

Na prawach rękopisu

INSTYTUT BUDOWNICTWA
POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ

Raport Serii PRE Nr 19/90

UDZIAŁ CHLORKU SODU
W PROCESIE NISZCZENIA
GRUNTÓW STABILIZOWANYCH CEMENTEM

MARTA MOCZKO

PRACA DOKTORSKA

Promotor: Doc.dr hab.inż. LEOKADIA KUCHARSKA

Słowa kluczowe: *chlorek sodu, grunt stabilizowany cementem,
mrozoodporność, rozpuszczalność i twardość
wapnia*

WROCŁAW - 1990

Mgr inż. Marta MOCZKO

Instytut Budownictwa Politechniki Wrocławskiej
Zakład Materiałów Budowlanych
Plac Grunwaldzki 11, budynek C-7, pok.917, tel.20-36-23,
50-370 WROCŁAW

Raport opracowano w ramach problemu badawczego 02002 pod kierunkiem doc.dr hab.inż. Leokadii KUCHARSKIEJ.

Raport przygotowano w języku polskim.

Cel raportu: praca doktorska

SYMBOL PRACY - "P"

Raport wpłynął do Redakcji Wydawnictw Instytutu Budownictwa Politechniki Wrocławskiej w czerwcu 1990 roku.

SPIS TRESCI

	<u>STR.</u>
1. WSTĘP	5
2. OPRACOWANIE LITERATUROWE TEMATU	7
2.1 Sole odladzające i ich właściwości	7
2.2 Zachowanie się materiałów na spoiwie cementowym wobec mrozu i soli	3
2.2.1 Czynniki materiałowe	
2.2.2 Mechanizm mrozowego niszczenia materiałów na spoiwie cementowym	
2.2.3 Oddziaływanie mrozu wobec soli	
2.2.4 Ługowanie składników spoiwa wobec soli	
2.2.5 Oddziaływanie chemiczne soli na materiały na spoiwie cementowym	
2.2.5.1 Reakcje ze składnikami cementu	2
2.2.5.2 Reakcje ze składnikami kruszywa - pęcznienie alkaliczne	3
2.3 Skład, struktura i właściwości podbudowy	35
3. TEZY PRACY	41
4. BADANIA WŁASNE	42
4.1 Cel i zakres pracy	42
4.2 Materiały użyte do badań	42
4.2.1 Przygotowanie próbek do badań	46

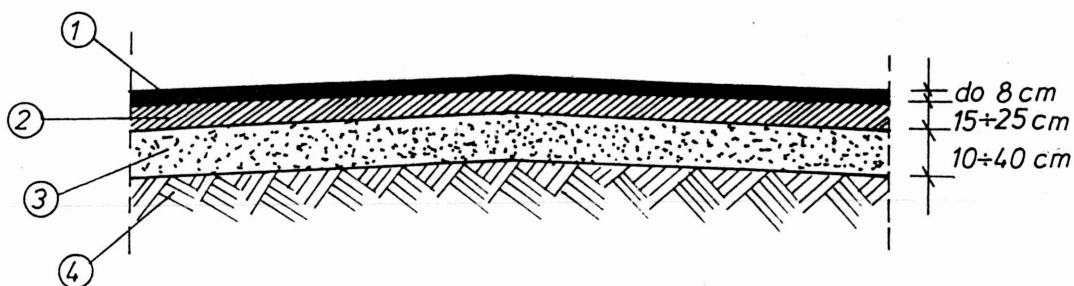
4.3	Przeprowadzone badania i stosowane metody	49
4.3.1	Struktura gruntocementów	49
4.3.2	Rozpuszczalność wapnia w wodzie i roztworach soli oraz szybkość jego ługowania z próbek gruntocementów ..	50
4.3.3	Przenikalność chlorków przez gruntocementy i ich wymywalność	51
4.3.4	Rozkład chlorków w przekroju próbki	51
4.3.5	Odporność na cykliczne zmiany temperatury	52
4.3.6	Chemiczne współoddziaływanie gruntocementów z roztwo- rami soli	52
5.	WYNIKI I ICH OMÓWIENIE	54
5.1	Rozpuszczalność spoiwa cementowego wobec chlorku sodu .	54
5.2	Ługowanie wapnia z gruntocementu	55
5.3	Wpływ cyklicznych zmian temperatury i roztworów soli na mrozoodporność gruntocementów	60
5.3.1	Wpływ stężenia soli	60
5.3.2	Wpływ temperatury rozmrażania	70
5.3.3	Rozkład chlorków w przekrojach próbek	70
5.4	Udział procesów chemicznych w niszczeniu gruntocemen- tów wobec NaCl	73
5.4.1	Reakcje ze składnikami cementu	73
5.4.2	Reakcje z kruszywem	77
5.5	Udział soli w niszczeniu podbudowy eksploatowanych dróg	78
6.	WNIOSKI	82
	LITERATURA	84

1. WSTĘP

Utrzymanie przejezdności dróg na obszarze klimatu umiarkowanego (zmiany temperatury ujemnej do dodatniej) wymaga stosowania środków odladzających, spośród których, ze względu na cenę, najpowszechniej stosowany jest chlorek sodu. Szacuje się, że jednorazowe zużycie tego środka wynosi około 200 kg na 1 km dwupasmowej drogi. Ilość stosowanych środków chemicznych do usuwania śliskości zimowej ciągle się zwiększa (w USA w ciągu 10 lat o 400%, a w RFN o 2500%).

Skutki stosowania soli najczęściej ocenia się w aspekcie ich niekorzystnego wpływu na naturalne środowisko, korozję pojazdów, korozję zbrojenia w konstrukcjach inżynierskich oraz niszczenia nawierzchni dróg. W dostępnej literaturze brak jest natomiast informacji odnośnie wpływu soli na trwałość podbudów z grunto-cementów.

Problem oddziaływania mrozu i roztworów soli na betony był i jest przedmiotem wielu prac badawczych [1,2,9,10,16,19÷24,26,27,28,33,36,37,41,43,44,45,48÷51,55,61,62,70,71]. Wyniki tych badań wskazują na różnorodność czynników materiałowych i zewnętrznych (tabela 1), które mają wpływ na zachowanie się betonów wobec mrozu i soli. Jednoznaczne określenie udziału roztworów soli w obrazie powstałych zmian w materiale, przy uwzględnieniu wykonawstwa i warunków eksploatacji konstrukcji, praktycznie nie jest możliwe.



1 - warstwa ścieralna - jezdnia, najczęściej bitumiczna

2 - warstwa nośna - grunt stabilizowany cementem lub chudy beton

3 - podsypka

4 - grunt rodzimy

Rys.1 Przekrój drogi

TABELA 1

Rodzaje możliwych oddziaływań fizycznych i chemicznych na materiały porowate z podziałem na izotermiczne i zależne od temperatury

ODDZIAŁYWANIA				
FIZYCZNE			FIZYCZNE + CHEMICZNE	CHEMICZNE
IZOTERMICZNE	IZOTERMICZNE + TERMICZNE	TERMICZNE	IZOTERMICZNE + TERMICZNE	IZOTERMICZNE + TERMICZNE
Kapilarna absorpcja wody	Sorpcja pary wodnej Desorpcja pary wodnej Kondensacja kapilarna Suszenie Tworzenie się lodu	Ogrzewanie Oziębianie	Krystalizacja soli Hydratacja soli Ciśnienie osmotyczne	Rozpuszczanie
Rozpuszczalność termiczna i wilgotnościowa			Ciśnienie krystalizacji Ciśnienie hydratacji Ciśnienie osmotyczne	Reakcje chemiczne - przeobrażenia materiału wyjściowego
Czynnik odpowiedzialny za przebieg wymienionych procesów: ZMIANY WILGOTNOŚCIOWO - TEMPERATUROWE				

Występowanie w nawierzchni dróg różnego rodzaju uszkodzeń, umożliwia wnikanie roztworów soli do warstwy nośnej i musi być brane pod uwagę przy analizie przyczyn zmniejszenia jej trwałości.

Łagodzenie przez nawierzchnię zmian temperatury w podbudowie (rys.1) oraz lokalne wnikanie do niej roztworów soli musi mieć wpływ na przebieg i szybkość jej niszczenia. Przy analizie zachowania się podbudowy wobec roztworów soli i cyklicznych zmian temperatury skład i struktura podbudowy (mała zawartość cementu, rodzaj i uziarnienie gruntu) oraz ochronna rola nawierzchni ogranicza wykorzystanie wyników z badań wpływu soli na betony, zaprawy i zaczyny cementowe.

Oparcie większości budowanych dróg na podbudowie z gruntów stabilizowanych cementem oraz nieunikniony do nich dostęp roztworów soli w czasie zimowego utrzymania dróg, uzasadnia

potrzebę wypełnienia luki w poznaniu wpływu soli odladzających na trwałość podbudowy.

W pracy przedstawiono wyniki z badań nad zachowaniem się podbudowy dróg z gruntów stabilizowanych cementem wobec chlorku sodu i wyjaśniono przyczyny stwierdzonego zmniejszenia ich trwałości. Wyniki z badań modelowych próbek gruntocementów wykorzystano do oceny udziału soli w niszczeniu podbudów eksploatowanych dróg.

2. OPRACOWANIE LITERATUROWE TEMATU

2.1 Sole odladzające i ich właściwości

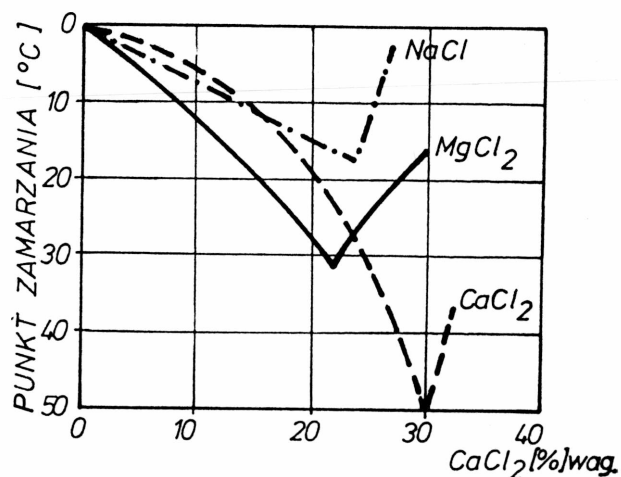
Do połączeń chemicznych, które mają właściwości obniżania temperatury zamarzania wody i mogą być stosowane do odladzania nawierzchni dróg należą między innymi: chlorek sodu, chlorek wapnia, chlorek magnezu, mocznik, alkohole, octan wapnia i inne. Połączenia te wpływają na strukturę wody i przesuwają równowagę strukturalną w wodzie w kierunku mniejszego podobieństwa do lodu. Dla stężonych roztworów soli Choppin i Buijs [34] ustalili szeregi dla jonów niszczących strukturę wody jako:

- dla anionów $\text{Cl}_4^- > \text{J}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SCN}^-$

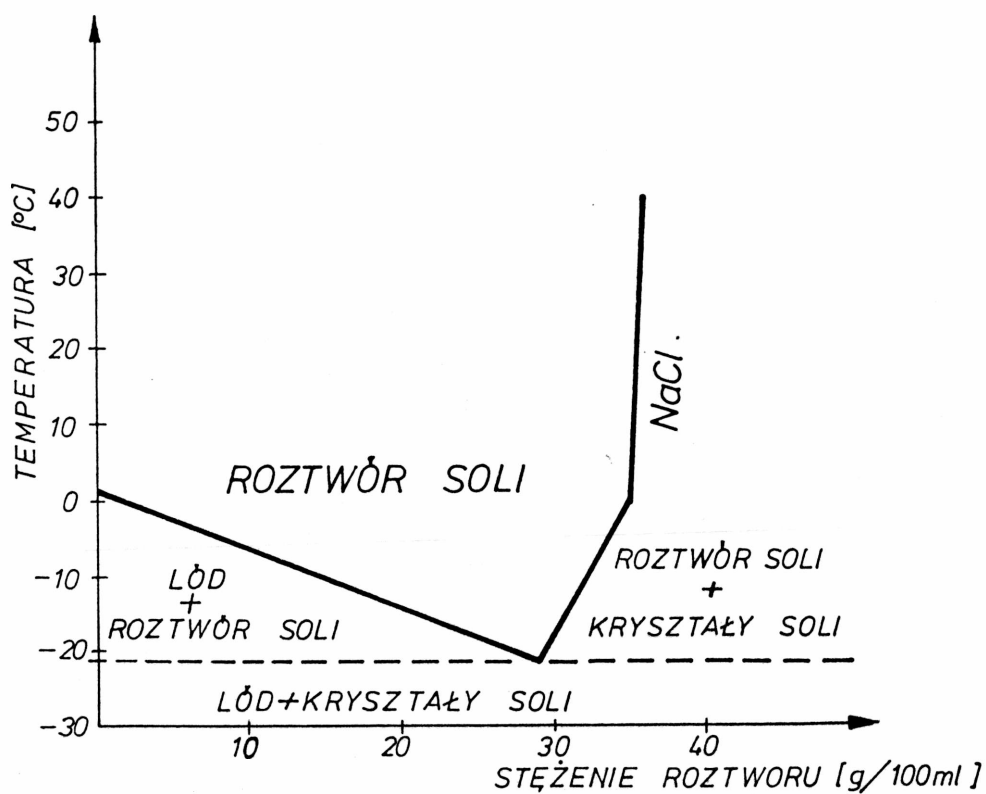
- dla kationów $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{Cs}^+$

Natomiast właściwości tworzenia struktury wody różniące się od "struktury lodu" w czystej wodzie, związane z jonami Mg^{2+} i Ca^{2+} .

W roztworze zawierającym jony niszczące strukturę wody, przegrupowanie jej cząsteczek w kierunku regularnej struktury lodu wymaga nakładu energii, co przejawia się znacznym obniżeniem temperatury zamarzania, tym większym im większa jest zawartość soli w roztworze. Wpływ stężenia chlorków na obniżenie temperatury tworzenia się lodu przedstawia rysunek 2 i 3. W tabeli 2 zestawiono natomiast podstawowe właściwości soli odladzających.



Rys.2 Wpływ stężenia chlorków na temperaturę zamarzania wody [35]



Rys.3 Wpływ stężenia NaCl na temperaturę zamarzania wody [70]

TABELA 2

Właściwości fizyczne soli odladzających [35,70]

NAZWA	CHLOREK SODU	CHLOREK WAPNIA	CHLOREK MAGNEZU
POCHODZENIE	Sól kamienna lub produkt uboczny z przeróbki soli potasowych		
WZÓR	NaCl	CaCl ₂	MgCl ₂
CIEPŁO ROZPUSTACZANIA [kJ/kg]	68	- 680	- 1579
STĘŻENIE EUTEKTYCZNE [% wag.]	22	30	21.6
PUNKT EUTEKTYCZNY [°C]	- 21	- 55	- 33
pH	7	4.5 ÷ 5	3.5 ÷ 4.5
ZAKRES STOSOWANIA DO [°C]	- 10	- 20	- 15
STĘŻENIE ODPOWIADAJĄCE TEMPERATURZE STOSOWANIA [%]	10	20	12

Polska Norma dotycząca stosowania środków odladzających w zimowym utrzymaniu dróg ogranicza stosowanie czystego NaCl i w mieszaniu z CaCl₂ do temperatury -6°C.

Jak wynika z danych przedstawionych na rysunkach 2 i 3 lód w roztworze chlorków pojawia się w tym niższej temperaturze im większe jest stężenie początkowe roztworu. Natomiast ilość tworzącego się lodu w danej temperaturze jest tym większa im mniejsze jest wyjściowe stężenie roztworu.

Można zauważyć, że niezależnie od wyjściowych stężeń roztworów chlorków, w temperaturze w której powstaje lód w roztworze o największym stężeniu początkowym, stężenia pozostałych roztworów są takie same (różne są tylko ilości powstałego lodu).

Przejście fazowe woda - lód jest związane ze zwiększeniem objętości o 9.03%. Wynika z tego, że im mniejsze jest stężenie początkowe roztworu, tym więcej tworzy się lodu przy obniżaniu temperatury i tym większy jest przyrost objętości układu. Mrozoodporność materiałów mierzona liczbą cykli jest odwrotnie proporcjonalna do ilości zamrożonej wody [33]. Uzasadnia to wyniki badań wpływu stężenia roztworu chlorków na mrozoodporność porowatych materiałów [9,41,49,50,57,62,70], według których niszczące działanie roztworów chlorków zwiększa się ze zmniejszeniem ich stężenia.

W zimowym utrzymaniu dróg zgodnie z zaleceniami normy PN-66/G-92008 stosuje się od 20 do 40 g/m² czystego NaCl lub z niewielkim dodatkiem CaCl₂ (tabela 3).

TABELA 3

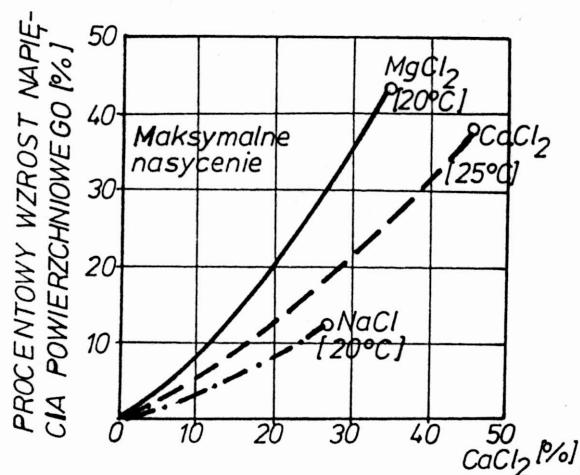
Ilość chlorków stosowana do zwalczania lodu lub śniegu w cienkich warstwach z uwzględnieniem temperatury otoczenia [60]

TEMPERATURA OTOCZENIA t ^o C	ILOŚĆ ŚRODKÓW W g/m ² nawierzchni			
	SÓL + 5% CaCl ₂ LUB SAMA SÓL	CaCl ₂ LUB MgCl ₂	SOLANKA LUB ROZTWORY NASY- CONE CaCl ₂ LUB MgCl ₂	MIESZANINA NaCl i CaCl ₂ (3:1 lub 2:1)
- 4	20	-	40	-
- 6	40	-	80	-
- 8	-	30	-	30
- 10	-	40	-	40
- 15	-	50	-	50

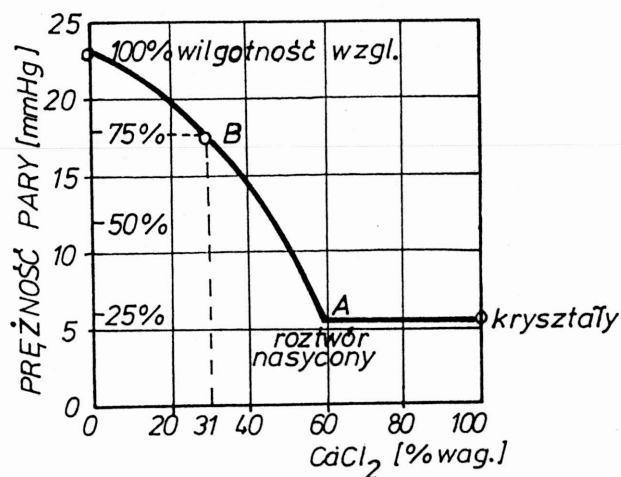
Przy założeniu, że wobec podanej ilości soli, po stopieniu śniegu lub lodu, utworzy się na powierzchni drogi 0.001m warstwa roztworu, to jego stężenie będzie wynosiło 2÷4 % wagowo. Spadek temperatury do -10°C spowoduje wykrystalizowanie lodu w ilości odpowiednio 80 i 60% wyjściowego roztworu i wyrównanie stężeń niezamarzających roztworów do 10%. Duża zawartość lodu w podanej temperaturze uzasadnia ograniczenie stosowania chlorku sodu do niewielkich spadków temperatury (-6°C).

Ciepło topnienia śniegu lub lodu wynosi 334 kJ/kg, a rozpuszczania NaCl w wodzie 68 kJ/kg. Z prostych obliczeń wynika, że odtajanie lodu o grubości 1mm z powierzchni 1m² wymaga dostarczenia takiej ilości ciepła, która wystarcza do ogrzania 1 dm³ wody od 0° do 80°C [70]. Ciepło to pobierane z materiału o małym współczynniku przewodzenia ciepła (nawierzchnie bitumiczne i betonowe) prowadzi do wystąpienia szoków termicznych i związanych z nimi naprężeń w przypowierzchniowych warstwach materiału.

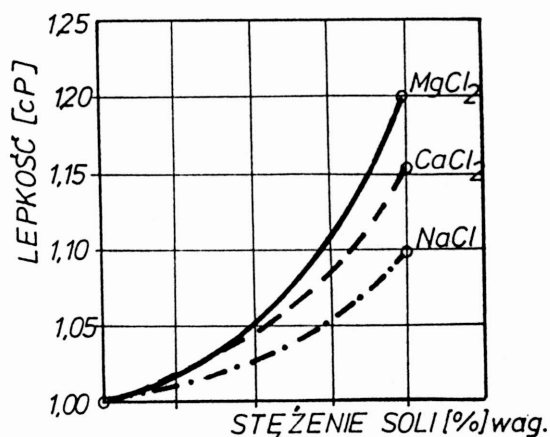
Budowa jonowa chlorku sodu powoduje, że jego wodne roztwory charakteryzują się zwiększonym napięciem powierzchniowym (72.7×10^{-3} N/m dla czystej wody do 81×10^{-3} N/m dla nasyconego roztworu NaCl) (rys. 4).



Rys. 4 Wpływ chlorków na napięcie powierzchniowe roztworów soli [35]



Rys.5 Wpływ stężenia soli na prężność pary wodnej nad roztworem [35]



Rys.6 Wpływ stężenia soli na lepkość roztworów, 25°C, [32]

Jak wynika z rysunku 5, sól obniża prężność pary wodnej i w ten sposób zwiększa ilości wody przyjmowane przez strukturę materiału i zmniejsza jej oddawanie.

Lepkość roztworów soli jest większa od lepkości czystej wody (rys.6) i podobnie do napięcia powierzchniowego jest funkcją stężenia i temperatury.

Proces zamarzania wody w porowatym materiale jest nierozzerwalnie związany z ruchem fazy ciekłej. Oba wymienione parametry (lepkość i napięcie), zgodnie z zależnością podaną przez Puazel'a, wpływają na przebieg zjawisk związanych z ruchem cieczy w materiałach porowatych i na wartość powstających w nich naprężeń. Objętość filtrującego roztworu jest odwrotnie proporcjonalna do jego lepkości. Oznacza to, że z obniżeniem temperatury i odpowiadającym jej zwiększeniem lepkości, wnikanie roztworu do kapilar materiału będzie znacznie utrudnione.

Relaksacja naprężeń wywołanych zwiększoną objętością krystalizującego lodu zmniejsza się z przemieszczaniem się roztworu, a odpowiadający temu wzrost naprężeń będzie zależeć od stopnia nasycenia materiału. Według Moskvina [49], lepkość roztworów CaCl_2 z obniżeniem temperatury i podwyższeniem stężenia, zwiększa się dziesiątki razy.

Większa siła jonowa roztworów chlorku sodu zwiększa rozpuszczalność składników materiałów (Ca(OH)_2 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 itp.). Na przykład rozpuszczalność kamienia gipsowego zwiększa się w zależności od stężenia NaCl od 2.5 do 2.8 razy, (znaczne ograniczenie korozji siarczanowej), a Ca(OH)_2 - 1.4 razy [57].

Występowanie fazy ciekłej w temperaturze ujemnej, przy zwiększonej rozpuszczalności wodorotlenku wapnia w roztworach soli i z obniżeniem temperatury, musi zwiększać intensywność ługowania tego składnika z materiałów w okresie zimowego utrzymania dróg.

2.2 Zachowanie się materiałów na spoiwie cementowym wobec mrozu i soli

2.2.1 Czynniki materiałowe

Materiały na spoiwie cementowym są układami wielofazowymi i wieloskładnikowymi, w których obok nieciągłości budowy w skali atomowej czy cząsteczkowej występują mikro i makro-nieciągłości. Z nimi związane jest pojęcie makro i mikrostruktury materiału. Wiele składników, różne ich udziały, różne wzajemne powiązania, różne współoddziaływania i różne zachowania wobec środowiska zewnętrznego wnoszą swój udział w ujawniane przez materiał właściwości fizyczne i chemiczne. Porowata struktura tych materiałów, a głównie matrycy cementowej, określona stosunkiem wodno-cementowym,

składem i warunkami technologicznymi oraz skończone wymiary materiału determinują zakres i intensywność jego współoddziaływania ze środowiskiem.

Ze względu na współoddziaływanie ze środowiskiem, strukturę materiału na spoiwie cementowym można rozpatrywać na czterech poziomach:

- na poziomie składu chemicznego, który określa takie właściwości jak rozpuszczalność w wodzie, reaktywność wobec wody i różnego rodzaju substancji chemicznych, termiczną stabilność itp.,
- na poziomie składu mineralnego i stopnia wykształcenia struktury (krystaliczna, amorficzna) - decyduje o energii powierzchniowej i związanej z nią adsorpcji, wpływie zmian temperatury, działaniu wody i szybkości procesów fizycznych i chemicznych,
- na poziomie struktury porowej, która określa wytrzymałość materiału oraz intensywność oddziaływania czynników agresywnych, obejmujących również cykliczne zmiany temperatury,
- na poziomie związanym z niejednorodnością pola naprężeń, temperatur, na który ma wpływ wielkość elementów, a który określa różne szybkości niszczenia w przekroju materiału.

Przy analizie procesów niszczenia materiałów na spoiwie cementowym istotne znaczenie ma porowatość. Znajomość porowatości pozwala oszacować zdolność materiału cementowego do przenikania wody, roztworów wodnych i gazów zawierających składniki korozyjne. Kształt, wielkość i rozkład porów określają różne zachowanie się w nich gazów i cieczy, biorących udział w procesach niszczenia. Należy mieć na uwadze, że właściwości materiału określone są nie tylko jego strukturą tj. porowatością lecz także kształtem i chemicznymi właściwościami powierzchni porów. Rozwijana przez pory powierzchnia wewnętrzna (znacznie większa od powierzchni geometrycznej) oraz struktura porowatości (porowatość całkowita, rozkład porów, ciągłość porowatości, zawartość porów połączonych) określa nie tylko właściwości materiałów, ale i ich zachowanie się w kontakcie ze środowiskiem zewnętrznym. Można powiedzieć, że z porowatością i jej strukturą związane są wszystkie zjawiska leżące

u podstaw niszczenia materiału (dyfuzja, adsorpcja i kondensacja kapilarna) i ich zachowanie się wobec środowiska zewnętrznego. Należy dodać, że wszystkie wady materiału związane z nieprawidłowym wykonawstwem (złe zagęszczenie, zbyt duża ilość wody, źle dobrane parametry wilgotnościowe, segregacja kruszywa itp.) ułatwiają oddziaływanie czynników agresywnych, do których należą roztwory soli.

Omówione w punkcie 2.1 właściwości chemiczne i fizyczne soli i jej wodnych roztworów, przy uwzględnieniu składu i struktury materiałów opartych na spoiwie cementowym, wskazują na możliwe mechanizmy oddziaływania soli na materiały drogowe, podstawą których jest obniżenie temperatury zamarzania wody.

Z analizy właściwości chlorku sodu wynika, że mają one charakter złożony i mogą obejmować zarówno procesy fizyczne jak i chemiczne, które najogólniej można sprowadzić do:

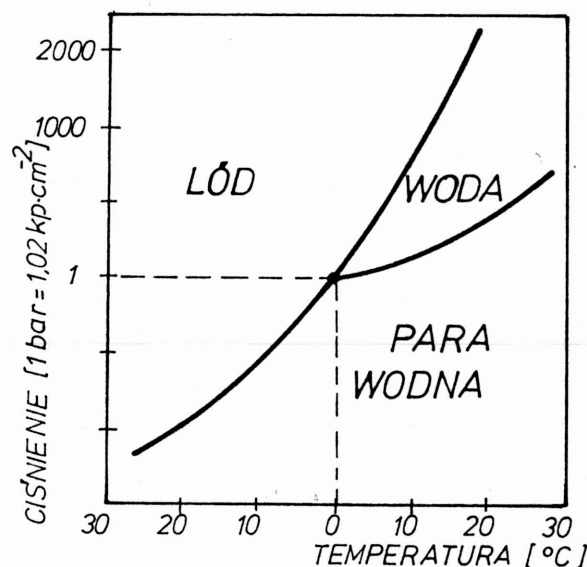
- niszczenia struktury wody i w wyniku tego obniżenia jej temperatury zamarzania proporcjonalnie do stężenia soli,
- obniżenia prężności pary i w ten sposób zwiększenia ilości wody przyjmowanej przez strukturę materiału i zmniejszenia jej oddawania [35],
- zwiększenia ciśnienia pęcznienia żelu jonami Cl^- przy zawilgacaniu materiału, co w konsekwencji wpływa na wielkość odkształceń przy cyklicznych zmianach wilgotności [69],
- zwiększenia rozpuszczalności wodorotlenku wapnia i przyspieszenia ługowania spoiwa [9],
- kształtowania pola temperatur w przekroju drogi i odpowiadającego mu pola naprężeń [71,36,37,67],
- możliwości tworzenia z produktami hydratacji C_3A i Ca(OH)_2 złożonych soli o objętościach większych od wyjściowych hydratów [8,22,48],
- występowania reakcji wymiennej pomiędzy NaCl i Ca(OH)_2 , prowadzącej do powstania wodorotlenku sodu, odpowiedzialnego za występowanie pęczniejącej korozji alkalicznej w materiale [11,12,13,14,42,54,63].

Do mniej istotnych oddziaływań NaCl na porowate materiały zalicza się ciśnienie krystalizacji soli, ciśnienie osmotyczne wywołane różnicą stężeń w roztworze porowym oraz wpływ soli na lepkość i napięcie powierzchniowe wody.

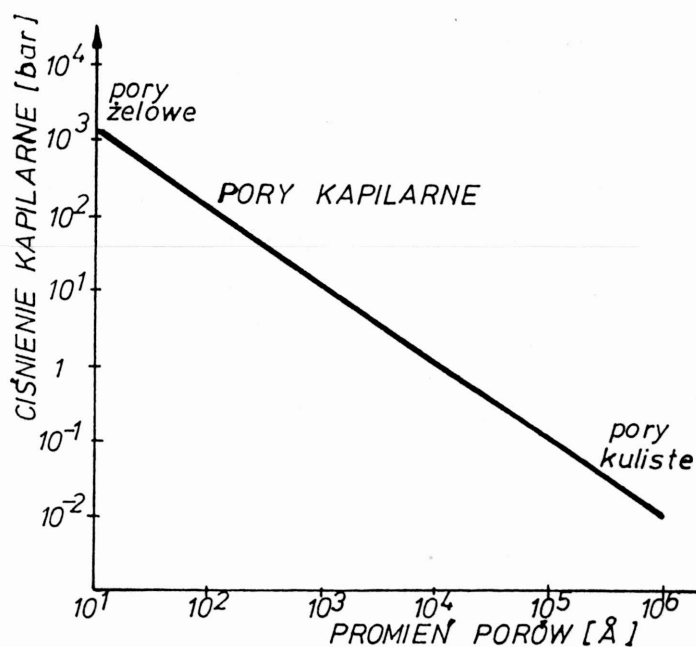
2.2.2 Mechanizm mrozowego niszczenia materiałów na spoiwie cementowym

Z analizy układu fazowego wody (rys.7) wynika, że temperatura zamarzania wody obniża się ze wzrostem ciśnienia oraz że prężność pary nad wodą jest większa niż nad lodem.

Zmniejszenie temperatury zamarzania wody ze wzrostem ciśnienia oraz wpływ promieni porów na ciśnienie kapilarne (rys.8) ($\Delta p = 2\sigma/r$) wyjaśnia dlaczego przejście fazowe woda-lód w porowatym materiale ma początek w dużych porach. Podawane wyjaśnienie, że tworzenie się kryształów lodu jest przestrzennie ograniczone w kapilarach i dlatego zaczyna się w większych porach [73] nie ma uzasadnienia, podobnie jak wyjaśnienie migracji wody z mniejszych kapilar do większych, jeżeli pomija się fakt, iż odbywa się ona w postaci pary [73].

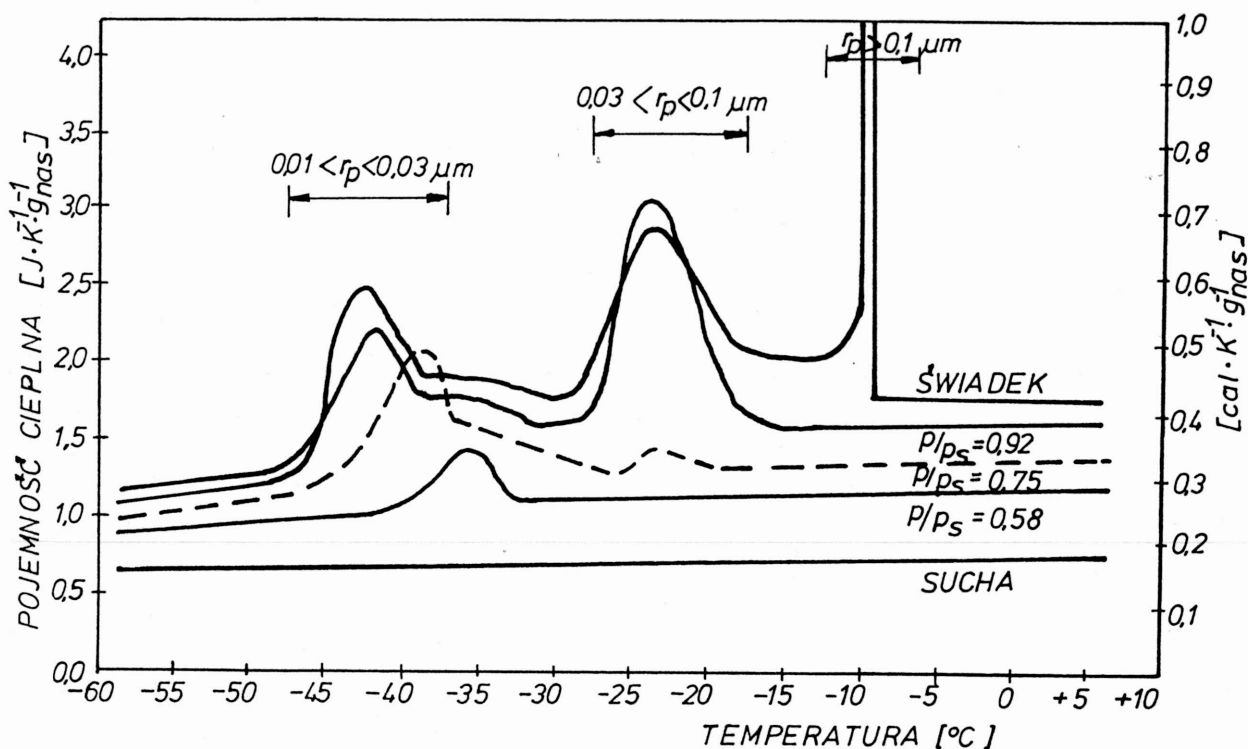


Rys.7 Układ fazowy wody [70]



Rys.8 Zależność ciśnienia kapilarnego od wielkości porów [70]

W najdrobniejszych porach faza ciekła występuje przy spadku temperatury nawet do -30°C (rys.9).

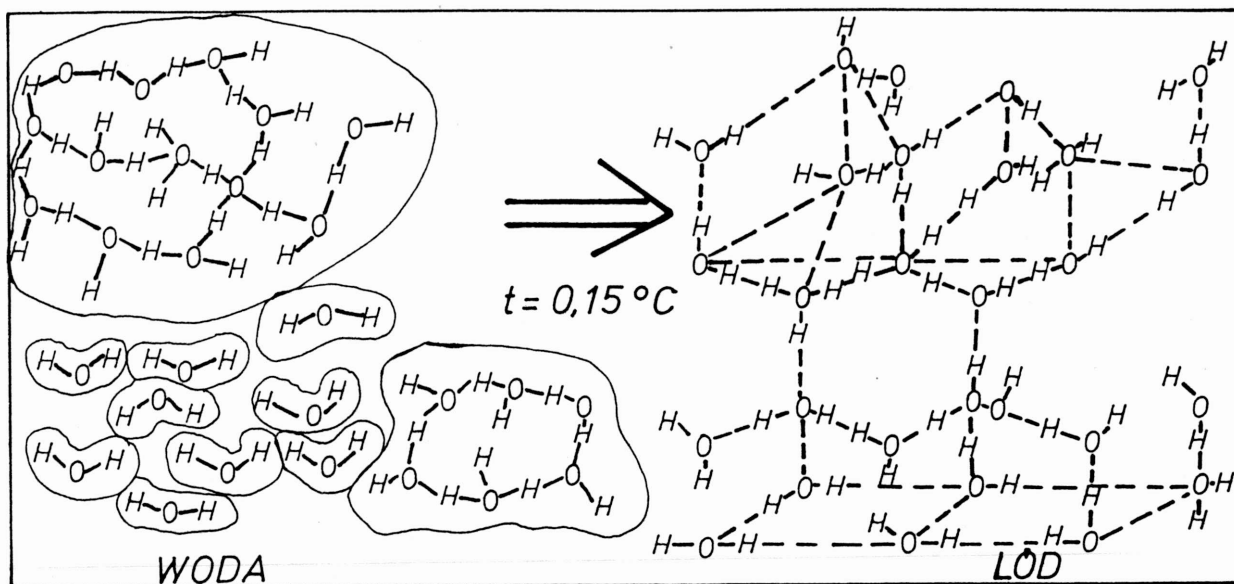


Rys.9 Zakresy tworzenia się lodu w porach, oznaczone na podstawie pomiarów pojemności cieplnej z uwzględnieniem stopnia nasycenia [7]

Jak wynika z badań Ramachandrana [57], w porach o średnicy 0.1 do 0.01 μm , woda zamarza w zakresie od -10 do -25°C , od 0.01 do 0.03 μm w temperaturze -43°C , a woda międzywarstwowa w niektórych minerałach w -160°C . Warstwową strukturę według Brunaera, Feldmana i Sieredója [57] ma żel C-S-H, a znaczna część wody w shydratyzowanym kamieniu cementowym znajduje się między warstwami C-S-H rozdzielając je na odległość nie wiele większą od średnicy cząsteczki wody.

Z różnicą prężności pary nad wodą i lodem związana jest migracja wilgoci w materiale porowatym z obszarów niezamrożniętych (cienkich kapilar) do powierzchni lodu tworzącego się w większych porach (tworzenie soczewek lodowych w gruntach, wzrost naprężeń tam, gdzie szybciej tworzy się lód, osuszanie żelu kamienia cementowego, występowanie skurczu).

Z tworzeniem się sieci krystalicznej lodu (rys.10) (uporządkowanie dalekiego zasięgu) związany jest przyrost objętości o 9.03%.



Rys.10 Schemat uporządkowania sieci krystalicznej w wyniku przejścia wody w lód [34]

Powstawanie naprężeń i odkształceń w materiale, związane z przyrostem objętości przy przejściu wody w lód, zależy od stopnia nasycenia materiału, szybkości chłodzenia, przenikalności materiału i jego grubości (rys.9). Według Fagerlunda [17,18,19,20, 21] o mrozowym zniszczeniu decyduje parametr krytycznego wymiaru próbki i związanego z nim krytycznego stopnia nasycenia kapilarnego. Twierdzi on, że mrozoodporność materiału porowatego może być określona z różnicy stopnia nasycenia kapilarnego w warunkach krytycznych i aktualnych. Jak wynika z rysunku 9, nawet niewielkie zmniejszenie nasycenia ($p/p_s = 0.92$) przesunęło zamarzanie wody w porach o większym ciśnieniu kapilarnym do -18°C , natomiast przy $p/p_s = 0.58$ do -32°C . Różnice w rozkładzie porów, zależne od warunków przygotowania materiałów, przy uwzględnieniu wpływu wielkości porów na temperaturę zamarzania wody, wyjaśniają dlaczego kryterium mrozoodporności oparte na określeniu stopnia nasycenia nie zawsze jest słuszne.

Decydującym parametrem odporności mrozowej porowatych materiałów jest wielkość i rozkład wielkości porów. Według Palacha [52] jeżeli 60% całkowitej objętości porów zajmują pory o promieniu $r > 0.5 \mu\text{m}$, materiał charakteryzują zadowalające cechy mrozoodporności. Według Winklera [73] np. płytki ceramiczne jeżeli mają ponad 30% porów o promieniu większym od $0.8 \mu\text{m}$, są mrozoodporne.

Ravaglioli i Vecchi [59] jako graniczne wielkości porów dla mrozoodporności podają $0.25 \mu\text{m}$ i $1.4 \mu\text{m}$. Mrozoodporne są te materiały, w których albo przeważają pory duże ($> 1.4 \mu\text{m} - 40\div 45\%$) albo małe (do $0.25 \mu\text{m}$). Przewaga porów pośrednich zawartych w podanych granicach jest związana z utratą mrozoodporności.

Havlin i Svata [73] stwierdzają, że za brak odporności na mróz odpowiedzialne są pory o wielkościach $2 \div 7 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}$, natomiast według Litvana [43] pory o wielkości $40 \div 30 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}$.

Pomijając wartości liczbowe, można zauważyć, że panuje zgodność odnośnie występowania zakresu wielkości porów określających zachowanie materiału wobec cyklicznych zmian temperatury. Pory duże w układzie kapilar pełnią funkcję "amortyzatorów", natomiast w bardzo małych porach woda praktycznie nigdy nie zamarza.

Uwzględniając klasyfikację wielkości porów według ASTM [38]:

- makropory $R_H > 0.05 \mu m$
- mezopory $0.002 < R_H < 0.05 \mu m$
- mikropory $R_H < 0.002 \mu m$

w tabeli 4 zestawiono wpływ rodzaju porów i ich stopnia nasycenia na tworzenie się lodu (przyczyny i skutki zmian w materiale). Przyjęto następujące oznaczenia:

- typ porów nie istniejących - -
- pory wypełnione wodą - ■
- pory częściowo wypełnione - ⊗
- pory puste - □

TABELA 4

Efekt tworzenia się lodu w różnych układach porowych [38]

	1	2	3	4	5	6
MAKROPORY	■	■	⊗	⊗	□	□
MEZOPORY	-	■	■	■	■	□
MIKROPORY	-	-	-	-	■	■
MIEJSCE ZAMARZANIA WODY	makropory	makropory	mezopory	makropory	mezopory	-
SKUTEK	rozszerzalność	rozszerzalność	rozszerzalność	skurcz	skurcz	-
CZAS	<1s	>1h	funkcja ($\Delta T/\Delta t$)	>1h	<10 ² s	-
PRZYCZYNA	rozszerzalność objętościowa	dyfuzja	rozszerzalność objętościowa	dyfuzja	ciśnienie kapilarne	nie zamarza

Nietrudno zauważyć, że u podstaw podawanych mechanizmów mrozowego niszczenia materiału leżą omówione zjawiska.

Powers [56] wyjaśnia mrozowe niszczenie uniemożliwieniem relaksacji naprężeń związanych z tworzeniem się lodu i utrudnioną filtracją fazy ciekłej.

Marusin [46], opierając się na teorii odporności mrozowej materiałów porowatych Powersa, również zajmował się badaniem wpływu rozkładu i wielkości porów na mrozoodporność materiałów porowatych. Doświadczenia jego wykazały, że zmiany objętości materiału przy zmianach temperatur $\pm 20^{\circ}\text{C}$ zależą od rozmiaru porów i od stopnia ich nasycenia wodą. Wykazał on, że zmiany te są wprost związane z odpornością mrozową porowatego materiału. Gdy temperatura oziębiania jest stała, rozsadzanie materiału regulowane jest temperaturą, w której zaczynają tworzyć się kryształy lodu w porach. Temperatura ta zależy od rozmiaru porów. Oznacza to, że dla danej prędkości mrożenia istnieje krytyczny rozmiar porów, który jest decydującym czynnikiem w mrozoodporności materiałów.

Niezależnie od różnic w poglądach na mechanizm niszczenia mrozowego autorzy są zgodni, że jest ono związane przede wszystkim z migracją fazy ciekłej.

Dla szybkości mrozowego niszczenia istotne znaczenie ma stopień nasycenia materiału i szybkość chłodzenia [5,6,7,41,57,26,46,62]. Obraz zniszczeń mrozowych materiałów o dużym stopniu nasycenia, nie poddawanych działaniu soli odladzających, przejawia się powierzchniowym łuszczeniem materiału. Zapoczątkowanie tworzenia się lodu na powierzchni materiału uniemożliwia wyciskanie cieczy z zamrażających warstw przypowierzchniowych, tworząc sprzyjające warunki do rozwoju naprężeń w tych warstwach. Można stwierdzić, że za zniszczenie mrozowe nie jest odpowiedzialny sam fakt zwiększenia objętości lodu, ale jej wpływ na ruch fazy ciekłej w kapilarach. Zmniejszenie oporów przepływu, a więc i zmniejszenie ciśnienia hydraulicznego skróceniem drogi pęcherzykami powietrza (odpowiednie napowietrzanie betonu), zwiększa mrozoodporność i potwierdza słuszność teorii wyjaśniających mechanizm niszczenia mrozowego utrudnioną migracją cieczy.

2.2.3 Oddziaływanie mrozu wobec soli

Obniżenie prężności pary przez sól (rys.5) zwiększa ilości wody przyjmowane przez strukturę porowatego materiału i utrzymuje materiał w ciągłym zawilgoceniu. Według [57] duży stopień nasycenia materiału wobec soli prowadzi do zapełnienia porów powietrznych wodą i do intensywniejszego niszczenia materiału. Zwiększenie stopnia nasycenia materiału i obniżenie temperatury zamarzania ułatwia migrację roztworu w mikropęknięcia materiału, w których przy obniżeniu temperatury zaczyna tworzyć się lód.

Wykazano, że absorpcja wilgoci przez beton poddany cyklicznym zmianom temperatury w 3% roztworze NaCl jest dużo większa niż w czystej wodzie i roztworach o większych stężeniach [50]. Według Litwana [43,44] dla próbek nasyconych 26% roztworem NaCl wystarczy 77% wilgotności względnej.

Jak wynika z danych przedstawionych na rysunku 3 i obliczeń (strona 10), mniejszym stężeniom roztworów soli odpowiada większa ilość tworzącego się lodu. Pozostający w równowadze z lodem roztwór soli o większym stężeniu i zwiększonej lepkości, zgodnie z zależnością Puazela, prowadzi do wystąpienia większego oporu do migracji cieczy:

$$\Delta V = \frac{\pi}{8} \cdot \frac{p-p_0}{\eta \cdot l} \cdot r^4 d\tau \quad (1)$$

gdzie: - p i p_0 - ciśnienia filtracji na wejściu
i wyjściu kapilar

- V - objętość filtrującej cieczy

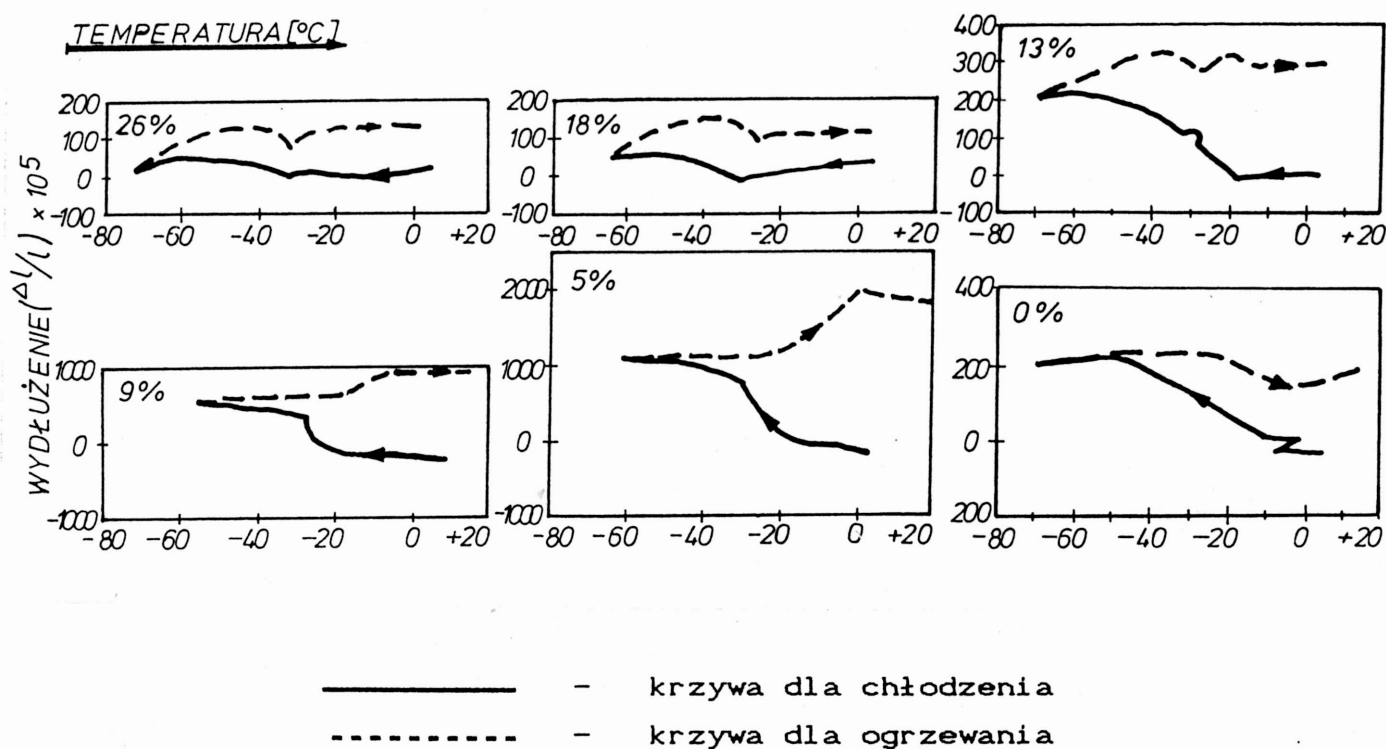
- η - lepkość filtratu

- r - promień kapilarny

Uzasadnia to większe niszczenie materiału wobec soli i mrozu w roztworach o mniejszym stężeniu [50,49,57,43]. Wpływ stężenia roztworów soli (0%, 5%, 9%, 13%, 18% i 26% NaCl) przy szybkości chłodzenia $0.33^\circ\text{C}/\text{min.}$ na krzywe rozszerzalności próbek, w zależności od temperatury, przedstawiono na rysunku 11.

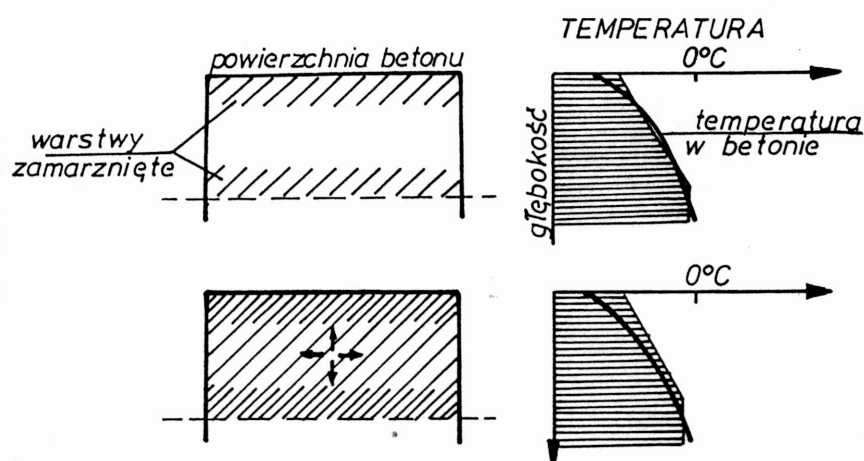
Jak wynika z przedstawionych danych, przebieg zmian wydłużenia próbek nasyconych roztworami soli o różnym stężeniu jakościowo jest podobny do rozszerzalności próbek bez dodatku NaCl. Różnice występują w wielkości mierzonego efektu, zwłaszcza dla próbek nasyconych roztworami NaCl o mniejszym stężeniu (5 i 9%). Wyniki te są zgodne z danymi otrzymanymi przez Verbeka i Krigera [57], którzy wykazali, że względnie małe stężenia soli prowadzą do większych złuszczeń powierzchni w porównaniu do występujących wobec dużych stężeń lub czystej wody. Takie zachowanie wynika z faktu, że prężność par nad roztworem soli jest mniejsza niż nad czystą wodą i że desorpcja wody z drobnych porów jest mniejsza dla roztworów soli, niż dla czystej wody.

Uważa się, że nie sól jest groźna, groźna jest woda, której sól obniża temperaturę zamarzania.



Rys.11 Wpływ stężenia soli na rozszerzalność kamienia cementowego [43]

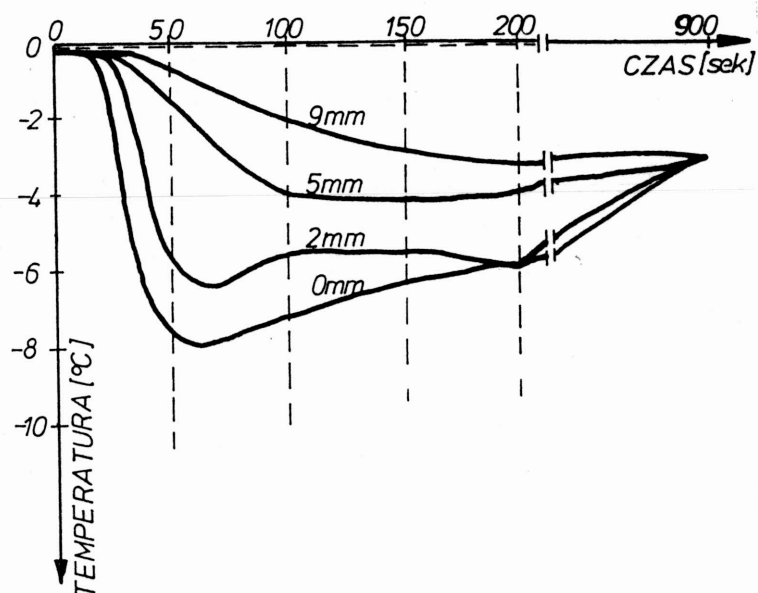
Lokalne przenikanie do podbudowy roztworów soli przez pory i mikrospeknięcia nawierzchni są przyczyną występowania gradientów stężeń soli. Odpowiadające tym gradientom różnice temperatur zamarzania roztworów prowadzą do występowania niejednorodnego pola naprężeń, a w konsekwencji do spękań materiału.



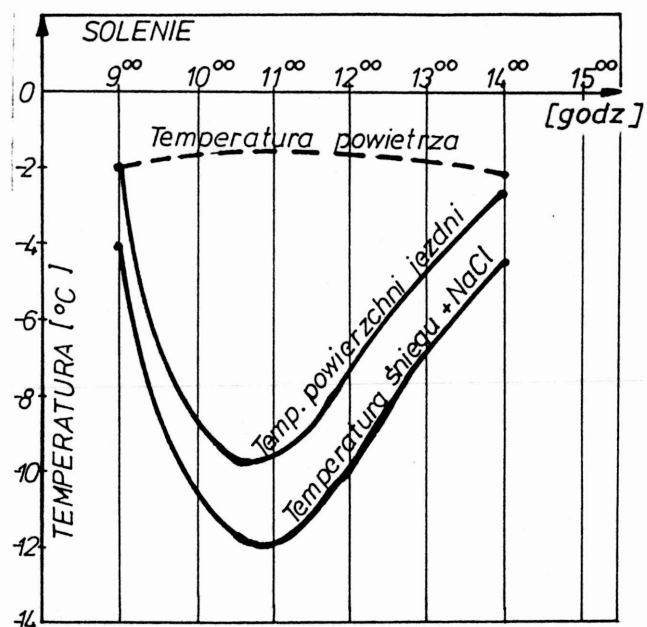
Rys.12 Wpływ soli na przebieg zamarzania materiału i rozwój naprężeń [70]

Duże ciepło topnienia lodu, lokalnie pobierane z nawierzchni drogi w czasie odładzania solą, jest przyczyną gwałtownego obniżenia temperatury materiału (szoki termiczne). Prowadzi to do gwałtownego zamarzania wody w porach warstw przypowierzchniowych z jednoczesnym powstawaniem naprężeń termicznych (rys.11 i 12). Według Lea [41], maksymalne obniżenie temperatury przy gwałtownym oziębieniu przez środki odładzające może wynosić 14°C . Takiemu spadkowi temperatury odpowiada powstanie naprężeń dochodzących do $\sim 4\text{N/mm}^2$.

Z punktu widzenia wpływu roztworów soli na podbudowę, kształtowanie pola temperatur (szoki termiczne w nawierzchni) jest o tyle istotne, na ile przyspiesza proces niszczenia nawierzchni, umożliwiając wnikanie roztworów do warstwy nośnej. Złagodzenie spadków temperatury w podbudowie, dzięki nawierzchni drogi, ogranicza występowanie w niej szoków termicznych i wskazuje na większy udział destrukcyjny procesów związanych z migracją roztworów.



Rys.13 Przebieg zmian temperatury w przekroju nawierzchni betonowej pod wpływem rozsypanej soli [67]



Rys.14 Wpływ soli na temperaturę nawierzchni bitumicznej [67]

2.2.4 Ługowanie składników spoiwa wobec soli

Występowanie fazy ciekłej w zakresie ujemnej temperatury, przy uwzględnieniu wpływu temperatury i roztworów soli na rozpuszczalność wodorotlenku wapnia (tabela 5), intensyfikuje procesy ługowania.

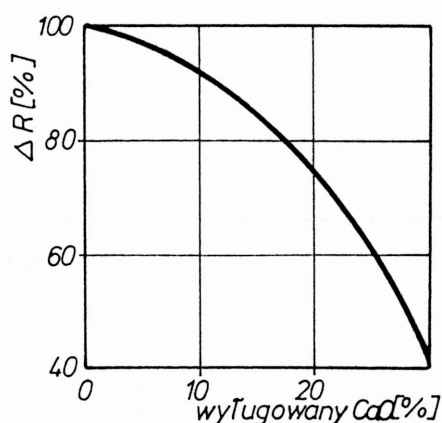
W stwardniałym kamieniu cementowym zawartość Ca(OH)_2 wynosi 15÷20%. Zgodnie z wynikami badań Moskвина i innych [50], jeżeli Ca(OH)_2 w wyniku ługowania zmniejszy się do 10%, materiał traci nośność (rys.15).

TABELA 5

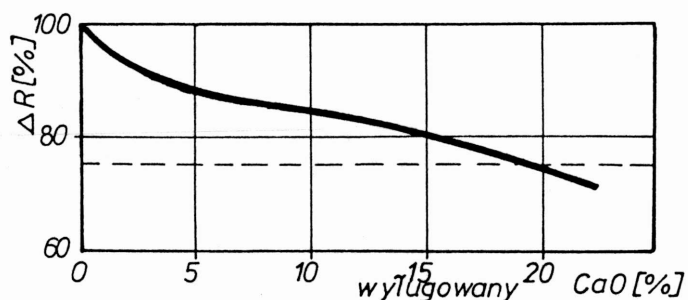
Rozpuszczalność Ca(OH)_2 w wodzie i 3% roztworze NaCl z uwzględnieniem wpływu temperatury [50,9]

TEMPERATURA [$^{\circ}\text{C}$]	0	15	20	25	30	40	50
ROZPUSZCZALNOŚĆ Ca(OH)_2 [g/l]	1.310	1.290	1.290	1.190	1.130	1.040	0.960
ROZPUSZCZALNOŚĆ Ca(OH)_2 W OBECNOŚCI NaCl [g/l]			1.806				

a)



b)



Rys.15 Wpływ ługowania wapnia na wytrzymałości zaprawy cementowej (a) i betonu (b) [50]

Lokalnie przenikające roztwory chlorków przez uszkodzoną nawierzchnię do warstwy nośnej o niewielkiej zawartości cementu muszą prowadzić do przyspieszenia utraty jej nośności. Ługowanie spoiwa również w okresie zimowym przyspiesza te procesy.

2.2.5 Oddziaływania chemiczne soli na materiały na spoiwie cementowym

2.2.5.1 Reakcje ze składnikami cementu

Właściwości chemiczne kamienia cementowego oraz porowata struktura materiału, ułatwiająca dostęp środowiska agresywnego powodują, że za korozję chemiczną betonu odpowiedzialna jest przede wszystkim matryca cementowa.

Występujące w kamieniu cementowym uwodnione glinosiarczany wapnia $[3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$, krzemiany wapnia $[(2.7+3.5)\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot (3+4)\text{H}_2\text{O}]$ i wodorotlenek wapnia $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ określają nie tylko właściwości fizyczne spoiwa ale i zachowanie się opartych na nim materiałów wobec agresywnego środowiska, do którego są zaliczane roztwory chlorków. Można dodać, że wszystkie sole nieorganiczne, które mogą tworzyć z glinianami lub krzemianami wapniowymi sole złożone, lub są zdolne do reakcji z jonami wapnia, zawartego w hydratách kamienia cementowego, muszą być uważane za agresywne w stosunku do betonu. Wodorotlenek wapnia i glinokrzemiany wapnia są tymi fazami, które jako pierwsze wchodzi w reakcję ze środowiskiem zewnętrznym.

Jednoznaczne określenie zawartości poszczególnych faz w stwardniałym kamieniu cementowym jest trudne ze względu na trudności w identyfikacji słabo wykrystalizowanych połączeń. Z badań Powersa [57] wynika, że stwardniała matryca cementowa zawiera około 80% żelu C-S-H i około 20% $\text{Ca}(\text{OH})_2$, natomiast według Diamonda [14] zawartość żelu C-S-H wynosi 70%, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - 20%, glinosiarczanów wapnia - 74% i nieprzereagowanego cementu - 3%.

Rozsypany na powierzchnię materiału chlorek sodu, jako środek odladzający, przedostaje się do materiału drogą dyfuzji lub na drodze ssania kapilarnego. Kapilarne wnikanie soli jest procesem dużo szybszym i w przypadku spękań materiału, jest przyspieszone.

Większość publikowanych danych dotyczących szybkości i mechanizmu wnikania chlorków do betonu (ze względu na korozję zbrojenia) koncentruje się na określeniu czasu, po którym zawartość chlorków w betonie przekracza wartość krytyczną. Z czynników, które mają wpływ na szybkość wnikania chlorków wymienia się: strukturę betonu (w/c), rodzaj cementu, rodzaj kationów związanych z Cl , zawartość C_3A w cemencie, wiek betonu, czas i warunki dojrzewania oraz stopień zawilgocenia [23,24,25,29,30]. Zgodnie z Haque [29] i Schorrem [62] proces dyfuzji jonów chlorkowych w stwardniałym kamieniu cementowym określony jest strukturą materiału. Im starszy jest wiekiem materiał, tym mniej chlorków wnika do jego wnętrza.

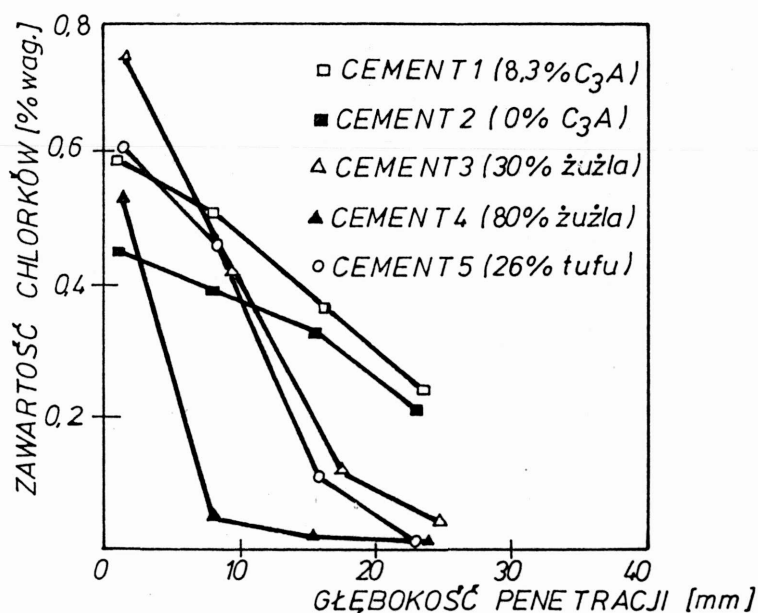
Według Gjörva i Venneslanda [25] porowatość lub przenikalność wpływa głównie na wnikanie chlorków w pobliżu powierzchni, natomiast dyfuzja jonów Cl^- w głąb materiału kontrolowana jest takimi czynnikami jak: chemiczne wiązanie chlorków i wymiana jonowa. Z tego też względu można stwierdzić, że rodzaj cementu ma większy wpływ na dyfuzję chlorków niż w/c .

Wpływ rodzaju cementu zwiększa się ze zwiększeniem głębokości penetracji (rys.16). Na głębokości 1.5 cm próbki z cementu portlandzkiego zawierają od 2 do 5 razy więcej chlorków w porównaniu z próbkami z cementów żużlowych. Różnic tych nie można wyjaśnić rozkładem wielkości porów.

Zgodnie z Mehtą [15,25] chemicznego wiązania chlorków w cementach portlandzkich nie można się spodziewać, jeśli zawartość C_3A jest mniejsza od 8%. Z badań Sluiter'a [16,25] wynika, że wiązanie chlorków w kamieniu cementowym ma charakter głównie fizyczny związany z adsorpcją chlorku na powierzchni żelu C-S-H. Tym wyjaśnia się mały wpływ zawartości C_3A na penetrację chlorków.

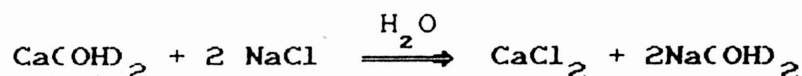
Według Biczoka [9] chlorki metali alkalicznych, takich jak $NaCl$ i KCl , nie reagują z wapniem oraz innymi składnikami zaczynu cementowego i są chemicznie mało szkodliwe.

Stężone roztwory chlorków, ze względu na zwiększoną rozpuszczalność w nich wapnia, intensyfikują korozję ługującą (I typu). Zgodnie z wynikami badań Steopoe'a [66,58] jest możliwa reakcja wymiany, podczas której jony Na są wiązane w sieć, tworząc żele krzemianowo-wapniowe. Zastępowany sodem wapń jest wymywany w postaci $CaCl_2$.



Rys.16 Wpływ rodzaju cementu na penetrację chlorków po 6 miesiącach kontaktu z roztworem soli [25]

Występowanie reakcji wymiennej typu:



z utworzeniem chlorku wapnia, wskazuje na możliwość tworzenia się chloroglinianów wapnia (sól Friedla) oraz chlorosiarczanoglinianów wapnia. Tworzenie się chloroglinianów wapnia z chlorkiem wapnia związane jest ze zwiększeniem objętości fazy stałej, jednak w mniejszym stopniu w porównaniu do przyrostu objętości, związanego z tworzeniem się siarczanoglinianów wapnia. Według Gjörva i Venneslanda [25] związany z tworzeniem się chloroglinianów wapnia przyrost objętości może być przyczyną korozji pęczniejącej, jeżeli zawartość C₃A w cemencie jest większa od 8%.

Ilości chlorków, które mogą być związane w materiale, zależy od wielu czynników, które obejmują skład cementu, skład i stężenie roztworu. Według Hellera i Ben Yaira [30] dopóki w układzie znajduje się etryngit [3CaO·Al₂O₃·3CaSO₄·32H₂O], chlorogliniany wapnia nie tworzą się. Ponadto stwierdzono, że w roztworach

chlorków krystalizuje drobnodispersyjny etryngit [57], a taka jego postać nie prowadzi do destrukcji materiału.

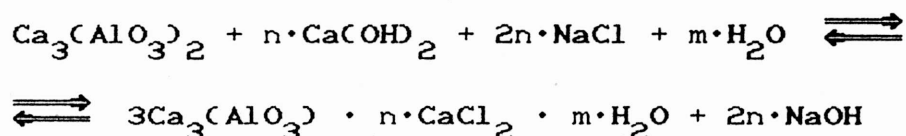
Zwiększona rozpuszczalność glinosiarczanów i uwodnionych glinianów wobec NaCl uodparnia cement portlandzki na działanie siarczanów. Również Smolczyk [65], badając zachowanie się betonu w stężonych roztworach NaCl, $MgCl_2$ i $CaCl_2$ stwierdził, że nie występuje korozja chemiczna wobec NaCl. Podobne wyniki uzyskał i przedstawił w swojej pracy Kuwador [40].

Z badań Berndssona i Chandry [8] wynika, że w betonowej nawierzchni drogowej, kontaktującej się z solami odladzającymi, zawartość jonów Cl^- zmienia się od 0.2% (w przeliczeniu na cement) na grubości 1cm do 0.06% na grubości 5cm. Wynika z tego, że reakcje między chlorkami, a składnikami cementu mogą wystąpić tylko w warstwach przypowierzchniowych, a ich produktami może być niestabilny węglan wapnia, uwodniony chlorek wapnia lub monochlorohydrat ze śladami soli Friedla [$C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$]. Więcej soli Friedla wykryto w głębszych warstwach, co związane ze zwiększoną alkalicznością tych warstw i wpływem jonów Cl^- na tworzenie się waterytu (niestabilnej odmiany $CaCO_3$).

Tworzenie się chloroglinianów wapnia w stwardniałym betonie ma miejsce tylko wtedy, gdy dostęp jonów SO_4^{2-} jest ograniczony. Wobec siarczanów, w pierwszej kolejności tworzy się etryngit [42,65]. Jeżeli nawet powstaną warunki do tworzenia się chloroglinianów, to powstałe dobrze wykształcone płytkowate jego ziarna, mogą zmniejszyć porowatość materiału bez jego destrukcji, a jony chlorkowe, jak wynika z [42], w roztworach siarczanów zmniejszają lub opóźniają rozszerzalność zapraw cementowych.

Prowadzone w kraju badania [22,48] nad zachowaniem się betonów wobec chlorków wyjaśniają przyspieszone niszczenie mrozowe konstrukcji inżynierskich w obecności chlorku sodu głównie działaniem chemicznym. Moroz [48] zakłada tworzenie się soli złożonych o wzorach $C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$ albo $C_3A \cdot 3CaCl_2 \cdot 32H_2O$, których destrukcyjne działanie jest podobne do korozji siarczanowej. Według Ratinowa i Rozenberga [58] trójchloroglinian wapnia tworzy się w stężonych roztworach $CaCl_2$ (powyżej 2.25 mola/dm^3) w temperaturze od $+20^\circ C$ do $-15^\circ C$. Natomiast tworzenie się monochloroglinianu wapnia - $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10+12H_2O$ i trójchloro-

glinianu wapnia - $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaCl}_2 \cdot 14 \div 32\text{H}_2\text{O}$ jest możliwe w wyniku reakcji wymiennej z wodorotlenkiem wapnia:



jednak tworzący się wodorotlenek potasu lub sodu zahamowuje reakcje. Mechanizm przyspieszenia wiązania cementu chlorkiem wapnia nie zakłada tworzenia się chloroglinianów wobec etryngitu [30,58].

Najczęściej sól stosuje się na dojrzałe betony, w których produktem hydratacji fazy C_3A jest monosiarczan glinowy. Podstawienie jonów siarczanowych jonami chlorkowymi daje produkt o mniejszej objętości i dlatego w szczególnych przypadkach, gdy w materiale występują tylko hydraty glinianu wapnia (bez siarczanów), możliwe jest tworzenie się chloroglinianów. Nie mogą one jednak, zgodnie z wcześniejszymi stwierdzeniami, odpowiadać za niszczenie materiału. Badania przeprowadzone przez Gjörva i Venneslanda [25] nad zachowaniem się betonowych konstrukcji wobec chlorków pochodzących z wody morskiej wykazały, że wiązanie chlorków w shydratyzowanym zaczynie cementowym jest zasadniczo wynikiem absorpcji fizycznej na powierzchni żelu.

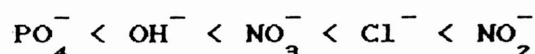
2.2.5.2 Reakcje ze składnikami kruszywa - korozja alkaliczna

Z występowaniem w kruszywie reaktywnej krzemionki i rozpuszczalnych alkali związanych jest tak zwane pęcznienie alkaliczne. Kruszywo zdolne jest do reakcji tylko wtedy, gdy zawiera opalopodobne, słabo wykrystalizowane postacie krzemionki (wulkaniczne szkła, trydymit, krystobalit, halcedon i mikrokrystaliczny kwarc lub wapień dolomitowy w skrytokrystalicznej postaci). Mikrokrystaliczne fazy krzemionki, występujące w skałach metamorficznych i osadowych mogą reagować z alkali, dając produkty o właściwościach pęczniących, prowadzące do wystąpienia spękań. Pęcznienie żelu w wyniku adsorpcji wody jest powodem występowania dużych odkształceń objętościowych, niszczących materiał.

W materiałach cementowych nie poddawanych działaniu soli, o wystąpieniu pęcznienia alkalicznego, obok reaktywnego kruszywa, decyduje zawartość alkali - głównie w cemencie (zgodnie z ASTM zawartość alkali w cemencie nie powinna być większa od 0.6% wag.) [42]. Wcześniej do podobnego wniosku doszedł Vibian [68], który wykazał, że nie jony alkali, lecz jony hydroksylowe reagują z reaktywnym kwarcem.

Badania Johna i Smitha [68] wykazały, że dla większości kruszyw dopuszczalna, graniczna zawartość alkali w cemencie wynosi 0.9% w przeliczeniu na Na_2O .

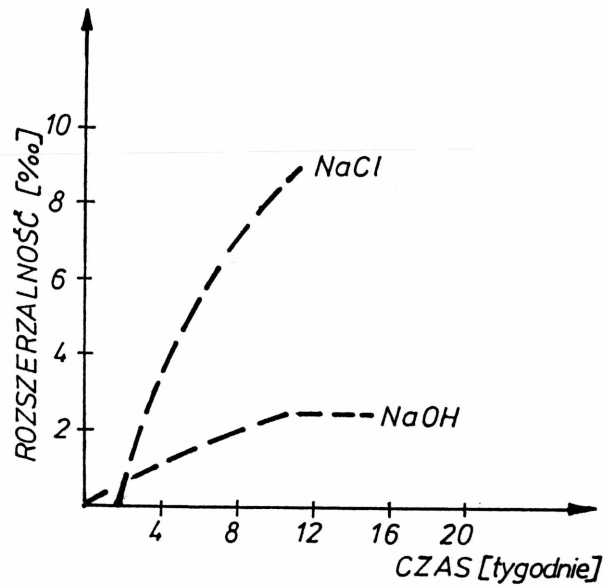
Z badań Chatterjiego i innych [11,12] wynika, że NaCl przyspiesza reakcje między alkali i krzemionką w shydratyzowanym cemencie, co potwierdza występowanie reakcji wymiennej między NaCl i CaCO_3 . Przeprowadzone przez Chatterjiego [12] badania nad wpływem różnego rodzaju roztworów soli (KOH , KCl , KNO_3 , KNO_2 , K_3PO_4 , NaOH , NaCl) na rozszerzalność zaprawy cementowej wykazały, że jej przebieg określony jest głównie przez aniony. Rozszerzalność rośnie zgodnie z następującym szeregiem:



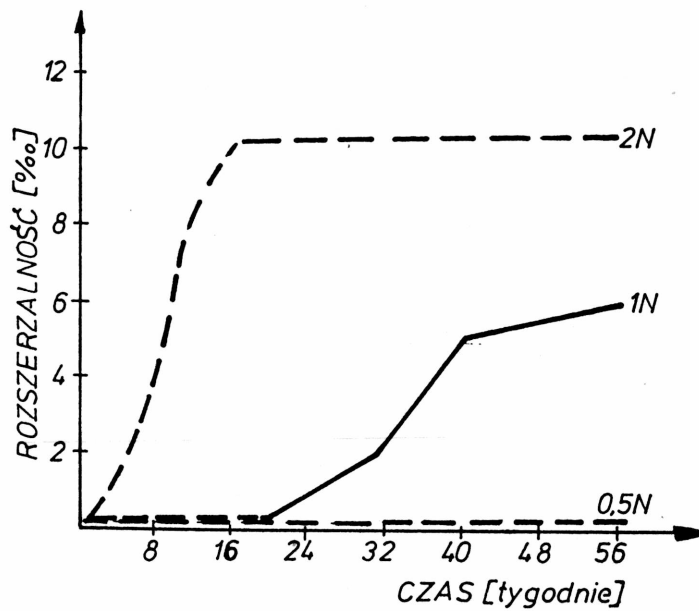
z czego wynika, że wszystkie sole są agresywne, przy czym interesujące jest stwierdzenie faktu, że chlorki są bardziej agresywne od wodorotlenków (rys.17 i 18). Stwierdzone wiązanie Cl^- przez żel C-S-H musi prowadzić do zwiększenia alkaliczności i intensyfikacji pęcznienia. Większy wpływ jonów Cl^- od OH^- na rozszerzalność zapraw jest związany z adsorpcją Cl^- na żelu krzemowowapniowym.

Według Chatterjiego [11] zniszczenie dróg betonowych w dużym stopniu jest związane z reakcjami między alkali pochodzącymi z soli, a reaktywnym kruszywem obecnym w betonie.

Obecność pęczniających minerałów ilastych w kruszywie wobec alkali i wilgoci może być również przyczyną pęcznienia materiału [57]. Szybkość tych reakcji uzależniona jest od temperatury i wilgotności. Zwiększa się ona ze zwiększeniem temperatury i zmniejszeniem wielkości ziarn kruszywa. Niezbędna jest minimalna wilgotność w granicach 80÷85 wilgotności względnej. Stałe zawilgocenie materiału ułatwia przebieg procesu wobec soli.

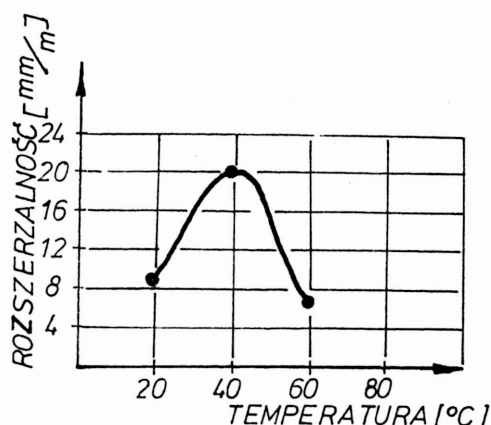


Rys.17 Rozszerzalność zaprawy cementowej przechowywanej w 3% roztworze NaCl [12]



Rys.18 Wpływ stężenia NaCl na rozszerzalność zapraw cementowych [12]

Kabajaszi, Kazusuke [31] oraz Sideris [63] wykazali, że przy zachowaniu tego samego składu i warunków przygotowania betonu, rozszerzalność związana z pęcznieniem alkalicznym jest znacznie większa przy przechowywaniu próbek w 40°C, w porównaniu do niższej temperatury (rys.19).



Rys.19 Wpływ temperatury na pęcznienie alkaliczne betonu [51]

Obercholster, Brandt i Weston [42] stwierdzili, że ponad 40% wszystkich mostów w Afryce Południowej po 4÷5 latach wykazuje uszkodzenia charakterystyczne dla reaktywnego kruszywa. W Danii podobne uszkodzenia występują w około 50% mostów [42]. Według innych autorów większość szkód należy przypisać mrozom, wadliwemu wykonaniu betonu i zużywanej corocznie dużej ilości soli odladzających [42].

Wyniki badań Frencha [42] wykazały występowanie uszkodzeń betonu spowodowanych agresywnym działaniem soli z podłoża. Takie szkodliwe działanie jest wynikiem kapilarności gruntu, wysokiego poziomu wód gruntowych i wahań temperatury. Krystalizacja soli z podłoża w betonie prowadzi do mechanicznego niszczenia kamienia cementowego w pobliżu gruntu.

2.3 Skład, struktura i właściwości podbudowy

W większości dróg podbudowę stanowi grunt stabilizowany cementem lub chudy beton. Ze względu na rolę jaką spełnia podbudowa drogi, stawiane jej wymagania różnią się od wymagań dla betonów konstrukcyjnych.

Wymagany duży moduł odkształcalności i odpowiednio niewielka wytrzymałość na ściskanie ogranicza w podbudowie zawartość cementu od kilku do kilkunastu procent (tabela 6).

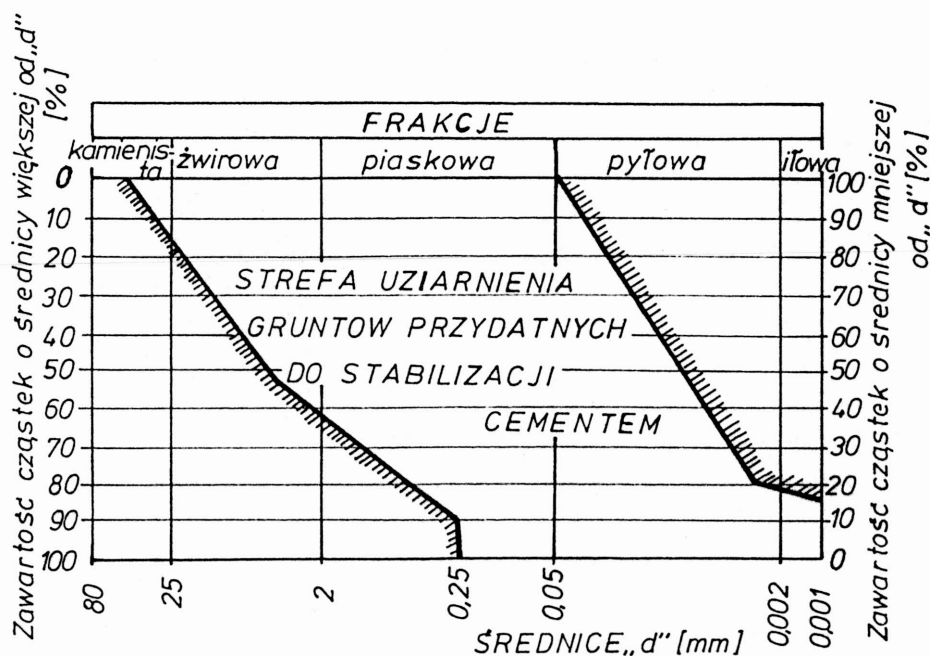
TABELA 6

Przykłady składów gruntocementów i ich właściwości mechanicznych [72]

GRUNT O STOSUNKU		ZAWARTOŚĆ CEMENTU [% obj.]	WYTRZYMAŁOŚĆ NA ŚCISKANIE [MPa]	MODUŁ SPRĘŻYSTOŚCI [MPa]
PIASKU	ILU			
100	0	17 10	9.0 4.2	13850 9100
75	25	17 10	12.0 5.8	14300 9300
50	50	17 10	7.3 4.1	9300 6650
0	100	17 10	5.3 3.0	4600 2965

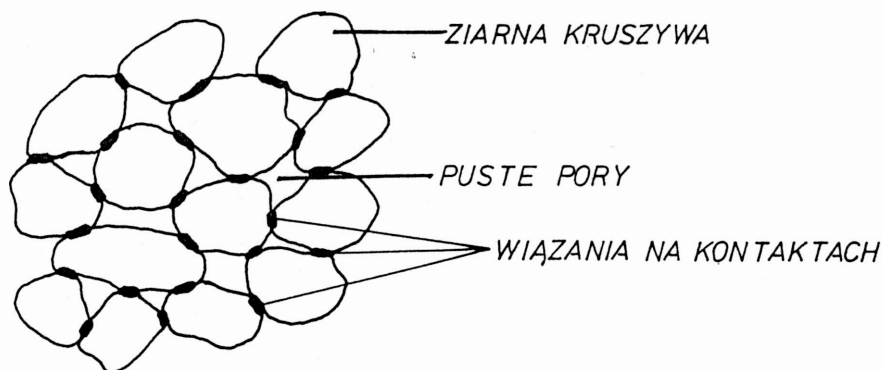
Różnica pomiędzy betonem, a gruncocementem polega głównie na tym, że w betonie szkieletem jest mało aktywne chemicznie kruszywo grube, którego powierzchnia właściwa jest wielokrotnie mniejsza od powierzchni właściwej użytego cementu. Współoddziaływanie między kruszywem, a cementem praktycznie nie występuje, a wskaźnik wodno-cementowy jest mniejszy od 0.8.

W gruncocemencie szkielet stanowi naturalny grunt o znacznie mniejszym uziarnieniu, którego powierzchnia właściwa najczęściej jest wielokrotnie większa od powierzchni właściwej cementu (rys. 20).



Rys. 20 Uziarnienie gruntów przydatnych do stabilizacji cementem, według BN-68/8933-08 [74]

W procesie hydratacji ($w/c = 1/4$) występuje współoddziaływanie pomiędzy frakcją ilastą gruntu a cementem. Współoddziaływanie cementu z gruntem w gruncocementach prowadzi do powstania wiązań na kontaktach międzyziarnowych bez wypełnienia porów (rys. 21).



Rys. 21 Współoddziaływanie cementu z gruntem w gruncocementach

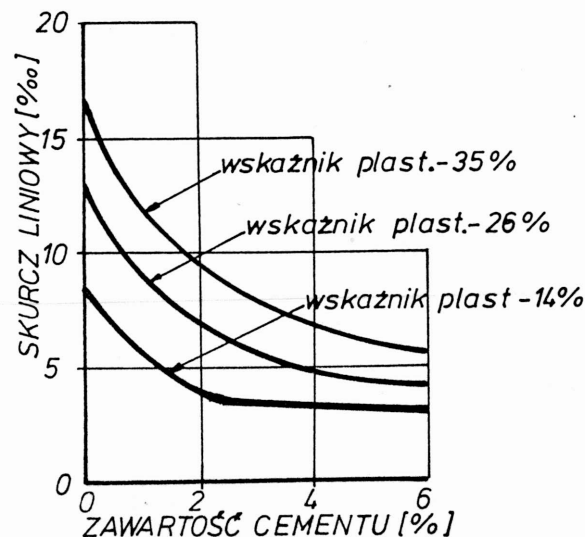
Oprócz hydratacji cementu (cementacja pierwotna) występują reakcje ze składnikami ilastymi gruntu (cementacja wtórna). Pierwotna cementacja jest wynikiem hydratacji cementu, podobnie jak w betonach i zaprawach, jednak bez tworzenia ciągłej matrycy cementowej.

Wydzielany w czasie hydratacji cementu portlandzkiego wodorotlenek wapnia reaguje ze składnikami ilastymi gruntu. Amorficzne lub drobnokrystaliczne produkty tych reakcji biorą udział w wiązaniu i zwiększają wytrzymałość materiału. Wodorotlenek wapnia "in statu nascendi" jest bardziej reaktywny w stosunku do glin, w porównaniu do wapna wprowadzonego z zewnątrz. Tak więc produkty pierwotnej hydratacji dostarczają reagenty dla procesów wtórnej cementacji, która zwiększa i modyfikuje mechaniczne właściwości gruntocementu [4].

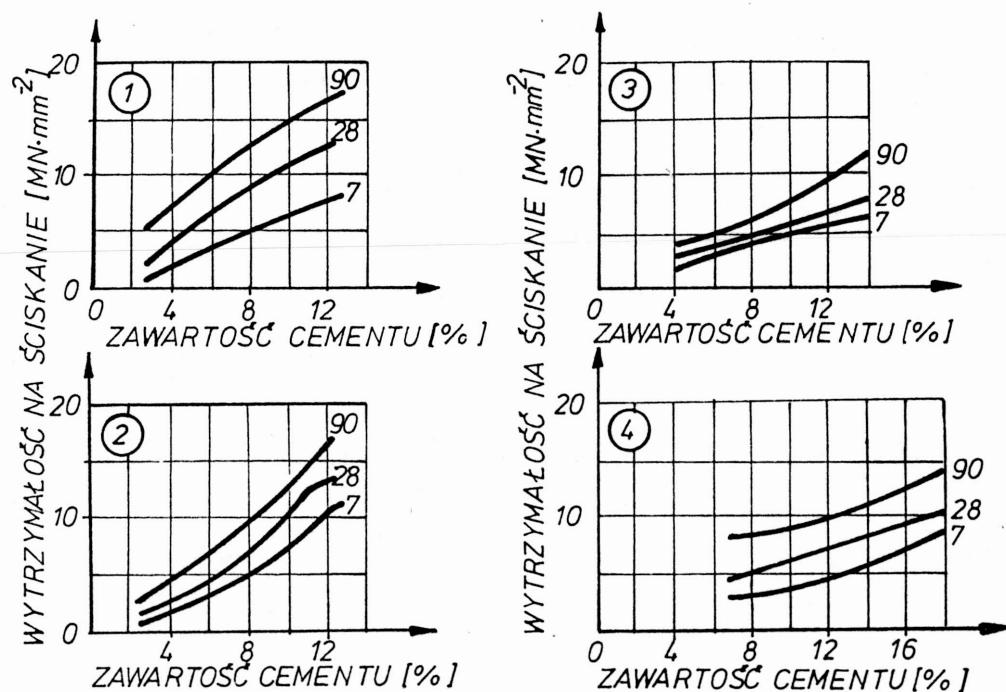
Taki rodzaj wiązań międzyziarnowych i odpowiadające maksymalnemu zagęszczeniu uziarnienie gruntu określają wytrzymałość gruntocementu, jego odkształcalność oraz odporność na wodę.

Otrzymanie założonej wytrzymałości gruntocementu wymaga odpowiedniego do powierzchni właściwej gruntu doboru ilości cementu. Im większa jest zawartość cementu w gruntocemencie, tym mniejsza jest jego wrażliwość na działanie mrozu. Stwierdzono [35], że zmiany wytrzymałości gruntocementu nie występują nawet przy 12 cyklach zamrażania i odmrażania, jeżeli zawartość cementu wynosi $11\div 12\%$ w przeliczeniu na grunt.

Od zawartości cementu zależą również charakterystyki odkształceniowe gruntocementu. Przy tej samej zawartości wody, skurcz gruntocementu maleje ze zwiększeniem dodatku cementu (rys.22 i 23).

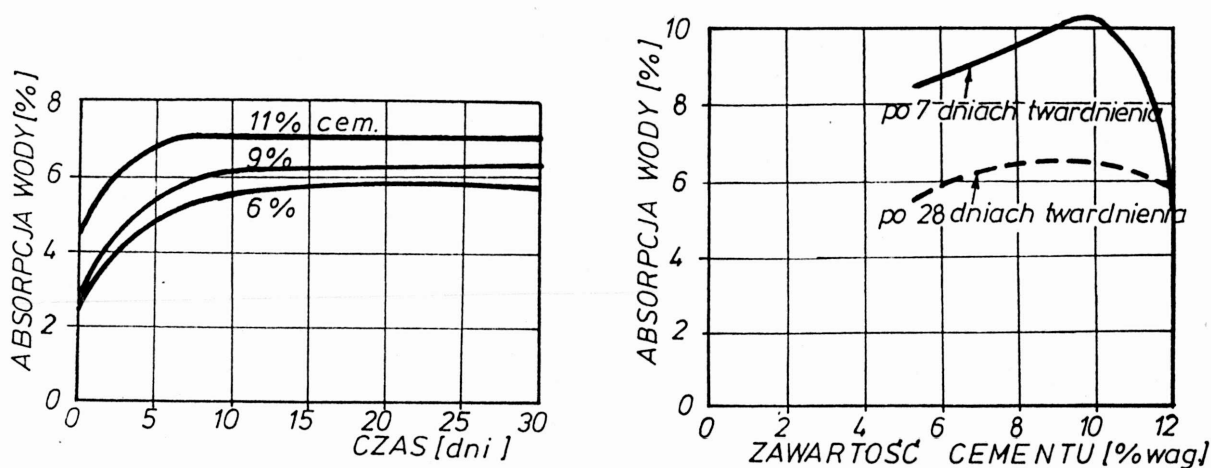


Rys.22 Wpływ ilości cementu na skurcz gruntocementu [60]



Rys.23 Wpływ składu gruncocementu i czasu twardnienia na jego wytrzymałość [60]

Zachowanie się gruncocementu wobec wody (przenikalność, mrozoodporność) jest również funkcją zawartości cementu (rys.24).



Rys.24 Absorpcja wody przez gruncocement w funkcji czasu i zawartości cementu [60]

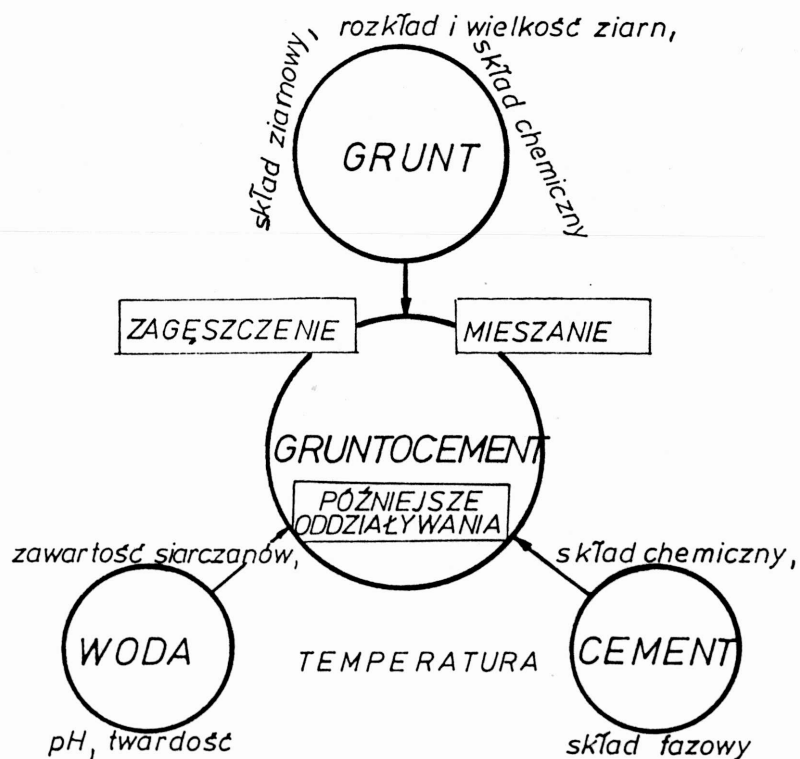
Jak wynika z dotychczasowej praktyki, można stabilizować cementem prawie każdy grunt, który daje się odpowiednio rozdrobnić. Natomiast dobrą jakość gruntocementu można osiągnąć jedynie przez należyty dobór materiałów oraz właściwą technologię wykonania (rys.25).

TABELA 7

Podział gruntów według przydatności do stabilizacji cementem [72]

CECHY	1	2	3	4
	ZWIRY I PIASKI ORAZ MIESZANKI OPTYMALNE	PYŁY I GLINY	GLINY ZWIEZŁE I IŁY	GRUNTY TORFIASTE I ORGANICZNE ORAZ ZWIEZŁE IŁY
GRANICA PŁYNNOSCI	mniej	niż	50	-
WSKAŹNIK PLASTYCZNOŚCI	mniej	niż	25	-
ZAWARTOŚĆ CZASTEK < 0.005mm	mniej	niż	35%	-
MINIMALNA WYTRZYMAŁOŚĆ NA ŚCISKANIE PO 7 DNIACH	3.5 MPa			-
NORMALNY DODATEK CEMENTU [% masy gruntu]	6÷10%	8÷12%	10÷14%	-
ORIENTACYJNA WILGOTNOŚĆ OPTYMALNA	6÷10%	10÷14%	14÷18%	-

Najlepszymi do stabilizacji są grunty mające cechy mieszanek optymalnych. Nieodpowiednie do stabilizacji są ciężkie gliny i iły zawierające minerały pęczniejące (sodowy montmorillonit - nasiąkliwość do 700%). Nieodpowiednie do stabilizacji cementem są również grunty zawierające domieszki organiczne, znacznie zmniejszające wytrzymałość cementogruntu. Nie nadają się także grunty zawierające sole szkodliwe dla betonu - np. siarczany (uwaga się, że przy zawartości SO_3 powyżej 2% wzmacnianie gruntu cementem jest niecelowe) [72].



Rys.25 Czynniki wpływające na właściwości gruntocementu [60]

Z przeglądu metod wykonywania stabilizacji gruntów na drogach wynika, że najczęściej roboty są wykonywane na miejscu. Grunt jest mieszany w koronie drogi za pomocą maszyn rolniczych. Przy tym sposobie zagęszczania trudno jest uzyskać równomierną grubość stabilizowanej warstwy, a wymieszanie składników zwykle nie zapewnia jednorodności.

Mając na uwadze specyficzną porowatą strukturę szkieletową gruntocementów, możliwość wnikania do nich roztworów soli w okresie zimowego utrzymania dróg, złagodzone przez nawierzchnię wpływy cyklicznych zmian temperatury oraz przeanalizowane możliwe mechanizmy oddziaływania roztworów soli na materiały ze spoiwem cementowym, sformułowano następujące tezy pracy.

3. TEZY PRACY

1. Zwiększona rozpuszczalność wodorotlenku wapnia w roztworach soli oraz obniżona temperatura ich zamarzania intensyfikuje ługowanie składników spoiwa w okresie zimowego utrzymania dróg i przyspiesza degradację podbudowy.
2. Lokalnie wnikające do podbudowy chlorki i związane z tym występowanie gradientów stężeń soli zmniejsza odporność gruntocementu na cykliczne zmiany temperatury.
3. Skład i struktura gruntocementów ogranicza udział chemicznych procesów w skutkach oddziaływania soli.

4. BADANIA WŁASNE

4.1 Cel i zakres pracy

Celem pracy jest poznanie zachowania się podbudowy dróg z gruntów stabilizowanych cementem wobec chlorku sodu i wyjaśnienie przyczyn powstałych zmian w materiale

Zrealizowanie celu pracy z uwzględnieniem postawionych też wymagało:

- określenia wpływu roztworu soli na ługowanie wapnia z gruntocementu z uwzględnieniem rodzaju gruntu,
- określenia wpływu roztworów soli, gradientów stężeń oraz niecałkowitego rozmrażania na odporność mrozową gruntocementów,
- potwierdzenia, że przy stosowanych dodatkach cementu do stabilizacji gruntu produkty reakcji z chlorkiem sodu nie mają wpływu na trwałość podbudowy eksploatowanych dróg.

4.2 Materiały użyte do badań i ich charakterystyka

Do badań użyto:

- cztery typowe grunty, wykorzystywane do wykonywania stabilizowanych cementem podbudów dróg; grunty te różniły się między sobą rozkładem wielkości ziarn oraz zawartością składników ilastych (rys.26 i tabela 8),
- cement stosowany do stabilizacji gruntów (cement hutniczy 25 wg PN-64/B-30005),
- czysty chlorek sodu,
- próbki podbudowy nienaruszone oraz o różnym stopniu zniszczenia pobrane z eksploatowanych odcinków dróg (tabela 9).

Próbki podbudowy z eksploatowanych odcinków dróg (200-Zamość, 558-Lipno, 455-Kamieniec Wrocławski, 8-Kłodzko, 284-Obejście Świdnicy) pobrano w okresie wiosenno-letnim, bezpośrednio po zdjęciu nawierzchni. Pobrane próbki (w ilości około 1 kg) z miejsc o różnym stopniu zniszczenia, do chwili badania przechowywano w opakowaniach uniemożliwiających zmianę ich składu i właściwości. Opis makroskopowy próbek podano w tabeli 9.

TABELA 8

Podstawowe właściwości fizyczne i chemiczne gruntów i cementu

Lp.	OZNACZENIE	RODZAJ GRUNTU				CEMENT
		Odpad z Braszo- wic I	Piasek z Borowej II	Pospółka III	Grunt Ilasty IV	
1	ZAWARTOŚĆ CZĘŚCI ROZPUSSZCZAL- NYCH W KWASIE [%]	91.3	98.0	98.3	94.7	19.2
2	ZAWARTOŚĆ SKŁADNIKÓW ILASTYCH [%]	12	14	2	38	-
3	ZAWARTOŚĆ CaO rozpuszczal- nego w wodzie <u>całkowita</u> [%]	<u>ślady</u> 0.62	<u>0.02</u> 0.17	<u>0.03</u> 0.21	<u>ślady</u> 0.20	<u>2.84</u> 54.33
4	pH	7.22	8.54	9.68	8.00	12.02
5	ZAWARTOŚĆ JONÓW Cl^{-} [%]	ślady	ślady	ślady	ślady	-
6	WSKAŹNIK PIASKOWY [%]	46.2	46.0	81.5	32.0	-
7	WSKAŹNIK RÓŻNO- ZIARNISTOŚCI d_{60}/d_{10}	12.5	4.6	10.0	25.5	-
8	WILGOTNOŚĆ OPTYMALNA [%]	10.4	7.6	9.8	16.2	-
9	MAKSYMALNA GESTOŚĆ POZORNA SZKIELETU GRUNTOWEGO [Mg/m ³]	2.09	1.91	1.92	1.68	-

UWAGA:

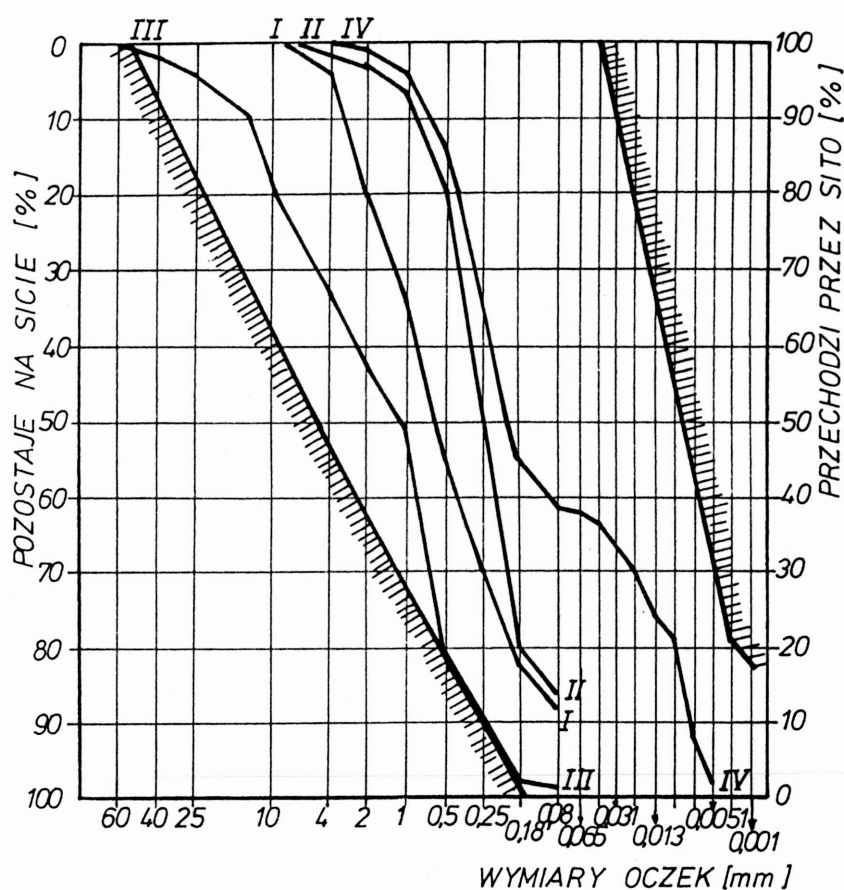
Przyjęte oznaczenia dla poszczególnych gruntów (I,II,III,IV) zachowano dla odpowiadających im gruntocementów.

TABELA 9

Charakterystyka próbek podbudów z eksploatowanych dróg

NR DROGI	NR PRÓ-BKI	OPIS MAKROSKOPOWY	ZAWARTOŚĆ CZĘŚCI ILASTYCH	POROWATOŚĆ [%]
1	2	3	4	5
558 LIPNO	1-4 7,8	Prawie całkowita utrata spoi- stości, drobne kawałki gruntu ($\phi \approx 1\text{cm}$) związane cementem.	5.3	
	5,6	Częściowo zachowana spoi- stość, kawałki do $\phi \approx 4\text{cm}$ rozsypujące się w palcach.	3.3	
	9	Fragmenty podbudowy o zachowa- nej spoi- stości, widoczne ślady migracji wody, wytrącanie zna- cznych ilości CaCO_3 , na górnej powierzchni podbudowy widoczna ciemniejsza warstwa.		21.8
200 ZAMOŚĆ	1-3 7,10	Utrata spoi- stości, grunt drob- noziarnisty, pylisty.	6.2	28.5
	5,6	Większe kawałki, spoi- ste, kru- szywo bardzo drobne, pyliste, ślady ługowania wapnia.		26.1
	9	Płytkowate duże fragmenty pod- budowy o zachowanej spoi- stości grunt drobnoziarnisty, osad węglanu wapnia.		23.6
455 KAMIE- NIEC WROCŁA- WSKI	1,2 4	Zwięzłe kawałki chudego betonu ślady ługowania, płytkowate spękania charakterystyczne dla działania mrozu.		20.81
	3,5	Zwięzłe kawałki, skupiska ila- stych składników i agregatów z drobnego piasku ze spoiwem wa- piennym, brak objawów działa- nia mrozu, ślady korozji ługu- jącej, nacieki węglanowe, wni- kanie składników nawierzchni w głęb rysy.		21.7
8 KŁODZKO	1,2 3	Całkowita utrata spoi- stości, obecność niemrozoodpornych ziarn kruszywa.	54.4	
	4,5 6	Częściowa utrata spoi- stości, obecne porowate zlepierce o spoiwie węglanowym, ciemny na- ciek z asfaltu.	75.1	
	40	Duży fragment podbudowy o za- chowanej spoi- stości, obecne porowate kruszywo, nieodporne na działanie czynników atmo- sferycznych.		25.0

1	2	3	4	5
284 OBEJ- ŚCIE ŚWIDNI- CY	1-5 10- 14	Częściowa utrata spoiwości, typowe zniszczenia mrozowe, płytkowy kształt kawałków pod- budowy, obecność pyłów nanie- sionych z zewnątrz.	2.5	30.3
	22 24 26 30 31	Płytkowe kawałki o zachowanej spoiwości, typowe dla spękań mrozowych, nacieki węglanowe, barwa na grubości 1÷1.5 cm zmieniona, ślady ługowania, węglany wytracone na dolnej powierzchni.		20.6



Rys. 26 Rozkład wielkości ziarn gruntów użytych do stabilizacji

Z tabeli 8 i 9 oraz rysunku 26 wynika, że badane grunty charakteryzują się dużą różnorodnością zarówno pod względem składu jak i charakterystyk uziarnienia. Z przedstawionych danych oraz wymagań stawianych gruntom przewidzianym do stabilizacji (BN-68/8933-08) wynika także, że ze względu na wskaźnik piaskowy (>50), skład ziarnowy oraz pH (>8), grunt III nie odpowiada wymaganiom normowym. Grunt IV charakteryzuje się natomiast najmniej korzystnym wskaźnikiem różnoziarnistości (>15); wskaźnik ten jest najkorzystniejszy dla gruntu II. Ze względu na dużą zawartość składników ilastych, wskaźnik różnoziarnistości oraz wskaźnik piaskowy, grunt IV wydaje się być najmniej korzystnym do stabilizacji cementem. Wniosek ten potwierdza stopień zagęszczenia szkieletu gruntowego, który jak wynika z danych zawartych w tabeli 8, jest największy dla gruntu I (2.09 Mg/m^3), a najmniejszy dla gruntu IV (1.68 Mg/m^3).

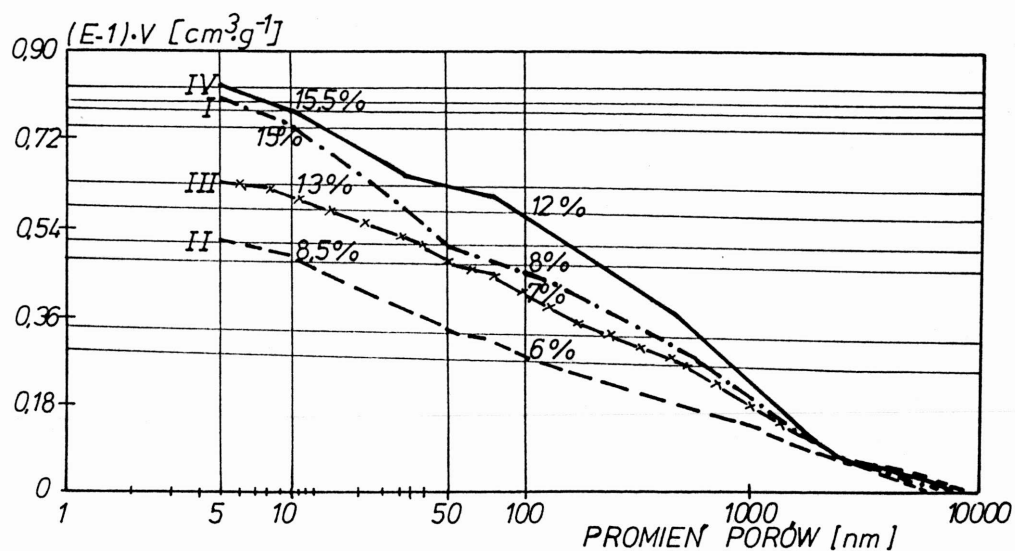
4.2.1 Przygotowanie próbek do badań

Dla czterech badanych gruntów eksperymentalnie wyznaczono optymalną wilgotność i dodatek cementu zapewniający uzyskanie wymaganej dla tego rodzaju materiałów wytrzymałości na ściskanie wg. BN-68/8933-08 ($R_7 = 1.6 \div 2.2 \text{ MPa}$). Dla ustalonych składów przygotowano zestawy mieszanek gruntocementów, z których formowano próbki walcowe o wymiarach $h=\phi=0.08 \text{ m}$. Zagęszczenie prowadzono metodą dynamiczną. Jednorodność rozprowadzenia cementu w mieszankach określono na podstawie oznaczeń zawartości cementu w losowo pobranych próbkach (tabela 10). Przed rozpoczęciem badań przez 14 dni próbki przechowywano w komorze klimatyzacyjnej o wilgotności 95% i temperaturze $18 \div 22^\circ \text{C}$. Oznaczenia podstawowych właściwości fizycznych gruntów i gruntocementów przeprowadzono zgodnie z obowiązującymi dla tego typu materiałów przepisami normowymi. W tabeli 10 podano skład gruntocementów i ich podstawowe właściwości fizyczne. Natomiast strukturę ich porowatości przedstawiono na rysunkach 27, 28 i 29.

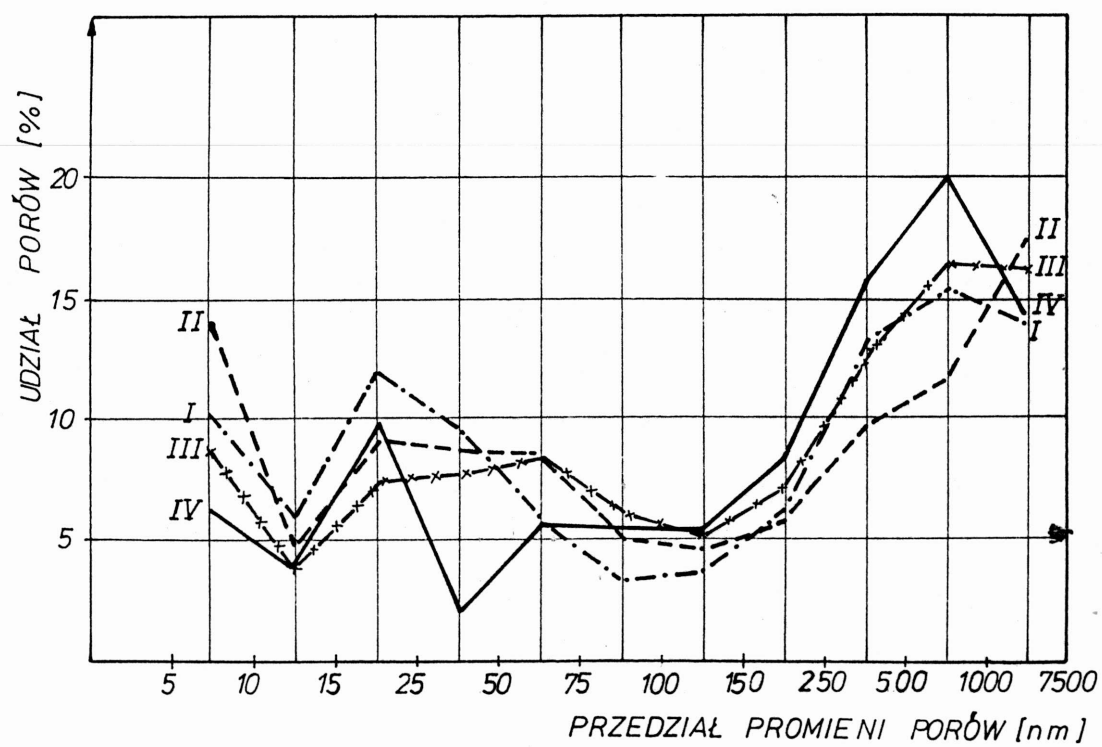
TABELA 10

Skład i właściwości fizyczne gruntów stabilizowanych cementem

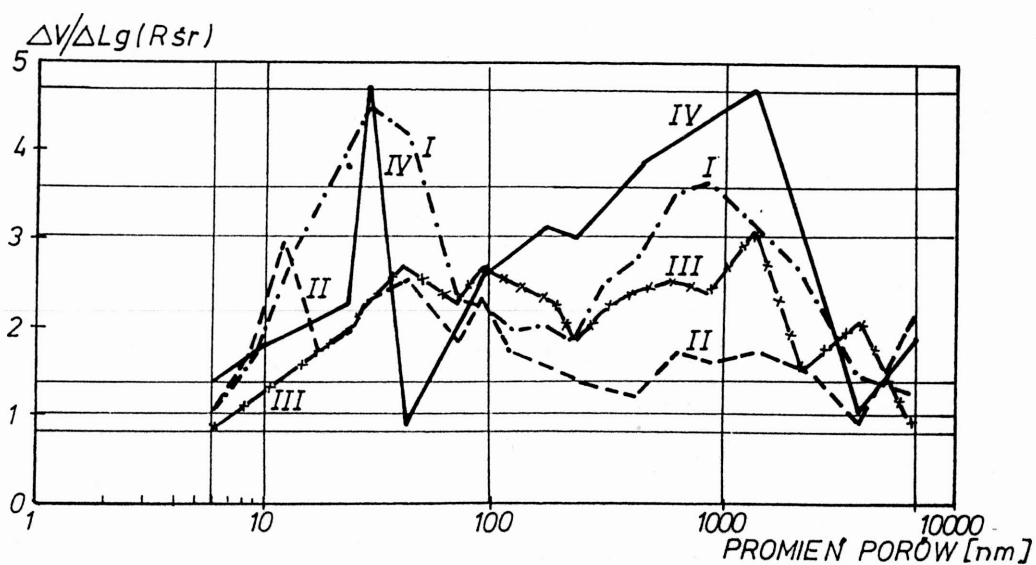
Lp.	OZNACZENIE	RODZAJ GRUNTOCEMENTU			
		I	II	III	IV
1	ZAWARTOŚĆ CEMENTU [% masy suchej]	3.0	8.0	6.0	8.0
	w zarobie				
	w losowej próbce	3.0	7.2	5.2	7.8
2	WYTRZYMAŁOŚĆ NA ŚCISKANIE R_s^7 [MPa]	1.78	1.66	2.60	1.70
3	WILGOTNOŚĆ PO 14 DNIACH DOJRZEWANIA W ATMOSFERZE WILGOTNEJ [%]	9.4	8.7	7.4	8.2
4	NASIĄKLIWOŚĆ [%]	10.8	10.2	8.9	9.0
5	POROWATOŚĆ OTWARTA [%]	22.7	19.4	18.2	16.2
6	GĘSTOŚĆ POZORNA [Mg/m^3]	2.10	1.91	2.03	1.80



Rys. 27 Charakterystyka porowatości 4 badanych gruntocementów



Rys. 28 Procentowy udział porów w poszczególnych przedziałach promieni



Rys. 29 Różniczkowy rozkład porów

4.3 Przeprowadzone badania i stosowane metody

4.3.1 Struktura gruntocementów

Struktura porowatości materiału określa dostęp środowiska zewnętrznego i związaną z nim szybkość procesów odpowiedzialnych za niszczenie materiału. Ze strukturą porowatości związane jest wnikanie różnego rodzaju roztworów soli i ich reagowanie ze składnikami podbudowy, ługowanie jej składników oraz odporność podbudowy na cykliczne zmiany temperatury.

Strukturę badanych gruntocementów określono na podstawie oznaczenia całkowitej porowatości i rozkładu wielkości porów.

Porowatość całkowita oznaczono metodą opracowaną przez Instytut Techniki Budowlanej w Warszawie. Oznaczenie przeprowadzono przy użyciu alkoholu izobutyłowego, którego wielkość cząsteczek określa dolną granicę wielkości porów na poziomie $0.002 \mu\text{m}$. Próbki suszono w próżni, przez okres 24 godzin, w temperaturze 32°C , nasycając je pod ciśnieniem alkoholem izobutyłowym.

Z wagowo oznaczonego stopnia nasycenia obliczono porowatość zgodnie ze wzorem:

$$p = \frac{\Delta M}{\rho \times M} \times 100\% \quad [\%]$$

gdzie: ΔM - masa alkoholu w próbce po nasyceniu

ρ - gęstość alkoholu

M - masa suchej próbki

Rozkład wielkości porów określono w porozymetrze rtęciowym firmy Carlo-Erba 1520. Próbki do badań suszono wstępnie w ciągu 24 godzin w suszarce próżniowej, a następnie odważano do dylatometrów i odgazowywano w próżni rzędu 0.5 mmHg przez 0.5 godziny. Mierzony zakres porowatości obejmował pory o promieniach $0.005 \div 7.5 \mu\text{m}$. Istota metody polega na wypełnieniu rtęcią porów w próbce pod ciśnieniem wzrastającym od 0 do 1500 atmosfer. Dla każdego kolejnego ciśnienia najmniejszy promień porów wypełnionych rtęcią oblicza się ze wzoru:

$$R = \frac{7500}{p} \times 10^{-3} \quad [\mu\text{m}]$$

Otrzymane wartości "a" przeliczano za pomocą mikrokomputera klasy IBM PC XT według specjalnego programu, otrzymując następujące dane:

- V_1 - porowatość badanej próbki w zakresie promieni $0.005 \div 7.5 \mu\text{m}$,
- p_i - procentowy rozkład porów według dowolnie przyjętych przedziałów promieni R ,
- z_i - logarytmiczny wskaźnik porowatości w danym przedziale promieni.

$$z_i = \frac{\Delta V_i}{\Delta \lg R_i}$$

gdzie: V_i - objętość porów próbki zajętych przez rtęć przy danym ciśnieniu

Wielkości z_i oraz V_i posłużyły do wykonania wykresu charakterystyki porowatości w funkcji promienia R (rys.27) oraz różniczkowego rozkładu porów w funkcji średniego promienia R_{sr} (rys.29).

4.3.2 Rozpuszczalność wapnia w wodzie i roztworach soli oraz szybkość jego ługowania z próbek gruntocementów

Rozpuszczalność wapnia w wodzie i roztworach soli oznaczono dla gruntocementów i cementu użytego do stabilizacji. Próbki rozdrobnione do wielkości ziarn poniżej 2 mm zalewano wodą destylowaną lub roztworami soli o stężeniu 3 do 26% wagowych i pozostawiano na 24 godziny w temperaturze pokojowej. W roztworze znad osadu oznaczono wapń kompleksometrycznie przy użyciu wersenianu sodowego wobec kalcesu.

Wymywalność wapnia wodą i roztworami soli z przygotowanych laboratoryjnie gruntocementów określono na podstawie oznaczeń zawartości wapnia w przesiakającym przez próbkę roztworze. Oznaczenia te prowadzono na próbkach walcowych, których powierzchnie boczne, dla zapewnienia ukierunkowanego przenikania roztworu, pokryto parafiną. Prędkość przesiakania roztworów wyznaczono na podstawie pomiarów początku przesiakania wody i roztworów soli, czasu trwania pomiaru i całkowitej objętości przesącza z uwzględnieniem stopnia wstępnego zawilgocenia gruntocementu. Dla wszystkich próbek utrzymywano stałą wysokość słupa cieczy równą 0.2 m.

4.3.3 Przenikalność chlorków przez gruntocementy i ich wymywalność

Przenikalność - Oznaczenia prowadzono na takich samych próbkach, na jakich oznaczano ługowanie wapnia roztworami soli. Podobnie jak dla wymywalności wapnia, utrzymywano stałą wysokość słupa roztworu soli nad próbką, wynoszącą 0.2 m.

W pomiarach uwzględniono wpływ wstępnego zawilgocenia gruntocementów przeprowadzając oznaczenia na próbkach o wilgotności określonej warunkami pielęgnacji (zbliżone do wilgotności początkowej) oraz na próbkach nasyconych wodą. Mierzono objętość przesiąkającego roztworu w czasie i oznaczono w nim zawartość chlorków.

Zmierzono również czas początku przesiąkania roztworu i czas, po którym następowało wyrównanie stężenia chlorków w roztworze przesiąkającym ze stężeniem w roztworze wyjściowym.

Wymywalność - Oznaczenia przeprowadzono na próbkach gruntocementów po pomiarach przesiąkliwości roztworów soli. Roztwory soli zastąpiono wodą destylowaną, utrzymując stałą wysokość jej słupa.

Oznaczono objętość przesączu i czas, po którym zawarta w nim ilość chlorków była śladowa.

Ilościowe oznaczenie chlorków przeprowadzono metodą Volharda przy użyciu jedno molowego roztworu AgNO_3 wobec alunu żelazowo-amonowego i nitrobenzenu [47].

Tą samą metodą oznaczono całkowitą oraz rozpuszczalną w wodzie zawartość chlorków w próbkach pobranych z podbudowy eksploatowanych dróg. Przy oznaczeniu całkowitej zawartości chlorków, próbki podbudowy po wysuszeniu rozdrabniano i rozpuszczano w kwasie azotowym.

4.3.4 Rozkład chlorków w przekroju próbki

Stopień zawilgocenia porowatego materiału określa mechanizm wnikania chlorków (dyfuzja lub ssanie kapilarne) i związany z nim gradient ich stężenia kontrolujący temperaturę zamarzania wody. W prowadzonych badaniach uwzględniono oba wymienione mechanizmy wnikania chlorków.

Próbki do badań podzielono na dwie grupy: jedną zanurzono do roztworów soli w stanie pełnego nasycenia wodą, drugą natomiast w stanie powietrzno-suchym. Po czasie określonym wymaganiami normy,

związanej z oznaczeniem mrozoodporności gruntów stabilizowanych cementem (BN-68/8933-08), próbki pocięto i w poszczególnych warstwach oznaczono całkowitą zawartość chlorków. Stężenie chlorków w roztworze porowym obliczono z zawartości chlorków i porowatości otwartej materiału. Badania przeprowadzono dla próbek kontaktujących się z roztworami soli w temperaturze pokojowej oraz po cyklach zamrażania i odmrażania.

4.3.5 Odporność na cykliczne zmiany temperatury

W badaniach wpływu roztworów soli i cyklicznych zmian temperatury na mrozoodporność badanych gruntocementów uwzględniono:

- wpływ stężenia roztworów soli,
- wpływ temperatury rozmrażania,
- wpływ gradientu stężenia soli w objętości próbki, wynikający z mechanizmu wnikania roztworu (kapilarny lub dyfuzyjny).

Uwzględnienie wpływu temperatury rozmrażania na mrozoodporność materiału wynika z faktu, iż w naturalnych warunkach w jakich eksploatowana jest podbudowa obecność warstwy nawierzchniowej ogranicza wymianę ciepła z otoczeniem. Z tego względu zmiany temperatury z -20°C do $+20^{\circ}\text{C}$ są mało prawdopodobne.

Próbki do badań przygotowano tak jak do oznaczeń rozkładu chlorków w przekroju próbki (pkt. 4.3.4).

Wskaźnik mrozoodporności dla pierwszej grupy próbek 4 badanych gruntocementów z uwzględnieniem wpływu stężenia roztworów soli oznaczono zgodnie z BN-68/8933-08, dla drugiej natomiast zmieniono temperaturę rozmrażania z 20°C na 0°C .

4.3.6 Chemiczne współdziaływanie gruntocementów z roztworami soli

Identyfikację składu fazowego próbek gruntocementów przed i po kontakcie z roztworami soli przeprowadzono rentgenograficznie. Analizy wykonano na dyfraktometrze DRON 2.0, promieniowanie $\text{CuK}\alpha$, filtr Ni.

Przy małych zawartościach cementu w próbkach (3+8%) nawet przy zawartości w cemencie 14% C_3A jest możliwe (w odpowiednich warunkach) wystąpienie jedynie śladowych ilości połączeń fazy

glinianowej z chlorkami. Dla ułatwienia interpretacji wyników, analizy rentgenograficzne wykonano dla próbek przygotowanych z zaczynów cementowych bez soli i z jej dodatkiem wprowadzonym na etapie przygotowania zaczynu oraz przez nasycenie próbek roztworami soli po 28 dniach dojrzewania. Tak przygotowane próbki przetrzymywano w temperaturze $+20^{\circ}\text{C}$ i 0°C przez okres 7 dni. Po określonym czasie próbki do analiz rentgenograficznych suszono i rozdrabniano do wielkości ziarn poniżej $60\text{ }\mu\text{m}$.

Oznaczenie potencjalnej reaktywności alkalicznej gruntów przeprowadzono na podstawie określenia zmian masy ziarn kruszywa po działaniu roztworów NaOH , NaCl i dla porównania czystej wody [PN-87/B-06714/46].

5. WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

5.1 Rozpuszczalność spoiwa cementowego wobec chlorku sodu

Wyniki z oznaczeń wpływu stężenia chlorku sodu na rozpuszczalność wapnia w gruntocementach zestawiono w tabeli 11.

TABELA 11

Rozpuszczalność wapnia w gruntocementach w zależności od stężenia NaCl

Lp.	OZNACZENIE		RODZAJ GRUNTOCEMENTU				CEMENT
			I 3 % cementu	II 8% cementu	III 6 % cementu	IV 8% cementu	
1	ZAWARTOŚĆ CaO ROZPUSZCZAL- NEGO W: [%]	H ₂ O	0.043	0.123	0.052	0.102	3.74
		3% NaCl	0.06	0.15	0.078	0.15	5.00
		22% NaCl	0.064	0.17	0.062	0.13	5.33
		26% NaCl	0.052	0.172	0.070	0.138	4.91
2	WZROST ROZPUSZCZALNO- NOŚCI WOBEC NaCl [%]		36	33	34.6	36.6	35.8

Z danych przedstawionych w tabeli 11 wynika, że ilość wapnia przechodzącego do wody przy zachowaniu stałego stosunku woda - gruntocement jest tym większa im więcej jest cementu w próbce. Natomiast, niezależnie od zawartości cementu w stabilizowanych gruntach, ilości wapnia przechodzącego do roztworów soli zwiększają się o około 40%.

Z analizy wpływu stężenia soli na rozpuszczalność wapnia w badanych gruntocementach wynika, że stwierdzone zwiększenie rozpuszczalności wapnia (~ 40%) występuje już w 3% roztworze NaCl. Zwiększenie stężenia soli powyżej 3% praktycznie nie zmienia rozpuszczalności wapnia. Podobny wpływ stężenia soli na rozpuszczalność wapnia stwierdzono dla samego cementu.

Otrzymane wyniki są zgodne ze stwierdzoną przez Biczoka [9] i Moskvina [50] zwiększoną rozpuszczalnością wodorotlenku wapnia w roztworach NaCl.

5.2 Ługowanie wapnia z gruntocementów

Początek przesiąkania wody i roztworów soli, prędkości przesiąkania roztworów oraz ilości wylugowanego wapnia dla 4 badanych gruntocementów, z uwzględnieniem wpływu stopnia wstępnego zawilgocenia próbek, przedstawia tabela 12.

Ługowalności wapnia z gruntocementów i ich przebieg w czasie przedstawiono na rysunkach 30,31,32 i 33 w układzie:

$$\% \text{ CaO w przesączu} - \Delta V/V$$

gdzie: ΔV - objętość przesączu pobranego po określonym czasie,
 V - całkowita objętość przesączu.

Otrzymane wyniki (tabela 12, oraz rysunki 30,31,32 i 33) wskazują, że badane gruntocementy są znacznie mniej przenikliwe dla wody w porównaniu do roztworów soli. Obecność chlorków zwiększa przenikalność roztworu przez gruntocement, niezależnie od jego porowatości.

Ze względu na przenikalność dla wody badane gruntocementy można uszeregować:

$$\text{II} \gg \text{III} > \text{IV} = \text{I}$$

Szereg ten tylko częściowo koreluje z gęstością szkieletu gruntowego, z porowatościami otwartymi (tabela 10) oraz z porami kapilarnymi gruntocementów (rysunek 28). Dla gruntocementu II, III i IV najmniejszej porowatości otwartej (gruntocement IV) odpowiada najmniejsza przenikalność. Grunt ten charakteryzuje się najmniejszą gęstością szkieletu gruntowego. Duży opór gruntocementu IV dla przepływu wody i roztworów soli jest związany z zawartością w nim składników ilastych. Ich koagulacja w roztworze soli uzasadnia zwiększoną przenikalność tego gruntocementu dla roztworów chlorku.

Najmniejszą przenikalność gruntocementu I (3 %cementu), charakteryzującego się większą od pozostałych porowatością otwartą (22.7%) można wyjaśnić różnicami kształtu ziarn gruntu i wpływem tekstury na przenikalność (uprzywilejowana orientacja anizometrycznych ziarn podczas zagęszczania). Największą anizometrią charakteryzują się ziarna w gruncie I (ziarna płytkowe) i gruncie IV (składniki ilaste); najmniejszą natomiast grunt II - piasek.

Mniejsza przenikalność gruntu I zachowana jest także dla roztworów soli.

TABELA 12

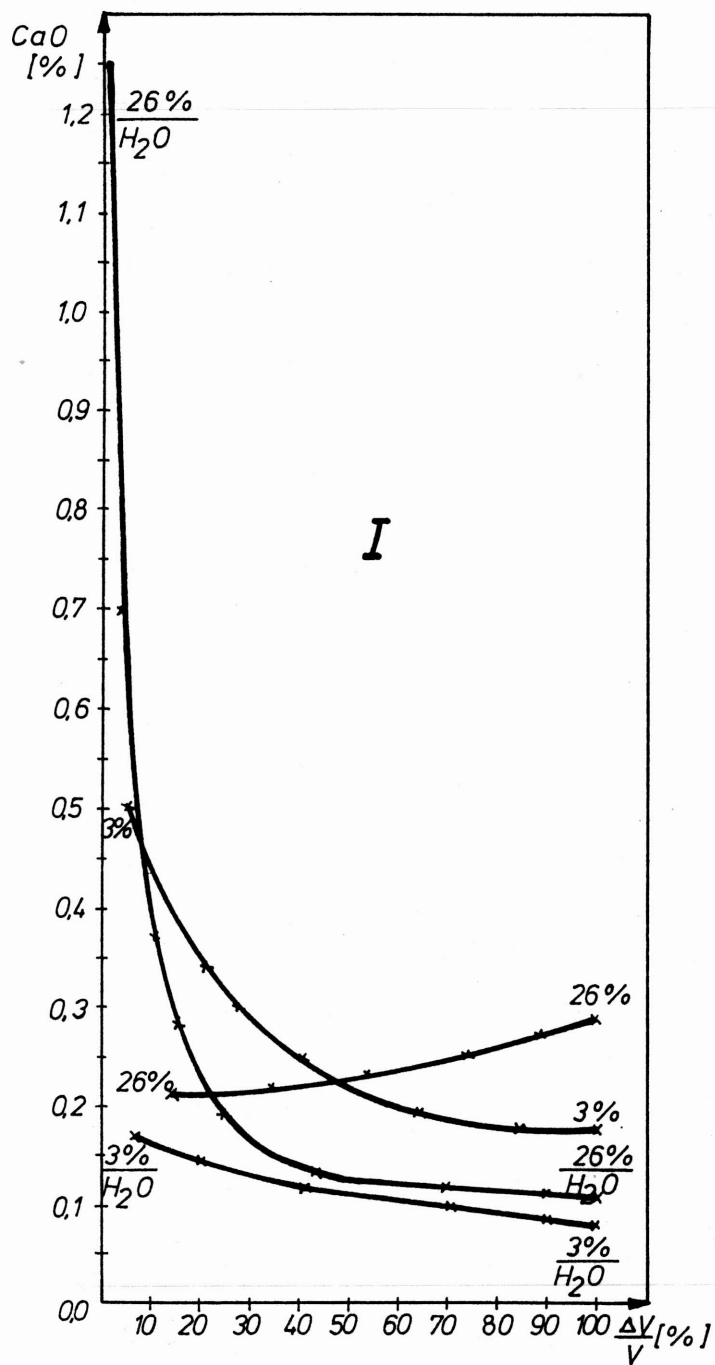
Początek przesiakania wody i roztworów soli, prędkości przenikania roztworów oraz ilości wylugowanego wapnia

RODZAJ GRUNTOCEMENTU			O Z N A C Z E N I E		
			POCZĄTEK PRZESIAKANIA [min]	PRĘDKOŚĆ PRZESIAKANIA [m ³ /s·m ²]×10 ⁻⁴	IŁOŚĆ WYŁUGOWANEGO WAPNIA (CaO) [g/l]
I	STEŻENIE	H ₂ O	∞	-	-
		3 %	540	8	0.176
	ROZTWORU NaCl	3 %			
		H ₂ O	10	244	0.084
		26%	8640	0.4	0.29
		26%			
II	STEŻENIE	H ₂ O	240	55	0.07
		3 %	240	422	0.082
	ROZTWORU NaCl	3 %			
		H ₂ O	10	555	0.07
		26%	2880	44	0.13
		26%			
III	STEŻENIE	H ₂ O	5760	0.4	7.3 × 10 ⁻³
		3 %	10	444	0.015
	ROZTWORU NaCl	3 %			
		H ₂ O	10	789	0.05
		26%	600	48.6	0.029
		26%			
IV	STEŻENIE	H ₂ O	∞	-	-
		3 %	400	13	0.01
	ROZTWORU NaCl	3 %			
		H ₂ O	40	6.7	0.05
		26%	480	4.6	0.11
		26%			
		H ₂ O	80	0.4	0.13

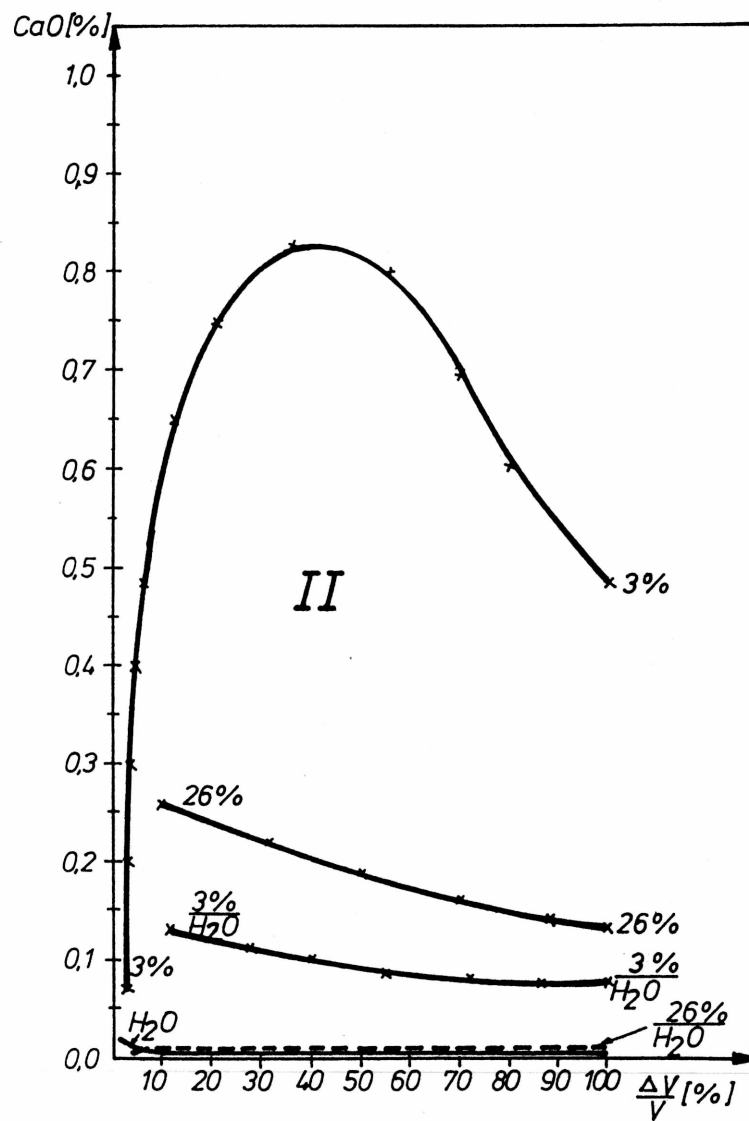
gdzie:

H₂O, 3%, 26% - Próbki w stanie powietrzno-suchym

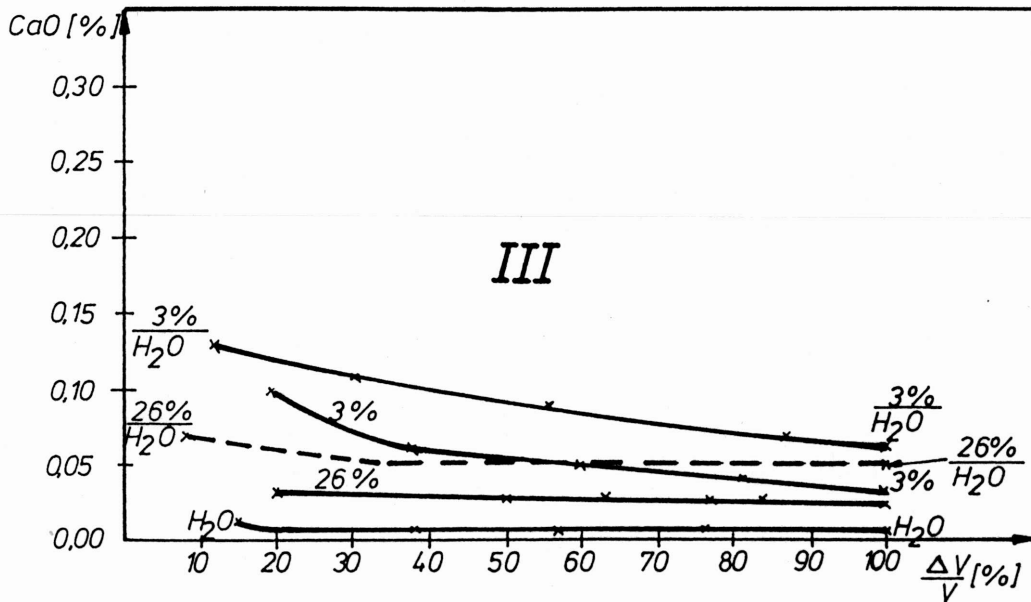
$\frac{3\%}{H_2O}$, $\frac{26\%}{H_2O}$ - Próbki nasycone wodą



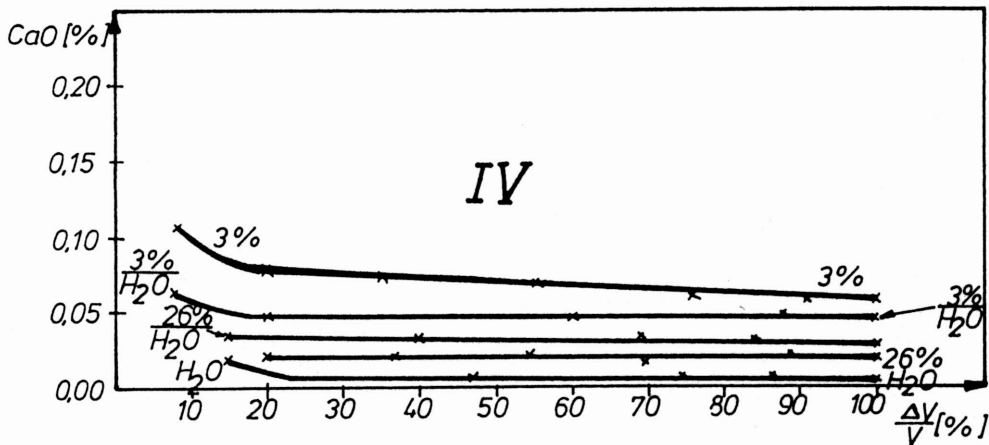
Rys.30 Ługowanie wapnia z gruntocementu I wodą i roztworami soli



Rys. 31 Ługowanie wapnia z gruntocementu II wodą i roztworami soli



Rys.32 Ługowanie wapnia z gruntocementu III wodą i roztworami soli



Rys.33 Ługowanie wapnia z gruntocementu IV wodą i roztworami soli

Porównanie przenikalności roztworów przez próbki będące w stanie powietrzno-suchym i wstępnie nasycone wodą wskazuje, że nasylenie próbek przed kontaktem z roztworami chlorków znacznie zwiększa szybkość ich przenikania [tabela 12 oraz rysunek 34], z zachowaniem mniejszej przenikalności próbek gruntocementu I i IV. Można również zauważyć, że wraz ze zwiększeniem stężenia chlorków wydłuża się czas początku przesiąkania roztworu i znacznie zmniejsza się prędkość jego przenikania [tabela 12]. Jest to wynikiem zwiększenia się napięcia powierzchniowego i lepkości roztworu wraz ze zwiększeniem zawartości soli.

Jak wynika z danych przedstawionych na rysunkach 30, 31, 32 i 33 wymywalność wapnia jest zwiększona w roztworach soli. Większej przenikalności roztworu przez gruntocement odpowiada szybsze zmniejszenie zawartości wapnia w przesączu (rysunek 30 - grunt I).

Brak jest korelacji pomiędzy ilością wyługowanego wapnia, a zawartością cementu i przenikalnością gruntocementów dla roztworów. Natomiast mniejszej zawartości cementu (gruntocement I) odpowiada szybsze zmniejszenie zawartości wapnia w przesączu, podobnie jak i większej przenikalności roztworu (gruntocement III).

Stopień zawilgocenia gruntocementów istotnie wpływa na przenikalność roztworów soli. Próbkę wstępnie nasyconą wodą i będącą w stanie powietrzno-suchym przesiekają odpowiednio po 10 i 240÷540 min kontaktu z roztworami soli (tabela 12).

Przy przyjętym ciśnieniu roztworów soli przenikalność i związane z nią ługowanie wapnia badanych gruntocementów zależą przede wszystkim od porów powyżej 7.5 μm . Ze względu na zawartość dużych porów badane gruntocementy układają się w szereg:

$$\text{II} > \text{I} > \text{III} > \text{IV}$$

W taki sam szereg układają się również średnie ilości wyługowanego wapnia 3% roztworem NaCl.

Przeprowadzone badania nad szybkością wymywania chlorków z gruntocementów wykazały, że niezależnie od porowatości i przesiekliwości szybkość ta jest duża. Z oznaczeń zawartości chlorków w przesączu wynika, że po około 2 godzinach ciągłego przesiekania wody przez próbki zawierające chlorki, w przesączu obserwowano jedynie śladową ich obecność.

5.3 Wpływ cyklicznych zmian temperatury i roztworów soli na mrozoodporność gruntocementów

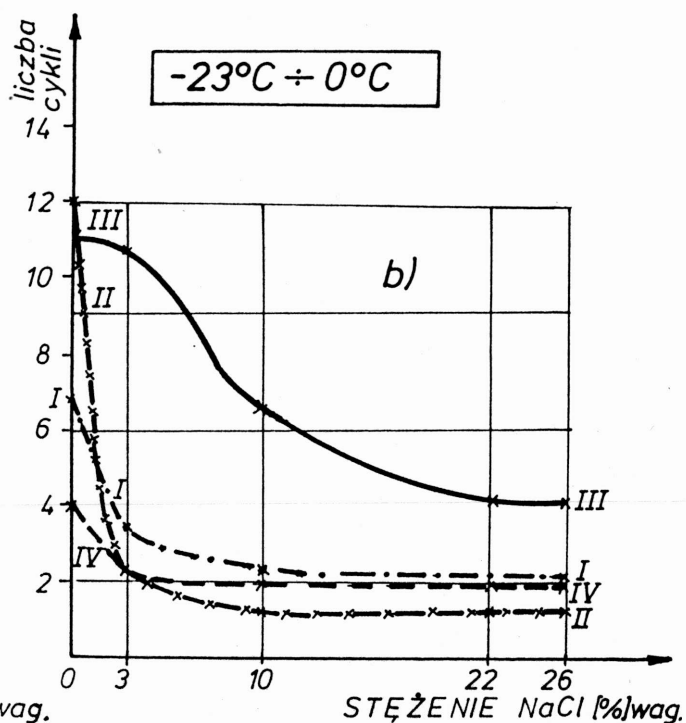
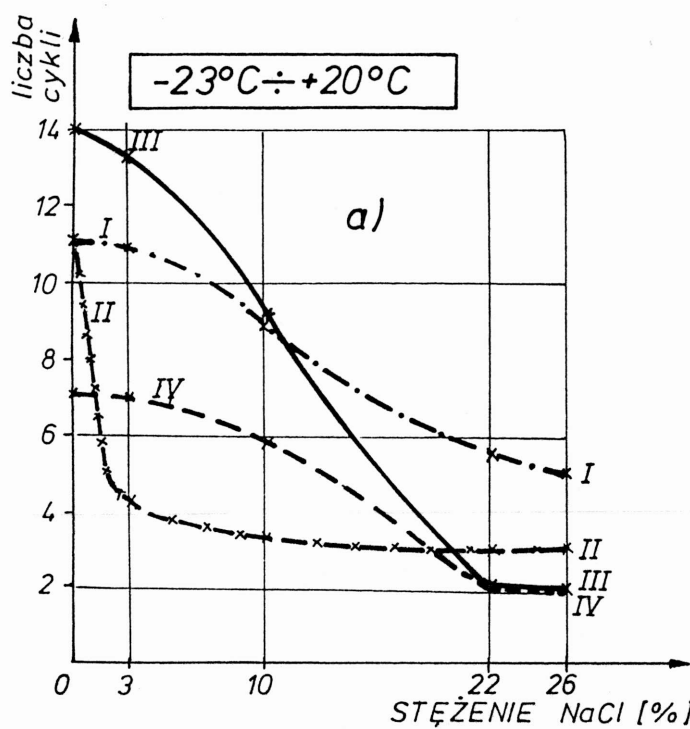
5.3.1 Wpływ stężenia roztworów soli

Wyniki z badań wpływu stężenia roztworów soli na mrozoodporność gruntocementów zestawiono w tabeli 13 i przedstawiono na rysunku 34. Obraz zniszczeń gruntocementów powstałych w wyniku cyklicznych zmian temperatury, z uwzględnieniem działania roztworów soli i sposobu rozmrażania, przedstawiono odpowiednio na rysunkach 35, 36, 37, 38, 39 i 40.

TABELA 13

Wpływ stężenia roztworów NaCl na mrozoodporność (w_m) grunto-
cementów

RODZAJ ROZTWORU	WSKAZNIK MROZOODPORNOSTCI							
	I (3% cementu)		II (8% cementu)		III (6% cementu)		IV (8% cementu)	
	$\frac{R_{28}^Z}{R_{28}^{nz}}$	w_m	$\frac{R_{28}^Z}{R_{28}^{nz}}$	w_m	$\frac{R_{28}^Z}{R_{28}^{nz}}$	w_m	$\frac{R_{28}^Z}{R_{28}^{nz}}$	w_m
H ₂ O	$\frac{9.0}{29.9}$	0.30	$\frac{17.1}{16.1}$	1.10	$\frac{17.0}{23.6}$	0.72	$\frac{3.5}{14.2}$	0.25
3% NaCl	$\frac{14.3}{27.5}$	0.52	$\frac{15.8}{20.5}$	0.77	$\frac{13.4}{29.7}$	0.45	$\frac{4.4}{12.5}$	0.35
22% NaCl	$\frac{0}{25.6}$	0	$\frac{0}{22.2}$	0	$\frac{0}{21.8}$	0	$\frac{0}{16.9}$	0
26% NaCl	$\frac{0}{26.2}$	0	$\frac{0}{21.8}$	0	$\frac{0}{23.6}$	0	$\frac{0}{15.4}$	0



Rys. 34 Wpływ stężenia chlorku sodu i sposobu rozmrażania na
odporność mrozową grunto-cementów

Z analizy danych zestawionych w tabeli 13 i przedstawionych na rysunku 34 wynika, że niezależnie od składu i struktury gruncocementu, odporność mrozowa wobec roztworów soli ulega zmniejszeniu. Jak wynika z danych w tabeli 10 i 13, pomiędzy wytrzymałością na ściskanie a mrozoodpornością nie ma określonej zależności.

Wyniki z oznaczeń całkowitej porowatości i rozkładu wielkości porów czterech badanych gruncocementów (rysunek 27 i 29) wskazują, że gruncocementy I i IV jako niemrozoodporne (w_m = odpowiednio 0.3 i 0.2) zawierają dużo porów kapilarnych ($\phi = 0.25$ do $4.5 \mu m$) i mezoporów ($\phi = 0.002$ do $0.05 \mu m$).

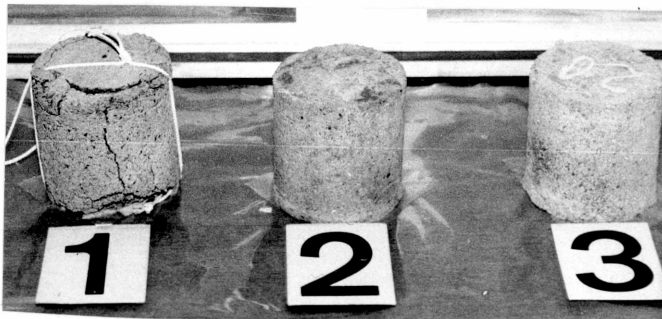
Ze względu na zawartość porów kapilarnych (rysunek 29) gruncocementy można uszeregować następująco:

$$II < III < I < IV$$

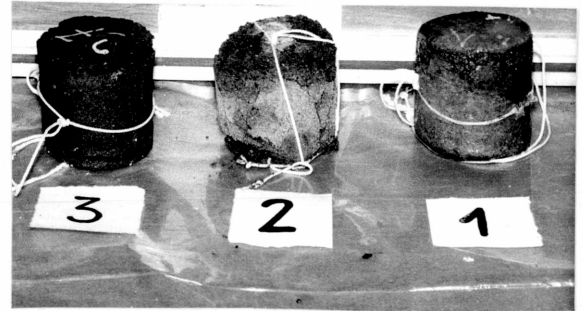
i zgodnie z wynikami tabeli 13, w takiej samej kolejności zmniejszają się współczynniki mrozoodporności.

Otrzymane wyniki wskazują, że wpływ rozkładu wielkości porów na mrozoodporność gruncocementów jest podobny do innych materiałów porowatych. Zgodnie z Ravagliolim [59] mrozoodporne są te materiały, w których przeważają albo pory duże ($>1.4 \mu m$) albo małe ($<0.25 \mu m$). Według Litvana [43,44,45], duże pory są amortyzatorami, natomiast w małych porach, w badanym zakresie temperatury woda nie zamarza.

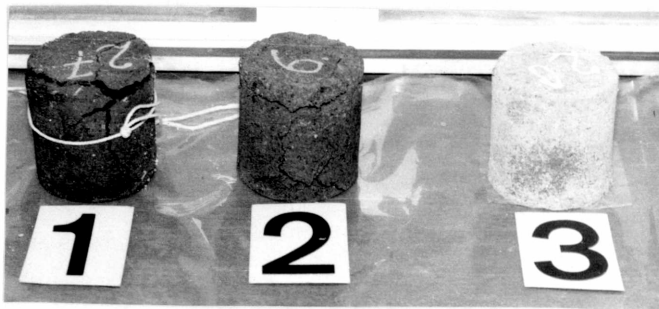
Wpływ stężenia soli na mrozoodporność gruncocementów (tabela 13 i rysunek 34) nie potwierdza wniosków Moskvina [49] oraz wniosków wynikających z zależności pomiędzy stężeniem NaCl, a temperaturą zamarzania roztworu (rysunek 2). Jak wynika z przeprowadzonych badań, zniszczenie gruncocementów zachodzi szybciej w roztworach o większym stężeniu soli w porównaniu do roztworu 3%, z którego wykryształizowuje największa objętość lodu. Podobny przebieg zniszczenia mrozowego w roztworze eutektycznym (22% NaCl) i w nasyconym (26% NaCl) wskazuje, że również nie ilość krystalizującego dwuwodnego chlorku sodu ($NaCl \cdot 2H_2O$ - wzrost objętości o 30% w stosunku do NaCl) przyspiesza proces niszczenia materiału. Przeprowadzone obliczenia zmian objętości wody przy przejściu w lód i soli z bezwodnej w dwuwodną wykazują, że krystalizacja soli dwuwodnej nie ma wpływu na rozwój naprężeń w materiale.



- A) 1 - 3% NaCl - 0°C
 2 - 3% NaCl - 20°C
 3 - H₂O - 20°C



- B) 1 - 26% NaCl - 0°C
 2 - 3% NaCl - 0°C
 3 - H₂O - 0°C



- C) 1 - 26% NaCl - 0°C
 2 - 26% NaCl - 20°C
 3 - H₂O - 20°C

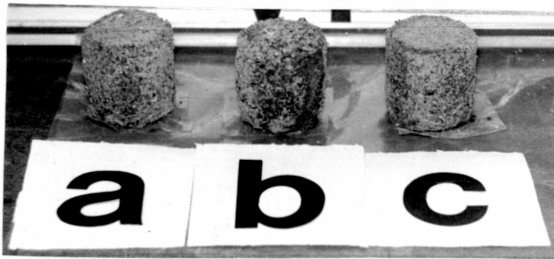


- D) 1 - 3% NaCl - 0°C
 2 - 3% NaCl - 20°C
 3 - H₂O - 0°C
 4 - H₂O - 20°C

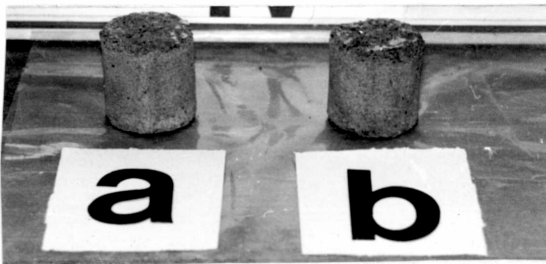


- E) a - 22% NaCl - 20°C
 b - 22% NaCl - 0°C

Rys. 35 Wpływ stężenia chlorku sodu i sposobu rozmrażania na stan próbek z gruntocementu I po 4 cyklach (A i C), 5 cyklach (B i D) oraz po 2 cyklach (E)



A) $\left. \begin{array}{l} a \\ b \\ c \end{array} \right\} \text{H}_2\text{O} \quad - \quad 20^\circ\text{C}$

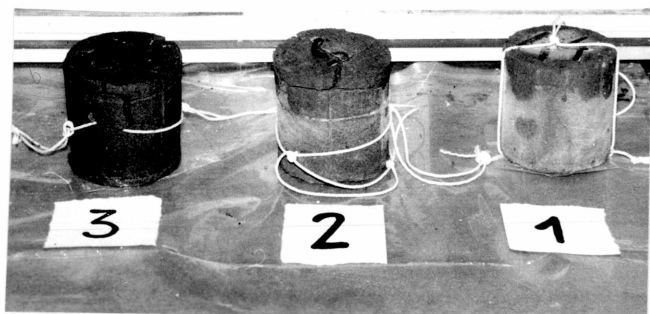


B) $\left. \begin{array}{l} a \\ b \end{array} \right\} 3\% \text{ NaCl} \quad - \quad 20^\circ\text{C}$



C) $\begin{array}{lll} 1 & - & \text{H}_2\text{O} \quad - \quad 20^\circ\text{C} \\ 2 & - & 3\% \text{ NaCl} \quad - \quad 20^\circ\text{C} \end{array}$

Rys. 36 Stan próbek z gruntocementu I po 11 cyklach (C) i po 14 cyklach (A i B)



- A) 1 - H_2O - 0°C
 2 - 3% NaCl - 0°C
 3 - 26% NaCl - 0°C



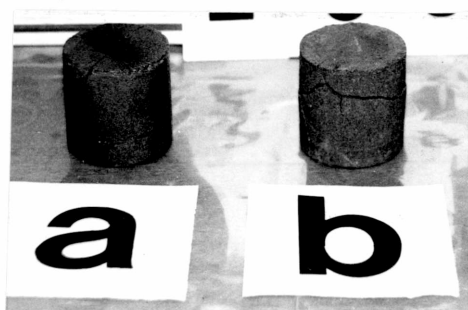
- B) 1 - 26% NaCl - 0°C
 2 - 26% NaCl - 20°C
 3 - H_2O - 20°C



- C) 1 - H_2O - 20°C
 2 - 3% NaCl - 20°C



- D) a, b, c - H_2O - 20°C
 d - H_2O - 0°C



- E) a - 22% NaCl - 20°C
 b - 22% NaCl - 0°C

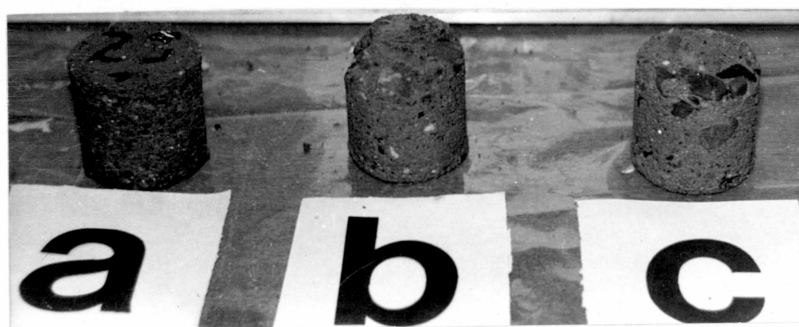
Rys.37 Wpływ stężenia chlorku sodu i sposobu rozmrażania na stan próbek z gruntocementu II po 2 cyklach (A i E), 3 cyklach (B), 10 cyklach (C) oraz po 13 cyklach (D)



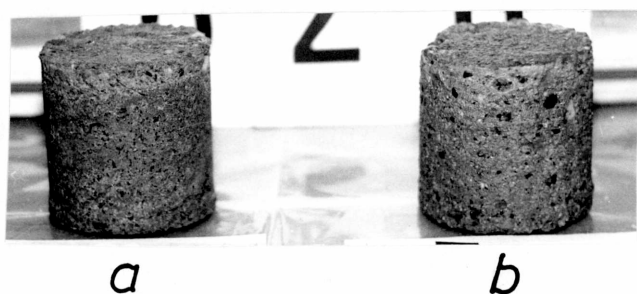
- A)
- | | | | | |
|---|---|---------|---|---------------|
| a | - | H_2O | - | $0^{\circ}C$ |
| b | - | H_2O | - | $20^{\circ}C$ |
| c | - | 3% NaCl | - | $0^{\circ}C$ |
| d | - | 3% NaCl | - | $20^{\circ}C$ |



- B)
- | | | | | |
|---|---|----------|---|---------------|
| a | - | H_2O | - | $20^{\circ}C$ |
| b | - | 3% NaCl | - | $20^{\circ}C$ |
| c | - | 26% NaCl | - | $20^{\circ}C$ |

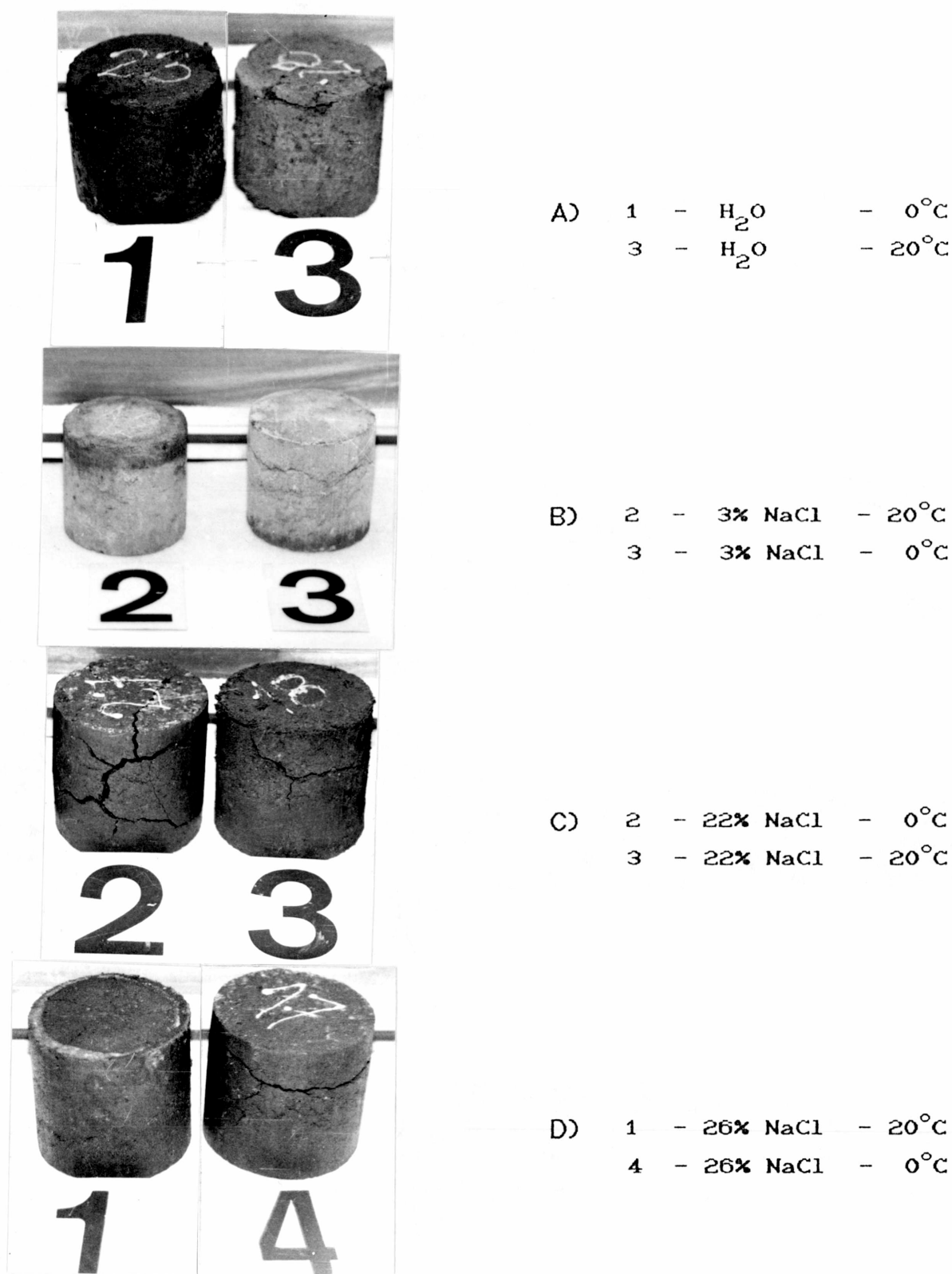


- C)
- | | | | | |
|---|---|----------|---|---------------|
| a | - | 26% NaCl | - | $20^{\circ}C$ |
| b | - | 3% NaCl | - | $20^{\circ}C$ |
| c | - | H_2O | - | $20^{\circ}C$ |

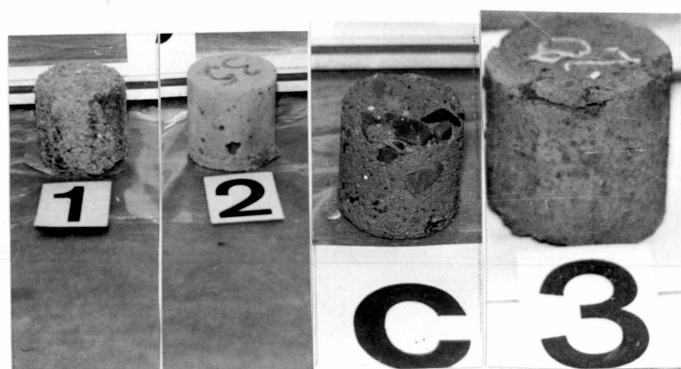


- D)
- | | | | | |
|---|---|----------|---|---------------|
| a | - | 22% NaCl | - | $20^{\circ}C$ |
| b | - | 22% NaCl | - | $0^{\circ}C$ |

Rys.38 Wpływ stężenia chlorku sodu i sposobu rozmrażania na stan próbek z gruntocementu III po 2 cyklach (D), po 11 cyklach (rys.A i B) oraz po 14 cyklach (rys.C)

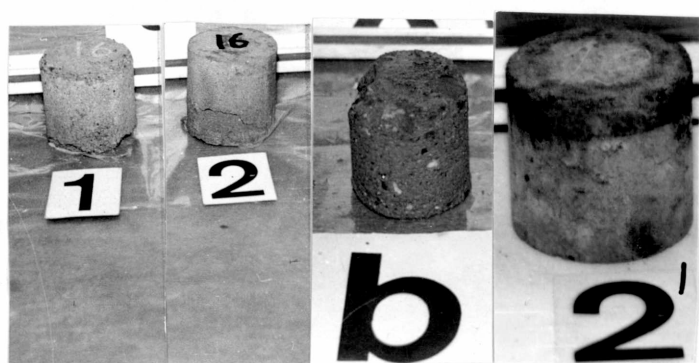


Rys. 39 Wpływ stężenia chlorku sodu i sposobu rozmrażania na stan próbek z gruntocementu IV po 2 cyklach (B, C i D) oraz po 7 cyklach (A)



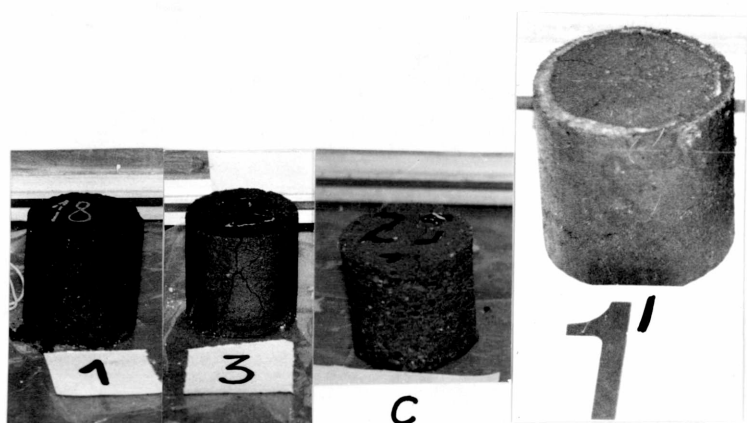
A)

- | | | | |
|---|---|---|-----------------------|
| 1 | - | gruntocement I
($H_2O - 20^\circ C$) | } po
10
cyklach |
| 2 | - | gruntocement II
($H_2O - 20^\circ C$) | |
| c | - | gruntocement III
($H_2O - 20^\circ C$) | |
| 3 | - | gruntocement IV
($H_2O - 20^\circ C$) | } po 7
cyklach |



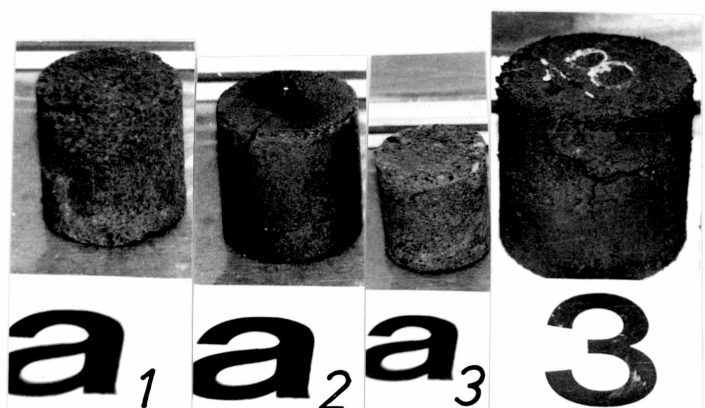
B)

- | | | | |
|----|---|---|-----------------------|
| 1 | - | gruntocement I
(3% NaCl - $20^\circ C$) | } po
10
cyklach |
| 2 | - | gruntocement II
(3% NaCl - $20^\circ C$) | |
| b | - | gruntocement III
(3% NaCl - $20^\circ C$) | |
| 2' | - | gruntocement IV
(3% NaCl - $20^\circ C$) | } po 7
cyklach |



C)

- | | | | |
|----|---|--|----------------------|
| 1 | - | gruntocement I
(26% NaCl - $20^\circ C$) | } po
5
cyklach |
| 3 | - | gruntocement II
(26% NaCl - $20^\circ C$) | |
| c | - | gruntocement III
(26% NaCl - $20^\circ C$) | |
| 1' | - | gruntocement IV
(26% NaCl - $20^\circ C$) | } po 2
cyklach |



D)

- | | | | |
|----------------|---|--|----------------------|
| a ₁ | - | gruntocement I
(22% NaCl - $20^\circ C$) | } po
2
cyklach |
| a ₂ | - | gruntocement II
(22% NaCl - $20^\circ C$) | |
| a ₃ | - | gruntocement III
(22% NaCl - $20^\circ C$) | |
| 3 | - | gruntocement IV
(22% NaCl - $20^\circ C$) | |

Rys. 40 Wpływ rodzaju gruntocementu i roztworów soli na obraz zniszczeń mrozowych

Obraz zniszczeń mrozowych badanych gruntocementów (rysunki 35÷40), bez udziału soli oraz w jej 3% roztworze, ujawnia czynniki odpowiedzialne za różnice w przebiegu niszczenia poszczególnych gruntocementów.

Jak wynika z rysunków 35 i 36 w gruntocemencie I utrata zwięzłości występuje w całej objętości. Może to być wynikiem słabego powiązania ziarn gruntu (dodatek 3% cementu) przy względnie dużym rozwinięciu powierzchni anizometrycznych ziarn. Wskaźnik różnoziarnistości tego gruntu (12.5) uzasadnia dużą gęstość szkieletu gruntowego i mimo małej zawartości cementu, największą wytrzymałość na ściskanie.

Podobnie do gruntocementu I zachowuje się gruntocement IV. Utrata spoistości następuje podczas rozmrażania i występuje w całej objętości. Duża zawartość składników ilastych z zagregowanymi ziarnami, w wiązaniu których nie bierze udziału spoiwo, jest odpowiedzialna za stwierdzony niekorzystny wpływ cyklicznych zmian temperatury na gruntocement IV. Wygląd próbek (brak wewnętrznych oznak zniszczenia) nie wskazuje na prawie zerową ich wytrzymałość.

Jak wynika z rysunków 37 i 40 w gruntocemencie II niszczenie mrozowe rozpoczyna się od występujących w gruncie porowatych agregatów ziarn kruszywa. Taki rodzaj zniszczeń jest charakterystyczny dla nawierzchni bitumicznych z niemrozoodpornym kruszywem i przejawia się lokalnymi uszkodzeniami materiału [36].

Niszczenie próbek z gruntocementu III (rysunek 38) rozpoczyna się na granicy dużych, nieporowatych ziarn kruszywa ($\phi = 40\text{mm}$) i zaprawy cementowej. Jest możliwe, że w tym przypadku spękania zapoczątkowane są naprężeniami powstałymi w wyniku różnicy współczynników rozszerzalności termicznej nieporowatych ziarn kruszywa i porowatej zaprawy cementowej.

Obraz zniszczeń próbek nasycanych 22% i 26% roztworem NaCl dla wszystkich czterech badanych gruntocementów jest podobny i charakteryzuje się występowaniem dużych spękań (rysunki 35÷40). W początkowym okresie rysy są tylko w próbkach zamrożonych. Podczas rozmrażania rozwartość rys ulega zmniejszeniu.

Sugeruje to większy przyrost objętości środkowej części próbek i powstawanie naprężeń rozciągających, relaksacja których jest możliwa podczas cyklu rozmrażania. Przebieg niszczenia gruntocementów w cyklach rozmrażania $-23^{\circ}\text{C} \div 0^{\circ}\text{C}$ potwierdza zwiększoną szybkość niszczenia materiału, ograniczoną relaksacją naprężeń.

5.3.2 Wpływ temperatury rozmrażania

Jak wynika z danych przedstawionych na rysunku 35b, zmniejszenie temperatury rozmrażania do 0°C znacznie zmniejsza odporność mrozową gruntocementów zarówno w wodzie jak i w roztworach soli.

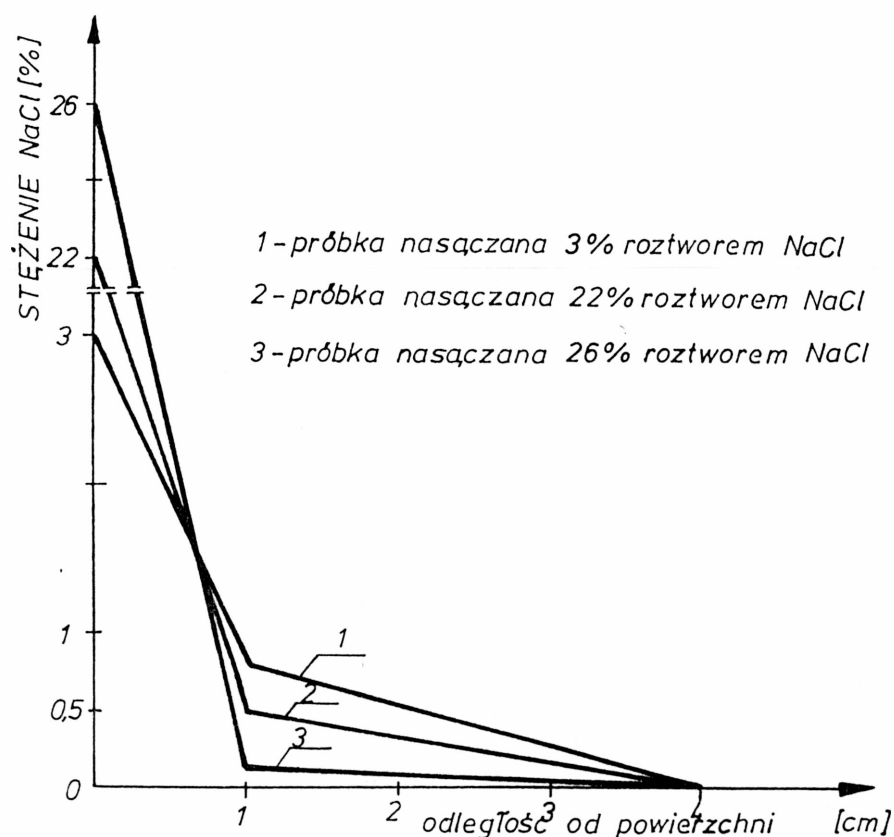
W warunkach rozmrażania $-23^{\circ}\text{C} \div 0^{\circ}\text{C}$ (łagodniejszych !) żaden z badanych gruntocementów nie spełniał wymagań normy odnośnie odporności mrozowej. Gruntocementy I, II i IV w roztworach soli, niezależnie od stężenia, uległy zniszczeniu po 2÷3 cyklach,

Wyniki z badań wpływu wielkości porów na temperaturę zamrażania wody [5,6,7] wskazują, że w cyklach rozmrażania $-23^{\circ}\text{C} \div 0^{\circ}\text{C}$ w porach kapilarnych pozostaje lód, uniemożliwiający relaksację naprężeń. Rozmrażanie w temperaturze 0°C ujawnia prawidłowość, zgodnie z którą - im mniejsza jest wytrzymałość gruntocementu, tym szybciej ulega on zniszczeniu.

Podobny obraz zniszczeń próbek, nasycanych 26% roztworem NaCl i rozmrażanych w temperaturze 0°C do obrazu zniszczeń analogicznych próbek rozmrażanych w temperaturze 20°C (rysunki 35, 37, 38 i 39) wskazuje na to, że rozkład soli w przekrojach próbek nie jest jednorodny.

5.3.3 Rozkład chlorków w przekrojach próbek

Rozkład chlorków w próbkach z gruntocementu II, po nasyceniu roztworami soli przedstawia rysunek 41. Wynika z niego, że jedynie w warstwach przypowierzchniowych stężenie chlorków w roztworze porowym jest zbliżone do stężenia roztworu użytego do nasycania próbek. Niezależnie od stężenia użytego roztworu NaCl, największy gradient stężenia występuje na głębokości około 1 cm, licząc od powierzchni próbki i jest tym większy, im większe jest stężenie roztworu wyjściowego.



Rys. 41 Rozkład chlorków (stężenie porowe) w przekroju próbki po nasyceniu roztworami NaCl

W środkowej części próbek stwierdzono jedynie ślady chlorków. Taki rozkład chlorków występuje również w próbkach, po cyklach zamrażania i rozmrażania w roztworach soli.

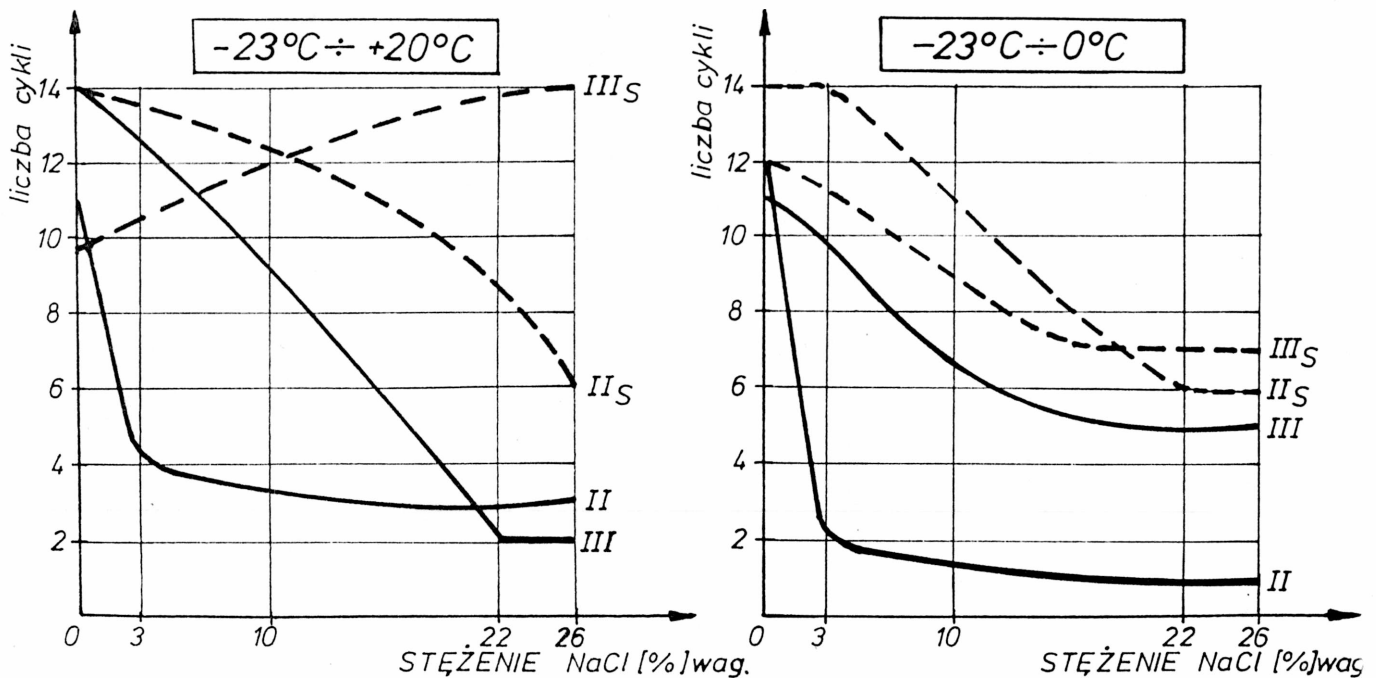
Użycie do nasycania roztworami soli próbek o wilgotności określonej warunkami pielęgnacji ($w_{wzg} = 95\%$) wskazuje na głównie dyfuzyjny mechanizm wnikania chlorków.

Różnice w zawartości chlorków w przekrojach próbek powodują zróżnicowanie temperatury tworzenia się lodu. Wcześniejsze pojawianie się lodu w głębszych warstwach próbek ujawnia się występowaniem dużych spękań w czasie zamrażania.

Wielkość próbek wskazuje, że powstające naprężenia, związane z tworzeniem się lodu w głębszych warstwach, powinny ulegać relaksacji przez wyciśnięcie części roztworu z warstw przypowierzchniowych. Otrzymany obraz zniszczeń nie potwierdza takiego zachowania. Wynika z tego, że różnice w zawartości

chlorków w przekrojach próbki (poza warstwą powierzchniową) nie eliminują wpływu kierunku obniżania się temperatury, zgodnie z którym, jako ostatnia zamarza część środkowa. Z jej zamarzaniem związana jest destrukcja materiału. Zwiększenie objętości fazy ciekłej, przy przejściu wody w lód w części środkowej próbki, prowadzi do naprężeń i spękań tym większych, im mniejsza jest wytrzymałość gruntocementu.

Warstwowym zamarzaniem, wynikającym z różnych stężeń soli, z uwzględnieniem wpływu kierunku oziębiania Werse [70,71] wyjaśnia mrozowe niszczenie betonowej nawierzchni drogi. Prowadzi to do wniosku, że wyrównanie stężenia soli w roztworze porowym w przekroju materiału zmniejsza jej destrukcyjne oddziaływanie. Wyniki przeprowadzonych badań (rysunek 42) potwierdzają słuszność tego wniosku i wskazują, że wyeliminowanie gradientu stężeń chlorków w przekroju próbek przez ich nasycenie roztworami soli po uprzednim wysuszeniu (ssanie kapilarne), zwiększa ich odporność mrozową niezależnie od sposobu rozmrażania (rysunki 42 i 43).



Rys. 42 Wpływ stężenia chlorku sodu i stanu materiału na mrozoodporność gruntocementów



PRÓBKA 1 - gruntocement I

PRÓBKA 50 - gruntocement II

PRÓBKA 33 - gruntocement III

Rys.43 Obraz stanu próbek, w przekroju których wyeliminowano gradient stężeń chlorków (14 cykli)

Z przeprowadzonej analizy wpływu roztworów soli na odporność mrozową gruntocementów wynika, że ich niszczące działanie zależy zarówno od stanu materiału określającego dostęp chlorków jak i od warunków zewnętrznych. Zmienność tych czynników uzasadnia, dlaczego do dnia dzisiejszego brak jest jednoznacznego kryterium oceny odporności mrozowej materiałów.

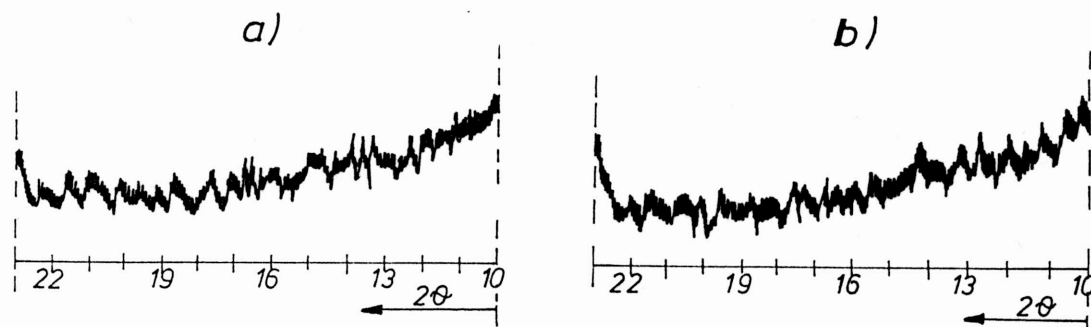
5.4 Udział procesów chemicznych w niszczeniu gruntocementów wobec NaCl

5.4.1 Reakcje ze składnikami cementu

Wykonane analizy rentgenograficzne gruntocementów po 28 dniach przechowywania próbek w komorze klimatyzacyjnej oraz w stężonym roztworze NaCl nie wykazały obecności produktów reakcji składników cementu z jonami Cl^- .

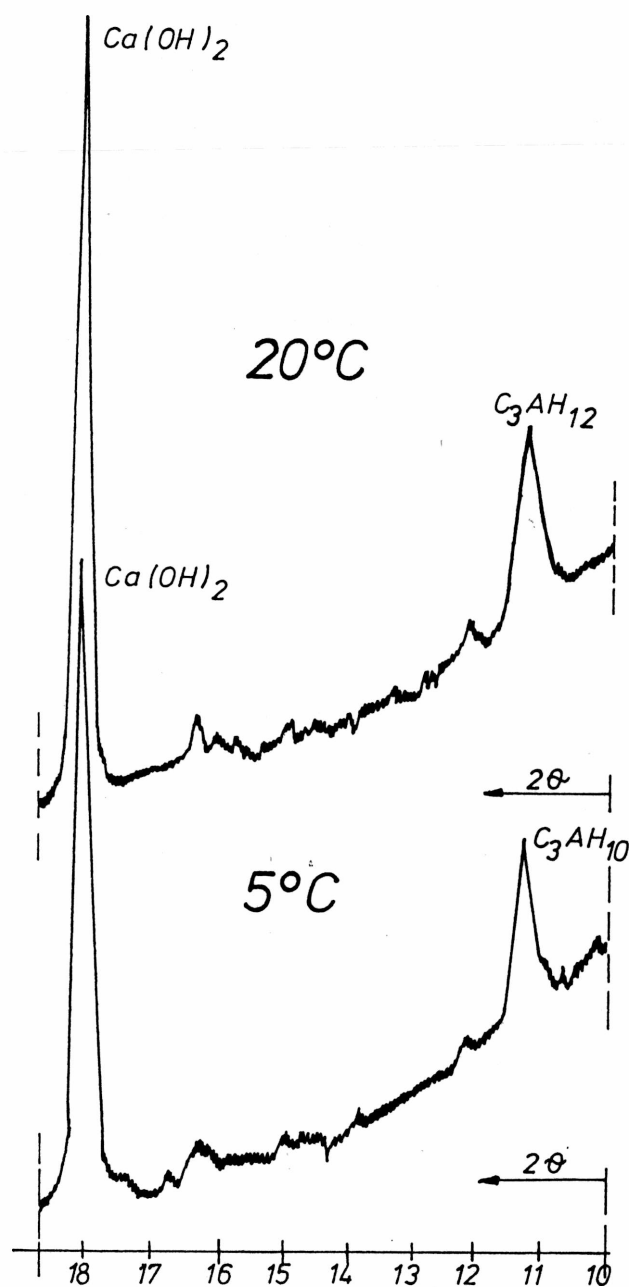
Na rysunku 44 przedstawiono przykłady fragmentów dyfraktogramów gruntocementu IV dla zakresu kątów, w których występują linie charakterystyczne dla etryngitu, monosiarczanu, chloroglinianu i hydroglinianu wapnia ($9.73 \text{ \AA}$, $7.81 \text{ \AA}$, $8.19 \text{ \AA}$, $8.9 \text{ \AA}$, $4.5 \text{ \AA}$, $7.91 \text{ \AA}$, $3.94 \text{ \AA}$, $3.66 \text{ \AA}$, $2.55 \text{ \AA}$).

Dla porównania na rysunkach 45 i 46 przedstawiono dyfraktogramy kamienia cementowego ($8.6\% \text{ C}_3\text{A}$) po kontakcie z roztworami soli.

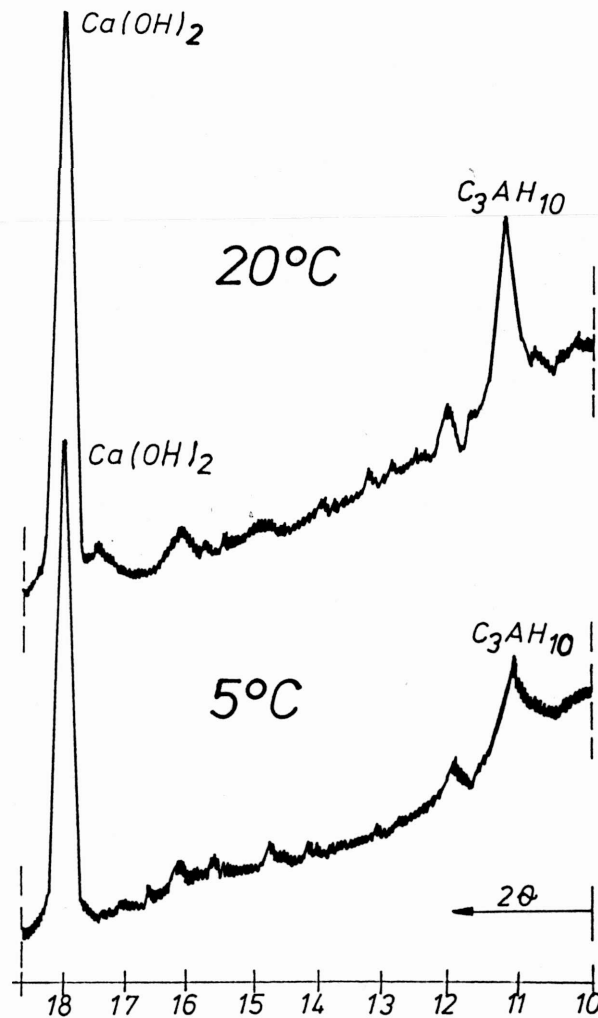


Rys. 44 Fragmenty dyfraktogramów dla gruntocementu IV po kontakcie z wodą (rys. A) i po 14 dniach kontaktu z 26% roztworem NaCl (rys. B)

Podobne wyniki jak dla gruntocementu IV otrzymano dla trzech pozostałych gruntocementów. Uwzględniając dodatek cementu stosowany do stabilizacji gruntów (max. 8%) oraz zawartość w cemencie fazy glinianowej (1% w przeliczeniu na gruntocement), można przyjąć, że jeżeli nawet reakcja ze składnikami cementu zachodzi, to jej produkty są poza zakresem wykrywalności analizą rentgenowską. Takie ilości produktów reakcji nie mogą być przyczyną stwierdzonego zwiększenia szybkości niszczenia gruntocementów wobec roztworów soli.



Rys. 45 Fragmenty dyfraktogramów kamienia cementowego w zakresie 2θ , odpowiadającym występowaniu głównej linii etryngitu, chloroglinianów i glinianów wapniowych po 7 dniach wiązania (22% NaCl z wodą zarobową)



Rys. 46 Fragmenty dyfraktogramów kamienia cementowego po 28 dniach dojrzewania, nasyconego 22% roztworem NaCl, w zakresie 2θ odpowiadającym występowaniu głównej linii etryngitu, glinianów wapniowych i chloroglinianów.

Wyniki badań składu fazowego próbek kamienia cementowego bez i z dodatkiem NaCl do wody zarobowej (rysunek 46) oraz przetrzymywanych po stwardnieniu w roztworach soli o różnym stężeniu (rysunek 47), z uwzględnieniem wpływu obniżonej temperatury ($+5^{\circ}\text{C}$) nie wskazują na tworzenie się soli Friedla. Niezależnie od sposobu wprowadzenia chlorków wpływają one na hydratację składników cementu (C_3A i C_3S) oraz na strukturę powstających hydratów. Otrzymane wyniki są zgodne z wynikami Ajapowa i Butta [3], według których w obecności chlorków metali alkalicznych nie tworzą się chlorogliniany.

5.4.2 Reakcje z kruszywem

Spośród badanych gruntów tylko grunty I i III zawierają ziarna o wielkości branej pod uwagę przy analizie wpływu alkali (ziarna o średnicy większej od 4 mm). Podane w tabeli 14 wyniki z oznaczeń zachowania się tych ziarn w roztworze NaOH i roztworach NaCl wskazują na rozpad tych ziarn w badanych roztworach, szczególnie duży dla ziarn gruntu I. Makroskopowe obserwacje ziarn po kontakcie z roztworami wskazują, że rozpad ten jest wynikiem rozpuszczania śladowych zawartości substancji wiążącej ziarna w agregaty.

TABELA 14

Wyniki z oznaczeń reaktywności alkalicznej gruntu I i III

Lp.	RODZAJ ROZTWORU	UBYTEK MASY		OBSERWACJE MAKROSKOPOWE
		I	III	
1	H ₂ O	brak	brak	Występują agregaty ziarn
2	NaOH	11.92	2.54	Rozpad agregatów
3	3% NaCl	11.80	2.32	
4	26% NaCl	12.20	2.64	

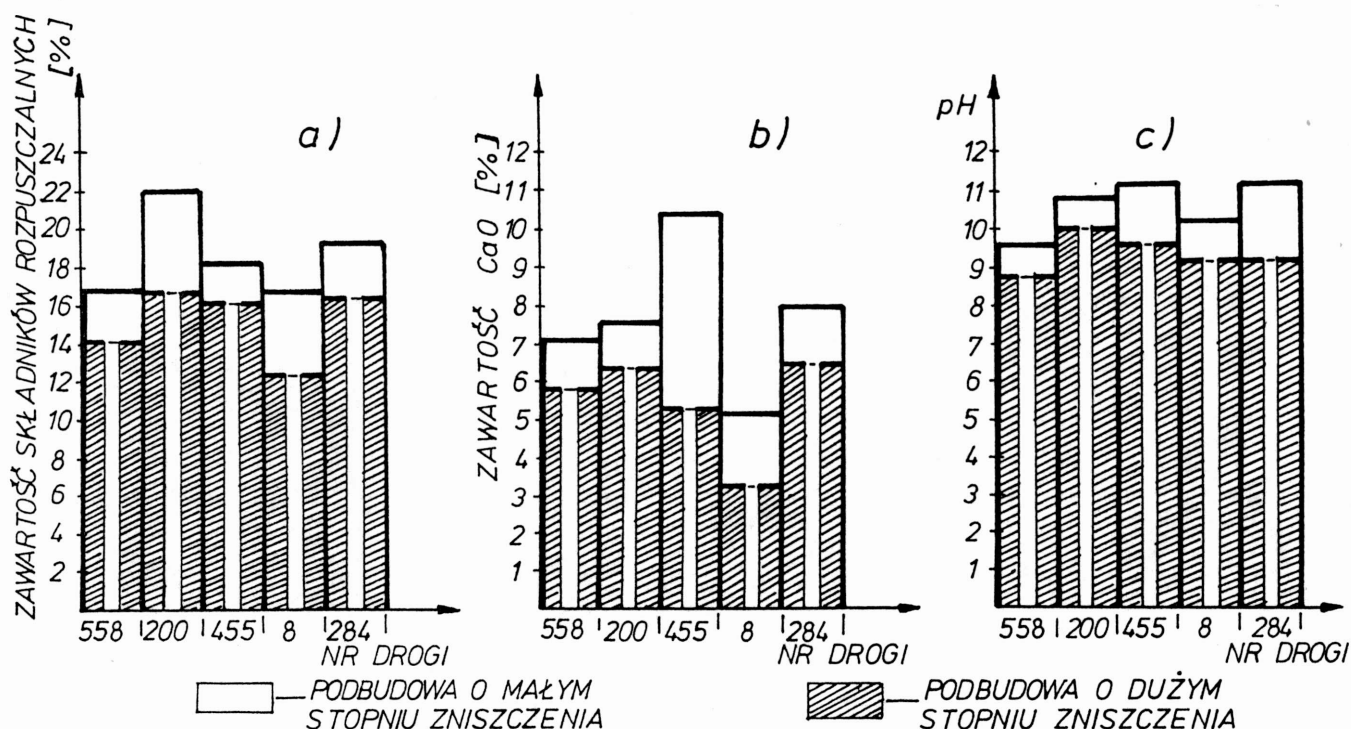
Zgodnie z poglądami autorów [11÷15,42,54,63,51] pęcznienie alkaliczne związane ze stosowaniem soli odladzających jest przyczyną uszkodzeń wielu konstrukcji wykonanych z wysokowytrzymałych betonów (mosty, nawierzchnie betonowe dróg, lotnisk itp.).

Struktura podbudowy (porowatość $\approx 20\%$) i związana z nią podatność na odkształcenia ogranicza możliwe destrukcyjne działanie produktów reakcji alkali z kruszywem. Reakcja alkali z kruszywem zmniejsza się wraz z obniżeniem temperatury.

Wyniki z oznaczeń szybkości wymywania chlorków z gruntocementów (punkt 5.2) oraz fakt, iż sól stosuje się w okresie zimy, pozwalają stwierdzić, że ten rodzaj oddziaływań nie może mieć wpływu na trwałość podbudowy dróg, jaką stanowi grunt stabilizowany cementem.

5.5 Udział soli w niszczeniu podbudowy eksploatowanych dróg

Charakterystyka próbek pobranych z podbudowy dróg (tabela 9) wskazuje na znaczne zróżnicowanie materiałów użytych do wykonania podbudów (skład mineralny, uziarnienie gruntów, zawartość cementu, jednorodność jego rozprowadzenia, różnice w stopniu zagęszczenia), stanu i rodzaju podłoża gruntowego, czasu eksploatacji dróg, stosowanych spoiw bitumicznych nawierzchni, czasu pobierania próbek po okresie zimowego utrzymania dróg itp. nie daje możliwości jednoznacznego określenia udziału soli w stwierdzonym zniszczeniu podbudów.



Rys. 47 Porównanie zawartości składników rozpuszczalnych (rys. a), zawartości CaO (rys. b) oraz wartości pH (rys. c) dla próbek podbudowy o małym i dużym stopniu zniszczenia

Przeprowadzone badania nad zachowaniem się gruntocementów wobec soli oraz analiza otrzymanych wyników z badań podbudów eksploatowanych dróg świadczą o złożoności jej oddziaływań i wskazują, że mają one głównie charakter fizyczny. Potwierdzają to wyniki z oznaczeń zawartości składników rozpuszczalnych,

całkowitej i rozpuszczalnej w wodzie zawartości Cl, CaO i SO₃, stężenia NaOH w roztworze porowym, a także wyniki oznaczeń pH dla wybranych próbek podbudowy, istotnie różniących się stopniem zniszczenia (tabela 15, rys.47).

TABELA 15

Wyniki oznaczeń zawartości składników rozpuszczalnych, całkowitej (1) i rozpuszczalnej w wodzie (2) zawartości Cl, CaO i SO₃, stężenia NaCl w roztworze porowym oraz pH wybranych próbek podbudowy istotnie różniących się stopniem zniszczenia

NR DROGI	NR PRÓB- KI	Zawar- tość składni- ków rozpusz- czalnych [%]	ZAWARTOŚĆ [%]						Stęże- nie NaCl w roztwo- rze porowym ma- teriału [%]	pH
			(1) Cl ⁻ x10 ⁻²	(2) Cl ⁻ x10 ⁻²	(1) CaO	(2) CaO x10 ⁻²	(1) SO ₃	(2) SO ₃		
558 LIPNO	5	14.2	3.40	1.35	5.9		0.16	-	0.21	8.84
	6	18.8	6.30	1.40	7.9		0.20	0.02	0.21	9.61
	9A	16.8	1.50	1.40	7.3	6.20	0.31	0.03	0.21	9.50
	9B	16.4	0.80	0.70	6.8	5.10	0.14	-	0.10	8.80
200 ZAMOŚĆ	9	22.1	0.19	2.20	7.6	20.00	0.67	0.16	0.26	10.80
	10	16.8	ślady	ślady	6.4	1.96	0.40	-	-	9.98
455 KAMIE- NIEC WROCŁA- WSKI	1									9.63
	3	16.2	14.90	12.00	5.3	11.55	0.36	0.06	2.00	11.30
	5	18.1	6.3	5.8	10.4		0.35	0.07	1.15	11.24
8 DUSZNI- KI	4	12.4	23.0	18.9	3.3	11.55	0.71	0.08	4.65	10.8
	5	16.5	25.6	18.9	5.2	27.3	0.85	0.19	4.49	9.2
	40	12.0		13.8	3.4		0.31	0.12	3.40	10.2
284 OBEJ- ŚCIE ŚWIDNI- CY	24A	17.0	-	-	6.2		0.37	0.06	-	11.2
	24C	16.2	9.2	-	6.5		0.32	-	-	9.2
	30	19.3	0.9	-	7.9		0.42	0.10	-	9.18

Z obserwacji makroskopowych próbek podbudów eksploatowanych dróg oraz wyników przedstawionych w tabeli 15 i na rysunku 47 można stwierdzić, że:

- W okresie zimowego utrzymania badanych dróg była stosowana sól. Przeliczona procentowa zawartość rozpuszczalnych w wodzie chlorków na ich stężenie w roztworze porowym podbudowy (przy przyjęciu jej pełnego nasycenia) zmienia się od 0.1% do 4.65%. Znaczne różnice w czasie pobierania próbek do badań oraz fakt, iż próbki pobrane jako pierwsze po sezonie zimowym zawierają najwięcej chlorków (tabela 15 - droga 9) wskazuje, że w wyniku opadów atmosferycznych znaczna ich część została wymyta.
- Przenikanie roztworów chlorków do podbudowy musi być poprzedzone zniszczeniem nawierzchni, które w większości przypadków ma charakter lokalny. Kontakt podbudowy ze środowiskiem zewnętrznym uwarunkowany jest stanem nawierzchni, cyklicznymi zmianami temperatury i obciążeniami.
- Lokalne wnikanie chlorków do podbudowy prowadzi do powstania gradientów ich stężeń i odpowiednio do stężeń, różnych temperatur zamarzania roztworu porowego, a w konsekwencji do możliwości powstawania naprężeń i spękań. Lokalnie przenikające przez pory i mikropęknięcia roztwory szybciej wylugowują spoiwo, torują drogę spękanom i prowadzą do całkowitej utraty zwięzłości materiału.
Z wielu możliwych przyczyn powstawania spękań w podbudowie (za duża zawartość cementu, nierównomierne rozprowadzenie cementu, nieodpowiednie kruszywo - okruchy skał ilastych i porowate ziarna piaskowca w spoiwie wapiennym, pęknięcia mrozowe w miejscach wylugowania spoiwa, pęknięcia termiczne) wskazanie, które z nich związane są z obecnością soli jest niemożliwe.
- Niezależnie od przyczyn powstawania spękań nawierzchni, dostęp wody oraz roztworów soli do podbudowy powoduje lugowanie spoiwa aż do utraty zwięzłości podbudowy (tabela 15 i rysunek 48b - droga 200 i 282).

- Obecne w podbudowie chlorki w wyniku zwiększenia rozpuszczalności składników spoiwa intensyfikują proces jego rozkładu. Występowanie lokalnie dużych stężeń chlorków w roztworze porowym obniża jego temperaturę zamarzania i umożliwia ługowanie składników spoiwa również w okresie zimowym. Zwiększona rozpuszczalność wodorotlenku wapnia w niższej temperaturze intensyfikuje ten proces. Uzasadnia to stwierdzony większy stopień zniszczenia materiału w miejscach o zwiększonej zawartości chlorków.
- Niezależnie od zawartości cementu w podbudowie poszczególnych odcinków badanych dróg, ze zwiększeniem stopnia zniszczenia materiału zmniejsza się pH roztworu porowego oraz zawartość składników rozpuszczalnych w kwasach (rysunek 47a i 47c).
- Wyniki oznaczeń zawartości jonów siarczanowych wskazują, że w większości próbek jest ona znacznie większa od wprowadzonej z cementem. Wykonane analizy soli stosowanych do zwalczania śliskości nawierzchni wykazały, że zawierają one ponad 1% siarczanów w przeliczeniu na SO_3 . Możliwość korozji siarczanowej jest mało prawdopodobna, ponieważ chlorki zwiększają ponad dwukrotnie rozpuszczalność gipsu i eliminują możliwość jego odkładania się w materiale.
- Zachowanie cech wyjściowych materiału, to jest jego zwięzłości, po wystąpieniu spękań jest charakterystyczne dla podbudów o większej zawartości cementu, a więc i większej wytrzymałości (droga 455 i droga 284). Małe zmiany podbudowy w obszarze spękań wskazują, że zniszczenie nawierzchni było procesem wtórnym.

Biorąc pod uwagę możliwe mechanizmy oddziaływania soli, warunki eksploatacji dróg, właściwości materiału podbudowy, strukturę uszkodzeń nawierzchni (dostęp soli do podbudowy) można jedynie stwierdzić, że szybkość niszczenia podbudowy ze spoiwem cementowym wobec soli jest większa.

6. WNIOSKI

- 1. Zwiększona w roztworach soli o około 40% rozpuszczalność wapnia ze spoiwa cementowego przyspiesza ługowanie wapnia z gruntocementu, którego ilość zależy od zawartości cementu i przenikalności gruntocementu dla roztworów soli.
- 2. Niezależnie od porowatości gruntocementu, jego przenikalność dla roztworów soli jest większa w porównaniu do przenikalności wody i dla ciśnienia słupa cieczy $5 \cdot 10^{-4}$ MPa przenikalność dla wody i roztworów soli jest określona zawartością porów o średnicy większej od $7.5 \mu\text{m}$.
- 3. Stwierdzone drastyczne zwiększenie przenikalności roztworów soli dla gruntocementu zawierającego składniki ilaste wyjaśniono stężeniową koagulacją minerałów ilastych.
- 4. Odporność mrozowa gruntocementu, niezależnie od jego składu i struktury, wobec roztworów chlorku sodu ulega zmniejszeniu tym szybciej, im większe jest stężenie soli.
- 5. Mechanizm wnikania soli i związany z nim rozkład chlorków w objętości materiału jest określony stopniem zawilgocenia gruntocementu.
- 6. Dyfuzyjne wnikanie chlorków do gruntocementu prowadzi do warstwowego zamarzania, ograniczenia ruchu fazy ciekłej, wzrostu naprężeń i przyspieszenia mrozowego niszczenia materiału.
- 7. Kapilarne wnikanie roztworów eliminuje występowanie gradientów stężeń soli i zmniejsza jej wpływ na mrozoodporność gruntocementu.

- 8. Wykazano, że niezależnie od stężenia soli, mrozowa odporność gruntocementu zmniejsza się z obniżeniem temperatury rozmrażania i wyjaśniono to ograniczeniem relaksacji naprężeń obecnym w materiale lodem.
- 9. Mrozoodporność gruntocementu dla warunków normowych (-23°C ÷ $+20^{\circ}\text{C}$) nie zależy od jego wytrzymałości. Zależność taka występuje w warunkach ograniczonej relaksacji naprężeń (rozmrzanie w 0°C).
- 10. Niezależnie od sposobu wprowadzenia chlorków (z wodą zarobową lub przez nasycenie po okresie dojrzewania) wobec NaCl nie tworzą się chlorogliniany wapnia. Produktami hydratacji fazy C_3A wobec soli są uwodnione gliniany wapnia.
- 11. Stwierdzony taki sam rozpad agregatów ziarn gruntu w roztworach NaCl i NaOH potwierdza korozyjne właściwości chlorku sodu w stosunku do reaktywnego kruszywa.
- 12. Przeprowadzona analiza przyczyn zniszczeń podbudów eksploatowanych dróg, poza stwierdzeniem większego stopnia zniszczenia w miejscach o zwiększonej zawartości chlorków, nie pozwala jednoznacznie określić udziału soli w tym procesie.
- 13. Wyniki przeprowadzonych badań jednoznacznie wykazały, że niekorzystne oddziaływanie soli na gruntocementy ma głównie fizyczny charakter, a przeważający udział w degradacji materiału ma faza ciekła. Prowadzi to do wniosku, że nie sól jest groźna - dla materiałów groźna jest woda, której temperaturę zamarzania obniża sól, intensyfikując ługowanie składników spoiwa w okresie zimowego utrzymania dróg.

LITERATURA

- [11] Aachen P.S., Lühr H.P., Zur Prüfung von Betonwaren für den Straßenbau auf Frost - und Tausalzwiderstand, cz.1, Betonwerk + Fertigteil - Technik, Heft 11, 1976, s.546÷550.
- [12] Aachen P.S., Lühr H.P., Zur Prüfung von Betonwaren für den Straßenbau auf Frost - und Tausalzwiderstand, cz.2, Betonwerk + Fertigteil - Technik, Heft 12, 1976, s.604÷608.
- [13] Ajapow U.A., Butt J.M., Twierdzenie wiazuszczych z dobawkami-intensyfikatorami, Nauka, Alma Ata, 1978.
- [14] Babić B., Relationship between mechanical properties of cement stabilized materials, Materials and Structures, 1987, vol.20, s.455÷460.
- [15] Bager D.M., Sellevold E.J., Ice formation in hardened cement paste, Part I - Room temperature cured pastes with variable moisture contents, Cement and Concrete Research, vol.16, 1986, s.709÷720.
- [16] Bager D.M., Sellevold E.J., Ice formation in hardened cement paste, Part II - Drying and resaturation on room temperature cured pastes, Cement and Concrete Research, vol.16, 1986, s.835÷844.
- [17] Bager D.M., Sellevold E.J., Ice formation in hardened cement Paste, Part III - Slow resaturation of room temperature cured pastes, Cement and Concrete Research, vol.17, 1987, s.1÷11.
- [18] Berntsson L., Chandra S., Damage of concrete sleepers by calcium chloride, Cement and Concrete Research, vol.12, 1982, s.87÷92.
- [19] Biczok I., Concrete Corrosion and Concrete Protection, Budapest, Akademia Kiado, 1972.
- [10] Brockmann G., Erfahrungen mit dem Frost - Tauwechsel-Prüfverfahren des DBV, Betonwerk + Fertigteil - Technik, Heft 10, 1979, s.627÷632.

- [111] Chatterji S., Jensen A.D., Thaulow N., Christensen P., Studies of alkali - silica reaction, Part 3 - Mechanisms by which NaCl and Ca(OH)_2 affect the reaction, *Cement and Concrete Research*, vol.16, 1986, s.246÷254.
- [112] Chatterji S., Thaulow N., Jensen A.D., Studies of alkali - silica reaction, Part 4, - Effect of different alkali salt solutions on expansion, *Cement and Concrete Research*, vol.17, 1987, s.777÷783.
- [113] Diamond S., A review of alkali-silica reaction and expansion mechanism, Part 1, Alkalies in cements and in concrete pore solutions, *Cement and Concrete Research*, vol.5, 1975, s.329÷346.
- [114] Diamond S., A review of alkali-silica reaction and expansion mechanism, Part 2, Reactive aggregates, *Cement and Concrete Research*, vol.6, 1976, s.549÷560.
- [115] Dorner H., Rippstain D., Einwirkung wässriger Natrium-Chloridlösung auf Ettringit, *TIZ-Fachberichte*, vol.109, nr 9, 1985, s.680÷683.
- [116] Dworkin L.J., Szusztanow W.A., Ob utocznieni morozostojkosti betona po kompleksacjonnomu faktor, *Beton i Zelezobeton*, Nr 11, 1978, s.39÷40.
- [117] Fagerlund G., Determination of pore size distribution by section porosimetry, *Materials and Structures*, Nr 5, vol.33, 1973, s.191÷201.
- [118] Fagerlund G., Determination of pore size distribution from freezing - point depression, *Materials and Structures*, Nr 6, vol.33, 1973, s.215÷225.
- [119] Fagerlund G., The critical degree of saturation method of assessing the freeze thaw resistance of concrete, *Materials and Structures*, Nr 10, vol.58, 1977, s.217÷229.
- [120] Fagerlund G., The international cooperative test of the critical degree of saturation method of assessing the freeze thaw resistance of concrete, *Materials and Structures*, Nr 10, vol.58, 1977, s.231÷253.

- [21] Fagerlund G., Pore structure and frost resistance, Proc. of Inter. Symp. RILEM, Part IV, Praga, 1973, s.67÷78.
- [22] Flaga K., Opinia w sprawie przydatności cementów produkowanych w Polsce do betonów stosowanych w mostownictwie.
- [23] Frey M., Werse H.P., Vergleich Zweier Verfahren zur Prüfung des Frost-Tausalz-Widerstandes von Beton, Beton, Nr 5, 1981, s.185÷188.
- [24] Frey M., Funk D., Auswirkung von Streusalzchloriden auf die Druckfestigkeitsentwicklung von Beton, TIZ-Fachberichte, vol.109, Nr 9, 1985, s.690÷692.
- [25] Gjovik O.E., Vennesland O., Diffusion of chloride ions from seawater into concrete, Cement and Concrete Research, vol.9, 1979, s.229÷238.
- [26] Glatte R., Sicherung des Frostwiderstands Durch Sachgemäße Herstellung und Verarbeitung des Betons, Bauforsch - Bauprax, 1988, 217-C, s.19÷22.
- [27] Gosh S.N., Advances in Cement Technology, Edited by S.N.Gosh, Pergamon Press, 1983, s.590.
- [28] Gröbl Von Peter, Über die Rolle des Eises in Gefüge zementgebundener Baustoffe, Beton, Nr 2, 1981, s.54÷58.
- [29] Haque M.N., Kayyali O.A., Chloride penetration and the ratio of Cl^-/OH^- in the pores of cement paste, Cement and Concrete Research, vol.18, 1988, s.895÷900.
- [30] Heller L., Ben Yair M., Effect of chloride solution on portland cement, Journal Appl. Chem., vol.16, 1966, s.223÷226.
- [31] Kabayashi K., Nomura K., J.Inst.Ind.Sci.Univ. Tokyo, 1988, vol.40, Nr 3, s.156÷158 - abstrakt Referatiwnyj Zurnal, 11M 334-1989.
- [32] Kalendarz Chemiczny, pod redakcją J.Zienkiewicza, PWT, Warszawa, 1954.
- [33] Kazanskij W.M., Nowominskij W.A., Morozostojkost stroitielnych materialow pri raznykh temperaturach zamrazhivania, Stroitielnyje Materialy, Nr 9, 1988, s.22÷24.

- [34] Kavanau J.L., Struktura wody i oddziaływanie międzycząsteczkowe w roztworach wodnych, PWN, Warszawa, 1968 - tłumaczenie z angielskiego.
- [35] Kezdi A., Stabilized Earth Roads, Budapest, Akademia Kiado, 1979.
- [36] Knöfel D., Einßlus von Frost und Taumittel auf Zementstein und Zuschlag, Cz. 1, Betonwerk + Fertigteil - Technik, Nr 4, 1979, s.221÷227.
- [37] Knöfel D., Einßlus von Frost und Taumittel auf Zementstein und Zuschlag, Cz. 2, Betonwerk + Fertigteil - Technik, Nr 5, 1979, s.315÷320.
- [38] Knöfel D., Hoffmann D., Snethlage R., Phisico - chemical weathering reactions as a formulary for time-lapsing ageing tests, TC-58-VPM RILEM Committee.
- [39] Kozłowski T., Zamarzanie i odmarzanie monomineralnych gruntów ilastych, Praca doktorska, Politechnika Krakowska, 1988.
- [40] Kuwadkor K.G., Behaviour of cement concrete under common salt solution both under hydrostatic and atmospheric pressures, Cement and Concrete Research, vol.11, 1981, s.103÷113.
- [41] Lea F.M., The Chemistry of Cement and Concrete, Edvard Arnold Ltd., London, 1970.
- [42] Lenzer D., Standder Forschung uber die Wirkung von Alkalien in Zement und Beton, Tonid.Ztg., Nr 1, 1979, s.14÷21.
- [43] Litvan G.G., Phase transitions of adsorbates: VI, Effect of deicing agents on the freezing of cement paste, Journal of the Am. Cer. Soc., vol.58, Nr 1÷2, 1975, s.26÷30.
- [44] Litvan G.G., Frost action in cement in the presence of de-icers, Cement and Concrete Research, vol.6, 1976, s.351÷356.
- [45] Lukas W., Relationship between chloride content in concrete and corrosion in untensioned reinforcement on Austrian bridges and concrete road surfacings, Betonwerk + Fertigteil - Technik, Nr 11, 1985, s.730÷734.

- [46] Marusin S., Influence of changes in porous structure on frost - resistance of porous materials, *Cement and Concrete Research*, vol.11, 1981, s.115÷124.
- [47] Minczewski A., *Chemia Analityczna*, Tom 1 - Podstawy teoretyczne, analiza jakościowa, PWN, Warszawa, 1985.
- [48] Moroz J., Problemy trwałości mostów betonowych poddanych działaniu chemicznych środków odladzających i czynników atmosferycznych, *Zeszyty Naukowe Politechniki Warszawskiej*, Nr89, Warszawa, 1985.
- [49] Moskvina W.M., *Korozja betonu w agresywnych srodach*, Moskwa, 1971, s.87÷97.
- [50] Moskvina W.M., Iwanow F.M., Aleksiejew S., Guzejew E.A., *Concrete and Reinforced Concrete Deterioration and Protection*, tłumaczenie z rosyjskiego, Mir Publishers, Moskwa, 1983, s.191÷196.
- [51] Nischer P., Testing the resistance to frost and de icing salt, *Betonwerk + Fertigteil - Technik*, Heft 10, 1980, s.616÷684.
- [52] Palach J., *Proc.Inter.Symp. RILEM*, Praga, 1973, F, s.63÷75.
- [53] Pettifer K., Nixon P.J., Alkali-metals sulphates - the factor which caused alkali-silica reaction and sulphate attack on concrete, *Cement and Concrete Research*, vol.10, 1980, s.173÷181.
- [54] Palmer D., Alkali - aggregate reaction in Great Britain, *Concrete*, Nr 3, 1981, s.24÷27.
- [55] Plähn J., Golz W., Einfluß der Nachbehandlungsart auf Widerstand von Beton gegen Frost und Taumittel, *Beton - und Stahlbetonbau*, vol.83, 1988, s.256÷259.
- [56] Powers T.C., *Chemistry of Cements*, Edited by H.F.W.Taylor, Chapter 10, Academic Press, New York, 1964.
- [57] Ramachandran V., Feldman R., Beaudoin Y., *Concrete Science - Treatise on Current Research*, przekład z angielskiego, Moskwa, Strojizdat, 1986.

- [58] Ratinow W.B., Rozenberg T.I., Dobawki w beton, Moskwa, Strojizdat, 1989.
- [59] Ravaglioli A., Vecchi G., Assessment of the frost resistance of ceramic bodies of porosity meter test, Proc. of Inter.Symp. RILEM, Part IV, Praga, 1973, F, s.117÷127.
- [60] Rozbicki R., Utrzymanie dróg i ulic w okresie zimowym, Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, Warszawa, 1975.
- [61] Rusin Z., Zjawiska fizyczne w zamrażanym kruszywie i ich związek z mrozoodpornością betonu, Zeszyty Naukowe Politech. Świętokrzyskiej, Nr 29, Kielce, 1989.
- [62] Schorr K., Frost and de-icing salt resistance of hardened cement paste made from various cements and with various fly - ash additions, Betonwerk + Fertigteil - Technik, Heft 1, 1983, s.16÷21.
- [63] Sideris K., The temperature expansion maximum in the alkali - aggregate reaction, Zement-Kalk-Gips, Nr 10, 1979.
- [64] Skomorowski E., Wpływ agresywnej wody złożonej, zawierającej sole chlorkowe, na skład fazowy zaczynów, Cement-Wapno-Gips, Nr 2-3, 1986, s.48÷53.
- [65] Smolczyk H.G., Chemical reactions of strong chloride solution with concrete, V Inter.Symp. on the Chemistry of Cement, Tokyo, Part III-2, 1986.
- [66] Steopoe A., Vaicum L., Über die Diffusion von Ionen Durch die aus Korrodiertem Zementstein Gebildeten Gele, Zement-Kalk-Gips, Nr 8, 1961.
- [67] Szydło A., Spękania skurczowe nawierzchni bitumicznych, Drogownictwo, Nr 9, 1987.
- [68] Vibian H.E., Australian Journ.Appl.Sci., Nr 2, 1951, s.108÷113.
- [69] Völk J.J., Beddoe R.E., Setzer M.J., The specific surface of hardened cement paste by small-angle X-ray scattering, effect of moisture content and chlorides, Cement and Concrete Research, vol.17, 1987, s.81÷88.

- [70] Werse H.P., Testing the resistance of bridge coping concrete to frost and de-icing salt, *Betonwerk + Fertigteil - Technik*, Nr 1, 1976, s.24÷28.
- [71] Werse H.P., Erfahrungen bei der Prüfung des Frost - Tausaltz - Widerstandes von Beton, *Beton*, Nr 12, 1976, s.435÷440.
- [72] Wiłun Z., *Zarys Geotechniki*, WKiŁ, Warszawa, 1982.
- [73] Zygadło M., Trwałość eksploatacyjna wyrobów ceramiki budowlanej w warunkach działania mrozu, *Zeszyty Naukowe Politechniki Świętokrzyskiej*, Nr 27, Kielce, 1988.
- [74] BN-68/8933-08, Podbudowa z gruntów stabilizowanych cementem.
- [75] PN-87/B-06714/46, Oznaczenie potencjalnej reaktywności alkalicznej metodą zmian masy pod działaniem wodorotlenku sodowego (NaOH).
- [76] Praca zbiorowa pod redakcją B.Stypułkowskiego, Stabilizowane warstwy nośne - wytyczne wymiarowania i projektowania technologii podbudów stabilizowanych, Instytut Inżynierii Lądowej Politechniki Wrocławskiej, *Raport Serii SPR*, Nr 8/88, Wrocław, 1988.

