

Czynniki kształtujące mrozoodporność betonu

FACTORS INFLUENCING THE FROST RESISTANCE OF CONCRETE

Streszczenie

Poddawanie struktury betonowej takim warunkom zewnętrznym jak: wilgoć oraz zamrażanie i rozmrażanie, wysokie nasłonecznienie, działaniu substancji odładzających itd. może stanowić ekstremalnie szkodliwe środowisko dla struktury betonowej. Z powodu naprawdę losowego charakteru oddziaływania tych czynników zewnętrznych, projektanci muszą zwracać większą uwagę na kształtowanie odpowiedniej do warunków mrozoodporności betonu poprzez odpowiedni dobór materiału jak również odpowiedniej technologii. Istnieją dwa możliwe sposoby postępowania: wykorzystanie dodatków napowietrzających lub obniżających współczynnik W/C do wartości niższej niż 0,37 dla zaczynu cementowego, oraz odpowiedni dobór kruszywa (75% w stosunku do objętości betonu). W referacie przedstawiono niektóre opinie dotyczące efektywności metod i technologii dotyczących mrozoodporności betonu.

Abstract

Exposure of a concrete structure to outdoor conditions like: moisture, freezing and thawing, sunlight, de-icing salts, etc. may create extremely detrimental environment for the structure. Due to very random character of the outdoor parameters engineers need to pay more their attention to form appropriate frost resistance of concrete by material choices and concrete technology techniques. Two ways are possible: the use of an air-entraining admixture or lowering the W/C ratio below $W/C=0,37$ in case of cement paste and the proper choice of an aggregate (75% of concrete volume). Some opinions concerning the effectiveness of the methods and techniques are discussed in the paper.

1. Czynniki eksploatacyjne

W dużym uproszczeniu wyróżnić można następujące czynniki, związane z zewnętrznymi warunkami eksploatacyjnymi, które mogą doprowadzić do uszkodzenia betonu poddanego jednoczesnemu oddziaływaniu mrozu i wilgoci:

- specyfika lokalnego klimatu
- ekspozycja konstrukcji lub jej części w stosunku do promieniowania słonecznego
- charakter oddziaływania wilgoci na beton (okresowy, długotrwały)
- stosowanie chemicznych środków odladzających
- przeznaczenie konstrukcji

Precyzyjna klasyfikacja czynników eksploatacyjnych w skali zagrożenia trwałości betonu jest dość trudna, gdyż negatywne oddziaływanie na beton ma charakter wybitnie losowy, zmienny w czasie. Z praktycznego punktu widzenia, w dużym uproszczeniu, do projektowania betonu przyjmuje się dwa lub trzy rodzaje warunków zewnętrznych. Przykładem może być definicja podana przez ACI [1]:

- **warunki umiarkowane:** klimat zimny, sporadyczny kontakt betonu z wilgocią przed zamrażaniem, beton nie ma kontaktu z chemicznymi środkami rozmrażającymi; przykłady: niektóre ściany zewnętrzne, belki, dźwigary i płyty nie pozostające w bezpośrednim kontakcie z gruntem,
- **warunki trudne:** klimat zimny, beton może być narażony na ciągły kontakt z wilgocią przed zamrażaniem lub kontakt ze środkami rozmrażającymi; przykłady: nawierzchnie drogowe, płyty mostowe, chodniki, zbiorniki na wodę.

Definicja ta określa charakter oddziaływania wilgoci i środków rozmrażających beton. Nie uwzględnia natomiast specyfiki lokalnego klimatu oraz ekspozycji konstrukcji lub jej części w stosunku do słońca. Tym czynnikiem warto poświęcić chwilę uwagi. W Europie warunki zimowe w poszczególnych krajach znacznie się różnią. Polska pod tym względem ma położenie najmniej korzystne. Częste zmiany temperatury wokół 0°C, wywołane przemiennym oddziaływaniem wilgotnego i ciepłego powietrza z nad Atlantyku oraz zimnego, suchego powietrza kontynentalnego, powodują w ciągu typowej zimy wielokrotnie rozmrażanie śniegu i lodu oraz ponowne zamrażanie powstałej wody. Liczba cykli przejść temperatury powietrza przez 0°C może być podczas typowej zimy wyższa niż 100. Dodatkowo nasłonecznione elementy konstrukcji budowlanych mogą być rozmrażane powierzchniowo przy ujemnych temperaturach powietrza, zwiększając ogólną liczbę cykli zamrażanie-rozmrażanie nawet o 50%.

Doświadczenie wskazuje, że najwięcej problemów z mrozoodpornością obserwuje się w obiektach inżynierskich, które mają ciągły lub cykliczny kontakt z wodą i solami rozmrażającymi, przede wszystkim mostach oraz elementach nawierzchni drogowych. Drgania, tarcie, kawitacja, obciążenia o charakterze dynamicznym powodują, że mosty i drogi stanowią szczególnie narażoną grupę konstrukcji, w których beton może ulegać procesom korozyjnym wskutek równoczesnego, trudnego do rozdzielenia oddziaływania czynników fizycznych, mechanicznych i chemicznych.

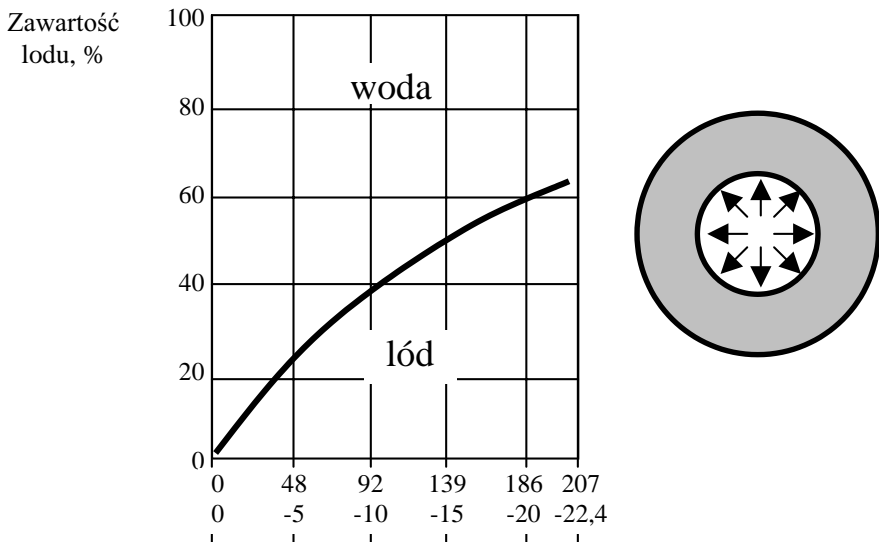
W odniesieniu do problemu mrozoodporności współczesna technologia betonu umożliwia skuteczne metody zapobiegania skutkom mrozu przez kształtowanie jego budowy wewnętrznej, która eliminuje negatywne efekty zamrażania wody do akceptowalnego minimum. Ze względu na losowy i trudny do przewidzenia zakres oddziaływania warunków

eksploatacyjnych (zewnętrznych) z jednej strony, oraz w sumie niewielki wzrost kosztów inwestycji związany z modyfikacją właściwości betonu z drugiej strony, wszystkie betony narażone na zamrażanie i wilgoć powinny być zdaniem autora projektowane na warunki trudne lub bardzo trudne według zaleceń ACI lub równoważnych. Powiększanie liczby wariantów projektowych nie ma większego sensu zarówno z punktu widzenia technicznego jak i ekonomicznego.

2. Czynniki wewnętrzne

2.1. Związek właściwości wody i porowatości betonu z mechanizmem niszczenia mrozowego

Woda podczas zamarzania powiększa swoją objętość o około 9%. Jeżeli brakuje miejsca na jej ekspansję, generowane jest ciśnienie, którego wartość rośnie proporcjonalnie do spadku temperatury i łatwo przekracza wytrzymałość ścianek porów na rozciąganie. Na rysunku 1 przedstawiono współzależność temperatury, ciśnienia i zawartości lodu w hipotetycznej sytuacji, gdy zamarzająca woda jest szczelnie zamknięta w nieodkształcalnej skorupie[2]. Jeżeli skorupa nie pęknie, to przy -22°C ciśnienie osiąga wartość ponad 200 MPa.



Rys. 1. Przyrost masy lodu i ciśnienia w wodzie zamrażanej w stałej objętości

W rzeczywistości ścianki porów są odkształcalne, a oprócz tego, znaczna część porów kapilarnych jest ze sobą połączone w jeden wspólny system hydrauliczny. Stąd początek zamrażania wody w obrębie najbardziej wychłodzonej strefy powoduje lokalny wzrost ciśnienia hydraulicznego i przepływ wody w kierunku miejsca o niższym ciśnieniu. Jeżeli w betonie występują pory nie wypełnione wodą, woda przenika do nich, gdzie zamarza bez przeszkód. Gdy opory hydrauliczne są wysokie łatwo dochodzi do przekroczenia lokalnej wytrzymałości ścianek porów i uszkodzeń betonu. W wyniku analizy tych zjawisk w 1945

roku Powers przedstawił swoją teorię ciśnienia hydraulicznego [3], która umożliwiła w konsekwencji praktyczne rozwinięcie techniki napowietrzania betonu. Podstawowej przez pół wieku, techniki w zabezpieczeniu betonów przed mrozem i solami rozmrażającymi.

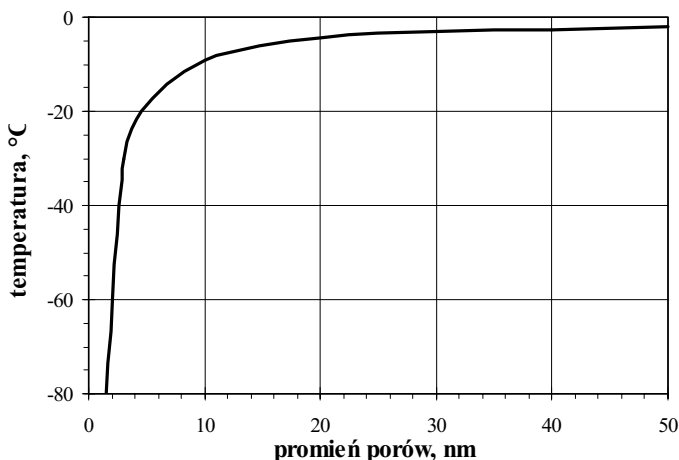
Przedstawiony obraz mechanizmu niszczącego jest w rzeczywistości znacznie bardziej skomplikowany. Po pierwsze model na rys.1 dotyczy wody swobodnej. W rzeczywistości część wody w porach betonu jest silnie adsorbowana na powierzchniach ścianek wewnętrznych porów, co w sposób istotny wpływa na jej zdolność do przemiany fazowej. Zasadnicze znaczenie ma tu charakterystyka geometryczna porów. Na rysunku 2 przedstawiono tę zależność. Po drugie początkowi zamrażania wody towarzyszy zjawisko przechłodzenia, które może zmienić obraz przemiany fazowej w jej początkowym etapie. Proces powstawania lodu będzie znacznie przyspieszony. Po trzecie w wodzie zawartej w porach betonu są obecne składniki mineralne pochodzenia wewnętrznego i zewnętrznego. Niektóre znacznie zmieniają właściwości wody. NaCl na przykład, obniża temperaturę równowagi fazowej wody oraz zmienia lepkość roztworu. Wszystkie wymienione czynniki współtworzą ogólny mechanizm niszczący i określają jego potencjał. Do dziś trwają nierozstrzygnięte dyskusje nad wielkością udziału innych niż ciśnienie hydrauliczne (lub w niektórych przypadkach ciśnienie typu pascalskiego) zjawisk fizycznych w mechanizmie niszczącym. W szczególności, niektórzy badacze przywiązują znaczną rolę do osmozy, dyfuzji pary wodnej i sorpcji [4,5]. Zdaniem autora zjawiska te, obok ciśnienia kapilarnego wody mają istotne znaczenie głównie jako elementy ogólnego mechanizmu przemieszczania, gromadzenia i utrzymywania wody w porach betonu przed rozpoczęciem zamrażania oraz w pewnym stopniu w trakcie zamrażania. Ciśnienie pary wodnej, sorpcja czy ciśnienie osmotyczne mają zbyt niską wartość by zagrozić bezpośrednio ciągłości struktury stwardniałego betonu. Całość problemu niezależnie od wyznawanej koncepcji teoretycznej tłumaczącej zjawisko mechanizmu niszczącego sprowadza się do jakościowej i ilościowej charakterystyki porów w betonie. Dla ochrony betonu istotne jest zachowanie odpowiedniej proporcji pomiędzy porami, które łatwo gromadzą wodę zdolną do zamrażania w warunkach eksploatacyjnych oraz porami, które znajdują się w pobliżu, i ze względu na rozmiary nie są w stanie wypełnić się wodą, stanowiąc naturalny bufor ochronny. Zachowanie tej proporcji jest możliwe na dwa sposoby:

- przez wytworzenie w betonie dodatkowych porów powietrznych
- przez obniżenie zawartości porów zdolnych do pochłaniania wody zamarzającej, do poziomu, poniżej którego skutki krystalizacji lodu zostaną zneutralizowane przez sprężystą akomodację betonu oraz pory w zaczynie i kruszywie, które nie wypełniły się całkowicie wodą przed wystąpieniem mrozów.

2.2. Charakterystyka porów w betonie

Beton jest materiałem niejednorodnym. Około $\frac{3}{4}$ objętości betonu zajmuje kruszywo, $\frac{1}{4}$ zaczyn cementowy. Porowatość kruszywa zależy od genezy skały, z której wykonano kruszywo. Od porów bardzo drobnych (np. mikropeknięcia na styku kryształów w bazalcie), poprzez pory drobne i średnie (nie zagęszczone składniki skał osadowych) aż do porów bardzo grubych (np. lekkie skały pochodzenia wulkanicznego). Warto zwrócić uwagę, że decyzja, często przypadkowa, o doborze kruszywa, definitywnie kształtuje porowatość betonu w $\frac{3}{4}$ objętości zanim jeszcze składniki mieszanki betonowej trafią do betoniarki. Pory w zaczynie cementowym powstają jako rezultat przyjętych proporcji składników (głównie W/C), sposobu mieszania i zagęszczania oraz warunków dojrzewania betonu. Dodatkowo stwierdzono istotne różnice w budowie wewnętrznej stref stykowych: zaczyn-kruszywo,

zaczyn-zbrojenie. Ocenia się, że strefy te mogą stanowić nawet 5% objętości betonu. Charakterystyczną ich cechą jest obecność porów i pęknięć, które znacznie łatwiej przepuszczają wodę i gazy niż zaczyn cementowy. Przy ocenie mrozoodporności betonu istotne znaczenie mają również nieciągłości (pęknięcia) powstające na powierzchni betonu w początkowym okresie dojrzewania na skutek skurczu plastycznego oraz w późniejszym okresie na skutek skurczu betonu.



Rys.2. Zależność pomiędzy temperaturą zamarzania wody a wymiarami porów

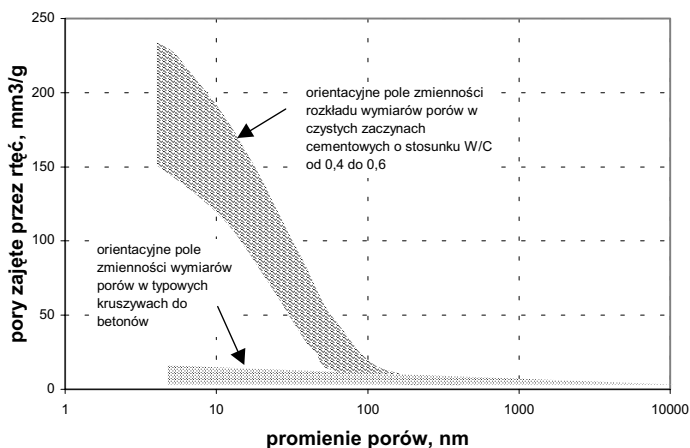
W tabelicy 1 przedstawiono orientacyjną klasyfikację porów istniejących w betonie wraz z ich oceną w kontekście mrozoodporności.

Tablica 1

Nazwa	Średnica	Geneza	Właściwości wody
pory powietrzne	>10 μm	przypadkowo lub celowo wprowadzone pęcherzyki powietrzne do mieszanki, porowate kruszywo naturalne lub sztuczne	woda swobodna, łatwo zamarzająca i odparowująca w warunkach eksploatacyjnych, umiarkowane napięcie kapilarne,
duże pory kapilarne	0,05-10 μm	pory powstałe w wyniku odparowania nadmiaru wody zarobowej w zaczynie cementowym, typowe pory w kruszywach ze zwartych skał naturalnych	woda swobodna, łatwo zamarzająca i odparowująca, stosunkowo szybko przemieszczająca się wskutek napięcia kapilarnego, ograniczona możliwość kondensacji
małe pory kapilarne	10-50 nm	pory powstałe z nadmiaru wody zarobowej w zaczynie cementowym, pory szczelinowe w kruszywach naturalnych (np. w bazalcie)	wzrost sił adsorpcji objawiający się tendencją do kondensacji wody i wyraźnego obniżenia temperatury zamarzania, silne napięcie kapilarne

Nazwa	Średnica	Geneza	Właściwości wody
pory żelowe	< 10 nm	mikropory stanowiące około 28% objętości zhydratowanego cementu (1,5-4 nm), najdrobniejsze pory kapilarne (2,5-10 nm) oraz inne mikropory, w tym powstałe w strefie stykowej kruszywo-zaczyn i zbrojenie-zaczyn	silna i bardzo silna adsorpcja, zdolność do całkowitego wypełnienia się porów wodą wskutek kondensacji, obniżenie temperatury zamrażania wody poniżej -20°C

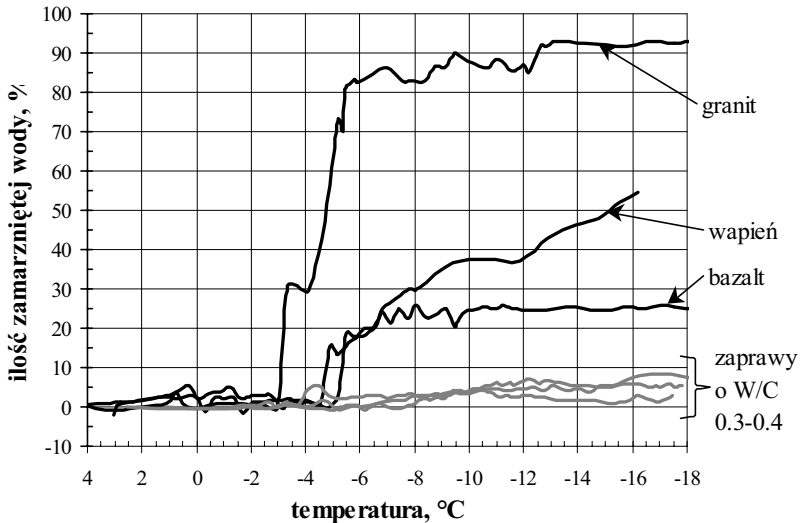
Na rysunku 3 porównano orientacyjne charakterystyki porów w typowych kruszywach i zaczynach cementowych ($W/C=0,4$ do $0,6$), opracowane na podstawie badań techniką porometrii rтעיowej. Kruszywa pochodziły ze skał, których nasiąkliwość wagowa nie przekraczała 2% [6]. Rysunek 3 dobrze charakteryzuje zakresy zmienności porowatości w kruszywie grubym i zaczynie cementowym. Sumaryczna objętość porów w typowych kruszywach zbitych, stosowanych do betonów konstrukcyjnych jest wielokrotnie mniejsza niż w zaczynach cementowych, przy jednocześnie znacznie większych rozmiarach przeciętnych porów. Ten fakt ma swoje znaczenie praktyczne, gdyż wpływa istotnie na ograniczoną możliwość gromadzenia wody przez przeciętne kruszywo w „konkurencji” z typowym zaczynem cementowym.



Rys. 3. Porównanie charakterystyki porów w zaczynie cementowym i kruszywie zbadanych metodą porometrii rтעיowej

Na rysunku 4 porównano proces zamrażania wody w kruszywie bazaltowym, granitowym i wapiennym z procesem zamrażania wody w zaprawach ($W/C=0,3-0,4$). Badania wykonano metodą różnicowej analizy odkształceń (RAO) [7]. Analiza przebiegu procesu wraz ze zmianą temperatury, wskazuje na istotne różnice pomiędzy składnikami betonu. W zaprawie cementowej proces zaczyna się w niższej temperaturze niż w kruszywie, a sumaryczna ilość powstałego lodu, przy temperaturze zamrażania do -19°C nie przekracza 4% do 15% początkowej ilości wody, w zależności od wartości wskaźnika W/C . Jest to wynik typowy dla mieszanek o niskim W/C [8]. W kruszywie granitowym, w którym wymiary porów są znacznie większe niż w zaczynie (mediana średnic porów około 10 razy większa), krystalizacja lodu rozpoczyna się w temperaturze kilka stopni wyższej, a przemianie fazowej ulega ponad 90%

zawartej w porach wody. Większość kruszyw o wysokim stopniu przydatności do betonów mrozoodpornych zachowuje się podobnie. Odmienny charakter bazaltu, w którym zamarzło niewiele ponad 20% wody, wynika z dominacji drobnych porów (pęknięcia pomiędzy kryształami). Stąd zbliżony do zaprawy charakter krystalizacji. Natomiast znacznie zróżnicowane są nasiąkliwości obu materiałów. Zaczyny pochłaniają od kilku (niskie W/C) do kilkudziesięciu razy więcej wody (wysokie W/C).



Rys.4. Porównanie procesu zamrażania wody w zaczynie i kruszywie

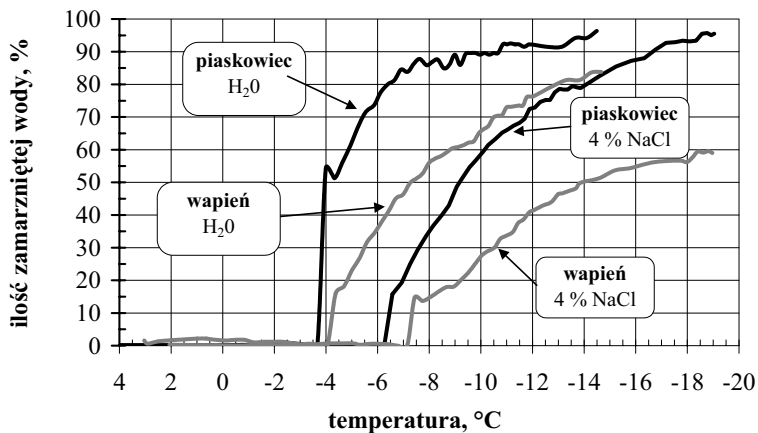
Mrozoodporność betonu jest, zatem pochodną kombinacji właściwości porów i warunków eksploatacyjnych, jakim poddana jest konstrukcja. Znaczenie mają pory i mikropęknięcia oraz ich charakterystyka kształtująca możliwość przemieszczania, gromadzenia i zamrażania wody, z uwzględnieniem zawartych w niej składników. Tyle wiemy na pewno. W celu ochrony betonu przed mrozem należy go zaprojektować i wykonać w sposób prowadzący do sytuacji, w której proces zamrażania wody w porach przebiega bez generacji ciśnień mogących zagrozić integralności betonu. Osiągnięcie tego celu jest możliwe przez zastosowanie techniki napowietrzania lub (i) przez znaczną redukcję porów kapilarnych w odniesieniu do zaczynu cementowego, i przez dobór właściwego kruszywa. Oddzielnym problemem nie rozwiązany jeszcze w stopniu zadawalającym jest prognozowanie trwałości użytkowej, głównie na podstawie wyników testów badań laboratoryjnych. Propozycje niektórych polskich testów normowych są pod tym względem dalece niedoskonałe.

2.3. Wpływ soli rozmrażających na mrozoodporność

Dotychczasowe rozważania dotyczyły ogólnie pojmowanej mrozoodporności betonu. W rzeczywistości często rozróżnia się zagadnienia dotyczące odporności wewnętrznej struktury betonu (zniszczenie odbywa się na skutek dezintegracji, rozwoju pęknięć wewnętrznych) i zagadnienia dotyczące trwałości mrozowej powierzchni (typowe uszkodzenia powierzchni to pojedyncze odpryski wywołane lokalnymi wadami betonu na głębokości do kilkunastu milimetrów lub rozległe złuszczenia wierzchnich warstw konstrukcji). Odpryski wywołane są

najczęściej przez nasiąkliwe, ziarna kruszywa, często występujące jako zanieczyszczenie w kruszywach naturalnych (żwirach). Złuszczenia wywołane są najczęściej wadami w budowie wierzchnich warstw betonu, przede wszystkim wskutek sedimentacji i skurczu plastycznego w mieszance betonowej. Zjawisko złuszczenia stanowi szczególny problem w budownictwie komunikacyjnym, gdzie stosowane są środki rozmrzające (krawężniki, płyty drogowe i chodnikowe, nawierzchnie mostowe). Najczęściej stosowanym środkiem do zimowego utrzymania oblodzonych konstrukcji betonowych jest NaCl, chociaż stosowane są i inne sole np. CaCl₂. Mechanizm powstawania tych dokuczliwych uszkodzeń nie jest do końca rozpoznany. Chociaż zwolennicy teorii ciśnienia osmotycznego twierdzą, że w trakcie ochładzania i krystalizacji lodu dochodzi do dużych różnic w stężeniach roztworów w porach, co generuje dużo wyższe ciśnienia osmotyczne, aniżeli w przypadku czystej wody, to równocześnie wiele wskazuje na to, że rozpuszczone w wodzie sole dużo bardziej intensyfikują niekorzystne efekty związane z mechanizmem ciśnienia hydraulicznego. Fakty, które na to wskazują to: wzrost lepkości wody wraz ze zwiększaniem zawartości rozpuszczonej soli, wzrost ogólnej nasiąkliwości betonu i spadek temperatury krystalizacji, zwiększający względną zawartość wody nie zamrożonej, zdolnej do przemieszczania się w systemie porów kapilarnych betonu. Najbardziej niebezpieczny dla integralności betonu jest około 3% roztwór soli.

Na rysunku 5 można prześledzić jak pojawienie się NaCl wpływa na zmianę charakteru krystalizacji lodu w dwóch kruszywach o grubych i drobnym porach [9]. Oba kruszywa mają zbliżoną, stosunkowo niską porowatość ogólną (<2,7%) i nasiąkliwość poniżej 0,9%. Piaskowiec w zamrażanych betonach zachowuje się poprawnie, wapienie powoduje uszkodzenia wewnętrzne betonu.



Rys.5. Porównanie zamrażania czystej wody i roztworu NaCl w porach kruszywa

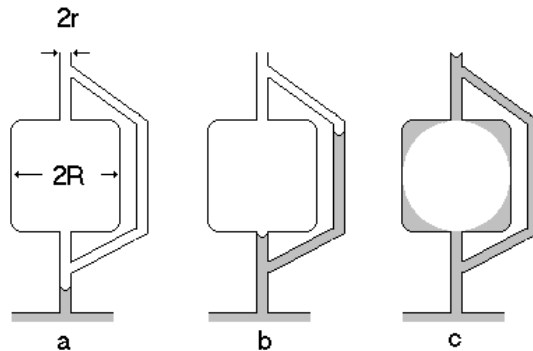
Zmiana charakteru krystalizacji lodu jest wyraźna: przesunięcie początku zamrażania o około 3°C i obniżenie zawartości lodu w porównywalnych temperaturach do 40%. Przy czym w piaskowcu sumaryczna ilość powstałego lodu pod koniec testu jest podobna dla roztworu NaCl i czystej wody. W wapieniu, obecność soli zdecydowanie obniżyła końcową zawartość lodu w porach. Pozostało więc więcej wody. Wyższą trwałość betonu z piaskowcem wytłumaczyć można zdolnością tego kruszywa do zachowania w swoich porach pustek powietrznych, których

rolę opisano w rozdziale 3.1. Brak trwałości betonu z wapieniem związany jest z łatwością, jaką kruszywo pochłania i utrzymuje duże ilości zdolnej do zamrażania wody, która zachowuje fizyczną aktywność w szerokim przedziale temperatur eksploatacyjnych. Obecność soli powiększa tę tendencję. Stąd wniosek, że wzrost intensywności uszkodzeń związany jest bardziej z ogólnym wzrostem obecności niestabilnej fizycznie wody, w szczególności w strefie przypowierzchniowej, gdzie z jednej strony występują specyficzne wady w budowie (rozwarstwienia struktury, pęknięcia, rozległe pory pod ziarnami kruszywa, itp.), a z drugiej strony koncentrują się rozmaite negatywne oddziaływania czynników eksploatacyjnych.

3. Kształtowanie mrozoodporności betonu

3.1. Napowietrzanie zaczynu cementowego

Technika napowietrzania polega na wprowadzeniu do mieszanki betonowej określonej ilości pęcherzyków powietrza o wymiarach od około $10\mu\text{m}$ do około $150\mu\text{m}$. Ich średnice są przeciętnie 1000 do 10000 razy większe od wymiarów przekroju porów kapilarnych. W tej znacznej różnicy wymiarów tkwi źródło niezwykle istotnej zalety pęcherzyków powietrznych. Otóż nawet w niesprzyjających warunkach, przy długotrwałym kontakcie powierzchni konstrukcji betonowej z wodą, pory powietrzne nie wypełniają się wodą wcale lub w niewielkim stopniu. To zjawisko tłumaczy rysunek 6. Woda swobodna w porach kapilarnych o promieniu r przemieszcza się wskutek ciśnienia kapilarnego, którego wielkość dla danego materiału jest odwrotnie proporcjonalna do wielkości przekroju kapilary. Oznacza to, że przy wlocie do pęcherzyka powietrznego (o promieniu R) ciśnienie kapilarne gwałtownie spada 1000 do 10000 razy ($R \gg r$). Ruch wody zatrzymuje się, natomiast wszystkie pory kapilarne otaczające pęcherzyk powietrza wypełniają się wodą.

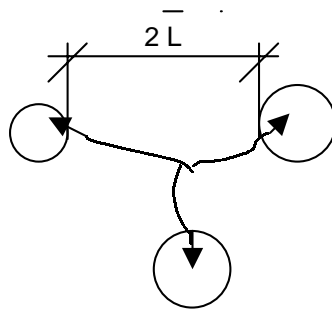


Rys. 6. Schemat wypełniania wodą porów kapilarnych i powietrznych (według Fagerlunda [10])

W trakcie zamrażania puste pory powietrzne przejmują nadmiar wody z otaczających je porów kapilarnych, zabezpieczając przed nadmiernym wzrostem ciśnień hydraulicznych. Przy rozmrażaniu betonu woda z dużych pęcherzyków jest ponownie odsysana przez pory kapilarne.

Technikę napowietrzania rozwinęto w latach 40-tych w USA. Lecz warto wspomnieć, że już w starożytności stosowano łój zwierzęcy, krew bydlęcą czy jaja kurze do modyfikacji zapraw budowlanych. Po rozdrobnieniu w trakcie mieszania, składniki te po wyparowaniu

wody pozostawiały po sobie pustki powietrzne, spełniające identyczne funkcje jak pęcherzyki powietrzne wytwarzane współcześnie przez chemiczne domieszki napowietrzające. Skuteczność napowietrzania betonu można badać laboratoryjnie. Po 50 latach doświadczeń wiadomo, że optymalne wymiary pęcherzyków powietrza powinny wynosić około 30µm do 60µm.. Jeśli pory są za małe (do 10-20µm), mogą w pewnych okolicznościach wypełnić się całkowicie wodą. Zbyt duże pory powietrzne to nadmierny zapas niewykorzystanych pustek powietrznych w betonie, które mogą przyczynić się do istotnego spadku wytrzymałości. Problem optymalizacji napowietrzania polega, więc na wprowadzeniu odpowiedniej ilości pęcherzyków powietrza przy zachowaniu ściśle określonej odległości pomiędzy nimi. Wskaźnikiem, który w miarę dokładnie określa poprawność napowietrzania jest tzw. współczynnik przestrzennej dystrybucji porów L . Jego fizyczny sens oddaje rysunek 7.



Rys.7. Interpretacja współczynnika przestrzennej dystrybucji porów powietrznych L

Wskaźnik L to przeciętna największa odległość jaką zamarzająca woda w porach kapilarnych zaczynu cementowego ma do najbliższego położonego pęcherzyka powietrznego. Praktycznie L jest wyznaczane wg ASTM C 457 jako połowa średniej odległości pomiędzy porami powietrznymi w matrycy cementowej. Jeżeli L jest zbyt duże to beton nie osiągnie najwyższego poziomu mrozoodporności. Jeżeli odległość jest zbyt mała to porów powietrznych jest za dużo. Warunki eksploatacji konstrukcji betonowej mogą się znacznie różnić. W tabelicy 2 przedstawiono orientacyjne wartości L dla zapewnienia pełnej mrozoodporności betonu w zależności od warunków eksploatacyjnych. Dla porównania można powiedzieć, że każdy beton zawiera pustki powietrzne, które są wynikiem niedokładnego zagęszczenia mieszanki betonowej. Orientacyjnie jest to około 1% do 2% powietrza w 1m³ betonu. Wskaźnik L wyliczony dla tych betonów wynosi ponad 0,600µm. Ze względu na obiektywne trudności w oznaczaniu wskaźnika L , proces napowietrzania jest praktycznie kontrolowany metodą ciśnieniową, przez pomiar zawartości powietrza w ułożonej i zagęszczonej mieszance betonowej. W tabelicy 2 podano między innymi zalecenia odnośnie zawartości powietrza w 1m³ mieszanki betonowej w zależności od jej uziarnienia.

Napowietrzanie betonu jest procesem dość trudnym. Nie istnieją metody analityczne umożliwiające precyzyjne określanie jego parametrów. Jedynym skutecznym sposobem działania jest doświadczalne ustalanie zawartości środka napowietrzającego w danych, konkretnych warunkach (rodzaj składników i ich proporcje, rodzaj betoniarki, sposób i czas transportu oraz zagęszczania mieszanki betonowej, temperatura otoczenia, itp.). Dotychczas zdefiniowano ponad 300 różnych czynników wpływających na jakość napowietrzania. W tabelicy 3 podano niektóre z nich.

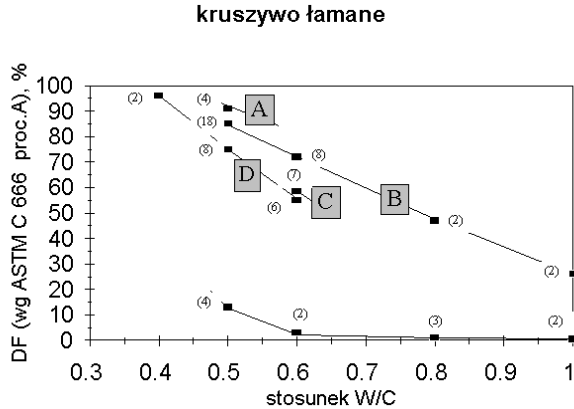
Tablica 2.

Właściwości		Wymagane kryterium dla zapewnienia minimum 50-letniej mrozoodporności betonu w konstrukcji	
		Beton narażony na czynniki atmosferyczne	Beton narażony na stały dostęp wody przed zamarznięciem oraz (lub) środki rozmrażające
W/C		< 0,5	< 0,45
L (wg ASTM C 457)		< 0,25mm	< 0,18mm
Zawartość powietrza w mieszance betonowej przy uziarnieniu kruszywa	$\Phi < 16\text{mm}$	4,5%±1,0%	5,5%±1,0%
	$\Phi < 31\text{mm}$	4,0%±1,0%	5,0%±1,0%
Metoda badania mrozoodporności		ASTM C 666 (B) (zamrażanie w powietrzu) PN-88/B-06250 (metoda zwykła)	ASTM C 666 (A) (zamrażanie w wodzie lub 3% roztworze NaCl) Metoda RILEM PN-88/B-06250 (metoda przyśpieszona)

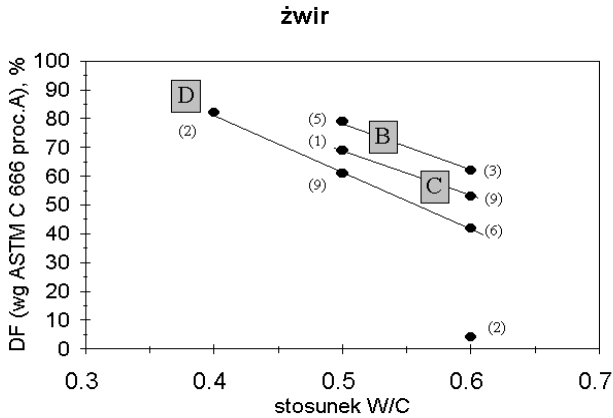
Tablica 3

Czynniki sprzyjające lepszemu napowietrzeniu	Czynniki utrudniające dobre napowietrzenie
konsystencja odpowiadająca opadowi stożka pomiarowego około 175 mm	konsystencja zbyt rzadka lub zbyt gęsta, opad stożka <100 mm lub >200 mm
zwiększenie udziału frakcji 0,3-0,6 mm w piasku	wzrost zapylenia piasku zanieczyszczenia ilaste i gliniaste kruszywa zbyt mała ilość piasku
zmniejszenie ilości cementu zamiana cementu drobnoziarnistego na gruboziarnisty zmniejszenie zawartości domieszek pucolanowych	wzrost zawartości cementu i popiołów lotnych zwiększenie miękkości cementu
zamiana kruszywa otoczkowego na łamane	zwiększenie maksymalnego wymiaru uziarnienia kruszywa
betonowanie w niższych temperaturach	zbyt wysoka temperatura otoczenia
dobór właściwego środka napowietrzającego (istotna jest jego zgodność z rodzajem cementu i ewentualnie innych równocześnie stosowanych środków modyfikujących właściwości mieszanki)	za długi bądź za krótki czas mieszania za długi czas wibrowania mieszanki betonowej (po 3 min. zagęszczania może pozostać około 50% początkowej zawartości powietrza)

W ostatnich latach doszło do istotnego rozwoju środków napowietrzających. Dawniej stosowano środki o charakterze uniwersalnym do wszystkich betonów. Obecnie inne środki stosowane są do betonów o konsystencjach umożliwiających pompowanie, inne do betonów gęstoplastycznych. Pojawiły się także środki zalecane do napowietrzania betonów wibroprasowanych czy betonów natryskowych. Ciekawą propozycją stanowią tzw. mikrosfery, drobne, stałe składniki pochodzenia mineralnego (ceramika) lub organicznego, które zawierają duże pory powietrzne i są na tyle małe, że stanowią skuteczny ekwiwalent klasycznego napowietrzenia [5].



Rys.8. Wskaźniki mrozoodporności DF betonów z kruszywem łamanym



Rys.9. Wskaźniki mrozoodporności DF betonów ze żwirem

Z praktycznego punktu widzenia rozbudowana oferta handlowa środków modyfikujących właściwości betonu utrudnia dokonanie optymalnego wyboru. Brak jest informacji od użytkowników o rzeczywistej skuteczności stosowanych preparatów. Z natury rzeczy takie informacje pojawiają się z dużym, nieraz wieloletnim opóźnieniem. Pewną ilustracją problemu może być porównanie środków napowietrzających stosowanych w USA i Kanadzie przez około 20 lat. Na rysunkach 8 i 9 przedstawiono uśrednione wyniki pomiarów wskaźnika mrozoodporności betonu DF (wg metody ASTM C 666–A). Na rysunku 8 przedstawiono rezultaty badań 68 różnych betonów zawierających standardowe łamane kruszywo węglanowe, od ponad 50 lat stosowane z powodzeniem do betonów mrozoodpornych w prowincji Ontario w Kanadzie. Na rysunku 9 przedstawiono wyniki badań 38 różnych betonów zawierających standardowy, sprawdzony praktycznie żwir, również pochodzący z prowincji Ontario. Wszystkie 105 betonów było wykonanych i zbadanych w laboratorium betonów Ontario Hydro Research Division w Toronto [11]. Każdorazowo, mieszanki te wykonywane były wg standardowych receptur, w

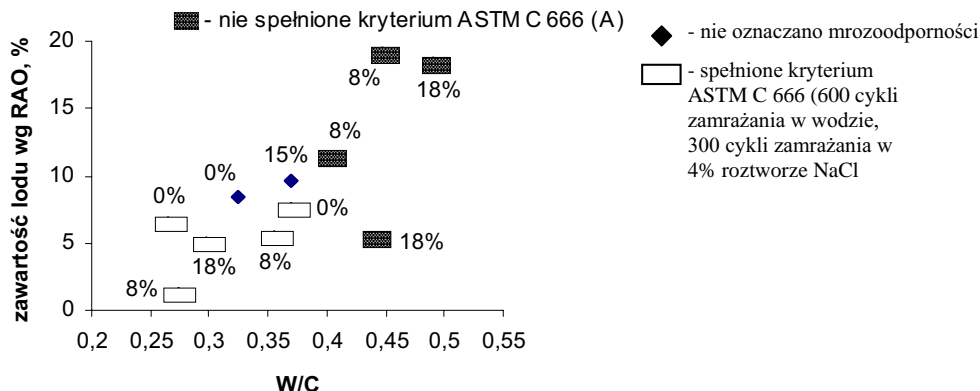
identycznych warunkach, przy zastosowaniu wzorcowego cementu, jako betony porównawcze dla innych rozwiązań materiałowych (np. przy próbach nieznanego jeszcze kruszywa). Jedynym czynnikiem zmiennym był rodzaj środka napowietrzającego. Zastosowano 4 różne środki napowietrzające powszechnie dostępne na rynku USA i Kanady. Oznaczono je symbolami A,B,C i D. Średnia zawartość powietrza w mieszankach, określona metodą ciśnieniową, zawierała się w granicach od 5.9% do 6.4% dla żwirów, oraz od 5% do 6.2% dla mieszanek z kruszywem łamanym. Minimalne uziarnienie najgrubszej frakcji kruszyw wynosiło 19.0 do 38.0 mm, a zatem spełnione zostały zalecenia podane w tablicy 2.

Przedstawiono również, dla porównania, średnie wartości DF trzynastu różnych mieszanek, które nie były napowietrzane. W nawiasach przy poszczególnych punktach podano liczbę betonów przebadanych zgodnie z metodą ASTM C 666, procedura A (zamrażanie w wodzie), składających się na średnią wartość DF (Durability Factor).

Wszystkie betony, które zostały poddane napowietrzeniu charakteryzowały się wyższą mrozoodpornością niż betony nienapowietrzane. Nawet beton o $W/C = 1.0$ był bardziej odporny na mroz, niż beton o $W/C = 0.5$ bez napowietrzania. Jednak pomimo spełnienia zbliżonych wymogów odnośnie całkowitej ilości powietrza wprowadzonego do mieszanki betonowej, efektywność działania środków była różna. Najlepsze efekty uzyskano przy użyciu środka A i B. Domieszki C i D dały gorsze efekty. Generalnie, efektywność napowietrzania mieszanek z kruszywem łamanym była wyższa niż mieszanek ze żwirem, niezależnie do rodzaju środka napowietrzającego.

3.2. Redukcja porów kapilarnych w zaczynie cementowym

Rozwój technologii betonów o niskim współczynniku W/C umożliwia także wytworzenie betonów o matrycy cementowej zawierającej zwiększoną ilość porów, których wymiary przekroju uniemożliwiają powstawanie lodu w temperaturach eksploatacyjnych (np. powyżej -20°C). Maksymalna ilość wody, która może wejść w reakcje chemiczne z cementem portlandzkim nie przekracza 25% masy cementu. Odpowiada to wskaźnikowi $W/C=0,25$. Praktycznie z przyczyn technologicznych do typowych mieszanek betonowych wody dodaje się znacznie więcej. W efekcie w każdym metrze sześciennym powstaje około $100\div 180\text{ dm}^3$ porów kapilarnych ukształtowanych przez nadmiar wody w mieszance. Pory kapilarne o wymiarach przekroju od około 5nm do 1000nm, tworzą otwarty system hydrauliczny. Oprócz porów kapilarnych powstają w betonie również mniejsze pory żelowe, które zawierają wodę fizycznie związaną. Im mniejsze są wymiary porów tym łatwiej wypełniają się one wodą w drodze adsorpcji, kondensacji lub przemieszczenia kapilarnego, a także dłużej zatrzymują wodę podczas wysychania betonu. Jak wynika z rysunku 2 woda we wszystkich porach kapilarnych zamarza w temperaturze do około -20°C . Teoretycznie sposobem na zapewnienie 100% mrozoodporności byłoby wykonanie betonu bez porów kapilarnych. Praktycznie z wielu względów jest to zadanie bardzo trudne. Stwierdzono jednak, że można uzyskać wysoki stopień mrozoodporności redukując tylko część porów kapilarnych z matrycy cementowej. Rozwój plastyfikatorów i upłynniaczy chemicznych pozwalających na znaczne obniżenie zawartości wody w mieszankach betonowych, przy zachowaniu ich urabialności, otworzył szeroko możliwości obniżania rzeczywistych wskaźników W/C do granic, poniżej których zawartość porów kapilarnych w betonie nie wpływa już istotnie na mrozoodporność betonu. Ścisłe określenie konkretnej wartości W/C , która gwarantuje pełną mrozoodporność betonu w danych warunkach eksploatacyjnych i w określonym czasie użytkowania, jest skomplikowane.



Rys.10. Zależność mrozoodporności betonu od ilości zamarzającej wody, zawartości pyłu krzemionkowego i wskaźnika W/C [13]

Praktycznie wiadomo o bardzo dobrej jakości betonów natryskowych wykonywanych metodą suchą (torkret). Wskaźniki W/C w tych betonach wynoszą około 0,35. Istnieją jednak nieliczne dowody laboratoryjne wskazujące, że w bardzo trudnych warunkach eksploatacyjnych (środki rozmrażające), obniżenie W/C nawet poniżej 0,35, nie gwarantuje pełnej mrozoodporności betonu bez zastosowania napowietrzania [8,12]. Wyjaśnienie tego problemu wymaga dalszych badań. Z własnych prac autora [13] wynika, że poziom W/C w granicach 0,35÷0,37 umożliwi redukcję zawartości porów kapilarnych w stopniu umożliwiającym spełnienie warunków testu mrozoodporności wg normy PN-88/B-06250 (metoda zwykła), a także ostrzejszej normy amerykańskiej ASTM C 666 (procedura A – 600 cykli zamrażania w wodzie lub 300 cykli w 4% roztworze soli) – rysunek 10. Na rysunku 10 porównano rezultaty normowego testu mrozoodporności z wynikami pomiarów zawartości lodu w porach próbek betonowych, pozbawionych kruszywa >4 mm, ochładzanych do -18°C. Ani mała ilość zamarzającej wody (poniżej 20%), ani obecność pyłów krzemionkowych (8 lub 18%), czy wysoka wytrzymałość (do 100 MPa), nie uchroniły betonu o wskaźniku W/C powyżej 0,37 przed zniszczeniem. Z kolei stwierdzono bardzo wysoki poziom mrozoodporności we wszystkich zbadanych betonach, których W/C < 0,37.

3.3 Dobór kruszywa do betonów mrozoodpornych

Fizyczna aktywność wody w ziarnach kruszywa (por. rozdz. 2.2), może przyczynić się do powstawania uszkodzeń prowadzących do całkowitej destrukcji konstrukcji betonowej (typowym objawem niszczącej aktywności kruszywa jest tzw. pękanie liniowe płyt nawierzchni drogowych) lub uszkodzeń powierzchniowych. Pękanie liniowe rozpoczyna się w dolnych partiach płyt drogowych, następnie pojawia się na powierzchni w postaci drobnych, ciągłych rys, przebiegających równolegle do krawędzi i skręcających w narożnikach. Objawy pęknięcia liniowego mogą pojawić się w skrajnych przypadkach już po jednym roku eksploatacji, ale również mogą wystąpić po 20, a nawet 30 latach użytkowania drogi. Zabiegi polegające na napowietrzaniu mieszanki betonowej, obniżaniu górnej granicy wymiaru ziaren w stosie okrucowym, stosowaniu izolacji poziomych pomiędzy gruntem a płytą betonową, stosowaniu drenażu, mogą spowodować zwolnienie procesu dezintegracji betonu, lecz nie jego zatrzymanie. Raz rozpoczęty proces rozpadu betonu będzie trwał do całkowitego

zniszczenia. Stwierdzono również, że nie zatrzyma tego procesu ani zbrojenie rozproszone, ani zbrojenie klasyczne płyt prętami, siatkami lub szkieleciami.

Ziarna kruszywa wyprodukowane z różnych skał mogą być podobne do siebie pod wieloma względami, np. mieć zbliżoną gęstość, nasiąkliwość, kolor, twardość, czy kształt, lecz rzeczywista trwałość w betonie, może się znacznie różnić. Każde złożo skalne ma swoje indywidualne, istotne cechy, czasem "niewidzialne" z punktu widzenia laboratorium posługującego się technikami normowymi. Czynniki istotnie wpływającymi na wzrost prawdopodobieństwa przekroczenia krytycznego stanu nasączenia ziaren kruszywa są:

- relatywnie wysoka zawartość porów drobnych, o wymiarach zbliżonych do porów kapilarnych w zaczynie cementowym,
- duży wymiar ziarna i mała jego odległość od powierzchni betonu,

Wymienione czynniki mają charakter warunkowy. Zdolność kruszywa do wypełniania się wodą w stopniu krytycznym modyfikowana jest przez właściwości matrycy cementowej i warunki eksploatacyjne (charakter dostępu wilgoci do powierzchni betonu, częstotliwość zamrażania i odmrażania, szybkość spadku temperatury, obecność czynników chemicznych). Wysokim stopniem wzajemnego uwarunkowania aktywności wymienionych parametrów oraz losowym charakterem zachodzących procesów można wytłumaczyć fakt, że nie wypracowano dotychczas skutecznych technik klasyfikacji kruszywa do betonów mrozoodpornych, opartych na prostych zależnościach pomiędzy wybranymi cechami porów ziarna kruszywa a trwałością betonu. Ogólne wnioski dotychczasowych analiz wskazują, że: nie można polegać przy formułowaniu ostatecznej opinii o jakości fizycznej kruszywa i jego przydatności do betonu na wynikach pojedynczych testów normowych, takich jak:

- badania nasiąkliwości i porowatości całkowitej,
- badania mrozoodporności ziaren kruszywa w stanie luźnym,
- badania metodą krystalizacji siarczanów.

Wybór kruszywa powinien rozpoczynać od odpowiedzi na pytania:

- jaka jest ocena ekonomiczna warunków produkcji betonu w różnych wariantach materiałowych (koszty kruszywa sprowadzanego z dużej odległości mogą znacznie przewyższać koszt kruszywa lokalnego wraz z kosztami niezbędnych badań laboratoryjnych niezbędnych do jego klasyfikacji – obecnie każdy dodatkowy 1 km transportu kruszywa podwyższa koszt wykonania betonu ponad 1%),
- czy kruszywo było stosowane w przeszłości do betonów narażonych na mróz (jeżeli informacje pochodzą z pewnego źródła i obejmują długi okres czasu, możliwa jest akceptacja kruszywa bez specjalnie rozbudowanych badań laboratoryjnych – w Polsce dobrą opinią cieszy się np. bazalt i granit),
- jaka jest zmienność eksploatowanego złoża (jeśli złożo surowca skalnego jest niejednorodne, kruszywo pochodzące z różnych miejsc może się istotnie różnić pod względem przydatności do betonów mrozoodpornych).

Jeżeli parametry skały są nieznanne wymagane są następujące testy:

- Ocena petrograficzna, pozwalająca uniknąć w niekorzystnym przypadku ponoszenia kosztów dalszych badań. Przykładem skutecznego narzędzia klasyfikacji kruszywa do betonów mrozoodpornych jest tzw. Wskaźnik Petrograficzny, stosowany do oceny jakości kruszywa budowlanego w Kanadzie [14]. Jego geneza sięga lat 40-tych. Przyjęte do jego wyliczenia parametry powstały w wyniku długoletnich badań laboratoryjnych różnych surowców skalnych pod kątem ich przydatności do celów

budowlanych. Dane doświadczalne weryfikowano skrupulatnie poprzez obserwacje starych konstrukcji betonowych (w niektórych przypadkach starszych niż 50 lat). Dzisiejsza procedura obliczania Wskaźnika polega na rozdzieleniu poszczególnych frakcji kruszywa na podfrakcje ściśle odpowiadające zdefiniowanym w procedurze normowej typom skał. Procedura opisuje około 100 różnych typów skał podzielonych na 4 główne grupy: skały dobrej jakości, przeciętnej jakości, złej jakości i skały szkodliwe. Procentowe zawartości podfrakcji odpowiadających poszczególnym grupom są przemnażane przez następujące współczynniki:

- skały dobrej jakości	x 1
- skały przeciętnej jakości	x 3
- skały złej jakości	x 6
- skały szkodliwe	x 10

a następnie sumowane. Wskaźnik petrograficzny (PN) przyjmuje zatem wartości równe lub wyższe od 100. Dla konstrukcji betonowych narażonych na zawilgocenie i mróz (nawierzchnie drogowe, mostowe, budowle hydrotechniczne) przyjmuje się graniczną dopuszczalną wartość wskaźnika =125). Kruszywa o wyższej wartości nie są w tych przypadkach akceptowane.

- Analiza wyników badań nasiąkliwości kruszywa, jego gęstości objętościowej, wytrzymałości, odporności na zamrażanie w stanie luźnym, odporności na krystalizację siarczanów, itp.(porównanie z wymaganiami obowiązujących norm).
- Testy mrozoodporności wykonane poprzez bezpośrednie zamrażanie i odmrażanie próbek betonowych (testy przydatności kruszywa polegające na zamrażaniu próbek betonowych z ocenianym kruszywem, są czasochłonne, czasem 4 do 6 miesięcy, oraz w przypadku kruszyw, tzw "pogranicza" (ang. marginal) nie dają się jednoznacznie interpretować w kategoriach rzeczywistych warunków eksploatacyjnych betonu,
- Dodatkowe testy wspomagające podjęcie decyzji: badania polegające na pomiarach różnych aspektów pochłaniania wody przez materiał np.:
 - nasiąkliwość zwykła i pod próżnią (lub pod ciśnieniem),
 - relacja: czas - nasiąkliwość kapilarna,
 - relacja: czas - sorpcja – wilgotność względna otoczenia,

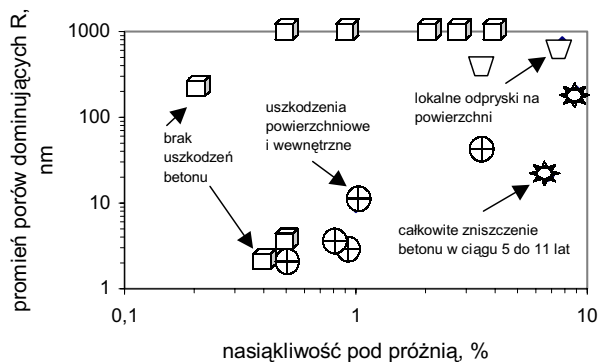
oraz testy polegające na ocenie porowatości określanej metodami instrumentalnymi:

- porometria rtęciowa lub gazowa
- badania krystalizacji lodu w porach,
- badania mikroskopowe, itp.

Wspomniane na końcu testy stanowią specyficzną grupę badań, w których wykorzystuje się możliwość pomiaru i oceny cech geometrycznych porów kruszywa w kontekście ich fizycznej roli w betonie. Przykładem takiej metody jest technika RAO [6,7,9] umożliwiająca ocenę procesu zamrażania wody w porach ziaren kruszywa (por. rys. 4, 5, 10). Innym testem, który dostarcza wiele użytecznych informacji o porowatości jest metoda intruzji rtęciowej [15]. Rysunek 11 ilustruje wyniki analizy wpływu porowatości kruszywa na mrozoodporność betonu, przy wykorzystaniu znajomości rozkładu wymiarów porów kruszywa określonych metodą rtęciową. Mrozoodporność betonu oceniono na podstawie obserwacji bloków betonowych o wymiarach 300x300x450 mm poddanych przez ponad 30 lat naturalnym warunkom klimatycznym w okolicach Toronto, w Kanadzie. Bloki pozostawały przez ten okres do połowy zanurzone w wodzie. Analiza dotyczyła 17 różnych kruszyw. Na rysunku 11

przedstawiono zależność trwałości betonu od nasiąkliwości kruszywa i wartości promienia porów dominujących. Przedstawione wyniki pozostają w dobrej zgodności z rozważaniami z rozdziału 2, dotyczącymi wpływu porowatości na efekty zamrażania wody:

- kruszywo o bardzo niskiej porowatości, nawet przy niekorzystnej charakterystyce porów, jest w stanie przetrwać zamrażanie w betonie bez negatywnych skutków (na rys.11 trzy kruszywa o nasiąkliwości: 0,2; 0,4 i 0,5%),
- kruszywo o nasiąkliwościach powyżej 0,4 % (0,5%) powinno zdecydowanie zawierać większość porów o wymiarach promienia powyżej 1000 nm,
- kruszywa o korzystnej charakterystyce porów i wysokiej porowatości całkowitej (nasiąkliwość >2-3%), mogą powodować odpryski na powierzchni betonu bez wywoływania uszkodzeń wewnętrznych,
- najbardziej niebezpieczne dla mrozoodporności są kruszywa o nasiąkliwościach powyżej 1% i porach, których promienie zawierają się w przybliżonych granicach 5-100 nm.



Rys. 11 Wpływ charakterystyki porów kruszywa na mrozoodporność betonu

Literatura

- [1] ACI Committee 201, Proposed revision of: Guide to Durable Concrete, ACI Materials Journal, V.88, No.5, September-October 1991, p.544.
- [2] Rusin Z. Zjawiska fizyczne w zamrażanym kruszywie i ich związek z mrozoodpornością betonu. Zeszyty Naukowe Politechniki Świętokrzyskiej, Budownictwo 29, 1989.
- [3] Powers T.C. A working hypothesis for further studies of frost resistance. Journal of the American Concrete Institute, 16(4), 1945, p.245-272.
- [4] Pigeon M., Pleau R. Durability of Concrete in Cold Climates. Modern Concrete Technology Series, E & FN SPON, 1995
- [5] Neville A.M. Właściwości betonu. Wydanie Czwarte. Polski Cement, Kraków 2000.
- [6] Rusin Z. Rozwinięcie metod klasyfikacji kruszyw do betonów mostowych, hydrotechnicznych i nawierzchniowych. Sprawozdanie z Projektu Badawczego nr 7 7227 92 03 realizowanego na zlecenie Komitetu Badań Naukowych, 1995.
- [7] Rusin Z., Stelmaszczyk G. Ocena procesu krystalizacji wody w porach betonu. XLIV Konferencja Naukowa KILiW PAN i KN PZITB, Krynica'98, TOM VI, 1998, str.67-74.
- [8] Sellevold E.J., Bakke J.A., Jacobsen S. High strength concrete without air entrainment: effect of rapid temperature cycling above and below 0°C. Freeze-Thaw Durability of Concrete, Edited by J. Marchand, M. Pigeon and M.J. Setzer, E&FN SPON, 1997.

- [9] Rusin Z., Stelmaszczyk G. Ocena wpływu NaCl na krystalizację wody w porach kruszywa. XLII Konferencja Naukowa KILiW PAN i KN PZITB, Krynica 1996, Tom 6, str. 87-94.
- [10] Fagerlund G. Frost resistance of concrete with porous aggregate. Cement and Concrete Research Institute at the Institute of Technology, Stockholm, 1978.
- [11] Rusin Z. Prediction of Aggregate Performance in Concrete Structures Exposed to Freezing and Thawing. Ontario Hydro Research Division, Report No.91-234-K, Toronto, 1992.
- [12] Fagerlund G. Frost Resistance of High Performance Concrete - Some Theoretical Considerations, RILEM 3C- Workshop „Durability of HPC”, 1994.
- [13] Rusin Z., Rusin I., Faryniak L. Mrozoodporność betonu typu BWW. II Konf. Naukowo-Techniczna „MATBUD’98”, Politechnika Krakowska, Mogilany 1998, str.353-360.
- [14] Procedure for the Petrographic Analysis of Coarse Aggregate. Ontario, Canada, Ministry of Transportation, Engineering Materials Office, Soils and Aggregates Section, October 1987.
- [15] Rusin Z. Tests for Classification of Aggregates for Frost Resistant Concretes. Second CANMET/ACI International Symposium on Advances in Concrete Technology, Las Vegas, Nevada, USA, 1995.