



Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu
Wydział Inżynierii Środowiska i Inżynierii Mechanicznej

Wojciech Kostrzewski

**Wpływ domieszki wodorozcieńczalnej żywicy
epoksydowej na odporność betonu w środowisku agresywnym**

Influence of waterborne epoxy resin admixture on the resistance of
concrete in aggressive environments

Rozprawa doktorska w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych
w dyscyplinie inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka

Doctoral thesis in engineering and technology sciences
in the of environmental engineering, mining and energy discipline

Promotor:

dr hab. inż. Ireneusz Laks, Prof. UPP
Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

Promotor pomocniczy:

dr inż. Marta Sybis
Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

Poznań, 2024

Załącznik 1b

Ireneusz Laks, Marta Sybis.....

imię i nazwisko promotora / promotorów / promotora pomocniczego

Oświadczenie promotora(-ów) rozprawy doktorskiej

Oświadczam, że niniejsza rozprawa doktorska pt.:

„Wpływ domieszki wodorozcieńczalnej żywicy epoksydowej na odporność betonu w środowisku agresywnym” została przygotowana pod moim/naszym kierunkiem i stwierdzam, że spełnia ona warunki do przedstawienia jej w postępowaniu o nadanie stopnia naukowego.

Data 02.10.2024

Podpis promotora rozprawy

Ireneusz Laks

Podpis promotora / promotora pomocniczego rozprawy

Marta Sybis

Wojciech Kostrzewski
imię i nazwisko doktoranta

Oświadczenie autora rozprawy doktorskiej

Niniejszym oświadczam, że przedłożoną rozprawę doktorską pt.:
**„Wpływ domieszki wodorozcieńczalnej żywicy epoksydowej na odporność
betonu w środowisku agresywnym”**

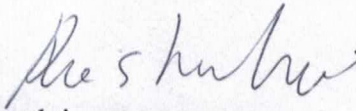
napisałem samodzielnie, tj.:

- nie zleciłem opracowania rozprawy lub jej części innym osobom,
- nie przepisałem rozprawy lub jej części z innych opracowań i prac związanych tematycznie z moją pracą,
- korzystałem jedynie z niezbędnych konsultacji,
- wszystkie elementy rozprawy, które zostały wykorzystane do jej realizacji (cytaty, ryciny, tabele, programy itp.), a nie będące mojego autorstwa, zostały odpowiednio zaznaczone wraz z podaniem źródła ich pochodzenia,
- rozprawa nie była wcześniej przedmiotem procedur związanych z uzyskaniem stopnia naukowego.

Oświadczam ponadto, że niniejsza wersja rozprawy jest identyczna z załączoną wersją elektroniczną.

Mam świadomość, że złożenie nieprawdziwego oświadczenia skutkować będzie niedopuszczeniem do dalszych czynności postępowania w sprawie nadania stopnia doktora lub cofnięciem decyzji o nadaniu mi stopnia doktora oraz wszczęciem postępowania dyscyplinarnego.

Data 02.10.2029
.....


podpis autora rozprawy

Spis treści

1.	Wstęp.....	11
1.1.	Uzasadnienie podjęcia problemu badawczego.....	12
1.2.	Cele i znaczenie pracy badawczej.....	14
1.3.	Hipoteza badawcza:.....	15
1.4.	Układ pracy.....	16
2.	Problematyka badawcza	19
2.1.	Korozja betonu	19
2.2.	Korozja siarczanowa	23
2.3.	Korozja ługująca	27
2.4.	Betony polimerowo-cementowe.....	30
2.5.	Żywice epoksydowe wodorozcieńczalne	38
3.	Część badawcza.....	42
3.1.	Program badań.....	42
3.1.1.	Badania laboratoryjne	42
3.1.2.	Badania <i>in situ</i>	44
3.2.	Materiały użyte do badań.....	47
3.2.1.	Kruszywo	47
3.2.2.	Cement	49
3.3.	Badania cementu.....	50
3.3.1.	Wytrzymałość na ściskanie beleczek cementowych	50
3.3.2.	Badanie czasu wiązania cementu i stałości objętości	53
3.3.2.1.	Początek czasu wiązania	53
3.3.2.2.	Badanie stałości objętości wiązania cementu metodą pierścienia Le'Chatelier	53
3.4.	Domieszka pod postacią żywicy epoksydowej wodorozcieńczalnej	53
4.	Wykonanie i pielęgnacja elementów próbnych	56
4.1.	Badania mieszanek betonowych oraz betonów wytworzonych w laboratorium.	56
4.1.1.	Pielęgnacja betonu	58
5.	Metodyka badań	60
5.1.	Badanie cech fizykochemicznych betonu	60
5.1.1.	Badanie zawartości powietrza	61
5.1.2.	Badanie konsystencji	61
5.1.2.1.	Metoda stożka opadowego	61
5.1.2.2.	Metoda stolika rozplywowego.....	62
5.1.3.	Wytrzymałość na ściskanie	63

5.1.4.	Badanie penetracji wody pod ciśnieniem	64
5.1.5.	Badanie nasiąkliwości betonu.....	64
5.1.6.	Badanie czasu wiązania cementu z żywicą epoksydową.....	65
5.2.	Badania odporności betonu na działanie środowiska agresywnego.....	67
5.2.1.	Badania laboratoryjne korozji wywołanej kwasem siarkowym	67
5.2.2.	Badanie wymywalności – korozja ługująca	68
5.2.2.1.	Karbonatyzacja betonu	69
5.2.3.	Badania in situ	71
5.2.3.1.	Analiza zmienności stężeń siarkowodoru w obiekcie badawczym.....	71
5.3.	Analiza chemiczna i powierzchniowa betonu	76
5.3.1.	Dyfrakcja rentgenowska	76
5.3.2.	Skaningowa mikroskopia elektronowa	77
5.3.3.	Badanie pH	77
5.4.	Metody statystyczne wykorzystane w analizie wyników badań	78
5.4.1.	Hipoteza zerowa H_0 i alternatywna H_1	79
5.4.2.	Relacja między H_0 i H_1	79
5.4.3.	Test Shapiro-Wilka.....	79
5.4.4.	Wykresy Q-Q (Quantile-Quantile Plot).....	80
5.4.5.	Test t-Studenta	80
5.4.6.	Test Tukey's Fences	80
5.4.7.	Jednokierunkowa analiza wariancji (One-Way ANOVA)	81
5.4.8.	Test post-hoc Tukey'a (Tukey's HSD)	81
5.4.9.	Test Levene'a.....	82
5.4.10.	Test Kruskala-Wallisa	82
5.4.11. Wykresy częstości, skumulowanej częstości niższej, skumulowanej częstości wyższej	82
6.	Wyniki badań i ich analiza	84
6.1.	Badania cech fizycznych betonu	84
6.1.1.	Badanie zawartości powietrza	84
6.1.2.	Badania konsystencji	84
6.1.2.1.	Badanie konsystencji metodą stożka Abramsa	84
6.1.2.2.	Badanie konsystencji metodą stożka rozplywu.....	85
6.1.3.	Wytrzymałość na ściskanie	85
6.1.4.	Badanie przenikalności wody pod ciśnieniem.....	90
6.1.5.	Badanie nasiąkliwości betonu.....	91

6.1.6.	Wpływ dodatku żywicy wodorozcieńzalnej na przebieg procesu wiązania - analiza statystyczna serii pomiarowych z aparatu Vicata	93
6.2.	Badania laboratoryjne odporności betonu na środowisko agresywne	96
6.2.1.	Korozja wywołana kwasem siarkowym	96
6.2.1.1.	Badania długookresowe -analiza utraty masy	96
6.2.1.2.	Badania krótkookresowe -ubytek masy i analiza chemiczna i powierzchniowa próbek	105
6.2.2.	Skład chemiczny próbek (analiza EDS).....	108
6.2.3.	Korozja ługująca	110
6.2.3.1.	Analiza utraty masy	110
6.2.4.	Karbonatyzacja	118
6.3.	Badania <i>in situ</i>	122
7.	Podsumowanie.....	133
8.	Wnioski.....	136
9.	Literatura.....	137
10.	Spis tabel.....	145
11.	Spis rycin	147
12.	Załączniki.....	149

Wykaz skrótów

<i>Ac</i>	– Pole próbki, na które działa siła niszcząca (mm ²).
<i>a</i>	– Ładunek jonu (jednostka bezwymiarowa).
<i>EDS</i>	– (<i>ang. Energy Dispersive Spectroscopy</i>) Spektroskopia dyspersji energii.
<i>fc, cube</i>	– Wytrzymałość na ściskanie dla próbki sześcienną (MPa).
<i>G1</i>	– Średnia masa próbek suchych (g).
<i>G2</i>	– Średnia masa próbek nasyconych wodą (g).
<i>I</i>	– Moc jonowa (mol/L).
<i>nw</i>	– Nasiąkliwość betonu (%).
<i>PC</i>	– (<i>ang. Polymer Concrete</i>) Betony żywiczne.
<i>PCC</i>	– (<i>ang. Polymer-Cement Concrete</i>) Betony polimerowo-cementowe.
<i>PIC</i>	– (<i>ang. Polymer-Impregnated Concrete</i>) Betony impregnowane polimerem.
<i>pH</i>	– Miara kwasowości lub zasadowości roztworu (jednostka bezwymiarowa).
<i>Pn</i>	– Siła niszcząca (N).
<i>SEM</i>	– (<i>ang. Scanning Electron Microscopy</i>) Skaningowa mikroskopia elektronowa.
<i>W-0</i>	– Próbki bez dodatku żywicy.
<i>W-5</i>	– Próbki z 5% zawartością żywicy.
<i>W-7,5</i>	– Próbki z 7,5% zawartością żywicy.
<i>W-10</i>	– Próbki z 10% zawartością żywicy.
<i>W-15</i>	– Próbki z 15% zawartością żywicy.
<i>W-20</i>	– Próbki z 20% zawartością żywicy.
<i>W/C</i>	– Stosunek wodno-cementowy (jednostka bezwymiarowa).
<i>XRD</i>	– (<i>ang. X-Ray Diffraction</i>) Dyfrakcja rentgenowska
<i>W</i>	– (<i>Shapiro-Wilk</i>) Statystyka testu Shapiro-Wilka, która mierzy zgodność danych z rozkładem normalnym.
<i>t</i>	– (<i>Test t-Studenta</i>) Statystyka testu t-Studenta, opisująca różnice między średnimi w jednostkach odchylenia standardowego.
<i>F</i>	– (<i>ANOVA</i>) Statystyka F, mierząca stosunek wariancji między grupami do wariancji wewnątrzgrupowej.
<i>H</i>	– (<i>Kruskal-Wallis</i>) Statystyka Kruskala-Wallisa, opisująca różnice między medianami grup.
<i>p-value</i>	– Prawdopodobieństwo odrzucenia hipotezy zerowej, jeśli jest ona prawdziwa.
η^2	– miara wielkości efektu stosowana w statystyce, która wskazuje, jaką część całkowitej wariancji w danych można przypisać danym czynnikom eksperymentalnym
<i>Q1, Q3</i>	– (<i>Tukey's Fences</i>) Pierwszy i trzeci kwartył, wykorzystywane do określenia granic dla wartości odstających.
<i>IQR</i>	– (<i>Tukey's Fences</i>) Odległość między kwartylami, stosowana do identyfikacji rozproszenia danych.
<i>HSD</i>	– (<i>Tukey's HSD</i>) Minimalna różnica średnich, przy której różnica jest statystycznie istotna w teście Tukey'a.
<i>H₀</i>	– <i>hipoteza zerowa</i> zakłada brak statystycznie istotnej różnicy lub efektu w analizowanych danych
<i>H₁</i>	– <i>hipoteza alternatywna</i> sugeruje istnienie statystycznie istotnej różnicy lub efektu w analizowanych danych.

Streszczenie

Rozprawa doktorska przedstawia wyniki badań dotyczące wpływu dodatku wodorozcieńczalnej żywicy epoksydowej na odporność betonu w agresywnych środowiskach, ze szczególnym uwzględnieniem korozji siarczanowej i ługującej. Korozja siarczanowa stanowi istotny problem w obiektach infrastruktury kanalizacyjnej, natomiast korozja ługująca dotyka obiektów wodno-melioracyjnych.

Główna hipoteza badawcza pracy brzmi: „Dodatek wodorozcieńczalnych żywic epoksydowych może zwiększyć odporność betonu na oddziaływania środowisk agresywnych i wydłużyć czas eksploatacji elementów betonowych wykorzystywanych w budowie infrastruktury kanalizacyjnej i wodno-melioracyjnej.” W oparciu o tę hipotezę zaproponowano zastosowanie żywic epoksydowych jako preparatu poprawiającego chemoodporność betonu, bazując na ich wysokich parametrach wytrzymałościowych i odporności na oddziaływania chemiczne, zwłaszcza pochodzenia biogenego.

Plan badań obejmował analizę wybranych cech fizykochemicznych betonu z dodatkiem żywicy epoksydowej oraz badania odporności na środowiska agresywne. Program badawczy został podzielony na badania laboratoryjne i in situ. W laboratorium utworzono stanowiska badawcze służące do oceny korozji wywołanej kwasem siarkowym, korozji ługującej oraz karbonatyzacji. Badania in situ przeprowadzono w rzeczywistych warunkach zbiornika przepompowni ścieków, gdzie próbki betonowe były wystawione na wysokie stężenia siarkowodoru, monitorowane za pomocą zainstalowanych czujników. Unikatowość i wartość aplikacyjna tego stanowiska badawczego stanowią istotny element badań.

Wyniki badań poddano analizie statystycznej oraz jakościowej i ilościowej, wykorzystując m.in. dyfrakcję rentgenowską oraz skaningową mikroskopię elektronową. Otrzymane rezultaty potwierdziły hipotezę badawczą, wskazując, że beton z dodatkiem żywic epoksydowych charakteryzuje się zwiększoną odpornością na oddziaływania agresywnego środowiska. Korozja siarczanowa i ługująca zostały znacząco spowolnione, co potwierdziły analizy statystyczne oraz wyniki analizy chemicznej i powierzchniowej próbek.

Słowa kluczowe: wodorozcieńczalna żywica epoksydowa, korozja siarczanowa, korozja ługująca, odporność betonu

Abstract

The doctoral dissertation presents the results of research on the impact of water-dispersible epoxy resin admixture on the durability of concrete in aggressive environments, with particular emphasis on sulfate and leaching corrosion. Sulfate corrosion is a significant issue in wastewater infrastructure, while leaching corrosion affects water and land drainage structures.

The main research hypothesis of the study is: „The addition of water-dispersible epoxy resins can increase the resistance of concrete to aggressive environmental influences and extend the service life of concrete elements used in the construction of wastewater and drainage infrastructure. ” Based on this hypothesis, epoxy resins were proposed as a key agent to enhance the chemical resistance of concrete, given their high strength properties and resistance to chemical degradation, particularly of biogenic origin.

The research plan included the investigation of selected physicochemical properties of concrete with an epoxy resin admixture, as well as studies on the resistance of concrete to aggressive environments. The experimental program was divided into laboratory tests and in situ tests. In the laboratory, experimental setups were created to evaluate corrosion caused by sulfuric acid, leaching, and carbonation. The in situ tests were conducted in a wastewater pumping station tank, where concrete samples were exposed to high concentrations of hydrogen sulfide and carbon dioxide, monitored by installed sensors. The unique and practical value of this testing setup is a significant aspect of the research.

The results were analyzed statistically, and both qualitative and quantitative evaluations were conducted, using techniques such as X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The findings confirmed the research hypothesis, demonstrating that concrete with the epoxy resin admixture exhibits enhanced resistance to aggressive environmental influences. Sulfate and leaching corrosion processes were significantly slowed, as verified by statistical analysis and chemical and surface examination of the samples.

Key words: water-based epoxy resin, sulphate corrosion, leaching corrosion, concrete resistance

1. Wstęp

Szybki rozwój obszarów zurbanizowanych miast i wsi wymusza potrzebę transportu ścieków generowanych przez mieszkańców do coraz bardziej oddalonych oczyszczalni. Wykorzystywanie transportu grawitacyjnego wymaga budowy sieci kolektorów o większych średnicach i coraz dłuższych tras, oraz budowę licznych stacji przepompowujących ścieki. Każda przepompownia, wraz z zbiornikiem gromadzącym ścieki, stanowi integralną część infrastruktury kanalizacyjnej, obejmującej kanały, studzienki rewizyjne oraz wspomniane zbiorniki.

Od czasu, gdy beton stał się dominującym materiałem w budownictwie tych obiektów, zauważono problemy z utrzymaniem ich w odpowiednim stanie technicznym w dłuższym okresie eksploatacji (ryc. 1). Główną przyczyną są warunki środowiskowe podczas transportu i przetwarzania ścieków, gdzie gaz biogeny, zwłaszcza siarkowodór, jest utleniany biologicznie do kwasu siarkowego, tworząc silnie agresywne środowisko korozyjne. Beton cementowy, którego głównymi składnikami wiążącymi są krzemiany i glinokrzemiany wapnia, jest szczególnie podatny na działanie agresywnych czynników, takich jak kwas siarkowy, co prowadzi do powstawania siarczanów i destrukcyjnej korozji siarczanowej. W obecności siarczanów i węglanów może dochodzić do tworzenia się ettringitu oraz thaumasytu, które powodują pęcznienie i osłabienie struktury betonu. Powstawanie tych związków przyczynia się do degradacji materiału, prowadząc do pękania, utraty wytrzymałości oraz zniszczenia betonu, co zmniejsza jego zdolność do ochrony stalowego zbrojenia przed korozją.



Rycina 1. Przykłady korozji siarczanowej elementów betonowych infrastruktury kanalizacyjnej

Innym problemem, który również dotyczy szeroko rozumianej tematyki korozji betonu, jest stan budowli hydrotechnicznych i wodno-melioracyjnych. W ramach ekspertyz okresowych mających na celu ocenę stanu tych budowli, często obserwuje się

zniszczenia spowodowane, tzw. korozją ługującą (ryc. 2). W tym przypadku, przyczyną korozji jest niedostateczna odporność betonu na niszczące oddziaływanie wody.



Rycina 2. Przykłady korozji ługującej elementów betonowych infrastruktury wodno-melioracyjnej

Infrastruktura kanalizacyjna jak i hydrotechniczna jest kosztowna zarówno w budowie jak i w pracach remontowych. Jakość wykorzystywanych materiałów ma decydujące znaczenie dla ich trwałości i kosztów eksploatacji. Należy dążyć do maksymalnego wydłużenia okresów między remontowych i minimalizacji ewentualnych nakładów finansowych z nimi związanymi. Remonty infrastruktury kanalizacyjnych w miastach często wpływają negatywnie na przepustowość układu komunikacyjnego obniżając w długich okresach jakość życia mieszkańców.

Postęp technologiczny umożliwia oczywiście zastosowanie innych materiałów do budowy elementów infrastruktury kanalizacyjnej czy hydrotechnicznej, jednak wysokie koszty stanowią często barierę dla takich rozwiązań. Beton, zwłaszcza w ulepszonej formule, nadal wydaje się być najlepszym wyborem.

Istnieje zatem pilna potrzeba opracowania metod ochrony betonu przed wymienionymi powyżej zagrożeniami. Niniejsza praca stara się odpowiedzieć na ten problem poprzez eksplorację nowych metod opartych na nowoczesnych środkach chemicznych, które ostatnio pojawiły się na rynku.

1.1. Uzasadnienie podjęcia problemu badawczego

Inspiracją do podjęcia tematyki niniejszej pracy były obserwowane problemy z trwałością betonów wykorzystywanych w elementach infrastruktury kanalizacyjnej, wodno-melioracyjnej i hydrotechnicznej. Zarówno dane literaturowe (Kaushal, Najafi, 2021; O'Connell i in., 2010; Wells i in., 2009) jak i ponad trzydziestoletnie

doświadczenie autora w ocenie stanu technicznego obiektów infrastruktury kanalizacyjnej wskazuje na liczne przypadki występowania poważnych uszkodzeń tych obiektów spowodowane korozją betonu, głównie korozją siarczanową o pochodzeniu biogenicznym. Również stan betonowych budowli hydrotechnicznych i wodno-melioracyjnych wskazuje na silną presję korozyjną. Oceny stanu technicznego realizowane w trakcie przeglądów okresowych tych budowli często wykazują zniszczenia spowodowane korozją ługującą, będącą wynikiem słabej odporności betonu na oddziaływanie wody. Spowodowane jest to często niską jakością wykorzystanego betonu, nie dotrzymywania reguł reżimu technologicznego lub źle dobraną recepturą mieszanki betonowej.

Potrzeba opracowania betonu odpornego zarówno na korozję siarczanową, jak i ługującą jest w pełni uzasadniona. Analizy obejmują nie tylko ocenę odporności betonu z dodatkiem żywicy epoksydowej na korozję, ale również spełnienie wymagań dotyczących wytrzymałości oraz zgodność technologii produkcji z aktualnie stosowanymi metodami wytwarzania elementów betonowych.

W ramach przeprowadzonych badań nad wpływem wodorocieńczalnej żywicy epoksydowej na odporność betonu w środowisku agresywnym uwzględniono szeroki zakres ilości dodawanego środka – od 5% do 20%. Zgodnie z definicją stosowaną w technologii betonu, termin "domieszka" odnosi się do substancji dodawanej w ilościach do 5% masy cementu. W badaniach przeprowadzonych dla maksymalnej wartości 5% dodatek ten został określony jako domieszka, zgodnie z przyjętą normą. Wstępne badania przeprowadzone dla mniejszych stężeń, do 5%, wykazały, że choć dodatek żywicy w tych ilościach przyczynia się do pewnej poprawy odporności betonu na korozję, zmiany te nie były wystarczająco istotne, aby skutecznie poprawić właściwości ochronne w agresywnym środowisku. Wyniki te zasugerowały, że wyższe stężenia żywicy mogą prowadzić do bardziej znaczącej poprawy właściwości betonu, zwłaszcza w kontekście zwiększonej odporności na czynniki agresywne. Z tego względu, w ramach głównych badań pracy doktorskiej, podjęto decyzję o rozszerzeniu zakresu stężeń o wyższe poziomy dodatku żywicy aż do 20%. Pozwoliło to na kompleksowe zbadanie wpływu tych wyższych ilości żywicy na strukturę i trwałość betonu w środowisku agresywnym. Wyniki badań wykazały, że wyższe stężenia znacząco zwiększyły odporność betonu na korozję, co potwierdziło słuszność decyzji o rozszerzeniu badań poza klasyczną definicję "domieszki". Ostatecznie, w badaniach uwzględniono zarówno 5% dodatek, który spełnia definicję "domieszki", jak i większe ilości żywicy, co pozwoliło na uzyskanie

pełniejszego obrazu wpływu żywicy na właściwości ochronne betonu. Takie podejście pozwala na kompleksową analizę materiału i ma istotne znaczenie praktyczne w kontekście poprawy trwałości betonu narażonego na działanie agresywnych czynników zewnętrznych.

1.2.Cele i znaczenie pracy badawczej

Celem badań jest weryfikacja możliwości uszczelnienia struktury betonu poprzez dodanie wodorozcieńczalnej żywicy epoksydowej w celu zwiększenia jego odporności na agresywne oddziaływanie korozji siarczanowej oraz ługującej. Dodatkowym celem było sprawdzenie wpływu żywicy wodorozcieńczalnej na parametry fizykochemiczne betonu.

Zakres badań koncentruje się na dwóch podstawowych rodzajach korozji betonu:

1. korozji siarczanowej,
2. korozja ługującej.

Laboratoryjne badania cech fizykochemicznych betonu z dodatkiem wodorozcieńczalnej żywicy epoksydowej uzupełniły istotnie zakres realizowanych eksperymentów.

Zakres badań dotyczących korozji siarczanowej obejmuje eksperymenty przeprowadzane w laboratorium oraz wewnątrz zbiornika przepompowni ścieków, w obszarze o najwyższym stężeniu czynników agresywnych, takich jak, np. siarkowodór. Badania obejmowały pomiary postępu korozji wynikające z oddziaływania na beton agresywnych mediów oraz ocenę stopnia zniszczenia powierzchni próbek betonu. W warunkach laboratoryjnych sprawdzono odporność próbek betonowych oraz próbek z zapraw cementowych na działanie kwasu siarkowego. Próbki umieszczono w pojemnikach z roztworem kwasu, a następnie, po określonym czasie ekspozycji, przeprowadzono analizy materiałowe w celu oceny postępu korozji.

W zakresie badań dotyczących korozji ługującej utworzono stanowisko badawcze, na którym próbki betonu zostały poddane ciągłemu działaniu strumienia płynącej wody. Badania polegały na monitorowaniu ubytku masy betonu spowodowanego wymywaniem składników przez wodę w funkcji czasu. Przeprowadzone dokładne pomiary ubytku masy umożliwiły określenie intensywności procesu korozji ługującej oraz jego wpływu na integralność strukturalną betonu.

W badaniach wykorzystano nowoczesne metody analizy chemicznej i powierzchniowej betonu takie jak analiza EDS (Energy Dispersive Spectroscopy), XRD (X-Ray Diffraction, XRD) czy SEM (Scanning Electron Microscopy), które umożliwiły

oszacowanie wpływu żywicy na strukturę krystaliczną betonów w warstwie powierzchniowej.

1.3. Hipoteza badawcza:

Dodatek wodorozcieńczalnych żywic epoksydowymi może zwiększyć odporność betonu na oddziaływania środowiska agresywnego i wydłużyć czas eksploatacji elementów betonowych wykorzystywanych w budowie infrastruktury kanalizacyjnej i wodno-melioracyjnej.

Cel i zakres pracy był realizowany w następujących głównych etapach:

1. wytworzenie próbek betonowych domieszkowanych żywicami, o różnym stopniu stężenia, wytworzenie próbek referencyjnych,
2. przeprowadzenie badań wstępnych parametrów fizykochemicznych betonów z dodatkiem żywicy,
3. umieszczenie próbek w środowisku agresywnym korozji siarczanowej - laboratoryjnym oraz in situ,
4. umieszczenie próbek na stanowisku do badania postępów korozji ługującej,
5. umieszczenie próbek do badania karbonatyzacji,
6. przeprowadzenie analiz obrazowych próbek betonowych mikroskopem SEM oraz analiza chemiczna XRD i EDS,
7. przeprowadzenie analizy statystycznej uzyskanych wyników badań.
8. analiza otrzymanych wyników i sformułowanie wniosków końcowych

Jako podstawowy środek zwiększający chemoodporność betonu zaproponowano zastosowanie żywic epoksydowych, które charakteryzują się wysokimi parametrami wytrzymałościowymi oraz dużą odpornością na działanie czynników chemicznych, w tym pochodzenia biogenego. W ostatnich latach na rynku pojawiły się wodorozcieńczalne żywice epoksydowe (ang. waterborne epoxy resins), których kompatybilność z wodą umożliwia łatwe wprowadzenie ich do mieszanek betonowych, pozwalając na uzyskanie kompozytu epoksydowo-cementowego. Wydaje się, że najkorzystniejszą formułą takiego kompozytu jest zastosowanie metody post-mix, która umożliwia jednoczesne uzyskanie mieszanki w jednym etapie, nie komplikując jednocześnie procesu pielęgnacji betonu.

Zakres badań został opracowany został pod kątem możliwie pełnego i obiektywnego spełnienia wymogów założonej hipotezy badawczej. Szeroki zakres badań połączony z wariantowaniem zawartości żywicy wymagał wytworzenia dużej

liczby zestawów próbek. To zadanie okazało się niezwykle pracochłonne i narzuciło wysokie wymagania dotyczące zachowania reżimu technologicznego oraz zapewnienia jednorodności wszystkich użytych materiałów. Precyzyjna kontrola tych aspektów była kluczowa dla zapewnienia rzetelności wyników.

Dla korozji siarczanowej i ługującej zaplanowano laboratoryjne badania długoterminowe, które trwały ponad 24 miesiące. Czas trwania badań był niezbędny, aby uzyskać wiarygodne dane dotyczące wpływu żywicy na długotrwałą odporność betonu w warunkach agresywnych. Również badania *in situ* charakteryzowały się długimi okresami realizacji. Kluczowym wyzwaniem było znalezienie odpowiedniego obiektu infrastruktury kanalizacyjnej, który mógłby być wykorzystany do badań naukowych. Operatorzy takich obiektów często mieli obawy co do możliwych konsekwencji dla bezpieczeństwa eksploatacji tych obiektów w trakcie realizacji eksperymentu. Szczególnie dotyczyło to instalacji aparatury pomiarowej monitorującej stężenie gazów takich jak H₂S oraz CO₂.

Długoterminowe eksperymenty laboratoryjne wiązały się także z koniecznością wyłączenia części pomieszczeń badawczych z bieżącej eksploatacji, co stanowiło wyzwanie organizacyjne. Aby zminimalizować powstałe niedogodności, opracowano alternatywne rozwiązania logistyczne, które pozwoliły na kontynuację innych zadań badawczych przy jednoczesnym utrzymaniu reżimu technologicznego i eksperymentalnego. Dzięki temu możliwe było sprawne przeprowadzenie badań, które dostarczyły kompleksowych i wiarygodnych danych niezbędnych do oceny wpływu żywicy epoksydowej na trwałość betonu w środowiskach agresywnych.

1.4. Układ pracy

Rozprawa została podzielona na 9 rozdziałów głównych, spis literatury oraz spis tabel i rysunków. Poniżej przedstawiono w formie skrótowej opis zawartości poszczególnych rozdziałów głównych:

1. Wstęp - zawiera opis tematyki pracy oraz uzasadnia wybór problemu badawczego. Omówiono w nim cele i znaczenie prowadzonych badań oraz sformułowano główną hipotezę badawczą. Dodatkowo zaprezentowano szczegółowy zakres badań, który stanowi podstawę realizacji projektu badawczego.
2. Problematyka badawcza - przedstawia tło teoretyczne związane z korozją betonu, w szczególności skupiając się na dwóch głównych rodzajach korozji: korozji siarczanowej i ługującej. Opisano także betony polimerowo-cementowe oraz rolę

żywic epoksydowych wodorozcieńczalnych w poprawie odporności betonu na agresywne środowiska. Przedstawiono również dotychczasowe badania w tym zakresie.

3. Część badawcza - zawiera opis programu badawczego, który obejmuje zarówno badania laboratoryjne, jak i badania in situ. Omówiono materiały użyte do badań, w tym szczegółową charakterystykę cementu i domieszek, w szczególności żywic epoksydowych wodorozcieńczalnych. Przedstawiono również proces przygotowania próbek i materiały, które były podstawą dalszych badań.
4. Wykonanie i pielęgnacja elementów próbnych - w rozdziale omówiono procesy związane z wytwarzaniem i pielęgnacją elementów próbnych betonów badawczych. Opisano metody wytwarzania mieszanek betonowych w laboratorium oraz procedury pielęgnacji betonu, co miało na celu zapewnienie odpowiednich warunków dojrzewania próbek do dalszych badań.
5. Metodyka badań - rozdział ten szczegółowo opisuje metody badania właściwości fizykochemicznych betonu oraz jego odporności na działanie agresywnego środowiska. Przedstawiono badania laboratoryjne dotyczące korozji wywołanej kwasem siarkowym oraz korozji ługującej. Dodatkowo omówiono badania karbonatyzacji betonu oraz eksperymenty in situ, w których monitorowano zmienność stężeń siarkowodoru w rzeczywistych obiektach infrastruktury kanalizacyjnej. Opisano także techniki analizy chemicznej i powierzchniowej betonu, takie jak dyfrakcja rentgenowska oraz skaningowa mikroskopia elektronowa, a także wykorzystane metody statystyczne do analizy wyników badań.
6. Wyniki badań i ich analiza - w rozdziale przedstawiono wyniki badań cech fizycznych betonu oraz analiz laboratoryjnych wpływu środowiska agresywnego. Omówiono wyniki dotyczące korozji wywołanej kwasem siarkowym, w tym analizę utraty masy oraz skład chemiczny próbek (analiza EDS). Przedstawiono także wyniki dotyczące korozji ługującej oraz karbonatyzacji. Dodatkowo zaprezentowano wyniki badań in situ, które dostarczyły cennych danych na temat zachowania betonu w rzeczywistych warunkach eksploatacyjnych.
7. Podsumowanie - rozdział ten podsumowuje całość przeprowadzonych badań, odnosząc się do zrealizowanych celów oraz weryfikacji hipotezy badawczej. Dokonano przeglądu uzyskanych wyników, podkreślając najważniejsze wnioski z przeprowadzonych badań.

8. Wnioski - w końcowym rozdziale pracy zaprezentowano wnioski płynące z przeprowadzonych badań, które potwierdziły zwiększoną odporność betonu z dodatkiem żywicy epoksydowej na działanie agresywnych środowisk. Wskazano na praktyczne znaczenie wyników dla poprawy trwałości konstrukcji betonowych eksploatowanych w trudnych warunkach środowiskowych.

2. Problematyka badawcza

2.1. Korozja betonu

Beton, jako materiał kompozytowy, stanowi obecnie podstawowy materiał budowlany, który w wielu dziedzinach budownictwa nie ma praktycznie alternatywy. Dzięki wykorzystaniu różnych grup domieszek i dodatków chemicznych współczesny beton zyskał szerokie możliwości zastosowania, co wiąże się przede wszystkim ze wzrostem wymagań dotyczących jego trwałości. Dodatki pozwalają na modyfikację zarówno właściwości mieszanki betonowej, jak i cech betonu stwardniałego.

Jako materiał złożony z wielu składników, beton jest podatny na oddziaływanie czynników zewnętrznych, z których większość ma charakter korozyjny. Beton cementowy jest szczególnie narażony na korozję ze względu na jego skład chemiczny i mineralogiczny. Składniki cementu, oparte głównie na związkach wapnia, są wrażliwe na reakcje z różnymi mediami agresywnymi. Jednak w wielu przypadkach, odpowiednio zaprojektowany beton, przy użyciu właściwego rodzaju cementu oraz domieszek chemicznych i dodatków, wykazuje odporność na przewidywane typy oddziaływań korozyjnych w określonych interwałach czasowych. Jednakże, w sytuacjach, gdy intensywność mediów agresywnych jest bardzo wysoka, beton może ulegać korozji szybciej niż przewiduje to czas jego eksploatacji. Problemy związane z korozją betonu są zatem jednymi z najbardziej złożonych zagadnień w technologii betonu.

Jak wskazano we wstępie, beton jest powszechnie stosowany w budowie różnych elementów infrastruktury kanalizacyjnej i hydrotechnicznej, takich jak zbiorniki oczyszczalni ścieków, przepompownie, kolektory, jazy oraz zapory wodne. Zastąpienie betonu w tych obiektach jest trudne, przede wszystkim ze względów ekonomicznych. Z drugiej strony, wysoka koncentracja czynników agresywnych prowadzi do poważnych problemów z ich utrzymaniem w odpowiednim stanie technicznym. Problemy te są ciągle aktualne i szeroko omawiane w literaturze inżynierskiej i naukowej (Gruener, 1983; Neville, 1995; Śliwiński, 2009).

Szczegółowe usystematyzowanie oraz rozróżnienia poszczególnych rodzajów zagrożeń zostało przedstawione w pracach (Gaylarde, Ortega-Morales, 2023; C. Wang i in., 2023; Zhang i in., 2021) w której również wyróżniono się następujące typy korozji betonu:

1. Korozja ługująca – wywołana przez bardzo miękką wodę, która zawiera niewielkie ilości soli rozpuszczalnych. Czyste i miękkie wody z opadów

atmosferycznych lub z topniejącego lodu mają charakter wody destylowanej i są traktowane jako wody agresywne, działające niszcząco na beton. Korozja następuje w skutek rozpuszczania i wylugowywania wodorotlenku wapnia (CaCO_3). Największą podatność na tego typu korozję wykazuje beton w pierwszym okresie po wykonaniu, kiedy zawarty w nim wodorotlenek wapnia, występuje w słabo wykrystalizowanej postaci.

2. Korozja ogólnokwasowa – wywołana przez wody o odczynie kwaśnym. Niekorzystne, a wręcz niebezpieczne dla betonu wody, to takie, których pH wynosi mniej niż 4, a także te, które zawierają sole bardzo silnych kwasów. Agresywne działanie kwaśnych wód polega na eliminowaniu wodorotlenku wapnia, a następnie po jego zmniejszeniu lub usunięciu, rozkładu uwodnionych krzemianów i glinianów. Kwaśne wody mogą atakować nie tylko samo spoiwo, ale i kruszywo czy stal zbrojeniową w elementach żelbetowych.
3. Korozja węglanowa – wywołana jest działaniem nadmiaru dwutlenku węgla (CO_2) w powietrzu lub wodzie, który reaguje z wodorotlenkiem wapnia (Ca(OH)_2) w betonie. W wyniku tej reakcji powstaje węglan wapnia (CaCO_3), co prowadzi do obniżenia pH i destabilizacji struktury cementu. Zmniejszenie pH powoduje rozkład krzemianów i glinianów w betonie, co osłabia jego integralność. Korozja węglanowa skutkuje zmniejszeniem wytrzymałości betonu i zwiększeniem jego podatności na dalsze uszkodzenia. Proces ten jest szczególnie niebezpieczny dla betonu w środowiskach o wysokim stężeniu dwutlenku węgla, takich jak obszary przemysłowe czy w pobliżu intensywnie eksploatowanych dróg..
4. Korozja siarczanowa – spowodowana jest działaniem siarczanów, które mogą pochodzić z zewnętrznych źródeł, takich jak ścieki czy wody gruntowe. W wyniku tego procesu siarczany reagują z wodorotlenkiem wapnia obecnym w cemencie, tworząc trudnorozpuszczalne sole, które zwiększają objętość, powodując naprężenia wewnętrzne i pęknięcia w strukturze betonu. Korozja siarczanowa prowadzi do osłabienia integralności betonu, co może skutkować poważnymi uszkodzeniami konstrukcji. Proces ten jest szczególnie intensywny w środowiskach o wysokich stężeniach siarczanów i niskim pH.
5. Korozja chlorkowa – występuje w wyniku reakcji betonu z solami chlorkowymi. Słona woda morska, wody kopalniane oraz środki odładzające zawierają chlorki, takie jak chlorek sodu (NaCl) i chlorek wapnia (CaCl_2), które mogą penetrować

strukturę betonu i reagować z jego składnikami. W wyniku tych reakcji powstają ekspansywne sole podwójne, które prowadzą do wzrostu objętości i w konsekwencji do powstawania pęknięć i uszkodzeń w betonie.

W przypadku obiektów infrastruktury kanalizacyjnej najgroźniejszą postacią przyjmuje korozja siarczanowa. Kluczowy wpływ na intensywność i przebieg korozji siarczanowej betonu mają skład oraz właściwości ścieków

Jak wspomniano wcześniej, dla obiektów hydrotechnicznych i wodno-melioracyjnych szczególnie groźnym rodzajem korozji jest korozja ługująca betonu. Kluczowym czynnikiem wpływającym na ten rodzaj korozji jest skład wody. Miękka woda o niskim stężeniu soli wapnia ma zdolność do efektywnego wypłukiwania wodorotlenku wapnia ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) z betonu. Im mniej rozpuszczalnych soli wapnia znajduje się w wodzie, tym bardziej agresywna jest jej zdolność do rozpuszczania tego składnika betonu.

Właściwości betonu również mają istotne znaczenie. Beton, który zawiera wysoką ilość wodorotlenku wapnia w świeżym stanie, jest bardziej podatny na ługowanie, szczególnie gdy wodorotlenek wapnia jest słabo wykrystalizowany. Beton, który nie przeszedł jeszcze pełnego procesu dojrzewania i utwardzania, jest bardziej wrażliwy na działanie miękkiej wody.

Aby szczegółowo omówić korozję betonu, kluczowe jest zrozumienie przyczyn jego wysokiej podatności na czynniki agresywne. Neville w pracy (Neville, 1995) wskazuje, że oddziaływania niszczące beton mogą mieć charakter fizyczny, chemiczny lub biologiczny. Trwałość betonu, na którą obecnie kładzie się duży nacisk, zależy od doboru odpowiedniego składu, tak aby poszczególne składniki betonu wykazywały maksymalną odporność na przewidywane zagrożenia.

Norma PN-EN 206-1 precyzuje pojęcie trwałości betonu, określając klasy zagrożenia oraz minimalne wymagania dotyczące składu i właściwości fizycznych betonu (Czarnecki, 2004). W publikacjach dotyczących zabezpieczeń betonu przed korozją szeroko omawiane są różne aspekty zagrożeń i metod ochrony (Ściślewski, 1999). Stosowanie cementów o zwiększonej odporności na czynniki agresywne jest zalecane, zwłaszcza w przypadku zagrożenia korozją siarczanową, gdzie preferowane są cementy typu CEM III HSR (Diercks i in., 1991; Leemann i in., 2009; Wells i in., 2009). W miejscach o wysokim ryzyku korozji należy unikać stosowania cementów czysto portlandzkich (Scott, 1965), które charakteryzują się stosunkowo niską odpornością na korozję.

Ponadto, kluczowe jest zaprojektowanie mieszanki betonowej w sposób zapewniający, że stwardniały beton będzie odpowiednio wytrzymały, szczelny i odporny na wnikanie czynników agresywnych (Kurdowski, Bochenek, 2012; Neville, 1995; Śliwiński, 2009). Wymagania te można osiągnąć poprzez stosowanie różnego rodzaju domieszek chemicznych (Aitcin, 2006). Domieszki te modyfikują właściwości betonu, takie jak wodoprzepuszczalność. Użycie domieszek plastyfikujących umożliwia zmniejszenie ilości wody zarobowej, co prowadzi do redukcji porów w betonie. Zmniejszenie porowatości przekłada się na zwiększenie szczelności betonu (Böhni, 2005; Kurdowski, Bochenek, 2012; Mirsayapov i in., 2020; Śliwiński, 2009). Istnieje także możliwość stosowania innych domieszek, które mogą uszczelnić strukturę betonu i spowolnić procesy korozji. Na rynku pojawiają się nowoczesne domieszki, które według ich producentów umożliwiają produkcję szczelnego betonu (Bajorek i in., 2016), co implikuje zwiększoną odporność na określone procesy korozyjne. Praktyka jednak pokazuje, że problem ten nie zawsze jest w pełni rozwiązany (Kienow, Allen, 1993).

Istotny obszar badań i praktyki inżynierskiej (Gruener, 1983) stanowi ochrona i naprawa betonu już poddanego korozji w istniejących budowach infrastruktury kanalizacyjnej. W literaturze przedmiotu opisano różne metody ochrony i renowacji betonu, które obejmują zarówno nowoczesne materiały, jak i techniki aplikacji.

Jednym z proponowanych rozwiązań jest stosowanie wysokowydajnych modyfikowanych cementów jako warstw ochronnych (Umar i in., 2019) oraz kompozytów wzmacnianych włóknami z tworzyw sztucznych (Kobayashi i in., 2010). Inne badania wskazują na potencjał antykorozyjny cementów glino-krzemianowych alkalicznych (Matalkah i in., 2018). Z kolei autorzy (Merachtsaki i in., 2020) opisali skuteczność powłok opartych na wodorotlenku magnezu jako środka ochronnego w przewodach kanalizacyjnych. Ponadto, w pracy (Song i in., 2019) omówiono zastosowanie powłok superhydrofobowych, które uniemożliwiają przyleganie czynników korozyjnych do powierzchni betonu. Alternatywne podejścia obejmują użycie powłok polimerowo-siarkowych oraz zapraw modyfikowanych popiołem z łusek ryżowych (Aguirre-Guerrero i in., 2017; Bakar i in., 2011), a także pyłów krzemionkowych (Ahmed i in., 2018).

Proponowane są również metody ochrony katodowej betonu przed korozją (Bertolini i in., 1998). Nową, rozwijającą się metodą jest zastosowanie geopolimerów jako alternatywy dla tradycyjnych cementów. Geopolimery, będące mineralnymi polimerami opartymi na materiałach pucolanowych oraz krzemianach sodu i potasu,

zostały opisane w pracach (Aguirre-Guerrero i in., 2017; Król, Błaszczyński, 2013). Inne badania (Sawada i in., 2005; Sun i in., 2015) testują organiczne inhibitory korozji i metody oparte na związkach kwasu azotawego, które wykazują obiecujące właściwości ochronne.

Z kolei powłoki zawierające żywice syntetyczne, głównie epoksydowe oraz butadienowo-lateksowe, są również testowane i oceniane jako skuteczne w ochronie betonu (Berndt, 2011). Bardzo obiecującą metodą jest zastosowanie nanosrebra w zaprawach powłokowych lub betonach, szczególnie w kontekście korozji wywołanej przez czynniki biogenne (Konował i in., 2017; Sybis, 2018; Sybis i in., 2017). Nanosrebro wykazuje zdolność do eliminacji mikroorganizmów odpowiedzialnych za powstawanie, np. kwasu siarkowego, co jest szczególnie istotne w przypadku korozji siarczanowej, która jest najgroźniejsza dla betonów w infrastrukturze kanalizacyjnej.

Obecnie, metody takie jak natryski żywicami polimocznikowymi oraz iniekcje powierzchniowe z wykorzystaniem różnych rodzajów żywic syntetycznych są już powszechnie stosowane w praktyce ochrony infrastruktury kanalizacyjnej. Jednakże, technologie wspomniane powyżej są wciąż w fazie rozwoju i wymagają dalszych badań oraz optymalizacji przed ich szerokim wdrożeniem

Najbardziej obiecującym kierunkiem ochrony betonu przed korozją ogólnie chemiczną oraz korozją ługującą jest zastosowanie domieszek polimerowych. Odpowiednio dobrane polimery są całkowicie odporne na działanie większości kwasów, soli i zasad. Również związki te są odporne na oddziaływanie wody i nie podlegają w niej rozpuszczaniu. Istnieje cały szereg różnych rodzajów polimerów w formie żywic bądź w formie rozpuszczonych w rozpuszczalnikach spolimeryzowanych tworzyw. Problemy pojawiają się w momencie aplikacji do betonu i przy wyborze rodzaju mającego być zastosowanym polimeru. Zastosowania polimerów w składzie betonów i ich wpływ na cechy betonu omówione zostanie w rozdziale dotyczącym polimerobetonów. Badania odporności betonu na środowiska agresywne – badania laboratoryjne

2.2. Korozja siarczanowa

Infrastruktura kanalizacyjna, obejmująca kolektory, studzienki rewizyjne, zbiorniki na ścieki, zbiorniki przepompowni ścieków oraz budowle oczyszczalni ścieków, jest w przeważającej większości realizowana jako konstrukcje betonowe. Beton, jako materiał narażony na działanie różnorodnych czynników agresywnych występujących w trakcie transportu oraz przeróbki ścieków, podlega presji korozyjnej generującej

problemy związanym z utrzymaniem tych obiektów w odpowiednim stanie technicznym. W eksploatacji infrastruktury kanalizacyjnej szczególnie problematyczne są procesy związane z korozją siarczanową betonu. Czarnecki w pracy (Czarnecki, 2008) wskazuje, że korozja siarczanowa jest typem korozji chemicznej o charakterze ekspansywnym, wywołanej przez aniony siarczanowe (SO_4^{2-}) zawarte w wodach pochodzących z procesów przemysłowych, ścieków oraz w wodach morskich lub podziemnych. Duże ilości siarczanów mogą również występować w wodzie gruntowej. Aniony siarczanowe przenikają do betonu, reagując z uwodnionymi glinianami wapniowymi, które pochodzą z hydratacji cementu. W wyniku tej reakcji powstaje ettringit, silnie ekspansywny związek chemiczny, mogący prowadzić do całkowitego zniszczenia konstrukcji. Procesy biogeniczne związane z obecnością bakterii w ściekach, zwłaszcza w kanałach, gdzie transport ścieków odbywa się grawitacyjnie, dodatkowo nasilają zjawiska korozji siarczanowej (Rozière i in., 2009). Zjawiska te zachodzą również w miejscach, gdzie gromadzi się siarkowodor (H_2S), który w wyniku kolejnych przemian przekształca się w kwas siarkowy (Pawluk, 2017; Yu i in., 2016). Nawet niewielkie stężenia siarkowodoru, rzędu 20 ppm, mogą prowadzić do korozji, która w dłuższych okresach czasu może poważnie uszkodzić strukturę betonu. W skrajnych przypadkach, takich jak zbiorniki przepompowni ścieków, gdzie zbiegają się liczne kanały grawitacyjne wolno transportujące ścieki, stężenie H_2S może osiągać poziom 1000 ppm. Jak wskazują badania opisane w pracach (Gruener, 1983; Pawluk, 2017), działanie tych czynników prowadzi w efekcie do korozji siarczanowej. Proces ten jest inicjowany przez bakterie siarkowe z rodzaju „*Thiobacillus*” oraz „*Thioparus*”, które w wyniku utlenienia siarkowodoru, poprzez stadia pośrednie, prowadzą do powstania wolnego kwasu siarkowego. Siarkowodor, konieczny do rozwoju bakterii siarkowych, pochodzi z rozkładu roślin lub innych materiałów organicznych, co jest szczególnie istotne w środowisku ścieków kanalizacyjnych i oczyszczalni. Zaobserwowano, że nawet przy bardzo małych stężeniach H_2S może dochodzić do uszkodzeń, pod warunkiem obecności bakterii. Po sterylizacji środowiska, na przykład przez ogrzewanie, korozja nie występuje. Siarkowodor, nawet w warunkach beztlenowych, może być przekształcony w kwas siarkowy przez inne szczepy bakterii. Oprócz bakterii siarkowych, pewną rolę mogą odgrywać także inne bakterie, które obniżają pH poprzez wydzielanie kwasu masłowego lub innych kwasów organicznych, lub wpływają na zmianę zawartości rozpuszczonego w wodzie kwasu węglowego, związków azotowych (azotany, azotyny, amoniak), fosforanów, żelaza itp. Agresywność biologiczna jest szczególnie istotna

w budownictwie wodnym, zwłaszcza w warunkach przemysłowych lub rolniczych procesów fermentacyjnych, takich jak w przypadku kanałów ściekowych, osadników, zbiorników oraz zapór wodnych. Przykładem może być porastanie partii betonu nad wlotem do turbin na zaporach, gdzie występuje korozja betonu typu siarczanowego, wywołana przez żywe organizmy przetwarzające siarkowodór na siarczany.

Czynniki biologiczne mogą atakować nie tylko beton, ale również stal zbrojeniową. Intensywną korozję na powierzchni betonu wywołaną przez kwas siarkowy pochodzenia mikrobiologicznego odkrył Parker w 1945 roku (Parker, 1951). Kwas siarkowy, będący produktem utleniania zredukowanych, nieorganicznych związków siarki (S^{2-} , S^0 , $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-}) przez populację bakterii z rodzaju „*Thiobacillus*”, jest głównym sprawcą korozji betonu

w systemie kanalizacji ściekowej, co zostało potwierdzone w późniejszych badaniach. Mechanizm korozji betonu, opisany przez licznych autorów (Parker, 1951; Pawluk, 2017; Podraza, 2014), zakłada, że głównym źródłem biogenezy kwasu siarkowego jest siarkowodór (H_2S) produkowany przez bakterie redukujące siarczany z rodzaju „*Desulfovibrio*”. Bakterie te, typowe beztlenowce, żyją w środowisku ściekowym na dnie kanału i wymagają obecności związków organicznych jako źródła węgla oraz siarczanów jako źródła energii. Proces redukcji siarczanów nie przebiega przy niskiej koncentracji siarczanów (poniżej $1 \text{ mg/dm}^3 \text{ SO}_4^{2-}\text{-S}$), natomiast odbywa się nawet przy niewielkiej koncentracji siarczanów w ściekach, np. przy 70 mg/dm^3 , zgodnie z reakcją: $SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e^- \rightarrow S^{2-} + 4H_2O$. Jednocześnie z procesem redukcji siarczanów zachodzi proces utleniania złożonych substancji organicznych do prostych związków typu lotnych kwasów tłuszczowych, z wyjątkiem octanów.

Dodatkowym źródłem siarkowodoru są aminokwasy siarkowe, które uwalniają go w procesie anaerobowej fermentacji. Wytwarzanie siarkowodoru jest istotnym etapem w procesie korozji. Korozyjne oddziaływanie może występować już przy stężeniu siarkowodoru w ściekach wynoszącym $0,5 \text{ mg/dm}^3$. W zależności od temperatury oraz turbulencji ścieków, siarkowodór przenika do przestrzeni gazowej kanału, gdzie rozpuszcza się na zwilżonych powierzchniach betonu, stając się źródłem energii dla bakterii zdolnych do utleniania zredukowanych, nieorganicznych związków siarki do kwasu siarkowego. Populacje bakterii z rodzaju „*Thiobacillus*”, szczególnie „*Thiobacillus thiooxidans*”, których optimum wzrostu przypada przy pH 2÷3, generują kwas siarkowy zgodnie z reakcją: $2H_2S + 3O_2 \rightarrow 2H_2SO_4$. Obecność kwasu siarkowego na powierzchni betonu powoduje jego destrukcję w wyniku reakcji chemicznej pomiędzy

kwasem siarkowym a węglanem wapniowym. Czynnikiem powodującym kruszenie betonu jest dwutlenek węgla uwalniany w reakcji:



Opisywany mechanizm mikrobiologicznej korozji betonu jest potwierdzony przez badania mikrobiologiczne i chemiczne szczegółowo omawiane w literaturze (Alam i in., 2012; Assaad Abdelmseeh i in., 2006; Ayoub i in., 2004; Czarnecki, 2008; Eštokov i in., 2012; Fjerdingstad, 1969; Hao, 2003; Huber i in., 2017; Monteny i in., 2000; Neville, 1995; Pawluk, 2017; Podraza, 2014; Rozière i in., 2009; Tang i in., 2006; Valix i in., 2012; Węglewski, 2008; Wells i in., 2009; Yu i in., 2016; Zapała, 2010). Szybkość korozji betonu podawana przez różnych autorów dla tego typu korozji waha się w przedziale 2,3÷4,7 mm na rok. Jak wskazuje Parker (Parker, 1951), agresywnym czynnikiem wobec betonu są aniony SO_4^{2-} , które reagują z wodorotlenkiem wapnia ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), prowadząc do powstawania gipsu ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) oraz kompleksowych związków glinianów wapnia. Te reakcje korozyjne prowadzą do powstawania produktów takich jak:

- Ettringit ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$), który jest jednym z głównych produktów reakcji siarczanów z cementem, mogącym prowadzić do rozszerzania i pęknięcia betonu.
- Monosiarczan ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), który powstaje jako inny produkt reakcji siarczanów, i występuje zazwyczaj pod postacią płytkowych kryształów.

Zjawisku korozji siarczanowej towarzyszy znaczący przyrost objętości powstających produktów korozyjnych, sięgający nawet 1300%, co oczywiście prowadzi do rozsądzenia struktury betonu.

Proces utleniania siarki zawartej w mineralnych związkach, w tym w siarkowodorze, może być stymulowany przez rozwój bakterii chemolitotroficznych. Bakterie redukujące siarkę, mimo że rozwijają się głównie w beztlenowych warstwach biofilmu, mogą się mnożyć w strefach tlenowych, choć nie migrują do głębszych warstw anaerobowych. Kwas siarkowy, będący produktem utleniania, reaguje z betonem, prowadząc do powstania gipsu. Szczególnie intensywne zniszczenia spowodowane korozją siarczanową obserwuje się w sklepieniach kanałów i obiektów kanalizacyjnych, powyżej poziomu ścieków. Woda, niezbędna do intensyfikacji procesów korozyjnych, pochodzi z wilgotnego, ciepłego powietrza, które kontaktuje się ze sklepieniami kanałów.

Procesy wietrzenia betonu oraz oddziaływanie dwutlenku węgla obniżają pH skroplin, co sprzyja rozwojowi bakterii z rodzaju „*Thiobacillus*”. W momencie, gdy pH

spada poniżej 5, następuje gwałtowny rozwój tych bakterii, które są zdolne do utleniania zarówno siarkowodoru, jak i wytworzonych uprzednio produktów niepełnego utleniania siarki, przekształcając je w kwas siarkowy. Korozja spowodowana działalnością tych bakterii jest na tyle intensywna, że skropliny na ścianach kanałów i obiektów kanalizacyjnych mogą osiągać pH poniżej 2. Obserwacje wskazują na powstawanie w sieciach kanalizacyjnych „mgły siarkowodorowej”, której stężenie może sięgać 1000 ppm. W sprzyjających warunkach, mgła ta może przemieszczać się nad ściekami na długości wielu kilometrów (Milde i in., 1983). Proces utraty grubości konstrukcji betonowych kanałów i obiektów ściekowych może przebiegać bardzo szybko, a ubytki grubości ścian kanałów mogą wynosić od 5 do 10 mm rocznie (Ściślewski, 1999). Takie zjawiska są szczególnie nasilone w miejscach, gdzie kanały nie są dostatecznie wentylowane (Madryas i in., 2002; Milde i in., 1983; Podraza, 2014), co zostało potwierdzone przez Hubera i in. pracy (Huber i in., 2017).

W warunkach szczególnie niekorzystnych z punktu widzenia eksploatacji infrastruktury kanalizacyjnej, produktami korozji mogą być związki takie jak thaumasyt. Jego wzór chemiczny to $\text{Ca}_3[\text{Si}(\text{OH})_6] \cdot \text{CO}_3 \cdot \text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Mróz, Gawlicki, 2008), Powstanie thaumasytu który występuje w formie luźnego proszku bez jakichkolwiek właściwości wiążących, prowadzi do całkowitej destrukcji betonu, co zostało szeroko omówione przez Bensteda w pracy (Bensted, 2006).

2.3. Korozja ługująca

Degradacja betonu powodowana przez płynącą wodę lub działanie wód opadowych (Ekström, 2003; Konecny i in., 1991) jest zjawiskiem powszechnym, szczególnie w kontekście omywania konstrukcji betonowych. Zjawisko to jest szczególnie intensywne w przypadku kontaktu betonu z wodami miękkimi, pozbawionymi soli wapniowych. Decydującym czynnikiem wpływającym na agresywność ługującą środowiska wodnego jest twardość wody. Woda, zwłaszcza miękka (Beena, Sharma, 2016; Law, Evans, 2013), powoduje wypłukiwanie składników stwardniałego zaczynu cementowego. Proces ługowania betonu polega na rozpuszczaniu i wypłukiwaniu związków wapnia, które powstają podczas wiązania cementu. Konsekwencją tego procesu jest usunięcie ze struktury betonu głównie związków tworzących stwardniały żel cementowy (C-S-H).

Korozja ługująca betonu zależy także od szczelności betonu oraz podatności związków wapniowych w cemencie na ługowanie. Najbardziej podatnym na ten proces

składnikiem betonu jest wodorotlenek wapnia, szczególnie w betonach narażonych na działanie opadów atmosferycznych i płynącej miękkiej wody, co jest typowe dla terenów górskich (Beena, Sharma, 2016). Istotnym czynnikiem jest również prędkość płynącej wody (Hu i in., 2019). Agresywność wód miękkich wzrasta przy niższych temperaturach, ponieważ rozpuszczalność wodorotlenku wapnia jest wówczas większa, co przyspiesza proces ługowania. Zmniejszenie pH betonu, wynikające z wypłukiwania wodorotlenku wapnia, prowadzi do obniżenia jego zdolności do ochrony zbrojenia przed korozją (Li i in., 2005). Działanie słabego kwasu węglowego dodatkowo przyczynia się do powstawania łatwo rozpuszczalnego w wodzie kwaśnego węglanu wapnia ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$), który jest prawie 100 razy bardziej rozpuszczalny niż węglan wapnia (CaCO_3).

Woda przesiąkająca przez beton reaguje z jego składnikami, stopniowo wypłukując $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i pozostawiając żel krzemowy (Ekström, 2003; Harbuláková i in., 2012). Stwardniały zaczyn cementowy składa się z produktów hydratacji minerałów klinkierowych oraz części nieuwodnionych składników cementu. Produkty hydratacji obejmują uwodnione krzemiany, gliniany wapnia, żelazian wapnia, siarczanoglinian wapnia oraz krystaliczny $\text{Ca}(\text{OH})_2$, który znajduje się także w porach betonu jako nasycony roztwór. Wodorotlenek wapnia, najbardziej podatny na korozję, odgrywa kluczową rolę w trwałości betonu, ponieważ pozostałe składniki stwardniałego zaczynu cementowego mogą istnieć tylko w środowisku zasadowym. Powstaje on w wyniku hydratacji alitu i belitu:

- $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot (n-1)\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2$
- $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot (n-1)\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2$

Wodorotlenek wapnia jest najbardziej wrażliwym na rozpuszczanie składnikiem stwardniałego zaczynu cementowego, o rozpuszczalności rzędu $1200 \div 1700$ mg/l. Dopóki $\text{Ca}(\text{OH})_2$ znajduje się w porach betonu i utrzymuje silnie zasadowy odczyn ($\text{pH} > 12$), układ zachowuje trwałość. Rozpuszczanie i wypłukiwanie $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zaburza istniejący stan równowagi, a spadek zasadowości fazy ciekłej poniżej $\text{pH} 12$ powoduje rozpuszczanie wcześniej stabilnych minerałów:

- $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 2\text{Ca}(\text{OH})_2$

Podobnie można analizować trwałość minerałów powstałych przez uwodnienie glinianu i żelazianu wapnia (Kovalčíková i in., 2015). Produktem końcowym są tutaj żele wodorotlenku glinu i wodorotlenku żelaza (III). Obniżenie stężenia $\text{Ca}(\text{OH})_2$ prowadzi do stopniowego rozkładu krzemianów, a następnie glinianów, co w rezultacie powoduje zniszczenie betonu. Obecność soli, nawet tych, które nie reagują bezpośrednio

ze składnikami betonu, powoduje podwyższenie stężenia jonów w roztworze i zwiększenie mocy jonowej (I ; mol/L) roztworu:

$$I = 0,5 \cdot \Sigma(c \cdot a^2) \quad (1)$$

gdzie:

c - stężenie molowe jonu (mol/L),

a - ładunek jonu.

Rozpuszczalność soli trudno rozpuszczalnych wzrasta wraz ze wzrostem mocy jonowej roztworu, co prowadzi do zwiększenia ługowania $\text{Ca}(\text{OH})_2$ z betonu i obniżenia jego wytrzymałości. Z kolei obecność węglanów i wodorowęglanów wapnia obniża korodujące działanie wody – im wyższa jest twardość przemijająca wody (Cheng i in., 2012), tym mniejsza jest intensywność korozji. Rozpuszczalność $\text{Ca}(\text{OH})_2$, zgodnie z iloczynem rozpuszczalności

$$L = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 \quad (2)$$

maleje wraz ze wzrostem stężenia jonów Ca^{2+} pochodzących z dysocjacji CaCO_3 i $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. W skrajnych przypadkach, przepływające z dużym natężeniem miękkie wody mogą prowadzić do całkowitej destrukcji budowli wodnych (Al-Adeeb, Matti, 1984; Buzzi i in., 2008; Carde, François, 1997, 1997; Clifton, Knab, 1989; Ekström, 2003; Fagerlund, 2000; Kovalčíková i in., 2015; Oroza, Bouza, 2020; Setunge i in., 2009; Trägårdh, Lagerblad, 1998). Problem ten wymaga pilnego rozwiązania, ponieważ natura spoiw cementowych czyni je podatnymi na wymywanie, co zostało opisane powyżej. Zwiększanie wytrzymałości betonu nie jest wystarczającym środkiem zaradczym. Konieczne jest wprowadzenie do składu betonu takich komponentów, które są naturalnie odporne na oddziaływanie wody (Rankers, Hohberg, 1991). Wśród materiałów o takich właściwościach wyróżniają się polimerowe tworzywa sztuczne. Jednakże, analiza dostępnej literatury wskazuje na brak konkretnych rozwiązań w tym obszarze. W ochronie betonu przed skutkami ługowania stosuje się środki powłokowe, powierzchniowe oraz środki do iniekcji powierzchniowej. Jednym z rozwiązań, które mogą przynieść pozytywne efekty, jest wprowadzenie do składu betonu, jako domieszek, żywic syntetycznych. Betony z dodatkiem żywic syntetycznych zostaną szczegółowo omówione w kolejnych rozdziałach pracy.

2.4. Betony polimerowo-cementowe

Jak wynika z analizy przedstawionych zagadnień, omówionych w poprzednich rozdziałach, zagrożenia korozyjne występujące w infrastrukturze kanalizacyjnej i wodno-melioracyjnej są na tyle poważne, że zmuszają projektantów oraz wykonawców, pod presją inwestorów, do poszukiwania nowych rozwiązań materiałowych. Celem tych poszukiwań jest zapewnienie długotrwałej i bezawaryjnej eksploatacji elementów betonowych niezależnie od ich przeznaczenia. Problemy związane z trwałością konstrukcji oraz jej poszczególnych elementów są obecnie uznawane za priorytetowe.

Trwałość wyrobu budowlanego została zdefiniowana już w latach 70-tych ubiegłego wieku, w dokumencie interpretacyjnym do Dyrektywy 89/106/EWG (Czarnecki, Osiecka, 1976). Definiowana jest jako zdolność wyrobu do utrzymania wymaganych właściwości użytkowych w czasie, w przewidywalnych warunkach oddziaływań. Przewidywalne oddziaływania obejmują potencjalne czynniki, które mogą wpływać na spełnienie przez obiekt wymagań podstawowych. Do wymagań tych zalicza się nośność i stateczność, bezpieczeństwo pożarowe, higienę, zdrowie, ochronę środowiska, bezpieczeństwo użytkowania, ochronę przed hałasem oraz oszczędność energii i ochronę ciepłą.

Zbiór czynników, które mają wpływ na utrzymanie tych wymagań, obejmuje między innymi: temperaturę, wodę, wilgotność, promieniowanie ultrafioletowe, ścieranie, korozję chemiczną i biologiczną, korozję ługującą, procesy zamrażania i rozmrażania oraz zmęczenie materiału. Czarnecki w pracy (Czarnecki, Osiecka, 1976), wskazuje, że trwałość odnosząca się do poszczególnych właściwości betonu oznacza „stopień, w jakim wartości poszczególnych cech są zachowywane w trakcie okresu użytkowania, uwzględniając naturalny proces ich zmian, z wyłączeniem skutków agresywnych oddziaływań zewnętrznych”. W konsekwencji, dąży się do wprowadzania nowych produktów, które spełnią normy i zalecenia projektowe oraz oczekiwania inwestorów.

Rozwiązaniem problemów związanych z trwałością i odpornością na korozję może być wprowadzenie do składu betonu tworzyw sztucznych, takich jak żywice polimerowe. Możliwości ich wykorzystania są ściśle powiązane z postępem w chemii oraz rozwojem przemysłu produkującego te substancje. W dużym uproszczeniu, początki wytwarzania tworzyw sztucznych sięgają połowy XIX wieku. Pierwsze próby chemicznej modyfikacji związków wielkocząsteczkowych w skali przemysłowej rozpoczęto w latach 1850–1875.

W 1872 roku w USA otrzymano celuloide, natomiast w 1897 roku w Niemczech rozpoczęto produkcję galalitu, a w 1904 roku acetylocelulozy. Pierwsze syntetyczne tworzywa sztuczne, żywice fenolowo-formaldehydowe, zostały otrzymane przez A. Baeyera w 1872 roku, jednak ich produkcję podjęto dopiero w 1909 roku na podstawie patentu belgijskiego chemika H. Baekelanda. W latach 1928–1931 rozpoczęto produkcję większości tworzyw poliwinylowych. Tworzywa poliamidowe wyprodukowano po raz pierwszy w 1937 roku w USA, a polietylen wysokociśnieniowy w 1939 roku w Wielkiej Brytanii. W 1942 roku w USA uruchomiono produkcję tworzyw poliestrowych oraz polichlorku winylidenu, a w 1943 roku silikonów. Dalszy rozwój tworzyw sztucznych wiązał się z wynalezieniem żywic epoksydowych w Szwajcarii oraz poliformaldehydu w 1946 roku w USA. W Republice Federalnej Niemiec, w 1956 roku, rozpoczęto produkcję polietylenu niskociśnieniowego, a w 1957 roku poliwęglanów oraz polipropylenu we Włoszech.

W momencie, gdy tworzywa sztuczne stały się powszechnie dostępne, a ich właściwości zostały dokładnie zbadane, zainteresowanie możliwością ich zastosowania w technologii betonu wzrosło. Istniało przekonanie, że specyficzne właściwości polimerów mogą przełożyć się na korzystne cechy betonów. Początki zastosowania polimerów w betonie można datować na rok 1924, kiedy pojawiły się pierwsze brytyjskie patenty w tej dziedzinie. Jednak dopiero prace Hermana Staudingera w latach 30. XX wieku, który jako pierwszy wyjaśnił budowę łańcucha polimerowego, przyniosły istotny postęp w tej dziedzinie. Już wtedy dostrzegano potencjał polimerów w poprawie właściwości betonu, a późniejsze doświadczenia w pełni to potwierdziły.

Od momentu rozpoczęcia badań nad zastosowaniem polimerów w technologii produkcji betonów stało się oczywiste, że mogą być one aplikowane do mieszanek betonowych w różny sposób, tworząc kompozyty betonopodobne (Czarnecki, Łukowski, 2003). Wyróżnia się kilka podstawowych rodzajów takich kompozytów:

1. Betony polimerowo-cementowe (PCC) – są to kompozyty otrzymywane poprzez dodanie polimerów (w dowolnej formie) do mieszanki betonowej, po czym dochodzi do polimeryzacji po wymieszaniu składników. Kluczowym aspektem w tej grupie betonów jest ilość stosowanego polimeru, co zostało uregulowane w normach (PN-EN 934-2+A1:2012-Domieszki Do Betonu, Zaprawy i Zaczynu -- Część 2: Domieszki Do Betonu -- Definicje, Wymagania, Zgodność, Oznakowanie i Etykietowanie) i omówione przez innych badaczy (Czarnecki, 1986; Czarnecki, Łukowski, 2003; Czarnecki, Osiecka, 1976). Przyjęto, że jeżeli

zawartość polimeru wynosi poniżej 5% masy cementu, to nie jest ona wystarczająca do utworzenia fazy ciągłej, a polimer działa jako odrębna faza. Gdy zawartość polimeru przekracza 5%, tworzy on dodatkową, ciągłą strukturę w betonie, co skutkuje powstaniem spoiwa polimerowo-cementowego. Istnieją dwa główne sposoby aplikacji polimeru do betonu: metoda post-mix, w której polimer jest wprowadzany jako niereaktywna chemicznie domieszka, a jego polimeryzacja zachodzi równoległe z hydratacją cementu, oraz metoda pre-mix, gdzie do betonu dodaje się niereaktywne chemicznie polimery, takie jak lateksy, których działanie modyfikujące ma głównie charakter fizyczny.

2. Betony impregnowane polimerem (PIC) – powstają poprzez impregnację stwardniałego betonu polimerem, który polimeryzuje dopiero po wnikięciu w strukturę betonu. Stosuje się tu często iniekcję polimerów rozpuszczonych w rozpuszczalnikach parujących.
3. Betony żywiczne (PC) – są to kompozyty, w których rolę spoiwa pełni wyłącznie polimer. Uzyskuje się je poprzez zmieszanie kruszywa z płynnym polimerem, a następnie jego spolimeryzowanie. W tego typu betonach nie występuje cement, a za wiązanie odpowiada jedynie polimer.

Porównanie właściwości betonów zawierających kompozyty polimerowe w stosunku do betonów cementowych przeprowadził między innymi Czarnecki w pracach (Czarnecki, 1985, 1986), a ich podsumowanie przedstawiono w tabeli 1.

W kontekście wyników przedstawionych w tabeli 1 należy zauważyć, że poszczególne grupy betonów zasadniczo się od siebie różnią. Nie można porównywać betonów PCC z betonami PC bo są to tworzywa skrajnie od siebie się różniące. Na przykład nie wykonuje się z betonów PC wielkowymiarowych zbiorników nie tylko z powodów wysokich kosztów ale również z powodów wynikających z ograniczeń technologicznych. Również porównanie betonów PIC będącymi w zasadzie betonami cementowymi z betonami PCC tworzy nieprawdziwy obraz ich właściwości. W przypadku betonów PIC ochrona jest tylko w zasadzie powierzchniowa natomiast w przypadku betonów PCC staramy się chronić beton w całej jego objętości. Powyższa tabela może mieć tylko charakter czysto poglądowy. Ponadto należy pamiętać, że moduł sprężystości tworzyw cementowych w stosunku do modułu tworzyw polimerowych jest znacznie większy i nie można oczekiwać, że prosta aplikacja żywicy czy ogólnie polimerów do składu betonu cementowego zmieni na korzyść własności mechaniczne czy fizyczne, wręcz odwrotnie wraz ze zwiększaniem ilości dodawanej żywicy

obserwujemy pewien spadek wytrzymałości. Natomiast możemy spodziewać się wzrostu odporności na oddziaływanie mediów agresywnych a co za tym idzie wzrost bezawaryjnego czasu eksploatacji danego elementu.

Tabela 1. Porównanie właściwości betonów zawierających kompozyty polimerowe w stosunku do betonów cementowych (Kosak, 2016).

Lp	Właściwości	Beton cementowy	Beton PCC	Beton PIC	Beton PC
1	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	5-60	10-75	100-200	40-150
2	Wytrzymałość na zginanie [MPa]	1-7	3-12	7-35	4-50
3	Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	0,6-3,0	4-9	4-17	4-20
4	Moduł sprężystości [GPa]	15-30	10-25	30-50	7-45
5	Współczynnik Poissona	0,11-0,21	0,23-0,33	0,20-0,25	0,16-0,33
6	Współczynnik rozszerzalności cieplnej [$10^{-16} \cdot K^{-1}$]	10-12	11-15	10-17	10-35
7	Nasiąkliwość wodą [%]	4-10	1-3	0,5-1,5	0,5-3,0
8	Odporność chemiczna	Słaba lub średnia	Średnia lub dobra	Dobra lub bardzo dobra	Bardzo dobra lub znakomita

Czarnecki w pracach (Czarnecki, 1985, 1986), podkreśla, że do końca lat 80-tych XX wieku entuzjazm dotyczący betonów PCC nieco osłabł, głównie z powodu ograniczonych efektów mechanicznych uzyskanych nawet przy stosowaniu dużych ilości modyfikatorów. Zauważono, że dotychczasowe badania koncentrowały się głównie na właściwościach mechanicznych, pomijając inne aspekty, takie jak odporność na agresywne środowiska, w tym korozję. Jednak postępy w chemii organicznej, zwłaszcza w produkcji nowoczesnych żywic, mogą odwrócić ten trend, umożliwiając wytwarzanie betonów o wysokiej odporności na agresję chemiczną czy ługującą.

Obecnie, dzięki postępowi w technologii polimerów, znacząco poszerzono asortyment dostępnych żywic, które mogą być stosowane jako domieszki do betonu, co pozwala na uzyskanie niskich wskaźników W/C. Jako domieszki upłynniające pozwalające wykonywać betony o niskich wskaźnikach W/C stosuje się (Czarnecki, Łukowski, 2003):

- sulfonowane żywice melaminowo-formaldehydowe,
- sulfonowane żywice naftalenowo-formaldehydowe,
- modyfikowane lignosulfoniiny wapniowe lub sodowe,
- kopolimery kwasu mrówkowego z kwasem naftaleno-sulfonowym lub kwasem metylonaftaleno-sulfonowym,

- kopolimery kwasu metakrylowego z solą sodową lub glikolem polietylenowym.

Szczególnie obiecujące są związki z grupy polikarboksylianów i akrylanów, które pozwalają na uzyskanie betonów o podwyższonej trwałości (Ajdukiewicz, 2000).

Liczba potencjalnie użytecznych polimerów jest znacząca, co prezentuje tabela 2 (Czarnecki, Łukowski, 2003).

Tabela 2. Właściwości chemiczne różnych typów żywic

Rodzaj żywicy	Główne właściwości chemiczne	Odporność chemiczna
Epoksydowe	<ul style="list-style-type: none"> • Utwardzane za pomocą utwardzaczy aminowych lub anhydrydowych • Duża liczba grup epoksydowych 	<ul style="list-style-type: none"> • Bardzo wysoka odporność na chemikalia, kwasy, zasady, rozpuszczalniki i wilgoć
Poliuretanowe	<ul style="list-style-type: none"> • Utwardzane izocyjanianami • Reaktywne grupy OH i NCO 	<ul style="list-style-type: none"> • Wysoka odporność na chemikalia, wilgoć, promieniowanie UV i ścieranie
Akrylowe	<ul style="list-style-type: none"> • Zawierają grupy estrowe, umożliwiające polimeryzację • Polimeryzują pod wpływem światła UV 	<ul style="list-style-type: none"> • Dobra odporność na wilgoć, promieniowanie UV, ale niższa odporność na chemikalia
Mocznikowe	<ul style="list-style-type: none"> • Powstają przez polikondensację mocznika z formaldehydem 	<ul style="list-style-type: none"> • Ograniczona odporność na chemikalia, słaba odporność na wilgoć i wysokie temperatury
Poliestrowe	<ul style="list-style-type: none"> • Zawierają grupy estrowe, które mogą reagować z tlenem • Termosetowe lub termoplastyczne 	<ul style="list-style-type: none"> • Wysoka odporność na promieniowanie UV i wilgoć, ale niższa na kwasy i zasady
Winyłowe	<ul style="list-style-type: none"> • Zawierają podwójne wiązania węgiel-węgiel (C=C) • Reaktywne monomery winylowe 	<ul style="list-style-type: none"> • Dobra odporność na wodę, chemikalia i promieniowanie UV, umiarkowana na ścieranie

Wyjaśnienia:

- Odporność chemiczna: określa, jak żywica reaguje na kontakt z różnymi substancjami chemicznymi (kwasy, zasady, rozpuszczalniki).
- Główne właściwości chemiczne: opisuje kluczowe grupy funkcyjne i procesy chemiczne zachodzące podczas utwardzania oraz eksploatacji żywicy.

Polimery mogą być aplikowane do betonu w kilku formach:

- emulsji wodnych żywic polimerowych,
- polimerów w postaci proszków
- ciekłych żywic syntetycznych.

Ohama w pracy (Ohama, 1995) wyróżnia się dwa podstawowe typy modyfikatorów polimerowych w zależności od sposobu ich działania: pre-mix oraz post-mix. Modyfikatory pre-mix są chemicznie nieaktywne i zazwyczaj występują w postaci

dyspersji wodnych lub proszków. Polimery rozpuszczane w wodzie tworzą ciągłą warstwę polimerową, która wpływa na właściwości betonu poprzez procesy fizykochemiczne. Natomiast modyfikatory post-mix są chemicznie aktywne, najczęściej dwuskładnikowe, i obejmują żywice płynne, w tym wodorozcieńczalne. Proces sieciowania tych polimerów zachodzi równocześnie z hydratacją cementu, co umożliwia powstanie ciągłej warstwy polimeru.

W normie (PN-EN 1504-1:2006-Wyroby i Systemy Do Ochrony i Napraw Konstrukcji Betonowych) wymieniono różne rodzaje polimerów stosowanych jako dodatki do betonu, w tym żywice akrylowe, metakrylowe, modyfikowane akrylowe, polimery i kopolimery winylowe, kauczuk styrenowo-butadienowy, naturalne lateksy oraz żywice epoksydowe. W kontekście trwałości kompozytów PCC (polimerowo-cementowych), istotne jest zrozumienie, w jaki sposób polimery wpływają na właściwości betonu. Wyniki badań opisane w pracach (Brostow i in., 2020; Czarnecki, 1986; Czarnecki, Łukowski, 2003; Ghassemi, Toufigh, 2020), wskazują, że obecność polimeru może wpływać na beton na kilka sposobów:

- poprzez przenoszenie właściwości polimeru na beton w mechanizmie addytywnym,
- modyfikację mikrostruktury betonu,
- poprzez orientację cząsteczek polimeru, gdzie grupy polarne skierowane są ku ziarnom kruszywa.

Z punktu widzenia trwałości kompozytu, kluczowym czynnikiem jest podatność polimerów na procesy starzenia, w tym na promieniowanie UV, tlen, wodę i temperaturę, co prowadzi do ich degradacji (Czarnecki, 1986; Czarnecki i in., 1994).

Podczas projektowania mieszanek betonowych z dodatkiem polimerów, istotne jest, aby domieszki były odpowiednio dobrane do przewidywanych warunków eksploatacji. Na przykład, w elementach infrastruktury kanalizacyjnej, gdzie nie występuje promieniowanie UV, żywice epoksydowe mogą być efektywnym dodatkiem (Czarnecki i in., 1994). Trwałość modyfikowanego polimerami betonu jest w dużej mierze zależna od struktury powstałego kompozytu, bardziej niż od trwałości samego polimeru (Brostow i in., 2020). Ważnym zagadnieniem jest również wpływ polimerów na proces hydratacji cementu. Jak podkreślają autorzy prac (Czarnecki, Łukowski, 2003; Van Gemert i in., 2005; Y. Wang, Liu, 2021), odpowiednie dobranie żywicy jest kluczowe dla zapewnienia niezakłóconego przebiegu sieciowania polimeru oraz hydratacji cementu, co jest szczególnie ważne w betonach typu post-mix.

Istnieje ryzyko, że obecność polimerów w świeżej mieszance betonowej może spowalniać procesy hydratacji cementu, co jest spowodowane blokowaniem dostępu wody do składników cementu przez utworzoną błonę polimerową (Su i in., 1991, 1991). W niektórych przypadkach polimery mogą wchodzić w reakcje z cementem, co również może zakłócać proces hydratacji. Te zjawiska, choć nie do końca poznane, mogą mieć zarówno pozytywne, jak i negatywne skutki dla struktury betonu (Sugama i in., 1989). Zgodnie z badaniami z pracy (Conrad, 1984), stosowanie żywic epoksydowych nie zakłóca procesu hydratacji cementu, a w zasadowym środowisku żeluz cementowego SCH żywice te nie ulegają zmydleniu.

Ogólnie uważa się, że hydroliza polimerów jest niekorzystna dla kompozytu polimerowo-cementowego, ponieważ prowadzi do zniszczenia struktury polimeru, a tym samym całego kompozytu (Czarnecki, Łukowski, 2003). Dlatego też dobór domieszek polimerowych powinien być poprzedzony szczegółowymi badaniami laboratoryjnymi, które pozwolą ocenić ich wpływ na strukturę i właściwości betonu.

W literaturze dotyczącej betonów polimerowo-cementowych (PCC) wykazano, że domieszki, takie jak upłynniające polikarboksylany oraz żywice syntetyczne, mają istotny wpływ na właściwości stwardniałego betonu. Szczególną uwagę poświęca się wpływowi rodzaju i ilości stosowanych preparatów na właściwości końcowe betonu (Czarnecki, Łukowski, 2003; Jun i in., 2003; Rossignolo, Agnesini, 2004). W przypadku domieszek polimerowych, kluczowe znaczenie ma utworzenie tzw. fazy ciągłej, która wprowadza szereg pozytywnych efektów, takich jak tworzenie ciągłej błony przenikającej matrycę cementową, modyfikacja defektów strukturalnych, zmiana morfologii kryształów w utwardzonym spoiwie cementowym oraz zmniejszenie ilości wody zarobowej, co prowadzi do obniżenia porowatości betonu (Czarnecki, Łukowski, 2003; Jun i in., 2003).

Jednak należy także uwzględnić pewne negatywne aspekty. Trwałość polimerów może być mniejsza niż wymagana trwałość betonu, a w niektórych przypadkach, np. w formulacjach post-mix, mogą występować zakłócenia w przebiegu procesów utwardzania polimeru oraz hydratacji cementu (Ohama i in., 1991; Sokołowska i in., 2013). Ważną rolę w betonach polimerowo-cementowych odgrywa również struktura porów powietrznych. Polimery, szczególnie w formie ciekłej, mogą powodować napowietrzenie mieszanki betonowej, co z kolei może wpłynąć na niepożądaną strukturę betonu. Stosowanie odpowiednio dobranych odpieniaczy pozwala jednak na znaczne

zmniejszenie liczby porów kapilarnych, co przekłada się na poprawę właściwości stwardniałego betonu (Ray i in., 1996).

Polimery wpływają również na proces formowania kryształów w spoiwie cementowym. Wykazano, że obecność polimerów prowadzi do zmniejszenia ilości wodorotlenku wapnia w porównaniu do niemodyfikowanych zaczynów cementowych, a powstające kryształy $\text{Ca}(\text{OH})_2$ są mniejsze, co poprawia adhezję między krystalicznymi produktami hydratacji (Gorninski i in., 2007). Z tego względu właściwości warstwy kontaktowej (strefy między zaczynem cementowym a kruszywem) w kompozytach PCC ulegają znacznej poprawie w porównaniu z betonem niemodyfikowanym (Jun i in., 2003; Ohama i in., 1991; Pacheco-Torgal, Jalali, 2009).

Ważnym efektem działania polimerów jest zdolność utworzonej ciągłej błony (Beeldens i in., 2001) do mostkowania mikropęknięć zarówno w matrycy cementowej, jak i w strefie kontaktowej, co ma istotne znaczenie dla zwiększenia trwałości betonu, zwłaszcza

w środowiskach agresywnych (Czarnecki, Łukowski, 2003). Wystąpienie tego efektu jest ściśle zależne od ilości aplikowanego polimeru. Zbyt mała jego ilość może prowadzić do degradacji niektórych cech betonu, głównie wytrzymałości na ściskanie (Czarnecki, Łukowski, 2008).

Polimery stosowane jako domieszki upłynniające, nawet w niewielkich ilościach (np. 0,5% masy spoiwa), prowadzą do wyraźnego zmniejszenia ilości wody zarobowej, co

w konsekwencji poprawia wytrzymałość betonu na ściskanie. Natomiast syntetyczne żywice, takie jak epoksydowe, poliuretanowe czy akrylowe, wykazują nie tylko silne działanie upłynniające, ale również poprawiają inne właściwości betonu, takie jak odporność na działanie środowisk kwaśnych, szczególnie w betonach impregnowanych polimerami (PIC) (Pacheco-Torgal, Jalali, 2009).

Jednym z głównych celów stosowania domieszek polimerowych jest poprawa właściwości barierowych betonu, czyli jego szczelności. Tworzenie ciągłej błony polimerowej, nieprzepuszczalnej dla agresywnych mediów, jest kluczowym elementem technologii betonów narażonych na agresję chemiczną (Czarnecki, Łukowski, 2003; Łukowski, 2000). Betony modyfikowane polimerami charakteryzują się lepszym rozkładem porów oraz częściowym ich wypełnieniem, co pozytywnie wpływa na właściwości betonu (Marusin, 1987). Pomimo tych zalet, kwestia długoterminowej odporności chemicznej polimerobetonu pozostaje nadal przedmiotem badań.

Jednym z obiecujących rozwiązań w tej dziedzinie jest zastosowanie wodorozcieńczalnych żywic epoksydowych w formule PCC post-mix. Wydłużony czas sieciowania tych żywic pozwala na harmonijną współpracę z procesami hydratacji cementu, co prowadzi do poprawy właściwości mechanicznych betonu (Agavrioloae i in., 2012). Nowoczesne wyroby chemii organicznej, szczególnie te o właściwościach antykorozyjnych, przyczyniają się do sukcesu kompozytów polimerowo-cementowych, które znajdują coraz szersze zastosowanie w budownictwie (Czarnecki, 2006; Łukowski, 2008; Rahman, Akhtarul Islam, 2022). Szczególnie obiecujące wyniki uzyskuje się przy zastosowaniu różnych rodzajów żywic epoksydowych, które, jak wykazano, mają znaczący potencjał w zwiększaniu trwałości betonu w środowiskach agresywnych (Aguilar i in., 2008; Alam i in., 2012; Ali i in., 2022; Christie III i in., 1981; He i in., 2020; Rahman, Akhtarul Islam, 2022; Viswanath, 2007; Y. Wang, Liu, 2021, 2021; Xiao i in., 2009; Xin i in., 2016, 2016; Zheng i in., 2019).

2.5. Żyvice epoksydowe wodorozcieńczalne

Żyvice epoksydowe, opracowane po raz pierwszy przez Castana w 1936 roku, powstają w wyniku reakcji bisfenolu A z epichlorohydryną. Produkt tej reakcji to lepkie ciecz, która po dodaniu utwardzaczy przekształca się w twardy materiał o strukturze usieciowanej. Kluczową cechą tych żywic jest obecność grup epoksydowych – pierścieni oksacyklopropanowych złożonych z dwóch atomów węgla i jednego atomu tlenu. Substancje te, zawierające co najmniej dwie grupy epoksydowe, wykazują zdolność do polimeryzacji, co prowadzi do powstania materiałów o wysokiej wytrzymałości mechanicznej (Brojer i in., 1982).

Od momentu opracowania żywic epoksydowych ich unikalne właściwości użytkowe zostały szybko zauważone, co zainicjowało intensywne badania nad ich dalszym rozwojem oraz różnorodnymi zastosowaniami w wielu sektorach przemysłu. Te wszechstronne materiały polimerowe, charakteryzujące się doskonałą adhezją do szerokiej gamy powierzchni, takich jak stal, beton, szkło, tworzywa sztuczne czy drewno, są powszechnie stosowane jako spoiwa, powłoki ochronne i materiały kompozytowe. Wysoka przyczepność wynika z ich zdolności do tworzenia trwałych wiązań chemicznych z podłożem, co czyni je idealnym rozwiązaniem w aplikacjach wymagających wysokiej odporności na odrywanie oraz przyczepność w różnych warunkach środowiskowych.

Utwardzone żywice epoksydowe wyróżniają się także doskonałymi właściwościami mechanicznymi, w tym wysoką wytrzymałością na ściskanie, rozciąganie i zginanie. Ich zdolność do przenoszenia znacznych obciążeń sprawia, że są powszechnie stosowane w przemyśle budowlanym do wzmocnienia konstrukcji oraz naprawy uszkodzonych elementów betonowych. W motoryzacji znajdują zastosowanie jako materiały konstrukcyjne oraz powłoki ochronne, chroniąc karoserie pojazdów przed korozją i uszkodzeniami mechanicznymi. W elektronice wykorzystuje się je do zabezpieczania komponentów przed wilgocią i zanieczyszczeniami, a także jako materiały izolacyjne, chroniące układy elektryczne przed uszkodzeniami mechanicznymi oraz termicznymi.

Odporność na czynniki atmosferyczne, chemiczne i biologiczne sprawia, że żywice epoksydowe są szeroko stosowane jako powłoki ochronne w przemyśle chemicznym, gdzie często wykorzystywane są do zabezpieczania powierzchni zbiorników magazynujących chemikalia oraz rurociągów przed działaniem agresywnych substancji. Ich wytrzymałość na ścieranie oraz długotrwałe oddziaływanie substancji chemicznych, takich jak kwasy i zasady, sprawia, że są również powszechnie stosowane w oczyszczalniach ścieków oraz w zakładach przemysłowych.

Mimo tych licznych zalet, żywice epoksydowe wykazują istotne ograniczenia związane z niską odpornością na promieniowanie UV, które prowadzi do powierzchniowej degradacji materiału. Długotrwałe narażenie na działanie światła słonecznego powoduje żółknięcie, pękanie oraz utratę właściwości mechanicznych, co znacząco ogranicza ich zastosowanie w warunkach zewnętrznych bez odpowiednich dodatków stabilizujących UV lub warstw ochronnych. W odpowiedzi na to wyzwanie prowadzone są liczne badania nad modyfikacją składu żywic epoksydowych poprzez dodatek stabilizatorów UV, takich jak pochłaniacze UV, inhibitory fotoutleniania czy modyfikatory organiczne, które mają na celu zwiększenie trwałości powłok epoksydowych w trudnych warunkach zewnętrznych.

Rozwój wodorozcieńczalnych żywic epoksydowych stanowi istotny krok naprzód w kontekście zrównoważonego rozwoju i redukcji negatywnego wpływu na środowisko. Dzięki zdolności do mieszania z wodą, te nowoczesne żywice umożliwiają tworzenie ekologicznych kompozytów i powłok o niskiej emisji lotnych związków organicznych (LZO). Pozwala to na ich stosowanie w miejscach o ograniczonej wentylacji, takich jak zakłady produkcyjne czy wnętrza budynków, gdzie tradycyjne rozpuszczalnikowe systemy powłokowe mogą powodować zagrożenie dla zdrowia pracowników.

Żywice epoksydowe wodorozcieńczalne, dzięki swojej kompatybilności z wodą, są coraz częściej wykorzystywane do tworzenia cementowo-epoksydowych kompozytów o podwyższonej odporności na korozję chemiczną, w tym korozję siarczanową i ługującą. Takie kompozyty znajdują zastosowanie w konstrukcjach narażonych na działanie agresywnych środowisk, takich jak oczyszczalnie ścieków, kanały burzowe, czy fundamenty budynków przemysłowych. Badania nad tymi materiałami koncentrują się na optymalizacji ich właściwości, takich jak wytrzymałość mechaniczna, szczelność oraz długotrwała odporność na działanie czynników chemicznych, co pozwala na ich zastosowanie w budownictwie oraz inżynierii materiałowej. Żywice epoksydowe weszły do powszechnego użytku w latach 50-tych XX wieku, co umożliwiło opracowanie nowych technologii produkcji, w tym wytwarzania laminatów epoksydowo-szklanych oraz masywnych odlewów epoksydowych. Rozpowszechnienie tych materiałów doprowadziło także do szerokiego zastosowania żywic epoksydowych w technologii powłok ochronnych. Rozwój technologii żywic epoksydowych jest ściśle związany z postępem w chemii organicznej, co umożliwiło dynamiczny wzrost liczby zastosowań tych materiałów. Już w końcu lat 30. XX wieku podejmowano próby wytwarzania polimerobetonów, w których żywica syntetyczna zastępowała tradycyjny cement jako materiał wiążący (Czarnecki, 2010). Wówczas jednak kompozyty te ograniczały się do zastosowań specjalistycznych. Przełom nastąpił wraz z rozwojem technologii żywic emulgowanych na bazie wody, co umożliwiło połączenie żywic epoksydowych z betonami cementowymi, zapoczątkowując badania nad cementowo-epoksydowymi kompozytami.

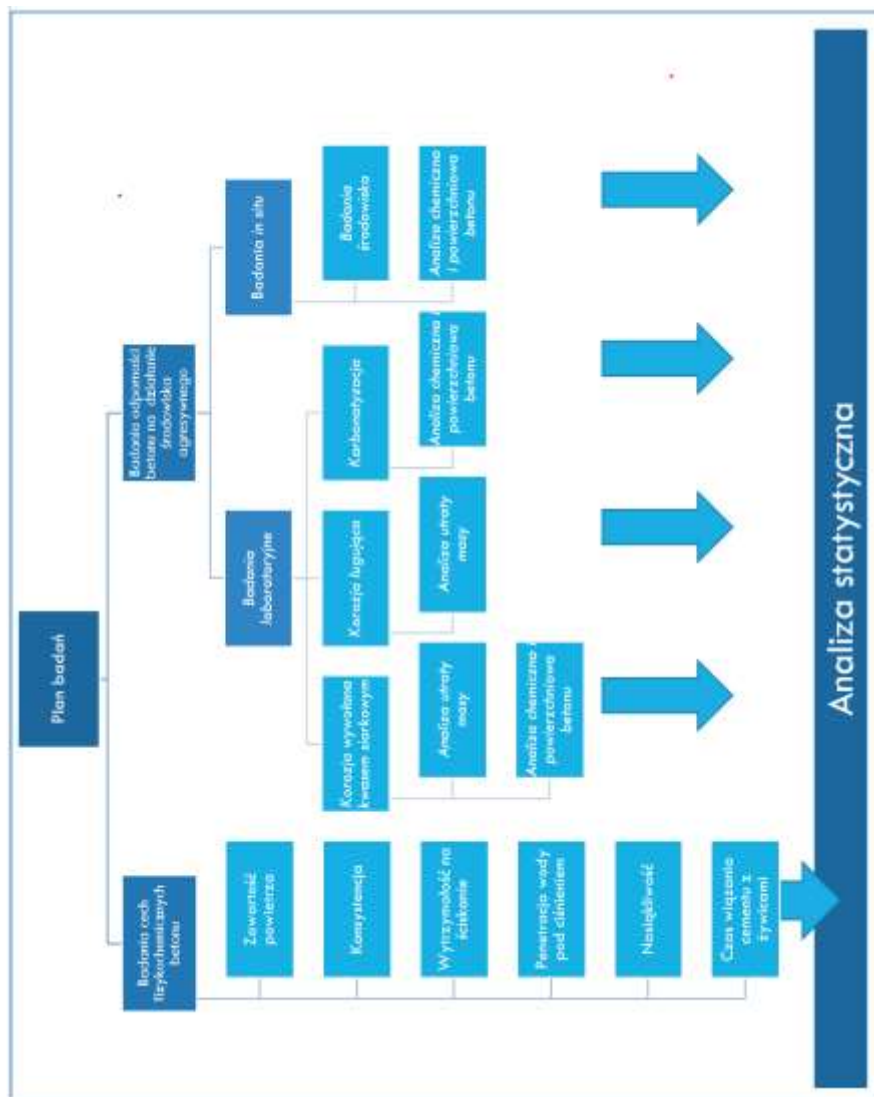
Ostatnie lata przyniosły znaczący postęp w technologii produkcji wodorozcieńczalnych żywic epoksydowych (waterborne epoxy resin). Rozwój tych materiałów przyczynił się do licznych publikacji naukowych oraz zgłoszeń patentowych, dotyczących zarówno ich chemii, jak i potencjalnych zastosowań (Gerlitz, 2004; Meng, Gao, 2006; Spsychaj i in., 2006). Literatura przedmiotu wskazuje na stale rozwijające się badania nad zastosowaniem żywic epoksydowych w połączeniu z materiałami cementowymi, co pozwala na uzyskanie kompozytów o zwiększonej odporności na korozję chemiczną, w tym korozję siarczanową i ługującą (Cook i in., 1999; Pang i in., 2018). Kompozyty cementowo-polimerowe, ze względu na swoje korzystne właściwości mechaniczne i odporność na działanie agresywnych środowisk, stanowią przedmiot badań, mających na celu optymalizację ich parametrów i zastosowań w inżynierii materiałowej.

Badania nad cementowo-epoksydowymi kompozytami otwierają nowe perspektywy w zakresie poprawy trwałości i odporności betonu na czynniki chemiczne. Współczesne badania koncentrują się na zrozumieniu mechanizmów polimeryzacji żywic epoksydowych w środowisku cementowym, a także na ocenie właściwości finalnych kompozytów, takich jak wytrzymałość mechaniczna, szczelność i odporność na korozję.

3. Część badawcza

3.1. Program badań

Potwierdzenie założonych w pracy tez wymagało przeprowadzenia szeregu prac badawczych. Badania podzielono na dwa główne nurty: badania laboratoryjne oraz badania *in situ*, przeprowadzane w rzeczywistych warunkach eksploatacyjnych. Szczegółowy plan badań zawiera ryc. 3.



Rycina 3. Schemat programu przeprowadzonych badań

3.1.1. Badania laboratoryjne

Przeprowadzone badania laboratoryjne miały na celu określić, czy dodanie do betonu wodorocieńczalnej żywicy epoksydowej może przyczynić się do zwiększenia jego odporności na działanie agresywnego kwasu siarkowego, korozję ługującą oraz karbonatyzację.

W przypadku badań długoterminowych (24 miesiące) związanych z odpornością betonu na działanie siarczanów, próbki umieszczono w zbiornikach wypełnionych roztworem kwasu siarkowego o pH = 2. Dla badań krótkoterminowych (6 miesięcy) beleczek cementowych o różnej zawartości żywicy, pH roztworu kwasu siarkowego było równe 1. Jednocześnie prowadzono badania długoterminowe oceniające odporność betonu na działanie korozji ługującej poprzez symulację działania płynącej wody na beton. Z uwagi na ograniczenia, co do możliwości zdobycia odpowiedniej żywicy w wymaganej ilości, na potrzeby tych badań wytworzono, poza próbkami świadkami o zerowej zawartości żywicy, próbki o 5% zawartości żywicy. Próbki te zostały wycięte z próbek 15x15x15 cm i miały wymiar 7x7x7 cm. Istotą tych badań było mierzenie utraty masy próbek. W badaniach długoterminowych próbki były wyciągane z zbiorników co 12 miesięcy, następnie suszone i ważone. Po czym próbki wracały do zbiorników i eksperyment był kontynuowany.

Tabela 3. Program badań laboratoryjnych

Rodzaj badań	Wykonane badania	Zawartość procentowa żywicy [%]	Ilość próbek
BADANIA CECH FIZYKOCHEMICZNYCH			
Korozja ługująca	Ubytek masy	0; 5	30x2=60
Wytrzymałość na ściskanie	Prasa hydrauliczna	0; 1; 3; 5; 7,5; 10; 15; 20	9x6=54
Czas wiązania cementu	Aparat Vicata	0; 1; 3; 5; 7,5; 10; 15; 20	9x3=27
Penetracja wody	Aparat do badania przenikalności wody pod ciśnieniem	0; 5; 7,5; 10; 15; 20	6x2=12
Nasiąkliwość	Zbiornik z wodą oraz suszarka	0; 5; 7,5; 10; 15; 20	6x3=18
Konsystencja	Stolik wstrząsowy i stożek Abramsa	0; 5; 7,5; 10; 15; 20	1x6=6
Zawartość powietrza	Aparat do badania zawartości powietrza w mieszance betonowej	0; 5; 7,5; 10; 15; 20	1x6=6
BADANIA LABORATORYJNE			
Kwas siarkowy-próbki betonowe	Ubytek masy	0; 5	36x2=72
Kwas siarkowy-beleczki	pH, zawartość siarczanów, SEM/EDS	0; 5; 10; 15; 20	3x6=18
Karbonatyzacja betonu	pH	0; 5; 7,5; 10; 15; 20	3x6=18

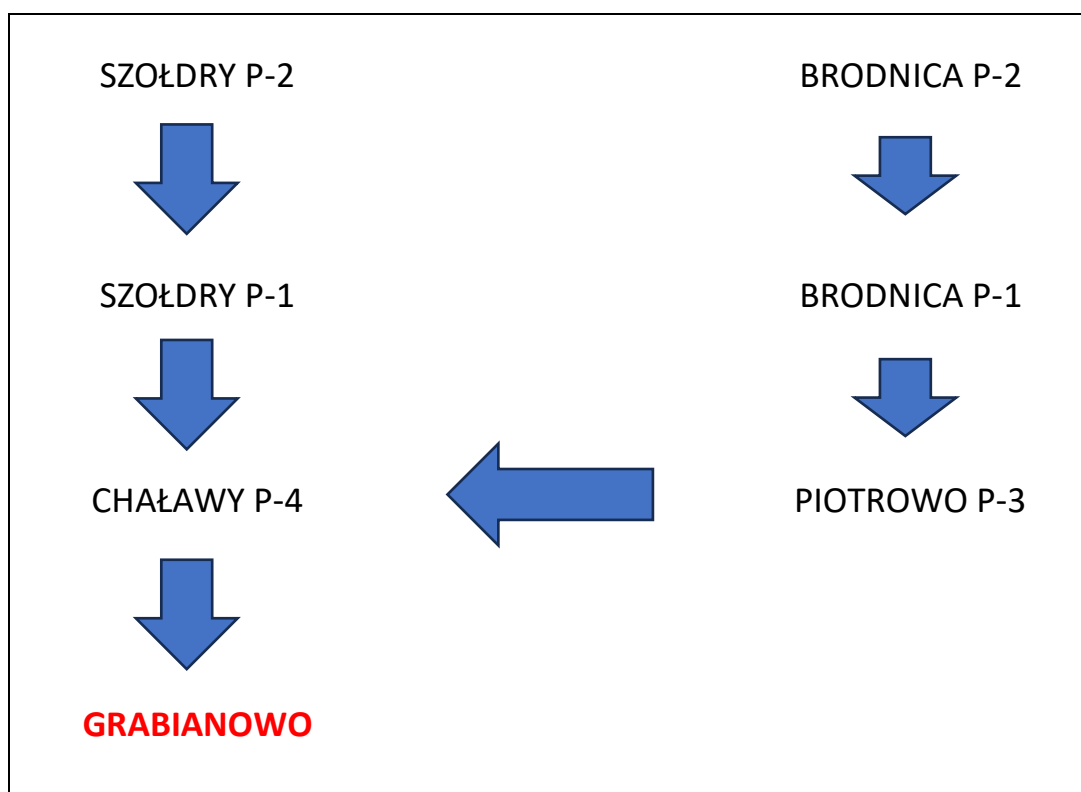
Przeprowadzono również badania związane z karbonatyzacją betonu. Próbki betonu zostały umieszczone w komorze karbonatyzacyjnej, gdzie były wystawione na

działanie atmosfery o podwyższonym stężeniu dwutlenku węgla oraz wilgotności względnej.

Program badań laboratoryjnych wraz z badaniami cech fizykochemicznych betonu przedstawiono w tabeli 3.

3.1.2. Badania *in situ*

Drugi nurt badań polegał na umieszczeniu próbek w zbiorniku przepompowni ścieków i miał charakter badań *in situ*. Zbiornik znajduje się w miejscowości Grabianowo, a jego lokalizację pokazano w załączniku nr 1. Jest on elementem sieci kanalizacyjnej, której właścicielem jest firma Śremskie Wodociągi sp. z o.o. Schematyczny układ sieci z nazwami przepompowni pokazano (za zgodą właściciela) na ryc. 4. Całkowita długość sieci prezentowanej na poniższym schemacie wynosi ok. 14 km



Rycina 4. Schematyczny układ sieci kanalizacyjnej doprowadzającej ścieki do zbiornika przepompowni ścieków w Grabianowie.

Silne stężenie agresywnych gazów w zbiorniku, szczególnie H_2S , było kryterium podstawowym w wyborze lokalizacji eksperymentu. W obiekcie badawczym zainstalowano System Monitorowania Gazów MSMR-16 (ryc. 5) firmy ALTER z dwoma głowicami pomiarowymi, który umożliwił ciągłe monitorowanie stężenia H_2S oraz CO_2 .

System Monitorowania Gazów MSMR-16



Głowica pomiarowa MGX-70



Rycina 5. Aparatura monitorująca stężenie H₂S i CO₂ w obiekcie badawczym

Stacja monitorująca MSMR-16 została zainstalowana, za zgodą właściciela obiektu,

w szafce sterującej przepompowni (ryc. 6). Ułatwiło to znacznie eksploatację systemu, przede wszystkim zapewnione było wymagane zasilanie oraz urządzenie było chronione systemami nadzoru spółki Śremskie Wodociągi.



Rycina 6. Lokalizacja stacji monitorowania gazów MSMR-16 w szafce sterującej przepompowni

Zdjęcia stanowiska badawczego zostały zawarte również w załączniku nr 1. System umożliwia rejestrację pomiaru w interwałach czasowych od 1 sekundy do 10 minut. Dane zapisywane są w pamięci urządzenia a ich transfer do innych aplikacji odbywa się poprzez pliki tekstowe. Urządzenie zostało skonfigurowane dla interwału 10 min i rejestrowało 144 pomiarów w ciągu doby. Tak duża liczba pomiarów zapewniła pełną kontrolę przebiegu eksperymentu i zapewniała dobrą jakość analiz statystycznych.

W literaturze nie udało się znaleźć opisu analogicznego stanowiska badawczego, które przeznaczone byłoby do badań korozji betonu. Urządzenie zarejestrowało dużą zmienność stężeń gazów agresywnych w ciągu doby wahającą się od 10 ppm do nawet 2800 ppm. Szersza analiza stężeń H₂S w czasie została przedstawiona w dalszej części pracy.

Dla realizacji eksperymentu, oprócz próbek kontrolnych, o zerowej zawartości żywicy, przygotowano warianty zawierające w swoim składzie 5%, 7,5%, 10%, 15% oraz 20% żywicy. Próbki miały wymiar 10x10x10cm. W zbiorniku umieszczono po sześć próbek, dla każdego wariantu, a kolejne sześć pozostawiono w laboratorium, w komorze wilgotnościowej, jako próbki referencyjne.

Próbki zostały podwieszane nad poziomem ścieków (ryc. 7) w obszarze, który charakteryzował się maksymalnym stężeniem siarkowodoru, będącego jednym z najbardziej agresywnych czynników działających na beton.



Rycina 7. Próbki betonowe w obiekcie badawczym w Grabianowie

Miarą eksperymentu były badania chemiczne, obrazowe oraz fizykochemiczne dotyczące oceny postępów korozji. Program badań in situ przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Program badań in situ

Wykonane badania	Zawartość procentowa żywicy [%]
Analiza środowiska - Monitoring H ₂ S	-
Badanie pH	0; 5; 7,5; 10; 15; 20
Analiza SEM oraz EDS	0; 5; 7,5; 10; 15; 20
Badania XRD	0; 5; 7,5; 10; 15; 20

W trakcie realizacji eksperymentu dochodziło niestety również do awarii sprzętu pomiarowego. Szczególnie narażone były głowice pomiarowe, które uległy zalaniu spływającą po przewodach komunikacyjnych i zasilających wodą. Spowodowało to prawie dwumiesięczną przerwę w monitorowaniu stanowiska badawczego, co związane było z procedurami zakupowymi nowych głowic. Zmieniono sposób mocowania głowic w zbiorniku i zabezpieczono je przed przypadkowym zalaniem odpowiednimi osłonami.

3.2. Materiały użyte do badań

3.2.1. Kruszywo

Jako kruszywo zastosowano mieszankę kruszyw otoczkowych pochodzących z podpoznańskich żwirowni "Dąbrowa" uzupełnionych w niewielkim stopniu (4%) dodatkami pylastymi pod postacią pyłu bazaltowego. Zastosowanie tego pyłu było spowodowane chęcią wprowadzenia krzywej przesiewu w obszar krzywych granicznych dla mieszanek do 16 mm. Dobierając składnik kruszywa kierowano się wskazaniem normy PN-EN 12620+A1 (kruszywa do betonu). Przedstawiona w tabeli 5 krzywa przesiewu pokazuje efekt dobrania poszczególnych frakcji. Badania kruszywa polegające na określeniu krzywej przesiewu zostały wykonane wg normy PN-EN 933-1 (*Badania geometrycznych właściwości kruszyw-oznaczanie składu ziarnowego. Metoda przesiewania.*) Poniżej prezentowana fotografia przedstawia laboratoryjny przesiewacz z kompletem sit (ryc. 8).

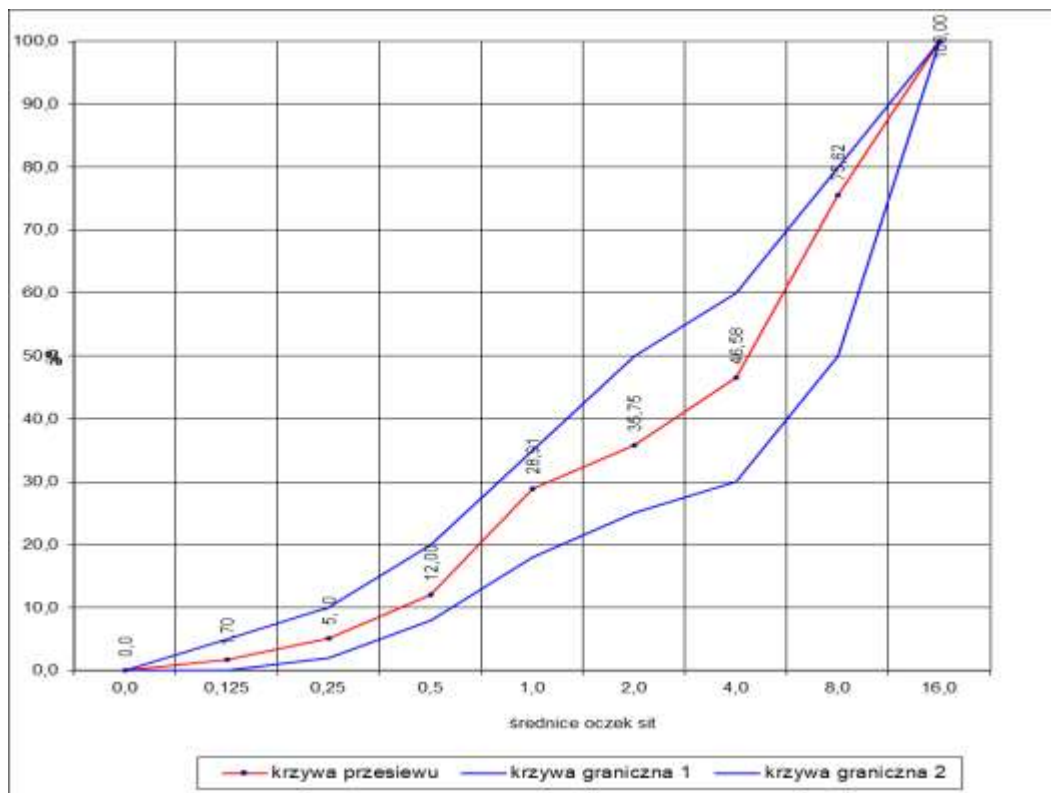


Rycina 8. Laboratoryjny przesiewacz wraz z kompletem sit

W tabeli 5 i rycinie 9 prezentowane są wyniki badań przydatności kruszywa do wykonywania mieszanek betonowych. Przyjęto założenie, że najlepszym składem kruszywowym będzie kruszywo z ziarnami o maksymalnym wymiarze 16 mm. Podobne kruszywa używa się w produkcji elementów infrastruktury kanalizacyjnej, takich jak kręgi do montażu studni rewizyjnych czy rury na ciągi kolektorowe o dużych średnicach.

Tabela 5. Krzywa przesiewu kruszywa $d_{\max}=16,0$ mm

Fracja [mm]	Pozostaje na sicie							Przechodzi przez sito	
	Otwór sita [mm]	Masa sita [g]	Próbka w gramach [brutto]			Średnio [g]	[%]	Otwór sita [mm]	Suma [%]
			I	II	III				
0,0-0,125		1376,1	1427,10	1427,00	1427,60	51,13	1,70	0,125	1,70
0,125-0,25	0,125	660,7	761,58	762,10	763,80	101,79	3,39	0,25	5,10
0,25-0,5	0,25	683,0	885,30	889,10	896,10	207,17	6,91	0,5	12,00
0,5-1,0	0,5	741,1	1251,50	1242,40	1251,20	507,27	16,91	1,0	28,91
1,0-2,0	1,0	813,5	1030,30	1009,00	1016,60	205,13	6,84	2,0	35,75
2,0-4,0	2,0	925,5	1255,40	1286,80	1208,60	324,77	10,8	4,0	46,58
4,0-8,0	4,0	857,0	1718,02	1710,60	1756,00	871,21	29,0	8,0	75,62
8,0-16,0	8,0	845,6	1573,30	1575,50	1582,60	731,53	24,4	16,0	100,00
S_{netto}			3000,00	3000,00	3000,00	3000,00	100,00		



Rycina 9. Krzywa przesiewu kruszywa

Krzywe graniczne dobrego uziarnienia pochodzą z wielu lat doświadczeń i można je znaleźć w normie PN-EN 206-12-A. W tym konkretnym przypadku kruszywo o założonym punkcie piaskowym 35% składało się z 29% piasku do 2 mm z 4% domieszką pyłu kwarcowego o maksymalnym wymiarze 0,125 mm, a następnie użyto 52% żwiru do 8 mm. Resztę, czyli 19%, stanowił żwir do 16 mm. Z uwagi na to, że w frakcjach żwirowych zawsze znajdują się resztkowe ilości frakcji piaskowych, finalny punkt piaskowy wyniósł 35,75%

3.2.2. Cement

Do badań zastosowano cement CEM I 42,5 R pochodzący z cementowni Heidelberg Materials Polska. Cementy tego rodzaju są bardziej wrażliwe na oddziaływanie czynników agresywnych, i właśnie ta cecha, z uwagi na ograniczony czas pracy, zdecydowała o zastosowaniu tego typu cement. Spodziewano się, że da się zarejestrować efekty oddziaływań w krótszym czasie.

Za pomocą mikroskopu SEM wyposażonego w detektor EDS wykonano analizę składu pierwiastkowego cementu. Wyniki przedstawiono w tabeli 6.

Tabela 6. Analiza EDS składu chemicznego cementu

Pierwiastek	Masa %
O	46,72
Ca	40,28
C	5,36
Si	2,97
Al	0,94
S	0,96
Fe	0,72
Mg	0,59
K	0,58
Cl	0,46
Ti	0,25
Na	0,17
Łącznie	100,00

Analizując skład pierwiastkowy cementu można stwierdzić, że jego głównym składnikiem jest wapień, tlen, krzem. W składzie, w mniejszych ilościach, można zauważyć również aluminium, siarkę, żelazo, magnez oraz potas.

W przypadku zawartości w składzie pierwiastków poniżej 0,5% uznaje się za mało znaczący, gdyż pojawienie się ich może wynikać, np. z błędu pomiarowego mikroskopu z EDS.

3.3. Badania cementu

Wykonano badania sprawdzające przydatność zakupionego cementu do wykonania betonów. Badania przeprowadzono wg normy PN-EN 196-1 (*Metody badania cementu. Część 1: Oznaczenie wytrzymałości*) oraz PN-EN 196-3 (*Metody badania cementu. Oznaczenie czasów wiązania i stałości objętości*). Badania polegały na wykonaniu pomiarów sprawdzających klasę wytrzymałości oraz zmierzono również czas początku wiązania cementu i sprawdzono jego ekspansywność.

3.3.1. Wytrzymałość na ściskanie beleczek cementowych

W celu zbadania klasy wytrzymałości cementu wykonano z zaprawy normowej łącznie w dwóch zarobach 6 próbek o wymiarach 4x4x16 cm. Próbki te wyjęto z form po 24 godzinach i umieszczono w kuwecie z wodą o temperaturze 20°C. Po 28 godzinach 3 próbki (ryc. 10) zostały wyjęte z wody przełamane na pół i ściśnięte. Te wyniki zostały zarejestrowane jako badania wczesne.



Rycina 10. Próbki 4x4x16 cm z zaprawy normowej

Pozostałe 3 próbki zostały zbadane w identyczny sposób lecz po 28 dniach przechowywania w wodzie. Badania na ściskanie wykonano w prasie Walter + Baig typ 107/3000A/J z zastosowaniem specjalnej nakładki spełniającej wymagania normowe (ryc. 11).



Rycina 11. Prasa Walter + Baig z nakładką do ściskania próbek z zaprawy normowej

Prasa ustawiona była na tempo przyrostu siły równe 2,2 kN/s. Wyniki wytrzymałości na ściskanie beleczek przedstawiono w tabeli 7. Ocena uzyskanych wyników została przeprowadzona wg normy PN-EN 197-1.

Tabela 7. Badania wytrzymałościowe beleczek cementowych

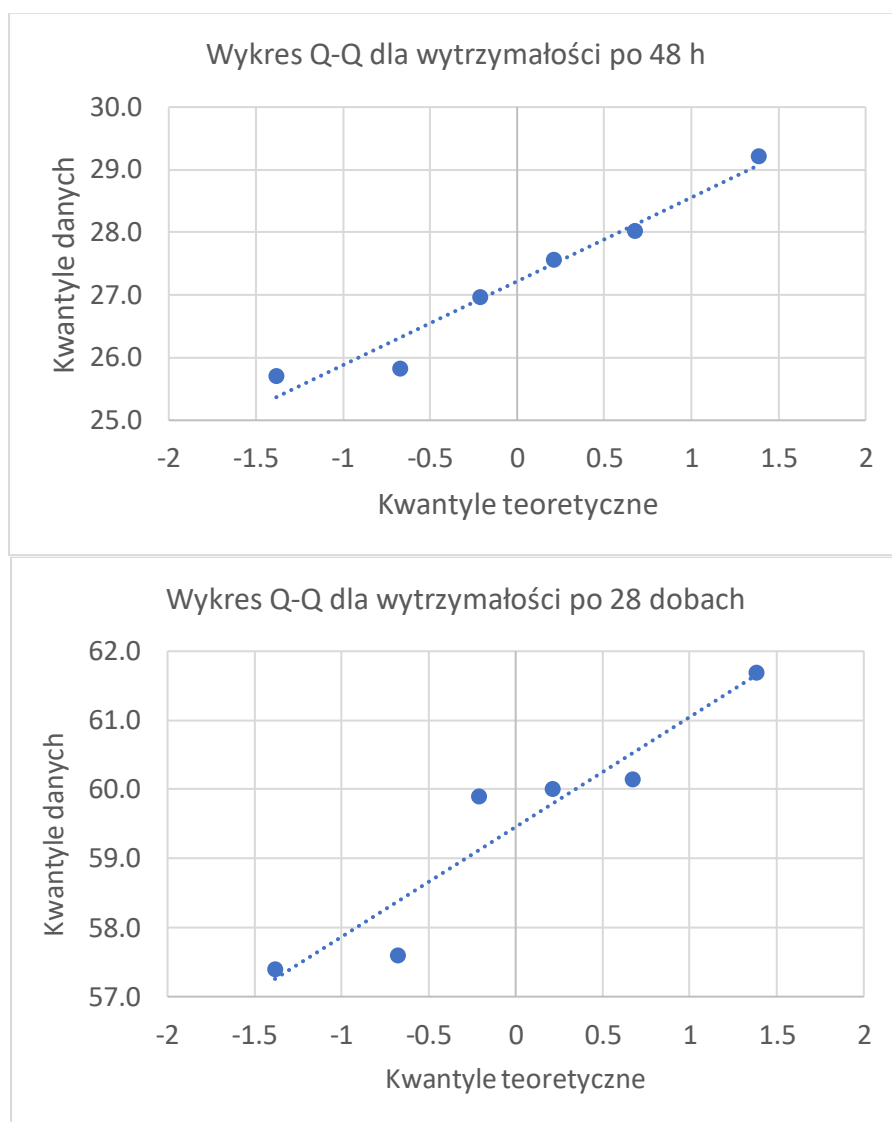
Lp	wyniki poszczególnych próbek [kN]	napężenie niszczące [Mpa]	wartość średnia [Mpa]	ocena
Badanie wczesne po 48 godzinach				
1	41,32	25,83	27,22	27,22 > 20,2 warunek spełniony
2	46,74	29,21		
3	44,85	28,03		
4	41,94	25,71		
5	43,14	26,96		
6	44,11	27,57		
Badanie po 28 dobach				
1	96,24	60,15	59,46	59,46 > 42,5 warunek spełniony
2	91,84	57,4		
3	92,16	57,6		
4	96,01	60		
5	95,84	59,9		
6	98,71	61,69		

Wykonano również analizy statystyczne, test Shapiro-Wilk'a oraz wykresy Q-Q, oceniające czy obydwie serie danych mają rozkład normalny. Wyniki przedstawiono w tabeli 8 oraz na ryc. 12. Dla obydwu serii otrzymane parametry oraz wykresy Q-Q silnie wspierają hipotezę zerową H_0 o rozkładzie normalnym danych.

Tabela 8. Parametry testu Shapiro-Wilk'a dla serii danych opisujących wytrzymałość belek cementowych po 48 godzinach i 28 dniach

Parametr	Po 48 h	Po 28 dobach
P-value	0.841	0.365
W	0.946	0.890
Średnia	27.218	59.457
Mediana	27.265	59.950
Odchylenie standardowe	1.343	1.652
Wsp. skośności	0.292	-0.225

Otrzymane wartości wytrzymałości na ściskanie po 24 godzinach oraz 28 dobach spełniają wymagania normowe dla cementów. Dodatkowo wykonana analiza statystyczna wykazała, że w trakcie badań nie wystąpił błąd systematyczny. Szerszy opis wykorzystanych metod statystycznych w tym testu Shapiro-Wilk i wykresów Q-Q można znaleźć się w punkcie 5.4.



Rycina 12. Wykresy Q-Q (kwantyl-kwanty) dla wytrzymałości belek cementowych

3.3.2. Badanie czasu wiązania cementu i stałości objętości

Badanie czasu wiązania i stałości objętości cementu prowadzono zgodnie z normą PN-EN 196-3. Badanie obejmowało pomiar czasu początku wiązania cementu, co pozwala na określenie momentu przejścia mieszaniny cementowej z fazy plastycznej do fazy wstępnie związanej. Równocześnie oceniano stałość objętości cementu, co jest kluczowym parametrem wpływającym na trwałość i stabilność struktur betonowych, zwłaszcza w warunkach ekspozycji na zmienne czynniki środowiskowe

3.3.2.1. Początek czasu wiązania

Określenie początku czasu wykonano aparatem Vickata. Pomiar polega na wykonaniu zaczynu składającego się z cementu oraz wody i doprowadzeniu zaczynu do konsystencji normowej, to znaczy takiej by boleć o średnicy 10 mm zamontowany na aparacie Vickata zatrzymał się 6 ± 1 mm głębokości. Następnie należy wymienić boleć na igłę o średnicy 1 mm i w odstępach czasowych, ok. 5 min wpuszczamy igłę do zaczynu. Osiągnięcie poziomu oddalenia igły od płytki, na której jest ułożony pierścień wynoszącego 4 ± 1 mm, oznacza zakończenie badania. Wynik porównujemy z wartościami podanymi w normie PN-EN 197-1.

Po wykonaniu badania uzyskano wynik początku wiązania wynoszący 240 min, co można uznać za warunek spełniony, gdyż minimalny czas, określony w normie wynosi 60 min.

3.3.2.2. Badanie stałości objętości wiązania cementu metodą pierścienia Le'Chatelier

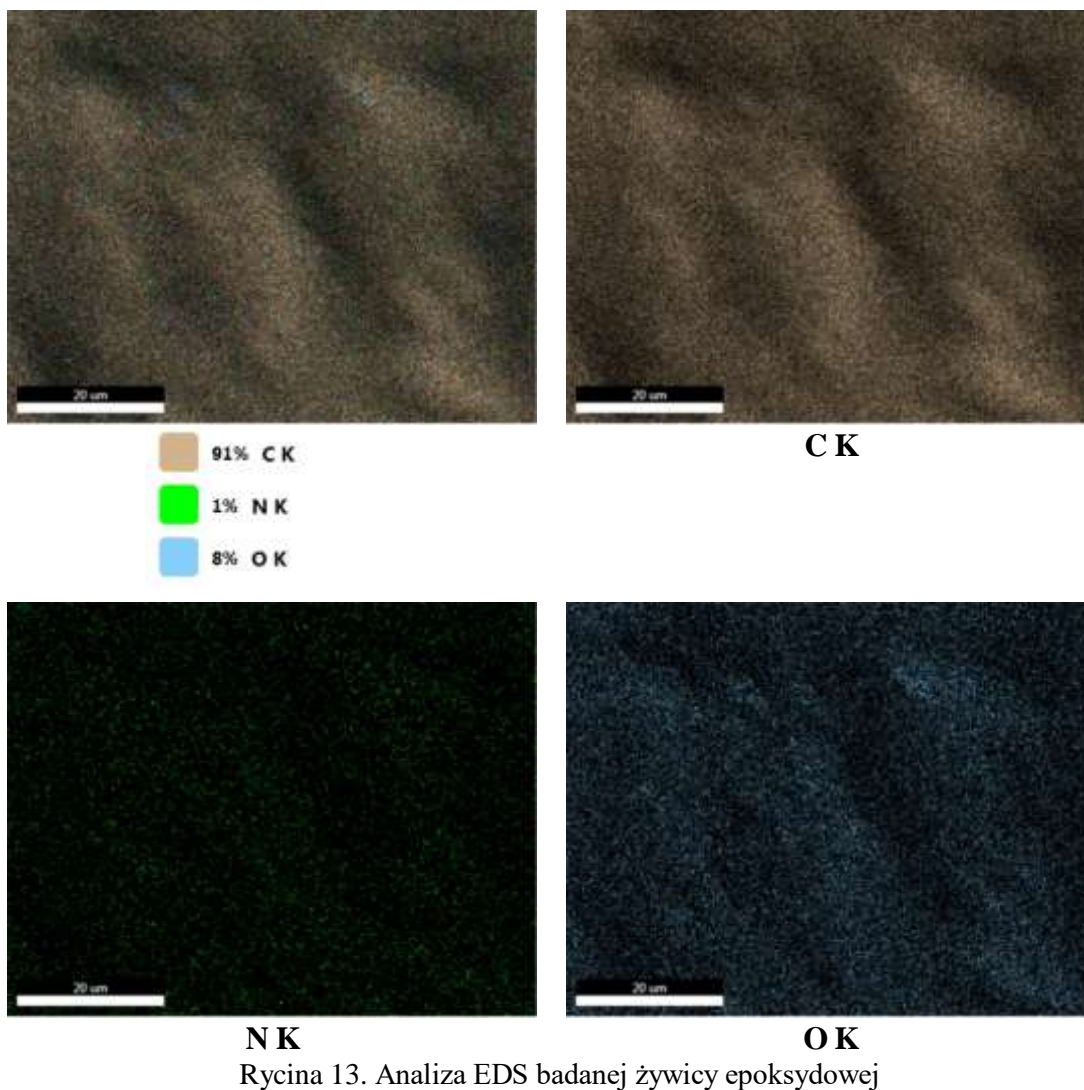
Badanie stałości objętości wiązania cementu odbywało się na zaczynie normowym takim samym jak do określania początku czasu wiązania. Pierścień wypełniono zaczynem po czym umieszczono go pomiędzy dwie płytki szklane i zmierzono suwmiarką rozstaw igieł przyrządu. Przyrząd umieszczono na 24h w komorze klimatycznej w temp. 20°C i 95 % wilgotności. Po tym czasie zmierzono rozstaw igieł i obliczono różnicę wartości pomiarów. Wynik porównujemy z wartościami podanymi w normie PN-EN 197-1.

Po wykonaniu badania nie stwierdzono, aby badany cement miał właściwości ekspansywne.

3.4. Domieszka pod postacią żywicy epoksydowej wodorozcieńczonej

Jako środka mającego spowodować zwiększenie odporności betonów na korozję siarczanową jak i korozję ługującą wybrano żywicę epoksydową. Jak wynika z analizy

licznych artykułów (Aggarwal i in., 2007; Dębska, Lichołai, 2018; Maherzi i in., 2020) można się spodziewać, że żywice epoksydowe cechują się dobrymi właściwościami jak chodzi o odporność na cały szereg agresywnych mediów. Tworzywa uzyskane ze spolimeryzowanych żywic epoksydowych są odporne między innymi na liczne kwasy w tym siarkowy. Czyni je więc potencjalnie atrakcyjnymi jako środki chroniące beton przed tym medium. Tworzywa te są również odporne na działanie wody. Również i ta cecha wydaje się warta rozpoznania jak chodzi o uodpornienie betonów poddawanych oddziaływaniu płynącej wody oraz wód opadowych. Żywice te jednak w swej pierwotnej formie nie nadawały się do implementacji w skład betonów cementowych ponieważ ich specyficzne właściwości hydrofobowe nie pozwalały na właściwą homogenizację z zwilżonymi składnikami mieszanek betonowych. Również znakomita część dostępnych na rynku, tzw. utwardzaczy wchodziła w reakcję z wodą i traciła swoje właściwości jako reagent utwardzający żywicę. Dopiero od niedawna na rynku pojawiły się produkowane przez liczne firmy branży chemicznej żywice epoksydowe wodorozcieńczalne. Na ogół są one produkowane jako żywice dwuskładnikowe. Osobno żywica bazowa i osobno utwardzacz. Oczywiście są ściśle określone stosunki wagowe w jakich należy mieszać składniki aby uzyskać właściwy wyrób. Głównym przeznaczeniem tych żywic było/jest ich wykorzystaniem pod postacią różnego rodzaju farb bądź środków do powierzchniowej iniekcji mokrych powierzchni betonowych. Zastosowanie tych środków jako domieszek do składu betonów nie było jeszcze szczegółowo badane. Na podstawie licznych konsultacji oraz badań wstępnych zdecydowano się wybrać żywicę epoksydową wodorozcieńczalną dwuskładnikową MASTER TOP 687 firmy BASF. Z wstępnych badań oraz z danych zaczerpniętych z karty technicznej wyrobu wynika, że w składzie komponentu jest 41% żywicy, natomiast resztę składu stanowi woda. Powoduje to, iż wyrób ten charakteryzuje się niską lepkością i łatwo łączy się z składnikami mieszanki betonowej. Badania EDS, których wyniki zobrazowano na ryc. 13, potwierdzają brak innych związków w składzie badanej żywicy. Istotnym problemem, jaki pojawia się podczas mieszania składników jest to, że żywica ta tworzy pianę silnie zwiększając zawartość powietrza w betonie, nawet do 15%. Czyni to takie mieszanki całkowicie nieprzydatnymi. Dopiero zastosowanie odpowiednio dobranych odpieniaczy pozwoliło rozwiązać ten problem.



Rycina 13. Analiza EDS badanej żywicy epoksydowej

4. Wykonanie i pielęgnacja elementów próbnych

W punkcie niniejszej rozprawy, zaprezentowane zostaną procedury związane zarówno z wykonaniem jak i pielęgnacją betonów cementowych. Pokazane zostaną składy wykonanych podczas badań mieszanek betonowych, a także użyte do wytworzenia próbek maszyny, czy też urządzenia.

4.1. Badania mieszanek betonowych oraz betonów wytworzonych w laboratorium.

Mieszanki zostały zaprojektowane przy pomocy specjalnie opracowanego programu opartego o metodę trzech równań uwzględniającego wodę zawartą w składzie żywicy, tak aby poszczególne składy różniące się ilością domieszki żywicy miały zawsze taki sam wskaźnik W/C.

Podstawowe założenia to: wskaźnik $W/C \leq 0,45$, ilość cementu 300 kg/m^3 , wymagana uzyskana klasa wytrzymałości betonu C35/45. Ponadto norma wymaga zastosowania cementu odpornego na siarczany typu SR/HSR. Jak już powyżej było sygnalizowane na potrzeby tej pracy zastosowano cement CEM I 42,5 R. Poniżej w tabelach 9÷14 podano składy różniące się ilością aplikowanej żywicy.

Tabela 9. Skład mieszanki referencyjnej bez dodatku żywicy na 1 m^3

Oznaczenie	Składnik	Ilość na 1 m^3 w kg
W-0	Kruszywo grube – żwir do 16 mm	1369,1
	Kruszywo drobne- piasek do 2 mm	492,9
	Cement	300
	Popiół lotny krzemionkowy	51,3
	Woda	181,2
	Żywica – Master-top 686	0
	Odpieniacz Vinapor	42,2

Tabela 10. Skład mieszanki na 1 m^3 z 5% dodatkiem żywicy

Oznaczenie	Składnik	Ilość na 1 m^3 w kg
W-5	Kruszywo grube – żwir do 16 mm	1369,1
	Kruszywo drobne- piasek do 2 mm	492,9
	Cement	300
	Popiół lotny krzemionkowy	51,3
	Woda	159,7
	Żywica – Master-top 686	36,6
	Odpieniacz Vinapor	42,2

Tabela 11. Skład mieszanki na 1 m^3 z 7,5% dodatkiem żywicy

Oznaczenie	Składnik	Ilość na 1 m^3 w kg
W-7,5	Kruszywo grube – żwir do 16 mm	1369,1
	Kruszywo drobne- piasek do 2 mm	492,9
	Cement	300
	Popiół lotny krzemionkowy	51,3
	Woda	148,9
	Żywica – Master-top 686	54,9
	Odpieniacz Vinapor	42,2

Tabela 12. Skład mieszanki na 1 m³ z 10% dodatkiem żywicy

Oznaczenie	Składnik	Ilość na 1 m ³ w kg
W-10	Kruszywo grube – żwir do 16 mm	1369,1
	Kruszywo drobne- piasek do 2 mm	492,9
	Cement	300
	Popiół lotny krzemionkowy	51,3
	Woda	138,1
	Żywica – Master-top 686	73,2
	Odpieniacz Vinapor	42,2

Tabela 13. Skład mieszanki na 1 m³ z 15% dodatkiem żywicy

Oznaczenie	Składnik	Ilość na 1 m ³ w kg
W-15	Kruszywo grube – żwir do 16 mm	1369,1
	Kruszywo drobne- piasek do 2 mm	492,9
	Cement	300
	Popiół lotny krzemionkowy	51,3
	Woda	116,5
	Żywica – Master-top 686	109,8
	Odpieniacz Vinapor	42,2

Tabela 14. Skład mieszanki na 20 m³ z 5% dodatkiem żywicy

Oznaczenie	Składnik	Ilość na 1 m ³ w kg
W-20	Kruszywo grube – żwir do 16 mm	1369,1
	Kruszywo drobne- piasek do 2 mm	492,9
	Cement	300
	Popiół lotny krzemionkowy	51,3
	Woda	94,9
	Żywica – Master-top 686	146,3
	Odpieniacz Vinapor	42,2

Na bazie opracowanych receptur wytworzono w laboratorium mieszanki próbne celem sprawdzenia ich cech reometrycznych oraz mechanicznych i fizycznych już stwardniałego betonu. Odmierzone składniki mieszanki były mieszane w mieszarce laboratoryjnej(ryc. 14) o wymuszonym sposobie mieszania przez okres 3 minut.



Rycina 14. Mieszarka laboratoryjna do betonu

Następnie mieszankę betonową umieszczano, w dwóch warstwach, w formach o wymiarach 150 x 150 x 150 mm, zagęszczając je każdorazowo na stoliku wibracyjnym przez okres 30 sek. Zatarte próbki zostały osłonięte folią przed nadmierną utratą wilgoci na okres 24h (ryc.15). Po tym czasie próbki rozformowano i poddano pielęgnacji opisananej w poniższym podpunkcie pracy.



Rycina 15. Przykładowa, zaformowana seria próbek o wymiarach 150x150x150 mm

4.1.1. Pielęgnacja betonu

Pielęgnacja betonu jest kluczowym etapem, który ma decydujący wpływ na końcowe właściwości mechaniczne oraz trwałość materiału. Proces ten zaczyna się zaraz po wylaniu mieszanki betonowej i polega na zapewnieniu odpowiednich warunków wilgotnościowych

i termicznych, które umożliwiają prawidłową hydratację cementu oraz, w przypadku betonów modyfikowanych, właściwe utwardzenie żywic polimerowych (Betioli i in., 2009).

Brak odpowiedniej pielęgnacji może prowadzić do niedostatecznego związania wody przez cement, co skutkuje powstaniem mikropęknięć i zwiększeniem porowatości betonu. Te mikropęknięcia stają się potencjalnymi miejscami wnikania wody oraz agresywnych substancji chemicznych, takich jak siarczki czy chlorki, które mogą przyspieszać proces korozji zbrojenia. W dłuższym okresie, takie defekty strukturalne mogą prowadzić do poważnych problemów z trwałością całej konstrukcji, skracając jej żywotność i zwiększając koszty eksploatacji (Z. H. Wang, 2014; Woyciechowski i in., 2023).

W przypadku betonów modyfikowanych polimerami (PCC), proces pielęgnacji wymaga szczególnej uwagi ze względu na specyficzne właściwości tych materiałów. Polimery wymagają suchych warunków do prawidłowego utwardzenia, co stoi w sprzeczności z tradycyjnym podejściem do pielęgnacji betonu, które polega na utrzymaniu odpowiedniego poziomu wilgotności w celu pełnej hydratacji cementu. Optymalne warunki pielęgnacji PCC to kompromis między początkowym okresem nawilżania a następującym po nim suchym utwardzaniem. Przedłużona pielęgnacja wilgotnościowa może zakłócić proces utwardzania polimerów, co negatywnie wpływa na końcowe właściwości mechaniczne betonu (R. Wang i in., 2016).

Niedostateczna pielęgnacja betonu modyfikowanego polimerami może prowadzić do problemów takich jak osłabienie wiązania między cementem, a polimerem, co zmniejsza jego wytrzymałość na ściskanie oraz odporność na działanie wody. W konsekwencji, beton staje się mniej trwały i bardziej podatny na uszkodzenia wynikające z długotrwałego narażenia na agresywne warunki środowiskowe.

Po licznych konsultacjach z ekspertami od aplikacji polimerów w betonach oraz analizach literatury zdecydowano:

Po pokonaniu próbek, przykryto je w formie folią, chroniąc je przed nadmierną utratą wilgoci na okres 24h.

Następnie na 5dni umieszczono próbki w wodzie wodociągowej

Po tym czasie na kolejne aż do 28dnia pielęgnacji, próbki zostawiono w laboratorium, utrzymując wilgotność na poziomie 50÷65%

5. Metodyka badań

Badania odporności betonów z żywicami epoksydowymi wodorozcieńczalnymi na oddziaływanie czynników korozyjnych takich jak kwas siarkowy oraz płynąca woda prowadzone były na dwóch poziomach. Pierwszy poziom obejmował badania prowadzone

w laboratorium. Program badań laboratoryjnych obejmował badania odporności na oddziaływanie kwasu siarkowego jako głównego sprawcę korozji siarczanowej elementów infrastruktury kanalizacyjnej oraz badania postępów wypłukiwania składników wiążących beton przez płynącą wodę lub przez wody opadowe. Te badania miały na celu symulację postępów korozji ługującej. Zrealizowane zostały również badania odporności na karbonatyzację.

Drugim poziomem badań było przeprowadzenie badań in situ. Badania te sprowadziły się do badań betonów na oddziaływanie warunków panujących wewnątrz instalacji kanalizacyjnej.

W poniższym punkcie przedstawiono metodykę badań związaną z określeniem podstawowych cech fizykochemicznych przygotowanych próbek betonowych jak i opis wykonywanych badań określających wpływ działania agresywnego kwasu siarkowego na właściwości betonu, badanego jak opisano powyżej, na dwóch poziomach: laboratoryjnym i in situ. W celu pomocy w interpretacji uzyskanych wyników badań, wszystkie badania ilościowe poddane zostały analizie statystycznej. Zastosowane metody statystyczne opisano w punkcie 5.4.

5.1. Badanie cech fizykochemicznych betonu

Beton, będący podstawowym materiałem stosowanych w budownictwie, ma szereg zastosowań, np. do budowy silosów, elementów prefabrykowanych, budynków mieszkalnych, elementów infrastruktury kanalizacyjnej. Dlatego też wykorzystuje się beton o różnym składzie i odpowiednio dobranych właściwościach fizykochemicznych, które go określają.

Dla zaprojektowanego betonu określono takie parametry jak gęstość, konsystencję świeżej mieszanki, zawartość powietrza, nasiąkliwość, wodoszczelność w postaci badania penetracji wody pod ciśnieniem. Dla stwardniałego betonu określono wytrzymałość na ściskanie, określono jego pH, wykonano analizę obrazową i rentgenowską próbek.

5.1.1. Badanie zawartości powietrza

Badania zawartości powietrza przeprowadzono metodą ciśnieniową, zgodnie z normą PN-EN 12350-7. Metoda ta polega, wg normy, na wprowadzeniu znanej objętości powietrza pod określonym ciśnieniem i połączeniu z nieznaną objętością powietrza zawartą w porach mieszanki umieszczonej w ściśle zamkniętym pojemniku. Wywołana w ten sposób zmiana ciśnienia jest przypisywana pierwotnej objętości powietrza w mieszance.



Rycina 16. Przyrząd do badania zawartości powietrza metodą ciśnieniową

Odczyt jest wyskalowany w % względnej zawartości powietrza w próbce mieszanki. Na ryc. 16 pokazano 8-litrowy przyrząd do badania zawartości powietrza w mieszance betonowej metodą ciśnieniową.

5.1.2. Badanie konsystencji

5.1.2.1. Metoda stożka opadowego

Badanie przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN 12350-2. Metoda polega na umieszczeniu mieszanki betonowej w zwilżonym stożku Abramsa o wymiarach: średnica

dolnej części stożka wynosi 20 cm, górnej części 10 cm, zaś wysokość stożka to 30 cm. Mieszanka układana jest w trzech warstwach. Każda z nich zagęszczana jest poprzez 25-krotne uderzenie w stalowym pręcie. Po podniesieniu stożka, zmierzona została wysokość opadu stożka, czyli różnica pomiędzy wysokością formy stożka Abramsa, a najwyższym punktem rozformowanej próbki mieszanki betonowej. Zakwalifikowanie do klasy konsystencji podano w tabeli 15.

5.1.2.2. Metoda stolika rozpliwowego

Badanie przeprowadzono zgodnie z PN-EN 12350-5. Metoda polega na umieszczeniu mieszanki betonowej w zwilżonym stożku Abramsa. Stożek musi być umieszczony na stalowej płycie przymocowanej do ramy za pomocą zawiasów (rycina 17).



Rycina 17. Stożek Abramsa umieszczony na stoliku wstrząsowym

Płytę można podnieść na wysokość 40 mm i opuścić. Mieszanka układana jest w trzech warstwach. Każda z nich zagęszczana jest poprzez 25-krotne uderzenie w stalowym pręcie.

Po podniesieniu stożka, płytę przyrządu podnosimy i upuszczamy 15 razy. Stożek powinien się rozplnąć i przyjąć mniej lub bardziej płaską formę. Mierząc średnicę rozplwu ustalamy klasę konsystencji. Zakwalifikowanie do klasy konsystencji tą metodą podano w tabeli 15.

Tabela 15. Klasy konsystencji wg metody opadu stożka i stolika rozplywowego

Klasa	Opad stożka [mm]	Średnica rozplywu [mm]
S1/F1	10 ÷ 40	≤340
S2/F2	50 ÷ 90	350 ÷ 410
S3/F3	100 ÷ 150	420 ÷ 480
S4/F4	160 ÷ 210	490 ÷ 550
S5/F5	≥ 220	560÷620

5.1.3. Wytrzymałość na ściskanie

W celu sprawdzenia cech fizycznych stwardniałego betonu wykonano próbki betonowe o wymiarach 150x150x150 mm oraz próbki o wymiarach 100x100x100 mm. Wszystkie próbki na następny dzień po wykonaniu zostały wyjęte z form i umieszczone w komorze klimatyzacyjnej w warunkach wymaganych normą PN-EN 12390-2. Po 28 dniach dojrzewania część próbek o wymiarach 150x150x150 została przeznaczona do dalszych badań korozyjnych natomiast część została przeznaczona do badań wytrzymałościowych .

6 próbek o wymiarach 150x150x150 mm z każdej serii zostało poddane badaniu na ściskanie zgodnie z PN-EN 12390-3 w maszynie wytrzymałościowej Walter+Baig (ryc. 18)

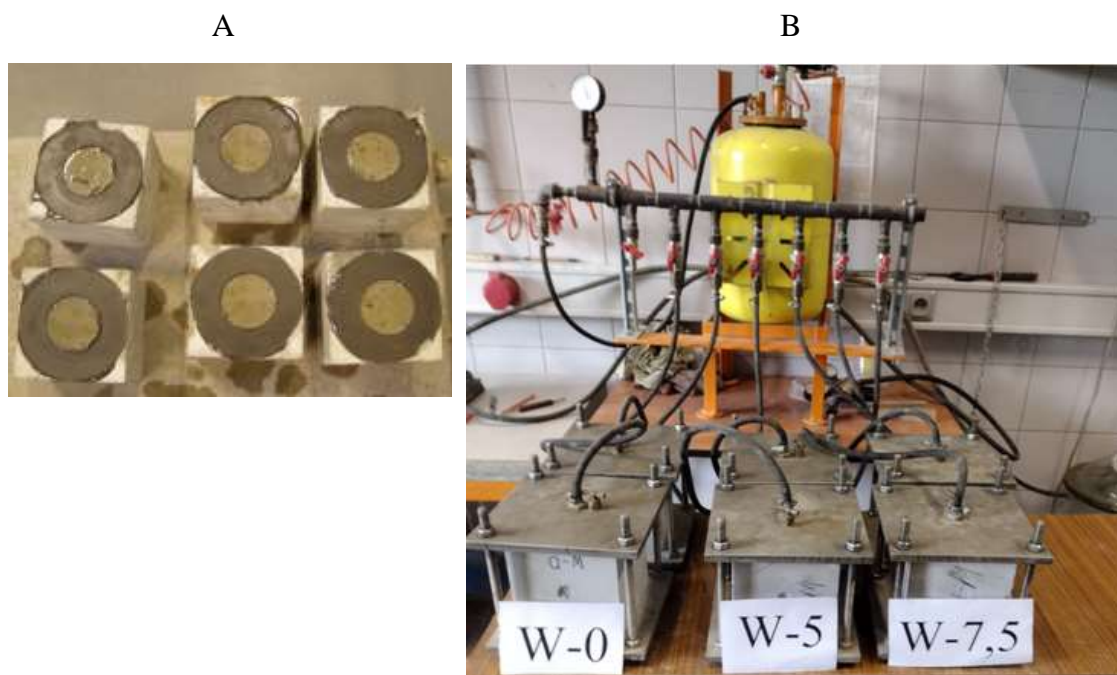


Rycina 18. Prasa wytrzymałościowa Walter+Baig

5.1.4. Badanie penetracji wody pod ciśnieniem

Badanie penetracji wody pod ciśnieniem wykonano zgodnie z PN-EN 12390-8. Badania przeprowadzono na próbkach sześciennych o wymiarach 150 x 150 x 150 mm. Próbkę umieszczono w aparacie w taki sposób, aby oddziaływanie wody zachodziło na powierzchni koła o średnicy 75 mm przez 72 godziny, przy stałym ciśnieniu wynoszącym 5 barów. Po upływie tego czasu próbki rozłupano w prasie. Widoczny ślad powstały na próbkach stanowił miarę badania. Do badań wytypowano po dwie próbki z każdej serii.

Próbki umieszczono w aparacie oraz zdjęcie stanowiska badawczego przedstawiono na ryc. 19.



Rycina 19. Stanowisko badawcze do pomiaru penetracji wody pod ciśnieniem, A- próbki z wykonanymi powierzchniami do zamontowania w aparacie; B – aparat wraz z zamontowanymi próbkami betonowymi

5.1.5. Badanie nasiąkliwości betonu

Badania nasiąkliwości betonu zostały przeprowadzone zgodnie z zaleceniami normy PN-88/B-06250 dotyczącej betonu zwykłego. Próbkę betonu o wymiarach 100x100x100 mm została umieszczona w kuwecie, a następnie zalana wodą do połowy ich wysokości (ryc. 20). Po upływie 24 godzin poziom wody został podniesiony o 10 mm powyżej górnej powierzchni próbek. Próbkę była ważona co 24 godziny, po uprzednim starannym osuszeniu ich powierzchni z nadmiaru wody. Proces ważenia i moczenia był kontynuowany do momentu osiągnięcia stałej masy próbek, co oznaczało zakończenie absorpcji wody przez beton.

Nasiąkliwości betonu n_w oblicza się zgodnie z następującym wzorem:

$$n_w = \frac{(G_2 - G_1)}{G_1} \cdot 100 \quad (3)$$

gdzie:

G_1 - średnia masa próbek suchych [g],

G_2 - średnia masa próbek nasyconych wodą [g].



Rycina 20. Próbkki betonowe 100x100x100mm w trakcie nasączenia wodą

W naszym przypadku badanie ma charakter uzupełniający i ma na celu potwierdzenie, że dodatek żywicy zmniejsza wypełnianie się struktury betonu wodą w porównaniu do betonu bez domieszki żywicy. Zakłada się, że beton z dodatkiem żywicy będzie charakteryzował się mniejszą nasiąkliwością, co wskazywałoby na zwiększoną odporność na absorpcję wody w agresywnych środowiskach.

5.1.6. Badanie czasu wiązania cementu z żywicą epoksydową

W celu analizy wpływu dodatku wodorozcieńczalnej żywicy epoksydowej na czas wiązania zaczynu cementowego, przeprowadzono badania zgodnie z procedurami opisanymi w normie PN-EN 196-3. Pomiary nasiąkliwości zostały przeprowadzone przy użyciu automatycznego aparatu Vicatronic o kodzie E044M (ryc. 21), produkowanego przez firmę MATEST. Urządzenie to zapewnia precyzyjne monitorowanie i kontrolę parametrów wiązania oraz twardnienia cementu, co pozwala na dokładną analizę właściwości próbek zawierających żywicę epoksydową.



Rycina 21. Automatyczny aparat Vicat'a

Przygotowanie zaczynu cementowego o odpowiedniej konsystencji normowej rozpoczęto od przeprowadzenia prób zanurzenia bolca na płytce szklanej. Na wadze laboratoryjnej odważono 500 g cementu oraz różne ilości wody, aby ustalić odpowiednią ilość wody potrzebną do uzyskania właściwej konsystencji zaczynu. Badania powtarzano, aż do momentu, gdy odstęp między bolcem a płytką wyniósł 6 mm, co wskazywało na uzyskanie odpowiedniej konsystencji. W badaniach opisanych w tej pracy odpowiednia ilość wody wyniosła 137 g.

Zaczyn cementowy przygotowano mechanicznie, korzystając z automatycznego mieszalnika do zapraw. Woda z rozpuszczoną żywicą epoksydową została wlana do miski mieszalnika, po czym dodano cement. Proces mieszania rozpoczęto od 90-sekundowej pracy mieszarki na małych obrotach. Po tym czasie zaczyn z bocznych ścianek miski został zebrany, a następnie mieszarka została ponownie uruchomiona na kolejne 90 sekund w trybie małych obrotów.

Do przeprowadzenia badania, świeżo przygotowany zaczyn cementowy wlewano do pierścienia Vicata, który był umieszczony na lekko natłuszczonej szklanej płytce. Następnie mieszankę badano przy użyciu aparatu „Vicatron”. Urządzenie to automatycznie rejestrowało odległości między końcem igły a szklaną płytką oraz czasy pomiędzy kolejnymi zanurzeniami igły.

Wyniki uzyskane z urządzenia umożliwiły przeprowadzenie analizy czasu początku wiązania zaczynu cementowego. Początek wiązania zdefiniowano jako czas od zmieszania cementu z wodą (czas zerowy) do momentu, w którym odległość końca igły od płytki wyniosła około 4 mm.

5.2. Badania odporności betonu na działanie środowiska agresywnego

5.2.1. Badania laboratoryjne korozji wywołanej kwasem siarkowym

Celem przeprowadzonych badań było potwierdzenie skuteczności żywic epoksydowych jako środka ograniczającego postępy korozji siarczanowej.

Badania podzielono na dwa etapy:

- I. **Badania długoterminowe** (2 lata), które objęły dwa warianty próbek betonowych o dużej liczebności (36 próbek na wariant).
- II. **Badania krótkoterminowe**, obejmujące pięć wariantów zapraw normowych domieszkowanych żywicą epoksydową, gdzie każda seria składała się z dwóch próbek.

W obu etapach monitorowano postęp korozji poprzez pomiar ubytku masy próbek. Procedura polegała na wysuszeniu próbek, starannym oczyszczeniu ich ze skorodowanej warstwy zaprawy, a następnie dokładnym zważeniu próbek w celu oceny ubytków masy. Wyniki analizowano w kontekście wpływu różnych stężeń żywicy epoksydowej na ograniczenie korozji.

Etap I: Badania długoterminowe

Badania polegały na umieszczeniu próbek betonowych o wymiarach 7x7x7 cm wyciętych z próbek 15x15x15 cm. Przyjęcie takiego wymiaru próbek spowodowane było ograniczeniami przestrzeni jaką dysponowało laboratorium. Również z tego samego powodu badania ograniczono do dwóch wariantów betonów. Do badań wytypowano próbki z betonu referencyjnego (oznaczonego symbolem W-0) bez udziału domieszki oraz próbki z 5 procentowym udziałem żywicy (oznaczonego symbolem W-5). Domieszka 5% żywicy do masy cementu jest maksymalną ilością środka mogącego spełniać formę stosowania jako domieszka zgonie z PN-EN 934-2 (Domieszki do betonu-definicje). Dla każdego wariantu wykonano 36 sztuk próbek.

Próbki zostały ułożone w zbiornikach w dwóch warstwach osobno próbki referencyjne W-0 i osobno próbki z zawartością żywicy W-5. Zbiorniki zostały wypełnione roztworem wodnym kwasu siarkowego o pH = 2. Taką kwasowość zalecają liczni autorzy prac między innymi (Ściślewski, 1999). Roztwór ten był okresowo (raz na tydzień) kontrolowany i w razie konieczności wymieniany. Miarą postępów korozji było monitorowanie zmian (ubytków) masy próbek. Polegało to na okresowym wyciąganiu próbek z roztworu, suszeniu ich do stałej masy i szrotkowaniu mającemu usunąć luźne

produkty korozji. Po czym próbki były ważone. Po zakończeniu ważenia próbki wracały do zbiornika.

Założono, że po roku zostanie wykonany pierwszy pomiar ubytku masy, a po dwóch latach – drugi. Zarówno liczebność próbek jak i czas realizacji eksperymentu powinien wykluczyć wystąpienie efektu przypadkowego, który mógłby prowadzić do niewłaściwych wniosków.

Etap II: Badania krótkoterminowe

W etapie drugim, po zakończeniu badań długoterminowych, przeprowadzono badania krótkoterminowe, które trwały 6 miesięcy i obejmowały pięć wariantów beleczek z zapraw cementowych z dodatkiem żywicy epoksydowej:

- W-0: próbki bez dodatku żywicy,
- W-5: próbki z 5% zawartością żywicy,
- W-10: próbki z 10% zawartością żywicy,
- W-20: próbki z 20% zawartością żywicy.

Wybór zapraw normowych domieszkowanych żywicą epoksydową zamiast próbek betonowych wynikał z założenia, że dla zapraw proces korozji ten będzie przebiegał szybciej. Uzyskane w relatywnie krótkim czasie wyniki umożliwią obiektywną ocenę wpływu procentowej zawartości żywicy na przebieg procesu korozji.

Po upływie 6 miesięcy wykonano pomiar ubytku masy, a także przeprowadzono analizy chemiczne i powierzchniowe próbek. Celem tych analiz było ilościowe i jakościowe określenie wpływu zawartości procentowej żywicy epoksydowej na postępy korozji siarczanowej.

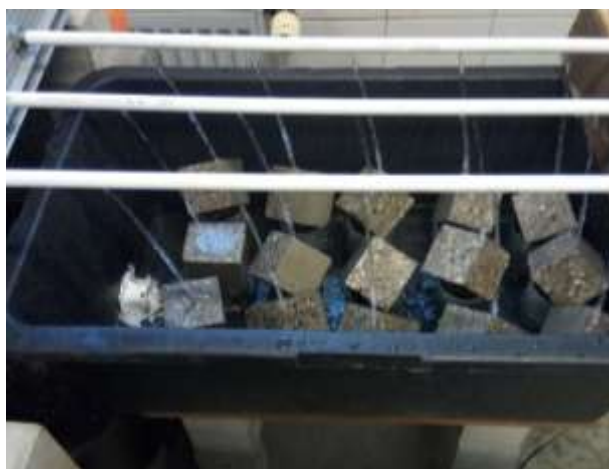
Obydwa etapy badań dostarczyły wartościowych danych, które mogą posłużyć do dalszego optymalizowania składu mieszanek cementowych wzmocnianych żywicą epoksydową, szczególnie w kontekście zastosowań w środowiskach narażonych na działanie korozji siarczanowej.

5.2.2. Badanie wymywalności – korozja ługująca

Nieosłonięte powierzchnie betonowe elementów budowli hydrotechnicznych są szczególnie narażone na degradację spowodowaną korozją ługującą.

Przeprowadzono eksperyment długoterminowy (2 lata), mający na celu ocenę odporności badanych betonów na działanie płynącej wody lub wody opadowej, które mogą powodować korozję ługującą.

Do badań wybrano próbki referencyjne, bez dodatku żywicy (oznaczone symbolem W-0), oraz próbki z 5% domieszką żywicy (oznaczone symbolem W-5). Wykonano po 30 sztuk próbek dla każdego wariantu. Badania polegały na umieszczeniu próbek w zbiornikach w jednej warstwie, nad którymi zamontowano rury z tworzywa z wywierconymi otworami, przez które, 24 godziny na dobę, przepływała woda pompowana ze zbiornika zbiorczego (ryc. 22). Używano wody destylowanej wzbogaconej CO₂, co podniosło jej kwasowość do poziomu pH 6,2, odpowiadającego pH wody deszczowej. Woda była stale kontrolowana i wymieniana co najmniej raz w tygodniu.



Rycina 22. Zbiornik rozpraszający wodę

Miarą postępów korozji było monitorowanie zmian (ubytków) masy próbek. Polegało to na okresowym wyciąganiu próbek, suszeniu ich do stałej masy i szcztkowaniu mającemu usunąć luźne produkty korozji. Po czym próbki były ważone. Po zakończeniu ważenia próbki wracały do zbiornika. Założono, że po roku zostanie wykonany pierwszy pomiar ubytku masy, a po dwóch latach – drugi. Zarówno liczebność próbek jak i czas realizacji eksperymentu powinien wykluczyć wystąpienie efektu przypadkowego, który mógłby prowadzić do niewłaściwych wniosków

5.2.2.1. Karbonatyzacja betonu

Karbonatyzacja jest jednym z kluczowych procesów degradacyjnych, na które narażony jest beton. Proces ten polega na reakcji dwutlenku węgla (CO₂) z produktami hydratacji cementu, głównie z wodorotlenkiem wapnia (portlandytem) oraz fazą C-S-H (krzemianem wapnia). W wyniku tych reakcji powstaje węglan wapnia (kalcyt) oraz wateryt, co prowadzi do obniżenia pH betonu z poziomu około 12,6÷13,0 do wartości w przedziale 9÷11. Obniżenie pH w porach betonu jest szczególnie niebezpieczne dla konstrukcji żelbetowych, ponieważ prowadzi do zaniku ochronnej warstwy pasywacyjnej

na powierzchni stali zbrojeniowej, co w obecności wilgoci i tlenu może skutkować korozją zbrojenia. Karbonatyzacja zaczyna się od powierzchni betonu, mającej bezpośredni kontakt z atmosferą, i postępuje stopniowo w głąb matrycy cementowej. Proces ten jest szczególnie intensywny w warunkach podwyższonego stężenia CO₂, jak ma to miejsce w silnie zurbanizowanych obszarach, gdzie stężenie dwutlenku węgla może być nawet kilkakrotnie wyższe niż w atmosferze. Z biegiem czasu szybkość karbonatyzacji maleje, ponieważ CO₂ musi dyfundować przez już skarbonatyzowaną warstwę powierzchniową, co jest utrudnione z powodu zwiększenia szczelności betonu przez powstały kalcyt.

Aby ocenić wpływ dodatku żywic epoksydowych na oddziaływanie dwutlenku węgla, przeprowadzono badania uzupełniające na próbkach betonowych w formie beleczek o wymiarach 40x40x160 mm. Beleczki referencyjne wykonano z zaprawy normowej, której podstawowy skład obejmował:

- Piasek normowy: 1350 g
- Cement CEM I 42,5 R: 450 g
- Woda: 225 g

Dodatkowo, przygotowano beleczki z zapraw domieszkowanych żywicą epoksydową wodorocieńczalną Master Top 686W w ilościach 5%, 10% oraz 20% utrzymując stały stosunek W/C. Po 28 dniach dojrzewania w wodzie próbki umieszczono w eksykatorze, do którego wprowadzono dwutlenek węgla z butli, po czym szczelnie zamknięto (ryc. 23). Po 6 miesiącach ekspozycji, próbki wyjęto i rozcięto, sprawdzono jak zmienia się pH próbki, wykonano analizę obrazową SEM, pierwiaskową EDS oraz krystaliczną XRD.



Rycina 23. Eksykator z umieszczonymi wewnątrz próbkami

5.2.3. Badania in situ

Badania dotyczące oceny wpływu agresywnego środowiska na korozję siarczanową betonu przeprowadzono po uzyskaniu odpowiednich zgód od operatorów obiektów infrastruktury kanalizacyjnej. Dzięki ich współpracy możliwe było wytypowanie obiektu, charakteryzującego się wyjątkowo wysokim stężeniem gazów, które stanowią główne czynniki inicjujące procesy korozji biologicznej, takie jak korozja siarczanowa. W szczególności dotyczy to gazów takich jak siarkowodór H_2S , który jest silnie toksyczny, oraz dwutlenek węgla CO_2 . Chociaż CO_2 wykazuje mniejszą agresywność chemiczną, odgrywa istotną rolę w procesie karbonatyzacji betonu, który przyczynia się do jego degradacji.

Jak opisano w pkt.3.1.2 próbki zostały zawieszono w zbiorniku przepompowni ścieków, na okres 6 miesięcy w obszarze o maksymalnym stężeniu gazów, jednak bez kontaktu z płynącymi ściekami. Próbki zostały dokładnie zważone przed ich umieszczeniem w zbiorniku.

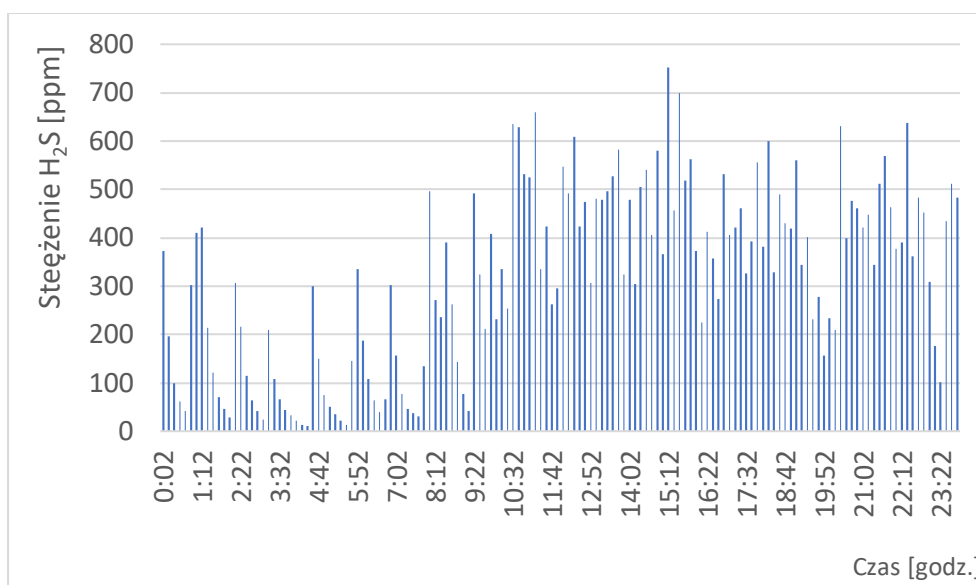
Betony zawierały różne ilości wodorocieńczalnej żywicy epoksydowej: 0%; 5%; 7,5%; 10%; 15% oraz 20%. Próbki przygotowano w formie sześciątów o wymiarach 10x10x10 cm.

Równolegle, w warunkach laboratoryjnych, przechowywano próbki referencyjne w komorze klimatycznej, w której nie były one narażone na działanie agresywnych gazów, co pozwoliło na ich wykorzystanie jako wzorca. Głównym celem badań była ocena postępującej korozji na podstawie zmian wewnętrznej struktury próbek przy użyciu kompleksowych metod analitycznych. Badania te obejmowały m.in. pomiary pH, które umożliwiły ocenę głębokości wnikania korozji, oraz szczegółowe analizy strukturalne i chemiczne, pozwalające na zidentyfikowanie procesów degradacji zachodzących w materiale. Uzyskane wyniki pozwoliły na dokładne scharakteryzowanie stopnia i rodzaju uszkodzeń betonu, co umożliwiło zrozumienie wpływu agresywnych warunków na trwałość i integralność strukturalną próbek.

5.2.3.1. Analiza zmienności stężeń siarkowodoru w obiekcie badawczym

Pomiar stężenia H_2S w obiekcie badawczym z wykorzystaniem aparatury MSMR-16 umożliwił uzyskanie obszernego zbioru danych o zmienności tego parametru w okresie realizacji eksperymentu badawczego od 13.10.2022 do 13.08.2024 roku.

Aparatura pomiarowa rejestrowała stężenie siarkowodoru w interwale czasowym 10 min. W ciągu doby rejestrowano 144 pomiary stężeń, które opisują zmienność tego parametru w czasie. Przykładowy dobowy rozkład stężeń H_2S (pomiary rejestrowane w dniu 14.10.2022) pokazano na ryc. 24. Widoczna jest bardzo duża zmienność stężeń w czasie, ich wartości zmieniają się od 11 do 752 ppm. Średnia dobowa w tym dniu wyniosła 317 ppm. Jednocześnie zauważyć można skokowe wzrosty i spadki stężeń, co jest efektem cyklicznego sterowania pompami dostarczającymi ścieki do zbiornika. Relatywnie szybkie spadki stężeń wskazują również na poprawne zaprojektowanie i działanie systemu wentylacyjnego obiektu.



Rycina 24. Rozkład dobowy stężeń H_2S w obiekcie badawczym zarejestrowany w dniu 14.10.2022

Analizę zmienności dla całego okresu badawczego przeprowadzono bazując na wartościach średnich dobowych i maksymalnych, których zestawienie zawiera tabela 16 oraz tabela 17.

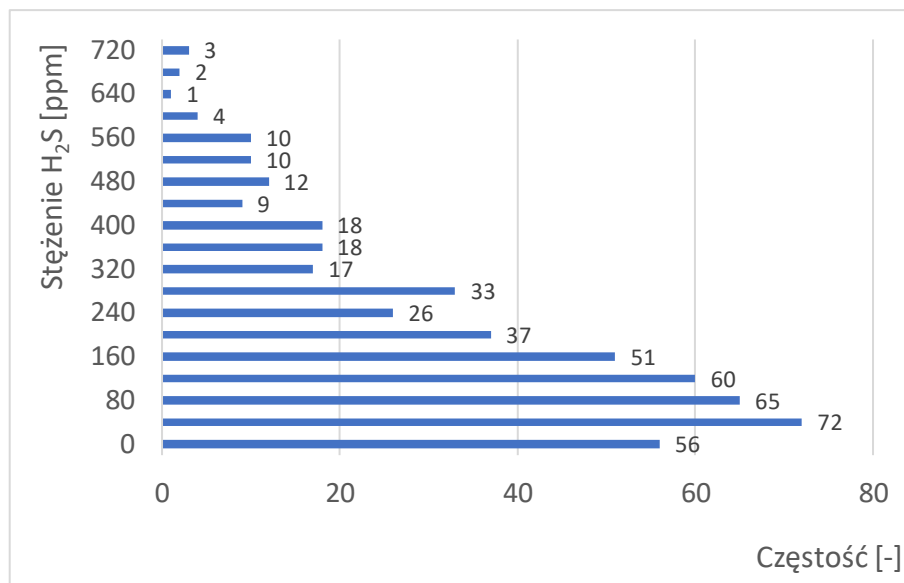
Dla danych przedstawionych w tabeli 1 przeprowadzono analizę częstości występowania wartości stężenia w zakresie od 0 do 720 ppm, z podziałem na przedziały co 40 ppm, co ilustruje ryc. 25. Najczęściej występowały stężenia o wartościach w przedziale od 40 do 80 ppm (stężenie najdłużej trwające). Łączny czas trwania stężeń w tym zakresie wyniósł 72 dni. Analizując dane z wykresu częstości można zauważyć, że wartości o większym stężeniu niż stężenie najdłużej trwające występują częściej niż stężenia o wartości mniejszej. Dla celów analizy wykonano wykres sum czasów trwania stężeń łącznie z wyższymi i niższymi, które dobrze charakteryzują zmienność stężeń w obiekcie badawczym. Wykresy krzywych sumowych przedstawiono na ryc. 26.

Tabela 16. Zestawienie średnich dobowych i miesięcznych stężeń H₂S w studni badawczej w okresie od 13.10.2022 roku do 13.08. 2024 roku

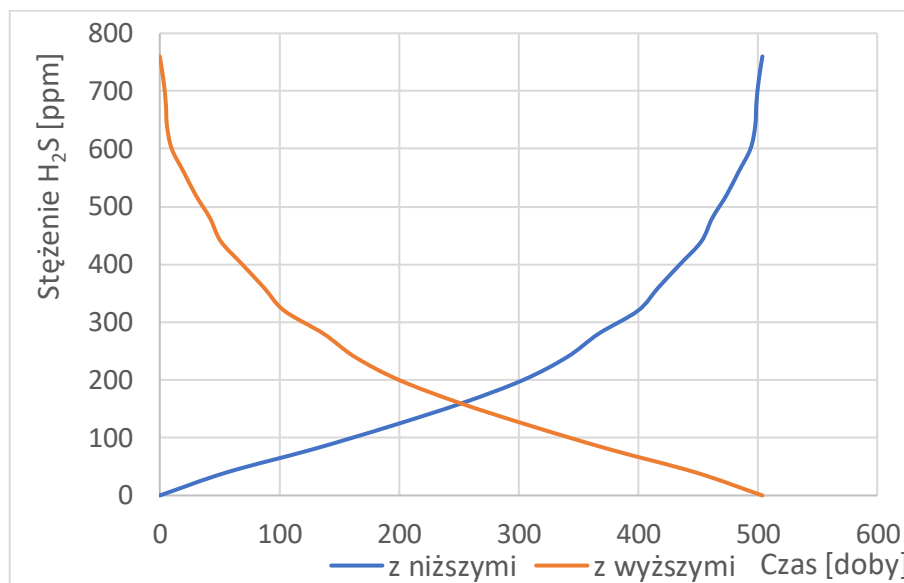
Dzień	2022		2023												2024				
	X	XI	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	IV	V	VI	VII	VIII
1		298		40	88	33	67	35	43	11	175	182	310	175		233	304	386	639
2		113		39	108	64	6	155	13	52	138	292	319	126		259	85	27	360
3		164		65	68	74	57	167	42	25	162	148	292	123		298	12	371	510
4		247		33	71	76	128	271	33	61	275	160	133	143		255	387	248	448
5		192		60	77	104	140	314	39	414	499	137	216	117	126	207	373	522	100
6		195		76	107	125	115	211	47	154	426	171	177	159	113	82	279	478	564
7		157		79	86	98	157	298	121	99	633	298	187	169	237	214	539	528	618
8		97		63	72	167	110	355	412	145	530	220	137	141	209	291	699	560	130
9		198		61	66	94	12	219	171	210	229	188	299	203	245	249	294	519	571
10		178		56	168	86	60	122	220	157	733	424	273	161	22	244	477	494	140
11		179		68	72	60	156	245	111	514	565	490	309	127	191	310	119	547	111
12		252		100	72	112	198	220	8	441	490	350	256	196	223	263	404	510	401
13	196	213		73	69	38	158	92	2	281	226	110	141	188	212	298	411	74	220
14	317	100		90	74	70	210	110		658	108	227	110	171	47	355	522	330	
15	253	112		115	61	103	91	22		207	368	204	187	102	122	161	737	382	
16	385	141		91	79	96	27	60		294	455	208	226		81	161	741	546	
17	168	93		50	61	153	54	103		520	414	180	171		143	196	565	154	
18	288	9	121	67	109	104	195	43		405	151	296	169		129	202	514	279	
19	141	8	74	55	124	105	291	380	71	589	90	319	167		93	198	341	393	
20	158	9	60	29	84	158	362	108	17	452	275	354	277		72	371	416	365	
21	113	11	57	15	10	160	171	30	91	134	148	359	233		138	264	408	594	
22	233	12	104	120	75	78	233	48	64	380	71	337	123		119	415	281	214	
23	278	13	71	123	52	54	193	6	149	329	158	298	95		104	125	183	320	
24	326	12	70	70	15	7	4	1	100	316	271	438	68		207	294	551	95	
25	369	12	84	45	22	43	3	33	14	307	552	295	140		136	277	323	213	
26	405	13	114	53	38	23	11	268	19	473	431	214	161		147	462	698	585	
27	221	12	78	100	63	32	308	2	55	155	203	323	122		359	416	625	472	
28	310	11	72	84	37	91	279	4	38	82	241	430	176		149	197	591	162	
29	320		59		81	25	107	79	233	141	509	345	140		295	281	566	198	
30	399		56		67	21	71	106	152	193	124	195	121		236	372	510	592	
31	363		42		22		198		86	186		172				440		350	
Średnia	278	81	75	69	71	82	135	140	96	271	322	270	191	155	161	271	432	371	377

Tabela 17. Zestawienie maksymalnych dobowych i miesięcznych stężeń H₂S w studni badawczej w okresie od 13.10.2022 roku do 13.08. 2024 roku

Dzień	2022		2023												2024				
	X	XI	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	IV	V	VI	VII	VIII
1		789		249	510	181	324	369	424	303	1802	824	717	427		1048	1083	1713	1871
2		699		178	303	272	180	779	267	595	1105	1326	812	387		1085	622	525	1316
3		691		345	220	227	282	899	692	706	813	758	969	271		1242	346	2098	1690
4		634		133	274	186	605	871	575	798	2195	788	509	326		874	1307	1344	1507
5		615		234	448	321	680	1112	339	1395	1776	569	440	332	363	1410	1399	2203	620
6		542		287	334	333	438	1196	696	514	1909	1507	666	325	786	579	1493	1474	1994
7		692		222	316	332	452	1019	571	1088	2711	958	933	495	1257	777	2117	1197	2327
8		555		297	334	353	301	1083	1334	1287	3314	757	508	461	877	1133	1944	1525	975
9		513		293	391	388	123	1497	1281	1151	1460	936	1034	540	1030	1256	2072	1039	1825
10		465		238	455	393	392	733	962	904	3224	1451	602	377	179	1306	1712	1353	1259
11		499		206	527	307	753	1062	730	2295	3318	1849	603	386	889	1285	760	1061	1189
12		563		368	260	376	801	1126	82	2444	2670	1317	703	548	855	946	1972	1202	1348
13	534	543		360	351	215	1075	544	58	1364	2490	502	620	511	1152	1103	1547	734	1029
14	752	543		478	306	366	877	713		2865	793	719	466	389	362	1245	1534	1240	
15	847	610		293	186	422	539	471		1565	1463	607	583	278	460	724	1994	1387	
16	1187	392		335	277	483	348	623		1518	2275	927	726		425	867	1536	1439	
17	994	406		399	250	402	319	1023		2203	1505	896	459		523	1091	1369	873	
18	1177	15	263	312	306	557	698	526		1424	1058	916	579		438	813	1360	1186	
19	494	10	245	230	341	419	696	1544	584	2044	904	898	516		329	1138	1378	1364	
20	660	11	328	229	514	451	1031	644	491	1910	1824	1045	698		524	1735	1227	1268	
21	706	13	216	85	84	502	797	600	1125	816	945	1560	663		454	1064	934	1574	
22	612	13	311	341	515	462	1045	467	812	1686	778	1358	547		414	1789	930	869	
23	996	14	317	314	400	233	950	104	1521	1861	899	700	267		416	950	842	1313	
24	1140	13	335	409	147	87	44	60	1851	2211	1070	928	258		657	1141	1459	618	
25	1339	13	370	279	185	275	41	398	418	1684	1748	823	445		527	1177	1026	992	
26	1292	14	353	160	280	225	244	1825	358	1978	2498	790	480		551	1212	1488	1840	
27	1107	14	351	251	217	247	979	6	599	1300	959	961	385		1112	1357	1100	1271	
28	1586	26	317	378	167	380	825	145	1149	674	796	906	483		735	1133	1363	981	
29	882		316		261	249	920	889	1396	556	2170	906	462		1286	1270	1207	971	
30	1219		227		301	172	835	962	1371	790	967	1114	433		1006	1662	1088	2151	
31	914		222		205		1031		1107	724		663				1534		1726	
Maksimum	1586	789	370	478	527	557	1075	1825	1851	2865	3318	1849	1034	548	1286	1789	2117	2203	2327



Rycina 25. Histogram średnich dobowych stężeń w obiekcie badawczym w okresie od 13.10.2022 do 26.06.2023

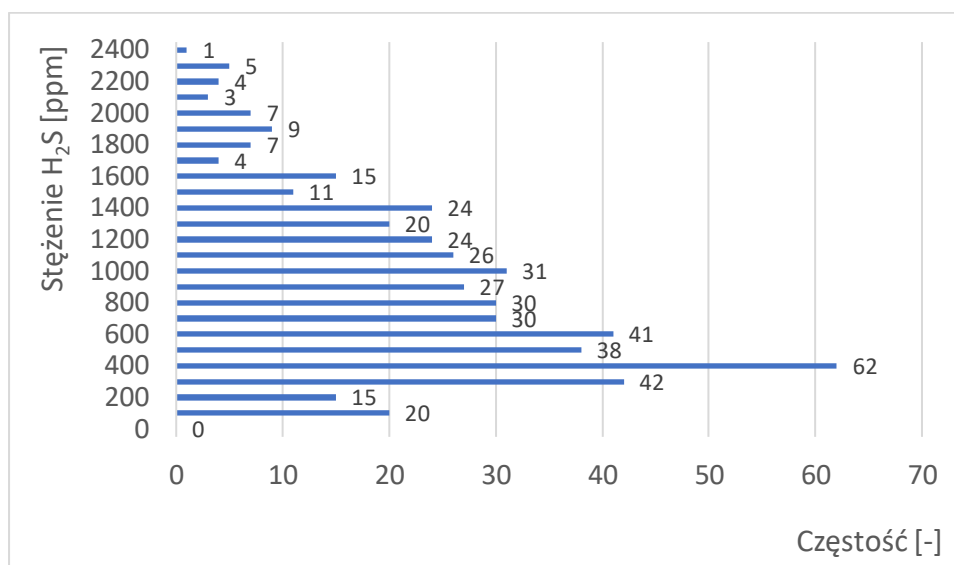


Rycina 26. Wykres częstości skumulowanych średnich dobowych stężeń w obiekcie badawczym w okresie od 13.10.2022 do 13.10.2024

Przebieg krzywej sum czasów trwania łącznie z wyższymi wskazuje, że w przepompowni występuje wysokie stężenie H₂S przez większość okresu podlegającego analizie. Średnie dobowe stężenia powyżej 100 ppm trwają przez 311 dni a powyżej 200 ppm trwają 200 dni co odpowiada prawdopodobieństwu odpowiednio 67 % i 40%. Wartość stężenia o prawdopodobieństwie 50% jest równa 158 ppm.

Ryc. 27. przedstawia częstość występowania maksymalnych dobowych stężeń w obiekcie badawczym. Najczęściej występujące stężenie maksymalne mieści się w przedziale od 400 do 500 ppm. Stężenie o prawdopodobieństwie 50% ma wartość 717

ppm, a prawdopodobieństwo wystąpienia maksymalnego stężenia dobowego powyżej 1000 ppm wynosi 34%. Największe dobowe maksimum zarejestrowane w tym okresie wyniosło 2865 ppm.



Rycina 27. Histogram maksymalnych dobowych stężeń w obiekcie badawczym w okresie od 13.10.2022 do 26.06.2023

Warunki takie sprzyjają rozwojowi bakterii *Thiobacillus* odpowiedzialnych za produkcję kwasu siarkowego i co się z tym wiąże silnej presji korozyjnej na elementy betonowe. Przedstawiona analiza wskazuje również na trafny wybór obiektu, w którym umieszczono próbki betonowe podlegające badaniom w warunkach in-situ. Wysokie i bardzo wysokie stężenia H₂S (w okresie prowadzonych pomiarów występowały maksymalne stężenia o wartościach powyżej 2800 ppm) przez większość roku silnie wpływają na procesy korozyjne materiału badawczego. Umożliwiło to wykonanie ocen ilościowych i jakościowych postępu korozji w poszczególnych zestawach próbek.

5.3. Analiza chemiczna i powierzchniowa betonu

5.3.1. Dyfrakcja rentgenowska

Dyfrakcja rentgenowska (ang. X-Ray Diffraction, XRD) to zaawansowana technika analityczna służąca do badania struktury krystalicznej materiałów. Pozwala ona na uzyskanie szczegółowych informacji na temat parametrów sieci krystalicznej, orientacji płaszczyzn krystalograficznych oraz naprężeń wewnętrznych obecnych w badanym materiale. Zasada działania tej metody opiera się na zjawisku elastycznego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego na uporządkowanej strukturze krystalicznej, składającej się z atomów ułożonych w regularny sposób, co powoduje dyfrakcję wiązki rentgenowskiej.

Podczas badań wykorzystano dyfraktometr rentgenowski Bruker AXS D8 Advance, który umożliwił precyzyjną analizę próbki i uzyskanie szczegółowych wyników dotyczących badanej struktury krystalicznej.

5.3.2. Skaningowa mikroskopia elektronowa

Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM, z ang. Scanning Electron Microscopy) z systemem EDS (z ang. Energy Dispersive Spectroscopy) to nowoczesna metoda badawcza stosowana w materiałoznawstwie do szczegółowej analizy powierzchni oraz warstwy wierzchniej różnorodnych materiałów i obiektów. Technika ta pozwala na jednoczesne badanie morfologii oraz składu chemicznego analizowanej próbki. W trakcie badania wybrany obszar powierzchni jest bombardowany skupioną wiązką elektronów o określonej energii, co umożliwia uzyskanie szczegółowych obrazów i dokładnej analizy składu pierwiastkowego.

Badania przeprowadzono za pomocą wysokorozdzielczego środowiskowego skaningowego mikroskopu elektronowego (Quanta 250 FEG, FEI) wyposażonego w analizator EDS, co umożliwiło precyzyjną analizę zarówno morfologii, jak i składu pierwiastkowego badanych próbek.

5.3.3. Badanie pH

Badania oceny postępu korozji w próbkach betonowych zostały przeprowadzone z użyciem preparatu „Rainbow-Test” produkowanego przez firmę Germann Instruments A/S oraz papierków lakmusowych.

Na świeżo odsłoniętych powierzchniach próbek wykonano przełomy, które następnie zwilżono wodą destylowaną, by uzyskać matowo-wilgotną powierzchnię, niezbędną do prawidłowego naniesienia preparatu. Preparat „Rainbow-Test” został naniesiony na zwilżoną powierzchnię przełomu, a po upływie 20÷40 sekund dokonano oceny zabarwienia, porównując je ze wzornikiem barw dostarczonym przez producenta. Zmiana koloru powierzchni pozwoliła na określenie wartości pH w zakresie od 5 do 13. Na tej podstawie przeprowadzono analizę stanu betonu: pH w zakresie 11÷13 (kolor fioletowy/niebieski) wskazywało na dobrą ochronę zbrojenia przed korozją, pH 11 (kolor zielony) sygnalizowało graniczną zdolność ochronną, natomiast pH poniżej 9 (kolor pomarańczowy/czerwony) wskazywało na zaawansowany proces karbonatyzacji, co znacznie zwiększało ryzyko korozji zbrojenia.

Wyniki uzyskane z różnych głębokości i lokalizacji na konstrukcji zostały udokumentowane oraz poddane analizie porównawczej, co pozwoliło na dokładne

określenie miejsc najbardziej narażonych na korozję oraz umożliwiło ocenę ogólnego stanu ochrony antykorozyjnej konstrukcji betonowej

5.4. Metody statystyczne wykorzystane w analizie wyników badań

W przeprowadzonej analizie statystycznej wykorzystano oprogramowanie RStudio, będące popularnym środowiskiem do obliczeń statystycznych i analizy danych. W opisie wykorzystanych metod i statystyk nie zamieszczono szczegółowych wzorów, wychodząc z założenia, że są one dobrze znane i szeroko opisane w literaturze przedmiotu. Przytaczanie tych wzorów nie wniosłoby do pracy żadnej dodatkowej wartości, ponieważ ich podstawowe zasady oraz interpretacje są powszechnie uznane w dziedzinie analizy statystycznej. W tabeli 18 przedstawiono zestawienie podstawowych statystyk opisowych wykorzystywanych w przeprowadzonych analizach.

Tabela 18. Zestawienie wykorzystanych podstawowych statystyk opisowych

Nazwa statystyki	Symbol	Opis	Interpretacja
Średnia (średnia arytmetyczna)	μ (dla populacji), \bar{x} (dla próby)	Suma wszystkich wartości podzielona przez liczbę obserwacji.	Średnia wartość zmiennej w zbiorze danych. Używana jako centralna miara tendencji danych.
Wariancja	σ^2 (dla populacji), s^2 (dla próby)	Miara rozproszenia danych wokół średniej, obliczana jako średnia kwadratów odchyleń od średniej.	Im większa wariancja, tym większe rozproszenie danych wokół średniej.
Odchylenie standardowe	σ (dla populacji), s (dla próby)	Pierwiastek kwadratowy z wariancji. Mierzy przeciętną odległość wartości danych od średniej.	Wartość odchylenia standardowego wyrażona w tych samych jednostkach co dane. Im większe, tym większe rozproszenie.
Mediana	-	Wartość środkowa w uporządkowanym zbiorze danych.	Połowa danych jest mniejsza, a połowa większa od mediany. Używana jako miara centralna, szczególnie przy danych asymetrycznych.
Wartość maksymalna	max	Największa wartość w zbiorze danych.	Pokazuje najwyższą zaobserwowaną wartość w zbiorze danych.
Wartość minimalna	min	Najmniejsza wartość w zbiorze danych.	Pokazuje najniższą zaobserwowaną wartość w zbiorze danych.
Kurtoza	K	Miara stopnia skupienia wartości wokół średniej.	Kurtoza większa od 3 oznacza "ostrość" rozkładu (leptokurtyczny), mniejsza od 3 oznacza rozkład płaski (platokurtyczny).
Skośność	S	Miara asymetrii rozkładu danych.	Wartość dodatnia oznacza prawoskośny rozkład (ogon po prawej), ujemna – lewoskośny (ogon po lewej), wartość bliska zera oznacza symetrię.

Każda z tych statystyk pozwala na lepsze zrozumienie struktury i charakteru danych, pomagając w ich efektywnej analizie i interpretacji otrzymanych wyników.

5.4.1. Hipoteza zerowa H_0 i alternatywna H_1

Kluczowym elementem przeprowadzonych testów statystycznych były *hipotezy zerowa (H_0) i hipoteza alternatywna (H_1)*. Hipoteza zerowa, H_0 , zakłada brak różnicy lub efektu, natomiast hipoteza alternatywna, H_1 , sugeruje istnienie statystycznie istotnej różnicy lub efektu w analizowanych danych. Testowanie tych hipotez jest podstawą wnioskowania statystycznego, ponieważ umożliwia badaczowi ocenę, czy zaobserwowane w próbie różnice są na tyle duże, by odrzucić hipotezę zerową, czy też wynikają one z przypadku.

Hipotezy H_0 i H_1 odgrywają kluczową rolę w badaniach naukowych, ponieważ pomagają strukturalizować i formułować problemy badawcze, a ich testowanie pozwala na wyciąganie wniosków dotyczących rzeczywistości na podstawie zebranych danych. W niniejszej pracy teoretyczne założenia dotyczące hipotez stanowiły fundament interpretacji wyników statystycznych, umożliwiając trafne wnioskowanie na temat badanych zależności i zjawisk.

5.4.2. Relacja między H_0 i H_1

H_0 i H_1 są zawsze stwierdzeniami wzajemnie wykluczającymi się: tylko jedno z nich może być prawdziwe.

Test statystyczny, taki jak *test t-Studenta* czy *ANOVA*, ocenia, czy dane są zgodne z hipotezą zerową. Jeśli wynik testu wskazuje na małe prawdopodobieństwo prawdziwości H_0 (zwykle, gdy wartość $p < 0.05$), wtedy H_0 jest odrzucana na rzecz hipotezy alternatywnej.

Hipoteza alternatywna (H_1) staje się „akceptowana” tylko wtedy, gdy istnieją wystarczające dowody, by odrzucić hipotezę zerową

5.4.3. Test Shapiro-Wilka

Test Shapiro-Wilka to klasyczna metoda statystyczna oceniająca zgodność próbki z rozkładem normalnym. Umożliwia sprawdzenie, czy dane pochodzą z populacji normalnej, co jest często wymagane w dalszych analizach statystycznych, takich jak test t-Studenta czy analiza wariancji (ANOVA). Hipoteza zerowa (H_0) zakłada, że rozkład próbki jest normalny. Wartość statystyki W zbliżona do 1 sugeruje, że rozkład danych jest zgodny z rozkładem normalnym, natomiast wartość bliska 0 sugeruje odchylenia od

normalności. Niski poziom wartości p (<0.05) wskazuje na odrzucenie hipotezy zerowej i potwierdza, że dane nie są normalnie rozłożone.

W: Statystyka testu Shapiro-Wilka, która mierzy stopień dopasowania rozkładu danych do rozkładu normalnego.

p-value: Wartość ta wskazuje prawdopodobieństwo błędu I rodzaju, czyli odrzucenia hipotezy zerowej o normalności, gdy jest ona prawdziwa.

5.4.4. Wykresy Q-Q (Quantile-Quantile Plot)

Wykresy Q-Q stanowią graficzne narzędzie służące do oceny, czy rozkład empiryczny zmiennych w próbie odpowiada założonemu rozkładowi teoretycznemu, najczęściej normalnemu. Wykres ten porównuje kwantyle dwóch rozkładów i przedstawia je jako punkty na dwuwymiarowej płaszczyźnie. Jeśli dane pochodzą z rozkładu normalnego, punkty powinny układać się wzdłuż linii prostej. Odchylenia od tej linii wskazują na odchylenie danych od normalności, co jest kluczowe w analizie wielu metod parametrycznych.

Liniowość punktów: Stopień zgodności punktów na wykresie z linią prostą, wskazujący, czy dane pochodzą z rozkładu teoretycznego (zazwyczaj normalnego).

5.4.5. Test t-Studenta

Test t-Studenta, zwany także testem t, jest jednym z najczęściej stosowanych testów statystycznych do porównania średnich dwóch grup. Jego zastosowanie obejmuje testy niezależnych oraz powiązanych próbek (test dla próbek zależnych). Hipoteza zerowa (H_0) w teście t zakłada, że nie ma różnic pomiędzy średnimi dwóch porównywanych grup. Test t uwzględnia zarówno różnice średnich, jak i rozkład wariancji wewnątrz grup, a jego wynik w postaci wartości t oraz p umożliwia oszacowanie istotności różnic.

t: Statystyka testu t-Studenta, która opisuje różnicę między średnimi grup w jednostkach odchylenia standardowego.

p-value: Wartość ta określa, czy różnica średnich jest na tyle istotna, by odrzucić hipotezę zerową o ich równości.

5.4.6. Test Tukey's Fences

Test Tukey's Fences to metoda wykorzystywana do identyfikacji wartości odstających w zestawach danych. Opiera się na analizie kwartylowej, gdzie kwantyle $Q1$ i $Q3$ są granicami, a odległość między nimi (IQR – interquartile range) pozwala na określenie granic, poza którymi wartości uznawane są za odstające. Zgodnie z regułą

Tukeya, wartości wykraczające poza przedział $Q1 - 1.5IQR$ oraz $Q3 + 1.5IQR$ są klasyfikowane jako potencjalne wartości odstające.

$Q1, Q3$: Pierwszy i trzeci kwartył, które są wykorzystywane do wyznaczania granic dla wartości odstających.

IQR : Miara odległości między kwartylami, służąca do identyfikacji rozproszenia danych.

5.4.7. Jednokierunkowa analiza wariancji (One-Way ANOVA)

Jednokierunkowa analiza wariancji (One-Way ANOVA) jest parametryczną metodą statystyczną stosowaną do porównania średnich w więcej niż dwóch grupach. Hipoteza zerowa zakłada, że wszystkie grupy mają tę samą średnią, a różnice między nimi są wynikiem wariancji wewnętrznej, a nie rzeczywistych różnic. Wartość statystyki F pozwala ocenić, czy wariancja między grupami jest wystarczająco duża w porównaniu do wariancji wewnątrzgrupowej, aby uznać różnice za statystycznie istotne.

F : Statystyka F, opisująca stosunek wariancji międzygrupowej do wariancji wewnątrzgrupowej.

p -value: Prawdopodobieństwo odrzucenia hipotezy zerowej o równości średnich, jeśli jest ona prawdziwa,

η^2 : eta kwadrat to miara wielkości efektu stosowana w statystyce, która wskazuje, jaką część całkowitej wariancji w danych można przypisać danym czynnikom eksperymentalnym. Jest używany w analizie wariancji (ANOVA) oraz innych testach statystycznych, aby określić, jak duży wpływ ma zmienna niezależna na zmienną zależną

5.4.8. Test post-hoc Tukey'a (Tukey's HSD)

Test Tukey'a (Tukey's Honest Significant Difference) to test post-hoc stosowany po ANOVA w celu zidentyfikowania, które grupy wykazują statystycznie istotne różnice między średnimi. Jest to metoda kontrolująca ryzyko błędu I rodzaju przy porównywaniu wielu par grup, co czyni ją bardziej precyzyjną niż inne testy post-hoc. Wartości HSD, większe niż wartość krytyczna, oznaczają, że różnice są istotne.

HSD : Statystyka, która określa minimalną różnicę średnich, przy której różnica jest statystycznie istotna.

p -value: Wartość ta określa, czy różnice pomiędzy parami grup są na tyle duże, by odrzucić hipotezę zerową.

5.4.9. Test Levene'a

Test Levene'a służy do oceny jednorodności wariancji w kilku grupach (homogeniczności wariancji). Założenie jednorodności wariancji jest kluczowe w testach parametrycznych, takich jak ANOVA. Hipoteza zerowa w teście Levene'a zakłada, że wariancje w każdej grupie są równe. Odchylenia od tej hipotezy mogą wskazywać, że test ANOVA nie jest odpowiedni i należy rozważyć alternatywy, takie jak testy nieparametryczne.

W: Statystyka Levene'a, która określa stopień różnorodności wariancji w różnych grupach.

p-value: Wartość ta wskazuje prawdopodobieństwo odrzucenia hipotezy zerowej o równości wariancji.

5.4.10. Test Kruskala-Wallisa

Test Kruskala-Wallisa to nieparametryczna metoda porównania median w więcej niż dwóch grupach, będąca alternatywą dla ANOVA, gdy dane nie spełniają założeń normalności. Test ten bada, czy różnice między grupami są na tyle duże, że nie mogą być przypadkowe. Hipoteza zerowa zakłada, że wszystkie grupy mają tę samą medianę, a jej odrzucenie sugeruje istotne różnice między medianami.

H: Statystyka Kruskala-Wallisa, odpowiednik statystyki F, opisująca różnice między medianami w grupach.

p-value: Prawdopodobieństwo odrzucenia hipotezy zerowej o równości median, gdy jest ona prawdziwa.

5.4.11. Wykresy częstości, skumulowanej częstości niższej, skumulowanej częstości wyższej

Wykresy częstości to graficzne przedstawienie danych, które służą do wizualizacji rozkładu wartości zmiennej w danym zbiorze danych. Umożliwiają zrozumienie, jak często poszczególne wartości (lub przedziały wartości) pojawiają się w próbie, co ułatwia analizę rozkładu i identyfikację istotnych cech danych.

Najpopularniejszym wykresem częstości dla zmiennych ciągłych jest histogram. Przedstawia wartości w postaci słupków, gdzie wysokość każdego słupka odpowiada liczbie obserwacji (częstości) w określonym przedziale wartości. Histogramy służą do analizy rozkładu zmiennych ciągłych, pomagają w identyfikacji kształtu rozkładu (np. normalny, lewoskośny, prawoskośny), wartości odstających oraz zakresów dominujących wartości.

Wykres skumulowanej częstości niższej (łącznie z niższymi) – pozwala zobaczyć, jaka część danych znajduje się poniżej pewnego progu, co ułatwia interpretację wartości procentowych czy analizę kwantyli. Na przykład, można użyć tego wykresu, aby określić, ile procent próby ma wartości poniżej mediany.

Wykres skumulowanej częstości wyższej (łącznie z wyższymi) – działa odwrotnie, pokazując, jaka część danych jest większa niż dana wartość. Może być pomocny w analizie wartości odstających i ocenie, jakie wartości występują rzadziej, ale są większe od średniej czy mediany.

6. Wyniki badań i ich analiza

6.1. Badania cech fizycznych betonu

W niniejszym punkcie przedstawione zostaną wyniki badań cech fizycznych betonu, które mają kluczowe znaczenie dla oceny jego jakości i przydatności do zastosowań budowlanych. Analiza ta obejmuje kilka istotnych parametrów, w tym zawartość powietrza, konsystencję, wytrzymałość na ściskanie, gęstość oraz nasiąkliwość betonu. Każdy z tych aspektów wpływa na ogólne właściwości materiału, takie jak trwałość, odporność na działanie czynników zewnętrznych, w tym środowiska agresywnego. Badania te pozwalają na lepsze zrozumienie, w jaki sposób różne składniki i dodatki w postaci wodorozcieńczalnej żywicy epoksydowej wpływają na zachowanie betonu w praktyce budowlanej.

6.1.1. Badanie zawartości powietrza

Zgodnie z PN-EN 12350-7 niezwłocznie po wykonaniu zarobu dokonano pomiaru zawartości powietrza w mieszance betonowej. Wyniki zawiera tabela 19.

Tabela 19. Zawartość powietrza w mieszankach betonowych

Oznaczenie mieszanki	% zawartości powietrza
W-0	1,3
W-5	1,0
W-10	0,8
W-15	0,8
W-20	0,6

6.1.2. Badania konsystencji

Badania konsystencji przeprowadzono metodą opadu stożka oraz metodą rozplýwu stożka z mieszanką betonową.

6.1.2.1. Badanie konsystencji metodą stożka Abramsa

Zgodnie z PN-EN 12350-8 badanie konsystencji metodą opadu stożka, każdy rodzaj mieszanki został niezwłocznie po wykonaniu poddany badaniu. Wyniki badań wraz z przypisaniem do klasy konsystencji zaprezentowano w tabeli 20.

Tabela 20. Wyniki opadu stożka wraz określeniem przynależności do klas konsystencji

Oznaczenie mieszanki	Wielkość opadu	Oznaczenie konsystencji
W-0	95	S2
W-5	105	S3
W-7,5	120	S3
W-10	140	S3
W-20	185	S4

6.1.2.2. Badanie konsystencji metodą stożka rozplywu

Badania konsystencji przeprowadzono również drugą metodą, a mianowicie mierząc średnicę rozplywu mieszanki betonowej. Wyniki badań wraz przypisaniem do klasy konsystencji przedstawiono w tabeli 21.

Tabela 21. Wyniki rozplywu stożka wraz określeniem przynależności do klas konsystencji

Oznaczenie mieszanki	Średnica rozplywu	Oznaczenie konsystencji
W-0	54	F4
W-5	55	F4
W-7,5	57	F5
W-10	58	F5
W-20	60	F5

W odniesieniu się do wyników należy stwierdzić, że dodatek żywicy traktowany jako domieszka i nie uwzględniany w składzie masowym mieszanki wpływa zarówno na konsystencję jak i na zawartość powietrza. Szczególnie dotyczy to mieszanek o zawartości 5 i 10 procent żywicy. Zapewne na zawartość powietrza ma również używany w niewielkich ilościach odpieniacz.

6.1.3. Wytrzymałość na ściskanie

Wytrzymałość na ściskanie określono dla każdego wariantu na 6 próbkach sześciennych o boku równym 150 mm. Badanie przeprowadzono po 28 dniach pielęgnacji próbek w komorze klimatycznej w prasie wytrzymałościowej określając siłę niszczącą beton. Na jej podstawie wyznaczono wytrzymałość na ściskanie zgodnie ze wzorem:

$$f_c = \frac{P_n}{A_c} \quad (4)$$

gdzie

$f_{c,cube}$ – wytrzymałość na ściskanie dla próbki sześciennych

P_n - siła niszcząca

A_c - pole próbki, na które działa siła niszcząca.

Poniżej w tabeli 22 zestawiono wyniki badań wytrzymałościowych dla poszczególnych wariantów. Poniższe przeliczenia pokazują możliwość zakwalifikowania wytworzonych betonów do wymaganej przez normę klasy C35/45 wymaganej dla środowiska XA 3.

Tabela 22. Wytrzymałość na ściskanie próbek betonowych

Wariant	Lp	Siła niszcząca P_n [kN]	Naprężenie $f_{c, cube}$ [MPa]	Wartość średnia naprężenia f_{cm} [MPa]
W-0	1	1082,925	48,13	47,705
	2	1043,55	46,38	
	3	1094,4	48,64	
	4	1067,175	47,43	
	5	1056,375	46,95	
	6	1095,75	48,7	
W-5	1	1020,6	45,36	44,55
	2	986,4	43,84	
	3	1001,25	44,5	
	4	1008	44,8	
	5	994,5	44,2	
	6	1003,5	44,6	
W-7,5	1	1028,925	45,73	45,43
	2	996,3	44,28	
	3	1042,875	46,35	
	4	1022,625	45,45	
	5	1010,925	44,93	
	6	1030,725	45,81	
W-10	1	999,9	44,44	44,17
	2	1001,25	44,5	
	3	979,2	43,52	
	4	1015,2	45,12	
	5	969,75	43,1	
	6	997,2	44,32	
W-15.1 pielęgnacja standardowa	1	835,425	37,13	37,21
	2	874,125	38,85	
	3	798,525	35,49	
	4	822,15	36,54	
	5	880,65	39,14	
	6	812,25	36,1	
W-15.2 pielęgnacja dla żywicy	1	1037,925	46,13	45,56
	2	1010,25	44,9	
	3	1052,1	46,76	
	4	1038,15	46,14	
	5	1063,125	47,25	
	6	949,05	42,18	
W-20	1	657,45	29,22	27,80
	2	594,45	26,42	
	3	627,075	27,87	
	4	655,2	29,12	
	5	590,625	26,25	
	6	628,65	27,94	

Analiza statystyczna wpływu żywicy wodorozcieńzalnej na wytrzymałość betonu na ściskanie

Zbiorcze zestawienie wyników badań wytrzymałościowych przedstawiono w tabeli 23. Analiza statystyczna obejmowała następujące etapy:

1. obliczenie statystyk opisowych (tabela 24)
2. analiza zgodność rozkładu danych z rozkładem normalnym- test Shapiro-Wilk (tabela 25),

3. analiza istotnych statystycznie różnic pomiędzy poszczególnymi seriami - test jednokierunkowej analizy wariancji (one way ANOVA) oraz test post-hoc Tukey'a (tabela 26 i 27).

Tabela 23. Zbiorcze zestawienie wyników badań wytrzymałości betonu z różną zawartością żywicy wodorozcieńczalnej

Lp	W-0 [MPa]	W-5 [MPa]	W-7.5 [MPa]	W-10 [MPa]	W-15.1 pielęgnacja standardowa [MPa]	W-15.2 pielęgnacja dla żywic [MPa]	W-20 [MPa]
1	48,13	45,36	45,73	44,44	37,13	46,13	29,22
2	46,38	43,84	44,28	44,5	38,85	44,90	26,42
3	48,64	44,50	46,35	43,52	35,49	46,76	27,87
4	47,43	44,8	45,45	45,12	36,54	46,14	29,12
5	46,95	44,2	44,93	43,10	39,14	47,25	26,25
6	48,70	44,6	45,81	44,32	36,10	42,18	27,94

Tabela 24. Statystyki opisowe badań wytrzymałości betonu z różną zawartością żywicy wodorozcieńczalnej

Parametr	0%	5%	7,5%	10%	15% - pielęgnacja standardowa	15% - pielęgnacja dla żywic	20%
Liczebność próby (n)	6	6	6	6	6	6	6
Średnia(\bar{x})	47,71	44,55	45,43	44,17	37,21	45,56	27,80
Odch. stand. próby (s)	0,943	0,52	0,73	0,73	1,49	1,83	1,27
Wsp. Skośności S	-0,32	0,31	-0,58	-0,43	0,45	-1,55	-0,18
Kurtoza K	-1,66	0,50	0,067	-0,59	-1,73	2,48	-1,83

Wstępna analiza statystyk opisowych wskazuje, że dodatek żywicy wodorozcieńczalnej wpływa na obniżenie wytrzymałości próbek betonowych. Warianty, które zawierają w składzie żywicę uzyskały średnią wytrzymałość mniejszą od próby 0%. Szczególnie jest to widoczne dla wariantów 15%- pielęgnacja standardowa oraz 20%. Przeprowadzone w dalszej części analizy testem ANOVA sprawdzą, czy różnice te są statystycznie istotne.

Tabela 25. Statystyki testu Shapiro-Wilk dla badań wytrzymałości betonu z różną zawartością żywicy wodorozcieńczalnej

Parametr	0%	5%	7,5%	10%	15% - pielęgnacja standardowa	15% - pielęgnacja dla żywic	20%
P-value	0,641	0,9999	0,9744	0,7745	0,5046	0,184	0,3291
W	0,9245	0,9874	0,9679	0,9389	0,9089	0,8511	0,8837

Test Shapiro-Wilk- rozkłady danych mają cechy rozkładu normalnego -wniosek

Rozkłady danych w obydwu próbach (wariantach) mają cechy rozkładu normalnego co potwierdzają zarówno wysokie wartości p-value znacząco przekraczające

założony poziom istotności $\alpha=0,05$ (tabela 25). Nie ma zatem podstawy do odrzucenia hipotezy zerowej H_0 , zakładającej, że dane mają rozkład normalny w badanych wariantach.

Test ANOVA-założenia

Hipoteza zerowa testu jednokierunkowej wariancji ANOVA zakłada, że średnie wartości we wszystkich grupach są równe. Poziom istotności testu wynosił $\alpha=0,05$. Dla ułatwienia analizy przyjęto następujące oznaczenia serii pomiarowych:

- x1 - oznaczenie dla W-0
- x2 - oznaczenie W-5,
- x3 – oznaczenie dla W-7.5,
- x4 - oznaczenie dla W-10,
- x5 - oznaczenie dla W-15.1 pielęgnacja standardowa%,
- x6 - oznaczenie dla W-15.2 pielęgnacja dla żywic,
- x7- oznaczenie dla W-20.

Test ANOVA-wniosek

Obliczona wartość p-value wynosi 0,00 i silnie wspiera hipotezę alternatywną (H_1), czyli to, że średnie w niektórych seriach różnią się istotnie. Statystyka F wynosi 217,24, co jest znacznie wyższe niż wartość krytyczna (2,37) przy poziomie istotności 0,05. Oznacza to, że wynik testu znajduje się poza obszarem akceptacji hipotezy zerowej. Wskaźnik η^2 wynosi 0,97, co oznacza, że 97 % zmienności w danych można przypisać różnicom między grupami.

Wyniki post-hoc testu Tukey'a HSD (tabela 26) wskazują, że istnieją statystycznie istotne różnice między następującymi parami grup:

- x1-x2, x1-x3, x1-x4, x1-x5, x1-x6, x1-x7,
- x2-x5, x2-x7,
- x3-x5, x3-x7,
- x4-x5, x4-x7,
- x5-x6, x5-x7,
- x6-x7.

Analiza macierzy porównań (tabela 27) wskazuje, że wszystkie warianty zawierające dodatek żywicy różnią się istotnie statystycznie od wariantu W-0. Pozwala to na sformułowanie wniosku, że dodatek żywicy już na poziomie 5% powoduje zmianę

wytrzymałości betonu. Z analizy statystyk opisowych, szczególnie wartości średnich, wynika, że wytrzymałość betonu jest obniżona. Jednocześnie można zauważyć, że warianty W-5, W-7,5, W-10 i „W-15.2 pielęgnacja dla żywic” uzyskały średnią wytrzymałość na tym samym poziomie (brak istotnych statystycznie różnic w wytrzymałości). Warianty „W-15 pielęgnacja standardowa” oraz W-20 różnią się istotnie statystycznie od pozostałych wariantów a ich wytrzymałość jest znacząco mniejsza, co wynika z analizy statystyk opisowych.

Tabela 26. Wyniki testu post-hoc Tukey’a HSD dla badań wytrzymałości betonu z różną zawartością żywicy wodorocieńczalnej

Pary	Wartości bezwzględne różnic średnich	Błąd standardowy różnic	Statystyka testu Tukey HSD	p-value
		SE	Q	
x1-x3	2,280	0,474	4,815	0,02537
x1-x4	3,538	0,474	7,472	0,00013
x1-x5	10,497	0,474	22,166	6,51E-12
x1-x6	2,145	0,474	4,530	0,04163
x1-x7	19,902	0,474	42,027	6,51E-12
x2-x3	0,875	0,474	1,848	0,8443
x2-x4	0,383	0,474	0,810	0,9972
x2-x5	7,342	0,474	15,504	2,15E-11
x2-x6	1,010	0,474	2,133	0,7382
x2-x7	16,747	0,474	35,364	6,51E-12
x3-x4	1,258	0,474	2,657	0,5069
x3-x5	8,217	0,474	17,351	7,17E-12
x3-x6	0,135	0,474	0,285	1
x3-x7	17,622	0,474	37,212	6,51E-12
x4-x5	6,958	0,474	14,694	7,00E-11
x4-x6	1,393	0,474	2,942	0,3858
x4-x7	16,363	0,474	34,555	6,51E-12
x5-x6	8,352	0,474	17,636	6,92E-12
x5-x7	9,405	0,474	19,861	6,52E-12
x6-x7	17,757	0,474	37,497	6,51E-12

Tabela 27. Macierz porównań serii pomiarowych dla wartości bezwzględnych różnic średnich

Seria	x2	x3	x4	x5	x6	x7
x1	3,16	2,28	3,54	10,50	2,14	19,90
x2	0,00	0,88	0,38	7,34	1,01	16,75
x3	0,88	0,00	1,26	8,22	0,14	17,62
x4	0,38	1,26	0,00	6,96	1,39	16,36
x5	7,34	8,22	6,96	0,00	8,35	9,41
x6	1,01	0,14	1,39	8,35	0,00	17,76

Podsumowując, test ANOVA wykazał istotne statystycznie różnice między średnimi wartościami wytrzymałości w niektórych seriach. Wyniki testu Tukey'a

precyzują, które serie różnią się między sobą. Niska wartość p ($<0,05$) oraz wysoka wartość statystyki Q wskazują, że te różnice są istotne i mają duże znaczenie dla interpretacji wyników. Testy statystyczne oraz wartości statystyk opisowych potwierdziły, że dodatek żywicy wodorozcieńczalnej wpływa na obniżenie wytrzymałość. Jednocześnie zauważono, że poprawna pielęgnacja betonu z żywicą może ograniczyć jej negatywny wpływ na wytrzymałość na ściskanie.

6.1.4. Badanie przenikalności wody pod ciśnieniem

Badanie głębokości przenikania wody pod ciśnieniem stanowi uzupełniający test, umożliwiający ocenę szczelności struktury betonu. W niniejszych badaniach oczekuje się, że uzyskane wyniki pozwolą na ocenę efektywności działania żywicy epoksydowej wprowadzonej do składu betonu w celu zwiększenia jego szczelności. Procedura badawcza została szczegółowo opisana w normie PN-EN 12390-8: "Badania betonu. Część 8: Głębokość penetracji wody pod ciśnieniem". Brak jest jednak szczegółowych wytycznych dotyczących interpretacji uzyskanych wartości głębokości penetracji wody, dlatego w niniejszej pracy jako kryterium oceny przyjęto porównanie wyników uzyskanych dla poszczególnych serii próbek. Wyniki przedstawiono w tabeli 28, a przykładowe fotografie próbek W-10 i W-20 pokazano na rycinie 28.

Tabela 28. Wyniki badań nasiąkliwości betonu dla różnych dodatków żywicy

Oznaczenie serii	Wyniki [mm]	Średnia [mm]
W-0	21	22
	23	
W-5	21	21,5
	22	
W-7,5	20	20,5
	21	
W-10	15	16
	17	
W-15	14	16
	18	
W-20	11	10,5
	10	

Próbka referencyjna (W-0) bez dodatku żywicy epoksydowej wykazała najwyższą średnią głębokość przenikania wody, wynoszącą 22 mm. Wskazuje to na stosunkowo wysoką przepuszczalność i niską szczelność struktury betonu. Wprowadzenie 5% dodatku żywicy epoksydowej (W-5) spowodowało jedynie nieznaczne zmniejszenie głębokości penetracji wody, osiągając średnią wartość 21,5 mm, co sugeruje, że ta ilość żywicy nie wystarcza do istotnego uszczelnienia struktury materiału. Przy 7,5% dodatku

żywicy (W-7,5) zaobserwowano dalszy spadek średniej głębokości przenikania wody do 20,5 mm, co wskazuje na pewną poprawę szczelności betonu.



Rycina 28. Próbki serii W-20 (A) i W-20 (B) po rozłupaniu

Z kolei przy zawartości 10% żywicy (W-10) nastąpiła znacząca redukcja głębokości przenikania wody do 16 mm, co świadczy o wyraźnym zwiększeniu szczelności struktury betonu. Próbka z 15% dodatkiem żywicy (W-15) wykazała podobną średnią głębokość przenikania, wynoszącą 16 mm, co sugeruje, że dalsze zwiększanie ilości żywicy powyżej 10% nie przynosi istotnych dodatkowych korzyści w zakresie szczelności betonu. Najlepsze wyniki uzyskano dla próbki z 20% dodatkiem żywicy (W-20), w której średnia głębokość przenikania wody wyniosła 10,5 mm. Jest to najniższa wartość spośród wszystkich badanych próbek, co świadczy o najwyższej szczelności struktury betonu i znacznej redukcji przepuszczalności wody.

Podsumowując, uzyskane wyniki wskazują na wyraźny wpływ dodatku żywicy epoksydowej na poprawę szczelności betonu. Zwiększenie zawartości żywicy skutecznie ogranicza głębokość przenikania wody, co świadczy o zwiększonej odporności na wnikanie wody, a tym samym o potencjalnej poprawie trwałości materiału w warunkach narażenia na działanie czynników agresywnych.

6.1.5. Badanie nasiąkliwości betonu

Badanie miało na celu ocenę wpływu dodatku żywicy na wnikanie wody w strukturę betonu. Analiza wyników zawartych w tabeli nr 29 wskazuje na wyraźny wpływ dodatku żywicy na właściwości betonu, szczególnie w kontekście jego uszczelnienia i odporności na wnikanie wody.

Tabela 29. Wyniki badań nasiąkliwości betonu z dodatkiem żywicy

Wariant	Masa próbki nasączonej wodą [g]	Masa próbki wysuszonej [g]	Różnica mas	% wzrost masy próbek	Średni % wzrost masy próbek
W-0	2335,6	2210,9	124,7	5,64	6,736
	2370,3	2210,9	159,4	7,21	
	2373,6	2210,9	162,7	7,36	
W-5	2315,6	2210,9	104,7	4,74	4,927
	2313,7	2210,9	102,8	4,65	
	2330,2	2210,9	119,3	5,40	
W-7,5	2332,6	2210,9	121,7	5,50	5,221
	2338,3	2210,9	127,4	5,76	
	2308,1	2210,9	97,2	4,40	
W-10	2342,7	2210,9	131,8	5,96	4,980
	2319,9	2210,9	109	4,93	
	2300,4	2210,9	89,5	4,05	
W-15	2283,2	2210,9	72,3	3,27	2,168
	2276,2	2210,9	65,3	2,95	
	2217,1	2210,9	6,2	0,28	
W-20	2299,2	2210,9	88,3	3,99	2,305
	2240,6	2210,9	29,7	1,34	
	2245,8	2210,9	34,9	1,58	

Wyniki pokazują, że wraz ze wzrostem zawartości żywicy w mieszance (od 0% do 20%), zmniejsza się ilość wody wnikałej w strukturę betonu. Przykładowo, beton bez dodatku żywicy (W-0) charakteryzuje się najwyższym poziomem wnikania wody, co potwierdzają wyniki pomiarów. Z kolei przy dodatku 5% żywicy obserwuje się już istotne zmniejszenie tej wartości, co sugeruje, że żywica znacząco uszczelnia strukturę.

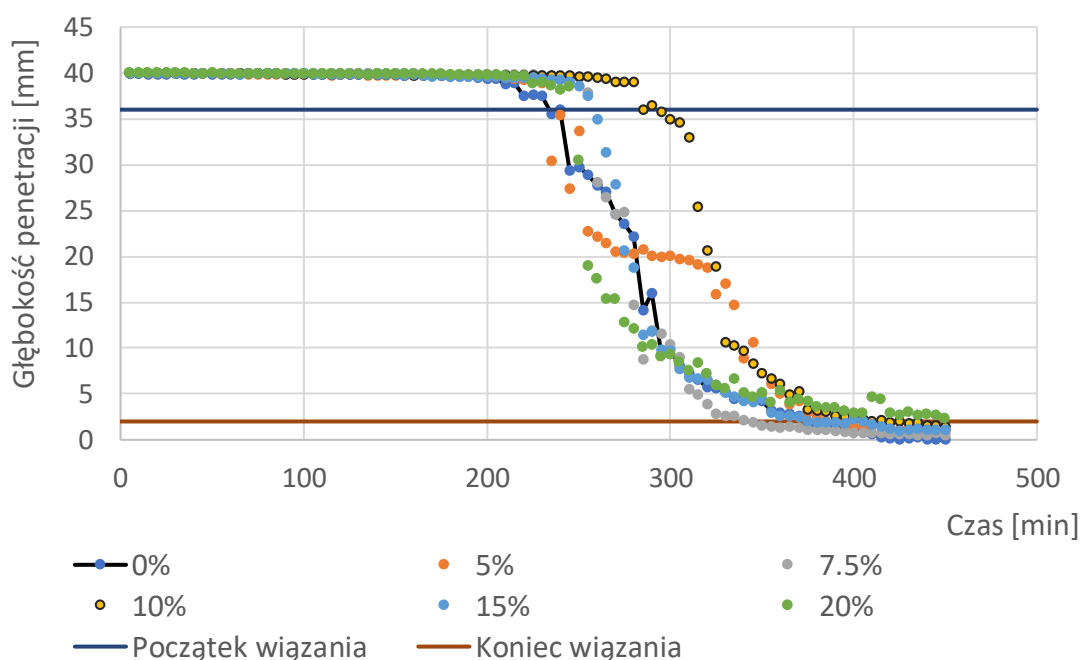
Wyniki dla 15% i 20% żywicy pokazują pozytywne efekty. Betony z tymi proporcjami uzyskują zadowalające rezultaty w kontekście wnikania wody. Dodatki te zdają się być optymalne, łącząc korzystne właściwości z rozsądnym poziomem kosztów produkcji.

Zwiększona odporność na wnikanie wody może także pozytywnie wpływać na inne właściwości betonu, takie jak odporność na agresję siarczanową i ługującą. Przewiduje się, że beton domieszkowany żywicą wykazuje lepsze parametry trwałości, co jest istotne w kontekście długoterminowej eksploatacji elementów budowlanych.

Wnioski z analizy wyników sugerują, że dodatek żywicy w odpowiednich proporcjach może znacząco poprawić właściwości betonu. Należy kontynuować badania, aby dokładniej określić optymalne proporcje i dodatkowe korzyści związane z zastosowaniem żywicy w mieszankach betonowych

6.1.6. Wpływ dodatku żywicy wodorozcieńczalnej na przebieg procesu wiązania - analiza statystyczna serii pomiarowych z aparatu Vicata

Zgodnie z przyjętymi w eksperymencie założeniami wykonano po trzy serie pomiarowe aparatem Vicata dla zaczynu cementowego o zawartości żywicy odpowiednio: 0,5,7.5,10,15 i 20 %. Aparat wykonywał dla każdej serii 90 pomiarów w interwale czasowym 5 mm a czas zagłębiania się igły wynosił 5 sekund. Załącznik nr 2 zawiera uśrednione serie pomiarowe dla poszczególnych wariantów, a graficzna prezentacja wyników została przedstawiona na ryc. 29.



Rycina 29. Przebieg procesu wiązania mieszanki zaczynu cementowego i żywicy dla różnych zawartości żywicy wodorozcieńczalnej

Wykorzystując dane z załącznika 2 wyznaczono czas początku i końca wiązania. Początek wiązania wyznaczono zgodnie z normą PN-EN 480-2 „*Domieszki do betonu, zaprawy i zaczynu*”, która wskazuje, że początek wiązania występuje dla czasu, w którym igła zagłębia się do głębokości 4 mm powyżej podstawy a koniec wiązania występuje dla czasu, w którym igła zagłębia się na głębokość 2,5 mm i mniejszą. W przeprowadzonych eksperymentach maksymalne zagłębienie maksymalne igły (do podstawy aparatu) wynosiło 40 mm. Za początek czasu wiązania uznano czas, w którym igła zagłębia się na głębokość równą lub mniejszą 36 mm a za koniec czasu wiązania, czas w którym igła zagłębia się na głębokość mniejszą lub równą 2,5 mm. Wyniki pomiaru automatycznym aparatem Vicata dla różnych procentowych dodatków żywicy do zaczynu cementowego przedstawiono w tabeli 30.

Tabela 30. Czas początku i końca wiązania mieszanki zaczynu cementowego i żywicy przy różnych zawartościach procentowych żywicy wodorozcieńczalnej

Dodatek żywicy [%]	Czas początku wiązania [min]	Czas końca wiązania [min]
0	240,00	370,00
5	245,00	385,00
7.5	260,00	345,00
10	295,00	420,00
15	265,00	380,00
20	250,00	450,00

Dane z tabeli 30 wskazują, że dodanie żywicy powoduje nieznaczne opóźnienie początku czasu wiązania (wszystkie czasy są większe od czasu dla czystego zaczynu cementowego) oraz wydłużenie czasu końca wiązania. Jedynie mieszanka z zawartością żywicy 7.5% wykazała krótszy czas końca wiązania od zaczynu cementowego bez dodatku żywicy.

Wpływ żywicy na przebieg procesu wiązania przeanalizowano również poprzez porównanie parametrów statystycznych serii pomiarowych i sprawdzenia, czy występują statystycznie istotne różnice pomiędzy poszczególnymi wariantami.

Analiza statystyczna obejmowała następujące etapy:

1. obliczono statystyki opisowe (tabela 31)
2. analiza zgodność rozkładu danych z rozkładem normalnym- test Shapiro-Wilk (tabela 32),
3. Analiza istotnych statystycznie różnic pomiędzy poszczególnymi seriami - Test Kruskala-Wallisa (tabele 33 i 34).

W tabeli 31 zaprezentowano podstawowe statystyki opisowe dla poszczególnych serii danych, takie jak średnia, mediana, odchylenie standardowe, a także współczynnik skośności i kurtozy. Tabela 32 zawiera wartości p-value dla testu Shapiro-Wilka, który został zastosowany w celu weryfikacji hipotezy o normalności rozkładu danych.

Tabela 31. Statystyki opisowe danych uzyskanych aparatem Vicata dla poszczególnych wariantów zawartości żywicy

Warianty	0%	5%	7.50%	10%	15%	20%
Liczba obserwacji	74	79	69	84	81	90
Średnia (\bar{x})	30,08	29,68	32,30	30,93	28,18	24,94
Wariancja (S^2)	201,30	181,54	184,70	213,47	258,65	280,57
Odchylenie standardowe (σ)	14,09	13,39	13,49	14,52	15,98	16,66
Q1	22,12	20,01	28,12	23,06	7,74	5,38
Mediana	39,59	39,61	39,89	39,76	39,57	38,90
Q3	39,91	39,83	39,95	39,87	39,88	39,92
Skewness	-1,04	-0,90	-1,42	-1,22	-0,77	-0,30
Excess kurtosis	-0,68	-0,70	0,25	-0,38	-1,32	-1,86

Tabela 32. Wartości statystyki Shapiro-Wilk dla danych uzyskanych aparatem Vicata dla poszczególnych wariantów zawartości żywicy

Warianty	0%	5%	7.50%	10%	15%	20%
p-value dla testu Shapiro-Wilk	2,66E-11	1,62E-10	1,51E-12	1,90E-13	3,34E-12	4,86E-12

Test Shapiro-Wilk- rozkłady danych mają cechy rozkładu normalnego -wniosek

Test Shapiro-Wilka sprawdza hipotezę zerową (H_0), która zakłada, że analizowane dane pochodzą z rozkładu normalnego. Wartości p-value dla wszystkich serii pomiarowych uzyskane w teście są bardzo niskie, co sugeruje odrzucenie hipotezy zerowej na poziomie istotności $\alpha = 0,05$. Otrzymane wyniki wskazują, że dla wszystkich analizowanych serii danych, nie można przyjąć założenia o zgodności z rozkładem normalnym. W związku z tym, statystyczne porównanie poszczególnych serii wymagało zastosowania metod, które nie opierają się na założeniu normalności rozkładu. W celu przeprowadzenia analizy wybrano test Kruskala-Wallisa, który jest metodą nieparametryczną i w swoich założeniach nie wymaga spełnienia kryterium normalności.

Test Kruskala-Wallisa - wniosek

Test Kruskala-Wallisa pozwala na przeprowadzenie testów wielokrotnych porównań par grup, które są ekwiwalentne do testu U Manna-Whitneya z przybliżeniem normalnym. W tabeli 33 przedstawiono podstawowe statystyki dla poszczególnych par a w tabeli 34 macierz porównań bazującą na średniej różnicy rang. W tej analizie zauważyć można, że dla par:

- 5%–7.5%: różnica średnich rang wynosi -70.11, p-value = 0,002, co wskazuje na istotną różnicę.
- 7,5%–15%: różnica wynosi 73,2, p-value= 0,001, również statystycznie istotna.
- 7,5%-20%: różnica 70,66, p-value = 0,0014, także istotna.
- W innych przypadkach różnice między grupami nie były statystycznie istotne.

Tabela 33. Statystyki dla porównania wielokrotnego par serii pomiarowych z testu Kruskala-Wallisa

Pary	Średnia różnica rang	Z	SE	p-value	p-value/2
0%-5%	21,12	0,95	22,30	0,34	0,17
0%-7.5%	-48,98	2,12	23,07	0,03	0,02
0%-10%	8,70	0,40	21,98	0,69	0,35
0%-15%	24,22	1,09	22,17	0,27	0,14
0%-20%	21,68	1,00	21,63	0,32	0,16
5%-7.5%	-70,11	3,09	22,71	0,00	0,00
5%-10%	-12,43	0,58	21,60	0,57	0,28
5%-15%	3,10	0,14	21,80	0,89	0,44
5%-20%	0,56	0,03	21,25	0,98	0,49
7.5%-10%	57,68	2,58	22,40	0,01	0,01
7.5%-15%	73,20	3,24	22,58	0,00	0,00
7.5%-20%	70,66	3,20	22,06	0,00	0,00
10%-15%	15,53	0,72	21,47	0,47	0,23
10%-20%	12,99	0,62	20,91	0,53	0,27
15%-20%	-2,54	0,12	21,11	0,90	0,45

Tabela 34. Macierz porównań serii pomiarowych dla średniej różnicy rang

Serie	5%	7,5%	10%	15%	20%
0%	21,12	-48,98	8,7	24,22	21,68
5%	0	-70,11	-12,43	3,1	0,56
7.5%	-70,11	0	57,68	73,2	70,66
10%	-12,43	57,68	0	15,53	12,99
15%	3,1	73,2	15,53	0	-2,54

Wyniki testu Kruskala-Wallis'a pokazują, że istnieją statystycznie istotne różnice między niektórymi seriami, szczególnie między serią 7,5% a seriami 5%, 15% i 20%. Pomimo istotności różnic, wielkość efektu wskazuje, że różnice między średnimi rangami są raczej niewielkie.

Analiza wskazuje na potrzebę dalszego zbadania tych różnic, szczególnie w serii 7,5%, która wykazała znaczące odchylenia w stosunku do innych grup. Warto tutaj zauważyć, że odstępstwo dla serii 7,5% występuje również w odniesieniu do końca czasu wiązania. Test wykazuje zatem potrzebę identyfikacji przyczyn tych różnic, takich jak możliwość awarii przyrządu, niewłaściwej kalibracji lub wystąpienie czynników zewnętrznych wpływających na wyniki dla serii 7,5%. Wyniki testu dla pozostałych par wskazują, że dodatek żywicy nie wpływa statystycznie istotnie na przebieg procesu wiązania.

6.2. Badania laboratoryjne odporności betonu na środowisko agresywne

6.2.1. Korozja wywołana kwasem siarkowym

6.2.1.1. Badania długookresowe -analiza utraty masy

W ramach wykonanego eksperymentu, po wysuszeniu próbek zmierzono ich masę z dokładnością do 0,01 g, a wyniki przedstawiono w tabeli 35.

Analizę statystyczną wyników eksperymentu podzielono na dwa główne etapy:

- I. analiza wstępna, której celem było sprawdzenie czy masy początkowe próbek dla obydwu wariantów nie różnią się istotnie statystycznie,
- II. analiza właściwa, której celem było sprawdzenie czy ubytki masy w obydwu próbach różnią się istotnie statystycznie i proces korozji w czasie nie przebiega jednakowo dla obydwu wariantów.

Tabela 35. Zestawienie mas początkowych próbek dla badań laboratoryjnych utraty masy.

nr próbki	Wariant 0%	Wariant 5%
	masa [g]	masa [g]
1	958,81	950,82
2	830,26	821,51
3	855,48	847,38
4	1017,02	1007,29
5	1019,27	1010,8
6	845,36	838,94
7	854,94	846,26
8	938,28	933,54
9	909,44	902,8
10	902,2	896,41
11	899,8	891,44
12	939,9	929,64
13	857,46	850,44
14	1027,38	1019,02
15	912,43	904,05
16	983,47	974,22
17	879,21	870,65
18	798,21	790,66
19	983,89	972,08
20	928,73	921,49
21	911,51	903,53
22	958,39	946,37
23	982,33	973,07
24	917,74	907,57
25	997,93	989,76
26	870,88	862,36
27	893,42	882,82
28	888,64	881,48
29	944,96	937
30	1035,85	1024,92
31	885,7	873,89
32	929,97	920,3
33	910,76	900,41
34	979,09	962,2
35	878,05	869,86
36	867,11	853,79

Etapy analizy wstępnej:

1. obliczono statystyki opisowe (średnia, max, min, odchylenie standardowe).
Zbiorcze zestawienie w tabeli 36,
2. sprawdzenie założeń testu t-Studenta:
Wykonano test Shapiro-Wilk'a oraz wykresy Q-Q (kwantyl-kwantyl) w celu sprawdzenia, czy rozkład danych dla obydwu wariantów jest zgodny z rozkładem normalnym, wyniki przedstawiono w tabeli 37 oraz wykresy Q-Q na ryc. 30.

3. wykonano test Levene'a, na poziomie istotności $\alpha=0,05$, którego celem było sprawdzenia hipotezy zerowej, o jednorodności wariancji w próbach (tabela 38),
4. sprawdzenie, czy średnie masy [g] próbek różnią się istotnie statystycznie (test t-Studenta)

Próbki muszą być wykonane z taką dokładnością aby umożliwić porównanie ubytków masy, które będą wartościami znacznie mniejszymi od ich masy. W przypadku, w którym obydwie serie nie będą porównywalne tym bardziej nie można porównywać ubytków masy.

Etapy analizy właściwej:

1. sprawdzenie, czy w seriach zawierających procentowe ubytki masy występują wartości odstające- test Tukey's Fences. Wartości odstające zaznaczono kolorem czerwonym w tabeli 41,
2. sprawdzenie czy próby mają rozkład normalny - test Shapiro-Wilk'a, wyniki w tabeli 42,
3. analiza istotnych statystycznie różnic pomiędzy poszczególnymi seriami - test jednokierunkowej analizy wariancji (one way ANOVA) oraz test post-hoc Tukey'a (tabele 43 i 44).

Wykazanie różnic statystycznie istotnych pomiędzy poszczególnymi seriami będzie wskazywało na różny przebieg korozji siarczanowej w obydwu wariantach. Test post-hoc Tukey'a pozwolił na identyfikację par prób, które są różne statystycznie.

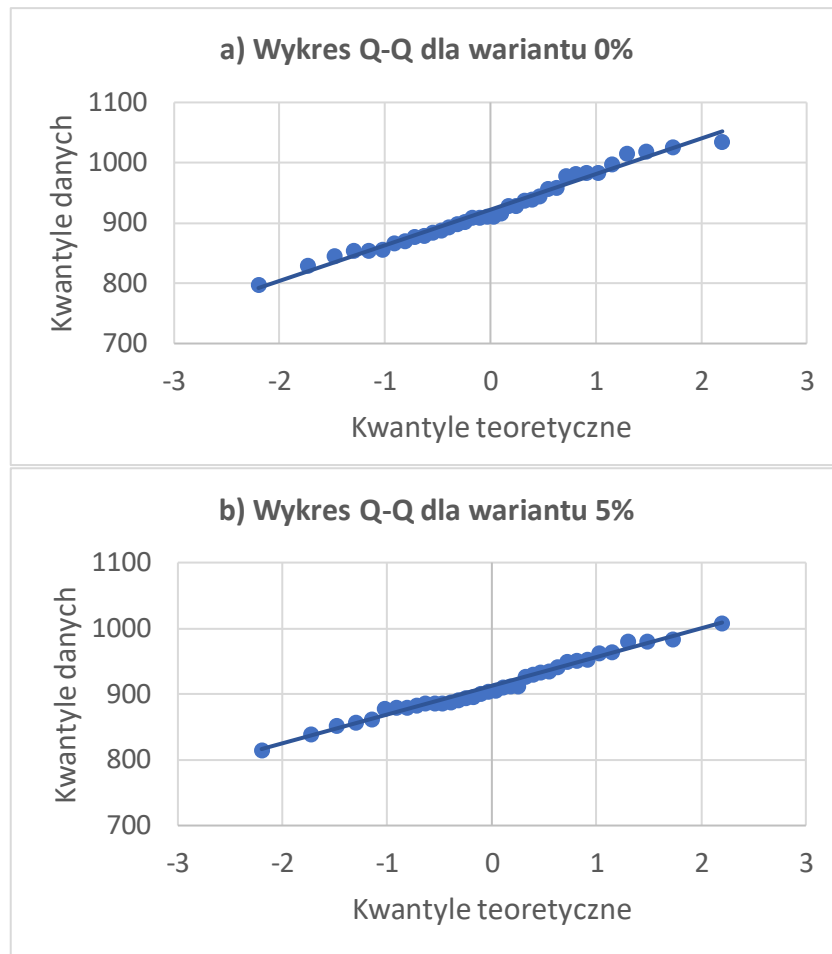
I. Analiza wstępna

Tabela 36. Statystyki opisowe masy startowej próbek dla wariantów 0% i 5%

Statystyka (a)	Wariant 0%	Wariant 5%
Średnia [g]	922,05	912,58
Max [g]	1035,85	1008,93
Min [g]	798,21	815,79
Odchylenie standardowe [g]	59,39	43,94

Tabela 37. Parametry testu Shapiro-Wilk dla masy startowej próbek dla wariantów 0% i 5%

Parametr	Wariant 0%	Wariant 5%
P-value	0,5197	0,7723
W	0,9732	0,9808



Rycina 30. Wykresy Q-Q (kwantyl-kwanty) masy próbek dla wariantów 0% (a) i 5% (b)

Test Shapiro-Wilk-wniosek

Rozkłady danych w obydwu próbach (wariantach) mają cechy rozkładu normalnego co potwierdzają zarówno wysokie wartości p-value znacząco przekraczające założony poziom istotności $\alpha=0,05$ (tabela 37) oraz układ punktów na wykresie Q-Q, które układają się wzdłuż linii prostej. Nie ma zatem podstawy do odrzucenia hipotezy zerowej H_0 , zakładającej, że dane mają rozkład normalny w badanych wariantach.

Test Levene'a -wniosek

Wartość p-value dla testu Levene'a (tabela 38) wynosi 0,09388 i jest większe niż 0,05. Nie mamy zatem podstaw do odrzucenia hipotezy zerowej. Oznacza to, że na poziomie istotności 0,05 nie możemy stwierdzić, że wariancje w obu seriach pomiarowych są istotnie różne. Wartość statystyki F mieści się ponadto w obszarze akceptacji.

Tabela 38. Wyniki testu Levene'a dla serii pomiarów masy dla wariantów 0% i 5%

F	Obszar akceptacji statystyki F	P-value
2,884	[0:3,9778]	0,094

Dla potwierdzenia lub odrzucenia hipotezy H_0 o braku istotnej różnicy pomiędzy badanymi wariantami wykonano test t-Studenta z dwoma próbami (przy spełnionych założeniach), na poziomie istotności $\alpha=0,05$. Wyniki przeprowadzonego testu przedstawiono w tabeli 39,

Test t-Studenta -wniosek

Przedstawione w tabeli 39 wartości wskazują, że nie można odrzucić hipotezy zerowej H_0 o braku różnic między dwoma zbiorami danych. Potwierdzają to wysokie wartości p-value oraz mieszczące się w obszarach akceptacji statystyka T oraz różnica średnich.

Tabela 39. Wyniki testu T-Studenta z dwoma próbami dla pomiarów masy dla wariantów 0% i 5%

P-value	T	Obszar akceptacji statystyki T	Różnica średnich	Obszar akceptacji różnicy średnich
0,4444	0,7691	[-1,99: 1,99]	9,47	[-24,55: 24,55]

II. Analiza właściwa

W trakcie realizacji eksperymentu wykonano dwa pomiary utraty masy zestawu próbek. W tabeli 40 i 41 przedstawiono wyniki pomiarowe dla obydwu wariantów.

Sprawdzenie, czy występują obserwacje odstające – test Tukey's Fences-wniosek

Analizy porównawcze zostały przeprowadzone na względnych, procentowych wartościach ubytków masy. Wykonano test Tukey's Fences wyznaczający wartości odstających dla każdej serii procentowego ubytku masy. Dla wariantu 0% i 5% wartości odstające występowały dla serii z dnia 1.03.2022 (2 wartości oznaczone kolorem czerwonym w tabeli 41). Wartości te zostały usunięte z dalszych analiz porównawczych.

Sprawdzenie założeń o rozkładzie normalnym danych o ubytku masy - wniosek

Wykonano również test Shapiro-Wilk'a dla poszczególnych serii a zbiorcze wyniki przedstawia tabela 42. Wszystkie serie są zgodne z rozkładem normalnym co potwierdzają przede wszystkim wysokie wartości p-value, znacznie przekraczające założony poziom istotności $\alpha=0,05$.

Tabela 40. Ubytki masy próbek zanurzonych w roztworze kwasu siarkowego w czasie dla wariantu 0%

nr próbki	Data pomiaru						
	15-09-2020	01-03-2022			27-03-2023		
	Masa początkowa [g]	Masa próbki [g]	Ubytek masy [g]	Proc. ubytek masy [%]	Masa próbki [g]	Ubytek masy [g]	Proc. ubytek masy [%]
1	958,81	950,82	7,99	0,833	932,33	18,49	1,928
2	830,26	821,51	8,75	1,054	807,07	14,44	1,739
3	855,48	847,38	8,1	0,947	832,11	15,27	1,785
4	1017,02	1007,29	9,73	0,957	994,71	12,58	1,237
5	1019,27	1010,8	8,47	0,831	998,61	12,19	1,196
6	845,36	838,94	6,42	0,759	826,89	12,05	1,425
7	854,94	846,26	8,68	1,015	829,19	17,07	1,997
8	938,28	933,54	4,74	0,505	923,1	10,44	1,113
9	909,44	902,8	6,64	0,730	885,31	17,49	1,923
10	902,2	896,41	5,79	0,642	882,25	14,16	1,569
11	899,8	891,44	8,36	0,929	878,67	12,77	1,419
12	939,9	929,64	10,26	1,092	915,55	14,09	1,499
13	857,46	850,44	7,02	0,819	829,19	21,25	2,478
14	1027,38	1019,02	8,36	0,814	998,76	20,26	1,972
15	912,43	904,05	8,38	0,918	890,37	13,68	1,499
16	983,47	974,22	9,25	0,941	958,78	15,44	1,570
17	879,21	870,65	8,56	0,974	854,4	16,25	1,848
18	798,21	790,66	7,55	0,946	774,32	16,34	2,047
19	983,89	972,08	11,81	1,200	959,05	13,03	1,324
20	928,73	921,49	7,24	0,780	908,35	13,14	1,415
21	911,51	903,53	7,98	0,875	886,24	17,29	1,897
22	958,39	946,37	12,02	1,254	929,67	16,7	1,743
23	982,33	973,07	9,26	0,943	955,49	17,58	1,790
24	917,74	907,57	10,17	1,108	892,32	15,25	1,662
25	997,93	989,76	8,17	0,819	966,83	22,93	2,298
26	870,88	862,36	8,52	0,978	846,88	15,48	1,778
27	893,42	882,82	10,6	1,186	869,52	13,3	1,489
28	888,64	881,48	7,16	0,806	866	15,48	1,742
29	944,96	937,00	7,96	0,842	929,33	7,67	0,812
30	1035,85	1024,92	10,93	1,055	1014,84	10,08	0,973
31	885,7	873,89	11,81	1,333	859,24	14,65	1,654
32	929,97	920,3	9,67	1,040	900,44	19,86	2,136
33	910,76	900,41	10,35	1,136	881,59	18,82	2,066
34	979,09	962,2	16,89	1,725	943,83	18,37	1,876
35	878,05	869,86	8,19	0,933	854,2	15,66	1,783
36	867,11	853,79	13,32	1,536	834,56	19,23	2,218

Tabela 41. Ubytki masy w czasie próbek zanurzonych w roztworze kwasu siarkowego dla wariantu 5%

nr próbki	Data pomiaru						
	15-09-2020	01-03-2022			27-03-2023		
	Masa początkowa [g]	Masa próbki [g]	Ubytek masy [g]	Proc. ubytek masy [%]	Masa próbki [g]	Ubytek masy [g]	Proc. ubytek masy [%]
1	965,92	956,37	9,55	0,989	942,25	14,12	1,462
2	815,79	805,83	9,96	1,221	791,82	14,01	1,717
3	905,78	898,55	7,23	0,798	888,55	10,00	1,104
4	905,89	898,96	6,93	0,765	883,47	15,49	1,710
5	913,83	905,34	8,49	0,929	894,65	10,69	1,170
6	983,92	975,12	8,80	0,894	960,38	14,74	1,498
7	935,12	926,45	8,67	0,927	913,7	12,75	1,363
8	901,08	892,09	8,99	0,998	878,63	13,46	1,494
9	880,2	872,71	7,49	0,851	858,92	13,79	1,567
10	930,3	921,95	8,35	0,898	909,96	11,99	1,289
11	951,7	943,16	8,54	0,897	934,95	8,21	0,863
12	896,96	887,91	9,05	1,009	877,93	9,98	1,113
13	981,34	973,15	8,19	0,835	963,11	10,04	1,023
14	952,96	944,32	8,64	0,907	934,94	9,38	0,984
15	943,17	932,87	10,3	1,092	924,03	8,84	0,937
16	892,31	886,58	5,73	0,642	873,15	13,43	1,505
17	887,38	878,35	9,03	1,018	869,54	8,81	0,993
18	950,88	942,30	8,58	0,902	933,43	8,87	0,933
19	878,42	869,57	8,85	1,007	863,54	6,03	0,686
20	887,88	880,68	7,20	0,811	874,83	5,85	0,659
21	887,16	878,68	8,48	0,956	874	4,68	0,528
22	911,96	904,74	7,22	0,792	898,57	6,17	0,677
23	853,67	846,90	6,77	0,793	843,43	3,47	0,406
24	981,68	974,75	6,93	0,706	967,6	7,15	0,728
25	913,09	903,54	9,55	1,046	898,18	5,36	0,587
26	934,51	923,72	10,79	1,155	919,63	4,09	0,438
27	858,26	849,06	9,20	1,072	842,87	6,19	0,721
28	927,25	917,34	9,91	1,069	914,66	2,68	0,289
29	863,35	857,71	5,64	0,653	855,46	2,25	0,261
30	883,63	876,5	7,13	0,807	874,7	1,80	0,204
31	840,82	833,22	7,60	0,904	829,1	4,12	0,490
32	1008,93	998,11	10,82	1,072	994,2	3,91	0,388
33	888,05	880,39	7,66	0,863	872,08	8,31	0,936
34	894,67	878,98	15,69	1,754	872,25	6,73	0,752
35	964,15	950,97	13,18	1,367	946,13	4,84	0,502
36	880,93	867,96	12,97	1,472	862,26	5,70	0,647

Tabela 42. Parametry testu Shapiro-Wilk'a dla procentowych ubytków masy dla wariantów 0% i 5% zawartości żywicy

Parametr testu	Wariant 0%		Wariant 5%	
	Pomiar z dnia 01.03.2022	Pomiar z dnia 27.03.2023	Pomiar z dnia 01.03.2022	Pomiar z dnia 27.03.2023
p-value	0.9382	0.9651	0.6138	0.09339
W	0.9863	0.9885	0.9751	0.9484
Liczebność próby (n)	34	36	34	36
Średnia(\bar{x})	0.941	1.6917	0.9307	0.9062
Mediana	0.942	1.7425	0.9055	0.898
Odch. stand. próby (s)	0.1738	0.3677	0.1558	0.4333
Wsp. Skośności S	0.01027	-0.2796	0.514	0.3026
Kurtoza K	0.4426	0.0899	0.77	-0.9389

Test ANOVA-zalożenia

Hipoteza zerowa testu jednokierunkowej wariancji ANOVA zakłada, że średnie wartości we wszystkich grupach są równe. Poziom istotności testu wynosił $\alpha=0,05$. Dla ułatwienia analizy przyjęto następujące oznaczenia serii pomiarowych:

- x1- seria dla wariantu 0% z 2022 roku
- x2 – seria dla wariantu 0% z 2023 roku
- x3 – seria dla wariantu 5% z 2022 roku
- x4- seria dla wariantu 5% z 2023 roku.

Test ANOVA-wniosek

Obliczona wartość p-value wynosi $3.33e-16$ i silnie wspiera hipotezę alternatywną (H_1), czyli to, że średnie w niektórych seriach różnią się istotnie. Statystyka F wynosi 54,38, co jest znacznie wyższe niż wartość krytyczna (2.6712) przy poziomie istotności 0,05. Oznacza to, że wynik testu znajduje się poza obszarem akceptacji hipotezy zerowej, co wzmacnia wniosek o jej odrzuceniu. Wskaźnik η^2 wynosi 0,55, co oznacza, że 55% zmienności w danych można przypisać różnicom między grupami.

Tabela 43. Wyniki testu post-hoc Tukey HSD/Tukey Kramer

Pary	Wartości bezwzględne różnic średnich	Błąd standardowy różnic SE	Statystyka testu Tukey HSD Q	p-value
x1-x2	0,7507	0,05248	14,3027	7,88E-11
x1-x3	0,01026	0,05323	0,1928	0,9991
x1-x4	0,03478	0,05248	0,6626	0,9658
x2-x3	0,7609	0,05248	14,4983	7,88E-11
x2-x4	0,7854	0,05173	15,1839	7,88E-11
x3-x4	0,02451	0,05248	0,4671	0,9875

Tabela 44. Macierz porównań serii pomiarowych dla wartości bezwzględnych różnic średnich

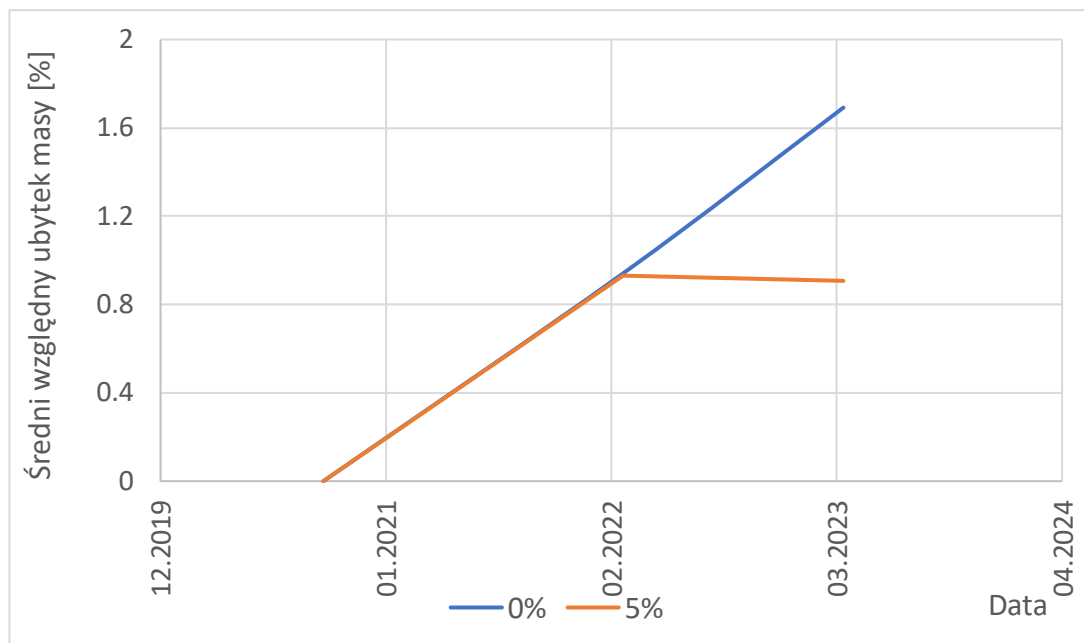
Seria	x2	x3	x4
x1	0,75	0,01	0,035
x2	0	0,76	0,79
x3	0,76	0	0,025

Wyniki post-hoc testu Tukey'a HSD/Tukey Kramer (tabele 43 i 44) wskazują, że istnieją statystycznie istotne różnice między następującymi parami grup:

- x1 - x2
- x2 - x3
- x2 - x4.

Istotne statystycznie różnice dla serii x1 i x2, które określają spadki masy dla wariantu 0% wskazują, że proces utraty masy w czasie się zwiększa. Średnia dla serii x2 jest o prawie 80% większa od średniej dla serii x1. Proces korozji dla wariantu 0% nie został zatrzymany co dobrze ilustruje ryc.31. Brak różnic pomiędzy seriami x1 i x3 (pomiaru dla obydwu wariantów wykonane w 2022 roku) wskazują, że w fazie początkowej korozji uległa cienka warstwa zewnętrzna i nie zaobserwowano wpływu dodania żywicy wodorocieńczalnej. Statystycznie istotne różnice pomiędzy seriami x2 i x4 (pomiaru wykonane dla obydwu wariantów w 2023 roku) wskazują, że proces korozji nie przebiega podobnie. Dla wariantu 5% obydwie serie x3 i x4 nie różnią się statystycznie co świadczy o spowolnieniu procesu korozji. Pomiar w roku 2023 został wykonany po upływie 12 miesięcy a ubytek masy jest prawie taki sam jak w początkowym okresie (średnia dla serii x4 jest nieznacznie mniejsza niż dla serii x3). Proces ten również dobrze ilustruje ryc. 31, na której widać, że średni względny ubytek masy dla wariantu 5% nie zmienia się pomiędzy pomiarami w roku 2022 i 2023.

Podsumowując, test ANOVA wykazał istotne statystycznie różnice między średnimi wartościami w niektórych seriach. Wyniki testu Tukey'a precyzują, które serie różnią się między sobą. Niska wartość p (<0.05) oraz wysoka wartość statystyki Q wskazują, że te różnice są istotne i mają duże znaczenie dla interpretacji wyników. Testy statystyczne potwierdziły, że dodatek 5% żywicy wodorocieńczalnej spowolnił proces korozji siarczanowej w porównaniu do wariantu bez tego dodatku.



Rycina 31. Zmiana w czasie względnego ubytku masy dla wariantu 0% i 5%

6.2.1.2. Badania krótkookresowe -ubytek masy i analiza chemiczna i powierzchniowa próbek

Dodatkowe badanie mające na celu potwierdzenie skuteczności zastosowania żywic epoksydowych jako środka hamującego postępy korozji siarczanowej polegało na umieszczeniu próbek wykonanych z zapraw normowych z dodatkiem żywicy epoksydowej w roztworze kwasu siarkowego o $\text{pH} = 1$. Próbki te były identyczne jak te użyte w eksperymencie dotyczącym badania postępów karbonatyzacji. Przechowywano je w kwasie przez 6 miesięcy, po czym osuszono i zważono. Następnie, przy użyciu szczotki stalowej, starannie usunięto skorodowaną warstwę zaprawy, a próbki ponownie zważono. Różnica mas stanowi miarę tego eksperymentu. Wyniki przedstawiono w tabeli 45.

Tabela 45. Ubytek masy próbek umieszczonych w kwasie siarkowym ($\text{pH} = 1$) po okresie 6 miesięcy

Wariant	masy próbek przed oczyszczeniem [g]	masy próbek po oczyszczeniu [g]	różnica [g]	%	średnio %
W-0	557,8	512,4	45,4	8,860	8,590
	563,7	520,4	43,3	8,321	
W-5	547,1	527,1	20	3,794	3,619
	549,6	531,3	18,3	3,444	
W-10	550,9	540,6	10,3	1,905	1,685
	526,8	519,2	7,6	1,464	
W-20	528,1	525,8	2,3	0,437	0,343
	524,4	523,1	1,3	0,249	

Z analizy wyników widocznych w kolumnie przedstawiającej wartości uśrednione wyraźnie wynika, że wraz ze wzrostem zawartości żywicy epoksydowej w składzie zaprawy zwiększa się jej odporność na działanie kwasu siarkowego. Próbki z 20% zawartością żywicy wykazały minimalną utratę masy, co wskazuje na ich wysoką odporność na degradację chemiczną, niemalże całkowicie eliminując proces korozji siarczanowej. Można stąd wyciągnąć wniosek, że zastosowanie żywic epoksydowych jako domieszki w betonie może znacząco zwiększyć jego trwałość w środowiskach agresywnych chemicznie. Próbki o niższej zawartości żywicy (5% i 10%) również wykazały zwiększoną odporność w porównaniu do próbki referencyjnej, jednakże nie tak skuteczną jak próbki z 20% zawartością. Zdjęcie poniżej (ryc. 32) ilustruje stopień uszkodzenia powierzchni próbek po zakończonym eksperymencie, wyraźnie ukazując różnice w stopniu degradacji w zależności od zawartości żywicy epoksydowej.



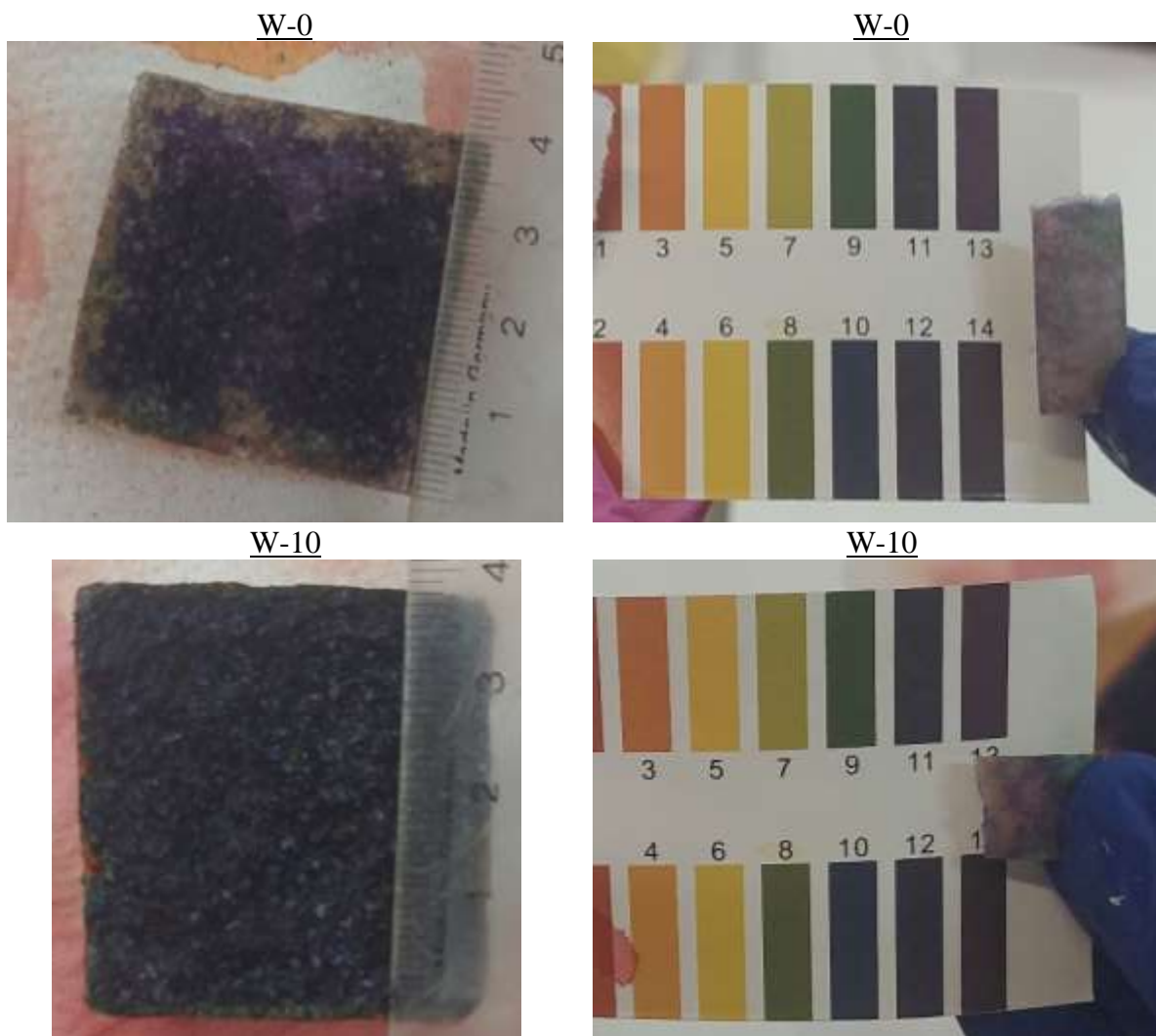
Rycina 32. Makroskopowy widok oczyszczonych próbek

W celu określenia stopnia penetracji kwasu w głąb materiału cementowego, przeprowadzono badanie pH na różnych głębokościach próbek. Przykładowe ilustracje próbek pokazano na ryc. 33.

Na podstawie wyników pH próbek betonowych (tabela 46) z różną zawartością żywicy (W-0, W-5, W-10, W-20), które były narażone na działanie kwasu siarkowego o pH 2 przez okres 6 miesięcy, można zauważyć istotne różnice w ich odporności chemicznej. W przypadku próbki W-0, która nie zawierała żywicy, pH w warstwie powierzchniowej (do 0,5 cm) wynosiło 5-6, co świadczy o znaczącej penetracji kwasu do struktury betonu. Na większej głębokości (powyżej 0,5 cm) pH wynosiło 9, co wskazuje na zachowanie alkaliczności w rdzeniu próbki, ale także na to, że kwas wniknął stosunkowo głęboko. W próbce W-5, zawierającej 5% żywicy, strefa o kwaśnym pH (5-6) ograniczała się do głębokości zaledwie 0,2 cm, co oznacza, że żywica skutecznie zwiększyła odporność betonu na penetrację kwasu. W głębszych warstwach pH wynosiło 9-11, co sugeruje, że alkaliczność struktury została lepiej zachowana niż w próbce bez żywicy. Próbka W-10, zawierająca 10% żywicy, wykazała jeszcze większą odporność, gdyż strefa o pH 5-6 ograniczała się do warstwy o głębokości 0,1 cm, a poniżej tej głębokości pH wynosiło 13, co wskazuje na doskonałą ochronę alkaliczności betonu. Próbka W-20, z 20% zawartością żywicy, wykazała najwyższą odporność, gdyż pH w warstwie powierzchniowej wynosiło 9, a na głębokości większej niż 0,1 cm osiągnęło wartość 13, co świadczy o minimalnej penetracji kwasu i zachowaniu silnie alkalicznego rdzenia betonu. Na podstawie tych wyników można wnioskować, że wzrost zawartości żywicy w betonie znacznie zwiększa jego odporność na chemiczną degradację w kwaśnym środowisku

Tabela 46. Zestawienie pH dla próbek umieszczonych w kwasie siarkowym

Próbka	pH/głębokość (h)
w-0	h≤0,5cm – pH 5÷6 h>0,5cm – pH 9
w-5	h≤0,2cm – pH 5÷6 h>0,2cm – pH 9÷11
w-10	h≤0,1cm – pH 5÷6 h>0,1cm – pH 13
w-20	h≤0,1cm – pH 9 h>0,1cm – pH 13



Rycina 33. Analiza pH próbek

6.2.2. Skład chemiczny próbek (analiza EDS)

Zastosowanie spektroskopii EDS pozwoliło na zbadanie składu pierwiastkowego próbek po ekspozycji na kwas siarkowy.

Tabela 47. Analiza EDS dla próbki W-0 zamoczonej w kwasie siarkowym

Pierwiastki	Źródło	% Wagowy	% Atomowy
C	EDS	1.96	3.32
K	EDS	58.75	74.53
Al	EDS	0.09	0.07
Si	EDS	0.64	0.46
S	EDS	16.73	10.59
Ca	EDS	21.64	10.96
Fe	EDS	0.17	0.06
Suma		100.00	100.00

Dla próbki W-0 (bez dodatku żywicy) analiza EDS (tabela 47) wykazała, że największy udział mają tlen oraz wapń, co jest charakterystyczne dla betonu, którego podstawowym składnikiem jest wodorotlenek wapnia (portlandyt) oraz węglan wapnia

(kalcyt). Obecność siarki na poziomie 12,06% wskazuje na intensywną reakcję kwasu siarkowego z betonem, w wyniku której powstaje gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) – typowy produkt reakcji kwasu siarkowego z wapniem zawartym w cemencie. Wysoka zawartość siarki sugeruje, że proces korozji siarczanowej postępuje intensywnie, co prowadzi do osłabienia struktury betonu poprzez tworzenie się gipsu i ettringitu (oba związki mają tendencję do ekspansji, co powoduje mikropęknięcia i rozpad matrycy betonowej). Zawartość krzemu (Si) na poziomie 3,87% sugeruje obecność kwarcu (SiO_2) lub pozostałości po niecałkowicie zhydratowanych ziarnach cementu. Krzem nie bierze bezpośredniego udziału w procesie korozji kwasowej, ale jego obecność jest istotna z punktu widzenia wytrzymałości mechanicznej betonu.

Tabela 48. Analiza EDS dla próbki W-10 zamoczonej w kwasie siarkowym

Pierwiastki	Źródło	% Wagowy	% Atomowy
C	EDS	6.05	10.32
O	EDS	48.32	61.83
Mg	EDS	0.17	0.15
Al	EDS	0.69	0.53
Si	EDS	17.92	13.06
S	EDS	8.52	5.44
K	EDS	0.07	0.04
Ca	EDS	13.37	6.83
Ti	EDS	0.19	0.08
Cr	EDS	0.10	0.04
Fe	EDS	4.58	1.68
Suma		100.00	100.00

W przypadku próbki W-10 (z dodatkiem 10% żywicy) zaobserwowano istotne zmiany w składzie pierwiastkowym (tabela 48) Zwiększona zawartość węgla (C) na poziomie 6,05% wskazuje na obecność żywicy epoksydowej w strukturze betonu. Żywica epoksydowa jest bogata w węgiel, co potwierdza jej obecność i jej rolę w ochronie betonu przed działaniem kwasu siarkowego. Obecność węgla pochodzi głównie z matrycy polimerowej żywicy. Zmniejszona zawartość siarki (S) w porównaniu do próbki referencyjnej sugeruje, że dodatek żywicy ogranicza wnikanie kwasu siarkowego do betonu, co prowadzi do mniejszej ilości produktów reakcji, takich jak gips i ettringit. Żywica tworzy barierę ochronną, zmniejszając ilość porów, przez które mogłyby wnikać agresywne jony siarczanowe. Wysoka zawartość wapnia (Ca) nadal sugeruje obecność portlandytu i kalcytu, jednak ich rola w ochronie struktury betonu jest częściowo zmniejszona przez obecność żywicy.

W próbce W-20 (z dodatkiem 20% żywicy) wyniki wskazują na jeszcze bardziej korzystne efekty ochronne (tabela 49). Zawartość siarki spadła do 8,52%, co oznacza, że 20% dodatek żywicy jeszcze skuteczniej chroni beton przed wnikaniem kwasu siarkowego. Spadek ilości siarki oznacza mniejszą ilość produktów korozji, takich jak gips i ettringit, co przekłada się na lepszą trwałość betonu w warunkach agresywnego środowiska. Zawartość węgla (C) na poziomie 6,05% potwierdza obecność żywicy epoksydowej w jeszcze większym stężeniu niż w próbce W-10, co sugeruje, że większy dodatek żywicy zapewnia lepszą ochronę. Zwiększona ilość żywicy prowadzi do skuteczniejszej izolacji betonu od agresywnych czynników zewnętrznych. Znaczna zawartość krzemu (Si) na poziomie 17,92% sugeruje, że żywica ogranicza nie tylko korozję, ale także zmianę struktury matrycy cementowej. Obecność krzemionki w tak dużych ilościach może świadczyć o tym, że wewnętrzna struktura betonu pozostaje nienaruszona, co potwierdza skuteczność ochrony.

Tabela 49. Analiza EDS dla próbki W-20 zamoczonej w kwasie siarkowym

Pierwiastki	Źródło	% Wagowy	% Atomowy
C	EDS	7.33	10.82
O	EDS	70.57	78.18
Mg	EDS	0.04	0.03
Al	EDS	0.60	0.39
Si	EDS	0.22	0.14
S	EDS	10.78	5.96
Ca	EDS	9.20	4.07
Ti	EDS	0.09	0.03
Fe	EDS	1.18	0.37
Suma		100.00	100.00

Analiza EDS dostarcza kluczowych informacji na temat procesów zachodzących w betonie pod wpływem działania kwasu siarkowego. Próbka referencyjna W-0 wykazuje silną korozję siarczanową, co potwierdza wysoka zawartość siarki i produktów reakcji chemicznych, takich jak gips i ettringit. Zastosowanie żywicy epoksydowej w próbkach W-10 i W-20 skutecznie ograniczyło wnikanie kwasu i zmniejszyło ilość siarki, co wskazuje na mniejszą ilość produktów korozji.

6.2.3. Korozja ługująca

6.2.3.1. Analiza utraty masy

Analiza utraty masy dla korozji ługującej będzie przeprowadzona zgodnie z metodyką opisana w pkt.6.2.1.1 dla korozji wywołanej kwasem siarkowym. Etapy analizy wstępnej oraz właściwej będą takie same stąd też pominięto ich opis,

Masę próbek po wysuszeniu zważono z dokładnością do 0,01 g, a wyniki zostały zawarte w tabeli 50.

Tabela 50. Zestawienie mas początkowych próbek dla badań laboratoryjnych utraty masy-korozyja ługująca

nr próbki	Wariant 0%	Wariant 5%
	masa [g]	masa [g]
1	834,82	837,30
2	836,59	840,97
3	844,27	848,19
4	850,57	852,91
5	850,77	856,11
6	854,79	856,71
7	859,17	861,99
8	869,93	867,35
9	880,34	888,61
10	891,83	891,40
11	893,33	895,43
12	899,06	897,75
13	901,33	898,16
14	901,35	898,76
15	901,61	902,32
16	904,61	905,84
17	907,46	906,50
18	911,80	910,34
19	918,25	916,81
20	922,78	919,47
21	923,00	919,84
22	933,32	921,26
23	934,40	932,46
24	935,07	933,49
25	949,55	935,19
26	965,55	942,21
27	970,30	957,90
28	984,47	987,44
29	1006,35	998,87
30	1037,70	1025,58

I. Analiza wstępna

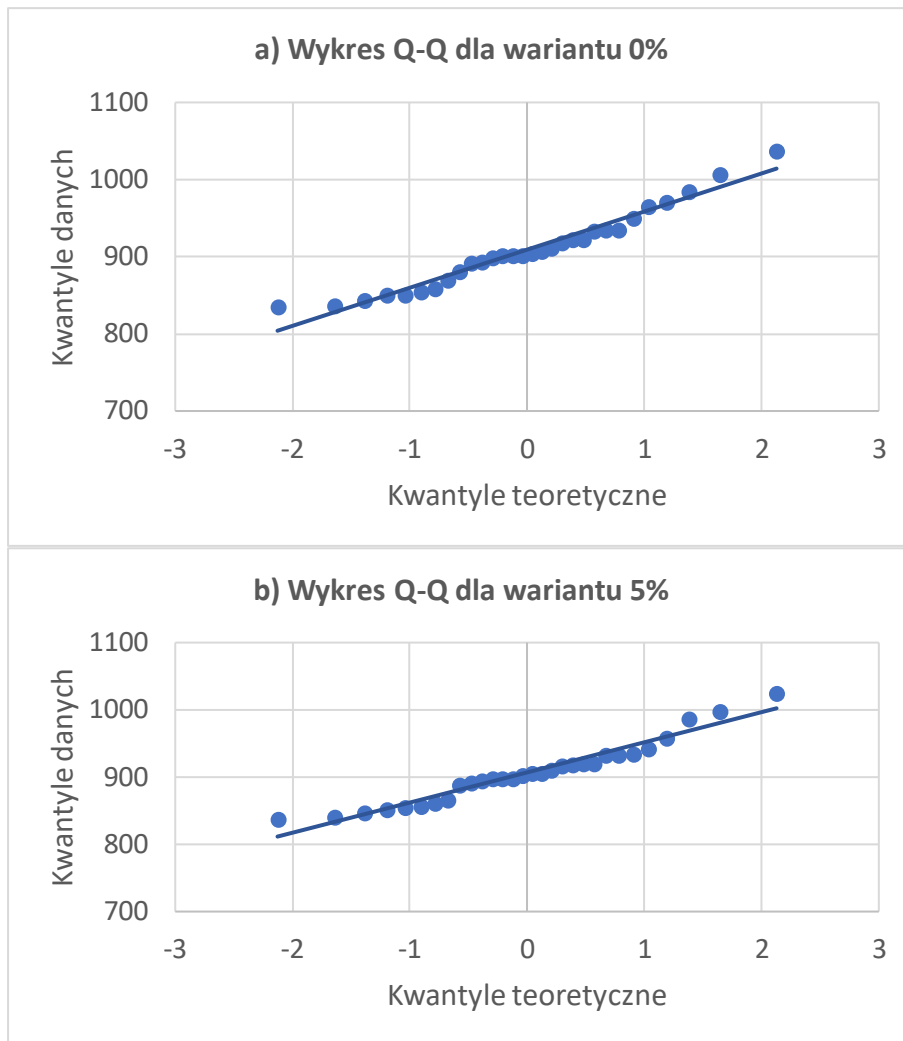
Podstawowe statystyki opisowe masy próbek zostały zawarte w tabeli 51.

Tabela 51. Statystyki opisowe masy startowej próbek dla wariantów 0% i 5%

Statystyka (a)	Wariant 0%	Wariant 5%
Średnia [g]	909,15	906,91
Max [g]	1037,70	1025,58
Min [g]	834,82	837,30
Odchylenie standardowe [g]	50,20	45,81

Tabela 52. Parametry testu Shapiro-Wilk dla masy startowej próbek dla wariantów 0% i 5%

Parametry testu Shapiro-Wilk (b)		
p-value	0,2322	0,1288
W	0,9552	0,9456



Rycina 34. Wykresy Q-Q (kwantyl-kwanty) masy próbek dla wariantów 0% (a) i 5% (b)

Test Shapiro-Wilk- rozkłady danych mają cechy rozkładu normalnego -wniosek

Rozkłady danych w obydwu próbach (wariantach) mają cechy rozkładu normalnego co potwierdzają zarówno wysokie wartości p-value znacząco przekraczające założony poziom istotności $\alpha=0,05$ (tabela 52) oraz układ punktów na wykresie Q-Q, które układają się wzdłuż linii prostej (ryc.34). Nie ma zatem podstawy do odrzucenia hipotezy zerowej H_0 , zakładającej, że dane mają rozkład normalny w badanych wariantach.

Test Levene'a -wniosek

Wartość p-value dla testu Levene'a (tabela 53) wynosi 0,638 i jest większe niż 0,05. Nie mamy zatem podstaw do odrzucenia hipotezy zerowej. Oznacza to, że na poziomie istotności 0,05 nie możemy stwierdzić, że wariancje w obu seriach pomiarowych są istotnie różne. Wartość statystyki F mieści się ponadto w obszarze akceptacji.

Tabela 53. Wyniki testu Leveve'a dla serii pomiarów masy dla wariantów 0% i 5%

F	Obszar akceptacji statystyki F	P-value
0,2239	[0: 4,007]	0,638

Dla potwierdzenia lub odrzucenia hipotezy H_0 o braku istotnej różnicy pomiędzy badanymi wariantami wykonano test t-Studenta z dwoma próbami (przy spełnionych założeniach), na poziomie istotności $\alpha=0,05$. Wyniki przeprowadzonego testu przedstawiono w tabeli 54.

Tabela 54. Wyniki testu T-Studenta z dwoma próbami dla pomiarów masy dla wariantów 0% i 5%

P-value	T	Obszar akceptacji statystyki T	Różnica średnich	Obszar akceptacji różnicy średnich
0,8573	0,1806	[-2,00 : 2,00]	2,24	[-24,84 : 24,84]

Test t-Studenta -wniosek

Przedstawione w tabeli 54 wartości wskazują, że nie można odrzucić hipotezy zerowej H_0 o braku różnic między dwoma zbiorami danych. Potwierdzają to wysokie wartości p-value oraz mieszczące się w obszarach akceptacji statystyka T oraz różnica średnich.

II. Analiza właściwa

W trakcie realizacji eksperymentu wykonano dwa pomiary utraty masy zestawu próbek. W tabeli 55 i 56 przedstawiono wyniki pomiarowe dla obydwu wariantów.

Sprawdzenie, czy występują obserwacje odstające – test Tukey's Fences

Analizy porównawcze zostały przeprowadzone na względnych, procentowych wartościach ubytków masy. Wykonano test Tukey's Fences wyznaczający wartości odstających dla każdej serii procentowego ubytku masy. Dla wariantu 5% wartości odstające występowały dla serii z dnia 1.03.2022 oraz 27.03.2023 (2 wartości oznaczone kolorem czerwonym w tabeli 56). Wartości te zostały usunięte z dalszych analiz porównawczych.

Sprawdzenie założeń o rozkładzie normalnym danych o ubytku masy - wniosek

Wykonano również test Shapiro-Wilk'a dla poszczególnych serii a zbiorcze wyniki przedstawia tabela 57. Wszystkie serie są zgodne z rozkładem normalnym co potwierdzają przede wszystkim wysokie wartości p-value, znacznie przekraczające założony poziom istotności $\alpha=0,05$.

Tabela 55. Ubytki masy próbek zanurzonych w roztworze kwasu siarkowego w czasie dla wariantu 0%

nr próbki	Data pomiaru						
	15-09-2020	01-03-2022			27-03-2023		
	Masa początkowa [g]	Masa próbki [g]	Ubytek masy [g]	Proc. ubytek masy [%]	Masa próbki [g]	Ubytek masy [g]	Proc. ubytek masy [%]
1	834,82	829,11	5,71	0,68	805,9	28,92	3,46
2	836,59	827,37	9,22	1,10	808,48	28,11	3,36
3	844,27	839,26	5,01	0,59	812,99	31,28	3,70
4	850,57	837,24	13,33	1,57	829,66	20,91	2,46
5	850,77	837,74	13,03	1,53	834,9	15,87	1,87
6	854,79	843,03	11,76	1,38	840,33	14,46	1,69
7	859,17	848,58	10,59	1,23	845,99	13,18	1,53
8	869,93	863,99	5,94	0,68	861,62	8,31	0,96
9	880,34	874,27	6,07	0,69	871,98	8,36	0,95
10	891,83	885,1	6,73	0,75	873,04	18,79	2,11
11	893,33	883,69	9,64	1,08	873,65	19,68	2,20
12	899,06	897,44	1,62	0,18	874,95	24,11	2,68
13	901,33	891,59	9,74	1,08	883,16	18,17	2,02
14	901,35	890,83	10,52	1,17	885,03	16,32	1,81
15	901,61	889,06	12,55	1,39	885,96	15,65	1,74
16	904,61	899,38	5,23	0,58	894,78	9,83	1,09
17	907,46	901,22	6,24	0,69	896,75	10,71	1,18
18	911,80	903,98	7,82	0,86	900,3	11,50	1,26
19	918,25	910,21	8,04	0,88	900,64	17,61	1,92
20	922,78	915,53	7,25	0,79	907,89	14,89	1,61
21	923,00	912,84	10,16	1,10	907,96	15,04	1,63
22	933,32	930,69	2,63	0,28	908,57	24,75	2,65
23	934,40	921,74	12,66	1,35	915,38	19,02	2,04
24	935,07	922,93	12,14	1,30	916,01	19,06	2,04
25	949,55	932,38	17,17	1,81	917,63	31,92	3,36
26	965,55	952,51	13,04	1,35	931,85	33,70	3,49
27	970,30	968,45	1,85	0,19	952,06	18,24	1,88
28	984,47	982,25	2,22	0,23	981,56	2,91	0,30
29	1006,35	1000,38	5,97	0,59	988,14	18,21	1,81
30	1037,70	1025,31	12,39	1,19	1018,15	19,55	1,88

Tabela 56. Ubytki masy w czasie próbek zanurzonych w roztworze kwasu siarkowego dla wariantu 5%

nr próbki	Data pomiaru						
	15-09-2020	01-03-2022			27-03-2023		
	Masa początkowa [g]	Masa próbki [g]	Ubytek masy [g]	Proc. ubytek masy [%]	Masa próbki [g]	Ubytek masy [g]	Proc. ubytek masy [%]
1	837,30	831,71	5,59	0,67	823,98	13,32	1,59
2	840,97	839,49	1,48	0,18	835,01	5,96	0,71
3	848,19	841,46	6,73	0,79	836,83	11,36	1,34
4	852,91	849,19	3,72	0,44	841,87	11,04	1,29
5	856,11	855,26	0,85	0,10	838,36	17,75	2,07
6	856,71	855,63	1,08	0,13	848,87	7,84	0,92
7	861,99	859,51	2,48	0,29	854,98	7,01	0,81
8	867,35	863,31	4,04	0,47	865,44	1,91	0,22
9	888,61	879,17	9,44	1,06	878,58	10,03	1,13
10	891,40	880,35	11,05	1,24	881,54	9,86	1,11
11	895,43	881,32	14,11	1,58	882,20	13,23	1,48
12	897,75	892,23	5,52	0,61	883,30	14,45	1,61
13	898,16	890,64	7,52	0,84	891,59	6,57	0,73
14	898,76	893,03	5,73	0,64	893,62	5,14	0,57
15	902,32	893,73	8,59	0,95	893,74	8,58	0,95
16	905,84	901,83	4,01	0,44	903,33	2,51	0,28
17	906,50	901,92	4,58	0,51	905,55	0,95	0,10
18	910,34	905,88	4,46	0,49	908,65	1,69	0,19
19	916,81	909,57	7,24	0,79	909,18	7,63	0,83
20	919,47	915,53	3,94	0,43	916,35	3,12	0,34
21	919,84	915,62	4,22	0,46	916,94	2,90	0,32
22	921,26	916,86	4,40	0,48	917,49	3,77	0,41
23	932,46	922,92	9,54	1,02	924,20	8,26	0,89
24	933,49	925,16	8,33	0,89	926,07	7,42	0,79
25	935,19	926,26	8,93	0,95	925,51	9,68	1,04
26	942,21	940,17	2,04	0,22	939,79	2,42	0,26
27	957,90	950,64	7,26	0,76	949,88	8,02	0,84
28	987,44	983,20	4,24	0,43	956,19	31,25	3,17
29	998,87	991,21	7,66	0,77	977,11	21,76	2,18
30	1025,58	1024,26	1,32	0,13	1012,58	13,00	1,27

Tabela 57. Parametry testu Shapiro-Wilk'a dla procentowych ubytków masy dla wariantów 0% i 5% zawartości żywic

Parametr testu	Wariant 0%		Wariant 5%	
	Pomiar z dnia 01.03.2022	Pomiar z dnia 27.03.2023	Pomiar z dnia 01.03.2022	Pomiar z dnia 27.03.2023
P-value	0,3786	0,1089	0,4128	0,1886
W	0,9635	0,9429	0,9641	0,9505
Liczebność próby (n)	30	30	29	29
Średnia(\bar{x})	0,943	2,023	0,592	0,906
Mediana	0,980	1,88	0,51	0,84
Odch. stand. próby (s)	0,433	0,830	0,305	0,548
Wsp. Skośności S	-0,102	0,420	0,165	0,565
Kurtoza K	-0,705	-0,060	-0,710	-0,092

Test ANOVA-zalożenia

Hipoteza zerowa testu jednokierunkowej wariancji ANOVA zakłada, że średnie wartości we wszystkich grupach są równe. Poziom istotności testu wynosił $\alpha=0,05$. Dla ułatwienia analizy przyjęto następujące oznaczenia serii pomiarowych:

- x1- seria dla wariantu 0% z 2022 roku
- x2 – seria dla wariantu 0% z 2023 roku
- x3 – seria dla wariantu 5% z 2022 roku
- x4- seria dla wariantu 5% z 2023 roku.

Test ANOVA-wniosek

Obliczona wartość p-value wynosi 5,55112e-16 i silnie wspiera hipotezę alternatywną (H_1), czyli to, że średnie w niektórych seriach różnią się istotnie. Statystyka F wynosi 36,257, co jest znacznie wyższe niż wartość krytyczna (2,6842) przy poziomie istotności 0,05. Oznacza to, że wynik testu znajduje się poza obszarem akceptacji hipotezy zerowej, co wzmacnia wniosek o jej odrzuceniu. Wskaźnik η^2 wynosi 0,49, co oznacza, że 49% zmienności w danych można przypisać różnicom między grupami.

Tabela 58. Wyniki testu post-hoc Tukey HSD

Pary	Wartości bezwzględne różnic średnich	Błąd standardowy różnic SE	Statystyka testu Tukey HSD	p-value
x1-x2	1,0797	0,1032	10,4571	2,21E-10
x1-x3	0,3506	0,1041	3,3667	0,08664
x1-x4	0,03714	0,1041	0,3566	0,9943
x2-x3	1,4303	0,1041	13,7347	6,67E-11
x2-x4	1,1168	0,1041	10,7247	1,26E-10
x3-x4	0,3134	0,105	2,9849	0,1559

Tabela 59. Macierz porównań serii pomiarowych dla wartości bezwzględnych różnic średnich

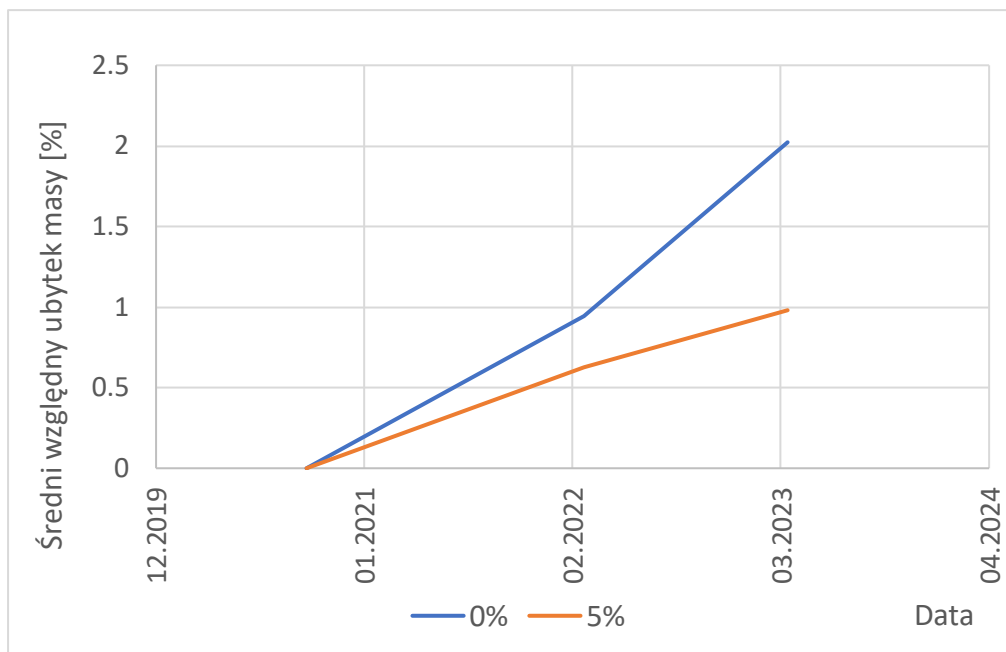
Seria	x2	x3	x4
x1	1,08	0,35	0,037
x2	0,00	1,43	1,12
x3	1,43	0,00	0,31

Wyniki post-hoc testu Tukey'a HSD (tabele 58 i 59) wskazują, że istnieją statystycznie istotne różnice między następującymi parami grup:

- x1 - x2
- x2 - x3
- x2 - x4.

Istotnie statystycznie różnice dla serii x1 i x2, które określają spadki masy dla wariantu 0% wskazują, że proces utraty masy w czasie się zwiększa. Średnia dla serii x2 jest dwukrotnie większa od średniej dla serii x1. Proces korozji dla wariantu 0% nie został zatrzymany co dobrze ilustruje ryc.35. Brak różnic pomiędzy seriami x1 i x3 (pomiaru dla obydwu wariantów wykonane w 2022 roku) wskazują, że w fazie początkowej korozji uległa cienka warstwa zewnętrzna i nie zaobserwowano wpływu dodania żywicy wodorocieńczalnej. Statystycznie istotne różnice pomiędzy seriami x2 i x4 (pomiaru wykonane dla obydwu wariantów w 2023 roku) wskazują, że proces korozji nie przebiega podobnie. Dla wariantu 5% obydwie serie x3 i x4 nie różnią się statystycznie co świadczy o spowolnieniu procesu korozji. Pomiar w roku 2023 został wykonany po upływie 12 miesięcy a ubytek masy jest proporcjonalnie większy w porównaniu do okresu początkowego (średnia dla serii x4 jest większa niż dla serii x3 ale znacząco mniejsza niż dla serii x2). Proces ten również dobrze ilustruje ryc. 35, na której widać, że średni względny ubytek masy dla wariantu 5% zmienia się proporcjonalnie pomiędzy pomiarami w roku 2022 i 2023 a dla wariantu 0% zwiększa się dwukrotnie.

Podsumowując podobnie jak dla ubytków masy w korozji siarczanowej, test ANOVA wykazał istotne statystycznie różnice między średnimi wartościami w niektórych seriach. Wyniki testu Tukey'a precyzują, które serie różnią się między sobą. Niska wartość p ($<0,05$) oraz wysoka wartość statystyki Q wskazują, że te różnice są istotne i mają duże znaczenie dla interpretacji wyników. Testy statystyczne potwierdziły, że dodatek 5% żywicy wodorocieńczalnej spowolnił proces korozji ługującej w porównaniu do wariantu bez tego dodatku.



Rycina 35. Zmiana w czasie względnego ubytku masy dla wariantu 0% i 5%

6.2.4. Karbonatyzacja

Karbonatyzacja betonu jest procesem, w którym dwutlenek węgla CO_2 przenika przez porowatą strukturę betonu i reaguje z wodorotlenkiem wapnia $\text{Ca}(\text{OH})_2$, tworząc węglan wapnia CaCO_3 . Jest to naturalny proces, który może prowadzić do spadku pH w betonie, co z kolei sprzyja korozji zbrojenia stalowego w betonie. Aby zminimalizować negatywne skutki karbonatyzacji, stosuje się różne dodatki, takie jak żywice, które zmniejszają przepuszczalność betonu.

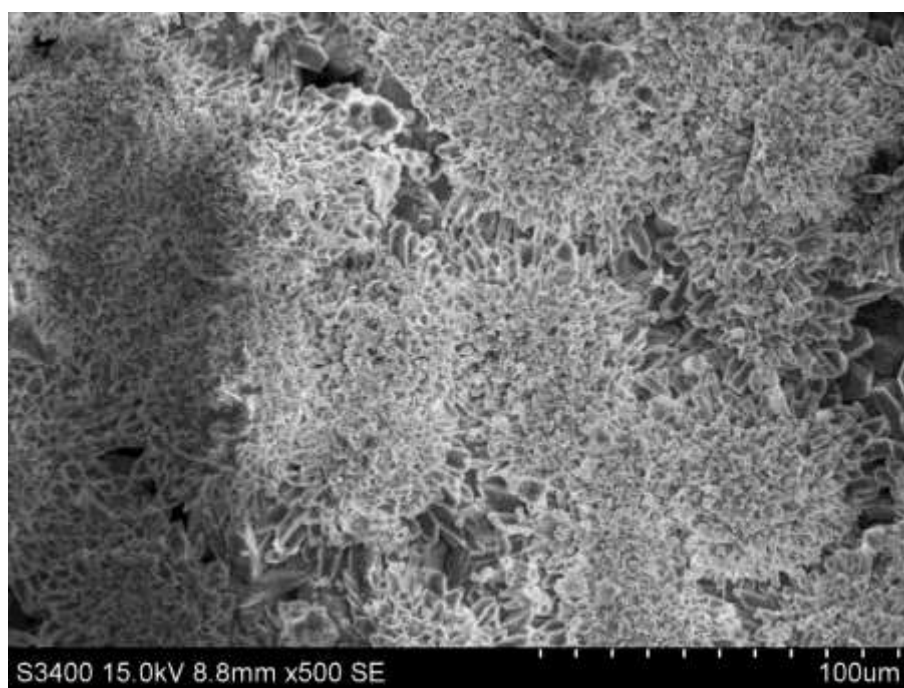
Tabela 60. Zestawienie pH dla próbek poddanych karbonatyzacji

Próbka	pH/głębokość (h)	pH powierzchnia
W-0	$h \leq 0,7\text{cm}$ – pH 5÷7 $h > 0,7\text{cm}$ – pH 13	pH 5÷7
W-5	$h \leq 0,2\text{cm}$ – pH 8 $h > 0,2\text{cm}$ – pH 13	pH 8
W-10	$h \leq 0,2\text{cm}$ – pH 9 $h > 0,2\text{cm}$ – pH 13	pH 8÷9
W-20	$h \leq 0,4\text{cm}$ – pH 9 $h > 0,4\text{cm}$ – pH 13	pH 8÷9

Analiza próbek betonowych poddanych karbonatyzacji przez 6 miesięcy, w której próbki były narażone na działanie CO_2 , wykazuje istotne różnice w zakresie zmienności pH w zależności od zawartości żywicy w betonie. Wyniki pH przedstawiono w tabeli 60. W przypadku próbki W-0 (bez żywicy), pH w warstwie powierzchniowej wynosiło 5÷7, a karbonatyzacja sięgała do głębokości 0,7 cm, gdzie pH zmieniało się z alkalicznego 13 w rdzeniu próbki na bardziej kwaśne w warstwach powierzchniowych. Próbka W-5, zawierająca 5% żywicy, wykazywała większą odporność na karbonatyzację, gdyż

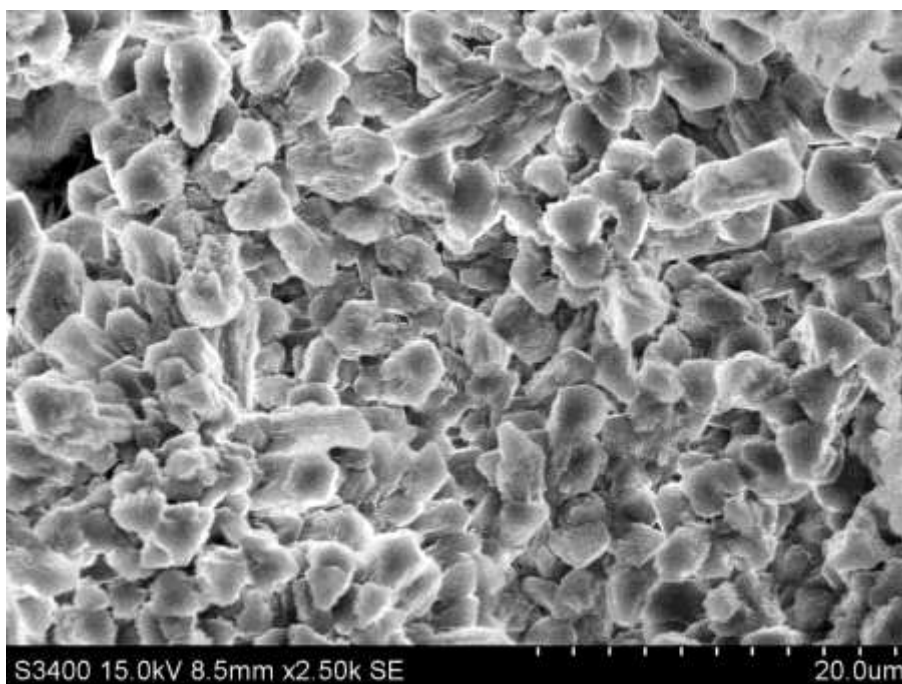
kwaśne pH 8 ograniczało się do głębokości zaledwie 0,2 cm, z alkalicznością pH 13 w głębszych warstwach, a pH powierzchniowe wynosiło 8. W próbce W-10, podobnie jak w próbce W-5, kwaśne pH 9 osiągnięto na głębokości 0,2 cm, z rdzeniem betonu o pH 13, a pH powierzchni wynosiło 8÷9, co wskazuje na wyższą odporność w porównaniu do W-0. Największą odporność na karbonatyzację wykazywała próbka W-20, gdzie kwaśne pH 9 sięgało do głębokości 0,4 cm, a pH w rdzeniu betonu wynosiło 13, natomiast pH na powierzchni próbki utrzymywało się na poziomie 8÷9. Wyniki te sugerują, że wyższa zawartość żywicy w betonie znacząco zwiększa jego odporność na karbonatyzację, ograniczając głębokość penetracji CO₂ i zachowując alkaliczność w rdzeniu materiału.

W obrazie SEM dla próbki W-0 (ryc. 36) widzimy wyraźną, porowatą strukturę betonu, charakterystyczną dla materiałów poddanych karbonatyzacji. Na zdjęciu ukazano liczne kryształy o rozbudowanej morfologii płytkowej. Występujące aglomeraty wskazują na zaawansowany proces karbonatyzacji, który zachodzi na powierzchni betonu.



Rycina 36. Obraz SEM powierzchni próbki W-0, powiększenie x500

Drugie zdjęcie SEM (rys. 37) przedstawia powierzchnię próbki W-0 w dużym powiększeniu, ukazując szczegółową morfologię kryształów. Na obrazie widoczne są liczne, dobrze rozwinięte kryształy o charakterystycznej, płytkowej lub łuskowatej budowie. Tego rodzaju struktura jest typowa dla kalcytu CaCO₃, który powstaje w wyniku karbonatyzacji betonu.



Rycina 37. Obraz SEM powierzchni próbki W-0, powiększenie x2500

Kryształy te tworzą zwarte aglomeraty, co sugeruje zaawansowany proces węglanowania w tej próbce. Widoczna obecność tych kryształów wskazuje, że wodorotlenek wapnia (portlandyt) reagował z dwutlenkiem węgla obecnym w otoczeniu, przekształcając się w kalcyt.

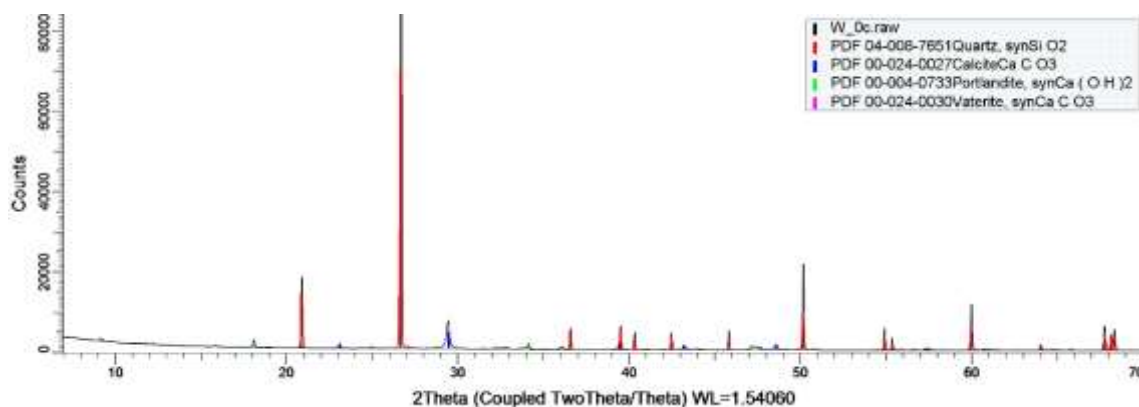
Intensywna obecność tych kryształów w powierzchniowej warstwie betonu świadczy o dużym wpływie karbonatyzacji na strukturę próbki. Powstawanie takich kryształów może powodować zatykanie porów w betonie, co w dłuższej perspektywie może zmniejszać jego przepuszczalność, ale jednocześnie obniżyć pH, co sprzyja korozji zbrojenia.

Analiza EDS (tabela 61) przeprowadzona na tych kryształach potwierdza, że są one bogate w wapń i węgiel, co jest charakterystyczne dla kalcytu. Inne pierwiastki, takie jak magnez, glin, krzem, są obecne w minimalnych ilościach i prawdopodobnie pochodzą z zanieczyszczeń lub dodatków mineralnych w betonie.

Tabela 61. Analiza EDS dla próbki W-0 umieszczonej w komorze karbonatyzacyjnej

Pierwiastki	Źródło	% Wagowy	% Atomowy	Pierwiastki
C	EDS	12.28	12.28	19.74
O	EDS	52.30	52.30	63.11
Mg	EDS	0.23	0.23	0.18
Al	EDS	0.10	0.10	0.07
Si	EDS	0.07	0.07	0.05
K	EDS	0.04	0.04	0.02
Ca	EDS	34.74	34.74	16.73
Ti	EDS	0.15	0.15	0.06
Fe	EDS	0.09	0.09	0.03
Suma		100.00	100.00	100.00

XRD (dyfrakcja rentgenowska) dla próbki W-0 (ryc.38) odnosi się do analizy strukturalnej próbki, w której identyfikuje się obecne fazy krystaliczne oraz mierzy parametry krystalograficzne.



Rycina 38. XRD dla próbki referencyjnej W-0 umieszczonej w komorze karbonatyzacyjnej

W odniesieniu do widma dyfrakcji rentgenowskiej dla próbki referencyjnej W-0, która nie była modyfikowana dodatkiem żywicy epoksydowej, możemy obserwować skład charakterystyczny dla betonów poddanych karbonatyzacji.

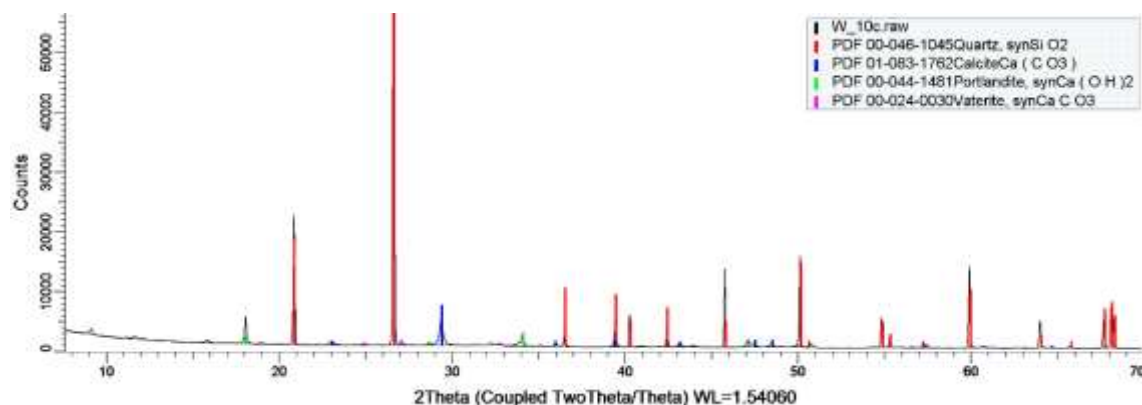
W próbce dominująca jest obecność kwarcu, wskazująca na obecność wypełniacza lub naturalnych kruszyw stosowanych w betonie. Kwarc nie ulega przemianom chemicznym podczas karbonatyzacji, stąd jego obecność w widmie jest stabilna.

Obserwacja intensywnych pików kalcytu sugeruje, że karbonatyzacja wpłynęła na zmianę składu mineralnego próbki. Kalcyt, będący jedną z form węglańca wapnia, powstaje w wyniku reakcji dwutlenku węgla z wodorotlenkiem wapnia, który jest obecny w świeżo zawiązanym betonie. Proces ten powoduje konwersję portlandytu do kalcytu, co prowadzi do wzrostu jego ilości w próbce. Obecność intensywnych pików kalcytu w widmie sugeruje, że proces karbonatyzacji był intensywny, a próbka referencyjna W-0 uległa znaczącemu stopniowi karbonatyzacji.

Mniej intensywne piki portlandytu w próbce W-0 wskazują, że nie cała zawartość wodorotlenku wapnia została przekształcona w inne fazy mineralne, takie jak kalcyt. Oznacza to, że w próbce referencyjnej proces karbonatyzacji przebiegał wolniej, a niektóre obszary matrycy cementowej nadal zawierają niezreagowany wodorotlenek wapnia. Może to wynikać z ograniczonego dostępu CO_2 do wnętrza próbki lub jej mniejszej porowatości. W efekcie tylko część portlandytu została przekształcona w produkty karbonatyzacji, co jest widoczne na wykresie w postaci słabszych pików odpowiadających nowo powstałym fazom mineralnym.

Widmo dyfrakcji rentgenowskiej dla próbki W-10, która zawiera 10% dodatku żywicy epoksydowej, ukazuje pewne różnice w porównaniu do próbki referencyjnej.

W próbce W-10 (ryc. 39) nadal dominuje obecność kwarcu, co wskazuje na trwałość kruszywa w betonie niezależnie od dodatku żywicy. Kwarc pozostaje stabilny i nie ulega przemianom chemicznym, co potwierdza brak wpływu żywicy epoksydowej na ten składnik.



Rycina 39. XRD dla próbki referencyjnej W-10 umieszczonej w komorze karbonatyzacyjnej

Intensywne piki kalcytu są także widoczne w tej próbce, co sugeruje, że proces karbonatyzacji zaszedł również w próbce W-10. Obecność żywicy mogła jednak wpływać na stopień karbonatyzacji, potencjalnie zmniejszając dostępność wodorotlenku wapnia do reakcji z dwutlenkiem węgla, co mogłoby wyjaśniać różnice w intensywnościach pików kalcytu w porównaniu do próbki referencyjnej.

Portlandyt, mimo że obecny, wykazuje niższe intensywności niż w próbce W-0. Sugeruje to, że dodatek żywicy wpłynął na obniżenie ilości wodorotlenku wapnia, co mogło wynikać z ograniczenia dostępu wody i dwutlenku węgla do matrycy cementowej, hamując proces karbonatyzacji.

6.3. Badania *in situ*

Analiza próbek betonowych umieszczonych w zbiorniku kanalizacji ściekowej ma na celu ocenę ich zmian fizykochemicznych pod wpływem agresywnego środowiska. Beton w takich warunkach narażony jest na działanie gazów, kwasów oraz mikroorganizmów, co może prowadzić do degradacji jego struktury. Aby zrozumieć te procesy, próbki zostały poddane szczegółowej analizie przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) w celu zbadania mikrostruktury, spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS) do identyfikacji pierwiastków, dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD) do określenia faz mineralnych oraz pomiaru pH (tabela 62), aby ocenić zmiany w odczynniku alkalicznym betonu. Tego typu analiza

pozwała na kompleksową ocenę degradacji betonu i jego odporności na warunki panujące w zbiornikach kanalizacyjnych.

Tabela 62. Zestawienie pH dla próbek ze zbiornika

Próbka	pH/głębokość (h)	pH powierzchnia
w-0	h ≤ 2cm – pH 9 h > 2cm – pH 13	pH 7
w-5	h ≤ 0,5cm – pH 9 h > 0,5cm – pH 13	pH 7
w-7,5	h ≤ 0,2cm – pH 9 h > 0,2cm – pH 13	pH 7÷8
w-10	≥ pH 13 brak oznak korozji	pH 7÷8
w-15	≥ pH 13 brak oznak korozji	pH 7÷8
w-20	≥ pH 13 brak oznak korozji	pH 7÷8

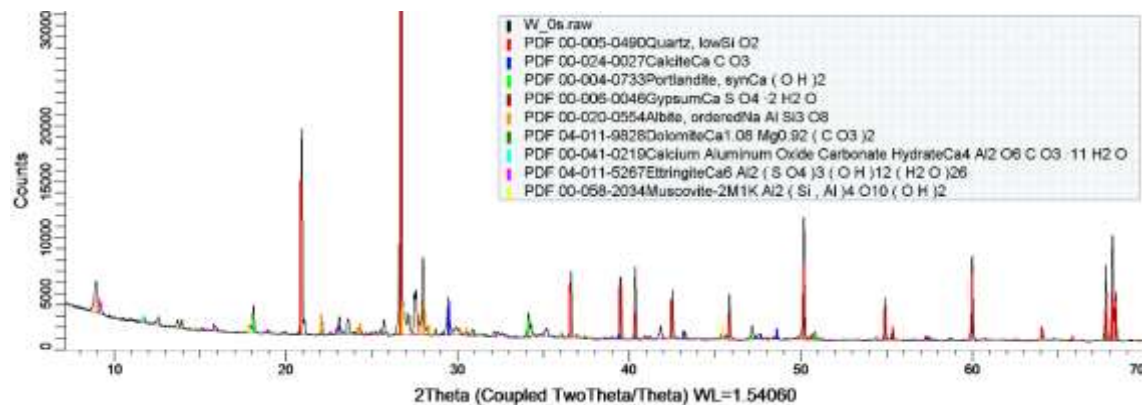
Na podstawie wyników pH próbek betonowych umieszczonych w zbiorniku kanalizacji ściekowej przez określony czas można zauważyć istotne różnice w stopniu ochrony struktury betonu w zależności od zawartości żywicy w kompozytach.

W przypadku próbki W-0 (bez żywicy), pH w warstwie powierzchniowej wynosiło 7, co wskazuje na znaczny wpływ agresywnego środowiska kanalizacyjnego. Karbonatyzacja oraz inne procesy chemiczne spowodowały obniżenie pH do poziomu neutralnego na głębokość do 2 cm, poniżej której pH wzrasta do 13, co świadczy o zachowaniu alkalicznego rdzenia betonu. Próbka W-5 (5% żywicy) wykazała większą odporność na działanie środowiska, ponieważ pH powierzchniowe również wynosiło 7, ale warstwa o obniżonym pH 9 ograniczała się do 0,5 cm głębokości. Poniżej tej głębokości beton zachował alkaliczność, z pH na poziomie 13. W przypadku próbki W-7,5 (7,5% żywicy), warstwa o obniżonym pH do 9 ograniczyła się już do 0,2 cm, co świadczy o jeszcze większej odporności na agresywne środowisko. Powierzchnia miała pH w zakresie 7÷8, natomiast poniżej 0,2 cm beton zachował pH 13. Próbki W-10, W-15 i W-20, zawierające odpowiednio 10%, 15% i 20% żywicy, wykazywały najwyższą odporność na korozję chemiczną. W tych przypadkach pH w całej próbce wynosiło 13, bez oznak obniżenia pH ani korozji nawet na powierzchni. pH powierzchni tych próbek wynosiło 7÷8, co świadczy o ich znacznej stabilności w agresywnym środowisku kanalizacyjnym.

Podsumowując, wyższa zawartość żywicy w betonie znacząco zwiększa jego odporność na degradację chemiczną w zbiorniku kanalizacyjnym. Próbki o wyższej zawartości żywicy, takie jak W-10, W-15 i W-20, wykazały pełną ochronę struktury

betonu, co potwierdza skuteczność dodatku żywicy w minimalizowaniu skutków agresywnego środowiska ściekowego.

Analizując wyniki XRD poszczególnych próbek betonowych (referencyjnej oraz z dodatkiem żywicy epoksydowej), można dostrzec pewne zmiany w intensywności faz mineralnych, które wskazują na różne etapy korozji siarczanowej oraz wpływ żywicy epoksydowej na ten proces.



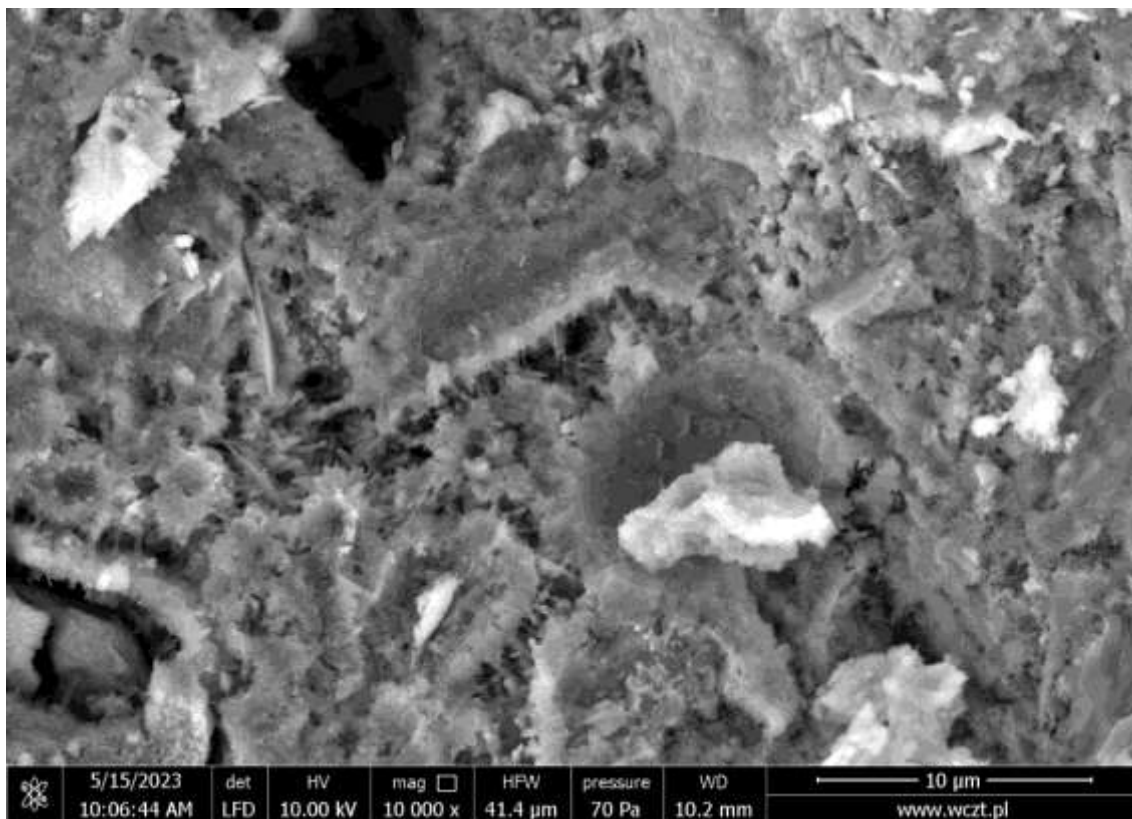
Rycina 40. XRD dla próbki referencyjnej umieszczonej w zbiorniku kanalizacji ściekowej

Próbka referencyjna (W-0) nie zawiera dodatku żywicy epoksydowej, co sprawia, że jest bardziej narażona na typowe skutki korozji siarczanowej w środowisku o wysokim stężeniu siarkowodoru. W tej próbce widoczne są takie fazy, jak kwarc, kalcyt, portlandyt, dolomit oraz, co ważne, ettringit i gips, które są charakterystycznymi produktami reakcji siarczanowej w betonie (ryc.40). Ettringit powstaje w wyniku reakcji z siarczanami i może prowadzić do spękań betonu na skutek ekspansji. Jego wyraźna obecność sugeruje, że próbka zaczęła już podlegać procesom degradacji, co jest spodziewane w tak agresywnym środowisku. Intensywność fazy ettringitu oraz gipsu w próbce referencyjnej jest stosunkowo wysoka, co wskazuje na zaawansowane stadium korozji siarczanowej.

Wyniki te można potwierdzić za pomocą analizy mikroskopowej SEM oraz badań EDS.

Na przedstawionym zdjęciu SEM (ryc. 41) betonu można dostrzec złożoną mikrostrukturę materiału, w tym sieć ziaren cementu oraz produkty hydratacji, takie jak faza C-S-H (krzemianowo-wapniowy hydrat). Obraz uwidacznia również obecność porów oraz pęknięć, które mogą wpływać na właściwości mechaniczne i trwałość betonu. Strukturę cechuje ziarnistość, z widocznymi kryształami, co może wskazywać na obecność nierozpuszczonych ziaren cementu lub produktów hydratacji. Pory na obrazie są istotnym elementem, ponieważ ich obecność i rozmieszczenie wpływają na

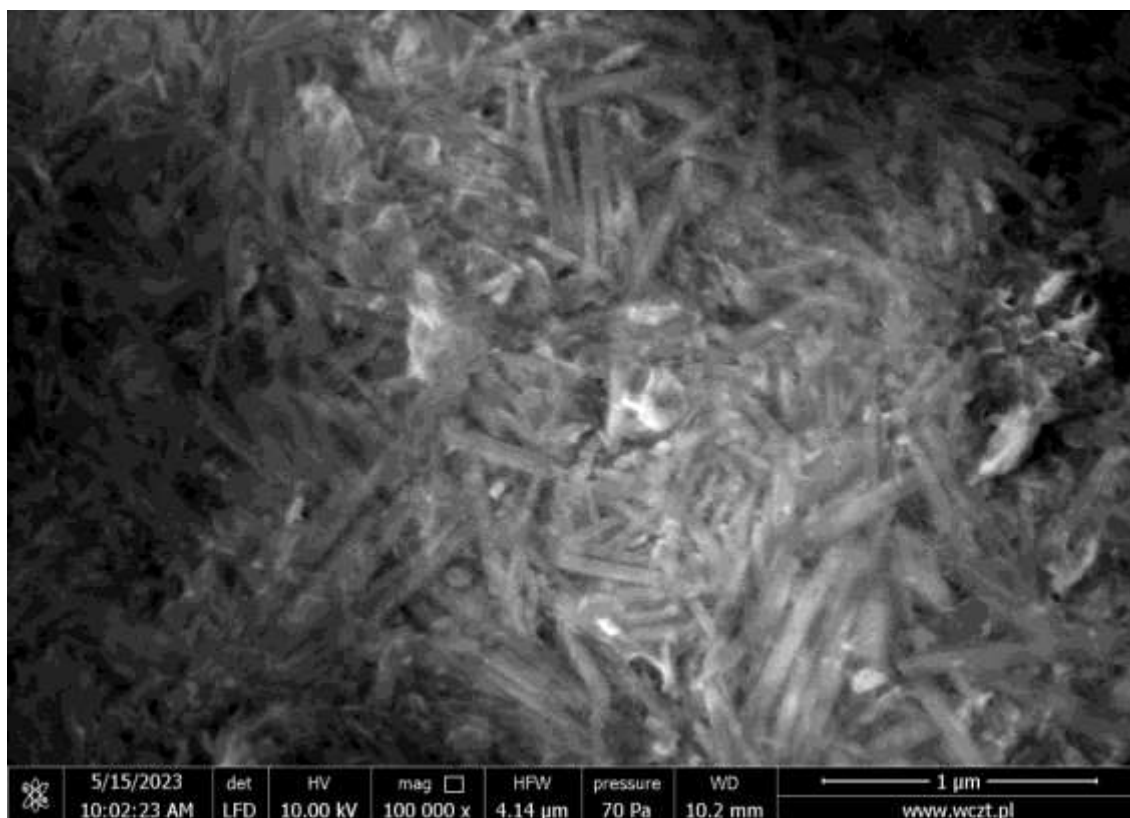
przepuszczalność betonu, jego wytrzymałość oraz mrozodporność. Widoczne na obrazie elementy mogą także sugerować obecność produktów hydratacji cementu, takich jak ettringit lub monosiarczan, które mają kluczowe znaczenie dla trwałości i stabilności betonu.



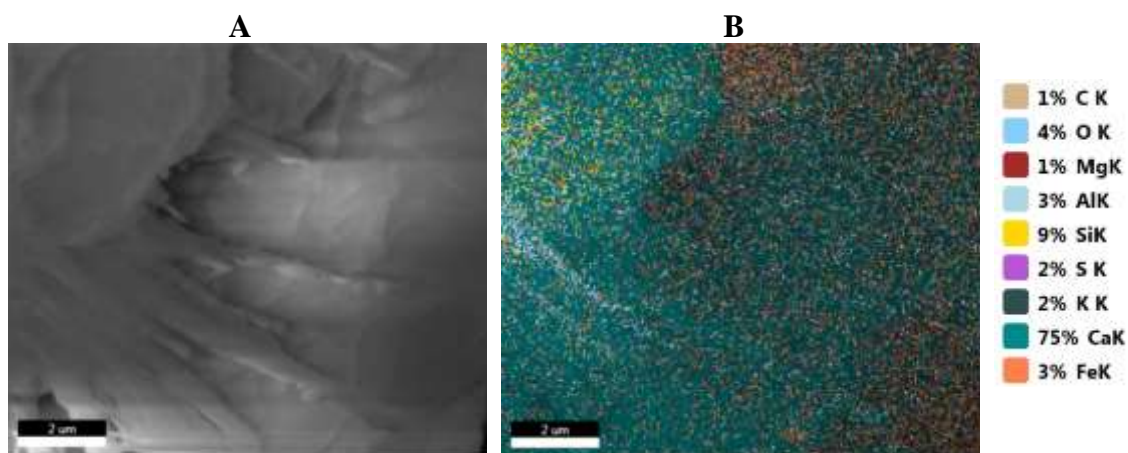
Rycina 41. Obraz SEM dla próbki W-0, powiększenie 10000x

Na rycinie 42 widoczna jest mikrostruktura betonu narażonego na działanie wysokiego stężenia siarkowodoru. Zdjęcie pokazuje wyraźne iglaste struktury, które są charakterystyczne dla produktów reakcji siarkowodoru z cementem. Tego typu struktury mogą wskazywać na obecność ettringitu, który jest jednym z produktów powstających podczas korozji siarczanowej betonu. Potwierdzeniem jest wykonane w powiększeniu zdjęcie SEM „igiełki” (ryc.42) oraz analiza jego pierwiastkowa EDS (ryc. 43).

W analizie EDS, która została wykonana dla tego obszaru, zidentyfikowano współwystępowanie wapnia (Ca), siarki (S) oraz aluminium (Al). Ta kombinacja pierwiastków silnie sugeruje obecność ettringitu. Ettringit ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 31\text{H}_2\text{O}$) jest jednym z głównych produktów hydratacji cementu, zwłaszcza w warunkach ekspozycji na siarczany. Powstawanie tego związku jest kluczowym mechanizmem prowadzącym do korozji siarczanowej, która może prowadzić do destrukcji betonu poprzez tworzenie wewnętrznych naprężeń i pęknięć.



Rycina 42. Analiza obrazowa SEM próbki referencyjnej



Rycina 43. Zdjęcie SEM/EDS fragmentu próbki, A- zdjęcie SEM, B-Analiza EDS

Na ryc. 43 można zauważyć, że iglaste struktury są gęsto upakowane, co może sugerować intensywny proces korozji i zaawansowany stan degradacji materiału.

Również analizując EDS-mapping, którego wyniki przedstawiono w tabeli 63, większego obszaru próbki widzimy postęp korozji.

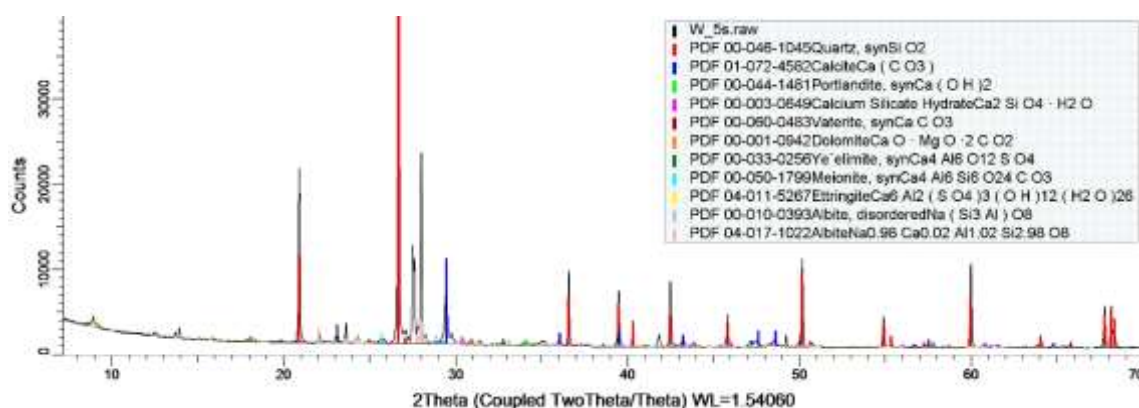
Zawartość siarki (37,74%) jest najwyższa spośród wszystkich badanych próbek, co sugeruje intensywne procesy korozji siarczanowej. Wapń (9,52%) i krzem (3,69%) wskazują na osłabienie fazy C-S-H, co może być wynikiem rozkładu tych związków

przez produkty korozji. Wyższe stężenie siarki wskazuje, że reakcje korozyjne mogły znacznie osłabić strukturę betonu.

Tabela 63. Analiza EDS dla próbki W-0

Pierwiastki	Źródło	% Wagowy	% Atomowy
C	EDS	11.29	19.81
O	EDS	34.67	45.67
Na	EDS	0.42	0.38
Mg	EDS	0.08	0.07
Al	EDS	0.94	0.74
Si	EDS	3.69	2.77
S	EDS	37.74	24.80
K	EDS	0.82	0.44
Ca	EDS	9.52	5.00
Fe	EDS	0.82	0.31
Suma		100.00	100.00

W próbce W-5, która zawiera 5% żywicy epoksydowej (ryc. 44), wciąż obserwuje się obecność faz związanych z korozją siarczanową, takich jak ettringit, ale ich intensywność jest mniejsza w porównaniu z próbką referencyjną.

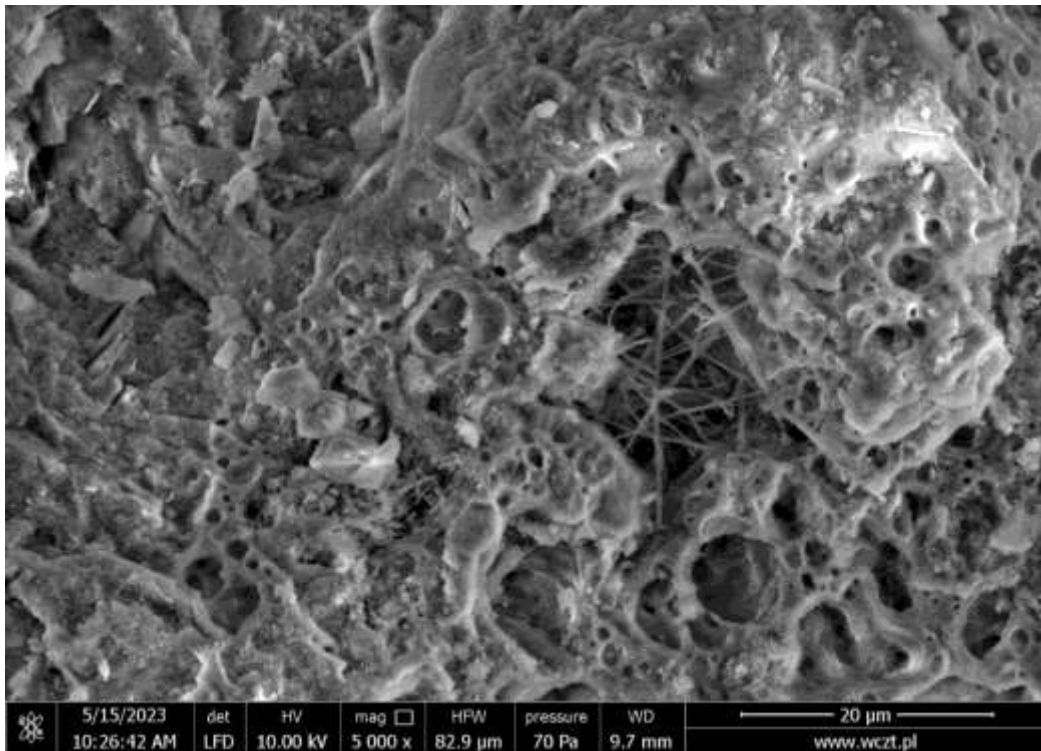


Rycina 44. XRD dla próbki umieszczonej w zbiorniku kanalizacji ściekowej zawierającej 5% żywicy

Można także zauważyć obecność faz mineralnych jak kwarc, kalcyt oraz portlandyt, ale co najważniejsze, ettringit występuje w mniejszym stopniu. Oznacza to, że dodatek żywicy epoksydowej zaczyna pełnić pewną funkcję ochronną, hamującą rozwój reakcji siarczanowych, chociaż nie eliminuje ich całkowicie.

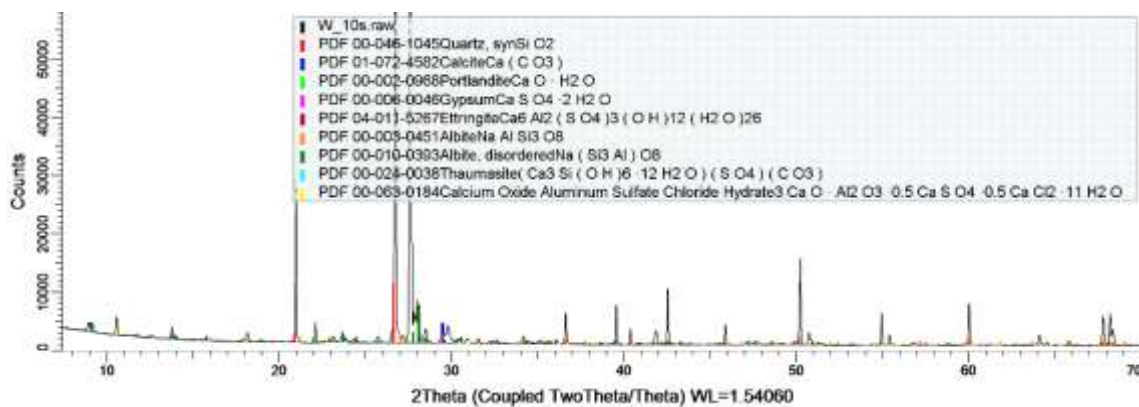
Na obrazie SEM próbki W-5 (ryc.45) nadal są widoczne wyraźne igiełkowate struktury, które mogą sugerować obecność ettringitu, co w konsekwencji może wywoływać pęknięcia i osłabienie struktury betonu. Powierzchnia próbki W-5, w powiększeniu widocznym na zdjęciu, pokazuje porowatą teksturę z licznymi pustkami i przestrzeniami pomiędzy włoskowatymi formami. To może wskazywać na niejednorodność materiału i wysoką porowatość, co zwiększa podatność betonu na przenikanie agresywnych substancji, takich jak siarczany czy wilgoć. Powstawanie

pusztek może wynikać z chemicznej reakcji między składnikami betonu a siarczanami, co w połączeniu z tworzeniem się ettringitu, może prowadzić do lokalnej ekspansji i rozwarstwienia materiału.



Rycina 45. Zdjęcie SEM betonu z 5% domieszką wodorozcieńczalnej żywicy epoksydowej, powiększenie 5000x

W przypadku próbki z 10% zawartością żywicy (ryc. 46), obserwujemy dalsze zmniejszenie intensywności faz korozji siarczanowej. Fazy takie jak ettringit i gips wciąż są obecne, jednak ich intensywność jest zdecydowanie niższa niż w próbce W-0 i W-5. To sugeruje, że żywica epoksydowa w wyższej koncentracji skuteczniej ogranicza dostęp agresywnych jonów siarczanowych do struktury betonu. Pomimo obecności produktów reakcji korozji, próbka ta wydaje się być w lepszej kondycji strukturalnej w porównaniu do próbki referencyjnej.



Rycina 46. XRD dla próbki umieszczonej w zbiorniku kanalizacji ściekowej zawierającej 10% żywicy

Próbka W-10, wykazuje interesujące zmiany w składzie chemicznym w porównaniu do próbki referencyjnej W-0, co można zaobserwować w wynikach analizy EDS (tabela 64).

Tabela 64. Analiza EDS dla próbki W-10

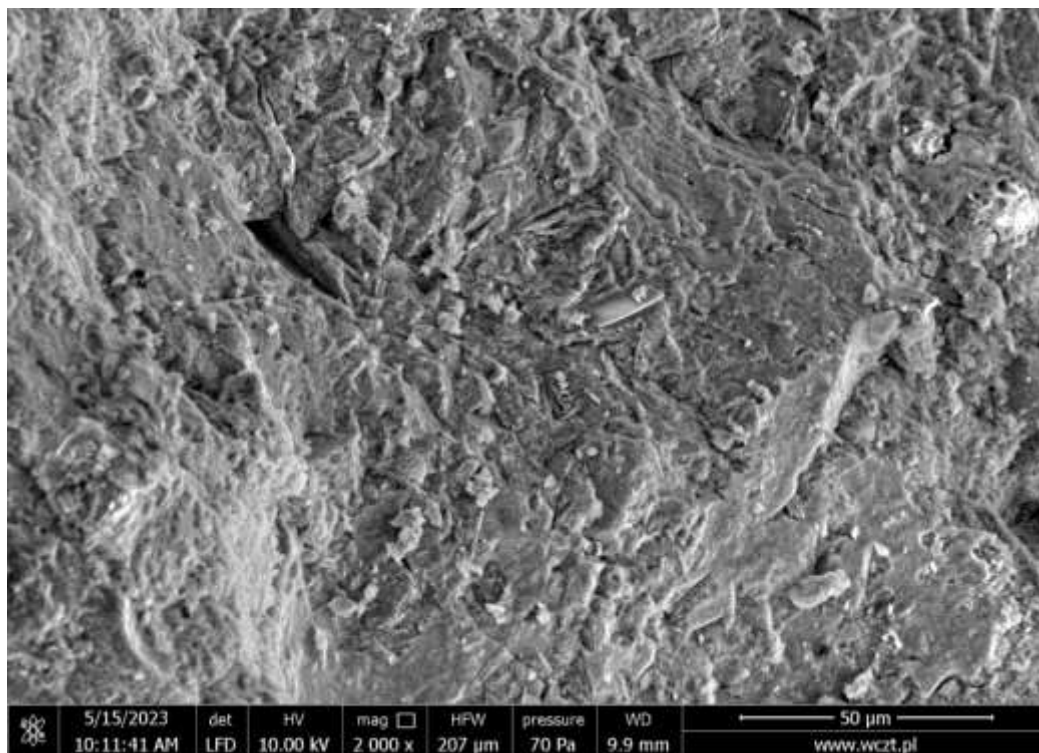
Pierwiastki	Źródło	% Wagowy	% Atomowy
C	EDS	13,18	21,14
O	EDS	44,96	54,15
Na	EDS	0,42	0,35
Mg	EDS	0,24	0,19
Al	EDS	1,74	1,24
Si	EDS	9,55	6,55
S	EDS	17,36	10,43
K	EDS	0,58	0,29
Ca	EDS	11,28	5,42
Cr	EDS	0,03	0,01
Fe	EDS	0,65	0,23
Suma		100,00	100,00

Zawartość węgla (C) w próbce wynosi 7,24%, co jest wyższe niż w próbce W-0, co sugeruje, że obecność żywicy wprowadza do struktury betonu dodatkowe składniki organiczne (żywice). Zawartość tlenu (O), wynosząca 50,08%, jest także wyższa niż w próbce W-0, co może wskazywać na większą stabilność związków tlenowych, takich jak tlenki krzemu i wapnia, które są kluczowe dla struktury betonu. Krzem (Si), którego zawartość w próbce wynosi 10,50%, odgrywa kluczową rolę w tworzeniu silniejszych struktur C-S-H (krzemianów wapnia), co może wpłynąć pozytywnie na trwałość betonu. Zawartość siarki (S) w próbce W-10 wynosi 10,51%, co jest istotnie niższą wartością niż w próbce referencyjnej W-0, gdzie siarka stanowiła 37,74%. To obniżenie może świadczyć o mniejszej podatności tej próbki na degradację związaną z działaniem siarczanów, co jest istotne w kontekście narażenia próbki na środowisko ściekowe z wysoką zawartością siarkowodoru. Wapń (Ca), którego zawartość wynosi 16,94%, również odgrywa istotną rolę w tworzeniu stabilnych struktur betonu, co sugeruje, że próbka z dodatkiem żywicy może mieć lepsze właściwości strukturalne w porównaniu do próbki referencyjnej.

Na zdjęciach SEM betonu z dodatkiem 10% żywicy epoksydowej możemy zaobserwować znaczne zmiany w mikrostrukturze materiału.

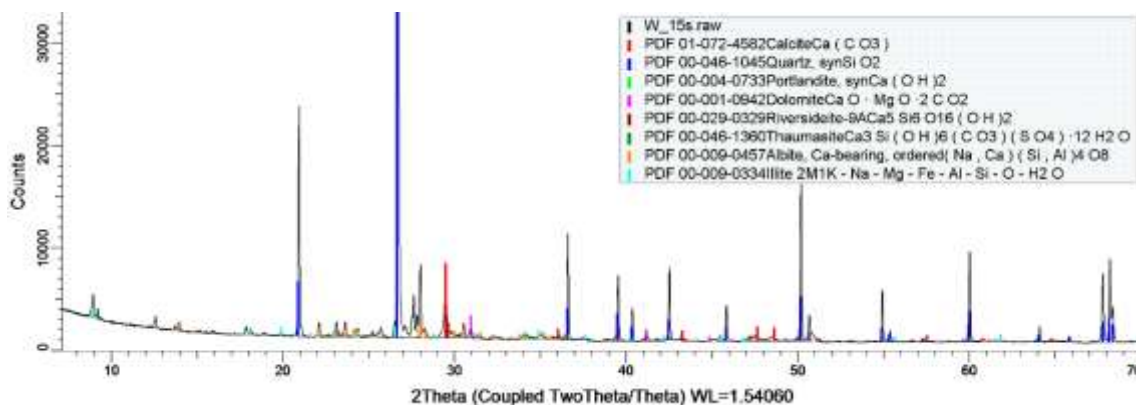
Na ryc. 47 widzimy strukturę betonu, która wydaje się być jeszcze bardziej zwarta i jednorodna w porównaniu do próbek z mniejszą ilością żywicy. Żywica wypełnia większe obszary porów, co skutkuje znacznym zmniejszeniem porowatości. Widać także mniej pęknięć i mikropustek, co sugeruje, że żywica epoksydowa skutecznie uszczelnia

strukturę betonu, zmniejszając dostępność dla czynników zewnętrznych, takich jak wilgoć i chemikalia.



Rycina 47. Zdjęcie SEM betonu z 10% domieszką wodorocieńczalnej żywicy epoksydowej, powiększenie 2000x

W próbce W-15, z 15% zawartością żywicy, widoczne są dalsze postępy w redukcji intensywności faz związanych z korozją siarczanową (ryc. 48).

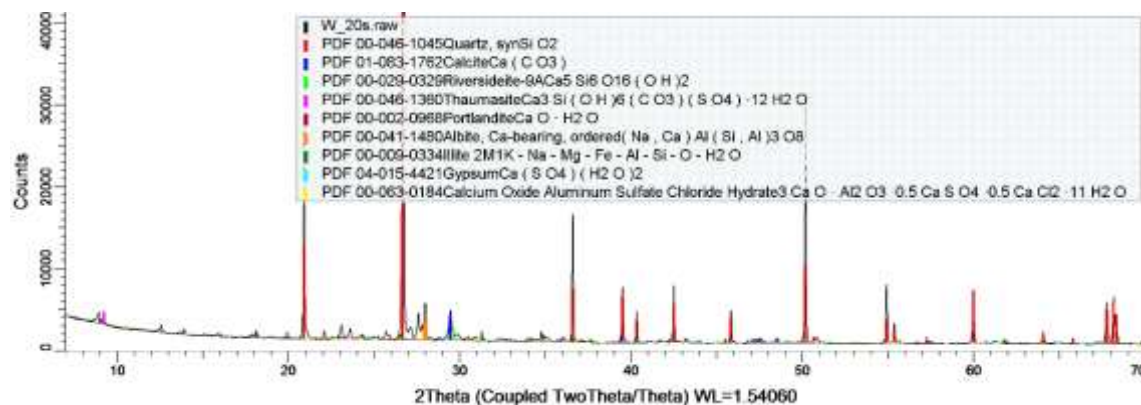


Rycina 48. XRD dla próbki umieszczonej w zbiorniku kanalizacji ściekowej zawierającej 15% żywicy

Chociaż nadal można zidentyfikować fazy takie jak thaumasyt i ettringit, to ich obecność jest znacznie mniejsza w porównaniu do wcześniejszych próbek. Wydaje się, że żywica epoksydowa działa jako bariera, która ogranicza dostęp siarczanów do porów betonu, co zmniejsza ilość reakcji prowadzących do powstawania ekspansywnych

produktów korozji. Jednocześnie beton zachowuje swoje pierwotne fazy, takie jak kwarc i kalcyt, bez widocznych oznak znacznej degradacji.

W próbce W-20 (ryc. 49), która zawiera największy dodatek żywicy (20%), obserwujemy wyraźnie najmniejszą intensywność faz związanych z korozją siarczanową, takich jak ettringit, gips oraz thaumasyt.



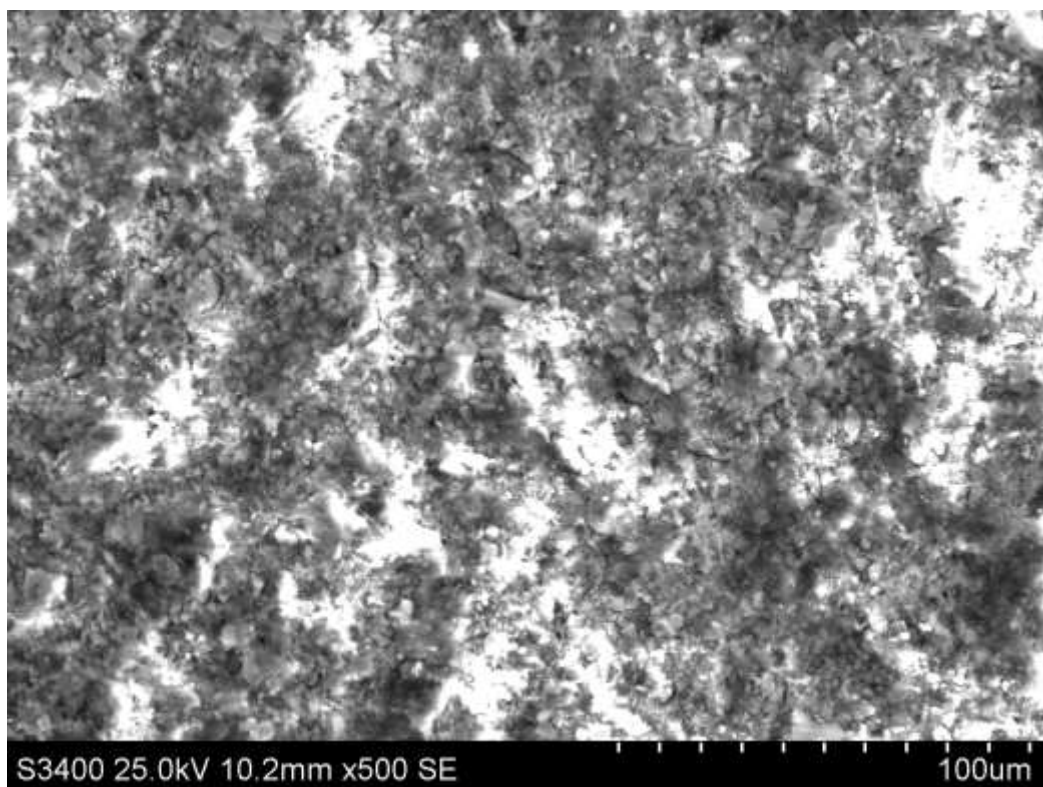
Rycina 49. XRD dla próbki umieszczonej w zbiorniku kanalizacji ściekowej zawierającej 20% żywicy

Fazy te występują w bardzo ograniczonych ilościach w porównaniu do próbki referencyjnej oraz tych o niższej zawartości żywicy. Beton w tej próbce wydaje się być najlepiej chroniony przed korozją siarczanową. Żywica epoksydowa, w tym przypadku, skutecznie blokuje penetrację agresywnych siarczanów i ogranicza reakcje chemiczne, które prowadzą do ekspansji i niszczenia struktury betonu.

Podobne wnioski można wyciągnąć analizując zdjęcie SEM oraz wyniki XRD.

Na zdjęciu SEM dla próbki W-20 (ryc. 50) widać znacznie mniejsze uszkodzenia w porównaniu z innymi próbkami. Powierzchnia betonu wydaje się być bardziej jednolita, z mniejszą ilością mikropęknięć i widocznych produktów korozji. Analizując próbkę pod mikroskopem SEM, nie zauważono występowania struktur mogących świadczyć o pojawieniu się ettringitu czy thaumasytu.

Analiza EDS (tabela 65) pokazuje, że zawartość siarki (2,53%) jest znacznie mniejsza niż w pozostałych próbkach, co sugeruje, że wyższa zawartość żywicy skutecznie chroni beton przed wpływem siarczanów. Wapń (30,94%) wskazuje na zachowanie struktury betonu, a obecność krzemu (7,06%) potwierdza stabilność fazy C-S-H.



Rycina 50. Zdjęcie SEM betonu z 20% domieszką wodorozcieńczalnej żywicy epoksydowej, powiększenie 500x

Tabela 65. Analiza EDS dla próbki W-20 umieszczonej w zbiorniku kanalizacji ściekowej

Pierwiastki	Źródło	% Wagowy	% Atomowy
C	EDS	3,14	5,51
O	EDS	51,96	68,34
Na	EDS	0,55	0,51
Mg	EDS	0,36	0,31
Al	EDS	1,76	1,38
Si	EDS	7,06	5,29
S	EDS	2,53	1,66
K	EDS	0,85	0,46
Ca	EDS	30,94	16,24
Ti	EDS	0,15	0,07
Fe	EDS	0,54	0,20
Ru	EDS	0,15	0,03
Suma		100,00	100,00

Na podstawie analizy próbek XRD, EDS i analizą obrazową SEM można stwierdzić, że dodatek żywicy epoksydowej wyraźnie zmniejsza intensywność korozji siarczanowej. W miarę zwiększania zawartości żywicy w próbkach, intensywność faz charakterystycznych dla degradacji, takich jak ettringit, gips czy thaumasyt, maleje. Próbka W-20 z 20% dodatkiem żywicy wykazuje najmniejszą obecność tych faz, co sugeruje, że żywica epoksydowa pełni skuteczną funkcję ochronną, ograniczając dostęp agresywnych siarczanów do struktury betonu i tym samym spowalniając korozję.

7. Podsumowanie

Przeprowadzone badania miały na celu ocenę wpływu różnych agresywnych środowisk na właściwości betonu modyfikowanego, w szczególności w odniesieniu do karbonatyzacji, oddziaływania kwasu siarkowego oraz ekspozycji na warunki panujące w zbiornikach kanalizacji ściekowej zawierających H_2S . Wyniki wskazują, że modyfikacja betonu dodatkiem żywicy epoksydowej znacząco zwiększa jego odporność na degradację wywoływaną przez te czynniki.

Eksperymenty z próbkami umieszczonymi w roztworze kwasu siarkowego miały na celu symulację warunków eksploatacyjnych, w których beton jest narażony na działanie środowisk o niskim pH. Kwas siarkowy reaguje z produktami hydratacji cementu, prowadząc do tworzenia gipsu ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) oraz ettringitu, co powoduje pęcznienie i kruszenie się struktury betonu. Badania potwierdziły obecność produktów reakcji siarczanowej w próbkach niemodyfikowanych, natomiast próbki z dodatkiem żywicy wykazały znacznie mniejsze zmiany strukturalne. Żywica epoksydowa, wprowadzona do struktury betonu, zmniejsza przenikalność kwasu do wnętrza matrycy, co ogranicza stopień degradacji chemicznej. Zmniejszenie porowatości oraz lepsze uszczelnienie struktury betonu ogranicza rozwój reakcji siarczanowych, co skutkuje wyższą trwałością materiału w środowisku kwasowym.

Długoterminowe badania próbek poddanych działaniu kwasu siarkowego potwierdziły zwiększenie odporności modyfikowanych żywicą betonów na korozję. Ubytki masy dla betonu o 5% domieszce żywicy wykazały dwukrotne zmniejszenie ubytku masy w porównaniu do betonów niemodyfikowanych.

Badania in situ przeprowadzone na próbkach betonu umieszczonych w środowisku kanalizacji ściekowej o wysokim stężeniu siarkowodoru H_2S miały na celu ocenę wpływu różnych ilości dodatku żywicy epoksydowej na odporność betonu na działanie agresywnych czynników chemicznych. Wysokie stężenie H_2S w ściekach prowadzi do powstawania kwasu siarkowodorowego, który intensyfikuje korozję chemiczną betonu, zwłaszcza w warunkach wysokiej wilgotności i niskiego pH.

W badaniach porównano próbki betonu modyfikowane różnymi ilościami żywicy epoksydowej z próbkami kontrolnymi, niemodyfikowanymi. Wyniki wykazały, że zwiększanie ilości żywicy w mieszance betonowej wpływało korzystnie na odporność na korozję chemiczną i biologiczną. Najlepsze wyniki uzyskano dla próbek zawierających

najwyższe stężenie żywicy, które charakteryzowały się najmniejszymi zmianami strukturalnymi i chemicznymi po długotrwałej ekspozycji w agresywnym środowisku.

Analiza SEM-EDS wykazała, że w próbkach niemodyfikowanych doszło do znacznego uszkodzenia powierzchni betonu, w tym do tworzenia się produktów korozji takich jak ettringit, które prowadzą do pęcznienia i pęknięcia struktury betonu. W próbkach modyfikowanych żywicą obserwowano natomiast znacznie mniejsze ilości tych produktów oraz mniej intensywne zmiany strukturalne, co sugeruje, że żywica skutecznie ogranicza przenikanie agresywnych związków chemicznych do wnętrza betonu.

Wyniki analizy XRD (dyfrakcji rentgenowskiej) potwierdziły te obserwacje, wykazując zmniejszoną obecność faz mineralnych charakterystycznych dla korozji chemicznej, takich jak ettringit i gips, w próbkach modyfikowanych żywicą. Im większa była zawartość żywicy w betonie, tym mniejsza była intensywność tych faz w analizowanych próbkach, co wskazuje na skuteczność żywicy jako bariery ochronnej. Beton modyfikowany żywicą charakteryzował się również stabilniejszym składem mineralnym, co jest kluczowe dla zachowania integralności strukturalnej materiału w długim okresie eksploatacji.

Pomiar pH powierzchni próbek wykazał, że w przypadku betonu niemodyfikowanego dochodziło do znacznego obniżenia pH, co świadczy o intensywnej korozji kwasowej. Spadek pH wynika z reakcji kwasu siarkowodorowego z wodorotlenkiem wapnia w betonie, co prowadzi do dezintegracji matrycy cementowej i zwiększa podatność betonu na dalsze procesy korozyjne. W próbkach modyfikowanych żywicą zmiany pH były znacznie mniejsze, co potwierdza ochronne działanie żywicy, która ograniczała dostęp agresywnych związków do powierzchni betonu.

Długoterminowe badania wymywalności potwierdziły zwiększenie odporności modyfikowanych żywicą betonów na korozję ługującą. Ubytki masy dla betonu o 5% domieszce żywicy wykazały ponad dwukrotne zmniejszenie ubytku masy w porównaniu do betonów niemodyfikowanych.

Przeprowadzone badania wykazały, że modyfikacja betonu dodatkiem żywicy epoksydowej znacząco wpływa na jego właściwości związane z nasiąkliwością oraz odpornością na penetrację wody pod ciśnieniem. W porównaniu do próbek referencyjnych, beton z dodatkiem żywicy wykazywał znacznie niższą nasiąkliwość, co jest wynikiem zmniejszenia porowatości oraz poprawy jednorodności struktury materiału. Niska nasiąkliwość jest kluczowym wskaźnikiem, świadczącym o zdolności betonu do opierania się wnikaniu wody i innych cieczy, co bezpośrednio przekłada się na

jego trwałość w warunkach agresywnych, takich jak zmienne warunki atmosferyczne czy kontakt z chemikaliami. Wyniki badań wskazują, że wprowadzenie żywicy do matrycy cementowej tworzy szczelną barierę, która ogranicza przenikanie wody przez strukturę betonu, co potwierdzają również analizy SEM, ukazujące bardziej zwartą strukturę próbek modyfikowanych.

Podczas testów penetracji wody pod ciśnieniem, próbki modyfikowane żywicą epoksydową wykazywały znacznie mniejszą głębokość penetracji w porównaniu do betonu niemodyfikowanego. Ograniczenie wnikania wody pod ciśnieniem jest istotnym czynnikiem wpływającym na odporność betonu na cykliczne zamrażanie i rozmrażanie oraz na działanie agresywnych roztworów chemicznych, które mogą być wprowadzane do struktury betonu wraz z wodą. Wysoka szczelność struktury betonu modyfikowanego skutecznie redukuje transport kapilarny, co zmniejsza ryzyko powstawania rys oraz ogranicza rozwój mikrostruktur, które mogłyby osłabiać beton w dłuższym okresie eksploatacji. Niska nasiąkliwość i ograniczona penetracja wody pod ciśnieniem w betonie modyfikowanym żywicą epoksydową są bezpośrednio związane ze zmniejszeniem porowatości struktury oraz jej lepszym uszczelnieniem. W przypadku betonu niemodyfikowanego, woda łatwo penetruje pory kapilarne, prowadząc do wymywania istotnych składników matrycy cementowej, co zwiększa porowatość oraz osłabia strukturę materiału. Takie procesy są przyczyną zwiększonego ryzyka uszkodzeń mechanicznych oraz chemicznych w warunkach eksploatacji. Beton modyfikowany żywicą ogranicza przenikanie wody oraz agresywnych substancji, co sprawia, że jest bardziej odporny na procesy ługowania, które prowadzą do osłabienia struktury.

W przypadku karbonatyzacji, proces ten polega na reakcji dwutlenku węgla CO_2 z wodorotlenkiem wapnia Ca(OH)_2 zawartym w matrycy cementowej, prowadząc do tworzenia węglanu wapnia CaCO_3 i zmniejszenia pH betonu. Skutkiem karbonatyzacji jest dezintegracja struktury betonu oraz zwiększone ryzyko korozji zbrojenia, szczególnie w konstrukcjach narażonych na długotrwały kontakt z powietrzem. Badania wykazały, że beton modyfikowany żywicą wykazuje mniejszy stopień karbonatyzacji niż próbki niemodyfikowane. Warstwa żywicy działa jako bariera ograniczająca dostęp CO_2 do matrycy cementowej, co opóźnia proces tworzenia się węglanu wapnia. Takie zachowanie jest szczególnie korzystne dla konstrukcji narażonych na zmienne warunki atmosferyczne, gdzie ryzyko karbonatyzacji jest podwyższone.

8. Wnioski

Przeprowadzone badania i analizy pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

- beton modyfikowany żywicą epoksydową wykazuje wyższą odporność na działanie agresywnych środowisk, w tym korozję ługującą, działanie kwasu siarkowego oraz karbonatyzację, w porównaniu do betonu niemodyfikowanego,
- modyfikacja żywicą epoksydową prowadzi do zmniejszenia nasiąkliwości oraz penetracji wody pod ciśnieniem, co może zwiększyć mrozoodporność betonu,
- beton modyfikowany żywicą wykazuje większą odporność na korozję ługującą co potwierdziły badania długoterminowe utraty masy,
- beton z dodatkiem żywicy epoksydowej zachowuje większą integralność strukturalną w środowiskach o wysokim stężeniu siarkowodoru. Próbkki modyfikowane wykazywały mniejsze zmiany powierzchniowe i strukturalne w porównaniu do próbek niemodyfikowanych, co potwierdziły badania in situ,
- próbki betonu modyfikowanego wykazały zmniejszoną ilość produktów reakcji korozyjnych, takich jak gips i ettringit, a także mniejszą utratę masy pod wpływem działania środowiska agresywnego. Wyraźnie lepsza jednorodność struktury oraz ograniczona ilość produktów korozyjnych potwierdzają skuteczność ochrony betonu przed degradacją chemiczną i mechaniczną. Ma to kluczowe znaczenie dla długotrwałej trwałości betonu w warunkach narażenia na oddziaływanie środowisk agresywnych.
- optymalna ilość żywicy w mieszance betonowej zapewnia skuteczną ochronę przed uszkodzeniami chemicznymi, jednak zbyt mała zawartość może nie zapewniać wystarczającego uszczelnienia, a nadmierna ilość żywicy może obniżać urabialność mieszanki.

Reasumując, modyfikacja betonu żywicą epoksydową jest skuteczną metodą poprawy trwałości i odporności betonu na działanie czynników agresywnych, co może znacząco wydłużyć żywotność konstrukcji w trudnych warunkach eksploatacyjnych.

9. Literatura

- Agavriloaie, L., Oprea, S., Barbuta, M., Luca, F. (2012). Characterisation of polymer concrete with epoxy polyurethane acryl matrix. *Construction and Building Materials*, 37, 190–196.
- Aggarwal, L., Thapliyal, P., Karade, S. (2007). Properties of polymer-modified mortars using epoxy and acrylic emulsions. *Construction and Building Materials*, 21(2), 379–383.
- Aguiar, J., Camões, A., Moreira, P. (2008). Performance of concrete in aggressive environment. *International Journal of Concrete Structures and Materials*, 2.1, 21–25.
- Aguirre-Guerrero, A. M., Robayo-Salazar, R. A., de Gutiérrez, R. M. (2017). A novel geopolymer application: Coatings to protect reinforced concrete against corrosion. *Applied Clay Science*, 135, 437–446.
- Ahmed, N. M., Mohamed, M. G., Tammam, R. H., Mabrouk, M. R. (2018). Performance of coatings containing treated silica fume in the corrosion protection of reinforced concrete. *Pigment & Resin Technology*, 47(4), 350–359.
- Aitcin, P. (2006). Domieszki: Najważniejszy składnik nowoczesnego betonu. *Cement Wapno Beton*, 11(73, nr 5), 277–284.
- Ajdukiewicz, A. (2000). Rozwój badań i zastosowań betonów wysokowartościowych. *Konferencja Dni Betonu, 12-14 Października, Wisła*.
- Al-Adeeb, A., Matti, M. (1984). Leaching corrosion of asbestos cement pipes. *International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete*, 6(4), 233–240.
- Alam, B., Ashraf, M., Shahzada, K., Afzal, S., Khan, K. (2012). Sulphate attack in high-performance concrete-a review. *International Journal of Advanced Structures and Geotechnical Engineering*, 1(1), 15–18.
- Ali, H. A., Xuan, D., Zhang, B., Xiao, C., Zhao, B. (2022). Cementitious characteristics and environmental behaviour of vitrified MSW incineration fly ash slag. *Cleaner Materials*, 4, 100092.
- Assaad Abdelmsee, V., Jofriet, J., Negi, S., Hayward, G. (2006). Sulphide, sulphate and sulphuric acid a corrosion of concrete in laboratory tests. *Advances in Engineering Structures, Mechanics & Construction*, 55–65.
- Ayoub, G., Azar, N., Fadel, M. E., Hamad, B. (2004). Assessment of hydrogen sulphide corrosion of cementitious sewer pipes: A case study. *Urban Water Journal*, 1(1), 39–53.
- Bajorek, G., Nowicki, P., Pogan, K., Sikorski, K. (2016). Wpływ domieszek uszczelniających na trwałość betonu. *Konferencja Dni Betonu, 10-12 Października 2016, Wisła*, 1–14.
- Bakar, B. H. A., Jaya, R. P., Aziz, H. A. (2011). Malaysian rice husk ash—improving the durability and corrosion resistance of concrete: Pre-review. *EACEF-International Conference of Civil Engineering*, 1, 607–612.
- Beeldens, A., Monteny, J., Vincke, E., De Belie, N., Van Gemert, D., Taerwe, L., Verstraete, W. (2001). Resistance to biogenic sulphuric acid corrosion of polymer-modified mortars. *Cement and Concrete Composites*, 23(1), 47–56.
- Beena, A., Sharma, S. N. (2016). Leaching Corrosion of Concrete Due to Soft Water Attack. In *Recent Advancements in Mineral and Water Resources*.
- Bensted, J. (2006). Korozja siarczanowa betonu z utworzeniem thaumazytu—stan wiedzy. *Konferencja Dni Betonu 2006. Tradycja i Nowoczesność, Wisła*, 9–11.

- Berndt, M. L. (2011). Evaluation of coatings, mortars and mix design for protection of concrete against sulphur oxidising bacteria. *Construction and Building Materials*, 25(10), 3893–3902.
- Bertolini, L., Bolzoni, F., Pedferri, P., Lazzari, L., Pastore, T. (1998). Cathodic protection and cathodic prevention in concrete: Principles and applications. *Journal of Applied Electrochemistry*, 28, 1321–1331.
- Betioli, A. M., Hoppe Filho, J., Cincotto, M. A., Gleize, P. J. P., Pileggi, R. G. (2009). Chemical interaction between EVA and Portland cement hydration at early-age. *Construction and Building Materials*, 23(11), 3332–3336.
- Böhni, H. (2005). *Corrosion in reinforced concrete structures*. Elsevier.
- Brojer, Z., Hertz, Z., Penczek, P. (1982). *Żywice epoksydowe [Epoxy resins]*. Warsaw: Presses WNT Poland.
- Brostow, W., Chetuya, N., Gencel, O., Hong, H. J., Menard, N., Sayana, S. (2020). Durability of portland concrete containing polymeric fillers and fly ash. *Materials Science*, 26(1), 103–108.
- Buzzi, O., Boulon, M., Hervé, M., Su, K. (2008). Leaching of rock-concrete interfaces. *Rock Mechanics and Rock Engineering*, 41, 445–466.
- Carde, C., François, R. (1997). Aging damage model of concrete behavior during the leaching process. *Materials and Structures*, 30, 465–472.
- Cheng, A., Chao, S. J., Lin, W. T., Chang, J. L. (2012). Prediction of the deterioration depth of concrete by accelerating calcium leaching test. *Advanced Materials Research*, 365, 3–7.
- Christie III, S. H., McClain, R. R., Melloan, J. H. (1981). Epoxy-Modified Portland Cement Concrete. *Special Publication*, 69, 155–168.
- Clifton, J. R., Knab, L. I. (1989). *Service life of concrete*. Nuclear Regulatory Commission, Washington, DC (USA). Div. of Engineering. National Inst. of Standards and Technology.
- Conrad, K. (1984). ECC-mortar-properties and interaction of epoxy resin with hardened cement paste, mechanical behaviour under confirming pressure. *4th Int Congress on Polymers in Concrete, Darmstadt*, 391–404.
- Cook, M., Walker, F., Dubowik, D. (1999). Recent developments in two-pack water-based epoxy coatings. *Surface Coatings International*, 82(11), 528–535.
- Czarnecki, L. (1985). Status of polymer concrete. *Concrete International*, 7(7), 47–53.
- Czarnecki, L. (1986). Influence of polymer admixture on the durability of concrete. *International Seminar Durability of Concrete. Aspects of Admixtures and Industrial by-Products. Göteborg*, 191–222.
- Czarnecki, L. (2004). *Beton według normy PN-EN 206-1: Komentarz: Praca zbiorowa*. Polski Cement.
- Czarnecki, L. (2006). Essential concrete-polymer composites. *International Symposium Polymers in Concrete. Vol. 2., Oficinas Gráficas de Barbosa & Xavier, Lda*, 2, 13.
- Czarnecki, L. (2008). Wyzwania inżynierii materia\łów budowlanych. *Inżynieria i Budownictwo*, 64(7), 404–408.
- Czarnecki, L. (2010). Betony polimerowe. *Cement Wapno Beton*, 15(77, nr 2), 63–85.
- Czarnecki, L., Broniewski, T., Henning, O. (1994). *Chemia w budownictwie* (1st ed.). Arkady.
- Czarnecki, L., Łukowski, P. (2003). Wpływ domieszek i dodatków polimerowych na trwałość betonu. *Cement Wapno Beton*, 8(70, nr 6), 300–310.
- Czarnecki, L., Łukowski, P. (2008). Naprawy i ochrona konstrukcji betonowych w świetle norm europejskich. *Budownictwo, Technologie, Architektura*, 4, 52–55.

- Czarnecki, L., Osiecka, E. (1976). *Betony żywiczne*. Centralny Ośrodek Informacji Budownictwa.
- Dębska, B., Lichołai, L. (2018). Long-term chemical resistance of ecological epoxy polymer composites. *Journal of Ecological Engineering*, 19(2), 204–212.
- Diercks, M., Sand, W., Bock, E. (1991). Microbial corrosion of concrete. *Experientia*, 47, 514–516.
- Ekström, T. (2003). *Leaching of concrete: The leaching process and its effects* (Vol. 1020). Doctoral Thesis (monograph), Division of Building Materials. Lund University.
- Eštokov, A., Harbul'áková, V. O., Luptáková, A., Številová, N. (2012). Study of the deterioration of concrete influenced by biogenic sulphate attack. *Procedia Engineering*, 42, 1731–1738.
- Fagerlund, G. (2000). Leaching of concrete: The leaching process: Extrapolation of deterioration: Effect on the structural stability. *Report TVBM*, 3091.
- Fjerdingsstad, E. (1969). Bacterial corrosion of concrete in water. *Water Research*, 3(1), 21–30.
- Gaylarde, C. C., Ortega-Morales, B. O. (2023). Biodeterioration and chemical corrosion of concrete in the marine environment: Too complex for prediction. *Microorganisms*, 11(10), 2438.
- Gerlitz, M. (2004). Wodorozcieńczalne dwuskładnikowe farby epoksydowe do ciężkiej ochrony antykorozyjnej. *Ochrona Przed Korozją*, 9, 234–238.
- Ghassemi, P., Toufigh, V. (2020). Durability of epoxy polymer and ordinary cement concrete in aggressive environments. *Construction and Building Materials*, 234, 117887.
- Gorninski, J., Dal Molin, D., Kazmierczak, C. (2007). Strength degradation of polymer concrete in acidic environments. *Cement and Concrete Composites*, 29(8), 637–645.
- Gruener, M. (1983). *Korozja i ochrona betonu*. Arkady.
- Hao, O. J. (2003). *Sulphate-reducing bacteria*. Academic Press, London, UK.
- Harbuláková, V. O., Številova, N., Repka, M., Luptakova, A. (2012). Study of different types of corrosion processes simulated in model conditions. *Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej. Budownictwo i Inżynieria Środowiska*, 59, nr 1/1, 141–148.
- He, M., Song, J., Xu, M., He, L., Xu, P. (2020). Effect of epoxy resin emulsion on the mechanical properties of oil well cement-based composites. *Advances in Civil Engineering*, 2020, 1–9.
- Hu, H.-H., Zuo, X.-B., Cui, D., Tang, Y.-J. (2019). Experimental study on leaching-abrasion behavior of concrete in flowing solution with low velocity. *Construction and Building Materials*, 224, 762–772.
- Huber, B., Hilbig, H., Drewes, J. E., Müller, E. (2017). Evaluation of concrete corrosion after short-and long-term exposure to chemically and microbially generated sulfuric acid. *Cement and Concrete Research*, 94, 36–48.
- Jun, L., Chang-wei, X., Xiao-yan, Z., Ling-ling, W. (2003). Modification of high performances of polymer cement concrete. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 18, 61–64.
- Kaushal, V., Najafi, M. (2021). Microbiologically induced corrosion of concrete in sanitary sewerage system: A review of processes and control mechanisms. *Pipelines 2021*, 217–227.
- Kienow, K. K., Allen, H. C. (1993). Concrete pipe for sanitary sewers corrosion protection update. *Pipeline Infrastructure II*, 229–250.

- Kobayashi, K., Iizuka, T., Kurachi, H., Rokugo, K. (2010). Corrosion protection performance of high performance fiber reinforced cement composites as a repair material. *Cement and Concrete Composites*, 32(6), 411–420.
- Konecny, L., Mukherjee, P., Frost, C. (1991). Leaching of concrete. *Ceramic Transactions*, 16 Pp., 477.
- Konował, E., Sybis, M., Modrzejewska-Sikorska, A., Milczarek, G. (2017). Synthesis of dextrin-stabilized colloidal silver nanoparticles and their application as modifiers of cement mortar. *International Journal of Biological Macromolecules*, 104, 165–172.
- Kosak, R. (2016). Betony polimerowe stosowane w budownictwie. *Inżynier Budownictwa*, 7/8, 93–98.
- Kovalčíková, M., Eštoková, A., Luptáková, A. (2015). Impact of calcium ions leaching caused by biogenic acid attack on durability of cement composites. *Pollack Periodica*, 10(3), 125–134.
- Król, M., Błaszczynski, T. (2013). Geopolimery w budownictwie. *Izolacje*, 18(5), 38–43.
- Kurdowski, W., Bochenek, A. (2012). Trzy zasady zapobiegania korozji betonu. *Cement Wapno Beton*, 17(79, nr 6), 434–442.
- Law, D. W., Evans, J. (2013). Effect of leaching on pH of surrounding water. *ACI Materials Journal*, 110(3), 291.
- Leemann, A., Lothenbach, B., Hoffmann, C., Bischof, S., Lunk, P. (2009). Concrete corrosion in a wastewater plant. *Proc Inter RILEM TC*, 116–124.
- Li, L., Nam, J., Hartt, W. H. (2005). Ex situ leaching measurement of concrete alkalinity. *Cement and Concrete Research*, 35(2), 277–283.
- Łukowski, P. (2000). Wpływ rozwiązania materiałowego na szczelność zapraw polimerowocementowych. *XII Konferencja Naukowo-Techniczna „Trwałość Budowli i Ochrona Przed Korozją” KONTRA, 17-20 Maja 2000, Zakopane*, 213–220.
- Łukowski, P. (2008). Rola polimerów w kształtowaniu właściwości spoiw i kompozytów polimerowo-cementowych. *Prace Naukowe Politechniki Warszawskiej. Budownictwo*, 148, 3–159.
- Madryas, C., Kolonko, A., Wysocki, L. (2002). *Konstrukcje przewodów kanalizacyjnych*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej.
- Maherzi, W., Ennahal, I., Benzerzour, M., Mammindy-Pajany, Y., Abriak, N.-E. (2020). Study of the polymer mortar based on dredged sediments and epoxy resin: Effect of the sediments on the behavior of the polymer mortar. *Powder Technology*, 361, 968–982.
- Marusin, S. (1987). Microstructure, Pore Characteristics, and Chloride-Ion Penetration in Conventional concrete and concrete containing polymer emulsions. *Special Publication*, 99, 135–150.
- Matakah, F., Salem, T., Soroushian, P. (2018). Acid resistance and corrosion protection potential of concrete prepared with alkali aluminosilicate cement. *Journal of Building Engineering*, 20, 705–711.
- Meng, X., Gao, Y. (2006). Development of Studies on Water-based Epoxy Resin [J]. *Materials Review*, 11(20), 384–386.
- Merachtsaki, D., Tsardaka, E.-C., Tsampali, E., Simeonidis, K., Anastasiou, E., Yiannoulakis, H., Zouboulis, A. (2020). Study of corrosion protection of concrete in sewage systems with magnesium hydroxide coatings. *Environmental Sciences Proceedings*, 2(1), 27.
- Milde, K., Sand, W., Wolff, W., Bock, E. (1983). Thiobacilli of the corroded concrete walls of the Hamburg sewer system. *Microbiology*, 129(5), 1327–1333.

- Mirsayapov, I., Yakupov, S., Hassoun, M. (2020). About concrete and reinforced concrete corrosion. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 890(1), 012061. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/890/1/012061>
- Monteny, J., Vincke, E., Beeldens, A., De Belie, N., Taerwe, L., Van Gemert, D., Verstraete, W. (2000). Chemical, microbiological, and in situ test methods for biogenic sulfuric acid corrosion of concrete. *Cement and Concrete Research*, 30(4), 623–634.
- Mróz, R., Gawlicki, M. (2008). Rola siarczanów i węglanów w korozji betonów w niskich temperaturach. *Proceedings of the Konferencja Dni Betonu—Tradycja i Nowoczesność, Wisła, Poland*, 13–15.
- Neville, A. M. (1995). *Properties of concrete* (Vol. 4). Longman London.
- O’Connell, M., McNally, C., Richardson, M. G. (2010). Biochemical attack on concrete in wastewater applications: A state of the art review. *Cement and Concrete Composites*, 32(7), 479–485.
- Ohama, Y. (1995). *Handbook of polymer-modified concrete and mortars: Properties and process technology*. William Andrew.
- Ohama, Y., Demura, K., Kobayashi, K., Satoh, Y., Morikawa, M. (1991). Pore size distribution and oxygen diffusion resistance of polymer-modified mortars. *Cement and Concrete Research*, 21(2–3), 309–315.
- Oroza, A. H., Bouza, D. G. (2020). *Deterioration of Structures Affected by Concrete Leaching*. 319–327.
- Pacheco-Torgal, F., Jalali, S. (2009). Sulphuric acid resistance of plain, polymer modified, and fly ash cement concretes. *Construction and Building Materials*, 23(12), 3485–3491.
- Pang, B., Zhang, Y., Liu, G. (2018). Study on the effect of waterborne epoxy resins on the performance and microstructure of cement paste. *Construction and Building Materials*, 167, 831–845.
- Parker, C. D. (1951). Mechanics of corrosion of concrete sewers by hydrogen sulfide. *Sewage and Industrial Wastes*, 1477–1485.
- Pawluk, J. (2017). Korozja siarczanowa betonu, analiza problemu. *Cement Wapno Beton*, 22(84, nr 3), 230–238.
- Podraza, Z. (2014). Korozja siarczanowa jako realny problem sieci przewodów kanalizacyjnych. *Acta Sci. Pol. Technica Agraria*, 13(1–2), 41–48.
- Rahman, M. M., Akhtarul Islam, M. (2022). Application of epoxy resins in building materials: Progress and prospects. *Polymer Bulletin*, 79(3), 1949–1975.
- Rankers, R., Hohberg, I. (1991). Leaching tests for concrete containing fly ash—evaluation and mechanism. In *Studies in Environmental Science* (Vol. 48, pp. 275–282). Elsevier.
- Ray, I., Gupta, A., Biswas, M. (1996). Physicochemical studies on single and combined effects of latex and superplasticiser on Portland cement mortar. *Cement and Concrete Composites*, 18(5), 343–355.
- Rossignolo, J. A., Agnesini, M. V. (2004). Durability of polymer-modified lightweight aggregate concrete. *Cement and Concrete Composites*, 26(4), 375–380.
- Rozière, E., Loukili, A., El Hachem, R., Grondin, F. (2009). Durability of concrete exposed to leaching and external sulphate attacks. *Cement and Concrete Research*, 39(12), 1188–1198.
- Sawada, S., Page, C. L., Page, M. M. (2005). Electrochemical injection of organic corrosion inhibitors into concrete. *Corrosion Science*, 47(8), 2063–2078.
- Ściślewski, Z. (1999). *Ochrona konstrukcji żelbetonowych*. Arkady.

- Scott, G. N. (1965). Corrosion protection properties of portland cement concrete. *Journal-American Water Works Association*, 57(8), 1038–1052.
- Setunge, S., Nguyen, N., Alexander, B. L., Dutton, L. (2009). Leaching of alkali from concrete in contact with waterways. *Water, Air, & Soil Pollution: Focus*, 9, 381–391.
- Śliwiński, J. (2009). Podstawowe właściwości betonu i jego trwałość. *Cement Wapno Beton*, 14(76, nr 5), 245–254.
- Sokołowska, J. J., Woyciechowski, P., Adamczewski, G. (2013). Influence of acidic environments on cement and polymer-cement concretes degradation. *Advanced Materials Research*, 687, 144–149.
- Song, J., Li, Y., Xu, W., Liu, H., Lu, Y. (2019). Inexpensive and non-fluorinated superhydrophobic concrete coating for anti-icing and anti-corrosion. *Journal of Colloid and Interface Science*, 541, 86–92.
- Spychaj, T., Heneczowski, M., Piękowski, J., Oleksy, M., Kowalczyk, K., Kiersnowski, A., Galina, H. (2006). Modyfikowane bentonity (montmorylonity) jako podstawa rozwoju nanomateriałów polimerowych w kraju. *Inżynieria Materiałowa*, 27(6), 1296–1302.
- Su, Z., Bijen, J., Larbi, J. (1991). Influence of polymer modification on the hydration of portland cement. *Cement and Concrete Research*, 21(2–3), 242–250.
- Sugama, T., Kukacka, L., Carciello, N., Hocker, N. (1989). Study of interactions at water-soluble polymer/Ca (OH) 2 or gibbsite interfaces by XPS. *Cement and Concrete Research*, 19(6), 857–867.
- Sun, X., Jiang, G., Bond, P. L., Keller, J., Yuan, Z. (2015). A novel and simple treatment for control of sulfide induced sewer concrete corrosion using free nitrous acid. *Water Research*, 70, 279–287.
- Sybis, M. (2018). *Wpływ dodatku skrobi modyfikowanych oraz nanostrukturalnego srebra stabilizowanego dekstrynami na właściwości fizykochemiczne kompozytów cementowych* [PhD Thesis].
- Sybis, M., Konowal, E., Modrzejewska-Sikorska, A. (2017). Bakteriobójcza aktywność koloidów srebra stabilizowanych hydrolizatami skrobiowymi oraz ich wpływ na wytrzymałość zapraw cementowych. *Acta Scientiarum Polonorum. Architectura*, 16(4).
- Tang, X., Xiao, J., Chen, F. (2006). Effect and research progress of acid deposition on concrete durability. *J Mater (in Chinese)*, 20(10), Article 10.
- Trägårdh, J., Lagerblad, B. (1998). *Leaching of 90-year old concrete mortar in contact with stagnant water*. Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co.
- Umar, M., Fathima, N., Mohammed, M. H. S., Hemalatha, S. (2019). Modified cement composites for protection against microbial induced concrete corrosion of marine structures. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 20, 101192.
- Valix, M., Zamri, D., Mineyama, H., Cheung, W. H., Shi, J., Bustamante, H. (2012). Microbiologically induced corrosion of concrete and protective coatings in gravity sewers. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 20(3), 433–438.
- Van Gemert, D., Czarnecki, L., Maultzsch, M., Schorn, H., Beeldens, A., Łukowski, P., Knapen, E. (2005). Cement concrete and concrete-polymer composites: Two merging worlds: A report from 11th ICPC Congress in Berlin, 2004. *Cement and Concrete Composites*, 27(9–10), 926–933.
- Viswanath, P. (2007). Development of polymer cement composites. *Diss. Cochin University of Science and Technology*.

- Wang, C., Cheng, L., Huang, Q., Shui, Z., Liu, Y., Zhao, H., Zhang, Z. (2023). Basic performance, heavy metal leaching mechanism and risk assessment analysis of waste concrete. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, 23(2), 122.
- Wang, R., Li, J., Zhang, T., Czarnecki, L. (2016). Chemical interaction between polymer and cement in polymer-cement concrete. *Bulletin of the Polish Academy of Sciences: Technical Sciences*, 4.
- Wang, Y., Liu, Q. (2021). Investigation on fundamental properties and chemical characterization of water-soluble epoxy resin modified cement grout. *Construction and Building Materials*, 299, 123877.
- Wang, Z. H. (2014). Performance of polymer cement concrete. *J. Transportation Standardization*, 42, 88–90.
- Węglewski, W. (2008). Modelowanie zniszczenia betonu wywołanego korozją siarczanową. *Instytut Podstawowych Problemów Techniki Polskiej Akademii Nauk. Warszawa*.
- Wells, T., Melchers, R. E., Bond, P. (2009). Factors involved in the long term corrosion of concrete sewers. *Australasian Corrosion Association Proceedings of Corrosion and Prevention, Coffs Harbour, Australia*, 11.
- Woyciechowski, P. P., Jackiewicz-Rek, W., Jaworska, B. E. (2023). *Soft means of concrete modification—curing conditions*. The Institute of Civil Engineering.
- Xiao, L., Jin, Y., Gu, L. (2009). Preparation and properties of a new composite of epoxy emulsion (EEM) modified cement. *Journal of Wuhan University of Technology. Materials Science Edition*, 24(5), 843.
- Xin, T., Yuanguang, Y., Yingquan, X. (2016). The effect of waterborne epoxy resin emulsion on the physical properties of oil well cement. *Sains Malaysiana*, 45(10), 1543–1550.
- Yu, Z. G., Chen, R. R., Mtei, B. (2016). Study on corrosion and destroy mechanism of concrete under acidic conditions. *Journal of Mechanical Engineering Research and Developments*, 39(1), 142–148.
- Zapała, J. (2010). Negative aspects of the impact of bacteria on concrete. *Structure and Environment*, 2(2), Article 2.
- Zhang, S., Ghoulah, Z., Azar, A., Shao, Y. (2021). Improving concrete resistance to low temperature sulfate attack through carbonation curing. *Materials and Structures*, 54, 1–18.
- Zheng, Z., Li, Y., Ma, X., Zhu, X., Li, S. (2019). High density and high strength cement-based mortar by modification with epoxy resin emulsion. *Construction and Building Materials*, 197, 319–330.

Normy:

PN-EN 12620+A1: Kruszywa do betonu.

PN-EN 933-1: Badania geometrycznych właściwości kruszyw – Oznaczanie składu ziarnowego. Metoda przesiewania.

PN-EN 197-1: Cement – Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku.

PN-EN 12350-2: Badanie mieszanki betonowej – Część 2: Badanie konsystencji metodą opadu stożka.

PN-EN 12350-5: Badanie mieszanki betonowej – Część 5: Badanie konsystencji metodą stolika rozpliwowego.

PN-EN 12390-2: Badania betonu – Część 2: Wykonywanie i pielęgnacja próbek do badań wytrzymałościowych.

PN-EN 12390-3: Badania betonu – Część 3: Wytrzymałość na ściskanie próbek betonowych.

PN-EN 12390-8: Badania betonu – Część 8: Głębokość penetracji wody pod ciśnieniem.

PN-EN 1504-1:2006-Wyroby i Systemy Do Ochrony i Napraw Konstrukcji Betonowych.

PN-EN 196-3: Metody badania cementu – Oznaczanie czasów wiązania i stałości objętości.

PN-EN 934-2+A1:2012-Domieszki Do Betonu, Zaprawy i Zaczynu -- Część 2: Domieszki Do Betonu -- Definicje, Wymagania, Zgodność, Oznakowanie i Etykietowanie.

PN-88/B-06250: Beton zwykły.

10. Spis tabel

Tabela 1. Porównanie właściwości betonów zawierających kompozyty polimerowe w stosunku do betonów cementowych (Kosak, 2016).....	33
Tabela 2. Właściwości chemiczne różnych typów żywic.....	34
Tabela 3. Program badań laboratoryjnych	43
Tabela 4. Program badań in situ.....	46
Tabela 5. Krzywa przesiewu kruszywa $d_{max}=16,0$ mm	48
Tabela 6. Analiza EDS składu chemicznego cementu	49
Tabela 7. Badania wytrzymałościowe beleczek cementowych	51
Tabela 8. Parametry testu Shapiro-Wilk'a dla serii danych opisujących wytrzymałość belek cementowych po 48 godzinach i 28 dniach.....	52
Tabela 9. Skład mieszanki referencyjnej bez dodatku żywicy na 1 m^3	56
Tabela 10. Skład mieszanki na 1 m^3 z 5% dodatkiem żywicy	56
Tabela 11. Skład mieszanki na 1 m^3 z 7,5% dodatkiem żywicy	56
Tabela 12. Skład mieszanki na 1 m^3 z 10% dodatkiem żywicy	57
Tabela 13. Skład mieszanki na 1 m^3 z 15% dodatkiem żywicy	57
Tabela 14. Skład mieszanki na 20 m^3 z 5% dodatkiem żywicy	57
Tabela 15. Klasy konsystencji wg metody opadu stożka i stolika rozplwowego	63
Tabela 16. Zestawienie średnich dobowych i miesięcznych stężeń H_2S w studni badawczej w okresie od 13.10.2022 roku do 13.08. 2024 roku.....	73
Tabela 17. Zestawienie maksymalnych dobowych i miesięcznych stężeń H_2S w studni badawczej w okresie od 13.10.2022 roku do 13.08. 2024 roku	74
Tabela 18. Zestawienie wykorzystanych podstawowych statystyk opisowych	78
Tabela 19. Zawartość powietrza w mieszankach betonowych	84
Tabela 20. Wyniki opadu stożka wraz określeniem przynależności do klas konsystencji	84
Tabela 21. Wyniki rozplwy stożka wraz określeniem przynależności do klas konsystencji	85
Tabela 22. Wytrzymałość na ściskanie próbek betonowych	86
Tabela 23. Zbiorcze zestawienie wyników badań wytrzymałości betonu z różną zawartością żywicy wodorocieńczalnej	87
Tabela 24. Statystyki opisowe badań wytrzymałości betonu z różną zawartością żywicy wodorocieńczalnej.....	87
Tabela 25. Statystyki testu Shapiro-Wilk dla badań wytrzymałości betonu z różną zawartością żywicy wodorocieńczalnej	87
Tabela 26. Wyniki testu post-hoc Tukey'a HSD dla badań wytrzymałości betonu z różną zawartością żywicy wodorocieńczalnej	89
Tabela 27. Macierz porównań serii pomiarowych dla wartości bezwzględnych różnic średnich	89
Tabela 28. Wyniki badań nasiąkliwości betonu dla różnych dodatków żywicy	90
Tabela 29. Wyniki badań nasiąkliwości betonu z dodatkiem żywicy	92
Tabela 30. Czas początku i końca wiązania mieszanki zaczynu cementowego i żywicy przy różnych zawartościach procentowych żywicy wodorocieńczalnej.....	94
Tabela 31. Statystyki opisowe danych uzyskanych aparatem Vicata dla poszczególnych wariantów zawartości żywicy.....	94
Tabela 32. Wartości statystyki Shapiro-Wilk dla danych uzyskanych aparatem Vicata dla poszczególnych wariantów zawartości żywicy	95
Tabela 33. Statystyki dla porównania wielokrotnego par serii pomiarowych z testu Kruskala-Wallisa.....	95

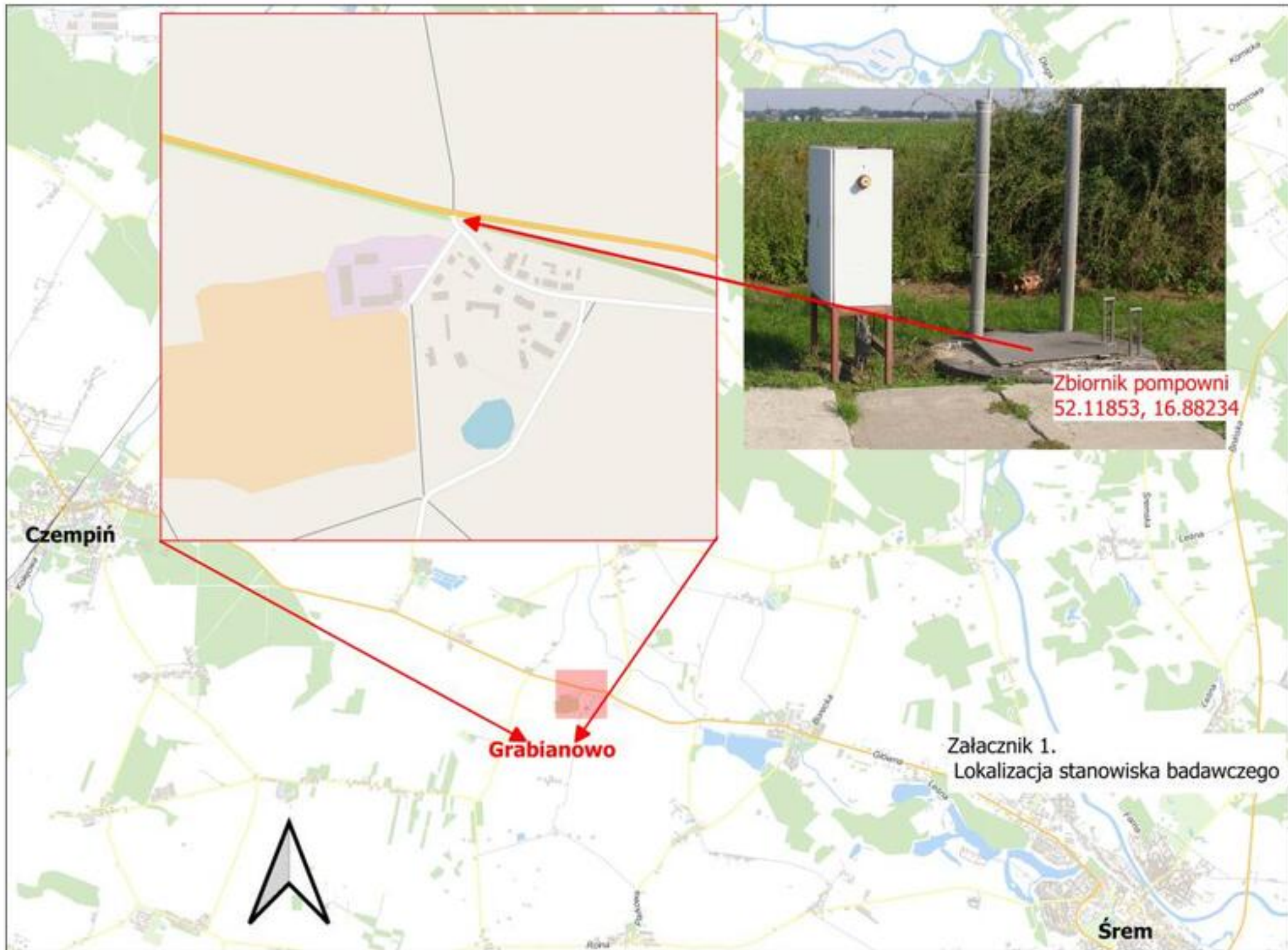
Tabela 34. Macierz porównań serii pomiarowych dla średniej różnicy rang	96
Tabela 35. Zestawienie mas początkowych próbek dla badań laboratoryjnych utraty masy.	97
Tabela 36. Statystyki opisowe masy startowej próbek dla wariantów 0% i 5%.....	98
Tabela 37. Parametry testu Shapiro-Wilk dla masy startowej próbek dla wariantów 0% i 5%...	98
Tabela 38. Wyniki testu Leveve'a dla serii pomiarów masy dla wariantów 0% i 5%.....	99
Tabela 39. Wyniki testu T-Studenta z dwoma próbami dla pomiarów masy dla wariantów 0% i 5%	100
Tabela 40. Ubytki masy próbek zanurzonych w roztworze kwasu siarkowego w czasie dla wariantu 0%	101
Tabela 41. Ubytki masy w czasie próbek zanurzonych w roztworze kwasu siarkowego dla wariantu 5%	102
Tabela 42. Parametry testu Shapiro-Wilk'a dla procentowych ubytków masy dla wariantów 0% i 5% zawartości żywicy	103
Tabela 43. Wyniki testu post-hoc Tukey HSD/Tukey Kramer	103
Tabela 44. Macierz porównań serii pomiarowych dla wartości bezwzględnych różnic średnich	104
Tabela 45. Ubytek masy próbek umieszczonych w kwasie siarkowym (pH = 1) po okresie 6 miesięcy	105
Tabela 46. Zestawienie pH dla próbek umieszczonych w kwasie siarkowym	107
Tabela 47. Analiza EDS dla próbki W-0 zamoczonej w kwasie siarkowym.....	108
Tabela 48. Analiza EDS dla próbki W-10 zamoczonej w kwasie siarkowym.....	109
Tabela 49. Analiza EDS dla próbki W-20 zamoczonej w kwasie siarkowym.....	110
Tabela 50. Zestawienie mas początkowych próbek dla badań laboratoryjnych utraty masy-korozja ługująca	111
Tabela 51. Statystyki opisowe masy startowej próbek dla wariantów 0% i 5%.....	111
Tabela 52. Parametry testu Shapiro-Wilk dla masy startowej próbek dla wariantów 0% i 5%.....	111
Tabela 53. Wyniki testu Leveve'a dla serii pomiarów masy dla wariantów 0% i 5%.....	113
Tabela 54. Wyniki testu T-Studenta z dwoma próbami dla pomiarów masy dla wariantów 0% i 5%	113
Tabela 55. Ubytki masy próbek zanurzonych w roztworze kwasu siarkowego w czasie dla wariantu 0%	114
Tabela 56. Ubytki masy w czasie próbek zanurzonych w roztworze kwasu siarkowego dla wariantu 5%	115
Tabela 57. Parametry testu Shapiro-Wilk'a dla procentowych ubytków masy dla wariantów 0% i 5% zawartości żywicy	116
Tabela 58. Wyniki testu post-hoc Tukey HSD	116
Tabela 59. Macierz porównań serii pomiarowych dla wartości bezwzględnych różnic średnich	117
Tabela 60. Zestawienie pH dla próbek poddanych karbonatyzacji.....	118
Tabela 61. Analiza EDS dla próbki W-0 umieszczonej w komorze karbonatyzacyjnej	120
Tabela 62. Zestawienie pH dla próbek ze zbiornika.....	123
Tabela 63. Analiza EDS dla próbki W-0.....	127
Tabela 64. Analiza EDS dla próbki W-10.....	129
Tabela 65. Analiza EDS dla próbki W-20 umieszczonej w zbiorniku kanalizacji ściekowej.....	132

11. Spis rycin

Rycina 1. Przykłady korozji siarczanowej elementów betonowych infrastruktury kanalizacyjnej	11
Rycina 2. Przykłady korozji ługującej elementów betonowych infrastruktury wodno-melioracyjnej.....	12
Rycina 3. Schemat programu przeprowadzonych badań	42
Rycina 4. Schematyczny układ sieci kanalizacyjnej doprowadzającej ścieki do zbiornika przepompowni ścieków w Grabianowie.	44
Rycina 5. Aparatura monitorująca stężenie H ₂ S i CO ₂ w obiekcie badawczym	45
Rycina 6. Lokalizacja stacji monitorowania gazów MSMR-16 w szafce sterujące przepompowni	45
Rycina 7. Próbkki betonowe w obiekcie badawczym w Grabianowie	46
Rycina 8. Laboratoryjny przesiewacz wraz z kompletem sit.....	47
Rycina 9. Krzywa przesiewu kruszywa.....	48
Rycina 10. Próbkki 4x4x16 cm z zaprawy normowej.....	50
Rycina 11. Prasa Walter + Baig z nakładką do ściskania próbek z zaprawy normowej	51
Rycina 12. Wykresy Q-Q (kwantyl-kwenty) dla wytrzymałości belek cementowych	52
Rycina 13. Analiza EDS badanej żywicy epoksydowej	55
Rycina 14. Mieszarka laboratoryjna do betonu.....	57
Rycina 15. Przykładowa, zaformowaną seria próbek o wymiarach 150x150x150 mm.....	58
Rycina 16. Przyrząd do badania zawartości powietrza metodą ciśnieniową	61
Rycina 17. Stożek Abramsa umieszczony na stoliku wstrząsowym	62
Rycina 18. Prasa wytrzymałościowa Walter+Baig	63
Rycina 19. Stanowisko badawcze do pomiaru penetracji wody pod ciśnieniem, A- próbki z wykonanymi powierzchniami do zamontowania w aparacie; B – aparat wraz z zamontowanymi próbkami betonowymi.....	64
Rycina 20. Próbkki betonowe 100x100x100mm w trakcie nasączenia wodą.....	65
Rycina 21. Automatyczny aparat Vicat'a	66
Rycina 22. Zbiornik rozpraszający wodę	69
Rycina 23. Eksykator z umieszczonymi wewnątrz próbkami	70
Rycina 24. Rozkład dobowy stężeń H ₂ S w obiekcie badawczym zarejestrowany w dniu 14.10.2022	72
Rycina 25. Histogram średnich dobowych stężeń w obiekcie badawczym w okresie od 13.10.2022 do 26.06.2023	75
Rycina 26. Wykres częstości skumulowanych średnich dobowych stężeń w obiekcie badawczym w okresie od 13.10.2022 do 13.10.2024	75
Rycina 27. Histogram maksymalnych dobowych stężeń w obiekcie badawczym w okresie od 13.10.2022 do 26.06.2023	76
Rycina 28. Próbkki serii W-20 (A) i W-20 (B) po rozłupaniu	91
Rycina 29. Przebieg procesu wiązania mieszanki zaczynu cementowego i żywicy dla różnych zawartości żywicy wodorozcieńczalnej	93
Rycina 30. Wykresy Q-Q (kwantyl-kwenty) masy próbek dla wariantów 0% (a) i 5% (b)	99
Rycina 31. Zmiana w czasie względnego ubytku masy dla wariantu 0% i 5%	105
Rycina 32. Makroskopowy widok oczyszczonych próbek.....	106
Rycina 33. Analiza pH próbek.....	108
Rycina 34. Wykresy Q-Q (kwantyl-kwenty) masy próbek dla wariantów 0% (a) i 5% (b)	112
Rycina 35. Zmiana w czasie względnego ubytku masy dla wariantu 0% i 5%.....	118

Rycina 36. Obraz SEM powierzchni próbki W-0, powiększenie x500.....	119
Rycina 37. Obraz SEM powierzchni próbki W-0, powiększenie x2500.....	120
Rycina 38. XRD dla próbki referencyjnej W-0 umieszczonej w komorze karbonatyzacyjnej	121
Rycina 39. XRD dla próbki referencyjnej W-10 umieszczonej w komorze karbonatyzacyjnej ..	122
Rycina 40. XRD dla próbki referencyjnej umieszczonej w zbiorniku kanalizacji ściekowej	124
Rycina 41. Obraz SEM dla próbki W-0, powiększenie 10000x	125
Rycina 42. Analiza obrazowa SEM próbki referencyjnej	126
Rycina 43. Zdjęcie SEM/EDS fragmentu próbki, A- zdjęcie SEM, B-Analiza EDS	126
Rycina 44. XRD dla próbki umieszczonej w zbiorniku kanalizacji ściekowej zawierającej 5% żywicy	127
Rycina 45. Zdjęcie SEM betonu z 5% domieszką wodorocieńczalnej żywicy epoksydowej, powiększenie 5000x	128
Rycina 46. XRD dla próbki umieszczonej w zbiorniku kanalizacji ściekowej zawierającej 10% żywicy	128
Rycina 47. Zdjęcie SEM betonu z 10% domieszką wodorocieńczalnej żywicy epoksydowej, powiększenie 2000x	130
Rycina 48. XRD dla próbki umieszczonej w zbiorniku kanalizacji ściekowej zawierającej 15% żywicy	130
Rycina 49. XRD dla próbki umieszczonej w zbiorniku kanalizacji ściekowej zawierającej 20% żywicy	131
Rycina 50. Zdjęcie SEM betonu z 20% domieszką wodorocieńczalnej żywicy epoksydowej, powiększenie 500x	132

12. Załączniki



Załącznik nr 2

Uśrednione serie danych z aparatu Vicat dla różnych zawartości procentowych żywicy

Czas [min]	0 procent	5 procent	7,5 procent	10 procent	15 procent	20 procent
5,0	40,0	39,9	40,0	40,0	40,0	40,0
10,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0
15,0	39,8	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0
20,0	39,9	40,0	39,9	40,0	40,0	40,0
25,0	39,9	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0
30,0	39,9	40,0	40,0	39,9	39,9	40,0
35,0	39,9	40,0	40,0	39,9	39,9	40,0
40,0	39,9	40,0	40,0	39,9	40,0	40,0
45,0	39,9	40,0	40,0	39,9	39,9	39,9
50,0	39,9	39,9	40,0	39,9	39,9	40,0
55,0	39,9	39,9	40,0	39,9	39,9	39,9
60,0	39,9	39,9	40,0	39,9	39,9	39,9
65,0	39,9	39,9	40,0	39,9	39,9	39,9
70,0	39,9	39,9	40,0	39,9	39,9	39,9
75,0	39,9	39,9	40,0	39,9	39,9	39,9
80,0	39,9	39,9	40,0	39,9	39,9	39,9
85,0	39,9	39,8	40,0	39,9	39,9	39,9
90,0	40,0	39,8	40,0	39,9	39,9	39,9
95,0	39,9	39,8	39,9	39,9	39,9	39,9
100,0	40,0	39,8	39,9	39,9	39,9	39,9
105,0	39,9	39,8	39,9	39,8	39,9	39,9
110,0	39,9	39,8	39,9	39,9	39,9	39,9
115,0	39,9	39,8	39,9	39,8	39,9	39,9
120,0	40,0	39,8	39,9	39,9	39,9	39,9
125,0	40,0	39,8	39,9	39,8	39,9	39,9
130,0	39,9	39,8	39,9	39,8	39,9	39,9
135,0	40,0	39,8	39,9	39,8	39,9	39,8
140,0	40,0	39,8	39,9	39,8	39,8	39,9
145,0	39,9	39,7	39,9	39,8	39,8	39,9
150,0	39,9	39,7	39,9	39,8	39,8	39,9
155,0	39,9	39,7	39,9	39,7	39,8	39,9
160,0	39,9	39,8	39,9	39,8	39,8	39,9
165,0	39,9	39,8	39,9	39,8	39,8	39,9
170,0	39,8	39,7	39,9	39,8	39,7	39,9
175,0	39,7	39,7	39,9	39,8	39,7	39,9
180,0	39,7	39,7	39,8	39,8	39,6	39,8
185,0	39,6	39,7	39,9	39,8	39,6	39,8
190,0	39,6	39,7	39,9	39,8	39,6	39,8
195,0	39,5	39,7	39,9	39,8	39,6	39,8
200,0	39,3	39,6	39,9	39,8	39,6	39,8

Czas [min]	0 procent	5 procent	7,5 procent	10 procent	15 procent	20 procent
205,0	39,4	39,6	39,9	39,8	39,6	39,8
210,0	38,7	39,5	39,8	39,8	39,5	39,7
215,0	38,9	39,4	39,8	39,8	39,5	39,7
220,0	37,5	39,3	39,8	39,7	39,5	39,7
225,0	37,6	39,1	39,8	39,7	39,5	38,9
230,0	37,5	39,0	39,8	39,8	39,4	38,9
235,0	35,5	30,4	39,7	39,7	39,3	38,7
240,0	36,1	35,4	39,7	39,7	39,3	38,2
245,0	29,4	27,4	39,6	39,7	39,0	38,5
250,0	29,7	33,6	39,4	39,6	38,6	30,5
255,0	28,9	22,8	37,8	39,6	37,5	18,9
260,0	27,7	22,2	28,1	39,5	35,0	17,6
265,0	27,1	21,5	26,4	39,4	31,4	15,4
270,0	24,6	20,6	24,6	39,0	27,9	15,4
275,0	23,5	20,4	24,8	39,1	20,7	12,8
280,0	22,1	20,3	14,7	39,0	18,8	12,1
285,0	14,2	20,7	8,7	36,0	11,5	10,1
290,0	15,9	20,1	11,9	36,5	11,8	10,3
295,0	9,3	19,9	11,6	35,8	9,9	9,0
300,0	10,0	20,1	10,4	34,9	9,7	9,3
305,0	8,0	19,8	9,0	34,6	7,7	8,5
310,0	7,3	19,6	5,5	32,9	6,8	7,5
315,0	6,5	19,1	4,9	25,5	6,7	8,4
320,0	5,8	18,8	3,8	20,6	6,6	7,2
325,0	5,7	15,8	2,8	18,9	5,9	5,9
330,0	5,2	17,0	2,7	10,7	5,1	5,6
335,0	4,5	14,7	2,6	10,3	4,7	6,6
340,0	4,6	8,9	2,1	9,7	4,2	5,1
345,0	4,3	10,7	1,9	8,3	4,1	4,7
350,0	4,3	5,1	1,6	7,2	4,5	5,1
355,0	3,2	6,1	1,5	6,7	3,0	4,1
360,0	2,9	5,1	1,4	6,1	2,6	5,4
365,0	2,8	3,9	1,4	4,9	2,6	4,1
370,0	2,6	4,3	1,4	5,3	2,6	4,5
375,0	1,3	2,9	1,1	3,3	2,1	4,2
380,0	1,5	2,5	1,1	3,2	2,0	3,6
385,0	1,4	2,0	1,1	3,1	1,9	3,5
390,0	1,3	2,0	1,0	2,6	2,0	3,5
395,0	1,1	1,7	0,9	2,5	1,8	3,1
400,0	1,0	1,5	0,7	2,5	2,3	2,9
405,0	0,9	1,4	0,7	2,3	2,0	3,0
410,0	0,7	1,5	0,8	2,0	1,7	4,7
415,0	0,3	1,6	0,7	2,2	1,5	4,5
420,0	0,1	1,4	0,7	1,9	1,2	2,8

Czas [min]	0 procent	5 procent	7,5 procent	10 procent	15 procent	20 procent
425,0	0,1	1,1	0,6	2,0	1,0	2,7
430,0	0,2	1,4	0,6	1,9	1,1	3,0
435,0	0,2	1,0	0,5	2,0	1,3	2,7
440,0	0,0	0,8	0,5	1,6	1,1	2,8
445,0	0,0	1,1	0,7	1,5	1,1	2,6
450,0	0,0	1,0	0,5	1,5	1,1	2,3