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach [MPa]	2,90	4,00	3,30	2,60	4,41	10,05	15,1	11,6
Wytrzymałość na zginanie [MPa]	0,10	0,11	0,10	0,10	0,09	0,08	3,0	2,3

- **Beton zwykły i beton lekki**

Badanie porowatości otwartej i gęstości objętościowej wykonano zgodnie z normą PN-EN 12390-7:2001. Badanie wytrzymałości na ściskanie wykonano zgodnie z zaleceniami normy PN-EN 12390-3:2002. W Tabeli 5.14 przedstawiono cechy betonów zwykłych i keramzytobetonów z kruszywem fabrycznym Leca, natomiast w Tabeli 5.15 właściwości fizyczne keramzytobetonu z kruszywem z osadami ściekowymi [31, 405].

Tabela 5.14. Właściwości fizyczne i mechaniczne betonów zwykłych i lekkich

Właściwości betonu	BZ1	BZ2	BZ3	BZ4	BK1	BK2	BK3
Gęstość objętościowa [kg/m ³]	2285	2266	2218	2281	1112	1081	1057
Gęstość [kg/m ³]	2621	2614	2627	2580	2671	2645	2630
Porowatość całkowita [%]	12,83	13,32	15,57	11,16	58,33	59,01	59,86
Szczelność [%]	87,16	86,68	84,43	88,84	41,67	40,99	40,14
Nasiąkliwość [%]	4,68	4,28	5,22	4,02	14,71	12,22	11,33
Wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach [MPa]	53,68	43,73	29,02	47,0	10,55	6,36	7,16
Wytrzymałość na ściskanie po 84 dniach [MPa]	60,55	52,81	42,43	54,14	10,67	9,56	9,51

Tabela 5.15. Właściwości fizyczne keramzytobetonu z osadami ściekowymi

Właściwości betonu	Wartość	Właściwości betonu	Wartość
Gęstość [kg/m ³]	2650	Współczynnik przewodzenia ciepła [W/mK]	0,52
Gęstość objętościowa [kg/m ³]	1112	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	10,16
Nasiąkliwość [%]	12,21	Statyczny moduł sprężystości [GPa]	21,2
Szczelność [%]	41,67	Mrozoodporność po 25 cyklach zamrażania/odmrażania	8,2
Porowatość całkowita [%]	58,5		

- **Fibrobeton UHPC i beton z odpadami**

Badania cech fizycznych zostały opisane w artykułach [30, 391]. Badanie porowatości i gęstości wykonano zgodnie z normą PN-EN 12390-7:2001. Badanie wytrzymałości na ściskanie i na rozciąganie wykonano zgodnie z zaleceniami, odpowiednio normy PN-EN 12390-3:2002 i PN-EN 12390-6:2011. Wytrzymałość betonu na rozciąganie przez zginanie określono na podstawie normy PN-EN 12390-5:201. Badanie modułu sprężystości wykonano według zaleceń ASTM C 469-02:2004. Autor [392, 395] na każde badanie przyjął po 3 próbki zgodnie z zaleceniami odpowiadających norm. W Tabeli 5.16 podano parametry UHPC, natomiast w Tabeli 5.17 cechy betonów z odpadami przemysłowymi.

Tabela 5.16. Właściwości fibrobetonów wysokiej wytrzymałości [391]

Parametr	C1	SC	SPC1	SPC2	SPC3	PC	C2
Gęstość objętościowa [kg/m ³]	2,57	2,61	2,51	2,45	2,36	2,30	2,40
Nasiąkliwość [%]	0,60	0,54	0,69	0,78	0,95	1,07	0,75
Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	151,0	154,9	144,7	133,9	122,3	94,6	129,5
Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	8,9	13,8	13,5	10,0	9,3	7,6	6,8
Statyczny moduł sprężystości [GPa]	38,37	39,74	34,27	32,45	29,60	29,42	32,55

Tabela 5.17. Właściwości betonów z odpadami [394]

Parametr	C0	CŻ10	CŻ30	CŻ25P5	CŻ15P15
Gęstość objętościowa [kg/m ³]	2,31	2,25	2,10	2,14	2,20
Nasiąkliwość [%]	6,05	6,07	6,87	6,77	6,64
Porowatość otwarta [%]	12,61	12,68	14,20	13,90	13,78
Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	61,9	72,7	77,4	62,0	61,1
Wytrzymałość na zginanie [MPa]	6,40	7,50	6,52	6,05	4,03
Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	4,87	5,33	5,27	4,88	4,71

5.4. Przygotowanie próbek do badań skuteczności hydrofobizacji

W rozdziale opisano sposób przygotowania poszczególnych materiałów do badań oraz ich hydrofobizację:

- **Cegła ceramiczna**

Do hydrofobizacji powierzchniowej cegieł i dachówki wykorzystano cztery preparaty oparte na związkach krzemooorganicznych: żywicę metylosilikonową wodorozpuszczalną (ŻMW), hydrofobowy związek kwasu krzemowego, silikonian (KK), alkiloalkoksylsiloksan w rozpuszczalnikach organicznych (AAS), żywicę metylosilikonową w rozpuszczalnikach organicznych (ŻMO). Preparaty te szczegółowo scharakteryzowano w rozdziale 5.5.

W celu wykonania badań przygotowano próbki cegły ceramicznej. Cegły zostały pocięte na elementy o wymiarach 40×40×160 mm. Próbki dachówki ceramicznej uzyskano z dachówki pochodzącej z remontowanego budynku. W związku z nieregularno-

ścią kształtu dachówki, zdecydowano się na wykonanie próbek o kształtach nieregularnych, o zbliżonej masie rzędu 100–200 g. Cegła z obiektów skorodowanych, na której zostały przeprowadzone badania była niezasolona i posiadała dopuszczalną wilgotność około 1%. Materiał został pocięty na kostki sześciennie o wymiarach 40×40×40 mm. Na oczyszczonych i odpowiednio przygotowanych ceglach z murów oraz komina wykonano hydrofobizację. Następnie przeprowadzono badania skuteczności hydrofobizacji.

- **Zaprawy lekkie, keramzytobeton, beton zwykły, fibrobetaon UHPC, beton z odpadami przemysłowymi**

Do hydrofobizacji powierzchniowej zapraw bez domieszki hydrofobowej K1, P1, Z1, Z5 i Z10, betonu lekkiego BK1-BK3 i BKO oraz BZ1-BZ3 wykorzystano trzy preparaty oparte na związkach krzemooorganicznych: żywicę metylosilikonową wodorozpuszczalną (ŻMW), alkilo-alkoksy-siloksan w rozpuszczalnikach organicznych (AAS) oraz żywicę metylosilikonową w rozpuszczalnikach organicznych (ŻMO). Badania betonu BZ4 rozszerzono dodatkowo o związek wodorozpuszczalny KK.

Hydrofobizację w masie wykonano w mieszankach: K2, K3, P2, P3, Z2, Z3, BK2, BK3, BKO, BZ2, BZ3 wykorzystując domieszki opisane w punkcie 5.5 w ilościach podanych w punkcie 5.2. Do badań zapraw ciepłochronnych przygotowano zestaw próbek prostopadłościennych o wymiarach 40×40×160 mm zgodnie z PN-EN 196-7:2008. Próbkę betonową miały kształt sześcienny o wymiarach 100×100×100 mm, bądź 150×150×150 mm. Do badań mrozoodporności betonu przyjęto sześciennie próbki o boku 150 mm, cylindryczne próbki o wysokości 300 mm i średnicy 150 mm do badania modułu dynamicznego.

Przygotowano próbki cylindryczne o grubości 2 cm i średnicy 10 cm zarówno z cegieł ceramicznych, zaprawy cementowo-wapiennej, zapraw lekkich z 5 i 10% zawartością zeolitu w celu określenia przepuszczalności pary wodnej na podstawie normy EN ISO 7783:2012.

Po okresie dojrzewania w warunkach laboratoryjnych wszystkie próbki wysuszono w suszarce do stałej masy. Następnie próbki, przed hydrofobizacją zostały poddane sezonowaniu, przez 30 dni w warunkach laboratoryjnych w temperaturze pokojowej $20 \pm 2^\circ\text{C}$ i wilgotności względnej $60 \pm 5\%$. Sezonowanie próbek miało na celu uzyskanie dopuszczalnej wilgotności względnej podłoża rzędu 1–3%, zalecanej przez większość producentów preparatów hydrofobowych, w celu uzyskania warunków zbliżonych do warunków użytkowania. W warunkach *in situ* nie występują bowiem materiały o wilgotności 0%. Następnie próbki starannie oczyszczono z pyłów i innych drobnych zanieczyszczeń, które mogłyby mieć wpływ na jakość procesu hydrofobizacji i wpłynąć na nieprawidłową przyczepność powłok do podłoża.

Po 30-dniowym okresie sezonowania, próbki poddano zabiegowi hydrofobizacji powierzchniowej, zgodnie z zaleceniami producentów preparatów. Według powyższych zaleceń preparat wodny ŻMW rozcieńczono w proporcji 1:6. Pozostałe środki hydrofobizujące o rozpuszczalniku wodnym i organicznym nie wymagają rozcieńczenia. Próbkę

cegieł, dachówek i betonów UHPC hydrofobizowano dwukrotnie poprzez naniesienie preparatu pędzlem metodą „mokre na mokre”.

Próbki betonów zwykłych i lekkich oraz porowatych zapraw lekkich poddano hydrofobizacji poprzez zanurzenie próbek w danym roztworze na czas 10 s. Świadomy wybór dłuższego czasu hydrofobizacji ma na celu podniesienie właściwości hydrofobowych mocno porowatego podłoża. Następnie wszystkie próbki poddano 7-dniowemu okresowi sezonowania w warunkach laboratoryjnych w celu umożliwienia pełnego przebiegu reakcji polikondensacji hydrolitycznej. Jako materiał wzorcowy do badań pozostawiono próbki niehydrofobizowane.

5.5. Badania preparatów hydrofobizujących

5.5.1. Wybór preparatów

Przedmiotem badań są preparaty hydrofobizujące na bazie związków krzemooorganicznych. Klasyfikacji preparatów dokonano na podstawie badań literaturowych [124, 126, 275, 293, 336, 361, 447, 454, 455] oraz badań własnych [21].

Skuteczność hydrofobizacji powierzchni budowlanych zależy od budowy związków krzemooorganicznych, ich lepkości i stężenia substancji czynnej. Do badań przyjęto preparaty znane na rynku budowlanym, różniące się rodzajem rozpuszczalnika i cechami fizycznymi (lepkość, stężenie), gdyż są to czynniki decydujące o efekcie końcowym hydrofobizacji. O czynnikach tych decyduje rodzaj rozpuszczalnika oraz stopień polikondensacji hydrolitycznej, od którego zależy wielkość cząsteczki żywicy.

Do badań nie zakwalifikowano mikroemulsji silikonowych. Literatura [92, 275] wyklucza stosowanie mikroemulsji silikonowych do hydrofobizacji materiałów, które zawierają znaczne ilości węglanów, jak np. wapień, opoka, ponieważ po ich użyciu mogą powstać duże ilości soli rozpuszczalnych w wodzie oraz hamowana może być reakcja hydrolizy i polikondensacji.

Jednym z kryterium wyboru preparatu jest rodzaj rozpuszczalnika – nośnika. Rozcieńczalnikiem może być woda, alkohol, benzyna lakowa. Środki na bazie alkoholu nie znajdują szerokiego zastosowania w budownictwie, ponieważ nie zapewniają oczekiwanej skuteczności hydrofobizacji. Dlatego nie uwzględniono tej grupy w badaniach.

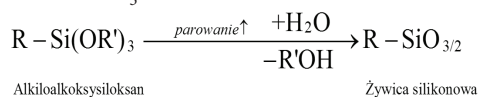
Skuteczność hydrofobizacji określona jest głównie przez skład chemiczny monomerów: grupy alkoksylowe (OR') określają reaktywności związku, a grupy alkilowe (R) określają efektywność hydrofobizacji materiału.

Zastosowano dwa rodzaje hydrofobizacji:

- powierzchniową (dwukrotne nanoszenie pędzlem lub poprzez zanurzenie materiału w preparacie przez 10 s),
- w masie (stosowanie preparatu jako domieszki do zapraw i betonów).

Do hydrofobizacji powierzchniowej zakwalifikowano preparaty hydrofobizujące o następujących skrótach używanych w pracy:

- preparaty o rozpuszczalniku wodnym:
 ŻMW – 20% roztwór żywicy metylosilikonowej w roztworze wodorotlenku potasu (1:6),
 KK – hydrofobowy związek kwasu krzemowego (silikonian);
- preparaty o rozpuszczalniku organicznym:
 AAS – alkilo-alkoksy-siloksan, którego nośnikami są węglowodory alifatyczne,
 $R_n-Si-(OR')_{4-n}$, gdzie: R_n – pochodna alkilo-alkoksy-siloksanu,
 ŻMO – żywica metylosilikonowa w rozpuszczalniku organicznym
 (benzyna lakowa), $R-O-Si-[O-Si]_n-O-Si-R$, gdzie: R – pochodna metylu.
 Alkilo-alkoksy-siloksany to reaktywne silikonowe związki organiczne i niepolarne z grupą funkcyjną $R-Si-(OR')_3$.



Do hydrofobizacji w masie betonów i zapraw wybrano domieszki hydrofobowe stosowane w masie materiałów, oznaczone w pracy jako DC i DE.

Domieszka w proszku DC – to mineralna masa uszczelniająca do stosowania w obiektach nowobudowanych. Przeznaczona do uszczelniania m.in. stykających się z gruntem elementów budowlanych w nowych obiektach. Można stosować ją w przypadku różnych obciążeń wodą, również przeciw wodzie pod ciśnieniem.

Domieszka jest mineralnym materiałem hydroizolacyjnym o następujących właściwościach: wodoszczelność, dobra przyczepność do podłoża, wysoka odporność na obciążenia mechaniczne i chemiczne, odporność na wodę, mrozoodporność, dobra przepuszczalność pary wodnej. Dane techniczne produktu to: ilość wody zarobowej 20–21%, czas przydatności do stosowania po wymieszaniu ok. 60 minut, nasiąkliwość kapilarna w 24h $< 0,1 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h}^{0,5})$, współczynnik oporu dyfuzji pary wodnej $\mu < 200$, wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach ok. $30 \text{ N}/\text{mm}^2$, wytrzymałość na zginanie po 28 dniach ok. $6 \text{ N}/\text{mm}^2$. Pozostałe cechy domieszki to: beżowo-szara barwa, gęstość nasypowa ok. $0,7 \text{ kg}/\text{l}$, jednorodność, zawartość ciał stałych 96%, całkowita zawartość chloru $\leq 0,10\%$ wag., zawartość chlorków rozpuszczalnych w wodzie $\leq 0,10\%$ wag., zawartość alkaliów $< 7,50\%$ wag. Zalecane dozowanie domieszki to 15 do 20 g na każdy kg cementu, względnie 1,5 do 2,0% wag. w stosunku do ciężaru cementu.

Domieszka emulsyjna DE – jest wodną, bezrozpuszczalnikową emulsją na bazie reaktywnych polisiloksanów. Domieszka zmniejsza wodochłonności nawet do 80% ze względu na wysoką hydrofobowość, poprawia odporność na czynniki atmosferyczne i biologiczne. Jest to ciecz o mlecznobiałej barwie, zawartości substancji aktywnej min. 70%, gęstości w 20°C około $1,00 \text{ g}/\text{ml}$ i pH: 6,5–7,5. Emulsja przeznaczona jest do hydrofobizacji w masie wyrobów wykonanych z zapraw cementowych. Zawiera aktywny polimer, który chemicznie wiąże ze składnikami cementu, zapewniając hydrofobowość

mieszanki po stwardnieniu. Dozowanie powinno odbywać się w ilości od 0,5 do 3 części na 100 części cementu. Emulsję można także dodawać bez rozcieńczania do mieszanki. Można ją również rozcieńczyć przed użyciem wodą zarobową w stosunku 1:1.

5.5.2. Badanie lepkości i napięcia powierzchniowego

W pracy przedstawiono charakterystykę preparatów hydrofobizujących na podstawie badań lepkości i napięcia powierzchniowego. Współczynnik lepkości η oznaczono mierząc czas przepływu roztworów w wiskozymetrze Ostwalda. Przyjęto 6 pomiarów za liczbę miarodajną. Wyniki przedstawiono w Tab. 5.18.

Najniższy współczynnik lepkości $\eta = 1,10 \text{ Pa}\cdot\text{s}\cdot 10^{-3}$ ma ŻMW charakteryzująca się również najniższym stężeniem substancji czynnej 2,5%. Natomiast najwyższą lepkością spośród badanych substancji charakteryzuje się żywica metylosilikonowa w benzynie lakowej $\eta = 2,85 \text{ Pa}\cdot\text{s}\cdot 10^{-3}$.

Napięcie powierzchniowe wyznaczono metodą wznoszenia się cieczy w kapilarze w temperaturze $22,5^\circ\text{C}$ [92]. Przyjęto 6 pomiarów za liczbę miarodajną. Napięcie powierzchniowe preparatów wodnych jest o 59–66% większe od napięcia preparatów o rozpuszczalnikach organicznych (Tab. 5.18). Najniższe napięcie powierzchniowe równe $\sigma = 23,11 \text{ N/m}$ 10^{-3} , ma preparat AAS, natomiast największe napięcie wodny roztwór żywicy metylosilikonowej ŻMW.

Tabela 5.18. Podstawowe właściwości roztworów hydrofobowych przyjętych w badaniach

Rodzaj związku	Lepkość		Napięcie powierzchniowe		Gęstość objętościowa		Iloraz napięcie powierzchni./lepkość	Stężenie substancji czynnej
	Średnia [mPa·s]	OS [mPa·s]	Średnia [mN/m]	OS [mN/m]	Średnia [g/cm ³]	OS [g/cm ³]	Średnia	Średnia [%]
ŻMW	1,10	0,20	67,92	0,84	1,21	0,11	61,73	2,5
KK	1,12	0,25	59,84	0,93	1,14	0,26	53,43	15
AAS	1,48	0,13	23,11	0,12	0,80	0,09	15,65	5
ŻMO	2,85	0,16	24,30	0,37	0,82	0,07	8,54	11

OS – odchylenie standardowe

Czynniki determinujące proces wnikania preparatów w materiał to napięcie powierzchniowe i lepkość dynamiczna. Zmieniają się one w wyniku reakcji chemicznych, mających miejsce podczas transportu w kapilarach. Największą wartość stosunku napięcia powierzchniowego do lepkości badanych roztworów wykazują preparaty wodorozcieńczalne i to one, według [21, 124, 275], powinny najszybciej penetrować w głąb struktury materiału. W przypadku porowatych materiałów budowlanych z preparatami o rozpuszczalnikach organicznych [126,275], gwarancją dobrego efektu hydrofobowego są: niska gęstość, lepkość, niskie stężenie substancji czynnej oraz duży iloraz napięcia powierzchniowego do lepkości roztworu.

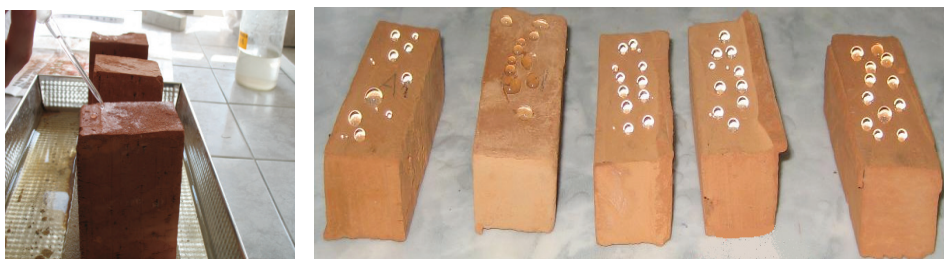
5.6. Badania efektywności hydrofobizacji

5.6.1. Wskaźnik absorpcji kropli wody

Podstawowym testem laboratoryjnym do oceny stanu hydrofobizacji na powierzchni materiału budowlanego jest test absorpcji kropli wody wg ZUAT 15/VI.11-2/2001 ITB [241] oraz RILEM 25-PEM [349].

Spośród badanych materiałów, w monografii przedstawiono wyniki testu absorpcji wody na wybranych materiałach tj. hydrofobizowane i wzorcowe cegły ceramiczne krajowej produkcji klasy 15 (Rys. 5.3), skorodowane dachówki ceramiczne z remontowanego obiektu, beton zwykły o wskaźniku $w/c = 0,55$ (klasa wytrzymałości na ściskanie C30/37) oraz zaprawa lekka z keramzytem.

Absorpcja wody mierzona jest poprzez określenie czasu przenikania kropli wody przez powierzchnię materiału. Badania przeprowadzono na próbkach o powierzchni nie mniejszej niż 200 cm^2 , które przed pomiarem wysuszono do stałej masy w 70°C . Przy użyciu mikropipety, z wysokości $0,5 \text{ cm}$ i w odległości 1 cm umieszczono na powierzchni każdej próbki minimum dziesięć kropli wody o objętości $0,025 \text{ cm}^3$ i masie $0,025 \text{ g}$.



Rys. 5.3. Próbkę cegły podczas testu absorpcji kropli wody [25,28]

Mierzono czas całkowitego wchłonięcia kropli wody przez hydrofobizowaną powierzchnię (t_x) oraz bez hydrofobizacji (t_n).

Współczynnik absorpcji kropli wody W_A [%] oznaczano za pomocą wzoru:

$$W_A = \left[1 - \frac{t_x - t_n}{t_x} \right] 100\% \quad (5.1),$$

gdzie: t_x - czas wchłaniania wody przez powierzchnie hydrofobowe, t_n - czas wchłaniania wody przez powierzchnię wzorcową cegły.

Współczynnik przenikalności wody W_R [%] oznaczano za pomocą wzoru:

$$W_R = 100\% - W_A \quad (5.2).$$

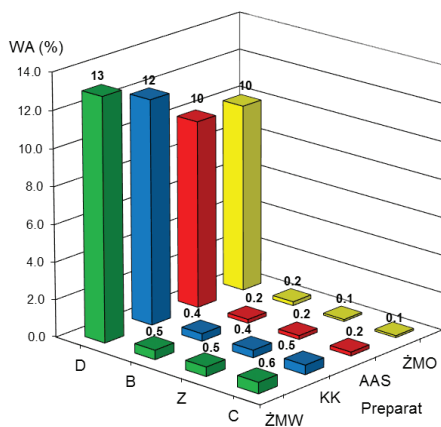
Analiza wyników i dyskusja

Czas absorpcji kropli wody w materiał wzorcowy wyniósł odpowiednio: dachówka – 20 minut, cegła, beton, zaprawa lekka – poniżej 1 minuty. Czas absorpcji kropli wody przez powłoki o rozpuszczalnikach organicznych jest równy czasowi parowania kropli wody i wynosi 193 minuty.

Wymagania ZUAT [241] dotyczące wielkości W_A i W_R zostały spełnione przez badane preparaty na wszystkich materiałach, oprócz dachówki, biorących udział w badaniach ($W_A \leq 5\%$, $W_R \geq 95\%$).

Największy wskaźnik W_A (0,5 i 0,6%) dla betonu zwykłego, zaprawy lekkiej oraz cegły uzyskano przy hydrofobizacji żywicą metylosilikonową w wodnym roztworze wodorotlenku potasu. Najniższe wskaźniki W_A uzyskano przy hydrofobizacji preparatami organicznymi (0,1–0,2%). Wymagania normowe nie zostały spełnione w przypadku dachówki ceramicznej ($W_A = 10\text{--}13\%$), (Rys. 5.4).

Wyniki badań wskazują, że wszystkie badane materiały oprócz dachówki zostały zhydrofobizowane skutecznie. Można stwierdzić, że preparaty organiczne użyte do hydrofobizacji wydłużają czas penetracji kropli wody w powierzchnię cegły i betonu ponad 2–5 razy w porównaniu z preparatami wodnymi. Przy hydrofobizacji powierzchniowej preparaty z rozpuszczalnikami organicznymi spowodowały, że powierzchnie cegły były całkowicie odporne na działanie wody.



Rys. 5.4. Wskaźnik absorpcji kropli wody W_A (%) po hydrofobizacji (D – skorodowana dachówka, B – beton zwykły, Z – zaprawa lekka, C – cegła)

Rozważana w badaniach dachówka ceramiczna była angobowana podczas produkcji, dlatego wykonane badania nie potwierdziły skuteczności hydrofobizacji. W praktyce przed podjęciem decyzji o hydrofobizacji dachówki, konieczne jest przeprowadzenie wstępnej analizy efektywności hydrofobizacji tego rodzaju materiału, aby stwierdzić, czy spodziewany efekt będzie współmierny do poniesionych kosztów.

5.6.2. Nasiąkliwość i zdolność dyfuzji pary wodnej

Jednym z podstawowych badań mających na celu ocenę skuteczności hydrofobizacji jest badanie nasiąkliwości wagowej. Próbki przed włożeniem do wody poddano suszeniu do stałej masy w suszarce laboratoryjnej w temperaturze ok. $100 \pm 5^\circ\text{C}$. Przyjęto po 4 próbki na każdy preparat i materiał wzorcowy. Po wysuszeniu próbek umieszczono je w wannie laboratoryjnej.

Cegła ceramiczna i dachówka

Pomiar nasiąkliwości wagowej cegły ceramicznej pełnej, dachówki ceramicznej przeprowadzono dla kilku okresów: po 0,5, 6, 24, 48 h zgodnie z ZUAT-15/VI.11-2/01. W celu wykazania efektywności hydrofobizacji materiałów w warunkach długotrwałego zawilgocenia, wprowadzono dwa dodatkowe czasy badania nasiąkliwości: po 7 i 14 dniach. Szczególne warunki zawilgocenia mogą powstać w wyniku długotrwałych opadów oraz zacieków spowodowanych na przykład wadliwie wykonanymi obróbkami blacharskimi.

Beton

W przypadku betonów pomiarów masy wykonano po okresie 1, 3, 7 oraz 14 dni przebywania próbek w wodzie zgodnie z ZUAT-15/VI.11-1/00 ITB. Na podstawie pomiarów należy wyznaczyć wskaźnik nasiąkliwości W_n porównując nasiąkliwość wagową próbki zhydrofobizowanej oraz próbki bez hydrofobizacji korzystając z następującego wzoru:

$$W_n = \frac{n_h}{n_b} \cdot 100\% \quad (5.3),$$

gdzie:

W_n – wskaźnik nasiąkliwości [%], n_h – nasiąkliwość wagowa próbki zhydrofobizowanej [g], n_b – nasiąkliwość wagowa próbki bez hydrofobizacji [g].

Skuteczność hydrofobizacji powierzchniowej wyrażona została wzorem:

$$H_{eff} = 100 - \frac{n_h}{n_b} \cdot 100\% \quad (5.4).$$

Celem badania zdolności dyfuzji pary wodnej było określenie czy zastosowanie środków hydrofobizujących nie powoduje zakłócenia zjawiska dyfuzji pary wodnej i gazów. Po zakończeniu badania nasiąkliwości, próbki zostały osuszone z wody, następnie pozostawione w warunkach laboratoryjnych w temperaturze $20 \pm 5^\circ\text{C}$ i wilgotności względnej $60 \pm 5\%$ w celu schnięcia. Wykonano pomiary ubytku masy w tym samych odstępach czasu, jak podczas badania nasiąkliwości. Ubytek pozwolił na określenie szybkości schnięcia próbek poddanych badaniu.

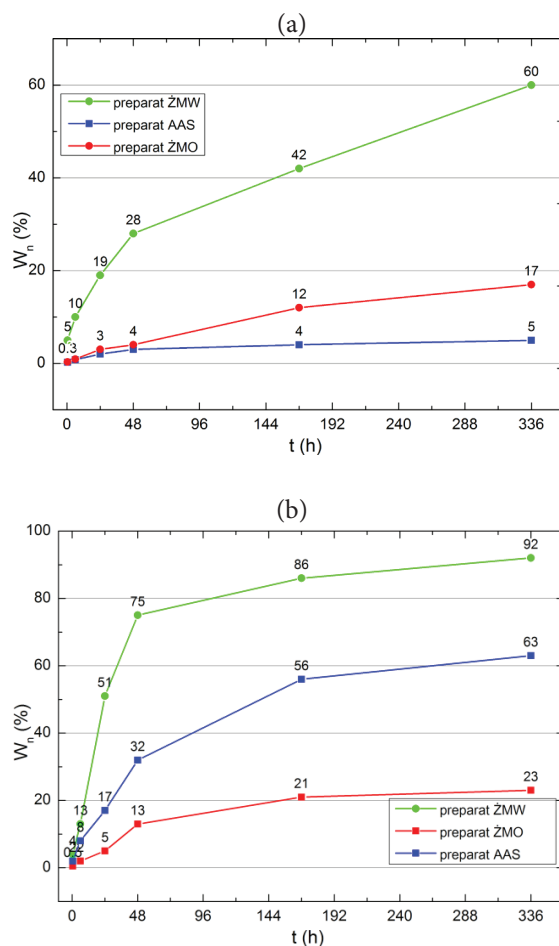
Analiza wyników i dyskusja

Nasiąkliwość cegły wzorcowej wyniosła średnio 12%. Badanie efektywności hydrofobizacji cegły po upływie 14 dni wykazuje różnicę pomiędzy próbką wzorcową, a zhydrofobizowaną. W zależności od zastosowanego preparatu wskaźnik nasiąkliwości W_n waha się 4–44% (skuteczność hydrofobizacji wynosi odpowiednio 96–56%). Im dłuższy kontakt badanego materiału z wodą, tym mniejsza efektywność jej hydrofobizacji.

W celu porównania par średnich zastosowano test NIR (Najmniejszej Istotnej Różnicy), który wykazał, że pomiędzy prawie wszystkimi parami średnich różnice są istotne statystycznie ($p < 0,05$). Wyjątkiem jest para średnich preparatów: wodorozcieńczalnego KK i żywicy silikonowej ŻMW ($p = 0,15$).

W przypadku materiałów ceramicznych pochodzących z obiektu zabytkowego uzyskano wskaźnik W_n w przedziale od 5 do 60%. Nasiąkliwość cegły wzorcowej była większa i wynosiła średnio 15,5%, ze względu na większą porowatość wynikającą z warunków korozyjnych (mróz, wietrzenie, insolacja), w których przebywała przez ponad 150 lat. Wyniki badań przedstawiono na Rys. 5.5.

Analiza badań dotyczących hydrofobizacji dachówki wskazuje na niską skuteczność tego zabiegu rzędu 8–37% (wg Rys. 5.5b wskaźnik nasiąkliwości W_n wynosi 23–92%). Jedynie zastosowanie preparatu AAS daje rezultat na poziomie 23% (skuteczność 77%).



Rys. 5.5. Wykresy zależności stosunku nasiąkliwości wagowej skorodowanej cegły (a) i dachówki ceramicznej (b) po hydrofobizacji, n_p do jej nasiąkliwości wagowej bez impregnacji, n_w , od czasu

Analiza statystyczna wykazała brak skuteczności hydrofobizacji dachówki preparatami ŻMW ($p = 0,14$) i KK ($p = 0,24$). Nie ma też istotnej statystycznie różnicy ($p = 0,74$) między średnimi nasiąkliwościami uzyskanymi dla tych preparatów. Analiza nasiąkliwości cegły i dachówki wykazała, że próbki obu materiałów uzyskały największą odporność na działanie wody po użyciu roztworu dyspersji silikonowej na bazie organicznej – preparat AAS ($p = 4,10 \cdot 10^{-15}$ – w przypadku cegły, $p = 1,50 \cdot 10^{-9}$ – w przypadku dachówki).

Po zakończeniu badania nad nasiąkliwością wagową, określano szybkość schnięcia próbek, mierząc ubytek masy próbek, świadczący o ilości odparowanej wody. Wyznaczono procentowy spadek wilgotności, jako wskaźnik dyfuzji pary wodnej cegły i dachówki przed i po hydrofobizacji po 14 dniach wysychania próbek (Tabela 5.19). Woda odparowała najszybciej z materiału nieimpregnowanego. Po 14 dniach suszenia cegła wzorcowa S uzyskała średnią wilgotność o 99,68% niższą niż na początku badania. Dyfuzja pary wodnej zachodziła najlepiej w cegle hydrofobizowanej preparatami z rozpuszczalnikiem wodnym, osiągając spadek wilgotności o 98,27% dla preparatu ŻMW i 97,52% – KK.

Tabela 5.19. Wskaźnik dyfuzji pary wodnej przed i po hydrofobizacji po 14 dniach wysychania

Rodzaj materiału	S	ŻMW	KK	AAS	ŻMO
Wskaźnik dyfuzji cegły [%]	99,68	98,27	97,52	90,03	89,13
Wskaźnik dyfuzji dachówki [%]	99,07	88,44	95,41	99,03	98,52

W odniesieniu do dachówki hydrofobizowanej najlepszą dyfuzję osiągnięto przy zastosowaniu preparatu AAS (99,03%). Pomiędzy wszystkimi parami średnich test NIR wykazał istotne statystycznie różnice ($p = 2,3 \cdot 10^{-46} - 1,7 \cdot 10^{-03}$).

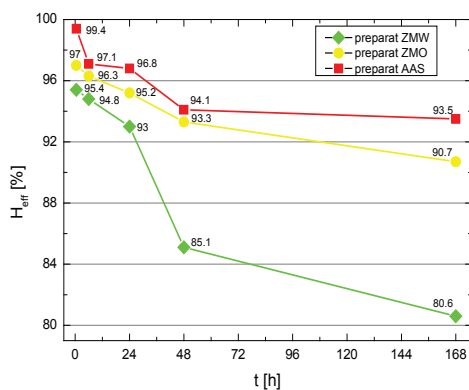
Wyniki badań cegły pochodzącej z komina przemysłowego przedstawiono w Tabeli 5.20 i na Rys. 5.6.

Tabela 5.20. Wskaźnik skuteczności hydrofobizacji H_{eff} cegły pobranej z komina, [%]

Czas pomiaru	ŻMW	ŻMO	AAS
30 min	95,4	97,0	99,4
6 h	94,8	96,3	97,1
24 h	93,0	95,2	96,8
48 h	85,1	93,3	94,1
7 dni	80,6	90,7	93,5

Skuteczność hydrofobizacji po upływie 7 dni waha się w granicach od 80,6% do 99,4% w zależności od zastosowanego środka impregnującego. Wykazano znaczące różnice pomiędzy próbką wzorcową a zaimpregnowaną. Większą skutecznością odznaczają się preparaty z rozpuszczalnikami organicznymi. Im dłuższy kontakt preparatu z wodą, tym mniejsza efektywność impregnacji.

Analiza nasiąkliwości cegły wykazała, że próbki uzyskały największą odporność na działanie wody przy użyciu drobnocząsteczkowych alkilo-alkoksy-siloksanów (AAS).



Rys. 5.6. Zależność pomiędzy efektywnością hydrofobizacji (H_{eff}) a czasem (t)

Wyznaczono procentowy spadek wilgotności, jako wskaźnik dyfuzji pary wodnej cegły przed i po hydrofobizacji po 7 dniach wysychania próbek (Tab. 5.21). Próbkę wzorcową oznaczono jako S.

Tabela 5.21. Wskaźnik dyfuzji pary wodnej po 7 dniach, [%]

Material	S	ŻMW	ŻMO	AAS
Wskaźnik dyfuzji pary wodnej	87,3	60,4	63,4	52,5

Woda odparowała najszybciej z materiału niehydrofobizowanego. Po 7 dniach suszenia cegła wzorcową S uzyskała średnią wilgotność o 87,3% niższą niż na początku badania. Dyfuzja pary wodnej zachodziła najlepiej w cegle hydrofobizowanej żywicą metylosilikonową o rozpuszczalniku organicznym (ŻMO), osiągając spadek wilgotności o 63,4%. Preparaty hydrofobizujące o rozpuszczalnikach organicznych, zwłaszcza drobnocząsteczkowe oligomery (AAS) powodują nieznaczne uszczelnienie powierzchni materiału, co może utrudniać odparowanie wilgoci z materiałów. Świadczy o tym znaczna różnica w ilości odparowanej wilgoci pomiędzy cegłą hydrofobizowaną i wzorcową (23,9–34,8%).

Preparaty hydrofobizujące o rozpuszczalnikach organicznych, w tym żywice metylosilikonowe w benzynie lakowej, powodują największe uszczelnienie powierzchni cegły, co utrudnia odparowanie wilgoci z materiałów. Przeciwnie wyniki zaobserwowano w przypadku dachówki. Silikoniany spowodowały większe uszczelnienie struktury.

Analiza nasiąkliwości materiałów ceramicznych wykazała, że próbki uzyskały największą odporność na działanie wody przy użyciu preparatu z drobnocząsteczkowych alkilalkoksylanów. Preparaty hydrofobowe o rozpuszczalnikach organicznych, zwłaszcza drobnocząsteczkowe oligomery powodują nieznaczne uszczelnienie powierzchni materiału.

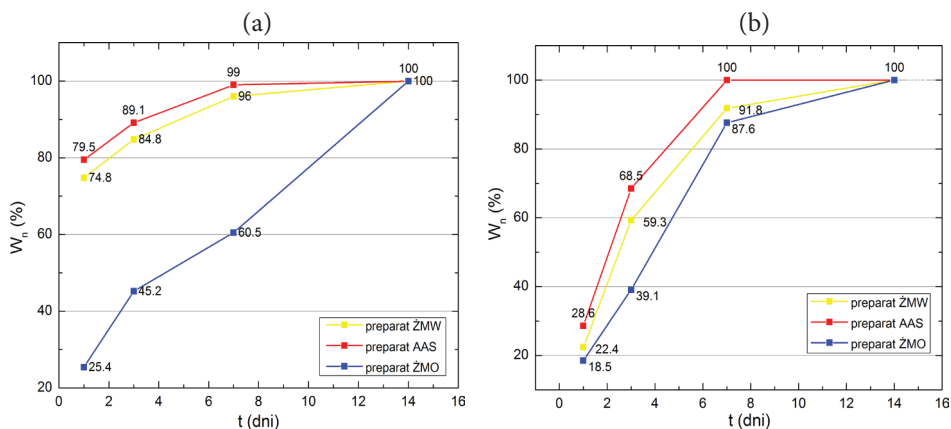
Do renowacji zniszczonej elewacji obiektu należałoby zastosować preparat o rozpuszczalniku organicznym, ponieważ najbardziej skutecznymi środkami do powierzchniowej hydrofobizacji zniszczonej cegły ceramicznej okazały się preparaty na bazie rozpuszczalników organicznych. Preparaty te powodują jednak uszczelnienie powierzchni, nieznacznie utrudniając dyfuzję pary wodnej z wnętrza wyrobu ceramicznego, ale w najlepszym stopniu zabezpieczają powierzchnię cegły przed okresowym działaniem wody, co potwierdziły badania nasiąkliwości wagowej i adsorpcji kropli wody.

Badania eksperymentalne hydrofobizacji skorodowanej cegły komina wykazały, że impregacja skutecznie zabezpieczy powierzchnię komina przed dalszym procesem korozyjnym oraz podniesie jego trwałość pod warunkiem usunięcia najważniejszych przyczyn procesów korozyjnych.

Zaprawy lekkie

Zupełnie odmienne wyniki badań nasiąkliwości uzyskano w przypadku zapraw ciepłochronnych K1, P1 hydrofobizowanych powierzchniowo. Wskaźniki nasiąkliwości obliczane dla okresów 1, 3, 7 i 14 dni przedstawia Rys. 5.7.

Największą skutecznością hydrofobizacji na poziomie 81,5–74,6% charakteryzuje się preparat organiczny ŻMO w pierwszym dniu badania. W początkowym okresie kontaktu z wodą (1, 3 dni) skuteczność hydrofobizacji zapraw z keramzytem uzyskano przy użyciu żywicy o wielkocząsteczkowej budowie, która uszczelniła otwarte pory materiału (Rys. 5.7a). Lepszą skuteczność osiągnięto w przypadku zapraw z perlitem. Wszystkie próbki zapraw po 14 dniach badania osiągnęły maksymalną nasiąkliwość wodą niezależnie od zastosowanego środka (Rys. 5.7b). Przy dłuższym okresie nasączania zapraw lekkich, ze względu na ich bardzo dużą porowatość i nasiąkliwość (K1 – 25,77%, P1 – 52,69%), hydrofobizacja nie jest odpowiednią metodą zabezpieczającą przed wodą.

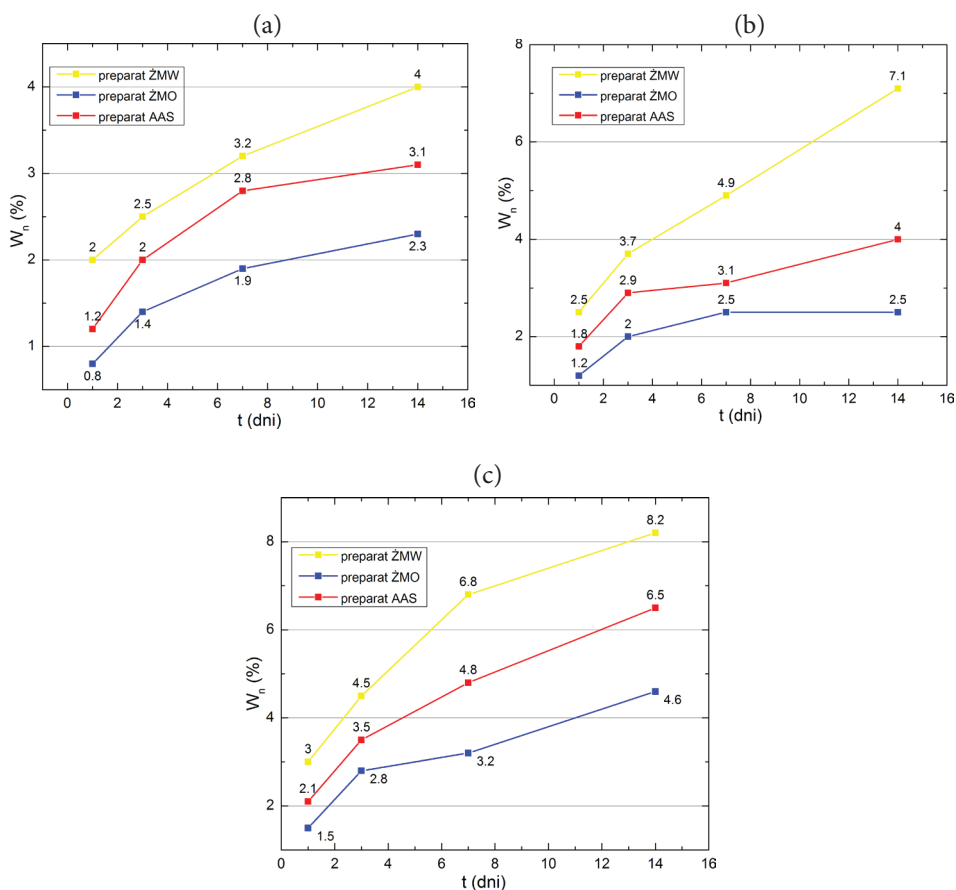


Rys. 5.7. Zależność pomiędzy wskaźnikiem nasiąkliwości (W_n) zapraw, a czasem (t): (a) K1, (b) P1

Beton z odpadami

Przeprowadzono również badania nasiąkliwości betonów wysokiej wytrzymałości z żużlem paleniskowym z elektrociepłowni. Wszystkie analizowane betony wykazały bardzo dobrą odporność na działanie wody. W miarę wzrostu ilości zawartości żużla paleniskowego w betonie do 30% jego wskaźnik nasiąkliwości wzrósł ponad dwukrotnie, co przedstawiono na Rys. 5.8.

Nasiąkliwość próbek była niska, a wskaźnik nasiąkliwości wahał się w przedziale 2,3–4,6% dla ŻMO oraz 4,0–8,2% dla ŻMW. W pierwszym dniu badania największą skuteczność uzyskała żywica metylosilikonowa ŻMO w betonie bez dodatku żużla na poziomie 99,2%. W przypadku betonów wysokiej wytrzymałości bez i z żużlem paleniskowym jego hydrofobizacja jest uzasadniona, ponieważ skutecznie zabezpiecza przed wnikaniem wody w strukturę betonu.



Rys. 5.8. Zależność pomiędzy wskaźnikiem nasiąkliwości betonów z żużłem (W_n), a czasem (t): (a) betonu C0, (b) betonu CZ10, (c) betonu CZ30

Wyznaczono procentowy spadek wilgotności, jako wskaźnik dyfuzji pary wodnej betonu z żużlem paleniskowym przed i po hydrofobizacji po 14 dniach wysychania próbek (Tab. 5.22). Próbkę wzorcową oznaczono jako S.

Tabela 5.22. Wskaźnik dyfuzji pary wodnej po 14 dniach, [%]

Material	S	ŻMW	ŻMO	AAS
Wskaźnik dyfuzji pary wodnej	95,4	89,4	79,2	88,3

Woda odparowała najszybciej z materiału niehydrofobizowanego oraz zabezpieczonego związkami wodorozpuszczalnymi ŻMW, którego skuteczność była najmniejsza. Badania wykazały, że żywica metylosilikonowa zmniejszyła odparowywanie wody z materiału w wyniku uszczelnienia porów. Ze względu na wysoki wskaźnik dyfuzji pary wodnej i wysoką skuteczność hydrofobizacji związki te mogą być z powodzeniem stosowane w zabezpieczaniu przed wilgocią betonów wysokiej wytrzymałości z żużlem paleniskowym.

Keramzytobeton i beton zwykły

Wyniki badań wskaźnika nasiąkliwości W_n betonów lekkich i betonów zwykłych hydrofobizowanych w masie przedstawiono w Tabeli 5.23.

Tabela 5.23. Wskaźnik nasiąkliwość (W_n) betonów lekkich i zwykłych, [%]

Czas pomiaru [dni]	BK2	BK3	BZ2	BZ3
1	55,1	72,0	55,0	76,1
3	60,2	72,6	60,5	83,8
7	70,9	84,3	68,5	93,2
14	83,0	90,1	91,4	100

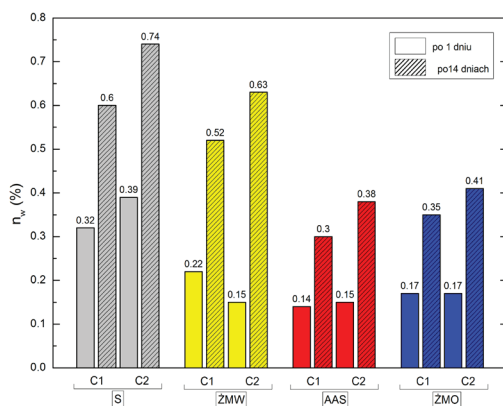
Hydrofobizacja w masie gotowego wyrobu betonowego nie przyniosła zamierzonego skutku. Większą skuteczność hydrofobizacji uzyskano przy użyciu cementowej domieszki uszczelniającej i wyniosła ona 17% w keramzytobetonie BK2 oraz 8,6% w betonie zwykłym BZ2. Emulsja polisiloksanów po 14 dniach badania jest nieskuteczna. Nasiąkliwość betonu zwykłego BZ3 była równa z nasiąkliwością betonu referencyjnego BZ1 bez domieszki hydrofobowej i wynosiła 4,86%. Natomiast keramzytobeton wzorcowy BK1 po 14 dniach uzyskał nasiąkliwość równą 14,7%. Po zastosowaniu domieszki DE jego nasiąkliwość spadła o 9,9%. Zastosowanie domieszek hydrofobowych przy dłuższych okresach kontaktu z wodą nie przynosi zamierzonego efektu. Cementowy szlam uszczelniający w pierwszej dobie najskuteczniej zabezpieczył strukturę betonów powodując spadek nasiąkliwości o 45%. Inne badania opisane w kolejnych rozdziałach potwierdzają natomiast skuteczność zabezpieczeń powierzchniowych.

Beton UHPC z włóknami stalowymi i polipropylenowymi

W pracy Barnat-Hunek i Smarzewskiego [30] przedstawiono analizę nasiąkliwości wagowej betonów UHPC w zależności od czasu, rodzaju kruszywa grubego oraz rodzaju i ilości włókien stalowych i polipropylenowych.

Ze względu na zastosowanie dwóch rodzajów kruszywa na Rys. 5.9 pokazano jego wpływ na nasiąkliwość betonu bez włókien po 1 i 14 dniach badania.

Beton C2 z kruszywem granitowym charakteryzuje się nasiąkliwością wyższą o 17–21% niż beton C1 z kruszywem granodiorytowym zarówno przed, jak i po hydrofobizacji. Nasiąkliwość betonów wzorcowych zwiększyła się niemal dwukrotnie niezależnie od rodzaju kruszywa. Po hydrofobizacji związkami o rozpuszczalnikach organicznych (AAS, ŻMO) nasiąkliwość po 1 dniu badania jest prawie taka sama. Pod koniec badania można zauważyć, że skuteczność środka ŻMW obniżyła się około dwukrotnie dla betonu C1 z kruszywem granodiorytowym i czterokrotnie z kruszywem granitowym.



Rys. 5.9. Nasiąkliwość fibrobetonów referencyjnych i hydrofobizowanych [30]

Wartości nasiąkliwości fibrobetonów przedstawiono w Tabeli 5.24. Nasiąkliwość zależy nie tylko od zastosowanego kruszywa, ale także od procentowej zawartości włókien stalowych i polipropylenowych. Na podstawie Tabeli 5.24 można wnioskować, że dodanie włókien stalowych w ilości 1% (SC) spowodowało zmniejszenie nasiąkliwości o 10% betonu niehydrofobizowanego oraz 8,5–10% betonu hydrofobizowanego. Przy zastąpieniu włókien stalowych przez włókna polipropylenowe w ilości 0,25% (SPC1), nasiąkliwość wszystkich betonów gwałtownie wzrosła 22–27%.

W betonie z kruszywem granitowym zauważono negatywny wpływ włókien polipropylenowych. Wraz ze wzrostem ilości tych włókien do 1%, nasiąkliwość betonu PC zwiększyła się o około 30,2%. Beton C2 miał najniższą nasiąkliwość w tej grupie betonów. Z drugiej strony wyniki betonu z włóknami stalowymi w ilości 0,75% nie różniły się istotnie od betonu C2 bez włókien.

Skuteczność hydrofobizacji po 14 dniach wahała się w przedziale od 9% do 58%. Stwierdzono, że najwyższa wydajność była zapewniona przez alkilo-alkoksylilany (AAS). Roztwór żywicy metylosilikonowej (ŻMW) wykazał najniższą skuteczność hydrofobizacji. Jest to związek rozpuszczalny w wodzie o strukturze makromolekularnej.

Ze względu na niski współczynnik absorpcji w bardzo drobnych porach UHPC, związek ten nie wniknął wystarczająco w strukturę materiału oraz nie chronił wystarczająco powierzchni przed wilgocią. Stwierdzono, że preparat ten nie zapewnił trwałej ochrony betonu, ponieważ nasiąkliwość może zwiększyć się dwukrotnie po upływie 14 dni.

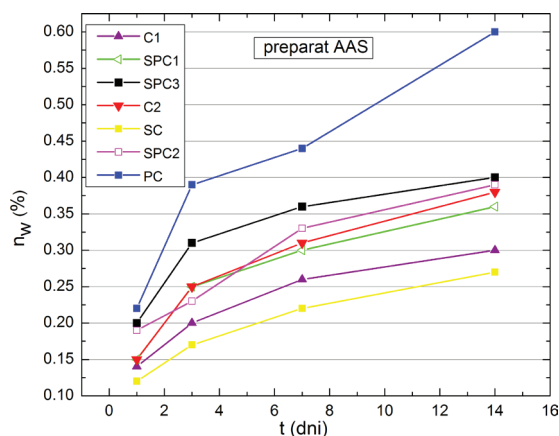
Tabela 5.24. Nasiąkliwość fibrobetonów wzorcowych i hydrofobizowanych [30]

Rodzaj betonu	Rodzaj preparatu	Nasiąkliwość [%]			
		$t_1 = 1d$	$t_2 = 3d$	$t_3 = 7d$	$t_4 = 14d$
C1	S	0,32	0,38	0,57	0,60
	ŻMW	0,22	0,31	0,41	0,52
	AAS	0,14	0,20	0,26	0,30
	ŻMO	0,17	0,27	0,30	0,35
SC	S	0,29	0,32	0,49	0,54
	ŻMW	0,20	0,28	0,35	0,47
	AAS	0,12	0,17	0,22	0,27
	ŻMO	0,15	0,24	0,28	0,32
SPC1	S	0,35	0,40	0,62	0,69
	ŻMW	0,25	0,38	0,50	0,65
	AAS	0,15	0,25	0,30	0,36
	ŻMO	0,17	0,28	0,33	0,41
SPC2	S	0,49	0,55	0,69	0,78
	ŻMW	0,21	0,38	0,49	0,71
	AAS	0,19	0,23	0,33	0,39
	ŻMO	0,24	0,29	0,42	0,49
SPC3	S	0,61	0,78	0,85	0,94
	ŻMW	0,28	0,41	0,63	0,80
	AAS	0,20	0,31	0,36	0,40
	ŻMO	0,25	0,30	0,48	0,52
PC	S	0,71	0,80	0,86	1,06
	ŻMW	0,30	0,44	0,67	0,87
	AAS	0,22	0,39	0,44	0,60
	ŻMO	0,29	0,33	0,55	0,69
C2	S	0,39	0,47	0,65	0,74
	ŻMW	0,15	0,30	0,48	0,63
	AAS	0,15	0,25	0,31	0,38
	ŻMO	0,17	0,27	0,38	0,41

Badania opisane w pracy oraz w artykule [30] wykazały największą skuteczność preparatu AAS w hydrofobizacji fibrobetonu ultra wysokiej wytrzymałości. Wpływ rodzaju i ilości włókien na zmianę nasiąkliwości w czasie przedstawiono na Rys. 5.10 przy zastosowaniu preparatu AAS. W przypadku hydrofobizacji przy użyciu AAS nasiąkliwość betonów UPHC jest znikoma i nie przekracza 0,60% po upływie 14 dni kontaktu z wodą. Wpływ rodzaju i ilości włókien na zmianę nasiąkliwości jest analogiczny do betonów niezabezpieczonych.

Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano, że analizowane fibrobetony posiadają gęstość w przedziale 2300–2610 kg/m³. Wyniki w Tabeli 5.16 pokazują, że ilość włókien polipropylenowych wpływa na spadek gęstości betonu i wzrost gęstości w przypadku dodatku włókien stalowych. Betony z kruszywem granodiorytowym (C1, SC, SPC1) mają nieco większą gęstość, niż te z kruszywem granitowym (SPC2, SPC3, PC, C2). Badania wskazały, że dodanie większej ilości włókien polipropylenowych prowadzi do wzrostu grubości strefy przejściowej i porowatości, a tym samym do zwiększenia wchłaniania wody.

Najniższą absorpcję wody odnotowano w betonie, który zawierał 1% włókien stalowych. Podobne lub nieco większe wyniki nasiąkliwości UHPC z włóknami stalowymi i polipropylenowymi od 0,62 do 1,52% uzyskali Afroughsabet i Ozbakkaloglu [3].



Rys. 5.10. Wpływ rodzaju i ilości włókien na zmianę nasiąkliwości UHPC w czasie

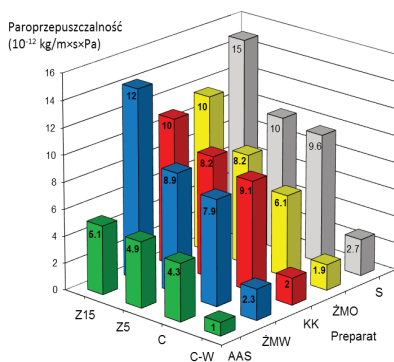
UHPC charakteryzuje się bardzo małą nasiąkliwością wody, a zatem uzyskane wartości 0,54 i 1,06 są znacząco różne (patrz Tabela 5.24). Nasiąkliwość UHPC z 1% włókien stalowych wynosiła 100% mniej niż nasiąkliwość betonu z 1% włókien polipropylenowych. Słaba strefa przejściowa, mniejsza przyczepność włókien polipropylenowych do matrycy spowodowana jest przez wysoką hydrofobowość włókien, zwiększoną objętość porów i mikro ubytków w matrycy cementowej. Odminną strukturę betonów i fibrobetonów szczegółowo zaprezentowano na zdjęciach SEM w artykule Barnat-Hunek i Smarzewskiego [30]. Nie zaobserwowano porów w betonie wzorcowym C1 z kruszywem granodiorytowym. Niewielką liczbę drobnych pęknięć i ubytków odnotowano w próbkach betonu C2 z kruszywem granitowym. Nie jest to związane z wyższą absorpcją wody przez granit, ale ze słabszą przyczepnością zaczynu do kruszywa. Nasiąkliwość kruszywa granitowego i granodiorytowego jest podobna i wynosi odpowiednio 0,3% i 0,32%. Betony hybrydowe (SPC1-SPC3) posiadają wyższą porowatość, słabszą przyczepność zaprawy do kruszywa, większe pęknięcia i puste przestrzenie pomiędzy ziarnem a zaczynem w porównaniu do betonu bez włókien, co zostało również potwierdzone w testach nasiąkliwości.

5.6.3. Paroprzepuszczalność powłok hydrofobowych

Przepuszczalność pary wodnej materiałów budowlanych została określona na podstawie normy EN ISO 7783:2012. Została wykorzystana metoda kubka. Próbki cylindryczne o grubości 2 cm i średnicy 10 cm wykonano z cegieł ceramicznych, zaprawy cementowowapiennej, zapraw lekkich z 5 i 10% zawartością zeolitu. Przy użyciu pędzla, dwie warstwy preparatu hydrofobowego umieszczono na jednej z powierzchni próbki. Pomiar przeprowadzono trzykrotnie w stałej temperaturze 23°C i wilgotności względnej 93% po jednej stronie próbki i 50% po przeciwnej stronie. Próbki umieszczono w kubkach zawierających po jednej stronie nasycony wodny roztwór chlorku sodu. Wilgotność względną wewnątrz naczynia zapewniał nasycony roztwór fosforanu dwuamoniowego (V). Powłoka hydrofobowa została skierowana w kierunku powietrza atmosferycznego. Kubek wraz z próbką umieszczano w komorze klimatycznej w celu zapewnienia odpowiedniej wilgotności względnej. Poprzez regularne ważenie zostały ustalone straty wilgoci dotąd, aż osiągnięto stan równowagi. Czas badania wynosił 7–8 dni w zależności od dyfuzji przez powierzchnię materiału. Podobne badania opisano w literaturze [127, 196].

Analiza wyników i dyskusja

Średnią przepuszczalność pary wodnej (δ) otrzymaną po upływie 8 dni przedstawiono na Rys. 5.11.



Rys. 5.11. Paroprzepuszczalność pary wodnej przed i po hydrofobizacji (Z15 – zaprawa lekka z 15% dodatkiem zeolitu, Z5 – zaprawa lekka z 5% dodatkiem zeolitu, C – cegła ceramiczna, C-W – zaprawa cementowo-wapienna)

Przepuszczalność pary wodnej zmniejszyła się po hydrofobizacji powierzchni. Najwyższą przepuszczalność pary wodnej posiada roztwór dyspersji silikonowych (KK) oraz żywica metylosilikonowa w rozpuszczalniku wodnym (ŻMW). Najlepszy efekt hydrofobizacji na powierzchni cegły oraz zapraw z zeolitem uzyskał drobnocząsteczkowy alkilo-alkoksy-siloksan (AAS). Wartość jego przepuszczalności pary wodnej była prawie 3 razy mniejsza w porównaniu z materiałem wzorcowym. Uważane jest to za nie-

korzystne zjawisko, ponieważ uniemożliwia lub utrudnia odparowanie wilgoci ze ściany w warunkach „*in situ*”.

Równowaga pomiędzy blokowaniem i zwiększeniem nienasyconego przepływu wilgoci w dużej mierze zależy od kompatybilności między strukturą porów i wielkością cząsteczki polimeru preparatu hydrofobowego, co zostało pokazane w pracy J. Carmeliet [70]. W jego badaniach współczynnik oporu dyfuzji pary wodnej wynosił powyżej $120 \times 10^{-12} \text{ kg/m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ dla cegieł hydrofobowych i około 50 dla cegieł wzorcowych. W pracy [127], przepuszczalność pary wodnej (δ) cegieł ceramicznych mieści się w zakresie $3\text{--}13 \times 10^{-12} \text{ kg/m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ i zależy w dużej mierze od mikrostruktury materiału ceramicznego, w szczególności objętości i rozmiaru oraz powierzchni właściwej porów. W rzeczywistości dla większości cegieł przepuszczalność pary wodnej wykazuje prawie liniową zależność z porowatością.

W pracy G. Sezemanas i in. [377] zaprawy lekkie z zeolitem naturalnym dodawanym w ilości od 0–15% osiągały paroprzepuszczalność od 9,6 do 13,1%. Są to wartości zbliżone do prezentowanych na Rys. 5.11.

Należy zauważyć, że pomiary przepuszczalności pary wykonane przez A. Frattolillo i in. [157] wykazują odwrotną zależność, niż w pracach opisanych powyżej. Dyfuzja pary zachodziła szybciej 1,3–2-krotnie w hydrofobowych cementowych i cementowo-wapiennych zaprawach z gliną ekspandowaną lub z tufem wulkanicznym. Świadczyły to może nie tylko o bardzo dobrej paroprzepuszczalności, ale też o nieskuteczności zastosowanych preparatów hydrofobowych. W zdecydowanej większości przypadków hydrofobizacja utrudnia odparowywanie pary wodnej z materiału poprzez blokadę porów.

5.6.4. Wodoszczelność

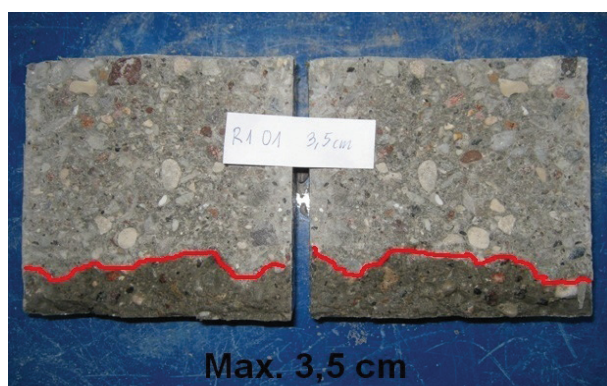
Hydrofobizacja może w pewnym stopniu zwiększyć wodoszczelność materiału, dlatego zdecydowano się na przeprowadzenie testu szczelności, który został opisany w [23]. Do badań zakwalifikowano beton, gdyż przede wszystkim w tej grupie materiałów wodoszczelność jest często cechą pożądaną. Celem badań był wpływ preparatów hydrofobowych, na bazie związków krzemooorganicznych na wodoszczelność betonu o wartości wskaźnika $w/c = 0,55$ (klasa wytrzymałości na ściskanie C30/37), powszechnie stosowanego w konstrukcjach betonowych i żelbetowych. Graniczna wartość $w/c = 0,55$ według obecnych zaleceń odpowiada użytkowaniu betonu w warunkach słabo i średnio agresywnych.

Badania wodoszczelności przeprowadzono po 28 dniach dojrzewania próbek. Badanie wykonano pod stałym ciśnieniem wody $500 \pm 50 \text{ kPa}$, działającym na powierzchnię próbki przez $72 \pm 2 \text{ godz.}$ wg PN-EN 12390-8:2009.

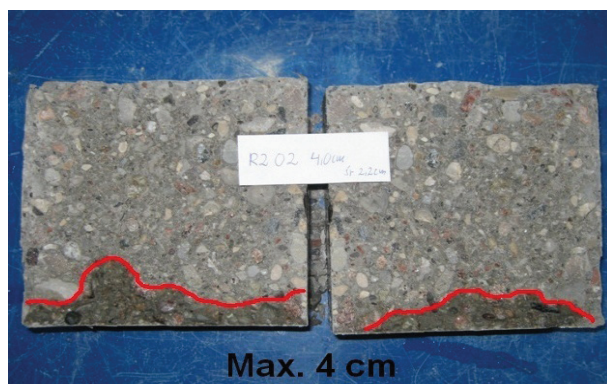
Po zakończeniu badania próbki zostały rozłupane w celu określenia głębokości penetracji wody, co przykładowo zilustrowano na rysunkach 5.12 i 5.13.

Analiza wyników i dyskusja

Na podstawie pomiarów stwierdzono głębsze wnikanie wody w przypadku stosowania preparatów hydrofobowych w porównaniu do próbek wzorcowych. Jedynie w przypadku preparatu KK wynik był porównywalny do betonu nie poddanego hydrofobizacji. Tym niemniej zastanawiający jest wzrost głębokości wnikania wody w obecności powłok hydrofobowych. Prawdopodobnie dostrzeżone różnice mogą być spowodowane niejednorodnością struktury betonu, jako materiału kompozytowego, przy jednoczesnym zadaniu stosunkowo dużego ciśnienia wody (powyżej stopnia wodoszczelności W4). Podsumowując, nie stwierdzono efektywności powierzchniowej hydrofobizacji na podstawie klasycznego badania stosowanego przy określaniu odporności betonu na oddziaływanie wody pod ciśnieniem.



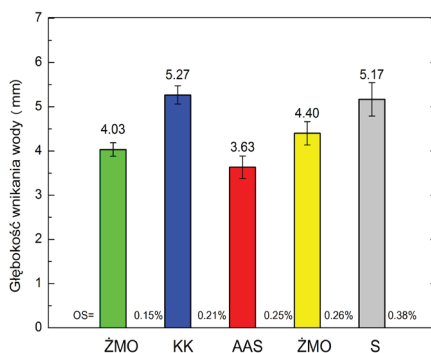
Rys. 5.12. Obrys głębokości penetracji wody w przykładowej próbce z ŻMO



Rys. 5.13. Obrys głębokości penetracji wody w przykładowej próbce z AAS

Na wykresie (Rys. 5.14) przedstawiono wartości średnie, odchylenie standardowe (OS) oraz błąd głębokości wnikania wody pod ciśnieniem w beton zwykły o $w/c = 0,55$. W badaniach zastosowano preparaty hydrofobizujące w postaci płynów. Głębokość wnikania preparatów w strukturę betonu wyniosła około 3–6 mm w przypadku związ-

ków organicznych oraz 0,5–2 mm w przypadku związków wodnych. Z analizy wynika, że bardziej skuteczne byłyby preparaty o gęstszej konsystencji np. w postaci żelów, kremów. Wykazują one większą głębokość wnikania (ponad 15 mm), a także większą zawartość substancji czynnej na całej głębokości wnikania w porównaniu do płynów. Zawartość substancji na poszczególnych poziomach głębokości decyduje o wieloletniej ochronie betonu.



Rys. 5.14. Średnie głębokości wnikania wody pod ciśnieniem w betonie zwykłym o $w/c=0,55$

Słaba skuteczność ochrony wynikać może również m.in. z krótkiego czasu nasycania próbek preparatem. próbki zanurzano w preparacie na czas 10 s. Prawdopodobnie dłuższy czas hydrofobizacji mógłby zapewnić większą wodoszczelność betonu.

5.6.5. Współczynnik przewodności cieplnej

W celu określenia współczynnika przewodności cieplnej użyto aparatu płytowego. W tym celu, przygotowano po 3 próbki z każdego typu materiału. W monografii przedstawiono badania cegły ceramicznej i zapraw lekkich z keramzytem i perlitem. próbki wzorcowe i zhydrofobizowane wysuszono w temperaturze 70°C do stałej masy. Następnie, cegły zostały nasączone wodą przez 24 i 96 godzin oraz zaprawy lekkie przez 5 godzin w celu określenia wpływu wilgoci na współczynnik przewodzenia λ . Czas nasączenia zapraw zmniejszono ze względu na ich bardzo wysoką nasiąkliwość.

W celu określenia współczynnika przewodności cieplnej materiałów, zastosowano dwie temperatury: 20°C na płytce grzejnej i 0°C na płytce chłodzącej. Średnia temperatura wynosiła $\Delta T = 10^\circ\text{C}$. próbki umieszczano między dwoma płytami. Przepływ ciepła przechodzący przez próbki mierzono przy pomocy przetwornika przepływu ciepła.

Analiza wyników i dyskusja

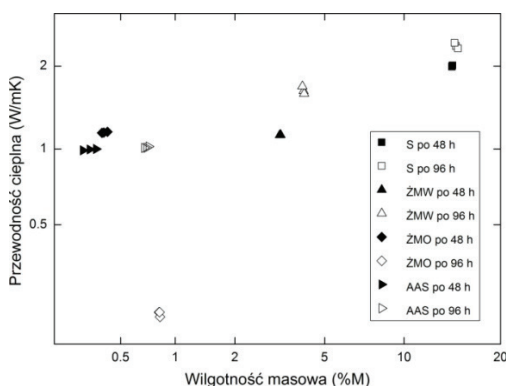
Na podstawie uzyskanych wyników na Rys. 5.15 przedstawiono zależność wilgotności masowej i przewodności cieplnej cegieł. Zgodnie z oczekiwaniami, próbki wzorcowe charakteryzowały się najwyższym współczynnikiem przewodności cieplnej 2,341 W/mK oraz największą wilgotnością masową 14,8%. Cegły z wodną żywicą charakteryzowały się niższym 1,4 razy współczynnikiem izolacyjności termicznej i mniejszą 3,6 razy wilgot-

-nością. Stwierdzono, że pomimo mniejszej nasiąkliwości wodą, tendencja do wzrostu przewodności cieplnej jest wyższa w porównaniu z próbką S. W przypadkach preparatów o rozpuszczalnikach organicznych (ZMO, AAS), próbki nie były nasycone wodą dzięki obecności preparatu hydrofobizującego.

Wilgotność masową i przewodność cieplną cegły przedstawiono w Tabeli 5.25.

Tabela 5.25. Wilgotność masowa i współczynnik przewodzenia ciepła cegieł ceramicznych

Czas nasączenia wodą [h]	Statystyki opisowe	Wilgotność masowa [%M]				Współczynnik przewodzenia ciepła [W/mK]			
		W_S	W_{ZMW}	W_{ZMO}	W_{AAS}	λ_S	λ_{ZMW}	λ_{ZMO}	λ_{AAS}
0	Średnia	0,07	0,08	0,04	0,08	0,811	0,805	0,846	0,809
	s	0,01	0,02	0,01	0,02	0,021	0,001	0,004	0,005
	n [%]	7,84	3,13	3,85	1,92	2,86	0,19	0,45	0,68
48	Średnia	14,44	3,25	0,40	0,33	2,010	1,131	1,154	0,996
	s	0,23	0,07	0,04	0,03	0,01	0,001	0,006	0,006
	n [%]	1,60	2,71	9,94	9,10	0,50	0,001	0,48	0,61
96	Średnia	14,80	4,09	0,82	0,70	2,341	1,637	1,210	1,011
	s	0,17	0,04	0,03	0,02	0,05	0,05	0,007	0,007
	n [%]	1,15	0,88	3,60	2,86	2,14	3,01	0,64	0,66



Rys. 5.15. Zależność między współczynnikiem przewodzenia ciepła i wilgotnością masową cegieł hydrofobizowanych i wzorcowych

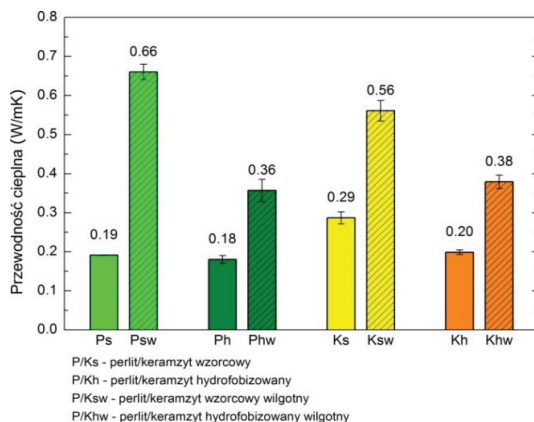
Zaobserwowano niewielki wzrost współczynnika przewodności cieplnej. Po 96 godzinach, najniższą wilgotność równą 0,70% M i najniższy współczynnik przewodności cieplnej $\lambda_{AAS} = 1,011$ W/mK uzyskano stosując hydrofobizację alkilo-alkoksy-siloksanem. Współczynnik λ osiągnął mniej niż połowę wartości ustalonej dla cegły wzorcowej. Najniższą skuteczność uzyskano w przypadku preparatu wodnego. W tym przypadku, wartość współczynnika przewodzenia ciepła wynosiła $\lambda_A = 1,637$ W/mK, wilgotność masowa 4,09% M i była 30,07% niższa niż dla cegły nieimpregnowanej.

Wyniki badań zapraw ciepłochronnych z keramzytem i perlitem przedstawiono poniżej w Tabeli 5.26 oraz na Rys. 5.16.

Zaprawy ciepłochronne po pięciu godzinach moczenia w wodzie charakteryzują się ponad 2–3,5-krotnym wzrostem współczynnika przewodności cieplnej spowodowanym dużą nasiąkliwością zapraw. Domieszka hydrofobizująca spowodowała prawie dwukrotne zmniejszenie absorpcji wody w przypadku zapraw z perlitem oraz 1,5 raza mniejszą nasiąkliwość zapraw z keramzytem. Potwierdza to zasadność użycia domieszek hydrofobizujących w zaprawach ciepłochronnych.

Tabela 5.26. Wilgotność masowa i współczynnik przewodzenia ciepła zapraw ciepłochronnych

Czas nasączenia wodą [h]	Statystyki opisowe	Wilgotność masowa [%M]				Współczynnik przewodzenia ciepła [W/mK]			
		perlit		keramzyt		perlit		keramzyt	
		W_s	W_H	W_s	W_H	λ_s	λ_H	λ_s	λ_H
0	Średnia	0,02	0,01	0,01	0,02	0,191	0,181	0,291	0,201
	s	0,01	0,01	0,01	0,02	0,03	0,02	0,002	0,009
	n [%]	2,5	1,2	3,6	1,8	3,6	1,78	0,38	1,41
5	Średnia	28,2	21,3	14,5	11,2	0,66	0,360	0,561	0,384
	s	0,74	0,90	0,06	0,04	0,011	0,021	0,016	0,020
	n [%]	1,96	3,02	2,34	5,12	0,60	0,021	0,58	0,96



Rys. 5.16. Współczynnik przewodzenia ciepła zapraw ciepłochronnych

Wpływ wilgoci na wzrost współczynnika λ , a także straty ciepła jest często omawiany w literaturze [157, 162, 165, 407]. W pracy [407] stwierdzono, że współczynnik przewodności cieplnej w stanie suchym betonu komórkowego odmiany 400 był około 6 razy mniejszy niż w stanie nasycenia i 3,9 razy mniejsza dla betonu odmiany 600.

Artykuł A. Frattolillo [157] jest dobrym przykładem oceny skuteczności hydrofobizacji i jej wpływu na właściwości cieplne i fizyczne zapraw. Autorzy zauważyli efekt hydrofobizacji na przewodność cieplną murowanych ścianek, a tym samym na wpływ

strat energii. Przewodność cieplna zwiększa się wraz z zawartością wilgoci w ścianie. Hydrofobizowane ścianki z cegieł ceramicznych w każdym przypadku posiadają mniejszą przewodność cieplną niż niehydrofobizowane, zwłaszcza przy wysokich wilgotnościach. Wyniki badań w literaturze są zgodne z wynikami autorki. Hydrofobizacja zmniejsza nasiąkliwość murów, a tym samym ich przewodność cieplną w porównaniu do murów zawilgoconych.

5.6.6. Mrozoodporność

Mrozoodporność oznaczano metodą bezpośrednią zgodnie z normą EN 12012:2007 w przypadku betonów oraz zgodnie z normą PN-88/B-06250 w przypadku cegły i zapraw. Próbki wysokiej wytrzymałości poddawano 180 cyklom zamrażania i rozmrażania, próbki zapraw zgodnie z normą 25 cyklom, natomiast cegła oraz beton zwykły i lekki poddawane były 50 cyklom. Temperatura w komorze do badania mrozoodporności wynosiła -20°C przez 6 godzin (mrożenie) i 20°C przez 6 godzin (rozmrażanie). W przypadku zapraw próbki były mrożone przez co najmniej 4 godziny, a następnie rozmrażane w wodzie o temperaturze pokojowej przez okres nie krótszy niż 2 godziny i nie dłuższy niż 4 godziny. Następnie próbki wysuszono do stałej masy i określono ubytek masy oraz dynamiczny moduł sprężystości betonów i cegieł. Na każdą badaną serię przyjęto po 6 próbek materiału.

5.6.6.1. Ubytek masy po badaniu mrozoodporności

Oznaczenie mrozoodporności polegało na określeniu procentowej straty masy, zgodnie ze wzorem:

$$\Delta G = \frac{G_1 - G_2}{G_1} \cdot 100\% \quad (5.5),$$

gdzie:

ΔG – względna różnica masy [%], G_1 – średnia masa próbek przed ich pierwszym zamrażaniem, w stanie nasycenia wodą [kg], G_2 – średnia masa próbek po ich ostatnim odmrażaniu, w stanie nasycenia wodą [kg].

Analiza wyników i dyskusja

• Cegła ceramiczna

Ubytek masy próbek cegły po 50 cyklach mrożenia-rozmrażania został przedstawiony w Tabeli 5.27.

Tabela 5.27. Ubytek masy cegły po 50 cyklach mrożenia-rozmrażania

Material	S	ŻMW	ŻMO	AAS
Ubytek masy [%]	2,91	1,36	0,04	0,01

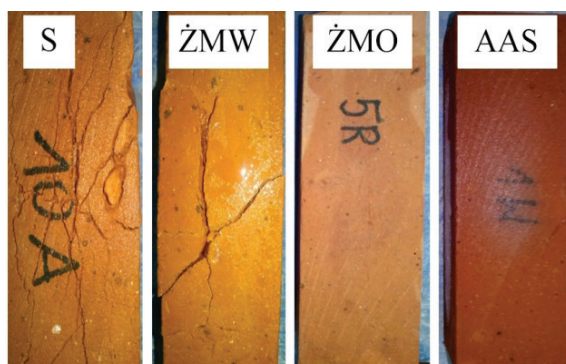
Hydrofobizowana cegła charakteryzuje się dość znaczną zmianą masy w wyniku procesów zamrażania i rozmrażania w przypadku preparatu ŻMW. Preparaty z rozpuszczalnikiem organicznym skutecznie chronią cegłę przed korozją.

W celu zobrazowania rozkładu i stanu żelu polisilaksanowego w strukturze cegły przed i po cyklach mrożenia-rozmrażania wykonano badania SEM i EDS przedstawiające mikrostrukturę cegły S oraz jej skład chemiczny przed i po badaniu mrozoodporności (Tabela 5.28.). Cegła przed cyklami zamrażania zawiera 7% więcej SiO_2 i 18% mniej Fe_2O_3 .

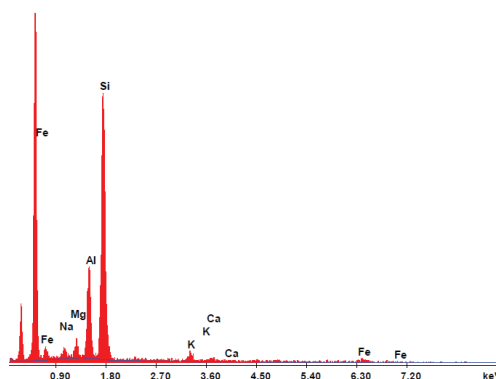
Tabela 5.28. Skład chemiczny cegły wzorcowej S

Cegła	Składniki	Na_2O	MgO	Al_2O_6	Al_2O_5	SiO_2	K_2O	CaO	Fe_2O_3
Przed badaniem	Zawartość [%M]	1,22	1,96	19,39	–	59,61	2,60	1,63	13,60
Po badaniu mrozoodporności		1,13	1,86	–	20,60	55,54	2,64	1,64	16,59

Rys. 5.17 przedstawia zniszczenia nieimpregnowanej cegły (S) oraz dobrą jakość cegły z preparatami ŻMO i AAS [32]. Rys. 5.18 przedstawia widmo EDS cegły po badaniu odporności na mroz. Widmo EDS przedstawia piki związków Fe, Si, Al reprezentujących skład cegły.

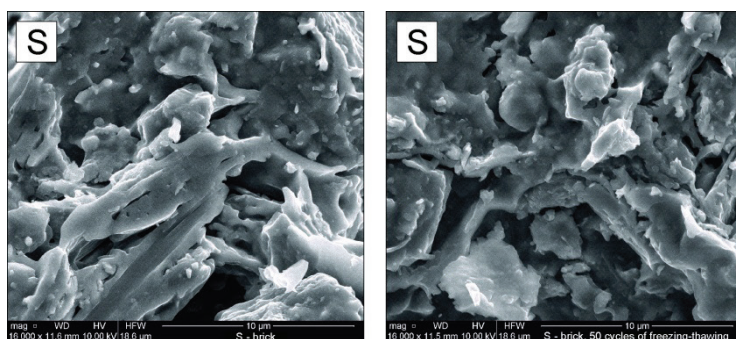


Rys. 5.17. Stan próbek cegły po 50 cyklach mrożenia-rozmrażania

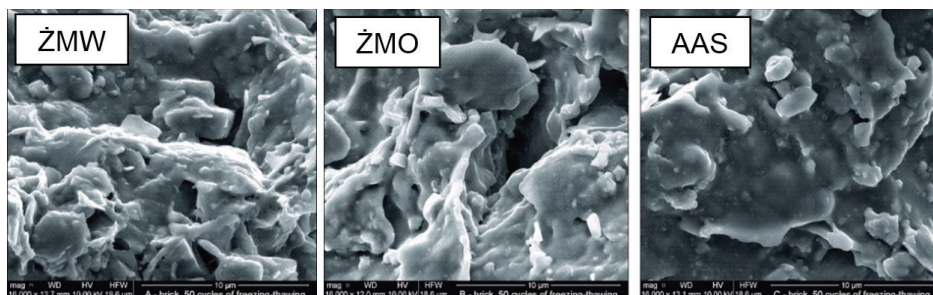


Rys. 5.18. Spectrum EDS cegły po badaniu mrozoodporności

Rys. 5.19 przedstawia mikrostrukturę cegły S przed i po 50 cyklach badania. Fotografie SEM ukazują odmienną strukturę cegły wzorcowej od zhydrofobizowanej. Cegła wzorcowa jest bardziej porowata, posiada dużo wolnych przestrzeni. Pomimo jej zniszczeń zaobserwowanych wizualnie, badania SEM nie wykazują rys, spękań i zniszczeń w mikrostrukturze cegły po 50 cyklach mrożenia i rozmrażania. Dalsze analizy SEM przeprowadzono w celu sprawdzenia rozkładu i skuteczności hydrofobowej powłoki w porach cegły ceramicznej po badaniu mrozoodporności. Teksturę żywicy na powierzchni cegieł przedstawiono na Rys.5.20.



Rys. 5.19. Mikrostruktura cegły S przed i po badaniu mrozoodporności (16000x)



Rys. 5.20. Powłoki hydrofobowe w strukturze cegły po badaniu mrozoodporności (16000x)

Powłoka żywicy metylosilikonowej (ŻMW) tworzy równomierną warstwę hydrofobową w mikrostrukturze cegły. W niektórych miejscach, po badaniu mrozoodporności wystąpiły drobne pęknięcia. Żywica metylosilikonowa w rozpuszczalniku organicznym (ŻMO) nie uszczelniła struktury cegły i nie zakłóciła procesu dyfuzji pary wodnej. Po zamrażaniu i rozmrożeniu wykazuje jeszcze mniejsze zmiany, niż powłoka z preparatu ŻMW. Preparat drobnocząsteczkowy AAS wytworzył bardziej równomierną i szczelną powłokę, niż pozostałe preparaty. Obserwacje SEM wykazały, że warstwa ta jest jednolita, a nawet po badaniu mrozoodporności nie ujawniły się żadne wady.

Tabela 5.29 przedstawia analizę składu chemicznego hydrofobizowanej cegły przed i po teście odporności na mróz, którą wykonano na podstawie metody EDS.

Cegły hydrofobizowane przed badaniem mrozoodporności zawierały 7–8% więcej SiO_2 i Al_2O_6 w porównaniu z Al_2O_5 . Po teście mrozoodporności związki Na_2O , MgO , K_2O i SiO_2 zostały wypłukane.

Tabela 5.29. Skład chemiczny hydrofobizowanych cegieł przed i po badaniu mrozoodporności

Preparat	Składniki	Na_2O	MgO	Al_2O_6	Al_2O_5	SiO_2	K_2O	CaO	Fe_2O_3
Przed badaniem mrozoodporności									
ŻMW	Zawartość [%M]	1,30	2,12	20,01	–	64,05	4,66	1,02	6,84
ŻMO		1,25	1,66	17,54	–	61,82	2,57	1,87	13,29
AAS		1,24	2,45	19,88	–	64,22	2,70	1,17	8,34
Po badaniu mrozoodporności									
ŻMW	Zawartość [%M]	0,97	2,06	–	23,73	59,52	2,77	1,51	9,43
ŻMO		1,20	1,58	–	19,96	58,58	2,47	1,48	14,73
AAS		1,08	1,82	–	22,11	58,89	2,51	1,13	12,45

• Zaprawy lekkie

Woda rozprężająca się w kapilarach powoduje powstawanie naprężeń rozciągających wewnątrz struktury zapraw i betonu, które są przyczyną osłabienia materiału, powstawania rys i spękań, a w gorszym przypadku prowadzą do całkowitego jego zniszczenia. Odporność zapraw i betonu na mróz uwarunkowana jest przez rodzaj i ilość porów zawartych w strukturze materiału. Świadczą o tym wyniki badań zaprezentowane w niniejszej pracy.

Wyniki badań zapraw lekkich z keramzytem i perlitem po 25 cyklach mrożenia-rozmrażania zostały przedstawiony w Tabeli 5.30.

Tabela 5.30. Ubytek masy zapraw lekkich po 25 cyklach mrożenia-rozmrażania

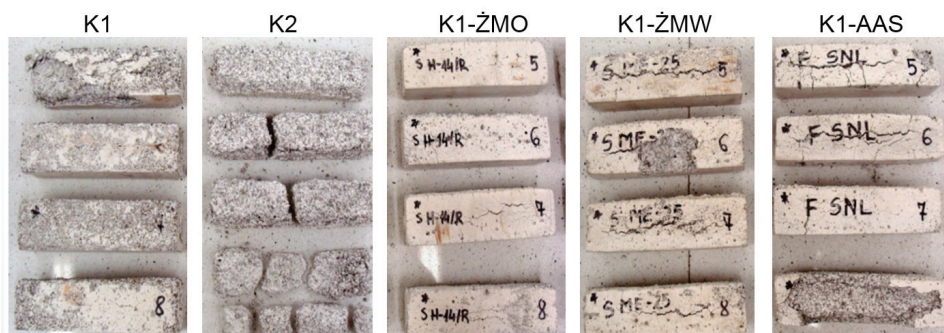
Rodzaj zapraw	K1	K2	K3	K1-ŻMW	K1-ŻMO	K1-AAS
Ubytek masy [%]	1,6	15,6	0,9	2,4	0,7	7,7
Rodzaj zapraw	P1	P2	P3	P1-ŻMW	P2-ŻMO	P3-AAS
Ubytek masy [%]	4,27	12,09	3,51	1,97	1,05	3,4

Ze względu na zawartość dodatku napowietrzającego w mieszankach K1, P1 zaprawy lekkie przeszły badania mrozoodporności w dobrym stanie. Ubytek masy próbek z keramzytem był jednak prawie 3 razy mniejszy niż próbek z perlitem.

W próbkach zaprawy K2 pierwsze uszkodzenia mrozowe (rysy, pęknięcia) zaobserwowano po 11 cyklach testu. Po 21 cyklu badań zaobserwowano w nich już duży ubytek masy, podczas gdy po takiej samej liczbie cykli w próbkach K1 i K1-ŻMO pojawiły się zaledwie małe pęknięcia.

Zaobserwowano negatywny wpływ domieszki mineralnej DC, który spowodował ubytek masy zapraw K2, P2 na poziomie 12–15,6%. Szlam uszczelniający ograniczył możliwość swobodnego przemieszczania się krystalizującego lodu w strukturze zapraw i spowodował znaczny spadek ich masy. Mrozoodporność zapraw spadła odpowiednio około 3- i 10-krotnie.

Rys. 5.21 przedstawia zniszczenie zapraw z keramzytem po 25 cyklach zamrażania-rozmrażania. Domieszka napowietrzająca wpłynęła na zmianę struktury zapraw (K1, P1), tworząc bardzo drobne, kuliste, równomiernie rozmieszczone pęcherzyki powietrza, które są naturalnym sposobem transportu cieczy wewnątrz zaprawy. Pęcherzyki są trudne do nasycenia wodą, stanowią bufor do zamrażania wody, która podczas zmiany stanu zwiększa swoją objętość. Reaktywne polisiloksany (DE) skutecznie zabezpieczyły zaprawy K3, P3 przed korozją, jednakże najlepsze efekty przyniosła hydrofobizacja powierzchniowa (ŻMO). Hydrofobizowane zaprawy lekkie charakteryzują nieznaczne zmiany masy w wyniku procesu zamrażania i rozmrażania jedynie w przypadku żywicy metylosilikonowej (K1-ŻMO, P1-ŻMO). Środek ten ze względu na swoją złożoną budowę i wielkość cząsteczki skutecznie zabezpieczył zaprawy przed korozją mrozową.



Rys. 5.21. Próbkę zapraw ciepłochronnych z keramzytem po 25 cyklach zamrażania-rozmrażania

Jednym z istotnych parametrów wpływających na skuteczność hydrofobizacji jest przyczepność powłok do podłoża. Pod wpływem zamrażania-rozmrażania, ze względu na przenikanie wody przez nieszczelną błonkę żelu polisiloksanowego możliwe jest rozwarstwienie na styku podłoża i powłoki. W analizowanych w pracy zaprawach sytuacja taka miała miejsce w przypadku preparatu AAS. Oligomery w rozpuszczalnikach organicznych negatywnie wpłynęły na stan próbek K1, powodując utratę masy w ilości 7,7% oraz 3,4% zapraw P1.

Reakcje chemiczne polimerów z cementem nie są jeszcze w pełni wyjaśnione, a obecność polimeru wpływa na proces hydratacji cementu [276]. Mineralna domieszka uszczelniająca wpłynęła negatywnie na mrozoodporność betonu. Według P. Łukowskiego [276] należy przypuszczać, że domieszka weszła w reakcję chemiczną ze składnikami zaczynu, co zakłóciło proces hydratacji, hamując przyrost wytrzymałości zaprawy. Mineralna faza polimerowa po reakcji z wodą nie utworzyła szczelnej błonki na ziarnach cementu. O ile pozytywny wpływ hydrofobizacji można było zaobserwować w badaniach nasiąkliwości i wytrzymałości na ściskanie zapraw lekkich, o tyle w badaniach mrozoodporności domieszka DC przyniosła negatywne skutki. W wyniku wielokrotnego moczenia, mrożenia i rozmrażania nieszczelnego zaczynu doszło do poważnych uszkodzeń zapraw z tego typu domieszką.

Żywica w postaci emulsji (DE) wykazała znacznie lepszą adhezję polimeru do krużywca i ziaren cementu oraz wypełniła porowatą strefą przejściową, co potwierdzono w badaniach wytrzymałości na ściskanie. Podobna adhezja zachodzi w betonach żywicznych o czym pisali B. Chmielewska i L. Czarnecki [85]. Zjawiska te wpłynęły na poprawę odporności zapraw na mróz.

Pomimo bardzo dużej porowatości i nasiąkliwości, dość słabą skuteczność hydrofobizacji zapraw lekkich można tłumaczyć podobnie jak Hay i in. [177], którzy stwierdzili, że duża chropowatość, spora ilość porów, pustek na powierzchni utrudnia ich wypełnienie przez impregnat, zwłaszcza preparatu o dużej lepkości i napięciu powierzchniowym. Środek taki osadza się głównie na wierzchołkach chropowatej powierzchni. Wówczas pod powłoką hydrofobową znajdują się zamknięte pęcherzyki powietrza, tworzące warstwę graniczną, osłabiającą połączenie adhezyjne [358]. Zatem można przypuszczać, że przekroczenie pewnego stopnia chropowatości, znacznie osłabia oddziaływanie międzycząsteczkowe pomiędzy żelem polisiloksanowym, a podłożem.

Najduchowska i Pichniarczyk [305] w celu sprawdzenia wpływu domieszek krzemooorganicznych na odporność zapraw cementowych i gipsowych na zamrażanie i rozmrażanie badaniami objęły próbki z domieszkami żywicy metylosilikonowej, poli-metylohydroksiloksanu oraz polidwumetylosiloksanu. Zmniejszenie porowatości, duże ograniczenie podciągania kapilarnego i zmniejszenie nasiąkliwości, spowodowane domieszką polidwumetylosiloksanu w zaprawach poddanych 300 cyklom zamrażania-rozmrażania spowodowało mniejszy spadek wytrzymałości zapraw w porównaniu z zaprawami kontrolnym.

- **Keramzytobeton i beton zwykły**

Wyniki badań betonu zwykłego i lekkiego z keramzytem po 50 cyklach mrożenia-rozmrażania zostały przedstawiony w Tabeli 5.31. Analizie poddano wpływ domieszek napowietrzającej i hydrofobizujących na mrozoodporność betonów.

Tabela 5.31. Ubytek masy betonu zwykłego i lekkiego po 50 cyklach mrożenia-rozmrażania

Rodzaj betonu	BK1	BK2	BK3	BZ1	BZ2	BZ3	BZ4
Ubytek masy [%]	91*	5,67	4,15	0,15	0,44	0,45	0,87

* pomiar ubytku masy po 28 cyklach

Podczas badania mrozoodporności próbki wzorcowe keramzytobetonu uległy całkowitemu zniszczeniu, w wyniku czego nie wykonano badań dynamicznego modułu sprężystości po badaniu mrozoodporności. Próbki uległy zniszczeniu po 28. cyklu zamrażania. Stan próbek przedstawiono na Rys. 5.22.



Rys. 5.22. Zniszczenie próbek betonu po 28 cyklu badania mrozoodporności

Hydrofobizacja w masie przyniosła oczekiwane rezultaty. Domieszka mineralna poprawiła mrozoodporność keramzytobetonu 16-krotnie, a domieszka emulsyjna polisiloksanów DE 22-krotnie w stosunku do betonów z domieszką napowietrzającą.

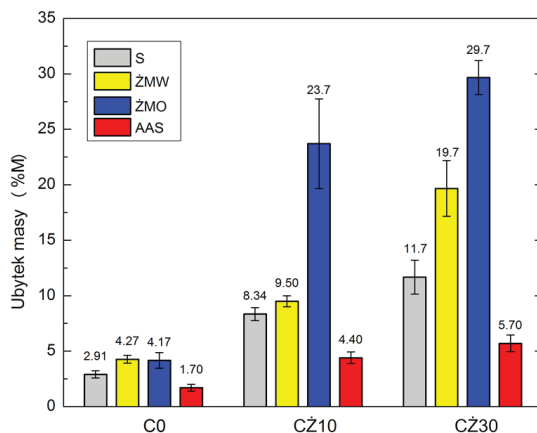
Beton zwykły wykazał bardzo dobrą odporność na mróz, zarówno bez jak i z domieszką hydrofobizującą. Beton zwykły BZ4 o wskaźniku $w/c = 0,55$ posiadał 5,8 razy większy ubytek masy niż beton o $w/c = 0,45$, co związane jest z jego większą porowatością i nasiąkliwością. Wszystkie próbki betonu po zakończonym badaniu pozostały w nienagannym stanie, co przedstawia Rys. 5.23.



Rys. 5.23. Próbkki betonu zwykłego w urządzeniu do badania mrozoodporności (stan po 50 cyklu)

• Beton z odpadami

Z punktu widzenia trwałości istotna jest przydatność hydrofobizacji w ochronie betonów z materiałami odpadowymi, które znacznie wpływają na cechy fizyczne wyrobów betonowych. W pracy zaprezentowano wyniki badań mrozoodporności betonów z żużlem paleniskowym (Rys. 5.24). Pomimo, iż badany beton w badaniach wytrzymałościowych został zakwalifikowany jako beton wysokiej wytrzymałości ($\geq C55/67$), to po badaniu mrozoodporności należy stwierdzić, że jest wrażliwy na korozję mrozową. Przy wzroście zawartości żużla strata masy próbek zwiększa się i osiąga maksymalną wartość 12% dla betonu CŻ30. Wartość ta jest prawie 4 razy większa niż betonu referencyjnego C0. Przyczyną destrukcji próbek może być zawartość porowatego kruszywa odpadowego (żużel paleniskowy), które obniża szczelność betonu. Należy również zwrócić uwagę na to, iż próbki zabezpieczone wielkocząsteczkowymi żywicami metylosilikonowymi, niezależnie od rodzaju rozpuszczalnika, w przeważającej części uległy zniszczeniu.



Rys. 5.24. Ubytek masy betonu z żużlem po 50 cyklach mrożenia-rozmrażania

Hydrofobizacja tymi związkami jest nieskuteczna, a wręcz niezalecana ze względu na znaczne dwu – trzykrotnie większe ubytki masy niż betonu referencyjnego dochodzące aż do 30% masy betonu. Cząsteczki żywicy szczelnie pokryły strukturę betonu, a zbyt duże ciśnienie krystalizacyjne lodu spowodowało znaczne uszkodzenia żużla oraz strefy kontaktowej żużla z zaczynem. Tak drastycznych uszkodzeń nie zaobserwowano w betonie wzorcowym (C0) bez dodatku kruszywa odpadowego. Zastosowanie silanów znacznie przyczyniło się do zmniejszenia uszkodzeń powodowanych przez mróz, zwłaszcza w betonie o wysokiej zawartości żużla (CZ30). Hydrofobizacja tym preparatem spowodowała mniejszy ubytek masy o 51%.

- **Betony UHPC z włóknami**

W przypadku UHPC z włóknami, zgodnie z przewidywaniami, nastąpiło znaczne uszkodzenie betonu przy wzroście ilości włókien stalowych podczas cyklicznego zamrażania i rozmrażania. W trakcie eksperymentu zaobserwowano liczne pęknięcia i odspojenia w betonie oraz korozję stalowych włókien na powierzchni próbek betonu SC (Rys. 5.25).

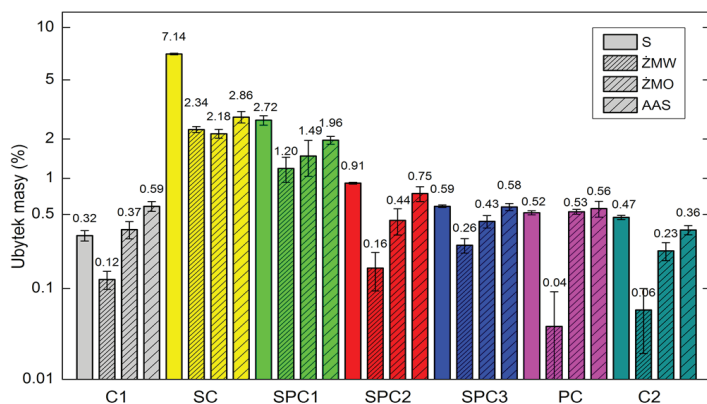


Rys. 5.25. Uszkodzenia próbki SC po badaniu odporności na zamrażanie-rozmrażanie

Najwięcej pęknięć i ubytków można zaobserwować w betonach SC i SPC1, które doprowadziły do najwyższej utraty masy. W innych przypadkach, ciśnienie pęcznienia lodu było wystarczające, aby spowodować niszczące mikropęknięcia oraz większe rysy, które przebiegają przez całą próbkę betonu.

Na Rys. 5.26 pokazano średnią stratę masy próbek wzorcowych i hydrofobizowanych trzema preparatami. Największy ubytek masy wykazano dla betonu SC, który był 22 razy wyższy, niż betonu C1 bez włókien stalowych.

Beton z 1% włókien polipropylenowych uzyskał o 11% większy ubytek masy niż beton bez włókien. W betonie SC zwiększona liczba i objętość porów kapilarnych i wolnych przestrzeni pomiędzy stałą, a zaczynem jest główną przyczyną powstawania ekspansywnego ciśnienia wewnętrznego podczas zamrażania wody. Badania wykazały, że włókna stalowe nie opóźniły powstawania i rozprzestrzeniania się mikropęknięć, a tym samym nie chronią przed awarią betonu podczas cykli zamrażania i rozmrażania. Włókna stalowe są chronione przed korozją w środowisku alkalicznym w betonie, jednak pojedyncze włókna mogą korodować w obecności wilgoci w strefach przy krawędzi elementów betonowych. Korozja spowodowała znaczne niedoskonałości wizualne w postaci rdzawych plam na powierzchni (Rys. 5.25).



Rys. 5.26. Średni ubytek masy po badaniu mrozoodporności

Jednakże, odsłonięte włókna mogą być chronione przed korozją przez powłokę polimerową, którą nanosi się na powierzchnię włókien stalowych zbrojonego betonu oraz sam beton. Z drugiej strony, ze względu na bardzo małą porowatość UHPC bez włókien w porównaniu z betonem zwykłym oraz dużą wytrzymałość betonu, szybkość destrukcji jest znacznie wolniejsza, co jest gwarancją większej trwałości. Pory betonu UHPC są bardzo drobne i nieciągłe, zmniejszają przepływ czynników reaktywnych w materiale, a tym samym ograniczają degradację materiału [76].

Hydrofobizacja znacznie poprawiła stan zachowania fibrobetonów. Największy wpływ hydrofobizacji na mrozoodporność zaobserwowano w przypadku hydrofobizacji preparatem wodnym ŻWM, w przeciwieństwie do oligomeru AAS, który znacznie

skuteczniej zabezpieczał beton UHPC przed wpływem samej wody. W przypadku betonu SC, którego destrukcja była największa, ubytek masy po hydrofobizacji preparatem ŻMW był nawet 3,3 razy mniejszy. Spadek strat masy dla SPC2 i PC wynosił odpowiednio 5,7 oraz 13 razy, a dla betonu wzorcowego z kruszywem granitowym (C2) około 8 razy. Związki z rozpuszczalnikiem organicznym, zarówno wielkocząsteczkowa żywica, jak i drobnocząsteczkowy alkilo-alkoksy-siloksan spowodowały zbyt duże uszczelnienie strefy przypowierzchniowej drobnoporowatych UHPC, blokując możliwość rozprzestrzeniania się lodu. Dlatego ubytki masy przy użyciu tych preparatów są większe, niż przy użyciu mniej odpornej na wodę żywicy metylosilikonowej.

5.6.6.2. Dynamiczny moduł sprężystości

Dynamiczny moduł sprężystości jest jedną z ważniejszych właściwości, na podstawie której można ocenić odporność cegły ceramicznej, betonów i innych materiałów na mróz. Hydrofobizacja wpływa na ilość zaabsorbowanej wody, zatem istnieje silna zależność pomiędzy zawartością wody w materiale i mrozoodpornością. Hydrofobizacja więc bezpośrednio wpływa na odporność na działanie mrozu, pośrednio na dynamiczny moduł sprężystości, który jest jedną z miar odporności na mróz.

Badanie dynamicznego modułu sprężystości przeprowadzono na cylindrach o średnicy 150 mm i wysokości 300 mm (beton) i beleczkach 40×40×160 mm (cegła) zachowując zalecenie normy ASTM C666.

Wyznaczanie dynamicznego modułu sprężystości próbek przeprowadzono metodą dynamiczną na podstawie wykonanych pomiarów częstotliwości rezonansowych przy pomocy miernika częstotliwości C311-R (Rys. 5.27).



Rys. 5.27. Badanie dynamicznego modułu sprężystości betonu zwykłego BZ1

Badanie przeprowadzono na podstawie ASTM C666 i ASTM C215. Podczas badania został zainstalowany akcelerometr i dołączony do systemu zbierania danych. Jako źródła uderzenia użyto małej stalowej kulki o średnicy 12 mm. Uderzenie następowało na górnej powierzchni próbki walcowej. Akcelerometr mierzył przejście fali ultradźwiękowej przez próbkę. Z wykresów częstotliwości odczytano wartość szczytową-rezonansową badanego materiału.

Pomiarów dokonano przed badaniem mrozoodporności oraz po zakończonym badaniu, w celu określenia spadku dynamicznego modułu sprężystości.

Zgodnie z modelem rozchodzenia się fal ultradźwiękowych w ciałach stałych izotropowych istnieje związek pomiędzy ich prędkością i gęstością oraz stałymi sprężystości ośrodka. Stąd moduł dynamiczny poszczególnych próbek wyliczono ze wzoru:

$$E_{DM} = 4L^2 n^2 \rho \quad (5.6),$$

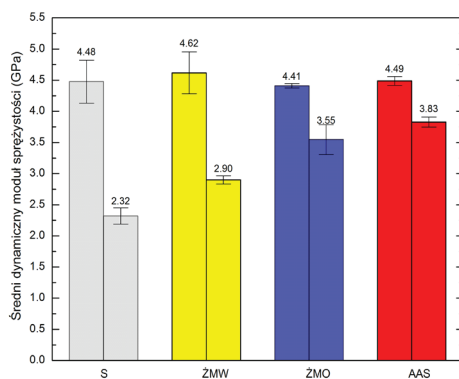
gdzie:

E_{DM} – dynamiczny moduł sprężystości [GPa], L – długość próbki [m], n – częstotliwość [kHz], ρ – gęstość objętościowa próbki [kg/m^3].

Analiza wyników i dyskusja

• Cegła ceramiczna

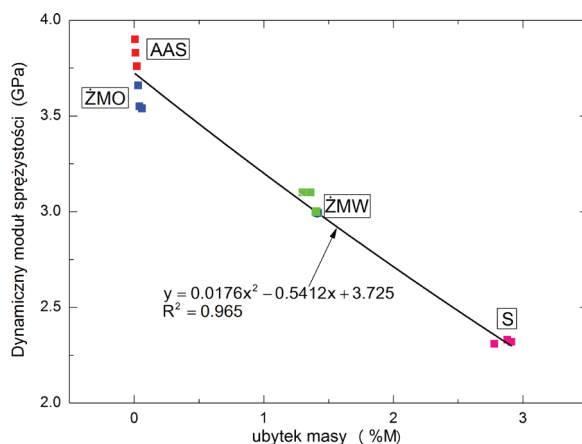
W przypadku cegły zaobserwowano wyraźny spadek wartości dynamicznego modułu sprężystości po teście mrozoodporności. Najmniejszy spadek (15%) wystąpił w odniesieniu do cegieł hydrofobizowanych związkami o rozpuszczalnikach organicznych (AAS) w porównaniu do aż 51% spadku zaobserwowanego w ceglach wzorcowych. Opierając się na tych wynikach (Rys. 5.28), można zauważyć pozytywny wpływ hydrofobizacji na dynamiczny moduł sprężystości po badaniu mrozoodporności.



Rys. 5.28. Dynamiczny moduł sprężystości przed i po badaniu mrozoodporności cegły

Dla czterech typów hydrofobizowanych cegieł ustalono zależności między stratą masy, a dynamicznym modułem sprężystości po teście odporności na mróz (Rys. 5.29).

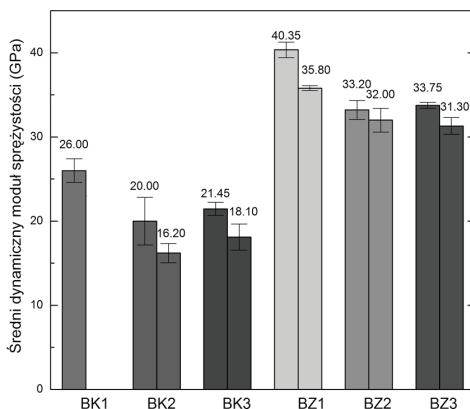
Duże wartości współczynnika determinacji R^2 (większe niż 0,96) potwierdzają bardzo dobre dopasowanie funkcji wielomianowej w postaci $ax^2 + bx + c$ do danych uzyskanych doświadczalnie. Stwierdzono, że odporność na mróz (ubytek masy) jest jednym z istotnych czynników określającym dynamiczny moduł sprężystości cegły. Można zauważyć, że największy moduł dynamiczny uzyskują cegły zhydrofobizowane preparatami o rozpuszczalnikach organicznych niezależnie od wielkości cząstek żeluzpolisiloksanowego.



Rys. 5.29. Zależność pomiędzy ubytkiem masy i dynamicznym modułem sprężystości cegły po teście mrozoodporności

• Keramzytobeton i beton zwykły

Poniżej przedstawiono wyniki badań betonów zwykłych i keramzytobetonów hydrofobizowanych w masie przed i po badaniu mrozoodporności z wyjątkiem betonu BK1, który uległ zniszczeniu w 28 cyklu badania (Rys. 5.30).



Rys. 5.30. Dynamiczny moduł sprężystości przed i po badaniu mrozoodporności betonów

Moduł dynamiczny keramzytobetonów z domieszkami hydrofobizującymi jest o 17,5–23% mniejszy, a betonów zwykłych o 16–18% mniejszy od ich odpowiedników bez hydrofobizacji. Moduł dynamiczny keramzytobetonów po badaniu mrozoodporności spadł maksymalnie o 19%. Natomiast moduł betonów zwykłych z domieszkami spadł zaledwie o 3,6–7,3%. W przypadku betonów lekkich i zwykłych, na podstawie analizy modułu dynamicznego, można wnioskować, że hydrofobizacja zabezpieczyła betony przed korozją mrozową.

5.6.7. Odporność na siarczany

Badanie odporności materiałów na krystalizację soli związane jest z trwałością tych materiałów w środowisku korozyjnym chemicznie. Zwłaszcza materiały o niższej wytrzymałości, jak zaprawy i betony lekkie oraz betony z odpadami, które obniżają wytrzymałość są bardziej nasiąkliwe i w związku z tym mniej odporne na wpływ soli rozpuszczalnych w wodzie. Dlatego hydrofobizacja może w istotny sposób poprawić ich odporność na korozję.

Wykonano badania odporności na siarczany różnych materiałów, zarówno niehydrofobizowanych, jak poddanych hydrofobizacji w masie i powierzchniowej. Badania objęły następujące materiały: cegła ceramiczna [30], zaprawy lekkie z perlitem, keramzytem [34], tynki renowacyjne z zeolitem naturalnym [26, 227] oraz zaprawy lekkie z zeolitem, beton zwykły na kruszywie żwirowym o $w/c = 0,45$, keramzytobeton, jak również betony wysokiej wytrzymałości z włóknami polipropylenowymi i stalowymi, betony wysokiej wytrzymałości z odpadami tj. żużel ze spalania węgla, formierska masa z procesów odlewniczych [393] i wiele innych. W pracy zaprezentowano jedynie część badań wykonanych m.in. na cegle ceramicznej, zaprawach z perlitem i keramzytem, betonach wysokiej wytrzymałości z włóknami polipropylenowymi i stalowymi.

Badanie odporności materiałów na krystalizację soli przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN:12370:2001. W metodzie tej zastosowany został 14% roztwór siarczanu sodu dziesięciowodnego. Każdą wysuszoną próbkę do badania umieszczono w pojemniku, wiano roztwór sodu do poziomu 8 ± 2 mm nad powierzchnią próbki, następnie pojemnik przykryto w celu uniknięcia parowania. Próbki pozostawiono w pojemniku przez 2 godziny w temperaturze $20 \pm 0,5$ °C. Po zakończeniu nasączenia próbki wyjęto z roztworu i pozostawiono do suszenia w suszarce na 16 godzin. W celu zapewnienia wysokiej wilgotności, suszarka rozgrzewała się do 105 ± 5 °C w czasie nie krótszym niż 10 godzin. Przed ponownym zanurzeniem próbek w roztworze soli pozostawiano je przez 2 godziny w temperaturze pokojowej do ostygnięcia. Zgodnie z normą PN-EN: 12370 przeprowadzono 15 cykli badawczych, po czym próbki umyto pod bieżącą wodą i wysuszono do stałej masy.

Do badania użyto po 6 próbek na każdy materiał. Wykonano badania próbek referencyjnych, hydrofobizowanych w masie oraz hydrofobizowanych powierzchniowo.

W badaniu za wynik przyjmowana jest względna różnica masy próbki ΔM : iloraz różnicy masy próbki wejściowej i poddanej 15 cyklom nasączenia i suszenia:

$$\Delta M = \frac{M_f - M_d}{M_d} \cdot 100\% \quad (5.7),$$

gdzie:

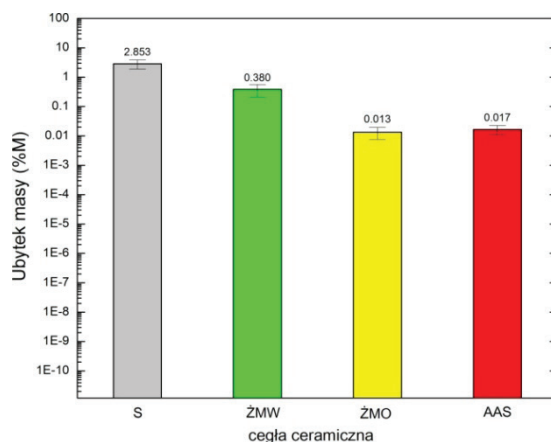
ΔM – względna różnica masy (strata lub przyrost) [%], M_f – masa po 15 cyklach badania [g], M_d – początkowa masa suchej próbki [g].

Jeżeli próbka była zbyt zniszczona, aby można ją było zważyć po końcowym suszeniu, zapisano liczbę cykli konieczną do wywołania zniszczenia.

Analiza wyników i dyskusja

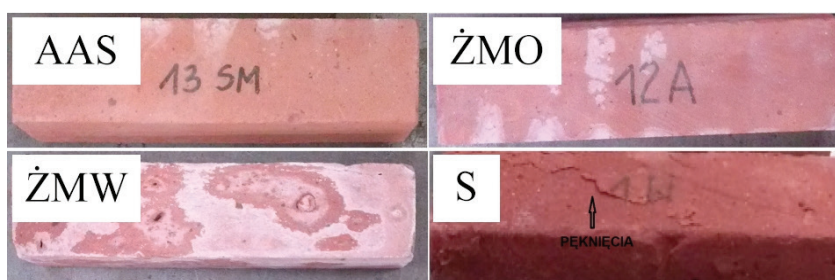
• Cegła ceramiczna

Procentowy ubytek masy próbek cegły po oznaczeniu odporności na krystalizację soli przedstawiono na Rys. 5.31. Defekty w postaci rys i pęknięć pojawiły się na powierzchni materiału, co przedstawiono na Rys. 5.32. Próbkę te charakteryzują się średnim ubytkiem masy równym 2,85% M. Wszystkie próbki hydrofobizowane wykorzystywane w teście wykazały się dobrą odpornością na krystalizację soli. Ubytek ich masy wahał się w przedziale od 0,013 do 0,38% M.



Rys. 5.31. Względny ubytek masy cegły ceramicznej po badaniu odporności na krystalizację soli

Próbki wzorcowe są najbardziej podatne na krystalizację soli. Cegły wzorcowe zostały uszkodzone w ciągu 15 cykli eksperymentu.

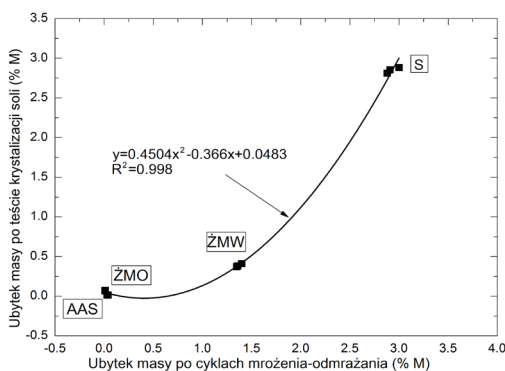


Rys. 5.32. Stan cegieł po badaniu odporności na krystalizację soli

Hydrofobizacja powierzchni cegieł nie zabezpieczyła ich jednak przed wykwitami soli, o czym świadczy biała powłoka na powierzchniach, z wyjątkiem cegły niehydrofobizowanej (Rys. 5.32). Największą tendencją do wykwitów charakteryzował się preparat wodorozpuszczalny ŻMW ze względu na zawartość wodorotlenku potasu. Najlepszą odporność na krystalizację siarczanów i powstawanie wykwitów uzyskano po użyciu

środków o rozpuszczalnikach organicznych, przy czym drobnocząsteczkowy alkilo-alkoksy-siloksan przyczynił się do powstania najmniejszej ilości plam, wykwitów soli.

Wyznaczono korelację pomiędzy odpornością cegieł na krystalizację soli, a mrozoodpornością mierzoną jako ubytek masy (Rys. 5.33). Wysoka wartość współczynnika determinacji R^2 (około 1,0) wskazuje, że utrata masy po badaniu mrozoodporności dobrze koresponduje z utratą masy uzyskaną po teście odporności na krystalizację. Przyjęty wielomian drugiego stopnia $y = 0,4504x^2 - 0,366x - 0,0483$ opisujący tę zależność, jest zgodny z danymi doświadczalnymi.



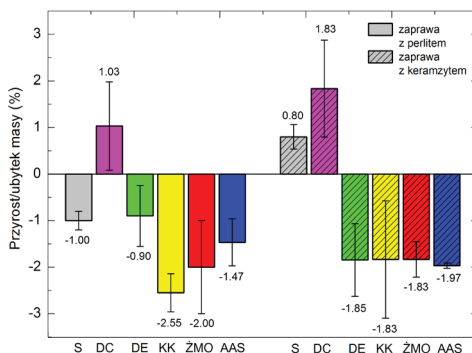
Rys. 5.33. Korelacje pomiędzy odpornością cegieł na krystalizację soli, a mrozoodpornością

Najlepszą skuteczność ochrony przed korozją mrozową i chemiczną zapewnił oligomeryczny związek alkilo-alkoksy-siloksan.

- **Zaprawy lekkie z perlitem i keramzytem**

Kolejnymi materiałami, dla których przeprowadzono test krystalizacji soli były zaprawy lekkie z perlitem i keramzytem. Przedmiotem analizy była odporność na krystalizację siarczanów zarówno materiałów hydrofobizowanych w masie (DC, DE), jak i powierzchniowo (KK, ŻMO, AAS) oraz próbek referencyjnych S. Zaprawy po hydrofobizacji charakteryzowały się niższą odpornością na krystalizację soli niż cegła ceramiczna oraz zdecydowanie niższą odpornością niż zaprawy referencyjne (Rys. 5.34).

Hydrofobizacja powierzchniowa negatywnie wpłynęła na stan zachowania zapraw po zakończeniu testu. Zaobserwowano nieco odmienne zachowanie się obu rodzajów zapraw. Preparat wodny KK spowodował 2,5-krotny, a preparat organiczny 2-krotny wzrost ubytku masy zaprawy z perlitem w stosunku do materiału wzorcowego. Stan próbek zapraw z perlitem po zakończonym teście przedstawiono na Rys. 5.35.



Rys. 5.34. Względny przyrost/ubytok masy zapraw po badaniu odporności na krystalizację soli

(a)



(b)



Rys. 5.35. Stan próbek zaprawy z perlitem po badaniu odporności na krystalizację soli: a) zhydrofobizowane w masie (DC), b) zhydrofobizowane powierzchniowo wodnym preparatem KK

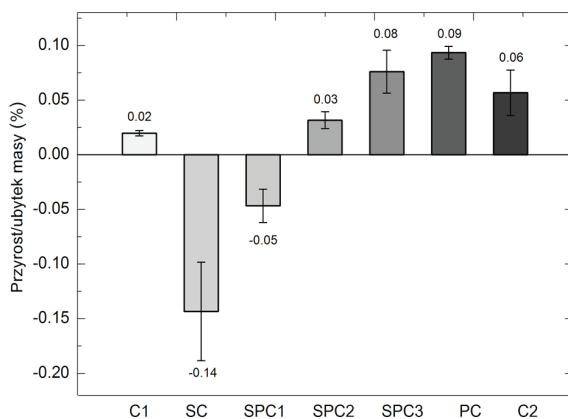
W przypadku zapraw z keramzytem ubytek masy był największy przy zastosowaniu związku niskocząsteczkowego – AAS i był on nieznacznie wyższy niż przy użyciu związków wielkocząsteczkowych KK i ŻMO. Bezrozpuszczalninkowa emulsja na bazie reaktywnych polisiloksanów (DE) również spowodowała spadek masy próbek na poziomie 0,9–1,85%, który był dwukrotnie większy w przypadku zapraw z keramzytem. Natomiast cementowa domieszka w postaci szlamu uszczelniającego (DC) spowodowała, że krystalizująca sól wypełniła wolne pory zapraw i zwiększyła masę próbek o 1,03–1,83%. Zaprawy referencyjne z perlitem wykazały słabszą odporność na ciśnienie krystalizacyjne siarczanów. Ubytek masy tych zapraw wyniósł 1%, natomiast w przypadku zapraw keramzytowych nastąpił nieznaczny wzrost masy o 0,8%. Zaprawy te charakteryzują się o 50% niższą porowatością otwartą (21,8%) niż zaprawy z perlitem (32,96%). Pomimo dużej porowatości otwartej zapraw perlitowych, sól nie tylko wypełniła wolne przestrzenie w strukturze materiału, ale doprowadziła do nieznacznego uszkodzenia.

Hydrofobizacja powierzchniowa nie zabezpiecza powierzchni lekkich zapraw cieplochronnych. Utrudniła ona swobodne przemieszczanie się roztworu soli w kapilarach zapraw i doprowadziła do wzrostu ciśnienia krystalizacji w stosunku do materiału wzorcowego, co spowodowało destrukcję powierzchni zapraw i ubytek masy. Domieszka mineralna DC pozytywnie wpłynęła na stan zachowania próbek i skutecznie chroni zaprawę przed ciśnieniem krystalizacji soli.

W przypadku zapraw cieplochronnych na bazie perlitu i keramzytu najlepszą metodą zabezpieczającą przed szkodliwym działaniem siarczanów jest pozostawienie ich bez impregnacji lub zastosowanie uszczelniających domieszek hydrofobizujących. Hydrofobizacja powierzchniowa badanych zapraw związkami krzemooorganicznymi jest nieskuteczna.

• Betony UHPC z włóknami

Badania odporności na siarczany przeprowadzono także na betonie ultra wysokiej wytrzymałości z włóknami stalowymi i polipropylenowymi z dwoma rodzajami kruszyw. Wszystkie próbki referencyjne podczas testu zachowały bardzo dobrą kondycję. Nie zaobserwowano uszkodzeń powierzchni materiału. Po 15 cyklach badania odnotowano największy ubytek masy próbek SC. Tylko w betonie z wysoką zawartością włókien stalowych (1 i 0,75%) nastąpił niewielki spadek masy betonu (odpowiednio 0,14 i 0,05). Z drugiej strony nastąpił wzrost masy próbek PC o dużej zawartości włókien polipropylenowych (Rys. 5.36).

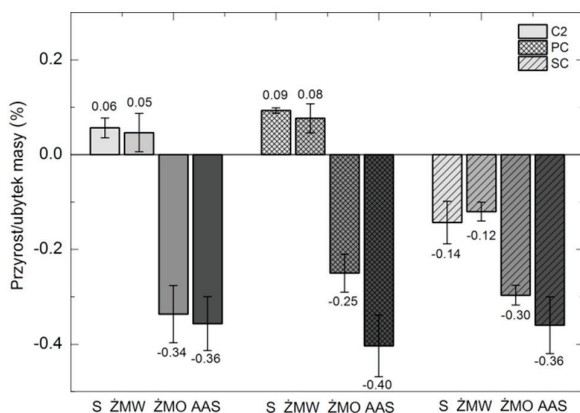


Rys. 5.36. Względny przyrost/ubytek masy betonów po badaniu odporności na krystalizację soli

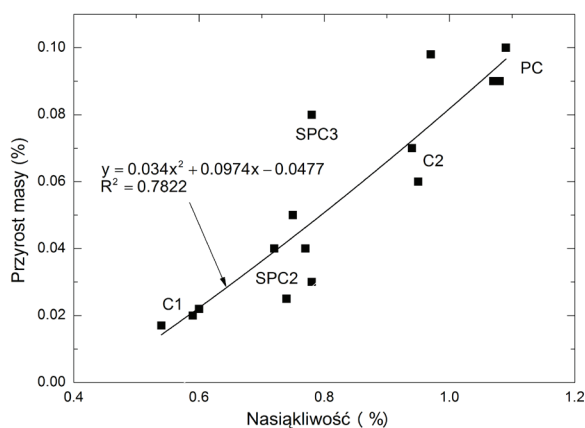
Po hydrofobizacji wszystkich analizowanych betonów zauważono negatywny wpływ związków krzemooorganicznych na stan próbek. Względny przyrost/ubytek masy betonów wzorcowych i hydrofobizowanych z 1% zawartością włókien stalowych i włókien polipropylenowych oraz betonu bez włókien po 15 cyklach odporności na krystalizację soli przedstawiono na Rys. 5.37. W przypadku związków o rozpuszczalnikach organicznych, wszystkie próbki charakteryzowały się niewielkim, nie przekraczającym 0,5% ubytkiem.

kiem masy. Największy ubytek masy posiadał beton PC z włóknami polipropylenowymi przy zastosowaniu drobnocząsteczkowego oligomeru AAS. Po zastosowaniu powłoki z ŻMW stan próbek był zbliżony do próbek referencyjnych. We wszystkich przypadkach, z wyjątkiem betonu SC i SPC1 z 1% i 0,75% zawartością włókien stalowych, próbki wzorcowe i z ŻMW charakteryzowały się znikomym wzrostem masy, który świadczy o krystalizacji soli wewnątrz struktury betonów.

Hydrofobizacja, zwłaszcza związkami o rozpuszczalnikach organicznych uszczelniła pory przypowierzchniowe i uniemożliwiła rozprzestrzenianie się roztworu soli wewnątrz drobnych kapilar betonów ultra wysokiej wytrzymałości. Skutkiem tego były drobne uszkodzenia próbek, jednakże większe niż w przypadku betonów referencyjnych.



Rys. 5.37. Względny przyrost/ubytek masy betonów wzorcowych i hydrofobizowanych po 15 cyklach odporności na krystalizację soli

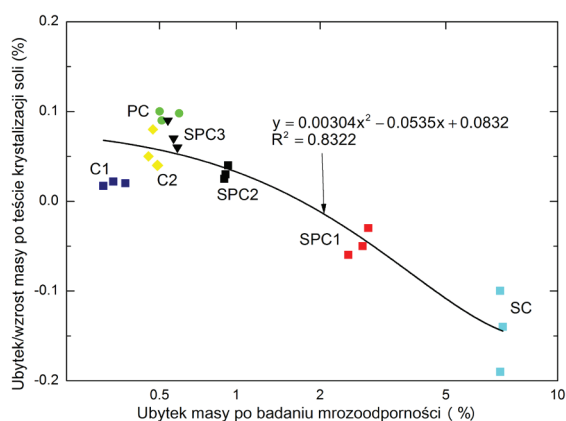


Rys. 5.38. Korelacja pomiędzy nasiąkliwością betonów UHPC a wzrostem ich masy po teście krystalizacji soli

W badaniach zaobserwowano zależność pomiędzy nasiąkliwością betonów wzorcowych (z wyjątkiem SC i SPC1), a wzrostem ich masy po badaniu odporności na krystalizację soli. Korelacje pomiędzy tymi cechami przedstawiono na Rys. 5.38. Funkcja wielomianowa charakteryzuje się dobrym dopasowaniem wartości danych $R^2 = 0,7822$. Wartość współczynnika korelacji wskazuje, że nasiąkliwość ma związek ze wzrostem masy w wyniku krystalizacji soli.

Zaobserwowano najwyższy wzrost masy po teście krystalizacji soli w betonach PC oraz SPC3 o najwyższej nasiąkliwości. Jest to spowodowane większą ilością wolnych porów, które zostały wypełnione przez sól.

Dla siedmiu serii betonu UHPC określono również korelację między procentowym ubytkiem masy po badaniu odporności na mróz oraz procentowym spadkiem/wzrostem masy po badaniu odporności na krystalizację soli (Rys. 5.39).



Rys. 5.39. Zależność pomiędzy procentowym ubytkiem masy po badaniu mrozoodporności oraz wzrostem/ubytkiem masy po teście krystalizacji soli

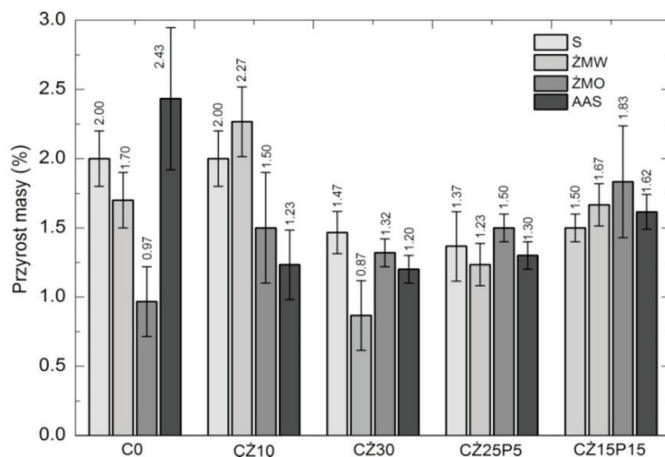
Zależność tę można opisać równaniem: $y = 0,00304x^2 - 0,0535x + 0,0832$. Wielomian drugiego stopnia charakteryzuje się dobrym współczynnikiem korelacji $R^2 = 0,832$, a względnie niskim błędem. Stwierdzono, że wyniki dla UHPC o najwyższej zawartości włókien stalowych znacznie różnią się od innych wyników. Próbkę te charakteryzują się największą stratą masy w badaniach odporności zarówno soli i mrozu. Wyniki doświadczalne wykazały, że strata masy betonów UHPC poddawanych cyklom zamrażania i rozmrażania w wodzie jest znacznie wyższa, niż strata masy UHPC po teście odporności na krystalizację soli. Może to być związane z różnicami we właściwościach fizycznych zamrożonej wody i roztworu soli, takimi jak odkształcalność lub plastyczność zamarzającej wody [297].

• Betony z odpadami

W pracy zaprezentowano również wyniki badań odporności na krystalizację siarczanów przeprowadzonych na betonach wysokiej wytrzymałości z odpadami przemysłowymi.

słowymi – z żużlem wielkopieczowym z elektrociepłowni oraz piaskiem formierskim (Rys. 5.40). Wszystkie analizowane betony wykazały bardzo dobrą odporność na krystalizację soli. Próbki nie uległy uszkodzeniu, natomiast zwiększyły swoją masę w przedziale od 0,87 do 2,43% w zależności od rodzaju betonu i rodzaju hydrofobizacji.

Nie zaobserwowano wyraźnego wpływu preparatów hydrofobowych na zmianę masy betonów z żużlem wielkopieczowym i piaskiem odlewniczym. Największą nasiąkliwością, porowatością charakteryzuje się beton z 30% dodatkiem żużla, jednak nie spowodowało to największego wzrostu masy próbek, jak było to widoczne w przypadku betonów UHPC opisanych powyżej.



Rys. 5.40. Przyrost masy betonów z odpadami po badaniu odporności na krystalizację soli

Przyrosty mas są przypadkowe, nie zaobserwowano wpływu dodatku żużla, ani porowatości na odporność na krystalizację soli. Betony z piaskiem odlewniczym również wykazały bardzo dobrą odporność na siarczany.

5.6.8. Wytrzymałość na ściskanie

Badanie wytrzymałości na ściskanie wykonano w celu wykazania, czy domieszki hydrofobizujące modyfikują skład betonów cementowych i zapraw lekkich oraz mają istotny wpływ na ich parametry wytrzymałościowe.

Badanie wytrzymałości na ściskanie wykonane zgodnie z normą PN-EN 12390-3:2011 dotyczącą betonu oraz PN-EN 1015-11:2001 odnoszącą się do zapraw budowlanych. Przedmiotem badań był beton lekki na kruszywie keramzytowym, beton zwykły o $w/c = 0,45$ oraz zaprawy lekkie z perlitem, keramzytem i zeolitem. Składy mieszanek scharakteryzowano w Roz. 5.2. W mieszankach zastosowano: domieszkę w postaci mineralnego szlamu uszczelniającego, wodną, jednoskładnikową, bezrozpuszczalnikową emulsję na bazie reaktywnych polisiloksanów.

Próbki formowano bezpośrednio po zmieszaniu składników mieszanki betonowej zgodnie z wymogami PN-EN 206-1. Z każdej mieszanki betonowej formowano po 6 kostek o boku 150 mm do badania wytrzymałości betonu na ściskanie oraz beleczki 40×40×160 mm, które po badaniu wytrzymałości na zginanie przeznaczono do badania wytrzymałości na ściskanie. Wszystkie próbki zabezpieczono przed stratami wilgoci i do czasu rozformowania przechowywano przez 24 godziny w temperaturze około 23°C. Następnie umieszczono je na 14 dni w zbiorniku z wodą. Do czasu badania po 28 dniach próbki dojrzewały w stałych warunkach laboratoryjnych. Badania zrealizowano na maszynie wytrzymałościowej Controls o maksymalnej sile nacisku 3 MN.

Analiza wyników i dyskusja

W Tab. 5.32 i Rys. 5.41 zestawiono wyniki badań wytrzymałości na ściskanie betonów i zapraw w poszczególnych okresach ich dojrzewania.

Tabela 5.32. Wytrzymałość betonów i zapraw na ściskanie

Materiał	Statystyki opisowe	Wytrzymałość na ściskanie f_c [MPa]					
		28 dni			84 dni		
		S	DC	DE	S	DC	DE
Beton zwykły (BZ)	Średnia	53,39	43,66	29,66	60,83	52,73	42,49
	s	1,12	0,41	0,58	0,76	0,31	0,50
	n [%]	0,21	0,009	0,020	0,012	0,006	0,012
Keramzytobeton (BK)	Średnia	10,48	6,60	7,65	10,93	9,59	9,44
	s	0,57	0,35	0,48	0,23	0,40	0,64
	n [%]	0,054	0,052	0,063	0,021	0,042	0,068
Zaprawa z perlitem (P)	Średnia	2,63	3,31	2,93	3,23	4,10	3,40
	s	0,25	0,10	0,15	0,15	0,20	0,10
	n [%]	0,095	0,03	0,052	0,047	0,049	0,029
Zaprawa z zeolitem (Z)	Średnia	3,44	9,50	8,03	4,07	11,07	9,20
	s	0,06	0,50	0,25	0,12	0,21	0,20
	n [%]	0,018	0,053	0,031	0,028	0,019	0,022
Zaprawa z keramzytem (K)	Średnia	2,90	4,00	3,20	3,17	6,33	4,50
	s	0,20	0,10	0,20	0,15	0,42	0,50
	n [%]	0,070	0,025	0,062	0,048	0,066	0,111

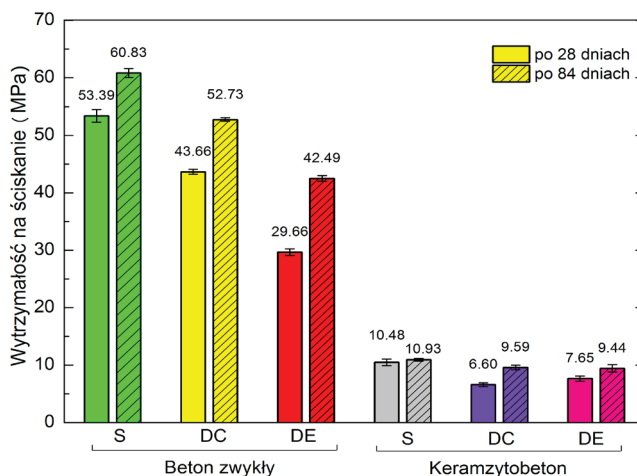
S – próbki wzorcowe, DC – próbki z domieszką cementową, DE – próbki z domieszką emulsyjną

• Keramzytobeton i beton zwykły

Dodatek domieszek hydrofobizujących do betonów zwykłych i lekkich spowodował wyraźny spadek wytrzymałości na ściskanie w betonach analizowanych w pierwszym okresie, a więc po 28 dniach. Według Tab. 5.32 i Rys. 5.41 wartość f_c po 28 dniach dojrzewania była o 18,2–44,4% wyższa w betonie bez dodatku domieszki oraz o 27–37% wyższa w keramzytobetonie. Spadek wytrzymałości spowodowany jest zmianą struktury betonów w wyniku zastosowania domieszek, które zwiększyły porowatość mieszanek oraz nieznacznie zmniejszyły gęstość objętościową betonów.

W przypadku betonu zwykłego o $w/c = 0,45$ procentowa objętość porów w betonie referencyjnym wynosi 12,8%, w betonie z DC 13,3% oraz w betonie z DE 15,57%. Gęstość objętościowa nieznacznie malała i wynosiła odpowiednio – 2,29; 2,26; 2,21 g/m^3 . Po 84 dniach różnice między betonem referencyjnym i betonami modyfikowanymi wynosiły 13–30% z korzyścią dla betonów bez domieszek hydrofobizujących. Wzrost wytrzymałości na ściskanie po 84 dniach jest następujący: 12% dla betonów wzorcowych, 17% – w przypadku betonów z domieszką cementową, 30% – w przypadku wodnej emulsji silikonowej. Silikonowa emulsja spowolniła hydratację cementu i spowodowała brak uzyskania odpowiedniej wytrzymałości zwłaszcza w pierwszym miesiącu dojrzewania, gdzie różnica wytrzymałości wynosiła aż 44,4%.

W przypadku keramzytobetonu porowatość w betonie referencyjnym wynosi 58,31%, w betonie z DC 59,01% oraz w betonie z DE 60,12%. Gęstość objętościowa malała i wynosiła odpowiednio – 1,11; 1,08; 1,05 g/m^3 .



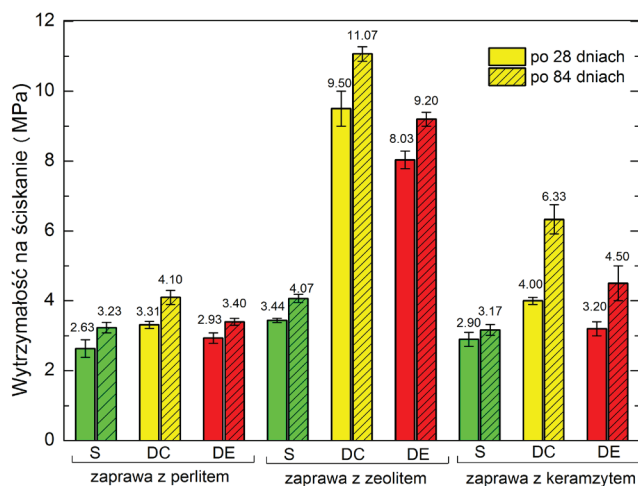
Rys. 5.41. Wytrzymałość betonów na ściskanie

Po 84 dniach różnice między betonem referencyjnym i betonami modyfikowanymi wynosiły 4–31,2% z korzyścią dla keramzytobetonów bez domieszek. Wzrost wytrzymałości na ściskanie po 84 dniach wynosi odpowiednio: 4% dla keramzytobetonów wzorcowych, 31,2% – w przypadku betonów z domieszką mineralną, 19% – w przypadku wodnej emulsji silikonowej. W przypadku keramzytobetonów negatywny wpływ na wytrzymałość miała mineralna domieszka uszczelniająca, która spowodowała spadek wytrzymałości o 37% po 28 dniach oraz 12,3% po 84 dniach w porównaniu do betonów referencyjnych. Po okresie 84 dni następuje wzmocnienie struktury betonu zwykłego i lekkiego oraz różnice pomiędzy betonem wzorcowym i hydrofobizowanym są znacznie mniejsze niż w początkowym okresie badania.

- **Zaprawy lekkie z keramzytem, perlitem i zeolitem**

Odmienne zależności zaobserwowano w badaniach zapraw lekkich. Wyniki wytrzymałości na ściskanie przedstawiono w Tabeli 5.33 oraz na Rys. 5.42.

We wszystkich rodzajach zapraw lekkich nastąpił przyrost wytrzymałości na ściskanie po zastosowaniu domieszek hydrofobizujących. W zaprawach z perlitem i keramzytem przyrosty te były najmniejsze z analizowanych zapraw i wynosiły odpowiednio: 10,2% i 9,4% w przypadku zaprawy z DE oraz 20,5% i 27,5% w zaprawie z DC. Najwyższe różnice i największe przyrosty wytrzymałości zaobserwowano w zaprawie lekkiej z dodatkiem zeolitu naturalnego – 57% w zaprawie z DE oraz 64% z DC.



Rys. 5.42. Wytrzymałość zapraw lekkich na ściskanie

Badania wykazały, że w miarę dojrzewania następował wzrost wytrzymałości na ściskanie wszystkich analizowanych zapraw lekkich. Dynamika przyrostu wytrzymałości różniła się w poszczególnych rodzajach zapraw z poszczególnymi domieszkami.

Odnotowano następujące przyrosty wytrzymałości: w zaprawach z perlitem – od 13,8 do 19,3%, w zaprawach z zeolitem – od 12,7 do 15,5% oraz największe przyrosty w zaprawach z keramzytem – od 8,5 do 36,8%. Największy wzrost wytrzymałości na ściskanie spowodowała domieszka mineralna w ilości 3% w stosunku do masy cementu. Wykorzystanie tego typu domieszki ma znaczenie zwłaszcza w przypadku zapraw lekkich, których wytrzymałość jest niska, rzędu 3–4 MPa.

Zbyt niska wytrzymałość zapraw referencyjnych może być spowodowana zastosowaniem w mieszankach plastyfikatora uplastyczniająco-napowietrzającego. Domieszka ta ma za zadanie napowietrzenie mieszanki, polepszając przy tym jej urabialność, wodoszczelność, mrozodporność i nasiąkliwość. Domieszka opóźniła narastanie wytrzymałości w okresie początkowym, jednak tylko nieznacznie podwyższyła wytrzymałość końcową, szczególnie w terminach wydłużonych.

W literaturze można również zaobserwować zarówno pozytywny, jak i negatywny wpływ domieszek hydrofobizujących na właściwości mechaniczne materiałów. Najduchowska [305] uzyskała pozytywne wyniki skuteczności hydrofobizacji zapraw cementowych i gipsowych. W zaprawach nastąpiło zmniejszenie zwilżalności wodą przede wszystkim pod wpływem domieszek dwumetylodwuetoksylan, polimetylo-hydrosiloksanu i polidwumetylosiloksanu dodanych w ilości od 2 do 5% masy spoiwa. Jednak przy zastosowaniu tych domieszek nastąpiło pogorszenie właściwości mechanicznych zapraw cementowych. Na uwagę zasługują domieszki, które wywołują hydrofobizację zapraw przy jednoczesnym zachowaniu dobrych właściwości mechanicznych. Warunek taki spełnia domieszka polidwumetylosiloksanu.

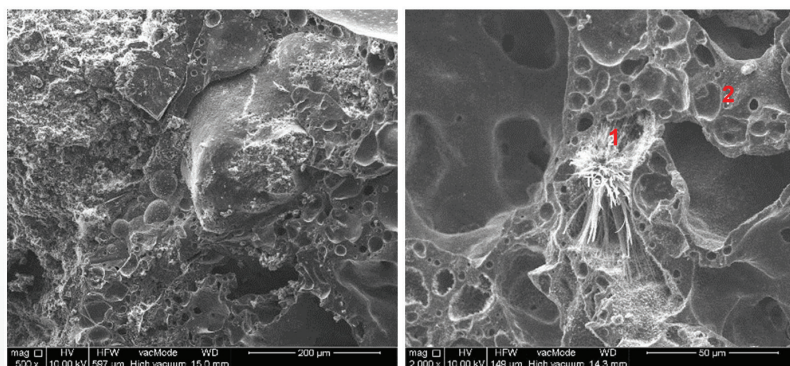
Według P. Łukowskiego [276] mechanizmy modyfikacji matrycy cementowej przez polimery nadal nie są w pełni rozstrzygnięte, zwłaszcza ich wpływ na właściwości betonu. Ilość domieszki do 5% masy cementu nie jest ilością wystarczającą, aby utworzyć w mieszance betonowej odrębną fazę ciągłą. Polimer z reguły powinien tworzyć ciągłą błonkę polimerową w spoiwie cementowym. Jak podaje L. Czarnecki cząsteczki polimeru adsorbują się na powierzchni kruszywa, w ustawieniu grupami polarnymi w kierunku ziaren kruszywa [101]. Domieszka polimeru powoduje powstanie wiązań chemicznych między poszczególnymi składnikami betonu, wpływając na zmiany w mikrostrukturze, jak również na zmianę parametrów wytrzymałościowych. Do niekorzystnych czynników można zaliczyć obustronne zakłócenie procesu utwardzania żelu polisiloksanowego w wodnym środowisku zaczynu cementowego i hydratacji cementu w obecności związku polimeru [276]. Reaktywne polisiloksany w postaci emulsji występują w zaczynie w postaci mikrokropelek żywicy. Wskazane jest, aby mikrokropelki były jak najmniejsze i równomiernie rozłożone. Obecność wody osłabia utwardzanie żywicy i końcowa reakcja sieciowania polimerów, a więc tworzenie błonki żelu polisiloksanowego, przebiega z zakłóceniami. Należy przypuszczać, że miało to miejsce w betonie zwykłym (BZ) o dość wysokim wskaźniku $w/c = 0,45$. W przypadku zastosowanych w badaniach domieszek polisiloksanowych i cementowych wpłynęły one w sposób niepożądany na wytrzymałość tego betonu. W przypadku zapraw lekkich, w których nastąpiła redukcja wolnej wody w wyniku adsorpcji w powierzchnię lekkiego, porowatego kruszywa, reakcja polikondensacji przebiegła aktywnie, tworząc usieciowaną żywicę, która może wzmocnić materiał [210]. Według obserwacji potwierdzonych w badaniach przeprowadzonych przez autorkę, wpłynęło to znacznie na poprawę wytrzymałości na ściskanie zapraw ciepłochronnych, w przeciwieństwie do betonu zwykłego, czy też betonu lekkiego. Porowata strefa przejściowa między zaczynem a kruszywem została uszczelniona przez polimery, co potwierdzono w badaniach L. Czarneckiego i P. Łukowskiego [109]. W efekcie, w warstwie kontaktowej rośnie przyczepność zaczynu do kruszywa, co poprawia wytrzymałość całego materiału, co udowodnili w swojej pracy F. Shaker i in. [378].

5.6.9. Badania mikroskopowe żywicy hydrofobowej

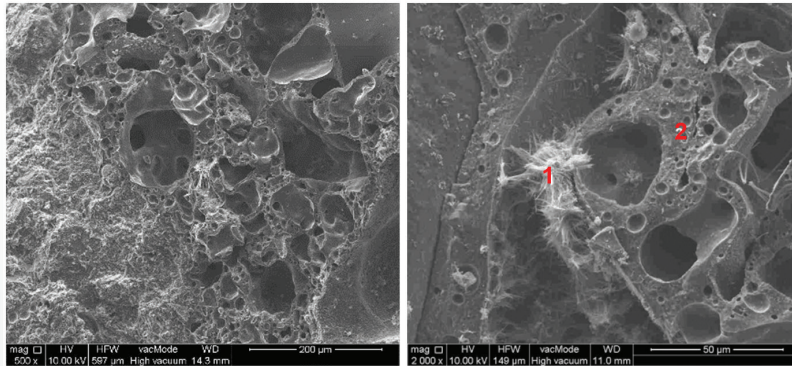
Mikrostruktura żelu polisiloksanowego w porowatych powierzchniach budowlanych bardzo dobrze prezentuje się w obrazie mikroskopii elektronowej. Wykonano analizy rozłożenia powłoki hydrofobowej w porach scharakteryzowanych w pracy materiałów w obrazie mikroskopii skaningowej SEM. Prezentowaną w pracy dokumentację fotograficzną uzyskano przeprowadzając badania w mikroskopie FEG Quanta 200. Metodyka przygotowania próbek do badań SEM wyklucza powstawanie defektów związanych z pęknięciem powierzchni próbek i uznawana jest za metodę, która nie niszczy mikrostruktury materiału lub powłok znajdujących się na nim. Niektóre defekty tworzące się na powierzchni próbek są efektem energii wiązki, która pada na próbki. Jednak jest to wyraźnie widoczny efekt optyczny, który można zaobserwować na ekranie komputera. W związku z tym należy stosować niskoenergetyczne systemy powodujące niską próżnię i niską energię wiązki. Taką metodykę badań przyjęto podczas badania prezentowanych w artykule materiałów.

Rozkład i stan żywicy silikonowej w strukturze cegły ceramicznej przed i po cyklach mrożenia-rozmrażania przedstawiono w podrozdziale 5.6.6.1. Badanie w skaningowym mikroskopie elektronowym przeprowadzono na próbkach keramzytobetonowych wzorcowych, zhydrofobizowanych w masie oraz na próbkach wzorcowych pokrytych powierzchniowo preparatami ŻMW, ŻMO oraz AAS (Rys. 5.43–5.45). Obrazy SEM mikrostruktury próbek uzupełniono o wykresy EDS przedstawiające skład chemiczny badanych próbek.

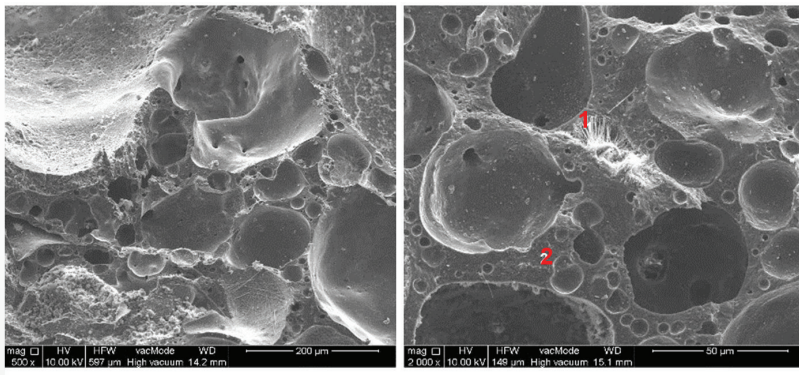
Badania mikroskopowe na styku ziaren keramzytu i zaprawy cementowej wykazały dobrą ich przyczepność. W kontakcie nie występują rysy, pęknięcia i brak jest pustych przestrzeni. Obserwacje zdjęć próbek zabezpieczonych w masie wskazują na to, że nie zamykają one porów i kapilar. Pozwala to na dobrą paroprzepuszczalność i nie zaburza dyfuzji pary wodnej.



Rys. 5.43. Struktura próbek wzorcowych BK1 (500 i 2000x)

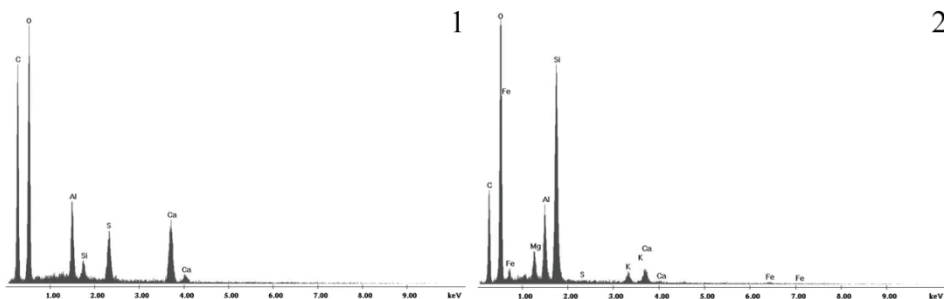


Rys. 5.44. Struktura próbek z hydrofobizującą domieszką mineralną BK2



Rys. 5.45. Struktura próbek z domieszką emulsyjną polisiloksanów BK3

Obrazy SEM mikrostruktury próbek uzupełniono o wykresy EDS (Rys. 5.46). Stwardniały zaczyn cementowy sporządzony z cementu portlandzkiego składa się głównie z ok. 70% uwodnionych krzemianów wapnia, tzw. faz C-S-H, ok. 20% wodorotlenku wapnia i produktów hydratacji glinianu oraz glino żelazianu wapnia.

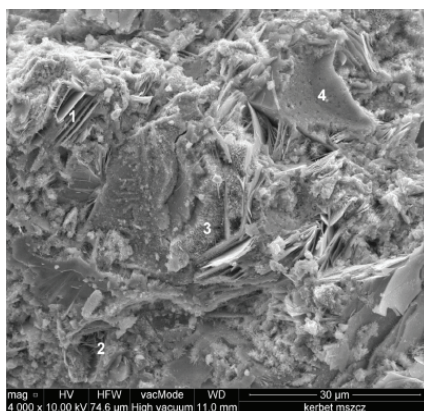


Rys. 5.46. Badania SEM na styku ziaren keramzytu i zaprawy cementowej oraz spektrum składników chemicznych betonu BK2: 1 – zaprawa, 2 – keramzyt

W artykule [405] przedstawiono między innymi formę i morfologię krystalicznych faz utworzonych w betonie lekkim bez domieszek hydrofobizujących.

W zaprawie cementowej widoczne są dwie charakterystyczne fazy mineralne. Pierwszą z nich tworzy faza C-S-H, której morfologia przypomina trójwymiarową strukturę typu „plaster pszczeli” (Rys. 5.47) oraz ściśle upakowane aglomeraty bezpostaciowej fazy C-S-H. Drugim składnikiem są heksagonalne, masywne, płytkowe kryształy portlandytu tworzące zrosty typu kartkowego.

Te płytkowe nagromadzenia dominują rozmiarami (10 μm) nad fazą C-S-H. W obu przypadkach w zaprawie cementowej keramzytobetonów występują niewielkie ilości kryształków etryngitu wykształconych w postaci igiełek.



Rys. 5.47. Keramzytobeton – fazy mineralne w zaprawie cementowej: 1 – płytkowe kryształy portlandytu, 2 – etryngit w postaci igiełek, 3 – faza C-S-H: plaster pszczeli, 4 – bezpostaciowa faza C-S-H [405]

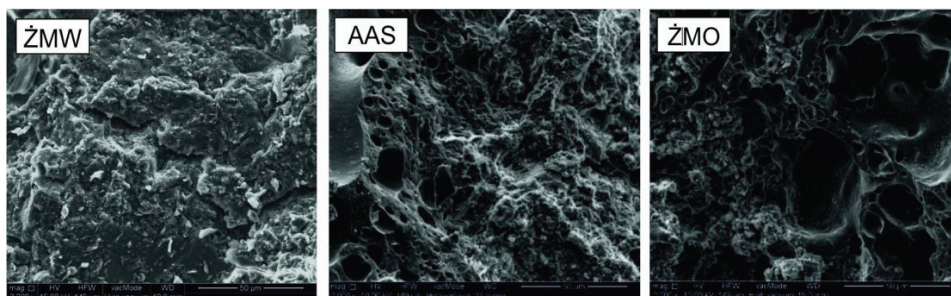
Tabela 5.33 przedstawia analizę składu chemicznego keramzytobetonów, którą wykonano na podstawie metody EDS.

Tabela 5.33. Skład chemiczny keramzytobetonów

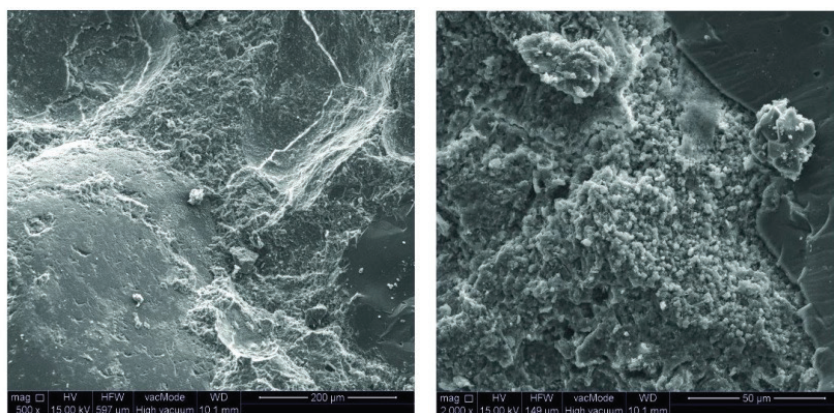
Beton	Składniki	C	O	Fe	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Na
BK1	Zawartość	21,68	33,92	0,99	0,65	5,03	6,65	1,44	0,72	28,93	-
BK2	[%M]	30,85	32,47	-	-	7,07	2,01	7,08	-	20,53	-
BK3		26,42	12,78	58,43	-	0,53	0,48	-	0,37	0,50	0,49

Skład keramzytobetonów różni się w zależności od zawartości zastosowanej domieszki. Beton z cementową domieszką posiada w swoim składzie 30% więcej węgla, 29% glinu, 80% siarki. W betonie tym nie stwierdzono związków żelaza, magnezu, potasu i sodu. Beton z domieszką reaktywnych polisiloksanów różni się znacząco od pozostałych dwóch betonów. Posiada o 60% mniej tlenu, 90% glinu, 76–92% krzemu oraz o 97–98% mniej wapnia. Najlichnijszym składnikiem jest żelazo (58,43%).

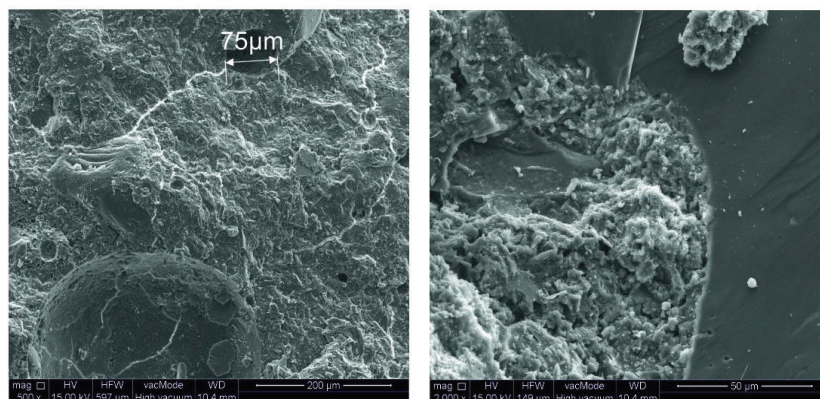
W następnej kolejności obrazy mikroskopii skaningowej przedstawiają strukturę powłok polisiloksanowych w keramzytobetonie (Rys. 5.48).



Rys. 5.48. Struktura próbek keramzytobetonu referencyjnego zabezpieczonego powierzchniowo preparatami ŻMW, ŻMO, AAS



Rys. 5.49. Struktura próbek wzorcowych BZ1 (500 i 2000x)



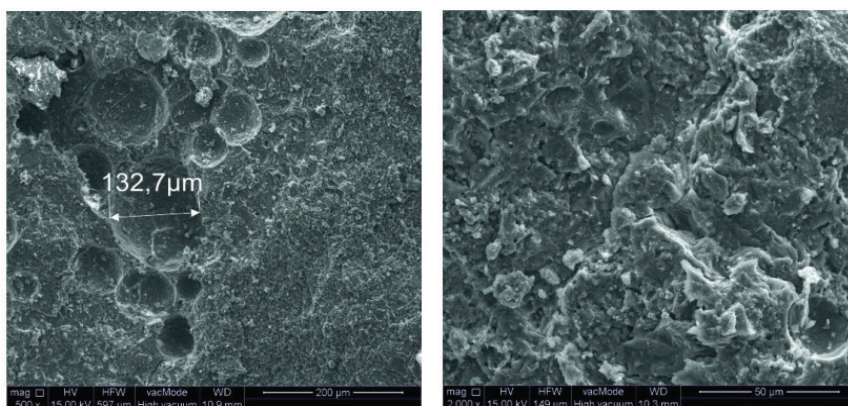
Rys. 5.50. Struktura próbek z hydrofobizującą domieszką mineralną BZ2

Wszystkie preparaty naniesione na strukturę badanych próbek wzorcowych wytworzyły ciągłą i równomiernie rozłożoną powłokę bez widocznych rys i pęknięć. Preparat ŻMW utworzył powłokę silikonową, która najdokładniej pokrywa strukturę keramzy-

to betonu, a więc uszczelnia pory przypowierzchniowe i powoduje spadek porowatości. Preparaty o rozpuszczalnikach organicznych wytworzyły powłoki, które w zbliżony sposób pokrywają strukturę badanych próbek. Rozłożenie tych dwóch preparatów nie powoduje uszczelnienia porów, a więc nie powinny one zaburzać paroprzepuszczalności i dyfuzji pary wodnej. Jednakże ich skuteczność może być dużo mniejsza niż preparatu ŻMW.

Badanie w skaningowym mikroskopie elektronowym przeprowadzono także na próbkach betonów zwykłych BZ1-BZ3. Obrazy SEM mikrostruktury uzupełniono o skład chemiczny badanych próbek.

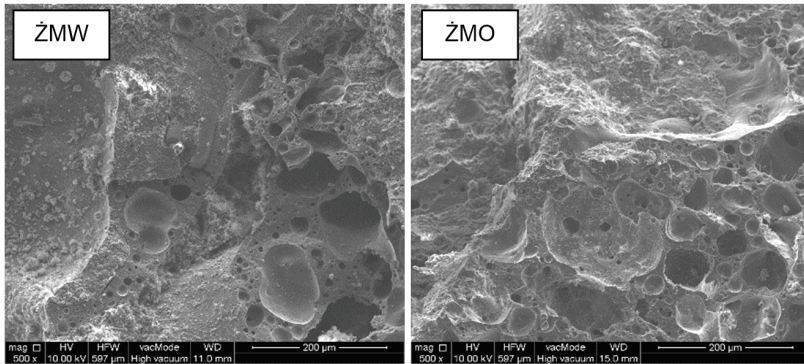
Obserwacje zdjęć próbek zhydrofobizowanych w masie wykazały, że nie zamykają one porów i kapilar betonu. Pozwala to na dobrą paroprzepuszczalność i nie zaburza dyfuzji pary wodnej. Można też zauważyć, że oba preparaty spowodowały powiększenie porów w betonie. Analiza zdjęć wykazała, że w próbkach wzorcowych średnice porów dochodzą do 10 μm , w próbkach z użyciem DC średnice mieszczą się w przedziale 13–75,5 μm , natomiast w przypadku użycia DE, porów jest znacznie więcej, a ich średnice dochodzą do 133 μm .



Rys. 5.51. Struktura próbek z domieszką emulsyjną polisiloksanów BZ3

Rozkład żelu polisiloksanowego na powierzchni keramzytobetonu BK1 przedstawiony został na Rys. 5.52. Preparaty utworzyły równomiernie rozłożone powłoki bez widocznych wad lub pęknięć. Środek o rozpuszczalniku organicznym ŻMO utworzył warstwę silikonową, wnikającą w strukturę betonu i uszczelniającą pory przypowierzchniowe, co może spowodować nieznaczny spadek porowatości zaprawy. Porowatość samego kruszywa lekkiego pozostała niezmienna.

Preparat rozpuszczalny w wodzie ŻMW uformował nieciągłą i bardzo cienką powłokę. Mniej skutecznie chroniona jest powierzchnia keramzytobetonu. Zastosowanie obu preparatów nie uszczelnia porów nadmiernie, a co za tym idzie, nie powinny one zmniejszać przepuszczalności i dyfuzji pary wodnej.



Rys. 5.52. Hydrofobizowana struktura keramzytobetonu (500x)

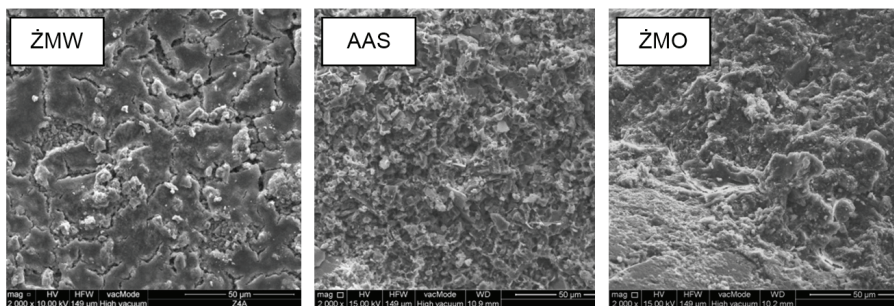
Tablica 5.34 przedstawia analizę składu chemicznego betonów zwykłych BZ1-BZ3 wykonaną na podstawie metody EDS.

Skład pierwiastkowy betonów jest nieco inny w zależności od rodzaju zastosowanej domieszki. Beton z domieszką DC posiada w swoim składzie 71% więcej krzemu oraz glinu i 50% żelaza. Beton wzorcowy posiada w stosunku do BZ2 więcej składników tj.: 59% wapnia, 13,5% węgla oraz 17,4% tlenu. Beton z domieszka reaktywnych polisiloksanów różni się od pozostałych betonów. W betonie BZ3 tym nie stwierdzono związków magnezu i siarki. Posiada o 17,8% mniej węgla, 5% tlenu, 24% glinu, 62,5% mniej sodu oraz o 23% więcej wapnia.

Tabela 5.34. Skład chemiczny betonów zwykłych

Beton	Składniki	C	O	Fe	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Na
BZ1	Zawartość	18,78	40,85	2,65	1,24	2,23	7,16	0,73	0,83	25,29	0,24
BZ2	[%M]	16,24	33,75	5,26	0,13	7,81	24,75	0,45	1,01	10,46	0,12
BZ3		15,43	38,84	5,22	-	1,70	5,29	-	1,32	32,11	0,09

Na Rys. 5.53 zaprezentowano obrazy mikroskopii skaningowej przedstawiające strukturę powłok hydrofobowych w betonie referencyjnym BZ1.

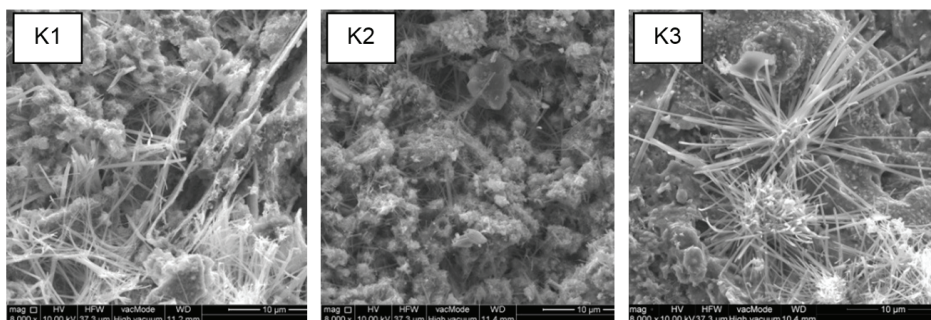


Rys. 5.53. Struktura żywicy hydrofobowej na powierzchni betonu referencyjnego

Obserwacje mikroskopowe wykazały, że powłoki polisiloksanowe z rozpuszczalnikiem organicznym (ŻMO, AAS) równomiernie pokrywają strukturę betonu bez widocznych spękań i defektów, co jest gwarancją skuteczności hydrofobizacji. Natomiast preparat wodorozpuszczalny ŻMW o budowie wielkocząsteczkowej utworzył grubą powłokę silikonową, która jest spękana na całej powierzchni. Pęknięcia mają grubość 1–5 μm . Preparat osadził się przy powierzchni, nie wniknął wewnątrz struktury betonu. Jest to niepożądane zjawisko, które powoduje najgorsze właściwości hydrofobowe spośród badanych środków.

Poniżej przedstawiono zdjęcia SEM zaprawy lekkiej z keramzytem z domieszkami w masie zaprawy (Rys. 5.54).

Mikrostrukturę zaprawy z domieszką reaktywnych polisiloksanów K3 przedstawiono na Rys. 5.54. W zaczynie cementowym zauważyć można nierównomierne rozmieszczenie faz cementu, dominuje utwardzony, koloidalny żel typu C-S-H, który morfologicznie przybiera formę „żeży”. Oprócz fazy C-S-H występuje etryngit. Na jego obecność wskazuje charakterystyczny kształt igieł. Mikrostruktura zaprawy K1 jest bardzo podobna do zaprawy K3.

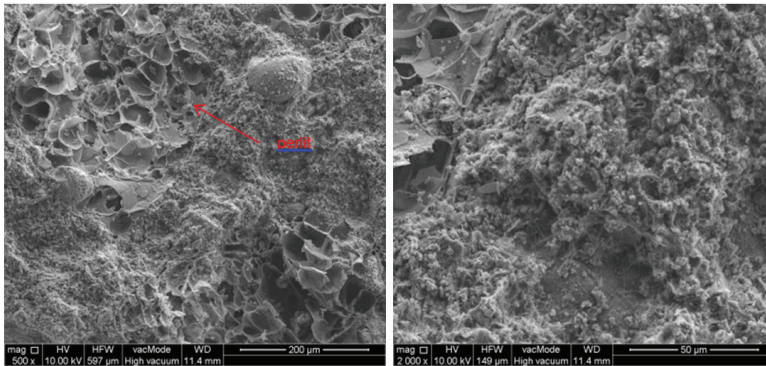


Rys. 5.54. Obraz mikroskopowy (8000x) zapraw z keramzytem: K1 – z domieszką napowietrzającą, K2 – z domieszką mineralną, K3 – z reaktywnymi polisiloksanami

Rozmiary igieł etryngitu w zaprawie K3 są kilka razy większe niż w K1. Na podstawie analiz składu wykonanych metodą EDS, można stwierdzić, że występują podobne proporcje między głównymi składnikami (C-S-H i etryngitu).

W mikrostrukturze zaprawy z domieszką mineralną (K2) wyraźnie dominują różne fazy cementu odmienne od omawianych powyżej. W zaprawie tej widoczna jest masywna, płytkowa struktura kryształów sześciokątnych – portlandyt $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Analizy zdjęć SEM wykazują również znacznie wyższy udział tej fazy w odniesieniu do krzemianu wapnia (C-S-H) – struktura ta może zwiększyć wytrzymałość materiału, co zostało potwierdzone w testach wytrzymałości na ściskanie. Jednak domieszka ta spowodowała znaczny spadek mrozoodporności, co opisano w rozdziale 5.6.

Ponieważ celem pracy jest określenie skuteczności hydrofobizacji powierzchni budowlanych, w dalszej części pracy przeprowadzono analizy rozkładu żelu polisiloksanowego w strukturze materiałów bez ich analizy chemicznej.

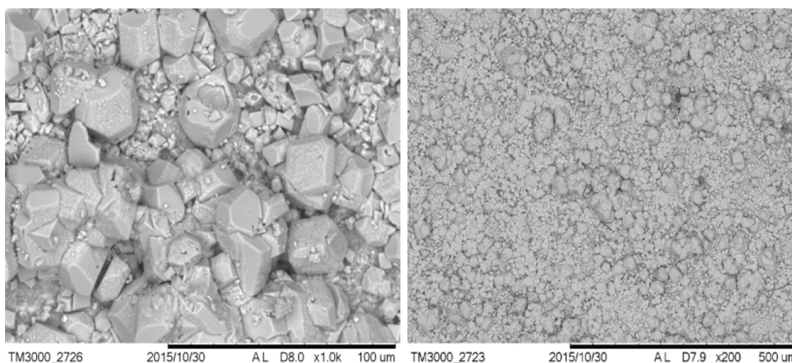


Rys. 5.55. Struktura zaprawy P1 z powłoką żywicy metylosilikonowej ŻMO (500 i 2000x)

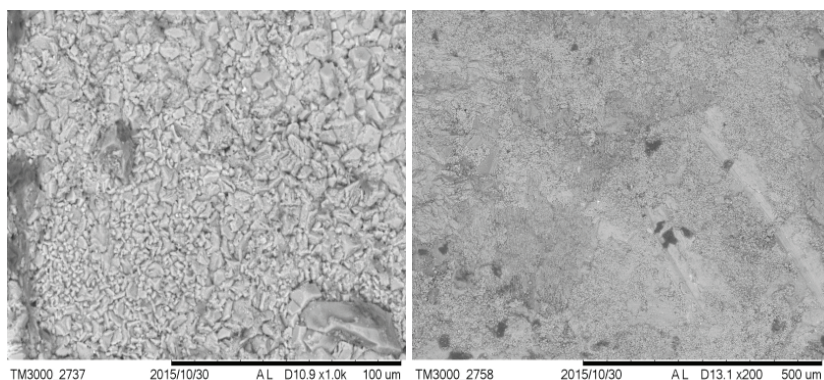
Na Rys. 5.55 przedstawiono obrazy SEM żywicy metylosilikonowej w strukturze zaprawy wzorcowej z perlitem (P1). Żywica zbudowana jest z drobnych cząstek, które szczelnie pokryły zaczyn, natomiast kruszywo perlitowe nie zostało skutecznie zabezpieczone przed wpływem korozji. Żywica skutecznie zabezpieczyła zaprawę przed wodą w pierwszych dniach i zapewniła największą mrozoodporność zapraw, co potwierdziły badania opisane we wcześniejszych rozdziałach. Brak pełnego uszczelnienia zapewnił dobrą paroprzepuszczalność.

Kolejnym materiałem poddanym analizie w mikroskopie elektronowym był beton wysokiej wytrzymałości z żużlem paleniskowym (CŻ10) poddany hydrofobizacji żywicą wielkocząsteczkową ŻMW oraz oligomerem AAS.

Analiza zdjęć SEM (Rys. 5.56) wykazała bardzo dobrze pokrytą i szczelną powierzchnię betonu cząsteczkami żywicy metylosilikonowej. Wielkość cząsteczek żywicy waha się od 4,8 μm do 26,3 μm .

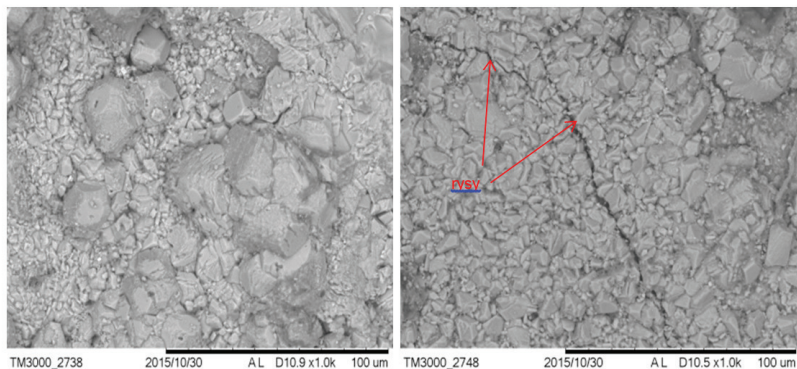


Rys. 5.56. Struktura betonu CŻ10 z powłoką wodnej żywicy metylosilikonowej ŻMW (1000 i 200x)



Rys. 5.57. Struktura betonu CŻ10 z powłoką alkilo-alkoksy-siloksanu AAS (1000 i 200x)

Alkilo-alkoksy-siloksan AAS również utworzył równomierną, ciągłą powłokę, której rozmiary cząstek są zdecydowanie mniejsze (0,8–6,5 μm), co wynika z budowy chemicznej silanów. Wysoką skuteczność powłoki AAS potwierdziły wcześniej przeprowadzone badania tj. jak mrozoodporność, czy nasiąkliwość. Bardzo dobrą skuteczność w ochronie przed wpływem wilgoci wykazała też żywica metylosilikonowa w rozpuszczalniku organicznym ŻMO. Jednakże w badaniu mrozoodporności, jej obecność na powierzchni betonu zdecydowanie spowodowała negatywne skutki w postaci 23,7–29,7% ubytku masy betonu. Na Rys. 5.58 przedstawiono teksturę żywicy przed i po badaniu mrozoodporności w celu wykazania przyczyn tak dużej destrukcji betonu w wyniku działania mrozu.



Rys. 5.58. Struktura betonu CŻ10 z powłoką żywicy metylosilikonowej ŻMO przed i po badaniu mrozoodporności (1000x)

Żywica w pierwotnym stanie szczelnie pokrywała powierzchnię betonu z żużlem, jednak po zakończonych cyklach mrożenia-rozmarzania na obrazach SEM zaobserwowano uszkodzenia żywicy w postaci ciągłych rys. Podczas kolejnych cykli woda przedostała się do wnętrza betonu przez nieszczelności i pęknięcia. Żywica utworzyła blokadę

dla rozprzestrzeniającego się lodu podczas cyklu mrożenia. Ciśnienie krystalizacyjne lodu spowodowało destrukcję betonu z żużlem paleniskowym.

W przypadku uszkodzenia powłoki hydrofobowej podczas użytkowania obiektu, jest ona nie tylko nieskuteczna, ale może skutkować poważnymi uszkodzeniami materiału, co można zaobserwować na obiektach rzeczywistych.



Rys. 5.59. Uszkodzenia muru w wyniku wadliwej hydrofobizacji oraz korozji mrozowej i zasolenia

Przykładem wadliwie zastosowanej hydrofobizacji jest obiekt zabytkowy opisany w rozdziale 5.2. Nieprawidłowo dobrany środek i wadliwie wykonana hydrofobizacja doprowadziły do poważnych uszkodzeń strefy cokołowej ceglanego muru budynku, co przedstawiono na Rys. 5.59 [24].

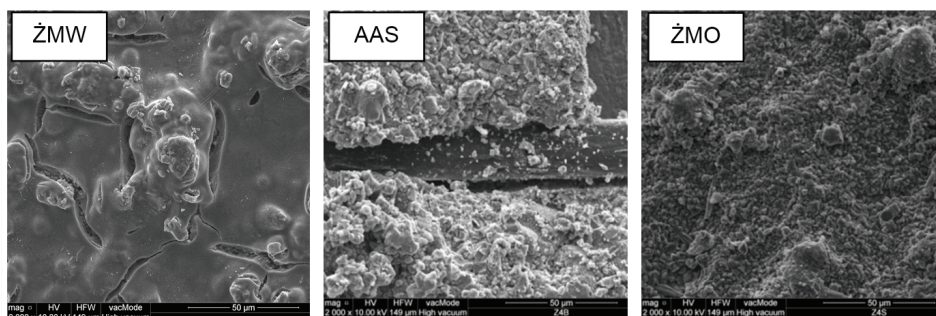
Przeprowadzono także analizy mikroskopowe SEM w celu sprawdzenia rozkładu i skuteczności powłok hydrofobowych w porach betonu UHPC z włóknami. Niektóre analizy przedstawiono w artykule naukowym [29]. Do analiz przyjęto beton SPC1, który posiadał w swoim składzie zarówno włókna stalowe (0,75%), jak i włókna polipropylenowe (0,25%). Tabela 5.35 przedstawia analizy składu chemicznego w trybie pola betonu wzorcowego i hydrofobizowanego powierzchniowo, wykonywane na podstawie spektroskopii dyspersji energii (EDS wyniki z całego obszaru badania).

Tabela 5.35. Skład chemiczny wzorcowego i hydrofobizowanych fibrobetonów SPC1

Beton	Składniki	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO
S	Zawartość [%M]	0,98	0,87	0,63	22,66	-	72,39
ŻMW		0,75	1,31	1,60	68,20	25,38	2,29
ŻMO		0,69	1,57	0,72	29,34	-	67,69
AAS		0,49	2,07	1,81	13,46	-	82,18

Betony pokryte żywicą silikonową różnią się składem. Żywica metylo-silikonowa charakteryzuje się znacznie większą zawartością krzemionki (SiO₂), w porównaniu z betonem wzorcowym jest jej o 67% więcej. Żywica ta składa się w 25,38% z tlenku potasu, ponieważ jest to żywica w wodnym roztworze wodorotlenku potasu. Ze wszystkich betonów posiada o 97% mniej tlenku wapnia w porównaniu z betonem wzorcowym. Najmniej krzemionki w swoim składzie posiada beton z żywicą AAS, ale najwięcej tlenku wapnia, którego jest aż 82,18%.

Rozkład żelu polisiloksanowego w strukturze hydrofobizowanego fibrobetonu SPC1 pokazano na Rys. 5.60.

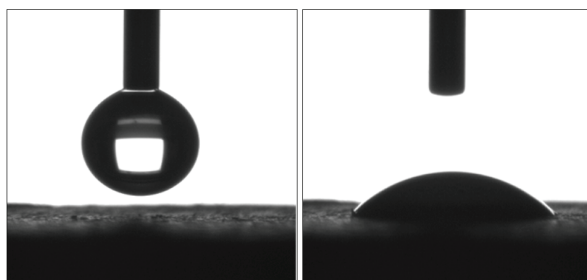


Rys. 5.60. Żywica silikonowa w strukturze fibrobetonów wysokiej wytrzymałości (2000x) [29]

Ze względu na bardzo drobne pory betonów UHPC, żywica wielkocząsteczkowa ŻMW utworzyła zbyt szczelną, grubą powłokę, która charakteryzuje się licznymi pęknięciami. Nie gwarantuje to dobrej skuteczności hydrofobizacji tym preparatem. Żywice organiczne zarówno wielko, jak i małowcząsteczkowe prawidłowo zabezpieczyły fibrobeton, co scharakteryzowano w poprzednich rozdziałach.

5.6.10. Kąt zwilżania

Styczny kąt zwilżania to kąt θ pomiędzy fazami stałą i ciekłą. W pracy wykonano pomiary kąta, jaki tworzy kropla cieczy z powierzchnią materiałów.

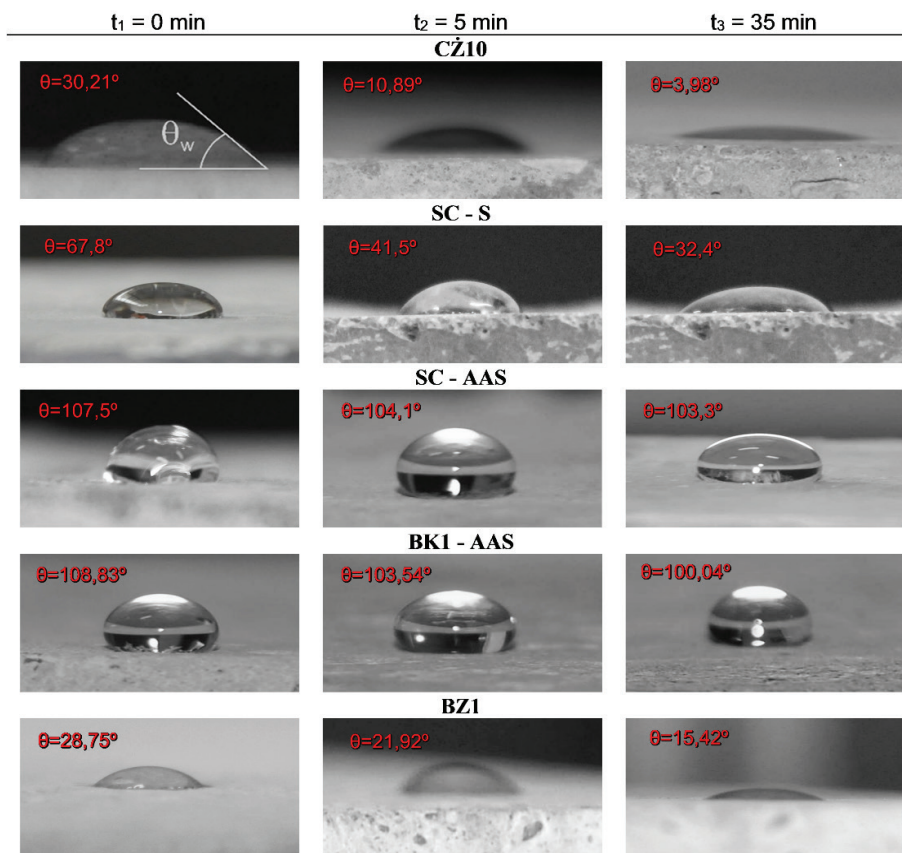


Rys. 5.61. Pomiar statycznego kąta zwilżania kropli cieczy przy użyciu goniometru [zdjęcia własne]

Pomiar kąta zwilżania kropli prowadzono na stanowisku badawczym, które składało się z goniometru zintegrowanego z aparatem do robienia zdjęć (Rys. 5.61). W celu zbadania kąta zostały wykorzystane trzy cieczy pomiarowe: woda destylowana, gliceryna i dijdometan. Kąty zwilżania zmierzono dla powłok hydrofobowych z wykorzystaniem jednej cieczy oraz dwóch modelowych par cieczy (woda, woda-gliceryna, woda-dijdometanem) o znanych parametrach swobodnej energii powierzchniowej: sumaryczna wartość SEP (γ_t), jej składowej dyspersyjnej (γ_t^d) i składowej polarnej (γ_t^p).

Na powierzchnię każdej z próbek przy użyciu mikropipety naniesiono krople cieczy pomiarowych o objętości 2 mm³. W przypadku gładkiej powierzchni kąty zwilżania będą w przybliżeniu takie same, podczas gdy na powierzchni chropowatej mogą znacznie się różnić. Sytuacja ta może prowadzić do uzyskania wartości wyższej lub niższej kąta zwilżania, a tym samym wpłynąć na rozbieżność wyników energii powierzchniowej. W celu uniknięcia wpływu chropowatości powierzchni przed badaniem powierzchnie próbek były oczyszczone z zanieczyszczeń i wyrównane.

Wybrane zdjęcia z pomiarów kąta zwilżania wodą powierzchni budowlanych przedstawiono na Rys. 5.62.



Rys. 5.62. Kąty zwilżania wodą wybranych powierzchni budowlanych

Ze względu na wpływ chropowatości i niejednorodność materiałów budowlanych, na każdą próbkę położono po 6–10 kropli, po czym dokonano pomiaru kąta zwilżania w momencie naniesienia kropli. Pomiar powtórzono po upływie 5 i 35 minut lub po 40 minutach w zależności od materiału, w celu wykazania zmian wartości kąta zwilżania i wartości SEP w czasie. Pomiar prowadzono w temperaturze pokojowej około 22,5°C.

Analiza wyników i dyskusja

• Cegła ceramiczna

Zmierzone kąty zwilżania wody, gliceryny i diiodometanu cegły ceramicznej przedstawiono w Tabeli 5.36. Niektóre wyniki badań opisano w pracy [32].

Kąt zwilżania cegieł wzorcowych był mniejszy średnio 2 razy od kąta zwilżania cegieł hydrofobizowanych, co wskazuje na bardzo dobrą hydrofobowość cegły. W badaniach prezentowanych w pracy kąt zwilżania po 40 minutach był mniejszy o około 4,5° do 29° niż na początku testu. Po upływie 40 minut krople wody i diiodometanu całkowicie wsiąkły w powierzchnię. Analiza wykazała, że kształt kropli zależy od rodzaju powierzchni hydrofobowej. Wszystkie preparaty zapewniły ochronę przed wodą, a najwyższą efektywność hydrofobizacji osiągnięto monomerycznymi alkilo-alkoksy-siloksanami (AAS).

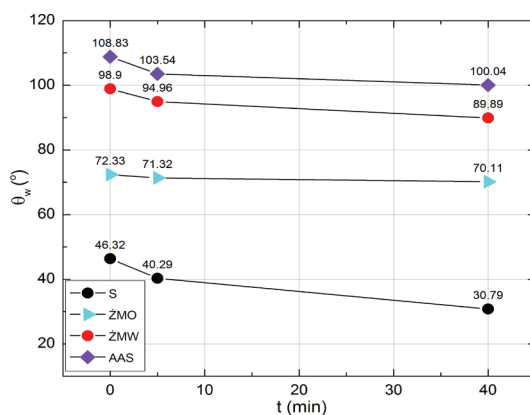
Tabela 5.36. Kąt zwilżania cegły [32]

Materiał	Statystyki opisowe	Kąt zwilżania [°]					
		Woda θ_w		Gliceryna θ_g		Dijodometan θ_d	
		Czas [min]					
		$t_1 = 0$	$t_2 = 40$	$t_1 = 0$	$t_2 = 40$	$t_1 = 0$	$t_2 = 40$
S	Średnia [°]	59,0	–	61,7	23,4	14,0	–
	s [°]	2,00	–	1,00	1,10	1,00	–
	n [%]	3,39	–	1,64	4,61	7,70	–
ŻMW	Średnia [°]	109,3	83,5	111,9	80,2	54,2	49,7
	s [°]	0,51	0,50	0,72	0,96	0,53	0,40
	n [%]	4,07	6,10	6,21	1,20	2,97	1,81
ŻMO	Średnia [°]	120,2	91,2	123,1	92,5	71,2	53,9
	s [°]	0,23	0,21	0,15	0,38	0,80	0,21
	n [%]	1,19	2,23	2,12	4,41	3,12	2,39
AAS	Średnia [°]	131,2	105,4	133,4	126,4	90,5	80,2
	s [°]	0,76	0,50	0,45	0,50	0,30	0,25
	n [%]	1,58	3,48	4,34	2,47	2,34	4,31

• Keramzytobeton i beton zwykły

Wartości kątów zwilżania wodą i gliceryną dla betonów zwykłych i keramzytobetonów ujęto w Tabeli 5.37. Maksymalne wartości odchylenia standardowego i współczynnika zmienności średniego kąta zwilżania wynosiły odpowiednio $s = 2,56^\circ$ oraz $v = 1,84\%$.

Na Rys. 5.63 przedstawiono w sposób graficzny zmianę kąta zwilżania wodą betonu wzorcowego BK1 przed i po hydrofobizacji.



Rys. 5.63. Kąt zwilżania wodą keramzytobetonów przed i po hydrofobizacji

Tabela 5.37. Kąty zwilżania wodą i gliceryną keramzytobetonów i betonów zwykłych

Materiał	Kąt zwilżania[°]					
	Woda θ_w			Gliceryna θ_g		
	$t_1 = 0$	$t_2 = 5$	$t_3 = 40$	$t_1 = 0$	$t_2 = 5$	$t_3 = 40$
BK1	46,32	40,29	30,79	50,1	45,3	33,41
ŻMW	98,90	94,96	89,89	102,65	99,25	94,34
ŻMO	72,33	71,32	70,11	75,35	74,51	73,45
AAS	108,83	103,54	100,04	109,87	105,57	102,12
BK2	53,76	42,32	34,51	58,32	46,45	40,41
ŻMW	103,15	102,36	96,34	105,18	104,89	101,20
ŻMO	89,34	86,75	83,73	92,01	90,32	87,54
AAS	104,79	103,54	101,48	106,58	105,35	103,39
BK3	50,85	41,49	31,13	53,95	48,13	39,55
ŻMW	116,3	115,5	105,97	120,13	119,85	111,16
ŻMO	71,42	62,89	55,53	74,12	66,23	59,04
AAS	103,39	101,11	99,46	105,38	103,02	101,51
BZ1	28,75	21,92	15,42	45,83	37,02	35,86
ŻMW	102,02	97,84	93,69	111,9	105,78	98,95
ŻMO	103,49	102,99	89,92	106,08	103,97	100,73
AAS	110,15	106,35	101,36	115,36	111,23	106,74
BZ2	32,92	25,14	12,50	47,26	32,02	25,55
ŻMW	113,01	109,17	108,85	117,14	111,57	109,57
ŻMO	113,95	112,07	110,04	106,75	104,67	102,83
AAS	109,12	106,31	103,37	112,61	109,13	105,05
BZ3	25,68	24,62	21,16	57,05	53,95	52,08
ŻMW	99,33	95,28	91,98	106,97	99,63	98,889
ŻMO	103,06	98,09	89,4	106,08	101,25	98,48
AAS	116,61	109,13	105,05	111,76	105,43	103,29

Analizując wyniki badań przedstawione w Tabeli 5.37 można przyjąć, że wartości kątów zwilżania są uzależnione od rodzaju preparatów hydrofobowych. Uzyskane wyniki pomiarów kątów zwilżania wykazały, że we wszystkich przypadkach kąt zwilżania gliceryną (θ_g) jest większy niż w przypadku zwilżania wodą oraz maleje wraz z upływem czasu. Najmniejszy kąt zwilżania wodą uzyskano dla próbek wzorcowych ($46,32^\circ$, $t_1 = 0$), a największy ($108,83^\circ$, $t_1 = 0$) dla preparatu AAS, co świadczy o bardzo dobrej hydrofobowości powierzchni uzyskanej przez ten preparat. Największy spadek wartości kąta zwilżania równy $15,53^\circ$ (o 33,53%) zaobserwowano po upływie 40 minut od nanieśnięcia kropeł wody na próbkach wzorcowych. W odniesieniu do gliceryny oraz betonu hydrofobizowanego, kąt zwilżania obniżył się nieznacznie o $2-8^\circ$.

Próbki wzorcowe keramzytobetonów (BK1-BK3) osiągnęły niemalże identyczne kąty zwilżania zarówno przy użyciu wody, jak i gliceryny. Hydrofobizacja w masie okazała się nieskuteczna, zatem stosowanie tego typu impregnacji jest nieuzasadnione i nieopłacalne. Inaczej przedstawia się efektywność hydrofobizacji powierzchniowej keramzytobetonów. Próbki zabezpieczone ŻMW i AAS uzyskały najwyższe kąty zwilżania, które były większe niż 90 stopni, zarówno w momencie nanoszenia kropli, jak i pod koniec badania, co świadczy o bardzo dobrej hydrofobowości powierzchni tych betonów.

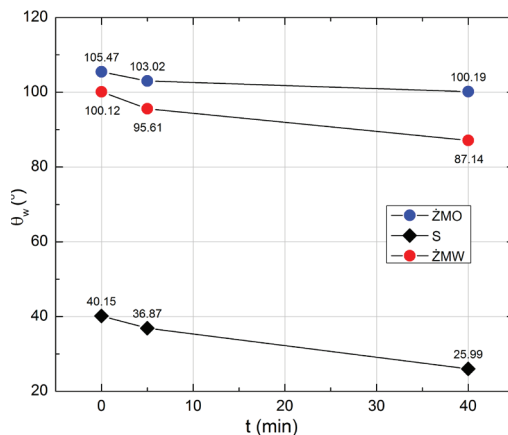
Największe wartości kąta zwilżania uzyskały betony z domieszką emulsji polisiloksanów zabezpieczone powierzchniowo preparatem wodnym ŻMW. Po 40 minutach kąt zwilżania wodą wyniósł $105,97^\circ$ oraz gliceryną $111,16^\circ$. Zarówno próbki wzorcowe, jak i z powłoką ŻMO uzyskały wyniki poniżej 90 stopni. W tym przypadku żywica metylosilikonowa o rozpuszczalniku organicznym wykazała małą hydrofobowość i była zwilżalna dla wody i gliceryny.

Beton zwykły przed hydrofobizacją powierzchniową charakteryzował się bardzo niskim kątem zwilżania (poniżej 32 stopni), co oznacza bardzo dobrą zwilżalność. Hydrofobizacja w masie również w tym przypadku nie odniosła zamierzonego skutku. Hydrofobizacja powierzchniowa okazała się wyjątkowo skuteczna, wszystkie kąty zwilżania wodą były większe niż 100 stopni, z wyjątkiem betonu BZ3 z ŻMW ($99,33^\circ$) przy użyciu wszystkich trzech preparatów. Najwyższy kąt zwilżania uzyskano przy użyciu preparatu AAS na BK3 i wyniósł on $116,61^\circ$.

• **Keramzytobeton z osadami ściekowymi**

Celem badań przedstawionych w pracy była również ocena możliwości wykorzystania preparatów hydrofobizujących na bazie związków krzemooorganicznych do ochrony keramzytobetonów modyfikowanych komunalnymi osadami ściekowymi. W tym celu zastosowano dwa spośród analizowanych w pracy preparaty hydrofobizujące różniące się rodzajem rozpuszczalnika, lepkością i gęstością. Do analiz wybrano roztwór na bazie wody z żywicy metylosilikonowej z wodorotlenkiem potasu (ŻMW) oraz organiczną żywicę metylosilikonową (ŻMO).

Kąty zwilżania jako średnie uzyskane z sześciu pomiarów zostały przedstawione na Rys. 5.64.



Rys. 5.64. Kąt zwilżania wodą keramzytobetonów z osadami ściekowymi przed i po hydrofobizacji

Analiza wyników wskazuje, że wartości kąta zwilżania zależą od rodzaju preparatów hydrofobizujących. Pomiary kąta zwilżania wykazały, że kąt zwilżania (θ_w) zmniejszył się w każdym przypadku po upływie 40 minut. Najmniejszy kąt zwilżania $\theta_w = 40,15^\circ$ uzyskano dla próbek wzorcowych w czasie $t_1 = 0$, a największy $\theta_w = 105,47^\circ$. Stwierdzono, że w czasie $t_1 = 0$ preparat ŻMO zapewnił wysoką hydrofobowość powierzchni keramzytobetonu. Największy spadek (o 35,27%) wartości kąta zwilżania $\theta_w = 14,16^\circ$ obserwowano w ciągu 40 minut po nałożeniu kropli wody na powierzchnię próbek wzorcowych. W przypadku stosowania preparatu ŻMW kąt zwilżania zmniejszył się o 13% po 40 minutach, a dla preparatu ŻMO jedynie o 5%. Świadczy to o bardzo dobrych, prawie niezmiennych właściwościach hydrofobizujących tego preparatu.

• Beton z odpadami

W następnej kolejności zaprezentowano kąty zwilżania wodą betonów z odpadami – żużlem paleniskowym i piaskiem odlewniczym (Tabela 5.38).

Badania miały na celu wykazanie wpływu poszczególnych odpadów na zwilżalność, a w następnej kolejności na właściwości adhezyjne (SEP) betonów z odpadami przemysłowymi. Nie analizowano już wpływu samej hydrofobizacji. W związku z dużą zwilżalnością i brakiem zabezpieczenia hydrofobowego pomiarów dokonano w momencie nałożenia kropli oraz po czasie 5 i 15 minut.

Analizując wyniki badania kąta zwilżania, można zauważyć, że wartości kąta zwilżania zależą od rodzaju betonu. Wszystkie krople wody tworzą kąt mniejszy niż 90° , co oznacza wysoką zwilżalność powierzchni betonu. Wszystkie kąty zwilżania zmniejszają się w czasie. Krople wody przenikają do wnętrza próbek po 17–20 minutach. Najwyższy kąt zwilżania posiada beton C0 bez odpadów zarówno na początku badania, jak i po 15 minutach. Najmniejszy kąt zwilżania otrzymano w przypadku betonu CZ30, o najwyższej zawartości żużla i był on o 42% mniejszy na początku badania, niż w przypadku standardowego betonu i o 73% na końcu badania. Wraz ze wzrostem zawartości

żuźła paleniskowego kąt zwilżania zmniejsza się, co oznacza wysoką zwilżalność powierzchni tego betonu. Nie stwierdzono natomiast, wyraźnego wpływu piasku odlewniczego na wartość kąta zwilżania.

Tabela 5.38. Kąt zwilżania betonów z odpadami

Rodzaj betonu	Statystyki opisowe	Kąt zwilżania θ_w [°]		
		$t_1 = 0$ min	$t_2 = 5$ min	$t_3 = 15$ min
C0	Średnia [°]	34,33	11,67	4,02
	s [°]	2,31	0,02	0,02
	n [%]	0,02	0,01	0,01
CŻ10	Średnia [°]	30,21	10,89	3,98
	s [°]	2,11	2,14	1,01
	n [%]	0,03	0,02	0,04
CŻ30	Średnia [°]	20,00	7,33	1,10
	s [°]	0,02	0,29	0,99
	n [%]	0,01	0,04	0,02
CŻ25P5	Średnia [°]	21,67	9,33	2,21
	s [°]	1,76	0,22	0,02
	n [%]	0,02	0,03	0,01
CŻ15P15	Średnia [°]	25,67	10,00	3,91
	s [°]	1,28	0,98	0,23
	n [%]	0,02	0,01	0,02

• Beton UHPC z włóknami

Kąty zwilżania wody, gliceryny i dijdometanu betonów UHPC z włóknami mierzone za pomocą goniometru zostały zamieszczone w Tabeli 5.39. Wyniki badań opisano również w pracy [30]. Analizując wyniki badań, można zauważyć, że wartości kąta zwilżania zależą od rodzaju preparatów hydrofobizujących, jak również od rodzaju betonu. Najwyższy kąt zwilżania wodą $\theta_w = 122,7^\circ$ oraz kąt zwilżania gliceryną $\theta_g = 124,3^\circ$ w czasie $t_1 = 0$ min uzyskano na betonie wzorcowym C1 przy użyciu żywicy metylosilikonowej (ŻMO). W pozostałych przypadkach największe kąty zwilżania otrzymano stosując alkilo-alkoksy-siloksany (AAS) i wahały się one od $103,4^\circ$ do $116,3^\circ$ ($t_1 = 0$ min) i od $80,6^\circ$ do 104° ($t_3 = 35$ minut). Preparat ten zapewnił bardzo dobrą hydrofobowość powierzchni betonów UHPC. Skuteczność tego preparatu wynosiła 44–64% przy $t_1 = 0$ min.

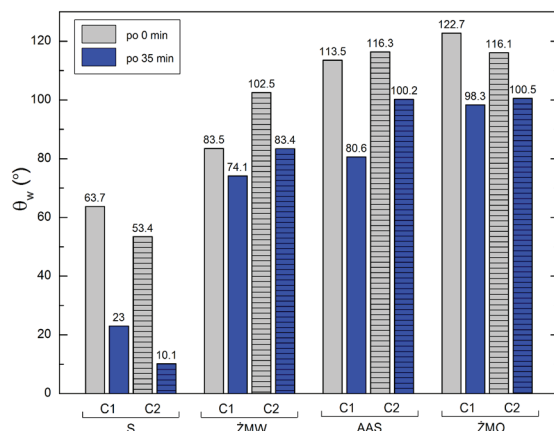
Kąt zwilżania powinien być powiązany z nasiąkliwością materiału. Między innymi rodzaj kruszywa grubego wpływa na nasiąkliwość betonów. Wpływ rodzaju kruszywa grubego na kąt zwilżania betonów wzorcowych C1 oraz C2, po czasie 0 i 35 minutach przedstawiono na Rys. 5.65.

Beton z kruszywem granodiorytowym (C1) uzyskał kąt zwilżania wyższy o 16%, niż beton z kruszywem granitowym (C2) przed hydrofobizacją. Kąt zwilżania był niższy o 5,4% na początku badania od betonu C1 po hydrofobizacji preparatem ŻMO. Jednak

po hydrofobizacji preparatami AAS i ŻMW, kąty zwilżania pomiędzy betonem C1 i C2 zmniejszyły się odpowiednio o 17% i 2,4%. Beton referencyjny po 35 minutach miał kąt zwilżania 2,7 oraz 5,3 razy mniejszy odpowiednio dla C1 i C2. Po upływie czasu, niższe kąty zwilżania odnotowano również po hydrofobizacji wszystkimi preparatami (około 11–28% dla betonu C1 i 14–19% w przypadku C2). Wartości te wskazują na wysoką skuteczność hydrofobizacji.

Tabela 5.39. Kąty zwilżania wodą, gliceryną i diiodometanem pomierzone po 0, 5 i 35 minutach

Rodzaj betonu	Rodzaj preparatu	Kąt zwilżania [°]								
		Woda θ_w			Gliceryna θ_g			Dijodometan θ_d		
		$t_1=0$	$t_2=5$	$t_3=35$	$t_1=0$	$t_2=5$	$t_3=35$	$t_1=0$	$t_2=5$	$t_3=35$
C1	S	63,7	43,9	23,0	64,0	44,0	23,2	64,0	51,0	40,2
	ŻMW	83,5	81,7	74,1	84,2	82,8	75,3	80,1	64,8	55,3
	AAS	113,5	81,0	80,6	114,2	81,2	80,8	101,2	82,4	63,0
	ŻMO	122,7	112,7	98,3	124,3	115,9	99,8	97,3	52,7	71,8
SC	S	67,8	41,5	32,4	68,4	42,0	33,1	68,4	42,0	33,1
	ŻMW	86,1	83,7	75,8	87,1	84,9	76,8	77,1	64,9	59,3
	AAS	107,5	104,1	103,3	108,7	105,5	104,7	88,7	80,5	78,4
	ŻMO	96,0	81,5	67,5	97,3	82,5	67,9	88,3	72,5	67,9
SPC1	S	39,4	36,2	20,1	40,0	36,9	20,5	40,2	36,9	29,5
	ŻMW	83,7	77,0	74,3	84,5	77,9	75,2	80,5	67,9	65,2
	AAS	109,3	107,7	104,0	110,5	108,9	105,7	90,5	82,9	78,7
	ŻMO	82,0	79,1	73,2	82,9	80,0	73,8	74,5	75,1	73,0
SPC2	S	42,3	23,6	12,6	42,6	24,1	13,1	49,6	44,9	29,1
	ŻMW	87,0	82,3	74,5	87,9	83,2	75,1	77,9	73,2	68,3
	AAS	103,4	103	101,5	104,8	104,4	103	80,1	76,3	68,4
	ŻMO	78,0	65,7	62,1	78,8	66,2	62,5	69,4	66,2	62,5
SPC3	S	55,5	47,2	24,5	56,0	48,0	26,3	42,0	34,4	20,3
	ŻMW	92,8	84,4	75,8	93,8	85,6	76,8	76,1	65,0	60,4
	AAS	113,4	110,1	103,3	114,8	111,5	104,8	90,6	88,3	80,3
	ŻMO	78,9	71,1	67,7	80,0	72,0	68,6	64,6	60,1	54,6
PC	S	47,1	38,7	14,2	47,4	39,1	16,3	57,4	42,6	35,5
	ŻMW	100,7	83,7	78,3	101,9	84,8	79,2	80,4	70,6	65,4
	AAS	105,6	100,6	95,5	106,8	102,0	97,0	86,4	78,4	68,8
	ŻMO	101,8	101,0	83,7	103,0	102,4	84,7	85,5	78,4	68,1
C2	S	53,4	36,7	10,1	61,0	36,8	10,3	54,3	46,5	28,4
	ŻMW	102,5	84,5	83,4	104,0	85,5	84,5	82,0	71,4	65,0
	AAS	116,3	110,3	100,2	117,8	111,8	101,7	91,4	85,1	78,4
	ŻMO	116,1	113,8	100,5	117,4	115,1	102,0	97,2	92,3	78,6



Rys. 5.65. Kąt zwilżania betonów wzorcowych przed i po hydrofobizacji

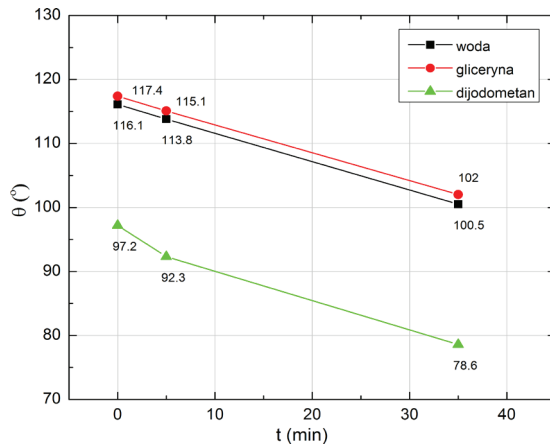
W następnej kolejności analizowano wpływ rodzaju i ilości włókien na kąt zwilżania betonów UHPC na początku badania. Włókna stalowe w ilości 1% (SC) spowodowały zwiększenie kąta zwilżania o 6% dla niehydrofobizowanego betonu i o 3% dla preparatu ŻMW. Kiedy 0,25% włókien stalowych zastąpiono przez włókna polipropylenowe (SPC1), kąt zwilżania zmniejszył się zarówno w betonie wzorcowym, jak i hydrofobizowanym środkiem AAS odpowiednio o 42% i 15%. W przypadku betonów z kruszywem granitowym nie zaobserwowano wyraźnego ujemnego wpływu włókien polipropylenowych. Włókna polipropylenowe w ilości 1% (PC) wpłynęły na zmniejszenie kąta zwilżania betonu wzorcowego o 11,8%, 1,7% dla ŻMW, o 9,2% dla AAS, 12,3% dla ŻMO. W trzech przypadkach stwierdzono najwyższy spadek kąta zwilżania dla betonu z włóknami stalowymi i polipropylenowymi w tej samej ilości równej 0,5% (SPC2).

Chociaż przyjmowano średnią arytmetyczną z co najmniej sześciu pomiarów kąta zwilżania, uzyskano różne wyniki w stosunku do nasiąkliwości. Powodem tego może być chropowatość heterogenicznych powierzchni próbek, zwłaszcza próbek z włóknami polipropylenowymi. Chropowatość sprawia, że krople mają różne stany metastabilne.

Kąt zwilżania wszystkich analizowanych betonów zależy także od rodzaju zastosowanego rozpuszczalnika. Można zauważyć (Rys. 5.66), że kąt, niezależnie od rodzaju betonu, zwiększa się w następujący sposób:

$$\theta_{dijodometan} < \theta_{woda} < \theta_{gliceryna} .$$

Dijodometan charakteryzuje się niższym napięciem powierzchniowym i wyższą lepkością niż woda i gliceryna. Na ogół, niższe napięcie powierzchniowe powoduje obniżenie kąta zwilżania, co potwierdzono w niniejszych badaniach. Wszystkie kąty zmniejszają się w czasie, co oznacza zmianę własności hydrofobowych. Najmniejsze kąty odnotowano dla cieczy dyspersyjnej, co oznacza najwyższą nasiąkliwość betonu przy użyciu dijudometanu. Różnica między kątem zwilżania cieczy polarnych – wody i gliceryny była niska i wynosiła od 0,6 do 12,3%.



Rys. 5.66. Kąt zwilżania betonu C2 z preparatem ŻMO

Najwyższa różnica wystąpiła pomiędzy cieczą dyspersyjną – diiodometanem i cieczą polarną i wyniosła do 26%. Masa molowa zastosowanej cieczy jest tutaj istotna, ponieważ ze wzrostem gęstości, proces penetracji cieczy w strukturę staje się wolniejszy i ograniczony. Woda, ze względu na niewielką masę molową łatwo przenika strukturę materiałów porowatych, stąd często kąt zwilżania wodą jest mniejszy niż gliceryną, o czym piszą A. Rudawska i E. Jacniacka [359].

W następnej kolejności przeanalizowano wpływ cykli mrożenia i odmrażania na wartości kąta zwilżania betonów standardowych i hydrofobizowanych AAS.

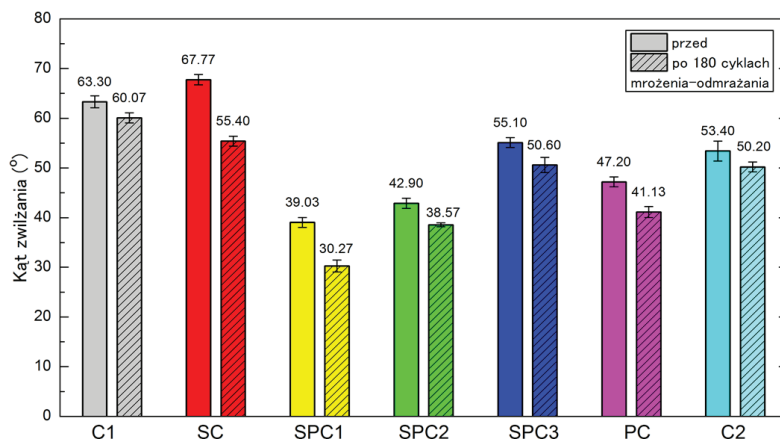
Tabela 5.40. Kąt zwilżania wodą fibrobetonów UHPC po 180 cyklach mrożenia-odmrażania

Rodzaj betonu	Kąt zwilżania θ_w [°]		Rodzaj betonu	Kąt zwilżania θ_w [°]	
	$t_1 = 0$	$t_2 = 35$		$t_1 = 0$	$t_2 = 35$
C1 – S	60,1	19,4	SPC2 – AAS	99,7	35,7
C1 – AAS	109,2	40,3	SPC3 – S	50,6	19,5
SC – S	55,4	20,6	SPC3 – AAS	110,4	45,9
SC – AAS	97,4	36,5	PC – S	41,1	9,3
SPC1 – S	30,3	13,9	PC – AAS	100,7	34,5
SPC1 – AAS	105,7	41,3	C2 – S	50,2	4,7
SPC2 – S	38,6	10,1	C2 – AAS	110,5	48,7

Kąt zwilżania wodą po 180 cyklach na początku badania i po 35 minutach przedstawiono w Tabeli 5.40. Na Rys. 5.67 porównano ze sobą kąty zwilżania przed i po badaniu mrozoodporności.

Można zauważyć, że wartości kąta zwilżania zależą od rodzaju i ilości włókien w betonie. Kąty zwilżania wodą przed i po 180 cyklach są różne. Najwyższą różnicę zaobserwowano dla betonu SC i SPC1 o największej objętości włókien stalowych. Próbkę te

zostały zniszczone w największym stopniu. Ze względu na korozję włókien stalowych, zwilżalność i przyczepność na powierzchni wzrasta.



Rys. 5.67. Kąt zwilżania fibrobetonów UHPC – S przed i po 180 cyklach mrozenia-odmrazania

Kąt zwilżania zmniejszył się o około 18% w przypadku SC oraz 13% na betonie PC, podczas gdy w przypadku betonów C1 i C2 bez włókien kąt kontaktu zmniejszył się o około 5–6%. W przypadku betonów hydrofobizowanych AAS kąt zwilżania również zmalał po badaniu mrozoodporności maksymalnie o 9,4% (SC). Wartość kąta nadal była w większości przypadków (z wyjątkiem betonu SC) większa niż 100° , co świadczy o dobrej hydrofobowości powierzchni betonów nawet po 180 cyklach mrozenia-odmrazania.

W literaturze można znaleźć liczne opracowania dotyczące pomiarów kąta zwilżania materiałów budowlanych. Autorzy pracy [225] badali zwilżalność różnych materiałów porowatych wykorzystujących wodę i diiodometan. W badaniach opisanych w niniejszej pracy uzyskano podobne kąty dla betonu hydrofobizowanego, zwłaszcza o wysokiej zawartości włókien polipropylenowych, tj. SPC3, PC. W innej pracy badano kąty kruszyw tj. wapień, granit i andezyt [418]. Uzyskano kąty zwilżania rzędu $57,50^\circ$ – $77,79^\circ$, co świadczy o dobrej nasiąkliwości tych kruszyw. Natomiast grecki piaskowiec przed hydrofobizacją posiadał kąt zwilżania $51,43^\circ$, a po hydrofobizacji związkami krzemorganicznymi (silikoniany) od 123° do 141° w zależności od stężenia preparatu [402]. W innej pracy przeprowadzono badania hydrofobizacji cegły ceramicznej pochodzącej z zabytkowego Pałacu Muzeum w Pekinie [485]. Zastosowano m.in. silany, siloksany, żywicę fluorową do hydrofobizacji zniszczonej cegły. Uzyskano kąty zwilżania od 59° do 80° , co nie świadczy o bardzo dobrej skuteczności hydrofobizacji, gdyż kąt zwilżania materiału hydrofobowego powinien być większy niż 90° . Jednakże materiał nieimpregnowany natychmiast wchłonął wodę, co uzasadnia zastosowanie hydrofobizacji.

W pracy [392] przebadano kąty zwilżania betonów wysokiej wytrzymałości z zawartością włókna polipropylenowego od 0 do 2%. Kąt zwilżania wahał się od 42,5 do 71,7° w zależności od zawartości włókien. Najwyższy kąt zwilżania uzyskał beton wzorcowy bez włókien zarówno na początku badania, jak i po 40 minutach. Zawartość włókien polipropylenowych zwiększa porowatość betonu, a co za tym idzie, zmniejsza kąt zwilżania.

5.7. Swobodna energia powierzchniowa

W rozdziale tym dokonano analizy charakteru warstwy powierzchniowej hydrofobizowanych materiałów pod względem właściwości adhezyjnych, która pozwoli na ocenę m.in. zachowania materiału w obecności wody i związków korozyjnych. Analizy zilustrowano na przykładzie wybranych materiałów przed i po hydrofobizacji, takich jak cegła, beton z odpadami, keramzytobeton, beton wysokiej wytrzymałości z włóknami. W zależności od rodzaju warstwy powierzchniowej, w tym przypadku hydrofobowej, zmienia się skład chemiczny i struktura materiału, co powoduje zmiany oddziaływań międzycząsteczkowych, a tym samym zmiany wartości SEP. Ocena swobodnej energii powierzchniowej umożliwi wybór skutecznego preparatu hydrofobizującego porowate materiały budowlane. Na podstawie zmierzonych kątów zwilżania, wyliczono SEP wykorzystując w tym celu różne metody obliczeń m.in.: Owensa-Wendta, Neumanna, Wu oraz Fowkesa. Na tej podstawie autorka wykazała, że przy zastosowaniu wybranych metod uzyskano rozbieżne wyniki. Ponadto przedstawione w literaturze metody obliczania SEP stworzono przede wszystkim na podstawie badań materiałów kompozytowych, polimerowych, szklanych, PCV itp. Poszczególne metody obliczania wartości SEP materiałów na podstawie wartości mierzonych kątów zwilżania opracowano przy różnych założeniach [494]. Z tych względów wartości SEP danego materiału wyznaczone innymi metodami i przy zastosowaniu różnych cieczy pomiarowych nie są sobie równe [179, 234]. Materiały budowlane, jak cegła, beton, czy zaprawa lekka są niejednorodnie oraz charakteryzują się innymi cechami niż tworzywa sztuczne, kompozyty polimerowe. Można więc spodziewać się, że wykorzystanie różnych metod obliczania SEP niekoniecznie będzie miało zastosowanie w przypadku powierzchni porowatych materiałów budowlanych. Analiza metod obliczania SEP jest konieczna, również ze względu na potwierdzone istotne różnice w uzyskanych wynikach prezentowanych, zarówno w artykułach naukowych, jak i opracowaniach autorki. Metody z zastosowaniem pary cieczy dają wyniki uzależnione od typu cieczy [179, 358, 495]. Nie każda metoda jest odpowiednia dla danego rodzaju materiału, a zastosowanie jej powoduje dużą niepewność wyników.

W związku z tym, w drugiej części niniejszego rozdziału autorka dokonała oceny przydatności wybranych modeli empirycznych wyznaczania SEP hydrofobizowanych porowatych materiałów budowlanych. Przyjęto założenie, poparte analizami statystycznymi, że SEP materiałów budowlanych można wiarygodnie szacować korzystając z me-

tody, która daje wyniki najbardziej zbliżone do średniej arytmetycznej z wyników uzyskanych metodami Owensa-Wendta, Neumanna, Wu oraz Fowkesa.

Przyjęto najczęściej przyjmowane w literaturze wartości SEP i jej poszczególnych składowych. Tabela 5.41 przedstawia wartości SEP wybranych w badaniach cieczy pomiarowych oraz ich składowe polarne i dyspersyjne.

Tabela 5.41. SEP cieczy pomiarowych przyjęta na podstawie [87,199,355,359,400,495]

Ciecz pomiarowa	SEP [mJ/m ²]		
	Sumaryczna	Składowa	
		Dyspersyjna	Polarna
	γ_i	γ_i^d	γ_i^p
Woda destylowana	72,8	21,8	51,0
Gliceryna	62,7	21,2	41,5
Dijodometan	50,8	48,5	2,3

Tabela 5.42 przedstawia równania stanu oraz zastosowane ciecze pomiarowe dla czterech wybranych metod wykorzystanych w pracy do obliczenia SEP.

Tabela 5.42. Równania stanu wykorzystane do wyliczenia SEP

Metoda	Równanie stanu	Właściwości cieczy	Użyta ciecz
Neumanna [307]	$\cos \theta_w = \left[e^{-0.000125(\gamma_s - \gamma_w)^2} 2 \sqrt{\frac{\gamma_s}{\gamma_w}} - 1 \right]$	Jedna ciecz z wysoką polarną składową	Woda destylowana
Fowkesa [149]	$\gamma_s^p = \left[\frac{\gamma_w (\cos \theta_w + 1) / 2 - (\gamma_w^d)^{1/2} (\gamma_s^d)^{1/2}}{(\gamma_w^p)^{1/2}} \right]^2$	Jedna ciecz z wysoką polarną składową oraz jedna ciecz z wysoką składową dyspersyjną	Woda destylowana dijodometan
Owensa-Wendta [323]	Dyspersyjna składowa SEP $\gamma_s^d = \frac{\gamma_g (\cos \theta_g + 1) - \gamma_w (\cos \theta_w + 1) \sqrt{\frac{\gamma_g^p}{\gamma_w^p}}}{2 \left(\sqrt{\gamma_g^d} - \sqrt{\frac{\gamma_g^p \gamma_w^d}{\gamma_w^p}} \right)}$ Polarna składowa SEP $(\gamma_s^p)^{1/2} = \frac{\gamma_w (\cos \theta_w + 1) - 2 \sqrt{\gamma_s^d \gamma_w^d}}{2 \sqrt{\gamma_w^p}}$	Dwie ciecze z wysoką składową polarną	Woda destylowana gliceryna
Wu [462]	$\gamma_i (\cos \theta_i + 1) = 4 \left(\frac{\gamma_s^d \gamma_i^d}{\gamma_i^d + \gamma_s^d} + \frac{\gamma_s^p \gamma_i^p}{\gamma_i^p + \gamma_s^p} \right)$	Dwie ciecze z wysoką składową polarną	Woda destylowana gliceryna

Analiza wyników i dyskusja

• Cegła ceramiczna

Na podstawie pomiarów kąta zwilżania cegły ceramicznej wodą, gliceryną i diiodometanem, obliczono wartości SEP wykorzystując dwie z czterech przytoczonych wcześniej metod – Fowkesa oraz Wu (Tabela 5.43).

Wartość SEP zależy od rodzaju preparatu i czasu, w którym odbył się pomiar. Dla standardowych próbek, wartość SEP (metoda Wu) była najwyższa i wynosiła na początku badania 94,43 mJ/m². Świadczy to o dużej zwilżalności cegły.

Najniższą wartość SEP uzyskano dla preparatu AAS – 19,58 mJ/m² przy cieczach pomiarowych – woda i gliceryna oraz 12,7 mJ/m² przy pomiarze wodą i diiodometanem. Po 40 minutach hydrofobowość spadła o 7–15%, podczas gdy cegła wzorcowa była całkowicie hydrofilowa. SEP obliczona metodą Fowkesa była dla wszystkich pomiarów niższa, niż SEP określona metodą Wu. Rozbieżność wyników uzasadniona jest zastosowaniem różnych cieczy pomiarowych, jak gliceryna i diiodometan, w wyniku czego uzyskano inne kąty zwilżania tymi cieczami.

Tabela 5.43. SEP cegły ceramicznej

Materiał	Statystyki opisowe	Metoda Wu		Metoda Fowkesa	
		Czas [min]			
		$t_1 = 0$	$t_2 = 40$	$t_1 = 0$	$t_2 = 40$
S	Średnia [mJ/m ²]	94,43	–	59,61	–
	s [mJ/m ²]	0,23	–	0,35	–
	n [%]	1,24	–	2,59	–
ŻMW	Średnia [mJ/m ²]	45,32	52,89	32,0	38,1
	s [mJ/m ²]	0,51	0,18	0,50	0,37
	n [%]	1,13	0,33	1,56	1,00
ŻMO	Średnia [mJ/m ²]	39,21	42,36	22,4	34,0
	s [mJ/m ²]	0,28	0,28	0,35	0,40
	n [%]	2,71	0,66	1,57	1,17
AAS	Średnia [mJ/m ²]	19,58	24,47	12,7	18,6
	s [mJ/m ²]	0,34	0,25	0,20	0,35
	n [%]	1,75	1,01	1,56	1,89

• Keramzytobeton

W następnej kolejności w Tabeli 5.44 przedstawiono SEP wyliczoną metodą Owensa-Wendta hydrofobizowanych keramzytobetonów. Maksymalne wartości odchylenia standardowego i współczynnika zmienności wynosiły odpowiednio $s = 1,24$ mJ/m² oraz $v = 2,14\%$.

Najmniejszą wartość swobodnej energii powierzchniowej (najsłabsze właściwości adhezyjne) otrzymano dla keramzytobetonu zhydrofobizowanego alkilo-alkoksy-siloksanem w rozpuszczalniku organicznym (16,23 mJ/m²). Ponadto można spostrzec, że we wszystkich przypadkach składowa dyspersyjna SEP (15,45–127,49 mJ/m²) sta-

nowi zdecydowanie większy udział w ogólnej wartości γ_s niż składowa polarna γ_s^p (0,05–4,17 mJ/m²). Rozważając zmiany w czasie (Tab. 5.44) zauważono, iż z upływem czasu (po 40 minutach) wartość składowej dyspersyjnej γ_s^d BK1 oraz wartość sumaryczna SEP rośnie o 11,5% w przypadku preparatu ŻMO, o 44% – ŻMW, o 120% – AAS.

Keramzytobetonu bez hydrofobizacji charakteryzują się bardzo dużą wartością SEP, co oznacza wysokie właściwości adhezyjne, nieodporność na wnikanie związków korozyjnych z wodą w strukturę porowatego materiału.

Wprowadzenie związków krzemooorganicznych w strefę przypowierzchniową betonu powoduje, w zależności od budowy chemicznej preparatów, redukcję SEP i napięcia powierzchniowego betonu. Ma to wpływ na ograniczenie wnikania substancji korozyjnych w strukturę betonu, a tym samym wpływa na jego trwałość.

Tabela 5.44. SEP i jej składowe hydrofobizowanego keramzytobetonu

Rodzaj betonu	Rodzaj preparatu	Składowa SEP						Całkowita SEP		
		dyspersyjna γ_s^d [mJ/m ²]			polarna γ_s^p [mJ/m ²]			γ_s [mJ/m ²]		
		$t_1=0$	$t_2=5$	$t_3=40$	$t_1=0$	$t_2=5$	$t_3=40$	$t_1=0$	$t_2=5$	$t_3=40$
BK1	S	104,41	130,26	80,55	3,75	2,32	13,02	108,16	132,58	93,57
	ŻMW	69,43	88,16	99,76	1,30	2,19	2,02	70,72	90,35	101,78
	ŻMO	80,55	85,48	90,11	0,60	0,47	0,39	81,16	85,95	90,50
	AAS	15,45	31,77	35,63	0,78	0,05	0,09	16,23	31,82	35,73
BK2	S	127,49	112,52	141,65	0,53	3,73	2,30	128,03	116,25	143,95
	ŻMW	32,11	40,97	101,18	0,05	0,03	0,17	32,16	41,00	101,35
	ŻMO	56,98	80,50	90,09	0,05	0,23	0,30	57,03	80,73	90,39
	AAS	27,25	28,53	31,70	0,15	0,17	0,16	32,16	28,70	31,86
BK3	S	92,08	172,59	190,59	4,17	0,11	0,19	96,25	172,70	190,78
	ŻMW	46,38	56,60	92,12	2,66	4,06	6,65	48,99	60,66	98,77
	ŻMO	73,68	94,32	100,83	1,23	1,15	2,01	74,91	95,47	102,84
	AAS	31,30	32,01	35,66	0,07	0,17	0,13	31,36	32,18	35,79

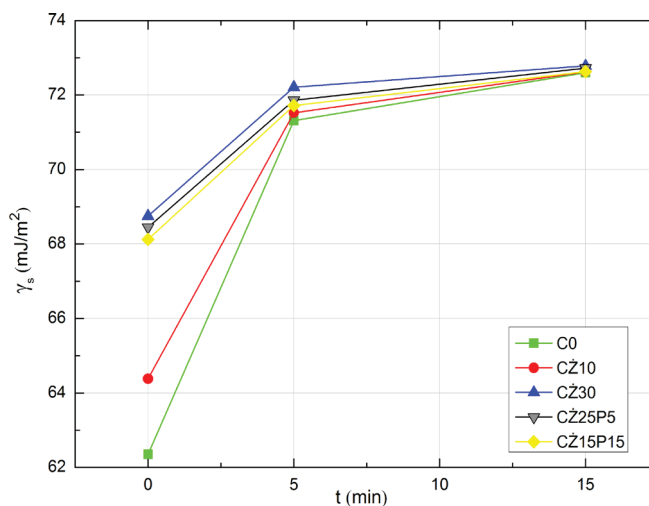
• Beton z odpadami

Na podstawie pomiarów kąta zwilżania betonów z odpadami przemysłowymi obliczono metodą Neumanna całkowitą wartość SEP (Tabela 5.45). Graficzną ilustrację całkowitej SEP zaprezentowano na Rys. 5.68.

Wartości SEP są porównywalne na każdym etapie pomiaru. Najniższe wartości SEP $\gamma_s = 62,35$ mJ/m² otrzymano dla betonu C0 bez odpadów, co oznacza najsłabsze właściwości adhezyjne spośród badanych betonów. Wszystkie powierzchnie betonowe charakteryzowały się wysoką zwilżalnością i dobrymi właściwościami adhezyjnymi.

Tabela 5.45. SEP betonów z odpadami

Materiał	Statystyki opisowe	Całkowita SEP γ_s [mJ/m ²]		
		$t_1 = 0$	$t_2 = 5$	$t_3 = 15$
C0	Średnia [mJ/m ²]	62,35	71,31	72,60
	s [mJ/m ²]	2,34	2,34	0,11
	n [%]	0,21	0,01	0,02
CŻ10	Średnia [mJ/m ²]	64,38	71,52	72,62
	s [mJ/m ²]	2,19	1,23	0,98
	n [%]	0,02	0,01	0,02
CŻ30	Średnia [mJ/m ²]	68,75	72,21	72,78
	s [mJ/m ²]	3,21	2,19	1,19
	n [%]	0,02	0,01	0,03
CŻ25P5	Średnia [mJ/m ²]	68,45	71,86	72,72
	s [mJ/m ²]	2,54	2,34	2,51
	n [%]	0,91	0,02	0,01
CŻ15P15	Średnia [mJ/m ²]	68,12	71,72	72,63
	s [mJ/m ²]	2,33	2,13	1,72
	n [%]	0,01	0,02	0,01



Rys. 5.68. SEP betonów z odpadami na początku badania, po 5 i 15 minutach

Na początku badania, SEP betonu wzorcowego była niższa o 9,3% od najwyższej wartości SEP betonu z dodatkiem 30% żużla. Wartości SEP wynikają z różnej porowatości betonów zależnej od zawartości żużla i piasku.

• **Beton UHPC z włóknami**

Obszerne opracowanie stanowią obliczenia SEP przeprowadzone dla siedmiu rodzajów betonu UHPC z włóknami [30]. Wyniki obliczeń SEP zestawiono w Tabeli 5.46 oraz 5.47.

Wartość SEP jest najwyższa i wynosi 76,23 mJ/m² dla SPC1 (z kruszywem granodiorytowym) i 75,16 mJ/m² dla SPC2 (z kruszywem granitowym) w przypadku betonu niehydrofobizowanego. Maksymalne wartości odchylenia standardowego i współczynnika zmienności wynosiły odpowiednio $s = 2,94$ mJ/m² oraz $v = 1,97\%$.

Tabela 5.46. SEP betonów UHPC obliczona na podstawie metody Neumanna i Owensa-Wendta po 0, 5 i 35 minutach

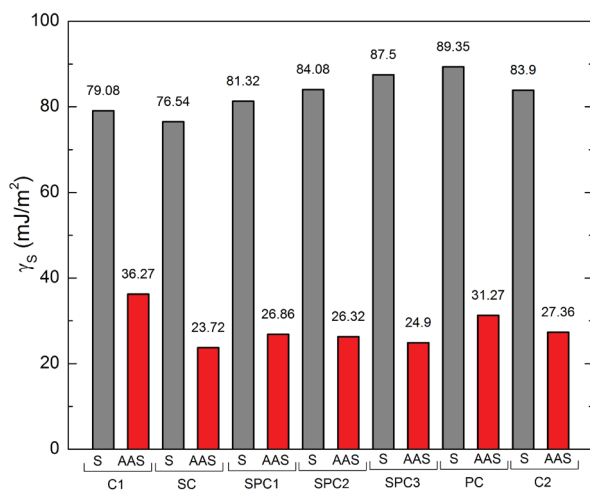
Rodzaj betonu	Rodzaj preparatu	Całkowita SEP γ_s [mJ/m ²]					
		Metoda Neumanna			Metoda Owensa-Wendta		
		$t_1=0$	$t_2=5$	$t_3=35$	$t_1=0$	$t_2=5$	$t_3=35$
C1	S	45,60	57,24	67,59	46,59	63,68	79,08
	ŻMW	33,30	34,43	34,87	32,08	38,70	46,63
	AAS	15,11	25,57	35,50	17,02	29,78	36,27
	ŻMO	12,23	23,18	24,10	12,96	32,54	28,92
SC	S	43,09	58,56	63,32	45,53	68,52	76,54
	ŻMW	31,70	33,18	38,12	33,10	37,71	42,47
	AAS	18,57	20,59	21,07	18,58	23,11	23,72
	ŻMO	25,52	34,56	43,27	28,29	37,21	43,86
SPC1	S	59,70	61,39	68,72	70,95	74,05	81,32
	ŻMW	33,18	37,37	39,06	32,96	40,16	42,68
	AAS	17,51	18,45	20,65	17,39	18,44	26,86
	ŻMO	34,25	36,06	39,72	35,58	38,22	40,42
SPC2	S	58,12	67,34	71,11	66,31	80,21	84,08
	ŻMW	31,12	34,06	38,93	31,18	35,31	39,21
	AAS	21,01	21,25	22,15	23,64	24,34	26,32
	ŻMO	36,75	44,38	46,58	38,10	46,54	49,03
SPC3	S	50,54	55,38	66,96	56,23	66,07	87,50
	ŻMW	27,50	32,75	38,12	27,42	37,07	42,47
	AAS	15,17	17,05	21,07	16,68	18,98	24,90
	ŻMO	36,19	40,04	43,15	40,83	45,96	48,92
PC	S	55,44	60,08	70,67	62,16	70,04	89,35
	ŻMW	22,64	33,18	36,56	23,43	36,88	38,96
	AAS	19,69	22,70	25,83	19,87	25,81	31,27
	ŻMO	21,97	22,46	33,18	22,60	25,49	35,22
C2	S	51,78	61,13	71,70	57,33	69,17	83,90
	ŻMW	21,55	32,68	33,37	21,87	34,47	36,71
	AAS	13,57	16,94	22,94	15,82	19,75	27,36
	ŻMO	13,68	14,95	22,76	14,14	15,50	27,12

Tabela 5.47. SEP betonów UHPC na podstawie metody Wu i Fowkesa po 0, 5 i 35 minutach

Rodzaj betonu	Rodzaj preparatu	Całkowita SEP γ_s [mJ/m ²]					
		Metoda Wu			Metoda Fowkesa		
		$t_1=0$	$t_2=5$	$t_3=35$	$t_1=0$	$t_2=5$	$t_3=35$
C1	S	61,96	75,04	89,91	46,2	63,1	76,9
	ŻMW	40,41	41,87	54,01	28,9	37,1	45,2
	AAS	21,30	34,53	37,10	16,3	29,2	35,7
	ŻMO	13,25	33,65	40,58	12,1	21,7	28,4
SC	S	47,21	78,84	81,41	45,0	67,9	75,5
	ŻMW	33,59	40,23	47,25	29,1	36,2	42,4
	AAS	22,53	23,87	24,15	17,5	22,3	23,6
	ŻMO	28,74	40,12	53,36	20,5	33,2	42,4
SPC1	S	76,23	78,95	90,14	69,6	72,4	81,2
	ŻMW	38,75	43,26	45,72	28,6	37,4	40,0
	AAS	20,14	21,36	27,85	16,4	20,5	23,4
	ŻMO	39,54	42,18	48,71	32,0	33,1	37,1
SPC2	S	75,16	88,56	93,12	64,5	75,1	83,3
	ŻMW	36,23	40,19	47,52	28,3	32,5	38,4
	AAS	23,97	24,89	27,29	22,6	23,7	25,7
	ŻMO	43,21	54,26	58,48	36,2	44,1	47,8
SPC3	S	63,23	69,85	92,32	54,4	61,3	75,5
	ŻMW	31,45	37,49	44,36	27,2	35,9	41,8
	AAS	17,32	19,26	23,95	15,8	17,3	22,6
	ŻMO	41,30	48,75	51,42	38,3	44,1	48,5
PC	S	71,36	78,21	93,26	58,8	69,1	81,0
	ŻMW	26,35	38,54	42,37	23,0	33,2	38,1
	AAS	22,39	25,96	28,41	19,0	24,1	30,7
	ŻMO	24,63	25,31	38,45	20,1	24,0	34,5
C2	S	57,36	80,25	94,15	52,6	68,6	83,9
	ŻMW	25,14	38,45	38,98	21,7	32,5	36,3
	AAS	16,95	19,63	28,30	15,2	19,0	24,2
	ŻMO	15,36	17,90	27,98	12,5	15,0	24,0

Beton referencyjny (C2) uzyskał najwyższą hydrofobowość za pomocą organicznego roztworu żywicy metylosilikonowej ($\gamma_s = 12,5$ mJ/m²). Beton o najwyższej zawartości włókien polipropylenowych (PC) charakteryzował się wartościami SEP wyższymi o około 20% w stosunku do betonu bez włókien (C2). Wskazuje to na jego większą zwilżalność, którą potwierdziły badania nasiąkliwości. Podobną zależność można zaobserwować w badaniach betonu z włóknami stalowymi. W zależności od zastosowanej metody, SEP betonu (C1) jest do 24% wyższa niż SEP betonu (SC) o 1% zawartości włókien stalowych.

Biorąc pod uwagę zmiany w czasie, zaobserwowano, że w miarę upływu czasu (po 5 i 35 minutach) wartość SEP ulega zwiększeniu.



Rys. 5.69. SEP betonów wzorcowych S oraz z preparatem AAS obliczona na podstawie metody Owensa-Wendta

W przypadku betonu zawierającego włókna stalowe i polipropylenowe zarówno z granodiorytowym, jak i granitowym kruszywem wartość SEP wzrosła: przed hydrofobizacją o 23–42%, a po około 15–46%. W pozostałych betonach bez włókien, wartość SEP wzrosła po 35 minutach: przed hydrofobizacją o 30–40%, a po hydrofobizacji około 45–70% (Tabela 5.46, 5.47).

W dalszej części przeanalizowano wpływ cykli mrożenia i odmrażania na wartości SEP betonów standardowych. Wartości SEP po 180 cyklach na początku badania i po 35 minutach przedstawiono w Tabeli 5.48. W tym przypadku maksymalne odchylenie standardowe i współczynnik zmienności wynosiły odpowiednio $s = 0,99$ mJ/m² oraz $v = 1,22\%$.

Tabela 5.48. SEP fibrobetonów UHPC po 180 cyklach mrożenia-odmrażania

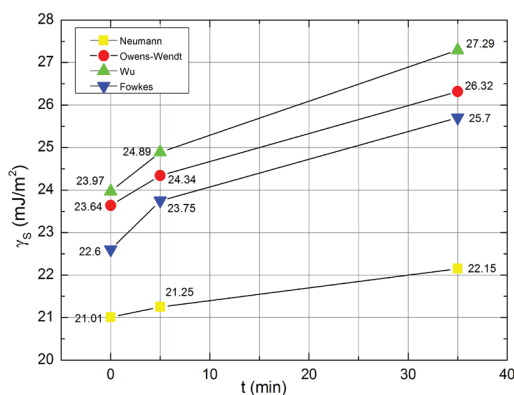
Rodzaj betonu	SEP γ_s [mJ/m ²]	
	$t_1 = 0$	$t_2 = 35$
C1	46,1	69,0
SC	50,6	68,5
SPC1	66,3	70,8
SPC2	62,2	71,7
SPC3	53,0	68,9
PC	57,7	71,9
C2	52,7	72,6

Po teście mrozoodporności, wszystkie wartości SEP były większe niż przed testem, maksymalnie o 15% (SC). Wyniki zinterpretowano na podstawie stosunku SEP przed i po cyklach mrożenia-odmrażania (Rys. 5.77 w Rozdziale 5.8.1).

Badania SEP powierzchni budowlanych zostały opisane między innymi w pracach Courarda i in. oraz Cappelletiego i in. [69, 98]. Najwyższa wartość SEP zapraw cementowych wynosiła $73,5 \text{ mJ/m}^2$. Podobne wyniki uzyskano w badaniach alkilo-alkoksy-siloksanem. Wielkość porów kapilarnych w betonie waha się w przedziale 10–1000 nm. Wodny roztwór z żywicy metylosilikonowej (ŻMW) ze względu na duży rozmiar cząsteczek molekularnych może jedynie pokryć powierzchnię uszczelniając ją. Wręcz przeciwnie, oligomery w postaci alkilo-alkoksy-silanów mogą wnikać w beton, ponieważ ich wielkość cząsteczkowa waha się od 1 nm do 2 nm, co również było zgodne z wynikami Tittarelli i Moriconi [430]. W pracy Stachewicz i in. [400] badano SEP powłoki poliwęglanowej, która wynosiła od 38 mJ/m^2 do 45 mJ/m^2 . Stwierdzono również, że topografia, chropowatość powierzchni wpływa na zmianę kąta zwilżania cieczy i SEP, co szeroko opisano w literaturze [420].

W pracy Courarda i in. [97] obliczono SEP zapraw cementowych z kruszywem wapiennym z różnymi domieszkami m.in. żużlem wielkopieczowym, superplastyfikatorem, preparatem modyfikującym lepkość – pokolimerem octanu winylu. Najbardziej skuteczną domieszką był kopolimer winylu, który spowodował niskie wartości swobodnej energii powierzchniowej, jednakże były one wyższe od wyników uzyskanych na mieszankach z domieszką polikarboksylianów. Pozostałe komponenty powodują niewielkie zmniejszenie SEP, w porównaniu z referencyjną mieszanką wody destylowanej i cementu. Martin [288] wyznaczył SEP innych materiałów, m.in.: wapień – $49,48 \text{ mJ/m}^2$, zaczyn cementowy z domieszką hydrofobową – $14,87 \text{ mJ/m}^2$, szkło – $43,39 \text{ mJ/m}^2$. Courard i Martin wykazali także, że zastosowanie oleju powoduje zwiększenie kąta zwilżania. W pracy [392] SEP betonów wysokiej wytrzymałości z zawartością włókna polipropylenowego od 0 do 2% wynosiła $89,7 \text{ mJ/m}^2$ dla betonu bez włókien oraz $110,5 \text{ mJ/m}^2$ betonu z 2% zawartością włókien. W miarę wzrostu zawartości włókien polipropylenowych w betonie jego właściwości adhezyjne rosną.

W dalszej kolejności na Rys. 5.70 przedstawiono wartości SEP betonu SPC2 w funkcji czasu obliczone czterema metodami.

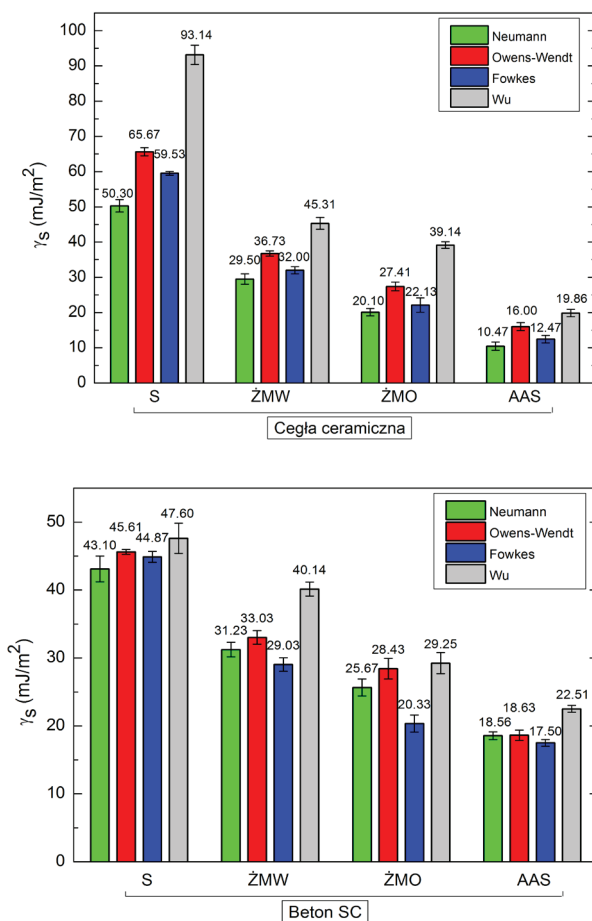


Rys. 5.70. SEP betonu SPC2 zhydrofobizowanego preparatem AAS

Na podstawie wyników w Tabelach 5.46 i 5.47 oraz na Rys. 5.70 stwierdzono, że uzyskano odmienne wyniki przy użyciu różnych metod obliczeniowych.

Najniższe wartości SEP uzyskano przy użyciu metody Neumanna, a największe wartości SEP metodą Wu. Wykresy przedstawiają również zmianę wartości SEP w czasie. Po upływie 35 minut od początku badania wszystkie wartości SEP rosną o około 10–13%. Jest to zgodne m.in. w wynikami badań Żenkiewicza [492].

W celu dokładniejszego zilustrowania występujących rozbieżności w wynikach uzyskanych poszczególnymi metodami na Rys. 5.71 przedstawiono wyniki SEP dla różnych materiałów rozpatrywanych w pracy.



Rys. 5.71. Porównanie SEP cegły ceramicznej oraz betonu wysokiej wytrzymałości z włóknami stalowymi przed i po hydrofobizacji

Na podstawie Rys. 5.71 stwierdzono, że uzyskano odmienne wyniki przy użyciu różnych metod obliczeniowych. Wyniki otrzymane przy pomocy metod wykorzystujących pary cieczy zależą od rodzaju tych cieczy.

Tabela 5.49. Odchylenie od średniej wartości SEP betonów UHPC

Rodzaj betonu	Rodzaj preparatu	Średnia SEP [mJ/m ²]	Odchylenie od średniej [%]			
			Metoda obliczania SEP			
			Neumanna	Owensa-Wendta	Fowkesa	Wu
C1	S	50,09	8,96	6,98	7,76	23,70
	ŻMW	33,67	1,11	4,73	14,17	20,01
	AAS	17,43	13,32	2,37	6,50	22,19
	ŻMO	12,64	3,21	2,57	4,23	4,87
SC	S	45,21	4,68	0,71	0,46	4,43
	ŻMW	31,87	0,54	3,85	8,70	5,39
	AAS	19,30	3,76	3,71	9,30	16,77
	ŻMO	25,76	0,94	9,81	20,43	11,56
SPC1	S	69,12	13,63	2,65	0,69	10,29
	ŻMW	33,37	0,58	1,24	14,30	16,11
	AAS	17,86	1,96	2,63	8,17	12,77
	ŻMO	35,34	3,09	0,67	9,46	11,88
SPC2	S	66,02	11,97	0,44	2,31	13,84
	ŻMW	31,71	1,85	1,66	10,75	14,26
	AAS	22,81	7,87	3,66	0,90	5,11
	ŻMO	38,57	4,71	1,21	6,13	12,04
SPC3	S	56,10	9,91	0,23	3,03	12,71
	ŻMW	28,39	3,14	3,43	4,20	10,77
	AAS	16,24	6,60	2,69	2,72	6,63
	ŻMO	39,16	7,57	4,28	2,18	5,48
PC	S	61,94	10,49	0,36	5,07	15,21
	ŻMW	23,86	5,09	1,78	3,58	10,46
	AAS	20,24	2,71	1,82	6,11	10,64
	ŻMO	22,33	1,59	1,23	9,97	10,32
C2	S	54,77	5,45	4,68	3,96	4,73
	ŻMW	22,57	4,50	3,08	3,83	11,41
	AAS	15,39	11,80	2,83	1,20	10,17
	ŻMO	13,92	1,72	1,58	10,20	10,34
Średnia [%]			5,46	2,75	6,44	11,57
Odchylenie standardowe s [%]			4,08	2,10	4,75	5,10

Dzięki zastosowaniu dwóch cieczy, wartości SEP są wyższe o około 7–20% niż w metodzie Neumanna wykorzystującej jedną ciecz. Wiąże się to z właściwym doбором drugiej cieczy pomiarowej, ponieważ kąty pomiędzy materiałem, a drugą cieczą w istotny sposób wpływają na wartości SEP. We wszystkich obliczanych w pracy przypadkach, najwyższe wartości SEP otrzymano przy użyciu metody Wu (do 35%, a w przypadku cegły wzorcowej 45%). Obliczone wartości SEP są różne i zależą od sposobu obliczeń i rodzaju cieczy pomiarowych. Można stwierdzić, że wyniki te są na ogół zgodne z wynikami innych badaczy [179, 383]. Jednakże w pracy Kopczyńskiej i in. [234] uzyskano odmienne

zależności niż w niniejszej pracy i w cytowanej powyżej literaturze. W pracy tej obliczono SEP różnych amorficznych i krystalicznych tworzyw polimerowych (polioksymetylen, kopolimeru styrenu/akrylonitrylu, polistyrenu, polietyleny i poliamidu). Porównano ze sobą trzy metody obliczeniowe SEP.

Nie można jednoznacznie określić, którą metodą autorzy uzyskali najniższe i najwyższe wartości SEP. Metoda Owensa-Wendta okazuje się być najbardziej wiarygodną metodą, gdyż uzyskane wyniki najmniej odbiegają od średniej arytmetycznej SEP. H. Kaczmarek i in. [213] wykazali, że wartości SEP powłok PCV uzyskane metodą Wu są największe, następnie Owensa-Wendta, a najmniejsze metodą Fowkesa. Podobne zależności można zaobserwować w obliczeniach przedstawionych w niniejszej pracy.

W celu sformułowania wniosków odnośnie wyboru najbardziej wiarygodnej metody obliczania SEP porowatych materiałów budowlanych przed i po hydrofobizacji autorka na podstawie Tab. 5.49 porównała ze sobą odchylenia od wartości średniej SEP, średnie odchylenia i odchylenie standardowe wyliczone dla czterech przyjętych w pracy metod. Analizie poddano SEP wybranych materiałów, tj. betonów UHPC bez/lub z włóknami stalowymi i/lub polipropylenowymi, cegły ceramicznej, keramzytobetonu.

Tabela 5.50. Odchylenie od średniej wartości SEP cegły ceramicznej i keramzytobetonów

Rodzaj betonu	Rodzaj preparatu	Średnia SEP [mJ/m ²]	Odchylenie od średniej [%]			
			Metoda obliczania SEP			
			Neumanna	Owensa-Wendta	Fowkesa	Wu
Cegła ceram.	S	67,16	25,10	2,21	11,36	38,71
	ŻMW	35,89	17,80	2,43	10,83	26,32
	AAS	14,70	28,80	8,85	15,17	35,11
	ŻMO	27,20	26,10	0,80	18,62	43,90
Średnia [%]			24,45	3,57	14,00	36,01
Odchylenie standardowe s [%]			4,70	3,59	3,69	7,40
BK1	S	107,97	6,08	0,18	5,03	11,41
	ŻMW	69,68	3,85	1,49	0,98	3,33
	AAS	16,23	5,74	0,02	5,13	13,15
	ŻMO	81,29	2,82	0,16	1,59	4,56
BK2	S	128,01	2,35	0,02	0,79	3,12
	ŻMW	32,04	6,34	0,37	3,25	9,24
	AAS	33,27	7,11	3,02	7,14	19,47
	ŻMO	57,26	5,69	0,40	3,94	10,03
Średnia [%]			5,01	0,71	3,48	9,29
Odchylenie standardowe s [%]			1,75	1,05	2,26	5,60

Dokładność jest podobna, do niektórych badań opisanych w literaturze [179]. Metoda Owensa-Wendta jest najczęściej zalecaną metodą obliczeń SEP powierzchni polimerowych, tworzyw sztucznych [358]. Przeprowadzone w pracy analizy potwierdziły możliwość wykorzystania tej metody w przypadku porowatych materiałów budowlanych przed i po hydrofobizacji.

Równie dokładną metodą obliczania SEP betonów wysokiej wytrzymałości jest metoda Neumanna (średnie odchylenie wynosiło 5,46%, odchylenie standardowe 4,08%). Odnosnie materiałów o większej porowatości niż fibrobetony wysokiej wytrzymałości, jak cegła ceramiczna i keramzytobeton, według analiz drugą poprawną i dokładną metodą obliczeń SEP jest metoda Fowkesa. Jednakże w przypadku keramzytobetonów odchylenie standardowe było większe w tej metodzie niż w metodzie Neumanna. Główną zaletą metody Neumanna jest możliwość stosowania tylko jednej cieczy, np. wody destylowanej, w celu określenia kąta zwilżania. Znacznie ogranicza to możliwość powstania błędów związanych z badaniami eksperymentalnymi, dostarczającymi danych wejściowych do dalszych obliczeń.

Autorka zauważyła, że błędy możliwe są nie tylko podczas pomiarów laboratoryjnych kąta zwilżania drugą cieczą pomiarową, ale również na etapie przyjmowania danych do obliczeń. Mianowicie, w literaturze można znaleźć różne wartości γ_l cieczy pomiarowej i jej składowych. Różne wartości składowych SEP można znaleźć nie tylko dla wody, ale też innych cieczy, np. dla przyjętych w pracy diiodometanu [2, 69, 199, 359, 495], czy gliceryny [69, 87, 355, 400]. Autorka szerzej poruszyła ten problem w podrozdziale 2.3.2 monografii. Należy zauważyć, że ma to wpływ na uzyskanie różnych wartości liczbowych przy obliczaniu SEP powierzchni materiałów. Jest to kolejną przyczyną rozbieżności wyników obliczeń w przypadku korzystania z kilku metod i różnych cieczy pomiarowych.

W przypadku metody Fowkesa wyniki są zbliżone do wyników otrzymanych metodą Owensa-Wendta na powierzchniach cegły ceramicznej i keramzytobetonów, ponieważ w sensie matematycznym metody te są zbliżone, jednakże odmienny jest przebieg obliczeń SEP. Należy zauważyć, że z względów bezpieczeństwa, że w metodzie Fowkesa do pomiarów kąta zwilżania wykorzystywany jest diiodometan, jako ciecz dyspersyjna. Jest to substancja toksyczna, trująca i w kontakcie z nią należy zastosować szczególne środki ochrony. Fakt ten w pewnym stopniu przemawia za stosowaniem metod równie dokładnych, ale wykorzystujących bezpieczne, ogólnodostępne ciecze jak woda, czy gliceryna.

Odnosnie największych rozbieżności uzyskanych metodą Wu, należy przypomnieć, że wykorzystuje ona skomplikowaną metodę średniej harmonicznej przy użyciu dwóch cieczy o dużej składowej polarnej, np. wody i gliceryny. Równanie wyprowadzone przez Wu przyjmuje postać równania z czterema niewiadomymi, które najczęściej rozwiązywane jest numerycznie. Ze względu na zbyt złożoną i skomplikowaną postać koncepcja Wu nie odegrała szczególnej roli w rozwoju badań nad zwilżalnością i SEP materiałów polimerowych, jak zauważył Żenkiewicz [492]. Autorka pracy potwierdziła brak przydatności tej metody również w pomiarach SEP porowatych materiałów budowlanych ze względu na zbyt duże odchylenie od średnich wartości SEP.

Żenkiewicz [492] oraz Samujło i Rudawska [364] stwierdzili, że metoda Owensa-Wendta pozwala na mniej pracochłonne i skomplikowane obliczenia przy wyznaczeniu SEP. Żenkiewicz [494] doszedł do wniosku, że wartości SEP uzyskane metodą Neumanna, przy użyciu wody jako cieczy pomiarowej, powinny być traktowane jako

wartości odniesienia, ponieważ metoda ta wymaga tylko jednej cieczy pomiarowej. Ma to istotne znaczenie przy obliczaniu SEP za pomocą innych metod np. Owensa-Wendta, Fowkesa czy vOCG, w których rośnie ryzyko związane z błędami pomiarowymi, gdyż kąt zwilżania w tych metodach należy określać dwoma lub trzema cieczami.

Jeszcze trudniejszą sytuację spotkać można, jeśli powierzchnia materiału będzie modyfikowana substancją chemiczną, w tym przypadku preparatem hydrofobizującym. W zależności od rodzaju modyfikacji zmienia się skład chemiczny, struktura, czy też chropowatość warstwy powierzchniowej, co powoduje zmiany oddziaływań międzyfazowych. Ma to kluczowe znaczenie przy obliczaniu wartości SEP przy użyciu poszczególnych metod. Z tych też względów przedmiotem analiz porównawczych wartości SEP mogą być jedynie wyniki uzyskane tą samą metodą i przy użyciu tych samych cieczy pomiarowych.

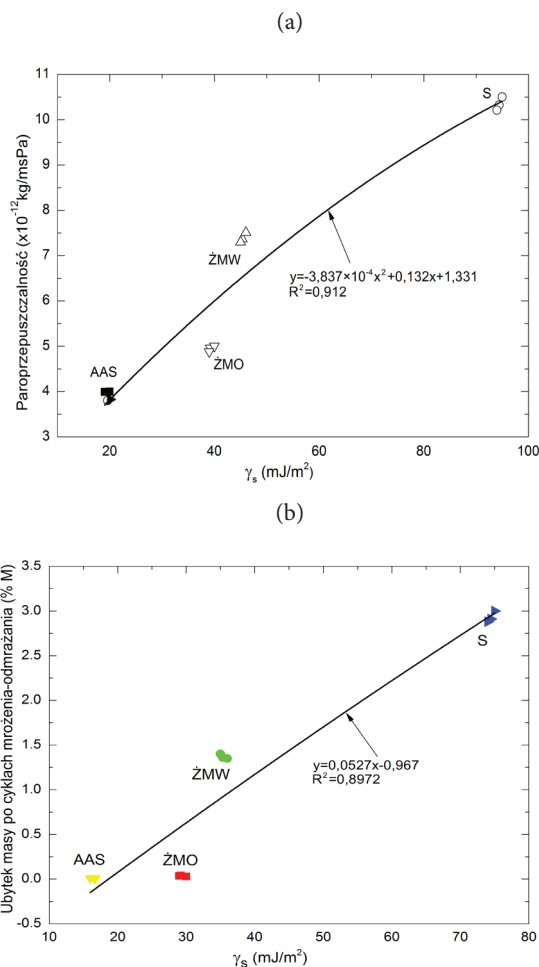
Na podstawie przeprowadzonych w pracy obliczeń i analiz oraz analizy literatury, do dalszych rozważań przyjęto metodę Owensa-Wendta dostarczającą najbardziej wiarogodnych wyników SEP hydrofobizowanych materiałów budowlanych. Wyznaczone wartości empiryczne SEP są podstawą do sformułowania zależności pomiędzy SEP a wynikami badań doświadczalnych, co też szczegółowo przedstawiono w Rozdziale 5.8.

5.8. Sformułowanie modelu matematyczno-eksperymentalnego hydrofobizowanych powierzchni budowlanych

5.8.1. Modele regresji liniowej z jedną lub dwoma zmiennymi wejściowymi

Z uwagi na większą możliwość wykorzystania wyników obliczeń SEP uzyskanych przy wykorzystaniu metody Owensa-Wendta wyznaczono modele matematyczno-eksperymentalne z jedną zmienną wejściową. Modele te w niniejszej pracy wyznaczono w postaci funkcji kwadratowych. Przy formułowaniu modeli matematyczno-eksperymentalnych nie rozpatrywano czynnika czasu, w związku z tym modele te mają charakter statyczny. Z uwagi na to, iż wartości SEP zmieniają się w czasie, w modelach przyjęto SEP wyliczone dla pomiarów dokonanych w czasie $t = 0$ s. Jakość dopasowania modeli do wyników eksperymentalnych oszacowano przez wyznaczenie współczynników determinacji R^2 . Wysokie wartości tego współczynnika potwierdzają bardzo dobre dopasowanie funkcji wielomianowych do danych doświadczalnych. Wartość SEP jest jednym z najważniejszych czynników, który określa właściwości adhezyjne materiału przed i po hydrofobizacji, jak również jest czynnikiem, który decyduje o skuteczności hydrofobizacji w ochronie przed korozją powierzchni budowlanych.

W pierwszej kolejności wyznaczono najprostsze modele matematyczno-eksperymentalne z jedną zmienną wejściową – swobodną energią powierzchniową. Przedstawiono zależności cech fizycznych materiałów budowlanych od ich właściwości adhezyjnych (SEP).



Rys. 5.72. Zależność pomiędzy SEP a przepuszczalnością pary wodnej (a) oraz ubytkiem masy po cyklach mrożenia – odmrażania (b) cegły ceramicznej

Zaobserwowano wpływ SEP na przepuszczalność pary wodnej w cegle ceramicznej. Rys. 5.72 przedstawia zastosowanie metody Owensa-Wendta do wyznaczenia krzywej drugiego stopnia, opisującej zależność przepuszczalności pary wodnej od swobodnej energii powierzchniowej. Wysoki współczynnik determinacji $R^2 = 0,912$ potwierdza istnienie silnej zależności pomiędzy tymi cechami.

Wyniki są wyraźnie pogrupowane w zależności od rodzaju hydrofobizacji. Najwyższe wartości SEP i przepuszczalności pary wodnej otrzymano dla cegły S, i oznaczają one dobrą zwilżalność i dyfuzję pary wodnej w tym materiale. Odmienne właściwości uzyskano dla cegły zhydrofobizowanej alkilo-alkoksy-silanami. W tym przypadku, stosunek SEP do przepuszczalności pary wodnej jest 2,62 raza mniejszy niż dla cegły wzor-

cowej. W pracy wykazano, że SEP pozostaje w ścisłych zależnościach z innymi cechami fizycznymi cegły ceramicznej przed i po hydrofobizacji. Jednym z przykładów takiej korelacji jest funkcja liniowa SEP obliczona metodą Owensa-Wendta i ubytku masy po cyklach mrożenia-odmrażania (Rys. 5.72).

W tym przypadku wyniki również są pogrupowane w zależności od rodzaju hydrofobizacji. Najlepszą ochronę przed wpływem cykli mrożenia i odmrażania zapewnił powierzchni ceramicznej alkilo-alkoksy-silan.

W Tabeli 5.51 zestawiono modele matematyczno-eksperymentalne z jedną zmienną wejściową – SEP cegły przed i po hydrofobizacji.

We wszystkich analizowanych wariantach zaobserwowano istotny wpływ samej hydrofobizacji oraz rodzaju preparatów na cechy fizyczne cegieł. W każdym przypadku najniższe wartości SEP oraz najniższą nasiąkliwość, paroprzepuszczalność, ubytek masy po badaniu mrozoodporności i krystalizacji soli uzyskano dla cegły zhydrofobizowanej alkilo-alkoksy-silanami (AAS).

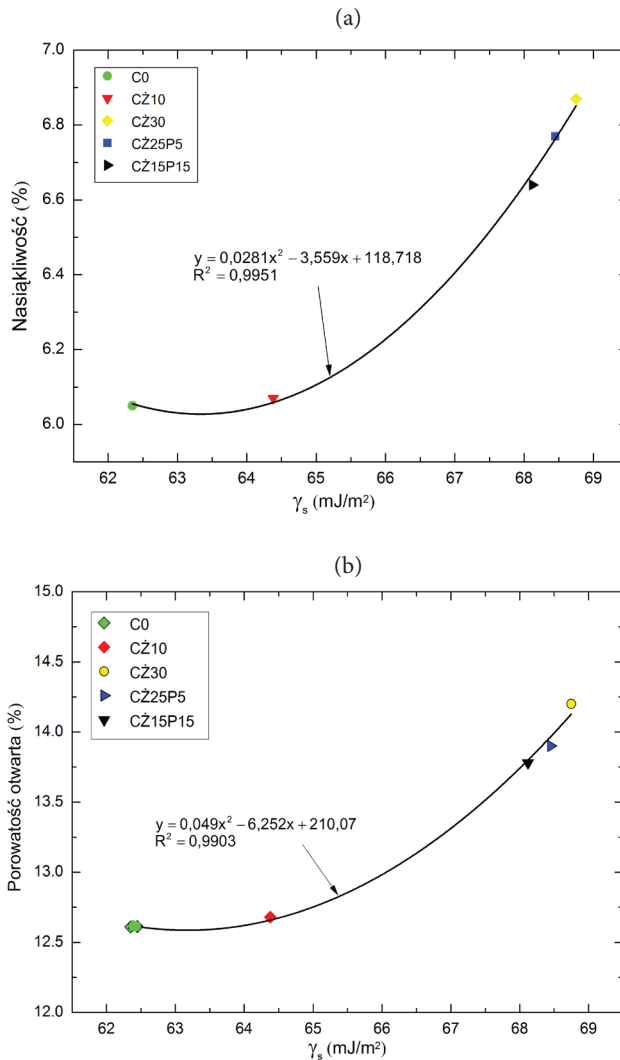
Tabela 5.51. Model matematyczno-eksperymentalny referencyjnych i hydrofobizowanych cegieł

Właściwość	Zależność od jednej zmiennej empirycznej $x - \gamma_s$	Współczynnik determinacji R^2
Nasiąkliwość [%]	$y = -0,0175x^2 + 3,299x - 48,1954$	0,8896
Paroprzepuszczalność [$\times 10^{-12}$ kg/msPa]	$y = 3,837x10^{-4}x^2 + 0,132x + 1,331$	0,9120
Ubytek masy po badaniu mrozoodporności [%]	$y = 0,0527x - 0,967$	0,8972
Ubytek masy po badaniu krystalizacji soli [%]	$y = 0,0524x - 1,2112$	0,9260

Najwyższe wartości wszystkich rozpatrywanych w pracy parametrów uzyskano dla cegieł wzorcowych. Właściwości adhezyjne cegły pozostają w ścisłej korelacji z wyżej wymienionymi cechami fizycznymi, o czym świadczą wysokie współczynniki determinacji R^2 . Inne analizowane w pracy materiały budowlane również charakteryzują się ścisłymi zależnościami pomiędzy SEP i ich parametrami fizycznymi.

Dla pięciu analizowanych betonów wysokiej wytrzymałości z odpadami przedstawiono korelację między całkowitą wartością SEP i nasiąkliwością oraz porowatością otwartą. Rys. 5.73 przedstawia zastosowanie metody Owensa-Wendta do obliczania krzywych opisujących zależność nasiąkliwości i porowatości otwartej od wartości SEP.

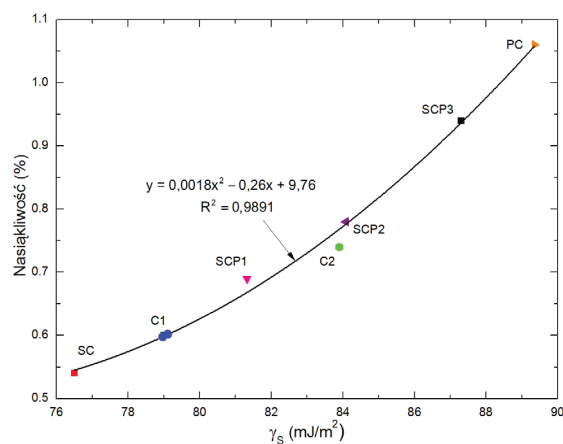
Najwyższe wartości SEP, nasiąkliwości i porowatości otwartej uzyskano dla betonu CŻ30 o najwyższej zawartości żużla paleniskowego, natomiast najniższe wartości wymienionych parametrów posiada beton C0 bez odpadów. Stwierdzono, że wartość SEP dokładnie odpowiada nasiąkliwości i porowatości w każdym okresie badania. Funkcje drugiego stopnia charakteryzują się dobrym dopasowaniem ponieważ współczynnik korelacji w pierwszym przypadku wynosi 0,9951 (Rys. 5.73a), a w drugim 0,9903 (Rys. 5.73b) przy stosunkowo niskich odchyleniach od krzywej.



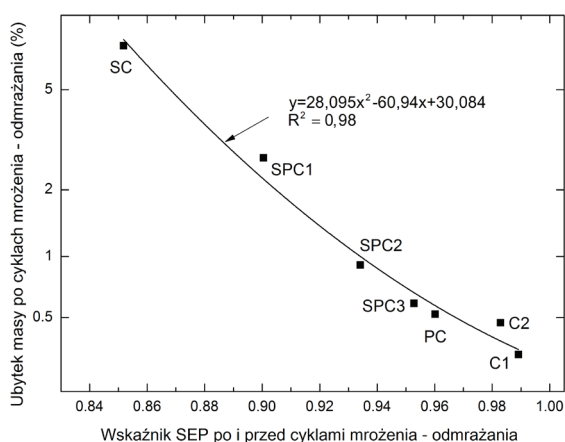
Rys. 5.73. Zależność pomiędzy SEP a nasiąkliwością (a) oraz porowatością otwartą (b) betonów

Najwyższe wartości SEP i nasiąkliwości uzyskano dla betonu PC o najwyższej zawartości włókien polipropylenowych, natomiast najniższe wartości SEP i nasiąkliwości zostały osiągnięte przez beton SC o najwyższej zawartości włókien stalowych. Stwierdzono, że wartość SEP dokładnie odpowiada nasiąkliwości w każdym okresie badania. Wielomian drugiego stopnia uzyskany metodą Owensa-Wendta charakteryzuje bardzo dobry współczynnik determinacji $R^2 = 0,989$.

Rys. 5.74 przedstawia związek pomiędzy nasiąkliwością i wartościami SEP obliczonymi metodą Owensa-Wendta dla wszystkich badanych standardowych fibrobetonów UHPC.



Rys. 5.74. Zależność pomiędzy SEP a nasiąkliwością fibrobetonów UHPC



Rys. 5.75. Zależność pomiędzy ubytkiem mas, a wskaźnikiem SEP po i przed cyklami mrożenia-odmrażania

Dla wszystkich fibrobetonów UHPC została ustalona korelacja między utratą masy i wskaźnikiem SEP przed i po badaniu mrozoodporności (Rys. 5.75). Zależność ta może być opisana równaniem: $y = 28,095x^2 - 60,94x + 30,084$, które charakteryzuje się doskonałym współczynnikiem determinacji $R^2 = 0,98$.

Wyniki dla betonu z 1% włókien stalowych (SC) były znacząco różne od pozostałych wyników. Beton ten charakteryzuje się najwyższym ubytkiem masy w teście mrozoodporności i najwyższą różnicą pomiędzy SEP przed i po badaniu. Stwierdzono, że włókna stalowe mają niekorzystny wpływ na odporność na korozję, przy czym beton bez włókien posiada największą odporność na mróz.

Proste modele matematyczno-eksperymentalne z jedną zmienną wejściową potwierdziły, że SEP może być miarą różnych cech fizycznych materiałów budowlanych,

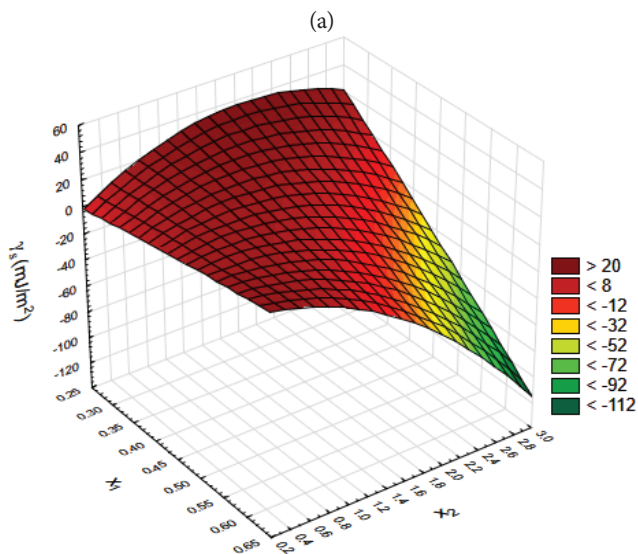
np. miarą porowatości, zwilżalności oraz mrozoodporności, a co za tym idzie nasiąkliwości betonu wysokiej wytrzymałości z materiałów odpadowych, takich jak żużel i piasek odlewniczy lub fibrobetonów wysokiej wytrzymałości z różną zawartością włókien. Istnienie tak silnych zależności pomiędzy tymi cechami pozwoli wyeliminować dodatkowe, długoterminowe badania laboratoryjne nasiąkliwości, porowatości, a zwłaszcza mrozoodporności.

W dalszej części pracy zaproponowano bardziej złożony model matematyczno-eksperymentalny z dwoma zmiennymi wejściowymi. Funkcje modelowe drugiego stopnia wyznaczono za pomocą programu Statistica metodą najmniejszych kwadratów. Złożone modele mają na celu lepsze zrozumienie właściwości adhezyjnych materiału po hydrofobizacji i jej wpływu na cechy fizyczne tego materiału.

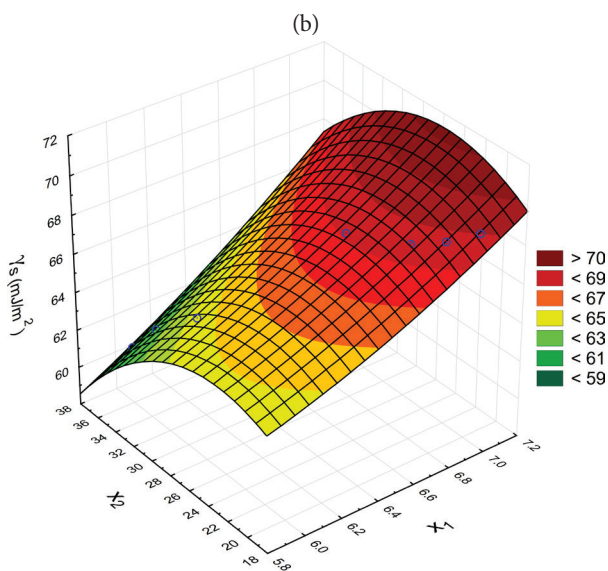
Przedstawione poniżej modele (Tabela 5.52 i Rys. 5.76–5.79) prezentują, w jakim stopniu cechy danego materiału wpływają na właściwości adhezyjne, a więc zwilżalność jego powierzchni, co pośrednio definiuje odporność korozyjną tego materiału.

Tabela 5.52. Model matematyczno-eksperymentalny z dwoma zmiennymi wejściowymi referencyjnych i hydrofobizowanych powierzchni budowlanych

Material	Zależność SEP (γ_s) od dwóch zmiennych wejściowych
UHPC – S UHPC – AAS	x_1 – nasiąkliwość, x_2 – ubytek masy po mrozoodporności
	$\gamma_s = 84,977x_1^2 - 11,606x_2^2 - 114,725x_1 + 74,009x_2 - 47,304x_1x_2 + 71,749$ $\gamma_s = -44,848x_1^2 - 13,438x_2^2 + 139,901x_1 + 87,848x_2 - 147,089x_1x_2 - 43,705$
UHPC – S UHPC – AAS	x_1 – ubytek masy po krystalizacji soli, x_2 – ubytek masy po mrozoodporności
	$\gamma_s = -1139,508x_1^2 - 0,3405x_2^2 + 139,281x_1 + 14,09x_2 + 71,69x_1x_2 + 38,609$ $\gamma_s = 115,334x_1^2 - 10,429x_2^2 + 83,794x_1 + 10,191x_2 + 71,328x_1x_2 + 16,484$
Cegła	x_1 – ubytek masy po mrozoodporności, x_2 – moduł dynamiczny po badaniu mrozoodporności
	$\gamma_s = -62,16x_1^2 - 272,02x_2^2 + 979,38x_1 + 1977,78x_2 - 269,12x_1x_2 - 3571,48$
Cegła	x_1 – ubytek masy po krystalizacji soli, x_2 – wskaźnik dyfuzji pary wodnej
	$\gamma_s = -8,434x_1^2 + 0,326x_2^2 + 336,62x_1 - 36,795x_2 - 4,611x_1x_2 + 1044,41$
BK1	x_1 – ubytek masy po mrozoodporności, x_2 – nasiąkliwość
	$\gamma_s = -1,108x_1^2 - 0,023x_2^2 + 7,075x_1 + 2,77x_2 - 1,067x_1x_2 - 9,689$
Beton z odpadami	x_1 – nasiąkliwość, x_2 – porowatość
	$\gamma_s = 0,188x_1^2 - 43,45x_2^2 - 1116,46x_1 + 669,051x_2 + 80,331x_1x_2 - 846,77$

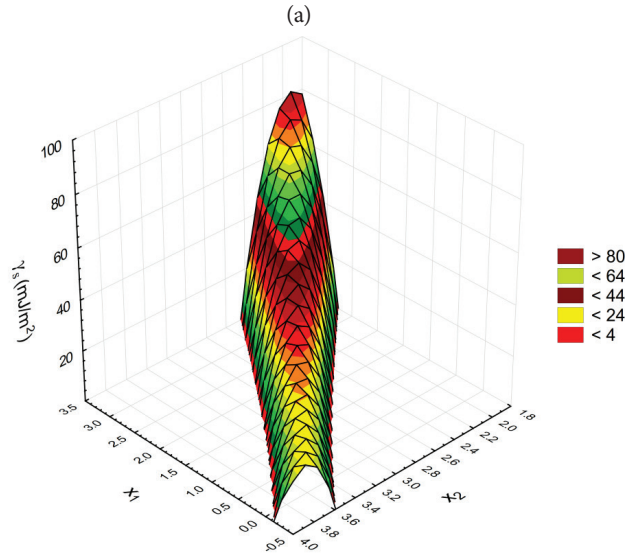


$$\gamma_s = -44,848x_1^2 - 13,438x_2^2 + 139,901x_1 + 87,848x_2 - 147,089x_1x_2 - 43,705$$

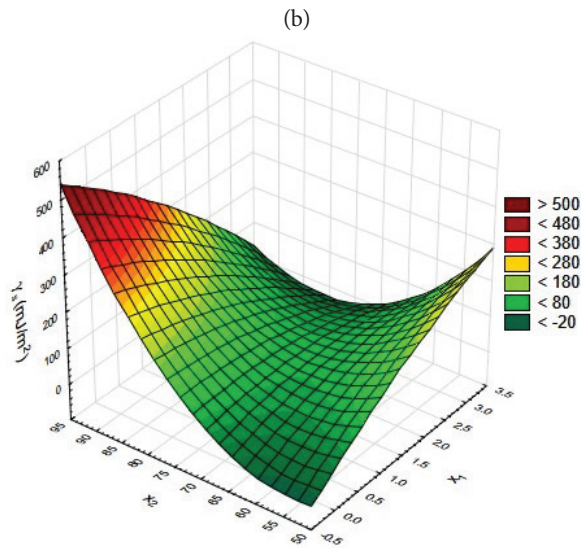


$$\gamma_s = 115,334x_1^2 - 10,429x_2^2 + 83,794x_1 + 10,191x_2 + 71,328x_1x_2 + 16,484$$

Rys. 5.76. Zależność SEP od: (a) nasiąkliwości i mrozoodporności, (b) odporności na krystalizację soli i mrozoodporności betonów hydrofobizowanych AAS

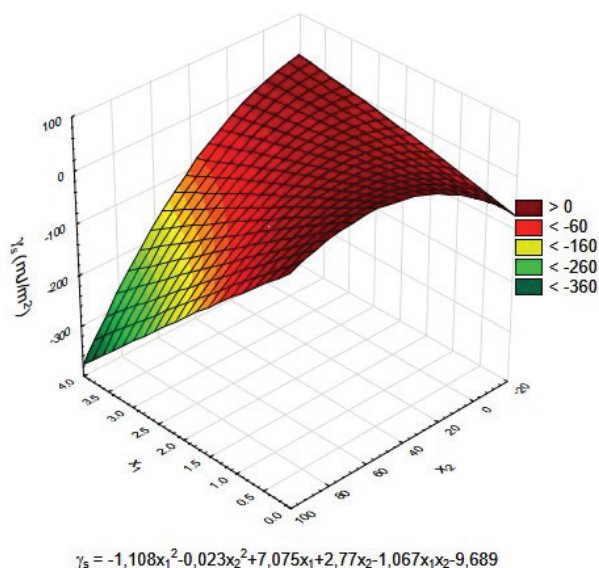


$$\gamma_s = -62,161x_1^2 - 272,018x_2^2 + 979,381x_1 + 1977,785x_2 - 269,118x_1x_2 - 3571,483$$

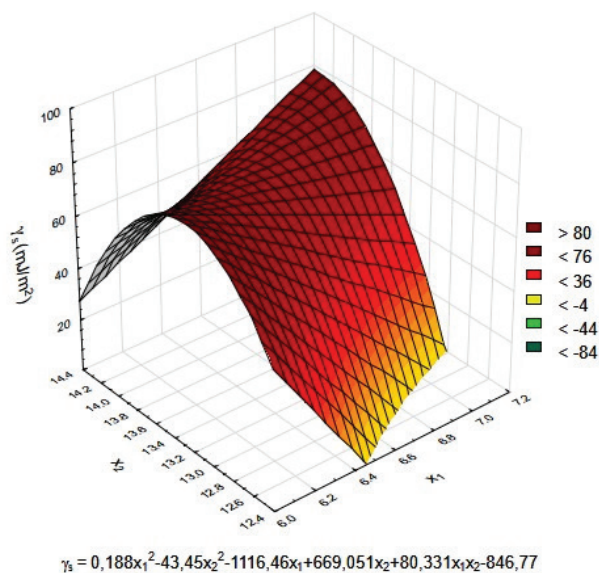


$$\gamma_s = -8,434x_1^2 + 0,326x_2^2 + 336,62x_1 - 36,795x_2 - 4,611x_1x_2 + 1044,41$$

Rys. 5.77. Zależność SEP od: (a) ubytku masy i modułu dynamicznego po badaniu mrozoodporności, (b) ubytku masy po badaniu krystalizacji soli i wskaźnika dyfuzji pary wodnej po 7 dniach cegieł przed i po hydrofobizacji



Rys. 5.78. Zależność SEP od ubytku masy po badaniu mrozoodporności i nasiąkliwości hydrofobizowanych keramzytobetonów BK1 (ŻMW, ŻMO, AAS)



Rys. 5.79. Zależność SEP od nasiąkliwości i porowatości wzorcowych betonów z odpadami (C0-CZ15P15)

Właściwości adhezyjne (SEP) pozostają w ścisłych zależnościach z innymi cechami materiału. Znajomość SEP może być więc przydatna nie tylko w praktyce przy wyborze odpowiedniego środka hydrofobizującego, ale także może stanowić podstawę do projektowania składu takich materiałów jak zaprawy, betony lekkie, zwykłe i wysokiej wytrzymałości.

5.8.2. Regresja logistyczna – iloraz szans

Regresja logistyczna to model matematyczny, który można zastosować w celu opisu wpływu jednej lub kilku zmiennych niezależnych na zmienną zależną o charakterze dychotomicznym (0 – nie występuje, 1 – występuje) [116, 187]. W modelu regresji logistycznej główne znaczenie mają wyestymowane wartości współczynnika regresji – $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$, stała regresji α i ich istotność statystyczna. W modelu regresji liniowej miarą wpływu zmiennych niezależnych na zależną stosowany jest współczynnik determinacji R^2 . W modelu regresji logistycznej nie ma możliwości oszacowania współczynnika determinacji, istnieje natomiast możliwość obliczenia tzw. ilorazu szans [116].

Iloraz szans, zwany również jako odds ratio, w skrócie OR, określa stosunek szansy wystąpienia jednego zdarzenia w danej grupie do wystąpienia tego samego zdarzenia w grupie porównywanej. Przy pomocy wskaźnika OR określa się, o ile większa lub mniejsza jest szansa wystąpienia zdarzenia, np: rozpad próbek pod wpływem mrozu w jednej grupie materiału w porównaniu do innej grupy np. po hydrofobizacji. Szansą natomiast nazywamy stosunek wystąpienia danego zdarzenia do jego niewystąpienia. Iloraz szans stanowi stosunek wielkości szansy w danej grupie w porównaniu do grupy odniesienia. Wówczas można uzyskać odpowiedź, która ze zmiennych niezależnych wpływa istotnie na wystąpienie zdarzenia. Należy znaleźć zbliżone do funkcji regresji powiązania prawdopodobieństwa wystąpienia jednego zjawiska z grupą zmiennych niezależnych, takich jak czas badania, rodzaj preparatu, ilość danego dodatku lub domieszki w betonie, itd.

Wzór na iloraz szans OR (odds ratio) ma postać:

$$OR_{AxB} = \frac{S(A)}{S(B)} = \frac{P(A)}{1 - P(A)} : \frac{P(B)}{1 - P(B)} \quad (5.8),$$

gdzie:

OR_{AxB} – iloraz szans (odds ratio), A – grupa A, B – grupa B, $P(A)$ – wystąpienie zdarzenia w grupie A, $P(B)$ – wystąpienie zdarzenia w grupie B, $S(A)$ – szansa wystąpienia zdarzenia w grupie A (stosunek wystąpienia zdarzenia do niewystąpienia zdarzenia), $S(B)$ – szansa wystąpienia zdarzenia w grupie B (stosunek wystąpienia zdarzenia do niewystąpienia zdarzenia).

Powyższy wzór odnosi się do przypadku porównywania dwóch grup pod względem wystąpienia danego zdarzenia. Wartość $1 - P(A)$ oznacza, że nie wystąpi dane zdarzenie w grupie. Iloraz pomiędzy wystąpieniem zdarzenia do nie wystąpienia zdarzenia w danej grupie nazywany jest szansą:

$$S(A) = \frac{P(A)}{1 - P(A)} \quad (5.9).$$

Interpretacja uzyskanego wyniku ilorazu szans jest następująca:

- $OR \approx 1$ – szansa wystąpienia zdarzenia w dwóch grupach jest zbliżona
- $OR < 1$ – w badanej grupie, w porównaniu do grupy odniesienia, szansa wystąpienia zdarzenia jest mniejsza
- $OR > 1$ – w badanej grupie, w porównaniu do grupy odniesienia, istnieje większa szansa wystąpienia zdarzenia.

Dla wyliczonego ilorazu szans wyznacza się przedział ufności (najczęściej z przyjęciem 95% prawdopodobieństwa). Przedział ufności określa wartość ilorazu szans w grupie na podstawie przeprowadzonego badania. Im więcej próbek przebadanych, tym przedział ufności jest węższy. Przedział ufności najczęściej określany jest mianem 95% CI (Confidence Interval).

Analiza wyników i dyskusja

Celem obliczeń OR ratio jest analiza czynników korozyjnych mających wpływ na wzrost ilorazu szans uszkodzenia lub ochrony powierzchni i struktury rozpatrywanych w pracy materiałów budowlanych.

Poniżej obliczono szansę uszkodzenia próbek wybranych materiałów budowlanych poddanych cyklom mrożenia-odmrażania.

Pierwszą grupę (A) stanowiły materiały wzorcowe bez zabezpieczenia hydrofobowego, drugą grupę (B) materiały po hydrofobizacji powierzchniowej, bądź w masie. Grupa (B) stanowiła tzw. grupę odniesienia, z wyjątkiem betonu zwykłego, co dokładniej omówiono poniżej.

Tok obliczeń zaprezentowano na przykładzie zapraw lekkich. Gdy w grupie 54 przebadanych próbek wzorcowych zapraw z keramzytem, perlitem i zeolitem, 21 uległo destrukcji podczas badania mrozoodporności, prawdopodobieństwo wystąpienia zjawiska dla grupy $P(A)$ wynosi $21/54 = 0,389$, stąd szansa uszkodzenia próbek w tej grupie zapraw wynosi $S(A) = 0,389 / (1 - 0,389) = 0,636$. Oznacza to, że prawie 64% próbek zostanie uszkodzonych podczas badania mrozoodporności.

Iloraz szans odnosi się do sytuacji, gdy uszkodzenie materiałów (występowanie danego zjawiska) badane jest w dwóch niezależnych grupach. Wyrażony jest on stosunkiem szansy uszkodzenia próbek w grupie A, czyli $S(A)$, do szansy uszkodzenia próbek w grupie odniesienia, czyli $S(B)$. W planie badawczym uwzględniono drugą grupę 54 próbek hydrofobizowanych zapraw. W grupie B korozji mrozowej uległo 10 próbek. Szansa uszkodzenia próbek w tej grupie zapraw wynosi $S(B) = 0,185 / (1 - 0,185) = 0,227$. W następnej kolejności obliczono iloraz szans ze wzoru: $OR_{AxB} = S(A) / S(B)$, który wynosi 2,802. Oznacza to, że szansa na uszkodzenie próbek przez mróz jest prawie 3 razy większa w grupie zapraw nie zabezpieczonych, niż w grupie zapraw hydrofobizowanych powierzchniowo.

W ilorazie szans przyjmuje się, że w liczniku zawsze jest wartość szansy tej grupy, w której zakłada się oddziaływanie eksperymentalne, a w mianowniku wartość szansy w grupie odniesienia. Taka sytuacja miała miejsce, w przypadku betonów zwykłych hy-

drofobizowanych w masie, gdzie zaobserwowano znaczne uszkodzenie betonów po hydrofobizacji $S(B) = 0,80$, niż przed tym zabiegiem $S(A) = 0,111$. Stąd podczas obliczania ilorazu szans, odwrotnie niż w pozostałych przypadkach, grupa A była grupą odniesienia. W związku z tym iloraz szans obliczono ze wzoru: $OR_{BxA} = S(B) / S(A)$.

W Tabeli 5.53 zestawiono informacje o przebadanych próbkach, szanse uszkodzenia próbek przez mróz i iloraz szans.

Tabela 5.53. Szansa i iloraz szans uszkodzenia materiałów w czasie cykli mrożenia-odmrażania

Rodzaj materiału	Rodzaj grupy	Ilość próbek			Szansa S(A) lub S(B)	Iloraz szans OR_{AxB}
		uszkodzonych	nieuszkodzonych	suma		
Zaprawy lekkie	A	21	33	54	0,636	2,802
	B	10	44	54	0,227	
Cegła	A	7	13	20	0,538	4,847
	B	3	27	30	0,111	
Beton zwykły	A	1	9	10	0,111	7,200
	B	8	10	18	0,800	
Fibrobeton UHPC	A	8	34	42	0,253	4,016
	B	5	79	84	0,063	

W przypadku cegły ceramicznej i fibrobetonów UHPC szansa na uszkodzenie próbek przez mróz jest odpowiednio prawie 5 i 4 razy większa w grupie cegieł i fibrobetonów referencyjnych, niż hydrofobizowanych powierzchniowo związkami krzemorganicznymi. W przypadku hydrofobizacji w masie betonów zwykłych sytuacja jest odwrotna. Szansa na uszkodzenie próbek betonu jest ponad 7 razy większa wśród betonów hydrofobizowanych domieszkami, niż betonów bez domieszki hydrofobizującej.

W następnej kolejności obliczono szansę skutecznego zabezpieczenia powierzchni budowlanych poprzez hydrofobizację (uzyskanie niezwilżalności w początkowym okresie kontaktu z wodą) w odniesieniu do ich własności adhezyjnych (SEP). Pierwszą grupę (A) stanowiły materiały bez zabezpieczenia hydrofobowego, grupę odniesienia (B) materiały po hydrofobizacji. Rozpatrywanym parametrem są wartości SEP.

Przyjmuje się, że materiał jest niezwilżalny, jeśli kąt zwilżania materiału wodą jest większy niż 90° . Do obliczeń SEP, jako metodę odniesienia przyjęto metodę Neumanna, ponieważ do wyznaczenia kąta zwilżania wystarczy jedna ciecz pomiarowa – woda destylowana. Wówczas wartość SEP dla takiego kąta wyliczona metodą Neumanna wynosi $29,24 \text{ mJ/m}^2$. W pracy na potrzeby analizy przyjęto, że materiał jest niezwilżalny, czyli jego własności adhezyjne są bardzo niskie, jeśli wartość SEP będzie mniejsza niż 29 mJ/m^2 .

Na podstawie wyników materiały uszeregowano w kolejności rosnącej szansy na uzyskanie niezwilżalności powierzchni materiałów poprzez ich hydrofobizację:

$$S_{(BK)} < S_{(Cegla)} < S_{(BZ)} < S_{(UHPC)} < S_{(CZP)} .$$

Najslabszą szansę na uzyskanie niezwilżalności mają keramzytobetony. Zaobserwowano, że szansa ta rośnie w miarę spadku porowatości i nasiąkliwości materiałów budowlanych.

W Tabeli 5.54 zestawiono wyniki obliczeń modelu regresji logistycznej – szansę wystąpienia zdarzenia.

Tabela 5.54. Szansa niezwilżalności powierzchni materiałów budowlanych po hydrofobizacji

Rodzaj materiału	Ilość próbek			Szansa S(A)
	$\gamma_s < 29$ [mJ/m ²]	$\gamma_s > 29$ [mJ/m ²]	suma	
Cegła	8	12	20	0,667
Keramzytobeton	6	14	20	0,428
Beton zwykły	10	10	20	1,0
Fibrobeton UHPC	84	42	126	2,003
Beton z odpadami	32	13	45	2,461

W celu porównania ze sobą niezwilżalności (SEP) poszczególnych materiałów budowlanych po hydrofobizacji, na podstawie wzoru (5.8) wyliczono iloraz szans, który w formie macierzy przedstawiono w Tabeli 5.55.

Największa szansa na skuteczne zabezpieczenie hydrofobowe (niezwilżalność) powierzchni występuje w betonach wysokiej wytrzymałości z żużlem paleniskowym i piaskiem odlewniczym oraz fibrobetonach wysokiej wytrzymałości z włóknami stalowymi i polipropylenowymi. Szansa ta jest ponad dwukrotnie wyższa niż w betonach zwykłych o w/c=0,45 oraz ponad pięciokrotnie wyższa niż w keramzytobetonach.

Tabela 5.55. Macierz ilorazu szans niezwilżalności hydrofobizowanych materiałów budowlanych

Iloraz szans OR_{AxB}	Cegła	Keramzytobeton	Beton zwykły	Fibrobeton UHPC	Beton z odpadami
Cegła	-	1,56	1,50	3,00	3,69
Keramzytobeton	1,56	-	2,34	4,68	5,75
Beton zwykły	1,50	2,34	-	2,00	2,46
Fibrobeton UHPC	3,00	4,68	2,00	-	1,23
Beton z odpadami	3,69	5,75	2,46	1,23	-

Cegła ceramiczna została ponad trzykrotnie mniej efektywnie zabezpieczona przed wodą, niż betony wysokiej wytrzymałości. Im materiał jest bardziej porowaty i nasiąkliwy, tym mniejsza szansa na uzyskanie wartości SEP < 29 mJ/m², a więc niezwilżalnej powierzchni poprzez jej hydrofobizację powierzchniową.

Analiza wyników SEP uzyskanych po hydrofobizacji materiałów wskazuje, że zastosowanie alkilo-alkoksy-siloksanów znacznie podnosi szansę na uzyskanie wartości SEP < 29 mJ/m² z wyjątkiem keramzytobetonów, gdzie najlepsze parametry SEP uzyskano

przy użyciu żywicy metylosilikonowej w rozpuszczalniku wodnym. Zastosowanie wielkocząsteczkowych żywic, w przypadku pozostałych materiałów, zmniejsza tę szansę w znacznym stopniu.

Cenną korzyścią z analizy uzyskanej na podstawie ilorazu szans jest możliwość dokładnej interpretacji skuteczności hydrofobizacji w porównaniu do innych materiałów. Zastosowaną metodą statystyczną można ocenić istotność wykonywania tego typu impregnacji i oszacować szanse jej powodzenia.

5.8.3. Praca adhezji

Dla wybranych powierzchni budowlanych wyznaczono pracę adhezji W_{sl} ze wzoru Dupré [131]:

$$W_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - \gamma_{sl} \quad (5.10),$$

gdzie:

γ_s – SEP ciała stałego [mJ/m²], γ_l – SEP cieczy [mJ/m²], γ_{sl} – SEP międzyfazowa (faz ciało stałe-ciecz) [mJ/m²].

Do obliczeń przyjęto następujące wartości: γ_s – SEP ciała stałego [mJ/m²] według obliczeń w rozdziale 5.7, SEP cieczy (wody destylowanej) $\gamma_l = 72,8$ [mJ/m²], γ_{sl} – SEP międzyfazowa obliczoną z równania Younga [132,250]:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s - \gamma_l \cos \theta_l \quad (4.11).$$

Po podstawieniu do wzoru Dupré uzyskujemy wzór Younga-Dupré [374]:

$$W_{sl} = \gamma_l (1 + \cos \theta_l) \quad (5.11).$$

Analiza wyników i dyskusja

Wyniki obliczeń pracy adhezji zestawiono w Tabeli 5.56.

Tabela 5.56. Praca adhezji powierzchni budowlanych

Rodzaj materiału	Praca adhezji W_{sl} [mJ/m ²]	Rodzaj materiału	Praca adhezji W_{sl} [mJ/m ²]
BK1	122,28	Cegła	155,16
BK1-ŻMW	68,42	C-ŻMW	89,48
BK1-ŻMO	36,12	C-ŻMO	87,98
BK1-AAS	41,46	C-AAS	45,10
C1	119,64	C0	137,31
C1-ŻMW	16,65	CŻ10	144,45
C1-AAS	6,71	CŻ30	151,80
C1-ŻMO	89,24	SC	91,22

Na podstawie badań i analiz Selvakumara i in. [374] ogólnie rzecz biorąc, praca adhezji na granicy faz ciało stałe-ciecz jest zależna od swobodnych energii (SEP) cieczy i pary, ciała stałego i pary oraz faz ciało stałe-ciecz. W pracy Kabana i in. [211] otrzymano pracę adhezji równą $98,3 \text{ mJ/m}^2$ w przypadku płytek węgla oraz $101,2 \text{ mJ/m}^2$ w przypadku płytek elektrografitu zwilżonych siarczanami. W pracy [200] policzono pracę adhezji różnorodnych powłok polimerowych, która wahała się w przedziale od $75,45$ do $133,76 \text{ mJ/m}^2$. Benali [46] i Lovorka [474] w swoich pracach na temat pracy adhezji polimerów uzyskali podobne wnioski. W innej pracy badano kąt zwilżania i pracę adhezji podłoża szklanego bez i z powłoką polimerową PE oraz piaskowanego podłoża szklanego. Uzyskano następujące wyniki $CA=120^\circ$, $W_{sl}=36,4 \text{ mJ/m}^2$ dla szkła bez powłoki, $CA=110^\circ$, $W_{sl}=47,9 \text{ mJ/m}^2$ dla szkła z powłoką PE oraz najmniejszą zwilżalność $CA=152^\circ$ i $W_{sl}=8,52 \text{ mJ/m}^2$ posiadało szkło piaskowane [374]. W pracy [418] badano mieszanki asfaltowe na kruszywie granitowym, wapiennym oraz andezytowym. Uzyskano pracę adhezji odpowiednio: $64,78$; $72,07$; 65 mJ/m^2 . W powyższych pracach, pomimo, iż dotyczących istotnie różniących się cechami materiałów, zaobserwowano, że im większa jest zwilżalność materiału (mniejszy kąt zwilżania), tym należy wykonać większą pracę, w celu rozłączenia analizowanych ciał.

W niniejszej pracy uzyskano rozbieżne wartości pracy adhezji w zależności od badanego materiału i uzyskanego kąta zwilżania wodą. Jednakże wnioski uzyskane z badań własnych są podobne do uzyskanych przez innych. Im materiał był bardziej hydrofobowy, tym kąt zwilżania większy, a praca adhezji mniejsza. Najmniejszą pracę adhezji ($6,71 \text{ mJ/m}^2$) wśród badanych materiałów otrzymano dla betonu UHPC C1 zhydrofobizowanego alkilo-alkoksy-siloksanem AAS.

6. Podsumowanie

W monografii zebrano rezultaty wynikające z wieloletnich badań autorki.

Podstawowym zadaniem wykonanych badań oraz analiz było pozyskanie i pogłębienie wiedzy mającej istotne znaczenie podczas wyboru i wykonywania zabiegu hydrofobizacji powierzchni budowlanych o różnych właściwościach i strukturach, coraz częściej stosowanego w różnorodnych konstrukcjach pracujących w środowiskach korozyjnych. W tym celu zrealizowano szereg badań eksperymentalnych związanych zarówno z określeniem charakterystyki badanych materiałów konstrukcyjnych, jak i z określeniem ich właściwości adhezyjnych przed i po hydrofobizacji. Oceniono skuteczność hydrofobizacji powierzchni materiałów budowlanych, takich jak cegła ceramiczna, beton wysokiej wytrzymałości z/lub bez włókien, beton zwykły, keramzytobeton, zaprawy lekkie.

W badaniach przyjęto możliwości wpływania na zmiany właściwości adhezyjnych materiałów budowlanych, mianowicie poprzez zastosowanie różnych związków krzemooorganicznych na powierzchni materiałów.

Wnioski wynikające z badań zaprezentowanych w pracy przedstawiają się następująco:

Efektywność hydrofobizacji w dużym stopniu zależy od właściwości fizycznych zabezpieczanej powierzchni – porowatości, szczelności, nasiąkliwości oraz rodzaju preparatu hydrofobizującego.

Różnica w skuteczności pomiędzy preparatami jest zauważalna, jednak hydrofobizacja roztworami wodnymi powoduje z reguły małe obniżenie nasiąkliwości zwłaszcza betonu, co związane jest z jego wysoką szczelnością. Żywica uzyskana z wielkocząsteczkowych silikonianów nie gwarantuje dobrego efektu hydrofobowego w dłuższym okresie z wyjątkiem betonów lekkich, co potwierdzono w badaniach.

Dodatkowo preparaty wodorozcieńczalne spowodowały osadzenie się żelu polisiloksanowego w warstwie przypowierzchniowej, znacznie zwężając przy tym światło kapilar. Preparat ten nie wnika w strukturę, zwłaszcza betonu, lecz uszczelnia pory przypowierzchniowe podłoża. Należy przypuszczać, że ograniczyło to możliwość swobodnego przemieszczania się krystalizującego lodu w strukturze betonu, powodując spadek wytrzymałości oraz znaczne ubytki masy betonów hydrofobizowanych silikonianami w stosunku do betonu wzorcowego. W wyniku penetracji wody przez nieszczelną powłokę i działania mrozu możliwe jest rozwarstwienie na styku podłoża i powłoki. Jeśli powłoka hydrofobowa niedostatecznie zabezpiecza podłoże przed wnikaniem wody np. z powodu niewytworzenia się molekularnej powłoki hydrofobowej lub z powodu uszkodzeń mechanicznych, rys, pęknięć hydrofobizacja może spowodować wzmożony proces destrukcji w stosunku do materiału nieimpregnowanego. Hydrofobizacja materiałów budowlanych powoduje przesunięcie strefy krystalizacji lodu w głąb materiału. Dlatego istotnym parametrem gwarantującym skuteczność hydrofobizacji jest przychepność powłok do podłoża.

Cienki film silikonowy uzyskany z preparatów na bazie LZO zapewnia skuteczność hydrofobizacji. Ze względu na małącząsteczkową strukturę w stanie wyjściowym preparat niskocząsteczkowy alkilo-alkoksy-siloksan wykazuje bardzo dobrą zdolność penetracji i reaguje chemicznie w betonie w obecności wilgoci atmosferycznej przechodząc w hydrofobową, odporną na działanie czynników atmosferycznych substancję czynną – polisiloksan. Autorka przychyliła się do opinii P. Łukowskiego [276], który potwierdził w swoich badaniach, że istotne znaczenie podczas tworzenia powłoki polimerowej ma geometria, budowa cząsteczki polimeru, a nie natura chemiczna związku polimeru, co też wykazano w niniejszej monografii.

Powłoki hydrofobowe wykazały dobrą paroprzepuszczalność. Zarówno próbki impregnowane, jak i wzorcowe uzyskały wilgotność porównywalną do tej, sprzed badania nasiąkliwości, chociaż procentowy spadek wilgotności jest najmniejszy w przypadku niskocząsteczkowego preparatu węglowodorowego. Na tej podstawie wnioskować można, że środki hydrofobizujące nie utrudniają dyfuzji pary wodnej z zaimpregnowanego materiału lub czynią to w małym stopniu.

Na podstawie wyników uzyskanych w toku realizacji badań, należy wskazać jednoznacznie największą efektywność hydrofobizacji betonu i cegły ceramicznej z zastosowaniem niskocząsteczkowego alkilo-alkoksy-siloksanu. W przypadku materiałów szerokoporowatych jak keramzytobeton najlepszą efektywność uzyskano przy użyciu wielkocząsteczkowych żywic metylosilikonowych.

Do najważniejszych osiągnięć naukowych należą wyniki prac nad skutecznością i odpornością na mróz i sole siarczanowe materiałów, które nie były dotychczas lub nie są często przedmiotem badań naukowych w tym zakresie. Do takich materiałów zaliczyć można keramzytobeton z osadami ściekowymi, zaprawy ciepłochronne z kruszywem lekkim, betony ultra wysokiej wytrzymałości bez/z włóknami stalowymi i polipropylenowymi, betony wysokiej wytrzymałości z materiałami odpadowymi, jak żużel ze spalania węgla i piasek odlewniczy. Dokonano również w szerokim zakresie analizy powszechnie stosowanego materiału jak cegła ceramiczna.

Metody hydrofobizacji, w wyniku prowadzonych badań własnych i analizy literatury, zweryfikowane zostały na elementach pochodzących z obiektów budowlanych i tym samym potwierdzona została ich przydatność w zastosowaniach praktycznych.

Właściwości adhezyjne określono za pomocą swobodnej energii powierzchniowej wyznaczonej czterema metodami, najczęściej stosowanymi w odniesieniu do ciał stałych, która jest najbardziej reprezentatywną cechą pozwalającą określić wpływ właściwości adhezyjnych na skuteczność hydrofobizacji.

Jednym z rezultatów pracy jest ocena przydatności i weryfikacja modeli empirycznych wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej hydrofobizowanych materiałów budowlanych oraz ustalenie korelacji pomiędzy określonymi doświadczalnie cechami materiałów, a swobodną energią powierzchniową.

Wykazano, że wartości SEP obliczone przy użyciu metody Wu odbiegają od średniej wartości uzyskanej innymi metodami. Wskazuje to na uzyskanie najmniej wiarygod-

nych wyników. Najbardziej wiarygodne wyniki uzyskuje się stosując metody Owensa-Wendta i Neumanna. Równie dokładną metodą obliczania SEP, jak metoda Owensa-Wendta jest metoda Neumanna. Główną zaletą tej metody jest możliwość stosowania tylko jednej cieczy pomiarowej w celu określenia kąta zwilżania. Ogranicza to błędy związane z badaniami eksperymentalnymi i obliczeniowymi.

Oryginalnym rezultatem o charakterze naukowym jest ustalenie korelacji pomiędzy SEP, a takimi cechami jak: nasiąkliwość, porowatość, paroprzepuszczalność, ubytek masy po badaniu mrozoodporności i teście zasolenia siarczanami. W nielicznych przypadkach uzyskano równania liniowe, a w przeważającej części równania drugiego stopnia. Uzyskano bardzo dobre dopasowanie wartości danych R^2 , większe niż 0,90. Z przekonaniem można stwierdzić, że zbudowane modele matematyczno-eksperymentalne wykazały zbieżność funkcji uzyskanych w trakcie modelowania z wynikami uzyskanymi w trakcie badań doświadczalnych.

W wielu przypadkach zastosowanie wyznaczonych równań, wyeliminuje wykonywanie długotrwałych badań doświadczalnych, w celu określenia cech adhezyjnych lub odporności na korozję hydrofobizowanych i niehydrofobizowanych materiałów budowlanych.

Zaprojektowano model regresji logistycznej – OR ratio, przy użyciu którego dokonano analizy czynników korozyjnych mających wpływ na wzrost ilorazu szans uszkodzenia lub ochrony powierzchni i struktury rozpatrywanych w pracy materiałów budowlanych. Obliczono także szansę skutecznego zabezpieczenia powierzchni budowlanych poprzez ich hydrofobizację, czyli uzyskanie niezwilżalności w początkowym okresie kontaktu z wodą, w odniesieniu do ich własności adhezyjnych (SEP).

Przeprowadzone prace studialne, badania oraz analizy stanowią istotny wkład w rozwój dyscypliny budownictwo, w poznanie, pogłębienie i uzupełnienie zagadnień dotyczących swobodnej energii powierzchniowej jako czynnika kształtującego skuteczność hydrofobizacji w ochronie konstrukcji budowlanych.

Można sądzić, że realizacja osiągnięć naukowo-badawczych opisanych w monografii umożliwi prawidłową, skuteczną hydrofobizację materiałów budowlanych eksploatowanych przez dłuższy czas pod względem stanu technicznego i odporności na korozję.

Porównanie wyników badań doświadczalnych oraz przeprowadzonych analiz obliczeniowych wraz z celami naukowymi stanowi podstawę do stwierdzenia, że cele badawcze zostały osiągnięte i zweryfikowane metodami naukowymi.

Wnioski i spostrzeżenia wynikające z przedstawionych w pracy badań sugerują potrzebę intensyfikacji prac badawczych, zwłaszcza w obszarze badań chropowatości powierzchni, przyczepności warstwy hydrofobowej, właściwości chemicznych powierzchni po hydrofobizacji zwłaszcza w środowisku korozyjnym.

Bibliografia

- [1] ACI Committee 306, *306R-10 Guide to Cold Weather Concreting*, 2010.
- [2] Adão M.H.V.C., Saramago B.J.V., Fernandes A.C., *Estimation of the Surface Properties of Styrene-Acrylonitrile Random Copolymers from Contact Angle Measurements*, „Journal of Colloid and Interface Science”, 1999, vol. 217, s. 94–106.
- [3] Afroughsabet V., Ozbakkaloglu T., *Mechanical and durability properties of high-strength concrete containing steel and polypropylene fibers*, „Construction and Building Materials”, 2015, vol. 94, s. 73–82.
- [4] Ahmed S.F.U., *Mechanical and Durability Properties of Mortars Modified with Combined Polymer and Supplementary Cementitious Materials*, „Journal of Materials in Civil Engineering”, 2011, vol. 23, s. 1311–1319.
- [5] Aitcin P.C., *The durability characteristics of high performance concrete: A review*, „Cement and Concrete Research”, 2003, vol. 25, s. 409–420.
- [6] Aldea C., Shah S., Karr A., *Permeability of cracked concrete*, „Materials and Structures”, 1999, vol. 32, s. 370–376.
- [7] Aldred J.M., Swaddiwudhipong S., Lee S.L., Wee T.H., *The effect of initial moisture content on water transport in concrete containing a hydrophobic admixture*, „Magazine of Concrete Research”, 2001, vol. 53, s. 127–134.
- [8] Allahvirdizadeh R., Rashetnia R., Dousti A., Shekarchi M., *Application of polymer concrete in repair of concrete structures*, A Literature Review, Proceeding of the 4nd International Conference on Concrete Repair, Dresden, Germany 2012, s. 435–444.
- [9] Almusallam A.A., Khan F.M., Dulaijan S.U., Al-Amoudi O.S.B., *Effectiveness of surface coatings in improving concrete durability*, „Cement Concrete and Composites”, 2003, vol. 25, s. 473–481.
- [10] Antonelli F., Cancelliere S., Lazzarini L., *Mineropetrographic characterisation of historic bricks in the Arsenal, Venice*, „Journal of Cultural Heritage”, 2002, vol. 3, s. 59–64.
- [11] ASTM C666/C666M, *Standard Test Method for Resistance of Concrete to Rapid Freezing and Thawing*, ASTM International, West Conshohocken, Philadelphia 2003, vol. 3, s. 1–6.
- [12] Atkinson A., Hearne J.A., *Mechanistic Model for the Durability of Concrete Barriers Exposed to Sulphate-Bearing Groundwaters*, MRS Proceeding 1989, vol. 176, s. 149.
- [13] Attanayake U., Liang X., Ng S., Aktan H., *Penetrating Sealants for Concrete Bridge Decks- Selection Procedure*, „Journal of Bridge Engineering”, 2006, vol. 11, s. 533–540.
- [14] Attard P., *Nanobubbles and the hydrophobic attraction*, „Journal of Colloid and Interface Science”, 2003, vol. 104, s. 75–91.
- [15] Baidakova M., Vul’ A., *New prospects and frontiers of nanodiamond clusters*, „Journal of Physics D: Applied Physics”, 2007, vol. 40, s. 6300–6311.
- [16] Baldan A., *Adhesion phenomena in bonded joints*, „International Journal of Adhesion and Adhesives”, 2012, vol. 38, s. 95–116.
- [17] Baltazar L., Santana J., Lopes B., Rodrigues P.M., Correia J.R., *Surface skin protection of concrete with silicate-based impregnations: Influence of the substrate roughness and moisture*, „Construction and Building Materials”, 2014, vol. 70, s. 191–200.
- [18] Bamoharram F.F., Heravi M.M., Saneinezhad S., Ayati A., *Synthesis of a nano organosilicon compound for building materials waterproofing, using hetero-polyacids as a green and eco-friendly catalyst*, „Progress in Organic Coatings”, 2013, vol. 76, s. 384–387.

- [19] Bandura L., Franus M., Panek R., Wozzuk A., Franus W., *Characterization of zeolites and their use as adsorbents of petroleum substances*, „Przemysł Chemiczny”, 2015, nr 94, s. 323–327.
- [20] Barnat-Hunek D., Szmygin B., *Na ratunek zabytkom. Hydrofobizacja murów*, „Builder”, 2006, nr 10.
- [21] Barnat-Hunek D., *Hydrofobizacja opoki wapnistej w obiektach zabytkowych Kazimierza Dolnego*, Monografie Wydziału Budownictwa i Architektury, Lublin 2010.
- [22] Barnat-Hunek D., Franus W., *Stan zachowania murów zabytkowego Spichlerza Ulanowskich w Kazimierzu Dolnym nad Wisłą*, Konferencja Naukowa „Postęp i Nowoczesność w Konserwacji Zabytków, Problemy i Perspektywy”, Politechnika Lubelska, Lublin 2005, s. 49–53.
- [23] Barnat-Hunek D., Góra J., Brzyski P., *Ocena skuteczności hydrofobizacji powierzchniowej betonu*, „Izolacje”, 2013, nr 6, s. 36–42.
- [24] Barnat-Hunek D., Iwanek A., *Badania nad hydrofobizacją zniszczonych murów ceglanych na przykładzie Pawilonu I Szpitala Tworowskiego w Pruszkowie*, „Wiadomości Konserwatorskie”, 2010, nr 28, s. 146–154.
- [25] Barnat-Hunek D., Iwanek A., *Analiza skuteczności hydrofobizacji powierzchniowej dachówki i cegły ceramicznej*, „Materiały Ceramiczne”, 2011, nr 63, s. 484–489.
- [26] Barnat-Hunek D., Klimek B., *Wpływ dodatku zeolitu na właściwości fizyko-mechaniczne tynków renowacyjnych*, „Barometr Regionalny. Analizy i prognozy”, 2015, vol. 2, nr 40, s. 119–122.
- [27] Barnat-Hunek D., Klimek B., Franus W., *Wpływ dodatku zeolitu na właściwości fizykochemiczne tynków renowacyjnych*, „Izolacje”, 2014, nr 9, s. 58–64.
- [28] Barnat-Hunek D., Smarzewski P., *Increased water repellence of ceramic buildings by hydrophobisation using high concentration of organic solvents*, „Energy and Buildings”, 2015, vol. 103, s. 249–260.
- [29] Barnat-Hunek D., Smarzewski P., *Surface free energy of hydrophobic coatings of hybrid-fiber-reinforced high-performance concrete*, „Materials in Tehnologije”, 2015, vol. 49, nr 6, s. 895–902.
- [30] Barnat-Hunek D., Smarzewski P., *Influence of hydrophobisation on surface free energy of hybrid fiber reinforced ultra-high performance concrete*, „Construction and Building Materials”, 2016, vol. 1, nr 102, s. 367–377.
- [31] Barnat-Hunek D., Smarzewski P., Łagód G., Suchorab Z., *Evaluation of the Contact Angle of Hydrophobised Lightweight-Aggregate Concrete with Sewage Sludge*, „Ecological Chemistry and Engineering S”, 2015, vol. 22, s. 625–635.
- [32] Barnat-Hunek D., Smarzewski P., Suchorab Z., *Effect of hydrophobisation on durability related properties of ceramic brick*, „Construction and Building Materials”, 2016, vol. 111, s. 275–285.
- [33] Barnat-Hunek D., Smarzewski P., Szafraniec M., *Ocena stanu technicznego komina murowanego i badania eksperymentalne cegły*, „Wiadomości Konserwatorskie”, 2015, nr 41, s. 7–19.
- [34] Barnat-Hunek D., Smarzewski P., Szafraniec M., *Hydrofobizowane zaprawy ciepłochronne z dodatkiem perlitu i keramzytu*, „Izolacje”, 2015, nr 2, s. 30–35.
- [35] Barnat-Hunek D., Suchorab Z., *Sondy powierzchniowe TDR w bezinwazyjnych pomiarach wilgoci obiektów zabytkowych*, „Karta Krakowska 2000 10 Lat Później”, Monografia 400, Seria Architektura, Politechnika Krakowska, Kraków 2011, s. 283–293.

- [36] Barnat-Hunek D., Szmygin B., *Ocena efektywności preparatów hydrofobowych w konserwacji zabytkowych ruin z kazimierskiego wapienia*, „Trwała Ruina. Problemy Adaptacji i Utrzymania”, Janowiec 8-10.06.2006, s. 175–183.
- [37] Barrer R.M., *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*, London, Academic Press 1978, s. 353.
- [38] Bartell F.E., Jenings H.Y., *Adhesion tension of liquids against strongly hydrophobic solids*, „Journal of Physical Chemistry A”, 1934, vol. 38 nr 4, s. 495.
- [39] Basheer L., Cleland D.J., Long A.E., *Protection provided by surface treatments against chloride induced corrosion*, „Materials and Structures”, 1998, vol. 31, s. 459–464.
- [40] Basheer L., Kropp J., Cleland D.J., *Assessment of the durability of concrete from its permeation properties: a review*, „Construction and Building Materials”, 2001, vol. 15, s. 93–103.
- [41] Basheer P.A.M., Basheer L., Cleland D.J., Long A.E., *Surface treatments for concrete: assessment methods and reported performance*, „Construction and Building Materials”, 1997, vol. 11, s. 413–429.
- [42] Bateni A., Susnar S.S., Amirfazli A., Neumann A.W., *Development of a New Methodology To Study Drop Shape and Surface Tension in Electric Fields*, „Langmuir”, 2004, vol. 20, nr 18, s. 7589–7597.
- [43] Bear J., Bachmat Y., *Introduction to Modeling of Transport Phenomena in Porous Media*, Springer Netherlands, Dordrecht 1990.
- [44] Beben D., Zee Manko Z., *Influence of selected hydrophobic agents on some properties of autoclaving cellular concrete (ACC)*, „Construction and Building Materials”, 2011, vol. 25, s. 282–287.
- [45] Behler K.D., Stravato A., Mochalin V., Korneva G., Yushin G., Gogotsi Y., *Nanodiamond-Polymer Composite Fibers and Coatings*, „ACS Nano”, 2009, vol. 3, s. 363–369.
- [46] Benali M., Gerbaud V., Hemati M., *Effect of operating conditions and physico-chemical properties on the wet granulation kinetics in high shear mixer*, „Powder Technology”, 2009, vol. 190, s. 160–169.
- [47] Bencardino F., Rizzuti L., Spadea G., Swamy R.N., *Experimental evaluation of fiber reinforced concrete fracture properties*, „Composites Part B: Engineering”, 2010, vol. 41, s. 17–24.
- [48] Beneš M., Štefan R., *Hygro-thermo-mechanical analysis of spalling in concrete walls at high temperatures as a moving boundary problem*, „International Journal of Heat and Mass Transfer”, 2015, vol. 85, s. 110–134.
- [49] Berke N.S., Bucher B.E., Denicola P.K., *Organofunctional Silane Inhibitor Surface Treatment for Mitigating corrosion of Steel in Concrete-Autopsy Result*, „Corrosion”, 2014, vol. 4336, s. 1–18.
- [50] Bezerra C.V., Meller da Silva L.H., Corrêa D.F., Rodrigues A.M.C., *A modeling study for moisture diffusivities and moisture transfer coefficients in drying of passion fruit peel*, „International Journal of Heat and Mass Transfer”, 2015, vol. 85, s. 750–755.
- [51] Bico J., Tordeux C., Quéré D., *Rough wetting*, „Europhysics Letters”, 2001, vol. 55, s. 214–220.
- [52] Binda L., Saisi A., Tiraboschi C., *Investigation procedures for the diagnosis of historic masonries*, „Construction and Building Materials”, 2000, vol. 14, s. 199–233.
- [53] Blaha M., *Plasters*, Grada Publishing, Prague 2004.
- [54] Blaha M., Bukovsky L., *Prevention and solution of moisture problems*, ERA Group, Brno 2004.

- [55] Blight G.E., *A study of four waterproofing systems for concrete*, „Magazine of Concrete Research”, 1991, vol. 43, s. 197–203.
- [56] Błaszczyszński T., *Modernizacja XIX-wiecznego komina przemysłowego*, „Przegląd Budowlany”, 2012, nr 83, s. 43–46.
- [57] Bobrowicz J., Czarnecki L., Giergiczny Z., *PN-EN 206 – Rok 2014*, VIII Konferencja Dni Betonu, Wisła 13-15 października 2014.
- [58] Bofeldt M., Nyman B., *Penetration Depth of Hydrophobic Impregnating Agents for Concrete*, Hydrophobe III – 3rd International Conference on Surface Technology with Water Repellent Agents, Aedificatio Publishers, 2001, s. 133–142.
- [59] Bohus S., Drochytka R., Taranza L., *Fly-Ash Usage in New Cement-Based Material for Concrete Waterproofing*, „Advanced Materials Research”, 2012, vol. 535–537, s. 1902–1906.
- [60] Borgia B.C., Bortolotti V., Camaiti M., Cerri F., Fantazzini P., Piacenti F., *Performance evolution of hydrophobic treatments for stone conservation investigated by MRI*, „Magnetic Resonance Imaging”, 2001, vol. 19, s. 513–516.
- [61] Borusiewicz W., *Konserwacja zabytków budownictwa murowanego*, Wydanie drugie, Wydawnictwo Arkady, Warszawa 1985.
- [62] Bouzoubaâa N., Fournier B., Golden D.M., *Mechanical Properties and Durability of Concrete made with HVFA Blended Cement Produced in a Cement Plant*, „Aci Materials Journal”, 2002, vol. 99, nr 6.
- [63] Building Research Establishment, *Construction Division, Concrete in aggressive ground*, Construction Division, BRE Bookshop 2005, s. 62.
- [64] Bunnell R., Hatcher D., *Waterproofing porous ceramic materials with ethylsiloxanol and article produced thereby*, US2726176 A, 1955.
- [65] Butt H.-J., Raiteri R., Milling A.J.(Ed.), *Surface Characterization Methods: Principles, Techniques, and Applications*, Marcel Dekker, New York 1999, s. 1–36.
- [66] Cabezas M.G., Bateni A., Montanero J.M., Neumann A.W., *A new dropshape methodology for surface tension measurement*, „Applied Surface Science”, 2004, vol. 238, s. 480–484.
- [67] Calliari I., Canal E., Cavazzoni S., Lazzarini L., *Roman bricks from the Lagoon of Venice: a chemical characterization with methods of multivariate analysis*, „Journal of Cultural Heritage”, 2001, vol. 2, s. 23–29.
- [68] Cano-Barrita P.F., Balcom B.J., Bremner T.W., MacMillan M.B., Langley W.S., *Moisture distribution in drying ordinary and high performance concrete cured in a simulated hot dry climate*, „Materials and Structures”, 2004, vol. 37, s. 522–531.
- [69] Cappelletti G., Ardizzone S., Meroni D., Soliveri G., Ceotto M., Biaggi C., et al., *Wettability of bare and fluorinated silanes: A combined approach based on surface free energy evaluations and dipole moment calculations*, „Journal of Colloid and Interface Science”, 2013, vol. 389, s. 284–291.
- [70] Carmeliet J., *Water Transport-Liquid and Vapour in Porous Materials: Understanding Physical Mechanisms and Effects from Hydrophobic Treatments*, Hydrophobe III - 3rd International Conference on Surface Technology with Water Repellent Agents, Aedificatio Publishers, 2001, vol. 178, s. 171–178.
- [71] Cassie A.B.D., Baxter S., *Wettability of porous surfaces*, „Transactions of the Faraday Society”, 1944, vol. 40, s. 546.
- [72] Cazabat A.M., Stuart M.A.C., *Dynamics of wetting: effects of surface roughness*, „Journal of Physical Chemistry A”, 1986, vol. 90, s. 5845–5849.

- [73] Cechova E., *The effect of linseed oil on the properties of lime-based restoration mortars*, 2009, rozprawa doktorska.
- [74] Chandra S., Xu A., *Influence of vegetable oils addition on portland cement mortar*, International congress 8th, Conference Proceedings, „Polymer Concrete”, 1995, s. 187–192.
- [75] Charola A.E., De Witte E., Littmann K., Wittmann F.H., *Conclusions from the Third International Conference on Surface Technology with Water Repellent Agents " Hydrophobe III" and Recommendations for Future Research*, Int. Zeitschrift Für Bauinstandsetz, Und Baudenkmalpfl 2002, vol. 83, s. 303–305.
- [76] Chemrouk M., *The Deteriorations of Reinforced Concrete and the Option of High Performances Reinforced Concrete*, „Procedia Engineering”, 2015, vol. 25, 713–724.
- [77] Chemrouk M., Hamrat M., *High Performance Concrete – Experimental Studies of the Material*, Proceedings of International Congress: „Challenges of Concrete Construction”, Dundee, Scotland 2002, vol. 1, s. 869–877.
- [78] Chen D., Du C., Feng X., Ouyang F., *An Elastoplastic Damage Constitutive Model for Cementitious Materials under Wet-Dry Cyclic Sulfate Attack*, „Mathematical Problems in Engineering”, 2013, vol. 2013, s. 1–7.
- [79] Chen J.Y., Zhang D., Zhang Y., Li G., *Computational studies of difference in binding modes of peptide and nonpeptide inhibitors to MDM2/MDMX based on molecular dynamics simulations*, „International Journal of Molecular Sciences”, 2012, vol. 13, s. 2176–2195.
- [80] Chen J.Y., Ummin O., Yu T., Qi Y.J., *Applications of Rayleigh Wave Detection Technique and Polymer Grouting Technology in Waterproof Construction*, „Applied Mechanics and Materials”, 2013, vol. 405–408, s. 748–754.
- [81] Chibowski E., Gonzalez-Caballero F., *Interpretation of contact angle hysteresis*, „Journal of Adhesion Science and Technology”, 1993, vol. 7, s. 1195–1209.
- [82] Chibowski E., Ontiveros-Ortega A., Perea-Carpio R., *On the interpretation of contact angle hysteresis*, „Journal of Adhesion Science and Technology”, 2002, vol. 16, s. 1367–1404.
- [83] Chibowski E., Terpiłowski K., *Contact Angle, Wettability and Adhesion*, vol. 6, K.L. Mittal (Ed.), Koninklijke Brill NV, Leiden 2009, s. 283.
- [84] Chindaprasirt P., Kanchanda P., Sathonsaowaphak A., Cao H.T., *Sulfate resistance of blended cements containing fly ash and rice husk ash*, „Construction and Building Materials”, 2007, vol. 21, s. 1356–1361.
- [85] Chmielewska B., Czarnecki L., *Ocena skuteczności modyfikacji zapraw żywicznych domieszkami silanowymi*, XLVII Konferencja Naukowa KILiW PAN I KN PZITB Problemy Naukowo-Badawcze Budownictwa, Krynica 2001, s. 285–292.
- [86] Chmielewski Ł., Gnat K., Barnat-Hunek D., *Na ratunek zabytkom. Cz. II Zasolenie i zawilgocenie murów z opoki wapnistej*, „Kalejdoskop Budowlany”, 2006, nr 2, s. 72–76.
- [87] Cho S.-G., Ko K.-C., *Surface free energy and optimizing time about hydrophobic coating of multi-walled carbon nanotubes under low pressure by glow plasma with toluene*, „Current Applied Physics”, 2011, vol. 11, s. 298–302.
- [88] Chowdhury A., Gillies A., McDonald P.J., Mulheron M., *Vapour phase application of hydrophobic coatings to cement-based materials*, „Magazine of Concrete Research”, 2001, vol. 53, s. 347–352.
- [89] Christodoulou C., Goodier C.I., Austin S.A., Webb J., Glass G.K., *Long-term performance of surface impregnation of reinforced concrete structures with silane*, „Construction and Building Materials”, 2013, vol. 48, s. 708–716.

- [90] Chung C.W., Shon C.S., Kim Y.S., *Chloride ion diffusivity of fly ash and silica fume concretes exposed to freeze-thaw cycles*, „Construction and Building Materials”, 2010, vol. 24, s. 1739–1745.
- [91] Chunxiang Q., Jianyun W., Ruixing W., Liang C., *Corrosion protection of cement-based building materials by surface deposition of CaCO₃ by Bacillus pasteurii*, „Materials Science and Engineering C”, 2009, vol. 29, s. 1273–1280.
- [92] Ciabach J., *Żywice i tworzywa sztuczne stosowane w konserwacji zabytków*, Wydawnictwo Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, 1998.
- [93] Collepardi M., *A state-of-the-art review on delayed ettringite attack on concrete*, „Cement Concrete and Composites”, 2003, vol. 25, s. 401–407.
- [94] Colombo I.G., Colombo M., Di Prisco M., *Tensile behavior of textile reinforced concrete subjected to freezing-thawing cycles in uncracked and cracked regimes*, „Cement and Concrete Research”, 2015, vol. 73, s. 169–183.
- [95] Comyn J., *Contact angles and adhesive bonding*, „International Journal of Adhesion and Adhesives”, 1992, vol. 12, s. 145–149.
- [96] Courard L., *Evaluation of thermodynamic properties of concrete substrates and cement slurries modified with admixtures*, „Materials and Structures”, 2002, vol. 35, s. 149–155.
- [97] Courard L., Michel F., Martin M., *The evaluation of the surface free energy of liquids and solids in concrete technology*, „Construction and Building Materials”, 2011, vol. 25, s. 260–266.
- [98] Courard L., Michel F., Perkowicz S., Garbacz A., *Effects of limestone fillers on surface free energy and electrical conductivity of the interstitial solution of cement mixes*, „Cement Concrete and Composites”, 2014, vol. 45, s. 111–116.
- [99] Cypryk M., Delczyk B., Pospiech P., Strzelec K., *Modyfikacje polimerów siloksanowych*, „Polimery”, 2007, nr 52, 7–8, s. 496–502.
- [100] Czarnecki L., Schorn H., *Nanomonitoring of Polymer Cement Concrete Microstructure/Untersuchung des Mikrogefüges von Polymer-Zement-Beton im Nanobereich*, „Restoration of Buildings and Monuments”, 2007, vol. 13, s. 141–151.
- [101] Czarnecki L., *Betony żywiczne*, Arkady, Warszawa 1982.
- [102] Czarnecki L., *Tendencies shaping the future of Concrete-Polymer Composites*, ASPIC 2009, Shanghai, China 2009, s. 29–30.
- [103] Czarnecki L., *Polymer concretes*, „Cement, Wapno, Beton”, 2010, vol. 15, nr 2, s. 63–85.
- [104] Czarnecki L., *Concrete-Polymer Composites C-PC – Reading with Understanding*, „International Journal for Restoration of Buildings and Monuments”, 2012, vol. 18, nr 3–4, s. 1–8.
- [105] Czarnecki L., *Sustainable Concrete: Is Nanotechnology the Future of Concrete Polymer Composites?*, „Advanced Materials Research”, 2013, vol. 687, s. 3–11.
- [106] Czarnecki L., Deja J., Flaga K., Jasiczak J., Kurdowski W., Małolepszy J., et al., *Mrozoodporność betonu w konstrukcjach mostowych*, VIII Ogólnopolska Konferencja Dni Betonu, 2014.
- [107] Czarnecki L., Emmons P.H., *Naprawa i Ochrona Konstrukcji Betonowych*, Polski Cement Sp. z o.o. Kraków 2002.
- [108] Czarnecki L., Kaproń M., *Definiowanie zrównoważonego budownictwa*, „Materiały Budowlane”, 2010, nr 1, s. 69–71.
- [109] Czarnecki L., Łukowski Ł., *Znaczenie powierzchni międzyfazowych w betonopodobnych kompozytach polimerowych*, I Konferencja Naukowa „Inżynieria Materiałowa”, Bydgoszcz, 1989, s. 97–114.

- [110] Czarnecki L., Łukowski P., *Polymers in concrete repairing according to EN 1504*, Proceeding of the ESPSC 2011, European Symposium on Polymers in Sustainable Construction, September 6–7th, Warsaw 2011, s. 103–104.
- [111] D'Agostino D., *Moisture dynamics in an historical masonry structure: The Cathedral of Lecce (South Italy)*, „Building and Environment”, 2013, vol. 63, s. 122–133.
- [112] Dabrowski M., Glinicki M.A., *Air void system parameters and frost resistance of air-entrained concrete containing calcareous fly ash*, „Drogi i Mosty”, 2013, vol. 12, s. 41–55.
- [113] Dai J., Akira Y., Wittmann F.H., Yokota H., Zhang P., *Water repellent surface impregnation for extension of service life of reinforced concrete structures in marine environments: The role of cracks*, „Cement Concrete and Composites”, 2010, vol. 32, s. 101–109.
- [114] Dang Y., Xie N., Kessel A., McVey E., Pace A., Shi X., *Accelerated laboratory evaluation of surface treatments for protecting concrete bridge decks from salt scaling*, *Construction and Building Materials*, 2014, vol. 55, s. 128–135.
- [115] Danielsson I., Lindman B., *The definition of microemulsion*, „Colloids and Surfaces”, 1981, vol. 3, s. 391–392.
- [116] Danieluk B., *Zastosowanie regresji logistycznej w badaniach eksperymentalnych*, „Psychologia Społeczna”, 2010, nr 5, s. 199–216.
- [117] Davis A.N., Morton S.A., Counce R.M., DePaoli D.W., Hu M.Z.-C., *Ionic strength effects on hexadecane contact angles on a gold-coated glass surface in ionic surfactant solutions*, „Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering”, 2003, vol. 221, s. 69–80.
- [118] Dawood E.T., Ramli M., *Development of high strength flowable mortar with hybrid fiber*, „Construction and Building Materials”, 2010, vol. 24, s. 1043–1050.
- [119] Dean S., Naik T., Kraus R., Ramme B., Chun Y.-M., *Decing Salt-Scaling Resistance: Laboratory and Field Evaluation of Concrete Containing up to 70 % Class C and Class F Fly Ash*, „Journal of ASTM International”, 2005, vol. 2, s. 11912.
- [120] Devries K.L., Adams D.O., *Mechanical testing of adhesive joints*, „Adhesion Science and Engineering”, 2002, s. 193–234.
- [121] Diamanti M.V., Brenna A., Bolzoni F., Berra M., Pastore T., Ormellese M., *Effect of polymer modified cementitious coatings on water and chloride permeability in concrete*, „Construction and Building Materials”, 2013, vol. 49, s. 720–728.
- [122] Domasłowski W., *Preventive Maintenance of Historic Buildings of Stone*, Wydawnictwo Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń 1993.
- [123] Domasłowski W., *Konserwacja murów ceglanych: badania i praktyka*, Ogólnopolska Konferencja w dniach 19–20 listopada 1999 r., Toruń 1999.
- [124] Domasłowski W., *Badania nad konserwacją obiektów murowanych (beton, cegła) w Obozie Zagłady Oświęcim-Brzezinka*, Wydawnictwo Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń 2000.
- [125] Domasłowski W., *Zasady konserwacji murów ceglanych i kamiennych detali architektonicznych*, „Ochrona Zabytków”, 2005, nr 1, s. 97–112.
- [126] Domasłowski W., Kęsy-Lewandowska M., Łukaszewicz J.W., *Badania nad konserwacją murów ceglanych*, 2 edycja, Wydawnictwo UMK, Toruń 2004.
- [127] Dondi M., Principi P., Raimondo M., Zanarini G., *Water vapour permeability of clay bricks*, „Construction and Building Materials”, 2003, vol. 17, s. 253–258.
- [128] Drelich J., Mittal K.L., *Atomic force microscopy in adhesion studies*, VSP, Utrecht Biggleswade 2005.

- [129] Dry C., *Three designs for the internal release of sealants, adhesives, and waterproofing chemicals into concrete to reduce permeability*, „Cement and Concrete Research”, 2000, vol. 30, s. 1969–1977.
- [130] Dubinin M.M., *Povierchnost i poristost adsorbentov*, Nauka, Moskwa 1970.
- [131] Dupré A., *Théorie mécanique de la Chaleur*, Gauthier-Villars, Paris 1869.
- [132] Ehrenstein G.W., *Handbuch Kunststoffverbindun – gstechnik*, Carl Hanser, München 2004.
- [133] Elbaum M., Lipson S.H., *How does a thin wetted film dry up?*, „Physical Review Letters”, 1994, vol. 72, s. 3562–3565.
- [134] Elbaum M., Schick M., *Application of the theory of dispersion forces to the surface melting of ice*, „Physical Review Letters”, 1991, vol. 66, s. 1713–1716.
- [135] Emery S.N.D., Charola A.E., *Coatings on Brick Masonry: Are they Protective or Can They Enhance Deterioration?*, „Journal of the American Institute for Conservation”, 2007, vol. 46, s. 39–52.
- [136] Evans I.S., *Salt crystallization and rock weathering*, „A review. Revue de Géomorphologie Dynamique”, vol. 4, nr 19, s. 153–177.
- [137] Extrand C.W., *A Thermodynamic Model for Contact Angle Hysteresis*, „Journal of Colloid and Interface Science”, 1998, vol. 207, s. 11–19.
- [138] Fagerlund G., *Studies of the destruction mechanism at freezing of porous materials: paper presented at Fondation française d'Études nordiques*, The 6th international congress on problems raised by frost action, Le Havre, April 23 to 25 1975, Stockholm Cementoch Betonginstitutet 1976.
- [139] Falchi L., Varin C., Toscano G., Zendri E., *Statistical analysis of the physical properties and durability of water-repellent mortars made with limestone cement, natural hydraulic lime and pozzolanalime*, „Construction and Building Materials”, 2015, vol. 78, s. 260–270.
- [140] Fassina V., Favaro M., Naccari A., Pigo M., *Evaluation of compatibility and durability of a hydraulic lime-based plaster applied on brick wall masonry of historical buildings affected by rising damp phenomena*, „Journal of Cultural Heritage”, 2002, vol. 3, s. 45–51.
- [141] Felekoğlu B., *A method for improving the early strength of pumice concrete blocks by using alkyl alkoxy silane (AAS)*, „Construction and Building Materials”, 2012, vol. 28, s. 305–310.
- [142] Felekoğlu B., Tosun K., Baradan B., *A comparative study on the flexural performance of plasma treated polypropylene fiber reinforced cementitious composites*, „Journal of Materials Processing Technology”, 2009, vol. 209, s. 5133–5144.
- [143] Feng D., Xu M., Wei W., *Analysis of the Influence of Cement Concrete Deck Moisture Content on the Bonding Performance of Waterproof Adhesion Layer*, „Journal of Highway and Transportation Research and Development” (English Ed.), 2014, vol. 8, s. 31–36.
- [144] Firoozi A.A., Taha M.R., *Nanotechnology in civil engineering*, „The Electronic Journal of Geotechnical Engineering”, 2014, vol. 19, s. 4673–4682.
- [145] Fitton M.D., Broughton J.G., *Variable modulus adhesives: an approach to optimised joint performance*, „International Journal of Adhesion and Adhesives”, 2005, vol. 25, s. 329–336.
- [146] Florjańczyk Z., Dębowski M., Chwojnowska E., Łokaj K., Ostrowska J., *Polimery syntetyczne i naturalne w nowoczesnych materiałach wielkocząsteczkowych. Cz. I. Polimery z surowców odnawialnych i nanokompozyty polimerowe*, „Polimery”, 2009, nr 54, s. 691–705.
- [147] Foraboschi P., Vanin A., *Experimental investigation on bricks from historical Venetian buildings subjected to moisture and salt crystallization*, „Engineering Failure Analysis”, 2014, vol. 45, s. 185–203.

- [148] Formia A., Tulliani J.M., Antonaci P., Sangermano M., *Epoxy monomers consolidant for lime plaster cured via a redox activated cationic polymerization*, „Journal of Cultural Heritage”, 2014, vol. 15, s. 595–601.
- [149] Fowkes F.M., *Acid-Base Interactions in Polymer Adhesion*, „Tribology Series 5”, 1981, vol. 7, s. 119–137.
- [150] Fowler D.W., *Polymers in concrete: a vision for the 21st century*, „Cement Concrete and Composites”, 1999, vol. 21, s. 449–452.
- [151] Franus M., Barnat-Hunek D., *Analysis of physical and mechanical properties of lightweight aggregate modified with sewage sludge*, „Proceeding ECOpole”, 2015, vol. 1, nr 9, s. 33–39.
- [152] Franus W., Barnat-Hunek D., *Przyczyny niszczenia zabytkowych budynków z opoki wapnistej w Kazimierzu Dolnym*, „Świat Kamienia”, 2005, nr 35, s. 32–34.
- [153] Franus W., Barnat-Hunek D., Klimek B., *Problematyka zawilgocenia i zasolenia murów z opoki wapnistej Zamku w Janowcu nad Wisłą*, „Trwała Ruina. Problemy Adaptacji i Utrzymania”, Janowiec 8–10.06.2006, s. 184–193.
- [154] Franzoni E., Bandini S., Graziani G., *Rising moisture, salts and electrokinetic effects in ancient masonries: From laboratory testing to on-site monitoring*, „Journal of Cultural Heritage”, 2014, vol. 15, s. 112–120.
- [155] Franzoni E., Pigino B., Pistolesi C., *Ethyl silicate for surface protection of concrete: Performance in comparison with other inorganic surface treatments*, „Cement Concrete and Composites”, 2013, vol. 44, s. 69–76.
- [156] Franzoni E., Sandrolini F., Bandini S., *An experimental fixture for continuous monitoring of electrical effects in moist masonry walls*, „Construction and Building Materials”, 2011, vol. 25, s. 2023–2029.
- [157] Frattolillo A., Giovinco G., Mascolo M.C., Vitale A., *Effects of hydrophobic treatment on thermophysical properties of lightweight mortars*, „Experimental Thermal and Fluid Science”, 2005, vol. 30, s. 27–35.
- [158] Fuerstenau D.W., Diao J., Hanson J.S., *Estimation of the distribution of surface sites and contact angles on coal particles from film flotation data*, „Energy & Fuels”, 1990, vol. 4, s. 34–37.
- [159] Garbacz A., Courard L., Kostana K., *Characterization of concrete surface roughness and its relation to adhesion in repair systems*, „Materials Characterization”, 2006, vol. 56, s. 281–289.
- [160] Garbacz A., Gorka M., Courard L., *Effect of concrete surface treatment on adhesion in repair systems*, „Magazine of Concrete Research”, 2005, vol. 57, s. 49–60.
- [161] Garbacz A., Sokołowska J.J., *Concrete-like polymer composites with fly ashes – Comparative study*, „Construction and Building Materials”, 2013, vol. 38, s. 689–699.
- [162] Garbalińska H., Bochenek M., *Wpływ podciągania kapilarnego na przewodność cieplną betonu komórkowego*, „Inżynieria i Budownictwo”, 2013, vol. 5, s. 260–262.
- [163] Garecki M., *Znaczenie diagnostyki w robotach izolacyjno – renowacyjnych budynków poddanych działaniu wilgoci*, „Renowacje i Zabytki”, 2005, nr 4, s. 127–137.
- [164] Gasewicz J., *Iniekcje przeciw wilgoci podciąganej kapilarnie*, „Materiały Budowlane”, 1999, nr 4, s. 122–123.
- [165] Gawin D., Kosny J., Desjarlais A., *Effect of Moisture on Thermal Performance and Energy Efficiency of Buildings with Lightweight Concrete Walls*, „Proceeding Summer Study on Energy Efficiency in Buildings Efficiency & Sustainability, 3.149–3.160”, Pacific Grove, California USA, 2000, s. 149–160.

- [166] Gebler S., Klieger P., *Effect of Fly Ash on the Air-Void Stability of Concrete*, „Proceeding 1st International Conference Use of Fly Ash, Silica Fume, Slag and Other Mineral Byproducts in Concrete”, V.M. Malhotra, ed. American Concrete Institute, 1983, vol. 79, s. 103–142.
- [167] Geih H., *Silicone resin based translucent coatings*, 10th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, June 27 – July 2 2004, Stockholm.
- [168] Van Gemert D., Czarnecki L., Maultzsch M., Schorn H., Beeldens A., Łukowski P., et al., *Cement concrete and concrete–polymer composites*, „Cement Concrete and Composites”, 2005, vol. 27, s. 926–933.
- [169] Gesser H.D., Krause P., *A demonstration of surface tension and contact angle*, „Journal of Chemical Education”, 2000, vol. 77, s. 58–59.
- [170] Giergiczyński Z., Garbacik A., Drożdż W., Baran T., *Nowa koncepcja kształtowania mrozoodporności betonu*, Ogólnopolska Konferencja Dni Betonu, Polski Cement, 2014, s. 659–667.
- [171] Gołębiowski J., *Ocena metod badania wytrzymałości złączy adhezyjnych zawierających folię polimerową*, „Polimery”, 2010, vol. 10, nr 43, s. 590–600.
- [172] Gołębiowski J., Żenkiewicz M., Lutomirski Z., *Doświadczalna weryfikacja niektórych elementów metody van Ossa-Gooda*, „Polimery”, 1999, vol. 3, nr 44, s. 212–217.
- [173] Gonçalves T.D., Pel L., Rodrigues J.D., *Influence of paints on drying and salt distribution processes in porous building materials*, „Construction and Building Materials”, 2009, vol. 23, s. 1751–1759.
- [174] Gummerson R.J., Hall C., Hoff W.D., *Water movement in porous building materials II. Hydraulic suction and sorptivity of brick and other masonry materials*, „Building and Environment”, 1980, vol. 15, s. 101–108.
- [175] Hamidian M., Shariati M., Arabnejad M.M.K., Sinaei H., *Assessment of high strength and light weight aggregate concrete properties using ultrasonic pulse velocity technique*, „International Journal of Physical Sciences”, 2011, vol. 6, s. 5261–5266.
- [176] Hassanizadeh S.M., Celia M.A., Dahle H.K., *Dynamic Effect in the Capillary Pressure-Saturation Relationship and its Impacts on Unsaturated Flow*, „Vadose Zone Journal”, 2002, vol. 1, s. 38–57.
- [177] Hay K.M., Dragila M.I., Liburdy J., *Theoretical model for the wetting of a rough surface*, „Journal of Colloid and Interface Science”, 2008, vol. 325, s. 472–477.
- [178] Haynes J.M., *Stereological analysis of pore structure*, „Matériaux de Construction”, 1973, vol. 6, s. 175–179.
- [179] Hejda F., Solar P., Kousal J., Soláček P., Kousal J., *Surface Free Energy Determination by Contact Angle Measurements—A Comparison of Various Approaches*, „WDS'10 Proceedings of Contributed Papers, Part III”, 2010, s. 25–30.
- [180] Helmuth R.A., *Discussion of the paper “Frost Action in Concrete” P. Nerenst*, „I Proceedings of the Fourth International Symposium Washington, vol. 2. NBS Monograph 43. National Bureau of Standards”, Washington DC 1962, s. 829–833.
- [181] Hodges C., *Measuring forces with the AFM: polymeric surfaces in liquids*, „Advances in Colloid and Interface Science”, 2002, vol. 99, s. 13–75.
- [182] Hoła J., Matkowski Z., *Przyczyny i skutki nadmiernego zawilgocenia murów ceglanych na przykładzie obiektów zabytkowych*, „Materiały Budowlane”, 2009, nr 3, s. 14–17.
- [183] Hoorfar M., Kurz M.A., Neumann A.W., *Evaluation of the surface tension measurement of axisymmetric drop shape analysis (ADSA) using a shape parameter*, „Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering”, 2005, vol. 260, s. 277–285.

- [184] Hoorfar M., Neumann A.W., *Axisymmetric drop shape analysis (adsa) for the determination of surface tension and contact angle*, „Journal of Adhesion”, 2004, vol. 80, s. 727–743.
- [185] Horgnies M., Chen J.J., *Superhydrophobic concrete surfaces with integrated microtexture*, „Cement Concrete and Composites”, 2014, vol. 52, s. 81–90.
- [186] Horgnies M., Willieme P., Gabet O., *Influence of the surface properties of concrete on the adhesion of coating: Characterization of the interface by peel test and FT-IR spectroscopy*, „Progress in Organic Coatings”, 2011, vol. 72, s. 360–379.
- [187] Hosmer D.W., Lemeshow S., *Applied Logistic Regression*, John Wiley & Sons, Hoboken, New York, USA 2000, s. 528.
- [188] Hosoda A., Matsuda Y., Kobayashi K., *Optimum Surface Protection System with Silane Type Water Repellents*, „Journal of Advanced Concrete Technology”, 2010, vol. 8, s. 291–302.
- [189] Hou P., Cheng X., Qian J., Shah S.P., *Effects and mechanisms of surface treatment of hardened cement-based materials with colloidal nano SiO₂ and its precursor*, „Construction and Building Materials”, 2014, vol. 53, s. 66–73.
- [190] Hou P., Cheng X., Qian J., Zhang R., Cao W., Shah S.P., *Characteristics of surface-treatment of nano-SiO₂ on the transport properties of hardened cement pastes with different water-to-cement ratios*, „Cement Concrete and Composites”, 2015, vol. 55, s. 26–33.
- [191] Huntsberger J., *Adhesion measurement of thin films, thick films and bulk coatings*, „Journal of Colloid and Interface Science”, 1979, vol. 72, s. 176.
- [192] Hurley S.A., *Impregnation of Reinforced and Prestressed Highway tructures Using hdrophobic poreling impregnants*, Department of Transport UK High way agency, 2003.
- [193] Ibrahim M., Al-Gahtani A.S., Maslehuddin M., Almusallam A.A., *Effectiveness of concrete surface treatment materials in reducing chloride-induced reinforcement corrosion*, „Construction and Building Materials”, 1997, vol. 11, s. 443–451.
- [194] *International Federation for Structural Concrete, Structural Concrete Textbook on behaviour, design and performance, Design of durable concrete structures*, 2009, „fib Bulletin” nr 53, vol. 3, s. 306.
- [195] Israelachvili J.N., *Adhesion forces between surfaces in liquids and condensable vapours*, „Surface Science Reports”, 1992, vol. 14, s. 109–159.
- [196] Issaadi N., Nouviaire A., Belarbi R., Mokhtar A.A., *Moisture characterization of cementitious material properties: Assessment of water vapor sorption isotherm and permeability variation with ages*, „Construction and Building Materials”, 2015, vol. 83, s. 237–247.
- [197] Janssen D., De Palma R., Verlaak S., Heremans P., Dehaen W., *Static solvent contact angle measurements, surface free energy and wettability determination of various self-assembled monolayers on silicon dioxide*, „Thin Solid Films”, 2006, vol. 515, s. 1433–1438.
- [198] Janssen H., Scheffler G.A., Plagge R., *Experimental study of dynamic effects in moisture transfer in building materials*, „International Journal of Heat and Mass Transfer”, 2016, vol. 98, s. 141–149.
- [199] Jańczuk B., Białopiotrowicz T., *Swobodna energia powierzchniowa niektórych polimerów*, „Polimery”, 1987, nr 32, s. 269–271.
- [200] Jarray A., Gerbaud V., Hémati V., *Prediction of solid–binder affinity in dry and aqueous systems: Work of adhesion approach vs. ideal tensile strength approach*, „Powder Technology”, 2015, vol. 271, s. 61–75.

- [201] Jasiczak J., Ślosarczyk A., Koput P., Kasprzyk M., *Ultradźwiękowe badania betonów wiaduktów drogowych w ocenie stopnia ich mrozoodporności*, Dni betonu: tradycja i nowoczesność, konferencja, Wisła 13–15 października 2014, Piotr Kijowski, Bożena Środa, Kraków: Stowarzyszenie Producentów Cementu, s. 861–870.
- [202] Jasięko J., Matkowski Z., *Zasolenie i zawilgocenie murów ceglanych w obiektach zabytkowych – diagnostyka, metodyka badań, techniki rehabilitacji*, „Wiadomości Konserwatorskie”, 2003, nr 14, s. 43–48.
- [203] Jasięko J., Mierzejewska O., Hamrol K., Misztal W., *Utrwalanie koron murów obiektów historycznych przeznaczonych do ekspozycji w formie trwałej ruiny*, „Wiadomości Konserwatorskie”, 2011, nr 30, s. 117–132.
- [204] Ji T., *Preliminary study on the water permeability and microstructure of concrete incorporating nano-SiO₂*, „Cement and Concrete Research”, 2005, vol. 35, s. 1943–1947.
- [205] Jin H., Wie J.J., Kim S.C., *Effect of Organoclays on the Properties of Polyurethane/Clay Nanocomposite Coatings*, „Journal of Applied Polymer Science”, 2010, vol. 117, s. 2090–2100.
- [206] Johansson P., Bok G., Ekstrand-Tobin A., *The effect of cyclic moisture and temperature on mould growth on wood compared to steady state conditions*, „Building and Environment”, 2013, vol. 65, s. 178–184.
- [207] Johansson-Selander A., Janz M., Silfwerbrand J., Trägårdh J., *Water Repellent Treatments: The importance of reaching a sufficient penetration depth*, „Concrete Under Severe Conditions, Two Volume Set”, CRC Press 2010, s. 1173–1179.
- [208] Johansson-Selander A., Trägårdh J., Silfwerbrand J., Janz M., *Preventing chloride ingress in concrete with water repellent treatments*, Chapter 136, „Concrete Under Severe Conditions, Two Volume Set”, CRC Press 2010, s. 1189–1194.
- [209] Jones M., Dhir R., Gill J., *Concrete surface treatment: Effect of exposure temperature on chloride diffusion resistance*, „Cement and Concrete Research”, 1995, vol. 25, s. 197–208.
- [210] Justnes H., *Low water permeability through hydrophobicity*, „SINTEF Building and Infrastructure”, 2008, vol. 1, s. 1–36.
- [211] Kaban I., Nowak R., Bruzda G., Xi L., Sobczak N., Eckert J., et al., *Wettability and work of adhesion of liquid sulfur on carbon materials for electrical energy storage applications*, „Carbon”, New York 2016, vol. 98, s. 702–707.
- [212] Kacperski M., *Nanokompozyty polimerowe*, „Polimery”, 2002 vol. 11–12, nr 47, s. 801–807.
- [213] Kaczmarek H., Kowalonek J., Szalla A., Sionkowska A., *Surface modification of thin polymeric films by air-plasma or UV-irradiation*, „Surface Science”, 2002, vol. 507, s. 883–888.
- [214] Kaesler K.H., *Forecast bright for polysiloxanes*, „Polymers Paint Colour Journal”, 2008, vol. 198, nr 4521.
- [215] Kamiński M., Maszczak M., *Remont komina żelbetowego wysokości 160 m w wyniku uszkodzeń powierzchni zewnętrznej*, „Materiały Budowlane”, 2014, nr 5, s. 55–59.
- [216] Kamiński M., Ubysz A., *Destrukcyjna żelbetowego komina przemysłowego spowodowana błędami technologii prac remontowych*, „Przegląd Budowlany”, 2012, nr 5, s. 55–58.
- [217] Karagol F., Demirboga R., Kaygusuz M.A., Yadollahi M.M., Polat R., *The influence of calcium nitrate as antifreeze admixture on the compressive strength of concrete exposed to low temperatures*, „Cold Regions Science and Technology”, 2013, vol. 89, s. 30–35.
- [218] Kardon J.B., *Polymer-Modified Concrete: Review*, „Journal of Materials in Civil Engineering”, 1997, vol. 9, s. 85–92.

- [219] Karoglou M., Bakolas A., Moropoulou A., Papapostolou A., *Effect of coatings on moisture and salt transfer phenomena of plasters*, „Construction and Building Materials”, 2013, vol. 48, s. 35–44.
- [220] Karoglou M., Moropoulou A., Giakoumaki A., Krokida M.K., *Capillary rise kinetics of some building materials*, „Journal of Colloid and Interface Science”, 2005, vol. 284 s. 260–264.
- [221] Karoglou M., Moropoulou A., Krokida M.K., Maroulis Z.B., *A powerful simulator for moisture transfer in buildings*, „Building and Environment”, 2007, vol. 42, s. 902–912.
- [222] Kaszyńska M., *Early age properties of high-strength/high-performance concrete*, „Cement Concrete and Composites”, 2002, vol. 24, s. 253–261.
- [223] Kaszyńska M., *Lekkie betony samozagęszczalne do konstrukcji mostowych*, „Nowoczesne Budownictwo Inżynieryjne”, 2009, nr 2, s. 68–72.
- [224] Kawakami M., Tokushige M., *Japan-environmentally conscious concrete*, CBM-CI Infrastructure International Workshop, Karachi, Pakistan 2004, s. 155–163.
- [225] Klein N.S., Bachmann J., Aguado A., Toralles-Carbonari B., *Evaluation of the wettability of mortar component granular materials through contact angle measurements*, „Cement and Concrete Research”, 2012, vol. 42, s. 1611–1620.
- [226] Klemm P., Chwieduk D., *Budownictwo ogólne: praca zbiorowa. Tom 2. Fizyka budowli*, Arkady, Warszawa 2005.
- [227] Klimek B., Barnat-Hunek D., Franus M., *Wpływ dodatku zeolitu na właściwości tynków do murów o wysokim stopniu zasolenia*, „Materiały Budowlane”, 2015, nr 11, s. 222–224.
- [228] Klisińska-Kopacz A., Tilova R., *Effect of hydrophobization treatment on the hydration of repair Roman cement mortars*, „Construction and Building Materials”, 2012, vol. 35, s. 735–740.
- [229] Kłopotowska A., *Wpływ wybranych związków krzemoorganicznych na właściwości geomechaniczne piaskowca szydłowieckiego*, Repozytorium Uniwersytetu Warszawskiego, Warszawa 2013.
- [230] Knapen E., *Microstructure formation in cement mortars modified with water-soluble polymers*, Ku Leuven 2007.
- [231] Knapen E., Beeldens A., Van Gemert D., *Water-soluble polymeric modifiers for cement mortar and concrete*, International Symposium Polymers in Concrete, 2–4 April 2006 Guimarães, Portugal 2006, s. 85–93.
- [232] Knapen E., Van Gemert D., *Cement hydration and microstructure formation in the presence of water-soluble polymers*, „Cement and Concrete Research”, 2009, vol.39, nr 1, s. 6–13.
- [233] Koniorczyk M., Konca P., Gawin D., *Salt Crystallization-Induced Damage of Cement Mortar Microstructure Investigated By Multi-Cycle Mercury Intrusion*, VIII International Conference on Fracture Mechanics of Concrete and Concrete Structures FraMCoS-8 J.G.M. Van Mier, G. Ruiz, C. Andrade, R.C. Yu and X.X. Zhang (Eds), 2012, s. 1–6.
- [234] Kopczyńska A., Ehrenstein G.W., *Napięcie powierzchniowe tworzyw polimerowych*, „Polimery”, 2007, nr 52, s. 666–678.
- [235] Krishnan S., Busnaina A.A., Rimai D.S., Demejo P., *The adhesion-induced deformation and the removal of submicrometer particles*, „Journal of Adhesion Science and Technology”, 1994, vol. 8, s. 1357–1370.
- [236] Król P., Byczyński Ł., *Wpływ budowy chemicznej kopolimerów poli(uretanowo-siloksanowych) na wartości swobodnej energii powierzchniowej powłok z nich otrzymany*, „Polimery”, 2008, vol. 11–12, t. 53, s. 808–816.

- [237] Król P., Lechowicz J.B., Król B., *Modelling the surface free energy parameters of polyurethane coats – Part 1. Solvent-based coats obtained from linear polyurethane elastomers*, „Colloid and Polymer Science”, 2013, vol. 291, s. 1031–1047.
- [238] Krzywobłocka-Laurów R., *ZUAT 15/VI.11 Preparaty do powierzchniowej hydrofobizacji materiałów budowlanych, części: 1–4*, ITB, Warszawa 2007.
- [239] Krzywobłocka-Laurów R., *Sprawozdanie z uczestnictwa w konferencji i „Hydrofobe II”*, in: Maszynopis, ITB, Warszawa 1998.
- [240] Krzywobłocka-Laurów R., *ZUAT 15/VI.11-1/00 Środki do powierzchniowej hydrofobizacji betonu*, ITB, Warszawa 2000.
- [241] Krzywobłocka-Laurów R., *ZUAT 15/VI.11-2/01 Preparaty do powierzchniowej hydrofobizacji wyrobów budowlanych. Część 2. Wyroby ceramiczne*, ITB, Warszawa 2001.
- [242] Krzywobłocka-Laurów R., *ZUAT 15/VI.11-3/03 Preparaty do powierzchniowej hydrofobizacji wyrobów budowlanych. Część 3. Kamienie budowlane*, ITB, Warszawa 2003.
- [243] Krzywobłocka-Laurów R., *Kompleksowa metoda oceny preparatów do hydrofobizacji. Sprawozdania z pracy badawczej nr NB-54/03, NB-54/04 i NB-54/05*, Maszynopisy, ITB, Warszawa 2007.
- [244] Kubik J., *Trwałość zabytków. Rozdział 7 – Utrata hydrofobowości powierzchni*, Opole 2005.
- [245] Kuczmaszewski J., *Niektóre problemy metodologiczne oceny właściwości adhezyjnych warstwy wierzchniej tworzyw*, „Polimery”, 2001, vol.11–12, t. 46, s. 792–798.
- [246] Kukielka J., Woszek A., Franus W., *Mieszanki mineralno-asfaltowe o obniżonej temperaturze produkcji z dodatkiem zeolitów*, „Budownictwo i Architektura”, 2014, vol. 4, nr 13, s. 161–168.
- [247] Kurdowski W., *Korozja chlorkowa betonu*, „Cement, Wapno, Beton”, 2002, vol. 7, nr 69, s. 56–60.
- [248] Kurdowski W., *The protective layer and decalcification of C-S-H in the mechanism of chloride corrosion of cement paste*, „Cement and Concrete Research”, 2004, vol. 34, s. 1555–1559.
- [249] Kurdowski W., Małolepszy J., *Wpływ rodzaju cementu na trwałość betonu*, „Cement, Wapno, Beton”, 1995, vol. 4, nr 5, s.162–168.
- [250] Kwok D.Y., Neumann A.W., *Contact angle measurement and contact angle interpretation*, „Advances in Colloid and Interface Science”, 1999, vol. 81, s. 167–249.
- [251] Kyzioł-Komosinska J., Rosik-Dulewska C., Franus M., Antoszczyszyn-Szpicka P., Czupioł J., Krzyżewska I., *Sorption Capacities of Natural and Synthetic Zeolites for Cu(II) Ions*, „Polish Journal of Environmental Studies”, 2015, vol. 24, s. 1111–1123.
- [252] Lanzón M., García-Ruiz P.A., *Evaluation of capillary water absorption in rendering mortars made with powdered waterproofing additives*, „Construction and Building Materials”, 2009, vol. 23, s. 3287–3291.
- [253] Lauer K.R., *Classification of concrete damage caused by chemical attack*, „Materials and Structures”, 1990, vol. 23, s. 223–229.
- [254] Lechman M., *Diagnostyka i utrzymanie kominów ceramicznych użytkowanych jako wieże antenowe*, „Materiały Budowlane”, 2014, nr 5, s. 24–25.
- [255] Leite F.L., Borato C.E., da Silva W.T.L., Herrmann P.S.P., Oliveira O.N., Mattoso L.H.C., *Atomic Force Spectroscopy on Poly(o-ethoxyaniline) Nanostructured Films: Sensing Nonspecific Interactions*, „Microscopy and Microanalysis”, 2007, vol. 13, s. 304–312.
- [256] Leite F.L., Bueno C.C., Da Róz A.L., Ziemath E.C., Oliveira O.N., *Theoretical Models for Surface Forces and Adhesion and Their Measurement Using Atomic Force Microscopy*, „International Journal of Molecular Sciences”, 2012, vol. 13, s. 12773–12856.

- [257] Leite F.L., de Oliveira Neto M., Paterno L.G., Ballesterio M.R.M., Polikarpov I., Mascarenhas Y.P., et al., *Nanoscale conformational ordering in polyanilines investigated by SAXS and AFM*, „Journal of Colloid and Interface Science”, 2007, vol. 316, s. 376–387.
- [258] Leite F.L., Riul A., Herrmann P.S.P., *Mapping of adhesion forces on soil minerals in air and water by atomic force spectroscopy (AFS)*, „Journal of Adhesion Science and Technology”, 2003, vol. 17, s. 2141–2156.
- [259] Li H., Xiao H., Yuan J., Ou J., *Microstructure of cement mortar with nanoparticles*, „Composites Part B: Engineering”, 2004, vol. 35, s. 185–189.
- [260] Li S., Li H., Wang X., Song Y., Liu Y., Jiang L., et al., *Super-Hydrophobicity of Large-Area Honeycomb-Like Aligned Carbon Nanotubes*, Journal of „Physical Chemistry B”, 2002, vol. 106, s. 9274–9276.
- [261] Li X., Li G., Wang L., Liu Y., *Preparation and Study on the Performance of Polymer-Modified Cement-Based Composite Insulation Materials*, „Applied Mechanics and Materials”, 2014, vol. 541–542, s. 57–60.
- [262] Lin J., Scott D., *Assessment of Significances of Building Failure Induced by Foundation Failure: Facade Failure, and Moisture Problem*, American Society of Civil Engineers, Reston, VA 2006, s. 1–13.
- [263] Litvan G.G., *Waterproofing of parking garage structures with sealers and membranes: The Canadian experience*, „Construction and Building Materials”, 1996, vol. 10, s. 95–100.
- [264] Liu H., Nagano K., *Numerical simulation of an open sorption thermal energy storage system using composite sorbents built into a honeycomb structure*, „International Journal of Heat and Mass Transfer”, 2014, vol. 78, s. 648–661.
- [265] Liu J., Vipulanandan C., *Evaluating a polymer concrete coating for protecting non-metallic underground facilities from sulfuric acid attack*, „Tunnelling and underground space technology”, 2001, vol. 16, nr 4, s. 311–321.
- [266] Liu S., Hu Q., Zhao F., Chu X., *Utilization of steel slag, iron tailings and fly ash as aggregates to prepare a polymer-modified waterproof mortar with a core – shell styrene – acrylic copolymer as the modifier*, „Construction and Building Materials”, 2014, vol. 72, s. 15–22.
- [267] Liu Y., Wang Y., Wang D., Liu J., *Effect of moisture transfer on internal surface temperature*, „Energy and Buildings”, 2013, vol. 60, s. 83–91.
- [268] Liu Y., Wu J., Chen J., *Mechanical properties of a waterproofing adhesive layer used on concrete bridges under heavy traffic and temperature loading*, „International Journal of Adhesion and Adhesives”, 2014, vol. 48, s. 102–109.
- [269] Lovata N.L., Fahmy M.F., *Interfacial bond study of a chemically treated polypropylene fibre-reinforced concrete*, „Construction and Building Materials”, 1987, vol. 1, s. 83–87.
- [270] López-Buendía A.M., Romero-Sánchez M.D., Climent V., Guillem C., *Surface treated polypropylene (PP) fibres for reinforced concrete*, „Cement and Concrete Research”, 2013, vol. 54, s. 29–35.
- [271] Lubarsky G.V., Mitchell S.A., Davidson M.R., Bradley R.H., *Van der Waals interaction in systems involving oxidised polystyrene surfaces*, „Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects”, 2006, vol. 279, s. 188–195.
- [272] Lubelli B., van Hees R.P.J., Groot C.J.W.P., *The role of sea salts in the occurrence of different damage mechanisms and decay patterns on brick masonry*, „Construction and Building Materials”, 2004, vol. 18, s. 119–124.

- [273] Lugscheider E., Bobzin K., *The influence on surface free energy of PVD-coatings*, „Surface and Coatings Technology”, 2001, vol. 142, s. 755–760.
- [274] Lum K., Chandler D., Weeks J.D., *Hydrophobicity at Small and Large Length Scales*, „Journal of Physical Chemistry B”, 1999, vol. 103, s. 4570–4577.
- [275] Łukaszewicz J.W., *Badania i zastosowanie związków krzemooorganicznych w konserwacji zabytków kamiennych*, Wydawnictwo Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń 2002.
- [276] Łukowski P., *Rola polimerów w kształtowaniu właściwości spoiw i kompozytów polimerowo-cementowych*, Prace Naukowe – Budownictwo, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2008, nr 148, s. 3–159.
- [277] Łukowski P., *Współczesne osiągnięcia w dziedzinie polimerowych domieszek do betonu*, „Materiały Budowlane”, 2014, nr 11, s. 16–17.
- [278] Łukowski P., Cyr M., Sokołowska J.J., Salih A., *Part II: role of aluminium oxide content of GGBS on concrete in exposure to sulphate and acid environments*, „Engineers Journal”, 2015, vol. 11–10.
- [279] Ma D., Liu Y., Lai Y., *The Influence of Pore Structure on the Waterproof Performance of Polymer Modified Mortar*, „Applied Mechanics and Materials”, 2014, vol. 584–586, s. 1130–1134.
- [280] MacMullen J., Zhang Z., Rirsch E., Dhakal N.H., Bennett N., *Brick and mortar treatment by cream emulsion for improved water repellence and thermal insulation*, „Energy and Buildings”, 2011, vol. 43, s. 1560–1565.
- [281] Mahadik D.B., Rao A.V., Rao A.P., Wagh P.B., Ingale S.V., Gupta S.C., *Effect of concentration of trimethylchlorosilane (TMCS) and hexamethyldisilazane (HMDZ) silylating agents on surface free energy of silica aerogels*, „Journal of Colloid and Interface Science”, 2011, vol. 356, s. 298–302.
- [282] Maitra U., Prasad K.E., Ramamurty U., Rao C.N.R., *Mechanical properties of nanodiamond-reinforced polymer-matrix composites*, „Solid State Communications”, 2009, vol. 149, nr 39, s. 1693–1697.
- [283] Malhotra M.V., *Supplementary Cementing Materials for Concrete*, Canadian Government Publishing Centre 1987.
- [284] Małachowicz E., *Konserwacja i rewaloryzacja architektury w zespołach i krajobrazie*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1994.
- [285] Manners I., Dvornic P.R., Lenz R.W., Kumar U., et al., *Chapter 8. Inorganic and organometallic polymers*, „Annual Reports Section A (Inorganic Chemistry)”, 1992, vol. 89, s. 93.
- [286] Maravelaki-Kalaitzaki P., *Hydraulic lime mortars with siloxane for waterproofing historic masonry*, „Cement and Concrete Research”, 2007, vol. 37, s. 283–290.
- [287] Marshall J.S., Fuhrmann A.P., *Effect of rainfall transients on thermal and moisture exposure of underground electric cables*, „International Journal of Heat and Mass Transfer”, 2015, vol. 80, s. 660–672.
- [288] Martin M., *Etude de la texture de la surface coffrée des parements verticaux en béton*, Université de Cergy-Pontoise, France 2007.
- [289] Matziaris K., Stefanidou M., Karagiannis G., *Impregnation and superhydro-phobicity of coated porous low-fired clay building materials*, „Progress in Organic Coatings”, 2011, vol. 72, s. 181–192.
- [290] McCarter W.J., *Surface-treated slag concrete: Assessing performance under cyclic wetting*, „Journal of Materials in Civil Engineering”, 1998, vol. 10, s.198–201.
- [291] McCarter W.J., *Assessing the protective qualities of treated and untreated concrete surfaces under cyclic wetting and drying*, „Building and Environment”, 1996, vol. 31, s. 551–556.

- [292] Mccarthy S.A., *Dynamic contact angle analysis and its application to paste PVC products*, „Polimery”, 1998, vol. 43, s. 314–319.
- [293] Medeiros M.H.F., Helene P., *Surface treatment of reinforced concrete in marine environment: Influence on chloride diffusion coefficient and capillary water absorption*, „Construction and Building Materials”, 2009, vol. 23, s. 1476–1484.
- [294] Mehta P.K., *Sulfate attack on concrete: separating myths from reality*, „International Journal of Concrete Structures and Materials”, 2000, vol. 22, s. 57–61.
- [295] Meier – Grolmann H., Dietrich F.W., *Der offene Porenraum und der Einfluss chemischer und mineralischer Zusätze*, „Zement Kalk Gips”, 1969, vol. 4.
- [296] Mendes P., Lopes J.G., de Brito J., Feiteira J., *Waterproofing of Concrete Foundations*, „Journal of Performance of Constructed Facilities”, 2014, vol. 28, s. 242–249.
- [297] Miao C., Mu R., Tian Q, SunW., *Effect of sulfate solution on the frost resistance of concrete with and without steel fiber reinforcement*, „Cement and Concrete Research”, 2002, vol. 32, s. 31–34.
- [298] Taylor M., Urquhart A.J., Zelzer M., Davies M.C., Alexander M.R., *Picoliter Water Contact Angle Measurement on Polymers*, „Langmuir”, 2007, vol. 23, nr 13, s. 6875–6878.
- [299] Mirza J., Abesque C., Bérubé M.-A., *Evaluation of surface sealers for concrete hydraulic structures exposed to low temperatures*, „Materials and Structures”, 2011, vol. 44, s. 5–12.
- [300] Mochalin V.N., Shenderova O., Ho D., Gogotsi Y., *The properties and applications of nanodiamonds*, „Nature Nanotechnology”, 2012, vol. 7, s. 11–23.
- [301] Moriconi G., Tittarelli F., Corinaldesi V., *Review of silicone-based hydrophobic treatment and admixtures for concrete*, „Indian Concrete Journal”, 2002, vol. 76, s. 637–642.
- [302] Morimune S., Kotera M., Nishino T., Goto K., Hata K., *Poly(vinyl alcohol) Nanocomposites with Nanodiamond*, „Macromolecules”, 2011, vol. 44, s. 4415–4421.
- [303] Muzenski S., Flores-Vivian I, Sobolev K., *Hydrophobic engineered cementitious composites for highway applications*, „Cement Concrete and Composites”, 2015, vol. 57, s. 68–74.
- [304] S.W. Muzenski, I. Flores-Vivian, K. Sobolev, *The development of hydrophobic and superhydrophobic cementitious composites*, 4th International Conference on the Durability of Concrete Structures, ICDCS 2014.
- [305] Najduchowska M., Pichniarczyk P., *Wpływ związków hydrofobowych na właściwości zapraw cementowych i gipsowych*, „Cement, Wapno, Beton”, 2010, vol. 15, nr 77, s. 141–148.
- [306] Neitzel I., Mochalin V.N., Niu J., Cuadra J., Kontsos A., Palmese G.R., et al., *Maximizing Young’s modulus of aminated nanodiamond epoxy composites measured in compression*, „Polymer (Guildf) ”, 2012, vol. 53, s. 5965–5971.
- [307] Neumann A., Good R., Hope C., Sejpal M., *An equation-of-state approach to determine surface tensions of low-energy solids from contact angles*, „Journal of Colloid and Interface Science”, 1974, vol. 49, s. 291–304.
- [308] Neves S.F., Campos J.B.L.M., Mayor T.S., *On the determination of parameters required for numerical studies of heat and mass transfer through textiles – Methodologies and experimental procedures*, „International Journal of Heat and Mass Transfer”, 2015, vol. 81, s. 272–282.
- [309] Newland J., Arnold J.C., *Influence of production parameters on surface energy of tinplate*, „Ironmak, Steelmak”, 2009, vol. 36, s. 456–461.
- [310] Nicolosi V., Nellist P.D., Sanvito S., Cosgriff E.C., Krishnamurthy S., Blau W.J., et al., *Observation of van der Waals Driven Self-Assembly of MoSI Nanowires into a Low-Symmetry Structure Using Aberration-Corrected Electron Microscopy*, „Advanced Materials”, 2007, vol. 19, s. 543–547.

- [311] Nielsen L., *Platelet particles enhance barrier of polymers by forming tortuous path*, „Journal of Macromolecular Science”, 1967, vol. A1, nr 5, s. 929–942.
- [312] Nili M., Afroughsabet V., *Property assessment of steel–fibre reinforced concrete made with silica fume*, „Construction and Building Materials”, 2012, vol. 28, s. 664–669.
- [313] Ninham B.W., Parsegian V.A., *Van der Waals Forces across Triple-Layer Films*, „Journal of Chemical Physics”, 1970, vol. 52, s. 4578.
- [314] Nolan É., Basheer P.A.M., Long A.E., *Effects of three durability enhancing products on some physical properties of near surface concrete*, „Construction and Building Materials”, 1995, vol. 9, s. 267–272.
- [315] Norde W., *Colloids and interfaces in life sciences*, Marcel Dekker, New York 2003.
- [316] Nunes C., Slížková Z., *Hydrophobic lime based mortars with linseed oil: Characterization and durability assessment*, „Cement and Concrete Research”, 2014, vol. 61–62, s. 28–39.
- [317] Nwaubani S.O., Dumbelton J., *A practical approach to in-situ evaluation of surfa-treated structures*, „Construction and Building Materials”, 2001, vol. 15, s. 199–212.
- [318] Ohama Y., Ramachandran S., *Polymer-Modified Mortars and Concretes*, Noyes Publications, United States of America 1995.
- [319] Osiecka E., *Wapno w budownictwie – tradycja i nowoczesność*, Kraków 2005.
- [320] Van Oss C.J., Good R., Chaudhury M., *The role of van der Waals forces and hydrogen bonds in “hydrophobic interactions” between biopolymers and low energy surfaces*, „Journal of Colloid and Interface Science”, 1986, vol. 111, s. 378–390.
- [321] Van Oss C.J., Chaudhury M.K., Good R.J., *Monopolar surfaces*, „Advances in Colloid and Interface Science”, 1987, vol. 28, s. 35–64.
- [322] Ostańska A., Barnat-Hunek D., *Ocena efektywności dociepleń od strony wewnętrznej na przykładzie zabytkowego obiektu szpitalnego w Tworkach*, „Wiadomości Konserwatorskie”, 2014, nr 37, s. 22–34.
- [323] Owens D.K., Wendt R.C., *Estimation of the surface free energy of polymers*, „Journal of Applied Polymer Science”, 1969, vol. 13, s. 1741–1747.
- [324] Pandiyaraj K.N., Selvarajan V., *Non-thermal plasma treatment for hydrophilicity improvement of grey cotton fabrics*, „Journal of Materials Processing Technology”, 2008, vol. 199, s. 130–139.
- [325] Park S.J., Kim B.J., Il Seo D., Rhee K.Y., Lyu Y.Y., *Effects of a silane treatment on the mechanical interfacial properties of montmorillonite/epoxy nanocomposites*, „Materials Science and Engineering: A”, 2009, vol. 526, s. 74–78.
- [326] Pasetto M., Giacomello G., *Experimental Analysis of Waterproofing Polymeric Pavements for Concrete Bridge Decks*, „International Journal of Pavement Research and Technology”, 2014, vol. 15, s. 51–67.
- [327] Patel P., *Waterproofing sealer/repellent Compositions for Concrete, Masonry and porous Surfaces*, United States Patent, nr 5356716, 1994.
- [328] Pavlíková M., Pavlík Z., Keppert M., Černý R., *Salt transport and storage parameters of renovation plasters and their possible effects on restored buildings’ walls*, „Construction and Building Materials”, 2011, vol. 25, s. 1205–1212.
- [329] Pečenko R., Svensson S., Hozjan T., *Modelling heat and moisture transfer in timber exposed to fire*, „International Journal of Heat and Mass Transfer”, 2015, vol. 87, s. 598–605.
- [330] Pel L., Huinink H., Kopinga K., Evans I.S., Goudie A.S., Viles H., et al., *Salt transport and crystallization in porous building materials*, „Magnetic Resonance Imaging”, 2003, vol. 21, s. 317–320.

- [331] Peled A., Guttman H., Bentur A., *Treatments of polypropylene fibres to optimize their reinforcing efficiency in cement composites*, „Cement Concrete and Composites”, 1992, vol. 14, s. 277–285.
- [332] Penkala B., *Konserwacja kamienia w budownictwie*, PWN, Warszawa 1966.
- [333] Pigeon M., Pleau R., *Durability of Concrete in Cold Climates*, E&FN Spon, London 2010.
- [334] Pigino B., Leemann A., Franzoni E., Lura P., *Ethyl silicate for surface treatment of concrete – Part 2: Characteristics and performance*, „Cement Concrete and Composites”, 2012, vol. 34, s. 313–321.
- [335] Pikus M., *Ocena przydatności zapraw firmy Remmers do uzupełniania ubytków w piaskowcowych i ceglanych obiektach zabytkowych*. Konserwacja murów ceglanych, Ogólnopolska Konferencja, Listopad 19–20, Toruń 1999.
- [336] Pluska I., *Konserwacja kamienia w architekturze i sztuce*, „Renowacje i Zabytki”, 2005, vol. 1, nr 13.
- [337] Pluska I., Mamoń A., *Konserwacja Kaplicy Zygmuntowskiej przy katedrze wawelskiej*, „Renowacje i Zabytki”, 2005, vol. 1, nr 13.
- [338] Possart W., Kamusewitz H., *The thermodynamics and wetting of real surfaces and their relationship to adhesion*, „International Journal of Adhesion and Adhesives”, 1993, vol. 13, s. 77–84.
- [339] Powers T.C., Helmuth R.A., *Theory of volume changes in hardened Portland-Cement paste during freezing*, „Highway Research Board”, 1953, vol. 32.
- [340] Powers T.C., Schwiete H.E., Böchme H.J., *Bestimmung der effektiven Porosität von Beton durch Gasdiffusionsmessungen.*, „Zement Kalk Gips”, 1970, vol. 3.
- [341] Pruess K., Yabusaki S., Steefel C., Lichtner P., *Fluid Flow, Heat Transfer, and Solute Transport at Nuclear Waste Storage Tanks in the Hanford Vadose Zone*, „Vadose Zo. J. 2002, vol. 1, s. 68–88.
- [342] Qian D., Andrews E.C.D.A.R., Rantell T., *Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites*, „Applied Physics Letters”, 2000, vol. 76, nr 20, s. 2868–2870.
- [343] Qianqian H., Shaojie L., Peixin L., Xiaomeng C., *Development of Tailings Based Polymer-modified Waterproof Mortar*, „Advanced Materials Research”, 2014, vol. 878, s. 157–162.
- [344] Quéré D., *Rough ideas on wetting*, „Physica A: Statistical Mechanics and its Applications”, 2002, vol. 313, s. 32–46.
- [345] Radlinski M., Harris N.J., Moncarz P.D., *Sustainable Concrete: Impacts of Existing and Emerging Materials and Technologies on the Construction Industry, AEI 2011*, American Society of Civil Engineers, Reston, VA 2011, s. 252–262.
- [346] Raimondo M., Dondi M., Mazzanti F., Stefanizzi P., Bondi P., *Equilibrium moisture content of clay bricks: The influence of the porous structure*, „Building and Environment”, 2007, vol. 42, s. 926–932.
- [347] Ramli M., Tabassi A.A., Hoe K.W., *Porosity, pore structure and water absorption of polymer-modified mortars: An experimental study under different curing conditions*, „Composites Part B: Engineering”, 2013, vol. 55, s. 221–233.
- [348] Rana R., Kusy B., Jurdak R., Wall J., Hu W., *Feasibility analysis of using humidex as an indoor thermal comfort predictor*, „Energy and Buildings”, 2013, vol. 64, s. 17–25.
- [349] RILEM, *Recommended tests to measure the deterioration of stone and to assess the effectiveness of treatment methods*, 1980, vol. 13, s. 175–253.
- [350] Ringh R.K., *Building Materials Corrosion Control by Fiber Reinforced Polymers*, „Journal Powder Metallurgy & Mining”, 2016, vol. 137.

- [351] Rodrigues M.P.M.C., Costa M.R.N., Mendes A.M., Eusébio Marques M.I., *Effectiveness of surface coatings to protect reinforced concrete in marine environments*, „Materials and Structures”, 2000, vol. 33, s. 618–626.
- [352] Rodriguez-Camacho R., Uribe-Afif R., *Importance of using the natural pozzolans on concrete durability*, „Cement and Concrete Research”, 2002, vol. 32, s. 1851–1858.
- [353] Rościszewski P., Zielecka M., *Silikony: właściwości i zastosowanie*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2002.
- [354] Rosenholm J.B., *On the incompatibilities of interaction scales and processes with focus on the work of adhesion*, „Advances in Colloid and Interface Science”, 2016, vol. 234, s. 89–107.
- [355] Rossi D., Mioni E., Zancato M., Bettero A., Rossi S., *Development of a tensiometric model for surface energy characterization of raw coffee beans*, „Journal of Food Engineering”, 2012, vol. 112, s. 352–357.
- [356] Rudawska A., Kuczmaszewski A., *Galvanized sheet bonding*, University Publishing, Lublin University of Technology, Lublin, 2005.
- [357] Rudawska A., *Adhesive joint strength of hybrid assemblies. Titanium sheet-composites and aluminium sheet-composites – Experimental and numerical verification*, „International Journal of Adhesion and Adhesives”, 2010, vol. 30, s. 574–482.
- [358] Rudawska A., *Wybrane zagadnienia konstytuowania połączeń adhezyjnych jednorodnych i hybrydowych*, Politechnika Lubelska, Lublin 2013.
- [359] Rudawska A., Jacniacka E., *Analysis for determining surface free energy uncertainty by the Owen–Wendt method*, „International Journal of Adhesion and Adhesives”, 2009, vol. 29, s. 451–457.
- [360] Rusin Z., *Zjawiska fizyczne w zamrażanym kruszywie i ich związek z mrozoodpornością betonu*, Zeszyty Naukowe PŚw, Budownictwo 29, Kielce 1989.
- [361] Rydz Z., Turowski R., *Hydrofobizacja strukturalna mas tynkarskich i zapraw budowlanych za pomocą Hydrolitu*, „Materiały Budowlane”, 1989, vol. 3, nr 199, s. 14–15.
- [362] Šadauskien J., Ramanauskas J., Stankevi V., *Effect of Hydrophobic Materials on Water Impermeability and Drying of Finish Brick Masonry*, „Materials Science”, 2003, vol. 9, nr 1, s. 94–98.
- [363] Salaun F, Devaux E., Bourbigot S., Rumeau P., *Application of Contact Angle Measurement to the Manufacture of Textiles Containing Microcapsules*, „Textile Research Journal”, 2009, vol. 79, s. 1202–1212.
- [364] Samujło B., Rudawska A., *Wpływ modyfikacji polietylenu wodorotlenkiem glinu na wartość swobodnej energii powierzchniowej*, „Teka Komisji Budowy i Eksploatacji Maszyn, Elektrotechniki, Budownictwa”, t. 2– OL PAN 2008, s. 153–158.
- [365] Sanchez F., Sobolev K., *Nanotechnology in concrete – A review*, „Construction and Building Materials”, 2010, vol. 24, s. 2060–2071.
- [366] Sarbak Z., *Adsorpcja i adsorbenty. Teoria i zastosowanie*, Wydawnictwo Naukowe Poznań 2000.
- [367] Sasse R., *Inżynierskie problemy ochrony budowli zabytkowych*, „Materiały Budowlane”, 2001, nr 8.
- [368] Sawdy A., Price C., *Salt damage at Cleeve Abbey, England. Part II: seasonal variability of salt distribution and implications for sampling strategies*, „Journal of Cultural Heritage”, 2005, vol. 6, s. 269–275.

- [369] Scherer G., Sun Z., Abellan O., Valenza J.J., *Frost damage in cast stone*, Present. Concrete Cast Stone Conference, March 2008, Boston, USA.
- [370] Scherer G.W., *Crystallization in pores*, „Cement and Concrete Research”, 1999, vol. 29, s. 1347–1358.
- [371] Schmidt T., Lothenbach B., Romer M., Neuenschwander J., Scrivener K., *Physical and microstructural aspects of sulfate attack on ordinary and limestone blended Portland cements*, „Cement and Concrete Research”, 2009, vol. 39, s. 1111–1121.
- [372] Schwartzenruber J.-P., Bournazel A., Gacel J.-N., *Surface state of deep-drawing tools in hydraulic concrete-designing and properties*, R. Dhir, P. Hewlett (Eds.), *Role Interfaces Concrete*, Thomas Thelford 1999, s. 111–119.
- [373] Sekulic A., Curnier A., *Experimentation on adhesion of epoxy*, International „Journal of Adhesion and Adhesives”, 2010, vol. 30, s. 89–104.
- [374] Selvakumar N., Barshilia H.C., Rajam K.S., *Effect of substrate roughness on the apparent surface free energy of sputter deposited superhydrophobic polytetra-fluoroethylene coatings: A comparison of experimental data with different theoretical models*, „Journal of Applied Physics”, 2010, vol. 108, s. 1–10.
- [375] Selvaraj R., Selvaraj M., Iyer S.V.K., *Studies on the evaluation of the performance of organic coatings used for the prevention of corrosion of steel rebars in concrete structures*, „Progress in Organic Coatings”, 2009, vol. 64, s. 454–459.
- [376] Setzer M.J., *Das Gefrieren des Wassers in Porösen Werkstoffen*, Sonderh. B+B. 1983, vol. 5.
- [377] Sezemanas G., Sinica M., Zacharčenko P., Pivenj N., Mikulskis D., Kligys M., *Influence of zeolite additive on the properties of plaster used for external walls from autoclaved aerated concrete*, „Materials Science”, 2013, vol. 19, s. 222–229.
- [378] Shaker F.A., El-Dieb A.S., Reda M.M., *Durability of Styrene-Butadiene latex modified concrete*, „Cement and Concrete Research”, 1997, vol. 27, s. 711–720.
- [379] Shanahan N., Zayed A., *Cement composition and sulfate attack*, „Cement and Concrete Research”, 2007, vol. 37, s. 618–623.
- [380] Shang J., Flury M., Harsh J.B., Zollars R.L., *Comparison of different methods to measure contact angles of soil colloids*, „Journal of Colloid and Interface Science”, 2008, vol. 328, s. 299–307.
- [381] Shargatov V.A., Il'ichev A.T., Tsyppkin G.G., *Dynamics and stability of moving fronts of water evaporation in a porous medium*, „International Journal of Heat and Mass Transfer”, 2015, vol. 83, s. 552–561.
- [382] Shenderova O., Tyler T., Cunningham G., Ray M., Walsh J., Casulli M., et al., *Nanodiamond and onionlike carbon polymer nanocomposites*, „Diamond and Related Materials”, 2007, vol. 16, s. 1213–1217.
- [383] Shimizu R.N., Demarquette N.R., *Evaluation of surface energy of solid polymers using different models*, „Journal of Applied Polymer Science”, 2000, vol. 76, s. 1831–1845.
- [384] Simončič B., Rozman V., *Wettability of cotton fabric by aqueous solutions of surfactants with different structures*, „Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects”, 2007, vol. 292, s. 236–245.
- [385] Sing K.S.W., *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity*, „Pure Applied Chemistry”, 1985, vol. 57, s. 603–619.
- [386] Sinha Ray S., Okamoto M., *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing*, „Progress in Polymer Science”, 2003, vol. 28, s. 1539–1641.

- [387] Sinica M., Sezemanas G., Kligys M., Česokas S., *Investigations of Hydro- and Hygro sorption Properties of Silicate Masonry Products*, „Materials Science”, 2007, vol. 13, nr 3, s. 229–234.
- [388] Sivakumar A., Santhanam M., *A quantitative study on the plastic shrinkage cracking in high strength hybrid fibre reinforced concrete*, „Cement Concrete and Composites”, 2007, vol. 29, s. 575–581.
- [389] Skalny J., Marchand J., Odler I., *Sulfate Attack on Concrete*, Spon Press 2002.
- [390] Skibiński S., *Udział soli rozpuszczalnych w wodzie w procesach niszczenia kamiennych obiektów zabytkowych oraz konserwatorskie sposoby ograniczania ich działania*, „Ochrona Zabytków”, 1985, nr 3–4, s. 244–257.
- [391] Smarzewski P., Barnat-Hunek D., *Fracture properties of plain and steel polypropylene fiber reinforced high performance concrete*, „Materiali in Tehnologije 2014”, vol. 49, nr 4, s. 563–571.
- [392] Smarzewski P., Barnat-Hunek D., *Surface free energy of high performance concrete with addition of polypropylene fibers*, „Kompozyty/Composites”, 2015, vol. 15, s. 8–15.
- [393] Smarzewski P., Barnat-Hunek D., *Mechaniczne i mikrostrukturalne właściwości betonu wysokowartościowego z dodatkiem żużla paleniskowego*, „Izolacje”, 2015, nr 10, s. 26–32.
- [394] Smarzewski P., Barnat-Hunek D., *Mechanical and durability related properties of high performance concrete made with coal cinder and waste foundry sand*, „Construction and Building Materials”, 2016, vol. 121, s. 9–17.
- [395] Smiles D.E., Vachaud G., Vauclin M., *A Test of the Uniqueness of the Soil Moisture Characteristic During Transient, Nonhysteretic Flow of Water in a Rigid Soil I*, „Soil Science Society of America Journal”, 1971, vol. 35, s. 534.
- [396] Sokołowska J.J., Piotrowski T., Garbacz A., Kowalik P., *Effect of Introducing Recycled Polymer Aggregate on the Properties of C-PC Composites*, „Advanced Materials Research”, 2013, vol. 687, s. 520–526.
- [397] Song P.S., Hwang S., Sheu B.C., *Strength properties of nylon- and polypropylene-fiber-reinforced concretes*, „Cement and Concrete Research”, 2005, vol. 35, s. 1546–1550.
- [398] Soroushian P., Chowdhury H., Ghebrab T., *Evaluation of Water-Repelling Additives for Use in Concrete-Based Sanitary Sewer Infrastructure*, „Journal of Infrastructure Systems (ASCE)”, 2009, vol. 15, s. 106–110.
- [399] Sotiropoulou D., Agathopoulos S., Nikolopoulos P., *Work of adhesion in ceramic oxide/liquid metal systems*, „Journal of Adhesion Science and Technology”, 1996, vol. 10, s. 989–998.
- [400] Stachewicz U., Li S., Bilotti E., Barber A.H., *Dependence of surface free energy on molecular orientation in polymer films*, „Applied Physics Letters”, 2012, vol. 100, s. 94–104.
- [401] Stazi F., Nacci A., Tittarelli F., Pasqualini E., Munafò P., *An experimental study on earth plasters for earthen building protection: The effects of different admixtures and surface treatments*, „Journal of Cultural Heritage”, 2016, vol. 17, s. 27–41.
- [402] Stefanidou M., Matziaris K., Karagiannis G., *Hydrophobization by Means of Nanotechnology on Greek Sandstones Used as Building Facades*, „Geosciences”, 2013, vol. 3, s. 30–45.
- [403] Stephens J.B., Carrasquillo R.L., *Evaluating performance based test and specifications for sulphate resistance in concrete*, University of Texas at Austin 2000.
- [404] Stryzewska T., Kańka S., Matysek P., *Ocena właściwości materiałów w trzonach kominów murowanych*, „Materiały Budowlane”, 2014, nr 5, s. 32–33.
- [405] Suchorab Z., Barnat-Hunek D., Franus M., Łagód G., *Mechanical and physical properties of hydrophobized lightweight aggregate concrete with sewage sludge*, „Materials (Basel)”, 2016, vol. 9, s. 317.

- [406] Suchorab Z., Barnat-Hunek D., Sobczuk H., *Adaptation of reflectometric techniques for moisture measurement of rock walls on the example of Janowiec Castle*, City of Tomorrow and Cultural Heritage, Pomerania Outlook, International Workshop, December 08–09, 2005, Gdańsk, Poland, vol. 1, 71–74, 2005.
- [407] Suchorab Z., Barnat-Hunek D., Sobczuk H., *Influence of moisture on heat conductivity coefficient of aerated concrete*, „Ecological Chemistry and Engineering S”, 2011, vol. 18, nr 1, s. 111–120.
- [408] Suchorab Z., *Laboratory measurements of moisture in a model redbrick wall using the surface TDR probe*, „Proceedings of ECOpole”, 2013, vol. 7, nr 1, s. 171–176.
- [409] Suchorab Z., Widomski M., Sobczuk H., Łagód G., *Capillary rise phenomenon in aerated concrete. Monitoring and simulations*, „Proceedings of ECOpole”, 2012, vol. 2, s. 285–290.
- [410] Sun C., Ge L.-Q., Gu Z.-Z., *Fabrication of super-hydrophobic film with dual-size roughness by silica sphere assembly*, „Thin Solid Films”, 2007, vol. 515, s. 4686–4690.
- [411] Sun H., Yang Z., Shan G., Xu N., Sun G., *Current situation of research and application of silicone water repellent for protecting reinforced concrete*, Bridge Maintenance, Safety, Management and Life Extension by CRC Press, 2014, s. 2495–2502.
- [412] Sun L., Li X., Hede T., Tu Y., Leck C., Ågren H., *Molecular dynamics simulations of the surface tension and structure of salt solutions and clusters*, „Journal of Physical Chemistry B”, 2012, vol. 116, s. 3198–3204.
- [413] Szkarłat K., Mróz K.T., *The influence of building management systems (BMS) to characteristics of the building's energy*, „Energia i Budynki”, 2010, nr 8, vol. 39.
- [414] Szymura T., Barnat-Hunek D., *Protection of Stone Building Structures Against Corrosion Caused by Moisture*, „Barometr Regionalny. Analizy i Prognozy”, 2013, nr 2, vol. 11, s. 65–76.
- [415] Ślesieński W., *Konserwacja zabytków sztuki*, Warszawa 1990.
- [416] Talaiekhazan A., Fulazzaky M.A., Keyvanfar A., Majid M.Z.A., *Identification of gaps to conduct a study on biological selfhealing concrete*, „Journal of Environmental Treatment Techniques”, 2013, vol. 1, s. 62–68.
- [417] Tan J., Jia Z., Sheng D., Wen X., Yang Y., *Thermomechanical and surface properties of novel poly(ether urethane)/polyhedral oligomeric silsesquioxane nanohybrid elastomers*, „Polymer Engineering & Science”, 2011, vol. 51, s. 795–803.
- [418] Tan Y., Guo M., *Using surface free energy method to study the cohesion and adhesion of asphalt mastic*, „Construction and Building Materials”, 2013, vol. 47, s.254–260.
- [419] Tang X., Dong J., Li X., *A comparison of spreading behaviors of Silwet L-77 on dry and wet lotus leaves*, J. Colloid Interface Sci. 2008, vol. 325, s. 223–227.
- [420] Taniguchi M., Belfort G., *Correcting for Surface Roughness: Advancing and Receding Contact Angles*, „Langmuir”, 2002, vol. 18, s. 6465–6467.
- [421] Teizer J., Venugopal M., Teizer W., Felkl J., *Nanotechnology and Its Impact on Construction: Bridging the Gap between Researchers and Industry Professionals*, „Journal of Construction Engineering and Management”, 2012, vol. 138, s. 594–604.
- [422] Teng L., Huang R., Chen J., Cheng A., Hsu H., *A Study of Crystalline Mechanism of Penetration Sealer Materials*, „Materials (Basel)”, 2014, vol. 7, s. 399–412.
- [423] Teng L., Huang R., Zou S., Hsu H., *Protection Effectiveness of Concrete Surface Treating Materials*, „Advanced Materials Research”, 2013, vol. 834–836, s. 749–754.
- [424] Terazano L.D., Kiliman L., Bon K.D., *Moisture Absorption Characteristics of Orbiter Thermal Protection System and Method Used to Prevent Water Ingestion*, Thirteen Intersociety Conference on Environmental System, San Fransisco CA 1983.

- [425] Tian S., Lei G., He S., Yang L., *Dynamic effect of capillary pressure in low permeability reservoirs*, „The Open Petroleum Engineering Journal”, 2014, vol. 7, s. 71–79.
- [426] Tittarelli F., *Oxygen diffusion through hydrophobic cement-based materials*, „Cement and Concrete Research”, 2009, vol. 39, s. 924–928.
- [427] Tittarelli F., Carsana M., Ruello M.L., *Effect of hydrophobic admixture and recycled aggregate on physical–mechanical properties and durability aspects of no-fines concrete*, „Construction and Building Materials”, 2014, vol. 66, s. 30–37.
- [428] Tittarelli F., Moriconi G., *The effect of silane-based hydrophobic admixture on corrosion of reinforcing steel in concrete*, „Cement and Concrete Research”, 2008, vol. 38, s. 1354–1357.
- [429] Tittarelli F., Moriconi G., *The effect of silane-based hydrophobic admixture on corrosion of galvanized reinforcing steel in concrete*, „Corrosion Science”, 2010, vol. 52, s. 2958–2963.
- [430] Tittarelli F., Moriconi G., *Use of GRP industrial by-products in cement based composites*, „Cement Concrete and Composites”, 2010, vol. 32, s. 219–225.
- [431] Tittarelli F., Moriconi G., *Comparison between surface and bulk hydrophobic treatment against corrosion of galvanized reinforcing steel in concrete*, „Cement and Concrete Research”, 2011, vol. 41, s. 609–614.
- [432] Topp G.C., Klute A., Peters D.B., *Comparison of Water Content-Pressure Head Data Obtained by Equilibrium, Steady-State, and Unsteady-State Methods I*, „Soil Science Society of America Journal”, 1967, vol. 31, 312.
- [433] Tosun K., Felekoğlu B., Baradan B., Akin Altun İ., *Portland Limestone Cement Part I -Preparation of Cements 1*, İMO Teknik Dergi, Yazı 2009, vol. 310, s. 4737–4757.
- [434] Toutanji H.A., *Properties of polypropylene fiber reinforced silica fume expansive-cement concrete*, „Construction and Building Materials”, 1999, vol. 13, s. 171–177.
- [435] Toutanji H.A., Choi H., Wong D., Gilbert J.A., Alldredge D.J., *Applying a polyurea coating to high-performance organic cementitious materials*, „Construction and Building Materials”, 2013, vol. 38, s. 1170–1179.
- [436] Trochonowicz M., *Analiza skuteczności przepon wykonanych metodami iniekcji chemicznej w murach z opoki wapnistej*, Politechnika Lubelska, Lublin 2011.
- [437] Turri S., Torlaj L., Piccinini F., Levi M., *Abrasion and nanoscratch in nanostructured epoxy coatings*, „Journal of Applied Polymer Science”, 2010, vol. 118, s. 1720–1727.
- [438] Tuutti K., *Corrosion of steel in concrete*, Swedish Cement and Concrete Research Institute, Stockholm 1982.
- [439] Umgiesser G., Zampato L., *Hydrodynamic and salinity modeling of the Venice channel network with coupled 1-D–2-D mathematical models*, „Ecological Modelling”, 2001, vol. 138, s. 75–85.
- [440] Utracki L.A., *Clay-containing polymeric nanocomposites*, iSmithers Rapra Publishing, 2004, Tom 2, s. 786.
- [441] Valenza J.J., Scherer G.W., *Mechanisms of salt scaling*, Mater. Struct. 2005, vol. 38, s. 479–488.
- [442] Vedantam S., Panchagnula M. V., *Constitutive modeling of contact angle hysteresis*, J. Colloid Interface Sci. 2008, vol. 321, s. 393–400.
- [443] Vejmelková E., Keppert M., Rovnaníková P., Keršner Z., Černý R., *Application of burnt clay shale as pozzolan addition to lime mortar*, „Cement Concrete and Composites”, 2012, vol. 34, s. 486–492.
- [444] Vejmelková E., Koňáková D., Čáchovej M., Keppert M., Černý R., *Effect of hydrophobization on the properties of lime-metakaolin plasters*, „Construction and Building Materials”, 2012, vol. 37, s. 556–561.

- [445] Ventolà L., Vendrell M., Giraldez P., Merino L., Ventol L., Vendrell M., et al., *Traditional organic additives improve lime mortars: New old materials for restoration and building natural stone fabrics*, „Construction and Building Materials”, 2011, vol. 25 s. 3313–3318.
- [446] Vikan H., Justnes H., *Influence of Vegetable Oils on Durability and Pore Structure of Mortars*, Seventh CANMET/ACI International Conference on Durability of Concrete, At Montreal, Canada 2006, vol. ACI SP-234-25, s. 417–430.
- [447] Vipulanandan C., Liu J., *Performance of Coated Concrete in Wastewater Environment*, „Pipeline Engineering and Construction”, American Society of Civil Engineers, Reston, VA 2004, s. 1–11.
- [448] Vries J. de, Polder R.B., *Hydrophobic Treatment of Concrete*, „Construction and Building Materials”, 1997, vol. 11, s. 259–265.
- [449] Wana-Etyem C., *Static and dynamic water content-pressure head relations of porous media*, Colorado State University 1982.
- [450] Wang C.-X., Chang S., Gong X.-Q., Yang F., Li C.-H., Chen W.-Z., *Progress in the Scoring Functions of Protein-Protein Docking*, Acta Physico-Chimica Sinica 2012, vol. 28, s. 751–758.
- [451] Wang H.L., Guo H.Y., Yang X.L., Ren Q.C., Peng D., *Experimental Research on Influences on Mechanical Property of C50 Waterproof Concrete by Basalt Fiber*, „Advanced Materials Research”, 2013, vol. 834–836, s. 755–761.
- [452] Wang R., Ma D.X., Wang P.M., *Waterproof Performance of Polymer-Modified Cement Mortar*, „Advanced Materials Research”, 2013, vol. 687, s. 213–218.
- [453] Wenzel R.N., *Resistance of solid surfaces to wetting by water*, „Journal of Industrial & Engineering Chemistry”, 1936, vol. 28, s. 988–994.
- [454] Wesołowska M., *Wpływ obecności soli sodu na materiał ceramiczny poddany wielokrotnym cyklom kapilarnego nawilgacania*, Dolnośląskie Wydawnictwo Edukacyjne, Wrocław 2006.
- [455] Wittmann M., Huang Z., Gerdes A., *Application of water repellent treatments for the protection of “offshore” constructions*, Hydrophobe IV, 4th International Conference on Water Repellent Treatment of Building Materials 2005, s. 145–158.
- [456] Wong H.S., Barakat R., Alhilali A., Saleh M., Cheeseman C.R., *Hydrophobic concrete using waste paper sludge ash*, „Cement and Concrete Research”, 2015, vol. 70, s. 9–20.
- [457] Woo R., Zhu H., Chow M., Leung C., Kim J., *Barrier performance of silane – clay nanocomposite coatings on concrete structure*, „Composites Science and Technology”, 2008, vol. 68, s. 2828–2836.
- [458] Woyciechowski P.P., Łukowski P., Kida K., Sokołowska J.J., *Effect of Perlite Waste Powder on Chemical Resistance of Polymer Concrete Composites*, „Advanced Materials Research”, 2015, vol. 1129, s. 516–522.
- [459] Wu D., Lai Y., Zhang M., *Heat and mass transfer effects of ice growth mechanisms in a fully saturated soil*, „International Journal of Heat and Mass Transfer”, 2015, vol. 86, s. 699–709.
- [460] Wu K.-R., Zhang D., Song J.-M., *Properties of polymer-modified cement mortar using pre-encapsulating method*, „Cement and Concrete Research”, 2002, vol. 32, s. 425–429.
- [461] Wu S., *Polymer interface and adhesion*, M. Dekker 1982.
- [462] Wu S., *Calculation of interfacial tension in polymer systems*, „Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia”, 2007, vol. 34, s. 19–30.
- [463] Xiao X., Zhang Q., Liang X., Zhang X., *Research on Chloride Ion Diffusion of Concrete Water-Based Capillary Crystalline Waterproofing and its Penetration Depth by Using Electron Microscope*, „Advanced Materials Research”, 2013, vol. 857, s. 27–34.

- [464] Xie K.M., Wang B., Zhu C.H., *Preparation and Application of Silicon Waterproof Agent Modified by γ -Mercaptopropyltrimethoxysilane*, „Applied Mechanics and Materials”, 2013, vol. 443, s. 623–628.
- [465] Xingxin X., Sun C., Chen X., Qin L., Yu J., *Investigation on the aging properties of silicone coating in marine concrete*, „Advanced Materials Research”, 2012, vol. 366, s. 296–300.
- [466] Xu L., Lio A., Hu J., Ogletree D.F., Salmeron M., *Wetting and Capillary Phenomena of Water on Mica*, „Journal of Physical Chemistry B”, 1998, vol. 102, s. 540–548.
- [467] Xu Q., Zhou Q., Medina C., Chang G.K., Rozycki D.K., *Experimental and numerical analysis of a waterproofing adhesive layer used on concrete bridge decks*, „International Journal of Adhesion and Adhesives”, 2009, vol. 29, s. 525–534.
- [468] Yang H., Shen X., Rao M., Li X., Wang X., Yang H., et al., *Influence of Alternation of Sulfate Attack and Freeze-Thaw on Microstructure of Concrete*, „Advances in Materials Science and Engineering”, 2015, vol. 2015, s. 1–7.
- [469] Yao W., Hu Q.Q., Mu Y., Chen J.B., Zhao F.Q., *Polymer Modified Cementitious Waterproofing Coatings: Application and Problems*, „Advanced Materials Research”, 2014, vol. 936, s. 1378–1381.
- [470] Yao W., Li J., Wu K., *Mechanical properties of hybrid fiber-reinforced concrete at low fiber volume fraction*, „Cement and Concrete Research”, 2003, vol. 33, s. 27–30.
- [471] Yasuda T., Okuno T., Yasuda H., *Contact Angle of Water on Polymer Surfaces*, „Langmuir”, 1994, vol. 10, s. 2435–2439.
- [472] Yun Y., Wu Y.F., *Durability of CFRP-concrete joints under freezethaw cycling*, „Cold Regions Science and Technology”, 2011, vol. 65, s. 401–412.
- [473] Zafeiropoulou T., Rakanta E., Batis G., *Performance evaluation of organic coatings against corrosion in reinforced cement mortars*, „Progress in Organic Coatings”, 2011, vol. 72, s. 175–180.
- [474] Zajic L., Buckton G., *The use of surface energy values to predict optimum binder selection for granulations*, „International Journal of Pharmaceutics”, 1990, vol. 59, s. 155–164.
- [475] Zalegowski K., Garbacz A., Cunha S., Aguiar J.B., *Tensile Properties of Polymer Repair Materials – Effect of Test Parameters*, „Advanced Materials Research”, 2015, vol. 1129, s. 445–452.
- [476] Zezhong J., Xiaoyan L., Zebin S., *Analysing Application of Concrete Synergist for Crack and Corossion Resistance*, ICLEM 2010: Logistics for Sustained Economic Development Infrastructure, 2010 ASCE 1559, s. 1559–1564.
- [477] Zhang H., Liu Q., Liu T., Zhang B., *The preservation damage of hydrophobic polymer coating materials in conservation of stone relics*, „Progress in Organic Coatings”, 2013, vol. 76, s. 1127–1134.
- [478] Zhang P., Zhao T.J., Wittmann F.H., Li S.C., *Preparation and Characteristics of Integral Water Repellent Cement-Based Materials*, „Material of Science Forum”, 2011, vol. 675–677, s. 1189–1192.
- [479] Zhang T., Shang S., Yin F., Aishah A., Salmiah A., Ooi T., *Adsorptive behavior of surfactants on surface of Portland cement*, „Cement and Concrete Research”, 2001, vol. 31, s. 1009–1015.
- [480] Zhang X., Li S., Zhao T., Jin Z., *Analyses of the Protective Effect of Polyethylene-Triethoxysilane and Triethoxysilane Emulsion Coatings on Concrete Substrate*, „Advanced Materials Research”, 2014, vol. 936, s. 1531–1538.
- [481] Zhang X., Shi F., Niu J., Jiang Y., Wang Z., Nakajima A., et al., *Superhydrophobic surfaces: from structural control to functional application*, „Journal of Materials Chemistry”, 2008, vol. 18, s. 621–633.

- [482] Zhang X.H., Maeda N., Craig V.S.J., *Physical properties of nanobubbles on hydrophobic surfaces in water and aqueous solutions*, „Langmuir”, 2006, vol. 22, s. 5025–5035.
- [483] Zhang Z., MacMullen J., Dhakal H.N., Radulovic J., Herodotou C., Totomis M., et al., *Enhanced water repellence and thermal insulation of masonry by zinc oxide treatment*, „Energy and Buildings”, 2012, vol. 54, s. 40–46.
- [484] Zhao F., Li H., Liu S., Chen J., *Preparation and properties of an environment friendly polymer-modified waterproof mortar*, „Construction and Building Materials”, 2011, vol. 25, s. 2635–2638.
- [485] Zhao J., Li W., Luo H., Miao J., *Research on protection of the architectural glazed ceramics in the Palace Museum, Beijing*, „Journal of Cultural Heritage”, 2010, vol. 11, s. 279–287.
- [486] Zhou Q., Xu Q., *Experimental study of waterproof membranes on concrete deck: Interface adhesion under influences of critical factors*, „Materials & Design”, 2009, vol. 30, s. 1161–1168.
- [487] Zhu J., Morgan A.B., Lamelas F.J., Wilkie C.A., *Fire Properties of Polystyrene–Clay Nanocomposites*, „Chemistry of Materials”, 2001, vol. 13, s. 3774–3780.
- [488] Zhu Y.-G., Kou S.-C., Poon C.-S., Dai J.-G., Li Q.-Y., *Influence of silane-based water repellent on the durability properties of recycled aggregate concrete*, „Cement and Concrete Composites”, 2013, vol. 35, s. 32–38.
- [489] Zhu Y.-G.G., Xu P.-Z.Z., Li Q.Y., Li C., *Influence of Water Repellent Surface Impregnation on Water Absorption Properties of Recycled Aggregate Concrete*, „Applied Mechanics and Materials”, 2011, vol. 78, s. 5011–5014.
- [490] Zielecka M., *Methods of contact angle measurement as a tool for characterization of wettability of polymers*, „Polimery”, 2004, nr 49, s. 327–332.
- [491] Żenkiewicz M., *Adhesion and modifying the surface layer of macromolecular materials*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2000.
- [492] Żenkiewicz M., *Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2000.
- [493] Żenkiewicz M., *Wettability and surface free energy of a radiation-modified polyethylene film*, „Polimery”, 2005, nr 50, s. 365–370.
- [494] Żenkiewicz M., *Comparative study on the surface free energy of a solid calculated by different methods*, „Polimery”, 2007, nr 26, s. 14–19.
- [495] Żenkiewicz M., *Analiza głównych metod badania swobodnej energii powierzchniowej materiałów polimerowych*, „Polimery”, 2007, nr 52, s. 760–767.
- [496] Żenkiewicz M., Rytlewski P., Czupryńska J., Polański J., Karasiewicz T., Engelgard W., *Contact angle and surface free energy of electron-beam irradiated polymer composites*, „Polimery”, 2008, nr 53, s. 446–451.
- [497] ASTM D4541 *Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers*.
- [498] PN EN 13580 *Wyroby i systemy do ochrony i napraw konstrukcji betonowych. Metody badań. Nasiąkliwość i odporność na alkalia przy impregnacji hydrofobizującej*.
- [499] PN-82/C-04008 *Przetwory naftowe. Oznaczanie temperatury zapłonu w tyglu otwartym metodą Marcussona*.
- [500] PN-89/C-04963 *Analiza chemiczna. Oznaczanie pH wodnych roztworów produktów chemicznych*.
- [501] Chinese national standard GB/T3810.3-2006 *Test methods of ceramics tiles – part 3: Determination of water absorption, apparent porosity, apparent relative density and bulk density*.

- [502] *Recommended test to measure the deterioration of stone and to assess the effectiveness of treatment methods*, „Material and Structure”, 1980.
- [503] PN-89/B-06258 *Autoklawizowany beton komórkowy*.
- [504] PN-92/C-04504 *Analiza chemiczna – Oznaczanie gęstości produktów chemicznych ciekłych i stałych w postaci proszku*.
- [505] PN-B-19301:1997 *Prefabrykaty budowlane z autoklawizowanego betonu komórkowego*.
- [506] PN-EN 480-6:1999 *Domieszki do betonu, zaprawy i zaczynu – Metody badań – Analiza w podczerwieni*.
- [507] PN-EN 1062-3:2000 *Farby i lakiery – Wyroby lakierowe i systemy powłokowe stosowane na zewnątrz na mury i beton – Oznaczanie i klasyfikacja współczynnika przenikania wody (przepuszczalności)*.
- [508] Miquel A., Bromblet P., Vergès-Belmin V., Binda L., Baronio G., De Witte E., De Clercq H., Van Hees R., Brocken H., *Experiments on the Compatibility of a Polysiloxane Treatment with Substrates Loaded with Sodium Sulphate: Influence of the Physical Properties of Substrates on the Salt Content Limit*, 3rd International Conference on Surface Technology with Water Repellent Agents, Aedificatio Publishers, Hannover 2001, s. 203–218.
- [509] PN-EN ISO 7783-2:2001 *Farby i lakiery – Wyroby lakierowe i systemy powłokowe stosowane na zewnątrz na mury i beton – Część 2: Oznaczanie i klasyfikacja współczynnika przenikania pary wodnej (przepuszczalności)*.
- [510] PN-EN 1925:2001 *Metody badań kamienia naturalnego – Oznaczanie współczynnika nasiąkliwości kapilarnej*.
- [511] PN-EN ISO 2811-2:2002 *Farby i lakiery – Oznaczanie gęstości – Część 2: Metoda zanurzenia sondy*.
- [512] PN-EN 13755:2002 *Metody badań kamienia naturalnego – Oznaczanie nasiąkliwości przy ciśnieniu atmosferycznym*.
- [513] JEC-Composites, 1, 2003.
- [514] EN 206-1:2003 *Concrete – Part 1: Specification, performance, production and conformity*.
- [515] *Enhancing reinforced concrete durability: Guidance on selecting measures for minimising the risk of corrosion of reinforcement in concrete*, Concr. Soc. 2004.
- [516] PN-EN 13579:2004 *Wyroby i systemy do ochrony i napraw konstrukcji betonowych – Metody badań – Badanie schnięcia przy impregnacji hydrofobizującej*.
- [517] PN-EN 13581:2004 *Wyroby i systemy do ochrony i napraw konstrukcji betonowych – Metody badań – Oznaczanie ubytku masy betonu hydrofobizowanego przez impregnację po działaniu zamrażania-rozmrażania w obecności soli*.
- [518] *Energy Efficiency in the Years 1997–2007*, Warsaw, 2009.
- [519] BS EN 14695:2010 *Flexible sheets for waterproofing – Reinforced bitumen sheets for waterproofing of concrete bridge decks and other trafficked areas of concrete – Definitions and characteristics*.
- [520] PN-EN ISO 2811-1:2012 *Farby i lakiery – Oznaczanie gęstości – Część 1: Metoda piknometryczna*.

* wszystkie rysunki i fotografie zamieszczone w pracy są własnością autorki z wyjątkiem zdjęcia na okładce, do którego licencję wykupiono ze strony: <https://pl.fotolia.com/Danry>.