

Na prawach rękopisu

Wydział Budownictwa Lądowego i Wodnego
Politechniki Wrocławskiej

Raport serii PRE nr 10/2025
Rozprawa doktorska
Posadzki epoksydowe modyfikowane
dodatkami mineralnymi pochodzącymi
z wydobywania i przeróbki skał granitowych:
od eksperymentalnej oceny właściwości
do wdrożeń w praktyce budowlanej

Agnieszka Chowaniec-Michalak

Słowa kluczowe:

podłoga

posadzka przemysłowa

żywica epoksydowa

mączki granitowe

właściwości fizykomechaniczne

Promotor: prof. dr hab. inż. Łukasz Sadowski

Promotor pomocniczy: dr inż. Sławomir Czarnecki

Wrocław, grudzień 2025 r.

Autor:

Podpis:

mgr. inż. Agnieszka Chowaniec-Michalak

.....

Politechnika Wrocławska

Wydział Budownictwa Lądowego i Wodnego

Katedra Inżynierii Materiałów i Procesów Budowlanych

Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

tel. 71 320 23 45 tel./fax. 71 320 36 45

Lista odbiorców:

Recenzenci 3 egz.

Promotor 1 egz.

Promotor pomocniczy 1 egz.

Autor 1 egz.

Archiwum W-2 1 egz.

Razem 7 egz.

Podziękowania

*Prof. dr hab. inż. Łukaszowi Sadowskiemu
dziękuję za wieloletnie prowadzenie mnie
drogą naukową, inspirację i motywację,
a także za nieustanne wsparcie
merytoryczne oraz życzliwość.*

*Dr inż. Sławomirowi Czarneckiemu
dziękuję za pomoc oraz merytoryczne uwagi
na etapie realizacji rozprawy doktorskiej.*

*Szczególne podziękowania kieruję do
mojego męża Jakuba za miłość i nieustanne
wsparcie, a także za pomoc okazywaną mi
na każdym etapie pracy nad rozprawą oraz
w codziennym życiu.*

Niniejszą pracę pragnę zadedykować śp. wujkowi inż. Kazimierzowi Chowańcowi.

Niniejsza rozprawa doktorska powstała na podstawie rezultatów projektu LIDER XI nr LIDER/35/0130/L-11/19/NCBR/2020 finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju pt.: “Wykorzystanie odpadowej mączki granitowej do produkcji wybranych wyrobów budowlanych”.

Spis treści

Wykaz symboli i oznaczeń.....	8
Wykaz ważniejszych definicji stosowanych w rozprawie	11
1. Wprowadzenie w problematykę rozprawy	12
1.1. Uzasadnienie wyboru tematu	12
1.2. Struktura pracy	15
2. Cele i zakres rozprawy	16
2.1. Cele rozprawy	16
2.2. Zakres rozprawy	17
3. Rozpoznanie literaturowe.....	18
3.1. Posadzki epoksydowe w podłogach.....	18
3.1.1. Układ warstw podłogi i podział posadzek.....	18
3.1.2. Przygotowanie powierzchni podkładów pod posadzki epoksydowe	19
3.1.3. Charakterystyka i budowa posadzek epoksydowych	21
3.1.4. Zalety, wady i konsekwencje niewłaściwego wykonania posadzki epoksydowej. 25	
3.2. Przegląd właściwości oraz metod badań żywic i posadzek epoksydowych	28
3.2.1. Właściwości płynnych żywic epoksydowych	29
3.2.2. Właściwości utwardzonych żywic epoksydowych	34
3.3. Skala odpadów mineralnych oraz szkodliwość i potencjał drobnoziarnistych frakcji granitowych.....	40
3.4. Wpływ dodatków mineralnych na właściwości żywic epoksydowych.....	43
3.4.1. Zakres i kierunki badań nad żywicami epoksydowymi modyfikowanymi dodatkami odpadowymi	44
3.4.2. Wpływ dodatków mineralnych na wybrane właściwości żywic epoksydowych... 48	
3.5. Podsumowanie rozpoznania literaturowego.....	57
4. Materiały i metodyka badań	60
4.1. Metodyka badań własnych	60
4.2. Materiały stosowane w badaniach.....	61
4.2.1. Żywica epoksydowa i utwardzacz.....	61
4.2.2. Mineralne dodatki	63
a. Analiza rozkładu wielkości cząstek	63
b. Analiza składu chemicznego	65
4.3. Projektowanie składu mieszanek i przygotowanie próbek	68
4.4. Metody badania właściwości płynnych żywic epoksydowych	70
4.4.1. Gęstość objętościowa	71
4.4.2. Lepkość kinematyczna	72
4.4.3. Lepkość dynamiczna	73

4.4.4. Kąt zwilżania.....	74
4.5. Metody badania właściwości utwardzonych żywic epoksydowych	77
4.5.1. Gęstość	77
4.5.2. Wytrzymałość na ściskanie	79
4.5.3. Wytrzymałość na zginanie.....	80
4.5.4. Wytrzymałość na rozciąganie.....	81
4.5.5. Modelowanie numeryczne wytrzymałości na rozciąganie.....	83
4.5.6. Twardość	86
4.5.7. Odporność na uderzenie	87
4.5.8. Zaprojektowanie i charakterystyka podkładu betonowego	89
a. Charakterystyka i przygotowanie powierzchni podkładu (powierzchnia zatarta i szlifowana)	89
b. Analiza morfologii powierzchni podkładu.....	91
c. Wykonanie posadzki epoksydowej na podkładzie betonowym	93
4.5.9. Wytrzymałość na odrywanie	95
4.6. Metody statystyczne i analiza niepewności pomiarowej	97
5. Wyniki badań i ich analiza	97
5.1. Właściwości płynnych żywic epoksydowych	97
5.1.1. Gęstość	97
5.1.2. Lepkość kinematyczna	99
5.1.3. Lepkość dynamiczna	102
5.1.4. Kąt zwilżania.....	104
5.2. Właściwości utwardzonych żywic epoksydowych	107
5.2.1. Gęstość	107
5.2.2. Wytrzymałość na ściskanie	108
5.2.3. Wytrzymałość na zginanie.....	116
5.2.4. Wytrzymałość na rozciąganie.....	119
5.2.5. Modelowanie numeryczne wytrzymałości na rozciąganie.....	126
a. Podłużne pole przemieszczeń.....	126
b. Rozkład podłużnego odkształcenia rozciągającego	127
c. Pole naprężeń osiowych i rozwój pęknięcia.....	128
d. Porównanie wyników obliczeń między metodą MES z badaniami eksperymentalnymi	128
5.2.6. Twardość	131
5.2.7. Odporność na uderzenie	133
5.2.8. Morfologia powierzchni podkładu betonowego.....	139
a. Charakterystyka morfologii powierzchni	139
b. Analiza statystyczna i badania korelacji.....	151

5.2.9. Wytrzymałość na odrywanie (dla dwóch wariantów przygotowania powierzchni podkładu).....	154
6. Ocena możliwości aplikacyjnych i aspektów środowiskowych	164
6.1. Analiza ekonomiczna posadzki epoksydowej z dodatkami mineralnymi	164
6.2. Analiza toksyczności i korzyści środowiskowe wynikające z wykorzystania dodatków mineralnych	167
6.3. Wdrożenia posadzki epoksydowej w warunkach rzeczywistych	173
6.3.1. Uzasadnienie wyboru wdrożonego wariantu mieszaniny	173
6.3.2. Etapy wykonania posadzek epoksydowych w ramach wdrożeń	174
6.3.3. Badania wykonane podczas wdrożenia 1 i ich porównanie z wynikami laboratoryjnymi	177
7. Podsumowanie i wnioski końcowe	181
7.1. Podsumowanie	181
7.2. Wnioski	187
7.3. Propozycje dalszych kierunków badań	189
Literatura	190
Streszczenie	202
Summary	203

Wykaz symboli i oznaczeń

Symbol	Jednostka	Opis
Duże litery łacińskie		
CV	%	współczynnik zmienności
D	-	statystyka testu Kołmogorowa-Smirnowa
$D_{crit(0,01)}$	-	wartość krytyczna Kołmogorowa-Smirnowa dla $\alpha = 0,01$
E	GPa	moduł sprężystości
F	N	maksymalna siła niszcząca podczas badania
F_{FS}	-	wynik testu Fishera-Snedecora
N	-	liczba obserwacji w kryterium Chauveneta
NE	-	nominalne odkształcenie (NE, Max. Principal)
R^2	-	współczynnik determinacji regresji
R_x, R_y, R_z	rad	obroty wokół osi
S22	MPa	składowa naprężenia osiowego w opisie pól naprężeń
Sa	mm	średnia arytmetyczna wysokość powierzchni
Sal	mm	długość autokorelacji
SD	jak mierzona wielkość	odchylenie standardowe
Sdq	-	średni kwadratowy gradient powierzchni
Sdr	%	współczynnik powierzchni rozwinięcia obszaru granicznego
Sk	mm	głębokość chropowatości rdzenia
Sku	-	współczynnik nachylenia powierzchni (kurtoza powierzchni)
Smc	mm	odwrotny połowy stosunek materiałowy powierzchni
Smr	%	połowy stosunek materiałowy powierzchni
Smr1	%	górna powierzchnia nośna
Smr2	%	dolny obszar nośny
Sp	mm	wysokość najwyższego wierzchołka
Spk	mm	zredukowana wysokość wierzchołka
Sq	mm	średniokwadratowa wysokość powierzchni
Ssk	-	współczynnik asymetrii powierzchni (skośność powierzchni)
Std	°	kierunek struktury powierzchni
Str	-	współczynnik kształtu struktury geometrycznej powierzchni

Sv	mm	głębokość najniższego wgłębienia
Svk	mm	zredukowana głębokość zagłębień
Sxp	mm	skrajna (ekstremalna) wysokość szczytu
Sz	mm	maksymalna wysokość powierzchni
T	°C	temperatura pomiaru
U	mm	przemieszczenie (U, Magnitude)
U _x , U _y , U _z	mm	przemieszczenia w kierunkach osi
V	cm ³	objętość próbki lub piknometru
V _m	mm ³ /mm ²	objętość materiału
V _{mc}	mm ³ /mm ²	objętość rdzenia materiału
V _{mp}	mm ³ /mm ²	objętość piku materiału
V _v	mm ³ /mm ²	objętość pustej przestrzeni
V _{vc}	mm ³ /mm ²	objętość rdzenia pustej przestrzeni
V _{vv}	mm ³ /mm ²	objętość pustej przestrzeni wgłębienia
W	-	statystyka testu Shapiro-Wilka
W _{crit(0,01)}	-	wartość krytyczna Shapiro-Wilka dla $\alpha = 0,01$

Małe litery łacińskie

a	mm	szerokość próbki
b	mm	grubość próbki
d	mm	średnica
f _b	MPa	wytrzymałość na odrywanie powłoki
h	mm	wysokość próbki
l	mm	rozstaw podpór w badaniu zginania
m	g	masa próbki
m ₁	g	masa pustego piknometru
m ₂	g	masa piknometru wypełnionego mieszaniną
rpm	1/min	prędkość obrotowa stożka w wiskozymetrze
t	s	czas wypływu cieczy z kubka wypływowego
w/c	-	współczynnik wodno-cementowy

Litery greckie

ε	%	odkształcenie
$\varepsilon_{\max}$	%	odkształcenie maksymalne
θ	°	kąt zwilżania
μ	mPa·s	lepkość dynamiczna
ν	mm ² /s	lepkość kinematyczna

ρ	g/cm^3	gęstość mieszaniny lub próbki
ρ_s	-	współczynnik korelacji rang Spearmana
σ	MPa	naprężenie ścinające
σ_c	MPa	wytrzymałość na ściskanie
σ_f	MPa	wytrzymałość na zginanie
$\sigma_{\max}$	MPa	maksymalne naprężenie
σ_t	MPa	wytrzymałość na rozciąganie
τ	MPa	naprężenie ścinające
τ_K	-	współczynnika korelacji Kendalla

Oznaczenie

Opis

A	składnik A - żywica epoksydowa
A:B:G	stosunek wagowy żywicy, utwardzacza i dodatku mineralnego
B	składnik B - utwardzacz
BSE	backscattered electrons, elektrony wstecznie rozproszone
C3D8R	ośmiowęzłowy element bryłowy ze zredukowaną całkową i kontrolą efektu hourglass
CAS	Chemical Abstracts Service, numer identyfikacyjny substancji chemicznej
CDP	concrete damaged plasticity, model plastyczności betonu z uszkodzeniami
CNC	computer numerical control, obrabiarka sterowana numerycznie
EC ₅₀	efektywne stężenie powodujące 50 % maksymalnej odpowiedzi biologicznej
EDS	energy dispersive spectroscopy, spektroskopia dyspersji energii
G1	dodatek mineralny o najdrobniejszym uziarnieniu
G2	dodatek mineralny o pośrednim uziarnieniu
G3	dodatek mineralny o największym uziarnieniu
GHS	Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals, globalnie zharmonizowany system klasyfikacji i oznakowania chemikaliów
IC ₅₀	stężenie inhibitora powodujące 50 % zahamowania badanego procesu biologicznego
LC ₅₀	stężenie śmiertelne, przy którym obserwuje się 50 % zgonów populacji testowej
LD ₅₀	dawka śmiertelna, przy której obserwuje się 50 % zgonów populacji testowej
LZO	lotne związki organiczne
MES	metoda elementów skończonych
MPC	multi-point constraint, ograniczenie wielopunktowe
REF	mieszanina referencyjna bez dodatku mineralnego
SDS	Safety Data Sheet, karta charakterystyki substancji lub mieszaniny
SEM	scanning electron microscope, skaningowy mikroskop elektronowy

Wykaz ważniejszych definicji stosowanych w rozprawie

Posadzka to wierzchnia, użytkowa warstwa podłogi, przeznaczona do przenoszenia oddziaływań eksploatacyjnych i zapewnienia wymaganych cech użytkowych.

Posadzka epoksydowa / powłoka epoksydowa to posadzka wykonana z żywicy epoksydowej, tworząca po utwardzeniu ciągłą, bezspoinową powierzchnię użytkową. W rozprawie określenia „posadzka epoksydowa” i „powłoka epoksydowa” są stosowane zamiennie.

Dodatek mineralny to drobnoziarnisty materiał mineralny pochodzący z wydobycia i przeróbki skał, wprowadzany do mieszaniny żywicy epoksydowej w celu modyfikacji właściwości żywicy oraz powłoki po utwardzeniu, przy jednoczesnym ograniczeniu zużycia żywicy.

Podkład betonowy to warstwa betonu stanowiąca warstwę nośną posadzki, służąca do uzyskania wymaganego poziomu posadzki oraz zapewnienia odpowiednich warunków jej wykonania.

Zacieranie to obróbka świeżej powierzchni podkładu betonowego wykonywana ręcznie lub mechanicznie przy użyciu packi lub zacieraczki, polegająca na jej wyrównywaniu i wygładzaniu.

Szlifowanie to mechaniczna obróbka utwardzonej powierzchni podkładu betonowego przy użyciu obracającej się tarczy ścierniej, polegająca na usuwaniu nierówności oraz osłabionej warstwy przypowierzchniowej betonu.

Przyczepność to zdolność utrzymania trwałego połączenia pomiędzy stykającymi się warstwami podłogi, wynikająca z oddziaływań na granicy faz i warunków przygotowania powierzchni.

Wytrzymałość na odrywanie (pull-off) to zdolność powierzchni podkładu betonowego do przeniesienia obciążenia rozciągającego działającego prostopadle do jego powierzchni. W rozprawie pojęcie to jest stosowane w odniesieniu do posadzek epoksydowych, dla których zniszczenie w badaniu odrywania następuje w betonie podkładu, a nie na granicy warstw.

1. Wprowadzenie w problematykę rozprawy

1.1. Uzasadnienie wyboru tematu

Posadzki stanowią jeden z kluczowych elementów współczesnych budynków, zwłaszcza przemysłowych, ponieważ bezpośrednio wpływają na trwałość eksploatacyjną, komfort pracy oraz organizację procesów technologicznych. W budynkach przemysłowych, magazynowych, użyteczności publicznej oraz w wielu innych przestrzeniach o zróżnicowanej funkcji posadzka jest narażona na oddziaływania mechaniczne, między innymi obciążenia od maszyn, wózków transportowych i użytkowników, a także na oddziaływania chemiczne wynikające ze specyfiki prowadzonego procesu technologicznego. Posadzka stanowi również istotną pozycję kosztową w realizacji i utrzymaniu budynku, dlatego jej trwałość i niezawodność mają bezpośredni wpływ na koszty eksploatacyjne. Wymagania stawiane posadzkom obejmują nie tylko odpowiednią nośność i odporność na uszkodzenia, lecz także łatwość utrzymania czystości, możliwość szybkiej renowacji oraz spełnienie rosnących oczekiwań estetycznych i środowiskowych. W konsekwencji dobór rodzaju posadzki przestaje być wyłącznie zagadnieniem konstrukcyjnym i staje się złożonym problemem inżynierskim, który wymaga poszukiwania rozwiązań o wysokiej trwałości użytkowej przy jednoczesnym ograniczaniu kosztów i oddziaływania na środowisko.

Wśród dostępnych rozwiązań posadzkowych szczególne miejsce zajmują posadzki epoksydowe, które dzięki swoim właściwościom użytkowym stały się jednym z najczęściej stosowanych rozwiązań w przestrzeniach o wysokich wymaganiach użytkowych. Ich podstawową zaletą jest wysoka odporność chemiczna, obejmująca odporność na działanie rozcieńczonych kwasów i ługów, olejów mineralnych, paliw, środków smarujących, ścieków przemysłowych oraz wody morskiej. Cecha ta ma kluczowe znaczenie w halach produkcyjnych, warsztatach, szpitalach i laboratoriach, gdzie ryzyko kontaktu posadzki z substancjami agresywnymi jest stałym elementem eksploatacji. Posadzki epoksydowe odznaczają się również bardzo dobrą przyczepnością do różnego rodzaju podłoży, co zapewnia wysoką wytrzymałość na odrywanie i stabilność użytkową. Istotnym atutem jest także bezfugowa, gładka powierzchnia, która ułatwia utrzymanie czystości, ogranicza gromadzenie zanieczyszczeń oraz umożliwia skuteczną dezynfekcję, co czyni je rozwiązaniem preferowanym w obiektach o wysokich wymaganiach higienicznych. Dodatkowo posadzki epoksydowe oferują szerokie możliwości kształtowania wyglądu powierzchni dzięki bogatej palecie barw, możliwości łączenia odcieni oraz stosowania efektów dekoracyjnych, które pozwalają uzyskać jednolite lub wielobarwne kompozycje o nowoczesnym charakterze.

W zależności od potrzeb użytkowych możliwe jest również uzyskanie powierzchni o wysokim połysku lub chropowatej, antypoślizgowej teksturze, co dodatkowo poszerza zakres ich zastosowań. Połączenie trwałości, odporności chemicznej, łatwości czyszczenia oraz wszechstronności estetycznej sprawia, że posadzki epoksydowe znajdują zastosowanie nie tylko w przemyśle i garażach, lecz także w przestrzeniach publicznych, obiektach służby zdrowia, a coraz częściej również w budynkach mieszkalnych. Dodatkowym walorem jest stosunkowo prosta technologia aplikacji, umożliwiająca szybkie wykonywanie dużych powierzchni, o ile zapewniono odpowiednie przygotowanie powierzchni podkładu i warunki prowadzenia prac.

Pomimo licznych zalet posadzki epoksydowe wykazują również istotne wady, wśród których kluczowe znaczenie mają ich negatywny wpływ na środowisko oraz wysoki koszt wykonania. Wśród składników żywicy epoksydowej znajdują się substancje, które przed utwardzeniem są szkodliwe, działają toksycznie na organizmy wodne, a ich synteza przebiega z udziałem bisfenolu A, zaliczanego do związków o udokumentowanym niekorzystnym wpływie na zdrowie człowieka. Wykazują także działanie drażniące i mogą być uczulające, co wymaga odpowiedniej organizacji pracy oraz stosowania środków ochrony podczas aplikacji powłoki. Drugim istotnym problemem jest wysoka cena żywicy epoksydowej, co znacząco podnosi koszt wykonania posadzki, zwłaszcza w budynkach o dużej powierzchni użytkowej. Połączenie niekorzystnych właściwości środowiskowych żywic epoksydowych oraz ich wysokiej ceny sprawia, że interesującym kierunkiem badań staje się poszukiwanie rozwiązań pozwalających na ograniczenie masy żywicy w posadzce. Dobrym kierunkiem badań jest zatem analiza możliwości wykorzystania droбноziarnistych materiałów odpadowych jako dodatku do posadzek epoksydowych. Zainteresowanie takimi rozwiązaniami wpisuje się w obserwowaną w środowisku naukowym tendencję do poszukiwania możliwości zrównoważonego wykorzystania materiałów odpadowych. Tego typu podejście pozwala zmniejszyć ilość stosowanej żywicy, a jednocześnie otwiera przestrzeń do analiz dotyczących wpływu odpadowych dodatków na właściwości fizyczne, mechaniczne i użytkowe posadzek epoksydowych.

W przemyśle wydobywczym oraz w zakładach przetwórstwa surowców mineralnych, między innymi granitu i innych skał magmowych, występuje problem nadmiernej ilości odpadów droбноziarnistych powstających podczas cięcia, kruszenia i obróbki surowca. Materiały te, najczęściej w postaci pyłów lub mączek mineralnych, są trudne do zagospodarowania i w znacznej części trafiają na składowiska. Choć same skały nie stanowią

materiału szkodliwego, ich bardzo drobne frakcje mogą być łatwo unoszone przez wiatr, prowadząc do zapylenia otoczenia. Wdychanie pyłu unoszącego się w powietrzu, zwłaszcza o wysokiej zawartości krzemionki, może powodować podrażnienia dróg oddechowych, a długotrwała ekspozycja wiąże się ze zwiększonym ryzykiem chorób układu oddechowego, takich jak pylica krzemowa. Odpady te reprezentują materiał o interesujących właściwościach fizycznych, w tym wysokiej zawartości krzemionki, co sprawia, że stanowią wartościowy obiekt badań w analizach dotyczących modyfikacji właściwości posadzek epoksydowych. Kierunek ten wpisuje się w założenia gospodarki o obiegu zamkniętym i stwarza możliwość prowadzenia badań ukierunkowanych na racjonalne wykorzystanie zasobów odpadowych.

Mimo rosnącego zainteresowania wykorzystaniem odpadów w materiałach budowlanych, zakres wiedzy dotyczącej ich wpływu na żywice epoksydowe pozostaje ograniczony, zwłaszcza w kontekście zastosowań posadzkowych. Dotychczasowe prace badawcze obejmują zwykle wybrane właściwości żywic, rzadko podejmując próbę całościowej oceny materiału zarówno w stanie płynnym, jak i po utwardzeniu. Brakuje również spójnych danych dotyczących roli parametrów związanych z samym dodatkiem, takich jak uziarnienie, oraz ich znaczenia dla właściwości użytkowych gotowych powłok. Taki stan wiedzy wskazuje na potrzebę prowadzenia badań umożliwiających kompleksowe zrozumienie wpływu drobnoziarnistych odpadów mineralnych na właściwości posadzek epoksydowych.

Zarysowane wyżej aspekty materiałowe i środowiskowe wskazują na potrzebę przeprowadzenia kompleksowych badań nad możliwością modyfikacji posadzek epoksydowych dodatkami mineralnymi. Połączenie wysokiej jakości użytkowej posadzek epoksydowych z racjonalnym wykorzystaniem materiałów odpadowych otwiera przestrzeń do pogłębionej analizy właściwości płynnych i utwardzonych żywic, mechanizmów ich oddziaływania z dodatkami oraz wpływu modyfikacji na trwałość posadzki. Podejście to odpowiada na aktualne potrzeby badawcze w inżynierii materiałowej i wpisuje się w tendencje zrównoważonego rozwoju, a jednocześnie stanowi podstawę do sformułowania kluczowych pytań badawczych rozwijanych w dalszych częściach pracy.

1.2. Struktura pracy

Rozprawa została podzielona na siedem rozdziałów, obejmujących zagadnienia teoretyczne, metodyczne, eksperymentalne oraz aplikacyjne związane z modyfikacją posadzek epoksydowych dodatkami mineralnymi.

Rozdział 1 stanowi wprowadzenie do problematyki rozprawy, zawiera uzasadnienie wyboru tematu oraz przedstawia strukturę pracy.

W rozdziale 2 określono cele i zakres rozprawy, w tym sformułowano główny cel naukowy, cele szczegółowe oraz zakres prowadzonych badań.

Rozdział 3 obejmuje rozpoznanie literaturowe w zakresie żywic i posadzek epoksydowych, metod badawczych stosowanych w analizie żywic epoksydowych, a także charakterystykę odpadów mineralnych oraz aktualny stan badań nad ich wpływem na właściwości żywic epoksydowych.

W rozdziale 4 przedstawiono materiały zastosowane w badaniach własnych oraz opis metod badawczych odnoszących się do właściwości zarówno płynnych, jak i utwardzonych żywic epoksydowych.

Rozdział 5 zawiera wyniki badań oraz ich analizę w zakresie właściwości płynnych i utwardzonych żywic epoksydowych. Wyniki te obejmują między innymi oznaczenie gęstości płynnych żywic, lepkości kinematycznej i dynamicznej, kąta zwilżania, a także gęstości utwardzonych żywic, właściwości mechanicznych (ściskanie, zginanie, rozciąganie), modelowanie numeryczne wytrzymałości na rozciąganie, twardość, odporność na uderzenie, morfologię powierzchni podkładu betonowego oraz wytrzymałość na odrywanie powłoki.

Rozdział 6 poświęcono analizie ekonomicznej, analizie toksyczności oraz aspektom środowiskowym związanym z zastosowaniem dodatków mineralnych, a także ocenie możliwości aplikacyjnych, w tym opisowi przeprowadzonych wdrożeń w warunkach rzeczywistych.

W rozdziale 7 sformułowano podsumowanie wyników badań, wnioski końcowe oraz propozycje dalszych kierunków badawczych.

Całość rozprawy zamyka wykaz literatury.

2. Cele i zakres rozprawy

2.1. Cele rozprawy

Celem naukowym rozprawy jest kompleksowa, eksperymentalna ocena wpływu dodatków mineralnych pochodzących z wydobycia i przeróbki skał granitowych na właściwości płynnych i utwardzonych żywic epoksydowych stosowanych w posadzkach oraz określenie kompozycji materiałowych umożliwiających ograniczenie zużycia żywicy przy zachowaniu wymaganych właściwości żywicy epoksydowej. Celem aplikacyjnym jest opracowanie składu kompozycji żywicy epoksydowej modyfikowanej dodatkami mineralnymi, przeznaczonej do zastosowań w praktyce budowlanej.

Ponadto wyszczególniono następujące cele szczegółowe:

- 1) Określenie wpływu dodatków mineralnych na właściwości płynnych żywic epoksydowych, w szczególności na gęstość, lepkość oraz kąt zwilżania.
- 2) Ocena wpływu dodatków mineralnych na właściwości utwardzonych żywic i posadzek epoksydowych, obejmujących gęstość, wytrzymałość na ściskanie, wytrzymałość na zginanie, wytrzymałość na rozciąganie, twardość oraz odporność na uderzenie.
- 3) Analiza morfologii powierzchni podkładu betonowego oraz ocena potencjalnych zależności pomiędzy parametrami morfologii a wytrzymałością na odrywanie posadzki epoksydowej.
- 4) Ocena wpływu dodatków mineralnych oraz przygotowania powierzchni podkładu betonowego na wytrzymałość na odrywanie posadzki epoksydowej oraz identyfikacja typów zniszczeń w badaniu odrywania.
- 5) Ocena możliwości redukcji zużycia żywicy epoksydowej poprzez częściowe zastąpienie jej dodatkami mineralnymi, z uwzględnieniem aspektów toksykologicznych oraz kosztów materiałowych.
- 6) Wyznaczenie optymalnych kompozycji materiałowych żywicy epoksydowej z dodatkami mineralnymi, obejmujące identyfikację najlepszego spośród trzech badanych dodatków oraz określenie jego zawartości zapewniającej spełnienie wymagań normowych i zachowanie pozostałych kluczowych właściwości żywicy epoksydowej.
- 7) Weryfikacja możliwości zastosowania opracowanych kompozycji w warunkach rzeczywistych poprzez przeprowadzenie wdrożeń na wybranych budynkach.

2.2. Zakres rozprawy

Zakres rozprawy obejmuje działania badawcze, analityczne i wdrożeniowe prowadzące do oceny wpływu dodatków mineralnych pochodzących z wydobycia i przeróbki skał granitowych na właściwości żywicy epoksydowej stosowanej w posadzkach oraz do oceny możliwości zastosowania opracowanych mieszanin w praktyce budowlanej. W ramach rozprawy wykonano następujące etapy:

- 1) Krytyczne przegląd literatury, obejmujący charakterystykę żywic epoksydowych, właściwości dodatków mineralnych pochodzenia odpadowego oraz aktualny stan wiedzy dotyczący modyfikacji żywic epoksydowych dodatkami odpadowymi.
- 2) Charakterystykę zastosowanych dodatków mineralnych, obejmującą analizę ich składu chemicznego i rozkładu wielkości cząstek, z oceną ich przydatności do modyfikacji żywic epoksydowych.
- 3) Badania płynnych żywic epoksydowych, obejmujące oznaczenie gęstości, lepkości kinematycznej i dynamicznej oraz kąta zwilżania, w celu oceny wpływu rodzaju i zawartości dodatków mineralnych na właściwości mieszanki przed utwardzeniem.
- 4) Badania utwardzonych żywic epoksydowych, obejmujące oznaczenie gęstości, wytrzymałości na ściskanie, zginanie i rozciąganie (wraz z numeryczną analizą MES), twardości oraz odporności na uderzenie.
- 5) Analizę morfologii powierzchni podkładu betonowego metodą trójwymiarowego skanowania laserowego oraz statystyczną ocenę zależności pomiędzy parametrami morfologicznymi a wytrzymałością na odrywanie posadzki epoksydowej.
- 6) Badania wytrzymałości na odrywanie posadzki epoksydowej z uwzględnieniem analizy typów zniszczeń.
- 7) Analizę kosztową i toksykologiczną żywicy epoksydowej z dodatkami mineralnymi, obejmującą ocenę wpływu dodatków na ograniczenie zużycia żywicy oraz redukcję kosztów materiałowych.
- 8) Weryfikację wytrzymałości na odrywanie posadzki epoksydowej w warunkach rzeczywistych poprzez przeprowadzenie badań na wybranym wdrożeniu oraz porównanie rezultatów z wynikami badań laboratoryjnych.
- 9) Sformułowanie wniosków naukowych i aplikacyjnych wynikających z przeprowadzonych analiz oraz wskazanie kierunków dalszych badań w obszarze modyfikacji posadzek epoksydowych dodatkami mineralnymi.

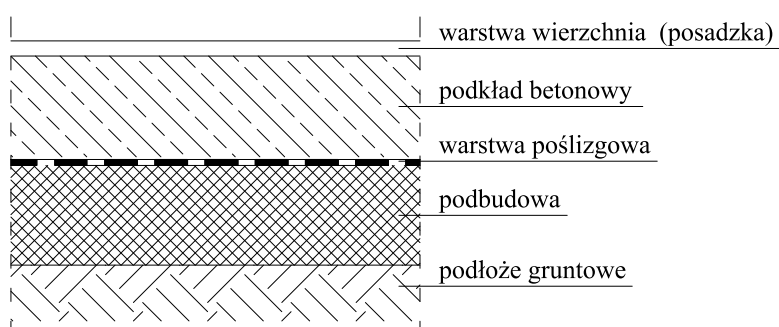
3. Rozpoznanie literaturowe

3.1. Posadzki epoksydowe w podłogach

W niniejszym podrozdziale przedstawiono charakterystykę posadzek epoksydowych stosowanych w podłogach, ze szczególnym uwzględnieniem ich układu warstwowego, funkcji poszczególnych warstw oraz podstawowych kryteriów podziału.

3.1.1. Układ warstw podłogi i podział posadzek

Podłoga stanowi jeden z istotniejszych elementów budynku, zwłaszcza w obiektach przemysłowych, gdzie jej powierzchnia jest intensywnie użytkowana podczas produkcji, transportu wewnętrznego oraz składowania. Znaczenie podłogi potwierdza również aspekt ekonomiczny, gdyż według danych literaturowych nakłady na wykonanie podłóg przemysłowych stanowią szacunkowo 20 % kosztów budowy hal produkcyjnych [1]. Podłoga ma charakter układu wielowarstwowego, który w przypadku rozwiązań wykonywanych na gruncie obejmuje zazwyczaj podłoże gruntowe, warstwę podbudowy, warstwy poślizgowe i rozdzielające, konstrukcyjną płytę betonową oraz posadzkę (Rys. 1).

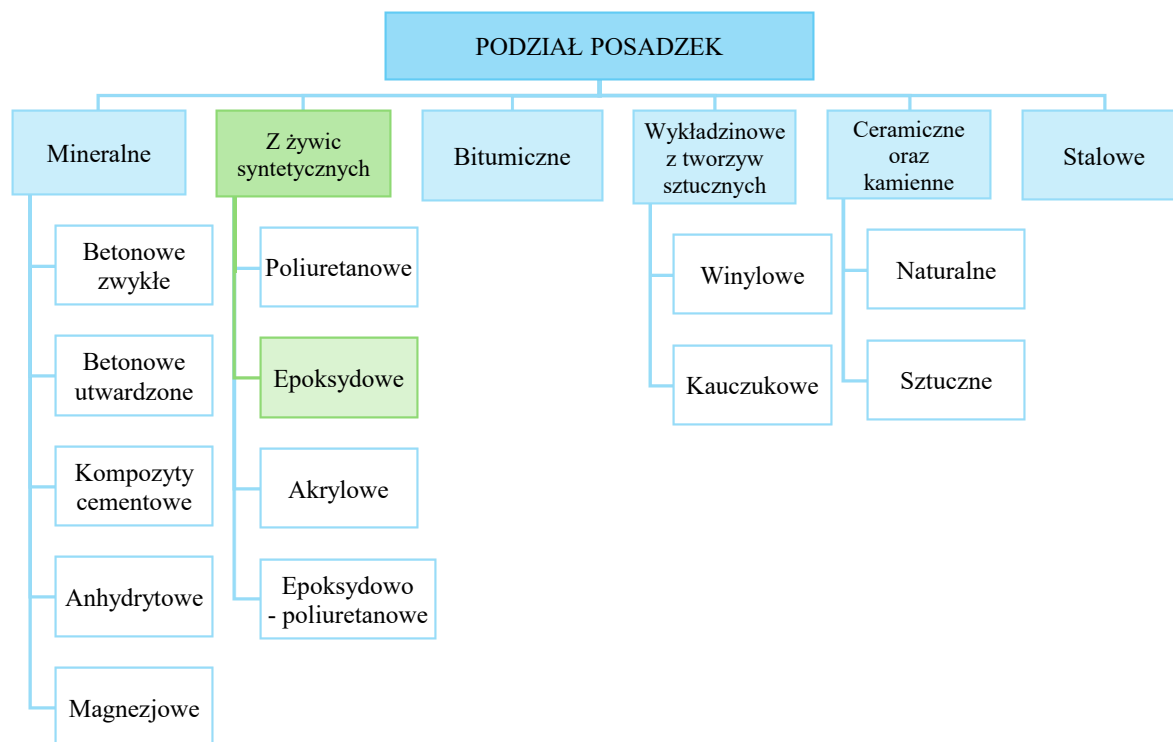


Rys. 1. Schemat typowego układu warstw podłogi, na podstawie [1].

Podłoga powinna być projektowana w sposób zapewniający długotrwałe użytkowanie budynku. Szczególne znaczenie ma posadzka, która jako wierzchnia warstwa użytkowa podlega bezpośredniemu działaniu obciążeń eksploatacyjnych, kontaktowi z substancjami chemicznymi oraz czynnościom związanym z utrzymaniem czystości powierzchni.

W praktyce budowlanej stosuje się wiele rozwiązań materiałowych do wykonywania posadzek, których dobór uzależniony jest przede wszystkim od przewidywanego sposobu użytkowania obiektu oraz rodzaju obciążeń. Podział posadzek ze względu na materiał, z którego są wykonane, przedstawiono na Rys. 2. Spośród zaprezentowanych rozwiązań w praktyce najczęściej wykonywane są posadzki betonowe utwardzane oraz posadzki z żywic

epoksydowych i poliuretanowych. W niniejszej rozprawie rozważania ograniczono do posadzek epoksydowych, należących do grupy posadzek z żywic syntetycznych.



Rys. 2. Podział posadzek ze względu na materiał, z którego są wykonane, na podstawie [2].

3.1.2. Przygotowanie powierzchni podkładów pod posadzki epoksydowe

Podkład betonowy przeznaczony pod posadzki epoksydowe powinien charakteryzować się odpowiednią nośnością oraz jakością warstwy przypowierzchniowej, umożliwiającą trwałe związanie z powłoką epoksydową. W praktyce oznacza to konieczność stosowania podkładów betonowych o klasie minimum C20/25 oraz zapewnienie odpowiedniej wytrzymałości na odrywanie podkładu, nie mniejszej niż 1,5 MPa [3], która warunkuje prawidłową przyczepność powłoki.

Istotnym czynnikiem wpływającym na przyczepność posadzek epoksydowych jest stan wilgotności podkładu. Choć proces utwardzania żywic epoksydowych nie jest szczególnie wrażliwy na obecność wilgoci, nadmierna wilgotność betonu może negatywnie wpływać na trwałość połączenia. W przypadku podkładów betonowych, które nie osiągnęły odpowiedniego stopnia wyschnięcia lub są pozbawione izolacji przeciwwilgociowej, istnieje ryzyko powstawania naprężeń pary wodnej, co może prowadzić do odspajania warstwy żywicznej. Z tego względu istotne jest zapewnienie skutecznej warstwy izolacyjnej oraz ograniczenie wilgotności powierzchniowej podkładu do poziomu nieprzekraczającego 15 %. Należy również

zachować minimalny okres pielęgnowania betonu wynoszący co najmniej 28 dni przed aplikacją powłoki epoksydowej.

Równie ważnym aspektem jest stan powierzchni podkładu. Wierzchnia warstwa betonu powinna być wolna od mlecza cementowego, luźnych cząstek, zanieczyszczeń oraz ewentualnych pozostałości wcześniejszych powłok, które mogłyby ograniczać adhezję. W praktyce stosuje się kilka typowych sposobów przygotowania powierzchni podkładów betonowych, różniących się stopniem ingerencji w warstwę przypowierzchniową.

Najprostszym sposobem jest pozostawienie powierzchni zatartej, uzyskiwanej przez wygładzenie powierzchni mieszanki betonowej po ułożeniu, ręcznie lub mechanicznie przy użyciu packi lub zacieraczki. Powierzchnia taka może zachowywać warstwę mlecza cementowego, co w niekorzystnych warunkach może ograniczać przyczepność powłok żywicznych.

Kolejnym sposobem jest szlifowanie, polegające na mechanicznej obróbce powierzchni za pomocą obrotowej tarczy ścierniej, która umożliwia kontrolowane usunięcie mlecza cementowego oraz odsłonięcie ziaren kruszywa. W efekcie powstaje mikrostruktura sprzyjająca uzyskaniu stabilnej przyczepności powłoki żywicznej, przy jednoczesnym ograniczeniu ryzyka nadmiernego uszkodzenia strefy przypowierzchniowej.

Stosuje się również metody bardziej intensywne, takie jak obróbka strumieniowo-uderzeniowa, obejmująca m.in. śrutowanie lub piaskowanie, prowadzące do istotnego zwiększenia chropowatości powierzchni. Skuteczność tych metod jest jednak silnie uzależniona od jakości podkładu betonowego. W przypadku betonów o niższej wytrzymałości zbyt agresywna obróbka może powodować lokalne uszkodzenia strefy przypowierzchniowej i w konsekwencji pogorszenie przyczepności, dlatego intensywność obróbki powierzchni powinna być dostosowana do właściwości betonu.

Badania [4] wykazały, że odpowiednie teksturowanie powierzchni podkładu betonowego może znacząco poprawić wytrzymałość na odrywanie powłok epoksydowych, nawet bez konieczności stosowania mechanicznych metod przygotowania podkładu. W szczególności wykazano, że kontrolowane kształtowanie struktury powierzchni betonu na etapie jego dojrzewania, obejmujące m.in. teksturowanie przez odciskanie, szczotkowanie lub rowkowanie, sprzyja zwiększeniu przyczepności warstw żywicznych. Z tego względu za szczególnie korzystne uznaje się metody przygotowania powierzchni, które zapewniają odpowiednią chropowatość przy jednoczesnym zachowaniu spójności betonu [5]. Podobną

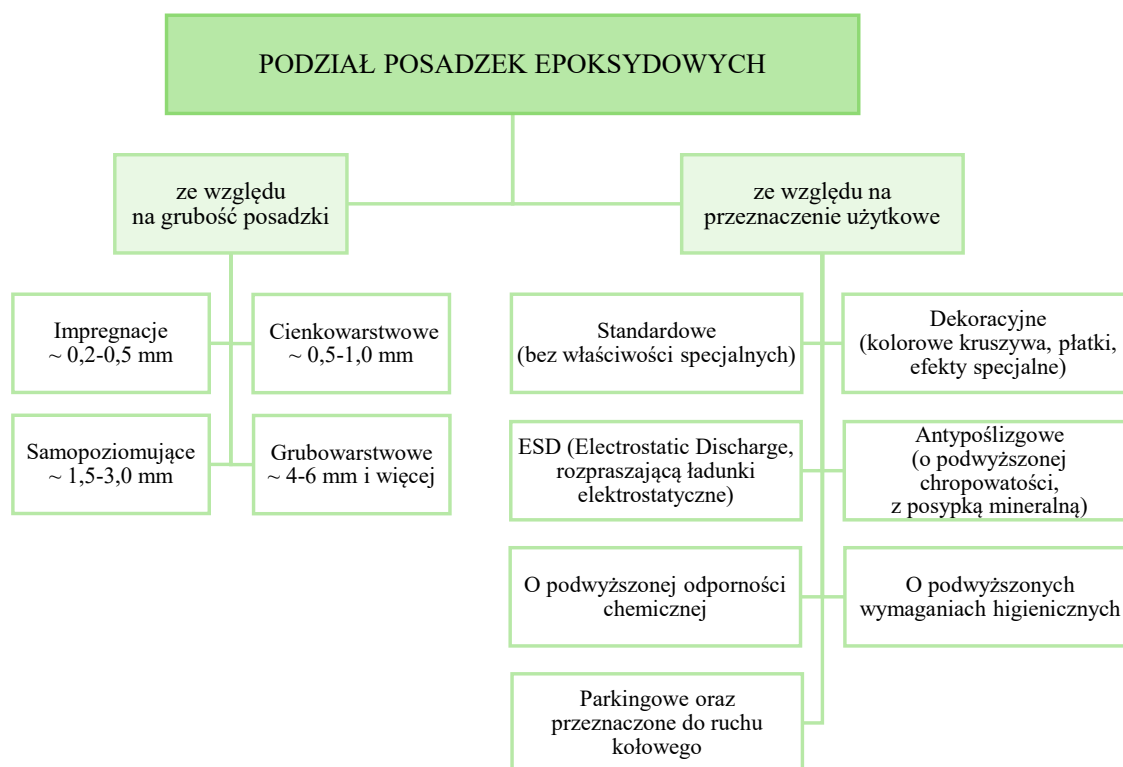
zależność zaobserwowano również w przypadku innych układów warstwowych, takich jak cementowe zaprawy naprawcze nakładane na podkłady betonowe [6]. Metody te są możliwe do zastosowania na etapie wykonywania świeżego betonu, jednak ich realizacja na dużych powierzchniach posadzkowych wiąże się ze znaczną pracochłonnością, co ogranicza ich praktyczne wykorzystanie.

Na podstawie badań [7] wskazuje się, że spośród stosowanych metod przygotowania powierzchni podkładów betonowych szlifowanie stanowi rozwiązanie najbardziej uniwersalne i praktyczne, zapewniające korzystne warunki przyczepności powłok epoksydowych przy jednoczesnym ograniczeniu ryzyka uszkodzeń strefy przypowierzchniowej. Niezależnie od przyjętej metody przygotowania powierzchni, bezpośrednio przed aplikacją powłoki epoksydowej podkład powinien zostać starannie oczyszczony i odkurzony.

3.1.3. Charakterystyka i budowa posadzek epoksydowych

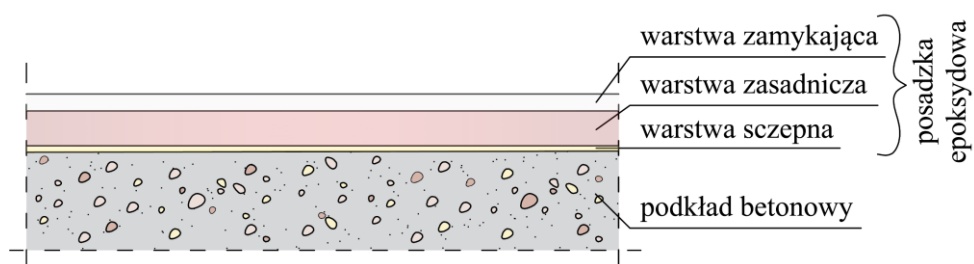
Posadzki epoksydowe są systemami warstwowymi, w których uzyskanie pożądanych właściwości użytkowych wymaga wykonania kompletnego układu kilku współpracujących warstw. W zależności od przyjętego rozwiązania technologicznego posadzka epoksydowa składa się najczęściej z dwóch lub trzech warstw wykonanych z materiałów na bazie żywic epoksydowych, różniących się składem oraz pełnioną funkcją.

Dobór rodzaju i liczby warstw zależy od przeznaczenia obiektu, warunków eksploatacyjnych oraz właściwości zastosowanej powłoki, w tym składu poszczególnych materiałów i oczekiwanej struktury powierzchni, gładkiej lub antypoślizgowej. Z tymi czynnikami bezpośrednio związana jest również całkowita grubość posadzki epoksydowej, która w zależności od przeznaczenia i intensywności użytkowania może się istotnie różnić. Najprostszą i jednocześnie najtańszą formą powłoki są impregnacje epoksydowe, наносzone zazwyczaj wałkiem, których celem jest częściowe zamknięcie porów powierzchniowych betonu oraz ograniczenie pylenia, bez uzyskania pełnej szczelności powłoki. W kolejnych rozwiązaniach stosuje się posadzki cienkowarstwowe poniżej 1 mm, powłoki samopoziomujące typowo 1,5-3,0 mm, natomiast w rozwiązaniach grubowarstwowych 4-6 mm, przy czym w obiektach o bardzo wysokich wymaganiach eksploatacyjnych może być jeszcze większa. Posadzki epoksydowe można sklasyfikować zarówno ze względu na grubość, jak i przeznaczenie użytkowe, co zestawiono na Rys. 3.



Rys. 3. Podział posadzek epoksydowych ze względu na grubość oraz przeznaczenie użytkowe, opracowanie własne na podstawie materiałów producentów: Bautech, Epodex, Mapei, Si-Tech, Sika, Sto, Tremco CPG Poland.

Pomimo występowania wielu wariantów technologicznych możliwe jest jednak wyróżnienie podstawowych warstw posadzki epoksydowej, pełniących jasno określone funkcje, co przedstawiono na Rys. 4.



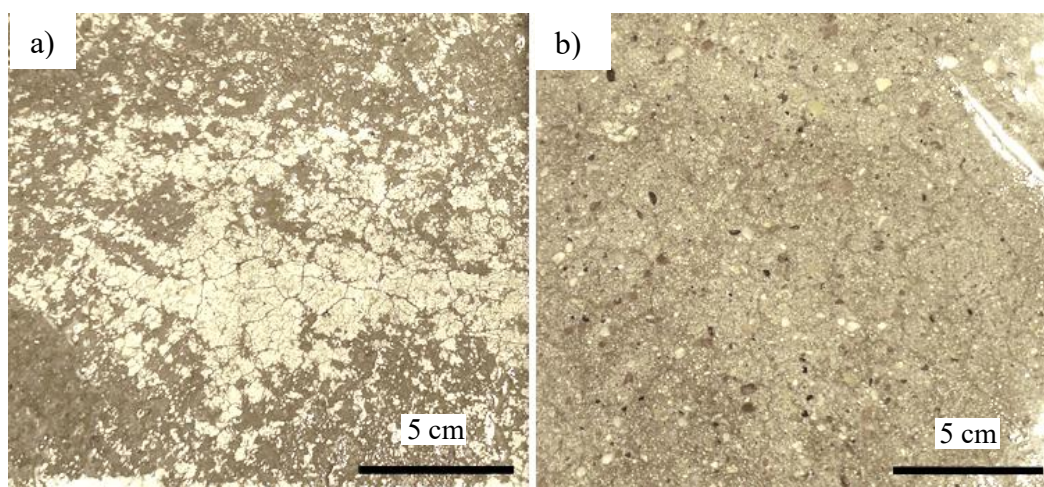
Rys. 4. Układ warstw typowej posadzki epoksydowej.

- **Środek szepny**

Pierwszą warstwę posadzki epoksydowej stanowi warstwa środka szepnego. Jej podstawowymi funkcjami są wzmocnienie podkładu betonowego oraz zapewnienie odpowiedniej przyczepności kolejnych warstw posadzki. Zużycie żywicy w warstwie szepnej wynosi zazwyczaj około 0,15-0,25 kg/m², przy czym nie są to wartości stałe i zależą w dużym stopniu od chłonności oraz jakości podkładu betonowego. Środek szepny rozprowadza się na

powierzchni podkładu najczęściej za pomocą rakli stalowej lub gumowej, a następnie wałkiem, w celu usunięcia pęcherzyków powietrza oraz wyrównania warstwy. W praktyce stosuje się wałki przeznaczone do pracy z żywicami epoksydowymi, wykonane z materiałów syntetycznych, takich jak włókna welurowe, nylonowe lub pianki poliuretanowe, dostosowane do kontaktu z żywicą.

W przypadku podkładów o obniżonej jakości lub zwiększonej porowatości zaleca się nanoszenie środka szepnego do momentu nasycenia podkładu lub wykonanie dwóch warstw środka szepnego, przy czym kolejną warstwę aplikuje się po około 24 h. Dobrym rozwiązaniem jest stosowanie transparentnych środków szepnych, które umożliwiają jednoczesną ocenę stanu powierzchni podkładu podczas gruntowania. Po ich aplikacji widoczne stają się różnice w chłonności betonu, obecność mleczka cementowego oraz miejscowe zawilgocenia. Fragmenty podkładu pozbawione mleczka cementowego ulegają przyciemnieniu wskutek wnikania żywicy, natomiast obszary z jego obecnością pozostają jaśniejsze, co przedstawiono na Rys. 5. Ułatwia to identyfikację miejsc wymagających dodatkowego przygotowania lub intensywniejszego nasycenia środkiem szepnym.



Rys. 5. Widok powierzchni podkładu betonowego po aplikacji transparentnego środka szepnego: a) podkład przed szlifowaniem, z widocznym zróżnicowaniem chłonności związanym z obecnością i brakiem mleczka cementowego; b) podkład po szlifowaniu, charakteryzujący się jednorodną chłonnością na całej powierzchni.

- **Warstwa zasadnicza**

Warstwę zasadniczą posadzki epoksydowej wykonuje się po upływie około 24 h od aplikacji warstwy środka szepnego. Zużycie materiału w tej warstwie nie ma jednej stałej wartości, ponieważ zależy od projektowanej grubości oraz przyjętego wariantu posadzki, co omówiono we wstępie podrozdziału. Mieszanie nanosi się na powierzchnię podkładu przy

użyciu stalowej pacy zębatej, a następnie odpowietrza wałkiem kolczastym, co pozwala na uzyskanie wymaganej grubości warstwy oraz jej równomierne rozprowadzenie.

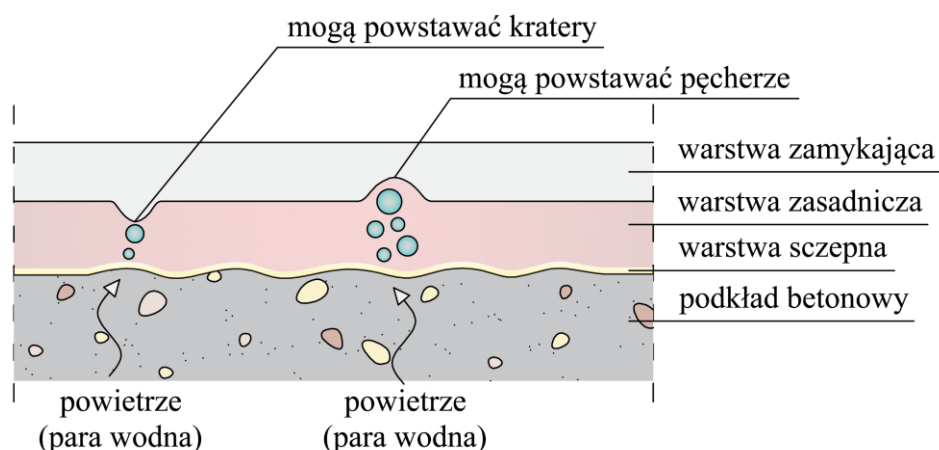
W zależności od wymagań użytkowych warstwa zasadnicza może być wykończona w sposób gładki lub antypoślizgowy. W celu uzyskania powierzchni antypoślizgowej świeżo nałożoną warstwę zasypuje się piaskiem kwarcowym o odpowiednio dobranej frakcji. Dobór frakcji zależy od przeznaczenia powierzchni oraz wymaganej klasy antypoślizgowości. Frakcje drobniejsze, na przykład 0,2-0,8 mm, stosowane są na powierzchniach o standardowych wymaganiach użytkowych, natomiast frakcje grubsze, takie jak 1,2-1,6 mm lub 1,4-2,0 mm, wykorzystuje się w miejscach, gdzie konieczne jest uzyskanie zwiększonej antypoślizgowości. Po zakończeniu procesu utwardzania nadmiar piasku należy zamieść, a powierzchnię delikatnie przeszlifować i dokładnie odkurzyć przed wykonaniem kolejnej warstwy.

Jeżeli projektowo przewidziano wykonanie powierzchni gładkiej, warstwę zasadniczą wykonuje się bez zasypu, przy czym mogą być w niej obecne wypełniacze, najczęściej w postaci mączek kwarcowych lub dolomitowych, zawarte w mieszaninie lub dodawane na etapie wykonawstwa.

- **Warstwa zamykająca**

Warstwa zamykająca nie występuje w każdym rozwiązaniu materiałowym, jednak jest zalecana, ponieważ pozwala uzyskać bardziej jednorodną i szczelną powierzchnię posadzki. Jej zużycie, podobnie jak w przypadku warstwy zasadniczej, zależy od projektowanej grubości oraz oczekiwanego efektu użytkowego i wizualnego. Mieszaninę rozprowadza się równomiernie za pomocą rakli gumowej lub pacy stalowej, a następnie wyrównuje oraz odpowietrza przy użyciu wałka.

Zastosowanie warstwy zamykającej jest szczególnie korzystne w sytuacjach, gdy podczas wykonywania warstwy zasadniczej obserwuje się miejscowe pęcherzyki powstające na skutek uwalniania się powietrza z porowatej struktury betonu do świeżej żywicy, co może prowadzić do powstawania lokalnych ubytków i kraterków w powłoce, określanych jako *pinholes* (ang.) (Rys. 6). W celu ograniczenia tego efektu stosuje się niekiedy krótkotrwałe, miejscowe oddziaływanie cieplne, na przykład z użyciem opalarki, które sprzyja obniżeniu lepkości żywicy i ułatwia usunięcie pęcherzyków. Ostateczne zastosowanie warstwy zamykającej pozwala na wyrównanie wyglądu powłoki oraz poprawę jej szczelności, stanowiąc końcowe domknięcie całej posadzki.



Rys. 6. Schemat ideowy procesu uwalniania powietrza z porowatej struktury betonu do świeżej warstwy żywicy.

3.1.4. Zalety, wady i konsekwencje niewłaściwego wykonania posadzki epoksydowej

Zalety posadzek epoksydowych wynikają z ich warstwowej budowy oraz charakteru żywicznej powłoki, która po utwardzeniu tworzy szczelną, jednorodną i funkcjonalną powierzchnię użytkową. W Tabeli 1 zestawiono główne zalety i wady, które należy uwzględnić na etapie doboru i projektowania posadzki epoksydowej.

Wady związane z oddziaływaniem środowiskowym [8], [9], [10] oraz zdrowotnym [11], [12], [13] żywic epoksydowych odnoszą się przede wszystkim do etapu aplikacji oraz stanu nieutwardzonego materiału. Zagadnienie to zostanie szczegółowo omówione w rozdziale 6.2, poświęconym analizie toksyczności oraz ocenie aspektów środowiskowych związanych z zastosowaniem żywic epoksydowych.

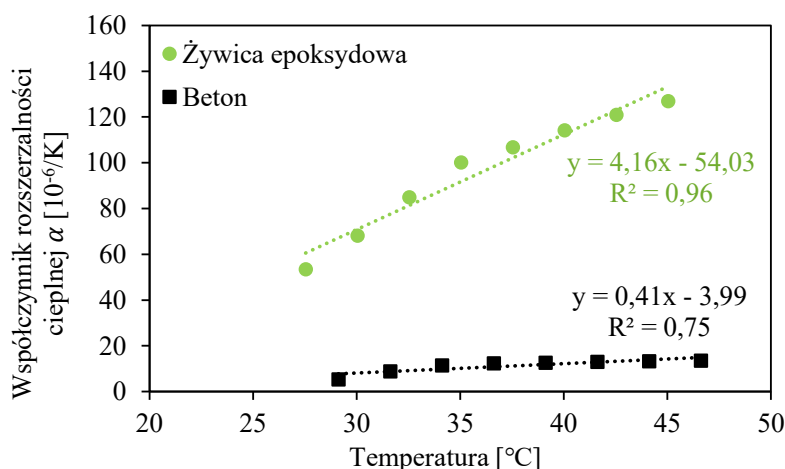
Możliwość wystąpienia reakcji alergicznych lub zaburzeń ze strony układu oddechowego [14] u osób mających kontakt z nieutwardzonymi składnikami żywic epoksydowych wymaga zachowania podstawowych zasad bezpieczeństwa podczas aplikacji powłok epoksydowych, obejmujących skuteczną wentylację pomieszczeń oraz stosowanie środków ochrony indywidualnej. Dbanie o zdrowie pracowników stanowi element standardowych zasad bezpieczeństwa pracy.

Tabela 1. Zestawienie głównych zalet i wad żywic oraz posadzek epoksydowych.

Zalety	Wady
1. Bardzo dobra przyczepność do podkładów mineralnych, w szczególności betonu, przy prawidłowym przygotowaniu powierzchni.	1. Niekorzystny wpływ w stanie nieutwardzonym, wynikający z obecności składników szkodliwych dla zdrowia i środowiska.
2. Wysoka odporność mechaniczna, w tym odporność na uderzenia i intensywne obciążenia eksploatacyjne.	2. Możliwość wystąpienia reakcji alergicznych u części osób mających kontakt z nieutwardzonymi składnikami żywic epoksydowych podczas ich produkcji lub aplikacji.
3. Wysoka odporność chemiczna na działanie olejów mineralnych, paliw, środków smarujących, ścieków oraz wody morskiej, a także na oddziaływanie rozcieńczonych kwasów i ługów.	3. Wysoki koszt materiału w porównaniu z tradycyjnymi rozwiązaniami posadzkowymi.
4. Szczelna i bezspoinowa powierzchnia odporna na działanie wilgoci, ograniczająca wnikanie cieczy oraz gromadzenie się zanieczyszczeń.	4. Niska odporność na szok termiczny.
5. Wysoka higieniczność i łatwość utrzymania czystości.	5. Niska odporność na promieniowanie UV, mogąca prowadzić do żółknięcia i degradacji powierzchni, co ogranicza stosowanie typowych posadzek epoksydowych głównie do wnętrz lub wymaga dodatkowego zabezpieczenia warstwą odporną na UV.
6. Możliwość czyszczenia ręcznego oraz mechanicznego.	
7. Możliwość kształtowania faktury powierzchni, od gładkiej do antypoślizgowej, w zależności od wymagań użytkowych.	
8. Wysokie walory estetyczne oraz możliwość tworzenia zróżnicowanych kompozycji kolorystycznych i efektów dekoracyjnych, w tym powierzchni jednobarwnych, wielobarwnych oraz struktur imitujących kamień lub inne materiały.	6. Ograniczenia w stosowaniu silnie agresywnych środków czyszczących, w szczególności preparatów o skrajnym odczynie pH poza zalecanym zakresem 5,5-9, zawierających chlor lub rozpuszczalniki organiczne, które mogą prowadzić do degradacji warstwy epoksydowej.
9. Możliwość wykonywania powłok specjalnych, w tym posadzek rozpraszających ładunki elektrostatyczne (ESD).	7. Ograniczenia temperaturowe podczas mycia, polegające na konieczności stosowania temperatury nieprzekraczającej 40-60°C, w zależności od rodzaju żywicy.
10. Szeroki zakres zastosowań w obiektach przemysłowych, garażach, warsztatach, laboratoriach, obiektach gastronomicznych oraz w budownictwie mieszkaniowym.	

Jednym z istotnych ograniczeń eksploatacyjnych posadzek epoksydowych jest ich wrażliwość na gwałtowne zmiany temperatury. Niska odporność na szok termiczny żywic epoksydowych wynika z istotnie większej rozszerzalności cieplnej tej warstwy w porównaniu do podkładu betonowego [15]. Pod wpływem zmian temperatury dochodzi do nierównomiernych odkształceń obu materiałów, co prowadzi do powstawania wysokich gradientów odkształceń w strefie przypowierzchniowej betonu i na granicy zespolenia. W konsekwencji generowane są lokalne naprężenia rozciągające i ścinające, sprzyjające inicjacji mikropęknięć oraz stopniowej degradacji przyczepności posadzki epoksydowej do

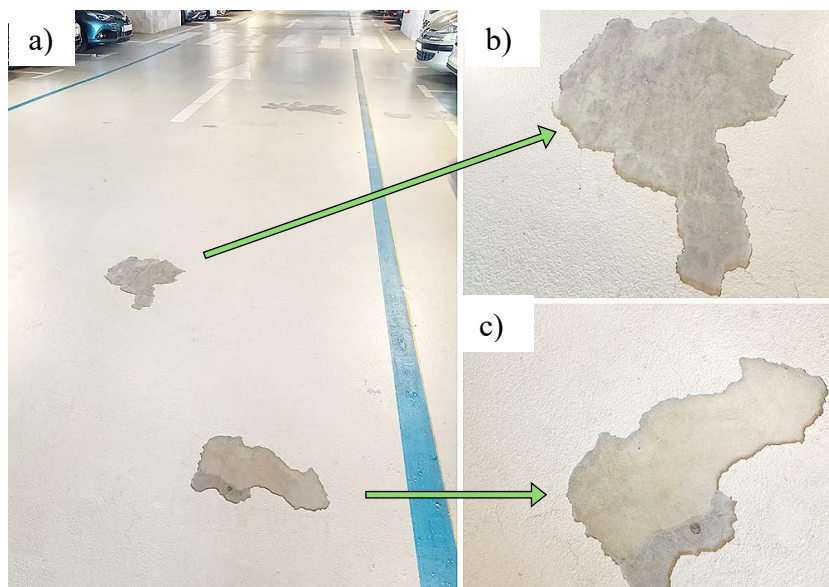
podkładu betonowego. Współczynnik rozszerzalności cieplnej przyrasta około 10 razy szybciej w przedziale temperatur 25-45 stopni (Rys. 7). Jest to wystarczająco dużo by móc spowodować nieodwracalne szkody.



Rys. 7. Różnica w przyroście współczynnika rozszerzalności cieplnej α dla żywicy epoksydowej oraz betonu, opracowanie własne na podstawie [15].

Zagadnienie odporności posadzek epoksydowych na szok termiczny oraz wpływu cyklicznych zmian temperatury na degradację przyczepności zostało szeroko opisane w literaturze przedmiotu [15]. Z uwagi na ugruntowany stan wiedzy w tym zakresie, problematyka ta nie została objęta badaniami własnymi w niniejszej pracy.

W praktyce trwałość posadzek epoksydowych jest wypadkową jakości powierzchni podkładu betonowego, zastosowanych materiałów oraz jakości wykonania całego układu posadzkowego. Niespełnienie wymagań materiałowych lub technologicznych może prowadzić do powstawania lokalnych uszkodzeń, ograniczających funkcjonalność i trwałość posadzki. Na Rys. 8 przedstawiono przykład uszkodzeń zaobserwowanych w parkingu, polegających na lokalnym odspojeniu powłoki epoksydowej i odsłonięciu podkładu betonowego. Tego typu uszkodzenia są najczęściej konsekwencją niewłaściwego przygotowania podkładu, w tym między innymi pozostawienia mleczka cementowego, obecności pyłu lub innych zanieczyszczeń, nadmiernej wilgotności betonu, braku odpowiedniej obróbki mechanicznej lub błędów aplikacyjnych podczas wykonania posadzki.



Rys. 8. Przykład lokalnych odspojień posadzki epoksydowej od podkładu betonowego w parkingu: a) widok ogólny parkingu, b, c) zbliżenia miejsc odspojień (zdjęcia własne).

Wady posadzek epoksydowych, w tym wysoki koszt materiałów oraz ich szkodliwość dla środowiska i zdrowia, stanowią istotne pole do badań naukowych ukierunkowanych na modyfikację składu powłok żywicznych i ograniczenie udziału składników niekorzystnych środowiskowo. Należy jednak podkreślić, że takie działania nie mogą być prowadzone w oderwaniu od właściwości powłoki oraz charakterystyki powierzchni podkładu betonowego, gdyż niespełnienie podstawowych wymagań może skutkować uszkodzeniami, jak przedstawiono na Rys. 8. Z tego względu w dalszej części pracy przedstawiono metody badań żywic epoksydowych oraz gotowych powłok posadzkowych, obejmujące kompleksową ocenę materiału w stanie płynnym i po utwardzeniu.

3.2. Przegląd właściwości oraz metod badań żywic i posadzek epoksydowych

W niniejszym podrozdziale przedstawiono przegląd metod badawczych, które mogą być zastosowane do oceny właściwości żywic epoksydowych oraz posadzek epoksydowych. Analiza obejmuje wyłącznie te właściwości, które stanowią przedmiot badań własnych w dalszych częściach rozprawy. Zakres przeglądu uwzględnia zarówno właściwości płynnych żywic epoksydowych, jak i właściwości żywic utwardzonych, decydujących o właściwościach użytkowych i trwałości posadzek epoksydowych. Dla każdej z omawianych właściwości wskazano jej znaczenie w kontekście zastosowania żywic epoksydowych w posadzkach oraz przedstawiono metody badawcze opisywane w literaturze, wraz z odniesieniem do odpowiednich norm. Przegląd ten stanowi podstawę do uzasadnienia doboru metod badawczych zastosowanych w badaniach własnych.

3.2.1. Właściwości płynnych żywic epoksydowych

- **Gęstość**

Gęstość to podstawowa właściwość fizyczna materiałów, a w przypadku płynnych żywic epoksydowych jest istotna na etapie przygotowania oraz aplikacji, w tym przy określaniu zużycia materiału na jednostkę powierzchni oraz porównywaniu właściwości różnych mieszanin żywic. W badaniach żywic epoksydowych modyfikowanych dodatkami mineralnymi gęstość mieszaniny ulega zmianie w wyniku wprowadzenia cząstek stałych o wyższej gęstości właściwej niż osnowa polimerowa. Zmiana ta ma znaczenie interpretacyjne w odniesieniu do właściwości reologicznych mieszaniny, w szczególności lepkości dynamicznej i kinematycznej. Znajomość gęstości umożliwia wzajemne przeliczanie tych wielkości oraz weryfikację spójności wyników badań lepkości prowadzonych z zastosowaniem różnych metod pomiarowych. Oznaczanie gęstości płynnych żywic epoksydowych może być prowadzone zgodnie z zestawem norm PN-EN ISO 2811, obejmujących kilka metod pomiarowych, w tym metodę piknometryczną [16], metodę zanurzenia sondy [17], metodę oscylacyjną [18] oraz metodę ciśnieniową [19] (Tabela 2).

Tabela 2. Przegląd metod badania gęstości płynnych żywic epoksydowych zgodnie z PN-EN ISO 2811.

Norma	PN-EN ISO 2811-1	PN-EN ISO 2811-2	PN-EN ISO 2811-3	PN-EN ISO 2811-4
Metoda	Piknometryczna	Zanurzenia sondy	Oscylacyjna	Kubka ciśnieniowego
Zasada badania	Wyznaczenie masy określonej objętości cieczy w piknometrze	Wyznaczenie siły wyporu działającej na zanurzone ciało o znanej objętości	Zależność częstotliwości rezonansowej oscylującej rurki U-kształtnej od masy próbki	Sprężenie próbki w cylindrze w celu eliminacji pęcherzyków powietrza i wyznaczenie masy znanej objętości
Aparatura	Piknometr metalowy lub typu Gay-Lussac	Waga analityczna z ciałem zanurzonym	Oscylator z rurką U (szklaną lub stalową)	Metalowy kubek ciśnieniowy z tłokiem i zaworem
Objętość próbki	10-100 cm ³ (zależnie od piknometru)	10 lub 100 cm ³	ok. 2 cm ³	100 cm ³
Zakres lepkości próbki	Niska i średnia (dla wysokiej piknometr Hubbarda)	Niska i średnia	Bardzo szeroki	Niska i średnia, materiały napowietrzone
Wrażliwość na pęcherzyki powietrza	Wysoka	Umiarkowana	Bardzo wysoka	Niska

- **Lepkość**

Lepkość jest jedną z kluczowych właściwości ciecchy i opisuje opór wewnętrzny płynu związany z ruchem jego warstw względem siebie. W przypadku żywic epoksydowych stosowanych jako powłoki posadzkowe ma ona istotne znaczenie technologiczne, ponieważ wpływa na przebieg aplikacji, w tym na zdolność do równomiernego rozprowadzania mieszaniny. Wraz ze wzrostem lepkości maleje zdolność żywicy do samopoziomowania oraz usuwania pęcherzyków powietrza, co może prowadzić do powstawania nierówności powierzchni. Z kolei zbyt niska lepkość sprzyja zwiększonej tendencji do sedymentacji dodatku mineralnego. Po dodaniu utwardzacza lepkość żywicy stopniowo wzrasta w wyniku postępującego procesu sieciowania, dlatego istotne jest, aby w czasie niezbędnym do wymieszania składników oraz rozprowadzenia powłoki, wynoszącym około 20-30 minut, pozostawała ona w zakresie umożliwiającym prawidłową aplikację.

Wyróżnia się dwa rodzaje lepkości: lepkość dynamiczną oraz lepkość kinematyczną. Lepkość dynamiczna opisuje opór ciecchy na odkształcenie pod wpływem przyłożonego naprężenia ścinającego, natomiast lepkość kinematyczna charakteryzuje opór przepływu ciecchy pod wpływem sił grawitacyjnych. Obie wielkości są ze sobą ściśle powiązane poprzez gęstość ciecchy, co umożliwia ich wzajemne przeliczanie.

Oznaczanie lepkości płynnych żywic epoksydowych może być prowadzone zgodnie z normami, obejmującymi metody badania lepkości kinematycznej, takie jak metoda kapilarna [20] oraz metoda kubków wypływowych [21], a także metody rotacyjne umożliwiające oznaczanie lepkości dynamicznej w warunkach przepływu ścinanego [22] (Tabela 3).

W praktyce badawczej dotyczącej żywic epoksydowych zastosowanie metod kapilarnych może być istotnie ograniczone ze względów użytkowych. Szklane kapilary charakteryzują się niewielkimi średnicami oraz złożoną, krętą geometrią, co już w stanie płynnym utrudnia ich skuteczne czyszczenie, możliwe w praktyce jedynie poprzez płukanie rozpuszczalnikiem. W przypadku żywic epoksydowych, dla których proces sieciowania rozpoczyna się krótko po wymieszaniu składników, skuteczność takiego czyszczenia jest ograniczona, a po utwardzeniu materiał może być usuwany wyłącznie mechanicznie. W konsekwencji ponowne wykorzystanie kapilar jest problematyczne, a wysoki koszt aparatury wyklucza jej stosowanie jako jednorazowej. Z tego względu w badaniach żywic epoksydowych częściej wykorzystuje się metodę kubków wypływowych.

Tabela 3. Przegląd metod badania lepkości kinematycznej i dynamicznej płynnych żywic epoksydowych według norm PN-EN ISO 3104, PN-EN ISO 2431 i PN-EN ISO 3219.

Norma	PN-EN ISO 3104	PN-EN ISO 2431	PN-EN ISO 3219
Rodzaj lepkości	Lepkość kinematyczna	Lepkość kinematyczna	Lepkość dynamiczna
Zasada badania	Pomiar czasu przepływu określonej objętości cieczy przez skalibrowaną kapilarę szklaną	Pomiar czasu wypływu cieczy z kubka wypływowego do momentu przerwania strugi	Pomiar momentu obrotowego przy zadanej prędkości obrotowej lub zadanym naprężeniu ścinającym
Aparatura	Szklane kapilary np. Ubbelohde, Cannon-Fenske	Kubki wypływowe z dyszą	Lepkościomierze rotacyjne (układ cylinder-cylinder lub stożek-płytką)
Charakter przepływu	Przepływ grawitacyjny	Przepływ grawitacyjny	Przepływ ścinany
Mierzona wielkość	Czas przepływu	Czas wypływu	Moment obrotowy i prędkość obrotowa
Jednostka wyniku	mm ² /s (cSt)	s czas wypływu, a po przeliczeniu mm ² /s (cSt)	mPa·s
Dokładność i powtarzalność	Bardzo wysoka	Umiarkowana	Wysoka

• Kąt zwilżania

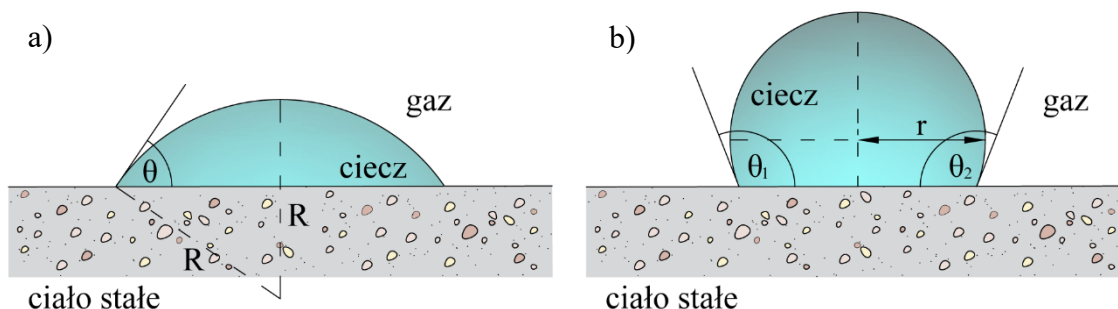
Zwilżalność płynnej żywicy ma istotne znaczenie w procesie formowania się połączenia adhezyjnego pomiędzy powłoką epoksydową a podkładem mineralnym. Warunki zwilżania decydują o charakterze kontaktu cieczy z powierzchnią ciała stałego oraz o zdolności żywicy do wnikania w mikronierówności podkładu. Z tego względu badania zwilżalności są w literaturze wskazywane jako jeden z elementów wspomagających ocenę właściwości adhezyjnych materiałów budowlanych [23].

Podstawowym parametrem opisującym zwilżalność jest kąt zwilżania θ , definiowany jako kąt pomiędzy powierzchnią ciała stałego a styczną do profilu kropli cieczy poprowadzoną w punkcie kontaktu trzech faz: ciało stałe-ciecz-powietrze [23]. Kąt zwilżania może przyjmować następujące wartości:

- przy $\theta = 0^\circ$ następuje całkowite rozpyływanie cieczy na powierzchni;
- przy $\theta < 90^\circ$ występuje zwilżanie powierzchni, określane jako hydrofilowość;
- przy $\theta > 90^\circ$ obserwuje się ograniczoną zwilżalność, określaną jako hydrofobowość.

Schematyczne przedstawienie kropli o kącie zwilżania mniejszym oraz większym niż 90° zaprezentowano na Rys. 9. W zakresie pośrednim, obejmującym kąty zwilżania rzędu $45-90^\circ$,

zachowanie cieczy zależy dodatkowo od cech geometrycznych i strukturalnych podkładu, takich jak chropowatość i porowatość, co ma szczególne znaczenie w odniesieniu do betonu.



Rys. 9. Schematyczne przedstawienie zwilżania powierzchni ciała stałego przez ciecz: a) dobra zwilżalność ($\theta < 90^\circ$), b) ograniczona zwilżalność (hydrofobowość, $\theta > 90^\circ$), na podstawie [23].

W zależności od metody pomiarowej oraz czasu kontaktu cieczy z powierzchnią wyróżnia się kilka rodzajów kątów zwilżania, w tym:

- początkowy statyczny kąt zwilżania, wyznaczany bezpośrednio po osadzeniu kropli cieczy na powierzchni ciała stałego, odpowiadający maksymalnej wartości kąta zwilżania w chwili naniesienia kropli;
- kontaktowy kąt zwilżania (ang. *contact angle*), mierzony w funkcji czasu kontaktu cieczy z powierzchnią materiału, którego wartość zmienia się wraz z upływem czasu;
- równowagowy kąt zwilżania (*skrajny kąt zwilżania*, *kąt Younga*), odpowiadający minimalnej wartości kąta zwilżania, po osiągnięciu której jego wartość nie ulega dalszym zmianom;
- dynamiczny kąt zwilżania, obejmujący kąt wstępujący i zstępujący, określany podczas kontrolowanego zwiększania lub zmniejszania objętości kropli pozostającej w kontakcie z powierzchnią.

Pomiar kąta zwilżania nie jest objęty jedną uniwersalną normą badawczą. W dokumentach normalizacyjnych spotyka się normy odnoszące się do określonych grup materiałów oraz zastosowań, w szczególności do materiałów adhezyjnych i powłokowych. W Tabeli 4 zestawiono wybrane normy, tj. DIN EN 828 [24] oraz ASTM D7334 [25], wykorzystywane do oceny zwilżalności powierzchni w kontekście adhezji i właściwości powłok, wraz z ich zakresem oraz znaczeniem z punktu widzenia powłok posadzkowych.

Tabela 4. Przegląd wybranych norm dotyczących badania kąta zwilżania stosowanych w badaniach zwilżalności i adhezji.

Norma	DIN EN 828	ASTM D7334
Zakres normy	Kleje i materiały adhezyjne; ocena zwilżalności i energii powierzchniowej ciał stałych	Powłoki, podłoża i pigmenty; ocena zwilżalności powierzchni
Rodzaj kąta zwilżania	Kontaktowy (contact angle), równowagowy (skrajny, kąt Younga)	Dynamiczny kąt zwilżania (wstępujący kąt zwilżania, advancing contact angle)
Zasada badania	Pomiar kąta zwilżania kropli cieczy na powierzchni ciała stałego; wyznaczanie kąta po lewej i prawej stronie kropli oraz ich uśrednianie; pomiar prowadzony dla kilku cieczy modelowych w celu oceny zwilżalności i energii powierzchniowej	Pomiar kąta zwilżania metodą kropli osadzonej podczas kontrolowanego zwiększania objętości kropli (pomiar wstępującego kąta zwilżania)
Znaczenie w kontekście powłok posadzkowych	Norma bezpośrednio odnosząca się do zwilżalności w kontekście adhezji; umożliwia ocenę zdolności materiału powłokowego do zwilżania podkładu	Norma stosowana do oceny zwilżalności powierzchni powłokowych; przydatna jako odniesienie metodyczne w badaniach właściwości powierzchni oraz ocenie podatności na defekty związane z napięciem powierzchniowym

W badaniach zwilżalności powierzchni kąt zwilżania oznaczany jest najczęściej z wykorzystaniem komercyjnych goniometrów optycznych, wyposażonych w precyzyjne układy dozowania kropli, systemy rejestracji obrazu oraz dedykowane oprogramowanie do analizy profilu kropli. Jednocześnie w literaturze wskazuje się, że stanowisko do pomiaru kąta zwilżania nie musi mieć postaci kosztownego urządzenia komercyjnego. W pracy [26] opisano niskokosztowy, otwartoźródłowy analizator kąta zwilżania możliwy do samodzielnego montażu z elementów drukowanych w technologii 3D oraz powszechnie dostępnych komponentów, w którym obraz kropli rejestrowany jest za pomocą smartfona, a analiza profilu kropli wykonywana jest w środowisku ImageJ z wykorzystaniem otwartej wtyczki. Zaproponowane rozwiązanie obejmuje moduły odpowiedzialne za oświetlenie, pozycjonowanie i poziomowanie próbki oraz dozowanie kropli o powtarzalnej objętości, co pozwala ograniczyć wpływ błędów operatora. Autorzy wykazali również porównywalność uzyskiwanych wyników z pomiarami wykonanymi przy użyciu aparatury komercyjnej, potwierdzając, że poprawnie zaprojektowane stanowisko własnej konstrukcji może stanowić wiarygodne narzędzie do badań zwilżalności powierzchni w warunkach laboratoryjnych.

3.2.2. Właściwości utwardzonych żywic epoksydowych

- **Gęstość**

Gęstość utwardzonych żywic epoksydowych jest jedną z podstawowych właściwości fizycznych charakteryzujących materiał po procesie utwardzania i jest rutynowo oznaczana w badaniach materiałowych. Jej wyznaczenie pozwala na porównanie badanych materiałów o różnym składzie oraz stanowi punkt odniesienia w analizie pozostałych właściwości mechanicznych. W Tabeli 5 zestawiono wybrane metody badania gęstości odpowiednie do badań utwardzonych żywic epoksydowych, obejmujące normową metodę zanurzeniową [27] oraz metodę pomiaru objętości i masy, która pomimo braku formalnej normalizacji jest powszechnie stosowana w badaniach próbek o regularnych kształtach.

Tabela 5. Przegląd wybranych metod badania gęstości utwardzonych żywic epoksydowych.

Norma	PN-EN ISO 1183-1 (metoda A)	-
Metoda	Metoda zanurzeniowa	Metoda pomiaru objętości i masy
Zasada badania	Oznaczanie gęstości metodą hydrostatyczną na podstawie pomiaru masy próbki w powietrzu oraz jej masy po zanurzeniu w cieczy o znanej gęstości, w kontrolowanej temperaturze	Oznaczanie gęstości na podstawie pomiaru masy próbki oraz wyznaczenia jej objętości z pomiarów wymiarów, z obliczeniem gęstości jako ilorazu masy i objętości.
Kształt i przygotowanie próbki	Próbki o dowolnym kształcie, zwarte i jednorodne; powierzchnia czysta i gładka, umożliwiająca usunięcie pęcherzyków powietrza podczas zanurzania.	Próbki o regularnym kształcie, zwarte i jednorodne
Wymagana aparatura	Waga hydrostatyczna	Waga laboratoryjna i suwmiarka
Zakres dokładności i powtarzalność	Wysoka	Zależna od precyzji wykonania próbek oraz dokładności pomiaru masy i wymiarów próbki

- **Wytrzymałość na ściskanie, zginanie i rozciąganie**

Wytrzymałość na ściskanie, zginanie oraz rozciąganie utwardzonych żywic epoksydowych stanowi podstawowy zestaw właściwości opisujących ich zachowanie pod wpływem obciążeń mechanicznych, umożliwiającą kompleksową charakterystykę odpowiedzi materiału na obciążenia jednoosiowe oraz złożone. Próba ściskania pozwala określić odporność materiału na obciążenia osiowe, próba zginania odzwierciedla zachowanie materiału w warunkach jednoczesnego występowania naprężeń ściskających i rozciągających, natomiast próba

rozciągania umożliwia ocenę nośności materiału w warunkach jednoosiowego rozciągania oraz jego podatności na odkształcenia. Z naukowego punktu widzenia zestawienie tych trzech prób pozwala na analizę pracy materiału w różnych stanach obciążenia, charakterystycznych dla rzeczywistych warunków eksploatacji posadzek epoksydowych.

Badania wytrzymałości na ściskanie, zginanie oraz rozciąganie utwardzonych żywic epoksydowych są standardowo prowadzone z wykorzystaniem norm PN-EN ISO [28], [29], [30] przeznaczonych dla tworzyw sztucznych, które uwzględniają ich charakter sprężysto-plastyczny oraz specyfikę mechanizmów odkształcenia i zniszczenia. Zestawienie metod badań tych właściwości przedstawiono w Tabeli 6.

Tabela 6. Przegląd metod badania wytrzymałości na ściskanie, zginanie oraz rozciąganie utwardzonych żywic epoksydowych.

Norma	PN-EN ISO 604	PN-EN ISO 178	PN-EN ISO 527-1
Właściwość	Wytrzymałość na ściskanie	Wytrzymałość na zginanie	Wytrzymałość na rozciąganie
Metoda	Jednoosiowe ściskanie	Zginanie trójpunktowe	Jednoosiowe rozciąganie
Zasada badania	Próbka poddawana jest osiowej sile ściskającej o kontrolowanej prędkości do momentu zniszczenia lub osiągnięcia maksymalnego obciążenia	Próbka obciążana jest w układzie trójpunktowym, co prowadzi do powstania momentu zginającego aż do momentu zniszczenia próbki	Próbka poddawana jest osiowej sile rozciągającej o kontrolowanej prędkości do momentu zniszczenia
Kształt i przygotowanie próbki	Próbki prostopadłościennie o regularnym kształcie; powierzchnie czołowe równoległe i gładkie	Próbki prostopadłościennie o określonych wymiarach i proporcjach; gładkie powierzchnie	Próbki o kształcie wioselka (dog-bone), zapewniające zerwanie w strefie pomiarowej
Wymagana aparatura	Uniwersalna maszyna wytrzymałościowa z płaskimi płytami ściskającymi	Uniwersalna maszyna wytrzymałościowa z odpowiednim osprzętem do zginania	Uniwersalna maszyna wytrzymałościowa z uchwytami mocującymi

• **Twardość**

Twardość utwardzonych żywic epoksydowych stanowi istotną właściwość użytkową posadzek epoksydowych, związaną ze zdolnością powierzchni posadzki do przeciwstawiania się trwałym odkształceniom powstającym pod wpływem nacisków punktowych oraz obciążeń skupionych występujących w trakcie eksploatacji. Z punktu widzenia materiałowego twardość utwardzonych żywic epoksydowych wynika z budowy i stopnia usieciowania układu polimerowego. Przekłada się ona na odporność na wgniecenia oraz ślady po obciążeniach

pochodzących od elementów wyposażenia, podpór maszyn i środków transportu wewnętrznego, a tym samym wpływa na trwałość posadzki w warunkach użytkowych.

Badanie twardości utwardzonych żywic epoksydowych może być realizowane z wykorzystaniem metod opartych na pomiarze odporności materiału na lokalne wgniatanie i odkształcenie powierzchniowe. Porównanie metod opisanych w normach PN-EN ISO 868 [31], PN-EN ISO 2039-2 [32] oraz PN-EN ISO 2815 [33] zestawiono w Tabeli 7.

Tabela 7. Przegląd metod badania twardości utwardzonych żywic epoksydowych.

Norma	PN-EN ISO 868	PN-EN ISO 2039-2	PN-EN ISO 2815
Metoda	Twardość Shore’a (A, D)	Twardość Rockwella (M, L, R)	Twardość wgłębna Buchholza
Rodzaj materiału	Tworzywa sztuczne, elastomery, żywice epoksydowe	Tworzywa sztuczne, w tym żywice epoksydowe	Powłoki lakierowe i żywiczne
Zasada pomiaru	Pomiar głębokości zagłębienia wgłębnika sprężynowego	Pomiar trwałej głębokości odcisku po obciążeniu wstępnym i głównym	Pomiar długości trwałego wgłębienia po określonym czasie obciążenia
Mierzona wielkość	Głębokość penetracji	Głębokość trwałej penetracji	Długość wgłębienia
Jednostka wyniku	Skala Shore’a (bezwymiarowa)	Skala Rockwella HR (bezwymiarowa)	mm
Czułość na grubość warstwy	Wysoka	Wysoka	Wysoka
Charakter wyniku	Lokalny, punktowy	Lokalny, punktowy	Lokalny, liniowy
Zakres zastosowania	Badania materiałów objętościowych i grubszych warstw	Badania próbek objętościowych	Badania powłok ochronnych i dekoracyjnych
Uwagi praktyczne	Metoda szybka i nieniszcząca, wrażliwa na czas odczytu i temperaturę	Wymaga próbek o odpowiedniej grubości, rzadko stosowana dla powłok	Metoda dobrze dopasowana do oceny twardości cienkich powłok

- **Odporność na uderzenie**

Odporność na uderzenie utwardzonych żywic epoksydowych stanowi istotną właściwość użytkową posadzek epoksydowych, związaną ze zdolnością materiału do pochłaniania energii obciążeń dynamicznych bez inicjacji pęknięć lub zniszczenia powłoki. Odnosi się ona do oddziaływań o charakterze krótkotrwałym i impulsowym, występujących w wyniku upadku przedmiotów lub przypadkowych uderzeń podczas użytkowania obiektu. Z punktu widzenia

materiałowego odporność na uderzenie związana jest z charakterem pracy materiału pod obciążeniem dynamicznym, jego zdolnością do rozpraszania energii oraz mechanizmem inicjacji i rozwoju uszkodzeń.

W obiektach przemysłowych posadzki epoksydowe narażone są na intensywną eksploatację oraz częste oddziaływania dynamiczne, dlatego odporność na uderzenie ma istotne znaczenie dla trwałości posadzki. Niska odporność na uderzenie może prowadzić do lokalnych uszkodzeń, takich jak pęknięcia, odpryski lub odspojenia warstwy żywicznej, które z czasem mogą propagować i obniżać trwałość posadzki.

Badanie odporności na uderzenie (udarności) utwardzonych żywic epoksydowych realizowane jest z wykorzystaniem różnych metod normowych, których porównanie przedstawiono w Tabeli 8. Normy PN-EN ISO 179-2 [34] oraz PN-EN ISO 180 [35] opisują klasyczne próby udarowe stosowane do oceny właściwości objętościowych materiałów polimerowych, natomiast norma PN-EN ISO 6272-1 [36] odnosi się bezpośrednio do cienkowarstwowych powłok i pozwala na ocenę ich zachowania w warunkach zbliżonych do oddziaływań eksploatacyjnych.

Tabela 8. Przegląd metod badania udarności (odporności na uderzenie) utwardzonych żywic epoksydowych.

Norma	PN-EN ISO 179-2	PN-EN ISO 180	PN-EN ISO 6272-1
Zasada badania	Próba udarności Charpy'ego z wahadłem, pomiar energii pochłoniętej podczas złamania próbki	Próba udarności Izoda z wahadłem na próbce wspornikowej	Próba za pomocą spadającego ciężarka, ocena spękań powłoki
Rodzaj próbki	Próbki belkowe z karbem lub bez karbu	Próbki belkowe z karbem lub bez karbu	Powłoka naniesiona na metalowe płytki
Charakter obciążenia	Jednorazowe uderzenie próbki swobodnie podpartej	Jednorazowe uderzenie próbki zamocowanej jednostronnie	Deformacja lokalna wywołana uderzeniem ciężarka
Wynik badania	Energia udaru odniesiona do przekroju poprzecznego (kJ/m ²)	Energia udaru odniesiona do przekroju poprzecznego (kJ/m ²)	Wysokość spadku powodująca spękanie lub odspojenie
Zakres zastosowania	Tworzywa termoutwardzalne i termoplastyczne, żywice epoksydowe i kompozyty, w ograniczonym stopniu odzwierciedla zachowanie powłok	Tworzywa sztuczne, w tym utwardzone żywice epoksydowe, w ograniczonym stopniu odzwierciedla zachowanie powłok	Powłoki lakiernicze i żywiczne; odzwierciedla oddziaływania udarowe występujące w warunkach eksploatacji powłok epoksydowych

- **Morfologia powierzchni podkładu betonowego**

Morfologia powierzchni podkładu betonowego odgrywa kluczową rolę w kształtowaniu warunków przyczepności powłok epoksydowych, ponieważ bezpośrednio wpływa na mechanizm ich zakotwienia mechanicznego oraz na charakter połączenia z podkładem. Charakter struktury powierzchni po jej przygotowaniu decyduje o rzeczywistej powierzchni kontaktu oraz o możliwości wnikania żywicy w nierówności podkładu. Z tego względu analiza morfologii stanowi istotny element interpretacji wyników badań przyczepności oraz oceny skuteczności zastosowanych rozwiązań materiałowych i technologicznych. Parametry opisujące topografię powierzchni umożliwiają ilościową ocenę stopnia rozwinięcia oraz charakteru struktury geometrycznej podkładu, co pozwala na bardziej obiektywną analizę zależności pomiędzy sposobem przygotowania powierzchni a uzyskiwaną wytrzymałością na odrywanie. Badania morfologii powierzchni najczęściej prowadzone są z wykorzystaniem trójwymiarowych metod pomiarowych, które umożliwiają przestrzenną i ilościową charakterystykę struktury geometrycznej powierzchni. Metody te pozwalają na wyznaczenie zestawu parametrów zgodnie z normą PN-EN ISO 25178-2 [37]. W porównaniu z metodami dwuwymiarowymi techniki trójwymiarowe zapewniają pełniejsze odwzorowanie rzeczywistej geometrii powierzchni.

Tabela 9. Przegląd metod badania morfologii powierzchni podkładu betonowego, na podstawie [38].

Metoda	Pionowe skanowanie interferometryczne	Skaningowa mikroskopia elektronowa	Trójwymiarowe skanowanie optyczne	Trójwymiarowe skanowanie laserowe
Zgodność z normą		PN-EN ISO 25178-2		
Rodzaj metody	Optyczna, interferometryczna	Elektronowa	Optyczna (stereowizyjna)	Optyczna, laserowa
Zakres informacji geometrycznej	Trójwymiarowa mapa wysokości powierzchni	Trójwymiarowy obraz mikrostruktury powierzchni	Trójwymiarowa mapa wysokości dużych obszarów	Trójwymiarowa mapa wysokości powierzchni
Możliwość badań in situ	Nie	Nie	Tak	Tak
Wielkość badanego obszaru	Ograniczona rozdzielczością kamery	Ograniczona wielkością komory	Praktycznie nieograniczona	Ograniczona zakresem pomiarowym
Zalety metody	Wysoka rozdzielczość, rejestracja obrazu	Bardzo wysoka dokładność pomiaru	Możliwość badań dużych powierzchni	Dobra powtarzalność pomiarów
Ograniczenia metody	Brak możliwości badań in situ	Wymaga pobrania próbki	Czasochłonna kalibracja	Możliwy efekt cienia zaburzający pomiar

- **Wytrzymałość na odrywanie**

Posadzka epoksydowa wykonywana na podkładzie betonowym stanowi układ warstwowy, w którym kluczowe znaczenie ma jakość połączenia pomiędzy warstwami żywicznymi a podkładem. Zdolność do utrzymania trwałego połączenia pomiędzy warstwami określana jest mianem przyczepności i decyduje o prawidłowym przenoszeniu obciążeń oraz trwałości posadzki w warunkach eksploatacyjnych.

Jakość połączenia warstw epoksydowych z podkładem betonowym oceniana jest z wykorzystaniem metody odrywania (ang. *pull-off*), polegającej na przykładaniu obciążenia rozciągającego działającego prostopadle do powierzchni posadzki. W zależności od jakości wykonania posadzki oraz właściwości podkładu betonowego zniszczenie może wystąpić na granicy warstw lub w objętości betonu podkładu. Zniszczenie na granicy warstw odnosi się bezpośrednio do przyczepności posadzki do podkładu. Natomiast zniszczenie zachodzące w objętości betonu oznacza, że uzyskany wynik odzwierciedla jego przypowierzchniową wytrzymałość na rozciąganie.

Dla posadzek epoksydowych zniszczenie w betonie jest uznawane za preferowany mechanizm zniszczenia, ponieważ świadczy o tym, że wytrzymałość połączenia warstw żywicznych z podkładem betonowym przewyższa przypowierzchniową wytrzymałość betonu. Prawidłowa wytrzymałość na odrywanie stanowi zatem jedną z kluczowych właściwości decydujących o trwałości posadzki epoksydowej.

W niniejszej rozprawie, ze względu na dominujący charakter zniszczeń zachodzących w objętości betonu podkładu, wyniki badania metodą odrywania określone są jako wytrzymałość na odrywanie posadzki. Takie ujęcie pozwala uniknąć nieprecyzyjności terminologicznej związanej ze stosowaniem pojęcia przyczepności w przypadkach, w których zniszczenie nie występuje na granicy warstw, lecz w podkładzie betonowym.

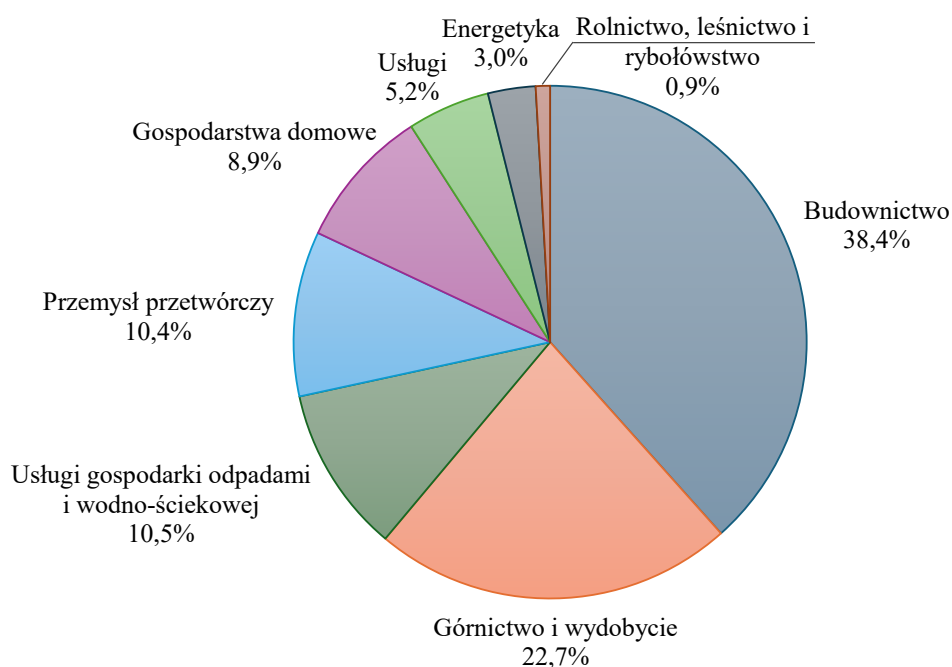
Badanie metodą odrywania opisane jest w normach PN-EN 1542 [39] oraz ASTM D7234 [40], których porównanie przedstawiono w Tabeli 10. Norma ASTM D7234 jest obszerniejsza i szerzej omawia m.in. klasyfikację przełomu oraz interpretację wyników w odniesieniu do typu zniszczenia.

Tabela 10. Porównanie norm PN-EN 1542 i ASTM D7234 stosowanych do badania wytrzymałości na odrywanie posadzek epoksydowych.

Norma	PN-EN 1542	ASTM D7234
Zasada badania	Bezpośrednie odrywanie krążka przyklejonego do powłoki	
Przygotowanie powierzchni	Nacięcie powierzchni do podkładu betonowego przed przyklejeniem krążka	Nacięcie powierzchni do podkładu betonowego przed lub po przyklejeniu krążka
Sposób obciążania	Ciągłe, osiowe obciążenie rozciągające	
Wielkość mierzona	Siła niszcząca	
Sposób wyznaczenia wyniku	Obciążenie niszczące odniesione do powierzchni krążka	
Jednostka wyniku	MPa	
Ocena typu zniszczenia	Klasyfikacja zniszczenia adhezyjnego i kohezyjnego	Szczegółowa klasyfikacja zniszczeń adhezyjnych i kohezyjnych
Uwagi praktyczne	Norma powszechnie stosowana w ocenie systemów naprawczych i ochronnych betonu	Norma bardziej rozbudowana, zawierająca szczegółowe wytyczne dotyczące interpretacji wyników i typów zniszczeń dla powłok ochronnych betonu

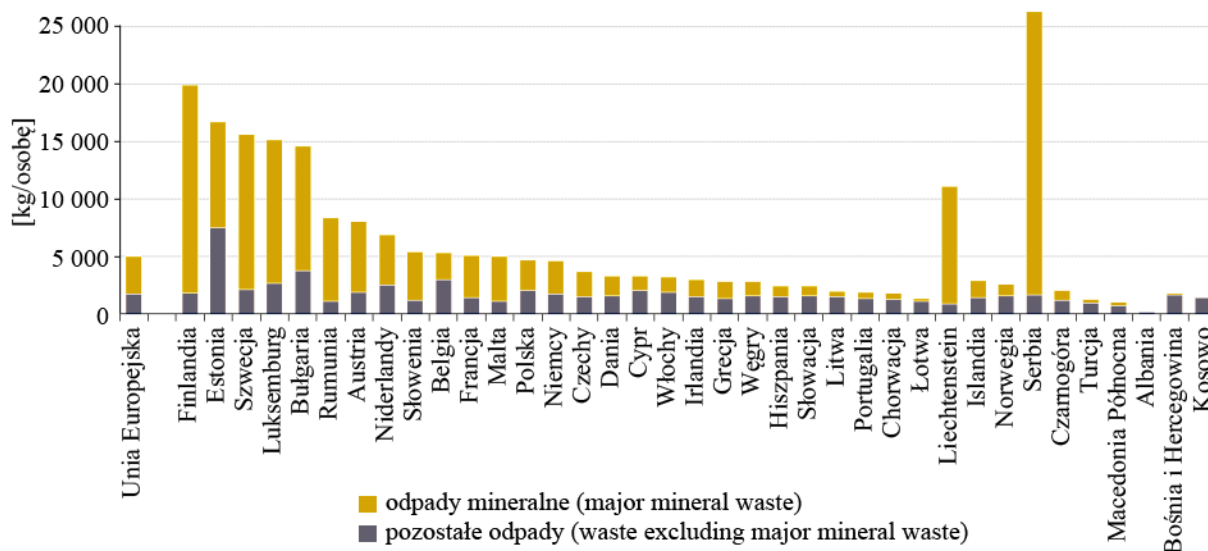
3.3. Skala odpadów mineralnych oraz szkodliwość i potencjał drobnoziarnistych frakcji granitowych

Zgodnie z danymi Eurostatu, w 2022 roku całkowita ilość wytworzonych odpadów w UE wyniosła około 2,23 mld ton, co odpowiadało średnio 5,0 tonom odpadów na jednego mieszkańca [41]. Analiza struktury źródeł powstawania odpadów wskazuje, że istotny udział w tym bilansie mają sektory związane z górnictwem i wydobywaniem surowców (ang. *mining and quarrying*), a także z ich dalszym przetwarzaniem. W 2022 roku działalność górnicza i wydobywcza odpowiadała za około 22,7 % całkowitej masy wytwarzanych odpadów w Unii Europejskiej, ustępując jedynie sektorowi budownictwa, którego udział wynosił 38,4 % (Rys. 10) [41].



Rys. 10. Udział poszczególnych sektorów gospodarki oraz gospodarstw domowych w całkowitej masie wytwarzanych odpadów w Unii Europejskiej w 2022 roku [%], opracowanie własne na podstawie danych Eurostatu (env_wasgen)[41].

Odpady generowane w sektorze górnictwa i wydobywania mają w przeważającej części charakter mineralny i obejmują zarówno materiały powstające bezpośrednio w procesie pozyskiwania surowców, jak i produkty uboczne ich przeróbki, w tym frakcje drobnoziarniste. Znaczenie odpadów mineralnych w skali całej Unii Europejskiej potwierdza analiza tzw. odpadów mineralnych występujących w bardzo dużych ilościach (ang. *major mineral waste*), które w 2022 roku stanowiły około 64 % całkowitej masy wszystkich wytworzonych odpadów, co odpowiadało średnio 3,2 tonom na jednego mieszkańca (Rys. 11) [41]. W krajach o rozwiniętej działalności górniczej i wydobywczej, takich jak Finlandia, Szwecja czy Rumunia, udział odpadów mineralnych w całkowitym strumieniu odpadów przekraczał 80 % [41]. Wysoki udział ilościowy odpadów mineralnych, w połączeniu z ich ograniczoną podatnością na biodegradację oraz problemami związanymi ze składowaniem i pyleniem frakcji drobnoziarnistych, powoduje, że ich zagospodarowanie stanowi istotne wyzwanie środowiskowe i technologiczne.



Rys. 11. Wytwarzanie odpadów w przeliczeniu na jednego mieszkańca w 2022 roku, z rozróżnieniem odpadów mineralnych i pozostałych, opracowanie własne na podstawie danych Eurostatu (env_wasgen)[41].

Odpady mineralne są najczęściej składowane w postaci hałd, przy czym szczególne znaczenie środowiskowe i zdrowotne mają frakcje drobnoziarniste. Cząstki o niewielkich rozmiarach mogą być łatwo unoszone i przenoszone przez wiatr, powodując zapylenie okolicznych terenów. W tej grupie na szczególną uwagę zasługują drobne frakcje powstające w trakcie wydobywania i przetwórstwa skał granitowych. Granit jest surowcem powszechnie wykorzystywanym w budownictwie, a jego złoża w Polsce koncentrują się głównie na obszarze Dolnego Śląska, gdzie jest intensywnie eksploatowany. W trakcie mechanicznej obróbki bloków granitowych, obejmującej kruszenie, cięcie, formowanie, szlifowanie i polerowanie, powstają znaczne ilości drobnoziarnistych frakcji granitowych. Ich szkodliwość wiąże się z obecnością krzemionki, której długotrwała inhalacja może prowadzić do zaburzeń funkcji oraz chorób układu oddechowego, co zostało potwierdzone w badaniach literaturowych [42]. Należy podkreślić, że zagrożenie to dotyczy przede wszystkim narażenia inhalacyjnego na pył, a nie właściwości materiałowych granitu jako takiego.

Granit charakteryzuje się mineralnym składem opartym głównie na kwarcu oraz skaleniach, co przekłada się na wysoką stabilność fizykochemiczną materiału. Właściwości te są zachowywane również w przypadku drobnoziarnistych frakcji granitowych, które dzięki swojej trwałości materiałowej oraz obojętności chemicznej mogą być rozpatrywane nie tylko jako problematyczny odpad, lecz jako potencjalny dodatek lub wypełniacz do materiałów budowlanych, pod warunkiem ich trwałego unieruchomienia w osnowie materiałowej.

W praktyce mączki granitowe znajdują już częściowe zastosowanie, między innymi w przemyśle ceramicznym, a także jako wypełniacze w farbách, tworzywach sztucznych, wyrobach gumowych oraz klejach, przy czym część tych zastosowań dotyczy mączek granitowych wytwarzanych celowo jako surowce handlowe, a nie frakcji pochodzenia odpadowego. Zakres tych zastosowań pozostaje jednak ograniczony w stosunku do ilości drobnoziarnistych frakcji granitowych, które wciąż w znacznej części są magazynowane w postaci hałd.

Jednym z perspektywicznych kierunków ich zagospodarowania jest wykorzystanie jako dodatków mineralnych do posadzek epoksydowych. W tego typu materiałach problem zapylenia zostaje wyeliminowany poprzez trwałe unieruchomienie drobnych cząstek w utwardzonym polimerze. Może to przynieść potencjalne korzyści, do których należą ograniczenie zużycia żywicy epoksydowej oraz możliwość modyfikacji wybranych właściwości powłok. W tym kontekście wykorzystanie drobnoziarnistych frakcji granitowych w posadzkach epoksydowych wpisuje się w założenia gospodarki o obiegu zamkniętym, stanowiąc jednocześnie punkt wyjścia do badań przedstawionych w niniejszej rozprawie.

3.4. Wpływ dodatków mineralnych na właściwości żywic epoksydowych

Rozpoznanie literaturowe przedstawione w niniejszym podrozdziale odnosi się do żywic epoksydowych w ujęciu ogólnym, a nie wyłącznie do posadzek epoksydowych. Ograniczenie przeglądu jedynie do zastosowań posadzkowych prowadziłoby do zawężenia bazy literaturowej, podczas gdy stosowane w nich żywice epoksydowe są pod względem składu bardzo zbliżone do żywic wykorzystywanych w innych obszarach inżynierskich. Żywice epoksydowe należą do najczęściej stosowanych polimerów w technologii kompozytów i powłok ochronnych i znajdują zastosowanie m.in. jako posadzki, powłoki przemysłowe i antykorozyjne na podłożach betonowych i stalowych, kleje konstrukcyjne w połączeniach metal-metal i metal-beton oraz osnowy kompozytów polimerowych wzmacnianych włóknami, wykorzystywanych w elementach konstrukcyjnych i obudowach środków transportu.

W celu osadzenia badań nad dodatkami mineralnymi w szerszym kontekście, w niniejszym podrozdziale uwzględniono również prace dotyczące modyfikacji żywic epoksydowych różnego rodzaju materiałami odpadowymi, zarówno organicznymi, jak i mineralnymi. Takie ujęcie umożliwia identyfikację dominujących trendów badawczych oraz ocenę, w jaki sposób dodatki mineralne, a w szczególności dodatki granitowe, wpisują się w ogólny kierunek badań nad modyfikacją żywic epoksydowych materiałami pochodzenia odpadowego.

3.4.1. Zakres i kierunki badań nad żywicami epoksydowymi modyfikowanymi dodatkami odpadowymi

Jak wskazano w pracy przeglądowej [43], w ostatnich latach obserwuje się wyraźny wzrost zainteresowania modyfikacją żywic epoksydowych dodatkami pochodzenia odpadowego. Zainteresowanie to wynika zarówno z potrzeby kształtowania właściwości materiału, jak i z rosnącego znaczenia rozwiązań zgodnych z zasadami zrównoważonego rozwoju, w szczególności z dążenia do ograniczenia obciążenia środowiskowego poprzez ponowne wykorzystanie odpadów oraz obniżenia kosztu materiału poprzez częściowe zastąpienie spoiwa wypełniaczem.

Wprowadzanie dodatków odpadowych do żywic epoksydowych potencjalnie umożliwia modyfikację szerokiego zakresu ich właściwości, obejmujących właściwości mechaniczne, fizyczne, termiczne, elektryczne, tribologiczne, akustyczne oraz chemiczne. W badaniach literaturowych jako dodatki do żywic epoksydowych stosowane są zarówno materiały odpadowe w postaci pierwotnej, jak i odpady poddane dodatkowej obróbce, takiej jak suszenie, rozdrabnianie lub klasyfikacja ziarnowa. Zastosowane dodatki obejmują szerokie spektrum odpadów przemysłowych, rolniczych i mineralnych.

Przeprowadzone rozpoznanie literaturowe ukierunkowano na systematyczne zestawienie zakresu badań dotyczących wpływu różnych grup dodatków odpadowych na właściwości żywic epoksydowych. W tym celu przeanalizowano starannie wybrane artykuły naukowe, obejmujące łącznie 292 badania różnych właściwości żywic epoksydowych. W Tabeli 11 przedstawiono zestawienie analizowanych właściwości w odniesieniu do rodzaju zastosowanych dodatków odpadowych, co umożliwia syntetyczne porównanie zakresu prowadzonych badań oraz identyfikację dominujących kierunków i luk badawczych występujących w literaturze.

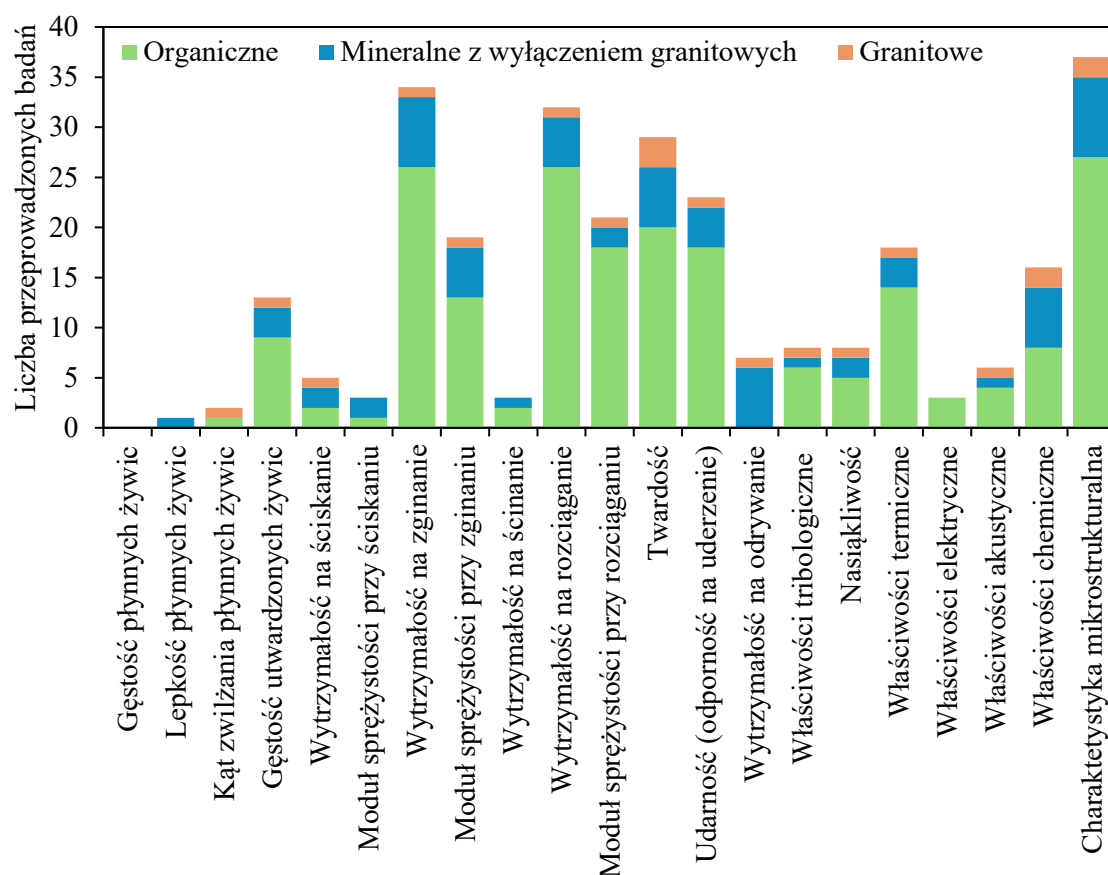
Tabela 11. Zakres badań literaturowych dotyczących wpływu dodatków odpadowych na właściwości żywic epoksydowych z podziałem na rodzaj dodatku.

Lp.	Badana właściwość	Rodzaj dodatku	Referencje
1	Gęstość płynnych żywic epoksydowych	Mineralne	-
		Organiczne	-
2	Lepkość płynnych żywic epoksydowych	Mineralne	[44]
		Organiczne	-
3	Kąt zwilżania płynnych żywic	Mineralne	[45]
		Organiczne	[46]
4	Właściwości chemiczne (np. skład chemiczny dodatków)	Mineralne	[44], [47], [48], [49], [50], [51], [52], [53]
		Organiczne	[54], [55], [56], [57], [58], [59], [60], [61]
5	Gęstość utwardzonych żywic epoksydowych	Mineralne	[62], [63], [53], [64]
		Organiczne	[46], [55], [65], [66], [67], [68], [69], [70], [71]
6	Wytrzymałość na ściskanie	Mineralne	[53], [72], [73], [74]
		Organiczne	[55], [65]
7	Moduł sprężystości przy ściskaniu	Mineralne	[72], [74]
		Organiczne	[65]
8	Wytrzymałość na zginanie	Mineralne	[44], [45], [62], [73], [75], [76], [77], [78]
		Organiczne	[46], [54], [55], [56], [57], [60], [65], [66], [67], [68], [69], [70], [71], [79], [80], [81], [82], [83], [84], [85], [86], [87], [88], [89], [90], [91]
9	Moduł sprężystości przy zginaniu	Mineralne	[45], [62], [73], [76], [77], [78]
		Organiczne	[46], [55], [57], [66], [68], [69], [71], [79], [81], [82], [85], [87], [89]
10	Wytrzymałość na ścinanie	Mineralne	[75]
		Organiczne	[46], [55]
11	Wytrzymałość na rozciąganie	Mineralne	[44], [45], [62], [75], [76], [77]
		Organiczne	[46], [55], [56], [57], [58], [60], [61], [67], [68], [69], [70], [71], [79], [80], [81], [82], [83], [84], [85], [86], [88], [89], [90], [92], [93], [94]
12	Moduł sprężystości przy rozciąganiu	Mineralne	[45], [62], [77]
		Organiczne	[46], [55], [57], [58], [61], [67], [68], [69], [71], [79], [80], [81], [82], [84], [85], [89], [92], [93]

Tabela 11 (cd.)

Lp.	Badana właściwość	Rodzaj dodatku	Referencje
13	Twardość (np. Shore'a/Brinella/Vickersa/Rockwella)	Mineralne	[44], [45], [53], [73], [75], [77], [78], [95]
		Organiczne	[46], [55], [57], [61], [65], [66], [67], [69], [70], [71], [79], [80], [83], [85], [86], [89], [90], [92], [94], [96]
14	Udarność (odporność na uderzenie) (np. Charpy'ego/Izoda)	Mineralne	[62], [73], [75], [78], [95]
		Organiczne	[46], [55], [57], [60], [65], [68], [69], [81], [82], [83], [84], [86], [87], [88], [89], [90], [91], [94]
15	Wytrzymałość na odrywanie	Mineralne	[44], [47], [48], [49], [51], [52], [64]
		Organiczne	-
16	Właściwości tribologiczne (np. odporność na ścieranie)	Mineralne	[53], [74]
		Organiczne	[65], [67], [69], [70], [79], [96]
17	Nasiąkliwość	Mineralne	[63], [77], [95]
		Organiczne	[46], [69], [80], [82], [92]
18	Właściwości termiczne (np. stabilność termiczna)	Mineralne	[45], [62], [63], [64]
		Organiczne	[46], [55], [58], [65], [68], [81], [85], [87], [89], [91], [92], [93], [97], [98]
19	Właściwości elektryczne (np. przewodnictwo elektryczne)	Mineralne	-
		Organiczne	[61], [92], [97]
20	Właściwości akustyczne (np. współczynnik pochłaniania dźwięku)	Mineralne	[45], [63]
		Organiczne	[59], [82], [91], [98]
21	Charakterystyka mikrostrukturalna (np. analiza morfologii/SEM/XRD)	Mineralne	[44], [45], [47], [48], [50], [51], [52], [64], [73], [77]
		Organiczne	[46], [55], [56], [57], [58], [59], [60], [61], [65], [66], [67], [68], [69], [70], [71], [79], [81], [82], [83], [84], [85], [86], [87], [89], [90], [94], [97]

W celu pogłębienia przedstawionego zestawienia oraz zobiektywizowania zaobserwowanych tendencji, w kolejnym etapie dokonano porównania liczby przeprowadzonych badań dla poszczególnych właściwości żywic epoksydowych z rozróżnieniem na dodatki odpadowe organiczne, dodatki odpadowe mineralne inne niż granitowe oraz dodatki mineralne granitowe. Takie ujęcie umożliwia bardziej czytelne zobrazowanie zakresu zainteresowania badawczego poszczególnymi właściwościami oraz ocenę stopnia reprezentacji dodatków granitowych na tle pozostałych grup dodatków odpadowych.



Rys. 12. Skumulowany wykres liczby badań dotyczących wybranych właściwości żywic epoksydowych w zależności od rodzaju zastosowanych dodatków odpadowych.

Zestawienie właściwości analizowanych w badaniach literaturowych wskazuje, że problematyka modyfikacji żywic epoksydowych dodatkami odpadowymi jest podejmowana w szerokim zakresie tematycznym, jednak rozkład prowadzonych badań jest wyraźnie nierównomierny. Największe zainteresowanie badawcze dotyczy właściwości mechanicznych utwardzonych żywic epoksydowych, w szczególności wytrzymałości na zginanie i rozciąganie, modułów sprężystości, twardości oraz udarności (odporności na uderzenie), a także charakterystyki mikrostrukturalnej. Jednocześnie analiza liczby dostępnych doniesień wskazuje, że rozpoznanie wpływu dodatków mineralnych jest istotnie ograniczone w porównaniu z dodatkami organicznymi. Średnia liczba badań przypadających na jedną właściwość wynosi 13,71 dla wszystkich dodatków odpadowych, podczas gdy dla dodatków mineralnych wartość ta spada do 4,05. Jeszcze większa dysproporcja dotyczy dodatków granitowych, dla których średnia liczba badań wynosi 0,95, co w praktyce oznacza pojedyncze doniesienia lub całkowity brak danych dla wielu analizowanych właściwości. Zjawisko to widoczne jest również w odniesieniu do podstawowych parametrów mechanicznych, takich jak wytrzymałość na zginanie i rozciąganie oraz odpowiadające im moduły sprężystości, które

pomimo częstego występowania w badaniach ogólnych, pozostają słabo rozpoznane w kontekście modyfikacji żywic epoksydowych dodatkami granitowymi.

Podsumowując, przegląd zakresu badań literaturowych wskazuje, że istotną luką badawczą jest ograniczone rozpoznanie wpływu dodatków mineralnych, a w szczególności dodatków granitowych, na właściwości płynnych i utwardzonych żywic epoksydowych. Uzasadnia to potrzebę prowadzenia badań w tym zakresie oraz stanowi bezpośrednie uzasadnienie tematyki niniejszej rozprawy.

3.4.2. Wpływ dodatków mineralnych na wybrane właściwości żywic epoksydowych

W kolejnym etapie rozpoznania literaturowego dokonano przeglądu wyników badań literaturowych dotyczących właściwości żywic epoksydowych modyfikowanych dodatkami odpadowymi. W celu zachowania spójności z tematyką niniejszej rozprawy oraz koncentracji na zagadnieniach istotnych z punktu widzenia zastosowania w posadzkach epoksydowych, zakres analizy zawężono do żywic epoksydowych modyfikowanych dodatkami mineralnymi oraz do tych właściwości, które mają kluczowe znaczenie zarówno na etapie aplikacji, jak i w warunkach eksploatacyjnych.

- **Analiza mikrostrukturalna**

Analiza mikrostrukturalna stanowiła istotny element badań żywic epoksydowych modyfikowanych dodatkami mineralnymi i była przedmiotem licznych prac literaturowych [44], [45], [47], [48], [50], [51], [52], [64], [73], [77]. Zakres stosowanych metod badawczych obejmował przede wszystkim obserwacje skaningowe (SEM) dodatków mineralnych, umożliwiające ocenę kształtu i wielkości cząstek, a także analizę SEM obszaru granicy faz pomiędzy podkładem betonowym a żywicą epoksydową. Uzupełniając wykorzystywano analizy dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), służące identyfikacji składu fazowego i chemicznego dodatków mineralnych.

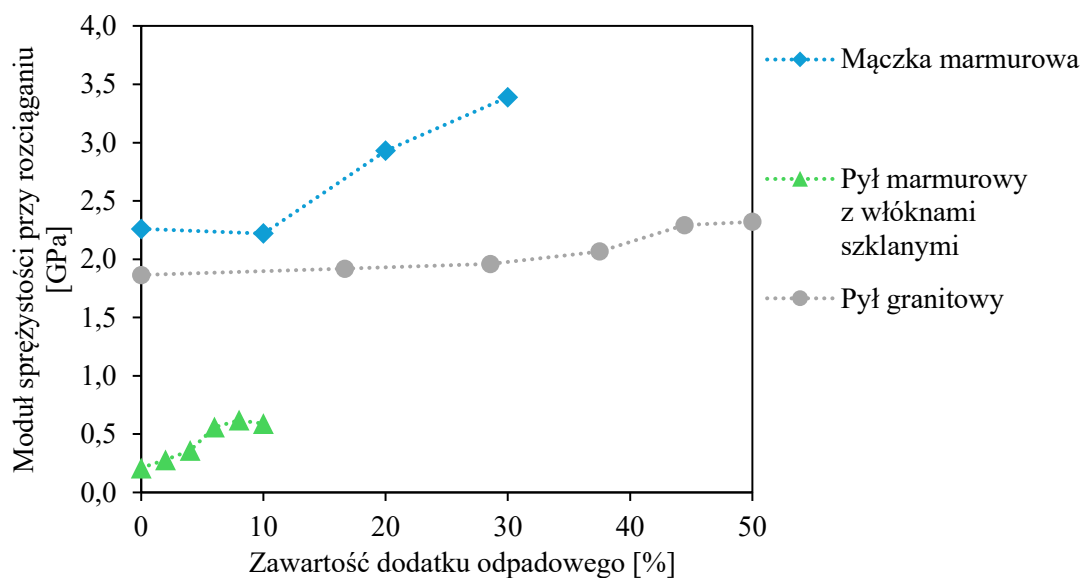
- **Właściwości płynnych żywic epoksydowych**

W analizowanym zbiorze publikacji nie przedstawiono wyników badań gęstości ani lepkości dynamicznej płynnych żywic epoksydowych modyfikowanych dodatkami mineralnymi. W przeanalizowanych pracach badanie lepkości kinematycznej zostało przeprowadzone jedynie w pracy [44], dotyczącej żywic modyfikowanych mączkami wapiennymi, w której wykazano wzrost lepkości wraz ze zwiększaniem zawartości dodatku

mineralnego. W kontekście zastosowań posadzkowych istotnym, lecz rzadko analizowanym parametrem pozostaje kąt zwilżania płynnej żywicy epoksydowej. Biorąc pod uwagę szeroki zakres przeanalizowanych artykułów, brak danych dotyczących właściwości płynnych żywic epoksydowych należy uznać za istotną lukę badawczą, szczególnie ważną z punktu widzenia procesu aplikacji, zdolności do samopoziomowania się powłoki oraz kształtowania się przyczepności do podkładu.

• Gęstość utwardzonych żywic epoksydowych

Analiza wyników gęstości objętościowej utwardzonych żywic epoksydowych modyfikowanych dodatkami mineralnymi (Rys. 13) wskazuje na jednoznaczną tendencję wzrostową tej właściwości wraz ze wzrostem zawartości dodatku. Tendencja ta jest obserwowana dla żywic modyfikowanych mączką marmurową [62], mączką szklaną [63], mączką kwarcowo-skalieniową [64] oraz mieszaniną mączki granitowej z marmurową [53], dla których gęstość objętościowa żywicy epoksydowej zwiększa się systematycznie wraz ze wzrostem udziału fazy stałej. Zaobserwowany wzrost gęstości ma charakter naturalny i wynika z wyższej gęstości właściwej zastosowanych dodatków mineralnych w porównaniu z gęstością samej żywicy epoksydowej.

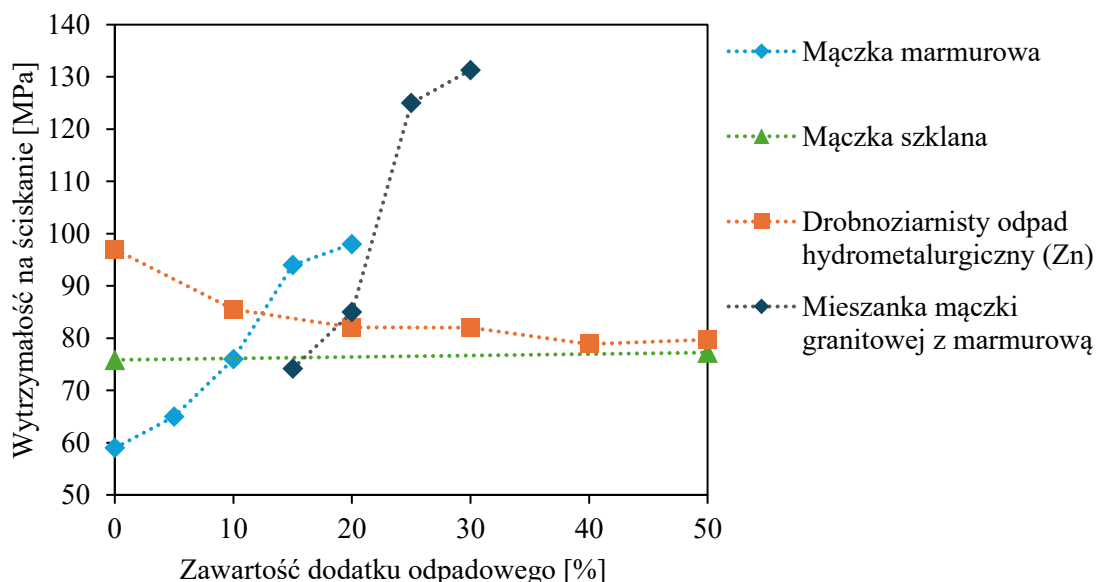


Rys. 13. Zależność gęstości objętościowej utwardzonej żywicy epoksydowej od zawartości dodatku mineralnego: mączki marmurowej [62], mączki szklanej [63], mączki kwarcowo-skalieniowej [64] oraz mieszaniny mączki granitowej z marmurową [53].

- **Wytrzymałość na ściskanie**

Analiza wyników wytrzymałości na ściskanie żywic epoksydowych modyfikowanych dodatkami mineralnymi (Rys. 14) nie wskazuje na istnienie jednoznacznej, wspólnej tendencji zmian tej właściwości wraz ze wzrostem zawartości dodatku. W przypadku mączki marmurowej [74] obserwuje się wyraźną tendencję wzrostową wytrzymałości na ściskanie wraz ze zwiększaniem udziału dodatku, przy czym uzyskane wartości mieszczą się w zakresie około 60-100 MPa. Dla mączki szklanej [73] wytrzymałość na ściskanie pozostaje na zbliżonym poziomie, w zakresie około 75-78 MPa, bez widocznego pogorszenia badanej właściwości wraz ze wzrostem zawartości dodatku. Podobny stabilny charakter zmian odnotowano dla drobnoziarnistego odpadu hydrometalurgicznego (Zn) [72], dla którego wartości wytrzymałości na ściskanie mieszczą się w przedziale około 80-95 MPa. Odmienne przebieg zależności zaobserwowano w przypadku mieszaniny mączki granitowej z marmurową [53], gdzie wraz ze wzrostem zawartości dodatków uzyskano wyraźny wzrost wytrzymałości na ściskanie, osiągając wartości rzędu 75-130 MPa.

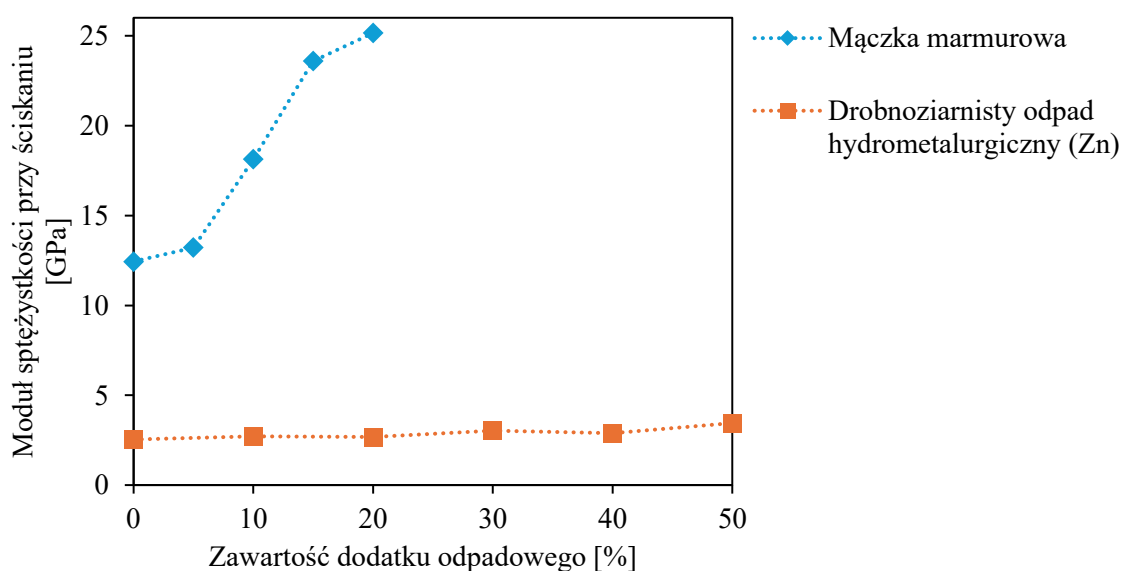
Na podstawie przedstawionych wyników można stwierdzić, że zwiększanie zawartości dodatków mineralnych nie prowadzi do pogorszenia wytrzymałości na ściskanie żywic epoksydowych, jednak ze względu na zróżnicowany charakter obserwowanych zależności nie jest możliwe sformułowanie jednoznacznej, uniwersalnej tendencji zmian tej właściwości.



Rys. 14. Zależność wytrzymałości na ściskanie utwardzonej żywicy epoksydowej od zawartości dodatku mineralnego: mączki marmurowej [74], mączki szklanej [73], drobnoziarnistego odpadu hydrometalurgicznego (Zn) [72] oraz mieszaniny mączki granitowej z marmurową [53].

- **Moduł sprężystości przy ściskaniu**

Analiza wyników modułu sprężystości przy ściskaniu utwardzonych żywic epoksydowych modyfikowanych dodatkami mineralnymi (Rys. 15) wskazuje na tendencję wzrostową tej właściwości wraz ze wzrostem zawartości dodatku, jednak przebieg zmian oraz poziom uzyskiwanych wartości istotnie różnią się pomiędzy badanymi układami. W przypadku drobnoziarnistego odpadu hydrometalurgicznego (Zn) [72] wartości modułu sprężystości pozostają na stosunkowo niskim i stabilnym poziomie, mieszcząc się w zakresie około 2,5-3,5 GPa, bez wyraźnego przyrostu sztywności wraz ze wzrostem zawartości dodatku. Z kolei dla mączki marmurowej [74] obserwuje się wyraźny wzrost modułu sprężystości, z poziomu około 12-13 GPa do około 25 GPa. Jednocześnie znaczne różnice bezwzględnych wartości modułu sprężystości pomiędzy analizowanymi układami wskazują na istotny wpływ właściwości zastosowanych żywic bazowych oraz charakteru dodatku mineralnego.



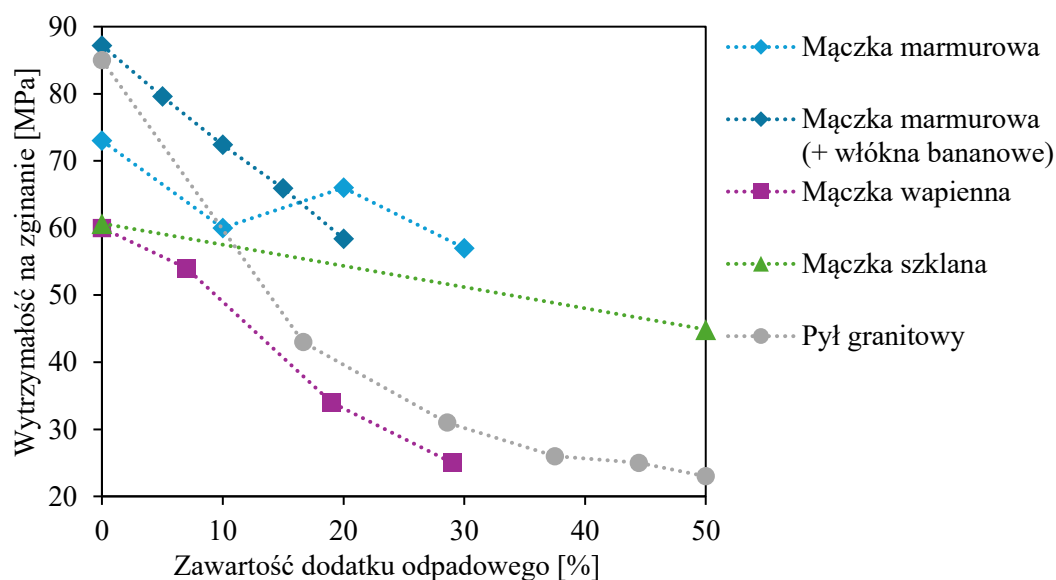
Rys. 15. Zależność modułu sprężystości przy ściskaniu utwardzonej żywicy epoksydowej od zawartości dodatku mineralnego: mączki marmurowej [74] oraz drobnoziarnistego odpadu hydrometalurgicznego (Zn) [72].

- **Wytrzymałość na zginanie**

Analiza wyników wytrzymałości na zginanie utwardzonych żywic epoksydowych modyfikowanych dodatkami mineralnymi (Rys. 16) wskazuje na dominującą tendencję spadkową tej właściwości wraz ze wzrostem zawartości dodatku. Tendencja ta jest obserwowana w przypadku mączki marmurowej [62], mączki marmurowej z dodatkiem włókien bananowych [78], mączki wapiennej [44], mączki szklanej [73] oraz pyłu granitowego [45]. W przypadku układu zawierającego mączkę marmurową i włókna bananowe [78] wartości

przedstawione na wykresie odnoszą się wyłącznie do zawartości mączki marmurowej. W analizowanych pracach wartości wytrzymałości na zginanie obniżają się z poziomu około 60-85 MPa dla żywic niemodyfikowanych do około 25-45 MPa przy wyższych zawartościach dodatków mineralnych.

Z dalszej analizy wyłączono pracę [75] ze względu na zastosowanie żywicy epoksydowej o nietypowo wysokich parametrach wytrzymałościowych, istotnie odbiegających od wartości charakterystycznych dla standardowych powłok epoksydowych. Ponadto pominięto pracę [76], w której rzeczywista zawartość pyłu marmurowego w żywicy pozostawała stała, co uniemożliwiało ocenę wpływu udziału dodatku na badaną właściwość, a także pracę [77], w której obecność włókien szklanych prowadziła do zmiany mechanizmu przenoszenia naprężeń i ograniczała porównywalność wyników z pozostałymi doniesieniami.



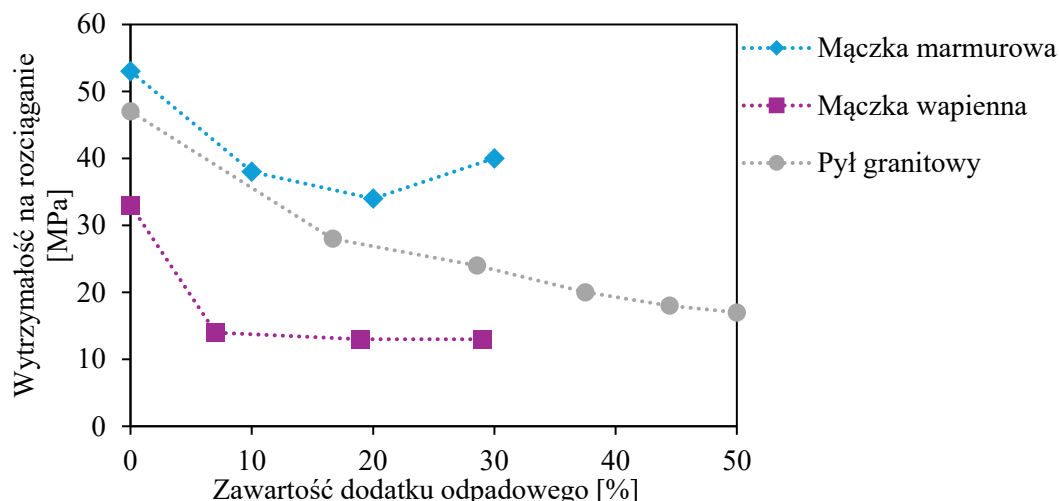
Rys. 16. Zależność wytrzymałości na zginanie utwardzonej żywicy epoksydowej od zawartości dodatku mineralnego: mączki marmurowej [62], mączki marmurowej z dodatkiem włókien bananowych [78], mączki wapiennej [44], mączki szklanej [73] oraz pyłu granitowego [45].

• Wytrzymałość na rozciąganie

Analiza wyników wytrzymałości na rozciąganie utwardzonych żywic epoksydowych modyfikowanych dodatkami mineralnymi (Rys. 17) wskazuje na wyraźną tendencję spadkową tej właściwości wraz ze wzrostem zawartości dodatku. Tendencja ta jest obserwowana w przypadku mączki marmurowej [62], mączki wapiennej [44] oraz pyłu granitowego [45]. W analizowanych pracach wartości wytrzymałości na rozciąganie obniżają się z poziomu około 45-55 MPa dla żywic niemodyfikowanych do około 15-20 MPa przy wysokich zawartościach

additiv mineraln. Ausnahmefall ist die Arbeit [62], in der im letzten Messpunkt ein lokaler Anstieg der Festigkeit, der der allgemeinen fallenden Tendenz widerspricht.

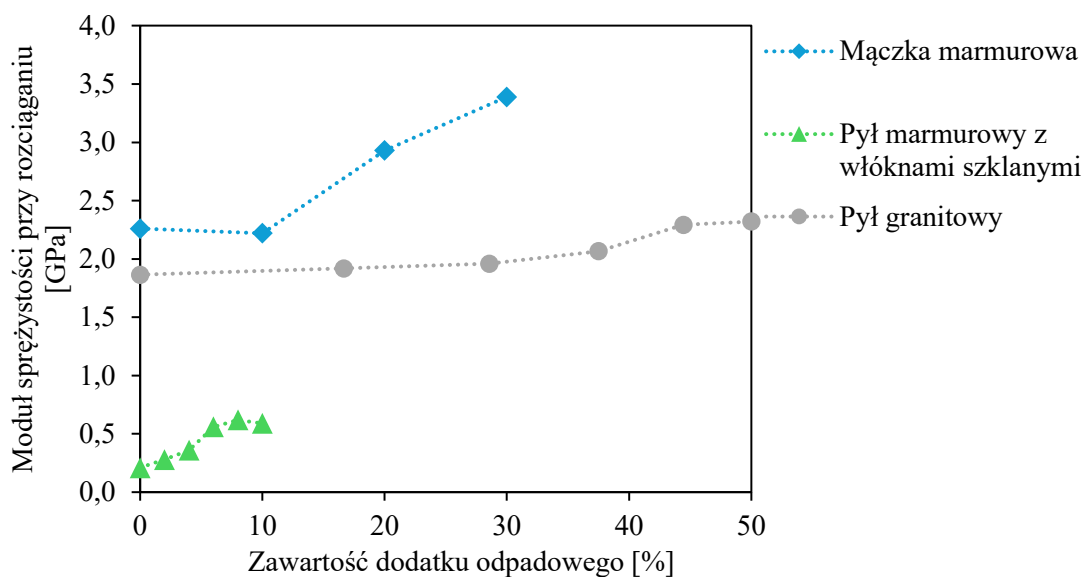
Zur weiteren Analyse wurden die Arbeiten [75], [76] und [77] aus Gründen analogischer Überlegungen in den vorherigen Unterpunkten, die mit der begrenzten Vergleichbarkeit der erhaltenen Ergebnisse zusammenhängen.



Rys. 17. Zależność wytrzymałości na rozciąganie utwardzonej żywicy epoksydowej od zawartości dodatku mineralnego: mączki marmurowej [62], mączki wapiennej [44] oraz pyłu granitowego [45].

• Moduł sprężystości przy rozciąganiu

Analiza wyników modułu sprężystości przy rozciąganiu utwardzonych żywic epoksydowych modyfikowanych dodatkami mineralnymi (Rys. 18) wskazuje na wyraźną tendencję wzrostową tej właściwości wraz ze wzrostem zawartości dodatku. Tendencja ta jest obserwowana zarówno dla mączki marmurowej [62], jak i pyłu granitowego [45], dla których wartości modułu sprężystości zwiększają się odpowiednio z poziomu około 2,2 GPa do około 3,4 GPa oraz z około 1,9 GPa do około 2,3 GPa. Zastosowanie pyłu marmurowego z włóknami szklanymi w pracy [77] również wykazuje tendencję wzrostową modułu sprężystości, jednak uzyskane wartości są wyraźnie niższe, co wskazuje na istotnie mniejszą sztywność zastosowanej żywicy bazowej w porównaniu z pozostałymi badaniami.



Rys. 18. Zależność modułu sprężystości przy rozciąganiu utwardzonej żywicy epoksydowej od zawartości dodatku mineralnego: mączki marmurowej [62], pyłu marmurowego z włóknami szklanymi [77] oraz pyłu granitowego [45].

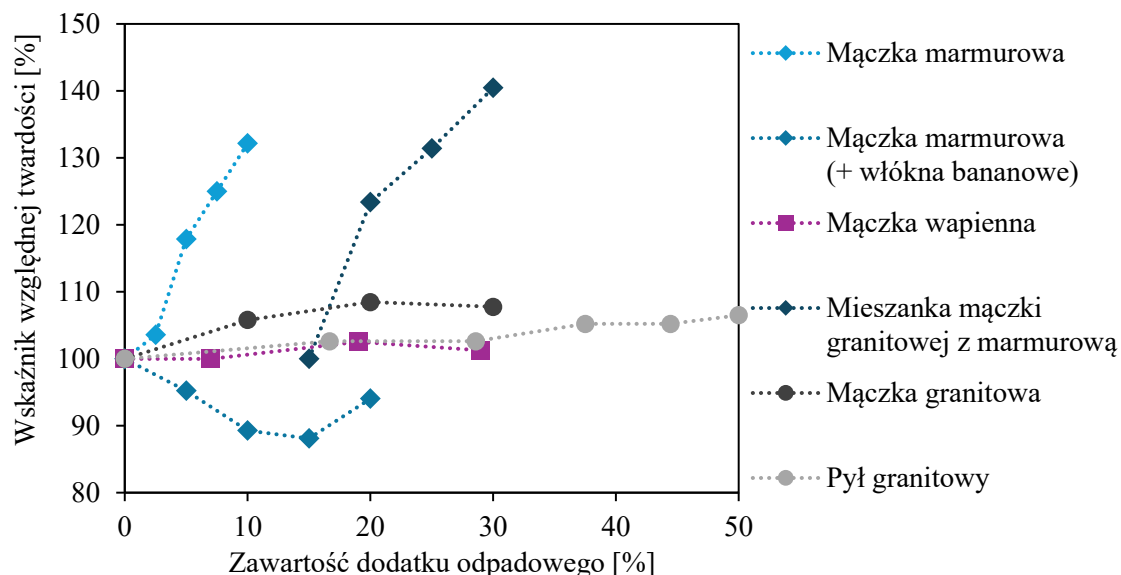
• Twardość

Ze względu na zastosowanie w analizowanych pracach różnych metod pomiaru twardości (Shore'a, Vickersa, Rockwella oraz Brinella), bezpośrednie porównanie wartości liczbowych nie było możliwe. W związku z tym do analizy przyjęto wskaźnik względnej twardości, określający stosunek twardości żywicy epoksydowej modyfikowanej przy danej zawartości dodatku do twardości żywicy niemodyfikowanej, wyrażony w procentach. Takie ujęcie umożliwia porównanie kierunku i skali zmian twardości niezależnie od zastosowanej metody badawczej.

Analiza wyników twardości utwardzonych żywic epoksydowych modyfikowanych dodatkami mineralnymi (Rys. 19) wskazuje, że wpływ dodatków mineralnych na tę właściwość jest zróżnicowany i zależy zarówno od rodzaju dodatku, jak i jego zawartości. W przypadku mączki marmurowej [75] obserwuje się wyraźny wzrost względnej twardości wraz ze wzrostem zawartości dodatku, szczególnie przy wyższych udziałach fazy stałej. Zastosowanie mączki marmurowej z dodatkiem włókien bananowych [78] prowadzi natomiast do obniżenia względnej twardości w porównaniu z próbką referencyjną. Dla mączki wapiennej [44] zmiany twardości mają charakter niewielki i mieszczą się w pobliżu wartości odniesienia. W przypadku mieszaniny mączki granitowej z marmurową [53] uzyskano najwyższe wartości względnej twardości, natomiast dla mączki granitowej [95] oraz pyłu granitowego [45] obserwuje się

stopniowy, umiarkowany wzrost twardości wraz ze wzrostem ich zawartości, przy czym efekt ten jest wyraźniejszy dla mączki granitowej niż dla drobniejszego pyłu.

Z dalszej analizy wyłączono wyniki pracy [77], w której odnotowano znaczną rozbieżność wyników, oraz pracy [73], w której badania przeprowadzono jedynie dla pojedynczej kombinacji składu.



Rys. 19. Zależność względnej twardości utwardzonej żywicy epoksydowej od zawartości dodatku mineralnego: mączki marmurowej [75], mączki marmurowej z dodatkiem włókien bananowych [78], mączki wapiennej [44], mieszanki mączki granitowej z marmurą [53], mączki granitowej [95] oraz pyłu granitowego [45].

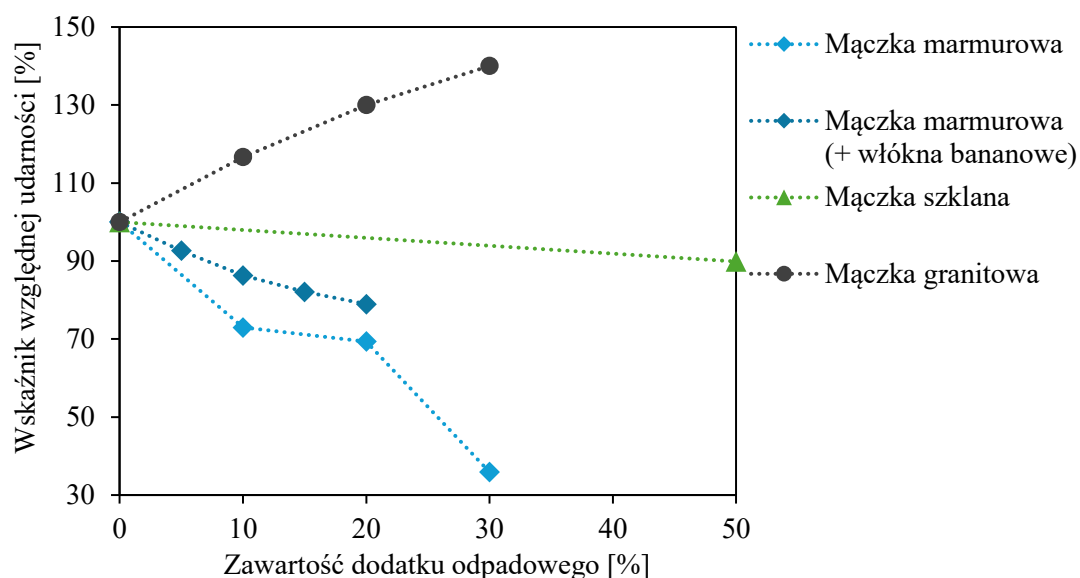
• Udarność (odporność na uderzenie)

Ze względu na zastosowanie w analizowanych pracach różnych metod badania udarowości, w tym metody Izoda oraz Charpy'ego, bezpośrednie porównanie wartości liczbowych nie było możliwe. W związku z tym w analizie przyjęto wskaźnik względnej udarowości, odnoszący uzyskane wyniki do wartości dla żywicy epoksydowej niemodyfikowanej.

Analiza wyników badań udarowości utwardzonych żywic epoksydowych modyfikowanych dodatkami mineralnymi (Rys. 20) wskazuje na przeważającą tendencję spadkową tej właściwości wraz ze wzrostem zawartości dodatku. Tendencja ta jest obserwowana w przypadku mączki marmurowej [62], mączki marmurowej z dodatkiem włókien bananowych [78] oraz mączki szklanej [73]. Odmienny przebieg zależności zaobserwowano natomiast dla mączki granitowej [95], dla której wraz ze wzrostem zawartości dodatku odnotowano wzrost względnej udarowości. Z dalszej analizy wyłączono pracę [75] ze względu na zastosowanie

żywicy epoksydowej o nietypowo wysokich parametrach wytrzymałościowych, co ograniczało porównywalność uzyskanych wyników.

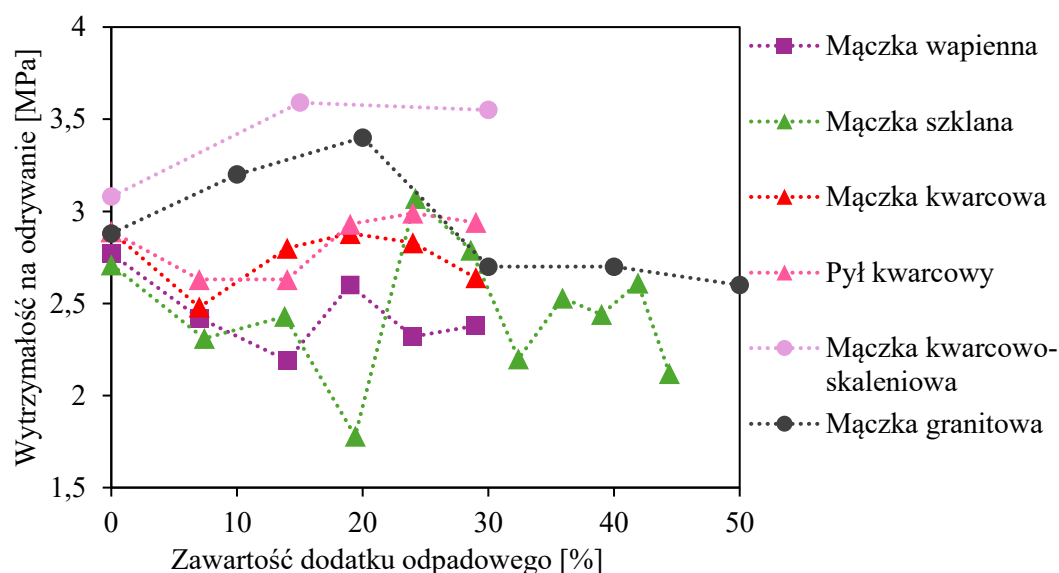
Należy również podkreślić, że w żadnym z analizowanych artykułów nie przeprowadzono badań zgodnie z normą PN-EN ISO 6272-1 [36], której metodyka najlepiej odpowiada aplikacyjnej ocenie odporności na uderzenie powłok epoksydowych.



Rys. 20. Zależność względnej udarności utwardzonej żywicy epoksydowej od zawartości dodatku mineralnego: mączki marmurowej [62], mączki marmurowej z dodatkiem włókien bananowych [78], mączki szklanej [73] oraz mączki granitowej [95].

• Wytrzymałość na odrywanie

Analiza wyników wytrzymałości na odrywanie utwardzonych żywic epoksydowych modyfikowanych dodatkami mineralnymi (Rys. 21) nie wykazuje obniżenia tej właściwości wraz ze wzrostem zawartości dodatku. Dla wszystkich analizowanych dodatków mineralnych, w tym mączek wapiennych [44], [49], mączki szklanej [48], mączki kwarcowej [52], pyłu kwarcowego [47], mączki kwarcowo-skalenkowej [64] oraz mączki granitowej [51], uzyskane wartości wytrzymałości na odrywanie pozostawały powyżej poziomu 1,5 MPa. Oznacza to, że zastosowanie odpadowych dodatków mineralnych nie prowadziło do istotnego pogorszenia wytrzymałości na odrywanie powłok epoksydowych, stanowiącej jedną z kluczowych właściwości oceny ich przydatności w zastosowaniach posadzkowych.



Rys. 21. Zależność wytrzymałości na odrywanie utwardzonej żywicy epoksydowej od zawartości dodatku mineralnego: mączki wapiennej [44], [49], mączki szklanej [48], mączki kwarcowej [52], pyłu kwarcowego [47], mączki kwarcowo-skalenkowej [64] oraz mączki granitowej [51].

3.5. Podsumowanie rozpoznania literaturowego

Przeprowadzone rozpoznanie literaturowe umożliwiło uporządkowanie kluczowych elementów aktualnego stanu wiedzy dotyczącego posadzek epoksydowych. Analiza literatury wskazuje, że modyfikacja składu żywicy, w tym wprowadzanie dodatków, powinna być rozpatrywana w odniesieniu do jej właściwości materiałowych istotnych z punktu widzenia zastosowań posadzkowych. Jednocześnie podkreśla się znaczenie przygotowania podkładu betonowego dla uzyskania wymaganej przyczepności, co uzasadnia uwzględnienie w pracy zagadnień związanych z morfologią podkładu w kontekście wyników badań wytrzymałości na odrywanie.

W tym kontekście przeprowadzony przegląd literatury pozwolił na uporządkowanie kluczowych właściwości żywic epoksydowych w odniesieniu do ich zastosowania w posadzkach. Obejmują one właściwości płynnych żywic epoksydowych związanych z przebiegiem aplikacji oraz formowaniem warunków przyczepności i struktury powłoki po utwardzeniu, a także właściwości utwardzonych żywic epoksydowych, decydujących o zachowaniu mechanicznym i trwałości powłoki. Równocześnie omówiono metody badawcze oraz odniesienia normowe stosowane do oceny tych właściwości. Przedstawione zestawienie metod stanowiło podstawę do doboru metod badawczych przyjętych w części eksperymentalnej pracy oraz do interpretacji uzyskanych wyników.

Rozpatrując możliwość modyfikacji żywic epoksydowych, istotnym zagadnieniem poruszonym w literaturze jest problematyka odpadów mineralnych, stanowiących znaczącą część strumienia odpadów w Unii Europejskiej, zwłaszcza w krajach o rozwiniętej działalności górniczej i wydobywczej. Szczególne znaczenie środowiskowe i zdrowotne przypisywane jest frakcjom drobnoziarnistym, które mogą być łatwo unoszone przez wiatr i powodować zapylenie otoczenia. W tej grupie znajdują się drobne frakcje powstające podczas wydobycia i obróbki granitu, które ze względu na swoje właściwości fizykochemiczne mogą być rozpatrywane jako potencjalny dodatek do żywic epoksydowych.

Przeprowadzona analiza literatury dotycząca żywic epoksydowych modyfikowanych dodatkami mineralnymi pozwoliła na identyfikację obszarów intensywnie badanych, jak również zagadnień pozostających wciąż niedostatecznie rozpoznanych, szczególnie w odniesieniu do zastosowań posadzkowych. Pomimo stosunkowo szerokiego zakresu publikacji poświęconych modyfikacji żywic epoksydowych, dostępne dane mają często charakter fragmentaryczny i rzadko odnoszą się bezpośrednio do warunków aplikacyjnych i eksploatacyjnych posadzek epoksydowych. W szczególności zauważalny jest niedobór badań ukierunkowanych na właściwości płynnych żywic epoksydowych, takie jak gęstość, lepkość kinematyczna i dynamiczna oraz kąt zwilżania. Nawet w przypadku właściwości częściej analizowanych, liczba badań dotyczących dodatków mineralnych, a w szczególności mączek granitowych, pozostaje ograniczona, a uzyskane wyniki nie pozwalają na jednoznaczną ocenę wpływu rodzaju i zawartości dodatku na właściwości materiałowe żywicy.

Brak kompleksowych opracowań dotyczących żywic epoksydowych w kontekście posadzek został dodatkowo zidentyfikowany w ramach formalnego badania stanu techniki przeprowadzonego na etapie przygotowania projektu badawczego LIDER pt. „*Wykorzystanie odpadowej mączki granitowej do produkcji wybranych wyrobów budowlanych*”. Badanie to, obejmujące również analizę patentową, nie wykazało rozwiązań odnoszących się do składu posadzek epoksydowych modyfikowanych dodatkiem mączki granitowej. Zidentyfikowane braki w literaturze oraz w dostępnych rozwiązaniach technicznych zostały wskazane przy ocenie nowości projektu badawczego i potwierdziły zasadność podjęcia badań ukierunkowanych na modyfikację żywic epoksydowych mączkami mineralnymi. Jednocześnie zwrócono uwagę na kontekst aplikacyjny, obejmujący m.in. potrzebę poszukiwania rozwiązań materiałowych umożliwiających ograniczenie zużycia żywicy epoksydowej, co stanowi uzupełniające tło dla niniejszej rozprawy.

Zidentyfikowane luki badawcze wskazują na potrzebę spójnych i systematycznych badań ukierunkowanych bezpośrednio na posadzki epoksydowe, uwzględniających zarówno właściwości płynnych, jak i utwardzonych żywic epoksydowych. W celu syntetycznego podsumowania przeglądu literaturowego przeprowadzonego w niniejszym rozdziale zestawiono zakres dotychczasowych badań dotyczących modyfikacji żywic epoksydowych odpadowymi dodatkami w odniesieniu do kluczowych właściwości materiałowych. Analizę zidentyfikowanych luk badawczych, bezpośrednio związanych z tematyką rozprawy doktorskiej, przedstawiono w Tabeli 12.

Tabela 12. Podsumowanie przeglądu literaturowego dotyczącego modyfikacji żywic epoksydowych odpadowymi dodatkami.

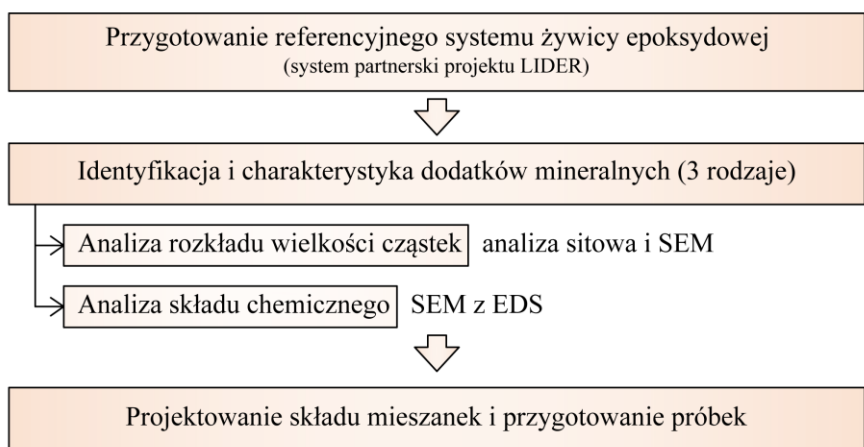
Badana właściwość	Żywica epoksydowa modyfikowana odpadowymi dodatkami		
	organicznymi i mineralnymi	mineralnymi	granitowymi
Właściwości płynnych żywic epoksydowych			
Gęstość	-	-	-
Lepkość	-	-	-
Kąt zwilżania	+/-	-	-
Właściwości fizyczne utwardzonych żywic epoksydowych			
Gęstość objętościowa	+	+	-
Właściwości mechaniczne utwardzonych żywic epoksydowych			
Wytrzymałość na ściskanie	+	+/-	-
Moduł sprężystości przy ściskaniu	+/-	+/-	-
Wytrzymałość na zginanie	+	+	-
Wytrzymałość na rozciąganie	+	+	-
Moduł sprężystości przy rozciąganiu	+	+/-	-
Twardość	+	+	+/-
Udarność (odporność na uderzenie)	+	+	-
Wytrzymałość na odrywanie	+	+	-
Pozostałe właściwości			
Charakterystyka mikrostrukturalna	+	+	+/-
Właściwości termiczne	+	+/-	-
Właściwości tribologiczne	+	+/-	-
Legenda: „-” jeżeli właściwość nierozpoznana w literaturze lub opisana jedynie incydentalnie; „+/-” jeżeli właściwość rozpoznana częściowo, analizowana w ograniczonym zakresie, bez jednoznacznych wniosków; „+” jeżeli właściwość szeroko opisana i analizowana w literaturze.			

4. Materiały i metodyka badań

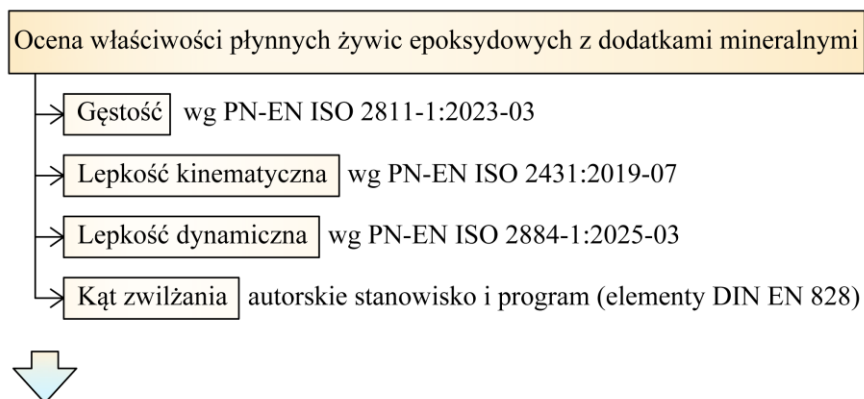
4.1. Metodyka badań własnych

Metodyka badań własnych została opracowana w układzie pięciu faz postępowania eksperymentalnego (Rys. 22a-b). Każda z nich stanowi logiczne ogniwo w procesie oceny wpływu dodatków mineralnych na właściwości posadzek epoksydowych, obejmując kolejne etapy od przygotowania i charakterystyki materiałów, przez analizę ich właściwości fizykochemicznych, aż do opracowania i oceny właściwości gotowych posadzek.

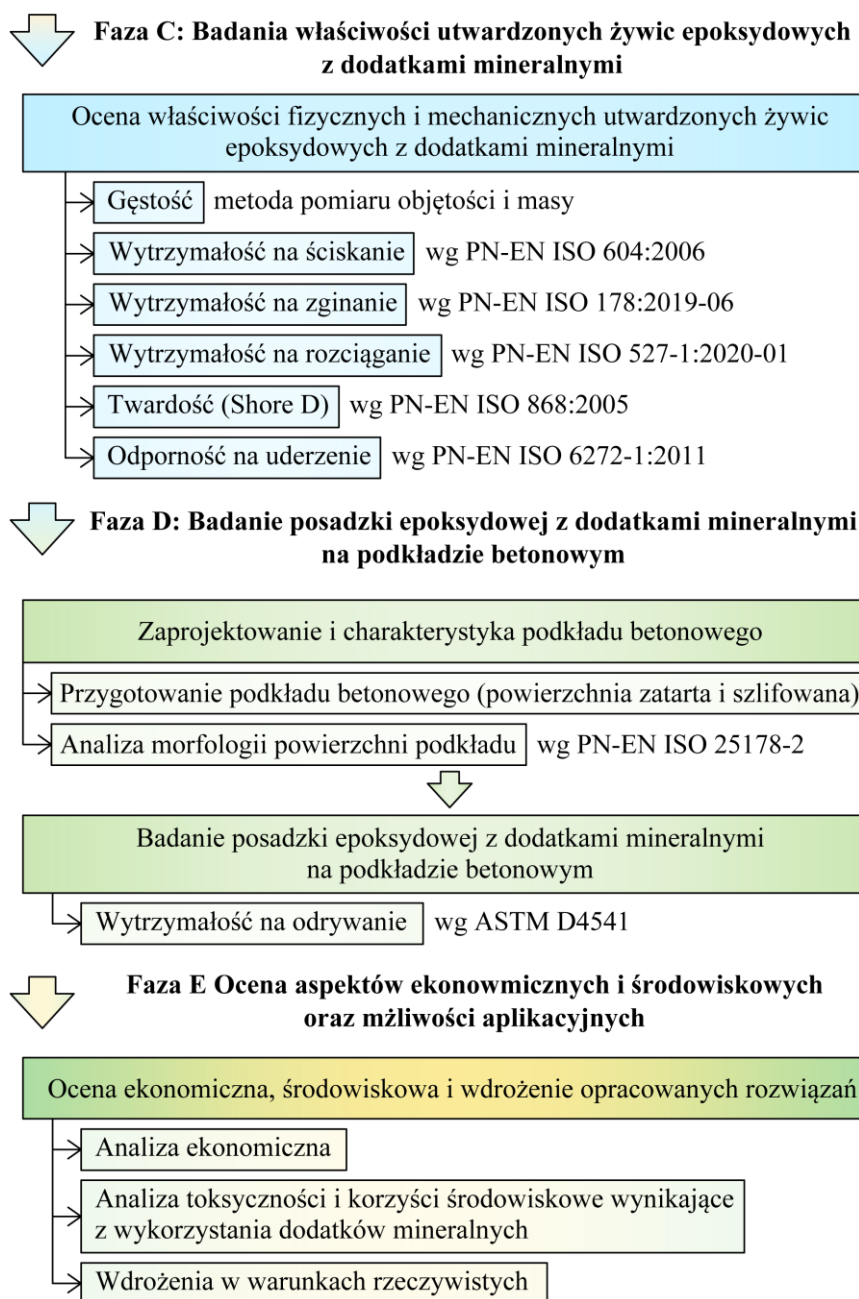
Faza A: Charakterystyka i przygotowanie materiałów wyjściowych



Faza B: Badania właściwości płynnych żywic epoksydowych z dodatkami mineralnymi



Rys. 22a. Ogólny schemat metodyki badań własnych - Faza A i Faza B.



Rys. 22b. Ogólny schemat metodyki badań własnych - Faza C, Faza D i Faza E.

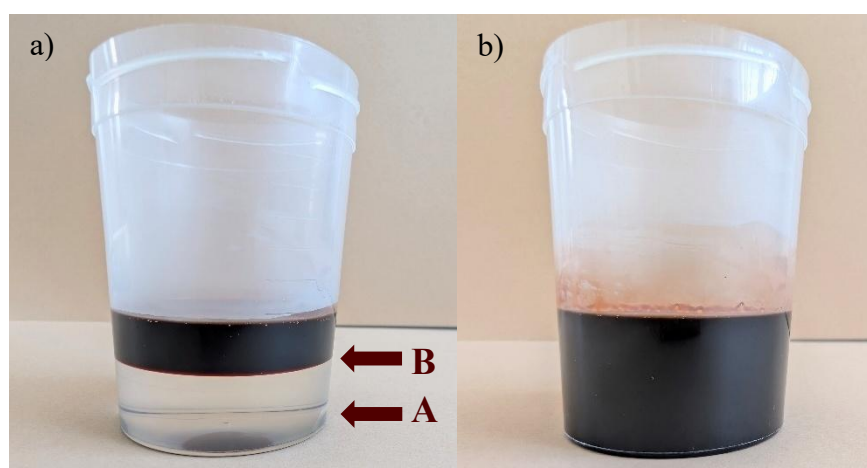
4.2. Materiały stosowane w badaniach

4.2.1. Żywica epoksydowa i utwardzacz

W badaniach wykorzystano komercyjną żywicę epoksydową przeznaczoną do wykonywania posadzek przemysłowych, składającą się z dwóch składników: żywicy epoksydowej na bazie bisfenolu A i F (składnik A) oraz utwardzacza typu fenalkamina (składnik B) (Rys. 23) o zawartości lotnych związków organicznych (LZO) wynoszącej 44,57 g/l. Parametr ten ma znaczenie z punktu widzenia bezpieczeństwa pracy oraz wymagań

środowiskowych dotyczących emisji substancji lotnych, a jego wartość pozostaje znacznie poniżej limitu 500 g/l określonego w Rozporządzeniu Ministra Rozwoju z 8 sierpnia 2016 r. (Dz.U. 2016 poz. 1353) [99] dla dwuskładnikowych powłok podłogowych. Żywica ta charakteryzuje się dobrą przyczepnością do podkładów mineralnych i wysoką odpornością mechaniczną po utwardzeniu.

Składnik A stanowi mieszaninę żywic epoksydowych o średniej masie cząsteczkowej <700 , będących produktami reakcji bisfenolu A i bisfenolu F z epichlorohydryną, modyfikowanych dodatkiem żywicy alifatycznej [(C₁₂₋₁₄-alkiloksy)metylo]oksiran. Utwardzacz (składnik B) stanowi aminowy środek sieciujący z grupy fenalkamin. Cechuje się zdolnością do utwardzania żywic w niskich temperaturach (powyżej 0°C), przy czym proces sieciowania nie ulega przerwaniu nawet poniżej 0°C, a jedynie ulega spowolnieniu, co umożliwia aplikowanie powłoki w szerokim zakresie temperatur. Mieszanie składników prowadzono w stosunku wagowym 100:50 (żywica : utwardzacz), zgodnie z zaleceniami producenta.



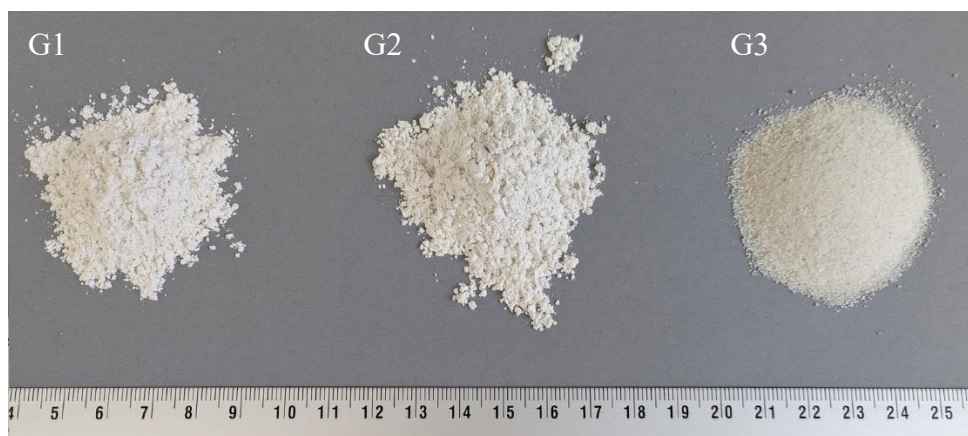
Rys. 23. Składniki powłoki epoksydowej (A - żywica epoksydowa, B - utwardzacz) w proporcji wagowej 100:50, a) przed wymieszaniem, b) po wymieszanii.

Zastosowaną żywicę epoksydową wykorzystano do przygotowania warstwy zasadniczej posadzki (Rys. 54), którą poddano modyfikacji dodatkami mineralnymi. W badaniach dotyczących przyczepności do podkładu betonowego zastosowano również warstwę szepną oraz warstwę zamykającą, zgodnie z technologią wykonywania posadzek przemysłowych, jednak bez modyfikacji ich składu.

4.2.2. Mineralne dodatki

Aby zbadać potencjalne zastosowanie odpadowych mączek mineralnych pochodzących z wydobycia i przeróbki skał granitowych jako dodatków do powłok epoksydowych, do badań wyselekcjonowano trzy komercyjnie dostępne mączki mineralne uzyskane z przeróbki złóż granitowych zlokalizowanych na Dolnym Śląsku. Ich skład chemiczny oraz wielkości cząstek odpowiadają materiałom, które mogą powstawać jako produkty uboczne procesów przeróbki surowców skalnych.

Wyselekcjonowane dodatki mineralne różniły się uziarnieniem, dwa drobniejsze (oznaczone jako G1 i G2) miały charakter drobnoziarnisty, natomiast trzeci (G3) był materiałem o większych ziarnach, zbliżonych do granulacji drobnego piasku (Rys. 24). Dobór tych trzech typów dodatków miał charakter celowy i umożliwiał przeanalizowanie wpływu zróżnicowanej wielkości cząstek dodatków mineralnych na właściwości posadzek epoksydowych. Drobniejsze dodatki (G1 i G2) wykorzystano w celu odwzorowania zachowania układu zawierającego mikrowypełniacze, natomiast dodatek G3 o większych cząstkach wybrano, ze względu na fakt, że posadzkach epoksydowych jako wypełniacze często stosuje się piaski kwarcowe.



Rys. 24. Wygląd dodatków mineralnych zastosowanych w badaniach: G1 i G2 - drobniejsze frakcje, G3 - dodatek o większych cząstkach.

a. Analiza rozkładu wielkości cząstek

W celu określenia rozkładu wielkości cząstek zastosowanych dodatków mineralnych wykonano analizę sitową oraz analizę mikroskopową przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM). Przed rozpoczęciem badań wszystkie próbki poddano suszeniu w temperaturze 105°C przez 24 h w celu usunięcia wilgoci powierzchniowej i zapewnienia powtarzalności wyników. Analizę sitową przeprowadzono dla wszystkich trzech typów

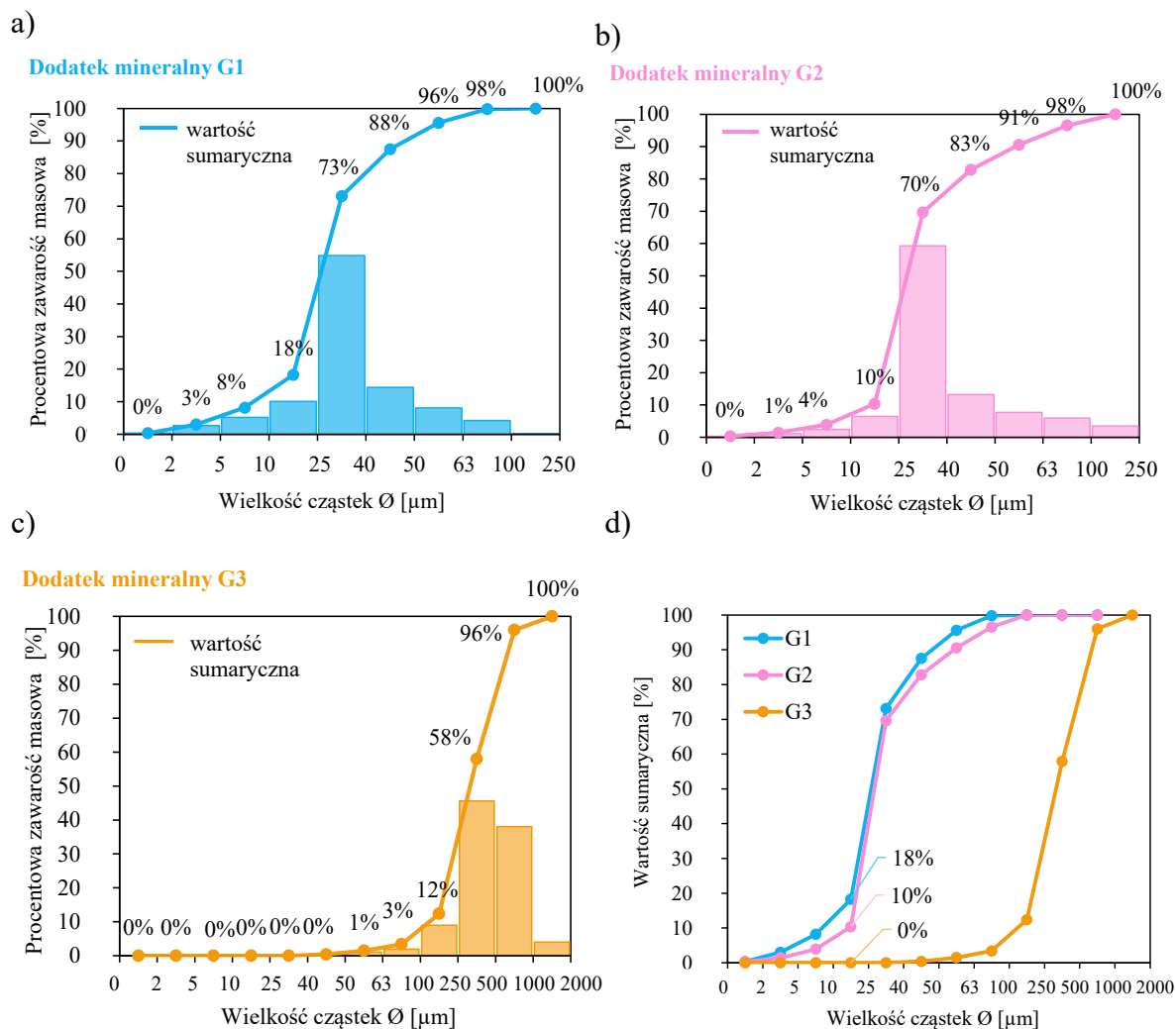
dodatków (G1, G2 i G3), stosując zestaw ośmiu sit o wymiarach oczek: 2,0; 1,0; 0,5; 0,25; 0,1; 0,05; 0,04 oraz 0,025 mm (Rys. 25). Próbki przesiewano w warunkach laboratoryjnych, a następnie określano masę pozostałości na poszczególnych sitach. W celu dokładniejszego określenia rozkładu wielkości cząstek dla najdrobniejszych dodatków (G1 i G2) wykonano obserwacje przy użyciu SEM (model JEOL JSM-6610A by JEOL Ltd.). Analizę przeprowadzono dla cząstek o rozmiarach poniżej 0,025 mm. Uzyskane dane posłużyły do opracowania rozkładu uziarnienia i wyznaczenia udziału procentowego poszczególnych frakcji.



Rys. 25. Stanowisko badawcze do analizy sitowej dodatków mineralnych z zestawem sit.

Rozkłady wielkości cząstek dla trzech zastosowanych dodatków mineralnych (G1, G2, G3) przedstawiono na Rys. 26. Dla każdego z nich określono procentową zawartość masową poszczególnych frakcji oraz przebieg krzywej kumulacyjnej. Dodatki mineralne G1 i G2 (Rys. 26a-b) wykazują rozkłady charakterystyczne dla drobnodziarnistych mączek mineralnych, w których dominują cząstki o średnicy od 25 do 40 μm . Dodatek mineralny G2 (Rys. 26b) charakteryzuje się zbliżonym, lecz nieco większym uziarnieniem w porównaniu do G1. Natomiast dodatek mineralny G3 (Rys. 26c) stanowi materiał o znacznie większej frakcji, w którym udział cząstek poniżej 63 μm jest znikomy, a główny zakres uziarnienia mieści się pomiędzy 250 a 1000 μm .

Różnice w rozkładach uziarnienia potwierdzają, że G1 i G2 stanowią drobne mikrowypełniacze o charakterze pyłowym, natomiast G3 odpowiada materiałowi o granulacji typowej dla drobnych piasków kwarcowych. Tak zróżnicowany charakter dodatków umożliwia przeanalizowanie wpływu wielkości cząstek na właściwości reologiczne oraz mechaniczne żywic epoksydowych w dalszej części pracy.



Rys. 26. Rozkłady wielkości cząstek dodatków mineralnych: a) G1, b) G2, c) G3, d) porównanie rozkładów dla dodatków G1-G3.

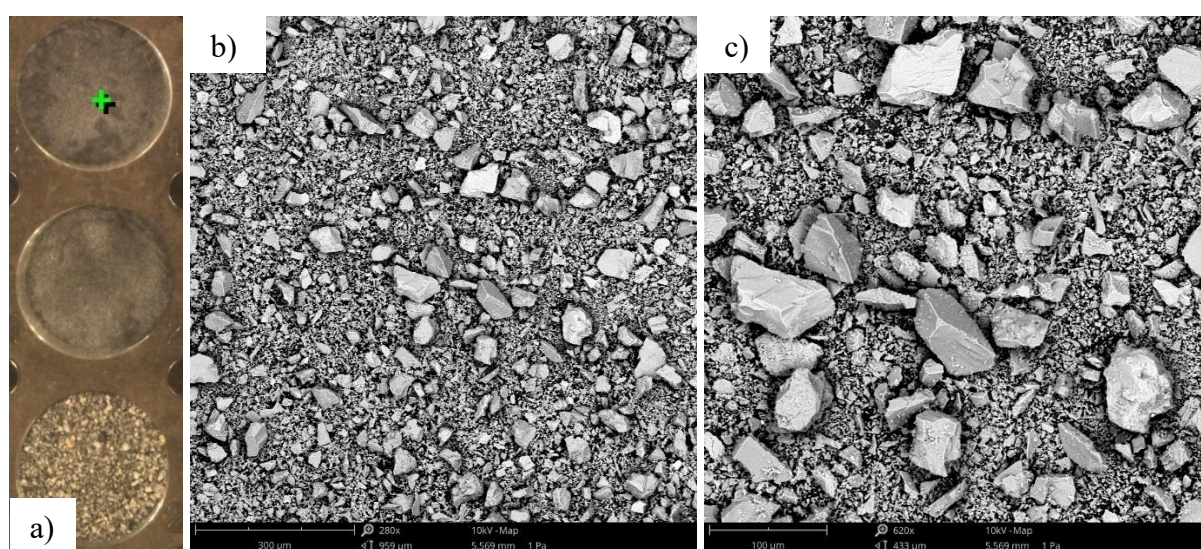
b. Analiza składu chemicznego

Dla wszystkich badanych dodatków mineralnych wykonano analizę składu chemicznego. Materiał proszkowy przygotowano do obserwacji SEM poprzez naniesienie niewielkiej ilości proszku na krążki węglowe pokryte taśmą dwustronnie klejącą, co umożliwiło zarówno unieruchomienie cząstek, jak i stabilne zamocowanie próbki do stolika mikroskopowego. Proszek równomiernie rozsypano na powierzchni taśmy, następnie strząśnięto jego nadmiar i usunięto luźne cząstki przy użyciu sprężonego powietrza. Tak przygotowana próbka zapewniała stabilną i nieruchomą powierzchnię do obserwacji. Dzięki pracy w warunkach niskiej próżni nie było konieczne napylenie materiału warstwą przewodzącą.

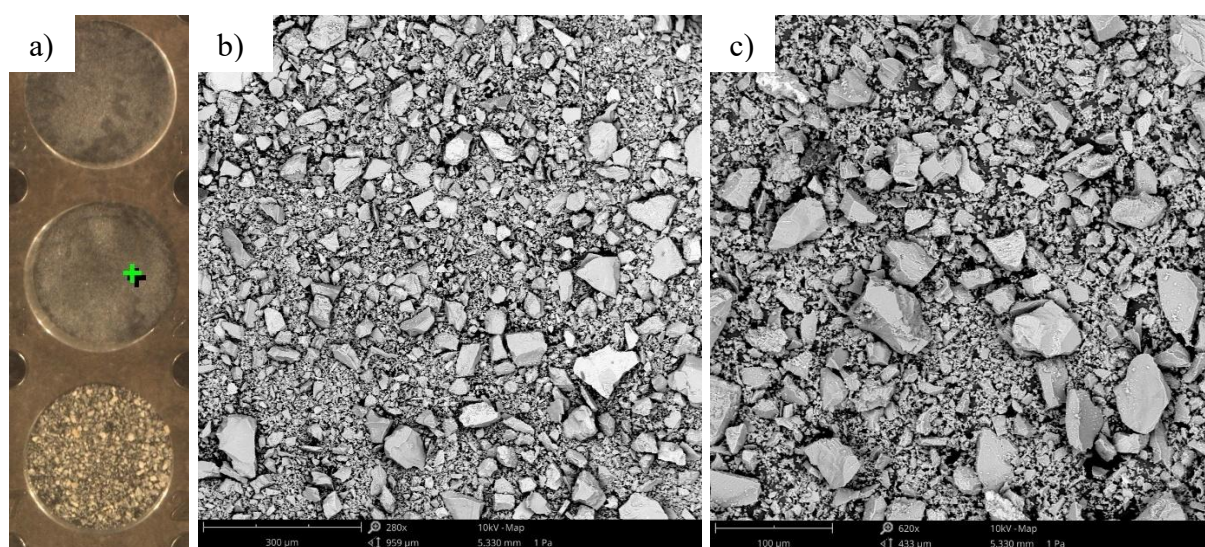
Obrazowanie wykonano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego Phenom XL (Thermo Fisher Scientific Phenom-World BV). Analizy przeprowadzono z wykorzystaniem detektora elektronów wstecznie rozproszonych (BSE), który umożliwił uzyskanie kontrastu

zależnego od składu materiałowego badanych proszków. Ustawienia pracy mikroskopu obejmowały napięcie przyspieszające 10 kV oraz ciśnienie robocze 1 Pa. W celu jakościowej oceny składu chemicznego wykonano również analizy EDS, obejmujące zarówno mapowanie rozkładu pierwiastków, jak i punktowe pomiary składu dla wybranych cząstek. Na tej podstawie określono skład pierwiastkowy badanych dodatków mineralnych, zidentyfikowano główne tlenki tworzące ich strukturę oraz oszacowano ich względne udziały procentowe.

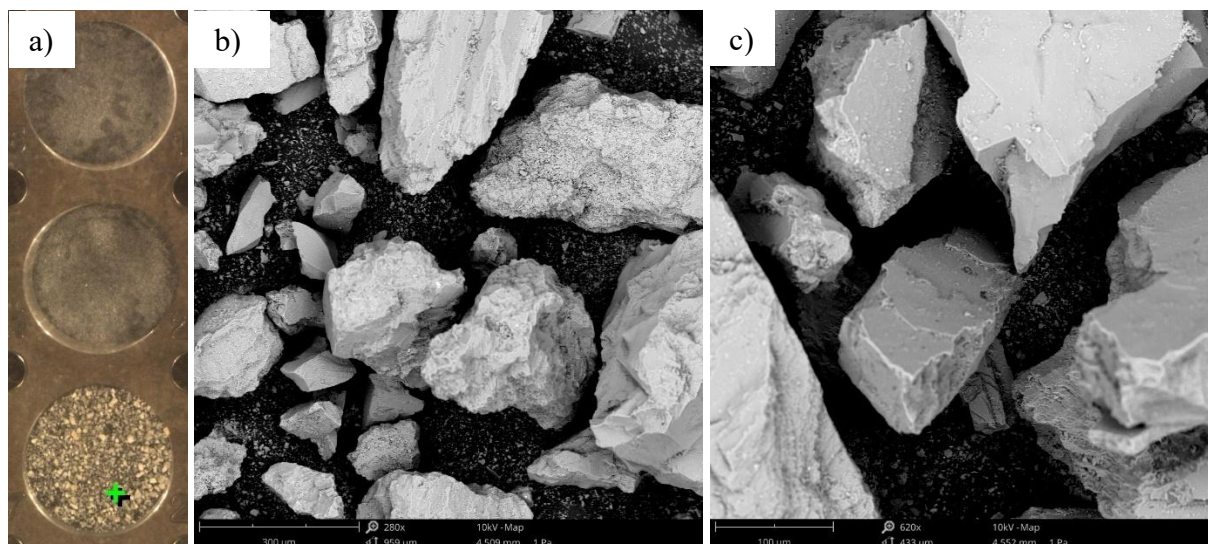
Dla każdego dodatku mineralnego wykonano dokumentację obejmującą widok próbki wraz z zaznaczonym punktem pomiarowym oraz obrazy mikrostruktury uzyskane w powiększeniach 280x i 620x. Przykładowe zdjęcia przedstawiono na Rys. 27 - Rys. 29.



Rys. 27. Dokumentacja obrazowa dodatku mineralnego G1: a) widok próbki poddanej analizie SEM-EDS, b) obraz SEM w powiększeniu 280x, c) obraz SEM w powiększeniu 620x.



Rys. 28. Dokumentacja obrazowa dodatku mineralnego G2: a) widok próbki poddanej analizie SEM-EDS, b) obraz SEM w powiększeniu 280x, c) obraz SEM w powiększeniu 620x.



Rys. 29. Dokumentacja obrazowa dodatku mineralnego G3: a) widok próbki poddanej analizie SEM-EDS, b) obraz SEM w powiększeniu 280x, c) obraz SEM w powiększeniu 620x.

W celu porównania wyników analizy własnej, zestawiono średnie wartości zawartości głównych tlenków oznaczone metodą SEM-EDS (mapowanie składu dla dwóch powiększeń) z danymi deklarowanymi przez producenta. Tabela 13 przedstawia porównanie składu chemicznego dla trzech analizowanych dodatków mineralnych (G1, G2 i G3).

Tabela 13. Porównanie składu chemicznego dodatków mineralnych (G1, G2, G3): wyniki analizy SEM-EDS (średnie wartości z mapowania składu) oraz dane deklarowane przez producenta.

Tlenek	G1 analiza własna [%]	G1 dane producenta [%]	G2 analiza własna [%]	G2 dane producenta [%]	G3 analiza własna [%]	G3 dane producenta [%]
SiO ₂	64,0	74,0-78,0	64,9	74,0-78,0	68,5	74,0-78,0
Al ₂ O ₃	18,6	12,5-14,0	17,0	12,5-14,0	18,2	12,5-15,0
Na ₂ O	6,3	*	7,3	*	10,7	*
K ₂ O	5,0	*	4,0	*	<1,0	*
Na ₂ O + K ₂ O	11,3	7,5-8,5	11,3	min. 7,5	11,7	min. 7,5
Fe ₂ O ₂	-	0,2-0,4	-	0,2-0,5	-	0,25 ± 0,03
TiO ₂	-	≤0,05	-	≤0,05	-	≤0,05
CaO	-	≤0,50	-	≤0,50	-	≤0,50
MgO	-	≤0,50	-	≤0,50	-	≤0,50

* W danych producenta alkaliczne tlenki podano łącznie jako Na₂O + K₂O.

Analiza SEM-EDS wykazała, że wszystkie trzy dodatki mineralne charakteryzują się składem typowym dla materiałów skaleniowo-kwarcowych o charakterze granitowym. W każdym z przypadków dominującym składnikiem był ditlenek krzemu (SiO₂) o zawartości od 64,0 % do 68,5 %. Drugim głównym tlenkiem był tlenek glinu (Al₂O₃), którego udział wynosił od 17,0 % do 18,6 %. W dodatkach oznaczono również obecność alkalicznych tlenków sodu i potasu (Na₂O oraz K₂O), przy czym suma tych składników mieściła się w przedziale 11-

12 %. Pozostałe tlenki, takie jak Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO i MgO , występują w ilościach śladowych, które w analizie EDS nie zostały jednoznacznie zarejestrowane. Z tego względu suma oznaczonych udziałów nie osiąga 100 %, co jest typowe dla ilościowych wyników SEM-EDS obejmujących jedynie główne składniki mineralne i pomijających frakcje poniżej progu czułości detektora.

Zestawienie wyników analizy własnej z danymi producenta wskazuje na bardzo dobrą zgodność jakościową obu metod. Producent deklaruje dla wszystkich trzech dodatków dominację SiO_2 (74-78 %) oraz obecność Al_2O_3 na poziomie 12,5-15 %, a także alkalicznych tlenków $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ na poziomie co najmniej 7,5 %. Różnice ilościowe pomiędzy analizą EDS a wartościami katalogowymi wynikają z odmiennego charakteru obu metod.

Analiza SEM-EDS obejmuje mikroobszary pojedynczych ziaren i wykazuje lokalne różnice mineralogiczne, które mogą podwyższać udziały poszczególnych tlenków (np. Al_2O_3 i alkaliów) w zależności od trafienia w ziarno skalenia lub kwarcu. Natomiast dane producenta odnoszą się do oznaczeń chemicznych wykonanych na próbce uśrednionej dla większej partii materiału, podczas gdy analiza SEM-EDS w niniejszej pracy została przeprowadzona na materiale pobranym z jednej konkretnej partii, co naturalnie sprzyja występowaniu drobnych różnic ilościowych. Ogólnie porównanie wskazuje jednak, że skład badanych dodatków jest zgodny z charakterystyką mineralną skał granitowych.

4.3. Projektowanie składu mieszanek i przygotowanie próbek

W celu określenia wpływu rodzaju i ilości dodatku mineralnego na właściwości posadzek epoksydowych zaprojektowano układ mieszanek obejmujący trzy typy dodatków (G1, G2, G3) oraz pięć poziomów ich zawartości wagowej. Oznaczenia serii próbek przedstawiono w Tabeli 14. W skład mieszanki referencyjnej (REF) wchodziły żywica epoksydowa i utwardzacz bez dodatku mineralnego.

Dla każdej serii zachowano stały stosunek żywicy epoksydowej (składnik A) do utwardzacza (składnik B), wynoszący $A:B = 100:50$, natomiast ilość dodatku mineralnego (G) zmieniano w taki sposób, aby jego udział w mieszaninie nie przekraczał 30 % masy całkowitej. Wartości udziału poszczególnych składników przedstawiono w Tabeli 14.

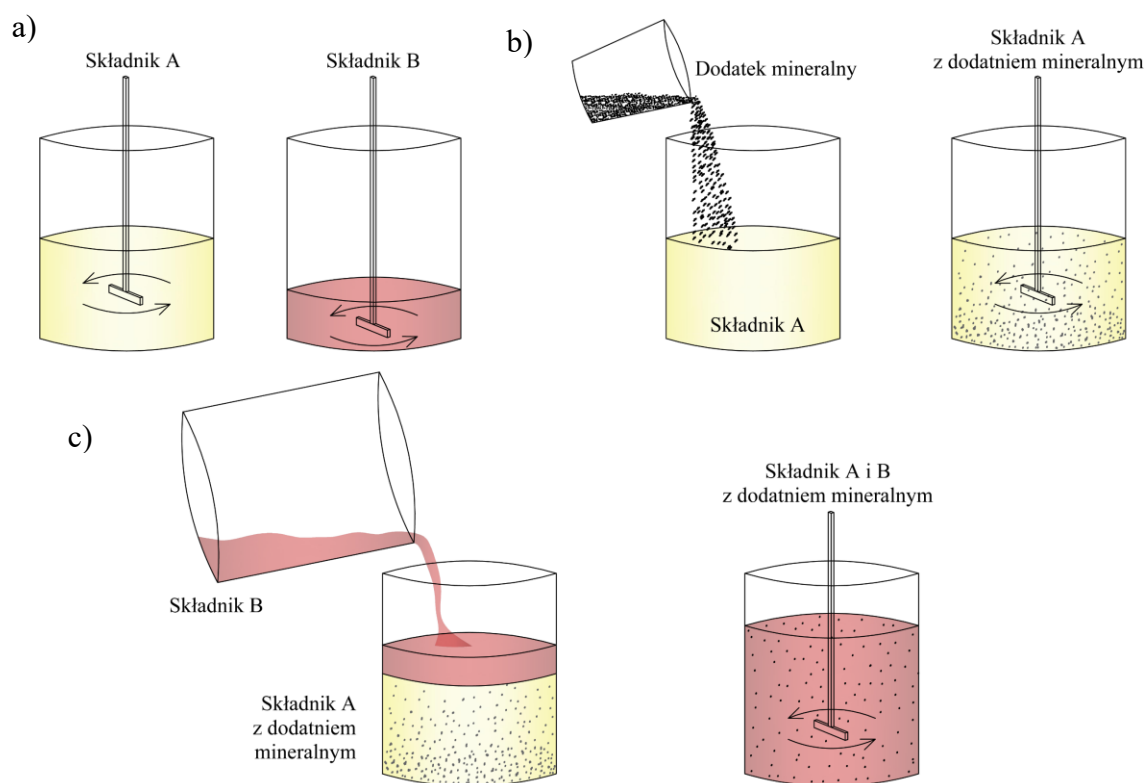
Tabela 14. Skład mieszanek posadzek epoksydowych (proporcje wagowe i udział procentowy składników).

Seria	A:B:G (stosunek wagowy)	Żywica epoksydowa [%]	Utwardzacz [%]	Dodatek mineralny [%]
REF	100:50:0	66,7	33,3	0,0
G1-12	100:50:12	61,7	30,9	7,4
G1-24	100:50:24	57,5	28,7	13,8
G1-36	100:50:36	53,8	26,9	19,4
G1-48	100:50:48	50,5	25,3	24,2
G1-60	100:50:60	47,6	23,8	28,6
G2-12	100:50:12	61,7	30,9	7,4
G2-24	100:50:24	57,5	28,7	13,8
G2-36	100:50:36	53,8	26,9	19,4
G2-48	100:50:48	50,5	25,3	24,2
G2-60	100:50:60	47,6	23,8	28,6
G3-12	100:50:12	61,7	30,9	7,4
G3-24	100:50:24	57,5	28,7	13,8
G3-36	100:50:36	53,8	26,9	19,4
G3-48	100:50:48	50,5	25,3	24,2
G3-60	100:50:60	47,6	23,8	28,6

Zaprojektowane proporcje wagowe (A:B:G = 100:50:0-60) przyjęto z uwzględnieniem zarówno aspektów praktycznych, jak i wyników badań wstępnych. W powłokach epoksydowych stosowanych w budownictwie relacja między żywicą a utwardzaczem jest określana masowo, co wynika ze sposobu ich dystrybucji i stosowania. Komponenty są dostarczane jako dwa oddzielne składniki o ściśle określonym stosunku wagowym, przeznaczone do wymieszania bezpośrednio przed aplikacją. Przyjęcie układu opartego na proporcjach wagowych pozwalało więc zachować zgodność z rzeczywistą technologią wykonywania posadzek epoksydowych oraz umożliwiało łatwe przeliczenie ilości składników podczas przygotowania mieszanek.

Zastosowane przyrosty wagowe dodatków mineralnych dobrano empirycznie, w oparciu o wcześniejsze obserwacje własne oraz badania wstępne z dodatkami mineralnymi [48], które wskazały, że zawartość droбноziarnistego dodatku mineralnego przekraczająca około 30 % masy całkowitej mieszaniny prowadzi do utraty zdolności samopoziomowania powłoki epoksydowej. Zdolność powłoki do samopoziomowania ma kluczowe znaczenie zarówno z punktu widzenia estetyki wykonania, jak i właściwości użytkowych, ponieważ decyduje o uzyskaniu gładkiej i jednorodnej powierzchni posadzki. W niniejszych badaniach maksymalną ilość dodatku mineralnego ograniczono do poziomu nieprzekraczającego tej wartości, aby zachować właściwości aplikacyjne i potencjał komercjalizacji opracowanego rozwiązania.

Dodatki mineralne przed wprowadzeniem do żywicy zostały wysuszone w temperaturze 105°C w celu usunięcia wilgoci. Proces przygotowania mieszanek prowadzono w kilku etapach. W pierwszym etapie osobno wymieszano składniki powłoki (żywicę - składnik A i utwardzacz - składnik B). Następnie do składnika A dodawano odpowiednią ilość dodatku mineralnego i mieszano całość do uzyskania jednorodnej konsystencji i równomiernego zabarwienia. Bezpośrednio przed badaniem (dla płynnych żywic) lub przed aplikacją do formy bądź na podkład (dla próbek utwardzonych) do mieszaniny wprowadzano składnik B. Proces mieszania prowadzono przez około 3 minuty do uzyskania jednorodnej barwy i konsystencji, wolnej od grudek i różnokolorowych smug (Rys. 30). Po połączeniu składników proces utwardzania przebiega nieodwracalnie, dlatego mieszaninę przygotowywano bezpośrednio przed użyciem, w ilości możliwej do wykorzystania w ciągu około 15-20 minut.



Rys. 30. Etapy przygotowania mieszaniny epoksydowej: a) wymieszanie składników A i B osobno, b) dodanie i wymieszanie dodatku mineralnego G ze składnikiem A, c) połączenie składników A+G z utwardzaczem B i końcowe mieszanie do uzyskania jednorodnej konsystencji.

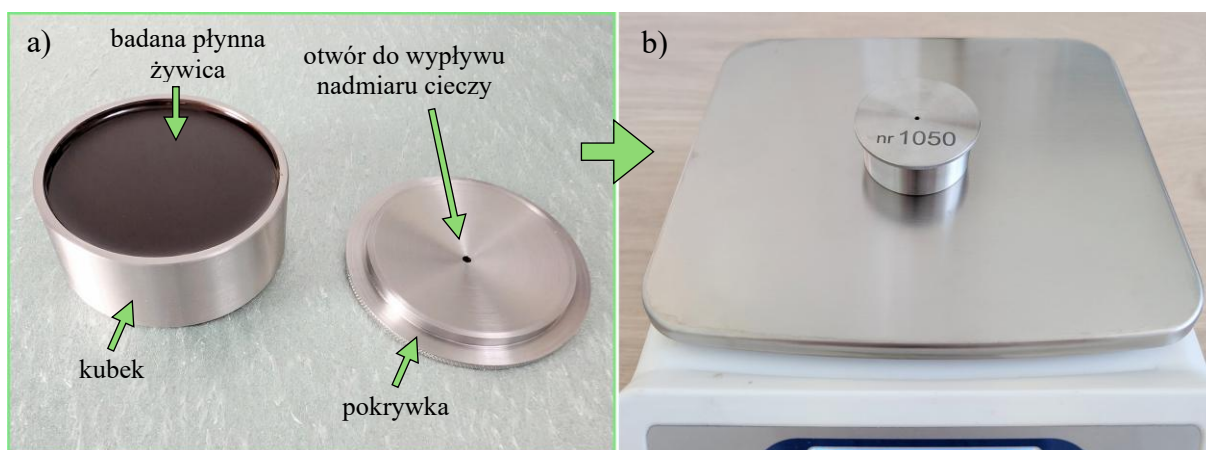
4.4. Metody badania właściwości płynnych żywic epoksydowych

W celu określenia wpływu rodzaju i ilości dodatku mineralnego na właściwości reologiczne oraz zdolność do zwilżania powierzchni przeprowadzono badania właściwości płynnych mieszanek epoksydowych. Ocenie poddano gęstość objętościową, lepkość kinematyczną i dynamiczną oraz kąt zwilżania. Parametry te pozwalają scharakteryzować

zachowanie układów epoksydowych w stanie płynnym, co ma kluczowe znaczenie dla ich aplikacji i zdolności do samopoziomowania.

4.4.1. Gęstość objętościowa

Gęstość objętościową płynnych mieszanek epoksydowych określano metodą piknometryczną zgodnie z normą PN-EN ISO 2811-1:2023-03 [16]. Do badań wykorzystano piknometr metalowy o pojemności 25 ml (Rys. 31). Badanie polegało na napełnieniu kubka mieszaniną żywicy epoksydowej w stanie płynnym z niewielkim nadmiarem, a następnie nałożeniu pokrywki z otworem. Nadmiar mieszaniny wypływał przez otwór, zapewniając dokładne wypełnienie objętości roboczej piknometru. Po usunięciu nadmiaru materiału i starannym wytarciu powierzchni zewnętrznych określano masę piknometru wypełnionego mieszaniną. Dla każdej serii wykonano po dwa pomiary.



Rys. 31. a) Piknometr metalowy składający się z kubka wypełnionego żywicą oraz pokrywki z otworem do odpływu nadmiaru cieczy; b) stanowisko do oznaczania gęstości objętościowej mieszanin epoksydowych metodą piknometryczną.

Gęstość obliczano jako iloraz masy badanej próbki (różnica pomiędzy masą piknometru bez i z mieszaniną) oraz objętości piknometru, zgodnie ze wzorem:

$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{V} \quad (1)$$

gdzie:

ρ - gęstość objętościowa mieszaniny [g/cm³],

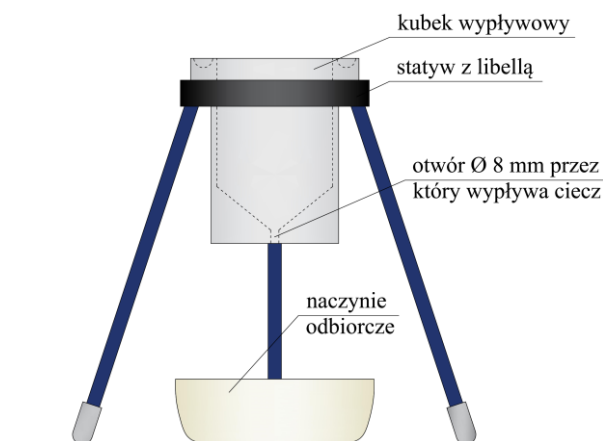
m_2 - masa piknometru wypełnionego mieszaniną [g],

m_1 - masa pustego piknometru [g],

V - objętość piknometru [cm³].

4.4.2. Lepkość kinematyczna

Lepkość kinematyczną płynnych żywic epoksydowych oznaczano zgodnie z normą PN-EN ISO 2431 [21]. Do pomiarów zastosowano kubek wypływowy o średnicy dyszy 8 mm (mtv messtechnik oHG, Erfstadt, Niemcy), skalibrowany przez producenta, co umożliwiło przeliczenie czasu wypływu na lepkość kinematyczną według dostarczonej zależności. Średnica ta została dobrana na podstawie przewidywanej lepkości mieszanin epoksydowych, tak aby uzyskać czasy wypływu nieprzekraczające 100 s, zgodnie z wymaganiami normy. Pomiar polegał na napełnieniu kubka mieszaniną żywicy epoksydowej w stanie płynnym, przy czym otwór dyszy od spodu był chwilowo zatkany palcem, zgodnie z procedurą określoną w normie. Kubek był zamocowany na statywie (Rys. 32) nad naczyniem odbiorczym. Po całkowitym napełnieniu kubka, usuwano palec z otworu i włączano stoper. Mierzono czas wypływu cieczy do momentu pierwszego przerwania strumienia. Dla każdej kompozycji wykonano trzy pomiary, przy czym pierwszy z nich przeprowadzano po upływie 300 s od dodania utwardzacza, co odpowiadało czasowi niezbędnemu na dokładne wymieszanie składników i napełnienie kubka.



Rys. 32. Stanowisko do badania lepkości kinematycznej płynnej żywicy epoksydowej metodą kubka wypływowego

Pomiary prowadzono w kontrolowanej temperaturze $25 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$. Wartość lepkości kinematycznej ν [mm^2/s] obliczano na podstawie czasu wypływu t [s] według wzoru zależnego od średnicy dyszy:

$$\nu = 21.78 \cdot t - \frac{306}{t} \quad (2)$$

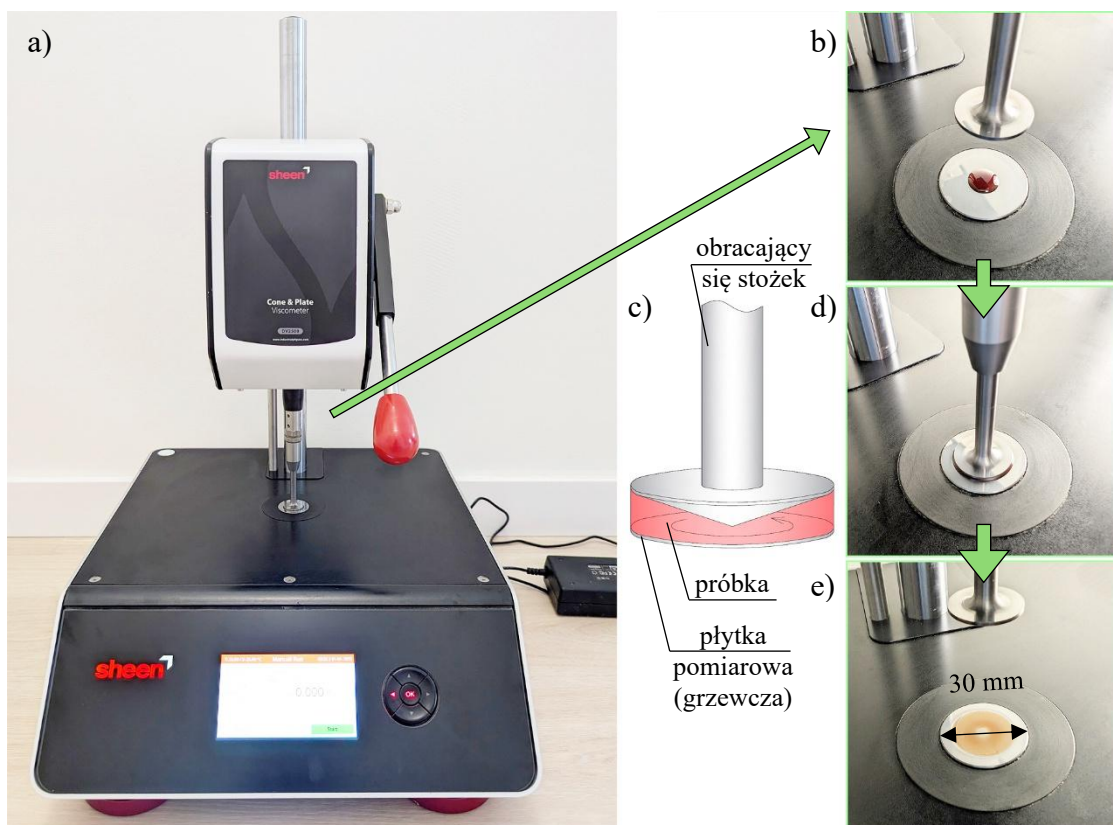
gdzie:

ν - lepkość kinematyczna mieszaniny [$\text{cSt} = \text{mm}^2/\text{s}$],

t - czas wypływu cieczy do pierwszego przerwania strumienia [s],

4.4.3. Lepkość dynamiczna

Badanie lepkości dynamicznej przeprowadzono przy użyciu wiskozymetru stożkowo-płytkowego Sheen Cone and Plate CP1 (DV2500), wyposażonego w płytkę z regulacją temperatury oraz wymienne stożki pomiarowe (Rys. 33). Urządzenie umożliwia pomiar lepkości cieczy w funkcji prędkości ścinania, zgodnie z zasadą pomiaru momentu obrotowego powstającego w wyniku oporu próbki na obracającym się stożku. Pomiary wykonano przy prędkości obrotowej 750 rpm, odpowiadającej warunkom określonym w normie PN-EN ISO 2884-1 [100], przy których szybkość ścinania wynosi około $10\,000\text{ s}^{-1}$. Temperatura płyty pomiarowej była utrzymywana na poziomie $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Do badań zastosowano stożek o zakresie pomiarowym 5-50 P (co odpowiada $500\text{--}5000\text{ mPa}\cdot\text{s}$), umożliwiając wiarygodny odczyt lepkości w zakresie występującym dla analizowanych mieszanek epoksydowych.



Rys. 33. Stanowisko do badania lepkości dynamicznej płynnej żywicy epoksydowej metodą stożek-płyta: a) widok ogólny stanowiska pomiarowego, b) próbka przed pomiarem, c) schemat ideowy zasady działania wiskozymetru (układ stożek-płyta), d) próbka w trakcie pomiaru, e) próbka po zakończeniu pomiaru.

Na środek płyty pomiarowej наносzono próbki przy użyciu strzykawki, umożliwiającą precyzyjne odmierzenie objętości 0,08 ml, zgodnej z wartością zalecaną przez producenta dla stożka o zakresie 5-50 P. Po opuszczeniu stożka jego nadmiar wypływał przez krawędź,

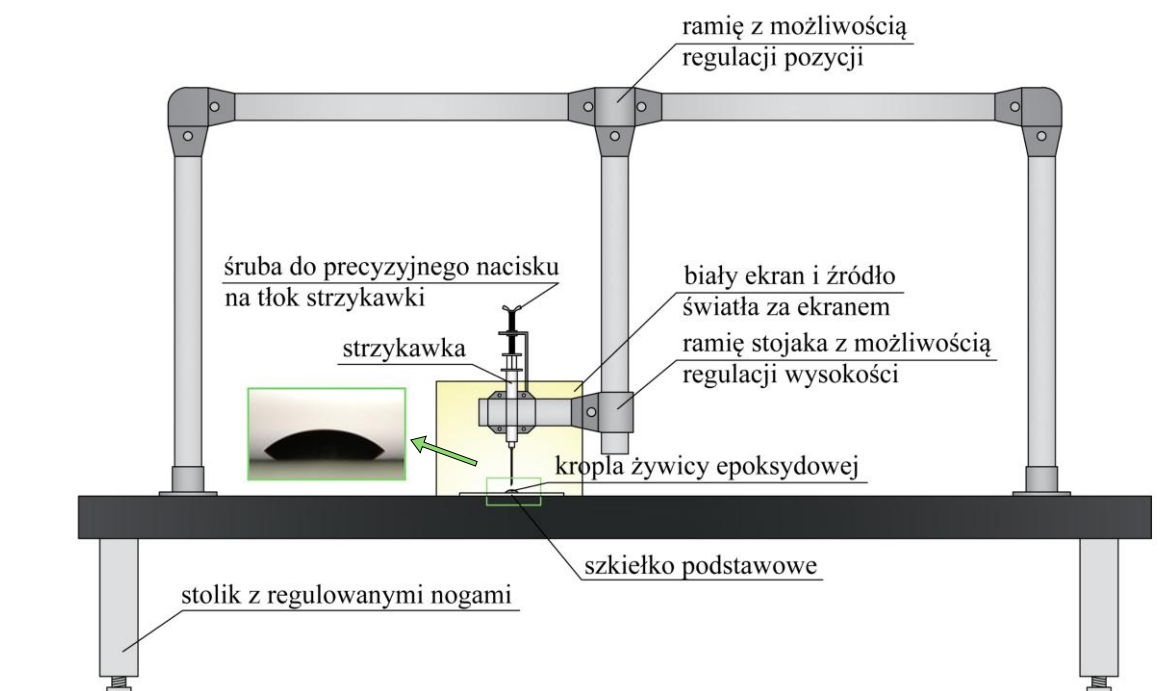
zapewniając stałą grubość warstwy próbki. Dla każdej próbki ustawiono czas wstępnego nagrzewania równy 15 s, po którym stożek i próbka osiągały równowagę termiczną. Następnie uruchamiano pomiar właściwy trwający kolejne 15 s, w trakcie którego urządzenie rejestrowało chwilową wartość lepkości (ang. *Value*), wartość średnią z ostatnich dwóch sekund (ang. *Average*) oraz wartość maksymalną (ang. *Peak*) (Rys. 33). Wyniki wyświetlane były w jednostkach P (puaz) oraz automatycznie zapisywane w pliku CSV na nośniku USB.

4.4.4. Kąt zwilżania

Analizę kąta zwilżania płynnych żywic epoksydowych wykonano przy użyciu stanowiska badawczego własnej konstrukcji (Rys. 34) oraz programu pomiarowego opracowanego w środowisku MATLAB R2020a. Układ pomiarowy składał się ze stolika umożliwiającego precyzyjne poziomowanie powierzchni oraz ramienia z regulacją w dwóch płaszczyznach, pozwalającego na dokładne ustawienie pozycji strzykawki i kontrolę jej odległości od podłoża. Uchwyt ze śrubą dociskową umożliwiał precyzyjne dozowanie żywicy epoksydowej, natomiast za stolikiem umieszczono ekran z rozproszonym źródłem światła, zapewniający równomierne oświetlenie kropli w trakcie rejestracji obrazu.

Ze względu na znaczną zmienność morfologii powierzchni betonu oraz jej istotny wpływ na wartość mierzonego kąta zwilżania, pomiary zdecydowano się wykonać na gładkiej, jednorodnej i powtarzalnej powierzchni szkiełek mikroskopowych. Takie podejście umożliwiło ocenę wpływu dodatków mineralnych na kąt zwilżania żywicy epoksydowej, z wyeliminowaniem czynników związanych z topografią podkładu betonowego. Uzyskane wyniki mają charakter porównawczy, pozwalając na analizę względnych zmian zwilżalności wynikających z modyfikacji składu mieszaniny żywicy epoksydowej.

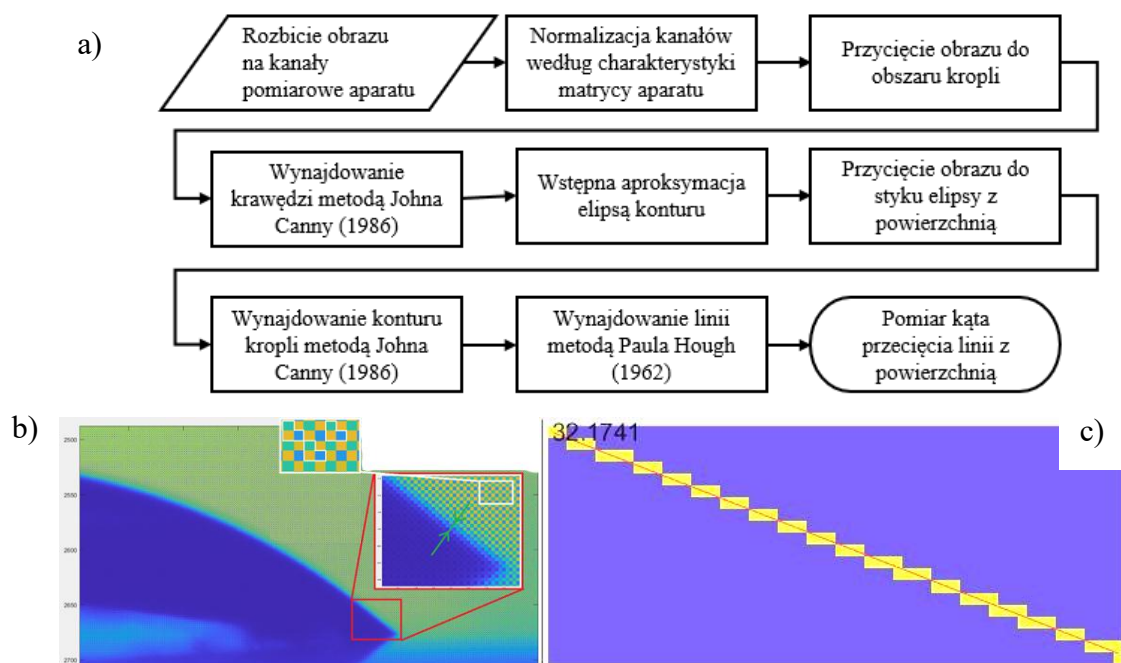
Dla każdej analizowanej mieszaniny wykonano trzy pomiary, polegające na naniesieniu trzech niezależnych kropli. Pierwszą kroplę osadzano po upływie 5 minut od momentu zmieszania żywicy z utwardzaczem, natomiast obraz każdej kropli rejestrowano po 5 sekundach od jej osadzenia na powierzchni podłoża. Badania przeprowadzono dla mieszanin zawierających dodatki mineralne G1 oraz G2. Nie wykonano pomiarów dla dodatku mineralnego G3 ze względu na zbyt dużą wielkość cząstek, uniemożliwiającą ich stabilne dozowanie przez igłę strzykawki. Nawet próby zastosowania igieł o większej średnicy nie wyeliminowały problemu szybkiej sedimentacji cząstek oraz zatykania układu dozującego, co uniemożliwiało uzyskanie powtarzalnych warunków pomiaru.



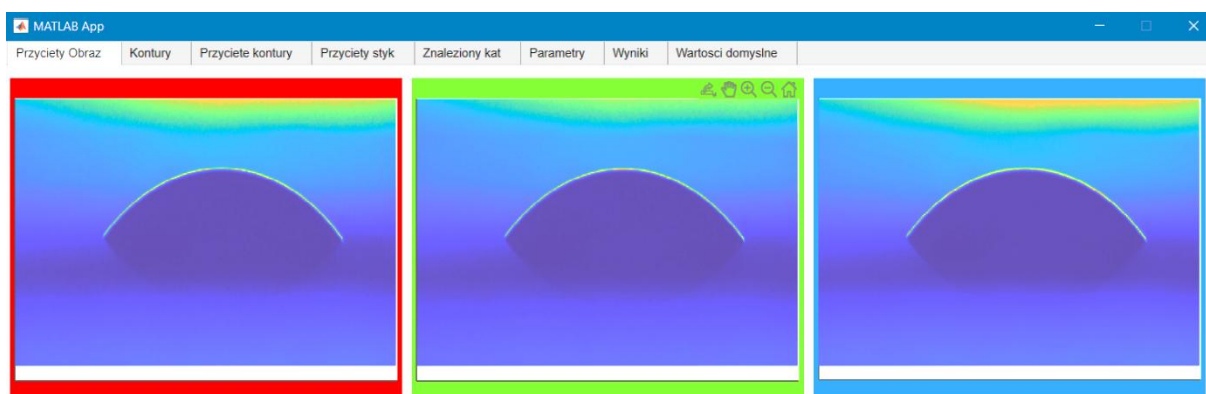
Rys. 34. Schemat autorskiego stanowiska badawczego do pomiaru kąta zwilżania płynnej żywicy epoksydowej.

Program do pomiaru kąta zwilżania opracowano w środowisku MATLAB, z uwzględnieniem charakterystyki układu pomiarowego, w szczególności matrycy aparatu Color Filter Array (CFA) (Rys. 35b) oraz efektów świetlnych generowanych przez układ optyczny. Gęstość i struktura rozmieszczenia detektorów poszczególnych barw w matrycy CFA bez odpowiedniej normalizacji prowadziłyby do zniekształceń pomiaru kąta, dlatego zastosowano dedykowaną normalizację sygnału dla użytej matrycy.

Procedura analizy obrazu (Rys. 35a) została opracowana na podstawie metodyki opisanej w [101], z wprowadzeniem uproszczeń możliwych dzięki większej czułości stanowiska układu pomiarowego. Najistotniejszym uproszczeniem było użycie aproksymacji linią prostą w miejscu przecięcia konturu kropli z powierzchnią podłoża, zamiast aproksymacji elipsą przy dużym oddaleniu (Rys. 35c), co było możliwe dzięki wysokiej rozdzielczości wykonanych zdjęć. Uprościło to algorytm analizy, przy zachowaniu aproksymacji elipsą w etapie wyznaczania obszaru styku kropli z powierzchnią [102]. Pozwoliło to na dokładniejsze przybliżenie obszaru z konturu kropli aproksymowanego następnie linią prostą. Do detekcji konturów zastosowano algorytm Johna Canny (1986), wykorzystany dwukrotnie: dla całego konturu kropli oraz dla powiększonego obszaru styku z innymi parametrami czułości. Wykrywanie linii prostych na styku kropli z powierzchnią przeprowadzono metodą Paula Hough (1962). Obie metody należą do standardowego zestawu narzędzi analizy obrazów.



Rys. 35. a) Schemat procedury analizy obrazu, b) wpływ charakterystyki budowy matrycy na przedstawienie obrazu - wzór pikseli, c) przykład aproksymacji liniowej konturu kropli na styku z powierzchnią podłoża.



Rys. 36. Widok fragmentu interfejsu autorskiego programu do analizy kąta zwilżania w środowisku MATLAB: kontur kropli po obróbce obrazu.

Otrzymane wyniki pomiaru kąta analizowano osobno dla lewej i prawej strony kropli oraz dla poszczególnych kanałów barwnych matrycy (Rys. 36), co dawało łącznie sześć wartości kąta zwilżania dla każdej kropli. Takie podejście umożliwiło ocenę symetrii kropli oraz ograniczenie wpływu błędów wynikających z ewentualnego nieznacznego odchylenia poziomu stanowiska pomiarowego. Dalszą analizę statystyczną wyników prowadzono w arkuszu kalkulacyjnym.

4.5. Metody badania właściwości utwardzonych żywic epoksydowych

W celu określenia wpływu rodzaju i zawartości dodatków mineralnych na właściwości fizyczne, mechaniczne i strukturalne opracowanych posadzek wykonano serię badań utwardzonych żywic epoksydowych. Badania obejmowały zarówno próbki utwardzane w formach laboratoryjnych, jak i powłoki epoksydowe aplikowane na podkładzie betonowym. Badania wykonywano po trzech tygodniach od przygotowania próbek.

Kolejne podpunkty przedstawiają metodykę poszczególnych badań, obejmujących badanie gęstości (4.5.1), wytrzymałości na ściskanie, zginanie i rozciąganie wraz z modelowaniem numerycznym (4.5.2-4.5.5), twardości (4.5.6), odporności na uderzenie (4.5.7), charakterystyki podkładu betonowego (4.4.8) oraz wytrzymałości na odrywanie (4.4.9).

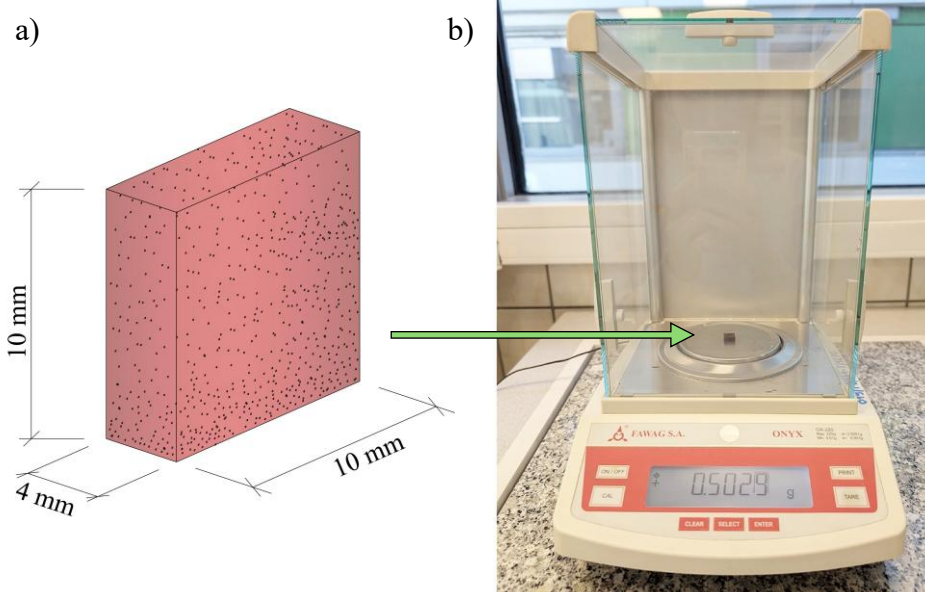
4.5.1. Gęstość

Gęstość utwardzonych żywic epoksydowych oznaczano metodą pomiaru objętości i masy dla wszystkich serii mieszanek, polegającą na wyznaczeniu objętości z pomierzonych wymiarów próbek o regularnym kształcie i obliczeniu gęstości z ilorazu masy i objętości. Do badań wykonano łącznie 80 próbek prostopadłościennych (Rys. 37), po pięć dla każdej z szesnastu mieszanin (Tabela 14). Formy do odlewania próbek wykonano przy użyciu kształtek wzorcowych obrobionych na obrabiarce CNC, o wymiarach kontrolnych: szerokość $a = 10 \pm 0,05$ mm, grubość $b = 4 \pm 0,02$ mm oraz wysokość $h = 10 \pm 0,05$ mm (Rys. 38a). Na ich podstawie przygotowano silikonowe formy odlewnicze, które umożliwiały wielokrotne wykonywanie próbek o powtarzalnych wymiarach.

Mieszaniny żywic epoksydowych wlewano do form przy użyciu strzykawki, co pozwalało na precyzyjne dozowanie materiału. Próbki pozostawiono w temperaturze $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ i wilgotności 50 ± 10 %. Po całkowitym utwardzeniu próbki wyjmowano z form, następnie mierzono ich rzeczywiste wymiary z dokładnością do 0,01 mm oraz ważono na wadze laboratoryjnej o rozdzielczości odczytu 0,0001 g i dokładności 0,001 g (Rys. 38b). Te same próbki wykorzystano następnie w badaniach wytrzymałości na ściskanie (rozdział 4.5.2).



Rys. 37. Próbkę prostopadłościenną utwardzonych żywic epoksydowych przygotowane do badań gęstości i wytrzymałości na ściskanie.



Rys. 38. a) Wymiary próbki; b) pomiar masy na wadze analitycznej.

Gęstość ρ [g/cm³] obliczano na podstawie wzoru:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m}{a \cdot b \cdot h} \quad (3)$$

gdzie:

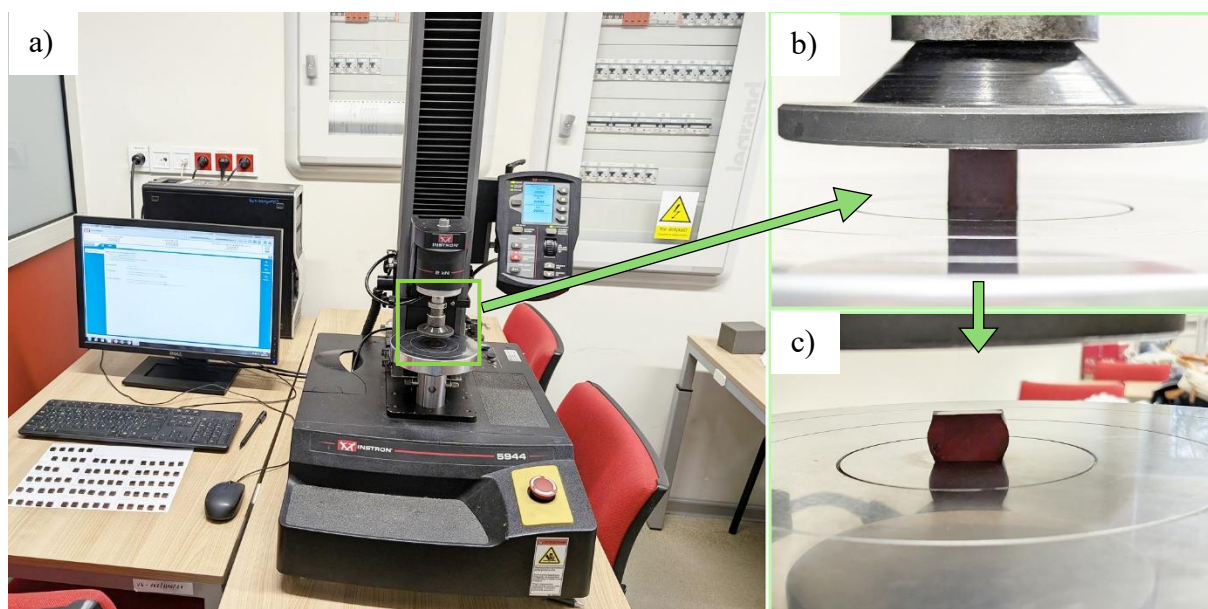
m - masa próbki [g],

V - objętość próbki [cm³].

a, b, h - wymiary próbki (średnia z trzech pomiarów) [cm].

4.5.2. Wytrzymałość na ściskanie

Badanie wytrzymałości na ściskanie utwardzonych żywic epoksydowych przeprowadzono dla wszystkich szesnastu mieszanek (Tabela 14), przygotowując po pięć próbek prostopadłościennych o wymiarach 4x10x10 mm dla każdej serii. Oznaczenie wykonano zgodnie z normą PN-EN ISO 604 [28]. Próbki umieszczano pomiędzy równoległymi płytami maszyny wytrzymałościowej Instron 5944, wyposażonej w głowicę pomiarową o maksymalnym obciążeniu 2,05 kN i poddawano działaniu osiowej siły ściskającej z kontrolowaną prędkością odkształcania 1 mm/min (Rys. 39). Pomiar kontynuowano do osiągnięcia maksymalnego obciążenia maszyny, co było wystarczające dla pełnego zniszczenia próbek.



Rys. 39. Stanowisko do badania wytrzymałości na ściskanie próbek utwardzonych żywic epoksydowych, b) próbka przed badaniem, c) próbka po ściskaniu.

Dla każdej próbki wyznaczono wartość siły niszczącej F [N], na podstawie której obliczono wytrzymałość na ściskanie σ_c [MPa] zgodnie ze wzorem:

$$\sigma_c = \frac{F}{a \cdot b} \quad (4)$$

gdzie:

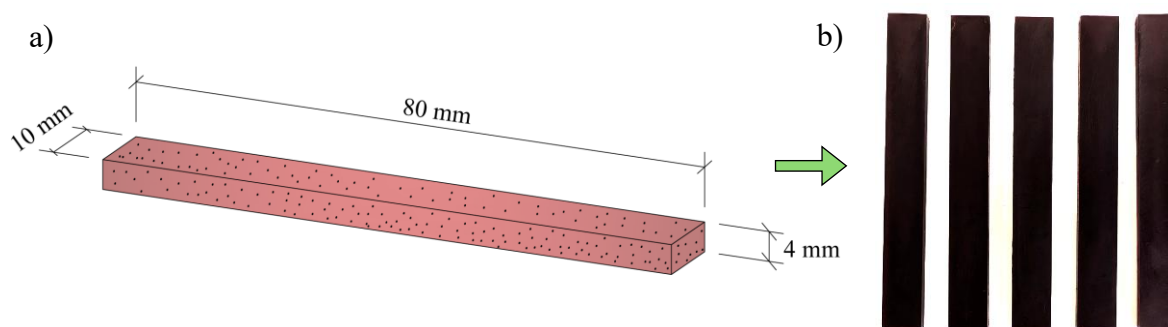
σ_c - naprężenie ściskające [MPa],

F - siła zamierzona [N],

a, b - wymiary próbki (średnia z trzech pomiarów) [mm].

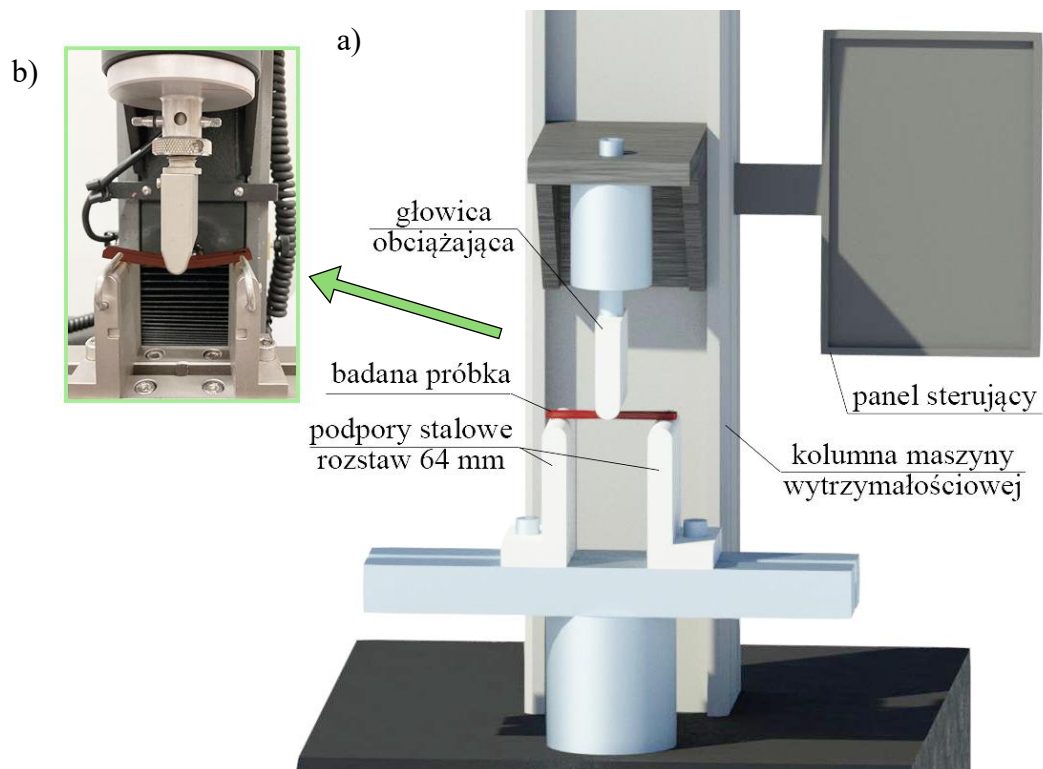
4.5.3. Wytrzymałość na zginanie

Badanie wytrzymałości na zginanie utwardzonych żywic epoksydowych przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 178 [29]. Badania wykonano dla serii REF, 12, 36 i 60 (Tabela 14), stanowiących reprezentatywny przekrój całego zakresu zawartości dodatku mineralnego. Taki dobór umożliwił uchwycenie trendów zmian przy jednoczesnym ograniczeniu liczby pomiarów, zgodnie z ideą doboru prób o zróżnicowanym, lecz charakterystycznym poziomie modyfikacji. Wymiary próbek prostopadłościennych (Rys. 40a) przyjęto w oparciu o wymagania normowe. Na ich podstawie przygotowano wzorcowe kształtki na obrabiarce CNC z dokładnością wymiarową $\pm 0,02$ mm, które posłużyły do odlania silikonowych form umożliwiających równoczesne przygotowanie serii próbek w jednym cyklu. Dla każdej serii mieszanek żywicy epoksydowej wykonano po pięć próbek (Rys. 40b), co stanowi minimalną liczbę wymaganą przez normę [29]. Mieszaniny żywicy przygotowywano zgodnie z procedurą opisaną w punkcie 4.3, w objętości 250 ml dla każdej serii. Po dokładnym wymieszaniu składników żywicę wlewano do form przy użyciu strzykawki.



Rys. 40. a) Wymiary próbek do badania wytrzymałości na zginanie, b) próbki przygotowane do badań.

Po 72 godzinach utwardzania w temperaturze $23 \pm 2^\circ\text{C}$ i wilgotności $50 \pm 10\%$ próbki wyjmowano z form i przechowywano w warunkach laboratoryjnych do czasu badań. Badania wytrzymałości na zginanie przeprowadzono na uniwersalnej maszynie wytrzymałościowej Instron 5944 o maksymalnym obciążeniu 2,05 kN, w układzie trójpunktowego zginania. Odległość między podporami wynosiła 64 mm, a obciążenie przykładano w środku próbki z prędkością posuwu głowicy 1 mm/min, zgodnie z wymaganiami normy. Schemat stanowiska badawczego przedstawiono na Rys. 41.



Rys. 41. a) Schemat stanowiska do badania wytrzymałości na zginanie próbek utwardzonych żywic epoksydowych, b) widok rzeczywistego stanowiska podczas badania.

Wytrzymałość na zginanie σ_f [MPa] obliczano według wzoru:

$$\sigma_f = \frac{3FL}{2bh^2} \quad (5)$$

gdzie:

F - maksymalna siła obciążająca [N],

L - rozstaw podpór [mm],

b - szerokość próbki (średnia z trzech pomiarów) [mm],

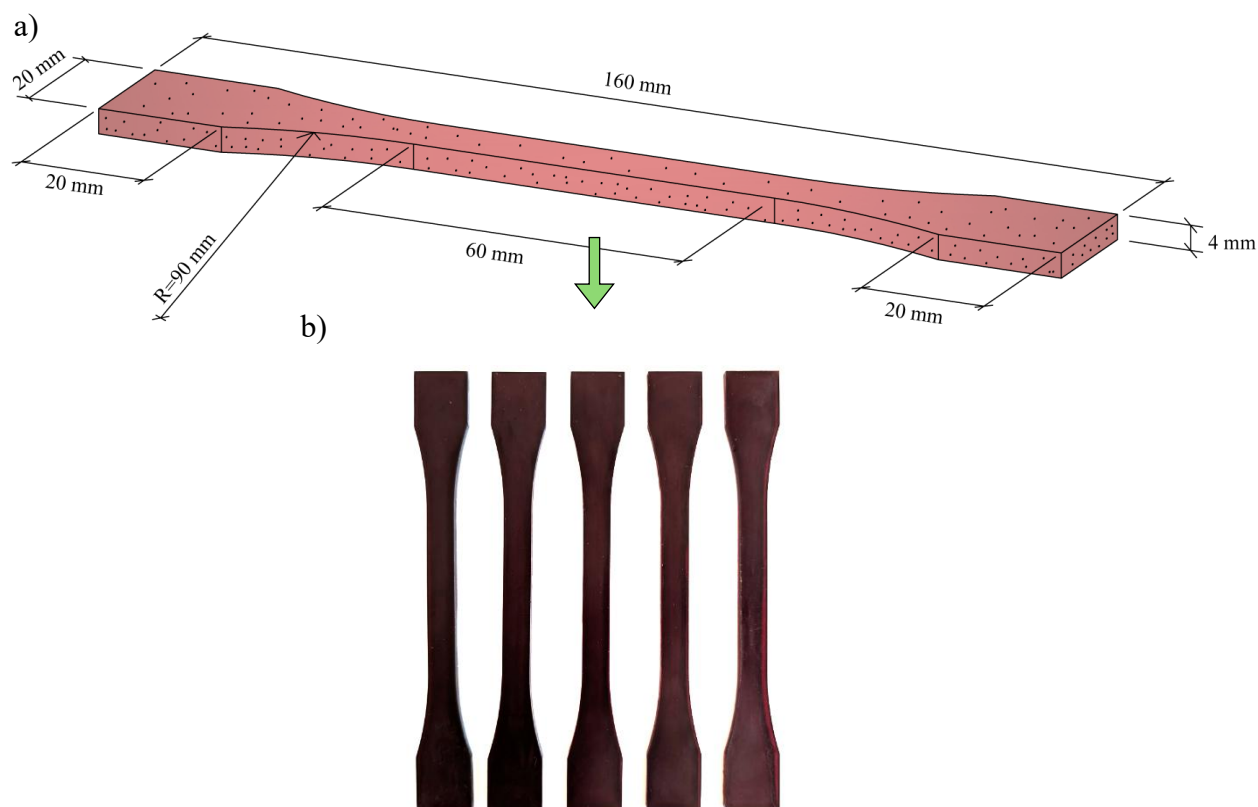
h - wysokość próbki (średnia z trzech pomiarów) [mm].

4.5.4. Wytrzymałość na rozciąganie

Badanie wytrzymałości na rozciąganie utwardzonych żywic epoksydowych przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 527-1 [30]. Podobnie jak dla badania wytrzymałości na zginanie, badania wykonano dla serii REF, 12, 36 i 60 (Tabela 14), które stanowią reprezentatywny zakres zawartości dodatku mineralnego, umożliwiając ocenę wpływu modyfikacji na wytrzymałości na rozciąganie.

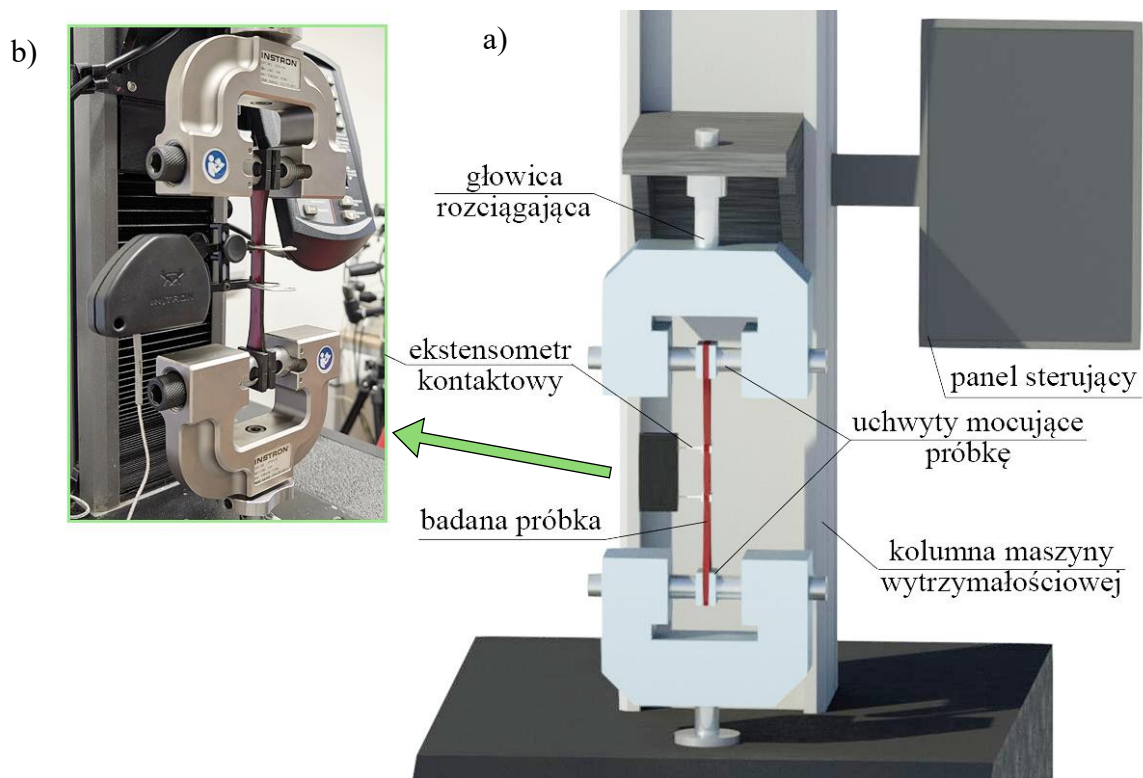
Próbki wykonano w kształcie wiosełka (ang. „dog-bone”), zgodnie z wymaganiami normy (Rys. 42). Wzorcowe kształtki przygotowano na obrabiarce CNC z dokładnością wymiarową

$\pm 0,02$ mm, a następnie wykonano na ich podstawie silikonowe formy odlewnicze, umożliwiające równoczesne przygotowanie zestawu próbek. Dla każdej serii wykonano po pięć próbek, co stanowi minimalną liczbę wymaganą przez normę. Przygotowane mieszaniny wlewano do form przy użyciu strzykawki. Po 72 godzinach utwardzania w temperaturze $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ i wilgotności 50 ± 10 % próbki wyjmowano z form i przechowywano w warunkach laboratoryjnych do czasu badań.



Rys. 42. Wymiary próbek do badania wytrzymałości na rozciąganie, b) próbki przygotowane do badań.

Badania wytrzymałości na rozciąganie przeprowadzono na uniwersalnej maszynie wytrzymałościowej Instron 5944 o maksymalnym obciążeniu 2,05 kN, wyposażonej w czujnik siły oraz ekstensometr o bazie pomiarowej 25 mm, mocowany bezpośrednio na środkowej części próbki w celu rejestracji jej odkształceń. Próbkę mocowano w szczękach urządzenia tak, aby oś obciążenia była zgodna z osią symetrii próbki (Rys. 43). Obciążenie przykładano z prędkością posuwu głowicy 2 mm/min, zgodnie z wymaganiami normy.



Rys. 43. a) Schemat stanowiska do badania wytrzymałości na rozciąganie próbek utwardzonych żywic epoksydowych, b) widok rzeczywistego stanowiska podczas badania.

Wytrzymałość na rozciąganie σ_t [MPa] obliczano według wzoru:

$$\sigma_t = \frac{F}{bh} \quad (6)$$

gdzie:

F - maksymalna siła obciążająca [N],

b - szerokość próbki (średnia z trzech pomiarów) [mm],

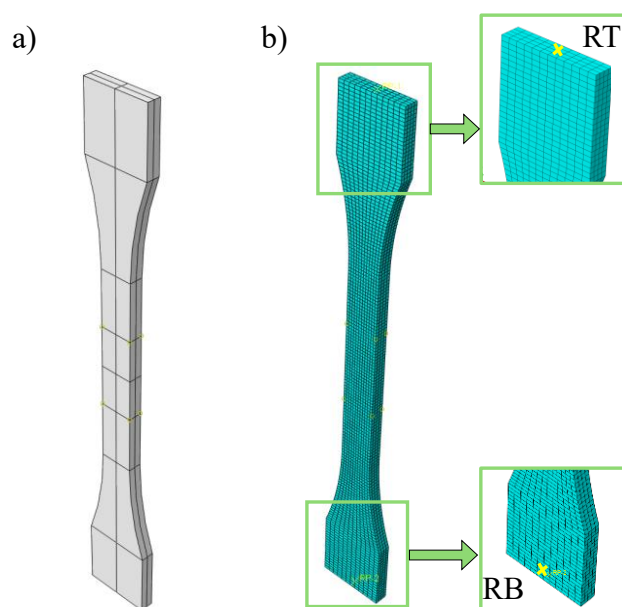
h - grubość próbki (średnia z trzech pomiarów) [mm].

4.5.5. Modelowanie numeryczne wytrzymałości na rozciąganie

W poniższym punkcie przedstawiono metodykę analizy numerycznej wytrzymałości próbek na rozciąganie. Obliczenia wykonano w środowisku Abaqus (V2023), wykorzystując model Concrete Damage Plasticity (CDP). Mimo że został on opracowany pierwotnie z myślą o materiałach cementowych, jego parametry pozwalają na realistyczne odwzorowanie zachowania quasi-kruchych kompozytów polimerowych, w tym inicjacji i rozwoju pęknięć pod obciążeniem rozciągającym. Zastosowane podejście modelowania oparto na rozwiązaniach przedstawionych w [103], odpowiednio dostosowując je do właściwości utwardzonych żywic epoksydowych analizowanych w niniejszej pracy.

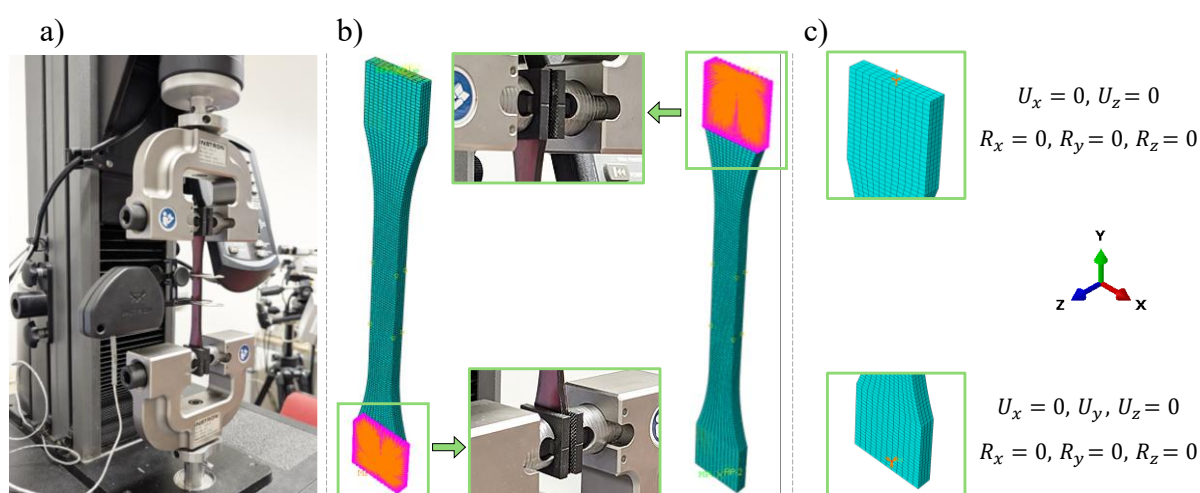
Model CDP wykorzystano do symulacji jednoosiowego rozciągania próbek, co umożliwiło odtworzenie koncentracji odkształceń, utraty nośności oraz mechanizmu zniszczenia obserwowanego eksperymentalnie. Kalibrację modelu przeprowadzono na podstawie wyników badań laboratoryjnych, w szczególności krzywych naprężenie-odkształcenie uzyskanych podczas bezpośrednich prób rozciągania. Dane te posłużyły do wyznaczenia parametrów sprężystych oraz charakterystyki osłabienia materiału po przekroczeniu naprężenia maksymalnego, wymaganej do odwzorowania zachowania próbki w modelu CDP.

Geometrię próbek odwzorowano zgodnie z wymiarami opisanymi w punkcie 4.5.4, co przedstawiono schematycznie na Rys. 44a. Do dyskretyzacji zastosowano ośmiowzłowy element bryłowy ze zredukowaną całkową i kontrolą efektu hourglass (C3D8R), który zapewnił stabilną zbieżność obliczeń przy umiarkowanym czasie analizy. Metodą prób i błędów wyznaczono optymalną wielkość siatki. Zaobserwowano, że wystarczającą dokładność uzyskuje się dla elementów skończonych o długości boku około 1-2 mm (Rys. 44b). Warunki brzegowe i sposób obciążenia odtworzono zgodnie z konfiguracją testu eksperymentalnego. W tym celu zdefiniowano dwa punkty odniesienia: dolny (RB), związany z dolną powierzchnią mocującą próbki, oraz górny (RT), służący do wprowadzenia przemieszczenia wymuszonego (Rys. 44). Obie powierzchnie połączono z odpowiednimi punktami odniesienia za pomocą więzów MPC, co zapewniło równomierne przenoszenie obciążenia i ograniczyło lokalne efekty krawędziowe.



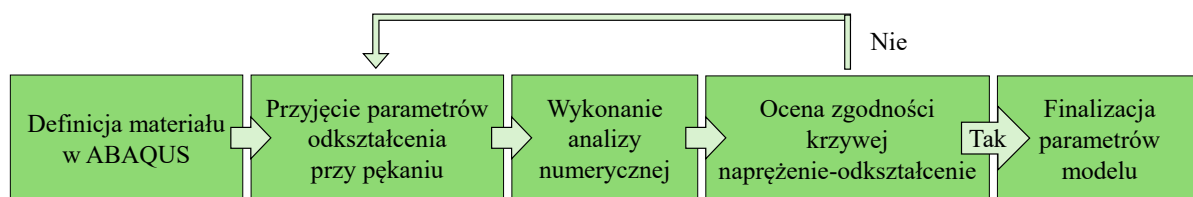
Rys. 44. Geometria próbki oraz model MES: a) trójwymiarowa geometria próbki typu „dog-bone”, b) siatka elementów C3D8R z lokalizacją punktów odniesienia RT (górny) i RB (dolny) użytych do implementacji warunków brzegowych.

Dolna powierzchnia próbki została powiązana z punktem odniesienia RB przy użyciu więzów wielopunktowych (MPC) typu tie. W punkcie RB zablokowano wszystkie stopnie swobody związane z przemieszczeniem i obrotem, tj. $U_x = 0$, $U_y = 0$, $U_z = 0$ oraz $R_x = 0$, $R_y = 0$, $R_z = 0$, co odpowiada całkowitemu unieruchomieniu dolnego mocowania (Rys. 45c). Analogicznie, górna powierzchnia została powiązana z punktem odniesienia RT. W tym przypadku przyjęto, że obciążenie przekazywane jest na próbkę poprzez przemieszczenie punktu RT w kierunku osi próbki (kierunek y). Z tego względu w punkcie RT zablokowano wszystkie stopnie swobody z wyjątkiem przemieszczenia w kierunku y, tj.: $U_x = 0$, $U_z = 0$ oraz $R_x = 0$, $R_y = 0$, $R_z = 0$ (Rys. 45c), co umożliwiło swobodny ruch wyłącznie wzdłuż osi obciążenia. Sposób zamocowania próbki w uchwytach maszyny oraz odpowiadające im warunki brzegowe modelu MES zaprezentowano na Rys. 45.



Rys. 45. a) Stanowisko badawcze, b) model MES z powierzchniami mocującymi, c) warunki brzegowe.

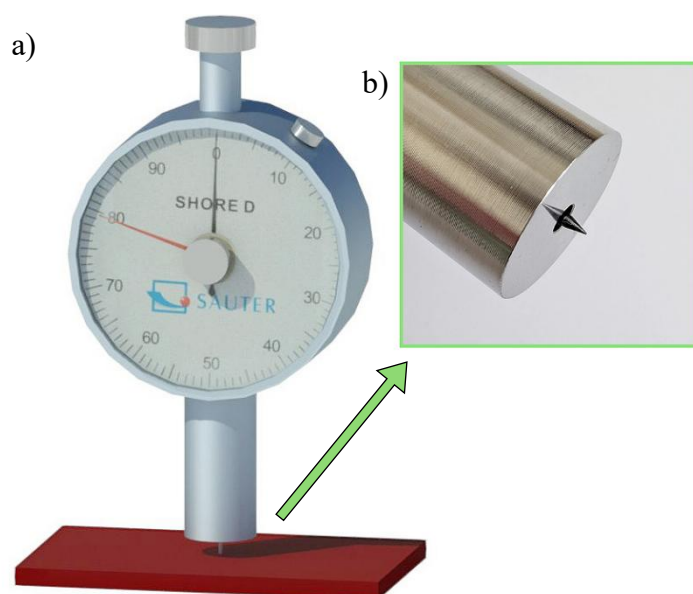
Próbkę obciążano monotonicznie w trybie kontroli przemieszczenia, nadając przemieszczenie osiowe punktowi RT, podczas gdy punkt RB pozostawał całkowicie unieruchomiony. Kierunek obciążenia pokrywał się z osią y modelu, co zapewniało poddanie próbki czystemu rozciąganiu. Symulacje wykonano w solverze ABAQUS/STATIC GENERAL, przy całkowitym czasie analizy równym 1 s, maksymalnej liczbie 10 000 inkrementów oraz adaptacyjnym kroku inkrementacji, co pozwoliło utrzymać stabilną i dokładną zbieżność obliczeń. Aby uzyskać wiarygodną charakterystykę odpowiedzi materiału, parametry plastyczności modelu CDP poddano iteracyjnej kalibracji w oparciu o uporządkowaną procedurę prób i błędów. Kolejne etapy analizy, obejmujące implementację materiału, przyjmowanie parametrów odkształcenia przy pękaniu, wykonanie obliczeń oraz ocenę zgodności krzywej naprężenie-odkształcenie, przedstawiono na schemacie blokowym na Rys. 46.



Rys. 46. Schemat iteracyjnej procedury kalibracji modelu CDP zastosowanej w analizie numerycznej wytrzymałości na rozciąganie.

4.5.6. Twardość

Badania twardości wykonano przy użyciu twardościomierza Shore’a typu D, zgodnie z normą PN-EN ISO 868 [31]. Próbkki o grubości 4 mm przygotowano według składu przedstawionego w Tabeli 14 oraz procedury opisanej w punkcie 4.3. Zgodnie z wytycznymi normy, grubość próbek zapewniała pełne zagłębienie wgłębnika bez wpływu podłoża. Pomiar polegał na docisnięciu podstawy twardościomierza do powierzchni próbki, tak aby stopka dociskowa ściśle przylegała do materiału w obszarze o promieniu co najmniej 6 mm wokół wgłębnika. W momencie przyłożenia urządzenia stalowy trzpień wgłębnika został wciśnięty w powierzchnię próbki. Po upływie 15 s od momentu docisnięcia odczytywano wartość twardości z podziałki urządzenia w zakresie od 0 do 100 (Rys. 47).



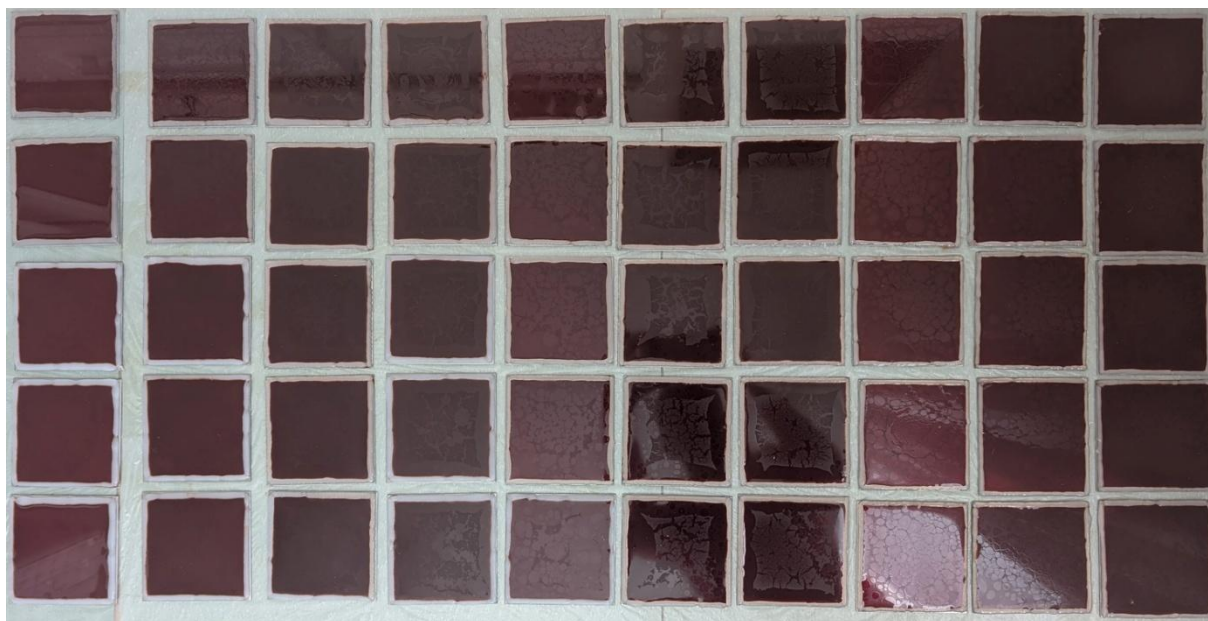
Rys. 47. a) Stanowisko do pomiaru twardości próbek utwardzonych żywic epoksydowych metodą Shore’a D, b) stalowy trzpień wgłębnika.

Zgodnie z wymaganiami normy, pomiary wykonano w pięciu różnych miejscach próbki, w odległości co najmniej 6 mm od siebie oraz 2 mm od krawędzi. Wartość twardości przyjęto jako średnią arytmetyczną z uzyskanych wyników. Ze względu na obserwowaną sedimentację dodatków mineralnych podczas utwardzania żywicy, pomiary wykonano po obu stronach

próbek w celu porównania rozkładu twardości w przekroju powłoki. Dla każdej serii mieszanek wykonano po pięć próbek, a dla każdej próbki po pięć pomiarów na górnej i dolnej powierzchni.

4.5.7. Odporność na uderzenie

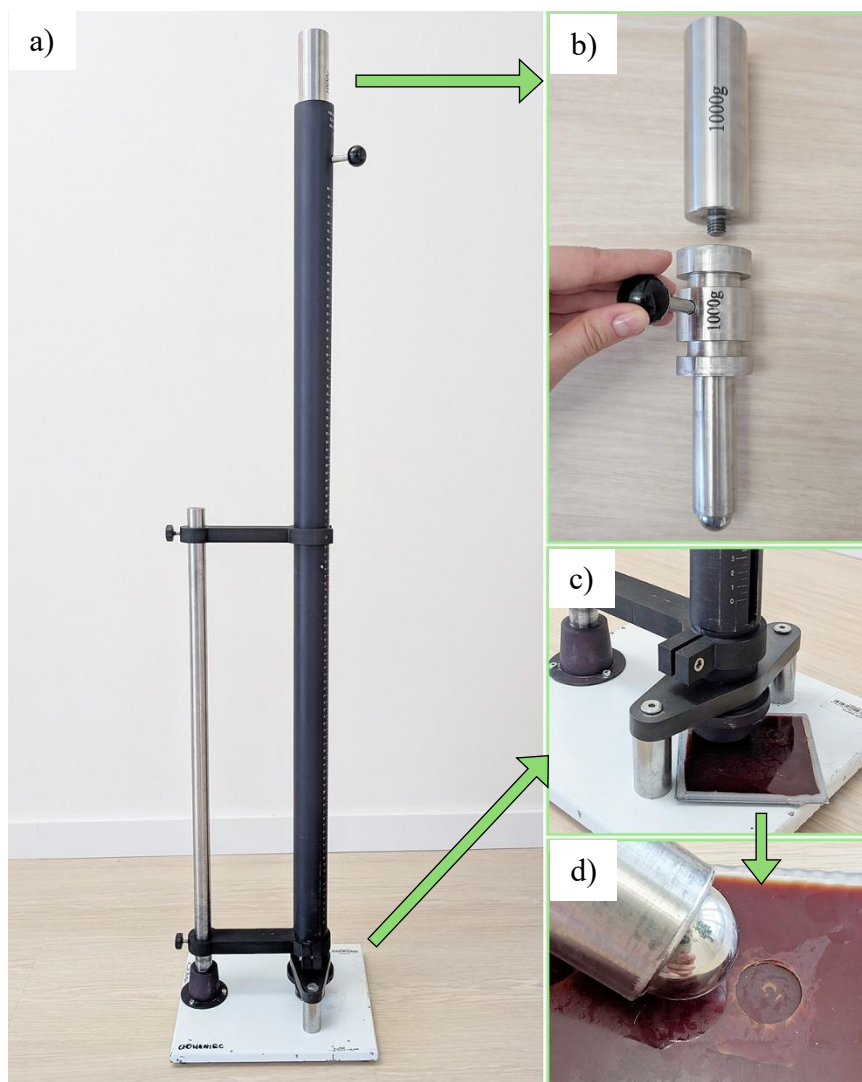
Badanie odporności na uderzenie wykonano zgodnie z normą PN-EN ISO 6272-1 [36]. Próbki wykonano w postaci powłok epoksydowych aplikowanych na stalowych płytkach o wymiarach 100×100 mm i grubości $1,03 \pm 0,01$ mm. Zastosowanie jednorodnego podłoża stalowego umożliwiło eliminację wpływu zmiennej sztywności podkładu betonowego, co zapewniło większą powtarzalność wyników, możliwość porównania poszczególnych kompozycji żywic oraz zgodność z wymaganiami normy. Grubość powłok mierzono przed badaniem z dokładnością 0,01 mm. Uzyskano średnią grubość warstwy powłoki wynoszącą $2,38 \pm 0,16$ mm, przy różnicach nieprzekraczających 10 %, co spełnia wymagania normy. Do badań wykorzystano próbki z serii REF, 12, 36 i 60 (Tabela 14), obejmujące różne rodzaje i ilości dodatków mineralnych.



Rys. 48. Wybrane próbki powłok epoksydowych przygotowane do badania odporności na uderzenie.

Badanie wykonano przy użyciu stanowiska wyposażonego w pionową rurę prowadzącą oraz zestawu ciężarków ze stalowym wgłębnikiem o średnicy $20 \pm 0,3$ mm (Rys. 49). Użyto ciężarków o masie 1 kg i 2 kg (± 1 g), które zrzucano z narastających wysokości w odstępach co 25 mm, aż do momentu wystąpienia pierwszych pęknięć powłoki. Dla każdego układu rejestrowano minimalną wysokość, przy której odnotowano uszkodzenie. Następnie

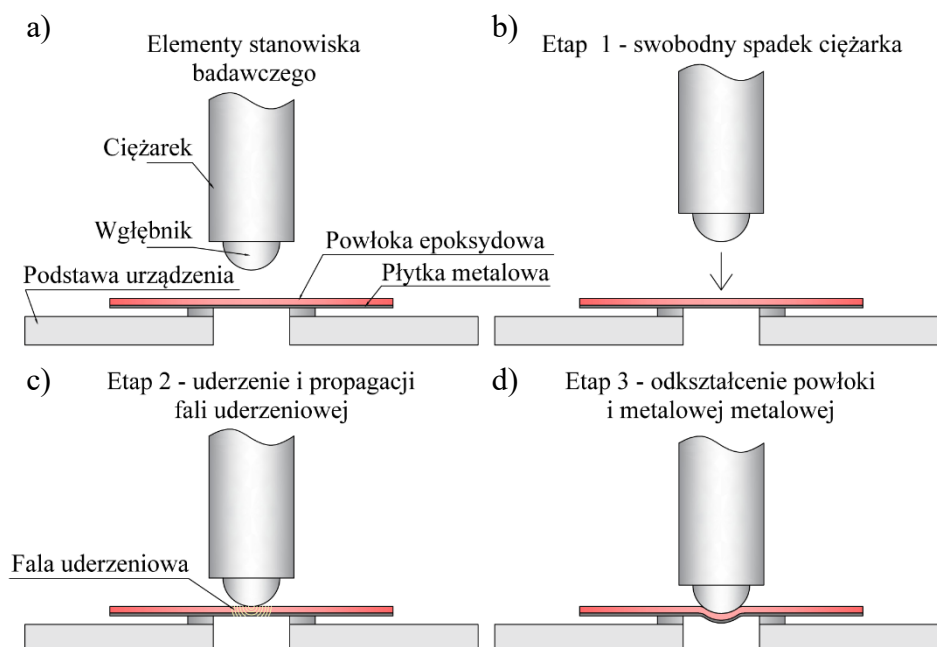
wykonywano dodatkowe pomiary dla wysokości o 25 mm niższej i 25 mm wyższej, co pozwoliło potwierdzić uzyskaną wartość graniczną.



Rys. 49. a) Stanowisko do badania odporności na uderzenie powłok metodą spadającego ciężarka, b) ciężarek ze stalowym wgłębniakiem, c) próbka zamontowana w uchwycie urządzenia, d) widok próbki po uderzeniu.

Każdą mieszaninę badano na niezależnych płytkach stalowych, na których wykonano po cztery uderzenia, rozmieszczone, zgodnie z wymaganiami normy, w odległości co najmniej 40 mm między punktami uderzenia oraz 20 mm od krawędzi próbki. Przebieg badania odporności na uderzenie, obejmujący fazę opadania ciężarka, uderzenia oraz odkształcenia powłoki i płytki metalowej, przedstawiono schematycznie na Rys. 50. Kolejne uderzenia rozmieszczano w sposób losowy, tak aby wszystkie uderzenia z tej samej wysokości nie były wykonywane kolejno ani na jednej płytce. Po zakończeniu serii uderzeń powierzchnię każdej próbki oceniano wizualnie. Zgodnie z normą, jeżeli w co najmniej czterech z pięciu punktów uderzeń z tej samej wysokości nie wystąpiły pęknięcia, powłokę uznawano za odporną

na uderzenie z danej wysokości. Za wynik badania przyjmowano minimalną wysokość spadku ciężarka, przy której odnotowano uszkodzenie powłoki, stanowiącą miarę odporności na uderzenie.



Rys. 50. Schemat badania odporności powłok epoksydowych na uderzenie: a) elementy stanowiska badawczego, b) etap 1 - swobodny spadek ciężarka, c) etap 2 - uderzenie i propagacji fali uderzeniowej, d) etap 3 - odkształcenie powłoki i metalowej metalowej.

4.5.8. Zaprojektowanie i charakterystyka podkładu betonowego

a. Charakterystyka i przygotowanie powierzchni podkładu (powierzchnia zatarta i szlifowana)

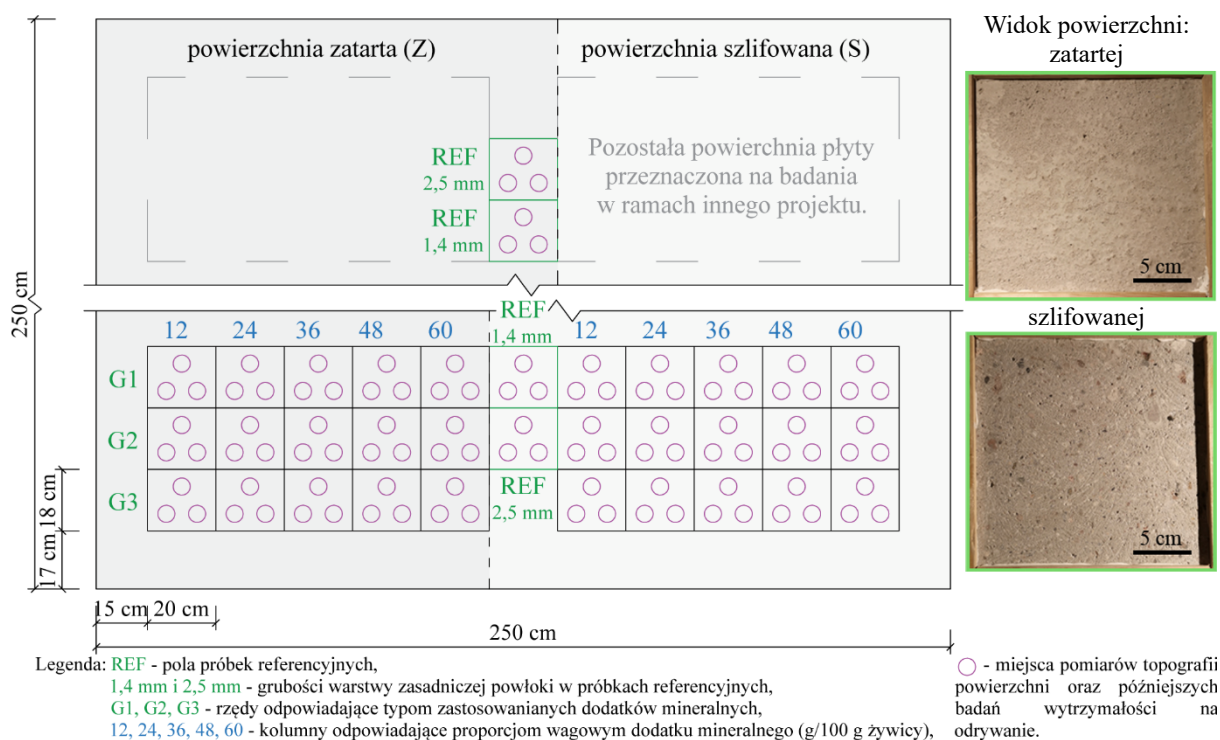
Na potrzeby badań wykonano podkład betonowy o wymiarach $2,5 \times 2,5$ m i grubości 0,15 m (Rys. 51). Większy wymiar podkładu pozwolił na wydzielenie powierzchni niezbędnej do przeprowadzenia wszystkich kombinacji badawczych w ramach niniejszej rozprawy oraz wykorzystanie pozostałej części do innych badań realizowanych poza jej zakresem. Podkład wykonano w stalowych formach, na podłożu z warstwy piasku, na której ułożono folię budowlaną stanowiącą warstwę separacyjną. Zastosowano beton klasy C30/37, którego specyfikację i recepturę przedstawiono w Tabeli 15. Podczas betonowania wykonano również sześć próbek sześciennych o boku 150 mm, które po 28 dniach dojrzewania zbadano na prasie wytrzymałościowej zgodnie z normą PN-EN 12390-3 [104]. Średnia wytrzymałość na ściskanie betonu wyniosła 37,36 MPa.

Tabela 15. Specyfikacja i receptura mieszanki betonowej zastosowanej do wykonania podkładu betonowego.

Klasa betonu	C30/37
Konsystencja	S3
w/c	0,48
Uziarnienie	S3
Typ i ilość cementu	CEM III/A 42,5N-LH/HSR/NA w ilości 300 kg/m ³
Typ i ilość dodatku	Popiół lotny w ilości 55 kg/m ³
Typ i ilość domieszek	Omega 132 w ilości 2,7 kg/m ³
Rodzaj i ilość kruszywa	Piasek 0/2 w ilości 706 kg/m ³
	Żwir 2/8 w ilości 421 kg/m ³
	Żwir 8/16 w ilości 650 kg/m ³

W praktyce inżynierskiej przed wykonaniem posadzki epoksydowej stosuje się obróbkę mechaniczną podkładu w celu usunięcia najslabszej, przypowierzchniowej warstwy betonu oraz zapewnienia odpowiedniej przyczepności powłoki żywicznej. W tym celu wykorzystuje się najczęściej szlifowanie, piaskowanie lub śrutowanie. Na podstawie wyników badań [7] jako metodę przygotowania podkładu betonowego wybrano szlifowanie, które zgodnie z [7] zapewnia najwyższą przyczepność powłok epoksydowych do podkładów betonowych o większym uziarnieniu ($d_{\max} = 4 - 8 \text{ mm}$). Do wykonania obróbki zastosowano szlifierkę wyposażoną w uniwersalną diamentową tarczę garnkową HILTI SPX (średnica 125 mm, rozmiar trzpienia 22,225 mm, wysokość segmentu diamentowego 5 mm). Każdy z wyznaczonych obszarów pomiarowych szlifowano przez około 5 s, po czym całą powierzchnię dokładnie odkurzono. Dla porównania drugą połowę podkładu pozostawiono bez obróbki mechanicznej, ograniczając się jedynie do równego zatarcia powierzchni po betonowaniu. Usunięto jedynie luźne fragmenty betonu przy pomocy szczotki, a następnie powierzchnię dokładnie odkurzono. Uwzględnienie tej strefy w badaniach umożliwiło ocenę wpływu braku obróbki mechanicznej na wytrzymałość na odrywanie posadzki epoksydowej. W ten sposób uzyskano dwie strefy: zatartą (Z) oraz szlifowaną (S).

Na zakończenie całą powierzchnię podkładu podzielono na pola pomiarowe o wymiarach $0,20 \times 0,18 \text{ m}$ (Rys. 51), co umożliwiło rozmieszczenie wszystkich planowanych kombinacji składu powłok (różne udziały proszku mineralnego) w jednym rzędzie dla danego rodzaju proszku i obu wariantów przygotowania powierzchni.

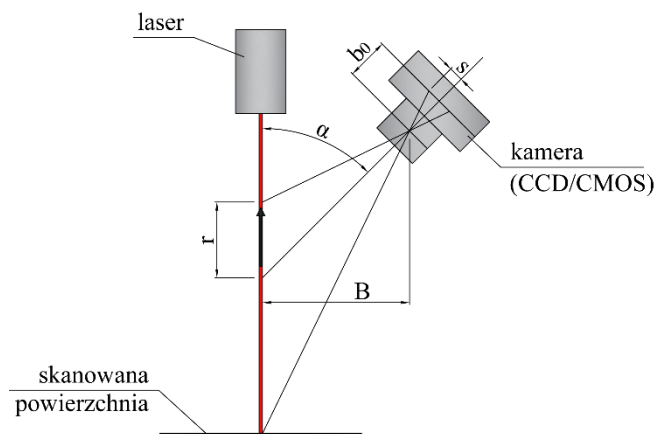


Rys. 51. Schemat rozmieszczenia pól pomiarowych na powierzchni płyty betonowej z podziałem na warianty przygotowania podkładu i składu powłoki epoksydowej; po prawej widok powierzchni zatartej (góra) i szlifowanej (dół).

b. Analiza morfologii powierzchni podkładu

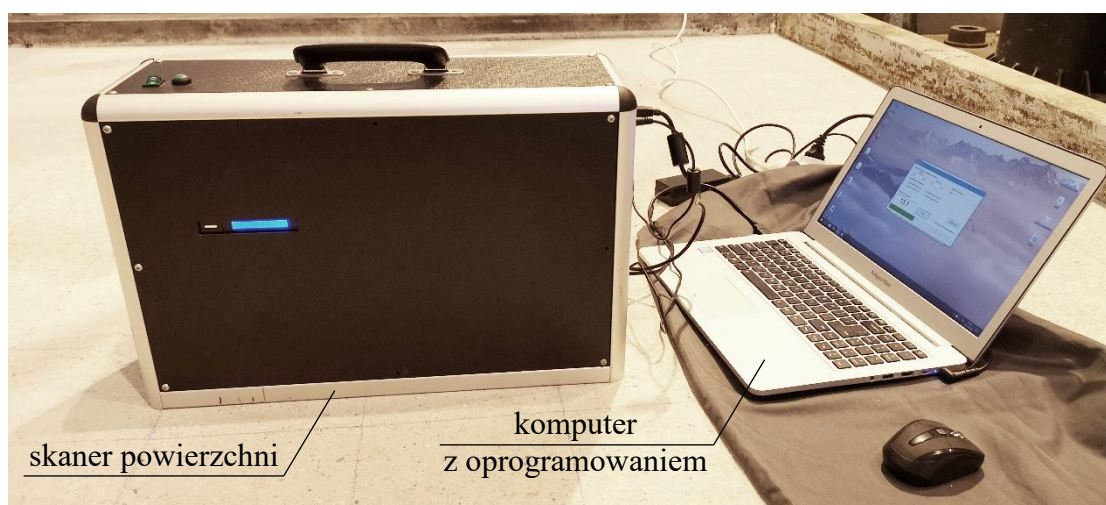
Analizę morfologii powierzchni podkładu betonowego przeprowadzono przy użyciu trójwymiarowego skanera laserowego opracowanego na Wydziale Budownictwa Lądowego i Wodnego Politechniki Wrocławskiej [105].

Zasada działania skanera opiera się na triangulacji laserowej, polegającej na pomiarze kąta między wiązką lasera a osią kamery rejestrującej odbite światło od badanej powierzchni. Urządzenie generuje linię świetlną, a odbity obraz rejestrowany jest przez kamerę (Rys. 52). Na tej podstawie obliczane są współrzędne punktów powierzchni w trzech wymiarach, tworząc chmurę punktów o gęstości umożliwiającej pełną rekonstrukcję mikrogeometrii betonu [7], [38], [106]. Urządzenie umożliwia bezkontaktowe pomiary powierzchni o wymiarach 50×50 mm z rozdzielczością 0,01 mm w trzech osiach.



Rys. 52. Schemat zasady działania skanera laserowego opartego na metodzie triangulacji optycznej (na podstawie [7])

Na powierzchni podkładu betonowego wyznaczono miejsca planowanych badań odrywania, po trzy punkty w każdym polu pomiarowym. Pola te ograniczono listewkami modelarskimi, na których zaznaczono odległości i rozmieszczenie krążków, co umożliwiło późniejsze wykonanie testów odrywania dokładnie w odpowiadających im lokalizacjach. W wyznaczonych obszarach wykonano skanowanie powierzchni (Rys. 53), rejestrując topografię powierzchni w postaci chmury punktów, w której każdemu punktowi przypisano trzy współrzędne przestrzenne (x, y, z), z których otrzymano widoki izometryczne. Każde pole pomiarowe obejmowało obszar o wymiarach 50×50 mm. Wielkość ta została dobrana w taki sposób, aby w obrębie analizowanego pola możliwe było wpisanie okręgu o średnicy 50 mm, odpowiadającego średnicy krążka stalowego stosowanego w badaniu metodą odrywania, co umożliwiło bezpośrednie powiązanie parametrów morfologii powierzchni z wynikami uzyskanymi w tych samych obszarach pomiarowych.



Rys. 53. Widok stanowiska pomiarowego podczas skanowania powierzchni podkładu betonowego.

Dane zarejestrowane przez skaner zapisano w formacie .asc i poddano analizie w oprogramowaniu MountainsMap, w którym oznaczono zestaw parametrów zgodnych z PN-EN ISO 25178-2 [37]. W przeprowadzonych badaniach wykorzystano parametry należące do grup wysokościowych, kształtu rozkładu wysokości, przestrzennych, hybrydowych oraz funkcjonalnych. Uwzględniono między innymi parametry opisujące rozproszenie wysokości (S_q , S_a), ekstremalne wartości powierzchni (S_p , S_v , S_z), asymetrię i spłaszczenie rozkładu wysokości (S_{sk} , S_{ku}), cechy struktury i kierunkowości (S_{al} , S_{tr}) oraz parametry funkcji materiału (S_{mr} , S_{mc} , S_k , S_{pk} , S_{vk} , V_v , V_m , V_{mc} , V_{vv}). Tak dobrany zestaw parametrów umożliwia kompleksową ocenę zarówno ogólnego rozwinięcia powierzchni, jak i lokalnych zagłębień oraz obszarów nośnych, które mogą wpływać na wytrzymałość na odrywanie żywicy epoksydowej.

Na podstawie otrzymanych wyników przeprowadzono analizę statystyczną obejmującą weryfikację normalności rozkładu danych oraz ocenę korelacji pomiędzy parametrami morfologii powierzchni a wytrzymałością na odrywanie. Normalność rozkładu sprawdzono z wykorzystaniem testów Shapiro-Wilka [107] oraz Kołmogorowa-Smirnowa [108], [109] z poprawką Lillieforsa [110]. Korelacje pomiędzy cechami morfologii a wartością wytrzymałości na odrywanie oceniono za pomocą współczynników rangowych Spearmana ρ_s [111] oraz Kendalla τ_K [112], [113], które umożliwiają określenie siły oraz kierunku zależności monotonicznych. Uzupełniając wykonano analizę modelu liniowego z wykorzystaniem testu F_{FS} Fishera-Snedecora [114], aby zweryfikować istotność prostych zależności liniowych pomiędzy wytrzymałością na odrywanie a wybranymi parametrami morfologicznymi.

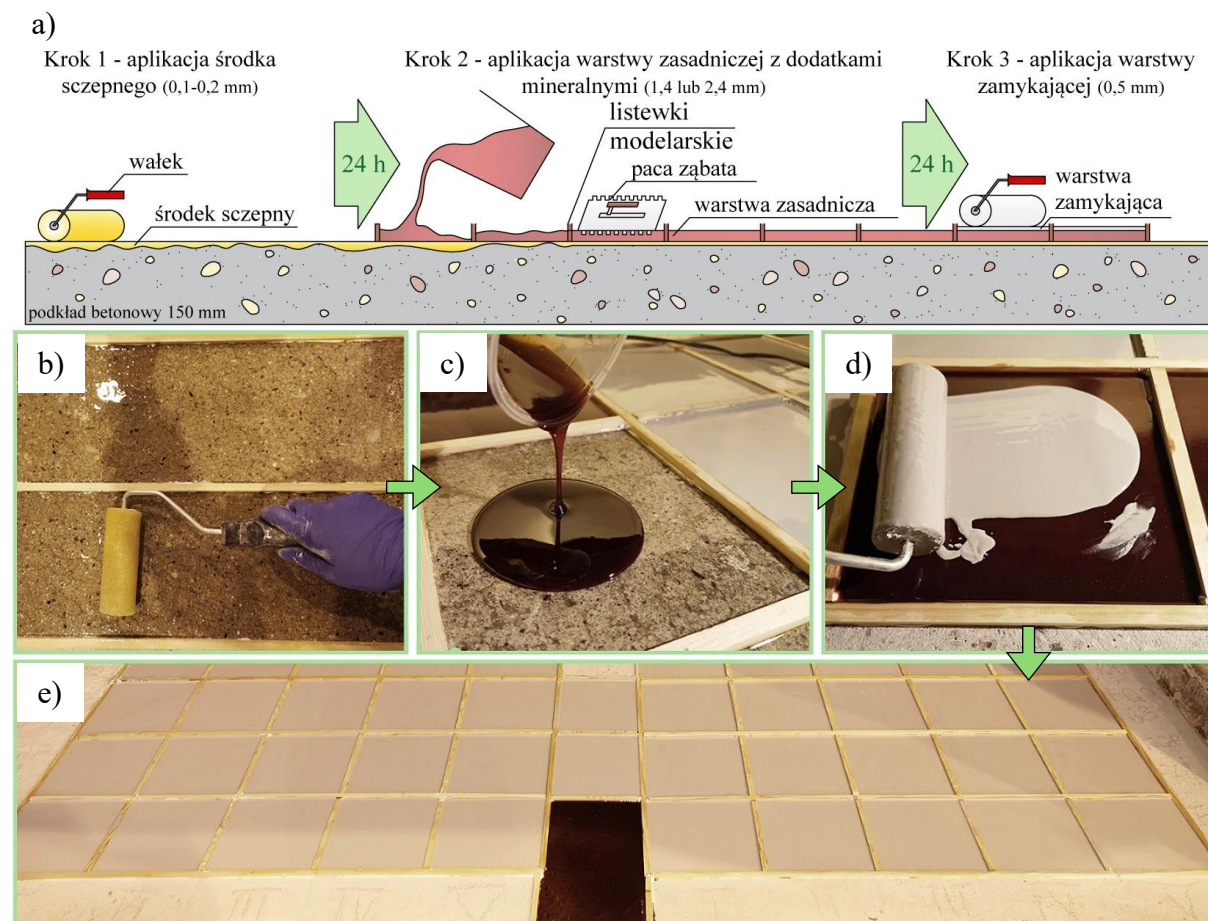
c. Wykonanie posadzki epoksydowej na podkładzie betonowym

Na przygotowanym podkładzie betonowym wykonano trójwarstwową posadzkę epoksydową (Rys. 54), obejmującą:

- warstwę szepną (gruntującą);
- warstwę zasadniczą z mieszanin epoksydowych opisanych w Tabeli 14,
- warstwę zamykającą.

Każdy z zastosowanych materiałów był produktem dwuskładnikowym, składającym się z żywicy epoksydowej i utwardzacza. Warstwę szepną, opartą na bezbarwnej żywicy epoksydowej, przygotowano w proporcjach składników A i B wynoszących 100:33 wagowo. Zastosowana żywica była mieszaniną produktów reakcji bisfenolu A oraz bisfenolu F

z epichlorohydryną, o średniej masie cząsteczkowej poniżej 700, zawierającą reaktywne rozcieńczalniki epoksydowe typu alkilowego oraz alkohol benzyłowy. Powłokę наносono przy użyciu wałka piankowego, uzyskując grubość ok. 0,1-0,2 mm, zależnie od chłonności podkładu. Jej zadaniem było zagruntowanie powierzchni i poprawa przyczepności posadzki do betonu.



Rys. 54. a) Schemat nakładania trójwarstwowej posadzki epoksydowej, b) aplikacja warstwy szepnej; c) aplikacja warstwy zasadniczej modyfikowanej dodatkami mineralnymi, d) aplikacja warstwy zamykającej, e) widok gotowej posadzki epoksydowej.

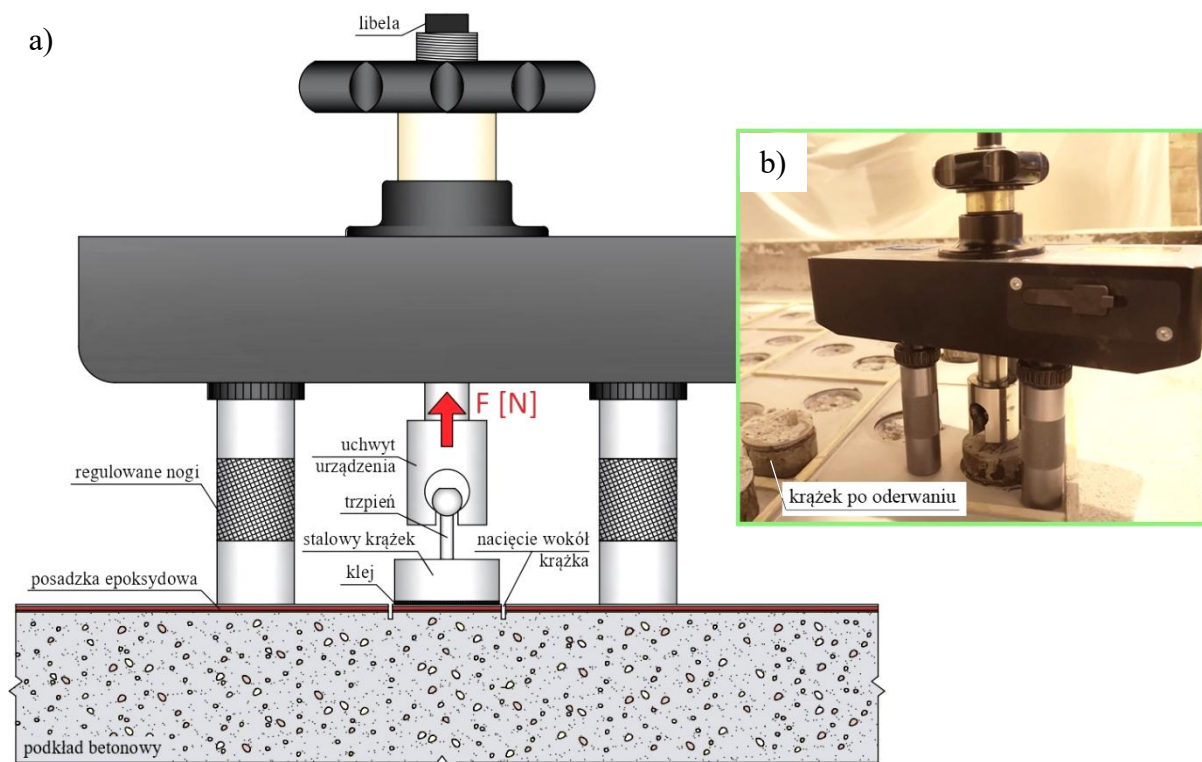
Po 24 godzinach przystąpiono do aplikacji zasadniczej warstwy epoksydowej o grubości 1,4 mm dla mieszanin z dodatkami mineralnymi G1 i G2 oraz 2,5 mm dla mieszaniny z dodatkiem G3. Wprowadzone różnice grubości wynikały z odmiennych wielkości i kształtu ziaren dodatków mineralnych. Mieszaniny przygotowano zgodnie z recepturami przedstawionymi w Tabeli 14, a następnie rozprowadzano je w obrębie pól pomiarowych ograniczonych listewkami modelarskimi, przy użyciu pacy zębatej. Zastosowana żywica epoksydowa była oparta na produktach reakcji bisfenolu A oraz bisfenolu F z epichlorohydryną, z udziałem reaktywnych rozcieńczalników epoksydowych oraz alkoholu benzyłowego,

natomiast szczegółowy skład chemiczny żywicy i utwardzacza zostanie przedstawiony w Tabelach 40-41.

Po kolejnych 24 godzinach nałożono warstwę zamykającą, czyli samopoziomującą żywicę epoksydową o proporcjach składników A i B wynoszących 100:15 wagowo. Zastosowana żywica epoksydowa była oparta na produktach reakcji bisfenolu A z epichlorohydryną, z udziałem reaktywnych rozcieńczalników epoksydowych typu alkilowego oraz alkoholu benzyłowego. Warstwa ta nie była dodatkowo modyfikowana, ponieważ zastosowany materiał zawierał fabrycznie wypełniacz mineralny w postaci mączki dolomitowej. Powłokę o grubości ok. 0,5 mm rozprowadzano pacą stalową, a następnie wałkiem w celu wyrównania i odpowietrzenia powierzchni. Jej funkcją było wypełnienie otwartych porów warstwy zasadniczej oraz nadanie powłoce koloru.

4.5.9. Wytrzymałość na odrywanie

Wytrzymałość na odrywanie posadzek epoksydowych określono metodą odrywania zgodnie z normą ASTM D4541 [40]. Badania przeprowadzono po trzech tygodniach od aplikacji powłok. Badania wykonano w trzech punktach dla każdego pola pomiarowego (Rys. 51). Na Rys. 55 przedstawiono stanowisko badawcze metody odrywania. W miejscu planowanego pomiaru powłokę nacinano przy pomocy wiertła koronowego o średnicy 50 mm do głębokości około 3 mm w głąb podkładu betonowego. Następnie powierzchnię powłoki oraz spodnią stronę stalowego krążka oczyszczano acetonem i pokrywano klejem epoksydowym (Epidian 5 zagęszczony cementem). Klej наносzono zarówno na powierzchnię powłoki, jak i na krążek. Krążek przykładano w wyznaczonym miejscu i dociskano delikatnymi, obrotowymi ruchami w przód i w tył, w celu usunięcia ewentualnych pęcherzyków powietrza. Po pełnym utwardzeniu kleju (3 dni) wykonywano pomiary przy użyciu automatycznego urządzenia DY-216 (Proceq, Szwajcaria).



Rys. 55. a) Schemat stanowiska do badania wytrzymałości powłoki epoksydowej na odrywanie, b) widok urządzenia w trakcie pomiaru oraz krążek po oderwaniu.

Przed rozpoczęciem testu do każdego stalowego krążka wkręcano metalowy trzebień zakończony kulistą głowicą, którą następnie mocowano w uchwycie urządzenia. Po wypoziomowaniu głowicy pomiarowej wprowadzano do panelu sterującego średnicę krążka (50 mm) oraz prędkość przyrostu siły (0,050 MPa/s), zgodnie z wymaganiami normowymi. Urządzenie wykonywało próbę, działając osiową siłą rozciągającą skierowaną ku górze. Wynik wytrzymałości na odrywanie obliczany był automatycznie w momencie zniszczenia próbki, zgodnie ze wzorem:

$$f_b = \frac{4F}{\pi d^2} \quad (7)$$

gdzie:

f_b - wytrzymałość na odrywanie [MPa],

F - maksymalna siła w chwili zniszczenia [N],

d - średnica krążka [mm].

4.6. Metody statystyczne i analiza niepewności pomiarowej

Do opracowania wyników zastosowano podstawowe metody statystyczne, obejmujące obliczenie wartości średnich arytmetycznych, odchyłeń standardowych oraz współczynników zmienności. Analizę danych przeprowadzono w programie Microsoft Excel, a wyniki przedstawiono w formie wykresów i zestawień tabelarycznych. Szczegółowa ocena niepewności pomiarowej została przedstawiona w rozdziale omawiającym wyniki poszczególnych badań.

5. Wyniki badań i ich analiza

5.1. Właściwości płynnych żywic epoksydowych

W niniejszym punkcie przedstawiono wyniki badań właściwości płynnych mieszanek epoksydowych modyfikowanych dodatkami mineralnymi G1, G2 i G3 w różnych zawartościach wagowych. Analizie poddano cztery podstawowe parametry charakteryzujące zachowanie układów w stanie ciekłym: gęstość objętościową, lepkość kinematyczną, lepkość dynamiczną oraz kąt zwilżania. Na podstawie otrzymanych wyników określono zależności pomiędzy rodzajem i zawartością dodatku mineralnego a właściwościami fizycznymi i aplikacyjnymi mieszanin epoksydowych.

5.1.1. Gęstość

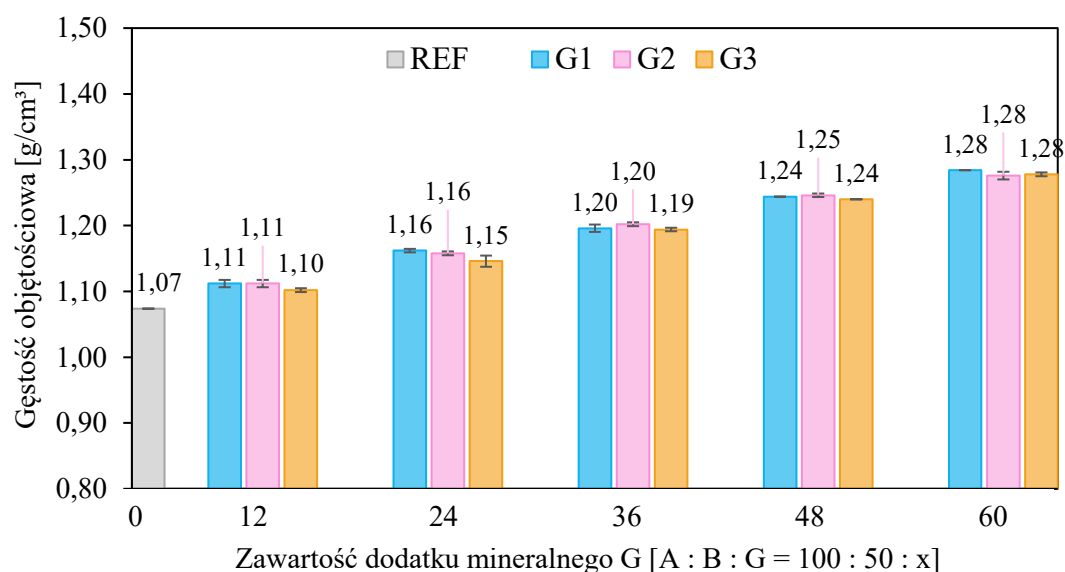
W Tabeli 16 i na Rys. 56 przedstawiono wartości gęstości objętościowej mieszanin epoksydowych zawierających różne rodzaje i ilości dodatków mineralnych. Dla każdej serii obliczono wartości średnie z dwóch pomiarów, odchylenia standardowe (SD) i współczynniki zmienności (CV).

Wraz ze wzrostem zawartości dodatku mineralnego obserwuje się systematyczny wzrost gęstości objętościowej mieszanin epoksydowych, niezależnie od rodzaju zastosowanego dodatku. Dla mieszaniny referencyjnej (REF) wartość gęstości wynosiła $1,07 \text{ g/cm}^3$, natomiast dla próbek z największym udziałem dodatku (60 części wagowych) wzrosła do $1,28 \text{ g/cm}^3$. Wartości odchyłeń standardowych mieściły się w zakresie $0,00\text{--}0,01 \text{ g/cm}^3$, a współczynniki zmienności nie przekraczały 0,7 %, co świadczy o bardzo wysokiej powtarzalności i precyzji pomiarów.

Tabela 16. Wyniki oznaczenia gęstości objętościowej płynnych mieszanek epoksydowych modyfikowanych dodatkami mineralnymi G1, G2 i G3 (średnie wartości, SD, CV, min, max).

Seria	Gęstość [g/cm ³]		Średnia gęstość [g/cm ³]	SD [g/cm ³]	CV [%]
	pomiar 1	pomiar 2			
REF	1,08	1,07	1,07	0,00	0,3
G1-12	1,11	1,12	1,11	0,01	0,5
G1-24	1,16	1,16	1,16	0,00	0,2
G1-36	1,19	1,20	1,20	0,01	0,5
G1-48	1,24	1,24	1,24	0,00	0,0
G1-60	1,28	1,28	1,28	0,00	0,0
G2-12	1,12	1,11	1,11	0,01	0,5
G2-24	1,16	1,16	1,16	0,00	0,2
G2-36	1,20	1,20	1,20	0,00	0,2
G2-48	1,24	1,25	1,25	0,00	0,2
G2-60	1,27	1,28	1,28	0,01	0,4
G3-12	1,10	1,10	1,10	0,00	0,3
G3-24	1,15	1,14	1,15	0,01	0,7
G3-36	1,19	1,20	1,19	0,00	0,2
G3-48	1,24	1,24	1,24	0,00	0,0
G3-60	1,28	1,28	1,28	0,00	0,2

Zakres wartości dla wszystkich mieszanin: min = 1,00 g/cm³, max = 1,28 g/cm³.



Rys. 56. Zależność gęstości objętościowej mieszanin epoksydowych od rodzaju i zawartości dodatku mineralnego.

Różnice pomiędzy poszczególnymi rodzajami dodatków mineralnych (G1, G2, G3) są niewielkie i mieszczą się w granicach błędu pomiarowego. W całym zakresie zawartości dodatku, wartości gęstości dla trzech serii są zbliżone, co wskazuje, że rodzaj dodatku mineralnego nie ma istotnego wpływu na gęstość mieszaniny, a kluczowym czynnikiem pozostaje ilość wprowadzonego dodatku. Zależność pomiędzy gęstością objętościową

a zawartością dodatku ma charakter liniowy, co wynika bezpośrednio z proporcjonalnego wzrostu udziału fazy stałej o wyższej gęstości właściwej w stosunku do żywicy epoksydowej.

5.1.2. Lepkość kinematyczna

W Tabeli 17 i na Rys. 57 przedstawiono wartości lepkości kinematycznej mieszanin epoksydowych modyfikowanych dodatkami mineralnymi G1, G2 i G3 w różnych proporcjach wagowych. Dla każdej serii wyznaczono średnie z trzech pomiarów, odchylenia standardowe i współczynnik zmienności.

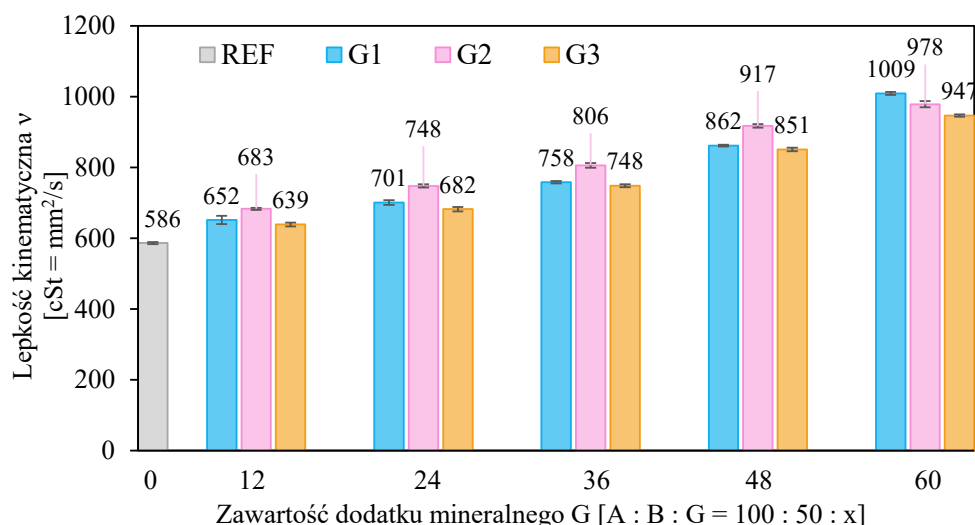
Tabela 17. Wyniki oznaczenia lepkości kinematycznej płynnych mieszanek epoksydowych modyfikowanych dodatkami mineralnymi G1, G2 i G3 (średnie wartości, SD, CV, min, max).

Seria	Lepkość kinematyczna ν [cSt = mm ² /s]			Średnia [cSt = mm ² /s]	SD [cSt = mm ² /s]	CV [%]
	pomiar 1	pomiar 2	pomiar 3			
REF	583	587	589	586	3	0,5
G1-12	665	644	646	652	12	1,8
G1-24	709	696	697	701	7	1,0
G1-36	759	755	761	758	3	0,5
G1-48	864	858	863	862	3	0,3
G1-60	1005	1009	1013	1009	4	0,4
G2-12	685	680	685	683	3	0,4
G2-24	753	744	746	748	5	0,6
G2-36	810	809	798	806	7	0,8
G2-48	914	915	923	917	5	0,5
G2-60	971	976	988	978	9	0,9
G3-12	644	633	640	639	6	0,9
G3-24	675	687	685	682	7	1,0
G3-36	744	750	751	748	4	0,5
G3-48	852	846	855	851	5	0,6
G3-60	945	950	945	947	3	0,3

Zakres wartości dla wszystkich mieszanin: min = 586 cSt, max = 1009 cSt.

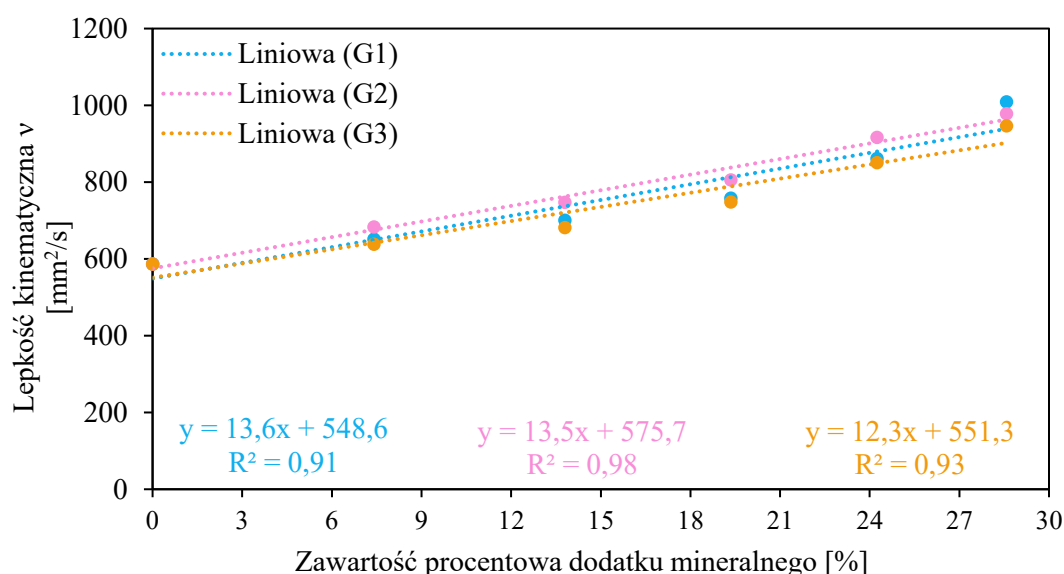
Wraz ze wzrostem zawartości dodatku mineralnego obserwuje się systematyczny wzrost lepkości kinematycznej mieszanin epoksydowych. Dla mieszaniny referencyjnej (REF) lepkość wynosiła 586 mm²/s, natomiast przy najwyższym udziale dodatku (60 części wagowych) osiągała wartości od 947 do 1009 mm²/s, w zależności od rodzaju dodatku. Dla każdej serii obliczono odchylenia standardowe, które mieściły się w zakresie od 3 do 12 mm²/s, co odpowiada współczynnikowi zmienności 0,3-1,8 %. Tak niewielki rozrzut wyników wskazuje na bardzo dobrą powtarzalność pomiarów. Największe odchylenie zarejestrowano dla próbki G1-12, co można wiązać z początkową niejednorodnością mieszaniny w przypadku niskich zawartości dodatku, gdy cząstki proszku mogą nie być jeszcze w pełni równomiernie zdyspergowane w matrycy żywicznej. Wraz ze wzrostem ilości dodatku wartość odchylenia

standardowego wykazywała tendencję malejącą, co może wskazywać na poprawę powtarzalności i większą stabilność właściwości układu.



Rys. 57. Zależność lepkości kinematycznej mieszanin epoksydowych od rodzaju i zawartości dodatku mineralnego.

Na Rys. 58 przedstawiono zależności regresyjne opisujące zmianę lepkości kinematycznej mieszanin epoksydowych w funkcji procentowej zawartości dodatku mineralnego.

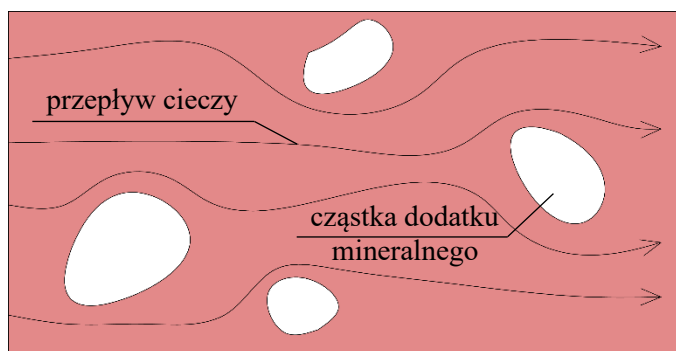


Rys. 58. Zależność lepkości kinematycznej mieszanin epoksydowych od procentowej zawartości dodatku mineralnego: dopasowanie modelu liniowego dla G1-G3.

Dla wszystkich trzech rodzajów dodatków uzyskano bardzo dobrą zgodność z modelem liniowym, o współczynnikach determinacji R^2 mieszczących się w zakresie 0,91-0,98, co potwierdza quasi-liniowy charakter wzrostu lepkości w analizowanym zakresie zawartości dodatku mineralnego. Wartości współczynników kierunkowych regresji wynosiły odpowiednio 13,6 dla G1, 13,5 dla G2 oraz 12,3 dla G3, co oznacza, że największy przyrost lepkości

odnotowano dla mieszanin zawierających najdrobniejsze cząstki (G1), natomiast najmniejszy dla dodatku G3 o największej granulacji. Uzyskane równania regresji umożliwiają ilościowe opisanie wpływu procentowej zawartości wypełniacza na lepkość układów epoksydowych oraz potwierdzają, że rodzaj zastosowanego proszku mineralnego ma drugorzędne znaczenie w porównaniu z jego ilością.

Zjawisko wzrostu lepkości mieszanin epoksydowych wraz ze zwiększaniem zawartości frakcji stałej można wyjaśnić poprzez analizę mechanizmu przepływu cieczy zawierającej cząstki stałe (Rys. 59). Lepkość jest właściwością opisującą tarcie wewnętrzne pomiędzy warstwami cieczy poruszającymi się względem siebie, wynikające z wymiany pędu pomiędzy cząstkami. Wprowadzenie do układu drobnych cząstek mineralnych powoduje powstanie przeszkód w przepływie cieczy, zwiększając opór ruchu i tym samym wartość lepkości.



Rys. 59. Model przepływu cieczy wokół cząstek stałych.

Przy niskich stężeniach dodatku efekt ten ma charakter zbliżony do liniowego, jednak wraz ze wzrostem udziału proszku cząstki zaczynają wzajemnie oddziaływać i zderzać się ze sobą, co powoduje powstawanie dodatkowych sił ścinających. W takich warunkach wzrost lepkości może przyjmować przebieg zbliżony do wykładniczego. Charakter zmian obserwowany w niniejszych badaniach wskazuje, że w analizowanym zakresie zawartości dodatków zależność ta pozostaje quasi-liniowa, co świadczy o zachowaniu stabilnych właściwości przepływowych mieszanin. Analogiczne zjawiska opisywane są w literaturze. W [115] wykazano, że dodatek 10 % wagowych proszku ferrytowego zwiększył lepkość żywicy epoksydowej ponad dwukrotnie, a w [116] odnotowano wzrost lepkości o 4,2 % po wprowadzeniu 0,5 % wagowych grafenu.

Wzrost lepkości wraz ze zwiększeniem ilości dodatku mineralnego ma istotne znaczenie praktyczne, ponieważ wpływa na łatwość rozprowadzania mieszaniny i zdolność powłoki do samopoziomowania, stanowiąc jeden z parametrów determinujących maksymalną ilość dodatku możliwą do wprowadzenia do powłoki epoksydowej. Zbyt wysoka wartość lepkości

może niekorzystnie wpływać na zdolność powłoki do samopoziomowania, uniemożliwiając uzyskanie gładkiej i estetycznej powierzchni. W przeprowadzonych badaniach nie zaobserwowano jednak żadnych trudności podczas aplikacji mieszanin na podkład betonowy, co pozwala stwierdzić, że żywice epoksydowe o lepkości kinematycznej do około 1000 mm²/s zachowują właściwości samopoziomujące.

W przypadkach, gdy lepkość układu epoksydowego jest znaczna i utrudnia aplikację powłoki, możliwe jest zastosowanie odpowiednich rozcieńczalników reaktywnych. Przykładowo w [117] wykazano, że użycie difunkcyjnego rozcieńczalnika reaktywnego (1,6-heksanodiol diglicydylowy) oraz trifunkcyjnego rozcieńczalnika reaktywnego (trimetylolopropan triglicydyloeter, RDTF) pozwala skutecznie obniżyć lepkość żywic epoksydowych, przy zachowaniu ich właściwości mechanicznych i adhezyjnych.

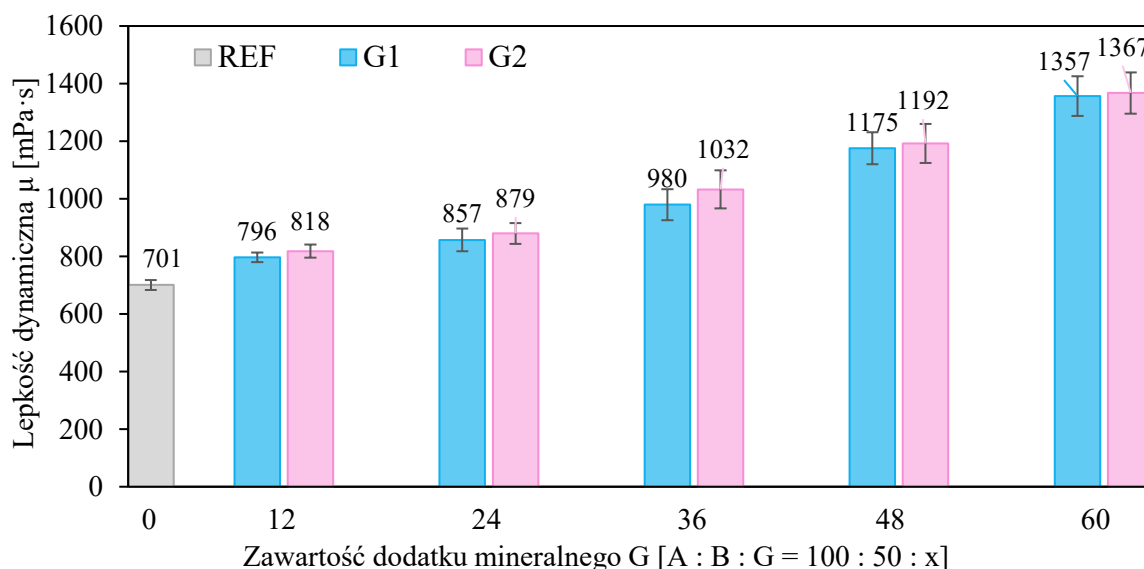
5.1.3. Lepkość dynamiczna

W Tabeli 18 i na Rys. 60 przedstawiono wartości lepkości dynamicznej mieszanin epoksydowych modyfikowanych dodatkami mineralnymi G1 i G2 w różnych proporcjach wagowych. Dla każdej serii obliczono wartości średnie z trzech pomiarów, SD oraz CV. Ze względu na znacznie większe uziarnienie dodatku G3 badania tej serii nie zostały przeprowadzone. Odstęp pomiędzy metalowym stożkiem a płytką pomiarową w zastosowanym wiskozymetrze był na tyle mały, że wprowadzenie do układu grubszych cząstek mogłoby doprowadzić do zarysowania powierzchni pomiarowych urządzenia, dlatego zrezygnowano z wykonania pomiarów dla tej grupy.

Tabela 18. Wyniki oznaczenia lepkości dynamicznej płynnych mieszanek epoksydowych modyfikowanych dodatkami mineralnymi G1 i G2 (średnie wartości, SD, CV, min, max).

Seria	Lepkość dynamiczna μ [mPa·s]			Średnia [mPa·s]	SD [mPa·s]	CV [%]
	pomiar 1	pomiar 2	pomiar 3			
REF	682	704	716	701	17	2,4
G1-12	789	784	816	796	17	2,1
G1-24	812	876	883	857	39	4,6
G1-36	927	977	1035	980	54	5,5
G1-48	1114	1189	1223	1175	56	4,8
G1-60	1307	1328	1435	1357	69	5,1
G2-12	793	823	838	818	23	2,8
G2-24	911	887	840	879	36	4,1
G2-36	970	1026	1102	1032	66	6,4
G2-48	1123	1194	1258	1192	68	5,7
G2-60	1290	1381	1431	1367	72	5,2

Zakres wartości dla wszystkich mieszanin: min = 701 mPa·s, max = 1367 mPa·s.



Rys. 60. Zależność lepkości dynamicznej mieszanin epoksydowych od rodzaju i zawartości dodatku mineralnego.

Wraz ze wzrostem zawartości dodatku mineralnego obserwuje się systematyczny wzrost lepkości dynamicznej, przy czym przebieg zmian jest zbliżony dla obu badanych rodzajów dodatków. Dla mieszaniny referencyjnej (REF) lepkość wynosiła 701 mPa·s, natomiast dla próbek z największym udziałem dodatku (60 części wagowych) wzrosła do wartości 1357 mPa·s dla G1 i 1367 mPa·s dla G2. Wartości odchyłeń standardowych mieściły się w zakresie 17-72 mPa·s, a współczynniki zmienności w przedziale 2,1-6,4 %, co wskazuje na dobrą powtarzalność pomiarów. Najwyższe wartości współczynników zmienności odnotowano przy średnich zawartościach dodatku (G1-36 i G2-36), co może wynikać z lokalnych różnic w rozproszeniu cząstek w matrycy żywicznej. Wraz ze wzrostem ilości dodatku zmienność wyników pozostaje umiarkowana, nie przekraczając 6,4 %, co potwierdza poprawność metody pomiarowej i jednorodność układów.

Dodatkowo w celu weryfikacji poprawności wyników przeprowadzono obliczenia lepkości dynamicznej na podstawie oznaczonych wartości gęstości oraz lepkości kinematycznej, zgodnie ze wzorem:

$$\mu = \rho \cdot \nu \quad (8)$$

gdzie:

μ - lepkość dynamiczna [mPa·s],

ρ - gęstość mieszaniny [g/cm³],

ν - lepkość kinematyczna [mm²/s].

Wyniki obliczeń zestawiono w Tabeli 19. Porównanie wartości obliczonych i zmierzonych wykazało dobrą zgodność, przy błędzie względnym mieszczącym się w zakresie 2-10 %. Uzyskane różnice można tłumaczyć niedokładnością przyrządów pomiarowych oraz wpływem warunków termicznych podczas pomiaru, które w przypadku metod bezpośrednich (stożek-płyta) są bardziej wrażliwe na lokalne fluktuacje temperatury. Zależność $\mu = \rho \cdot v$ wykorzystano także do oszacowania lepkości dynamicznej dla mieszanin zawierających dodatek G3, dla których nie wykonano pomiarów eksperymentalnych. Otrzymane wartości mieszczą się w zakresie 704-1210 mPa·s, co jest w pełni zgodne z trendem obserwowanym dla serii G1 i G2.

Tabela 19. Porównanie wartości lepkości dynamicznej obliczonych na podstawie gęstości i lepkości kinematycznej z wynikami pomiarów bezpośrednich.

Seria	ρ [g/cm ³]	v [mm ² /s]	μ obliczona [mPa·s]	μ zmierzona [mPa·s]	Błąd [%]
REF	1,07	586	630	701	10
G1-12	1,11	652	725	796	9
G1-24	1,16	701	814	857	5
G1-36	1,20	758	907	980	7
G1-48	1,24	862	1072	1175	9
G1-60	1,28	1009	1296	1357	5
G2-12	1,11	683	759	818	7
G2-24	1,16	748	866	879	2
G2-36	1,20	806	968	1032	6
G2-48	1,25	917	1143	1192	4
G2-60	1,28	978	1249	1367	9
G3-12	1,10	639	704	-	-
G3-24	1,15	682	782	-	-
G3-36	1,19	748	894	-	-
G3-48	1,24	851	1055	-	-
G3-60	1,28	947	1210	-	-

Przeprowadzona weryfikacja potwierdziła spójność uzyskanych wyników oraz pozwoliła na rozszerzenie analizy o serię G3, w której grubsze cząstki dodatku uniemożliwiały wykonanie bezpośrednich pomiarów lepkości dynamicznej.

5.1.4. Kąt zwilżania

W niniejszym podrozdziale przedstawiono wyniki analizy kontaktowego kąta zwilżania płynnych żywic epoksydowych modyfikowanych dodatkami mineralnymi G1 i G2. Zestawienie wyników badań przedstawiono w Tabeli 20. Dla wszystkich analizowanych mieszanin zawierających dodatki mineralne G1 i G2 zaobserwowano wzrost wartości

kontaktowego kąta zwilżania w porównaniu z próbką referencyjną, dla której średnia wartość kąta wyniosła 30,8°. Wartości kąta zwilżania mieściły się w zakresie od 30,9° do 39,8°, przy czym skala zmian była uzależniona zarówno od rodzaju dodatku mineralnego, jak i jego zawartości wagowej. Względna zmiana kąta zwilżania względem próbki referencyjnej osiągała wartości od 3,7 % do 29,3 %, co wskazuje na wyraźny wpływ modyfikacji składu mieszaniny na jej właściwości powierzchniowe.

Analiza parametrów statystycznych wykazała jednocześnie dobrą powtarzalność przeprowadzonych pomiarów. Wartości odchylenia standardowego mieściły się w przedziale od 0,7° do 1,8°, natomiast współczynnik zmienności CV dla większości serii nie przekraczał 5,0 % i zawierał się w zakresie od 1,9 % do 5,6 %. Najniższe wartości CV odnotowano dla mieszanin G1-12, G2-36 oraz G2-60.

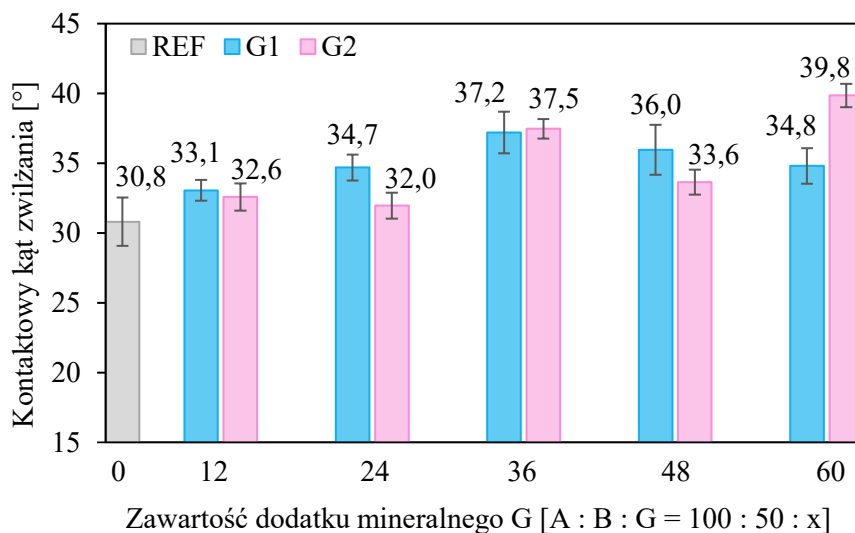
Tabela 20. Średnie wartości kontaktowego kąta zwilżania (contact angle), odchylenie standardowe (SD) oraz współczynnik zmienności (CV) oraz względna zmiana kąta zwilżania względem próbki referencyjnej (REF) dla płynnych żywic epoksydowych z dodatkami mineralnymi G1 i G2.

Seria	Średnia [°]	SD [°]	CV [%]	$\Delta\theta$ względem REF [%]
REF	30,8	1,7	5,6	-
G1-12	33,1	0,7	2,3	7,3
G1-24	34,7	0,9	2,7	12,6
G1-36	37,2	1,5	4,0	20,7
G1-48	36,0	1,8	5,0	16,7
G1-60	34,8	1,3	3,6	13,0
G2-12	32,6	1,0	3,0	5,8
G2-24	32,0	0,9	2,9	3,7
G2-36	37,5	0,7	1,9	21,6
G2-48	33,6	0,9	2,7	9,2
G2-60	39,8	0,8	2,1	29,3

Zakres wartości dla wszystkich mieszanin: min = 30,9°, max = 39,8°.

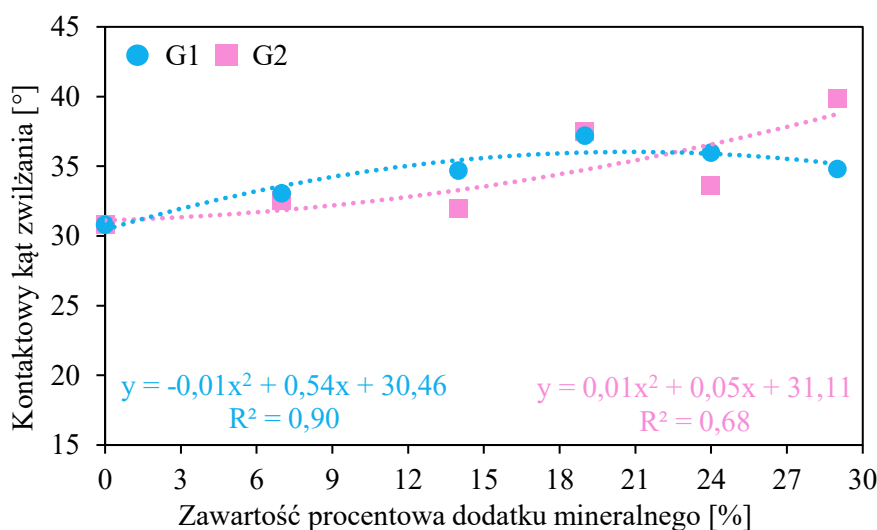
Brak wyników dla dodatku G3 wynika z niemożności przeprowadzenia pomiaru ze względu na zbyt duże uziarnienie cząstek.

Graficzną ilustrację zmian kontaktowego kąta zwilżania przedstawiono na Rys. 61. Dla mieszanin z dodatkiem G1 obserwowany jest wzrost wartości kąta zwilżania do serii G1-36, dla której osiągnięto wartość 37,2°, a następnie stopniowy spadek przy wyższych zawartościach dodatku. W przypadku mieszanin z dodatkiem G2 wzrost kąta zwilżania ma charakter bardziej monotoniczny, przy czym najwyższą wartość 39,8° uzyskano dla serii G2-60.



Rys. 61. Zależność wartości kontaktowego kąta zwilżania mieszanin epoksydowych od rodzaju i zawartości dodatku mineralnego.

Zależność kontaktowego kąta zwilżania od zawartości dodatków mineralnych przedstawiona na Rys. 62 wykazuje wyraźne różnice w przebiegu zmian dla dodatków G1 i G2. Dla mieszanin z dodatkiem G1 uzyskano paraboliczny przebieg zależności, charakteryzujący się wysokim stopniem dopasowania do danych pomiarowych ($R^2 = 0,90$). W przypadku mieszanin z dodatkiem G2 zależność wykazuje niższy, lecz nadal zauważalny stopień dopasowania ($R^2 = 0,68$), wskazując na bardziej rozproszony, lecz generalnie rosnący charakter zmian kąta zwilżania wraz ze wzrostem zawartości dodatku. Na obserwowany rozrzut punktów pomiarowych wpływały czynniki charakterystyczne dla badania płynnych mieszanin zawierających fazę stałą, w szczególności sedymentacja cząstek mineralnych po zmieszaniu składników oraz ich lokalna niejednorodność w obrębie kropli.



Rys. 62. Zależność kontaktowego kąta zwilżania mieszanin epoksydowych od zawartości dodatków mineralnych G1 i G2 wraz z dopasowanymi liniami trendu.

5.2. Właściwości utwardzonych żywic epoksydowych

W niniejszym punkcie przedstawiono wyniki badań właściwości utwardzonych żywic epoksydowych modyfikowanych dodatkami mineralnymi G1, G2 i G3. Analizie poddano próbki po pełnym procesie sieciowania, wykonane zgodnie z procedurą opisaną w punkcie 4.3.

5.2.1. Gęstość

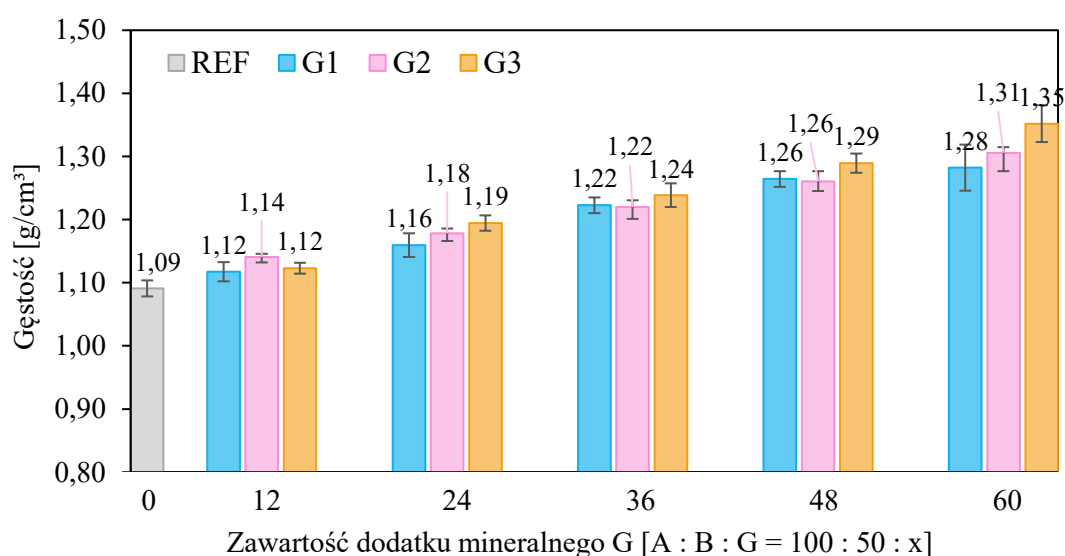
W Tabeli 21 i na Rys. 63 przedstawiono wartości gęstości utwardzonych żywic epoksydowych modyfikowanych dodatkami mineralnymi G1, G2 i G3 w różnych proporcjach wagowych. Dla każdej mieszaniny wykonano pięć próbek prostopadłościennych, a w każdej z nich wykonano po trzy niezależne pomiary wymiarów geometrycznych. Na tej podstawie obliczono wartości średnie gęstości, odchylenia standardowe oraz współczynniki zmienności.

Tabela 21. Wyniki oznaczenia gęstości objętościowej utwardzonych żywic epoksydowych modyfikowanych dodatkami mineralnymi G1, G2 i G3 (średnie wartości, SD, CV, min, max).

Seria	Pojedyncze wyniki [g/cm ³]	Średnia gęstość [g/cm ³]	SD [g/cm ³]	CV [%]
REF	1,10; 1,10; 1,10; 1,09; 1,07	1,09	0,01	1,18
G1-12	1,10; 1,10; 1,13; 1,12; 1,14	1,12	0,02	1,36
G1-24	1,18; 1,14; 1,16; 1,17; 1,14	1,16	0,02	1,62
G1-36	1,21; 1,24; 1,22; 1,23; 1,22	1,22	0,01	1,01
G1-48	1,25; 1,27; 1,28; 1,25; 1,26	1,26	0,01	0,99
G1-60	1,24; 1,26; 1,28; 1,30; 1,33	1,28	0,04	2,85
G2-12	1,14; 1,13; 1,15; 1,14; 1,14	1,14	0,01	0,46
G2-24	1,17; 1,17; 1,17; 1,18; 1,19	1,18	0,01	0,63
G2-36	1,22; 1,23; 1,22; 1,20; 1,23	1,22	0,01	0,85
G2-48	1,24; 1,26; 1,28; 1,26; 1,26	1,26	0,02	1,26
G2-60	1,29; 1,31; 1,31; 1,30; 1,32	1,31	0,01	0,71
G3-12	1,13; 1,13; 1,12; 1,12; 1,11	1,12	0,01	0,78
G3-24	1,19; 1,18; 1,19; 1,22; 1,19	1,19	0,01	1,03
G3-36	1,24; 1,21; 1,25; 1,24; 1,25	1,24	0,02	1,52
G3-48	1,30; 1,28; 1,28; 1,27; 1,31	1,29	0,02	1,18
G3-60	1,38; 1,36; 1,31; 1,33; 1,37	1,35	0,03	2,16

Wraz ze wzrostem zawartości dodatku mineralnego obserwuje się systematyczny wzrost gęstości utwardzonych żywic epoksydowych, niezależnie od rodzaju zastosowanego dodatku. Dla mieszaniny referencyjnej (REF) gęstość wynosiła 1,09 g/cm³, natomiast dla próbek z największym udziałem dodatku (60 części wagowych) wzrosła do 1,28 g/cm³ dla G1, 1,31 g/cm³ dla G2 oraz 1,35 g/cm³ dla G3.

Wartości odchyłeń standardowych mieściły się w zakresie 0,01-0,04 g/cm³, a współczynniki zmienności nie przekraczały 2,9 %, co świadczy o bardzo dobrej powtarzalności wyników. Największy współczynnik zmienności odnotowano dla próbek G1-60 (2,85 %) i G3-60 (2,16 %), co można wiązać z lokalnymi różnicami w rozmieszczeniu cząstek w objętości próbki oraz możliwością występowania mikropoprzestrzeni powietrznych w materiale po utwardzeniu. W pozostałych przypadkach wartości współczynników zmienności utrzymywały się na poziomie poniżej 1,5 %. Zaobserwowany wzrost gęstości wynika z zastąpienia części matrycy epoksydowej składnikiem mineralnym o wyższej gęstości właściwej, co skutkuje zwiększeniem całkowitej gęstości objętościowej układu.



Rys. 63. Zależność gęstości utwardzonych żywic epoksydowych od rodzaju i zawartości dodatku mineralnego.

5.2.2. Wytrzymałość na ściskanie

W niniejszym podpunkcie przedstawiono wyniki badań wytrzymałości na ściskanie utwardzonych żywic epoksydowych modyfikowanych dodatkami mineralnymi G1, G2 i G3. Dla każdej serii przygotowano po pięć próbek prostopadłościennych, a wytrzymałości obliczano na podstawie maksymalnych sił niszczących i rzeczywistych pól przekrojów poprzecznych. Zestawienie wszystkich wyznaczonych wartości wytrzymałości na ściskanie, obejmujące wartości średnie, medianę, odchylenie standardowe, współczynnik zmienności, zmianę względem próbki referencyjnej oraz minimalną i maksymalną wartość, przedstawiono w Tabeli 22. Średnią wytrzymałość na ściskanie $\sigma_{\max}$ obliczono jako średnią arytmetyczną z pięciu niezależnych wyników uzyskanych dla poszczególnych próbek.

Tabela 22. Zestawienie wartości średnich wytrzymałości na ściskanie utwardzonych żywic epoksydowych modyfikowanych dodatkami mineralnymi G1, G2 i G3.

Seria	Średnia wytrzymałość na ściskanie $\sigma_{\max}$ [MPa]	Mediana [MPa]	SD [MPa]	CV [%]	Zmiana względem próbki referencyjnej [%]
REF	42,63	42,96	0,59	1,38	-
G1-12	43,08	42,99	0,24	0,55	1,1
G1-24	42,92	42,59	1,20	2,80	0,7
G1-36	43,93	43,59	0,80	1,82	3,1
G1-48	45,41	45,13	1,97	4,34	6,5
G1-60	49,09	49,48	1,29	2,63	15,2
G2-12	46,89	46,79	0,22	0,46	10,0
G2-24	47,94	48,25	0,66	1,38	12,5
G2-36	48,03	48,15	1,33	2,77	12,7
G2-48	48,54	48,83	1,00	2,07	13,9
G2-60	49,40	49,71	1,04	2,10	15,9
G3-12	45,83	46,10	0,95	2,08	7,5
G3-24	44,45	44,75	1,14	2,56	4,3
G3-36	44,90	45,48	1,50	3,35	5,3
G3-48	44,09	44,01	1,77	4,02	3,4
G3-60	45,93	45,93	0,41	0,90	7,8

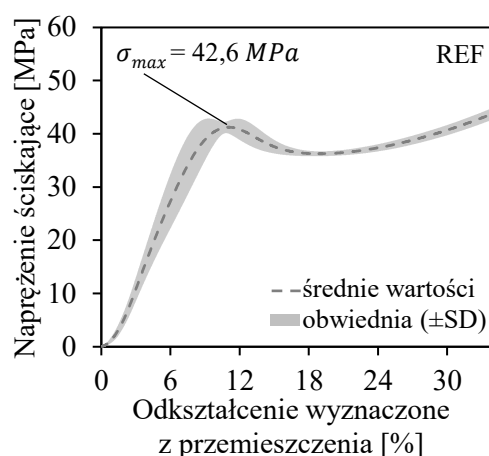
Zakres wartości dla wszystkich serii: min = 42,63 MPa, max = 49,40 MPa.

Na wykresach (Rys. 64 - Rys. 67) przedstawiono uśrednione krzywe zależności naprężenie-odkształcenie wraz z obwiedniami oznaczającymi odchylenie standardowe ($\pm$ SD), a linie przerywane odpowiadają wartościom średnim uzyskanym z pięciu pomiarów.

Na początku przebiegów naprężenie-odkształcenie widoczny jest niewielki, zakrzywiony odcinek w zakresie bliskim zera odkształceń, wynikający z układania się próbki w uchwytach oraz kompensacji luzów układu pomiarowego. Po osiągnięciu obciążenia 1 N maszyna automatycznie zerowała przemieszczenie, co umożliwiało pomiar względnych odkształceń. W badaniach nie stosowano zewnętrznych tensometrów, a wartości przemieszczeń rejestrowano z czujnika maszyny Instron 5944 o dokładności 0,001 mm. W porównaniu ze standardowymi tensometrami o dokładności 0,0001 mm różnica dokładności pomiaru przemieszczenia wynosi jeden rząd wielkości, co może wpływać jedynie na precyzję wyznaczenia modułu sprężystości w początkowym zakresie odkształceń, natomiast nie ma istotnego znaczenia dla wartości naprężenia maksymalnego $\sigma_{\max}$.

Krzywa naprężenie-odkształcenie dla mieszaniny referencyjnej (Rys. 64) charakteryzuje się typowym przebiegiem dla utwardzonych żywic epoksydowych, obejmującym strefę początkowej liniowej sprężystości, wyraźny szczyt naprężenia oraz stopniowy spadek w części

po osiągnięciu maksimum. Wartość średnia naprężenia ściskającego przy szczycie krzywej wyniosła 42,63 MPa, przy bardzo niskim odchyleniu standardowym ($SD = 0,59$ MPa) i współczynniku zmienności $CV = 1,38$ %, co potwierdza wysoką powtarzalność pomiarów. Początkowy odcinek krzywej odpowiada odkształceniom sprężystym, a po przekroczeniu naprężenia ok. 40 MPa materiał osiąga granicę sprężystości i wchodzi w zakres odkształceń plastycznych. Maksimum naprężenia ($\sigma_{max} \approx 42,63$ MPa) występuje przy odkształceniu rzędu 9-12 %, po czym obserwuje się łagodny spadek naprężenia związany z uplastycznieniem matrycy. Tak ukształtowana krzywa odzwierciedla zachowanie typowe dla niezmodyfikowanej żywicy epoksydowej, która stanowi punkt odniesienia do dalszej analizy wpływu dodatków mineralnych.

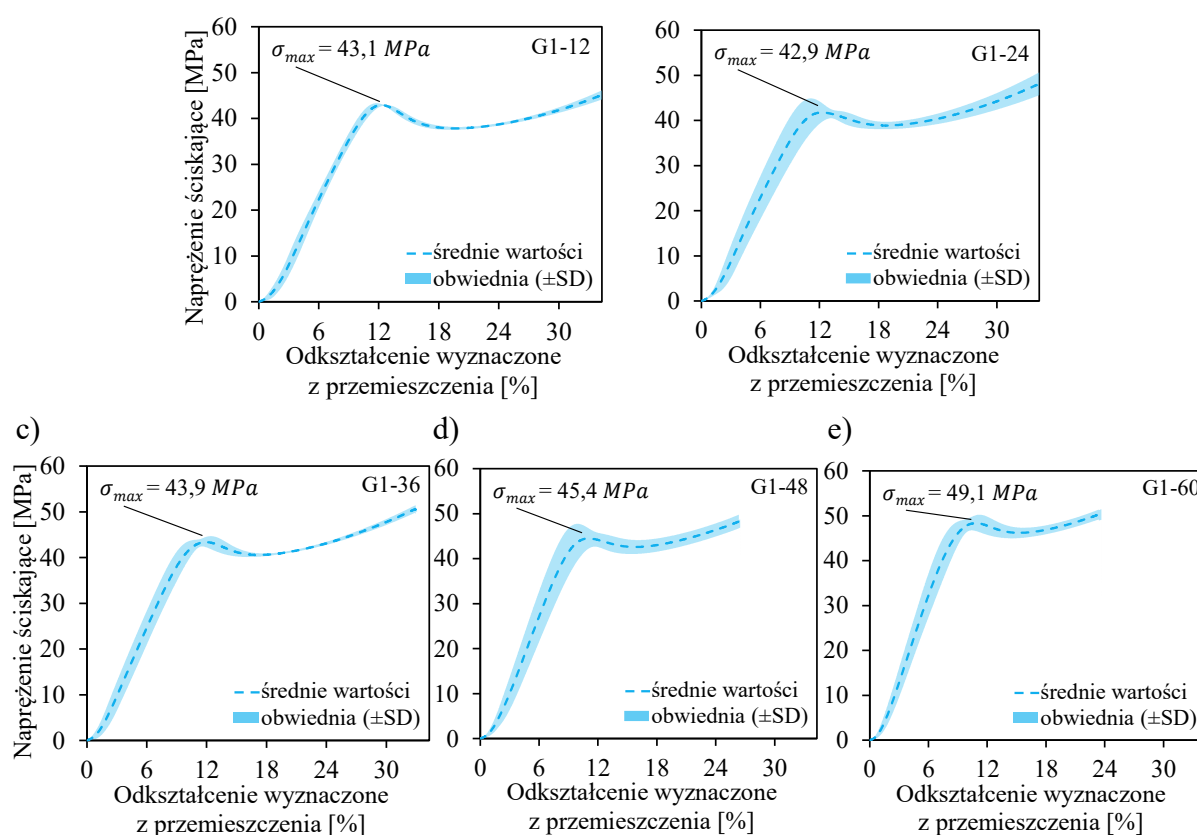


Rys. 64. Krzywa naprężenie-odkształcenie przy ściskaniu dla serii referencyjnej REF.

Wprowadzenie dodatku G1 skutkuje systematyczną poprawą nośności względem mieszaniny referencyjnej, przy zachowaniu dobrej powtarzalności pomiarów. Średnie wartości σ_{max} dla kolejnych proporcji wagowych wynoszą: 43,08 MPa (G1-12), 42,92 MPa (G1-24), 43,93 MPa (G1-36), 45,41 MPa (G1-48) oraz 49,09 MPa (G1-60). Odpowiada to przyrostom względem REF rzędu +1,1 %, +0,7 %, +3,1 %, +6,5 % i +15,2 %. Wzrost ma charakter nieliniowy: do 36 części wagowych (cz.) poprawa jest umiarkowana, po czym od 48 do 60 cz. obserwuje się wyraźne wzmocnienie. Zmienność wyników pozostaje niska do umiarkowanej. Odchylenia standardowe mieszczą się w zakresie 0,24-1,97 MPa, a współczynniki zmienności $CV = 0,55$ -4,34 % (najniższy dla G1-12, najwyższy dla G1-48). Mediany są zbliżone do średnich, co wskazuje na brak istotnych wartości odstających i równomierny rozkład wyników w obrębie serii.

Kształt krzywych σ - ϵ (Rys. 65 a-e) pozostaje typowy dla matrycy epoksydowej. Dla G1-60 szczyt krzywej występuje przy podobnym zakresie odkształcenia jak w REF, jednak spadek

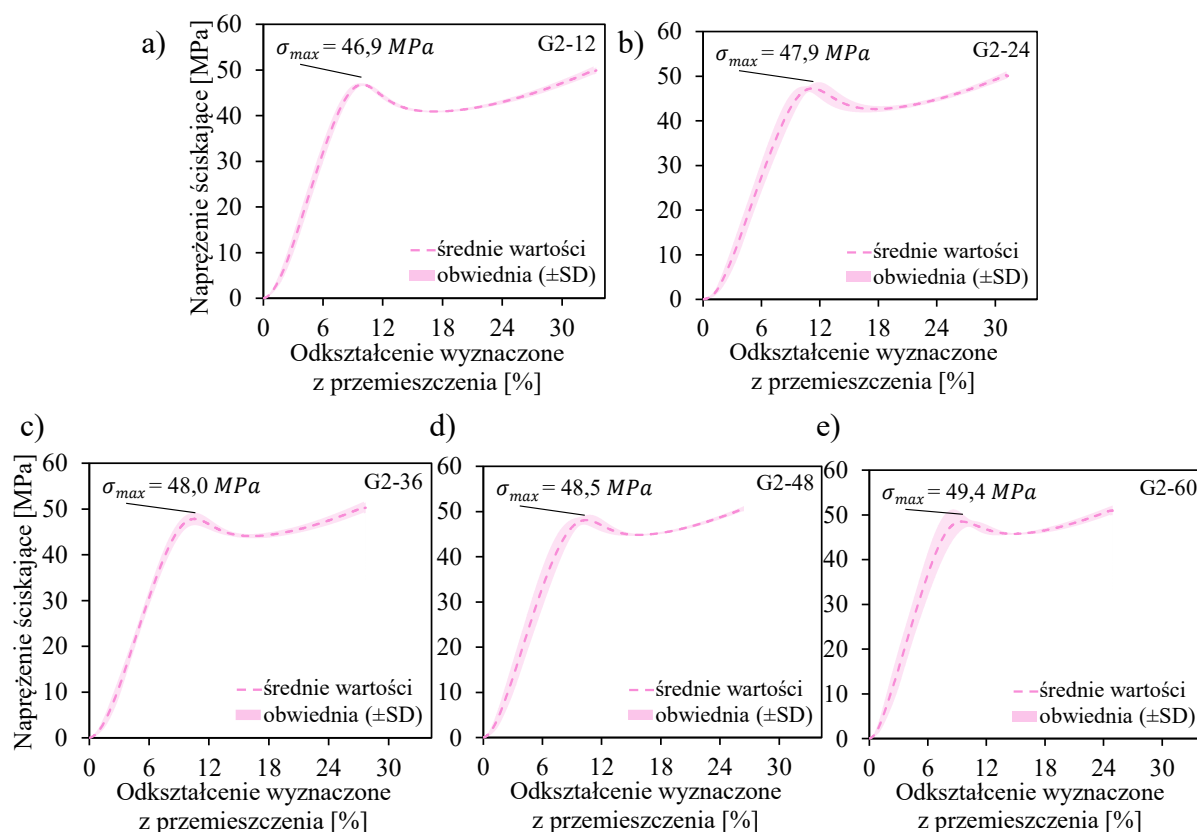
naprężenia po osiągnięciu σ_{max} jest mniej stromy, co wskazuje na większą stabilność struktury po osiągnięciu granicy wytrzymałości. Dodatek G1 wpływa więc głównie na zwiększenie nośności (wzrost σ_{max}), nie zmieniając zasadniczego mechanizmu zniszczenia materiału. Sumarycznie, G1 działa korzystnie już od 12 cz., jednak efekt wzmocnienia jest wyraźny dopiero powyżej 36 cz., z maksimum przy 60 cz. Wzorec ten jest spójny z oczekiwanym oddziaływaniem drobnych cząstek mineralnych, które przy niewielkich zawartościach rozpraszają się w matrycy, nie tworząc jeszcze ciągłej sieci nośnej, natomiast przy większych zawartościach umożliwiają skuteczniejsze przenoszenie naprężeń, co prowadzi do wyraźnego wzrostu wytrzymałości.



Rys. 65. Krzywe naprężenie-odkształcenie przy ściskaniu dla serii G1: a) G1-12, b) G1-24, c) G1-36, d) G1-48, e) G1-60. Linia przerywana przedstawia wartości średnie, obwiednia wskazuje $\pm SD$.

Seria G2 wykazuje najbardziej regularny i stabilny wzrost wytrzymałości na ściskanie w całym badanym zakresie zawartości dodatku mineralnego. Średnie wartości σ_{max} wynoszą: 46,89 MPa (G2-12), 47,94 MPa (G2-24), 48,03 MPa (G2-36), 48,54 MPa (G2-48) oraz 49,40 MPa (G2-60). Odpowiada to przyrostom względem REF równym odpowiednio +10,0 %, +12,5 %, +12,7 %, +13,8 % i +15,9 %. Powtarzalność wyników pozostaje bardzo dobra dla wszystkich zawartości: CV = 0,46-2,77 %, a SD = 0,22-1,33 MPa. Mediany są zbliżone do średnich, co potwierdza brak istotnych wartości odstających i jednorodny rozkład wyników.

Na krzywych σ - ϵ (Rys. 66 a-e) widać podniesienie poziomu naprężeń w całym przebiegu oraz niewielkie spłytenie opadania po maksimum. Położenie szczytu pozostaje zbliżone do REF, co sugeruje, że mechanizm zniszczenia nie ulega zmianie, natomiast transfer naprężeń w osnowie jest skuteczniejszy niż w G1 przy tych samych zawartościach. Obserwacje są zgodne z rolą droбноziarnistego wypełniacza o korzystnej dyspersji: cząstki G2 wcześniej włączają się w przenoszenie obciążeń, co przekłada się na wysoką wytrzymałość przy niskiej zmienności w całej serii.

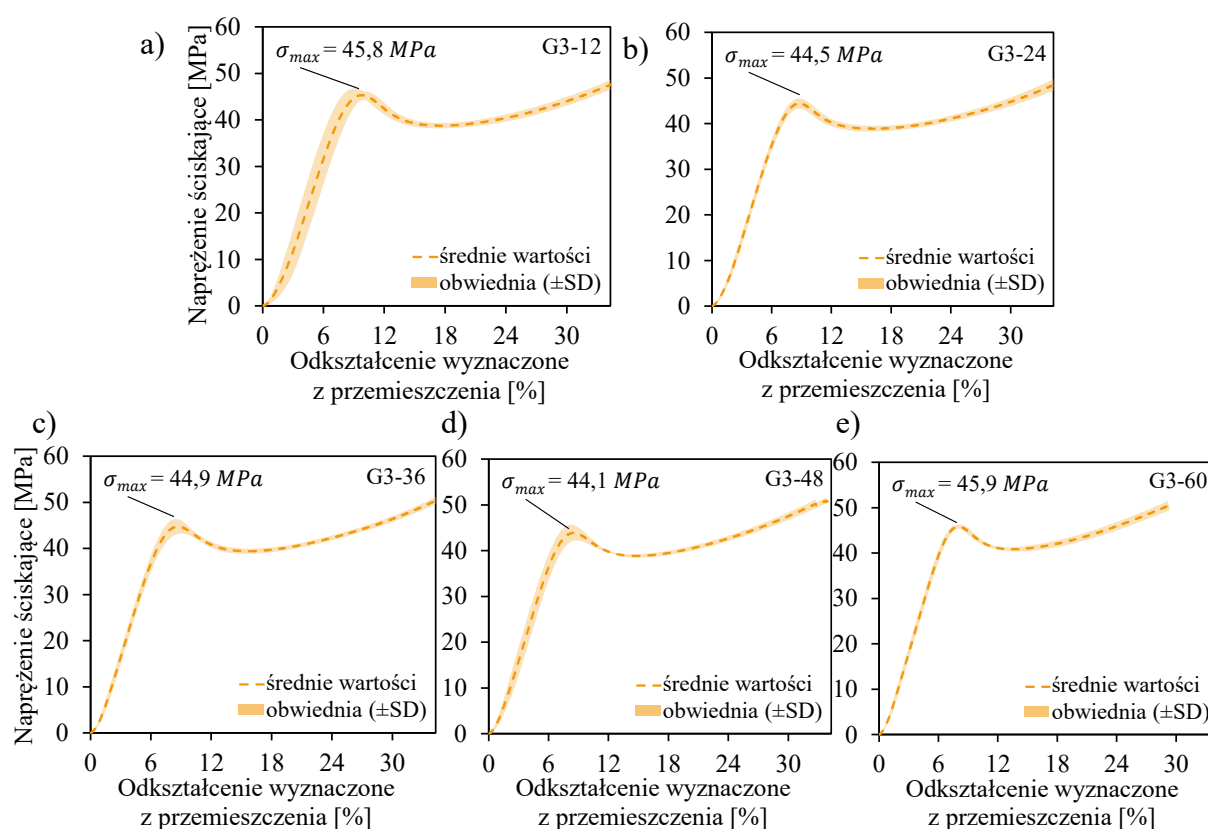


Rys. 66. Krzywe naprężenie-odkształcenie przy ściskaniu dla serii G2: a) G2-12, b) G2-24, c) G2-36, d) G2-48, e) G2-60. Linia przerywana przedstawia wartości średnie, obwiednia wskazuje $\pm$ SD.

Dla dodatku G3 (najgrubsza frakcja) obserwuje się umiarkowany, niemonotoniczny wzrost wytrzymałości względem REF. Średnie $\sigma_{\max}$ wynoszą: 45,83 MPa (G3-12), 44,45 MPa (G3-24), 44,90 MPa (G3-36), 44,09 MPa (G3-48) oraz 45,93 MPa (G3-60). Przyrosty względem REF to odpowiednio +7,5 %, +4,3 %, +5,3 %, +3,4 % i +7,8 %. Odchylenia standardowe mieszczą się w zakresie 0,41-1,77 MPa, a CV = 0,9-4,0 %. Największą zmienność odnotowano przy G3-48 (CV $\approx$ 4,0 %), najmniejszą przy G3-60 (CV $\approx$ 0,9 %). Mediana jest zbliżona do średniej w każdej podserii, co wskazuje na brak wartości odstających.

Przebieg σ - ϵ (Rys. 67 a-e) wykazuje niewielki wzrost poziomu naprężeń w całym zakresie odkształceń w porównaniu z REF, przy zachowaniu podobnego położenia szczytu naprężenia

jak w serii referencyjnej. Spadek po maksimum jest łagodny, ale mniej wyraźnie „wypłaszczony” niż w seriach G1 i G2. Taki obraz sugeruje, że większe ziarna G3 nie tworzą efektywnej, „ciągłej” ścieżki przenoszenia obciążeń w matrycy, ale raczej działają lokalnie (możliwe koncentracje naprężeń, wpływ sedimentacji), co tłumaczy płytki przyrost wytrzymałości i niemonotoniczny kształt trendu. Zatem G3 zapewnia stabilną, lecz ograniczoną poprawę względem REF, bez wyraźnego wzmocnienia wraz z zawartością dodatku (poza końcowym wzrostem przy serii 60). W porównaniu z G1 i szczególnie z G2, efekt zwiększenia nośności w serii G3 jest najslabszy, co jest spójne z jego większą granulacją i tendencją do sedimentacji w matrycy epoksydowej.

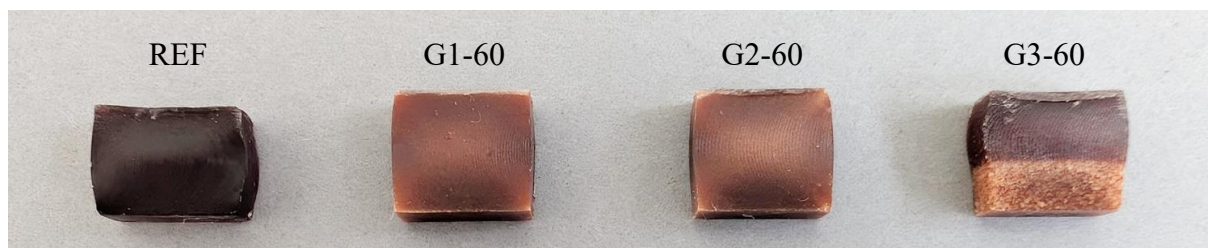


Rys. 67. Krzywe naprężenie-odkształcenie przy ściskaniu dla serii G3: a) G3-12, b) G3-24, c) G3-36, d) G3-48, e) G3-60. Linia przerywana przedstawia wartości średnie, obwiednia wskazuje $\pm SD$.

Na Rys. 68 przedstawiono charakterystyczne różnice w sposobie odkształcenia próbek po badaniu ściskania. Próbka REF uległa największemu skróceniu oraz poszerzeniu w środkowej części, co wskazuje na typowe odkształcenie sprężysto-plastyczne niezmodyfikowanej żywicy, w której cała objętość materiału uczestniczy w deformacji.

W próbkach G1-60 i G2-60 widoczny jest jaśniejszy obszar wzdłuż przekątnej („X”), odpowiadający lokalnym strefom ścinania i mikropęknięć powstałych podczas niszczenia. Odształcenia boczne są nieco mniejsze niż w REF, co potwierdza wyższą sztywność.

Najbardziej odmienne zachowanie wykazuje próbka G3-60, w której widoczna jest wyraźna jaśniejsza strefa w dolnej części. Odpowiada ona warstwie zsedymetowanego dodatku G3. Górna część próbki, zawierająca głównie matrycę żywiczną, uległa odkształceniu i poszerzeniu, podczas gdy w dolnej części (wzbogaconej w cięższe cząstki) nie zauważono zmiany. Zróznicowanie barwy i kształtu potwierdza niejednorodny rozkład wypełniacza oraz ograniczony udział warstwy sedymentacyjnej w przenoszeniu obciążeń, co tłumaczy relatywnie mniejszy przyrost wytrzymałości dla serii G3.



Rys. 68. Wygląd próbek po zniszczeniu: REF, G1-60, G2-60, G3-60.

Moduł Younga określono na podstawie liniowego fragmentu krzywej naprężenie-odkształcenie, odpowiadającego przedziałowi naprężeń od 10 do 30 MPa. Dla każdej próbki wyznaczono prostą trendu, a następnie z jej współczynnika kierunkowego obliczono wartość modułu. Wyniki dla pięciu próbek z każdej serii uśredniono, uzyskując wartości przedstawione w Tabeli 23 i na Rys. 69. Z uwagi na brak tensometrów, do obliczeń wykorzystano przemieszczenia rejestrowane przez maszynę Instron 5944 o dokładności 0,001 mm. Otrzymane w ten sposób wartości należy traktować jako przybliżone, lecz wystarczające do porównań pomiędzy seriami materiałów.

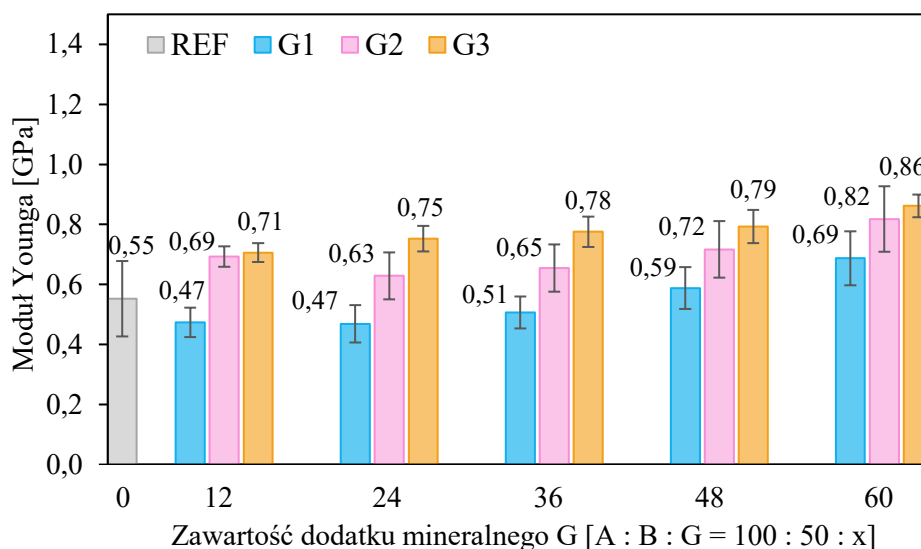
Średni moduł sprężystości próbki referencyjnej (REF) wyniósł 0,55 GPa. Wprowadzenie dodatków mineralnych spowodowało wzrost modułu w całym badanym zakresie, przy czym charakter zmian zależał od rodzaju proszku. Seria G1 wykazuje stopniowy wzrost modułu od 0,47 GPa (G1-12) do 0,69 GPa (G10-60), co odpowiada przyrostowi o ok. +24,4 % względem REF. Trend jest zbliżony do tego obserwowanego dla $\sigma_{\max}$, jednak w dolnym zakresie zawartości (G1-12, G1-24 i G1-36) wartości są nieco niższe niż w próbce referencyjnej, co może wynikać z ograniczonego udziału cząstek w usztywnieniu matrycy przy małych zawartościach. Seria G2 charakteryzuje się wyższymi wartościami modułu w całym zakresie, od 0,69 GPa (G2-12) do 0,82 GPa (G2-60), co stanowi wzrost o ok. +48 % względem REF. Wzrost ma charakter niemal liniowy, a niska zmienność wyników ($CV = 4,0-13,4 \%$) potwierdza stabilny charakter wypełnienia i dobrą współpracę cząstek z osnową. Seria G3 osiągnęła najwyższe wartości modułu spośród wszystkich modyfikacji, od 0,71 GPa (G3-12)

do 0,86 GPa (G3-60), co oznacza przyrost o ok. +56 % względem REF. Wzrost jest systematyczny i wyraźny już przy najmniejszych zawartościach dodatku, co można wiązać z większym rozmiarem cząstek G3, które ograniczają odkształcenia matrycy, nadając kompozytowi bardziej sztywny charakter.

Tabela 23. Wyniki oznaczenia modułu Younga przy ściskaniu utwardzonych żywic epoksydowych modyfikowanych dodatkami mineralnymi G1, G2 i G3 (średnie wartości, mediana, SD, CV).

Seria	Średni moduł [GPa]	Mediana [GPa]	SD [GPa]	CV [%]	Zmiana względem próbki referencyjnej [%]
REF	0,55	0,48	0,13	22,77	0,0
G1-12	0,47	0,50	0,05	10,29	-14,3
G1-24	0,47	0,50	0,06	13,27	-15,1
G1-36	0,51	0,52	0,05	10,50	-8,3
G1-48	0,59	0,60	0,07	11,88	6,4
G1-60	0,69	0,63	0,09	13,11	24,4
G2-12	0,69	0,69	0,03	4,95	25,4
G2-24	0,63	0,65	0,08	12,48	13,8
G2-36	0,65	0,65	0,08	12,02	18,6
G2-48	0,72	0,77	0,09	13,18	29,8
G2-60	0,82	0,83	0,11	13,37	48,0
G3-12	0,71	0,71	0,03	4,50	27,8
G3-24	0,75	0,77	0,04	5,65	36,2
G3-36	0,78	0,78	0,05	6,51	40,4
G3-48	0,79	0,80	0,06	6,96	43,6
G3-60	0,86	0,88	0,04	4,39	56,0

Zakres wartości dla wszystkich serii: min = 0,55 GPa, max = 0,86 GPa



Rys. 69. Moduł sprężystości przy ściskaniu utwardzonych żywic epoksydowych modyfikowanych dodatkami mineralnymi G1, G2 i G3.

Podsumowując, dodatki mineralne modyfikują sposób odkształcania się kompozytów epoksydowych, prowadząc do zwiększenia ich nośności. Największe wzmocnienie uzyskano dla serii G2, natomiast dla G3 zaobserwowano stabilny, lecz ograniczony przyrost wynikający z częściowej sedimentacji większych cząstek. Można również zauważyć, że wszystkie dodatki mineralne powodują wzrost sztywności materiału, jednak największy efekt usztywnienia uzyskano dla G3. Otrzymane wartości wskazują, że drobniejsze cząstki G1 i G2 lepiej wzmacniają nośność, natomiast grubsze cząstki G3 silniej ograniczają deformacje sprężyste.

5.2.3. Wytrzymałość na zginanie

Badanie wytrzymałości na zginanie utwardzonych żywic epoksydowych modyfikowanych dodatkami mineralnymi wykonano w układzie trójpunktowego zginania. Ze względu na brak montażu tensometrów, wartości odkształceń nie były wyznaczane, a analizie poddano jedynie przebiegi naprężeń i wartości maksymalnych naprężeń $\sigma_{\max}$. W celu eliminacji luzów układu pomiarowego przed rozpoczęciem próby przykładano wstępne obciążenie 5 N, po którym układ automatycznie zerował przemieszczenie. Zestawienie wszystkich wyznaczonych wartości wytrzymałości na zginanie, obejmujące wartości średnie, medianę, odchylenie standardowe, współczynnik zmienności, zmianę względem próbki referencyjnej oraz minimalną i maksymalną wartość, przedstawiono w Tabeli 24.

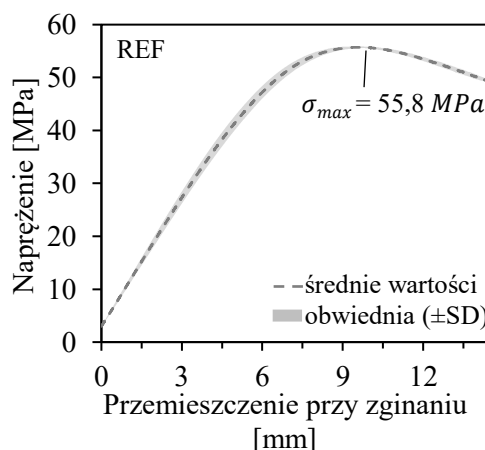
Tabela 24. Zestawienie wartości średnich wytrzymałości na zginanie utwardzonych żywic epoksydowych modyfikowanych dodatkami mineralnymi G1, G2 i G3.

Seria	Średnia wytrzymałość na zginanie $\sigma_{\max}$ [MPa]	Mediana [MPa]	SD [MPa]	CV [%]	Zmiana względem próbki referencyjnej [%]
REF	55,77	55,84	0,18	0,33	-
G1-12	44,67	44,70	6,65	14,88	-19,90
G1-36	42,65	45,14	4,11	9,64	-23,52
G1-60	36,43	35,65	4,81	13,21	-34,68
G2-12	43,71	43,71	4,74	10,84	-21,62
G2-36	42,19	46,17	8,77	20,80	-24,35
G2-60	39,30	37,04	4,90	12,47	-29,52
G3-12	23,60	22,81	4,87	20,62	-57,69
G3-36	24,87	24,93	0,48	1,92	-55,41
G3-60	27,06	25,69	2,41	8,90	-51,47

Zakres wartości dla wszystkich serii: min = 23,60 MPa, max = 55,77 MPa.

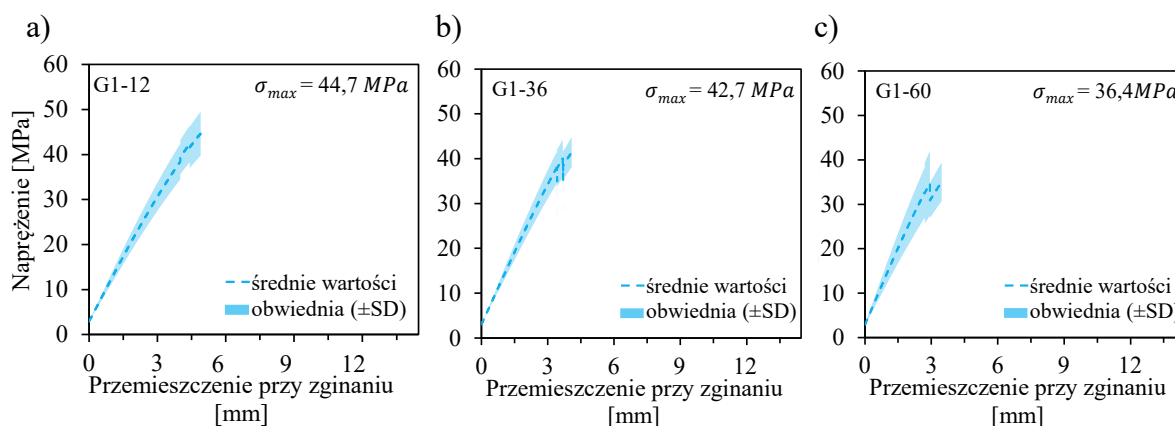
Na wykresach (Rys. 70-Rys. 73) przedstawiono uśrednione przebiegi dla pięciu próbek z każdej serii oraz obwiednie $\pm$ SD obrazujące rozrzut wyników. Dla serii REF (Rys. 70) krzywa naprężeń ma wyraźny wierzchołek, po którym następuje stopniowe opadanie aż do

zniszczenia. Maksymalne naprężenie wynosi $\sigma_{\max} = 55,8$ MPa, przy $SD = 0,18$ MPa i $CV = 0,33$ %, co potwierdza bardzo wysoką powtarzalność wyników i jednorodność próbek. Uśredniony przebieg pokazuje odcinek niemal liniowy do okolic wierzchołka, następnie łagodną degradację nośności, co wskazuje na ograniczoną, ale zauważalną zdolność materiału do redystrybucji odkształceń po osiągnięciu maksimum.



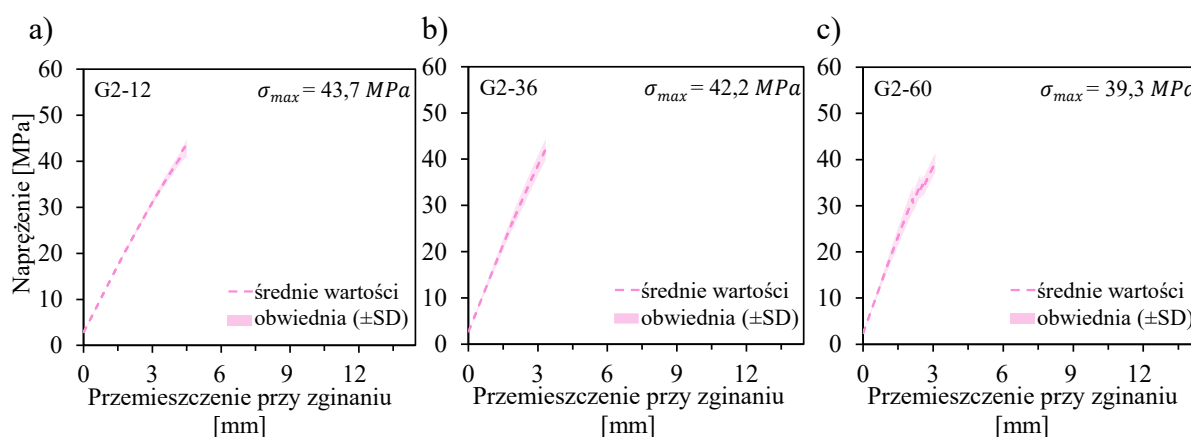
Rys. 70. Krzywa naprężenie-przemieszczenie przy zginaniu dla serii referencyjnej REF.

Dla serii G1 (Rys. 71) przebiegi naprężenie-przemieszczenie różnią się wyraźnie od krzywej referencyjnej. W odróżnieniu od serii REF, w której widoczny był wyraźny wierzchołek i łagodny spadek naprężeń po osiągnięciu maksimum, krzywe G1 mają w przybliżeniu liniowy charakter aż do momentu zniszczenia, bez strefy plateau ani redystrybucji naprężeń. Świadczy to o bardziej kruchym mechanizmie pęknięcia mieszanin zawierających drobne cząstki mineralne. Wraz ze wzrostem zawartości dodatku obserwuje się systematyczny spadek wytrzymałości na zginanie. Średnie wartości $\sigma_{\max}$ wynoszą 44,7 MPa dla G1-12, 42,7 MPa dla G1-36 oraz 36,4 MPa dla G1-60, co odpowiada obniżeniu odpowiednio o 20 %, 24 % i 35 % względem próbki referencyjnej. Towarzyszy temu wyraźny wzrost rozrzutu wyników ($CV = 14,88$ % dla G1-12, $CV = 9,64$ % dla G1-36, $CV = 13,21$ % dla G1-60) wskazujący na pogorszenie jednorodności materiału. Spadek wytrzymałości i wzrost zmienności można wiązać z obecnością licznych granic fazowych między matrycą a cząstkami drobnego dodatku. W przypadku tak drobnych proszków powierzchnia kontaktu jest bardzo duża, a adhezja międzyfazowa staje się kluczowym czynnikiem nośności. Niedostateczne zwilżenie cząstek lub lokalne skupienia proszku mogą prowadzić do koncentracji naprężeń i wcześniejszego inicjowania pęknięć. W efekcie żywica epoksydowa traci część zdolności do przenoszenia naprężeń zginających.



Rys. 71. Krzywe napężenie-przemieszczenie przy zginaniu dla serii G1: a) G1-12, b) G1-36, c) G1-60. Linia przerywana przedstawia wartości średnie, obwiednia wskazuje $\pm SD$.

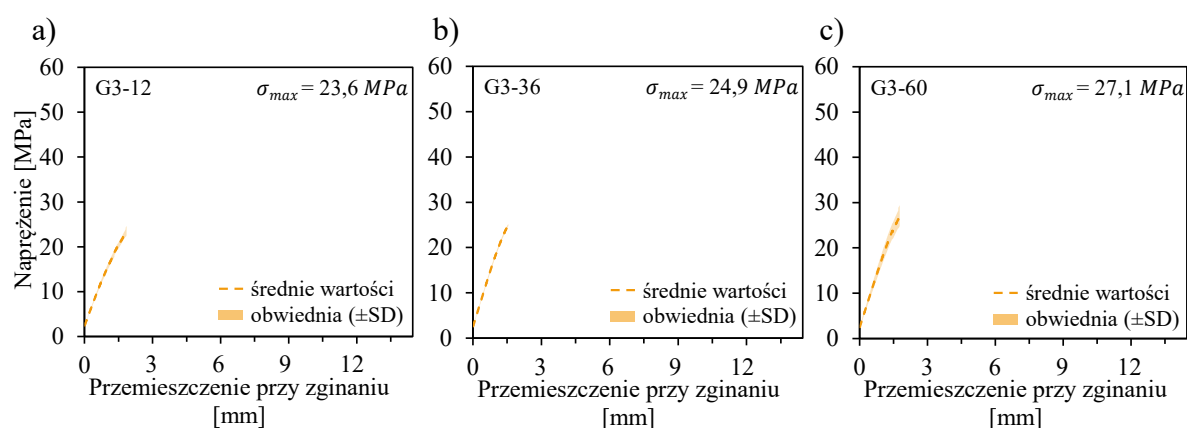
Dla serii G2 (Rys. 72) przebiegi napężenie-przemieszczenie mają podobny, liniowy charakter jak w serii G1, bez wyraźnego wierzchołka i bez fazy stopniowego spadku naprężeń po osiągnięciu maksimum. Próbkki ulegały gwałtownemu zniszczeniu, co wskazuje na dominujący, kruchy charakter pękania. W porównaniu z serią referencyjną (REF) widoczny jest wyraźny spadek nośności oraz zanik zdolności materiału do redystrybucji odkształceń. Średnie wartości wytrzymałości na zginanie wynoszą 43,7 MPa dla G2-12, 42,2 MPa dla G2-36 oraz 39,3 MPa dla G2-60, co oznacza obniżenie odpowiednio o 22 %, 24 % i 30 % względem próbki referencyjnej. Wartości te są zbliżone do wartości uzyskanych dla serii G1, jednak przebiegi G2 cechują się nieco większym rozrzutem wyników ($CV = 10,84 \%$, $20,80 \%$ i $12,47 \%$, odpowiednio dla G2-12, G2-36 i G2-60). Obserwowane różnice między próbkami mogą wynikać z niejednorodnego rozkładu cząstek i ich ograniczonego otulenia matrycą żywiczną.



Rys. 72. Krzywe napężenie-przemieszczenie przy zginaniu dla serii G2: a) G2-12, b) G2-36, c) G2-60. Linia przerywana przedstawia wartości średnie, obwiednia wskazuje $\pm SD$.

Dla serii G3 (Rys. 73) przebiegi napężenie-przemieszczenie również mają liniowy charakter aż do momentu zniszczenia. Średnie wartości wytrzymałości na zginanie wynoszą

23,6 MPa dla G3-12, 24,9 MPa dla G3-36 oraz 27,1 MPa dla G3-60, co odpowiada obniżeniu odpowiednio o 58 %, 55 % i 51 % względem próbki referencyjnej. Wartości te są istotnie niższe niż w seriach G1 i G2, a rozrzut wyników jest zróżnicowany: CV = 20,62 % dla G3-12, 1,92 % dla G3-36 i 8,90 % dla G3-60. Najlepszą powtarzalność uzyskano dla G3-36, natomiast G3-12 wykazuje wyraźnie większą zmienność. Zwiększone obniżenie wytrzymałości może wynikać z niejednorodnego rozmieszczenia większych cząstek i ich sedymentacji w czasie utwardzania żywicy. W dolnej strefie próbki o większej koncentracji dodatku następowało lokalne osłabienie nośności. W efekcie seria G3 wykazuje najmniejszą wytrzymałość spośród wszystkich mieszanin.



Rys. 73. Krzywe naprężenie-przemieszczenie przy zginaniu dla serii G3: a) G3-12, b) G3-36, c) G3-60. Linia przerywana przedstawia wartości średnie, obwiednia wskazuje $\pm SD$.

Wraz ze wzrostem zawartości dodatków mineralnych we wszystkich seriach obserwuje się systematyczne obniżenie wytrzymałości na rozciąganie w porównaniu z recepturą referencyjną. Najmniejsze spadki odnotowano dla serii G1 i G2, w których wartości σ_{max} utrzymywały się w zakresie 36-44 MPa, natomiast największe obniżenie wystąpiło w serii G3, osiągając wartości 23-27 MPa. Otrzymane wyniki wskazują, że obecność cząstek mineralnych ogranicza zdolność materiału do przenoszenia naprężeń zginających, przy czym stopień tego efektu zależy od wielkości i rozkładu cząstek w matrycy epoksydowej.

5.2.4. Wytrzymałość na rozciąganie

Badanie wytrzymałości na rozciąganie przeprowadzono w celu określenia wpływu rodzaju i zawartości dodatków mineralnych na właściwości mechaniczne utwardzonych żywic epoksydowych w stanie jednoosiowego rozciągania. Wartości naprężeń obliczano na podstawie maksymalnych sił niszczących i rzeczywistych pól przekrojów poprzecznych próbek. Pomiary odkształceń rejestrowano za pomocą ekstensometru o bazie pomiarowej 25 mm, co umożliwiło precyzyjne wyznaczenie krzywych naprężenie-odkształcenie oraz modułu sprężystości.

Zestawienie wszystkich wyznaczonych wartości wytrzymałości na rozciąganie, obejmujące wartości średnie, medianę, odchylenie standardowe, współczynnik zmienności, zmianę względem próbki referencyjnej oraz minimalną i maksymalną wartość, przedstawiono w Tabeli 25. Na wykresach (Rys. 74 - Rys. 77) przedstawiono uśrednione krzywe zależności naprężenie-odkształcenie wraz z obwiedniami oznaczającymi odchylenie standardowe ($\pm$ SD), a linie przerywane odpowiadają wartościom średnim uzyskanym z pięciu pomiarów.

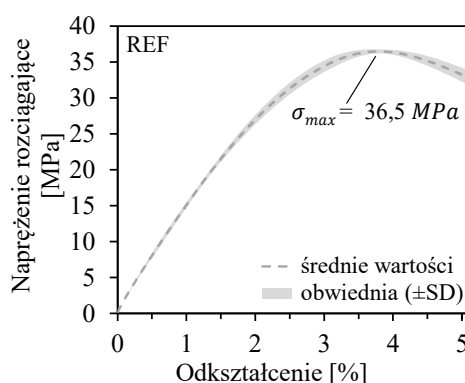
Tabela 25. Zestawienie wartości średnich wytrzymałości na rozciąganie utwardzonych żywic epoksydowych modyfikowanych dodatkami mineralnymi G1, G2 i G3.

Seria	Średnia wytrz. na rozciąganie $\sigma_{\max}$ [MPa]	Mediana [MPa]	SD [MPa]	CV [%]	Zmiana względem próbki referencyjnej [%]	$\varepsilon_{\max}$ - wartość średnia* [%]
REF	36,54	36,65	0,29	0,81	-	3,84
G1-12	29,04	30,30	5,13	17,66	-20,5	1,84
G1-36	23,34	23,98	1,24	5,31	-36,1	1,06
G1-60	21,81	20,49	3,64	16,69	-40,3	0,90
G2-12	23,15	21,10	4,95	21,37	-36,6	1,26
G2-36	23,79	23,52	2,85	11,97	-34,9	1,12
G2-60	22,75	24,89	4,18	18,36	-37,7	0,89
G3-12	11,89	11,95	2,03	17,12	-67,5	0,55
G3-36	11,34	11,68	1,03	9,08	-69,0	0,45
G3-60	13,85	13,87	0,55	4,01	-62,1	0,52

Zakres wartości dla wszystkich serii: min = 11,34 MPa, max = 36,54 MPa.

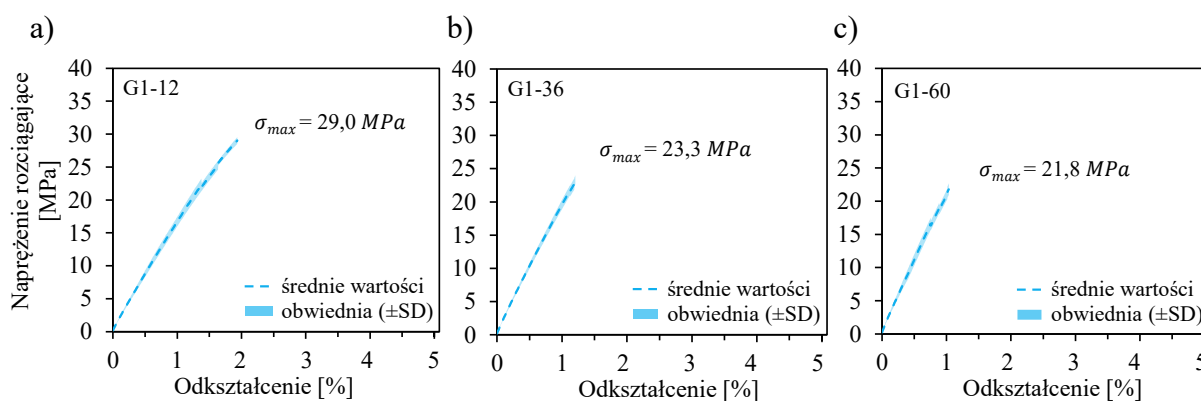
*Wartości $\varepsilon_{\max}$ stanowią średnie arytmetyczne odkształceń pięciu próbek każdej serii.

Na Rys. 74 przedstawiono uśrednioną krzywą naprężenie-odkształcenie dla serii referencyjnej wraz z obszarem odpowiadającym odchyleniu standardowemu. Przebieg charakterystyki jest zwarty, a zakres $\pm$ SD pozostaje niewielki, co potwierdza dobrą powtarzalność wyników. Wartość średnia maksymalnego naprężenia, wynosząca 36,54 MPa, osiągana jest przy odkształceniu około 3,84 %, a uśredniona krzywa zachowuje regularny kształt typowy dla niemodyfikowanej żywicy epoksydowej.



Rys. 74. Krzywa naprężenie-odkształcenie przy rozciąganiu dla serii referencyjnej REF.

Na Rys. 75a-c przedstawiono uśrednione krzywe naprężenie-odkształcenie dla serii G1. W każdym przypadku widoczne jest wyraźne obniżenie maksymalnych naprężeń w porównaniu z serią referencyjną, której średnia wartość σ_{max} wyniosła 36,54 MPa. Dla próbek G1-12 średnia wytrzymałość na rozciąganie wyniosła 29,04 MPa, a przebieg krzywej zachował stosunkowo łagodny charakter z odkształceniem granicznym rzędu 1,84 %. W kolejnych seriach, G1-36 i G1-60, wartości σ_{max} obniżyły się odpowiednio do 23,34 i 21,81 MPa, czemu towarzyszyło dalsze zmniejszanie odkształcenia przy wartości szczytowej, wynoszącego średnio 1,06 % i 0,90 %. Obwiednie odchylenia standardowego pozostają stosunkowo wąskie, co świadczy o dobrej powtarzalności wyników w każdej z trzech serii. Obserwowany trend wskazuje, że zwiększanie zawartości dodatku G1 prowadziło do systematycznego obniżania wytrzymałości na rozciąganie oraz zmniejszania odkształcalności materiału. Dodatkowo zauważa się wyraźną różnicę w kształcie krzywych w porównaniu z serią referencyjną. Dla żywicy epoksydowej niemodyfikowanej maksymalnemu naprężeniu towarzyszy charakterystyczne zaokrąglenie przebiegu i krótkie obniżenie wartości naprężenia przed zniszczeniem, podczas gdy dla próbek z dodatkiem G1 uśrednione krzywe mają prostoliniowy przebieg aż do momentu gwałtownej destrukcji, bez widocznego odcinka odpowiadającego utracie nośności.

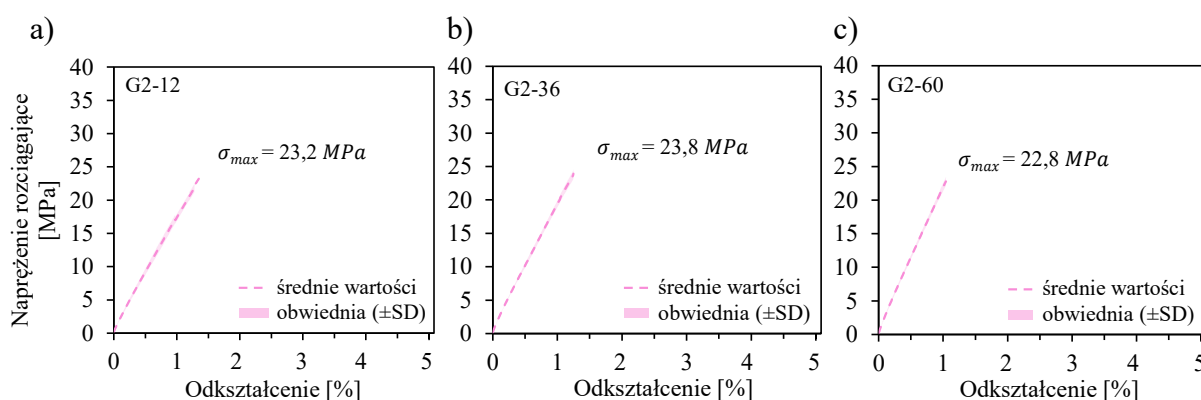


Rys. 75. Krzywe naprężenie-odkształcenie przy rozciąganiu dla serii G1: a) G1-12, b) G1-36, c) G1-60. Linia przerywana przedstawia wartości średnie, obwiednia wskazuje $\pm SD$.

Na Rys. 76 a-c przedstawiono uśrednione krzywe naprężenie-odkształcenie dla serii G2-12, G2-36 i G2-60. W każdej z nich maksymalne naprężenia pozostają istotnie niższe niż w próbkach referencyjnych, a wartości σ_{max} mieszczą się w wąskim przedziale od 22,75 do 23,79 MPa. Zestawienie parametrów z Tabeli 25 wskazuje, że zmiana wytrzymałości względem próbek REF wynosi od -34,9 do -37,7 %, przy jednocześnie umiarkowanej zmienności wyników, co potwierdzają niewielkie szerokości obszarów $\pm SD$ na wykresach. Odkształcenia przy maksymalnym naprężeniu pozostają niskie, na poziomie 1,26 % dla G2-12,

1,12 % dla G2-36 oraz 0,89 % dla G2-60. Warto zauważyć, że już przy najniższym poziomie modyfikacji (proporcja 100:50:12) spadek odkształcenia względem próbki referencyjnej jest większy dla serii G2 niż dla serii G1. Odkształcenie w punkcie maksymalnego naprężenia dla G2-12 obniżyło się z 3,84 % do 1,26 %, podczas gdy w przypadku G1-12 wartość ta wynosiła 1,84 %. Oznacza to, że dodatek G2 silniej ogranicza odkształcalność żywicy już na początkowym etapie modyfikacji, natomiast w dalszych wariantach zmiany mają łagodniejszy charakter.

W porównaniu z serią referencyjną zauważa się wyraźne uproszczenie kształtu krzywych. Charakterystyczne zaokrąglenie i łagodne przejście przez wartość szczytową, widoczne dla REF, nie występuje w seriach G2, gdzie uśrednione krzywe mają wyraźnie prostoliniowy przebieg aż do osiągnięcia $\sigma_{\max}$, po czym następuje gwałtowne zniszczenie. W zestawieniu z serią G1 wartości wytrzymałości oraz odkształcenia graniczne są zbliżone do tych obserwowanych w serii G2, co potwierdza podobny wpływ obu drobnych dodatków.

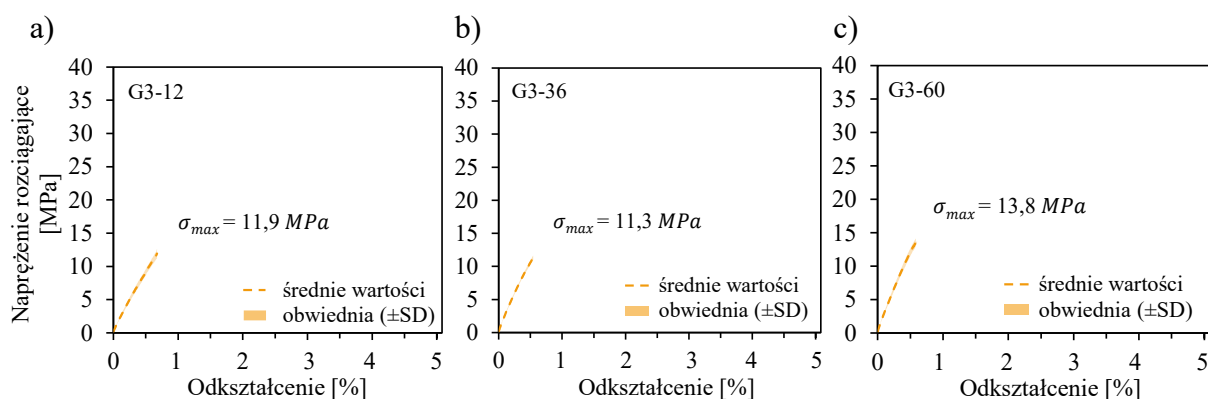


Rys. 76. Krzywe naprężenie-odkształcenie przy rozciąganiu dla serii G2: a) G2-12, b) G2-36, c) G2-60. Linia przerywana przedstawia wartości średnie, obwiednia wskazuje $\pm SD$.

Na Rys. 77 a-c przedstawiono uśrednione krzywe naprężenie-odkształcenie dla serii G3. W każdym przypadku wartości maksymalnych naprężeń są znacząco niższe niż dla pozostałych serii, a średnie $\sigma_{\max}$ mieszczą się w zakresie od 11,34 do 13,85 MPa. Obszary $\pm SD$ są wąskie, co świadczy o dobrej powtarzalności wyników. Charakterystyczną cechą serii G3 są bardzo niskie wartości odkształcenia granicznego, które wynoszą średnio 0,55 % dla G3-12, 0,45 % dla G3-36 oraz 0,52 % dla G3-60. Oznacza to, że dodatek G3 w największym stopniu ogranicza podatność żywicy epoksydowej na odkształcenia.

W porównaniu z próbkami referencyjnymi seria G3 wykazuje najgłębszy spadek zarówno wytrzymałości, jak i odkształcalności. Uśrednione krzywe mają prostoliniowy przebieg aż do momentu zniszczenia, bez zaokrąglenia charakterystycznego dla serii referencyjnej.

W zestawieniu z seriami G1 i G2 wartości $\sigma_{\max}$ i odkształcenia graniczne są wyraźnie najniższe, co potwierdza najsilniejszy wpływ największej frakcji ziarnowej na zmianę zachowania mechanicznego żywicy epoksydowej.



Rys. 77. Krzywe naprężenie-odkształcenie przy rozciąganiu dla serii G3: a) G3-12, b) G3-36, c) G3-60. Linia przerywana przedstawia wartości średnie, obwiednia wskazuje $\pm SD$.

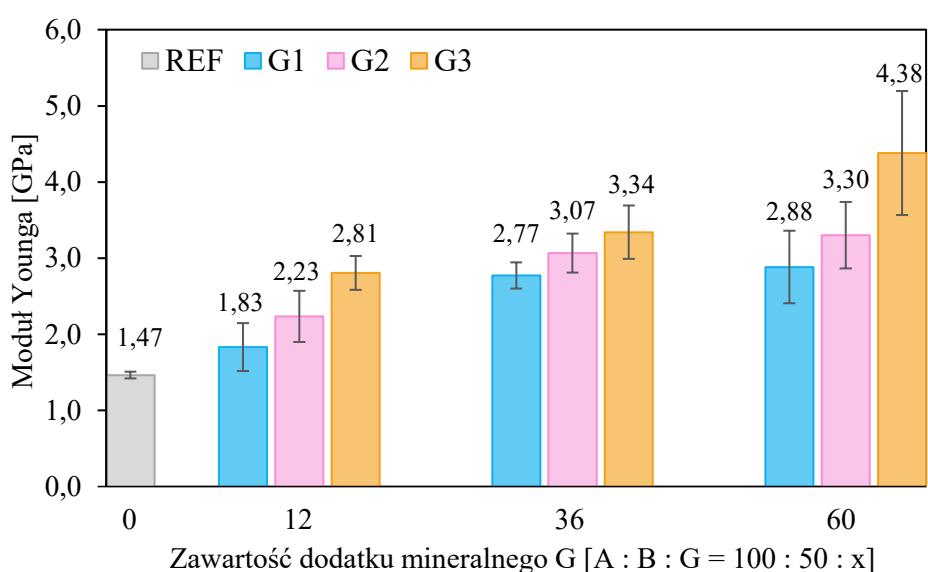
Moduł sprężystości przy rozciąganiu (moduł Younga) określono na podstawie liniowego fragmentu krzywej naprężenie-odkształcenie, odpowiadającego zakresowi odkształceń sprężystych. Dla każdej próbki wyznaczono prostą trendu w początkowym odcinku przebiegu σ - ϵ , a następnie z jej współczynnika kierunkowego obliczono wartość modułu E. Pomiary odkształceń rejestrowano za pomocą ekstensometru, co umożliwiło wysoką dokładność wyznaczenia nachylenia krzywej w zakresie sprężystym. Otrzymane wartości uśredniono dla pięciu próbek z każdej serii, uzyskując średnie wartości modułu sprężystości przedstawione w Tabeli 26 i na Rys. 78.

Tabela 26. Wyniki oznaczenia modułu Younga przy rozciąganiu utwardzonych żywic epoksydowych modyfikowanych dodatkami mineralnymi G1, G2 i G3 (średnie wartości, mediana, SD, CV).

Seria	Średni moduł [GPa]	Mediana [GPa]	SD [GPa]	CV [%]	Zmiana względem próbki referencyjnej [%]
REF	1,47	1,44	0,05	3,13	0,0
G1-12	1,83	1,70	0,31	17,13	25,1
G1-36	2,77	2,71	0,17	6,18	89,2
G1-60	2,88	3,05	0,48	16,54	96,8
G2-12	2,23	2,37	0,34	15,05	52,5
G2-36	3,07	3,05	0,26	8,38	109,3
G2-60	3,30	3,57	0,44	13,21	125,4
G3-12	2,81	2,75	0,22	7,94	91,6
G3-36	3,34	3,53	0,35	10,47	128,0
G3-60	4,38	4,27	0,81	18,60	199,0

Zakres wartości dla wszystkich serii: min = 1,47 GPa, max = 4,38 GPa

Wprowadzenie mineralnych dodatków do żywicy epoksydowej spowodowało wyraźny wzrost modułu sprężystości przy rozciąganiu we wszystkich analizowanych seriach. Wartość średnia modułu Younga dla próbki referencyjnej wyniosła 1,47 GPa, natomiast w materiałach modyfikowanych obserwuje się systematyczne zwiększanie sztywności wraz ze wzrostem proporcji wagowej dodatku. Najniższe wartości modułu dla serii modyfikowanych odnotowano przy proporcji 100:50:12, gdzie E mieściło się w zakresie 1,83-2,81 GPa. Dalsze zwiększanie udziału dodatku prowadziło do kolejnych wzrostów sztywności, a dla proporcji 100:50:60 wartości średnie wyniosły 2,88 GPa dla G1, 3,30 GPa dla G2 oraz 4,38 GPa dla G3. Wartości odchylenia standardowego zwiększały się wraz ze wzrostem proporcji wagowej dodatku, co wskazuje na większą zmienność modułu sprężystości w seriach o najwyższym poziomie modyfikacji, szczególnie dla dodatku G3. Otrzymane wyniki jednoznacznie wskazują, że zastosowane dodatki mineralne znacząco zwiększały moduł sprężystości żywicy epoksydowej, przy czym największy wzrost odnotowano dla dodatku G3 o największej frakcji ziarnowej. Zwiększanie modułu Younga koreluje z obserwowanym ograniczeniem odkształceń granicznych, co wskazuje na spójny wpływ dodatków mineralnych na sztywność i podatność na deformację żywicy epoksydowej.



Rys. 78. Moduł sprężystości przy rozciąganiu utwardzonych żywic epoksydowych modyfikowanych dodatkami mineralnymi G1, G2 i G3.

Podsumowując wszystkie uzyskane krzywe naprężenie-odkształcenie wykazują liniowy przebieg w początkowym zakresie obciążenia, co odpowiada sprężystemu zachowaniu utwardzonych żywic epoksydowych w stanie jednoosiowego rozciągania. Otrzymane wyniki jednoznacznie wskazują, że wprowadzenie sztywnych cząstek mineralnych istotnie ograniczało podatność żywicy epoksydowej na odkształcenia, prowadząc do skrócenia sprężystego odcinka

krzywej i wcześniejszego osiągnięcia stanu zniszczenia. Zmiany te były widoczne we wszystkich seriach modyfikowanych, przy czym dla dodatków G1 i G2 obniżenie wartości $\sigma_{\max}$ i $\epsilon_{\max}$ miało charakter stopniowy, natomiast dla dodatku G3 odnotowano najniższe wytrzymałości i najmniejsze odkształcenia graniczne, niezależnie od poziomu modyfikacji. Wskazuje to, że wielkość frakcji ziarnowej miała kluczowe znaczenie dla zachowania materiału, a największe ziarna najsilniej modyfikowały przebieg krzywej naprężenie-odkształcenie oraz odporność żywicy na rozciąganie.

Wyniki modułu Younga pozostają spójne z obserwowanymi zmianami odkształcenia granicznego i wytrzymałości na rozciąganie, co potwierdza, że dodatki mineralne modyfikowały zarówno sztywność, jak i sposób odkształcania się żywicy epoksydowej, a ich wpływ był zależny przede wszystkim od wielkości ziaren.

Dodatkowo należy podkreślić, że obserwowany spadek wytrzymałości na rozciąganie utwardzonych żywic epoksydowych wraz ze wzrostem zawartości dodatków mineralnych nie stanowi istotnego ograniczenia z punktu widzenia ich zastosowania w posadzkach. Zgodnie z danymi literaturowymi [118] maksymalne naprężenia rozciągające mogące występować w betonowych posadzkach niezbrojonych wynoszą od około 3,7 do 5,8 MPa dla betonów klas od C20/25 do C40/50. Są to wartości charakterystyczne, przy czym naprężenia obliczeniowe przyjmują jeszcze niższe poziomy. Naprężenia te odnoszą się do górnych włókien betonu w strefie styku z warstwą posadzki. Uwzględniając istotną różnicę sztywności pomiędzy betonem a żywicą epoksydową, wyrażoną stosunkiem modułów Younga w rozciąganiu wynoszącym w przybliżeniu 10, rzeczywiste naprężenia rozciągające przenoszone przez warstwę żywicy można oszacować na poziomie około 0,37-0,58 MPa. Wartości te są wielokrotnie niższe od minimalnej średniej wytrzymałości na rozciąganie uzyskanej w badaniach laboratoryjnych, która dla serii G3-36 wynosiła 11,34 MPa. Oznacza to, że nawet przy częściowym obniżeniu wytrzymałości na rozciąganie, modyfikowane dodatkami mineralnymi żywice epoksydowe zachowują bardzo wysoki zapas nośności w stosunku do rzeczywistych obciążeń rozciągających występujących w eksploatowanych posadzkach przemysłowych.

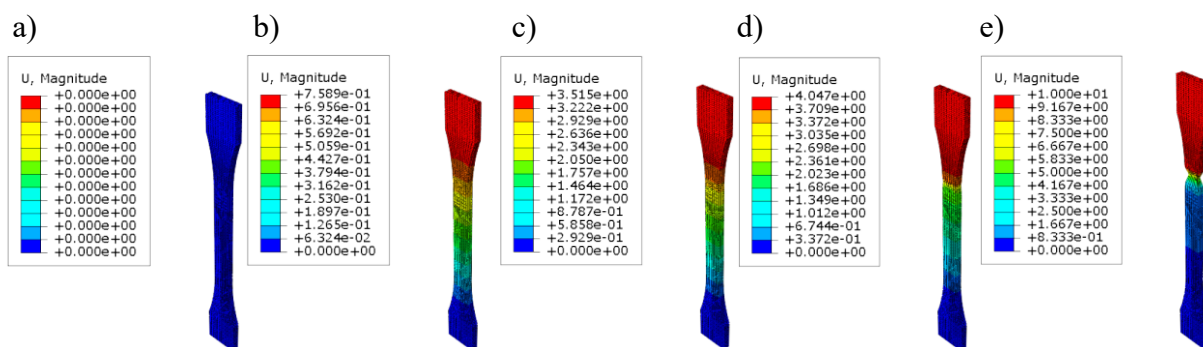
Jednocześnie należy zaznaczyć, że badania wytrzymałości na rozciąganie mają istotną wartość poznawczą, gdyż pozwalają na ocenę wpływu dodatków mineralnych na mechanizm zniszczenia oraz sztywność utwardzonych żywic epoksydowych, a także stanowią podstawę do ich poprawnego opisu materiałowego i modelowania numerycznego.

5.2.5. Modelowanie numeryczne wytrzymałości na rozciąganie

W niniejszym podrozdziale przedstawiono wyniki analizy numerycznej jednoosiowego rozciągania próbek, uzyskane z zastosowaniem modelu CDP. Ocenie poddano podłużne pola przemieszczeń, rozkład podłużnego odkształcenia rozciągającego, pole naprężeń osiowych wraz z procesem rozwoju pęknięcia, a także zgodność przewidywań modelu z wynikami badań eksperymentalnych.

a. Podłużne pole przemieszczeń

W początkowej fazie obciążania pole przemieszczeń (U , Magnitude) wykazuje łagodny i niemal liniowy gradient wzdłuż osi próbki. Odzwierciedla to sprężyste i równomierne wydłużenie w strefie pomiarowej, co potwierdza prawidłowo zdefiniowane warunki brzegowe oraz właściwą globalną sztywność modelu. Wraz ze wzrostem obciążenia przemieszczenia zaczynają stopniowo kumulować się w górnej strefie przejściowej między wąską częścią pomiarową a szerszym obszarem ramion. Jest to miejsce, w którym koncentrują się największe naprężenia rozciągające, co prowadzi do stopniowego narastania odkształceń. W końcowym etapie analizy, po inicjacji uszkodzenia, kontury przemieszczeń ujawniają wyraźnie zlokalizowaną strefę deformacji, w której skupia się większość globalnego wydłużenia. W przypadku materiału quasi-kruchego taka lokalizacja nie jest odpowiednikiem przewężenia plastycznego, lecz odwzorowuje powstawanie oraz propagację rysy rozciągającej, stanowiącej numeryczny odpowiednik gwałtownego pęknięcia obserwowanego eksperymentalnie. Przebieg podłużnych przemieszczeń przedstawiono na Rys. 79.



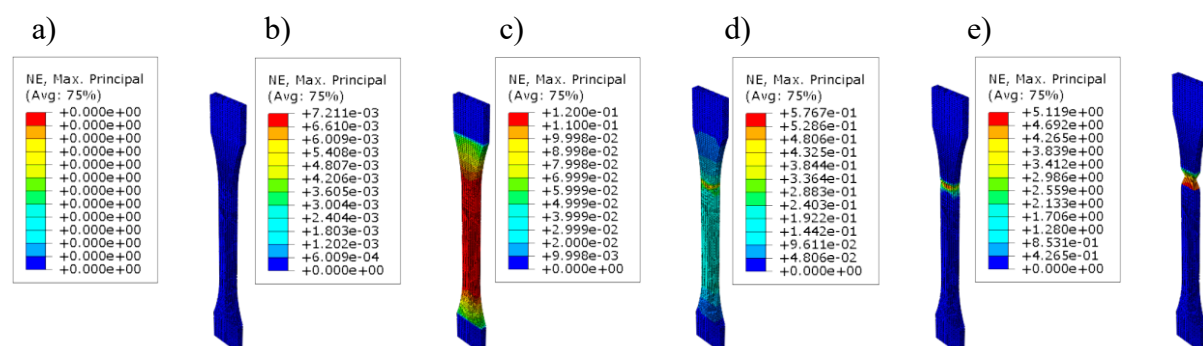
Rys. 79. Rozwój podłużnych przemieszczeń [mm] (U , Magnitude) w modelu MES dla kolejnych etapów obciążania: a) stan początkowy, b) zakres sprężysty, c-d) stopniowa lokalizacja odkształceń w strefie przejściowej, e) finalne zniszczenie z wyraźną koncentracją przemieszczeń odpowiadającą numerycznej rysie rozciągającej.

b. Rozkład podłużnego odkształcenia rozciągającego

Lepsze zrozumienie procesu zarysowania umożliwia analiza ewolucji maksymalnego głównego odkształcenia nominalnego. Przy niewielkich przemieszczeniach pole odkształceń pozostaje niemal jednorodne na całej długości strefy pomiarowej, a jego wartości odpowiadają zakresowi sprężystemu odkształcenia ($\epsilon \approx \sigma/E$). W miarę narastania obciążenia odkształcenie zaczyna koncentrować się asymetrycznie w górnej części próbki, a nie w jej geometrycznym centrum. Wynika to z dwóch czynników:

- (i) krzywizny przejścia między wąską strefą pomiarową a obszarem mocowania, sprzyjającej koncentracji naprężeń,
- (ii) niewielkich wtórnych efektów zginania związanych z zastosowanymi warunkami brzegowymi.

W konsekwencji górna strefa przejściowa doświadcza nieco większych naprężeń rozciągających i jako pierwsza osiąga próg zarysowania w modelu CDP. Uszkodzenie inicjowane jest w chwili, gdy lokalne odkształcenie główne przekracza wartość odpowiadającą pęknięciu w rozciąganiu. Od tego momentu odkształcenie bardzo szybko lokalizuje się w wąskiej strefie, a jego wartości gwałtownie rosną. Powstała strefa lokalizacji, tworząca się w miejscu, w którym w wielu próbkach obserwowano rzeczywiste pęknięcia, stanowi numeryczny odpowiednik rysy rozciągającej. Gwałtowne przejście od równomiernego rozkładu odkształceń do w pełni zlokalizowanej rysy odzwierciedla kruchy charakter zniszczenia eksperymentalnego, typowy dla materiałów o bardzo ograniczonej podatności plastycznej w rozciąganiu. Przebieg maksymalnego podłużnego odkształcenia przedstawiono na Rys. 80.



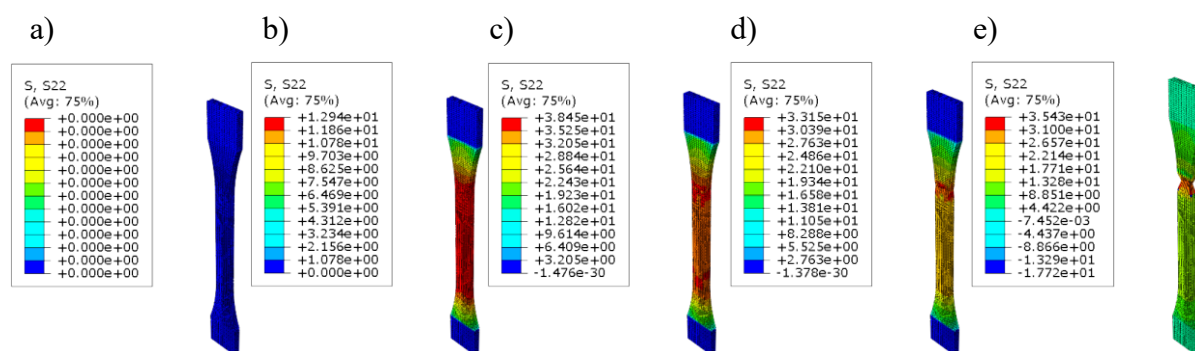
Rys. 80. Ewolucja maksymalnego głównego odkształcenia nominalnego ϵ [-] (NE, Max. Principal) w kolejnych etapach obciążenia: a) stan początkowy, b-c) narastanie odkształceń, d) lokalizacja odkształceń w górnej strefie przejściowej, e) pełna lokalizacja odpowiadająca numerycznej rysie rozciągającej.

c. Pole naprężeń osiowych i rozwój pęknięcia

Wnioski wynikające z analizy odkształceń potwierdza również rozkład naprężeń osiowych S22. W zakresie sprężystym naprężenia są równomiernie rozłożone w strefie pomiarowej, natomiast niższe wartości obserwuje się w szerszych partiach ramion. Wraz ze wzrostem obciążenia naprężenia stopniowo koncentrują się w tej samej górnej strefie przejściowej, którą zidentyfikowano wcześniej na podstawie pola odkształceń. Obszar ten jako pierwszy osiąga wytrzymałość materiału na rozciąganie.

Po inicjacji uszkodzenia rozciągającego wartość naprężeń w strefie lokalizacji gwałtownie spada, co jest bezpośrednią konsekwencją degradacji sztywności opisanej prawem mięknienia w modelu CDP. Materiał otaczający rysę pozostaje w stanie sprężystym, a redystrybucja naprężeń prowadzi do szybkiej utraty zdolności przenoszenia obciążenia przez próbkę. W końcowym kroku obliczeń widoczna jest wąska strefa niemal całkowitego zaniku naprężeń, która stanowi numeryczny odpowiednik w pełni rozwiniętej rysy rozciągającej.

Model nie wykazuje żadnej rozproszonej plastyczności ani stopniowego zmniejszania pola przekroju, co byłoby charakterystyczne dla materiałów plastycznych. Zamiast tego odwzorowuje gwałtowne, kruche pęknięcie typowe dla materiałów quasi-kruchych, w pełni zgodne z mechanizmem zniszczenia zaobserwowanym eksperymentalnie w próbkach typu „dog-bone”. Przebieg naprężeń osiowych przedstawiono na Rys. 81.

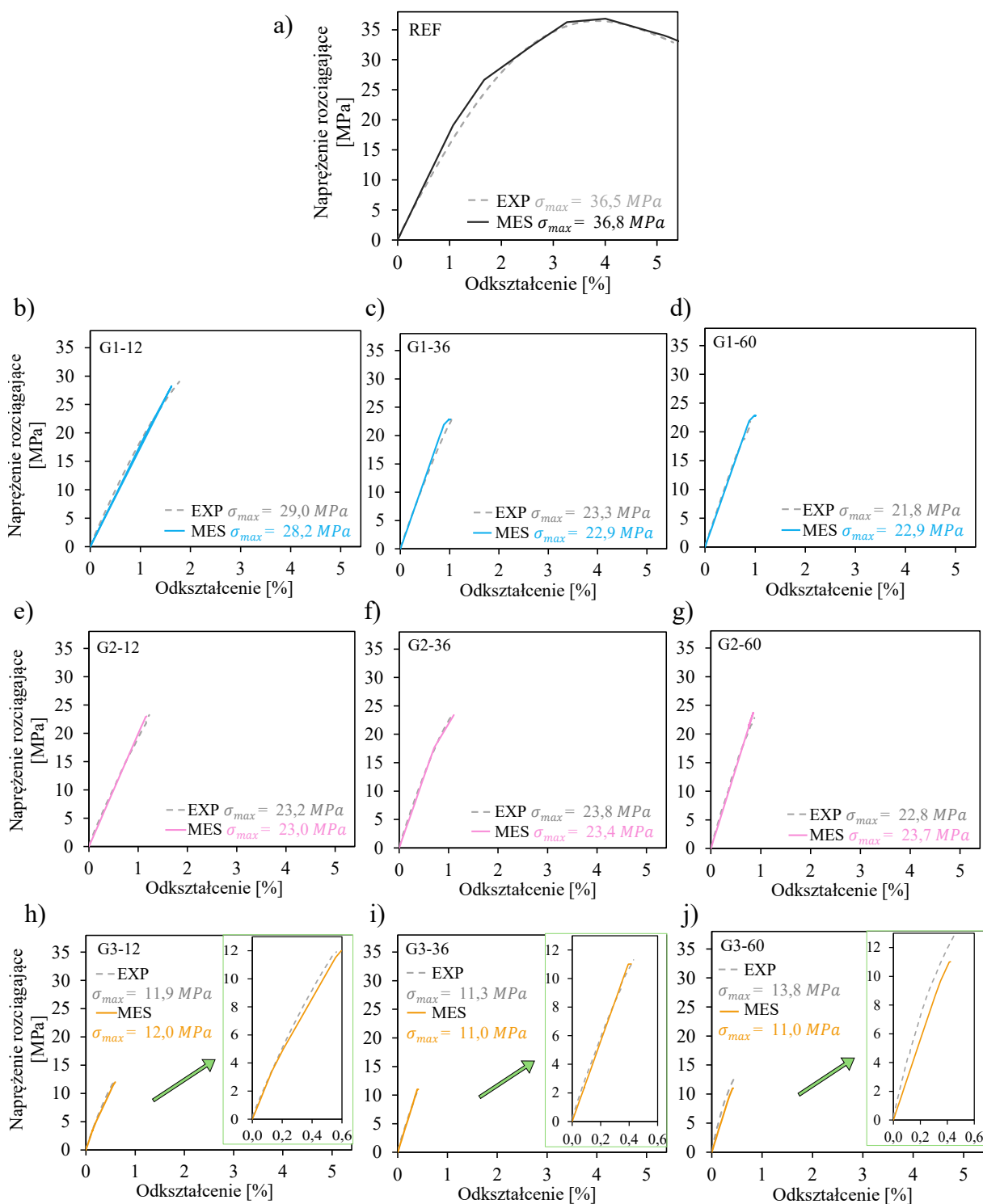


Rys. 81. Ewolucja podłużnych naprężeń rozciągających S_{22} [MPa] w kolejnych etapach obciążenia: a) stan początkowy, b-c) narastanie naprężeń w strefie pomiarowej, d) lokalizacja naprężeń w górnej strefie przejściowej, e) gwałtowny spadek naprężeń odpowiadający numerycznej rysie rozciągającej.

d. Porównanie wyników obliczeń między metodą MES z badaniami eksperymentalnymi

Na Rys. 82 przedstawiono zestawienie wyników numerycznych i eksperymentalnych w postaci globalnych krzywych naprężenie-odkształcenie. Numeryczne odkształcenie

wyznaczono jako odkształcenie nominalne $\varepsilon = \Delta L/L_0$ pomiędzy odpowiadającymi sobie węzłami referencyjnymi modelu, natomiast odkształcenie eksperymentalne obliczono na podstawie sygnału z ekstensometru. Dla każdej serii materiałowej przedstawiono nakładające się na siebie krzywe uzyskane z symulacji MES i bezpośrednich prób rozciągania.



Rys. 82. Porównanie krzywych naprężenie-odkształcenie uzyskanych eksperymentalnie i metodą MES dla poszczególnych mieszanin: a) REF, b) G1-12, c) G1-36, d) G1-60, e) G2-12, f) G2-36, g) G2-60, h) G3-12, i) G3-36, j) G3-60.

Poprawność zastosowanego modelu numerycznego CDP oraz całej procedury modelowania oceniono poprzez porównanie przebiegu krzywej naprężenie-odkształcenie uzyskanej metodą MES z wynikami badań eksperymentalnych. W całym analizowanym zakresie obciążenia, obejmującym sprężysty początek krzywej, moment inicjacji rysy oraz maksymalne naprężenie rozciągające, obserwuje się bardzo dobrą zgodność obu krzywych. Moduł sprężystości przyjęty w modelu MES wiernie odwzorowuje sztywność materiału, co potwierdza zbliżone nachylenie początkowej części krzywych. Wskazuje to na poprawne odwzorowanie geometrii próbki oraz właściwe zdefiniowanie warunków brzegowych i sposobu przenoszenia obciążenia w modelu.

Najistotniejsza zgodność dotyczy wartości maksymalnej wytrzymałości na rozciąganie, którą model MES odtwarza niemal identycznie jak pomiar eksperymentalny. Świadczy to o właściwej kalibracji prawa konstytutywnego w rozciąganiu zastosowanego w modelu CDP, w szczególności: wytrzymałości na rozciąganie, odkształcenia odpowiadającego zarysowaniu oraz parametrów mięknięcia po osiągnięciu naprężenia szczytowego. Bliskie dopasowanie w punkcie maksymalnym potwierdza, że kryterium inicjacji uszkodzenia poprawnie odwzorowuje moment powstawania rysy przy odpowiednim poziomie obciążenia.

Zgodność pomiędzy symulacją numeryczną a eksperymentem potwierdza również miejsce faktycznej inicjacji pęknięcia. Na Rys. 83 przedstawiono przykładową próbkę po badaniu rozciągania, w której rysa pojawiła się w górnej strefie przejściowej, czyli w tym samym obszarze, który model MES wskazał jako miejsce największej koncentracji odkształceń i naprężeń.



Rys. 83. Próbką po badaniu rozciągania z inicjacją pęknięcia w górnej strefie przejściowej, w zgodzie z lokalizacją uszkodzenia przewidzianą w modelu MES.

Jakość modelu potwierdza także bardzo dobra zgodność przebiegu krzywej w zakresie po osiągnięciu naprężenia maksymalnego. Model MES odtwarza szybki spadek sztywności w gałęzi opadającej, wynikający z przyjętego w modelu CDP prawa mięknięcia, co odpowiada gwałtownemu zniszczeniu materiału po zarysowaniu. Świadczy to o właściwym doborze parametrów opisujących rozwój uszkodzenia i energię pęknięcia, umożliwiając modelowi numerycznemu wierne odwzorowanie charakterystycznego kruchego pęknięcia obserwowanego w badaniach eksperymentalnych.

5.2.6. Twardość

W niniejszym punkcie przedstawiono wyniki badań twardości utwardzonych żywic epoksydowych modyfikowanych dodatkami mineralnymi G1, G2 i G3 o zróżnicowanym uziarnieniu i zawartości wagowej. Ze względu na zaobserwowaną podczas utwardzania sedimentację cząstek mineralnych, pomiary wykonano po obu stronach próbek. Pozwoliło to ocenić ewentualne różnice w rozkładzie twardości w przekroju powłoki. Wyniki badań zestawiono w Tabeli 27 oraz na Rys. 84 i Rys. 85, odpowiednio dla górnej i dolnej powierzchni próbek.

Tabela 27. Wyniki oznaczenia twardości utwardzonych żywic epoksydowych modyfikowanych dodatkami mineralnymi G1, G2 i G3 dla powierzchni górnej i dolnej (średnie wartości, mediana, SD, CV, min, max).

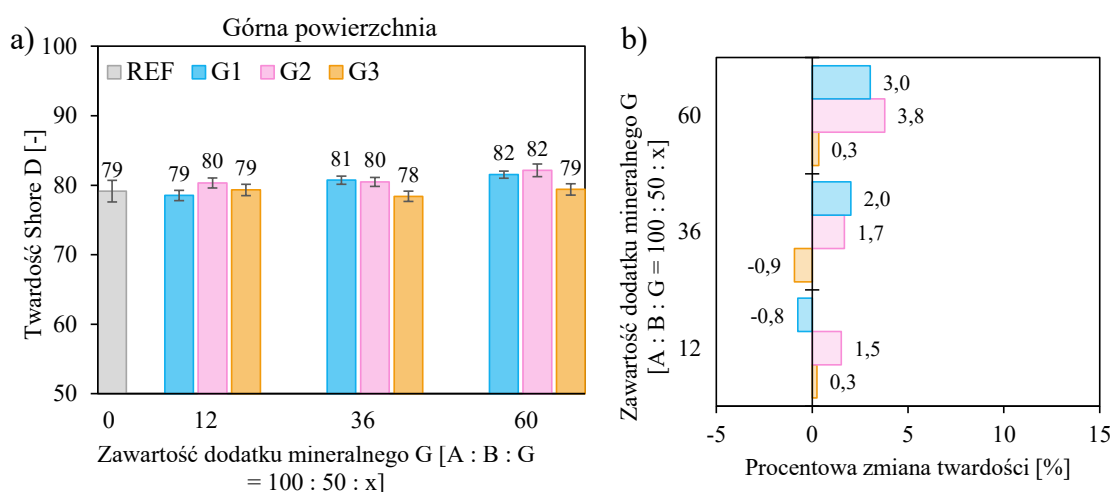
Seria	Górna powierzchnia			Dolna powierzchnia		
	Średnia	SD	CV	Średnia	SD	CV
	[-]	[-]	[%]	[-]	[-]	[%]
REF	79	1,6	2,0	80	1,3	1,6
G1-12	79	0,7	0,9	81	0,6	0,8
G1-36	81	0,6	0,7	82	0,7	0,8
G1-60	82	0,5	0,6	83	0,5	0,6
G2-12	80	0,7	0,9	83	0,4	0,5
G2-36	80	0,6	0,8	83	0,6	0,7
G2-60	82	0,9	1,1	83	0,5	0,6
G3-12	79	0,8	1,0	87	1,2	1,4
G3-36	78	0,7	0,9	88	1,8	2,1
G3-60	79	0,8	1,0	87	1,5	1,7

Zakres wartości dla wszystkich serii: min = 79, max = 88.

Twardość jest miarą odporności materiału na miejscowe odkształcenie wywołane działaniem skoncentrowanej siły. Zgodnie z wymaganiami normy PN-EN 1504-2 [3], twardość powłok posadzkowych mierzona metodą Shore'a D powinna wynosić co najmniej 60. W praktyce wartości twardości dla komercyjnych żywic epoksydowych przeznaczonych do posadzek przemysłowych mieszczą się zazwyczaj w przedziale 65-80. Oznaczana metodą wciskania twardość jest odwrotnie proporcjonalna do głębokości penetracji wgłębnika i ściśle powiązana z modułem sprężystości materiału, a tym samym z jego wytrzymałością na ściskanie. Wartość tego parametru stanowi więc uzupełniające źródło informacji o usztywnieniu kompozytu w wyniku wprowadzenia do niego cząstek mineralnych.

Na Rys. 84 przedstawiono wartości twardości utwardzonych żywic epoksydowych modyfikowanych dodatkami mineralnymi G1, G2 i G3, oznaczone dla górnej powierzchni próbek. Dla wszystkich badanych mieszanin uzyskano wysokie wartości twardości mieszczące

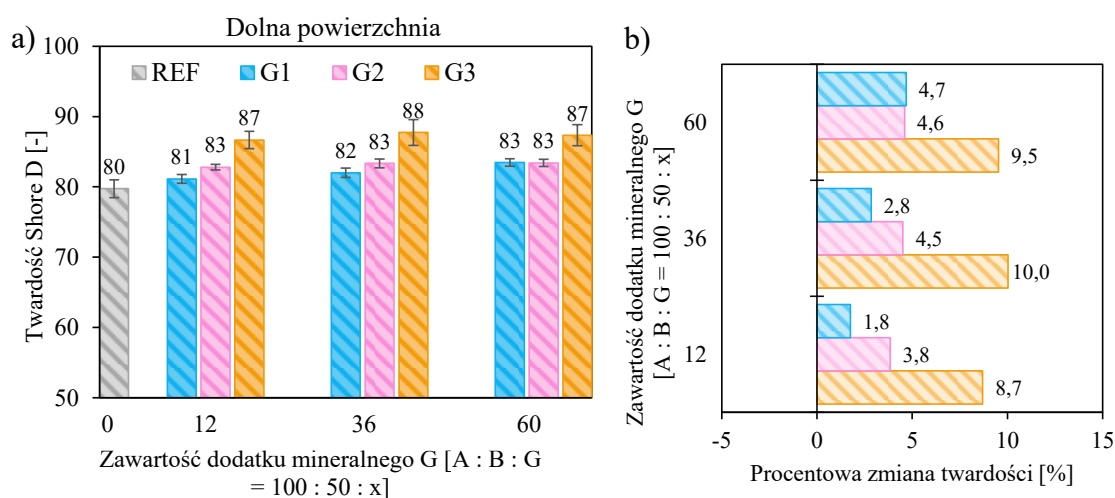
się w zakresie 78-82, przy bardzo niskiej zmienności wyników ($CV = 0,6-2,0 \%$). Tak małe odchylenia standardowe świadczą o dużej jednorodności pomiarów. Wprowadzenie drobnych dodatków mineralnych G1 i G2 spowodowało niewielki, lecz systematyczny wzrost twardości w stosunku do próbki referencyjnej. Dla G1 wartość twardości wzrosła z 79 do 82 wraz z rosnącą zawartością dodatku, natomiast dla G2 z 80 do 82. Efekt ten można wiązać z obecnością drobnych cząstek w matrycy epoksydowej, które ograniczają lokalne odkształcenia sprężyste i wzmacniają powierzchnię żywicy. Na Rys. 84b przedstawiono procentową zmianę twardości w odniesieniu do próbki referencyjnej. Dla serii G1 i G2 odnotowano wzrost o około 1,5-3,8 %, natomiast dla serii G3 wartości pozostały na poziomie zbliżonym do referencyjnego (zmiana nieprzekraczająca 1 %). W przypadku dodatku G3, o największej frakcji ziaren, nie zaobserwowano wpływu na twardość górnej powierzchni. Wartości pozostają zbliżone do próbki referencyjnej, ponieważ grubsze cząstki uległy sedymentacji w czasie utwardzania i nie uczestniczyły w kształtowaniu właściwości przypowierzchniowej warstwy powłoki. W efekcie górna część próbek zawiera głównie czystą matrycę epoksydową o parametrach zbliżonych do niezmodyfikowanej żywicy.



Rys. 84. a) Zależność twardości utwardzonych żywic epoksydowych od rodzaju i zawartości dodatków mineralnych, b) procentowa zmiana twardości dla górnej powierzchni próbek.

Na Rys. 85 przedstawiono wyniki pomiarów twardości wykonanych na dolnej powierzchni próbek, gdzie w trakcie utwardzania następowała sedymentacja cząstek mineralnych. Uzyskane wartości mieszczą się w przedziale 80-88 i są wyraźnie wyższe niż dla powierzchni górnej. Dla wszystkich serii modyfikowanych dodatkami mineralnymi odnotowano wzrost twardości w stosunku do próbki referencyjnej, której wartość wyniosła 80. Największy przyrost twardości zaobserwowano dla próbek z dodatkiem G3, osiągających wartości 87-88 niezależnie od zawartości wagowej dodatku. Wskazuje to, że grubsze cząstki skutecznie osadziły się w dolnej

części próbek, tworząc lokalne wzmocnienie struktury żywicy epoksydowej. Dla dodatków drobniejszych (G1 i G2) wzrost twardości był bardziej umiarkowany, lecz systematyczny (od 81 do 83 w całym zakresie zawartości dodatku). Zmienność wyników pozostawała bardzo niska ($CV = 0,5-2,1 \%$), co potwierdza jednorodność pomiarów i stabilność parametrów w dolnej warstwie materiału. Na Rys. 85b przedstawiono procentową zmianę twardości względem próbki referencyjnej. Dla serii G1 i G2 wzrost wynosił około 1,8-4,7 %, natomiast dla serii G3 sięgał 8,7-10 %, co potwierdza dominujący wpływ tego dodatku na lokalne usztywnienie materiału.



Rys. 85. a) Zależność twardości utwardzonych żywic epoksydowych od rodzaju i zawartości dodatków mineralnych, b) procentowa zmiana twardości dla dolnej powierzchni próbek.

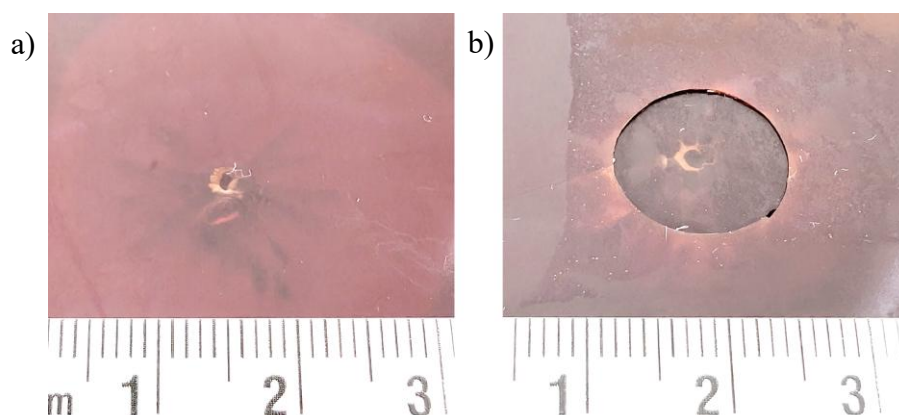
Wszystkie uzyskane wartości twardości przekraczają wymagania normowe (≥ 60). Wyniki dla górnej powierzchni wskazują, że wprowadzenie drobnoziarnistych dodatków mineralnych w niewielkim stopniu zwiększa twardość warstwy przypowierzchniowej, natomiast efekt wzmocnienia jest ograniczony w przypadku cząstek o większym uziarnieniu, które w trakcie utwardzania migrują ku dolnej części próbki. Wyższe wartości twardości dla powierzchni dolnej można powiązać z większym udziałem cząstek mineralnych w tej strefie, co prowadzi do lokalnego usztywnienia materiału. Zjawisko to jest zgodne z obserwowanym wcześniej wzrostem gęstości i wytrzymałości na ściskanie mieszanin zawierających większe ilości dodatków mineralnych.

5.2.7. Odporność na uderzenie

Badanie odporności na uderzenie wykonano w celu oceny wpływu rodzaju i zawartości dodatków mineralnych na zdolność utwardzonych żywic epoksydowych do przenoszenia obciążeń dynamicznych. Odporność na uderzenie jest istotna w kontekście eksploatacji

posadzek przemysłowych, które podczas użytkowania narażone są na przypadkowe uderzenia spadających narzędzi lub innych metalowych elementów. Zachowanie powłoki w chwili uderzenia zależy nie tylko od jej twardości i sprężystości, lecz także od wewnętrznej struktury materiału oraz sposobu rozchodzenia się fali sprężystej w matrycy żywicznej. Pomiary przeprowadzono z użyciem ciężarków o masie 1 kg i 2 kg, zrzucanych z narastających wysokości co 25 mm, aż do momentu wystąpienia pierwszych uszkodzeń powłoki.

Zgodnie z normą odporność na uderzenie określa się jako minimalną wysokość spadku, przy której następuje przerwanie ciągłości powłoki. Podczas badań zaobserwowano dwa charakterystyczne typy zniszczenia powłok epoksydowych (Rys. 86). W celu rozszerzenia analizy wprowadzono autorską klasyfikację zniszczeń: typ I jako uszkodzenie punktowe (Rys. 86a) oraz typ II jako zniszczenie rozległe, obejmujące w przybliżeniu okrągłe spękanie lub miejscowe odspojenie powłoki od podkładu (Rys. 86b). Takie rozróżnienie pozwala lepiej opisać zachowanie posadzki epoksydowej w warunkach rzeczywistej eksploatacji, w których drobne, punktowe uszkodzenia nie wpływają istotnie na funkcjonalność, natomiast rozległe zniszczenia mogą utrudniać użytkowanie i ograniczać trwałość posadzki.



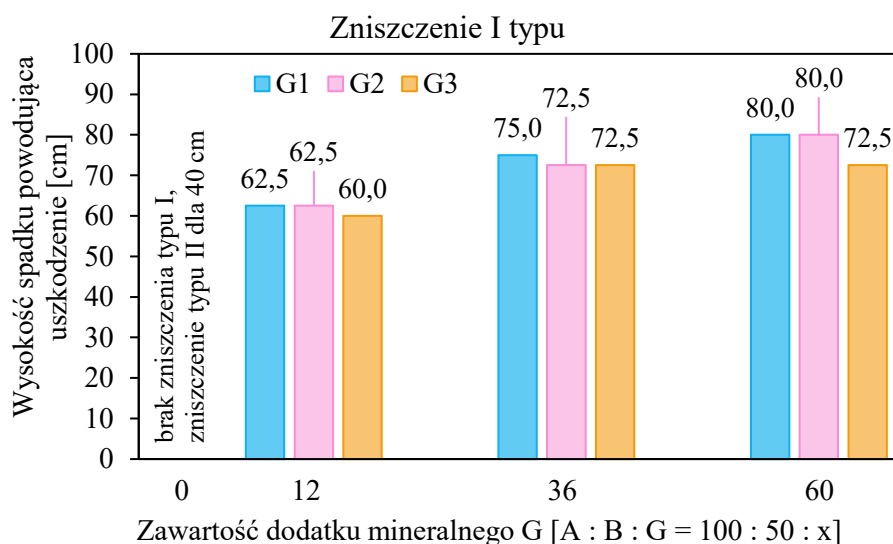
Rys. 86. Typy zniszczeń obserwowane w powłokach epoksydowych: a) typ I - uszkodzenie punktowe, b) typ II - rozległe spękanie.

Na Rys. 87 przedstawiono minimalne wysokości spadku ciężarka powodujące wystąpienie zniszczenia typu I, które w każdym przypadku obserwowano przy użyciu ciężarka o masie 1 kg. Jedynie próbki referencyjne zachowywały się odmiennie, gdzie nie zaobserwowano w nich uszkodzeń punktowych, lecz powłoka ulegała od razu zniszczeniu typu II przy wysokości spadku 40 cm. We wszystkich seriach z dodatkami mineralnymi wystąpiły zniszczenia typu I, charakteryzujące się punktowym uszkodzeniem w miejscu uderzenia.

Dla wszystkich serii z dodatkami mineralnymi uzyskano wyraźnie wyższe wartości spadku niż dla próbki referencyjnej (40 cm), co potwierdza korzystny wpływ dodatków mineralnych

na odporność powłoki epoksydowej na lokalne obciążenia dynamiczne. Wraz ze wzrostem zawartości dodatku zaobserwowano systematyczny przyrost odporności, szczególnie wyraźny dla serii G1, w której wysokość spadku wzrosła z 62,5 cm (G1-12) do 80 cm (G1-60). W przypadku dodatku G2 przebieg zmian był bardzo zbliżony (od 62,5 cm do 80 cm), a różnice pomiędzy seriami nie przekraczały jednego skoku wysokości, co mieści się w granicach błędu statystycznego. Dla G3, zawierającego cząstki o większym uziarnieniu, odporność była nieco niższa (60,0-72,5 cm).

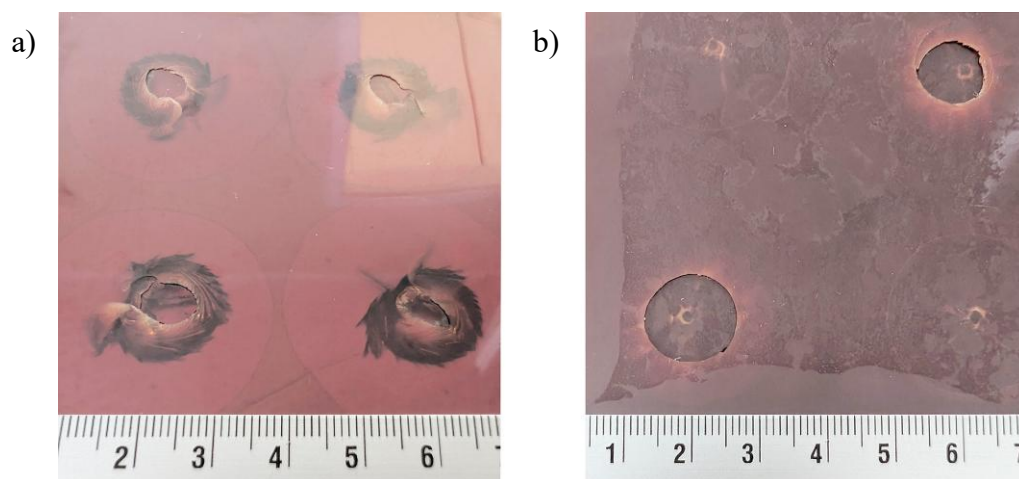
Otrzymane wyniki wskazują, że drobniejsze frakcje mineralne skuteczniej zwiększają zdolność powłoki do rozpraszania lokalnych naprężeń powstających w chwili uderzenia. Obecność drobnych cząstek w matrycy żywicznej sprzyja równomiernemu rozpraszaniu naprężeń w obszarze oddziaływania fali sprężystej, co ogranicza koncentrację sił i zmniejsza ryzyko inicjacji pęknięć. Dla dodatku G3, zawierającego cząstki o większym uziarnieniu, uzyskano nieco niższe wartości wysokości spadku, co może wynikać zarówno z ich większego rozmiaru, jak i z obserwowanej sedimentacji, powodującej ograniczoną obecność tych cząstek w górnej warstwie powłoki. Jak przedstawiono na Rys. 86a, tego rodzaju lokalne uszkodzenia mają charakter punktowy i nie wpływają znacząco na funkcjonalność posadzki epoksydowej w warunkach eksploatacyjnych.



Rys. 87. Minimalna wysokość spadku ciężarka powodująca wystąpienie zniszczenia typu I w powłokach epoksydowych modyfikowanych dodatkami mineralnymi G1, G2 i G3 o różnej zawartości wagowej.

Na Rys. 88 przedstawiono przykładowe obrazy zniszczeń typu II powstałe po uderzeniu ciężarkiem o masie 2 kg. W próbce referencyjnej (Rys. 88a) zniszczenie miało nieregularny kształt, z rozległymi pęknięciami promienistymi. Pęknięcia rozchodziły się w sposób niekontrolowany, co świadczy o ograniczonej zdolności czystej żywicy epoksydowej do jej

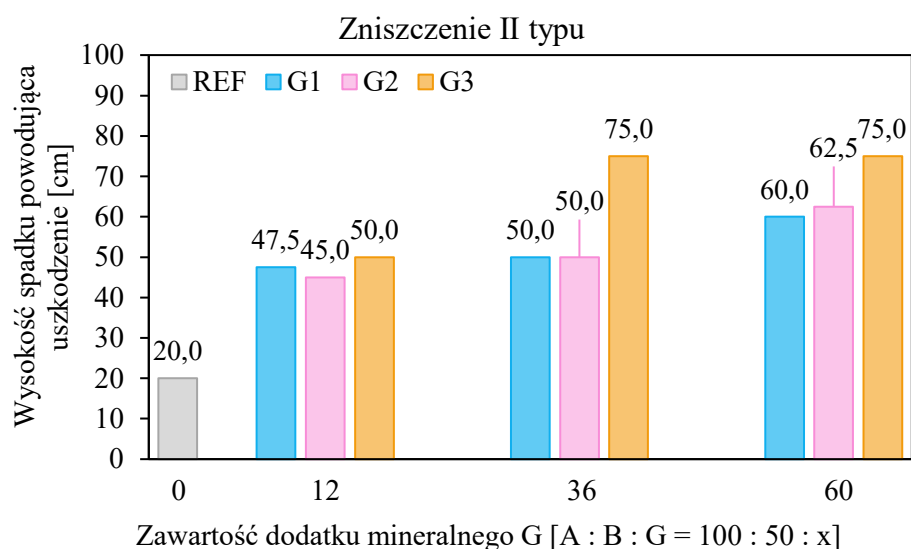
rozpraszania. W próbkach modyfikowanych dodatkami mineralnymi (Rys. 88b) zniszczenia przybierały kształt bardziej symetryczny, zbliżony do okręgu, z widocznym uskokiem wzdłuż granicy strefy odkształcenia. Taki charakter uszkodzenia wskazuje na zmianę sposobu rozchodzenia się fali sprężystej w powłoce, w której energia uderzenia jest częściowo rozpraszana w objętości żywicy.



Rys. 88. Przykładowe zniszczenia typu II w powłokach epoksydowych: a) próbka REF - nieregularne, rozwarstwione spękania i odspojenia powłoki, b) próbka G1-60 - zniszczenie o bardziej symetrycznym, okrągłym kształcie.

Na Rys. 89 przedstawiono minimalne wysokości spadku ciężarka powodujące wystąpienie zniszczenia typu II. W przypadku próbki referencyjnej (REF) zniszczenie wystąpiło już przy wysokości 20 cm. Zastosowanie dodatków mineralnych wyraźnie zwiększyło odporność powłok, powodując wzrost wysokości spadku niezbędnej do wywołania zniszczenia typu II. Dla serii z zawartością 12 części wagowych dodatku wysokość graniczna wzrosła ponad dwukrotnie względem próbki referencyjnej i wynosiła 47,5 cm dla G1-12, 45,0 cm dla G2-12 oraz 50,0 cm dla G3-12. Wraz ze wzrostem udziału dodatków obserwuje się dalsze zwiększenie odporności na uderzenie, szczególnie wyraźne dla próbek z dodatkiem G3, które osiągnęły wartości 75 cm zarówno dla próbek G3-36, jak i G3-60. Dla G1 i G2 uzyskano odpowiednio 60,0 i 62,5 cm przy największej zawartości dodatku.

Zauważalny wzrost odporności na zniszczenia typu II świadczy o zdolności cząstek mineralnych do rozpraszania energii uderzenia w objętości powłoki. Drobniejsze frakcje (G1, G2) ograniczają inicjację pęknięć, natomiast grubsze ziarna (G3) skuteczniej tłumią skutki uderzeń o dużej energii.



Rys. 89. Minimalna wysokość spadku ciężarka powodująca wystąpienie zniszczenia typu II w powłokach epoksydowych modyfikowanych dodatkami mineralnymi G1, G2 i G3 o różnej zawartości wagowej.

W celu umożliwienia porównania wyników uzyskanych dla różnych mas ciężarków, wysokości spadków przeliczono na odpowiadającą im energię uderzenia swobodnego spadku zgodnie ze wzorem (9), a wyniki zestawiono w Tabeli 28.

$$E = m \cdot g \cdot h \quad (9)$$

gdzie:

E - energia uderzenia [J],

m - masa ciężarka [kg],

g - przyspieszenie ziemskie (9,81 m/s²),

h - wysokość spadku [m].

Tabela 28. Zestawienie minimalnych wysokości spadku i odpowiadających im energii uderzenia dla zniszczeń typu I i II w powłokach epoksydowych modyfikowanych dodatkami mineralnymi G1, G2 i G3.

Seria	Wysokość spadku (typ I) [cm]	Energia uderzenia [J]	Wysokość spadku (typ II) [cm]	Energia uderzenia [J]
REF	brak zniszczenia typu I	-	20,0	3,9
G1-12	62,5	6,1	47,5	9,3
G1-36	75,0	7,4	50,0	9,8
G1-60	80,0	7,8	60,0	11,8
G2-12	62,5	6,1	45,0	8,8
G2-36	72,5	7,1	50,0	9,8
G2-60	80,0	7,8	62,5	12,3
G3-12	60,0	5,9	50,0	9,8
G3-36	72,5	7,1	75,0	14,7
G3-60	72,5	7,1	75,0	14,7

Dla zniszczenia typu I, odpowiadającego pierwszemu widocznemu pęknięciu powłoki, próbki zawierające drobną frakcję dodatku mineralnego (G1 i G2) osiągnęły wartości energii od 6,1 J (G1-12 i G2-12) do 7,8 J (G1-60 i G2-60), co wskazuje na dobre przenoszenie obciążenia przy stosunkowo niewielkiej energii uderzenia. Obecność drobnych cząstek sprzyjała równomiernemu rozkładowi naprężeń w matrycy żywicznej, ograniczając lokalne koncentracje sił. W przypadku zniszczenia typu II, powstającego przy wyższych energiach uderzenia (3,9-14,7 J), najlepiej wypadły powłoki z dodatkiem o większym rozmiarze cząstek (G3). Może to wynikać ze zdolności grubszych ziaren do bardziej efektywnego rozpraszania energii uderzenia w strukturze powłoki.

Porównanie wyników sugeruje zatem, że różne wielkości cząstek przyczyniają się do odmiennego mechanizmu odporności na uderzenie, gdzie drobne frakcje (G1 i G3) lepiej stabilizują powłokę w warunkach mikrouszkodzeń, natomiast grubsze cząstki (G3) ograniczają propagację pęknięć w skali makroskopowej, poprawiając odporność na rozległe uszkodzenia.

Przeliczenie wyników na energię uderzenia ułatwia porównanie prób badanych ciężarkami o różnych masach, jednak nie odzwierciedla w pełni rzeczywistej dynamiki zderzenia. Przy tej samej energii prędkość i pęd ciężarka są inne, co wpływa na przebieg siły w czasie. Energię można więc traktować jako wskaźnik porównawczy, natomiast wyniki odniesione do wysokości spadku pozostają podstawową miarą zgodną z normą. Ze względu na zastosowanie podkładów stalowych uzyskane wartości nie odzwierciedlają w pełni rzeczywistych warunków eksploatacyjnych, w których powłoka epoksydowa współpracuje z podkładem betonowym. Różnice w sztywności i sposobie przenoszenia obciążeń będą wpływać na odmienne wartości krytyczne. Zastosowana metoda umożliwia jednak wiarygodne porównanie różnych modyfikacji żywic epoksydowych i może stanowić podstawę do opracowania potencjalnych klas odporności na uderzenie dla epoksydowych powłok posadzkowych.

Podsumowując, zastosowanie dodatków mineralnych wyraźnie zwiększyło odporność powłok epoksydowych na uderzenie zarówno w zakresie zniszczeń typu I, jak i typu II. Wyniki potwierdzają, że odpowiednio dobrane dodatki mineralne istotnie poprawiają odporność udarową posadzek epoksydowych.

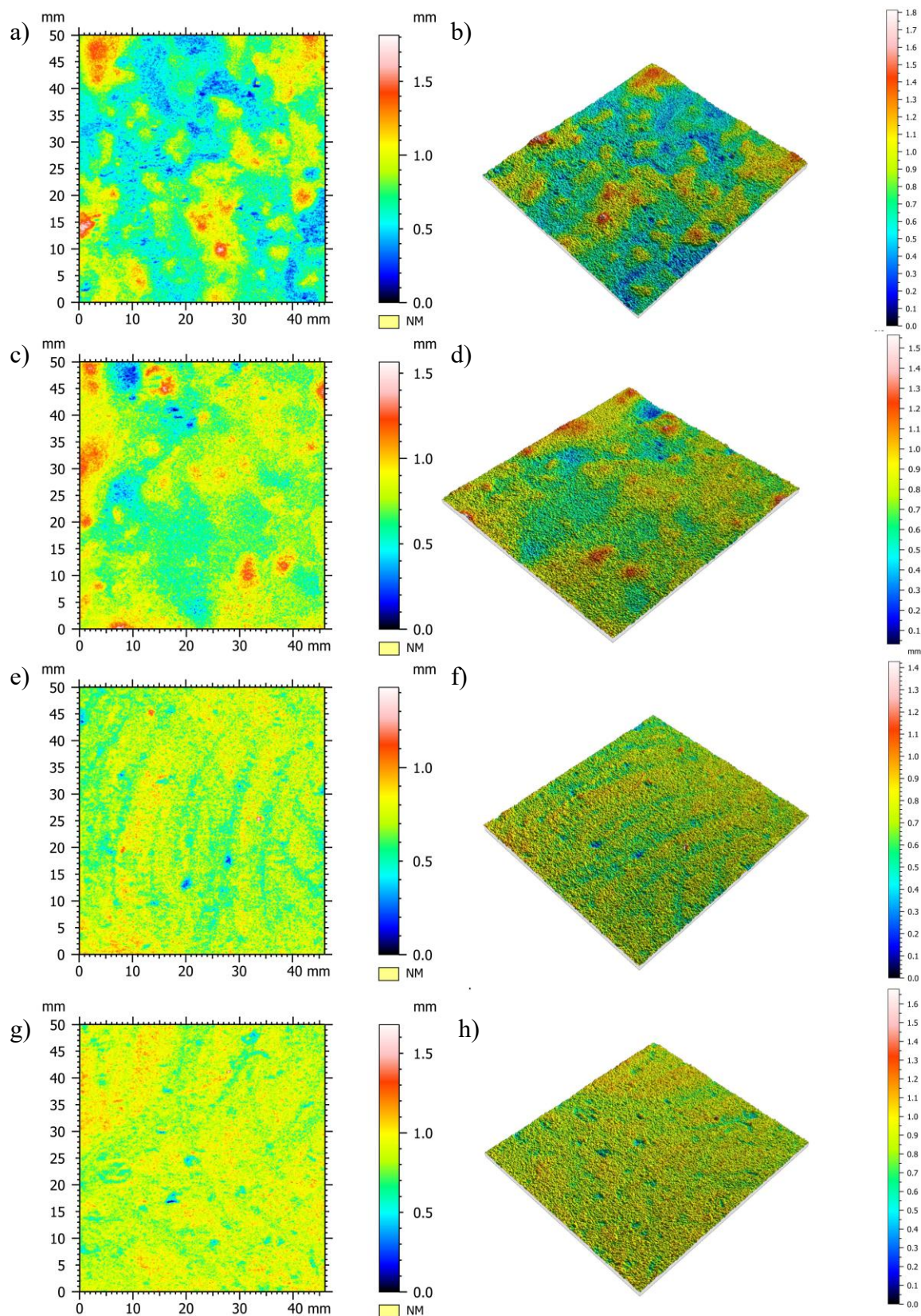
5.2.8. Morfologia powierzchni podkładu betonowego

a. Charakterystyka morfologii powierzchni

W wyniku przeprowadzonych badań morfologii powierzchni warstwy podkładowej, wykonanych z wykorzystaniem trójwymiarowego skanowania laserowego, uzyskano zestaw izometrycznych map wysokości. Na podstawie otrzymanych obrazów określono wartości parametrów morfologii zgodnie z normą [37].

Skanowanie wykonano w 48 miejscach pomiarowych na powierzchni zatartej oraz w 48 miejscach na powierzchni szlifowanej, co łącznie dało 96 analizowanych pól. W interpretacji uzyskanych rezultatów uwzględniono również wyniki badań wytrzymałości na odrywanie (szczegółowo omówione w kolejnym podrozdziale 5.2.9), co umożliwia analizę potencjalnych zależności pomiędzy morfologią powierzchni podkładu a wytrzymałością na odrywanie posadzki epoksydowej. Analiza statystyczna obejmująca ocenę normalności rozkładu oraz badanie korelacji została przeprowadzona łącznie dla całego zbioru danych, bez rozróżnienia na typ obróbki powierzchni, co umożliwiło ocenę ogólnej zmienności i identyfikację wspólnych prawidłowości. Na Rys. 90 przedstawiono przykładowe obrazy izometryczne powierzchni 50×50 mm dla betonu zatartego i szlifowanego.

Na podstawie pozyskanych izometrycznych map wysokości wyznaczono wartości 26 parametrów opisujących morfologię powierzchni podkładu betonowego. Zestaw parametrów podzielono na cztery grupy zgodne z klasyfikacją ISO 25178 [37] i przedstawiono w tabelach. W Tabeli 29 ujęto parametry wysokościowe, w Tabeli 30 parametry funkcjonalne związane z udziałem materiałowym, w Tabeli 31 parametry funkcjonalne objętościowe, natomiast w Tabeli 32 parametry częstotliwościowe i hybrydowe charakteryzujące strukturę geometryczną powierzchni.



Rys. 90. Przykładowe izometryczne mapy wysokości oraz izometryczne modele 3D powierzchni podkładu: a,b) REF - powierzchnia zatarta, pomiar 1 (mapa wysokości, model 3D), c,d) G1-36 pomiar 3 - powierzchnia zatarta (mapa wysokości, model 3D), e,f) REF - powierzchnia szlifowana, pomiar 2 (mapa wysokości, model 3D), g,h) G2-60 pomiar 2- powierzchnia szlifowana (mapa wysokości, model 3D).

Tabela 29. Wartości parametrów wysokości charakteryzujących morfologię powierzchni podkładu betonowego.

Lp.	Sq [mm]	Ssk [-]	Sku [-]	Sp [mm]	Sv [mm]	Sz [mm]	Sa [mm]
1	0,219	0,443	3,090	1,060	0,749	1,810	0,177
2	0,240	0,327	3,060	1,190	1,010	2,210	0,193
3	0,196	0,470	4,520	1,340	1,400	2,740	0,149
4	-	-0,728	4,380	1,750	2,380	4,120	0,404
5	0,276	-0,590	4,680	1,170	1,440	2,610	0,209
6	0,290	-0,511	3,590	1,120	1,310	2,430	0,228
7	0,176	0,537	5,040	1,190	0,778	1,970	0,131
8	0,170	0,143	3,730	1,040	0,720	1,760	0,133
9	0,168	-0,050	3,610	0,819	0,758	1,580	0,130
10	0,206	-0,498	4,860	1,240	1,030	2,270	0,153
11	0,187	-0,010	3,290	0,924	0,819	1,740	0,148
12	0,153	0,101	3,830	0,815	0,750	1,560	0,118
13	0,203	0,517	4,870	1,270	0,860	2,130	0,155
14	0,192	-0,160	6,720	1,050	1,860	2,910	0,147
15	0,191	0,725	5,510	1,140	0,958	2,090	0,141
16	0,244	0,765	4,360	1,180	0,985	2,160	0,184
17	0,222	0,154	5,130	1,160	1,210	2,370	0,164
18	0,207	0,065	5,020	1,230	0,944	2,170	0,153
19	0,162	-0,010	3,490	0,813	0,648	1,460	0,127
20	0,276	-0,168	3,340	1,140	0,989	2,130	0,214
21	0,218	-0,050	4,030	1,060	1,050	2,110	0,164
22	0,234	0,565	5,010	1,210	0,989	2,200	0,171
23	0,192	0,094	4,390	0,948	0,953	1,900	0,145
24	0,178	1,410	8,940	1,410	0,665	2,080	0,128
25	0,178	0,491	4,600	1,210	0,782	2,000	0,138
26	0,235	1,870	13,600	2,180	1,050	3,230	0,162
27	0,182	-0,535	3,960	0,895	0,824	1,720	0,139
28	0,232	0,115	3,320	1,150	1,100	2,250	0,184
29	0,297	0,888	5,740	1,520	1,270	2,790	0,213
30	0,261	0,476	4,410	1,460	1,200	2,660	0,200
31	0,251	2,100	12,200	1,740	1,090	2,840	0,166
32	0,298	0,584	5,020	1,630	1,460	3,090	0,219
33	0,282	1,050	7,970	2,060	1,270	3,330	0,204
34	0,256	-0,046	2,840	0,853	0,964	1,820	0,203
35	0,130	-0,004	3,290	0,688	0,591	1,280	0,103
36	0,182	0,234	3,030	0,831	0,624	1,450	0,145
37	0,208	0,197	3,420	0,967	0,895	1,860	0,163
38	0,150	0,245	3,500	0,760	0,697	1,460	0,117
39	0,180	0,207	2,970	0,864	0,642	1,510	0,145
40	0,150	0,732	5,720	1,060	0,642	1,700	0,111
41	0,176	0,503	3,890	0,948	0,769	1,720	0,139
42	0,220	0,041	3,020	0,936	0,973	1,910	0,177
43	0,182	0,228	5,710	1,180	0,958	2,130	0,133
44	0,217	-0,032	3,210	0,808	1,010	1,820	0,170
45	0,185	-0,552	3,410	0,688	0,926	1,610	0,144
46	0,270	-0,406	3,960	0,892	1,490	2,390	0,213

47	0,255	-0,353	5,280	1,170	1,600	2,770	0,190
48	0,255	0,252	4,150	1,080	1,200	2,280	0,188
49	0,118	-0,352	4,260	0,539	0,813	1,350	0,092
50	0,105	-0,204	3,800	0,726	0,702	1,430	0,082
51	0,135	-0,650	4,520	0,531	0,843	1,370	0,104
52	0,106	-0,117	3,640	0,505	0,641	1,150	0,083
53	0,132	-1,530	14,200	1,260	2,120	3,380	0,094
54	0,114	-1,040	8,400	0,892	1,150	2,040	0,084
55	0,100	-0,458	4,670	0,615	0,799	1,410	0,077
56	0,134	-1,100	6,420	0,512	1,110	1,620	0,099
57	0,131	-1,230	13,900	1,400	1,790	3,190	0,097
58	0,149	-0,888	5,620	0,536	1,300	1,840	0,113
59	0,108	-0,443	4,590	0,584	0,921	1,510	0,084
60	0,157	-0,363	3,230	0,583	1,010	1,590	0,124
61	0,159	0,048	4,210	0,687	1,220	1,900	0,121
62	0,152	-1,020	7,710	0,554	1,410	1,970	0,117
63	0,141	-1,580	15,800	0,906	1,880	2,780	0,103
64	0,170	-2,370	14,800	1,370	1,670	3,050	0,113
65	0,143	-2,580	20,600	1,090	1,840	2,930	0,096
66	0,145	-1,950	13,000	1,440	1,500	2,930	0,101
67	0,143	-1,450	9,030	0,536	1,400	1,940	0,103
68	0,140	-1,000	7,730	0,533	1,360	1,890	0,104
69	0,169	-3,430	28,400	0,873	1,940	2,810	0,109
70	0,151	-1,660	13,200	0,918	1,590	2,500	0,107
71	0,145	-0,833	5,980	1,200	1,570	2,770	0,111
72	0,125	-0,450	3,730	0,507	0,981	1,490	0,098
73	0,165	-1,950	13,100	1,490	1,710	3,200	0,115
74	0,120	-1,830	15,500	0,495	1,690	2,180	0,086
75	0,145	-0,768	6,920	0,770	1,170	1,940	0,107
76	0,116	-1,150	7,150	0,428	1,100	1,520	0,086
77	0,137	-0,723	4,600	0,483	1,010	1,490	0,105
78	0,182	-9,890	218,000	1,190	4,810	6,000	0,104
79	0,123	-0,984	6,700	0,577	0,982	1,560	0,091
80	0,108	-0,340	4,160	0,802	0,876	1,680	0,084
81	0,135	-1,920	17,100	0,842	2,070	2,910	0,095
82	0,155	-0,323	4,240	0,628	1,010	1,640	0,120
83	0,161	-1,980	11,300	1,150	1,310	2,460	0,109
84	0,116	-1,210	10,800	0,496	1,930	2,420	0,086
85	0,106	-0,456	4,020	0,458	0,643	1,100	0,082
86	0,115	-0,195	3,770	0,514	0,720	1,230	0,089
87	0,139	-1,510	10,300	0,472	1,170	1,640	0,102
88	0,188	-0,656	4,210	0,607	1,160	1,760	0,144
89	0,111	-0,467	4,060	0,475	0,765	1,240	0,086
90	0,128	-0,420	3,440	0,464	0,990	1,450	0,101
91	0,132	-1,050	6,370	0,691	1,040	1,730	0,099
92	0,116	-0,369	3,760	0,480	0,732	1,210	0,091
93	0,126	-0,618	4,080	0,475	0,805	1,280	0,098
94	0,118	-0,244	3,850	0,513	0,826	1,340	0,091
95	0,111	-0,830	5,670	0,486	0,888	1,370	0,084
96	0,115	-0,967	10,700	1,360	1,410	2,770	0,088

Tabela 30. Wartości funkcjonalnych parametrów udziału materiałowego oraz parametrów wyznaczonych na podstawie krzywej Abbott-Firestone (material ratio).

Lp.	Smr [%]	Smc [mm]	Sxp [mm]	Sk [mm]	Spk [mm]	Svk [mm]	Smr1 [%]	Smr2 [%]
1	0,00044	0,294	0,347	0,561	0,257	0,137	12,7	93,6
2	0,00045	0,320	0,403	0,622	0,260	0,169	11,9	92,7
3	0,00045	0,248	0,328	0,422	0,279	0,187	14,4	90,5
4	0,00044	0,564	1,330	1,160	0,516	0,850	6,8	85,2
5	0,00044	0,317	0,632	0,606	0,241	0,405	9,5	86,5
6	0,00044	0,332	0,685	0,704	0,231	0,386	6,7	87,0
7	0,00044	0,203	0,325	0,377	0,265	0,173	11,7	87,9
8	0,00044	0,208	0,336	0,413	0,188	0,167	10,0	88,7
9	0,00044	0,202	0,350	0,392	0,187	0,191	10,2	87,9
10	0,00045	0,234	0,515	0,439	0,191	0,326	10,3	87,4
11	0,00044	0,237	0,368	0,471	0,182	0,186	10,1	89,8
12	0,00045	0,188	0,294	0,364	0,182	0,164	10,9	90,2
13	0,00044	0,237	0,369	0,482	0,284	0,190	10,3	90,5
14	0,00064	0,236	0,345	0,449	0,226	0,196	11,7	90,5
15	0,00044	0,217	0,336	0,405	0,306	0,184	12,1	89,6
16	0,00045	0,290	0,401	0,531	0,410	0,174	12,3	88,9
17	0,00044	0,254	0,417	0,469	0,301	0,257	11,9	88,2
18	0,00045	0,250	0,428	0,418	0,268	0,287	14,2	89,3
19	0,00045	0,192	0,337	0,388	0,175	0,170	9,0	87,4
20	0,00044	0,338	0,622	0,627	0,272	0,351	10,9	86,7
21	0,00045	0,260	0,468	0,465	0,280	0,282	11,9	87,6
22	0,00045	0,253	0,449	0,458	0,394	0,258	11,8	85,8
23	0,00045	0,226	0,394	0,418	0,249	0,235	11,7	88,5
24	0,00045	0,207	0,272	0,346	0,305	0,142	14,7	90,2
25	0,00045	0,217	0,323	0,427	0,229	0,152	10,8	89,8
26	0,00045	0,244	0,358	0,021	0,442	0,413	0,2	13,0
27	0,00045	0,201	0,455	0,391	0,168	0,266	8,3	84,6
28	0,00045	0,283	0,451	0,575	0,250	0,204	9,2	88,0
29	0,00044	0,324	0,527	0,559	0,539	0,298	13,0	86,8
30	0,00045	0,308	0,475	0,614	0,359	0,223	10,4	89,0
31	0,00044	0,247	0,322	0,417	0,506	0,189	14,8	90,7
32	0,00044	0,358	0,538	0,594	0,470	0,314	14,0	88,6
33	0,00044	0,323	0,478	0,560	0,445	0,290	14,0	90,4
34	0,00043	0,348	0,514	0,616	0,235	0,265	13,1	89,0
35	0,00044	0,164	0,260	0,320	0,135	0,131	10,3	88,8
36	0,00045	0,235	0,332	0,469	0,201	0,142	10,5	90,9
37	0,00045	0,267	0,386	0,501	0,239	0,199	12,0	90,4
38	0,00045	0,190	0,279	0,362	0,179	0,137	11,5	89,9
39	0,00044	0,233	0,326	0,480	0,193	0,138	9,8	91,9
40	0,00045	0,170	0,270	0,323	0,234	0,141	11,6	88,8
41	0,00045	0,216	0,300	0,453	0,232	0,120	9,8	91,9
42	0,00045	0,279	0,422	0,583	0,215	0,202	9,0	91,3
43	0,00045	0,207	0,364	0,366	0,260	0,228	12,1	87,6
44	0,00088	0,282	0,428	0,509	0,230	0,227	12,0	88,3
45	0,00044	0,212	0,445	0,406	0,142	0,265	8,5	84,0
46	0,00044	0,346	0,538	0,672	0,200	0,345	11,0	91,1

47	0,00044	0,290	0,520	0,562	0,309	0,351	10,5	89,2
48	0,00044	0,324	0,494	0,500	0,400	0,305	14,2	88,2
49	0,00044	0,146	0,244	0,288	0,109	0,144	9,9	89,4
50	0,00044	0,129	0,219	0,254	0,101	0,123	9,8	88,8
51	0,00044	0,159	0,299	0,325	0,100	0,185	8,2	88,3
52	0,00044	0,133	0,216	0,254	0,109	0,121	10,8	89,0
53	0,00044	0,138	0,308	0,264	0,106	0,219	8,8	86,2
54	0,00132	0,129	0,246	0,248	0,102	0,170	9,6	87,6
55	0,00044	0,120	0,213	0,236	0,093	0,128	9,7	88,2
56	0,00044	0,149	0,327	0,287	0,098	0,220	8,8	86,7
57	0,00134	0,154	0,258	0,301	0,109	0,176	9,8	89,4
58	0,00044	0,172	0,346	0,333	0,104	0,217	8,7	86,1
59	0,00045	0,130	0,230	0,257	0,097	0,133	9,4	88,0
60	0,00045	0,193	0,348	0,386	0,117	0,189	8,8	87,5
61	0,00045	0,201	0,296	0,355	0,203	0,180	13,0	90,1
62	0,00045	0,178	0,321	0,378	0,098	0,204	7,2	89,4
63	0,00134	0,159	0,296	0,306	0,118	0,203	9,7	87,7
64	0,00088	0,158	0,453	0,285	0,099	0,346	8,3	84,8
65	0,00044	0,142	0,322	0,265	0,102	0,258	9,2	86,7
66	0,00044	0,150	0,353	0,279	0,099	0,265	9,2	86,7
67	0,00045	0,155	0,338	0,294	0,109	0,250	9,4	87,4
68	0,00044	0,161	0,303	0,309	0,120	0,207	9,7	88,0
69	0,00045	0,158	0,370	0,293	0,100	0,313	8,5	86,1
70	0,00044	0,168	0,310	0,310	0,128	0,252	10,7	88,9
71	0,00044	0,169	0,327	0,339	0,104	0,206	8,2	87,6
72	0,00077	0,151	0,276	0,306	0,099	0,156	8,4	87,8
73	0,00045	0,170	0,398	0,324	0,110	0,302	8,6	87,0
74	0,00044	0,129	0,265	0,243	0,098	0,193	9,5	86,8
75	0,00045	0,165	0,302	0,315	0,145	0,215	10,3	88,8
76	0,00089	0,129	0,279	0,246	0,091	0,188	9,0	86,5
77	0,00075	0,160	0,322	0,318	0,102	0,200	8,3	87,2
78	0,00088	0,154	0,325	0,286	0,099	0,285	9,0	86,6
79	0,00045	0,139	0,276	0,264	0,106	0,193	9,8	87,7
80	0,00045	0,131	0,229	0,258	0,098	0,132	9,6	88,3
81	0,00088	0,148	0,284	0,268	0,114	0,226	10,9	88,1
82	0,00044	0,191	0,312	0,374	0,148	0,193	10,3	89,9
83	0,00044	0,156	0,442	0,282	0,109	0,323	8,9	85,5
84	0,00044	0,131	0,254	0,252	0,099	0,174	9,5	87,4
85	0,00044	0,126	0,237	0,246	0,094	0,141	9,5	87,3
86	0,00044	0,140	0,241	0,272	0,119	0,136	10,1	88,2
87	0,00089	0,157	0,281	0,314	0,093	0,216	8,5	88,9
88	0,00045	0,221	0,462	0,421	0,147	0,280	9,5	86,7
89	0,00045	0,133	0,247	0,261	0,096	0,148	9,4	87,9
90	0,00044	0,154	0,287	0,315	0,100	0,158	7,9	87,2
91	0,00045	0,147	0,315	0,283	0,099	0,209	8,7	86,0
92	0,00044	0,141	0,250	0,285	0,101	0,142	8,7	88,4
93	0,00044	0,148	0,294	0,295	0,095	0,176	8,4	86,9
94	0,00044	0,145	0,248	0,279	0,117	0,144	10,4	88,9
95	0,00044	0,126	0,255	0,244	0,093	0,163	9,0	86,5
96	0,00044	0,137	0,234	0,272	0,099	0,140	9,3	88,6

Tabela 31. Wartości funkcjonalnych parametrów objętościowych opisujących morfologię powierzchni podkładu betonowego.

Lp.	Vm [mm ³ /mm ²]	Vv [mm ³ /mm ²]	Vmp [mm ³ /mm ²]	Vmc [mm ³ /mm ²]	Vvc [mm ³ /mm ²]	Vvv [mm ³ /mm ²]
1	0,012	0,306	0,012	0,196	0,288	0,018
2	0,013	0,333	0,013	0,217	0,311	0,022
3	0,014	0,262	0,014	0,156	0,242	0,020
4	0,024	0,588	0,024	0,432	0,500	0,088
5	0,012	0,329	0,012	0,228	0,288	0,041
6	0,012	0,344	0,012	0,260	0,304	0,040
7	0,014	0,216	0,014	0,141	0,197	0,020
8	0,009	0,217	0,009	0,150	0,198	0,020
9	0,009	0,211	0,009	0,144	0,190	0,021
10	0,010	0,244	0,010	0,162	0,212	0,031
11	0,009	0,246	0,009	0,167	0,225	0,021
12	0,009	0,197	0,009	0,129	0,180	0,017
13	0,014	0,251	0,014	0,167	0,230	0,022
14	0,011	0,248	0,011	0,160	0,227	0,021
15	0,016	0,233	0,016	0,148	0,213	0,020
16	0,021	0,311	0,021	0,201	0,289	0,022
17	0,015	0,270	0,015	0,175	0,243	0,027
18	0,013	0,263	0,013	0,155	0,236	0,027
19	0,009	0,201	0,009	0,145	0,182	0,019
20	0,013	0,351	0,013	0,235	0,313	0,038
21	0,014	0,274	0,014	0,173	0,244	0,029
22	0,020	0,273	0,020	0,179	0,245	0,029
23	0,013	0,239	0,013	0,154	0,215	0,024
24	0,016	0,223	0,016	0,130	0,207	0,016
25	0,012	0,229	0,012	0,153	0,211	0,018
26	37,100	0,022	0,267	0,022	0,167	0,246
27	0,008	0,210	0,008	0,155	0,182	0,027
28	0,013	0,296	0,013	0,214	0,271	0,025
29	0,028	0,352	0,028	0,216	0,319	0,033
30	0,018	0,326	0,018	0,223	0,299	0,027
31	0,029	0,275	0,029	0,156	0,256	0,020
32	0,024	0,382	0,024	0,225	0,349	0,033
33	0,023	0,346	0,023	0,206	0,318	0,029
34	0,010	0,358	0,010	0,224	0,327	0,031
35	0,007	0,170	0,007	0,116	0,155	0,015
36	0,010	0,245	0,010	0,165	0,227	0,018
37	0,012	0,278	0,012	0,179	0,256	0,023
38	0,009	0,199	0,009	0,130	0,183	0,016
39	0,010	0,243	0,010	0,165	0,226	0,018
40	0,012	0,182	0,012	0,119	0,167	0,016
41	0,012	0,228	0,012	0,155	0,212	0,016
42	0,011	0,290	0,011	0,203	0,268	0,022
43	0,013	0,220	0,013	0,139	0,197	0,023
44	0,011	0,293	0,011	0,192	0,268	0,025
45	0,007	0,219	0,007	0,163	0,191	0,028
46	0,010	0,356	0,010	0,233	0,323	0,033

47	0,016	0,306	0,016	0,200	0,273	0,033
48	0,018	0,342	0,018	0,193	0,311	0,031
49	0,005	0,151	0,005	0,102	0,136	0,015
50	0,005	0,134	0,005	0,092	0,121	0,013
51	0,005	0,165	0,005	0,116	0,146	0,019
52	0,005	0,138	0,005	0,092	0,125	0,013
53	0,005	0,144	0,005	0,100	0,123	0,021
54	0,005	0,134	0,005	0,091	0,118	0,017
55	0,005	0,125	0,005	0,085	0,112	0,013
56	0,005	0,154	0,005	0,106	0,133	0,021
57	0,005	0,159	0,005	0,107	0,142	0,017
58	0,005	0,178	0,005	0,126	0,155	0,022
59	0,005	0,135	0,005	0,094	0,121	0,014
60	0,006	0,199	0,006	0,142	0,178	0,021
61	0,010	0,211	0,010	0,129	0,193	0,018
62	0,005	0,184	0,005	0,132	0,163	0,020
63	0,006	0,165	0,006	0,112	0,146	0,020
64	0,005	0,164	0,005	0,110	0,132	0,032
65	0,005	0,148	0,005	0,099	0,124	0,023
66	0,005	0,155	0,005	0,104	0,131	0,024
67	0,006	0,161	0,006	0,107	0,138	0,023
68	0,006	0,167	0,006	0,112	0,147	0,020
69	0,005	0,163	0,005	0,111	0,135	0,028
70	0,006	0,174	0,006	0,111	0,152	0,022
71	0,005	0,174	0,005	0,123	0,153	0,021
72	0,005	0,156	0,005	0,111	0,139	0,017
73	0,006	0,176	0,006	0,119	0,149	0,027
74	0,005	0,134	0,005	0,091	0,116	0,018
75	0,007	0,172	0,007	0,113	0,152	0,020
76	0,005	0,133	0,005	0,092	0,115	0,018
77	0,005	0,165	0,005	0,116	0,145	0,020
78	0,005	0,159	0,005	0,107	0,133	0,026
79	0,005	0,144	0,005	0,097	0,126	0,018
80	0,005	0,136	0,005	0,093	0,122	0,014
81	0,006	0,153	0,006	0,098	0,133	0,020
82	0,007	0,199	0,007	0,132	0,179	0,019
83	0,005	0,162	0,005	0,108	0,132	0,029
84	0,005	0,136	0,005	0,093	0,120	0,017
85	0,005	0,131	0,005	0,091	0,116	0,015
86	0,006	0,146	0,006	0,099	0,131	0,015
87	0,005	0,162	0,005	0,111	0,142	0,020
88	0,007	0,229	0,007	0,158	0,201	0,028
89	0,005	0,138	0,005	0,095	0,123	0,015
90	0,005	0,159	0,005	0,116	0,142	0,017
91	0,005	0,152	0,005	0,107	0,131	0,021
92	0,005	0,146	0,005	0,102	0,131	0,015
93	0,005	0,153	0,005	0,109	0,135	0,018
94	0,006	0,151	0,006	0,100	0,136	0,015
95	0,005	0,130	0,005	0,091	0,114	0,016
96	0,005	0,142	0,005	0,098	0,127	0,015

Tabela 32. Wartości parametrów częstotliwościowych i hybrydowych charakteryzujących strukturę geometryczną powierzchni podkładu betonowego.

Lp.	Sal [mm]	Str [-]	Std [°]	Sdq [-]	Sdr [%]
1	4,080	0,577	2,8	0,990	36,2
2	5,420	0,534	176,0	0,987	35,8
3	4,940	0,648	6,8	0,978	35,0
4	5,210	0,408	8,5	1,000	36,9
5	6,470	0,292	163,0	1,010	37,4
6	5,320	0,606	172,0	1,010	37,0
7	3,920	0,422	176,0	1,030	38,2
8	4,200	0,754	14,0	0,993	36,0
9	4,730	0,853	177,0	1,010	37,0
10	5,260	0,759	16,0	0,973	34,9
11	5,450	0,686	173,0	1,000	36,8
12	3,570	0,645	173,0	0,977	35,1
13	3,940	0,483	173,0	0,993	36,1
14	5,380	0,670	4,0	0,964	34,1
15	4,370	0,484	177,0	0,985	35,6
16	6,050	0,900	2,3	0,951	33,5
17	5,250	0,508	178,0	0,982	35,4
18	6,960	0,757	7,8	0,959	34,2
19	5,560	0,508	171,0	0,997	36,3
20	7,300	-	167,0	0,987	35,6
21	5,680	0,579	176,0	0,998	36,5
22	5,660	0,569	171,0	0,974	35,0
23	4,050	0,724	16,5	1,000	36,8
24	3,890	0,867	172,0	1,010	37,1
25	3,920	0,785	11,5	1,000	36,9
26	-	4,050	0,4	180,000	1,0
27	5,220	0,608	161,0	1,000	36,9
28	6,920	0,736	4,2	1,010	37,2
29	4,580	0,842	171,0	1,030	38,2
30	5,210	0,766	176,0	1,010	37,3
31	4,890	0,877	176,0	1,000	36,9
32	3,370	0,901	2,5	1,000	36,6
33	3,030	0,823	177,0	0,978	35,1
34	4,770	-	172,0	1,030	38,8
35	3,600	0,467	177,0	1,030	38,1
36	5,730	-	11,3	1,010	37,0
37	7,260	-	10,8	1,020	37,8
38	3,210	0,494	168,0	1,000	36,7
39	5,530	0,550	2,8	1,000	36,9
40	2,530	0,741	2,5	1,010	37,1
41	5,080	0,499	17,0	0,996	36,5
42	9,210	-	177,0	0,987	35,9
43	3,520	0,711	173,0	1,020	38,0
44	3,830	0,418	9,3	0,983	35,7
45	3,120	0,539	3,5	0,990	36,1
46	5,520	-	2,5	0,994	36,3

47	5,060	0,382	3,5	1,000	36,6
48	3,270	0,822	4,0	0,991	36,0
49	3,920	0,374	178,0	0,944	33,4
50	1,260	0,505	4,3	0,952	33,9
51	3,400	0,756	167,0	0,947	33,6
52	1,780	0,495	2,5	0,925	32,3
53	1,710	0,797	2,5	0,966	34,4
54	1,510	0,847	166,0	0,944	33,2
55	1,290	0,757	176,0	0,922	32,1
56	2,380	0,695	3,0	0,944	33,4
57	2,590	0,492	2,5	0,931	32,3
58	3,250	0,836	172,0	0,922	32,0
59	1,280	0,424	3,0	0,943	33,4
60	5,530	0,450	2,8	0,930	32,6
61	6,290	0,751	6,8	0,944	33,4
62	8,210	0,748	4,3	0,932	32,8
63	3,200	0,393	2,5	0,956	33,6
64	1,660	0,866	176,0	0,997	35,8
65	2,210	0,790	176,0	0,966	34,4
66	1,870	0,796	7,8	0,968	34,7
67	1,920	0,729	178,0	0,934	32,8
68	1,660	0,452	13,0	0,949	33,7
69	3,040	0,568	6,3	0,941	33,1
70	3,030	0,304	177,0	0,963	34,2
71	5,140	0,562	158,0	0,946	33,3
72	2,950	0,491	7,8	0,945	33,5
73	2,600	0,693	8,5	0,956	33,6
74	1,490	0,786	163,0	0,944	33,3
75	2,890	0,373	3,0	0,946	33,5
76	1,420	0,808	176,0	0,942	33,3
77	2,570	0,555	178,0	0,947	33,7
78	1,780	0,434	177,0	0,975	34,4
79	2,260	0,668	3,3	0,941	33,3
80	1,220	0,679	6,3	0,952	33,9
81	2,080	0,868	14,5	0,969	34,7
82	5,370	0,466	2,8	0,955	34,0
83	1,690	0,851	13,3	0,994	35,9
84	1,490	0,839	176,0	0,961	34,3
85	2,050	0,455	178,0	0,925	32,3
86	3,210	0,669	176,0	0,970	34,9
87	8,840	-	2,8	0,947	33,7
88	5,250	0,656	176,0	0,945	33,5
89	1,500	0,421	4,0	0,940	33,2
90	2,100	0,319	4,3	0,963	34,6
91	1,820	0,588	2,8	0,948	33,6
92	1,500	0,417	10,5	0,964	34,6
93	1,540	0,629	176,0	0,971	35,0
94	1,570	0,188	178,0	0,954	34,0
95	1,720	0,647	4,0	0,953	34,0
96	2,310	0,677	7,5	0,965	34,5

Na podstawie analizy parametrów morfologii przedstawionych w tabelach powyżej stwierdzono, że część z nich znacząco odbiega od pozostałych wartości, co mogłoby mieć wpływ na dalsze analizy statystyczne. W celu identyfikacji potencjalnych wartości odstających zastosowano kryterium Chauveneta [119], oparte na założeniu normalności rozkładu analizowanych danych. Zgodnie z tym kryterium daną obserwację uznaje się za odstającą, jeżeli prawdopodobieństwo jej wystąpienia jest mniejsze niż dopuszczalna wartość graniczna zależna od liczebności próby:

$$P(|Z| > z_i) < \frac{1}{2N} \quad (10)$$

gdzie:

N - liczba wszystkich obserwacji.

Kryterium Chauveneta umożliwia identyfikację jedynie tych wartości, których pojawienie się w próbie jest statystycznie mało prawdopodobne i które mogą zaburzać jednorodność zbioru danych. W wyniku przeprowadzonych obliczeń obserwacje spełniające powyższy warunek zostały zaklasyfikowane jako odstające i usunięte z dalszej analizy. Pozwoliło to na ograniczenie wpływu wartości skrajnych na wyniki analiz statystycznych oraz na poprawę stabilności i wiarygodności modelowania. Po oczyszczeniu zbioru danych wyznaczono skumulowane charakterystyczne wartości parametrów morfologii powierzchni podkładu oraz wytrzymałości na odrywanie, które zestawiono w Tabeli 33.

Zestawienie charakterystycznych wartości parametrów morfologii podkładu betonowego oraz wytrzymałości na odrywanie posadzki epoksydowej pokazuje, że badana posadzka charakteryzuje się stabilną przyczepnością przy umiarkowanej zmienności topografii powierzchni podkładu. Średnia wytrzymałość na odrywanie f_b wyniosła 2,77 MPa przy współczynniku zmienności równym 15,96 %, co wskazuje na jednorodny poziom przyczepności powłoki do podkładu. Zakres wartości od 1,85 do 3,75 MPa potwierdza, że w całym zbiorze pomiarów nie występują bardzo niskie wyniki, w szczególności poniżej wymaganego poziomu 1,5 MPa, które mogłyby świadczyć o lokalnym osłabieniu jakości podkładu.

Parametry amplitudowe S_q i S_a osiągnęły odpowiednio 0,17 mm oraz 0,13 mm, przy współczynnikach zmienności rzędu 30 %. Oznacza to umiarkowane zróżnicowanie wysokości nierówności w skali całej serii pomiarowej. Maksymalne wartości S_p , S_v i S_z , wynoszące odpowiednio 1,75 mm, 2,38 mm oraz 4,12 mm, wskazują na obecność pojedynczych miejsc charakteryzujących się większymi zagłębieniami lub wierzchołkami, lecz wartości średnie

pozostają niskie i stabilne. Ujemna wartość średnia Ssk (-0,38) oraz podwyższone Sku (6,46) świadczą o przewadze zagłębień nad wierzchołkami i o smukłym, pozanormalnym rozkładzie wysokości, co jest typowe dla powierzchni betonowych po obróbce mechanicznej z lokalnymi porami i nierównościami.

Tabela 33. Charakterystyczne skumulowane wartości parametrów morfologii podkładu betonowego i wytrzymałości na odrywanie posadzki epoksydowej.

Lp.	Symbol	Jednostka	Wartość średnia	Mediana	SD	CV [%]	Min	Max
	f_b	[MPa]	2,77	2,77	0,44	15,96	1,85	3,75
1	Sq	[mm]	0,17	0,16	0,05	30,14	0,10	0,30
2	Ssk	[-]	-0,38	-0,35	0,91	-241,61	-3,43	2,10
3	Sku	[-]	6,46	4,60	4,44	68,64	2,84	28,40
4	Sp	[mm]	0,92	0,89	0,34	36,94	0,43	1,75
5	Sv	[mm]	1,12	1,01	0,39	34,90	0,59	2,38
6	Sz	[mm]	2,06	1,94	0,62	30,12	1,10	4,12
7	Sa	[mm]	0,13	0,12	0,04	30,67	0,08	0,23
8	Smr	[%]	0,00	0,00	0,00	24,63	0,00	0,00
9	Smc	[mm]	0,20	0,19	0,07	32,19	0,12	0,36
10	Sxp	[mm]	0,35	0,33	0,10	28,09	0,21	0,69
11	Sal	[mm]	3,76	3,55	1,81	48,20	1,22	8,84
12	Str	[-]	0,62	0,65	0,17	27,40	0,19	0,90
13	Std	[°]	84,60	15,25	83,94	99,23	0,44	178,00
14	Sdq	[-]	0,97	0,97	0,03	2,95	0,92	1,03
15	Sdr	%	35,04	34,90	1,68	4,81	32,00	38,80
16	Vm	[mm ³ /mm ²]	0,01	0,01	0,01	58,29	0,00	0,03
17	Vv	[mm ³ /mm ²]	0,21	0,20	0,07	34,34	0,02	0,38
18	Vmp	[mm ³ /mm ²]	0,01	0,01	0,01	58,29	0,00	0,03
19	Vmc	[mm ³ /mm ²]	0,14	0,13	0,05	32,24	0,02	0,26
20	Vvc	[mm ³ /mm ²]	0,19	0,18	0,07	34,43	0,11	0,35
21	Vvv	[mm ³ /mm ²]	0,02	0,02	0,01	40,86	0,01	0,09
22	Sk	[mm]	0,38	0,36	0,12	32,69	0,02	0,70
23	Spk	[mm]	0,18	0,15	0,10	52,72	0,09	0,47
24	Svk	[mm]	0,21	0,20	0,07	32,54	0,12	0,41
25	Smr1	[%]	10,26	9,82	1,78	17,38	6,71	14,80
26	Smr2	[%]	88,29	88,20	1,76	1,99	84,00	93,60

Parametry funkcjonalne Smc, Sxp, Sk, Spk i Svkc oraz odpowiadające im parametry objętościowe Vv, Vmc, Vvc i Vvv potwierdzają istnienie dobrze rozwiniętej struktury nośnej powierzchni, z istotnym udziałem objętości zagłębień. Średnie wartości Vv, Vmc i Vvc mieszczą się w zakresie od 0,14 do 0,21 mm³/mm² przy współczynnikach zmienności około

32-34 %, co wskazuje na umiarkowane zróżnicowanie objętości pustek w obrębie całej powierzchni podkładu. Parametry Smr1 i Smr2, których średnie wartości wynoszą odpowiednio 10,26 % oraz 88,29 %, charakteryzują się niską zmiennością i potwierdzają stabilny udział powierzchni nośnej. Wysoka wartość Sdr (35,04 %) przy niewielkim współczynniku zmienności (4,81 %) wskazuje na dobrze rozwiniętą, a jednocześnie powtarzalną topografię. Z kolei bardzo wysoka zmienność parametru Std ($CV \approx 99$ %) oraz duża różnica pomiędzy średnią i medianą świadczą o szerokiej rozpiętości kątów nachylenia lokalnych fragmentów powierzchni, co potwierdza złożony, anizotropowy charakter topografii. Parametr Smr pozostaje praktycznie równy zero i nie wnosi dodatkowej informacji o zróżnicowaniu powierzchni w analizowanym zbiorze.

Całościowo, przedstawione wyniki wskazują, że powierzchnia warstwy podkładowej cechuje się dobrze rozwiniętą chropowatością i stabilną charakterystyką nośną, przy jednoczesnym utrzymaniu korzystnego poziomu przyczepności mechanicznej, co jest istotne z punktu widzenia trwałości posadzki epoksydowej. Mimo obserwowanego zróżnicowania części parametrów morfologicznych, szczególnie tych opisujących ekstremalne wierzchołki i zagłębienia (np. Ssk, Sku, Sp, Sv, Std), ogólny charakter zbioru pozostaje spójny. Wyniki te zostały wykorzystane w kolejnym etapie do przeprowadzenia analiz statystycznych.

b. Analiza statystyczna i badania korelacji

W celu oceny zgodności analizowanych parametrów z rozkładem normalnym przeprowadzono dwa niezależne testy: test Shapiro-Wilka [107] oraz test Kołmogorowa-Smirnowa [108], [109] z zastosowaniem poprawki Lillieforsa [110]. Analizy wykonano dla poziomu istotności 1 %. Wyniki obu testów były zbieżne i pozwoliły na jednoznaczne określenie charakteru statystycznego badanych danych. Zestawienie wyników przedstawiono w Tabeli 34.

Test Shapiro-Wilka wykazał, że jedynie cztery parametry (f_b , Ssk, Str oraz Smr2) osiągnęły wartości statystyki W równe lub wyższe od wartości krytycznych, co oznacza brak podstaw do odrzucenia hipotezy o normalności rozkładu. Wyniki testu Kołmogorowa-Smirnowa z poprawką Lillieforsa potwierdziły normalność tych zmiennych oraz dodatkowo wskazały zgodność z rozkładem normalnym dla kilku kolejnych parametrów, tj. Sq, Sp, Sz, Sal, Sdq oraz Sdr, których wartości statystyki D były niższe od wartości granicznych.

Tabela 34. Wyniki testów normalności Shapiro-Wilka oraz Kolmogorowa-Smirnowa z poprawką Lillieforsa.

Lp.	Symbol	Test Shapiro-Wilka			Test Kolmogorowa-Smirnowa z popr. Lillieforsa		
		W - wynik testu	$W_{crit(0.01)}$ - wartość graniczna	Normalność rozkładu	D - wyniki testu	$D_{crit(0.01)}$ - wartość graniczna	Normalność rozkładu
	f_b	0,981	0,965	tak	0,058	0,106	tak
1	Sq	0,932	0,965	nie	0,104	0,109	<u>tak</u>
2	Ssk	0,977	0,965	<u>tak</u>	0,076	0,109	<u>tak</u>
3	Sku	0,719	0,965	nie	0,249	0,109	nie
4	Sp	0,947	0,965	nie	0,103	0,105	<u>tak</u>
5	Sv	0,918	0,965	nie	0,144	0,109	nie
6	Sz	0,946	0,965	nie	0,097	0,109	<u>tak</u>
7	Sa	0,917	0,965	nie	0,131	0,109	nie
8	Smr	0,370	0,964	nie	0,508	0,106	nie
9	Smc	0,905	0,965	nie	0,157	0,109	nie
10	Sxp	0,920	0,965	nie	0,142	0,109	nie
11	Sal	0,946	0,965	nie	0,090	0,105	<u>tak</u>
12	Str	0,964	0,962	<u>tak</u>	0,090	0,111	<u>tak</u>
13	Std	0,676	0,965	nie	0,321	0,106	nie
14	Sdq	0,959	0,965	nie	0,098	0,109	<u>tak</u>
15	Sdr	0,960	0,965	nie	0,103	0,109	<u>tak</u>
16	Vm	0,808	0,965	nie	0,189	0,109	nie
17	Vv	0,927	0,965	nie	0,145	0,109	nie
18	Vmp	0,808	0,965	nie	0,189	0,109	nie
19	Vmc	0,933	0,965	nie	0,142	0,109	nie
20	Vvc	0,896	0,965	nie	0,167	0,109	nie
21	Vvv	0,673	0,965	nie	0,167	0,109	nie
22	Sk	0,935	0,965	nie	0,136	0,109	nie
23	Spk	0,839	0,964	nie	0,203	0,106	nie
24	Svk	0,923	0,965	nie	0,128	0,109	nie
25	Smr1	0,948	0,965	nie	0,118	0,109	nie
26	Smr2	0,990	0,965	<u>tak</u>	0,070	0,109	<u>tak</u>

Spójność wniosków uzyskanych z obu testów stanowi wiarygodną podstawę do dalszej analizy i wskazuje, że kolejne etapy opracowania wyników powinny opierać się przede wszystkim na metodach niewymagających założenia normalności rozkładu lub na odpowiednio przekształconych danych dla parametrów o rozkładach innych niż normalny. W związku z tym w analizie zależności pomiędzy wytrzymałością na odrywanie posadzki epoksydowej

a parametrami morfologii powierzchni podkładu wykorzystano trzy testy nieparametryczne [120]:

- współczynnik korelacji rang Spearmana ρ_s [111],
- współczynnik korelacji Kendalla τ_K [113], [121],
- współczynnik korelacji F_{FS} Fishera-Snedecora [114].

Jednoczesne zastosowanie trzech metod pozwoliło na kompleksową ocenę zarówno monotonicznych, jak i potencjalnie liniowych zależności pomiędzy właściwościami topografii powierzchni podkładu betonowego a wytrzymałością na odrywanie posadzki epoksydowej. Wyniki analiz korelacyjnych przedstawiono w Tabeli 35.

Analiza korelacji pomiędzy wytrzymałością na odrywanie posadzki epoksydowej f_b a parametrami morfologicznymi Sq-Smr2 wykazała, że wartości współczynników ρ_s i τ_K są na ogół niewielkie, najczęściej w przedziale od około -0,25 do 0,25. Wskazuje to na bardzo słabe lub słabe zależności monotoniczne. Przy przyjętym rygorystycznym poziomie istotności 1 % praktycznie żaden z parametrów morfologicznych nie wykazuje statystycznie istotnej korelacji z f_b . Jedynym wyjątkiem jest parametr Svk, dla którego współczynnik korelacji rang Spearmana osiągnął wartość $\rho_s = -0,2656$, istotną na poziomie 1 %. Oznacza to słabą, lecz statystycznie istotną ujemną zależność, w której wzrost wartości Svk wiąże się ze spadkiem wytrzymałości na odrywanie. Można więc wnioskować, że większa głębokość obszarów dolinowych na powierzchni betonu może sprzyjać obniżeniu efektywnej nośności układu w badaniu odrywania.

Współczynniki τ_K Kendalla oraz wartości statystyki F_{FS} testu Fishera-Snedecora potwierdzają jedynie tendencję do ujemnej zależności pomiędzy f_b i Svk, lecz przy poziomie istotności 1 % nie osiągają progów istotności. Dla pozostałych parametrów morfologicznych nie stwierdzono istotnych statystycznie korelacji z f_b , co oznacza, że ich wpływ na wytrzymałość na odrywanie jest słaby lub trudny do jednoznacznego uchwycenia na podstawie zastosowanych miar rangowych i prostego modelu liniowego.

Tabela 35. Wyniki obliczeń współczynnika korelacji rang Spearmana ρ_s , współczynnika Kendalla τ_K oraz testu Fishera-Snedecora F_{FS} .

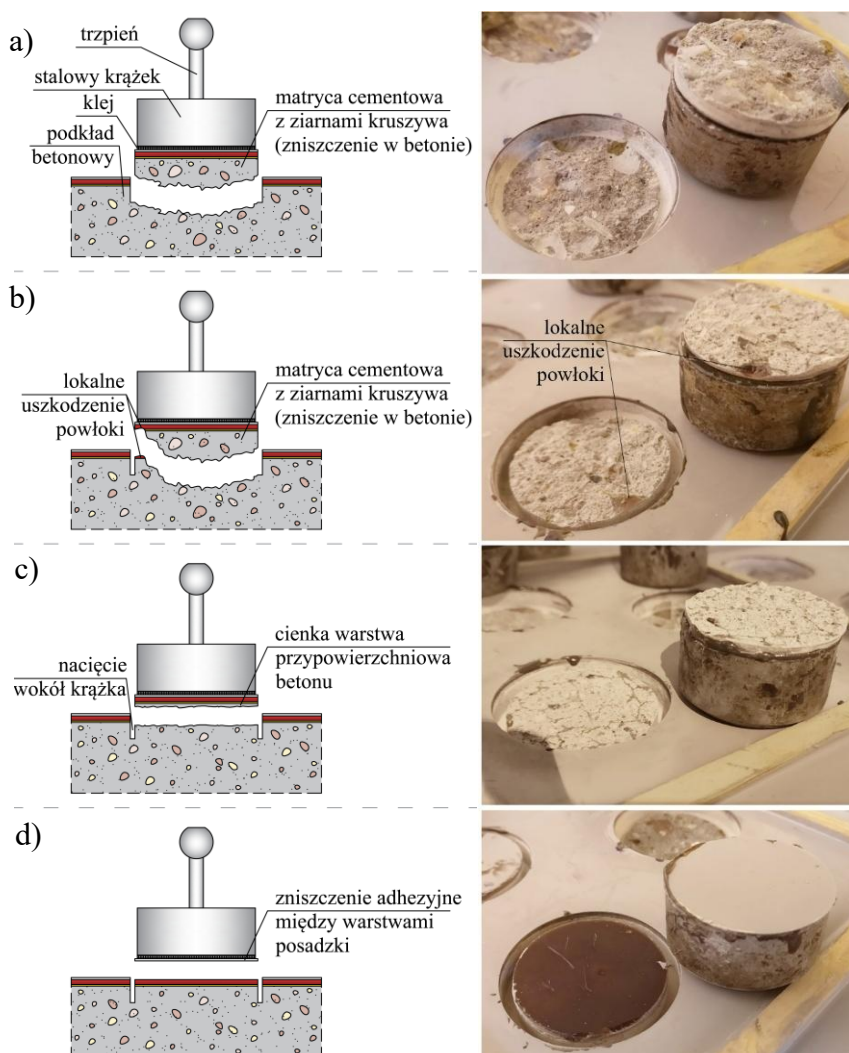
Lp.	Symbol parametru porównany z wytrzymałością na odrywanie f_b	Współczynnik korelacji rang Spearmana ρ_s [-]	Współczynnik korelacji Kendalla τ_K [-]	Współczynnik korelacji testu Fishera-Snedecora F_{FS} [-]
1	Sq	-0,1433	-0,0972	2,9234
2	Ssk	0,0303	0,0252	0,0010
3	Sku	-0,1480	-0,1040	0,6816
4	Sp	-0,0565	-0,0336	0,3956
5	Sv	-0,2102	-0,1463	1,7797
6	Sz	-0,1695	-0,1177	2,4718
7	Sa	-0,1248	-0,0836	1,5493
8	Smr	-0,0445	-0,0398	0,5834
9	Smc	-0,1047	-0,0703	0,9569
10	Sxp	-0,1783	-0,1220	3,6229
11	Sal	-0,0834	-0,0515	1,0764
12	Str	-0,0676	-0,0415	0,2627
13	Std	-0,1387	-0,0945	1,5704
14	Sdq	0,1030	0,0692	0,6565
15	Sdr	0,1264	0,0882	0,8673
16	Vm	-0,1184	-0,0822	4,5807
17	Vv	-0,0959	-0,0615	0,9565
18	Vmp	-0,1184	-0,0822	4,5807
19	Vmc	-0,0774	-0,0419	0,5909
20	Vvc	-0,0916	-0,0555	0,8047
21	Vvv	-0,2438	-0,1641	5,0052
22	Sk	-0,0591	-0,0338	0,2020
23	Spk	-0,0621	-0,0428	1,9840
24	Svk	-0,2656	-0,1746	6,5157
25	Smr1	0,0136	0,0095	0,2254
26	Smr2	0,2128	0,1546	3,7143

5.2.9. Wytrzymałość na odrywanie (dla dwóch wariantów przygotowania powierzchni podkładu)

Wytrzymałość na odrywanie jest jednym z kluczowych parametrów decydujących o trwałości posadzki epoksydowej, ponieważ odzwierciedla zdolność powłoki do przenoszenia naprężeń na granicy z podkładem betonowym. W niniejszej części dokonano oceny wpływu ilości i rodzaju dodatku mineralnego oraz sposobu przygotowania powierzchni podkładu betonowego na uzyskaną wytrzymałość na odrywanie posadzki epoksydowej. Badania przeprowadzono zgodnie z metodą odrywania, wykorzystując dwa warianty przygotowania podkładu (powierzchnia zatarta i szlifowana). W analizie wyników uwzględniono dwie serie referencyjne, odpowiadające różnym grubościom powłoki epoksydowej. Powłoka o grubości

1,4 mm stanowi punkt odniesienia dla serii G1 i G2, natomiast powłoka o grubości 2,5 mm jest odniesieniem dla serii G3 ze względu na udział większych cząstek dodatku mineralnych G3. Uzyskane wyniki zestawiono w Tabelach 36-37 oraz zobrazowano na Rys. 92 - Rys. 95.

Dla prawidłowej interpretacji wyników badania istotne znaczenie ma również identyfikacja mechanizmu zniszczenia próbki w trakcie próby odrywania. Zgodnie z klasyfikacją przedstawioną w normie ASTM D4541 [40] wyróżnia się trzy podstawowe typy zniszczeń podkładu: typ A - zniszczenie obejmujące matrycę cementową i ziarna kruszywa, typ B - zniszczenie w matrycy cementowej bez udziału kruszywa oraz typ C - odspojenie cienkiej warstwy betonu lub mleczka cementowego. Dodatkowo możliwe jest wystąpienie zniszczenia adhezyjnego, zachodzącego na granicy warstw posadzki. Schematy wszystkich zaobserwowanych typów zniszczeń przedstawiono na Rys. 91.



Rys. 91. Typy zniszczenia zarejestrowane podczas badań odrywania: a) typ A - zniszczenie w betonie, b) A* - dominujący typ A, z bardzo niewielkim lokalnym zniszczeniem w żywicy, c) typ C - odspojenie cienkiej warstwy przypowierzchniowej podkładu, d) zniszczenie adhezyjne między warstwami posadzki.

- **Wyniki wytrzymałości na odrywanie dla powierzchni zatartej**

Dla powierzchni zatartej i grubości powłoki 1,4 mm (Tabela 36 i Rys. 92) uzyskane wartości wytrzymałości na odrywanie dla serii G1 i G2 wykazują zauważalne zróżnicowanie pomiędzy poszczególnymi zawartościami dodatku mineralnego. Średnie wartości mieszczą się w zakresie od 2,09 MPa (G2-60) do 3,09 MPa (G1-36), co wskazuje, że zarówno dodatek G1, jak i G2 może prowadzić zarówno do niewielkiego obniżenia, jak i do wzrostu wytrzymałości w stosunku do powłoki referencyjnej (2,89 MPa). Obserwowane różnice nie wykazują jednoznacznego trendu zależnego od zawartości dodatku, a przebieg wartości średnich jest nieregularny.

Tabela 36. Wyniki wytrzymałości na odrywanie powłoki epoksydowej na powierzchni zatartej dla serii REF, G1, G2 i G3.

Seria	Grubość powłoki	Pojedyncze wyniki	Typy zniszczeń	Średnia wytrzymałość na odrywanie	SD	CV
	[mm]	[MPa]		[MPa]	[MPa]	[%]
REF	1,4	3,14; 2,73; 2,79	A, A, A	2,89	0,22	7,67
G1-12	1,4	2,38; 2,74; 2,69	A*, A, A	2,60	0,20	7,49
G1-24	1,4	2,84; 3,12; 2,05	A, A, A	2,67	0,55	20,78
G1-36	1,4	2,81; 2,82; 3,63	A, A, A*	3,09	0,47	15,25
G1-48	1,4	3,18; 3,05; 3,01	A, A, A	3,08	0,09	2,89
G1-60	1,4	2,52; 2,42; 2,68	A, A, A	2,54	0,13	5,16
G2-12	1,4	2,84; 2,17; 2,20	A, A, A	2,40	0,38	15,75
G2-24	1,4	2,52; 2,92; 2,66	A, A, A	2,70	0,20	7,52
G2-36	1,4	2,91; 2,71; 2,37	A, A, W	2,66	0,27	10,25
G2-48	1,4	2,48; 2,50; 3,31	A, A, A	2,76	0,47	17,14
G2-60	1,4	2,31; 2,01; 1,94	A, A, A	2,09	0,20	9,42
REF	2,5	2,89; 2,70; 2,72	A, A, A	2,77	0,10	3,77
G3-12	2,5	3,63; 2,81; 3,75	A, A, A	3,40	0,51	15,06
G3-24	2,5	2,88; 3,08; 3,54	A, A, A	3,17	0,34	10,69
G3-36	2,5	2,89; 2,23; 3,20	A, A, A	2,77	0,50	17,86
G3-48	2,5	3,05; 2,31; 3,05	A, A, C	2,80	0,43	15,24
G3-60	2,5	3,06; 2,45; 2,71	A, A, A	2,74	0,31	11,17

A - zniszczenie w betonie;

A - dominujący typ A, z bardzo niewielkim lokalnym zniszczeniem w żywicy;*

C - odspojenie cienkiej warstwy przypowierzchniowej podkładu;

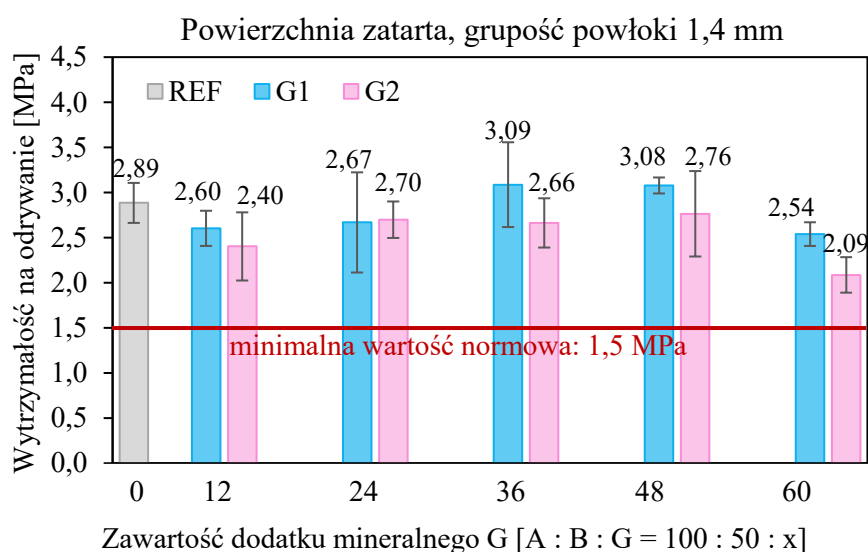
W - zniszczenie adhezyjne między warstwami w posadzki.

Zakres wartości dla wszystkich serii: min = 2,09 MPa, max = 3,40 MPa.

Dla serii G1 najwyższe wartości odnotowano dla wariantów G1-36 i G1-48, natomiast najniższą dla G1-60. W przypadku dodatku G2 najwyższą wartość uzyskano dla wariantu G2-48, a najniższą dla G2-60. Zróżnicowanie wyników dotyczy również ich stabilności.

Współczynnik zmienności CV przyjmuje wartości od 2,89 % (G1-48) do 20,78 % (G1-24), co może odzwierciedlać lokalne różnice w strukturze przypowierzchniowej warstwy betonu. Pomimo tej zmienności wszystkie wyniki zdecydowanie przekraczają wymagane minimum normowe 1,5 MPa.

Porównując uzyskane wyniki dla dodatków G1 i G2 można zauważyć, że wartości wytrzymałości na odrywanie są ogólnie nieco wyższe dla serii G1. Dodatek G1 osiągnął wyższe wartości maksymalne (3,08-3,09 MPa), podczas gdy w serii G2 częściej obserwowano niższe wartości średnie, w tym najniższą wartość 2,09 MPa spośród wszystkich wariantów.

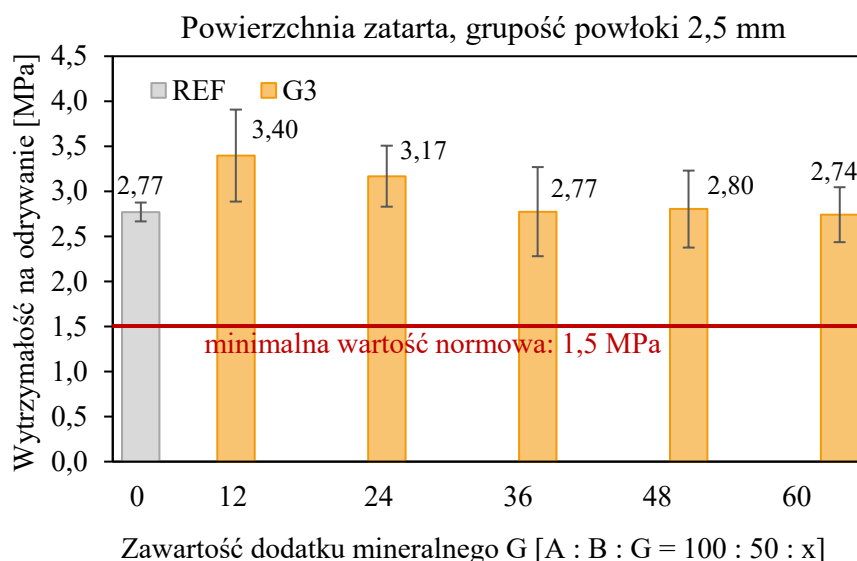


Rys. 92. Wytrzymałość na odrywanie powłoki epoksydowej na powierzchni zatartej o grubości 1,4 mm dla serii REF, G1 i G2.

Dla powierzchni zatartej i grubości powłoki 2,5 mm (Rys. 93) wartości wytrzymałości na odrywanie dla serii G3 wykazują wyraźne zróżnicowanie względem próbki referencyjnej o tej samej grubości (2,77 MPa). Najwyższą średnią wartość uzyskano dla wariantu G3-12 (3,40 MPa), co oznacza wzrost o ok. 0,6 MPa w stosunku do REF. W kolejnych wariantach obserwuje się stopniowe obniżenie wytrzymałości, aż do wartości 2,74 MPa dla G3-60. Wskazuje to, że dodatek G3 może początkowo zwiększać wytrzymałość na odrywanie powłoki, jednak wraz ze wzrostem jego zawartości wartości te maleją. Przebieg ten ma charakter nieregularny i nie pozwala na jednoznaczne określenie wpływu udziału wagowego dodatku G3 na wytrzymałość na odrywanie.

Istotne są różnice w stabilności wyników. Dla próbki referencyjnej odchylenie standardowe wyniosło 0,10 MPa, podczas gdy dla serii G3 wartości SD mieszczą się w przedziale 0,31-0,51 MPa, co świadczy o znacznie większej zmienności wyników dla

modyfikowanych powłok. Pomimo tej zmienności wszystkie uzyskane wartości wytrzymałości przekraczają wymagane minimum normowe 1,5 MPa.



Rys. 93. Wytrzymałość na odrywanie powłoki epoksydowej na powierzchni zatartej o grubości 2,5 mm dla serii REF i G3.

• Wyniki wytrzymałości na odrywanie dla powierzchni szlifowanej

Analogiczną analizę wykonano dla powłok aplikowanych na powierzchni szlifowanej, a uzyskane wyniki zestawiono w Tabeli 37. Dla powierzchni szlifowanej i grubości powłoki 1,4 mm (Tabela 37, Rys. 94) wartości wytrzymałości na odrywanie uzyskane dla serii G1 i G2 mieszczą się w zakresie od 2,20 MPa (G2-24) do 3,29 MPa (G1-60). Wyniki te są porównywalne z wartością referencyjną dla tej grubości powłoki (2,91 MPa), jednak zarówno dla dodatku G1, jak i G2 obserwuje się wyraźną zmienność pomiędzy poszczególnymi wariantami mieszanin. Podobnie jak na powierzchni zatartej, przebieg średnich wartości nie wykazuje jednoznacznej tendencji w funkcji zawartości dodatku mineralnego.

W przypadku dodatku G1 najwyższą wartość średnią uzyskano dla wariantu G1-60 (3,29 MPa), natomiast najniższą dla G1-24 (2,24 MPa). W serii G2 wartości kształtują się w zakresie 2,20-3,16 MPa, z najniższym wynikiem dla G2-24 oraz najwyższym dla G2-60. Współczynniki zmienności CV przyjmują wartości od 4,12 % do 21,40 %, co wskazuje na zróżnicowaną stabilność wyników pomiędzy seriami. Pomimo tej zmienności wszystkie uzyskane wartości znacząco przekraczają minimalną wartość normową 1,5 MPa.

W odniesieniu do serii G1 i G2, także na powierzchni szlifowanej nieznacznie korzystniejsze wyniki uzyskano dla dodatku G1. Seria G1 osiągała wyższe wartości maksymalne (do 3,29 MPa) oraz bardziej korzystny rozkład wyników, natomiast seria G2

charakteryzowała się niższymi wartościami minimalnymi. Oznacza to, że również w przypadku powierzchni szlifowanej dodatek G1 zapewniał nieco wyższe wartości wytrzymałości na odrywanie niż dodatek G2.

Tabela 37. Wyniki wytrzymałości na odrywanie powłoki epoksydowej na powierzchni szlifowanej dla serii REF, G1, G2 i G3.

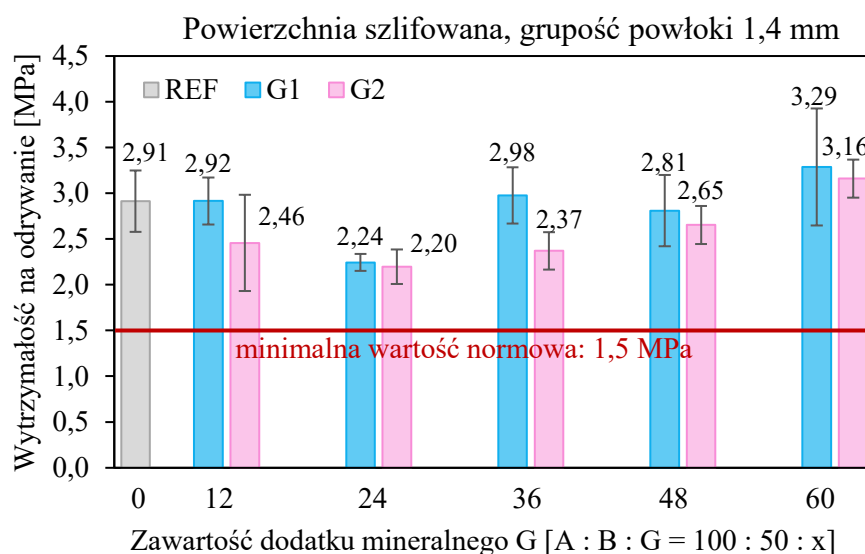
Seria	Grubość powłoki [mm]	Pojedyncze wyniki	Typy zniszczeń	Średnia wytrzymałość na odrywanie	SD [MPa]	CV [%]
		[MPa]		[MPa]		
REF	1,4	2,55; 3,21; 2,98	A, A, A	2,91	0,34	11,50
G1-12	1,4	2,81; 3,21; 2,73	A, A, A	2,92	0,26	8,82
G1-24	1,4	2,19; 2,19; 2,35	A, A, A	2,24	0,09	4,12
G1-36	1,4	2,76; 2,84; 3,33	A, A, A	2,98	0,31	10,37
G1-48	1,4	2,60; 2,57; 3,26	A, A, A	2,81	0,39	13,88
G1-60	1,4	2,55; 3,62; 3,69	A, A, A	3,29	0,64	19,44
G2-12	1,4	2,74; 2,78; 1,85	A, A, A	2,46	0,53	21,40
G2-24	1,4	2,28; 1,98; 2,33	A, A, C	2,20	0,19	8,62
G2-36	1,4	2,59; 2,19; 2,33	A, C, A	2,37	0,20	8,56
G2-48	1,4	2,42; 2,82; 2,72	A, A, A	2,65	0,21	7,85
G2-60	1,4	3,03; 3,40; 3,05	A, A, A	3,16	0,21	6,59
REF	2,5	2,95; 2,42; 1,92	A, A, A	2,43	0,52	21,20
G3-12	2,5	2,88; 2,26; 3,11	A, A, A	2,75	0,44	15,99
G3-24	2,5	2,67; 2,07; 2,90	A, A, W	2,55	0,43	16,83
G3-36	2,5	2,67; 2,78; 2,38	A, W, A	2,61	0,21	7,92
G3-48	2,5	2,98; 2,90; 2,73	A, A, A	2,87	0,13	4,45
G3-60	2,5	3,54; 3,62; 3,73	A, A, A	3,63	0,10	2,63

A - zniszczenie w betonie;

C - odspojenie cienkiej warstwy przypowierzchniowej podkładu;

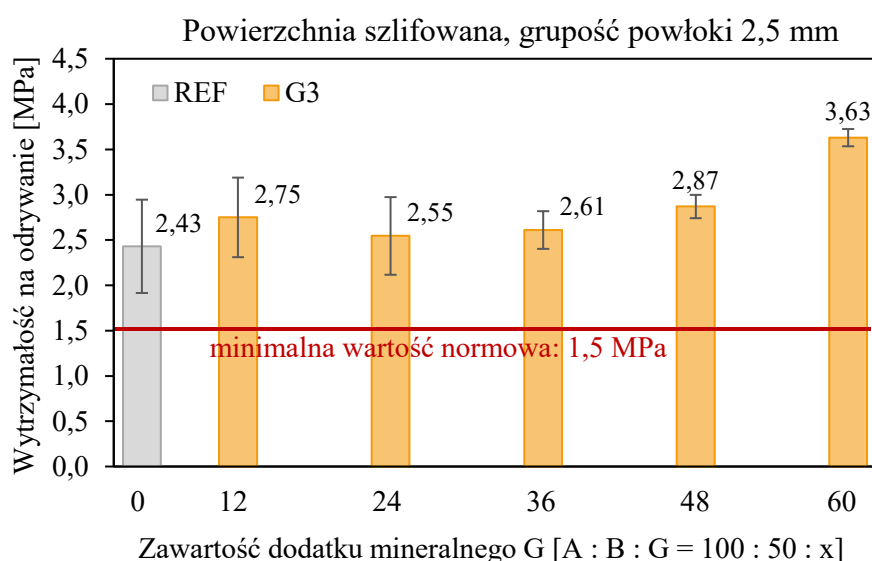
W - zniszczenie adhezyjne między warstwami w posadzki.

Zakres wartości dla wszystkich serii: min = 2,20 MPa, max = 3,63 MPa.



Rys. 94. Wytrzymałość na odrywanie powłoki epoksydowej na powierzchni szlifowanej o grubości 1,4 mm dla serii REF, G1 i G2.

Dla powierzchni szlifowanej i grubości powłoki 2,5 mm (Rys. 95) wartości wytrzymałości na odrywanie dla serii G3 mieszczą się w zakresie od 2,55 MPa (G3-24) do 3,63 MPa (G3-60). W odniesieniu do próbki referencyjnej o tej samej grubości (2,43 MPa) obserwuje się wzrost wytrzymałości dla wszystkich wariantów dodatku G3, przy czym skala tego wzrostu nie wykazuje regularnej tendencji. Najwyższą wartość odnotowano dla G3-60 (3,63 MPa), natomiast najniższą dla G3-24 (2,55 MPa). Wartości odchylenia standardowego dla poszczególnych wariantów mieszczą się w przedziale 0,10-0,44 MPa, co oznacza większą zmienność wyników niż w przypadku próbki referencyjnej (SD = 0,52 MPa), jednak bez jednoznacznego trendu związanego z udziałem wagowym dodatku. Wszystkie średnie wartości wytrzymałości zdecydowanie przekraczają wymagane minimum normowe 1,5 MPa.



Rys. 95. Wytrzymałość na odrywanie powłoki epoksydowej na powierzchni szlifowanej o grubości 2,5 mm dla serii REF i G3.

Porównanie wyników uzyskanych dla powierzchni zatartej i szlifowanej nie wykazało wyraźnych różnic w wartościach wytrzymałości na odrywanie. Dla obu sposobów przygotowania podkładu wartości średnie pozostają w zbliżonych zakresach, a ich zmienność pomiędzy poszczególnymi seriami ma nieregularny charakter. Otrzymane wyniki wskazują, że w analizowanych warunkach sposób przygotowania podkładu nie miał jednoznacznego wpływu na przyczepność powłoki epoksydowej.

Brak wyraźnych różnic pomiędzy powierzchniami można powiązać z bardzo dobrą jakością zastosowanego podkładu betonowego wykonanego z betonu klasy C30/37, który po 28 dniach pielęgnacji osiągnął wytrzymałość na ściskanie 37,36 MPa. Prawidłowe zagęszczenie mieszanki betonowej oraz staranna pielęgnacja ograniczyły powstawanie osłabionych warstw przypowierzchniowych, przez co zarówno powierzchnia zatarta, jak

i szlifowana charakteryzowały się porównywalną jakością warstwy przypowierzchniowej betonu. Istotną rolę odegrało również zastosowanie środka szepnego, który poprawia adhezję powłoki epoksydowej do podkładu i zmniejszył znaczenie ewentualnych różnic wynikających z sposobu przygotowania powierzchni. W konsekwencji uzyskane wartości odzwierciedlają głównie wytrzymałość na rozciąganie warstwy przypowierzchniowej betonu.

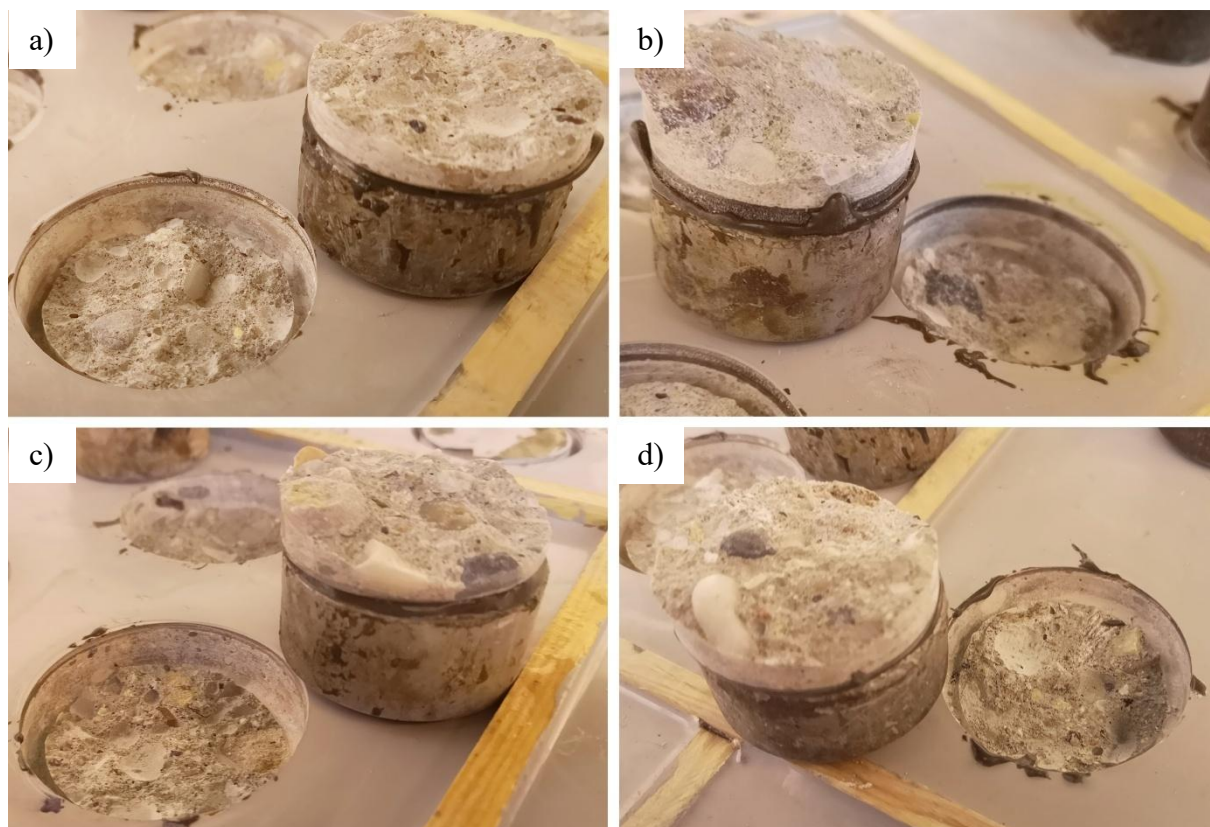
- **Analiza typów zniszczeń i charakterystyka powierzchni przełamu betonowego**

W celu weryfikacji, czy uzyskane wartości wytrzymałości na odrywanie odzwierciedlają przede wszystkim właściwości warstwy przypowierzchniowej betonu, przeanalizowano typy zniszczeń oraz wygląd powierzchni przełamu. Ocenę prowadzono wizualnie, zwracając uwagę na charakter przełomu ziaren kruszywa oraz stopień ich odsłonięcia. Dodatkowo porównano krążki odpowiadające najwyższym i najniższym wartościom wytrzymałości, aby ocenić, czy zakres odsłoniętych ziaren może pozostawać w związku z uzyskanymi wynikami.

W przeprowadzonych badaniach dominującym mechanizmem zniszczenia był typ A (Rys. 91a), zarejestrowany w niemal wszystkich punktach dla powierzchni zatartej, jak i szlifowanej. W dwóch miejscach zaobserwowano niewielkie, lokalne obszary zniszczenia w żywicy, jednak stanowiły one jedynie minimalny procent całkowitej powierzchni przełamu i nie wpływały na klasyfikację mechanizmu zniszczenia jako typ A (Rys. 91 b). W pojedynczych przypadkach odnotowano zniszczenie typu C (jedno miejsce dla powierzchni zatartej i dwa dla powierzchni szlifowanej, Tabela 36 i Tabela 37, Rys. 91c), natomiast typu B nie zaobserwowano. Wszystkie te przypadki odpowiadają zniszczeniom kohezyjnym w betonie, co oznacza, że zniszczenie następowało wewnątrz materiału podkładu betonowego, a nie na granicy powłoka-podkład. Świadczy to o tym, że uzyskana wartość wytrzymałości na odrywanie odzwierciedla przede wszystkim wytrzymałość na rozciąganie warstwy przypowierzchniowej betonu, a nie adhezję powłoki do podkładu betonowego.

W trzech punktach odnotowano zniszczenie adhezyjne między warstwami posadzki (Rys. 91 d). Ze względu na charakter tego zniszczenia nie odnosi się ono do adhezji powłoki do betonu, lecz do adhezji między warstwami żywic epoksydowych. Uzyskane wartości (2,37; 2,78; 2,90 MPa) mieściły się w typowym zakresie dla danej serii, dlatego zostały zachowane w analizie.

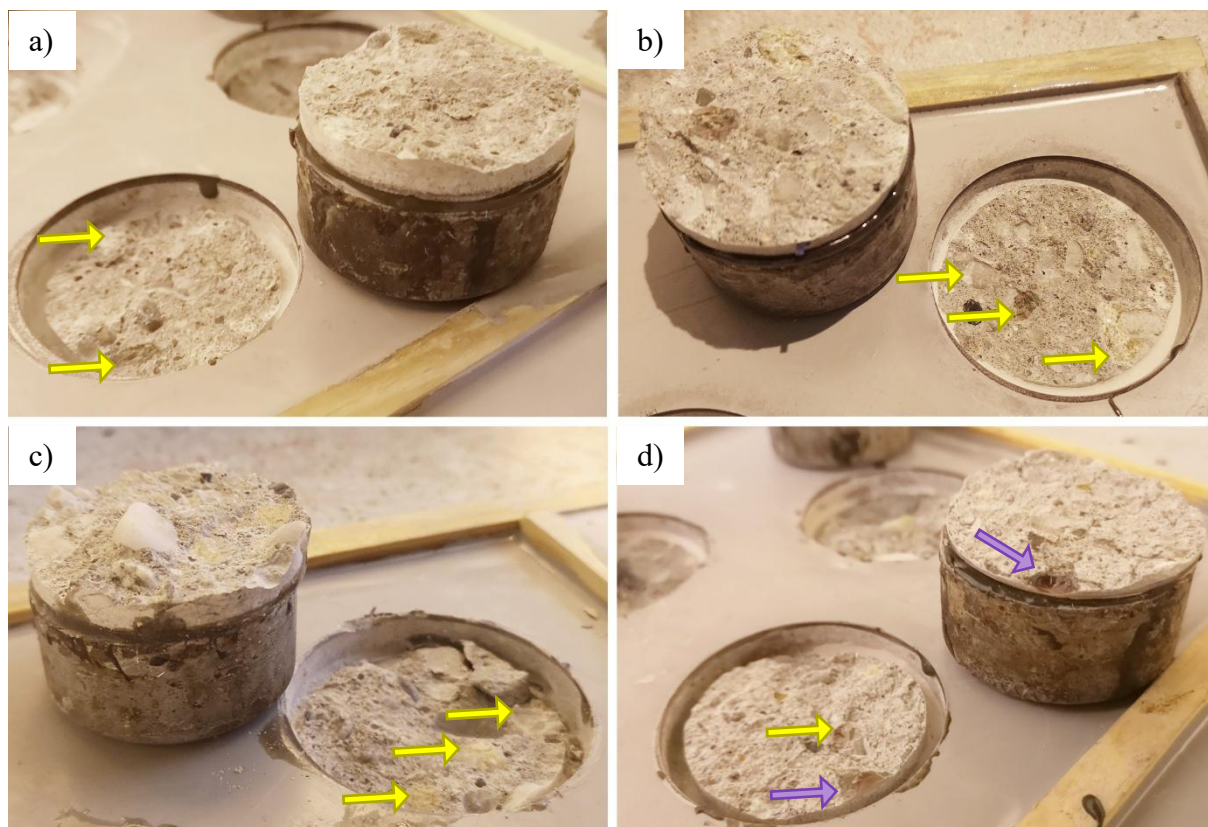
W celu zobrazowania charakteru przełomów betonowych dla najniższych wartości wytrzymałości na odrywanie przedstawiono wybrane cztery przypadki odpowiadające najniższym zarejestrowanym wynikom (Rys. 96).



Rys. 96. Powierzchnie przełamu dla najniższych wartości wytrzymałości na odrywanie: a) G2-12 powierzchnia szlifowana (pomiar 3; 1,85 MPa), b) REF 2,5 mm powierzchnia szlifowana (pomiar 3; 1,92 MPa), c) G2-60 powierzchnia zatarta (pomiar 3; 1,94 MPa), d) G2-24 powierzchnia szlifowana (pomiar 2; 1,98 MPa).

W przypadku próbek przedstawionych na Rys. 96 a,b,d nie wykazują cech wyróżniających, są to typowe zniszczenia kohezyjne w betonie, bez szczególnych defektów. W przypadku Rys. 96c występuje liczny udział ziaren kruszywa, jednak mimo to uzyskana wartość wytrzymałości była niska, co potwierdza zróżnicowany i lokalny charakter przełomów w betonie. Na podstawie przedstawionych przykładów nie można wskazać jednego, powtarzalnego obrazu powierzchni przełamu charakterystycznego dla niskich wartości wytrzymałości.

W celu zobrazowania charakteru przełomów betonowych dla najwyższych wartości wytrzymałości na odrywanie przedstawiono cztery krążki odpowiadające największym zarejestrowanym wynikom (Rys. 97).



Rys. 97. Powierzchnie przełamu dla najwyższych wartości wytrzymałości na odrywanie: a) G3-12 powierzchnia zatarta (pomiar 3; 3,75 MPa), b) G3-60 powierzchnia szlifowana (pomiar 3; 3,73 MPa), c) G1-60 powierzchnia szlifowana (pomiar 3; 3,69 MPa), d) G1-36 powierzchnia zatarta (pomiar 3; 3,63 MPa).

W próbkach odpowiadających najwyższym wartościom wytrzymałości na odrywanie (Rys. 97 a-d) powierzchnia przełomu charakteryzuje się udziałem ziaren kruszywa, w tym przypadkami ich przełamania (żółte strzałki). Obecność takich przełamania wskazuje, że lokalnie wytrzymałość połączenia pomiędzy matrycą cementową a kruszywem była wyższa niż wytrzymałość samych ziaren. We wszystkich prezentowanych próbkach zniszczenie przebiegało przez głębsze partie betonu, obejmując zarówno matrycę cementową, jak i ziarna kruszywa. W próbce przedstawionej na Rys. 97d zaobserwowano również niewielki, lokalny obszar zniszczenia w żywicy (fioletowa strzałka), jednak był na tyle mały, że nie miał wpływu na obniżenie wartości wytrzymałości.

Przedstawiona analiza typów zniszczeń oraz powierzchni przełamu wykazała dominację zniszczeń kohezyjnych w betonie. Zarówno dla najniższych, jak i najwyższych wartości wytrzymałości na odrywanie nie zaobserwowano jednego, powtarzalnego obrazu przełomu, co wskazuje na istotny wpływ lokalnej heterogeniczności betonu w warstwie przypowierzchniowej. Wysokim wartościom f_b często towarzyszyła obecność oderwanych lub przełamanych ziaren kruszywa, jednak cecha ta nie występowała konsekwentnie we wszystkich

pomiarach. Uzyskane wyniki potwierdzają, że zmierzona wytrzymałość na odrywanie odzwierciedla przede wszystkim lokalne właściwości betonu, w szczególności jego wytrzymałość na rozciąganie w warstwie przypowierzchniowej, a nie czynniki związane ze sposobem przygotowania powierzchni ani obecnością dodatków mineralnych. Oznacza to, że przyczepność powłoki epoksydowej do podkładu betonowego przewyższała przypowierzchniową wytrzymałość betonu na rozciąganie, a wartość f_b była determinowana właśnie tą właściwością.

6. Ocena możliwości aplikacyjnych i aspektów środowiskowych

Analiza wyników badań przedstawionych w rozdziale 5 wykazała, że możliwe jest zastosowanie dodatków mineralnych G1, G2 i G3 w powłokach epoksydowych, co stwarza podstawy do wykorzystania ich w rozwiązaniach praktycznych. W dalszym etapie badań konieczne jest zatem rozszerzenie oceny o zagadnienia ekonomiczne, środowiskowe oraz aplikacyjne posadzki epoksydowej z dodatkami mineralnymi. W niniejszym rozdziale przedstawiono analizę ekonomiczną opracowanej powłoki, omówiono aspekty toksykologiczne oraz korzyści środowiskowe wynikające z recyklingu odpadów granitowych i ograniczenia masy żywicy epoksydowej, a także określono możliwości zastosowania materiału w budownictwie. Uzupełnieniem tej części są wyniki wdrożeń wykonanych w obiektach rzeczywistych, które stanowią istotny etap weryfikacji praktycznej przydatności opracowanego rozwiązania.

6.1. Analiza ekonomiczna posadzki epoksydowej z dodatkami mineralnymi

W budownictwie koszty materiałów mają bardzo istotne znaczenie, a optymalizacja nakładów finansowych dokonywana jest najczęściej poprzez dobór rozwiązań o korzystnym stosunku jakości do ceny. Żywice epoksydowe charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi i chemicznymi, jednak należą do najbardziej kosztownych materiałów stosowanych w budownictwie, z ceną na poziomie około 25-35 zł/kg netto. W porównaniu z typowymi materiałami budowlanymi różnica ta jest wyjątkowo duża. Dla przykładu cement, który stanowi podstawowy składnik najpopularniejszego materiału budowlanego na świecie, czyli betonu, kosztuje około 500 zł/t netto, podczas gdy koszt żywicy epoksydowej w przeliczeniu na tonę wynosi około 25 000-30 000 zł netto. Nawet niewielka redukcja jej zużycia może przynieść zauważalny efekt ekonomiczny, co stanowi zachętę do stosowania modyfikowanych posadzek epoksydowych. Z kolei dodatki mineralne G1, G2 i G3 charakteryzują się znacznie niższą ceną jednostkową (około 200 zł/t netto). Podejście to jest

zgodne z wcześniejszą analizą ekonomiczną opisaną w pracy własnej [47] dotyczącą modyfikacji posadzki epoksydowej mączką kwarcową.

W obliczeniach uwzględniono koszty trzech warstw posadzki stosowanej w badaniach: warstwy gruntującej, modyfikowanej warstwy zasadniczej oraz warstwy zamykającej. Koszt wykonania posadzki epoksydowej zależy od kosztu materiałów, transportu i robocizny, a wartości te są skorelowane z lokalizacją, wielkością posadzki oraz warunkami ekonomicznymi w danym okresie. W niniejszej analizie ograniczono się wyłącznie do kosztów materiałowych, obejmujących żywicę oraz dodatki mineralne. Do obliczeń przyjęto ceny na podstawie ofert trzech firm działających na rynku polskim. Ponieważ cena dodatków mineralnych jest niemal identyczna, analizę przeprowadzono zbiorczo dla wszystkich trzech typów. Zestawienie przedstawione w Tabeli 38 obejmuje porównanie kosztów materiałowych posadzki epoksydowej dla wariantu referencyjnego oraz wariantów modyfikowanych dodatkami mineralnymi G1-G3 w pięciu proporcjach wagowych.

Tabela 38. Zestawienie kosztów materiałów dla posadzki epoksydowej o powierzchni 1000 m² dla wariantu referencyjnego i wariantów modyfikowanych dodatkami mineralnymi G1-G3.

Seria	Środek szepny	Warstwa zasadnicza	Dodatek mineralny		Warstwa zamykająca	Razem	Różnica względem REF	
	[PLN]	[PLN]	[%]	[PLN]	[PLN]	[PLN]	[PLN]	[%]
REF	10 600	46 400	0	0	20 000	57 000	-	-
G-12	10 600	44 708	7,4	25	20 000	55 333	1 667	3
G-24	10 600	42 896	13,8	47	20 000	53 543	3 457	6
G-36	10 600	41 688	19,4	69	20 000	52 357	4 643	8
G-48	10 600	40 479	24,2	89	20 000	51 169	5 831	10
G-60	10 600	39 271	28,6	108	20 000	49 979	7 021	12

Założenia (stan na grudzień 2025):

- środek szepny: 0,4 kg/m² i 26,5 PLN/kg,
- warstwa zasadnicza: 1,6 kg/m² dla REF i 29,0 PLN/kg,
- warstwa zamykająca: 0,8 kg/m² i 25,0 PLN/kg,
- dodatek mineralny: 0,2 PLN/kg.

W każdym przypadku koszt środka szepnego i warstwy zamykającej pozostaje niezmienny, natomiast różnice ekonomiczne wynikają wyłącznie z obniżenia masy żywicy w warstwie zasadniczej oraz zastąpienia jej dodatkiem mineralnym o znacznie niższej cenie jednostkowej. Wraz ze wzrostem zawartości dodatku mineralnego obserwuje się systematyczną redukcję kosztu warstwy zasadniczej, przy jednoczesnym niewielkim wzroście kosztu dodatku mineralnego. Efekt ten prowadzi do stopniowego obniżania całkowitego kosztu materiałów. Wariant G-12 pozwala na redukcję kosztów o 3 % względem powłoki referencyjnej, natomiast wariant G-60 na obniżenie kosztów o 12 %. Uzyskane wyniki pokazują, że mimo niewielkiej

grubości posadzki, wynoszącej zaledwie 2-3 mm (wszystkie warstwy łącznie), w przeliczeniu na powierzchnie typowe dla hal i obiektów przemysłowych różnice te przekładają się na realne i odczuwalne oszczędności.

W celu ilościowej oceny wpływu dodatków mineralnych na koszt wykonania powłoki epoksydowej zastosowano współczynnik wydajności ekonomicznej ECR (Effective Cost Ratio), którego metodyka została zaproponowana w pracy [122] i w niniejszej analizie odpowiednio zaadaptowana (Tabela 39). Parametr ten pozwala określić, w jakim stopniu koszt powłoki modyfikowanej odnosi się do kosztu wariantu referencyjnego.

$$ECR = \frac{c_{mixes}}{c_{ref}} \cdot 100 \% \quad (11)$$

gdzie:

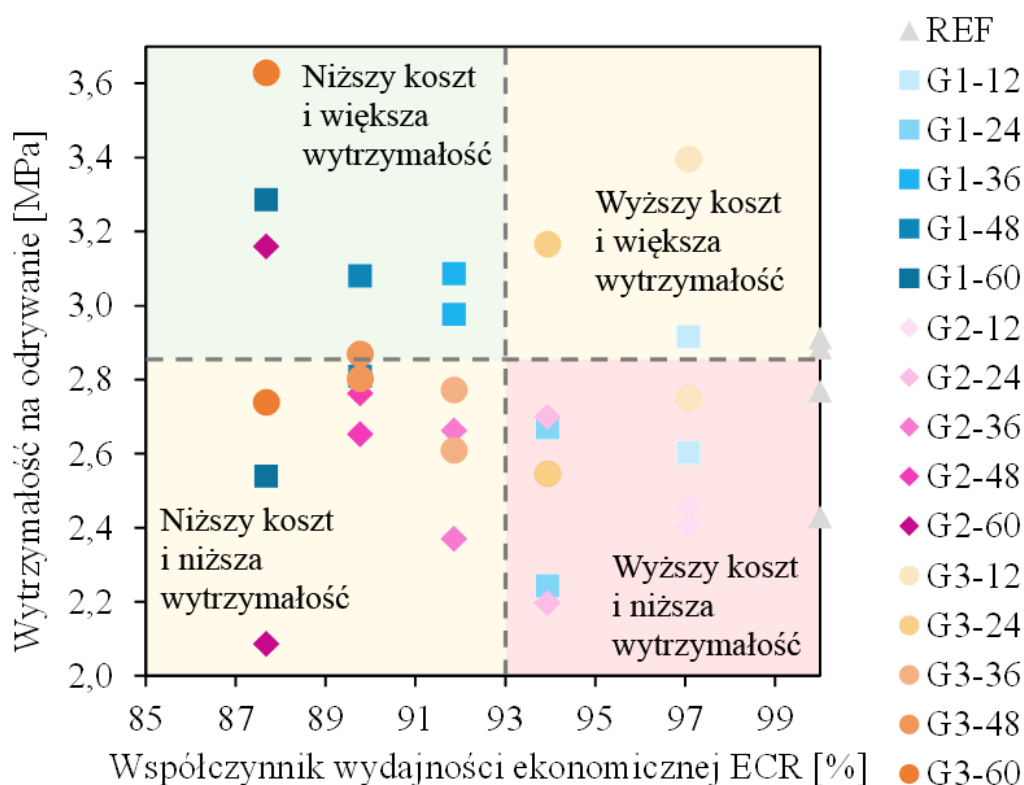
c_{mixes} - całkowity koszt materiałów powłoki modyfikowanej [PLN],

c_{ref} - całkowity koszt materiałów powłoki referencyjnej [PLN].

Tabela 39. Wartości współczynnika wydajności ekonomicznej (ECR) dla powłoki epoksydowej modyfikowanej dodatkami mineralnymi G1-G3.

Seria	Zawartość dodatku mineralnego	ERC
	[%]	
REF	0	100
G-12	7,4	97
G-24	13,8	94
G-36	19,4	92
G-48	24,2	90
G-60	28,6	88

Na Rys. 98 przedstawiono zależność pomiędzy współczynnikiem wydajności ekonomicznej ECR a wytrzymałością na odrywanie powłok epoksydowych modyfikowanych dodatkami mineralnymi G1-G3. Układ czterech obszarów pozwala na jednoczesną ocenę efektywności ekonomicznej i wytrzymałości na odrywanie. Większość wartości dla serii modyfikowanych znajduje się w obszarze niższych kosztów przy jednoczesnym zachowaniu wytrzymałości porównywalnej z wariantem referencyjnym. Oznacza to, że zastosowanie dodatków mineralnych umożliwia redukcję kosztów materiałowych bez istotnej utraty przyczepności powłoki. W zielonym obszarze, odpowiadającym najbardziej korzystnej kombinacji niższego kosztu i większej wytrzymałości, najlepiej wypada dodatek G1, zwłaszcza seria G1-60. Korzystnie wypada również seria G3-60.



Rys. 98. Zależność pomiędzy współczynnikiem wydajności ekonomicznej ECR a wytrzymałością na odrywanie powłok epoksydowych modyfikowanych dodatkami mineralnymi G1-G3.

6.2. Analiza toksyczności i korzyści środowiskowe wynikające z wykorzystania dodatków mineralnych

Analiza toksyczności została przeprowadzona na podstawie kart charakterystyk (ang. Safety Data Sheet, SDS) składników A i B żywicy epoksydowej oraz stosowanych dodatków mineralnych. Dokumenty te zawierają informacje o klasyfikacji zagrożeń zgodnie z globalnie zharmonizowanym systemem klasyfikacji i oznakowania chemikaliów (ang. *Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals, GHS*), a także wartości parametrów toksykologicznych pozwalających na ocenę potencjalnego ryzyka zdrowotnego związanego z danym materiałem. W szczególności w analizie wykorzystano dane dotyczące numeru CAS (ang. *Chemical Abstracts Service*), który stanowi unikalne oznaczenie substancji chemicznych, zwrotów wskazujących rodzaj zagrożenia H (ang. *GHS hazard statements*) oraz wartości dawek i stężeń wykazujących działanie śmiertelne lub toksyczne, takich jak LD₅₀, LC₅₀, EC₅₀ i IC₅₀.

Wskaźnik LD₅₀ określa dawkę substancji, która powoduje śmierć 50 % badanej populacji zwierząt, natomiast wartość LC₅₀ odnosi się do stężenia wdychanej substancji prowadzącego do śmierci połowy badanej grupy zwierząt po określonym czasie inhalacji. Parametr EC₅₀

określa stężenie substancji, przy którym u połowy badanej populacji obserwuje się określony efekt, najczęściej o charakterze toksycznym, po ustalonym czasie ekspozycji (np. 24 h, 96 h). Z kolei IC_{50} odnosi się do stężenia powodującego zahamowanie danego procesu biologicznego na poziomie 50 %. Parametry te stanowią powszechnie stosowane miary toksyczności ostrej i umożliwiają porównanie potencjalnych zagrożeń wynikających z kontaktu z różnymi substancjami. Analizę przeprowadzono analogicznie do metodyki opisanej w pracy własnej [47], z uwzględnieniem specyfiki zastosowanych dodatków mineralnych G1-G3.

- **Toksyczność powłoki epoksydowej (składniki A i B)**

Analizę toksyczności przeprowadzono tylko dla warstwy zasadniczej posadzki, czyli składników A i B żywicy epoksydowej modyfikowanych w badaniach. Zgodnie z danymi producenta obydwa składniki zawierają substancje klasyfikowane jako niebezpieczne, wykazujące toksyczność ostrą oraz działanie drażniące lub szkodliwe dla organizmów wodnych. Zawarte w kartach charakterystyk informacje dotyczące klasyfikacji GHS oraz parametrów toksykologicznych zestawiono w Tabelach 40-41.

Na podstawie przedstawionych danych można stwierdzić, że największym obciążeniem toksykologicznym w składniku A są żywice epoksydowe na bazie bisfenolu A i bisfenolu F, wykazujące zarówno działanie drażniące, jak i wysoką toksyczność dla organizmów wodnych. W składniku B za najbardziej niebezpieczne uznaje się etylenodiaminę, 3-azapentano-1,5-diaminę oraz fenol, charakteryzujące się niskimi wartościami LD_{50} oraz wyraźną toksycznością ostrą.

Warto zwrócić uwagę, że dwie główne substancje wchodzące w skład składnika A, czyli żywica epoksydowa na bazie bisfenolu A oraz żywica na bazie bisfenolu F, charakteryzują się średnią masą cząsteczkową liczbową poniżej 700 ($M_n < 700$). Żywice o takiej wartości M_n określane są jako niskocząsteczkowe, co oznacza, że zawierają większy udział krótszych łańcuchów polimerowych o wyższej reaktywności. W praktyce przekłada się to na zwiększone ryzyko wystąpienia reakcji alergicznych w kontakcie z ciekłymi składnikami żywicy, ponieważ niskocząsteczkowe żywice łatwiej penetrują warstwę rogową skóry i szybciej reagują z białkami. Dla porównania, żywice o M_n powyżej 700 określane są jako wysokocząsteczkowe i zazwyczaj charakteryzują się mniejszym potencjałem alergizującym. Z tego względu kontakt skóry z nieutwardzonym składnikiem A żywicy epoksydowej wiąże się z podwyższonym ryzykiem uczulenia.

Tabela 40. Szkodliwe substancje składnika A - żywica epoksydowa (opracowanie na podstawie danych producenta z karty charakterystyki).

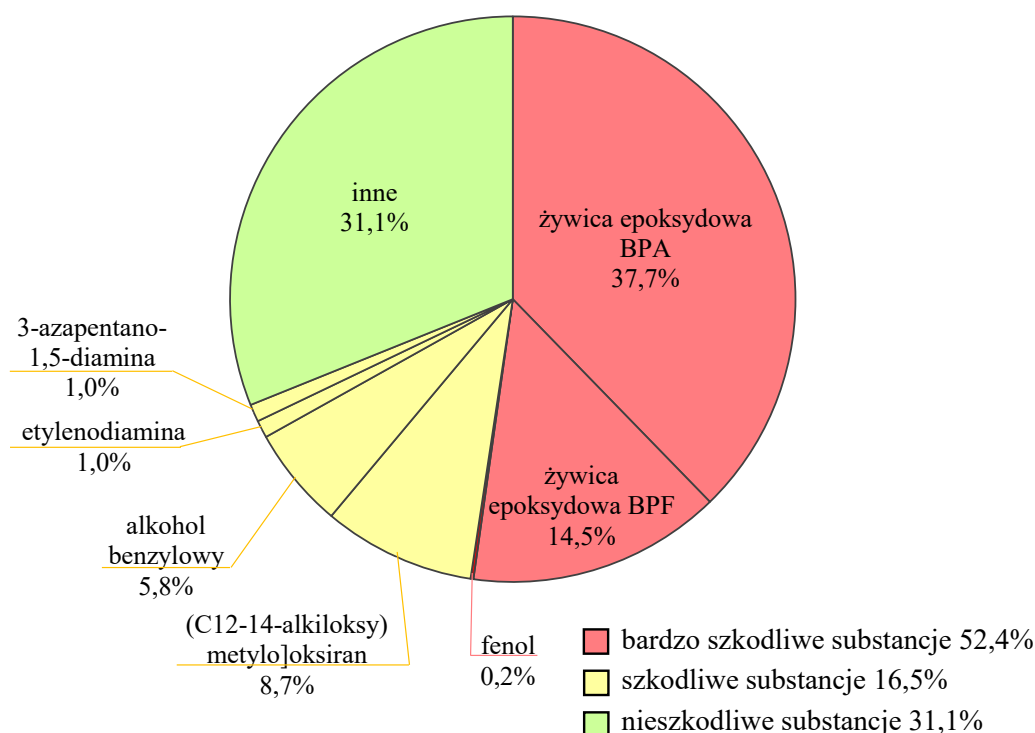
Nazwa substancji	Zawartość	CAS	Zwroty wskazujące rodzaj zagrożenia	Parametry toksykologiczne
produkt reakcji bisfenolu A z epichlorohydryną (żywica epoksydowa, M _n <700)	<65 %	25068-38-6	H315: działa drażniąco na skórę H317: może powodować reakcję alergiczną skóry H319: działa drażniąco na oczy H411: działa toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki	Szczury (doustnie): LD ₅₀ = 11 400 mg/kg Króliki (skórnice): LD ₅₀ >2 000 mg/kg Daphnia magna (rozwiłitka wielka): EC ₅₀ = 1,1-3,6 mg/l wody (24 h) Selenastrum capricornutum (algi): EC ₅₀ = 220 mg/l wody (96 h) Pstrąg tęczowy EC ₅₀ = 1,5- 77 mg/l wody (96 h)
produkt reakcji bisfenolu F z epichlorohydryną (żywica epoksydowa, M _n <700)	<25 %	9003-36-5	H315: działa drażniąco na skórę H317: może powodować reakcję alergiczną skóry H411: działa toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki	Szczury (doustnie): LD ₅₀ >2 000 mg/kg Króliki (skórnice): LD ₅₀ >2 000 mg/kg Ryby: EC ₅₀ /IC ₅₀ <2,54 mg/l wody Skorupiaki i glony: EC ₅₀ /IC ₅₀ <10 mg/l wody Bakterie osadu czynnego: EC ₅₀ /IC ₅₀ >100 mg/l wody
żywica epoksydowa [(C12-14- alkiloksy)metylo]oksiran	≤15 %	68609-97-2	H315: działa drażniąco na skórę H317: może powodować reakcję alergiczną skóry	-
alkohol benzylowy	<10 %	100-51-6	H302: działa szkodliwie po połknięciu H319: działa drażniąco na oczy H332: działa szkodliwie w następstwie wdychania	-

Tabela 41. Szkodliwe substancje składnika B - utwardzacz (opracowanie na podstawie danych producenta z karty charakterystyki).

Nazwa substancji	Zawartość	CAS	Zwroty wskazujące rodzaj zagrożenia	Parametry toksykologiczne
Etylenodiamina	<3 %	107-15-3	H226: łatwopalna ciecz i pary H302: działa szkodliwie po połknięciu H312: działa szkodliwie w kontakcie ze skórą H314: powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu H317: może powodować reakcję alergiczną skóry H334: może powodować objawy alergii lub astmy lub trudności w oddychaniu w następstwie wdychania	Szczury (doustnie): LD ₅₀ = 500 mg/kg Króliki (skórnice): LD ₅₀ = 1 100 mg/kg
3-azapentano-1,5-diamina	<3 %	111-40-0	H302: działa szkodliwie po połknięciu H312: działa szkodliwie w kontakcie ze skórą H314: powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu H317: może powodować reakcję alergiczną skóry	Szczury (doustnie): LD ₅₀ = 500 mg/kg Króliki (skórnice): LD ₅₀ = 1 100 mg/kg
Fenol	<0,5 %	108-95-2	H301: działa toksycznie po połknięciu H311: działa toksycznie w kontakcie ze skórą H314: powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu H331: działa toksycznie w następstwie wdychania H341: podejrzewa się, że powoduje wady genetyczne H373: może powodować uszkodzenie narządów w wyniku długotrwałego lub powtarzającego się narażenia	Szczur (doustnie): LD ₅₀ = 100 mg/kg Króliki (skórnice): LD ₅₀ = 630 mg/kg Leuciscus idus (ryba): EC ₅₀ = 14 mg/l wody(96 h) Daphnia magna (skorupiaki planktonowe): EC ₅₀ = 12 mg/l wody (24 h) Chlorella vulgaris (algi zielone): EC ₅₀ = 12 mg/l wody (96 h)

Uwzględniając proporcję mieszania składników A i B wynoszącą 100:50, określono udział procentowy poszczególnych substancji niebezpiecznych w warstwie zasadniczej powłoki (Rys. 99). W oparciu o klasyfikację GHS dokonano autorskiego podziału substancji na trzy grupy: bardzo szkodliwe, szkodliwe oraz nieszkodliwe. Do grupy substancji bardzo

szkodliwych zaliczono te, które są toksyczne dla organizmów wodnych, mogą działać mutagenie lub powodować uszkodzenia narządów. Składniki te stanowią największą część powłoki - 52,4 %.



Rys. 99. Udział substancji o różnym stopniu szkodliwości w warstwie zasadniczej powłoki epoksydowej.

Do grupy substancji szkodliwych zaklasyfikowano związki wywołujące podrażnienie skóry lub oczu oraz takie, które mogą działać szkodliwie po połykaniu lub wdychaniu. Ich udział w powłoce wynosi 16,5 %. Pozostała część mieszaniny (31,1 %) obejmuje substancje nieszkodliwe w świetle klasyfikacji GHS, których dokładny skład jest objęty klauzulą poufności producenta, jednak został udostępniony do weryfikacji na potrzeby niniejszej rozprawy. Zestawienie to wskazuje, że głównym źródłem obciążenia toksykologicznego powłoki są dwie żywice epoksydowe stanowiące podstawę składnika A.

• Dodatki mineralne

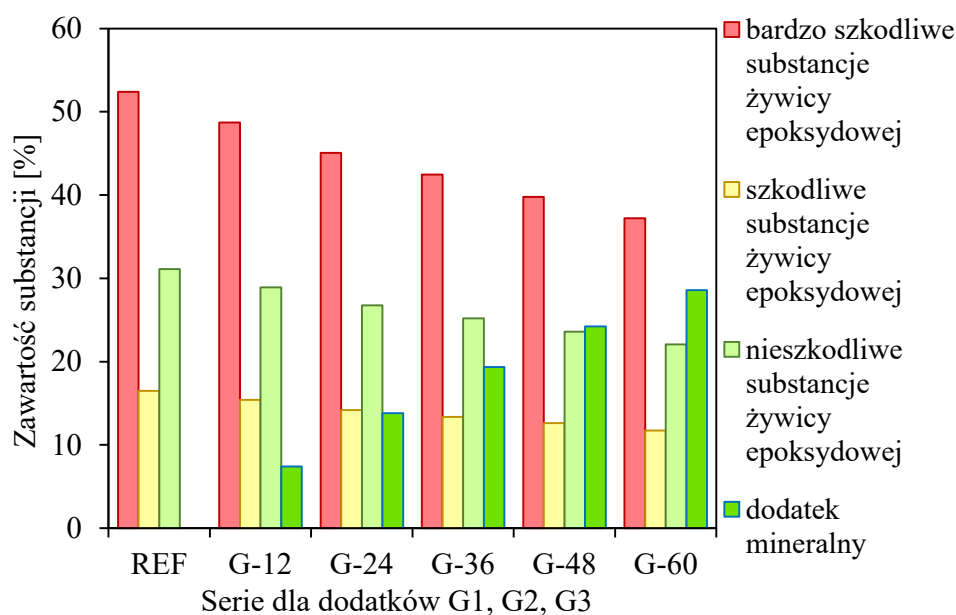
Dodatki mineralne G1-G3 zastosowane w badaniach stanowią naturalne mączki granitowe, których skład mineralny przedstawiono w Tabeli 13. Dominującymi składnikami są krzemionka (SiO_2) oraz glinokrzemiany zawierające Al_2O_3 , Na_2O i K_2O . Z analizy rozkładu wielkości cząstek (Rys. 26) wynika, że w dodatku G1 udział cząstek poniżej 10 μm wynosi 8 %, a w G2 - 4 %. Dodatkowo cząstek poniżej 5 μm jest odpowiednio 3 % dla G1 i 1 % dla

G2, natomiast w obu dodatkach nie stwierdzono obecności cząstek poniżej 2 μm . Dodatek G3 cechuje się brakiem frakcji drobniejszej niż 40 μm .

W formie sypkiej materiały te mają postać drobnego pyłu mineralnego, a potencjalne oddziaływanie na zdrowie człowieka wiąże się przede wszystkim z możliwością inhalacji cząstek o niewielkiej średnicy. Zgodnie z klasyfikacją stosowaną dla pyłów mineralnych, narażenie na duże ilości frakcji drobnej może prowadzić do podrażnienia dróg oddechowych lub rozwoju chorób pylicznych, jednak ryzyko to dotyczy wyłącznie etapu produkcji, transportu i dozowania proszków, kiedy występują one w postaci niezwiązanej. Po wprowadzeniu do mieszaniny żywicy oraz pełnym utwardzeniu powłoki cząstki G1, G2 i G3 zostają trwale zamknięte w osnowie żywicy epoksydowej, co eliminuje możliwość ich emisji do powietrza i oznacza brak zagrożenia toksykologicznego oraz środowiskowego w warunkach użytkowych powłoki.

- **Powłoka epoksydowa modyfikowana dodatkami mineralnymi**

Wpływ dodatków mineralnych G1-G3 na toksykologiczny profil powłoki epoksydowej oceniono poprzez analizę zmian udziału substancji bardzo szkodliwych, szkodliwych oraz nieszkodliwych w zależności od zawartości dodatku mineralnego (Rys. 100). Ponieważ we wszystkich seriach badawczych stosowano identyczny udział wagowy poszczególnych dodatków, analizę przeprowadzono zbiorczo dla dodatków G1, G2 i G3.



Rys. 100. Zmiana zawartości substancji bardzo szkodliwych, szkodliwych i nieszkodliwych w powłoce epoksydowej w zależności od udziału dodatku mineralnego.

Wraz ze wzrostem zawartości dodatku mineralnego obserwuje się systematyczne zmniejszanie udziału substancji bardzo szkodliwych w powłoce, co wynika z proporcjonalnego ograniczenia ilości ciekłej żywicy epoksydowej będącej ich źródłem. Udział tej grupy spada z 52,4 % w serii referencyjnej do 37,2 % w serii G-60, co odpowiada redukcji o 15,2 punktu procentowego. Analogiczny trend dotyczy substancji szkodliwych, których zawartość zmniejsza się z 16,5 % do 11,7 %. Jednocześnie wzrasta udział składników nieszkodliwych, co odzwierciedla zastępowanie składników żywicy obojętnym chemicznie dodatkiem mineralnym. Modyfikacja żywicy epoksydowej dodatkami G1-G3 prowadzi zatem do zmniejszenia udziału substancji toksykologicznie niekorzystnych w składzie powłoki, co ma szczególne znaczenie na etapie wytwarzania i aplikacji materiału. W stanie utwardzonym powłoki cząstki dodatku pozostają trwale unieruchomione w osnowie polimerowej, co eliminuje możliwość ich emisji do otoczenia.

6.3. Wdrożenia posadzki epoksydowej w warunkach rzeczywistych

6.3.1. Uzasadnienie wyboru wdrożonego wariantu mieszaniny

Analizy wyników badań jednoznacznie wskazały, że modyfikacja żywicy epoksydowej dodatkami mineralnymi G1-G3 może być skutecznie wykorzystana w praktyce inżynierskiej. Wdrożenia w warunkach rzeczywistych stanowią końcowy etap weryfikacji opracowanego rozwiązania i mają na celu sprawdzenie jego funkcjonalności na obiektach o różnym przeznaczeniu użytkowym. We wszystkich trzech realizacjach zastosowano mieszaninę epoksydową z dodatkiem G1 w wariacie G1-36 (A:B:G = 100:50:36) o zawartości 19,4 % dodatku mineralnego.

Dodatek G1, czyli najdrobniejsza mączka granitowa, został wybrany jako materiał do wdrożeń na podstawie analizy porównawczej z dodatkami G2 i G3. W części parametrów (zginanie, rozciąganie) próbki z G1 osiągały najwyższe wartości, a tam, gdzie prym wiodło G2 (ściskanie), różnice były niewielkie. Jednocześnie G3 konsekwentnie wypadał najslabiej, co wiąże się z większym uziarnieniem i wyraźną sedymentacją cząstek. Twardość próbek modyfikowanych dodatkami G1 i G2 była porównywalna, natomiast dla G3 obserwowano nieco niższe wartości na górnej powierzchni, co wynika z niemal pełnej sedymentacji grubszych cząstek. W badaniach odporności na uderzenie G1 i G2 zapewniały podobny, korzystny poziom odporności, a G3 - choć słabszy - wciąż wyraźnie przewyższał próbkę referencyjną. Najważniejszym kryterium była jednak wytrzymałość na odrywanie: dla obu sposobów przygotowania powierzchni (zatarta i szlifowana) najwyższe wartości uzyskano

właśnie dla dodatku G1. W obrębie serii z dodatkiem G1 wybór wariantu G1-36 był kompromisem pomiędzy wymaganiami mechanicznymi a ostrożnym podejściem do zwiększania zawartości dodatku mineralnego. Dla powierzchni zatartej wariant G1-36 uzyskał najwyższe wartości wytrzymałości na odrywanie wśród wszystkich serii z G1. Dla powierzchni szlifowanej najwyższe wyniki wytrzymałości na odrywanie uzyskano co prawda dla wariantu G1-60, jednak różnice względem G1-36 nie były duże. Zdecydowano się na mieszaninę G1-36 o zawartości 19,4 % dodatku mineralnego jako rozwiązanie pośrednie, które pozwalało na stopniowe i kontrolowane wdrażanie opracowanej powłoki w obiektach rzeczywistych, z perspektywą zwiększania udziału dodatku w kolejnych realizacjach.

6.3.2. Etapy wykonania posadzek epoksydowych w ramach wdrożeń

Wszystkie trzy wdrożenia wykonano na mocy umów komercjalizacyjnych z Politechniką Wrocławską, na podstawie których przedsiębiorstwa uzyskały jednorazowe prawo do gospodarczego wykorzystania know-how [123]. Know-how powstało w oparciu o wyniki badań i analiz przedstawionych w niniejszej rozprawie i obejmuje skład mieszaniny epoksydowej, szczegółową procedurę mieszania składników oraz wytyczne dotyczące aplikacji powłoki na podkład betonowy. Wdrożenia wykonano w trzech obiektach różniących się przeznaczeniem użytkowym i stanem podkładu:

a. Wdrożenie 1 - warsztat samochodowy, pomieszczenie o powierzchni 32 m²

W pomieszczeniu wykonano nowy podkład betonowy klasy C20/25 o grubości 15 cm. Beton został zeszlifowany mechanicznie, a następnie starannie odkurzony. Podczas szlifowania powstawała duża ilość pyłu unoszącego się w powietrzu, dlatego konieczne było odczekanie do jego całkowitego opadnięcia i powtórzenie procesu odkurzania. Pozwoliło to uzyskać równą i czystą powierzchnię, pozbawioną luźnych fragmentów betonu i zabrudzeń, które mogłyby pogorszyć przyczepność powłoki epoksydowej. Przed aplikacją wykonano pomiar wytrzymałości na odrywanie podkładu betonowego w celu oceny jego gotowości do nałożenia powłoki. Gotową powierzchnię podkładu betonowego przedstawiono na Rys. 101a.

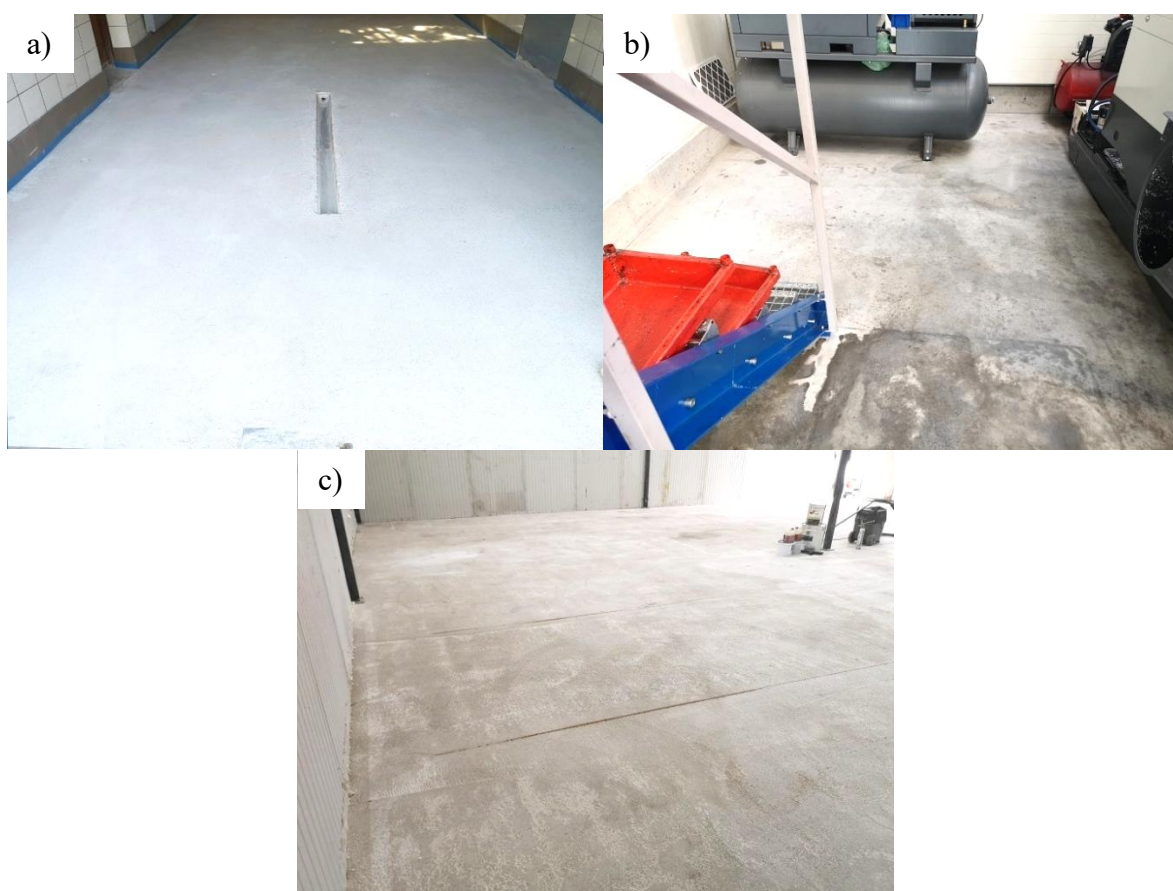
b. Wdrożenie 2 - fragment posadzki w hali produkcyjnej, powierzchnia 25 m²

W tym wdrożeniu powłokę epoksydową wykonano na podkładzie betonowym utwardzonym powierzchniowo metodą DST, znajdującym się wokół maszyny produkcyjnej. Realizacja ta miała charakter nietypowy, ponieważ warstwa DST stanowi już gotową posadzkę o stosunkowo gładkiej powierzchni, co jest niekorzystne z punktu widzenia aplikacji powłok

epoksydowych wymagających odpowiedniej chropowatości i mikroporowatości podłoża. Obszar wokół maszyny ulegał jednak intensywnym zabrudzeniom i właściciel poszukiwał rozwiązania ułatwiającego utrzymanie czystości. Podkład był wyraźnie zabrudzony (Rys. 101b), dlatego powierzchnię możliwie dokładnie oczyszczono, odtłuszczono i zmatowiono papierem ściernym. Nie było możliwości wykonania pełnego szlifowania mechanicznego ze względu na obecność urządzeń wrażliwych na pył. Aby ocenić zasadność wykonania powłoki na tym podłożu, wykonano próbny fragment o wymiarach 20x20 cm i przeprowadzono badanie wytrzymałości na odrywanie. Wynik przekroczył wartość 1,50 MPa, co potwierdziło możliwość wykonania pełnej powłoki na tym fragmencie posadzki.

c. Wdrożenie 3 - warsztat samochodowy, pomieszczenie o powierzchni 140 m²

W obiekcie wykonano nowy podkład betonowy klasy C20/25, analogicznie jak we wdrożeniu 1. Powierzchnia została zeszlifowana mechanicznie i odkurzona w taki sam sposób, z zachowaniem identycznych etapów przygotowania. Gotowy podkład betonowy przedstawiono na Rys. 101c.



Rys. 101. Widok przygotowanych podkładów betonowych przed aplikacją powłoki epoksydowej: a) wdrożenie 1 - warsztat samochodowy, podkład po szlifowaniu i odkurzeniu; b) wdrożenie 2 - fragment hali produkcyjnej z podkładem DST przed oczyszczeniem i matowieniem; c) wdrożenie 3 - warsztat samochodowy, podkład po szlifowaniu i odkurzeniu.

We wszystkich wdrożeniach (Rys. 102) zastosowano trójwarstwową posadzkę epoksydową odwzorowującą układ stosowany w badaniach laboratoryjnych. Materiały oraz proporcje składników były identyczne jak w części eksperymentalnej, co pozwoliło zachować pełną porównywalność pomiędzy skalą laboratoryjną a rzeczywistą.



Rys. 102. Gotowe posadzki epoksydowe po pełnym utwardzeniu: a) wdrożenie 1 - warsztat samochodowy; b) wdrożenie 2 - fragment posadzki w hali produkcyjnej; c) wdrożenie 3 - warsztat samochodowy.

Cała posadzka epoksydowa składała się z trzech kolejnych warstw nakładanych w odstępach 24 godzin. Jednorazowo przygotowywano taką ilość mieszaniny, którą można było równomiernie rozprowadzić w czasie nieprzekraczającym 20 minut. Pierwszą warstwę stanowił środek szepny przygotowany w proporcji wagowej żywica epoksydowa : utwardzacz = 100:33. Po wymieszaniu składników наносono go wałkiem malarskim, równomiernie pokrywając całą powierzchnię podkładu.

Druga warstwa obejmowała żywicę epoksydową modyfikowaną dodatkiem mineralnym G1. Mieszaninę przygotowywano w proporcji wagowej żywica epoksydowa : utwardzacz : G1 = 100:50:36, co odpowiada zawartości 19,4 % dodatku mineralnego w powłoce. Częstki G1 wprowadzano do żywicy dzień przed aplikacją i mieszano wolnoobrotowo do uzyskania jednnorodnej konsystencji. Pozostawienie mieszaniny na noc umożliwiała samoodpowietrzenie

układu. W dniu aplikacji ponownie mieszano żywicę z dodatkiem, następnie dodawano utwardzacz i mieszano całość do uzyskania jednolitej barwy. Warstwę zasadniczą rozprowadzano pacą zębatą, a następnie odpowietrzano wałkiem. Ostatnią warstwę zamykającą przygotowywano w proporcji wagowej żywica epoksydowa : utwardzacz = 100:15. Mieszaninę nanoszono wałkiem malarskim, uzyskując równą i gładką powierzchnię.

Po pełnym utwardzeniu powłok przeprowadzano wizualną kontrolę jakości, oceniając jednolitość powierzchni oraz brak pęcherzy i nierówności. We wszystkich trzech realizacjach uzyskano powłoki spełniające wymagania estetyczne i użytkowe, co przedstawiono na Rys. 102a-c.

6.3.3. Badania wykonane podczas wdrożenia 1 i ich porównanie z wynikami laboratoryjnymi

W ramach wdrożenia 1 przeprowadzono badania wytrzymałości na odrywanie, których celem była ocena stanu podkładu betonowego przed wykonaniem powłoki oraz weryfikacja przyczepności powłoki epoksydowej po jej utwardzeniu. Wyniki tych badań zostały opublikowane w pracy [124]. Badania wykonano analogicznie jak w punkcie 4.5.9, zgodnie z wymaganiami normy [40], w trzech etapach:

- na zatartej powierzchni podkładu betonowego bez obróbki mechanicznej, jedynie odkurzonej, po 28 dniach dojrzewania betonu,
- na podkładzie betonowym po wykonaniu szlifowania i ponownym odkurzeniu,
- na gotowej posadzce epoksydowej po trzech tygodniach od jej wykonania.

Zestawienie uzyskanych wyników dla wszystkich etapów badań przedstawiono w Tabeli 42.

Tabela 42. Zestawienie wyników badań wytrzymałości na odrywanie dla wdrożenia 1.

Seria	Pojedyncze wyniki [MPa]	Typy zniszczeń	Średnia wytrzymałość na odrywanie [MPa]	SD [MPa]	CV [%]
Zatarty podkład betonowy	0,77; 1,12; 0,99; 1,51; 1,22	C, B, C, A, B	1,12	0,27	24
Szlifowany podkład betonowy	1,42; 1,86; 1,65; 1,44; 1,71	A, B, A, B, A	1,62	0,19	12
Posadzka epoksydowa	1,51; 1,58; 1,86; 1,58; 1,53	A, A, A, A, A	1,61	0,14	9

Na zatartej powierzchni podkładu betonowego uzyskano dwie wartości poniżej 1,0 MPa, a średnia wytrzymałość na odrywanie wyniosła jedynie 1,12 MPa. Towarzyszyło temu stosunkowo wysokie odchylenie standardowe ($SD = 0,27$ MPa) oraz wysoki współczynnik zmienności ($CV = 24$ %). Zgodnie z wymaganiami podkład betonowy przeznaczony pod powłoki żywiczne musi charakteryzować się średnią wytrzymałością nie mniejszą niż 1,5 MPa, a żadna pojedyncza wartość nie może być niższa niż 1,0 MPa. Otrzymane wyniki jednoznacznie wskazały, że zatarty podkład betonowy nie spełniał kryteriów dopuszczających do wykonania powłoki, dlatego podjęto decyzję o jego zeszlifowaniu.

Po szlifowaniu i ponownym odkurzeniu podkładu przeprowadzono kolejną serię pomiarów. Tym razem wszystkie wyniki przekroczyły 1,0 MPa, a średnia wytrzymałość na odrywanie wzrosła do 1,62 MPa. Odchylenie standardowe zmniejszyło się do $SD = 0,19$ MPa, a współczynnik zmienności do $CV = 12$ %, co potwierdza, że szlifowanie skutecznie usunęło najslabszą przypowierzchniową strefę betonu. W rezultacie szlifowany podkład spełnił wymagania normowe.

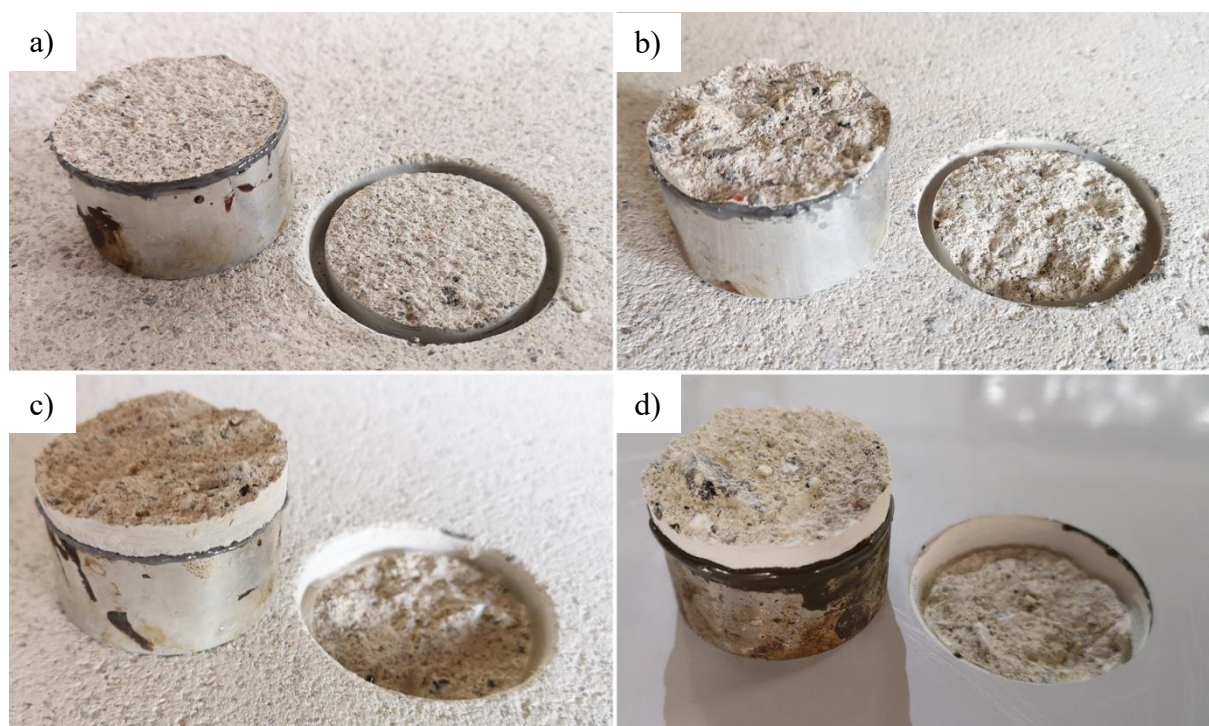
W przypadku gotowej posadzki epoksydowej wszystkie wartości wytrzymałości na odrywanie przekroczyły 1,0 MPa. Średnia wartość 1,61 MPa była niemal identyczna jak dla podkładu szlifowanego (1,62 MPa), natomiast odchylenie standardowe zmniejszyło się do $SD = 0,14$ MPa, a współczynnik zmienności do $CV = 9$ %, co wskazuje na większą powtarzalność uzyskanych wyników.

Dodatkowo dla każdego punktu pomiarowego określono typ zniszczenia zgodnie z normą [40] (Tabela 42), przy czym w badaniach zidentyfikowano trzy typy zniszczeń: A, B oraz C, zilustrowane na Rys. 103 a-c. Na zatartej powierzchni podkładu zniszczenie typu C wystąpiło w dwóch punktach pomiarowych, typu B również w dwóch, natomiast typ A pojawił się tylko w jednym przypadku. Układ ten potwierdza obecność słabej warstwy przypowierzchniowej, charakterystycznej dla podkładów niepoddanych obróbce mechanicznej.

Po wykonaniu szlifowania dominującym mechanizmem zniszczenia był typ A, odnotowany w trzech punktach pomiarowych, natomiast typ B wystąpił w pozostałych dwóch. Taka zmiana jednoznacznie wskazuje, że szlifowanie skutecznie usunęło cienką, osłabioną warstwę betonu odpowiedzialną za zniszczenia typu C oraz część zniszczeń typu B.

W przypadku gotowej posadzki epoksydowej we wszystkich punktach pomiarowych odnotowano zniszczenie typu A (Rys. 103d). Oznacza to, że przyczepność powłoki przewyższała wytrzymałość podkładu betonowego, a mechanizm zniszczenia obejmował

zarówno matrycę cementową, jak i ziarna kruszywa. Jest to charakterystyczne dla prawidłowo wykonanych posadzek epoksydowych o dobrej adhezji, w których warstwa żywicy częściowo wnika w strukturę podkładu, wzmacniając go i przesuwając zniszczenie w głąb betonu.



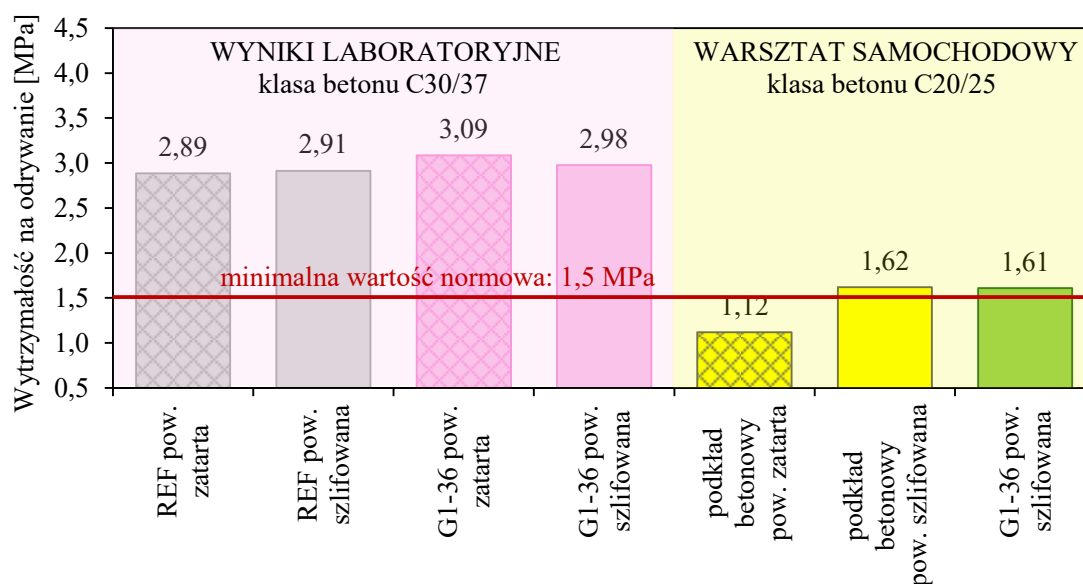
Rys. 103. Przykładowe typy zniszczeń zaobserwowane podczas badań wytrzymałości na odrywanie: a) typ A - zniszczenie obejmujące matrycę cementową i ziarna kruszywa, b) typ B - zniszczenie płycej w matrycy cementowej bez dużych ziaren kruszywa, c) typ C - odspojenie cienkiej warstwy betonu lub mleczka cementowego, d) zniszczenie typu A dla posadzki epoksydowej.

Porównanie wyników badań laboratoryjnych z rezultatami uzyskanymi w rzeczywistych warunkach warsztatu samochodowego przedstawiono na Rys. 104. Na wykresie oznaczono wymagania dotyczące minimalnej wartości średniej wytrzymałości na odrywanie, co umożliwia bezpośrednią ocenę spełnienia kryteriów przez analizowane warianty.

Jak omówiono w rozdziale 5, wyniki badań laboratoryjnych wykazały, że dla betonu klasy C30/37 brak szlifowania podkładu nie prowadził do obniżenia wytrzymałości na odrywanie posadzki, a zastosowanie dodatku mineralnego nie powodowało jej pogorszenia. Natomiast w przypadku wdrożenia 1, realizowanego na betonie klasy C20/25, zaobserwowano wyraźnie niższe wartości wytrzymałości na odrywanie zarówno dla podkładu betonowego, jak i gotowej powłoki. Dla podkładu zatartego wartości były niewystarczające, natomiast szlifowanie pozwoliło osiągnąć minimalne wymagane parametry. Zarówno przygotowany podkład, jak i wykonana posadzka epoksydowa osiągnęły wartości jedynie nieznacznie powyżej progów normowych. Wyniki te jednoznacznie wskazują, że w przypadku betonu klasy C20/25 obróbka

mechaniczna powierzchni podkładu, na przykład poprzez szlifowanie, jest konieczna do zapewnienia wymaganej przyczepności posadzki.

Różnica pomiędzy wartością wytrzymałości na odrywanie posadzki wykonanej w warunkach rzeczywistych a wartością uzyskaną w laboratorium dla wariantu G1-36 wynika przede wszystkim z zastosowania betonu o różnej klasie wytrzymałości. Beton klasy C30/37 użyty w badaniach laboratoryjnych zapewnił znacznie wyższą nośność strefy przypowierzchniowej, co przełożyło się na wartości wytrzymałości na odrywanie rzędu około 3 MPa. W warunkach warsztatowych podkład betonowy klasy C20/25 charakteryzował się niższą nośnością, co ograniczyło wytrzymałość na odrywanie gotowej posadzki, mimo identycznego składu mieszaniny epoksydowej.



Rys. 104. Porównanie wyników wytrzymałości na odrywanie uzyskanych w badaniach laboratoryjnych i podczas wdrożenia 1: wartości dla podkładu betonowego oraz posadzki epoksydowej w odniesieniu do wymagań normowych (minimalna wartość pojedynczego pomiaru i wartość średnia).

Przeprowadzone wdrożenia potwierdziły możliwość praktycznego zastosowania opracowanej powłoki epoksydowej modyfikowanej dodatkiem mineralnym G1 w rzeczywistych obiektach budowlanych. Mieszanina G1-36, wybrana na podstawie wyników badań laboratoryjnych, spełniła wymagania normowe dotyczące wytrzymałości na odrywanie. W warunkach rzeczywistych wykazano, że minimalną klasą betonu umożliwiającą wykonanie powłoki jest C20/25, przy czym niezbędne jest mechaniczne przygotowanie powierzchni podkładu, na przykład poprzez szlifowanie. Wdrożenia potwierdziły również, że drobna mączka granitowa może być skutecznie stosowana jako funkcjonalny dodatek do żywic epoksydowych, ograniczając zużycie spoiwa i jednocześnie wpisując się w założenia

gospodarki o obiegu zamkniętym. Uzyskane rezultaty jednoznacznie potwierdzają praktyczny potencjał opracowanego rozwiązania.

7. Podsumowanie i wnioski końcowe

Niniejszy rozdział stanowi końcową część rozprawy i ma na celu syntetyczne podsumowanie przeprowadzonych badań oraz sformułowanie wniosków końcowych w odniesieniu do założonego celu naukowego i aplikacyjnego.

7.1. Podsumowanie

Realizacja celu naukowego rozprawy polegała na kompleksowej, eksperymentalnej ocenie wpływu dodatków mineralnych pochodzących z wydobycia i przeróbki skał granitowych na właściwości płynnych i utwardzonych żywic epoksydowych stosowanych w posadzkach. Przeprowadzone badania wykazały, że zastosowanie dodatków mineralnych w sposób istotny modyfikuje właściwości reologiczne, fizyczne i mechaniczne żywic epoksydowych, przy czym charakter obserwowanych zmian zależy od rodzaju dodatku oraz jego zawartości wagowej. Jednocześnie potwierdzono możliwość doboru takich kompozycji materiałowych, które umożliwiają częściowe zastąpienie żywicy dodatkiem mineralnym bez utraty wymaganych właściwości powłoki epoksydowej. Zdaniem autora cel naukowy rozprawy oraz wszystkie cele szczegółowe zostały osiągnięte, co znajduje potwierdzenie w uzyskanych wynikach badań omówionych w kolejnych punktach niniejszego podsumowania.

• Spełnienie celu szczegółowego nr 1 - właściwości płynnych żywic epoksydowych

W odniesieniu do pierwszego celu szczegółowego wykazano, że wprowadzenie drobnoziarnistych dodatków mineralnych pochodzenia granitowego prowadzi do przewidywalnych i powtarzalnych zmian właściwości płynnych żywic epoksydowych, istotnych z punktu widzenia ich aplikacji, zdolności do samopoziomowania oraz kształtowania się przyczepności do podkładu betonowego. Stwierdzono systematyczny wzrost gęstości objętościowej oraz lepkości kinematycznej i dynamicznej mieszanin wraz ze wzrostem zawartości dodatku mineralnego, przy zachowaniu stabilnego, quasi-liniowego charakteru zmian w analizowanym zakresie zawartości. Taki przebieg zależności umożliwia aproksymacyjny opis zmian właściwości reologicznych w funkcji ilości wprowadzonej fazy stałej oraz ich przewidywanie na etapie projektowania składu mieszaniny. Dodatkowo wykazano zgodność wartości lepkości dynamicznej wyznaczonej bezpośrednio z wynikami

obliczonymi na podstawie lepkości kinematycznej i gęstości, co potwierdziło poprawność zastosowanej metodyki badawczej.

Uzupełnieniem analizy właściwości reologicznych były badania zwilżalności, przeprowadzone z wykorzystaniem autorskiego stanowiska badawczego oraz dedykowanego programu do analizy obrazu opracowanego w środowisku MATLAB. Zastosowane rozwiązanie umożliwiło ocenę zmian kontaktowego kąta zwilżania płynnych mieszanin epoksydowych w funkcji rodzaju i zawartości dodatku mineralnego, przy wyeliminowaniu wpływu zmiennej morfologii podkładu. Uzyskane wyniki wykazały wzrost kąta zwilżania wraz ze zwiększaniem udziału dodatku mineralnego, co potwierdza, że obecność cząstek stałych wpływa nie tylko na lepkość układu, lecz również na charakter oddziaływań na granicy faz ciecz-ciało stałe, mających znaczenie dla procesu rozpląwu żywicy i formowania połączenia adhezyjnego.

- **Spełnienie celu szczegółowego nr 2 - właściwości utwardzonych żywic epoksydowych**

W odniesieniu do drugiego celu szczegółowego wykazano, że dodatki mineralne wprowadzone do żywic epoksydowych istotnie modyfikują właściwości fizyczne i mechaniczne materiału po utwardzeniu. Główną przyczyną obserwowanych zmian jest obecność sztywnych cząstek mineralnych w osnowie polimerowej, co skutkuje zwiększeniem gęstości oraz wyraźnym wzrostem sztywności materiału. Gęstość utwardzonych żywic rosła systematycznie wraz ze wzrostem zawartości dodatku mineralnego.

W badaniach wytrzymałości na ściskanie odnotowano wzrost nośności materiału wraz ze wzrostem udziału dodatku, przy czym najbardziej regularny i stabilny przebieg zmian zaobserwowano w serii G2. Odmienny charakter zmian stwierdzono w próbach zginania i rozciągania. W przypadku zginania obserwowano obniżenie wytrzymałości wraz ze wzrostem zawartości dodatku, szczególnie wyraźne dla serii G3. W próbie rozciągania wykazano jednoznaczny wzrost modułu sprężystości przy jednoczesnym ograniczeniu odkształcalności i wcześniejszym zniszczeniu materiału. Efekt ten był najsilniejszy dla dodatku G3 o największych cząstkach, co wskazuje na istotne znaczenie wielkości ziaren dodatku w kształtowaniu przebiegu krzywej naprężenie-odkształcenie.

Istotnym uzupełnieniem badań eksperymentalnych, wykraczającym poza pierwotnie założone cele badawcze, była analiza numeryczna jednoosiowego rozciągania próbek, przeprowadzona z wykorzystaniem modelu MES. Przyjęcie modelu Concrete Damage Plasticity (CDP), opracowanego pierwotnie z myślą o materiałach cementowych, stanowi

innowacyjne podejście do modelowania zachowania żywic epoksydowych. Zastosowany model umożliwił wierne odtworzenie przebiegu krzywych naprężenie-odkształcenie uzyskanych w badaniach laboratoryjnych, co potwierdziło zasadność wykorzystania modelu CDP do opisu zachowania żywic epoksydowych w stanie rozciągania. Uzyskana zgodność wyników numerycznych i doświadczalnych wskazuje, że przyjęta metodyka modelowania może stanowić użyteczne narzędzie do analizy mechanicznego zachowania oraz mechanizmów zniszczenia tego typu materiałów. Analiza rozkładów przemieszczeń, odkształceń i naprężeń umożliwiła interpretację mechanizmu zniszczenia materiału w stanie rozciągania oraz potwierdziła obserwowany doświadczalnie wzrost sztywności i ograniczenie zdolności do odkształceń wraz ze wzrostem zawartości dodatku mineralnego.

Wyniki badań twardości potwierdziły wzmocnienie dolnej strefy próbek, związane z sedymentacją cząstek mineralnych w trakcie utwardzania, przy czym największy przyrost twardości odnotowano dla serii G3. W badaniach odporności na uderzenie wykazano wyraźną poprawę zachowania powłok epoksydowych względem próbki referencyjnej. Drobniejsze frakcje dodatków G1 i G2 sprzyjały ograniczeniu inicjacji mikrouszkodzeń przy niższych energiach uderzenia, natomiast większe ziarna dodatku G3 najskuteczniej zwiększały odporność na rozległe zniszczenia przy wyższych energiach obciążenia dynamicznego. W badaniach odporności na uderzenie, wykraczając poza wymagania normowe, wprowadzono klasyfikację typów zniszczeń oraz przeliczenie uzyskanych wyników na odpowiadające im wartości energii uderzenia.

- **Spełnienie celu szczegółowego nr 3 - morfologia powierzchni podkładu betonowego**

W odniesieniu do trzeciego celu szczegółowego przeprowadzono ilościową ocenę morfologii powierzchni podkładu betonowego z wykorzystaniem trójwymiarowego skanowania laserowego. Na podstawie obrazów izometrycznych powierzchni wyznaczono 26 parametrów opisujących morfologię powierzchni. W celu określenia znaczenia morfologii dla wytrzymałości na odrywanie posadzki epoksydowej wykonano analizę statystyczną oraz badania korelacji pomiędzy parametrami morfologii a wytrzymałością na odrywanie f_b . Po weryfikacji charakteru statystycznego danych oraz oczyszczeniu zbioru z wartości odstających zastosowano współczynniki korelacji Spearmana i Kendalla oraz test Fishera-Snedecora. Otrzymane wartości współczynników korelacji były na ogół niewielkie, co wskazuje na bardzo słabe lub słabe zależności pomiędzy f_b a większością analizowanych parametrów morfologii. Przy przyjętym poziomie istotności 1 % jedynym parametrem

wykazującym statystycznie istotną, słabą ujemną zależność z f_b był parametr S_{vk} , co sugeruje, że większa głębokość obszarów dolinowych może sprzyjać obniżeniu efektywnej nośności układu w badaniu odrywania.

- **Spełnienie celu szczegółowego nr 4 - wytrzymałość na odrywanie posadzki epoksydowej**

W odniesieniu do czwartego celu szczegółowego wykazano, że zastosowanie dodatków mineralnych w badanych zakresach zawartości nie prowadziło do obniżenia wytrzymałości na odrywanie posadzki epoksydowej, niezależnie od sposobu przygotowania powierzchni podkładu betonowego. Dla wszystkich analizowanych układów uzyskane wartości tej właściwości przekraczały poziom 1,5 MPa, uznawany za minimalny dla posadzek epoksydowych. Dominujący charakter zniszczeń kohezyjnych w betonie dowodzi, że przyczepność posadzki epoksydowej do podkładu betonowego przewyższała wytrzymałość na rozciąganie warstwy przypowierzchniowej betonu.

- **Spełnienie celu szczegółowego nr 5 - redukcja zużycia żywicy, aspekty toksykologiczne i ekonomiczne**

W odniesieniu do piątego celu szczegółowego wykazano, że częściowe zastąpienie żywicy epoksydowej dodatkami mineralnymi umożliwia ograniczenie jej zużycia przy jednoczesnym zachowaniu właściwości wymaganych dla zastosowań posadzkowych. Przeprowadzona analiza ekonomiczna wykazała możliwość obniżenia kosztu posadzki o około 3-12 % w zależności od zastosowanej zawartości dodatku mineralnego. Równolegle przeprowadzona analiza toksykologiczna wykazała, że ograniczenie ilości żywicy w powłoce zmniejsza udział składników szkodliwych dla zdrowia i środowiska. Rozwiązanie to sprzyja również zagospodarowaniu drobnoziarnistych odpadów mineralnych, które po unieruchomieniu w strukturze posadzki epoksydowej przestają stanowić problem środowiskowy związany z ich skłonnością do unoszenia się w powietrzu.

- **Spełnienie celu szczegółowego nr 6 - wyznaczenie optymalnej kompozycji**

W odniesieniu do szóstego celu szczegółowego wykazano, że spośród trzech badanych dodatków mineralnych najkorzystniejsze właściwości w ujęciu ogólnym zapewniał najdrobniejszy dodatek mineralny G1, charakteryzujący się jednocześnie najmniejszą tendencją do sedymentacji. Na podstawie całościowych wyników badań za optymalną kompozycję

materiałową uznano układ z dodatkiem G1 w ilości odpowiadającej proporcji wagowej A:B:G = 100:50:60 (G1-60), umożliwiającą maksymalne ograniczenie zużycia żywicy przy zachowaniu właściwości wymaganych dla posadzek epoksydowych. Obserwowany spadek wytrzymałości na zginanie i rozciąganie wraz ze wzrostem zawartości dodatku nie stanowił istotnego ograniczenia z punktu widzenia pracy posadzki epoksydowej w warunkach eksploatacyjnych. Jednocześnie wskazano, że dalsze zwiększanie udziału dodatku mineralnego prowadzi do pogorszenia właściwości aplikacyjnych, w szczególności zdolności powłoki do samopoziomowania, co wyznacza praktyczną granicę optymalizacji składu.

- **Spełnienie celu szczegółowego nr 7 - weryfikacja w warunkach rzeczywistych**

W odniesieniu do siódmego celu szczegółowego oraz **celu aplikacyjnego** rozprawy wykazano możliwość praktycznego zastosowania opracowanych kompozycji żywicy epoksydowej modyfikowanej dodatkami mineralnymi w warunkach rzeczywistych. Weryfikację przeprowadzono poprzez realizację trzech wdrożeń posadzki epoksydowej, szczegółowo opisanych w rozdziale 6.3. Zastosowane rozwiązanie spełniło wymagania wytrzymałości na odrywanie stawiane posadzkom, potwierdzając możliwość skutecznego wykorzystania modyfikowanej żywicy epoksydowej w praktyce budowlanej. Uzyskane rezultaty jednoznacznie potwierdziły osiągnięcie celu aplikacyjnego rozprawy.

- **Odniesienie uzyskanych wyników do stanu wiedzy**

Analiza stanu wiedzy przedstawiona w rozdziale przeglądowym wykazała, że zagadnienie wpływu drobnoziarnistych dodatków mineralnych pochodzących z wydobycia i przeróbki skał granitowych na właściwości żywic epoksydowych stanowiło istotną i w dużej mierze nierozpoznaną lukę badawczą. Dotychczasowe prace koncentrowały się głównie na dodatkach organicznych lub mineralnych o innym pochodzeniu, a dostępne dane dotyczące mączek granitowych miały charakter fragmentaryczny i niespójny. Wyniki badań własnych dostarczyły nowych danych eksperymentalnych, obejmujących zarówno właściwości płynnych, jak i utwardzonych żywic epoksydowych. Uzyskane rezultaty pozwoliły na uzupełnienie zidentyfikowanych luk badawczych, co pokazano w Tabeli 43.

Tabela 43. Wpływ przeprowadzonych badań na stan wiedzy dotyczący modyfikacji żywic epoksydowych odpadowymi dodatkami.

Badana właściwość	Żywica epoksydowa modyfikowana odpadowymi dodatkami		
	organicznymi i mineralnymi	mineralnymi	granitowymi
Właściwości płynnych żywic epoksydowych			
Gęstość	+-	+-	+
Lepkość	+-	+-	+
Kąt zwilżania	+-	+-	+
Właściwości fizyczne utwardzonych żywic epoksydowych			
Gęstość objętościowa	+	+	+
Właściwości mechaniczne utwardzonych żywic epoksydowych			
Wytrzymałość na ściskanie	+	+-	+
Moduł sprężystości przy ściskaniu	+-	+-	+
Wytrzymałość na zginanie	+	+	+
Wytrzymałość na rozciąganie	+	+	+
Moduł sprężystości przy rozciąganiu	+	+-	+
Twardość	+	+	+
Udarność (odporność na uderzenie)	+	+	+
Wytrzymałość na odrywanie	+	+	+
Pozostałe właściwości			
Charakterystyka mikrostrukturalna	+	+	+-
Właściwości termiczne	+	+-	-
Właściwości tribologiczne	+	+-	-
Legenda: „-” jeżeli właściwość nierozpoznana w literaturze lub opisana jedynie incydentalnie; „+-” jeżeli właściwość rozpoznana częściowo, analizowana w ograniczonym zakresie, bez jednoznacznych wniosków; „+” jeżeli właściwość szeroko opisana i analizowana w literaturze.			

7.2. Wnioski

Przeprowadzone badania pozwoliły na kompleksową ocenę wpływu drobnoziarnistych dodatków mineralnych pochodzących z wydobywania i przeróbki skał granitowych na właściwości żywicy epoksydowych stosowanych w posadzkach. Uzyskane rezultaty umożliwiły nie tylko uzupełnienie istotnych luk badawczych, lecz także sformułowanie następujących wniosków:

- 1) Wielkość cząstek dodatku mineralnego stanowi kluczowy czynnik determinujący skalę zmian właściwości żywicy epoksydowej. W badanym układzie wpływ dodatków był wyraźnie zależny od uziarnienia, co potwierdza zasadność traktowania ich jako dodatków, a nie jedynie jako wypełniaczy.
- 2) Zmiany właściwości płynnych mieszanin miały charakter uporządkowany i możliwy do przewidywania w funkcji zawartości fazy stałej, co wskazuje na możliwość projektowania składu na etapie doboru receptury, z uwzględnieniem ograniczeń technologicznych istotnych dla aplikacji powłok posadzkowych.
- 3) Sedymentacja cząstek mineralnych w trakcie utwardzania jest zjawiskiem istotnym dla kształtowania niejednorodności właściwości w przekroju materiału, co potwierdzono m.in. wynikami twardości wskazującymi wzmocnienie dolnej strefy próbek. Zjawisko to powinno być uwzględniane w interpretacji wyników i w projektowaniu mieszanin, zwłaszcza przy większych zawartościach dodatku.
- 4) Wpływ dodatków na właściwości mechaniczne utwardzonych żywicy epoksydowych nie jest jednowymiarowy, ponieważ w zależności od badanej cechy i rodzaju dodatku obserwowano zarówno wzmocnienie, jak i spadek wybranych właściwości. Wyniki potwierdzają, że modyfikacja dodatkami mineralnymi wymaga podejścia wielokryterialnego, łączącego ocenę nośności, sztywności oraz charakteru zniszczenia.
- 5) W badaniach wytrzymałości na ściskanie stwierdzono korzystny wpływ dodatków mineralnych przy zachowaniu typowego mechanizmu zniszczenia matrycy epoksydowej, co wskazuje, że w badanym zakresie zawartości dodatek mineralny może skutecznie uczestniczyć w przenoszeniu obciążeń bez zmiany podstawowego mechanizmu zniszczenia.
- 6) W badaniach wytrzymałości na zginanie i rozciąganie stwierdzono, że wzrost zawartości dodatków mineralnych prowadził do obniżenia wartości naprężeń maksymalnych oraz

do zmiany charakteru odpowiedzi mechanicznej żywicy epoksydowej. Obecność sztywnych cząstek mineralnych skutkowała ograniczeniem zdolności materiału do odkształceń, skróceniem zakresu pracy sprężystej oraz wzrostem sztywności, co było spójne ze wzrostem modułu sprężystości i uproszczeniem przebiegu krzywych naprężenie-odkształcenie. W efekcie obserwowano bardziej gwałtowny, quasi-kruchy mechanizm zniszczenia, którego intensywność była wyraźnie zależna od uziarnienia dodatku mineralnego.

- 7) Istotnym wkładem o charakterze metodycznym było zastosowanie modelu CDP do opisu zachowania żywic epoksydowych w rozciąganiu. Uzyskana zgodność wyników obliczeń i badań potwierdza, że podejście to może stanowić użyteczne narzędzie do analizy mechanizmów zniszczenia oraz interpretacji pól naprężeń i odkształceń w materiałach polimerowych modyfikowanych fazą stałą.
- 8) Wpływ dodatków mineralnych na twardość był zależny od uziarnienia i sedimentacji cząstek. Drobniejsze cząstki powodowały niewielki wzrost twardości warstwy przypowierzchniowej, natomiast cząstki o większym uziarnieniu prowadziły do lokalnego usztywnienia dolnej strefy próbek.
- 9) W badaniach odporności na uderzenie wykazano poprawę zachowania powłok modyfikowanych względem próbki referencyjnej, a wpływ uziarnienia różnicował dominujące mechanizmy uszkodzeń. Dodatkowym rezultatem o charakterze porządkującym było wprowadzenie klasyfikacji typów zniszczeń oraz przeliczenie wyników na energię uderzenia, co rozszerza możliwości interpretacji tej właściwości w odniesieniu do obciążeń dynamicznych.
- 10) Ocena morfologii powierzchni podkładu betonowego wykazała, że zależności pomiędzy parametrami morfologii a wytrzymałością na odrywanie są na ogół bardzo słabe lub słabe. Przy rygorystycznym poziomie istotności statystycznej jedynie parametr S_{vk} wykazał istotną, słabą zależność ujemną z f_b , co sugeruje ograniczony, lokalny wpływ głębszych obszarów dolinowych na wynik badania odrywania.
- 11) Wyniki wytrzymałości na odrywanie dla badanych posadzek pozostawały powyżej wymagań normowych, a obserwowane zniszczenia wskazywały dominację uszkodzeń kohezyjnych w betonie. Oznacza to, że w badanych układach o wyniku badania w większym stopniu decydują lokalne właściwości warstwy przypowierzchniowej podkładu betonowego niż sam skład powłoki epoksydowej.

- 12) Zidentyfikowane w przeglądzie literatury luki badawcze dotyczące drobnoziarnistych mączek granitowych zostały uzupełnione poprzez uzyskanie spójnego zestawu danych eksperymentalnych, obejmującego właściwości płynnych i utwardzonych żywic epoksydowych oraz posadzek epoksydowych.

7.3. Propozycje dalszych kierunków badań

Przeprowadzone badania umożliwiły kompleksową ocenę wpływu drobnoziarnistych dodatków mineralnych pochodzenia granitowego na właściwości żywic oraz posadzek epoksydowych, jednak uzyskane rezultaty wskazują również na obszary wymagające dalszych analiz. W szczególności zasadne wydaje się rozszerzenie badań w następujących kierunkach:

- i. Rozszerzenie analiz mikrostrukturalnych, w szczególności w zakresie jakości strefy przejściowej na granicy żywica-cząstka mineralna, z wykorzystaniem zaawansowanych technik obrazowania, co umożliwiłoby pogłębioną interpretację mechanizmów przenoszenia obciążeń oraz inicjacji zniszczeń.
- ii. Dalszy rozwój modeli numerycznych, obejmujący uwzględnienie niejednorodności materiału wynikającej z sedymentacji cząstek mineralnych oraz rozszerzenie analiz na inne stany obciążenia, takie jak zginanie czy obciążenia cykliczne.
- iii. Analiza wpływu właściwości powierzchni cząstek mineralnych na ich oddziaływanie z osnową epoksydową, w celu lepszego zrozumienia mechanizmów adhezji oraz możliwości sterowania właściwościami mechanicznymi i reologicznymi kompozycji.
- iv. Rozszerzenie badań kąta zwilżania na podkładach betonowych o zróżnicowanym sposobie przygotowania powierzchni, w celu oceny wpływu morfologii oraz energii powierzchniowej podkładu na zwilżalność i potencjalną przyczepność powłok epoksydowych.

Literatura

- [1] P. Hajduk, Projektowanie i ocena techniczna betonowych podłóg przemysłowych, Wydanie 2. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2018.
- [2] J. Szymanowski, Evaluation of the Adhesion between Overlays and Substrates in Concrete Floors: Literature Survey, Recent Non-Destructive and Semi-Destructive Testing Methods, and Research Gaps, Buildings, t. 9, nr 9, s. 203, 2019, doi: 10.3390/buildings9090203.
- [3] Wyroby i systemy do ochrony i napraw konstrukcji betonowych - Definicje, wymagania, sterowanie jakością i ocena zgodności - Część 2: Systemy ochrony powierzchniowej betonu, PN-EN 1504-2:2006, Warszawa, 2006.
- [4] K. Krzywiński i Ł. Sadowski, The Effect of Texturing of the Surface of Concrete Substrate on the Pull-Off Strength of Epoxy Resin Coating, Coatings, t. 9, nr 2, s. 143, 2019, doi: 10.3390/coatings9020143.
- [5] K. Krzywiński, Ł. Sadowski, i M. Łaszczak, The effect of the type of substrate and its surface treatment on the pull-off strength of gypsum plasters, The Journal of Adhesion, t. 96, nr 1-4, s. 370-383, 2020, doi: 10.1080/00218464.2019.1653762.
- [6] Ł. Sadowski, K. Krzywiński, i M. Michoń, The influence of texturing of the surface of concrete substrate on its adhesion to cement mortar overlay, The Journal of Adhesion, t. 96, nr 1-4, s. 130-143, 2020, doi: 10.1080/00218464.2019.1654383.
- [7] Ł. Sadowski, S. Czarnecki, i J. Hoła, Evaluation of the height 3D roughness parameters of concrete substrate and the adhesion to epoxy resin, International Journal of Adhesion and Adhesives, t. 67, s. 3-13, 2016, doi: 10.1016/j.ijadhadh.2015.12.019.
- [8] L. G. A. Barboza, S. C. Cunha, C. Monteiro, J. O. Fernandes, i L. Guilhermino, Bisphenol A and its analogs in muscle and liver of fish from the North East Atlantic Ocean in relation to microplastic contamination. Exposure and risk to human consumers, Journal of Hazardous Materials, t. 393, s. 122419, 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122419.
- [9] G. Kyrila et al., Bisphenol A removal and degradation pathways in microorganisms with probiotic properties, Journal of Hazardous Materials, t. 413, s. 125363, 2021, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.125363.
- [10] C. Xiao, L. Wang, Q. Zhou, i X. Huang, Hazards of bisphenol A (BPA) exposure: A systematic review of plant toxicology studies, Journal of Hazardous Materials, t. 384, s. 121488, 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121488.

- [11] Y. Jiang et al., Prenatal exposure to bisphenol A and its alternatives and child neurodevelopment at 2 years, *Journal of Hazardous Materials*, t. 388, s. 121774, 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121774.
- [12] X. Liang, R. Yang, N. Yin, i F. Faiola, Evaluation of the effects of low nanomolar bisphenol A-like compounds' levels on early human embryonic development and lipid metabolism with human embryonic stem cell in vitro differentiation models, *Journal of Hazardous Materials*, t. 407, s. 124387, 2021, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124387.
- [13] M. S. Rahman, W.-K. Pang, D.-Y. Ryu, Y.-J. Park, B.-Y. Ryu, i M.-G. Pang, Multigenerational impacts of gestational bisphenol A exposure on the sperm function and fertility of male mice, *Journal of Hazardous Materials*, t. 416, s. 125791, 2021, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.125791.
- [14] H. Suojalehto, J. Sastre, E. Merimaa, I. Lindström, i K. Suuronen, Occupational Asthma From Epoxy Compounds, *The Journal of Allergy and Clinical Immunology: In Practice*, t. 7, nr 1, s. 191-198, 2019, doi: 10.1016/j.jaip.2018.07.023.
- [15] K. Krzywiński i Ł. Sadowski, Improvement of the Thermal Shock Resistance of Epoxy Resin Coating Using Sedimented Recycled Fine Aggregate, w *Concrete-Polymer Composites in Circular Economy*, t. 61, L. Czarnecki, A. Garbacz, R. Wang, M. Frigione, i J. B. Aguiar, Red., w *Springer Proceedings in Materials*, vol. 61., Cham: Springer Nature Switzerland, 2025, s. 547-554. doi: 10.1007/978-3-031-72955-3_56.
- [16] Farby i lakiery - Oznaczanie gęstości - Część 1: Metoda piknometryczna, PN-EN ISO 2811-1:2023-03, Warszawa, 2023.
- [17] Farby i lakiery - Oznaczanie gęstości - Część 2: Metoda zanurzenia sondy, PN-EN ISO 2811-2:2011, Warszawa, 2011.
- [18] Farby i lakiery - Oznaczanie gęstości - Część 3: Metoda oscylacyjna, PN-EN ISO 2811-3:2024-05, Warszawa, 2024.
- [19] Farby i lakiery - Oznaczanie gęstości - Część 4: Metoda kubka ciśnieniowego, PN-EN ISO 2811-4:2011, Warszawa, 2011.
- [20] Przetwory naftowe - Ciecze przezroczyste i nieprzezroczyste - Oznaczanie lepkości kinematycznej i obliczanie lepkości dynamicznej, PN-EN ISO 3104:2024-01, Warszawa, 2024.
- [21] Farby i lakiery - Oznaczanie czasu wypływu za pomocą kubków wypływowych, PN-EN ISO 2431:2019-07, Warszawa, 2019.
- [22] Reologia - Część 2: Ogólne zasady reometrii rotacyjnej i oscylacyjnej, PN-EN ISO 3219-2:2021-10, Warszawa, 2021.

- [23] D. Barnat-Hunek, Swobodna energia powierzchniowa jako czynnik kształtujący skuteczność hydrofobizacji w ochronie konstrukcji budowlanych. w Monografie / Politechnika Lubelska. Lublin: Politechnika Lubelska, 2016.
- [24] Adhesives - Wettability - Determination by measurement of contact angle and surface free energy of solid surface, DIN EN 828:2013-04, 2013.
- [25] Standard Practice for Surface Wettability of Coatings, Substrates and Pigments by Advancing Contact Angle Measurement, ASTM D7334-08(2022).
- [26] W. Han, J. Shin, i J. Ho Shin, Low-cost, open-source contact angle analyzer using a mobile phone, commercial tripods and 3D printed parts, HardwareX, t. 12, s. e00327, 2022, doi: 10.1016/j.ohx.2022.e00327.
- [27] Tworzywa sztuczne - Metody oznaczania gęstości tworzyw sztucznych nieporowatych - Część 1: Metoda zanurzeniowa, metoda piknometru cieczowego i metoda miareczkowa, PN-EN ISO 1183-1:2019-05, Warszawa, 2019.
- [28] Tworzywa sztuczne - Oznaczanie właściwości przy ściskaniu, PN-EN ISO 604:2006, Warszawa, 2006.
- [29] Tworzywa sztuczne - Oznaczanie właściwości przy zginaniu, PN-EN ISO 178:2019-06, Warszawa, 2019.
- [30] Tworzywa sztuczne - Oznaczanie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu - Część 1: Zasady ogólne, PN-EN ISO 527-1:2020-01, Warszawa, 2020.
- [31] Tworzywa sztuczne i ebonit - Oznaczanie twardości metodą wciskania z zastosowaniem twardościomierza (twardość metodą Shore'a), PN-EN ISO 868:2005, Warszawa, 2005.
- [32] Tworzywa sztuczne - Oznaczanie twardości - Część 2: Twardość Rockwella, PN-EN ISO 2039-2:2002, Warszawa, 2002.
- [33] Farby i lakiery - Próba wciskania według Buchholza, PN-EN ISO 2815:2004, Warszawa, 2004.
- [34] Tworzywa sztuczne - Oznaczanie udarności metodą Charpy'ego - Część 2: Instrumentalne badanie udarności, PN-EN ISO 179-2:2020-12, Warszawa, 2020.
- [35] Tworzywa sztuczne - Oznaczanie udarności metodą Izoda, PN-EN ISO 180:2023-11, 2023.
- [36] Farby i lakiery - Badania nagłego odkształcenia (odporność na uderzenie) - Część 1: Badanie za pomocą spadającego ciężarka, wgłębnik o dużej powierzchni, PN-EN ISO 6272-1:2011, Warszawa, 2014.

- [37] Specyfikacje geometrii wyrobów (GPS) - Struktura geometryczna powierzchni: Przestrzenna - Część 2: Terminy, definicje i parametry struktury geometrycznej powierzchni, PN-EN ISO 25178-2:2022-06, Warszawa, 2022.
- [38] S. Czarnecki, Ocena zespolenia betonowej warstwy naprawczej z warstwą podkładową z wykorzystaniem metod nieniszczących i sztucznej inteligencji., Doktorat, Politechnika Wrocławska, Raporty Wydziału Budownictwa Lądowego i Wodnego Politechniki Wrocławskiej. Ser. PRE; nr 6, Wrocław, 2019.
- [39] Wyroby i systemy do ochrony i napraw konstrukcji betonowych - Metody badań - Pomiar przyczepności przez odrywanie, PN-EN 1542:2000, Warszawa, 2000.
- [40] D01 Committee, Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers, ASTM D4541-22. doi: 10.1520/D4541-22.
- [41] Eurostat, Waste statistics. European Commission, 2025. [Online]. Dostępne na: https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Waste_statistics (dostęp 12.2025)
- [42] V. S. Hertzberg, K. D. Rosenman, M. J. Reilly, i C. H. Rice, Effect of Occupational Silica Exposure on Pulmonary Function, *Chest*, t. 122, nr 2, s. 721-728, 2002, doi: 10.1378/chest.122.2.721.
- [43] A. E. Ağcan i İ. Kartal, A review of waste-derived fillers for enhancing the properties of epoxy resins, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, t. 138, s. 103944, 2025, doi: 10.1016/j.ijadhadh.2025.103944.
- [44] A. Chowaniec-Michalak, S. Czarnecki, Ł. Sadowski, i A. Królicka, Recycling of waste limestone powders for the cleaner production of epoxy coatings: Fundamental understanding of the mechanical and microstructural properties, *Journal of Cleaner Production*, t. 372, s. 133828, 2022, doi: 10.1016/j.jclepro.2022.133828.
- [45] H. Arumugam, M. Iqbal M, C.-H. Ahn, S. Rimdusit, i A. Muthukaruppan, Development of high performance granite fine fly dust particle reinforced epoxy composites: structure, thermal, mechanical, surface and high voltage breakdown strength properties, *Journal of Materials Research and Technology*, t. 24, s. 2795-2811, 2023, doi: 10.1016/j.jmrt.2023.03.199.
- [46] A. Vinod, M. R. Sanjay, S. Siengchin, i S. Fischer, Fully bio-based agro-waste soy stem fiber reinforced bio-epoxy composites for lightweight structural applications: Influence of surface modification techniques, *Construction and Building Materials*, t. 303, s. 124509, 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.124509.

- [47] A. Chowaniec, S. Czarnecki, i Ł. Sadowski, Decreasing the hazardous effect of waste quartz powder and the toxicity of epoxy resin by its synergistic application in industrial coatings, *Environ Sci Pollut Res*, t. 30, nr 10, s. 25367-25381, 2022, doi: 10.1007/s11356-022-19772-0.
- [48] A. Chowaniec, Ł. Sadowski, i A. Żak, The chemical and microstructural analysis of the adhesive properties of epoxy resin coatings modified using waste glass powder, *Applied Surface Science*, t. 504, s. 144373, 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.144373.
- [49] A. Chowaniec, Using Waste Limestone Powder as Filler in a Toxic Epoxy Resin Coating and Its Influence on Adhesive Properties, *Chemical Engineering Transactions*, t. 88, s. 1063-1068, 2021, doi: 10.3303/CET2188177.
- [50] P. Buaphuen, D. Khunna, i W. Vittayakorn, Utilization of Waste Glass Powder as a Filler in Epoxy Resin Based Composite, *Integrated Ferroelectrics*, t. 223, nr 1, s. 58-67, 2022, doi: 10.1080/10584587.2021.1964286.
- [51] Ł. Kampa, A. Chowaniec, A. Królicka, i Ł. Sadowski, Adhesive properties of an epoxy resin bonding agent modified with waste granite powder, *J Coat Technol Res*, t. 19, nr 5, s. 1303-1316, 2022, doi: 10.1007/s11998-022-00620-2.
- [52] A. Chowaniec, S. Czarnecki, i Ł. Sadowski, The effect of the amount and particle size of the waste quartz powder on the adhesive properties of epoxy resin coatings, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, t. 117, s. 103009, 2022, doi: 10.1016/j.ijadhadh.2021.103009.
- [53] R. Maluga, M. Sunil Kumar, P. Ranjan Pati, i S. Sathees Kumar, Physical, Mechanical and Wear Characterization of Epoxy Composites reinforced With Granite/Marble powder, *Materials Today: Proceedings*, s. S2214785323005631, 2023, doi: 10.1016/j.matpr.2023.02.045.
- [54] R. K. Diwedi, J. Bhaskar, P. Pandey, i S. Kumar, Characterization Of Non-Metallic Waste Material Reinforced Polymer Composites, *Materials Today: Proceedings*, t. 4, nr 4, s. 5361-5369, 2017, doi: 10.1016/j.matpr.2017.05.048.
- [55] P. Kumaran et al., Investigation on thermo-mechanical characteristics of treated/untreated *Portunus sanguinolentus* shell powder-based jute fabrics reinforced epoxy composites, *Journal of Industrial Textiles*, t. 50, nr 4, s. 427-459, 2020, doi: 10.1177/1528083719832851.
- [56] H. M. Mohankumararadhya, P. Wadappi, A. Chandrashekar, i Y. Naik, Studies on bio waste product particle reinforced polymer composites, zaprezentowano na *Proceedings*

of international conference on advances in materials research (ICAMR - 2019), Bangalore, India, 2020, s. 030047. doi: 10.1063/5.0022746.

[57] C. Quberk Jeeva Singh, G. Rajamurugan, i P. Krishnasamy, Impact of E-waste on the mechanical and machining characteristics of epoxy-based hemp fibre composite, *Materials Today: Proceedings*, t. 46, s. 7143-7152, 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2020.11.285.

[58] W. Yang, W. Chang, J. Zhang, G. H. Yeoh, C. Boyer, i C. H. Wang, Effects of waste coffee grounds on the mechanical properties, flame retardancy and toxic gas production of epoxy composites, *Materials & Design*, t. 224, s. 111347, 2022, doi: 10.1016/j.matdes.2022.111347.

[59] V. S. Aigbodion, Insights in the enhancement of electrical conductivity and dielectric constant of epoxy-carbon nanotubes decorated with CaCO₃-derived from waste eggshell hybrid composites, *Journal of the Indian Chemical Society*, t. 99, nr 10, s. 100736, 2022, doi: 10.1016/j.jics.2022.100736.

[60] J. Immanuel Durai Raj, K. Arun Vasantha Geethan, A. John Rajan, i S. Vijay Ananth, Characterization of epoxy resin based banana fiber reinforced composite with waste CD powder filler, *Materials Today: Proceedings*, t. 90, s. 19-23, 2023, doi: 10.1016/j.matpr.2023.04.152.

[61] M. Temiz, S. Kocaman, i G. Ahmetli, Evaluation of EPDM waste in environmentally friendly epoxy hybrid composites, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, t. 126, s. 224-238, 2023, doi: 10.1016/j.jiec.2023.06.012.

[62] V. Fiore, G. Di Bella, T. Scalici, i A. Valenza, Effect of plasma treatment on mechanical and thermal properties of marble powder/epoxy composites, *Polymer Composites*, t. 39, nr 2, s. 309-317, 2018, doi: 10.1002/pc.23937.

[63] B. M. Fahad i A. A. Naser, Enhance Some Insulation Properties of Epoxy by Using Waste Materials, *NJES*, t. 21, nr 2, s. 259-265, 2018, doi: 10.29194/NJES21020259.

[64] K. Krzywiński, Ł. Sadowski, K. Fedoruk, i A. Sieradzki, Fundamental understanding of the thermal properties of amorphous epoxy resin coatings filled with quartz-feldspar powder sourced from quarry waste, *Applied Surface Science*, t. 614, s. 156133, 2023, doi: 10.1016/j.apsusc.2022.156133.

[65] C. Thomas, P. H. R. Borges, T. H. Panzera, A. Cimentada, i I. Lombillo, Epoxy composites containing CFRP powder wastes, *Composites Part B: Engineering*, t. 59, s. 260-268, 2014, doi: 10.1016/j.compositesb.2013.12.013.

[66] N. C. Acikbas i G. Acikbas, Epoxy Matrix Composites Containing Urea Formaldehyde Waste Particulate Filler, *Waste Biomass Valor*, t. 8, nr 3, s. 669-678, 2017, doi: 10.1007/s12649-016-9651-9.

- [67] B. Shivamurthy, D. Doreswamy, H. C. Shiva Prasad, i J. Nishanth, Physical and Tribo-Mechanical Properties of Waste Rubber Tyre/Epoxy Composites, SSRN Journal, 2018, doi: 10.2139/ssrn.3465724.
- [68] F. Hani, A. Firouzi, M. R. Islam, i M. G. Sumdani, Mechanical and thermal properties of FISHBONE-BASED epoxy composites: The effects of thermal treatment, Polymer Composites, t. 42, nr 3, s. 1224-1234, 2021, doi: 10.1002/pc.25895.
- [69] L. Ranakoti et al., Effect of surface treatment and fiber loading on the physical, mechanical, sliding wear, and morphological characteristics of tasar silk fiber waste-epoxy composites for multifaceted biomedical and engineering applications: fabrication and characterizations, Journal of Materials Research and Technology, t. 19, s. 2863-2876, 2022, doi: 10.1016/j.jmrt.2022.06.024.
- [70] C. Soni, P. Kumar Patnaik, S. Kumar Mishra, S. Shekhar Panda, i K. Charan Rath, Sisal fiber and groundnut shell particulate reinforced hybrid epoxy composites: A study on mechanical and tribological properties, Materials Today: Proceedings, s. S2214785323051106, 2023, doi: 10.1016/j.matpr.2023.11.041.
- [71] M. Özen, G. DemiRcan, A. Açıkgöz, H. Alptekin, i M. Kisa, A Sustainable Bio-Filler for Epoxy Composites: Use of Pistachio Shell Powder, Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, t. 7, nr 1, s. 150-165, 2024, doi: 10.47495/okufbed.1289068.
- [72] M. T. Rödelheimer i J. R. M. d'Almeida, Analysis of the use of an industrial waste as reinforcement in epoxy composites, Macromol. Symp., t. 169, nr 1, s. 229-235, 2001, doi: 10.1002/1521-3900(200105)169:1%3C229::AID-MASY229%3E3.0.CO;2-I.
- [73] H. Kadhim, B. Fahad, A. Hameed, i C. Chemistry, Study The Mechanical Properties of Epoxy Matrix Composite Materials Using Glass Waste Particles, Egypt. J. Chem., 2022, doi: 10.21608/ejchem.2022.132301.5836.
- [74] R. Jayaraman, T. Karthikeyan, i S. Arunkumar, Assessment of compressive and wear performance of waste marble powder and short banana fiber reinforced epoxy composites, Materials Today: Proceedings, s. S2214785323045042, 2023, doi: 10.1016/j.matpr.2023.08.233.
- [75] P. Mayana, A. V. Raviprakash, S. Mohamed Ali, i R. Mohammed, Effect of industrial wastes as epoxy modifiers on mechanical characteristics of E-glass fiber reinforced hybrid composites, Materials Today: Proceedings, t. 65, s. 416-422, 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2022.07.200.
- [76] R. Karthikeyan, R. Girimurugan, G. Sahoo, P. Maheskumar, i A. Ramesh, Experimental investigations on tensile and flexural properties of epoxy resin matrix waste marble dust and

tamarind shell particles reinforced bio-composites, *Materials Today: Proceedings*, t. 68, s. 2215-2219, 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2022.08.435.

[77] S. Priyadarshini, S. Soren, i G. Durga, Effect of waste marble dust powder as a filler material on mechanical properties and water uptake capacity of Epoxy/glass fiber composites, *Materials Today: Proceedings*, s. S2214785323006144, 2023, doi: 10.1016/j.matpr.2023.02.096.

[78] S. Arunkumar, A. Gladson Varghese, i R. Jayaraman, Evaluation of flexural and hardness properties of waste marble powder filled short banana fiber reinforced epoxy composites, *Materials Today: Proceedings*, s. S2214785323045066, 2023, doi: 10.1016/j.matpr.2023.08.235.

[79] O. Io, Development of Bone Particulate Reinforced Epoxy Composite For Biomedical Application, *JABB*, t. 1, nr 1, 2016, doi: 10.15406/jabb.2016.01.00006.

[80] T. M. Somashekhar, P. Naik, V. Nayak, Mallikappa, i S. Rahul, Study of Mechanical Properties of Coconut Shell Powder and Tamarind Shell Powder Reinforced with Epoxy Composites, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, t. 376, s. 012105, 2018, doi: 10.1088/1757-899X/376/1/012105.

[81] H. Sharma, I. Singh, i J. P. Misra, Mechanical and thermal behaviour of food waste (Citrus limetta peel) fillers-based novel epoxy composites, *Polymers and Polymer Composites*, t. 27, nr 9, s. 527-535, 2019, doi: 10.1177/0967391119851012.

[82] L. Prabhu, V. Krishnaraj, S. Gokulkumar, S. Sathish, i M. Ramesh, Mechanical, Chemical and Acoustical Behavior of Sisal - Tea Waste - Glass Fiber Reinforced Epoxy Based Hybrid Polymer Composites, *Materials Today: Proceedings*, t. 16, s. 653-660, 2019, doi: 10.1016/j.matpr.2019.05.142.

[83] R. Venkatakrishnan, R. Pabhakaran, i N. NarmadaDevi, The effect of e-waste particle on mechanical behavior of particulate reinforced epoxy matrix composite, *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.*, t. 573, nr 1, s. 012013, 2020, doi: 10.1088/1755-1315/573/1/012013.

[84] S. Yogeshwaran, L. Natrayan, G. Udhayakumar, G. Godwin, i L. Yuvaraj, Effect of waste tyre particles reinforcement on mechanical properties of jute and abaca fiber- epoxy hybrid composites with pre-treatment, *Materials Today: Proceedings*, t. 37, s. 1377-1380, 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2020.06.584.

[85] M. Gargol, T. Klepka, Ł. Kłapiszewski, i B. Podkościelna, Synthesis and Thermo-Mechanical Study of Epoxy Resin-Based Composites with Waste Fibers of Hemp as an Eco-Friendly Filler, *Polymers*, t. 13, nr 4, s. 503, 2021, doi: 10.3390/polym13040503.

- [86] M. Mathenulla Shariff, G. R. Arpitha, N. Jain, U. Shankar, A. Verma, i N. D. Shivakumar, A comparative study on the effect of reinforcing boron nitride/alumina in epoxy-based hybrid composite with *Millettia pinnata* leaf powder and glass sheets: Experimental fabrication, mechanical and micro-structural characterization, *Hybrid Advances*, t. 4, s. 100095, 2023, doi: 10.1016/j.hybadv.2023.100095.
- [87] K. Senthilkumar, M. Chandrasekar, O. Y. Alothman, H. Fouad, M. Jawaid, i M. A. Azeem, Flexural, impact and dynamic mechanical analysis of hybrid composites: Olive tree leaves powder/ pineapple leaf fibre/epoxy matrix, *Journal of Materials Research and Technology*, t. 21, s. 4241-4252, 2022, doi: 10.1016/j.jmrt.2022.11.036.
- [88] R. V. Saikumar Reddy, L. R. Jeeru, P. Venkateshwar Reddy, i K. Swamy, Mechanical Properties Evaluation of Pomegranate Peel Powder Filled Jute Fiber Reinforced Epoxy Composites, *Materials Today: Proceedings*, t. 62, s. 6923-6926, 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2021.12.043.
- [89] S. T. K. Rajan et al., Investigation of mechanical and thermo-mechanical characteristics of silane-treated cellulose nanofibers from agricultural waste reinforced epoxy adhesive composites, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, t. 126, s. 103492, 2023, doi: 10.1016/j.ijadhadh.2023.103492.
- [90] K. Dattatreya, S. Sathees Kumar, V. V. S. H. Prasad, i P. Ranjan Pati, Mechanical properties of waste natural fibers/fillers reinforced epoxy hybrid composites for automotive applications, *Materials Today: Proceedings*, s. S2214785323005138, 2023, doi: 10.1016/j.matpr.2023.02.001.
- [91] T. Hassan et al., Acoustic, Mechanical and Thermal Properties of Green Composites Reinforced with Natural Fibers Waste, *Polymers*, t. 12, nr 3, s. 654, 2020, doi: 10.3390/polym12030654.
- [92] G. Ahmetli, S. Kocaman, I. Ozaytekin, i P. Bozkurt, Epoxy composites based on inexpensive char filler obtained from plastic waste and natural resources, *Polymer Composites*, t. 34, nr 4, s. 500-509, 2013, doi: 10.1002/pc.22452.
- [93] M. N. Prabhakar, A. U. R. Shah, K. C. Rao, i J.-I. Song, Mechanical and thermal properties of epoxy composites reinforced with waste peanut shell powder as a bio-filler, *Fibers Polym*, t. 16, nr 5, s. 1119-1124, 2015, doi: 10.1007/s12221-015-1119-1.
- [94] İ. Kartal i Z. Özcan, Investigation of effect of chestnut sawdust on mechanical properties of epoxy matrix composites, *JIENS*, t. 2, nr 2, s. 1-9, 2023, doi: 10.29228/JIENS.69363.

- [95] C. Subhash, M. R. Krishna, M. S. Raj, B. H. Sai, i S. R. Rao, Development of granite powder reinforced epoxy composites, *Materials Today: Proceedings*, t. 5, nr 5, s. 13010-13014, 2018, doi: 10.1016/j.matpr.2018.02.286.
- [96] J. Sathees Babu, T. Krishnamoorthi, N. Vijayasharathi, S. Vignesh, A. Yasminebegum, M. Anusha, Wear performance and surface roughness measurement of epoxy based bio composites reinforced with date seed powder and coconut shell powder, *Materials Today: Proceedings*, s. S2214785323045078, 2023, doi: 10.1016/j.matpr.2023.08.236.
- [97] M. Atif, A. U. R. Kashif, Z. Khaliq, A. Mahmood, M. A. Hussain, i R. Bongiovanni, Electrochemical evaluation of textile industry waste derived carbon particles for UV-cured epoxy composites, *Diamond and Related Materials*, t. 105, s. 107804, 2020, doi: 10.1016/j.diamond.2020.107804.
- [98] T. Kanta Mahapatra, S. Satapathy, i S. Kumar Panda, Thermal and acoustic properties evaluation of waste tire and textile reinforced epoxy composites, *Materials Today: Proceedings*, t. 62, s. 5982-5986, 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2022.04.962.
- [99] Rozporządzenie Ministra Infrastruktury i Budownictwa z dnia 17 listopada 2016 r. w sprawie sposobu deklarowania właściwości użytkowych wyrobów budowlanych oraz sposobu znakowania ich znakiem budowlanym. Dz.U. 2016 poz. 1966.
- [100] Farby i lakiery - Oznaczanie lepkości za pomocą lepkościomierzy rotacyjnych - Część 1: Pomiar lepkości bezwzględnej z wykorzystaniem geometrii pomiarowej typu stożek-płytkę przy dużych prędkościach ścinania, PN-EN ISO 2884-1:2025-03, Warszawa, 2025.
- [101] J. Gocławski i W. Urbaniak-Domagała, The Measurement of Wetting Angle by Applying an ADSA Model of Sessile Drop on Selected Textile Surfaces, *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, t. 16, nr 2 (67), s. 84-88, 2008.
- [102] M. Simonovsky, Ellipse Detection Using 1D Hough Transform. MATLAB Central File Exchange.
- [103] H. Abdolpour i B. Sawicki, Analyzing fracture mechanism of high performance concrete using concrete damage plasticity model, *Arch. Civ. Mech. Eng.*, t. 25, nr 5-6, s. 241, 2025, doi: 10.1007/s43452-025-01287-3.
- [104] Badania betonu - Część 3: Wytrzymałość na ściskanie próbek do badań, PN-EN 12390-3:2019-07, Warszawa, 2020.
- [105] Z. Żelazny, Ł. Sadowski, M. Kupczyk, S. Czarnecki, J. Hoła, i P. Wrzecioniarz, Platforma jezdna urządzenia do badania morfologii płaskich powierzchni zwłaszcza betonowych, wzór użytkowy o numerze W126268

- [106] S. Czarnecki, Ł. Sadowski, i J. Hoła, Evaluation of interlayer bonding in layered composites based on non-destructive measurements and machine learning: Comparative analysis of selected learning algorithms, *Automation in Construction*, t. 132, s. 103977, 2021, doi: 10.1016/j.autcon.2021.103977.
- [107] S. Shapiro i M. Wilk, An analysis of variance test for normality, *Biometrika*, nr 52, s. 591-611, 1965.
- [108] A. Kolmogorov, Sulla determinazione empirica di una legge di distribuzione, *G. Ist. Ital. Attuari*, nr 4, s. 83-91, 1933.
- [109] N. Smirnov, Table for estimating the goodness of fit of empirical distributions, *Annals of Mathematical Statistics*, t. 19, s. 279-281, 1948.
- [110] H. Lilliefors, On the Kolmogorov-Smirnov test for the exponential distribution with mean unknown, *Journal of the American Statistical Association*, nr 64, s. 387-389, 1969.
- [111] C. Spearman, The proof and measurement of association between two things, *American Journal of Psychology*, nr 15, s. 72-101, 1904.
- [112] Y. M. Lim i V. C. Li, Durable repair of aged infrastructures using trapping mechanism of Engineered Cementitious Composites, *Cement and Concrete Composites*, nr 19, s. 373-385, 1997.
- [113] P. K. Trivedi i D. M. Zimmer, Copula Modeling: An Introduction for Practitioners, *Foundations and Trends in Econometrics*, nr 1-1.
- [114] A. Stanisław, Przystępny kurs statystyki z zastosowaniem Statistica PL na przykładach z medycyny, Tom 2. Modele liniowe i nieliniowe. Kraków: StatSoft Polska, 2007.
- [115] J. Stabik, A. Dybowska, M. Chomiak, i Ł. Suchoń, Viscosity measurements of epoxy resin filled with ferrite powders, *Archives of Materials Science and Engineering*, t. 38, nr 1, s. 34-40, 2009.
- [116] J. M. Parente, R. Simões, i P. N. B. Reis, Effect of graphene nanoparticles on suspension viscosity and mechanical properties of epoxy-based nanocomposites, *Procedia Structural Integrity*, t. 37, s. 820-825, 2022, doi: 10.1016/j.prostr.2022.02.014.
- [117] W. Wang, W. Zhao, J. Zhang, i J. Zhou, Epoxy-based grouting materials with super-low viscosities and improved toughness, *Construction and Building Materials*, t. 267, s. 121104, 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.121104.
- [118] M. Glinicki, Beton ze zbrojeniem strukturalnym, XXV Ogólnopolskie Warsztaty Pracy Projektanta Konstrukcji.
- [119] W. Suchecki, Metody opracowania wyników pomiarowych, Wydawnictwo Politechniki Warszawskiej, Płock, 1999.

- [120] M. Mukaka, Statistics Corner: A guide to appropriate use of Correlation coefficient in medical research, *Malawi Medical Journal*, nr 24(3), s. 69-71, 2012.
- [121] M. G. Kendall, A New Measure of Rank Correlation, *Biometrika*, nr 30, s. 81-89, 1938.
- [122] A. Chajec, Granite Powder vs. Fly Ash for the Sustainable Production of Air-Cured Cementitious Mortars, *Materials*, t. 14, nr 5, s. 1208, 2021, doi: 10.3390/ma14051208.
- [123] A. Chowaniec, Ł. Sadowski, i S. Czarnecki, Know-how: Kompozyt epoksydowo-granitowy oraz jego zastosowanie, *Politechnika Wrocławska* ID 6/PK/2021 z 24.08.2021
- [124] A. Chowaniec-Michalak, S. Czarnecki, i Ł. Sadowski, Waste granite powders as fillers in epoxy coatings: A case study in a car repair workshop, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*, t. 238, nr 7, s. 2583-2591, 2024, doi: 10.1177/09544062221126639.

Streszczenie

Rozprawa doktorska dotyczy modyfikacji posadzek epoksydowych dodatkami mineralnymi pochodzącymi z wydobycia i przeróbki skał granitowych oraz oceny ich wpływu na właściwości żywic epoksydowych stosowanych w posadzkach. Tematyka pracy wpisuje się w aktualne kierunki badań związane z ograniczaniem zużycia żywic epoksydowych oraz wykorzystaniem drobnoziarnistych odpadów mineralnych w budownictwie. Celem naukowym rozprawy była kompleksowa, eksperymentalna ocena wpływu dodatków granitowych na właściwości płynnych i utwardzonych żywic epoksydowych, natomiast celem aplikacyjnym było opracowanie kompozycji materiałowych umożliwiających częściowe zastąpienie żywicy dodatkami mineralnymi przy zachowaniu właściwości wymaganych dla posadzek epoksydowych oraz weryfikacja możliwości ich zastosowania w praktyce budowlanej. Zakres badań obejmował oznaczenie właściwości płynnych żywic epoksydowych, w tym gęstości, lepkości kinematycznej i dynamicznej oraz kąta zwilżania, a także badania utwardzonych żywic i posadzek epoksydowych w zakresie gęstości, wytrzymałości na ściskanie, zginanie i rozciąganie, twardości, odporności na uderzenie oraz wytrzymałości na odrywanie. Uzupełnieniem badań była numeryczna analiza jednoosiowego rozciągania oraz ocena wpływu przygotowania powierzchni podkładu betonowego i jego morfologii na wytrzymałość na odrywanie posadzki epoksydowej. Wyniki badań wykazały, że drobnoziarniste dodatki mineralne w istotny sposób modyfikują właściwości fizyczne, reologiczne i mechaniczne żywic epoksydowych, przy czym charakter obserwowanych zmian zależy od rodzaju dodatku oraz jego zawartości. Wykazano możliwość ograniczenia zużycia żywicy epoksydowej bez utraty właściwości użytkowych posadzki, a obserwowany spadek wybranych parametrów wytrzymałościowych nie stanowił istotnego ograniczenia w warunkach eksploatacyjnych. Przeprowadzona analiza ekonomiczna i toksykologiczna oraz realizacja wdrożeń w warunkach rzeczywistych potwierdziły praktyczny potencjał opracowanych kompozycji oraz zasadność wykorzystania odpadowych dodatków granitowych w posadzkach epoksydowych.

Summary

This doctoral dissertation addresses the modification of epoxy floors with mineral additives derived from the extraction and processing of granitic rocks, as well as the assessment of their influence on the properties of epoxy resins used in flooring applications. The subject of the study aligns with current research trends focused on reducing the consumption of epoxy resins and on the utilization of fine-grained mineral waste in construction. The scientific objective of the dissertation was a comprehensive experimental evaluation of the effect of granite additives on the properties of liquid and cured epoxy resins, while the application-oriented objective was the development of material compositions enabling partial replacement of the resin with mineral additives while maintaining the properties required for epoxy floors, along with verification of their applicability in construction practice. The scope of the research included the determination of the properties of liquid epoxy resins, including density, kinematic and dynamic viscosity, and contact angle, as well as investigations of cured epoxy resins and epoxy floors with respect to density, compressive, flexural and tensile strength, hardness, impact resistance, and pull-off strength. The experimental programme was complemented by numerical analysis of uniaxial tensile behaviour and by an assessment of the influence of concrete substrate surface preparation and morphology on the pull-off strength of epoxy floors. The results demonstrated that fine-grained mineral additives significantly modify the physical, rheological and mechanical properties of epoxy resins, with the nature of the observed changes depending on the type and content of the additive. It was shown that the consumption of epoxy resin can be reduced without loss of the functional performance of the epoxy floor, and that the observed decrease in selected strength parameters does not constitute a significant limitation under service conditions. The conducted economic and toxicological analyses, together with the implementation of the developed solutions under real operating conditions, confirmed the practical potential of the proposed material compositions and the validity of using waste granite additives in epoxy floors.