



Stanisław Bogdan Fic

Valeriy Nikolayevich Vyrovoy

Vitaliy Stepanovich Dorofeev

Procesy samoorganizacji struktury kompozytowych materiałów budowlanych

MONOGRAFIE

Procesy samoorganizacji struktury
kompozytowych materiałów
budowlanych

Monografie – Politechnika Lubelska



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

Stanisław Bogdan Fic
Valeriy Nikolayevich Vyrovoy
Vitaliy Stepanovich Dorofeev

Procesy samoorganizacji struktury kompozytowych materiałów budowlanych



Politechnika Lubelska
Lublin 2013

Recenzent:

prof. dr hab. inż. Sergii Koval,
Odeska Akademia Budownictwa i Architektury,
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie

Redaktor naukowy:

dr inż. Piotr Smarzewski

Publikacja wydana za zgodą Rektora Politechniki Lubelskiej

© Copyright by Politechnika Lubelska 2013

ISBN: 978-83-7947-008-2

Wydawca: Politechnika Lubelska

ul. Nadbystrzycka 38D, 20-618 Lublin

Realizacja: Biblioteka Politechniki Lubelskiej

Ośrodek ds. Wydawnictw i Biblioteki Cyfrowej

ul. Nadbystrzycka 36A, 20-618 Lublin

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

www.biblioteka.pollub.pl

Druk: TOP Agencja Reklamowa Agnieszka Łuczak

www.agencjatorp.pl

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

Nakład: 100 egz.

Spis treści

Wstęp	7
1. Kompozytowe materiały budowlane i konstrukcje jako systemy złożone	9
2. Wielopoziomowa organizacja struktury kompozytowych materiałów budowlanych.....	13
2.1. Kompleksowe podejście przy analizie struktury i właściwości kompozytowych materiałów budowlanych i konstrukcji.....	18
2.1.1. Podstawy podejścia kompleksowego	18
2.1.2. Podstawowe wiadomości o systemach	22
1.2. Kompozytowe materiały i konstrukcje budowlane jako złożone systemy otwarte	25
3. Termodynamiczna analiza mikrostruktury betonu	31
3.1. Procesy fizyko-mechaniczne struktury betonu	37
3.2. Fizyko-chemiczne aspekty kształtowania mikrostruktury betonu z wypełniaczami	62
4. Proces powstawania i rozwoju rys technologicznych podczas wiązania kompozytowych materiałów budowlanych	83
4.1. Mechanizm zarodkowania rys w mikrostrukturze KMB.....	83
4.2. Warunki wzrostu rys „zarodkowych” w procesie organizacji mikrostruktury KMB	89
4.3. Mechanizm rozwoju rys w mikrostrukturze KMB	92
4.3.1. Mikrostrukturalny mechanizm rozwoju rys w środowisku heterogenicznym przy wpływie skurczowych odkształceń objętościowych.....	92
4.3.2. Makrostrukturalne cechy rozwoju rys w materiale pod działaniem odkształceń objętościowych.....	95
4.4. Mechanizm rozwoju rys technologicznych w rysy eksploatacyjne.....	98
4.4.1. Mechanizm rozwoju rys przy małowykłowych naprężeniach zmęczeniowych	98
4.4.2. Wpływ uszkodzeń technologicznych na wytrzymałość zmęczeniową mikrostruktury	106

5. Analiza przyczyn i mechanizmów powstawania wewnętrznych powierzchni	
rozdziału w betonie	113
5.1. Analiza struktury betonu, jako materiału heterogenicznego.....	113
5.2. Analiza mechanizmów tworzenia wewnętrznych powierzchni rozdziału w mikrostrukturze betonu	118
5.3. Mechanizmy ukształtowania wewnętrznej powierzchni rozdziału przy wzajemnym oddziaływaniu matrycy i wypełniaczy kruszywowych.....	125
5.4. Charakter kształtowania się powierzchni rozdziału WPR i rys technologicznych w betonach jako polistrukturnych materiałach ..	134
Słowniczek określeń użytych w opracowaniu.....	139
Literatura	141

Wstęp

Beton jest heterogenicznym, kompozytowym materiałem o złożonej polistrukturnej organizacji. Wielopoziomowy charakter struktury, z jakościowo wyróżniającymi się mechanizmami jej organizacji, stawia zadania rozpatrzenia wzajemnego wpływu różnych parametrów i poszukiwania przykładów i sposobów pozwalających opisać te zależności i oddziaływania. Organizację struktury opisano poprzez wzajemne oddziaływania komponentów i uzależniono od intensywności i czasu wewnętrznych oddziaływań. W taki sposób w procesach technologicznych wzajemnych współdziałań mogą one transferować w struktury o pożądanym kierunku, co ostatecznie ma na celu zabezpieczenie właściwości gotowego materiału, konstrukcji lub jego wyrobu.

Technologiczne wymagania warunkują wytworzenie materiałów lub konstrukcji gwarantujących ich jakość bezpieczną eksploatację w okresie użytkowania. Niewystarczające jest zapewnienie potrzebnych właściwości materiałów w całym cyklu „składniki – technologia – właściwości” bez uwzględnienia warunków eksploatacji, gdyż jest to mało efektywne i nieekonomiczne. Przy wyborze składników materiału, które wytworzą optymalną strukturę należy również rozpatrzyć jej specyfikację adaptacji i pracę w późniejszej konstrukcji lub wyrobie. Równocześnie racjonalny kształt i właściwości struktury są pożądane w przewidzianym okresie czasu eksploatacji konstrukcji lub elementów w obiekcie.

W opracowaniu przedstawiono mechanizmy i przyczyny powstawania defektów w betonie. Rysy technologiczne (RT) i wewnętrzne powierzchnie rozdziału (WPR) powstające na różnych poziomach strukturalnych w niejednorodnym heterogenicznym materiale. Ponadto opisano uwarunkowania, przy których rysy technologiczne propagują się w rysy eksploatacyjne. Powstanie rys „zarodkowych” w strukturze materiału analizowano w zależności od ilości domieszki, doboru wypełniaczy na różnych poziomach strukturalnej niejednorodności „zaczyn – drobne kruszywo”, „matryca – grube ziarna kruszywa”. W celu określenia wpływu wewnętrznych odkształceń objętościowych opisano mechanizm powstawania klastrów i ich wzajemne oddziaływanie na odporność na zarysowanie.

W rozdziale pierwszym przedstawiono krótki rys historyczny wprowadzający do problematyki badania materiałów. Kompozytowe materiały budowlane jako złożone systemy otwarte opisano w rozdziale drugim. Termodynamiczne procesy

powodujące tworzenie mikrostruktury betonu przedstawiono w rozdziale trzecim. Rozdział czwarty jest analizą przyczyn powstawania rys technologicznych w betonie. W rozdziale piątym przedstawiono proces kształtowania powierzchni rozdziału na różnych poziomach struktury betonu. W zakończeniu opracowania podano słowniczek terminów i definicji użytych w książce.

Niniejsze opracowanie powstało w ramach wspólnych badań i współpracy autorów prowadzonych od kilkunastu lat przez prof. PL Stanisława Fica z Politechniki Lubelskiej, prof. Valerego Vyrovoja i prof. Vitalija Dorofieeva z Narodowej Akademii Budownictwa i Architektury w Odessie.

Przedłożone opracowanie może być pomocne specjalistom z zakresu technologii betonu w doborze składników, prognozowaniu wytrzymałości i trwałości, w różnych warunkach eksploatacji elementów, konstrukcji i obiektów wykonanych z użyciem betonów.

Autorzy

1. Kompozytowe materiały budowlane i konstrukcje jako systemy złożone

Jednym z podstawowych zadań stawianych projektantom i inżynierom jest przyjęcie i zapewnienie konstrukcjom inżynierskim i ich elementom najmniejszego zużycia materiałów. Cel ten, jak wskazuje zebrane doświadczenie można osiągnąć na różne sposoby. Podejście empiryczne zakłada doświadczalne sprawdzenie konstrukcji lub ich modeli i przyjęcie szerokiego zestawu wariantów rozwiązań. Wiąże się to z poniesieniem znacznych nakładów finansowych i czasowych. Sposób ten, jednak nie gwarantuje optymalnego rozwiązania. Badania teoretyczne wielu pokoleń uczonych i inżynierów zbudowały podstawy projektowania konstrukcji i ich elementów zapewniając bezpieczną nośność, wytrzymałość i odkształcalność materiałów. Przyjęte metody obliczeniowe dają możliwość wyznaczania stanu granicznego elementów konstrukcyjnych, przy których wystąpi jego zniszczenie lub odkształcenia przekroczą wartość dopuszczalną. Pozwala to otrzymać wartości liczbowe wytrzymałości i odkształceń różnych materiałów przy zmieniających się oddziaływaniach zewnętrznych (obliczeniowe charakterystyki nośności i odkształceń). Otrzymanie wartości wykorzystuje się do wyznaczenia obciążeń lub innego zewnętrznego oddziaływania odpowiadającego stanowi granicznemu (maksymalne obciążenie lub maksymalne oddziaływanie).

Wychodząc od maksymalnego obciążenia (oddziaływania) ustala się taką wartość, która nie może być przekroczona przy eksploatacji (np. stan graniczny).

Do oceny wytrzymałości elementów konstrukcji wiodące znaczenie ma ustalenie związku pomiędzy siłami oddziaływującymi na te elementy a zmianą właściwości materiałów, z których te elementy są wykonane. Właściwości materiału należy traktować jako zbiór cech fizycznych, które opisują jego różnice i podobieństwo w stosunku do innych materiałów.

Jednym z pierwszych uczonych, który powiązał właściwości z samym przedmiotem był Arystoteles (384-322 p.n.e.). Z kolei Leonardo da Vinci (1452-1519 r.) w celu uzyskania wartości wytrzymałości na rozciąganie metalowego pręta oraz określenia ugięcia belki opracował specjalne metody testów. Zaproponował on zamianę oceny intuicyjnej na porównawczą do określenia przydatności danego materiału w konstrukcji.

Możliwości teoretycznego podejścia do procesu odkształcenia ciała stałego związane jest z koniecznością przyjęcia pewnego modelu. Podstawą sformułowania paradygmatu panującego w następnym stuleciu były prace Galileo Galilei (Galileusza 1564-1642 r.). Zajmował się on wytrzymałością materiałów i wykazał między innymi zależność między siłą powodującą zniszczenie pręta rozciąganego lub zginanego a jego wymiarami. Na próbkach wzorcowych, wyznaczył i ocenił ich wartości dopuszczalne.

Robert Hooke (1635-1702 r.) sformułował zależność między siłą rozciągającą pręt a jego wydłużeniem (prawo Hooke'a) w 1678 roku. Angielski matematyk, mechanik, astronom i fizyk Isaak Newton (1643-1727 r.) oraz Georg Bilfinger (1693-1750 r.) jako jedni z pierwszych rozpatrzyli nieliniowe zależności pomiędzy obciążeniami i odkształceniami w różnych środowiskach. Przyczyny powstania właściwości sprężystych podał Michaił Łomonosow (1711-1765 r.) w traktacie „Próba teorii sprężystej siły powietrza”. Pojęcia o dyskretnej (molekularnej) budowie ciał jako pierwszy w swoich pracach przedstawił francuski uczoney i inżynier Louis Marie Henri Navier (1785-1836 r.). Uważał on, że sprężyste właściwości występują w wyniku zmian wzajemnego położenia i zmiany siły oddziaływania molekuł. W swoich pracach wydanych w latach 1855-1856 francuski uczoney Barre de Saint – Venant (1797-1886 r.) zaznaczył „... zazwyczaj nie ma potrzeby rozpatrywać rzeczywistych lub indywidualnych przemieszczeń, które choć nieznacznie różnią się od ruchów sąsiednich molekuł zwykle zmieniają się od jednej molekuły do kolejnej wg dość złożonego prawa, na skutek dużej różnorodności ich umiejscowienia i wzajemnego oddziaływania. Wystarczy rozpatrywać przemieszczenia uśrednione, które są niczym innym jak ruchem środków ciężkości grup pewnej liczby molekuł. Każdy punkt przestrzeni wypełnionej ciałem stałym można rozpatrywać jako środek ciężkości takiej grupy umieszczonej w dość małym elemencie przestrzeni...”, następnie „... średnie przemieszczenia zmieniają się od jednego punktu ciała stałego do kolejnego punktu nieprzerwanie, dla małych odległości proporcjonalnie do tych odległości...”. Oprócz tego Saint – Venant sformułował podstawy teorii plastyczności i określił w 1855 roku zasadę Saint – Venanta, wg której zewnętrzny system sił przyłożonych do jakiegokolwiek części ciała stałego wywołuje w nim naprężenia szybko malejące wraz z oddalaniem się od tej części przyłożonego obciążenia i może być zamieniony na równoważny układ sił.

W 1822 roku Lui Comi (1789-1857 r.) wprowadził pojęcie naprężenia w punkcie. Stosunek między naprężeniami i odkształceniami uzyskał wychodząc z założenia, że główne kierunki naprężenia w punkcie są zgodne z głównymi osiami odkształcenia.

Thomas Young (1773-1829 r.) wykorzystując prawo Hooke'a przedstawił związek fizyczny w prostej postaci wyrażającej proporcjonalność pomiędzy naprężeniem a odkształceniem, co pozwoliło mu na otrzymanie współczynnika proporcjonalności charakteryzującego materiał, zwany modułem Younga. W przy-

blizeniu w tym samym czasie Simeon Denis Poisson (1781-1840 r.) zaproponował ocenę sprężystych właściwości materiałów na podstawie stosunku odkształceń poprzecznych do odkształceń podłużnych, nazywanych liczbą (współczynnikiem) Poissona [27].

Bardzo szybki rozwój przemysłu w XIX w. i związana z tym realizacja wielu obiektów budowlanych (budynki wysokościowe, mosty, linie kolejowe, itp.) spowodowały rozwój inżynierii materiałowej i wytrzymałości materiałów. Oprócz wymienionych powyżej badaczy i naukowców należy wymienić także: Lama, Clapeyrona, Żurawskiego, Maxwella, Wohlera, Betti'ego, Engessera, Jasińskiego, Tetmajera, Hertza. A w wieku XX: Karmana, Bacha, Foppla, Timoshenko, Dawidenkowa, Ritza, Własowa, Melana, Hubera, Prandtla i innych [27].

Teoretyczne prace i zebrany materiał doświadczalny pozwolił przejść od dyskretnego modelu budowy materiału do modelu ciągłego. Zgodnie z tym modelem ciało ciągłe przed odkształceniem pozostaje ciągłe po odkształceniu. Bazowy model ciała jako ciągłego środowiska zakłada istnienie naturalnego stanu naprężenia (brak początkowych lub końcowych naprężeń). W inżynierskiej ocenie właściwości materiałów przyjęto wyróżnianie wzorcowo ukształtowanych pewnych ich objętości przy założeniu, że właściwości komponentów składowych są niwelowane. Pozwoliło to opisywać ciągły ośrodek za pomocą średnich wartości charakterystycznych – podejście continuum.

Podstawą zachowania się ciał jako ośrodków ciągłych było podejście fenomenologiczne, które sprowadza się do pierwszeństwa przyjęcia danych eksperymentalnych. Pozwoliło to opracować metody obliczania konstrukcji i ich elementów, oraz dokonać weryfikacji wymiarów na podstawie badań eksperymentalnych.

Równocześnie prowadzono badania mające na celu wyodrębnienie właściwości materiałów oraz metod ich ilościowej oceny. Zakładając, że materiał w konstrukcji rozpatrywany jest jako ośrodek ciągły, przy opracowaniu metod oceny przyjętych właściwości, uwzględniono wymiary próbek (objętość materiału), w których indywidualne cechy składowych komponentów były uśrednione do wartości średnich badanych materiałów.

Dzięki wielu pokoleniom wybitnych uczonych i konstruktorów opracowano, zatwierdzono i przyjęto do stosowania podstawowe metody badawcze opisujące właściwości materiałów. Zaproponowano algorytmy obliczeń konstrukcji i obiektów. Metody obliczeniowe potwierdzono wieloletnimi doświadczeniami prowadzonymi w czasie eksploatacji obiektów budowlanych o różnym przeznaczeniu.

Przedstawione fakty pozwalają stwierdzić, że przyjęte podstawowe naukowo – techniczne zasady obliczeń i projektowania konstrukcji budowlanych z wykorzystaniem materiałów o podstawowych właściwościach pomyślnie przeszły próbę czasu.

2. Wielopoziomowa organizacja struktury kompozytowych materiałów budowlanych

Do kompozytów (KM) specjaliści zaliczają materiały złożone z co najmniej dwóch komponentów lub faz oddziałujących między sobą lub za pośrednictwem powierzchni rozdziału (PR) i właściwościach różniących się od właściwości komponentów wyjściowych [5, 41].

W praktyce prawie wszystkie materiały pochodzenia naturalnego lub sztucznego włączając materiały budowlane można rozpatrywać jako KM.

Różnica między materiałami budowlanymi a pozostałymi KM wynika wyłącznie z ich funkcjonalnego przeznaczenia. W niniejszej pracy wszystkie materiały niezależnie od ich rodzaju i przeznaczenia będą rozpatrywane jako kompozytowe materiały budowlane (KMB). Powodem wydzielenia KMB jest pomyślny rozwój w ostatnich dziesięcioleciach materiałoznawstwa KM, który pozwala na wyodrębnienie związków przyczynowych pomiędzy składem, technologicznymi warunkami wytwarzania i obróbką różnych materiałów.

Z kolei właściwości struktury materiału określają jego przydatność do zastosowania w technice. Ponieważ z definicji nie wynikają większe różnice pomiędzy KM i KMB można uważać za słuszną celowość stosowania praw teorii i praktyki KM przy analizie struktury i właściwości KMB.

Oprócz obszaru zastosowań charakterystycznym wyróżnikiem KMB zapraw i betonów od pozostałych KM jest stopień heterogeniczności, który określa jakościowe i ilościowe różnice składników (od wymiarów nowo wytworzonych produktów i zróżnicowanego składu chemicznego do polimineralnych jednorodnych i porowatych, naturalnych i sztucznych, drobnych i grubych wypełniaczy). Współistnienie w jednym materiale różnych, wg stopnia heterogeniczności i wymiarów, ziaren wyjściowych komponentów zakłada różnorodność mechanizmów ich współdziałania z powstaniem indywidualnych struktur na różnych strukturalnych poziomach niejednorodności. Nawet na poziomie strukturalnej niejednorodności typu spoiwo – woda można wyodrębnić różne skale poziomów [12, 23, 24, 33, 51].

Wg danych [7, 8, 36, 40] w zwykłym cemencie portlandzkim istnieje, oprócz podstawowych minerałów jeszcze 60 ÷ 300 innych rodzajów minerałów i domieszek. Przekłada się to na kinetykę przebiegu procesów chemicznych, jak również na jakościowy i ilościowy skład nowo wytwarzanych produktów. Hydratacja jako

uogólniona nazwa fizyko-chemicznych procesów i zjawisk przebiegających przy wzajemnym oddziaływaniu minerałów klinkieru z wodą w znacznym stopniu charakteryzuje się składem mineralogicznym każdego ziarna i stanem jego powierzchni (różnego rodzaju defekty, obszary „wyjścia” minerałów na powierzchnię ziarna, kształt i wymiary ziaren). Oprócz procesów hydratacji specjaliści wyróżniają reakcje polikondensacji [37,38], dyfuzyjne przemieszczanie materiału z występowaniem efektu „zimnego sklejanie” [24, 33], udział fazy ciekłej w procesie oraz inne zjawiska [39, 46, 47].

Różnorodność procesów przebiegających przy wzajemnym oddziaływaniu cementu z wodą doprowadziło do różnego spojrzenia na metodykę badań zachodzących zjawisk. Mając powyższe na uwadze podjęto próbę opracowania, uzupełnienia i doprecyzowania tych różnorodnych i złożonych mechanizmów. Dobór metody analizy bazuje na przyjętym modelu mechanizmu danego zjawiska. Z kolei wybór bazowego modelu w znacznej mierze zależy od przyjęcia subiektywnych i obiektywnych czynników. Do czynników subiektywnych możemy zaliczyć: intuicję badacza, jego osobiste zrozumienie procesu lub zjawiska i zawodowe ukierunkowania podczas zdobywania wiedzy. Obiektywne czynniki charakteryzują się zastosowaniem naukowego podejścia aktualnego w danym czasie i środowisku. Oprócz tego do czynników obiektywnych należy zaliczyć: dostępność zasobów materialnych badacza (metody badania i analizy, przyrządy i aparatura badawcza, niezbędne materiały itp.). Obecność subiektywnych i obiektywnych składowych przy wyborze bazowego modelu rozszerza granice opisu i pojęcie badanego zjawiska. Jako przykład można podać fizyko – chemiczne podejście do badania spoiw mineralnych.

Poniżej przybliżono i zdefiniowano niektóre dziedziny nauki, które są w mniejszym lub większym stopniu powiązane z obszarem badań materiałów budowlanych [5].

Chemia spoiw mineralnych opisuje zachodzące procesy z punktu widzenia: chemii nieorganicznej (badanie związków budowy i zależności do wzajemnych reakcji); chemii ciała stałego (badanie budowy, powstawania i reakcji ciał stałych); topochemii (badanie reakcji z udziałem powierzchni ciał stałych zlokalizowanych na przemieszczającej się zewnętrznej granicy stałego odczynnika lub produktu reakcji chemicznej); krystalografii (badanie przestrzennego położenia, związków chemicznych atomów w kryształach, jak również zależności cech fizycznych i chemicznych materiału od jego budowy); mechano- i trybochemii (badanie właściwości fizycznych i chemicznych materiału poddawanego mechanicznym oddziaływaniom); chemii nieorganicznej polimerów (badanie budowy i właściwości naturalnych i sztucznych, nieorganicznych polimerów); fizyko-chemicznej mechaniki (badanie zależności strukturalno-mechanicznych, właściwości dyspersyjnych systemów od fizyko-chemicznych zjawisk zachodzących na powierzchni rozdziału faz); koloidalnej chemii (badanie systemów dyspersyjnych i zjawisk powierzchniowych).

Lista tych zestawień nie wymienia wszystkich zjawisk i procesów, które są przedmiotem badań chemii nieorganicznej, ale wykazano złożoność i wieloobszarność badanego obiektu – nieorganicznych spoiw [33].

Organizacja struktury i kształtowanie właściwości spoiw określane są także poprzez fizyczne procesy przemieszczania mas w objętości oraz powstawanie międzycząsteczkowych połączeń. Reologia bada procesy plastycznych odkształceń oraz płynięcia materiałów. Reologia wypełnia lukę, jaka istnieje pomiędzy teorią sprężystości ciał doskonale sprężystych i mechaniką płynów newtonowskich. Termodynamika jako dział fizyki bada energetyczne efekty wszelkich przemian fizycznych i chemicznych, które wpływają na zmiany energii wewnętrznej analizowanych układów. Termodynamika procesów nierównowagowych bada takie zjawiska jak: dyfuzja, płynięcie, lepkość, itp., i jest ona podstawą teoretyczną do badania systemów otwartych. Termodynamika chemiczna jest to dział chemii fizycznej, która wykorzystuje podstawowe zasady termodynamiki do badania chemicznych i fizyko – chemicznych procesów (energetyczne aspekty reakcji chemicznych). Teoria wytrzymałości i mechanika zniszczenia jest nauką, która zajmuje się materiałami o podwyższonej wytrzymałości oraz warunkami powstawania rys powodujących zniszczenie materiału.

Szerokie spektrum analizy i badania właściwości KMB z wykorzystaniem metodologii multidyscyplinarnego podejścia wskazują na wystarczająco skomplikowany skład i budowę KMB. Stosowane metody pozwalają ocenić jakościowy i ilościowy skład materiału na dowolnych poziomach niejednorodności. Przy czym jak podkreśla to wielu badaczy skomplikowana budowa jest charakterystyczna na każdym poziomie niejednorodności. Przy ocenie ilościowej do opisu budowy grubo heterogenicznych materiałów [10] wprowadza się skalę z zaznaczeniem charakterystyk elementów na poziomach: submikro, mikro, mezo, makro i submakro. Wyróżnienie strukturalnych elementów wg wielkości pozwala nie tylko ocenić wymiary wyróżnionych składowych, ale także ich zawartość objętościową. Jednak otrzymane ilościowe zależności nie zawsze pozwalają jakościowo ocenić specyfikę każdego rozpatrywanego poziomu niejednorodności oraz jego rolę w całościowym kształtowaniu KMB.

Ciekawym lub godnym uwagi pomysłem pozwalającym dobrze opisać różnego rodzaju materiały budowlane i ich przeznaczenie jest propozycja Sołomatawa [6, 37, 38]. Jest to idea polistrukuralnej organizacji kompozytów. Istota polistrukuralnego podejścia polega na tym, że praktycznie dowolny KM można przedstawić jako materiał z określoną budową, której rodzaj i właściwości kształtowane są poprzez współdziałanie i transformację struktur bez względu na ich poziom. Podstawową cechą przedstawionego podejścia jest wyróżnienie „struktury” na podstawie charakterystycznych niejednorodności danego materiału. Ponieważ dowolny poziom niejednorodności strukturalnych jest praktycznie nieograniczony to opisanie i ocena ich wpływu na makroparametry materiału jest dość trudna

a w większości przypadków niemożliwa. Celowe jest wyróżnienie charakterystycznych struktur wg zasad podobieństwa ich powstawania, przy czym w każdym konkretnym przypadku niezbędne jest świadome przyjęcie pewnego modelu wydzielonej struktury z określeniem parametrów strukturalnych. Identyfikacja i ilościowa ocena, powinna być przeprowadzona doświadczalnie.

W ogólnym przypadku w polistrukturnych materiałach typu KMB według kryteriów jakościowo podobnych mechanizmów organizacji struktury można wyróżnić następujące składowe materiału [36, 51, 56]:

- struktura na poziomie nowo powstałych produktów w wyniku hydratacji mineralnych spoiw (na monomolekularnym poziomie organicznych spoiw),
- struktura na poziomie cząstek wyjściowych spoiwa, powstanie, której odbywa się kosztem niezrównoważonych sił międzycząsteczkowego oddziaływania,
- struktura przedstawiona poziomem typu matryca – wypełniacz (np. zaprawa, beton); powstanie tego typu struktur odbywa się poprzez współdziałanie materiału matrycy i wypełniaczy, co w znacznym stopniu określone jest poprzez ich wymiary geometryczne i kształt,
- struktura wydzielonego elementu lub cała konstrukcja; obejmuje wszystkie struktury składowe i elementy strukturalne (np. zbrojenie konstrukcji betonowych), których organizacja określona jest poprzez właściwości geometryczne konstrukcji i czynniki technologiczne przy ich wytwarzaniu.

Zaproponowane powyżej podejście wyodrębnienia osobnych struktur i strukturalnie złożonych materiałów daje możliwość przeanalizowania właściwości mechanizmów powstawania struktury, która ma na celu poznanie sposobów i metod ukierunkowania procesów jej tworzenia. Równocześnie pozwala określić parametry strukturalne każdego zadanego poziomu strukturalnej niejednorodności, ocenić całościową strukturę materiału w wyrobie i ocenić jej wpływ na kształtowanie cech konstrukcji.

Badanie i analiza indywidualnych mechanizmów organizacji struktur na charakterystycznych poziomach niejednorodności nie zakłada otrzymania całościowej struktury złożonego materiału poprzez proste sumowanie poszczególnych struktur. Przy ocenie roli każdej wyodrębnionej struktury w kształtowaniu całościowo złożonych materiałów, należy wprowadzić pewne początkowe warunki. W tym celu niezbędne jest nadanie określonego sensu pojęciu „struktura”. W ogólnym przypadku pod pojęciem struktura (łac. structura – budowa, rozmieszczenie, porządek) należy rozumieć współistnienie stałych cech obiektu zapewniających jego całościowość i jednoznaczność, to znaczy zachowanie podstawowych właściwości pod wpływem różnych wewnętrznych i zewnętrznych oddziaływań.

W związku z tym, że w danej definicji obiekt przedstawia kategorię filozoficzną wyrażającą to co przedstawia się subiektywnie w jego przedmiotowo praktycznej i poznawczej działalności, to wyznaczyć konkretne parametry strukturalne nie jest możliwe „... zapewnienie podstawowych cech przy różnych wewnętrznych i ze-

wewnętrznych oddziaływaniach...”. Oprócz tego „... współistnienie stałych cech...” [57] zakłada współistnienie wystarczająco dużej liczby strukturalnych składowych współdziałających między sobą. Można przypuszczać, że rodzaj strukturalnych składowych, charakter i natura ich współdziałania pozwala wyodrębnić dany obiekt spośród szeregu innych i zapewnić mu zbiór określonych cech. Arystoteles (384 – 322 p.n.e) zaznaczył czterowarstwową strukturę każdego przedmiotu, składającej się z materii ukształtowanej w pełną formę, wewnętrznie przyczynowo uwarunkowanej i mającej określoną celowość.

W pracy [33] strukturę przedstawiono jako „... uporządkowaną kompozycję elementów, zachowującą pewną stałość w stosunku do określonych zachodzących zmian...”, przy czym proste i złożone struktury, można traktować jako kombinację kilku nałożonych jedna na drugą prostych struktur.

I. Szczepański [45] pod pojęciem struktury rozumie „...taki sposób składowych elementów, przy którym mogą one pełnić swoje funkcje uzupełniając i harmonizując się nawzajem...”. W pracy [22] zauważono, że strukturą jest „... zatrzymany ruch...”, czyli chwilowa fiksacja systemu w procesie jego rozwoju.

Opis „chwilowych struktur” umieszczono w pracy [22]. L. N. Gumilew [10] pod pojęciem struktury rozumiał pewne hierarchiczne wzajemne podporządkowanie oddzielnych grup widzianych z zewnątrz jako całość. Krótki przegląd pojęcia struktura można uzupełnić słowami B. Russela, który wyraził pogląd, że podstawową cechą struktury jest jej niezmienność.

Przegląd pojęcia struktura dowodzi, że definicja ma charakter zbyt uogólniony. Związane jest to z obiektywnymi trudnościami, przy przedstawieniu rzeczywistej struktury dowolnego materiału jako obiektu analizy. Powstaje pytanie o granice opisu (przyjęcie poziomu skali), sposobu opisu (np. w formie symboli, schematów, topologii, taksonów). Z kolei te granice i sposób opisu są jakościowo i ilościowo określone przez badany obiekt i celowość analizy. Zagadnienie komplikuje się przy transformacji struktur w czasie. Zmiany struktur w określonych przedziałach czasowych związane są, ze spontanicznymi wewnętrznymi procesami formułowania materiału o złożonej organizacji. Oprócz tego zmiany strukturalne w materiale mogą zachodzić pod wpływem oddziaływania obciążeń eksploatacyjnych. Przebiegające zmiany strukturalne powinny znajdować się w granicach, które nie powodują powstawania niedopuszczalnych zmian właściwości materiałów w konstrukcjach podczas okresu ich eksploatacji. Do rozwiązania tego zagadnienia należy wydzielić strukturalne parametry, które odpowiadają i decydują o pożądanых właściwościach badanego materiału. Wydzielenie ich zakłada pewne odstępstwo od różnorodności strukturalnej materiałów o złożonej organizacji i pozwala świadomie określić zarówno sposób, jak i granice opisu pojedynczych i integralnych struktur. W danym przypadku słuszne są spostrzeżenia N. M. Amosowa [1], który uważał pojęcie modelu za odpowiednią definicję struktury, która odzwierciedla inną strukturę.

Model wg zapisu w encyklopedii z języka łacińskiego: „modelus” miara, albo wzorec, jest dowolnym obrazem zastępującym jakikolwiek rzeczywisty obiekt, proces lub zjawisko.

Wychodząc z definicji do opisu materiału o złożonej organizacji (polistrukturny) jako obiektu będącego przedmiotem analizy i badań należy przyjąć, albo opracować model lub modele.

Przyjęte modele materiału (procesu, zjawiska) powinny opisywać go na pewnych poziomach strukturalnych niejednorodności, z wystarczająco ustalonymi warunkami granicznymi. Przy czym w roli modelu może występować zarówno sam materiał, jak i jego modelowe „zamienniki”. Ponieważ integralna struktura materiału zakłada istnienie lokalnych struktur, przy wyborze modeli określonych strukturalnych niejednorodności, należy uwzględnić ich wzajemne oddziaływanie, ponieważ integralna struktura materiału zakłada istnienie lokalnych struktur.

Podejście systematyczne można uznać za przyszłościowe, ponieważ uwzględnia ono wpływ wzajemnego oddziaływania pojedynczych strukturalnych składowych na końcową strukturę, która określa ostateczne właściwości złożonego materiału. Cechy charakterystyczne podejścia systematycznego w analizie organizacji struktur materiałów o złożonej organizacji będą przedstawione w dalszej części opracowania.

Przeprowadzona analiza pozwala stwierdzić, że KMB dowolnego rodzaju i przeznaczenia jest materiałem polistrukturnym, zorganizowanym wg typu „struktura w strukturze” lub „kompozyt w kompozycie”. Do określenia strukturalnych parametrów, (które w znaczącym stopniu określają właściwości materiałów o złożonej organizacji, należy opracować modele, zarówno pojedynczych, jak i integralnych struktur. Modele powinny uwzględniać, zarówno proces powstawania struktur, jak i ich transformację w czasie, z uwzględnieniem ich wzajemnego oddziaływania. Można tego dokonać w ramach podejścia systematycznego.

2.1. Kompleksowe podejście przy analizie struktury i właściwości kompozytowych materiałów budowlanych i konstrukcji

2.1.1. Podstawy podejścia kompleksowego

Zgodnie z [55] podejściem kompleksowym nazywamy kierunek metodologii naukowego poznania, u podstawy, którego leży rozpatrywanie obiektów jako systemów. Podejście to nakierowuje badaczy na poznanie całości obiektu, wyodrębnienie różnych typów występujących w nim powiązań i ujęcie ich w jednolity opis teoretyczny.

Z kolei system z greckiego: *systema* – jest całością składającą się z części, lub zbioru elementów wzajemnie powiązanych, tworzących określoną całość.

W ostatnim czasie dostrzeżono znaczenie teorii systemów, która jako wydzielony obszar nauki rozwija się on bardzo szybko. W szczególności rozważane są zagadnienia z dziedziny analizy i syntezy złożonych systemów.

Wg Teiar de Chardene (1881-1955 r.) [30] „... nauka zaczyna dostrzegać, że w molekuale znajduje się więcej niż w atomie – w komórce więcej niż w molekułach..”. Poglądy T. de Chardene są zbieżne z poglądami Arystotelesa, który wykazał, że całość jest większa od sumy jej składowych. Ze względu na zamieszczanie w encyklopediach i wielu innych źródłach literaturowych definicji pojęcia „system”, trudno doszukać się w nich spójności. W pracach [57] pod pojęciem systemu rozumie się zbiór wzajemnie powiązanych elementów, które połączone są wspólnym funkcjonalnym celem. Przy czym właściwości systemu nie są sumą właściwości jego składowych elementów. Wg L. Bertalanfi [4] – system jest to taki zbiór elementów, które wzajemnie na siebie oddziałują. W pracach [38] pokazano hierarchiczny sposób budowy systemu, składającego się z jednostek. Grupy tych jednostek tworzą bloki, podsystemy, które są samodzielnymi jednostkami niższego rzędu. Wg [57] system to zbiór elementów, cechujący się powiązaniami i właściwościami, różnymi od właściwości pojedynczych elementów zbioru.

Mogilowski W.D. [26] twierdzi, że system jest to określona organizacja wyspecjalizowanych elementów, połączonych w całość, w celu realizacji podstawowych zadań. Podstawową cechą organizacji systemu (jako całości) jest brak możliwości sprawdzenia jej właściwości i odróżnienia od właściwości składowych jednostkowych elementów i na odwrót.

Alternatywnie podaje, że system jest to kategoria filozoficzna, która charakteryzuje organizację materii i duchowego świata człowieka. Traktowanie systemu w kategorii filozoficznej przyjmuje podejście polegające na kompleksowym myśleniu.

Wg Prangiszwili I.W. [28] „kompleksowe myślenie” jest to zwyczaj rozumować tak, aby mieć na uwadze obraz całości, w oparciu o różne modele teoretyczne i całościowe intuicyjne wyobrażenia złożonych obiektów. Przy czym zaznacza się, że przy dominowaniu intuicji w kompleksowym myśleniu wykorzystuje się zarówno metody indukcji (z łac. *inductio*) – naprowadzenie i wnioskowanie na podstawie faktów, prowadzące do hipotezy („od szczegółu do ogółu”) jak i dedukcję (łac. *deduction*) – wnioskowanie zgodne z prawami logiki.

Myślenie kompleksowe obejmuje zbiór metod i sposobów wynikających z opisów badań i konstruowania systemów. Obiektywne współlistnienie indywidualnych i dedukcyjnych metod analizy systemów zakłada pewną (czasami znaczącą), wewnętrzną sprzeczność kompleksowego myślenia. Związane jest to z tym, że przy analizie danego obiektu jako systemu celem jest zbadanie jego jako całości. Z drugiej strony do określenia warunków kształtowania całości należy rozpatrywać poszczególne, składowe elementy danego systemu. Przy czym należy zaznaczyć, że charakterystyczne właściwości systemu, nie są sumą właściwości jego jednostkowych składowych.

Specjaliści [28, 57] do paradoksów kompleksowego myślenia wyróżnili paradoks jednorodności systemu i paradoks jego heterogeniczności. Zakłada się, że dalszy rozwój kompleksowego podejścia będzie opierał się na kształtowaniu całościowego myślenia poprzez gromadzenie, uogólnienie i rozwój metod analizy złożonych obiektów.

Kompleksowe podejście do badania różnych obiektów, (włącznie z technicznymi), zakłada wykazanie następujących procedur:

- wydzielanie badanego obiektu jako systemu, z określeniem jego elementów, struktury i funkcji.
- określenie podstawowych kryteriów celowości funkcjonowania systemu i przyjęcie głównych założeń i ograniczeń,
- określenie podstawowych czynników mających wpływ na badany system,
- zapewnienie bezpieczeństwa funkcjonowania systemu.

W pracy [28] wyróżnia się cztery podstawowe cechy, które umożliwiają rozpatrywanie badanego obiektu jako systemu:

- kompleksowego połączenia zbioru elementów,
- obecności stałych powiązań pomiędzy elementami,
- obecności integralnych cech systemu,
- obecności w systemie pewnej organizacji struktury, która zapewnia spójne funkcjonowanie jego elementów.

Przy podejściu kompleksowym powstaje problem klasyfikacji systemów. W najbardziej ogólnym przypadku specjaliści wyróżniają cztery klasy systemów:

- sztuczne systemy – wytworzone przez ludzi w procesie ich działalności (materiały, mechanizmy, grupy socjalne itp.),
- systemy naturalne – istniejące w żywej i martwej naturze oraz w społeczeństwie,
- systemy idealne i koncepcyjne – określające wzorcowe funkcjonowanie, do którego powinien dążyć rzeczywisty system,
- systemy wirtualne – nie istniejące w rzeczywistości (modelowe lub myślowe obrazy rzeczywistych obiektów, zjawisk, procesów, mechanizmów, itp.).

Oprócz tego systemy mogą być zorientowane na konkretny cel i na osiągnięcie pewnej wartości, a nie celu.

Kompleksowe podejście zakłada istnienie metod opisów systemów niezbędnych do ich badania i analizy. W tym przypadku, powstają pewne trudności, podobnie jak przy określaniu granic i sposobu opisu struktury (patrz rozdział 1.2). Zakłada się, że przy opisie systemu tak jak i w przypadku struktury należy opracować jego modele. Jest to istotne, ponieważ przyjęcie modelu jest niezbędne do opisu i badania obiektu jako systemu.

System, (jak wynika z definicji) ma charakter dość złożony i wielkoobszarowy, dlatego do jego badania niezbędny jest zbiór modeli. Ograniczenie możliwości modeli wynika z funkcjonalnego przeznaczenia systemu i określenia podstawowych pożądanych cech. Określa to stopień szczegółowości modeli „dogłębność badania systemu”.

Do opisu systemu jako pewnej integralnej struktury niezbędne jest przyjęcie modeli poszczególnych elementów systemu (lokalnych struktur), tak jak przy modelowaniu polistrukturnego materiału. Przy czym należy w miarę możliwości uwzględnić to, że cechy systemu w pewnym stopniu ukształtowane są przez wzajemne oddziaływanie jego elementów -podsystemów o odrębnych właściwościach w porównaniu do całego systemu.

Wg opinii specjalistów [28] charakterystyka systemu jest werbalna i opisuje niesformalizowane struktury elementów systemu i związki między nimi. Werbalny opis systemu jest pierwszym krokiem w kierunku poznania złożonych systemów. Pozwala on określić składowe systemu, które zapewniają powstanie pożądaných właściwości. W taki sposób kształtuje się struktura systemu, jako zbiór wystarczająco niezależnych wg pewnego kryterium elementów. Nadal można zaobserwować pewną analogię związku właściwości materiału o złożonej organizacji z ich strukturą, cechą systemu i z jego strukturalnymi właściwościami. W literaturze występuje wystarczająco dużo definicji pojęcia „struktura” systemu [57]. W przypadku złożonych systemów do pojęcia struktura systemu wprowadza się hierarchię jego podsystemów. Zaznacza się, że niemal prawie dla każdego dowolnego systemu można wyróżnić element strukturalny (rozumiany jako najmniejsza część systemu), którego zachowanie jest zgodne z regułami strukturalnymi systemu. Przy czym sam element strukturalny może zawierać swoje własne elementy strukturalne. Obserwowana jest pewna polistrukturna organizacja złożonych systemów zapewniająca ich integralność. W pracy [39] podzielono systemy wg organizacji na: strukturalne i funkcjonalne.

Organizacja strukturalna systemu jest określona poprzez elementy struktury, rozmieszczenie, rodzaje związków i ich wzajemne oddziaływanie. Funkcjonalna organizacja związana jest z kolejnością czynności wykonywanych przez system skierowanych na realizację krótkoczasowych lub długoczasowych celów.

Wyżej przedstawiony podział polega na tym, że jednorodna struktura może spełniać wiele funkcji w systemie. Zasada polega na konstruowaniu i adaptowaniu wielu rodzajów struktur do czasu, aż zostanie osiągnięte najlepsze wzajemne dopasowanie „struktura – funkcja”, „struktura – właściwości”. Tego typu modele zakładają stosowanie prognostycznych metod opisów.

Do osobnej klasy można zaliczyć modele koncepcyjne, które pozwalają na przejście do ilościowego opisu systemu. Wykorzystanie modeli matematycznych prowadzi do wypełnienia werbalnych i koncepcyjnych modeli (opis jakościowy) opisem matematycznym (opis ilościowy).

Podejście systemowe daje możliwość traktowania wielu obiektów technicznych jako systemy.

Zastosowanie różnych modeli do opisu mechanizmów wzajemnego oddziaływania poszczególnych składowych obiektu, pozwala przeprowadzić syntezę systemu o podrzędnych właściwościach. Metody te pozwalają, także określić parametry

strukturalne, które zapewniają pożądane cechy obiektu w przewidywanym okresie jego funkcjonowania. Przy czym konieczne jest poprawne określenie rodzaju systemu, który pozwala najdokładniej opisać konkretny obiekt techniczny.

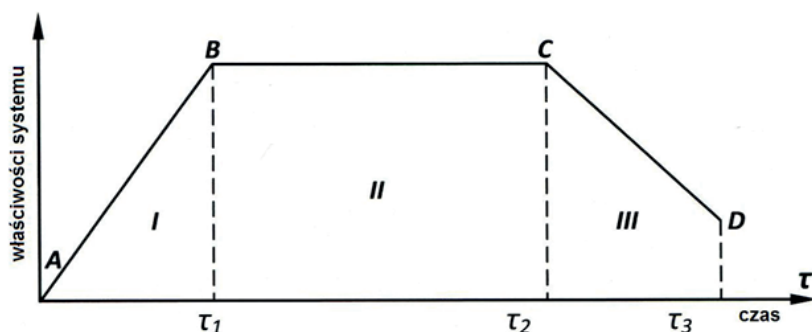
2.1.2. Podstawowe wiadomości o systemach

Pomimo ogólnego podziału systemów ze względu na ich pochodzenie (naturalne i sztuczne), systemy mogą być klasyfikowane także wg innych następujących cech [28,29]:

- wg oddziaływania z innymi systemami dzielą się na otwarte i zamknięte,
- wg strukturalnych charakterystyk dzielą się na homogeniczne (jednorodne), heterogeniczne (różnorodne) i mieszane,
- wg stanu systemu można podzielić na zrównoważone (zwane także równowagowe) i niezrównoważone (nierównowagowe),
- wg cech funkcjonalnych mogą być: zdeterminowane (przewidywane w dowolnym czasie) i niezdeterminowane (prawdopodobne),
- wg stopnia złożoności systemy dzielą się na proste, złożone i bardzo trudne w zarządzaniu,
- wg celowości wyróżnia się systemy z określonym, niezmiennym celem i systemy, w których kształtowanie i zmiana celu odbywa się w zależności od warunków jego funkcjonowania.

Pod pojęciem systemów zamkniętych (wyzolowanych) należy rozumieć systemy, które nie oddziałują z otoczeniem i nie wymieniają się z nim lub innymi systemami materią, energią lub informacją. Z reguły przedstawienie obiektów jako zamkniętych systemów wykorzystuje się do analizy pewnego typu procesów przebiegających wewnątrz systemów z wykorzystaniem jej wewnętrznych zasobów (np. systemy termodynamiczne). Ze względu na to, że obiekty techniczne znajdują się w stałym wzajemnym oddziaływaniu z otoczeniem (z innymi obiektami) przedstawienie ich jako systemów zamkniętych nie jest poprawne. W dalszej analizie systemy zamknięte, ich struktura i właściwości nie będą rozpatrywane.

Otwarte systemy są to systemy, które wzajemnie oddziałują z otoczeniem i innymi systemami, poprzez wymianę materii, energii i informacji. Przyczyną takiej wymiany jest niezrównoważony stan systemu, zarówno wewnętrzny (pomiędzy osobnymi podsystemami i pomiędzy strukturalnymi elementami każdego podsystemu), jak przy wzajemnym oddziaływaniu z innymi systemami. Istnienie stanu nierównowagi zakłada elastyczność strukturalną parametrów przy zewnętrznych oddziaływaniach, co powinno zapewnić celowość funkcjonowania otwartego systemu w zadanym okresie czasu. W ogólnym przypadku wyróżnia się trzy etapy funkcjonowania systemów otwartych (rys. 2.1).



Rys. 2.1 . Podstawowy schemat „życia” systemu [50]:

AB – faza powstawania; BC – faza aktywna funkcjonowania systemu; CD – faza zniszczenia i zanikania systemu; I,II,III – etapy charakteryzujące różny stan systemu.

Pierwszy etap charakteryzuje powstanie i rozwój systemów otwartych. Do podstawowych kryteriów rozwoju można zaliczyć wzrost uporządkowania i zorganizowania wszystkich elementów systemu. W tym okresie następuje zwykle powstanie zespołu strukturalnych elementów, ich rozwój i wzajemne oddziaływanie, które prowadzi do pojawienia się nowych cech funkcjonalnych. Na tym etapie formowania systemu mówimy o jego samoorganizacji. Szczegółowo zjawiska samoorganizacji w KMB omówiono w kolejnych rozdziałach.

Wskutek spontanicznych procesów wewnętrznej przebudowy na etapie rozwoju, system wykształca strukturę, która powinna zapewnić realizację jego zadanych funkcji. Rozpoczyna się okres „dojrzałości” (stabilności) systemu (odcinek krzywej B-C, rys. 2.1). W tym okresie system powinien realizować swoje funkcjonalne cele, przy zapewnianiu zadanego poziomu właściwości. Na skutek ciągłego wzajemnego oddziaływania z otoczeniem w systemie mogą powstać sytuacje kryzysowe, co może wyprowadzić go ze stanu równowagi. Do zapewnienia bezpiecznego funkcjonowania, system powinien posiadać właściwości adaptacyjne. Zdolność otwartych systemów do adoptowania się i ciągle zmieniających się zewnętrznych oddziaływań, będzie rozpatrzona poniżej.

W ogólnym przypadku bezpieczne funkcjonowanie systemu powiązane jest z zapewnieniem jego homeostazy (grec. *homois* – podobny, równy; *stasis* – trwanie, bezruch), czyli zdolności utrzymywania niezmienności parametrów wewnętrznych w systemie (zamkniętym lub otwartym). Pojęcie homeostazy wykorzystywane jest w genetyce i cybernetyce [56]. Z reguły homeostaza nie jest ostatecznym celem systemu, a jedynie narzędziem do realizacji podstawowych funkcji, przy oddziaływaniu systemu ze środowiskiem zewnętrznym. Innymi słowy homeostaza zakłada obecność w złożonych systemach strukturalnych, składowych, które zapewniają ich samozachowanie w okresie funkcjonowania. Podobne,

strukturalne składowe można rozpatrywać jako homeostatyczne. W literaturze [28, 29, 40, 56] zaznacza się, że bezpieczne funkcjonowanie systemu zarówno wewnętrznego, jak i zewnętrznego związane jest z zachowaniem jego homeostazy przy wzajemnym oddziaływaniu systemu i środowiska. Jako bezpieczeństwo zewnętrzne, należy rozumieć zdolność oddziaływania na środowisko, nienaruszając jego homeostazy. Zdolność systemu podtrzymująca swoją funkcjonalność poprzez zachowanie swojej integralności, określa się pojęciem bezpieczeństwa wewnętrznego. W procesie eksploatacji systemu, zarówno pod wpływem obciążeń eksploatacyjnych, jak i w wyniku wewnętrznych strukturalnych, spontanicznych zmian może on stracić stabilność, obniżyć funkcjonalne charakterystyki. Świadczy to o przejściu do trzeciego etapu funkcjonowania systemu czyli do jego degradacji lub zniszczenia (odcinek krzywej C-D, rys. 2.1).

Sztuczne systemy powstają w celu realizacji powierzonych zadań w wymaganym okresie czasu. Degradacja systemu powinna nastąpić nie wcześniej niż skończy on okres aktywnego funkcjonowania. Zdolność otwartych systemów do zachowania podstawowych elementów strukturalnych, zapewniających realizację zadanych funkcji w warunkach wzajemnego oddziaływania z otoczeniem, w czasie przewidywanego okresu eksploatacji, kształtuje się w okresie powstawania i formowania systemu. Przy czym należy zaznaczyć, że okres rozwoju systemu w znaczącym stopniu określa cały, względnie długi okres jego funkcjonowania rysunek 2.1. Stwarza to możliwość analizy i zbadania cyklu kształtowania się sztucznych, odkrytych systemów, które można zastosować do KMB lub konstrukcji z nich wykonanych i odnieść do okresu technologicznego.

Okres technologiczny wywarzania i formułowania materiału zawiera następujące etapy:

- etap 1 – określenie celu powstawania systemu o pożądanym zbiorze funkcji,
- etap 2 – wybór modelu systemu z uwzględnieniem możliwych sposobów jego oddziaływania z otoczeniem w okresie eksploatacji,
- etap 3 – wydzielenie strukturalnych parametrów, które powinny zapewniać bezpieczeństwo systemu w okresie jego czynnego funkcjonowania,
- etap 4 – wybór wejściowych składowych materiału z uwzględnieniem ich jakościowego i ilościowego składu oraz warunków technologicznych wytwarzania materiału o pożądanym parametrach strukturalnych,
- etap 5 – określenie procesów technologicznych właściwego wytwarzania systemu o pożądanym funkcjonalności.

Pierwsze trzy etapy są najważniejsze w ogólnym, technologicznym okresie powstania otwartych systemów. Istotny jest nie tyle czas niezbędny do realizacji tych etapów, ile informacje w nich zawarte. Oznacza to indywidualną zdolność, zarówno pojedynczego badacza, jak i zespołów badawczych przedstawić obiekt jako system określonego rodzaju z możliwością rozróżnienia strukturalnych parametrów odpowiedzialnych za powstawanie pożądanym cech. Przy czym

należy uwzględniać właściwości wyjściowych komponentów i ich transformację we właściwości materiału i konstrukcji. Konkretny wykonawca (twórca systemu) jest niezbędny i dominujący w ogólnym cyklu powstawania sztucznych systemów. Zaproponowane podejście, uwzględniające osobę jako element bazowy sztucznego systemu, nie można nazwać nowym lub oryginalnym. W literaturze wystarczająco dokładnie opisywano wpływ osobowości na kształtowanie światopoglądowych i społecznych systemów, różnorodnych dzieł sztuki jako integralnych systemów, technicznych systemów różnego rodzaju i przeznaczenia.

Można podać przykłady materiałów budowlanych jako sztucznych komponentów budowlanych KMB z polistrukturną organizacją systemów stochastycznych, systemów grubodyspersyjnych itp. Każdy z w/w modeli opisu materiałów budowlanych odzwierciedla pogląd i podejście indywidualnego badacza.

Wspólnym elementem sztucznych systemów różnego rodzaju i przeznaczenia jest subiektywizm. Subiektywny czynnik obecny jest we wszystkich etapach istnienia systemu od pomysłu i stworzenia do degradacji i zniszczenia.

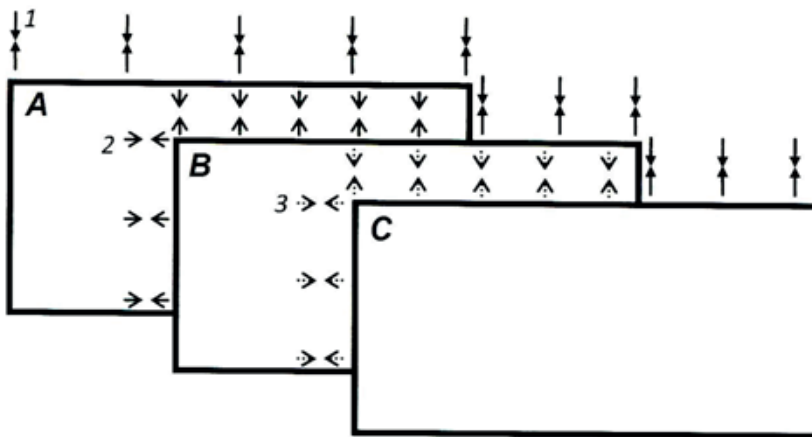
Przedstawiona analiza pozwala wywnioskować, że badany obiekt może być przedstawiony za pomocą różnych systemów. Subiektywny charakter projektowania struktury systemu powinien uwzględniać wystarczająco dużo czynników, wpływających na organizację systemu i na jego zdolność realizowania zadanych funkcji.

1.2. Kompozytowe materiały i konstrukcje budowlane jako złożone systemy otwarte

Na skutek indywidualnych interpretacji modelu, dokonanych przez wielu badaczy, nastąpiło jego uogólnienie, pozostawiając jednak pewne granice i główne kierunki badań.

Za obiekt badania i analizy przyjęto konstrukcję budowlaną. Przed przedstawieniem konstrukcji budowlanej jako systemu określonego rodzaju, należy zauważyć, że jest ona częścią składową bardziej złożonego systemu. Właściwości i jej przeznaczenie ustalane są z uwzględnieniem właściwości i wzajemnego oddziaływania między sobą konstrukcji różnego rodzaju. Koniecznie należy uwzględnić oddziaływanie całego systemu i jego strukturalnych elementów z otoczeniem. Schemat funkcjonalny przykładowego systemu przedstawiono na rysunku 2.2. Wynika z niego, że z otoczeniem zewnętrznym jako pewna całość oddziałuje sam wydzielony system oraz jego elementy strukturalne. Do oddziaływań zewnętrznych na elementy strukturalne i ich grupy należy zaliczyć także ich wzajemną interakcję [4, 29, 56]. Wynika z tego, że każda konstrukcja jest podsystemem bardziej złożonego systemu np. budynku lub budowli. Z drugiej strony każda konstrukcja powinna spełniać pewne wymogi i zapewnić integralność bardziej złożonego obiektu.

Zapewnienie integralności związane jest z występowaniem cech danego obiektu jako złożonego systemu przez wzajemne oddziaływanie między sobą oddzielnych konstrukcji jako strukturalnych elementów tego systemu. Świadczy to o tym, że indywidualne właściwości takich strukturalnych elementów zależą od ich miejsca w budowaniu i pełnionej funkcji w systemie. Do ważnych zagadnień, należy zaliczyć wydzielenie i zbadanie czynników określających właściwości, każdej wydzielonej i indywidualnej konstrukcji. W tym celu każda odrębna konstrukcja budowlana przedstawiana jest jako system. Rozpatrywana konstrukcja powinna spełniać swoje funkcje poprzez zbiór pewnych cech, które zależą od charakteru zewnętrznych oddziaływań i należy ją przedstawiać jako system otwarty.



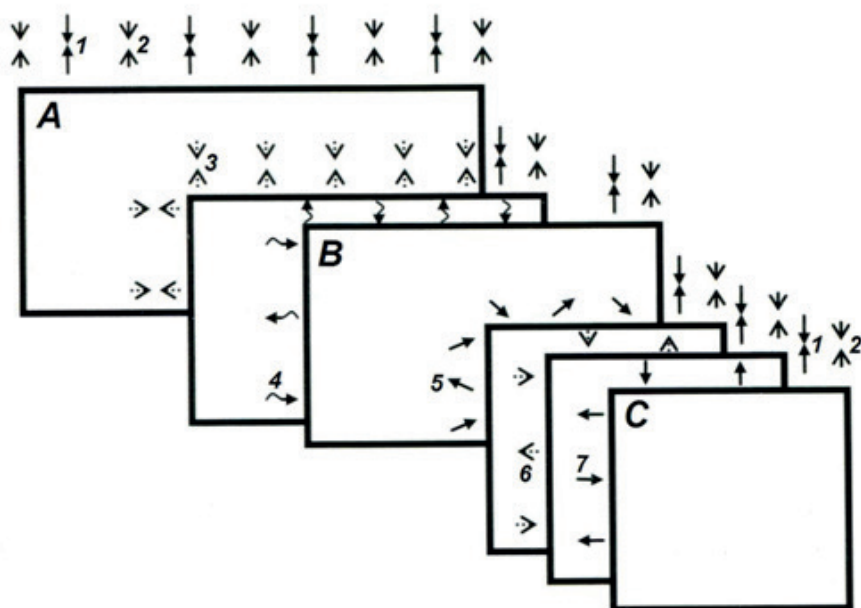
Rys. 2.2. Schemat funkcjonowania systemu [65];

A – złożony obiekt jako odkryty system; B – grupa konstrukcji; C – system indywidualny;
1 – wzajemne oddziaływanie obiektu ze środowiskiem wewnętrznym; 2 – wzajemne oddziaływanie grupy konstrukcji w obiekcie; 3 – wzajemne oddziaływanie w obszarze indywidualnej konstrukcji.

Sama konstrukcja budowlana jest obiektem o dość złożonej organizacji, co daje podstawy aby przedstawić ją jako system złożony.

Zewnętrzne oddziaływania do, których można zaliczyć obciążenia statyczne i dynamiczne oraz obciążenia związane ze zmianami temperatury, wilgotności oraz agresywnym wpływem środowiska eksploatacji, mogą spowodować zmiany strukturalne w zadanej konstrukcji budowlanej. Celowym jest rozpatrywać konstrukcję jako system dynamiczny [56].

Wobec powyższego konstrukcja budowlana może być rozpatrywana jako otwarty, złożony system dynamiczny (w skrócie OSD), rysunek 2.3.



Rys. 2.3. Charakter wzajemnego oddziaływania składowych struktury w konstrukcji jako ODS [56];

A – indywidualna konstrukcja; B – podsystemy konstrukcji; C – strukturalne elementy (podsystemy); 1 – oddziaływania ze środowiskiem zewnętrznym; 2 – wzajemne oddziaływania w grupie konstrukcji; 3 – wzajemne oddziaływanie z podsystemami; 4 – wzajemne oddziaływanie podsystemów; 5 – wzajemne oddziaływanie podsystemów z elementami strukturalnymi; 6,7 – wzajemne oddziaływanie strukturalnych elementów.

Złożoność systemu w danym przypadku określana jest nie tylko poprzez wystarczająco duży zbiór strukturalnych elementów, różniących się cechami i przeznaczeniem, ale również poziomem wzajemnego oddziaływania pomiędzy elementami strukturalnymi i ich grupami (rysunek 2.3). Przedstawiony schemat pozwala pokazać wzajemną zależność różnych elementów strukturalnych i wyodrębnionych podsystemów oraz ich wzajemne zależności. Powstawanie i kształtowanie się OSD konstrukcji budowlanej przebiega w okresie technologicznym, w którym zakładane są podstawowe strukturalne parametry, zapewniające całej konstrukcji unormowane cechy charakterystyczne, poprzez zmianę których zapewnione byłoby zachowanie zadanych właściwości w przewidzianym okresie eksploatacji. Określenie tych strukturalnych parametrów jest ważnym problemem technologicznym. Wydzielone składowe powinny zapewnić występowanie mechanizmów samoorganizacji, zarówno odrębnych strukturalnie elementów i ich grup, ukształtowanych w podsystemach o różnych poziomach skali, jak też całych systemów. Samoorganizacja w tym przypadku nie powinna być rozpatrywana

jedynie jako sposób samoistnego zapewnienia integralności systemu. Zapewniając spójność systemu dopuszcza się przypadki, gdzie jest on zdolny zmienić założone cele, do których został zaprojektowany. Jako przykład można podać przypadki naruszania stanu konstrukcji budowlanych, zmiany odkształceń itp., przy czym konstrukcja może zachować swoją masę, kształt geometryczny, a wyodrębnione fragmenty – podsystemy mogą nie zmieniać właściwości fizyko-mechanicznych.

Samoorganizacja powinna doprowadzić do takich strukturalnych przemian, przy których są w stanie wystąpić zjawiska adaptacji, przy czym adaptacja ta, w stosunku do materiałów na bazie mineralnych spoiw, może przebiegać kosztem zmiany ich jakościowego i ilościowego składu lub kosztem zmian transformacji parametrów strukturalnych [56].

Występowanie adaptacji poprzez wewnętrzną strukturalną przebudowę jako samoorganizacja systemu zapewnia wewnętrzne bezpieczeństwo, a tym samym zachowuje jego funkcjonalne przeznaczenie. W celu opisu zjawiska adaptacji elementów strukturalnych zdolnych zmieniać swoje parametry pod wpływem zespołu obciążeń eksploatacyjnych, należy rozpatrzyć strukturę konstrukcji i założyć jej pewien model OSD [56]. Przyjęte podejście nie pozwala w pełni opisać modelu struktury konstrukcji, dlatego należy wydzielić najbardziej istotne strukturalne parametry, które zapewnią zachowanie jej pożądaných właściwości w okresie aktywnej eksploatacji. Traktując konstrukcję jako specyficznie ukształtowany model materiału stwierdzono, że wszystkie jego strukturalne właściwości są automatycznie włączane do jego struktury tworząc nierozłączną część. Ze względu na to, że podstawowa struktura modelu kształtowana jest w okresie technologicznym, należy uwzględnić wpływ geometrii na kształtowane właściwości tego materiału.

W ostatnim czasie wielu specjalistów wskazuje, że w rzeczywistych materiałach i konstrukcjach jeszcze przed przyłożeniem zewnętrznego obciążenia istnieją wewnętrzne naprężenia i odkształcenia, które mogą prowadzić do zmian charakterystyk eksploatacyjnych [56].

Zgodnie z tym co wskazali L. Ebert i P. Paid. „wewnętrzne naprężenia są nieodłączną cechą kompozytu, a ich brak jest raczej wyjątkiem niż regułą”. W ogólnym przypadku pod pojęciem wewnętrznych naprężeń i odkształceń należy rozumieć stan zachowywania materiału w czasie, gdy nie występują w nim zewnętrzne dociążenia i powstałe od nich naprężenia wywołujące odkształcenia. Do głównych przyczyn powstawania zależności naprężenie – odkształcenie, zalicza się zmienność odkształceń w różnych punktach materiału, powstałych na skutek nierównomiernego wpływu temperatury, odkształceń plastycznych, zmian objętościowych, itp. [11, 17, 18, 19]. Szczególnie podkreśla się, że wewnętrzne naprężenia w równym stopniu odpowiedzialne są za obniżenie eksploatacyjnych charakterystyk materiałów i wyrobów, tak jak naprężenia od zewnętrznych obciążeń. Główne niebezpieczeństwo związane z powstawaniem wewnętrznych naprężeń wynika z trudności w prognozowaniu ich wielkości, kierunku działania i znaku, szczególnie przy wpływie działania środowiska

korozyjnego, cyklicznych obciążeń i obciążeń związanych ze zmianami wilgotności i temperatury [12, 15, 17, 34, 46, 47].

Nieprzewidywalność oceny roli wewnętrznych naprężeń w kształtowaniu właściwości materiałów i konstrukcji rośnie przy wykorzystywaniu materiałów o złożonej organizacji, do których zalicza się beton. Związane jest to z tym, że wewnętrzne naprężenia i odkształcenia mogą powstawać zarówno w samym materiale, jak też i na poziomie wyrobu i konstrukcji. Specjaliści zaznaczają, że wewnętrzne naprężenia można rozpatrywać w mikro-, mezo- i makroskali [50]. Mikrostrukturalne wewnętrzne naprężenia powstają w okresie twardnienia materiału i zależą od odkształceń objętościowych, związanych z fizyko-chemicznymi i z fizyko-mechanicznymi procesami, które przebiegają w tym okresie. Mezo- i makrostrukturalne wewnętrzne naprężenia powstają i kształtują się na poziomie konstrukcji w okresie jej wytwarzania.

Zakłada się, że kształtowanie struktury KMB i struktury konstrukcji odbywa się jednocześnie na wszystkich poziomach strukturalnych niejednorodności (podsystemach). Rozmieszczenie i wielkość mikrostrukturalnych (integralnych), końcowych (technologicznych) odkształceń i naprężeń w znacznym stopniu zależy od składu materiału, rodzaju konstrukcji i warunków technologicznych ich wytworzenia. W danym przypadku można mówić o dziedzicznej (genetycznej) zależności rozkładu końcowych odkształceń i naprężeń w zależności od całościowego procesu wytwarzania danej konstrukcji.

W pracach [12, 38, 56] do modelu struktury KMB zalicza się rysy technologiczne i wewnętrzne powierzchnie rozdziału (warstwa przejściowa). Obecność wewnętrznych granic rozdziału w kształcie brzegów rys i granic wewnętrznych powierzchni rozdziału tworzy przesłanki do lokalizacji wewnętrznych odkształceń i naprężeń spowodowanych zewnętrznymi oddziaływaniami. Udział wewnętrznej powierzchni rozdziału (PR) w rozkładzie obciążeń pomiędzy oddzielnymi składowymi, wskazuje na uszkodzenie addytywnego związku pomiędzy właściwościami kompozytu i materiału.

Rysy technologiczne są najbardziej niestabilnym elementem strukturalnym materiału, ze względu na specyficzną zdolność do koncentracji naprężeń u swojego ujścia w wierzchołku. Obecność ich w materiale prowadzi do zmian strukturalnych pod wpływem obciążeń eksploatacyjnych, szczególnie cyklicznych oraz związanych ze zmianami wilgotności i temperatury [12, 42, 56]. Rysy technologiczne mogą występować na wszystkich poziomach skali materiału (podstrukturach). Dynamika ich rozwoju w znacznym stopniu, określa wewnętrzne bezpieczeństwo konstrukcji jako systemu, a tym samym niezmiennosc jej właściwości w okresie eksploatacji. Ilość, kierunek i długość rys technologicznych i wewnętrznych PR określona jest wyjściowym składem materiału, charakterystykami geometrycznymi konstrukcji i warunkami technologicznymi jej wytworzenia, co także wskazuje na dziedziczny wpływ technologii na ostateczną jakość.

Rozpatrzone powyżej elementy struktury takie jak końcowe odkształcenia, rysy technologiczne i wewnętrzne powierzchnie rozdziału (WPR), kształtują się we wszystkich etapach technologicznego powstawania konstrukcji. Część elementów struktury KMB można zaliczyć do „konserwatywnych” – praktycznie nie zmieniają swoich właściwości w całym okresie eksploatacji. Do takich elementów można zaliczyć:

- drobne i grube wypełniacze (np. kruszywo), ich ilościowy i jakościowy skład, rozłożenie i dobór wg frakcji,
- elementy zbrojeniowe, w przypadku braku elektrochemicznych procesów korozji,
- wymiary i gabaryty konstrukcji,
- ilość i rozłożenie wg porów i kapilar.

Do bardziej aktywnych elementów struktury można zaliczyć:

- ilość, jakość i skład nowo ukształtowanych produktów dla materiałów na bazie spoiw mineralnych i niemineralnych,
- ilość i zasadowość (pH) roztworu wypełniającego pory,
- stan powierzchni rozdziału między komponentami lub strukturami.

Do najbardziej aktywnych elementów struktury należy zaliczyć:

- rysy technologiczne w materiale na wszystkich poziomach skali,
- wewnętrzne powierzchnie rozdziału pomiędzy komponentami i strukturami,
- lokalne i integralne, końcowe (technologiczne, dziedziczne) odkształcenia i naprężenia.

Aktywność elementów struktury uwarunkowana jest powstaniem pierwotnych przesłanek do zmiany parametrów pod wpływem zewnętrznych obciążeń np. rozwój rys technologicznych, prowadzących do powstania rys eksploatacyjnych. Oprócz tego obecność takich elementów jak PR i końcowe odkształcenia, zakładają współpracę wszystkich składowych materiału, polegającą na redystrybucji pomiędzy nimi zewnętrznych obciążeń. Obecność w strukturze materiału elementów strukturalnych małoaktywnych i aktywnych, zdolnych zmieniać swoje parametry w procesie, daje podstawę do traktowania konstrukcji jako samoorganizującego się systemu dynamicznego.

Ze względu na to, że podstawowe strukturalne właściwości materiału kształtują się w cyklu technologicznym to jest on ważnym etapem określającym przyszłe warunki stabilnej eksploatacji konstrukcji.

Przeprowadzona analiza pozwala traktować konstrukcję jako otwarty, samoorganizujący się system dynamiczny. Takie podejście pozwala w bardziej efektywny sposób zrealizować wspólny wysiłek konstruktorów i technologów w kierunku dalszego poznania potencjalnych możliwości realizacji pożądanych cech materiału w konstrukcji. Oprócz tego wykorzystywanie zdolności strukturalnej samoorganizacji poprzez transformację aktywnych, strukturalnych elementów, pozwoli dodatkowo skorzystać z efektów adaptacji, i zapewnić bezpieczeństwo konstrukcji w różnych warunkach eksploatacji.

3. Termodynamiczna analiza mikrostruktury betonu

Mikrostruktura KMB może być opisana jako system dyspersyjny. Faza dyspersyjna to cząsteczki spoiwa i wypełniacza rozłożone w środowisku dyspersyjnym np. powietrzu w przypadku suchych materiałów w formie proszków lub wodzie dla zaczynach, zaprawach i betonach. Dyspersyjne systemy spoiw charakteryzują się heterogenicznością i dyspersyjnością. Heterogeniczność pokazuje obecność międzyfazowej powierzchni pomiędzy fazą a środowiskiem dyspersyjnym. Za pomocą dyspersyjności można ilościowo opisać międzyfazową granicę rozdziału. We wszystkich przypadkach występowania powierzchni międzyfazowej powoduje ona powstanie i obecność napięcia powierzchniowego. Z kolei napięcie powierzchniowe powoduje niekompensowane pole sił międzymolekularnych na granicy rozdziału [40, 56].

W ogólnym przypadku napięcie powierzchniowe σ na płaszczyźnie S w granicy międzyfazowej pozwala ocenić energię powierzchniową E^S .

$$E^S = \sigma \cdot S \quad (3.1)$$

Termodynamiczne określenie napięcia powierzchniowego σ wynika z pierwszej i drugiej zasady termodynamiki. W przypadku heterogenicznego systemu zmianę wewnętrzną energii u można przedstawić jako:

$$dU = TdS_e - pdV + \sigma dS + (x + a)^n = \sum_i u_i \cdot dn_i + \varphi dq \quad (3.2)$$

gdzie: S_e – entropia; V – objętość; n_i – liczba moli komponentów; q – ładunek.

Jeśli $(S, V, n_i, q) = \text{constans}$ napięcie powierzchniowe jest pochodną od energii wewnętrznej dU na międzyfazowej powierzchni rozdziału dS :

$$\delta = (dU / dS)_{S_e, V, n_i, q} \quad (3.3)$$

Energię powierzchniową dyspersyjnych systemów można przedstawić jako napięcie powierzchniowe, które w nowopowstałych warunkach zależy od środowiska fazy dyspersyjnej granicy rozdziału.

Właściwości systemów dyspersyjnych określone są zjawiskami powierzchniowymi, dlatego ich opis sprowadza się do ustalenia nadmiaru energii powierzchniowej. Można w tym celu skorzystać z równania Gibbsa metody „końcowej grubości warstwy” [38]. Metoda nadmiaru powierzchniowego zakłada rozdzielanie warstw między objętościami faz dyspersyjnych systemów. Przy czym zakłada się, że fazy 1 i 2 są jednorodne i mają pojemność energii Gibbsa odpowiednio E_1 i E_2 i zmieniają skokowo swoje właściwości podczas przejścia przez powierzchnię międzyfazową. Pełna energia Gibbsa E w takim ujęciu jest równa sumie energii faz i energii powierzchniowej.

Rozpatrując system dyspersyjny cementowo-wodny, składający się z cząsteczek cementu, ze średnim wymiarem $d_c = 50$ ($50 \cdot 10^{-6}$ μm) i 20% zawartością wody w objętości. Odległość pomiędzy cząsteczkami fazy stałej można określić zgodnie z formułą:

$$h' = 2d_c (1 - \varphi) / 3\varphi \quad (3.4)$$

gdzie: φ – objętościowa zawartość cząsteczek w systemie.

Odległość pomiędzy oddzielonymi cząsteczkami takiego systemu dyspersyjnego wynosi $8 \cdot 3 \cdot 10^{-6}$ μm . Na takiej odległości występuje kontakt koagulacyjny i zachodzi fiksacja cząsteczek cementu w położeniu dalszej potencjalnej wolnej przestrzeni.

Podobne systemy odnoszą się do grubodyspersyjnych cząsteczek fazy dyspersyjnej, które nie uczestniczą w ruchu Browne’a. Jednocześnie połączenie pomiędzy oddzielnymi cząsteczkami, które znajdują się w warunkach dalszej koagulacji mogą być większe od ich siły ciężkości. To pozwala rozpatrzyć mechanizm wzajemnego oddziaływania sąsiadujących ze sobą cząsteczek, uwzględniając fizyczne i fizyko-mechaniczne kontaktowe oddziaływanie.

Przeprowadzona analiza literatury wskazuje, że mikrostrukturę betonu charakteryzuje wysoko skoncentrowany system dyspersyjny. Termodynamiczną równowagę takich systemów osiąga się na drodze obniżenia międzyfazowych granic rozdziału w wyniku połączenia cząsteczek w agregaty. W systemach grubodyspersyjnych interesujące jest przedstawienie mechanizmu wzajemnego oddziaływania dyspersyjnej fazy z uwzględnieniem ich spontanicznego połączenia w strukturalne agregaty w celu zmniejszenia powierzchni międzyfazowych.

Liczbę cząsteczek, która łączy się w agregat określa się w zależności od wymiaru agregatu R_A , średniej odległości między cząsteczkami h , ich środkami h'' i objętościowej zawartości cząsteczek w systemie φ_i :

$$h' = \left(\frac{d}{2} + h'' \right) \varphi_i^{-1/3} \quad (3.5)$$

Jeśli powierzchnia jednostkowej cząsteczki $S = 1$ i w warunkach kiedy agregat ukształtuje się z 13 cząsteczek z łączną powierzchnią $S = 13$, to powierzchnia agregatu wynosi $S_A = 6$ (pod warunkiem, że w środowisku dyspersyjnym współdziałają zewnętrzne połówki sferyczne cząsteczek, które są połączone w agregat). W ten sposób powstanie agregatu z 13 cząsteczek prowadzi do zmniejszenia powierzchni o 2,16 raza. W następstwie powstaje stan kiedy $\sigma = \text{constans}$; zmniejsza się nadmiar energii powierzchniowej oraz system dyspersyjny przekształca się w bardziej stabilny układ.

Podczas analizy międzycząsteczkowych kontaktowych wzajemnych oddziaływań w mikrostrukturze przyjęto następujące ograniczenia: cząsteczki fazy dyspersyjnej są sferami o znanej średnicy r ; koncentracja systemów jest taka, że między cząsteczkami położonymi obok siebie powstaje siła przyciągania F_p ; siła połączenia między cząsteczkami F_c jest większa od siły ciężkości; masa cząsteczek jest taka, że nie pozwala im uczestniczyć w systemie Browne'a; obecne są cząsteczki, które nazwano „współtworzącymi strukturę”, różniące się od zwykłych cząsteczek masą ($m_c \neq m_1 \neq m_i$), siłą połączenia ($F_c \neq F'_c \neq F^i_c$); wymiarami ($r_1 \neq r_2 \dots r_i$), krzywizną powierzchni i mniejszymi odległościami od innych cząsteczek.

Na początkowym etapie rozważań przy analizie nie brano pod uwagę środowiska, w którym występują siły powierzchniowe. Wiadomo, że siła połączenia pomiędzy cząsteczkami zależy od stosunku ich wymiarów:

$$F_c = 2\pi \frac{r_1 \cdot r_2}{r_1 + r_2} (2\sigma_{13} - \sigma_{11}) \quad (3.6)$$

gdzie: F_c – siła połączenia,

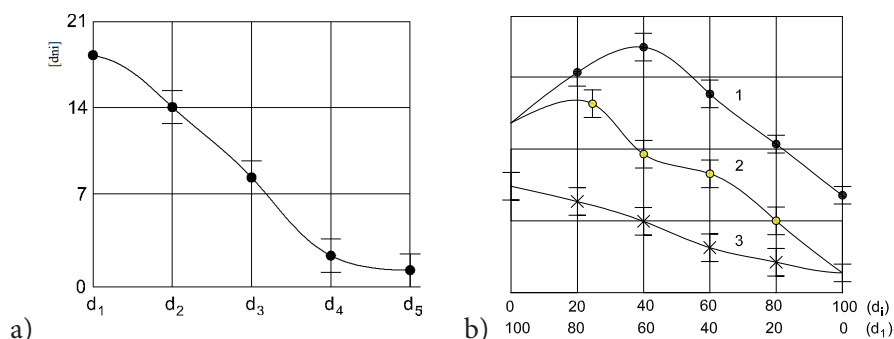
σ_{13} – napięcie powierzchniowe na granicy rozdziału fazy dyspersyjnej i środowiska dyspersyjnego,

σ_{11} – napięcie powierzchniowe na granicy ciał stałych,

r_1, r_2 – promienie cząsteczek, które wzajemnie się łączą.

Wiadomo, że cement jest rozdrobnionym materiałem (proszkiem) z dużą powierzchnią właściwą. W stanie suchym pomiędzy ziarnami cementu występują charakteryzujące go siły przyczepności P_A (spotykana nazwa w literaturze – autogezja), a także strukturalna siła przyczepności cząsteczek P_c , ką naturalnego stoku nasypowego α , gęstość nasypową ρ_H ; wymiar cząsteczki d_i i powierzchnię właściwą S .

Poniżej przedstawiono badania sproszkowanych materiałów w stanie suchym: cementu portlandzkiego, piasku, sproszkowanego wapna, gipsu, zmielonego żużla wielkopiecowego, popiołów [56]. Siły przyczepności określono osobno, dla każdego z wyżej wymienionych materiałów będących w stanie suchym, jak też różnych mieszanek sproszkowanych. Przy badaniu wpływu dyspersyjności na ich przyczepność dokonano przesiewu na frakcje: mniejsze od $80 \times 10^{-6} \mu\text{m}$; następnie w przedziale $80\text{--}200 \cdot 10^{-6}$ i $200\text{--}314 \cdot 10^{-6} \mu\text{m}$.

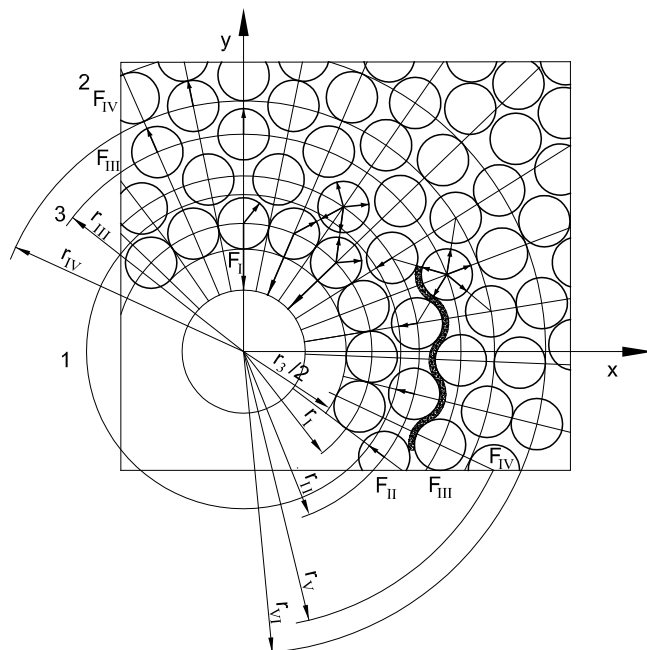


Rys. 3.1. Wpływ wymiarów cząsteczek piasku kwarcowego na siły przyczepności połączenia P_C , (a) monodispersyjnych i (b) polidispersyjnych proszków [36, 38]; 1 – proszek składający się z cząsteczek d_1 i d_2 ; 2 – proszek składający się z cząsteczek d_1 i d_3 ; 3 – proszek składający się z cząsteczek d_2 i d_3 .

Doświadczenia pokazały, że połączenia zmielonych, sproszkowanych cząsteczek materiałów zależą od ich kształtu i dyspersyjności (rys. 3.1). Największą siłę przyczepności mają cząsteczki cementu co jest związane z ich napięciem powierzchniowym σ_c . Przeprowadzone badania potwierdziły związek pomiędzy siłami przyczepności sproszkowanych materiałów a ich dyspersyjnością i napięciem powierzchniowym. Połączenia zmieszanych proszków P_S związane są z siłami

połączeń każdej cząsteczki proszku, składem mieszanki, zależnością $P_A = \sqrt{P_1 \cdot P_2}$, gdzie: i są indywidualnymi siłami połączeń cząsteczek proszku. Podobna zależność jest prawdziwa dla mieszanek proszków z cząsteczkami o jednakowych wymiarach.

W tych przypadkach zachodzi zmniejszenie sił przyczepności w mieszance proszków w trakcie zwiększania zawartości cząsteczek z mniejszym P_A . Ogólna zależność obniżania P_A dotyczy proszków różnych rodzajów. Badane pokazały wpływ o ilościowym charakterze. Maksymalna siła przyczepności dotyczyła cementu i wapna, minimalna natomiast mieszanki z piasku kwarcowego. Prawdopodobna powierzchnia zniszczenia znajdować się będzie w strefie kontaktowej z najmniejjszym miejscem połączenia (rys. 3.2).



Rys. 3.2. Kształtowanie powierzchni zniszczenia w polidyspersyjnych proszkach [38, 56];

1 – cząsteczki o średnicach d_3 ; 2 – cząsteczki o średnicach d_1 ; 3 – powierzchnia zniszczenia r_1 i r_{VI} zasięg promieni, w których absorbowane są cząsteczki d_1 na powierzchni cząsteczki d_3 ; F_I – siła połączenia cząsteczki d_1 i d_3 ; F_{II} , F_{III} i F_{IV} – siły tej samej wielkości wzajemnie oddziaływujące między cząsteczkami.

W takich przypadkach siły połączenia mieszaniny proszków określone są zgodnie z prawem mieszanek. Siły przyczepności w mieszanke P_A zależą od indywidualnych sił przyczepności badanych proszków i ich udziału w mieszanke φ_1 i φ_2 :

$$P_A = P_{A1}\varphi_1 + P_{A2}\varphi_2 \quad (3.7)$$

Zaproponowana zależność jest poprawna w mieszanke proszków składających się przykładowo z cząsteczek o jednakowej średnicy. W przypadku znacznych różnic w wymiarach cząsteczek ($d_1/d_2 > 3$) zmienia się jakościowa zależność wpływu indywidualnych sił przyczepności całej mieszanek. Podobna zmiana sił przyczepności zmieszanych proszków (większe od siły przyczepności poszczególnych indywidualnych składników) związana jest z jakościowo innym wzajemnym oddziaływaniem międzycząsteczkowych kontaktów.

Rozważono systemy w postaci mieszanek, w których 80% objętości zajmują cząsteczki o drobnej frakcji przy stosunku średnic frakcji grubej do drobnej $d_1/d_2 = 5$. Założono, że cząsteczki obu frakcji są równomiernie rozłożone w objętości.

Zgodnie z (3.6) odległości pomiędzy grubymi cząsteczkami przy $d_1 = 50 \cdot 10^{-6}$ μm wynosi 666.7 μm lub 2.67 d_2 .

Gdy mieszanina składa się z cząsteczek jednego rodzaju, ich napięcie powierzchniowe na granicy rozdziału z powietrzem są jednakowe. Rozpatrzono fragment systemu z udziałem grubej cząsteczki, wokół której znajdują się drobne cząsteczki. W rozpatrywanych mieszaninach z dużym prawdopodobieństwem można ocenić, że kontakt pomiędzy różniącymi się wymiarami cząsteczkami, tak jak i siła połączenia P_A między nimi jest większa w porównaniu z siłą połączenia cząsteczek o jednakowych wymiarach. Założono, że siła połączenia pomiędzy drobnymi cząsteczkami równa się 1. Wtedy zgodnie z tym pomiędzy cząsteczkami o różnych wymiarach w rozpatrywanym przypadku będzie równa 41.7. Pod wpływem F_C drobne cząsteczki gęsto ułożą się na powierzchni grubej cząsteczki i cały układ będzie przedstawiał strukturę agregat – klastery. W analizie rozważono maksymalne upakowanie drobnych cząsteczek dookoła cząsteczki grubej. Na każdą cząsteczkę w drugim rzędzie (rys. 3.2) w płaszczyźnie xy oddziałuje system sił. Możliwość przemieszczeń cząsteczek i sił połączeń w odniesieniu do wielkości jest wektorem i pokazuje, że cząsteczki w rzędach pierwszym i drugim są przyciągane do centralnej części strukturalnego agregatu lub do „strukturalno wykształconej” cząsteczki i przedstawiają strukturę klastra złożonego z systemu wielocząsteczkowego. Powstanie podobnych strukturalnych agregatów prowadzi do zmian powierzchniowego zniszczenia dyspersyjnych systemów. Granica zniszczenia przebiega przez powierzchnie rozdziału pomiędzy strukturalnymi agregatami, i zwiększa płaszczyznę zniszczenia. Przeprowadzone eksperymenty wskazują na zwiększenie P_A do 30% przy wprowadzeniu drobnych cząsteczek do 20% zawartości grubych cząsteczek. Zmiana grubych cząsteczek z 20 do 80% praktycznie nie wpływa na P_A , co jest związane z „dezorganizacją” systemu dyspersyjnego. Powierzchnia zniszczenia takich dyspersyjnych systemów przechodzi przez międzyklastrowe powierzchnie rozdziału, na granicach których obserwowano maksymalne nieuporządkowanie cząsteczek w systemie z 80 do 100%. W przypadku systemów składających się z jednakowych wymiarowo kilku grubych cząsteczek przy działaniu rozciągania naruszone zostają połączenia kontaktowe między nimi przy takich samych średnicach.

Gdy zawartość drobnych cząsteczek jest większa niż 5% objętości, w bezpośrednim kształcie znajdują się w systemie cząsteczki „gruba cząsteczka – drobna cząsteczka”. Siły przyczepności w tym przypadku znacznie wzrastają z powodu działającego napięcia. Zwiększenie zawartości drobnych cząsteczek z 5 do 20% w mieszaninie praktycznie nie zmienia warunków wzajemnego położenia kontaktowego. Zachodzi wypełnienie międzyziarnowych przestrzeni i podwyższenie gęstości nasypowej w systemie. Na bazie przeprowadzonej analizy zaobserwowano, że przy stosunku średnic cząsteczek $d_1/d_2 > 3$ zmiana gęstości nasypowej mieszaniny zachodzi nieaddytywnie. Wyniki otrzymane z modelowania mieszanek przy sto-

sunku drobnych i grubych cząsteczek równym 0.156 wskazują, że maksymalna gęstość może być osiągnięta tylko, jeśli średnica drobnych cząsteczek jest większa niż 500 μm .

Przy średnicy mniejszej od 500 μm i przy objętości w mieszance do 10% zachodzi obniżenie gęstości nasypowej. Jest to najprawdopodobniej związane z przewagą sił połączeń między cząsteczkami nad ich siłą ciężkości $F_C > mg$. W takich warunkach cząsteczki nie mogą zająć „wolnej” objętości pod działaniem pola grawitacyjnego. Wchodzą one w wygodny energetyczny kontakt z grubymi cząsteczkami, co prowadzi do obniżenia gęstości nasypowej. Ułożenie cząsteczek wg zależności $F_C > mg$ otrzymujemy drogą międzycząsteczkowych, wzajemnych, kontaktowych oddziaływań i przy przyjęciu optymalnego doboru frakcji mieszanki dyspersyjnej. Należy przy tym uwzględnić sposób ułożenia cząsteczek, ale również warunki kształtowania się energetycznych oddziaływań międzycząsteczkowych. W taki sposób wybór mieszanki proszków powinien obowiązkowo uwzględniać siły połączeń międzycząsteczkowych i siły ciężkości.

Analiza wytrzymałości sił połączeniowych systemów dyspersyjnych w mieszankach proszków o różnych składach pokazała, że ich jakość zależy od ilościowej zawartości „proszku w proszku” i przyjętych frakcji. Rozpatrując powyższe z pozycji praktycznych zaleceń wielkości sił połączeniowych ziaren spoiwa cementowego o średnicy $d_B = 50\mu\text{m}$ zależą od ich udziału w objętości rozpatrywanego materiału, ziaren o różnych średnicach oraz dyspersyjności. Zmianę dyspersyjności wypełniacza można przeprowadzić w szerokich przedziałach charakterystykami strukturalno-mechanicznymi spoiwa cementowego. Strukturalno-mechaniczne charakterystyki zmieszanych spoiw określają warunki transportowania i zachowania cementu, wytwarzania w nich agregatów strukturalnych, homogenizacji cementu, układów „cement + woda”, „zaprawa cementowa + drobne i grube ziarna wypełniacza”. Z tego powodu ważne jest dokonanie takiego wyboru mieszanki spoiw, która miałaby sposobność wytworzenia określonej struktury przestrzennej materiału, a tym samym tworzenie kolejnych etapów i procesów organizacji mikrostruktury KMB.

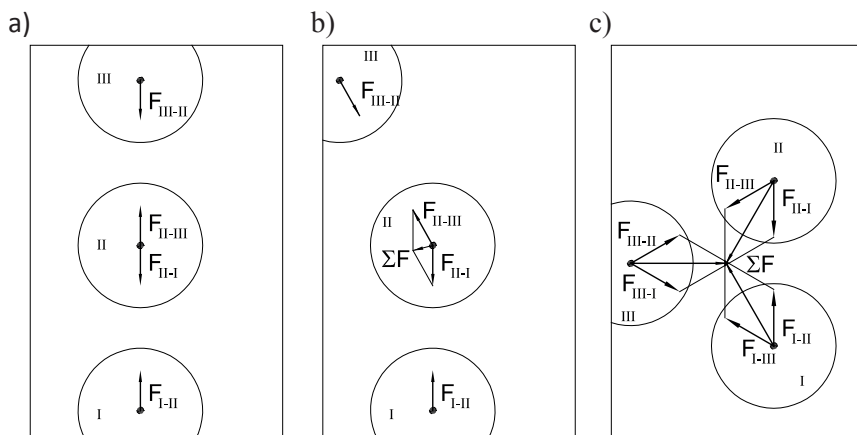
3.1. Procesy fizyko-mechaniczne struktury betonu

Analiza termodynamiczna mikrostruktury KMB jako systemu dyspersyjnego wykazała, że przyczyniając się do obniżenia energii powierzchniowej systemu zmienia on swój makro stan. W wyniku tworzenia struktur przestrzennych system dyspersyjny przechodzi w wygodny dla siebie stan energetyczny. Mechanizm fizyko-chemiczny pozwala ocenić nowe parametry systemu strukturalnego przez różne rodzaje kontaktów pomiędzy cząsteczkami fazy dyspersyjnej. Istnienie agregatów powstałych z cząsteczek daje podstawy stwierdzić, że zachowanie się

systemów powinno oceniać się nie tylko rodzajem kontaktów międzycząsteczkowych, ale ich charakterem wzajemnych oddziaływań między agregatami [36, 38, 56]. Mikrostrukturę (KMB) jako system dyspersyjny można rozważać na makropoziomie jako środowisko niejednorodne o charakterystycznych wymiarach cząsteczek fazy dyspersyjnej rozmieszczonych w ustabilizowanych odległościach i oddziaływujących jedna na drugą [36, 56].

Przy analizie mechanizmów wzajemnego oddziaływania cząsteczek wyodrębniono mikrostrukturę, objętość, która pozwala rozpatrzeć system dyspersyjny na kilku poziomach strukturalnych niejednorodności. Takie wyodrębnienie jest związane z tym, że w wyniku wzajemnych oddziaływań międzycząsteczkowych na poziomie cząsteczka-cząsteczka zachodzi jakościowa przemiana systemu dyspersyjnego. Prowadzi to dalej do wytworzenia nowego rodzaju strukturalnej niejednorodności układu „strukturalny agregat – strukturalny agregat” i strukturalny agregat – cząsteczka”. W ten sposób model strukturalny etapu początkowego organizacji struktury powinien włączać w „siebie” taką ilość cząsteczek, która zdolna jest wytworzyć agregat z maksymalną liczbą skoordynowanych centralnych „zarodków” lub nową strukturę układu cząsteczek. Liczba koordynacyjna charakteryzuje ilość cząsteczek, które wstąpiły we wzajemne oddziaływanie i zależy od stosunku wymiarów kontaktujących się ze sobą dyskretnych elementów. Przy oznaczaniu wzorcowej objętości mikrostruktury (KMB) należy obowiązkowo uwzględnić rozkład cząsteczek wg średnic, a także ich pojemności w systemie. Oprócz tego ich pojemność w modelu będzie także od liczby różnego rodzaju cząsteczek w systemie (np. cząsteczki różniące się składem mineralogicznym, aktywnością powierzchniową, kształtem powierzchni) co związane jest z ich aktywnym uczestnictwem w procesach wzajemnych oddziaływań i w konsekwencji tworzeniem struktury.

W literaturze fachowej wystarczająco dokładnie rozpatrzono zagadnienie zjawisk fizyko-chemicznych hydratacji spoiw mineralnych i niemineralnych. Rozpoznano wpływ składu mineralogicznego na kinetykę i stopień hydratacji, wpływ poldyspersyjnych cementów, rodzaju i ilości aktywnych mineralnych dodatków, gęstości, warunków wiązania itd. Względnie mało opracowań poświęcono mechanizmom organizacji struktury i wzajemnych oddziaływań. W [36] przyjęto model, w którym mechanizm tworzenia struktury ogranicza się do oddziaływania dwóch cząsteczek. Takie założenie modelu pozwala opisać mechanizm tworzenia się kontaktu międzycząsteczkowego, jego rodzaj, określić warunki stabilności i strefę między kontaktową. Jednak nie ma możliwości rozpatrzenia mechanizmu tworzenia się agregatu strukturalnego. Z tego powodu zachodzi potrzeba wykorzystania modelu składającego się z trzech lub więcej cząsteczek (rys. 3.3).



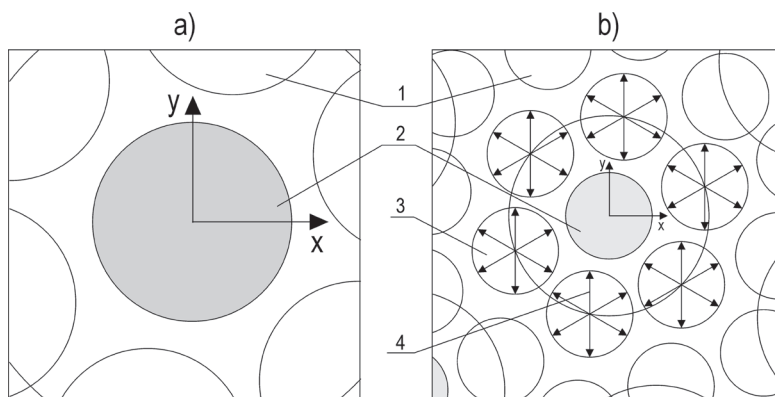
Rys. 3.3. Modele strukturalne systemów dyspersyjnych [38];

a) agregaty liniowe; b, c) agregaty o złożonej konfiguracji; F_{i-i} , F_{i-j} , $i, j = I, II, III$ – siły oddziaływania międzycząsteczkowego; ΣF – siła wypadkowa oddziaływań międzycząsteczkowych.

W rozważaniach przyjęto, że cząsteczki charakteryzują się jednakowymi właściwościami (napięciem powierzchniowym, polem powierzchni), a odległości pomiędzy nimi jest taka sama, przy czym siła przyciągania cząsteczek $F \neq 0$. Warunki tworzenia się agregatu składającego się z trzech cząsteczek będą zależę od ich początkowego położenia. Przy czym mogą tworzyć agregaty liniowe oraz o konfiguracji złożonej (rys. 3.3). Kształt i charakter utworzonego agregatu pokazuje wpływ na jego powierzchnię i oddziaływanie z sąsiednimi blokami strukturalnymi. W dalszej analizie uzasadnione jest wydzielenie w modelu komórki strukturalnej z kompletną liczbą cząsteczek uczestniczących w tworzeniu początkowych strukturalnych agregatów.

Przy opisach mechanizmów oddziaływania międzycząsteczkowego i mikrostruktury KMB wprowadzono następujące ograniczenia:

- 1) minimalna średnica cząsteczek uczestnicząca we wzajemnym oddziaływaniu o zadanej gęstości ρ nie pozwala im uczestniczyć w ruchu Browne'a, wprowadzenie takiego ograniczenia jest podyktowane tym, że początkowe procesy organizacji struktury zachodzą w systemach grubodispersyjnych o średnicach $10^{-6} \div 10^{-4} \text{m}$ charakteryzujących się nie średnią gęstością ciała stałego w jednostce objętości a konkretną liczbą cząsteczek i ustaloną początkową odległością między nimi,
- 2) maksymalną średnicę cząsteczek o gęstości ρ ograniczono warunkiem, że siła połączenia między cząsteczkami F_c jest większa od siły ciężkości $F_c > mg$, eliminując tym samym wpływ grawitacji na warunki tworzenia się strukturalnych agregatów i międzycząsteczkowych oddziaływań.



Ry 3.4. Dwuwymiarowe modele systemu dyspersyjnego, z jedną (a) i wieloma cząsteczkami tworzącymi strukturę (b) [38];

1 – cząsteczki okalające; 2 – cząsteczki, które tworzą strukturę; 3 – siły oddziaływania międzycząsteczkowego okalających centrum; 4 – siły oddziaływania pomiędzy cząsteczkami tworzącymi strukturę i okalających.

Ograniczenia w przyjętym modelu pozwalają rozpatrzeć cząsteczki jako ciało materialne, do którego przyłożone są siły międzycząsteczkowego oddziaływania. Zachowanie się takiej cząsteczki można rozpatrywać z pozycji mechaniki klasycznej. Siły międzycząsteczkowe charakteryzują się wektorem $\vec{F}_c$, kierunkiem i wielkością oddziaływania. Pozwala to zgodnie z zasadą mechaniki wyznaczyć siłę wypadkową i kierunek możliwego przemieszczania się cząsteczki jako ciała materialnego. W tym celu wprowadzono układ współrzędnych umiejscowiony w środku ciężkości cząsteczki „tworzącej strukturę” (rys. 3.4).

W początkowych etapach tworzenia struktury przyjęto model dwuwymiarowy, w którym rozpatrzono mechanizm możliwego przemieszczania się cząsteczek pod wpływem sił oddziaływań międzycząsteczkowych w przyjętym układzie współrzędnych w ustalonych przedziałach czasowych. Przyjęty system modelowy pozwalał opisać mechanizm oddziaływań międzycząsteczkowych z uwzględnieniem ich łączenia w agregaty z wykorzystaniem zasad mechaniki klasycznej. Zastosowanie podobnych metod opisywania mechanizmów organizacji struktury systemów grubodispersyjnych pomaga rozpatrzeć kinetykę procesu, zmienić warunki jego przebiegu oraz otrzymać nie tylko obraz jakościowy tworzenia struktury, ale również i podstawowe zależności ilościowe. Oprócz tego, zmieniając poziom sił działających na cząsteczkę można zwiększyć skalę systemu i sprawdzić otrzymane wyniki badań analitycznych w eksperymencie fizycznym.

W ten sposób dla mikrostruktur KMB charakterystyczny jest przebieg procesów mechanicznych i organizacja struktury pod wpływem sił wzajemnych oddziaływań międzycząsteczkowych. Oddziaływanie sił powierzchniowych w systemach

dyspersyjnych jest związane ze zjawiskami fizycznymi nieskompensowanych sił molekularnych na granicach rozdziału. W przypadku obecności wody wokół cząsteczek jako fazy stałej pomiędzy nimi pojawiają się siły kapilarne. Następnie tworzą się „błonki” na cząsteczkach z otaczającego płynu, które charakteryzują się parametrem zwilżenia powierzchni l , krzywizną powierzchni r , napięciem powierzchniowym σ na granicy rozdziału faz.

W wyniku zmiany ciśnienia środowiska i płynu ΔP (ciśnienie Laplace’a) i pojawienia się siły kapilarnej F_K można ją ilościowo obliczyć za pomocą równania:

$$F_K = \Delta P S_o \sigma l \quad (3.8)$$

gdzie: S_o – powierzchnia zwilżenia

Siły kapilarne są jedną z przyczyn łączenia cząsteczek proszku, które zmieniają ich właściwości strukturalne i mechaniczne [55]. Pojawienie się kapilarnych sił w wyniku wiązania KMB jako środowiska heterogenicznego o systemie kapilarno-porowatym powoduje ich zmiany objętościowe. Te zmiany zależą od wymiarów i rozkładu kapilar. Siły kapilarne w systemach dyspersyjnych (z udziałem proszków, suspensji lub materiałów, które mają zdolność wiązania w ciało stałe), powstałe na skutek zjawisk fizycznych (gradientu ciśnienia), w znacznym stopniu decydują o ich właściwościach fizycznych i mechanicznych.

W przypadku utworzenia się bezpośredniego kontaktu pomiędzy cząsteczkami fazy dyspersyjnej zachodzi dyfuzyjne płynięcie materiału lub powstają puste miejsca – wakancje. Siła powodująca ruch w tym charakterystycznym procesie „sklejania” wywołuje nadmierną energię powierzchniową E^s i obecność w materiale cząsteczek położonych w określonych miejscach (punktach), a także obecność różnych dyslokacji – defektów.

Do defektów miejscowych można zaliczyć te, które są porównywalne z wymiarami atomu nazywane wakancjami. Dyslokacje przedstawiają niedoskonałości na poziomie sieci krystalicznej wymiarami są zbliżone do wymiarów atomów jako układ trójwymiarowy w przestrzeni. W wyniku tego procesu i utrzymywania takich defektów dyfuzja wakancji poniżej dyslokacji zachodzi z dużą prędkością. To powoduje przemieszczenie się cząsteczek materiału w strefie kontaktu i utworzenie połączenia kontaktowego. Przy połączeniach tego typu uwalnia się energia A , która zależy od wielkości pola połączenia, oraz od wyjściowego napięcia powierzchniowego $\Delta\sigma$, którą można zapisać:

$$A = \pi x^2 \Delta\sigma \quad (3.9)$$

Powstałe naprężenia sprężyste σ_y przy małej wielkości podstawowej x są większe od naprężeń σ_p powodujące plastyczne odkształcenia w strefie połączenia.

Napężenia σ_p zależą od poślizgowego modułu sprężystości E_s , wektora Bürgersa, dyslokacji b i wielkości x co można zapisać:

$$\sigma_p = E_s b / x \quad (3.10)$$

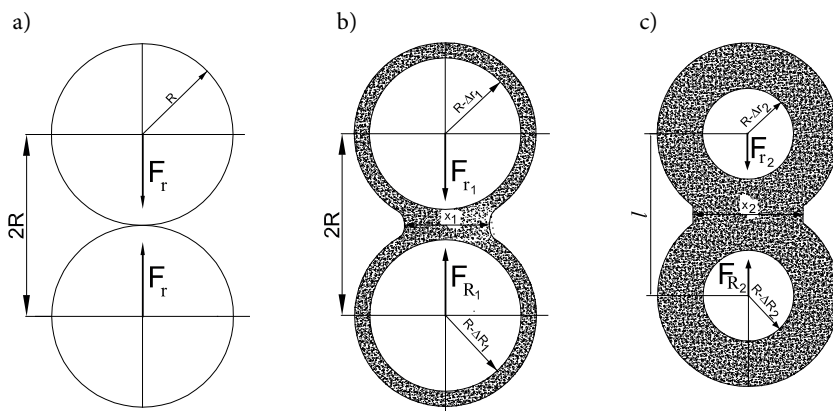
Odształcenia plastyczne powiększają pole kontaktu pomiędzy cząsteczkami wzajemnie na siebie oddziałujących i wywołują wzrost uwalniającej się energii powierzchniowej. Zwiększa się również siła przyciągająca cząsteczki i siła przyciągania międzycząsteczkowego. Następnie w strefie połączenia rozpoczyna się proces dyfuzyjny. W ogólnym przypadku z powodu zachodzących procesów dyfuzyjnych zwiększa się płaszczyzna w połączeniu, objętość układu V , następuje koncentracja wakancji w pobliżu powierzchni zginającej C_1 i równocześnie koncentracja wakancji w pobliżu płaskiej powierzchni C_0 . Wielkość C_1 można obliczyć ze wzoru:

$$C_1 = C_0 [1 + (2\sigma / x) V / kT] \quad (3.11)$$

gdzie: k – stała; T – temperatura; σ – napięcie powierzchniowe.

Rozróżniamy następujące mechanizmy wzajemnego łączenia dyspersyjnych cząsteczek:

- 1) mechanizm lepkiego płynięcia, przy którym zbliżają się środki cząsteczek; mechanizm taki jest decydujący w przypadku szybkiego rozpuszczania się strefy powierzchniowej cząsteczek,
- 2) mechanizm dyfuzji objętościowej, przy której odbywa się strata nadmiaru wakancji z wypukłych części powierzchni cząsteczek do części wklęsłej; „przełącz” kontaktowa w tym przypadku tworzy się bez zbliżania się cząsteczek,
- 3) mechanizm dyfuzji objętościowej przy ubytku wakancji na granicy pomiędzy cząsteczkami z jednoczesnym procesem zbliżania się centrów cząsteczek,
- 4) mechanizm dyfuzji powierzchniowej, gdzie przemieszczanie substancji płynnej odbywa się po powierzchni w strefę wklęsłą bez zbliżania się centrów cząsteczek,
- 5) mechanizm przemieszczania się substancji płynnej przez środowisko na skutek różnicy ciśnień układu wypukłej i wklęsłej powierzchni (wg Kelwina),
- 6) mechanizm dyfuzji granicznej w strefie kontaktu powodujący zbliżanie się centrów cząsteczek.



Rys. 3.5. Fizyko-mechaniczne procesy tworzenia się połączeń kontaktowych przy wzajemnych oddziaływaniach międzycząsteczkowych spoiw dyspersyjnych [38]:

a) kształtowanie się sfery kontaktowej; b,c) fizyko-chemiczny proces "sklejania" – kształtowania połączeń; R – promień cząsteczek w połączeniu kontaktowym; F_r , F_{r_i} – siły połączenia pomiędzy cząsteczkami; Δr_i – zmniejszenie promienia strefy niezhidratyzowanej; ΔR_i – zwiększenie promienia w strefie kontaktowej; r , r_i – promienie połączeń kontaktowych; x_1 , x_2 – promienie w płaszczyznach; l – odległość środków ciężkości między cząsteczkami.

Kinetyka procesów tworzenia się połączeń kontaktowych może być scharakteryzowana poniższym wzorem:

$$X^n = B_i t \quad (3.12)$$

gdzie: n – wykładnik potęgi charakteryzujący mechanizm tworzenia połączeń,
 B_i – funkcja, która zależy od współczynnika dyfuzji i napięcia powierzchniowego,
 t – czas.

W przypadku dyspersyjnych systemów i wstępowania cząsteczek fazy stałej w reakcję hydratacji można wydzielić mechanizmy dyfuzji. Przy czym geometria strefy połączeń kontaktowych powinna mieć taki kształt, jak przedstawiono na rysunku 3.5.

Z powodu tworzenia się błon solwatów naokoło ziaren cementu zachodzi proces powiększenia ich objętości. Kontakt początkowy między cząsteczkami w punkcie przekształca się w kontakt płaszczyznowy (płaszczyzny kontaktowej) wskutek tworzenia się błon solwatowych w następstwie zjawiska objętościowej dyfuzji powierzchniowej, co powoduje wzrost siły docisku cząsteczek. W konsekwencji centra ziaren spoiwa zbliżają się wg schematu przedstawionego na rysunku 3.5.

Przenoszenie się produktów hydratacji przez strefę płynną (wg mechanizmu przedstawionego na rysunku 3.5), skutkuje dalszym powiększeniem się płaszczyzny kontaktu międzycząsteczkowego. Tak powstałe połączenie kontaktowe łączy

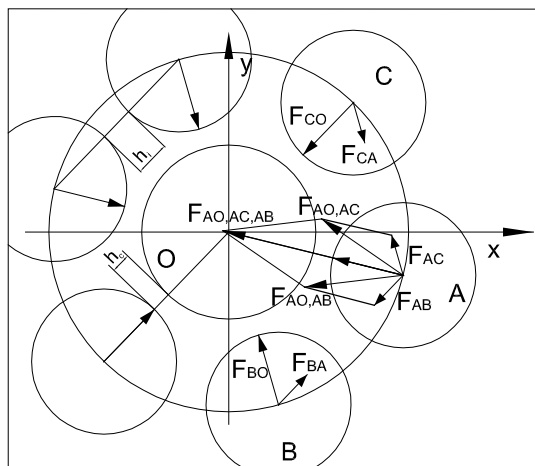
dwie cząsteczki z sobą, przy czym można zauważyć, że odbywa się transformacja właściwości indywidualnych cząsteczek we właściwości nowo powstającego agregatu. W taki sposób system dyspersyjny zmienia swoje parametry. Równocześnie w wyniku procesu wzajemnych oddziaływań międzycząsteczkowych na poziomie niejednorodności strukturalnej zachodzą podstawowe zmiany parametrów systemu jako środowiska ciągłego. W analizie wykazano, że procesy fizyczne powstawania sił kapilarnych oraz zjawisk dyfuzyjnych rodzaju wakancyjnego płynięcia materiału powodują powstawanie sił wzajemnego oddziaływania międzycząsteczkowego oraz fiksację w ukształtowanych strukturalnych agregatach. Pozwala to wyciągnąć wniosek, że procesy fizyczne są częścią składową procesów i zjawisk zachodzących w systemach grubodyspersyjnych. Równocześnie z tego powodu wydzielenie i oddzielenie traktowania procesów fizyko-mechanicznych tworzenia się struktur systemów dyspersyjnych staje się niezbędne i uzasadnione, przy czym nie można ich rozpatrywać jako przeciwstawienie procesom fizyko-chemicznym, tworzenia się struktur mineralnych spoiw, jak też nie można rozpatrywać ich oddzielnie od reakcji fizyko-chemicznych hydratacji.

Przyjęto, że system dyspersyjny składa się z cząsteczek – ziaren obwodowych (sferycznych) strukturalnych cząsteczek spoiwa (SES). Strukturalne elementy spoiwa są równomiernie rozłożone po obwodzie i tworzą strukturę różniącą się od powstałych i odznaczającą się większą aktywnością powierzchniową, masą i średnicą. Koncentracja dyspersyjnego systemu jest taka, że siła oddziaływania F_C pomiędzy cząsteczkami jest różna od zera, $F_C \neq 0$.

Rozpatrzono mechanizm tworzenia się agregatów strukturalnych i wyodrębniono reprezentatywną objętość systemu dyspersyjnego, w którym obecne są równomiernie rozłożone cząsteczki tworzące strukturę (rys. 3.6).

Na cząsteczkę obwodową np. cząsteczkę A działa system sił wzajemnych oddziaływań sąsiednich elementów spoiwa z cząsteczką centralną tworzącą strukturę. Przyjęto, że przy odległości h_0 pomiędzy sąsiednimi elementami spoiwa siła połączenia równa się jedności $F_C=1$. Wprowadzamy system współrzędnych w centralnym punkcie O – czyli środku ciężkości cząsteczki tworzącej strukturę. System dyspersyjny rozpatrzono w płaszczyźnie xy . Przypuszczalnie siła połączenia pomiędzy cząsteczką na obwodzie a cząsteczką centralną F_i jest większa w porównaniu z dwiema cząsteczkami obwodowymi czyli $F'_C > F_C$. Przy homogenicznym rozłożeniu cząsteczek fazy dyspersyjnej spełniony jest warunek równej odległości pomiędzy cząsteczkami. W rozpatrywanym przypadku F_C nie zależy od h_0 , czyli siła wzajemnego oddziaływania między cząsteczkami obwodowymi jest jednakowa. Siła połączenia jest wektorem, której początek znajduje się w centrum cząsteczki w środku ciężkości i jest to miejsce położenia w chwili fiksacji czasu τ_i . Koniec wektora wyznacza kierunek i wielkość przyłożonej siły. Cząsteczka A oddziałuje z sąsiednimi cząsteczkami B i C i z cząsteczką centralną O . W ten sposób

do cząsteczki A przyłożony jest układ sił F_{AB} , F_{AC} , F_{AO} czyli wektory $\overline{AB}$, $\overline{AC}$, $\overline{AO}$. Opierając się na warunku, że $\overline{AB} = \overline{AC}$ i $\overline{AB} < \overline{AO}$ zbudowano wektor sił wypadkowy oddziaływania cząsteczki A z cząsteczkami sąsiednimi.



Rys. 3.6. Mechanizm powstawania połączeń kontaktowych międzycząsteczkowych w systemach grubodispersyjnych na poziomie strukturalnej niejednorodności, pojedyncza cząsteczka w centrum układu oraz cząsteczki obwodowe [38];

h_c – odległość pomiędzy cząsteczką centralną a najbliższą obwodową (sferyczną); h_i – odległości pomiędzy cząsteczkami obwodowymi; A,B,C – cząsteczki obwodowe; $F_{AB}, F_{AC}, F_{CA}, F_{BA}$ – siły wzajemnego oddziaływania cząsteczek obwodowych; F_{AO}, F_{CO}, F_{BO} – siły wzajemnego oddziaływania pomiędzy cząsteczką centralną (strukturotwórczą) a cząsteczkami obwodowymi.

Pod wpływem siły F_{AO} cząsteczka A w odpowiednim przedziale czasu τ_1 przyjmie położenie A_1 . Odległości pomiędzy cząsteczką obwodową jako elementu spoiwa i cząsteczką centralną O zmniejszą się, co wywoła wzrost siły F_{AO} o wielkość proporcjonalną wywołaną zmniejszeniem odległości Δh . W chwili czasu τ_2 cząsteczka A może wstąpić w połączenie kontaktowe z cząsteczką O. Połączenie kontaktowe może być realizowane bezpośrednio powierzchniami stałymi lub przez otaczające środowisko dyspersyjne. Rodzaj połączenia wyznaczony jest stosunkiem aktywności powierzchni fazy stałej pomiędzy sobą σ_{T1-T2} i fazy stałej z płynną σ_{T1-P} . Przy $\sigma_P > \sigma_{T1-T2}$ połączenie kontaktowe faz stałych z pozycji termodynamiki jest niewygodne i cząsteczki kontaktują się przez otaczające środowisko. W przypadku gdy $\sigma_{T1-T2} > \sigma_{T1-P}$ kontakt odbywa się przez powierzchnie stałe. Natomiast energia potencjalna cząsteczki A przekształca się w energię kinetyczną w chwili czasu τ_2 . Ponieważ cząsteczka centralna (strukturotwórcza) rozmiesz-

czona jest symetrycznie wchodzi ona równocześnie w połączenia kontaktowe z cząsteczkami obwodowymi. Powstałe przy połączeniach siły z obwodowych cząsteczek skierowane do centralnej jednostki mają charakter sił docisku i w ten sposób tworzy się agregat niższego rzędu w skali poziomów.

Podobnie utworzone struktury agregatów to tak zwane klastry [2, 13, 33, 39, 56], które można scharakteryzować jako samodzielne elementy o właściwościach charakterystycznych tylko dla nich, np.: gęstość, ilość niezbędnych cząsteczek indywidualnych, energia powierzchniowa, kształt, wymiary. W rzeczywistych systemach dyspersyjnych możliwe jest rozpoznanie klastrów o różnych konfiguracjach w analogii do tworzenia się klastrów w sproszkowanych materiałach w wyniku oddziaływania sił kapilarnych.

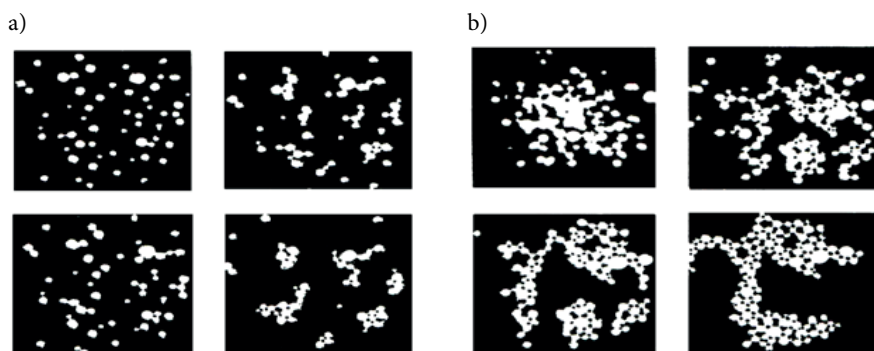
Powstały i ukształtowany klastrowy $K-1$ na poziomie niższego rzędu w skali charakteryzuje się liczbą koordynacyjną cząsteczek tworzących strukturę N i wymiarami D . Maksymalnie na płaszczyźnie $N=6$ i $D=12$ w objętości. Liczba koordynacyjna określa wymiary i kształt klastra $K-1$.

Mechanizm tworzenia struktur klastrowych można obserwować na modelach. Badania modelowe przeprowadzono z wykorzystaniem kulek z plasteliny o średnicy 3mm. Kulki z plasteliny ułożono na powierzchni lepkiego płynu (żywicy epoksydowej ED20) w temperaturze otoczenia 20°C. Zaproponowany model przedstawiał system małych „baloników”, na które oddziaływały siły kapilarne. Przezroczyste ścianki i dno naczynia laboratoryjnego, w którym umieszczono powyżej opisane materiały badawcze pozwoliły na fotografowanie klastrowych struktur w świetle przechodzącym w określonych przedziałach czasu.

W przyjętym modelu siły ciężkości zrównoważono siłami wyporu. Z tego powodu cząsteczki oddziaływały z udziałem sił kapilarnych F_K , które w modelach imitowały siły oddziaływań międzycząsteczkowych. Wielkość F_K zależała od odległości pomiędzy cząsteczkami, ponieważ promień powstających menisków zmniejszał się wraz z zmniejszaniem się odległości między cząsteczkami. W przypadku modelowych kulek z plasteliny (imitujących cząsteczki), podobnie jak na ciało stałe oddziaływały siły nie zrównoważone. Pod wpływem tych sił kulki przybliżały swoje położenie na powierzchni do ich pełnej fiksacji. Analiza przemieszczeń i łączenia się cząsteczek pokazała, że ich połączenia wynikały z tworzenia się strukturalnych agregatów. Końcowy stan układu jest wygodny z punktu widzenia termodynamiki tworzenia się systemu, co można wytłumaczyć faktem, że w wyniku kształtowania bloków strukturalnych na powierzchni lepkiego płynu, obniża się wielkość powierzchni rozdziału na granicy płyn – ciało stałe za przyczyną menisku. Wystarczy zmienić parametry reologiczne fazy płynnej (np. podgrzać żywicę epoksydową o 10°C) co spowoduje ponowne rozdzielenie cząsteczek wewnątrz agregatu i pomiędzy agregatami. System „pragnie” przyjąć stan energetycznie wygodny. Proponowany model, w którym siły kapilarne imitować mogą oddziaływanie międzycząsteczkowe umożliwia poznanie mechanizmu tworzenia

się klastrow tj. systemu z różną dyspersyjnością cząsteczek fazy stałej w szerokich obszarach koncentracji.

W [56] przedstawiono badania mechanizmu organizacji strukturalnych bloków-klastrow powstałych z cząsteczek dyspersyjnej fazy. W rozpatrywanym modelu przyjęto płaską powierzchnię jako fazę ciekłą (środowisko dyspersyjne) i zmieszano cząsteczki fazy dyspersyjnej. Jako środowisko dyspersyjne zastosowano wodę i żywicę epoksydową (ED-16) bez utwardzacza. Do środowiska dyspersyjnego wprowadzono granulki styropianu o średnicach $R=1$ do 3mm. Międzycząsteczkowe oddziaływania modelowano siłami kapilarnymi powstałymi na granicach cząsteczki jako dyspersyjna faza i powierzchnia cieczy, przy czym jak pokazały obserwacje w czasie badań środowisko cząsteczek i ich oddziaływanie w wodzie (hydrofobowość) nie wykazały istotnego wpływu na mechanizm organizacji struktury granulek styropianu. Granulki styropianu o różnych średnicach zmieszane z wodą i w czasie jednej sekundy pogrupowały się w klastry i utworzyły stabilną strukturę. Na rysunku 3.7. przedstawiono fotografię tworzenia się klastrow z granulek styropianu od czasu $\tau = 0$ do stabilizacji układu gdy $\tau = 1$ sek.

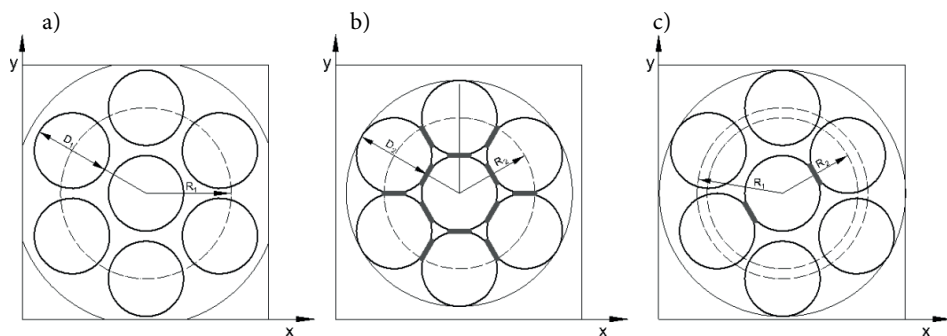


Rys. 3.7. Mechanizm organizacji struktury klastrow, z granulek styropianu [57];
a) w wodzie; b) w żywicy epoksydowej.

W celu uzupełnienia informacji przeprowadzono podobne badania, gdzie jako wypełniacza użyto: rozdrobnionego piasku, pyłów, wysuszonych cząstek herbaty itp. We wszystkich zbadanych przypadkach obraz klastrow był podobny, a różnił się długością, szerokością i kierunkiem ułożenia cząsteczek w klastrach. Badania wykazały, że układanie się cząsteczek zachodzi pod wpływem sił międzycząsteczkowego oddziaływania niezależnie od rodzaju wypełniacza i ich właściwości.

Badania mechanizmów organizacji struktury systemu dyspersyjnego na modelach potwierdziło założenie o wpływie czynników fizyko-mechanicznych na zmianę orientacji cząsteczek fazy stałej na drodze łączenia się ich w klastry. Eksperymenty potwierdziły przemieszczanie się cząsteczek pod wpływem sił

niezrównoważonych w stronę siły wektorowej jako składowej sumarycznej. Oprócz tego dane eksperymentalne świadczą o istnieniu w systemach dyspersyjnych cząsteczek centralnych tworzących strukturę, naokoło których gromadzą się pozostałe cząsteczki. W przypadku systemów dyspersyjnych, w których wszystkie cząsteczki mają jednakowe wymiary i znajdują się w równych odległościach jedna od drugiej, niezależnie od sposobu ułożenia, przemieszczanie cząsteczek z jednakowym prawdopodobieństwem może odbywać się we wszystkich kierunkach. Wypadkowa siła oddziaływania przyłożona do oddzielnej i pojedynczej cząsteczki równa się zero. W takim przypadku system znajduje się w stanie metastabilnym i potrzebne są dodatkowe czynniki (wewnętrzne i zewnętrzne) do wyprowadzenia systemu z równowagi.



Rys. 3.8. Wpływ charakteru kontaktów międzycząsteczkowych na ukształtowanie strukturalnych bloków [38];

a) kontaktowanie się cząsteczek przez warstwę ośrodka dyspersyjnego; b) bezpośredni kontakt cząsteczek fazy dyspersyjnej; c) mieszany typ kontaktów; R_1 , R_2 – promienie klastrow K-1; D_1 , D_2 – średnice cząsteczek.

Tworzenie się klastrow typu K-1 jest termodynamicznie uzasadnione i prowadzi do spontanicznego uporządkowania dyspersyjnego systemu, w którym wyodrębniają się oddzielne strukturalne bloki. Takie okresowe uporządkowanie dyspersyjnego systemu stawia za zadanie ocenę jakości powstałych klastrowych struktur. Objętość, rozmiar i kształt klastrow zależą od liczby koordynacyjnej N cząsteczki strukturotwórczej ze zwykłymi cząsteczkami różnego rozmiaru.

Przy analizie struktury klastra K-1 przyjęto, że agregat jest zbudowany z cząsteczek jednego rozmiaru (rys. 3.8). Rozpatrzono kinetykę formowania jego struktury.

Można wyróżnić charakterystyczne wymiary tworzących się bloków-klastrow w różnych chwilach czasu od t_0 do t_2 . Reprezentatywną objętość jednostki strukturalnej systemu dyspersyjnego w rozpatrywanym przykładzie stanowi objętość mieszcząca w sobie 13 cząsteczek, z których jedna „strukturotwórcza” znajduje się

w środku ciężkości wydzielonej objętości, czyli zakres o $R=3/2(d+h)$, gdzie $d/2$ to promień cząsteczek; h – odległość między cząsteczkami.

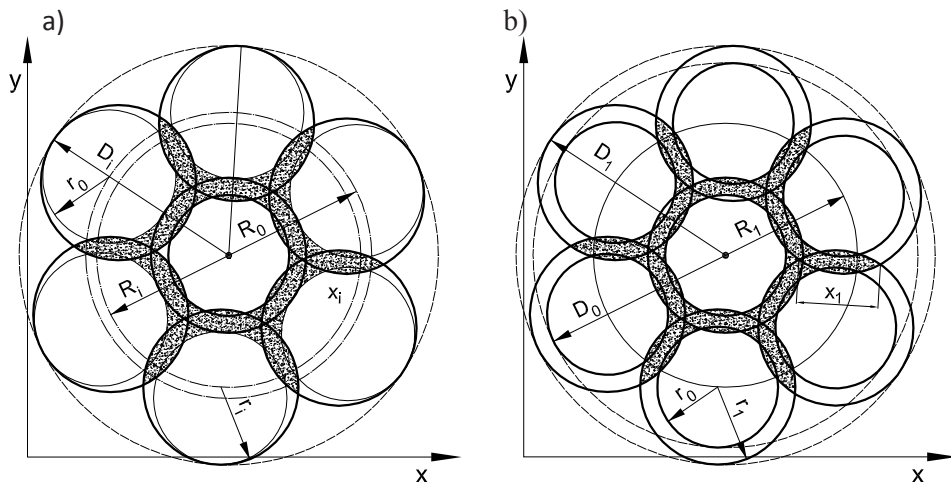
W momencie czasu t_0 , przyjęto początek tworzenia dyspersyjnego systemu, na który nie mają już wpływu czynniki zewnętrzne i efekty hydrodynamiczne, a mają miejsce wzajemne oddziaływania międzycząsteczkowe (interakcja międzycząsteczkowa): w następnej kolejności cząsteczki z otoczenia zbliżają się do cząstki tworzącej, przy czym rozmiar tworzącej się sfery układu cząsteczek (w płaskim układzie współrzędnych – promień okręgu) zmniejsza się. Szybkość tego procesu określa się przez prędkość przemieszczania się cząsteczek $V_d=dh/dT$. W momencie czasowym t_1 odległość między cząsteczkami będzie wynosiła h_1 , co spowoduje zmniejszenie powierzchni modelu płaskiego o ΔS i układu o ΔS_c .

Możliwe są następujące przypadki fiksacji cząsteczek w klastrze $K-1$:

- 1) wzajemne oddziaływanie cząstek zachodzi poprzez warstwę środowiska przy $\sigma_{T-Z} > \sigma_{T-T}$; w tym przypadku między otaczającymi cząsteczkami i pomiędzy nimi a cząsteczką tworzącą powstają kontakty koagulacyjne,
- 2) cząsteczki wchodzi w bezpośredni lub atomowy kontakt, wg (P. A. Rebinder),
- 3) współoddziaływanie cząsteczek wewnątrz klastra powoduje powstanie zarówno kontaktów koagulacyjnych, jak i kontaktów atomowych (mieszany typ kontaktów); taki przypadek jest możliwy przy tworzeniu się dyspersyjnych systemów i cząsteczek o różnym charakterze, przy czym między otaczającymi cząstkami występuje kontakt koagulacyjny, a pomiędzy cząstkami otaczającymi a cząsteczką tworzącą – atomowy i na odwrót.

Końcowa objętość struktur klastrowych i warunki ich stabilności zależą od typu kontaktów międzycząsteczkowych. W pierwszym przypadku końcowy rozmiar $K-1$ będzie zależał od równoważnej grubości warstwy dyspersyjnej cieczy. Cząsteczki mogą ulegać fiksacji w bliskich i dalszych odległościach koagulacji (od $h = 10^{-7}$ m do $h = 10^{-9}$ m). Przy promieniu cząsteczki $d_e = 10^{-5}$ m charakterystyczny promień klastra $K-1$ o koagulacyjnym typie kontaktów międzycząsteczkowych będzie wynosił $R = 3/2 \cdot 10^{-5} + 10^{-9} = 1,5 \cdot 10^{-5}$ m. Przyjmując, że początkowe stężenie fazy stałej wynosi 70% objętości przy wielkości cząsteczek $d_e = 10^{-5}$ m, początkowa odległość $h_0 = 5 \cdot 10^{-5}$ m. W ten sposób, przy tworzeniu klastrow cząsteczka pokonała drogę $h_1 = 5 \cdot 10^{-6} \dots 10^{-9}$ m.

Przy tworzeniu atomowych kontaktów międzycząsteczkowych w chwili czasu τ_2 wymiar klastra $R_2 = 3/2d_e$, a biorąc pod uwagę wartości bezwzględne $R_2 = 1,5 \cdot 10^{-5}$ m. W tym przypadku wymiar $K-1$ wyznacza się przez wielkość cząsteczek wchodzących ze sobą w kontakt.



Rys. 3.9. Mechanizm formowania struktur klastrowych przy przenikaniu się cząsteczek w [38];

a) powstawania między cząsteczkami kontaktów z postępującym procesem hydratacji; b) powstawanie otoczki solwatu z wzajemnymi oddziaływaniami międzycząsteczkowymi; D_0 i D_1 – początkowy i końcowy promień klastra K-1; R_i , R_0 – odległość pomiędzy środkami ciężkości cząsteczki strukturotwórczej i zwykłymi cząsteczkami obwodowymi r_0 , r_i – wymiar ziaren spoiwa po reakcji hydratacji; x_i – średnica kontaktów międzycząsteczkowych.

Mieszane typy kontaktów (trzeci przypadek) prowadzą do utrudnień w tworzeniu wiązań atomowych między cząsteczkami. Możliwych jest kilka wariantów formowania K-1. Kontakty atomowe mogą powstawać między cząsteczkami otaczającymi i cząsteczką strukturotwórczą, natomiast pomiędzy otaczającymi cząsteczkami zachodzą one tylko poprzez sąsiadujące środowisko. W takim przypadku zachodzi deformacja klastra.

Przy atomowych typach kontaktów między otaczającymi cząsteczkami możliwe jest ich „rozerwanie” na powierzchni cząsteczki strukturotwórczej. W takich i innych przypadkach średni wymiar K-1 wynosi $R_1 = 1,5 \cdot 10^{-5} + 10^{-9} \text{ m}$. W ogólnym przypadku średnicę klastra niższego poziomu można zapisać:

$$d_{K+1} = (d_e + \Delta h)^3, \quad (3.13)$$

gdzie: d_e – średnica; Δh – grubość warstwy środowiska rozpraszającego przy koagulacyjnym typie kontaktów.

Jak pokazano, przy wzajemnych połączeniach cząsteczek zachodzą odkształcenia strefy kontaktu i powstanie płaszczyzny kontaktu. W spoiwach cementowych charakterystyczne jest powierzchniowe rozluźnienie ziaren, przy czym na ich powierzchni tworzy się powłoka solwatu i w rezultacie reakcji hydratacji zachodzi zwiększenie objętości fazy stałej. W przypadku bezpośredniego kontaktu cząste-

czek do momentu początku rozpuszczania strefa kontaktu deformuje się (rys. 3.9). W rezultacie odkształcenia sprężystego tworzą się obszary z jednoczesnym uwolnieniem energii powierzchniowej, co wywołuje wzrost siły docisku. Kontakt staje się stabilny. Rozpuszczenie powierzchni cząsteczek przy ich zbliżeniu stwarza następnie warunki do ich wzajemnego przenikania jedna w drugą.

Środki cząsteczek wzajemnie oddziałujących zbliżają się, co wywołuje początkowe zmniejszenie rozmiaru klastra $K-1$ do wielkości $2K$ – grubość strefy pośredniej. Wprowadzenie $2K$ jest konieczne, ponieważ możliwe są sytuacje, w których nierozpuszczalne i rozpuszczalne na powierzchni cząsteczki wzajemnie oddziałują. Średnica $K-1$ w takim przypadku wyniesie:

$$d_{K+1} = 3(d_e - 2K). \quad (3.14)$$

Zwiększenie powierzchni kontaktu cząsteczek w klastrze prowadzi do powiększenia przesmyków połączeniowych i dyfuzyjnego transportu masy do strefy kontaktu. To z kolei wywołuje zwiększenie gęstości $K-1$. Oprócz tego produkty rozpuszczania koncentrują się w przypowierzchniowych adsorbowanych warstwach cieczy. Według danych [24, 33, 38], właściwa powierzchnia cementowego tobermolutowego gelu, powstałego w wyniku pierwotnego rozpuszczenia minerałów, jest 30 razy większa niż cementu w postaci wyjściowej, to znaczy rozmiar oddzielnych cząsteczek wynosi od 10^{-7} do 10^{-9} m. Koloidalny wymiar gelowych cząsteczek pozwala im uczestniczyć w ruchach Browne’a. To zmienia jakościowy mechanizm tworzenia agregatów na poziomie niejednorodności strukturalnej „cząsteczka gelu – cząsteczka gelu”. Zmiany te są na tyle istotne, ponieważ na tym poziomie skali nie jest możliwe ustalenie fizyko-mechanicznych zależności. Kinetykę procesów wzajemnego oddziaływania takich cząsteczek, biorąc pod uwagę obniżenie swobodnej energii, bada fizyka statystyczna. Zgodnie z [36, 38], w rezultacie fluktuacji w jednostce objętości powstaje krytyczna ilość molekuł rozpuszczonej substancji i_K , zdolna do stworzenia krytycznej jednostki r_K . Między wolnymi molekułami i krytycznym agregatem r_K , składającym się z i_K – molekuł istnieje statystyczna równowaga:

$$i_K i_i \leftrightarrow i_K \quad (3.15)$$

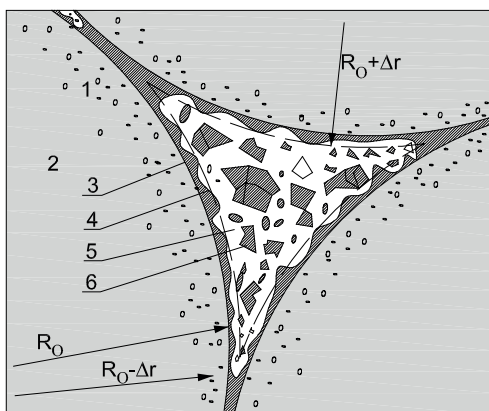
Powiększenie ilości cząsteczek w agregacie powyżej i_K prowadzi do stabilizacji agregatu (lub zarodka na powierzchni rozdziału fazy rozproszonej z ośrodkiem rozpraszającym). Powstałe cząsteczki produktów hydratacji w mikroskopijnych objętościach agregatu są składową częścią klastrowych struktur na poziomie niejednorodności strukturalnej „SES – SES”. W utwardzonym zaczynie cementowym gel zajmuje znaczną objętość (do 50-60% produktów hydratacji) i w znacznym stopniu określa właściwości materiału.

W ten sposób w strukturę *K-1* wchodzi elementy strukturalne na poziomie niższej skali. Wyidealizowaną strukturę *K-1* przedstawiono na rysunku 3.10.

Na tym przykładzie można prześledzić wzajemne połączenie fizyko-chemicznych i fizyko-mechanicznych procesów organizacji struktury KMB na poziomie mikro. Ogólną topologię i jej zmiany w rozproszonych grubodispersyjnych systemach określa się poprzez fizyko-mechaniczne zjawiska. Zachodzi spontaniczna zmiana wewnętrznej powierzchni rozdziału i różnicowanie grubości błony ośrodka dyspersyjnego między cząstkami fazy dyspersyjnej, co w efekcie wpływa na przebieg niejednorodnych reakcji i kinetykę powstawania nowych faz. Z kolei pojawienie się nowych faz drogą rozpuszczania powierzchni cząsteczek wzajemnie oddziałujących na siebie powoduje równo zmiany ogólnego stanu energetycznego systemu, jak i charakter, i warunki wzajemnych oddziaływań międzycząsteczkowych. W przypadku podobnych systemów swobodną energię mikroobjętości E_m można przedstawić jako funkcję ilości molekuł nowej fazy wg wzoru:

$$E_m = Bi^{2/3}, \quad (3.16)$$

gdzie: B – stała; i – ilość molekuł nowo powstałej fazy.



Rys. 3.10. Fragment wielopoziomowej struktury klastrowej typu „klastery w klastrze”;

1 – część ziaren spoiwa, która weszła w reakcję z ośrodkiem dyspersyjnym (powłoki solwatu);
2 – źródłowe cząsteczki fazy rozproszonej; 3 – międzycząsteczkowy przesmyk kontaktowy;
4 – zarodek nowej fazy; 5 – objętości ośrodka dyspersyjnego o podwyższonym stężeniu rozpuszczonego produktu; 6 – nowo powstałe produkty gelu; R_0 – początkowy promień cząsteczek;
 Δr – grubość warstwy zarodków nowej fazy i przesyconych poliadSORBcyjnych warstw ośrodka rozpraszającego.

Przy pojawieniu się nowej fazy bez zniszczenia innych powierzchni, stała B jest dodatnia. Świadczy to o zwiększeniu swobodnej energii systemu i o jego dążeniu do obniżenia wewnętrznej powierzchni rozdziału drogą połączenia nowej fazy w klastery.

Przeprowadzona analiza pokazała, że klastery $K-1$ ma złożoną organizację budowy. W nim łączy się w jedynym bloku strukturalnym kilka poziomów strukturalnych niejednorodności: niejednorodność typu „cząsteczka gelu – cząsteczka gelu” z przejściem na niejednorodność „klastery składnika gelowego – klastery składnika gelowego”; jakościowo inna strukturalna niejednorodność „SES – SES” z utworzeniem strukturalnej niejednorodności „ $K-1 - K-1$ ”. Klastry $K-1$, które powstały w wyniku fizyko-mechanicznych procesów wzajemnych oddziaływań między cząsteczkami, można rozpatrywać jako struktury typu „klastery w klastrze”.

W rezultacie zwiększania objętości fazy stałej zachodzi swojego rodzaju „samogojenie” pustek klastra $K-1$ [42, 51].

Miedzy cząsteczkami powstają odkształcenia przeciwnego znaku, co powinno doprowadzić do zwiększenia rozmiarów $K-1$ o wielkość przyrostu wymiarów cząsteczek. W tym samym czasie, przez łączenie się cząsteczek ośrodka dyspersyjnego z powodu hydratacji i przez możliwość odparowania wolnej cieczy pomiędzy cząsteczkami wewnątrz $K-1$ powstają siły kapilarne.

Pojawienie się w systemie nowej fazy i powierzchni rozdziału „ciecz-gaz” prowadzi do zmiany jego stanu energetycznego. Siły kapilarne w miarę obniżania fazy ciekłej znacznie wzrastają i mają sposobność „scementować” powstałe struktury do wewnętrznych naprężeń relaksacyjnych, wywołanych zwiększeniem objętości fazy stałej (naprężeń drugiego rodzaju).

Tworzenie kontaktowych przesmyków, pojawienie się nowych klastrowych struktur niższego poziomu, utworzenie struktur przestrzennych z nowo powstałych produktów, stworzenie i wzrost zarodków nowej fazy oraz siły kapilarne, stanowią podstawowe przyczyny sprzyjające fiksacji cząsteczek w klastrze $K-1$. Klastery stają się samodzielną strukturą przestrzenną, zorganizowaną zgodnie z typem „struktura w strukturze”. Tym samym potwierdza się wielostrukturalność złożonych materiałów budowlanych na mikro poziomie [56]. Struktura klastrów $K-1$ charakteryzuje się swoimi makro- i mikrostrukturami. Mikrostruktura jest przedstawiona na poziomie gelu i na wyjściu składa się z fazy stałej i ciekłej, a po stwardnieniu – także z gazowej. Makrostruktura przedstawia sobą SES z uwodnionymi warstwami, które znajdują się w mikrostrukturze jako środowisku. Charakterystyczną cechą mikro- i makrostruktur jest ich klastrowa budowa. Nie zważając na różne mechanizmy tworzenia klastrów (termofluktuacja poziomu mikrostruktury i fizyko-mechaniki dla makrostruktury), powstałe struktury odróżniają się okresowym uporządkowaniem.

Fizyko-chemiczne procesy tworzenia klastrów na poziomie gelowej składowej i fizyko-mechanicznego zjawiska tworzenia klastrów na poziomie SES prowadzą do utworzenia nowych pod względem jakości strukturalnych podpoziomów. Sprzyja to okresowemu uporządkowaniu systemów dyspersji na różnych poziomach od 10^{-10} m dla gelu do 10^{-5} m dla SES. Ukierunkowana organizacja struktury KMB na mikro poziomie pozwala uporządkować ją na znaczących, do pięciu miejsc po przecinku, poziomach wymiarowych.

Wysztalcenie klastrów niższego poziomu $K-1$ stwarza w mikrostrukturze KBM nowe pod względem jakości poziomy strukturalnych niejednorodności typu „klaster $K-1$ – klaster $K-1$ ”. Na poziomie tych strukturalnych niejednorodności zmienia się mechanizm kolejnej organizacji struktury. Analizę międzyklastrowych wzajemnych oddziaływań należy zaczynać od momentu rozpoczęcia oddziaływania między cząsteczkami. Jest to związane z tym, że przy ukierunkowanym ruchu cząsteczek fazy stałej tworzą się warunki do formowania się międzyklastrowej powierzchni rozdziału (PR). Przez międzyklastrowe PR można rozumieć granice rozdziału, przez które klastrowe struktury współdziałają na siebie wzajemnie.

W analizie wydzielono objętość systemu dyspersyjnego, zawierającą minimum dwa sąsiednie centra tworzenia klastrów. W prostokątnym układzie współrzędnych xy będzie to okrąg o promieniu R_0 .

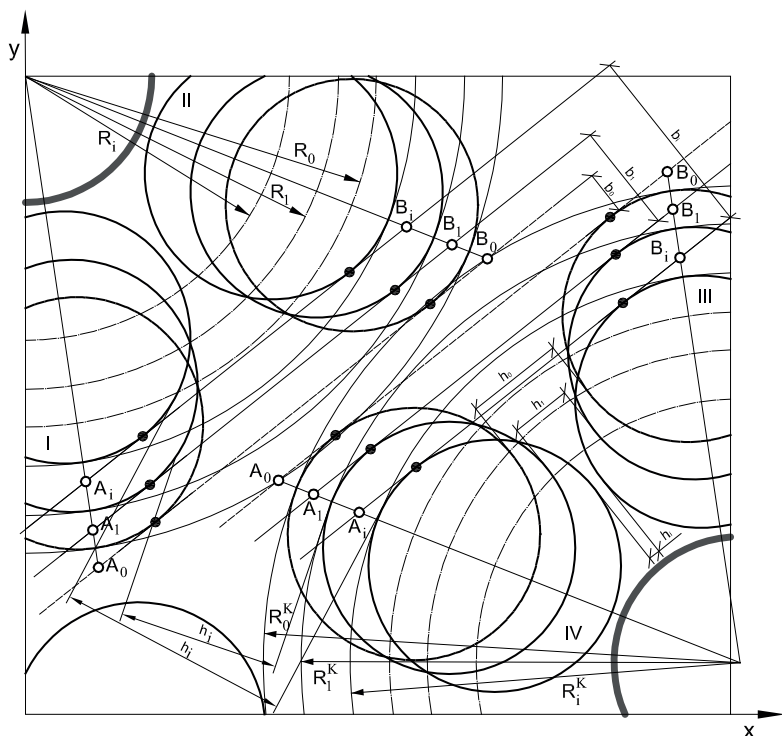
W chwili czasu τ_1 cząsteczki poruszają się w kierunku swoich strukturotwórczych cząsteczek. Zachodzi zmniejszenie odległości między nimi z jednoczesnym zwiększeniem odległości pomiędzy pozostałymi cząsteczkami należącymi do różnych $K-1$. Rozpatrzono fragment, zawierający sąsiadujące cząsteczki na granicy rozdziału między klastrami.

Przyjęto, że wszystkie cząsteczki poruszają się ze stałą prędkością V_r . Wtedy w chwili czasu τ_1 każda cząsteczka przemierzy drogę $V_r = h_1$ po swojej trajektorii. Kierunek przemieszczenia cząsteczek h_1 w przyjętym układzie współrzędnych zależy od ich orientacji w stosunku do cząsteczki strukturotwórczej. W danym przypadku nie rozpatrzono efektów hydrodynamicznych przy ruchu cząsteczek w cieczy.

W miarę ruchu SES zmniejsza się odległość między nimi a cząsteczką strukturotwórczą, natomiast pomiędzy cząsteczkami sąsiadujących klastrów odległość zwiększa się do $2h_1$. Wraz ze wzrostem odległości zmniejsza się siła przyciągania między cząsteczkami, co z kolei prowadzi do osłabienia ich wzajemnego oddziaływania na siebie i do wzmocnienia roli cząsteczki „strukturotwórczej”. Różnie ukierunkowany ruch cząsteczek, należących do sąsiednich $K-1$, powoduje zmniejszanie w płaszczyźnie granicy rozdziału między klastrami. W chwili czasu τ_1 można wprowadzić umowną granicę rozdziału AB , przechodzącą przez prostą – styczną do dwóch położonych obok struktur w jednym klastrze. Długość wydzielonej granicy rozdziału to podstawa trójkąta AOB z wierzchołkiem w środku ciężkości cząsteczki strukturotwórczej (rys. 3.11). Długość międzyklastrowej powierzchni rozdziału (PR) w chwili czasu τ_1 , R_1 – promień $K-1$ (zgodnie z przyjętymi warunkami ΔAOB równoboczny). Jak pokazano na rysunku 3.11, między sąsiednimi klastrami zachodzi wzajemne oddziaływanie w części międzyklastrowej PR. Przy różnokierunkowym przemieszczaniu się cząsteczek na sąsiednich powierzchniach rozdziału, z powodu postępującego przemieszczenia PR i skrócenia jej długości o ΔR powstają mikroskopijne odkształcenia ϵ_1 . Te i inne mikro odkształcenia są dla sąsiednich klastrów różnie ukierunkowane. Podobne mikroodkształcenia

międzyklastrowej powierzchni rozdziału (PR) sprzyjają rozerwaniu możliwych międzycząsteczkowych związków między (SES).

Mikroodkształcenia międzyklastrowych powierzchni rozdziału w początkowych etapach wzajemnych oddziaływań między cząsteczkami są przyczyną pojawienia się wewnętrznych granic rozdziału w systemie. Ten proces nasila się w miarę formowania okresowo organizowanych struktur.



Rys. 3.11. Mechanizm tworzenia się międzyklastrowej powierzchni rozdziału [38];

I, II, III, IV – wzajemnie oddziałujące cząsteczki, należące do sąsiednich klastrow K-1; A_0, B_0 – umowna granica rozdziału między sąsiednimi klastrami; $A_1 B_1, A_i B_i, AB$ – zmiana granic rozdziału sąsiednich klastrow; h_0, h_1, h_i – zmiana międzycząsteczkowych odległości wewnątrz klastrow; b_0, b_1, b_i – zmiana odległości między cząstkami, należącymi do sąsiednich klastrow; R_0^K, R_1^K, R_i^K – zmiana promieni w K-1.

Tworzenie klastrow K-1 (chwila czasu τ_2) kończy pierwszy etap formowania międzyklastrowej powierzchni rozdziału. Długość powierzchni rozdziału zależy od warunków wzajemnego kontaktowania międzycząsteczkowego. W ogólnym przypadku długość międzyklastrowej powierzchni rozdziału w pierwszym etapie jest równa promieniowi klastra K-1, $AB = R_{K-1}$. Przy średnicy (SES) $d_e = 10^{-5} \text{ m}$, długość powierzchni rozdziału będzie wynosiła $AB = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}$. Odległość między powierzchniami rozdziału sąsiednich klastrow $l = 10 \cdot 10^{-6} \text{ m}$.

W tym momencie czasu $K-1$ można rozpatrywać jako samodzielny element struktury, który ma zdolność współoddziaływania z sobie podobnymi. Przy analizie wydzielono objętość systemu dyspersyjnego, która zawiera w sobie 13 klastrow $K-1$ (jeden w centrum o liczbie koordynacyjnej $N = 12$). W układzie współrzędnych xy to okrąg o promieniu $R_2 = 1.5 R_1$.

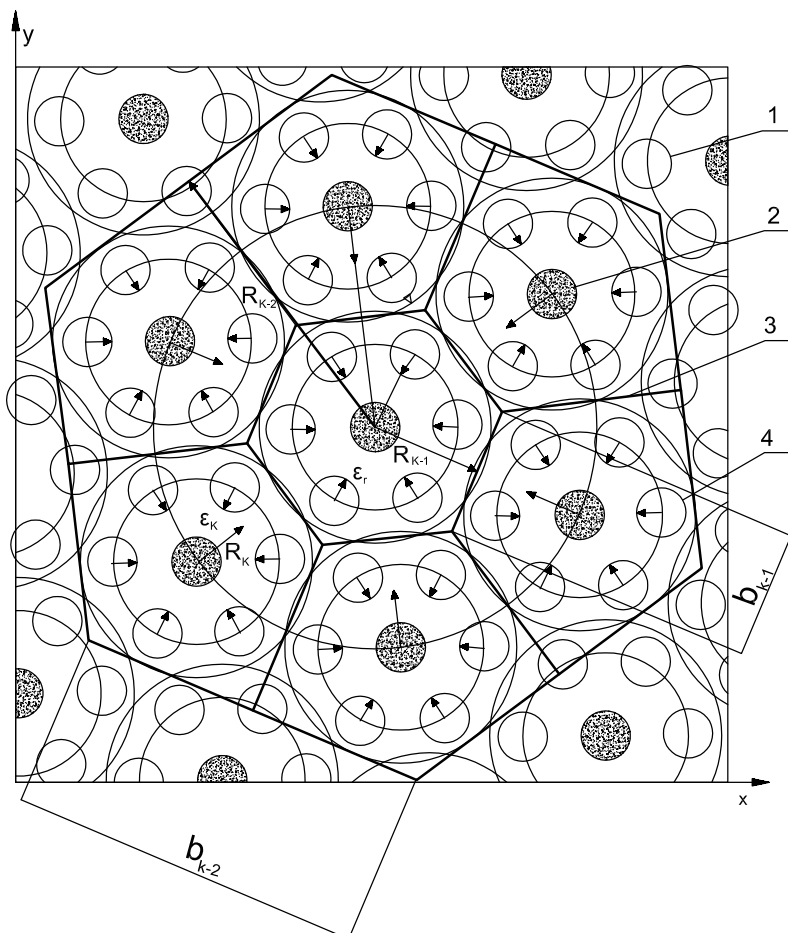
Przyjęto, że klastery, znajdujący się w centrum ciężkości wydzielonej objętości ($K-1$), jest strukturotwórczy. Takie założenie jest możliwe, gdyż klastry $K-1$ przedstawiają bloki strukturalne, w których siła wiązań między cząsteczkami wewnątrz $K-1$ jest większa w porównaniu do siły wiązań między cząsteczkami sąsiednich klastrow. Powstałe struktury można rozpatrywać jako oddzielne cząsteczki, które dążąc do równowagi termodynamicznej, łączą się w agregaty.

Za początek międzyklastrowego, wzajemnego oddziaływania należy uważać chwilę czasu τ_1 , w którym określają się przyszłe struktury klastrowe. Każdy SES staje się przynależny swojemu $K-1$, przy czym warto podkreślić, że indywidualne cechy SES przejawiają się do momentu τ_1 . Każda cząsteczka jako ciało materii charakteryzuje się swoją masą, formą, gęstością, aktywnością powierzchniową, kierunkiem ruchu i jego szybkością. Indywidualne cechy cząsteczek określają kinetykę zdolną do tworzenia agregatów, formę i rozmiar klastrow. Natomiast przy tworzeniu agregatu nawet ze słabymi wiązaniami międzycząsteczkowymi, cechy indywidualne cząsteczek przemieniają się w cechy agregatu. W chwili czasu τ_1 SES miało możliwość zorganizować strukturalną grupę $K-1$ z naprzemiennymi wymiarami i gęstością. Zmiana trajektorii i kierunku przemieszczenia SES jest możliwa tylko za pomocą przyłożenia dodatkowej energii, na przykład oddziaływania temperatury lub wibracji na system dyspersyjny. W samoczynnie organizującym się systemie dyspersyjnym od chwili czasu τ_1 zaczynają się praktycznie nieodwracalne procesy wzajemnych oddziaływań międzycząsteczkowych z utworzeniem agregatów i ich kolejne wzajemne oddziaływanie.

Do chwili czasu τ_1 nastąpiło „rozdzielenie” zarówno roli każdej cząsteczki (zwykła lub strukturotwórcza), jak i cząsteczek w objętościach strukturalnych. Ogólny obraz rozdzielenia, przemieszczenia cząsteczek i bloków strukturalnych jest dość skomplikowany (rys. 3.12).

Każda zwykła cząsteczka dąży do swojej strukturotwórczej cząsteczki i w tym samym czasie już w składzie agregatu przemieszcza się w kierunku strukturotwórczego $K-1$. Takie ukierunkowane przemieszczenie cząsteczek i ich agregatów prowadzi do utworzenia nowej, pod względem jakości, niejednorodności strukturalnej – klastra kolejnego poziomu $K-2$.

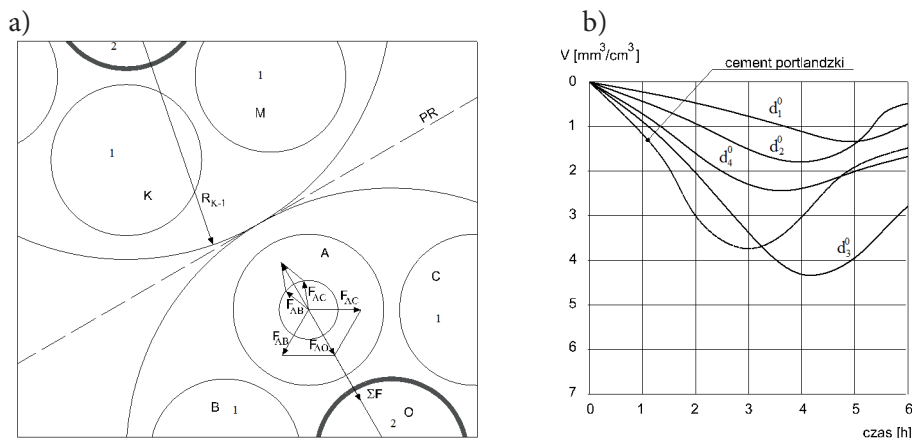
Do chwili czasu τ_2 zachodzi formowanie tak $K-1$, jak i $K-2$. Tworzą się podstawy do stworzenia międzyklastrowych powierzchni rozdziału na poziomach $K-1$ i $K-2$. Przy tym międzyklastrowe powierzchnie rozdziału na poziomie $K-1$ są wewnętrznymi powierzchniami rozdziału w stosunku do $K-2$, i zewnętrznymi w stosunku do $K-1$. Zachodzi kolejny etap przekształcenia indywidualnych cech $K-1$ w cechy bardziej skomplikowanego pod względem organizacji $K-2$.



Rys. 3.12. Mechanizm tworzenia się klastrow na różnym poziomie [38];

1 – zwykłe cząsteczki obwodowe; 2 – cząsteczki strukturotwórcze; 3 – granice rozdziału między klastrami $K-1$; 4 – granice rozdziału między klastrami $K-2$; R_{K-1} i R_{K-2} – promienie klastrow; b_{K-1} – długość granicy rozdziału między dwoma sąsiednimi klastrami $K-1$; b_{K-2} – długość granicy rozdziału między $K-2$; ϵ_r – przemieszczenie cząsteczek wewnątrz $K-1$; ϵ_K – przemieszczenie $K-1$ wewnątrz $K-2$.

Klastry na poziomie strukturalnej niejednorodności $K-2$ można przedstawić jako struktury typu „klastery w klastrze”, z uwzględnieniem większej liczby podpoziomów strukturalnych. W ten sposób realizuje się kolejny etap organizacji mikrostruktury KMB typu polistrukturalnego [40].



Rys. 3.13. Mechanizm międzycząsteczkowych (a) i międzyklastrowych (b) wzajemnych oddziaływań na międzyklastrowych powierzchniach rozdziału [38];

1 – zwykłe cząsteczki obwodowe; 2 – strukturotwórcze cząsteczki; 3 – klastry K-1; 4 – klastry K-2; F_{AK} F_{AM} F_{AO} .. – siły wzajemnego oddziaływania między cząstkami należącymi do sąsiednich klastrow; F_{AB} F_{AC} F_{AO} ΣF .. – siły wzajemnego oddziaływania między cząstkami należącymi do **jednego** klastra;

F_{AB}^K , F_{AC}^K , F_{AO}^K ΣF .. – siły wzajemnego oddziaływania klastrow K-1 wewnątrz klastrow K-2; PR - powierzchnia rozdziału między klastrami K-2; R_{K-1} – promień klastra K-1; R_{K-2} – promień klastra K-2.

Wymiary klastrow K-2 określa się typem międzycząsteczkowych kontaktów w K-1 lub wymiarem K-1 oraz szerokością rozwarcia powierzchni rozdziału między K-1. Międzyklastrowa powierzchnia rozdziału K-2 zależy od jego wymiaru R_2 . Długość powierzchni rozdziału między dwoma sąsiednimi K-2 wyniesie $l_2 = 1.5(R_1 + l_0)$. Po przeliczeniu na charakterystyczny rozmiar SES $l_2 = 4,5(d_w + \Delta d) + l_0$ lub biorąc pod uwagę przyjęte wcześniej dane wyjściowe $l_2 = 4,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}$.

Organizacja mikrostruktury przy tworzeniu K-2 nie kończy się. Klastry K-2 wzajemnie na siebie oddziałują, tworząc kolejną strukturalną niejednorodność na poziomie klastrowych struktur K-3. Między nimi tworzą się własne międzyklastrowe powierzchnie rozdziału i realizują się międzyklastrowe oddziaływania wzajemne z tworzeniem nowych, pod względem jakości, strukturalnych niejednorodności od K-4 do K-N. Za krytyczną objętość K-N można podać objętość V_{kp} , przy której między sąsiednimi strukturalnymi blokami tworzą się granice rozdziału zdolne przekształcić się w szczelinę zarodkową danej struktury. Tak się stanie, jeśli odkształcenia objętościowe wewnątrz każdego klastra spowodują zwiększenie szerokości rozwarcia międzyklastrowych powierzchni rozdziału do znaczeń, określanych przez warunki wzajemnego oddziaływania cząstek na poziomach dalszej koagulacji, czyli $K > 10^{-6} \mu\text{m}$.

W ogólnym przypadku rozmiar klastrow różnych niejednorodności strukturalnych można określić przez charakterystyczny rozmiar SES:

$$R_{K-N} = (d_e \pm \Delta d) 3^{n-1} \quad (3.17)$$

gdzie: n – poziom niejednorodności strukturalnej.

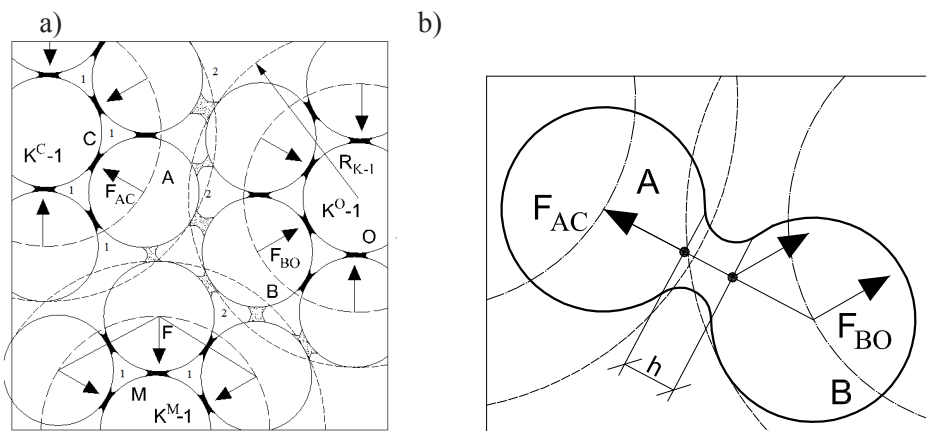
Objętości klastrow różnych poziomów zależą od objętości SES i jej zmiany w rezultacie wytworzenia przesmyków kontaktowych i powłok solwatowych wg wzoru:

$$V_{K-N} = 4/3 \pi R_{K-N}^3 \quad (3.18)$$

W ten sposób, do chwili czasu τ_2 mikrostruktura KMB przedstawia złożoną organizacyjnie strukturę, w której klastry każdego niższego poziomu niejednorodności strukturalnej wchodzi w skład struktur klastrowych wyższego poziomu, przy czym cechy indywidualne oddzielnych cząstek i ich agregatów niwelują się w powstałych strukturach. Stan makro takiego systemu można ocenić według jego właściwości reologicznych.

W miarę wiązania cząsteczek wody w hydraty zachodzi zmniejszenie objętości systemu „stałe + ciekłe” przy jednoczesnym zwiększeniu objętości fazy stałej. Zmniejszenie objętości systemu dyspersyjnego jest związane ze zmniejszeniem objętości klastrow na różnych poziomach. Rozpatrzono tutaj mechanizm formowania międzyklastrowych powierzchni rozdziału przy zmniejszeniu objętości klastrow wzajemnie kontaktujących się, przy czym założono, że w kontakt wchodzi klastry krytycznej objętości $K-N$; objętości kontaktujących się klastrow są jednakowe, $K-N_A = K-N_B$; odkształcenia objętościowe każdego klastra dokonują się na międzyklastrowych powierzchniach rozdziału; między objętościowymi zmianami klastra $K-N_i$ i przemieszczeniem międzyklastrowej PR istnieje zależność liniowa; w systemie przeważa koagulacyjny typ kontaktów, co warunkuje właściwości plastyczne makrosystemu. Stan położenia systemu we wczesnych stadiach wiązania zaczynu cementowego przedstawia się jako środowisko plastyczne, w którym lokalne odkształcenia nie powinny rozprzestrzenić się na całą objętość. Zniszczenie takich systemów zachodzi w rezultacie przekroczenia dopuszczalnych odkształceń w ujściach rys i ocenia się je według szerokości ich rozwarcia.

Jak wykazano wcześniej, $K-N_i$ o krytycznej objętości powoduje rozwarcie międzyklastrowych powierzchni rozdziału do stanu przekraczającego poziom dalszej koagulacji. Przyjęto, że siła związku F_{K-1} pomiędzy cząstkami sąsiednich klastrow F_{K-N} jest mniejsza od sił związku F_{K-1} między cząstkami wewnątrz $K-N_i$; $F_{K-N} < F_{K-1}$. Wprowadzono założenie, że w rezultacie wiązania części wody, znajduje się ona w adsorbowanych warstwach i tworzy meniski, wywołujące pojawienie się sił kapilarnych F_K . Następnie rozpatrzono systemy sił, działających na cząsteczkę, znajdującą się na powierzchni $K-N_i$ (rys. 3.14).



Rys. 3.14. Charakter międzycząsteczkowych połączeń w mikrostrukturze KMB (a) i mechanizm rozkładu odkształceń w przesmyku kontaktowym między cząstkami, należącymi do sąsiednich klastrów (b) [38];

1 – kontaktowe przesmyki między cząsteczkami wewnątrz $K-1$; 2 – kontaktowe przesmyki między cząsteczkami sąsiednich klastrów; C , O , M – cząsteczki strukturotwórcze; A , B – zwykłe cząsteczki (obwodowe); F_{AC} , F_{BO} – siły wzajemnego oddziaływania między cząsteczkami strukturotwórczymi a zwykłymi; K^{M-1} , K^{C-1} , K^{O-1} – wzajemnie oddziałujące klastry niższego poziomu $K-1$; R – promień wzajemnie oddziałujących klastrów; ϵ_s^w – odkształcenia przesmyków kontaktowych; ϵ_s^a – odkształcenia przesunięcia przesmyków kontaktowych.

Zgodnie z przyjętymi warunkami, równocześnie działające siły międzycząsteczkowego wzajemnego oddziaływania F_c i sił kapilarnych F_K zbiegają się i są skierowane naciskając powierzchnię zwykłej cząsteczki a następnie cząsteczki strukturotwórczej w każdym $K-1$, wchodzącym w obszar $K-2, \dots, K-N_A$ i $K-2, \dots, K-N_B$. W utworzonej strukturze siła połączenia między cząsteczkami sąsiednich agregatów jest średnio 4 razy mniejsza od sił połączeń wewnętrznych w $K-1$: $F_{K-1} \approx 4F_{K-N}$. To stwarza możliwość naruszenia układu między oddzielnymi blokami strukturalnymi. Podobny mechanizm podziału sił w połączeniach zachodzi między powierzchniowymi strukturami klastrowymi, należącymi do sąsiednich $K-N_i$.

W ten sposób, międzycząsteczkowe i międzyklastrowe siły połączeń między sąsiednimi agregatami na poziomie wielkości krytycznej K^C-N_{Kp} są niższe od odpowiadających im sił wiązań wewnątrz każdego $K-N_{Kp}$.

Zgodnie z [39], opisany system należy rozpatrywać jako układ agregatów w początkowym systemie dyspersji cząsteczek jednostkowych mniejszej koncentracji. Oprócz tego, w rzeczywistych systemach dyspersji, składających się z cząsteczek różnych rozmiarów, mogą wzajemnie oddziaływać $K-N_i$ o różnych objętościach, co wywołuje zmniejszenie odległości pomiędzy międzyklastrowymi powierzchniami rozdziału do poziomu dalszej koagulacji. Należy przyjąć także nierównomierny rozkład klastrów $K-N_{Kp}$ według objętości, czyli współistnienie $K-N_{Kp}$ i klastrów niższego poziomu. Logicznym jest założyć, że między sąsiednimi $K-N_{Kp}$ mogą

powstać międzycząsteczkowe przesmyki kontaktowe, przekształcające materiał w ciągły lub nieskończony klastery.

Powstałe przesmyki kontaktowe w międzyklastrowych PR są swego rodzaju „sieciami” połączeniowymi. Procesy odkształceń objętościowych wewnątrz K-N_i przejawiają się na zewnętrznych w odniesieniu do nich międzyklastrowych powierzchniach rozdziału. Jako że międzycząsteczkowe połączenia są określone pomiędzy konkretnymi cząsteczkami, rozpatrzono ich możliwe przemieszczenie w stosunku do siebie. Pod wpływem oddziaływania sił w systemie każda cząsteczka przylega do swojego bloku strukturalnego. Kierunek przemieszczenia cząsteczek jest zgodny z kierunkiem działania siły wypadkowej. Między cząsteczkami, należącymi do sąsiednich klastrow powstają różnie ukierunkowane odkształcenia, które można podzielić na odkształcenia normalne (odrywające) ϵ_h i odkształcenia ścinające (przesunięcia) ϵ_{cg} .

Odształcenia normalne są równomiernie rozłożone na powierzchni przesmyku kontaktowego i w celu rozerwania połączenia należy przyłożyć naprężenia przewyższające poziom międzymolekularnych wzajemnych połączeń materiału między cząsteczkami. Ponieważ odkształcenia normalne charakteryzują się prędkością przemieszczenia cząstek dh/dr i klastrow dh/dt względem siebie nawzajem, powstają sytuacje, przy których powstałe naprężenia wywołują relaksację w przesmyku kontaktowym przy przejściu od koagulacyjnego do kondensacyjno-kryształacyjnego typu połączeń międzycząsteczkowych. Odształcenia normalne ϵ_h nie są koniecznym warunkiem rozerwania połączeń międzycząsteczkowych między sąsiednimi K-N wzdłuż ich granicy rozdziału. Do bardziej niebezpiecznych dla danych struktur należy odnieść odkształcenia ścinające (przesunięcia) ϵ_{cg} które wyraża się zmianą kąta pomiędzy dwoma liniami, które do czasu odkształcenia są ortogonalne. Rozpatrzono fragment międzycząsteczkowego kontaktu, na który działają odkształcenia normalne i ścinające (por. rys. 3.14).

Przemieszczenia cząsteczek A i B są związane z ich ruchem w klastrze K-1 i jego przemieszczeniem w klastrach K-2,...,K-N. Ogólny tor ruchu przemieszczenia cząsteczek przechodzi po linii AN cząstki A i po linii BK cząstki B. Przy zmniejszeniu objętości K-N o wielkość ΔV , odkształcenia objętościowe przejawiają się na międzyklastrowych powierzchniach rozdziału, czyli na cząsteczkach A i B. Cząsteczki te powodują mikrodeformacje na swoich powierzchniach rozdziału. Rozpatrzono przemieszczenie punktu O, umieszczonego w środku ciężkości przesmyku kontaktowego. Pod wpływem ϵ_h i ϵ_{cg} powstają odkształcenia rozciągające w przesmyku materiału. Należy zwrócić uwagę, że ϵ_h są prostopadłe w stosunku do swojej powierzchni rozdziału i swojego klastra, w odniesieniu do punktu O i w efekcie są położone pod kątem φ . Powstałe odkształcenia działające w różnych kierunkach nasilają się pod wpływem ϵ_{cg} . Przez punkt O przechodzi płaszczyzna poślizgu, co zmusza do przemieszczenia tej płaszczyzny i w efekcie do późniejszego zniszczenia. W tym samym czasie, ϵ_h powoduje zmniejszenie grubości przesmyku kontaktowego i zachodzi lokalna deformacja ϵ_{cd} .

Takim sposobem, pod wpływem ϵ_h i zlokalizowanych na płaszczyźnie ϵ_{cd} naruszają się kontakty międzycząsteczkowe i tworzy się międzyklastrowa powierzchnia rozdziału, nie wzmocniona przesmykami kontaktowymi jako sieć wcześniejszych połączeń. Pod wpływem odkształceń przy zmniejszeniu objętości ΔV długość powierzchni rozdziału każdego klastra zmniejsza się przy jednoczesnym zwiększeniu szerokości rozwarcia rysy ΔK .

W przypadku klastrow K-N, powstałe na płaszczyźnie rozdziału odkształcenia objętościowe ϵ_h i ϵ_{cd} przechodzą do stanu krytycznego i mogą wywołać odkształcenia międzyklastrowej granicy rozdziału. W taki sposób zachodzi rozdzielenie odkształceń objętościowych pomiędzy klastrami na różnych poziomach i ich powierzchniach rozdziału. To wywołuje mikroodkształcenie klastrow i ich granic rozdziałów. Jeśli przyjąć, że zniszczenie połączeń międzycząsteczkowych po międzyklastrowych powierzchniach rozdziału zachodzi niejednocześnie, to logicznie można założyć powstanie indywidualnych zmian powierzchni rozdziału, struktur klastrowych. Powstałe międzyklastrowe powierzchnie rozdziału można przedstawić jako rysy „zarodkowe”, które rozwijają się, i pozostają w strukturze stwardniałego materiału.

3.2. Fizyko-chemiczne aspekty kształtowania mikrostruktury betonu z wypełniaczami

W celu prześledzenia wpływu wypełniaczy na mikrostrukturalne kształtowanie betonów przeprowadzono serie badań. W roli wypełniaczy do cementów portlandzkich zastosowano drobno mielony piasek kwarcowy w ilości 20-50% masy, drobno mielone domieszki (do 10%), magnezytu, chromu, talku, szamotu, związków baru do produkcji cementów ogniotrwałych, wysokodispersyjny popiół (15-25%) w celu otrzymania popiołowego cementu portlandzkiego, drobno mielony szlam belitowy (do 60%); żużel hutniczy wielkopiecowy (do 60%), wapienie (do 50%), glin, żużle wulkaniczne (do 60%) i inne minerały i skały [56].

Wybór i przeznaczenie domieszek był zależny od ich chemicznej aktywności. Hydratacyjna aktywność domieszki żużla określa jego zastosowanie w cementach portlandzkich żużlowych. Wykazano, że różne typy szkieł żużlowych tworzą różnorodną ilość wzajemnych połączeń lub uczestniczą w procesie trudno rozpuszczalnych faz z hydratami i tym samym wpływają na ostateczną wytrzymałość materiału. Praktycznie nie istnieją prace, które opisywałyby wpływ żużlowej składowej na wczesne procesy strukturotwórcze w cemencie jako systemów o wysokim stopniu koncentracji.

Zastosowanie wapieni do cementu sprzyjało przyspieszeniu krystalizacji i wczesnego utworzenia grubokrystalicznego szkieletu. Jednak tym procesom mogą towarzyszyć wewnętrzne naprężenia, co wywołuje zmniejszenie ostatecznej

wytrzymałości materiału. W tworzeniu wielkich kryształów ettringitu (do 10-20 μm) w pierwszych minutach hydratacji alitowego cementu portlandzkiego istotną rolę odgrywa krystalizacja głównych hydrosylikatów wapnia. Wprowadzenie do cementu od 5 do 7% glinokrzemianu sprzyjało przyspieszeniu procesów hydratacji.

W [38, 39] przytoczono informacje o wpływie dyspersyjności popiołu na właściwości cementu. Zalecono się ocenić jakość popiołu wg jego jednorodności i wymiarów cząsteczek, i wprowadzać do 15% popiołu o średnicy cząsteczek od 60-120 mikrometrów, aby podwyższyć aktywność spoiwa o około 14%. Wprowadzenie dodatków mineralnych prowadzi do zmniejszenia wydzielania ciepła przez cementy i do podwyższenia ich odporności w środowisku korozyjnym. Zauważalna jest zmiana ziarnistego składu cementów z dodatkami i w następstwie zwiększenie odporności na pękanie kamienia cementowego.

W ten sposób, jedną z dróg dalszej intensyfikacji produkcji cementów i materiałów budowlanych na ich bazie, jest zastosowanie wypełniaczy. Wprowadzenie ich w skład cementów pozwala obniżyć zużycie klinkieru w materiałach bez pogorszenia ich jakości; zwiększać odporność na pękanie kamienia cementowego i jego długowieczność w korozyjnych warunkach eksploatacji.

Analiza wykazała, że silna aktywność wypełniaczy jest związana w zasadzie z ich fizyko-chemicznym uczestnictwem, na różnych etapach, w procesach wiązania. Wprowadzenie wypełniaczy w tym samym czasie do cementu można przedstawić jako cząstki fazy dyspersyjnej z innymi, niż SES, wskaźnikami napięcia powierzchniowego i odmiennym stanem energetycznym dyspersyjnego systemu. Można wydzielić dwa charakterystyczne przypadki wpływu domieszek na ogólną organizację struktury systemu dyspersyjnego: powierzchniowa aktywność cząsteczek domieszki F_n , jest równa lub większa niż powierzchniowa aktywność SES F_e ; $F_n \geq F_e$; powierzchniowa aktywność dodatku niższa niż powierzchniowa aktywność SES, $F_n < F_e$. Przy $F_n \geq F_e$ cząstki dodatku należy rozpatrywać jako centra strukturotwórcze. Rozpatrzono objętość systemu dyspersyjnego, w którym w charakterze cząsteczek strukturotwórczych występują domieszki, których rozmiar wynosi $d_n/d_e=10$, i zawartość objętościowa stanowi odpowiednio 20, 40 i 60%. Pierwsza adsorbowana warstwa charakteryzuje się maksymalnym ułożeniem cząsteczek. Jest to związane z tym, że energia łączenia małych cząsteczek z większą cząsteczką jest wyższa, niż małych cząsteczek między sobą. Każda mała cząsteczka dąży do tego, aby wejść w kontakt z dużą. Siła wypadkowa jest skierowana w kierunku środka ciężkości cząsteczki strukturotwórczej. Przyjęto, że $\sigma_{T-T} > \sigma_{T-Z}$, a więc cząsteczki wstępują w bezpośredni kontakt, pod warunkiem, że siła połączenia między SES jest założona jako jednostka umowna, $F_S=1$, i wypadkowa siła $F=4/F_S$ jest skierowana do środka ciężkości powstałego agregatu strukturalnego.

W przypadku pełnego kontaktu między cząstkami, gęstość ich wzajemnego ułożenia, można wyrazić poprzez stosunek powierzchni cząsteczek S_{cz} do powierzchni, na której są one rozmieszczone S_O , jeśli $S_{cz}/S_O = C_i$, to C_i zmniejsza

się. Dla pierwszej warstwy $C_1=0.68$ w tym czasie, natomiast drugiej adsorbowanej warstwy $C_2=0.58$. Stosunek C_1/C_2 pokazuje ilościową miarę gęstości ułożenia adsorbowanych cząsteczek.

Analiza dowodzi, że niezależnie od liczby cząsteczek strukturotwórczych (przy zawartości objętościowej do 60%) ułożenie pierwszych warstw SES jest jednakowe i związane jest z gęstością wzajemnego ułożenia od warstwy do warstwy. Objętościowa ilość jednej fazy dyspersyjnej w drugi układ rzędu cząsteczek uzależniona jest od wypadkowej siły nacisku skierowany od cząsteczki strukturotwórczej.

Międzycząsteczkowe wzajemne oddziaływania sprzyjają swego rodzaju odezwaniu SES od powstałego mieszanego klastra typu „cząstka wypełniacza – SES”. System dyspersyjny przybiera układ „mieszane klastry w systemie dyspersyjnym SES”. Zmiana wypadkowych sił wzajemnego międzycząsteczkowego oddziaływania wprowadza w system czynnik dezorganizacji. Tworzy się powierzchnia rozdziału między blokami strukturalnymi, a także pomiędzy zorganizowanymi cząsteczkami wypełniacza, oddzielnymi SES i ich grupami. Takie podstawowe działanie dezorganizujące w systemie przesądza o „genetycznych” właściwościach struktury materiału.

Zmniejszenie rozmiaru cząsteczek wypełniacza do $d_n/d_e=5$ zmienia warunki grupowania SES wokół cząsteczki dodatku. Z powodu zwiększenia się koncentracji cząsteczek dodatku zmienia się poziom uporządkowania struktury.

Zmianę koncentracji SES w różnych adsorbowanych warstwach i na powierzchni cząsteczek wypełniacza przy $F_n \geq F_e$ i d_h/d_e można wyjaśnić faktem spowodowanym różnym stopniem hydratacji minerałów cementu na granicy z powierzchnią ciała stałego i w warstwach peryferyjnych. Bardziej równomierna struktura tworzy się przy $d_h/d_e=1$. W tym przypadku organizacja struktury zachodzi analogicznie z tą różnicą, że w roli cząsteczki strukturotwórczej występują cząsteczki domieszki. Przy objętościowej koncentracji takich cząsteczek do 20% odległość między nimi wynosi $2d_e$, czyli praktycznie każda cząsteczka domieszki tworzy mieszany klastrowy K-1. Ponieważ cząsteczka domieszki nie zmienia swojej objętości w procesie hydratacji cementu, jest logicznym założyć obniżenie objętościowych odkształceń klastra mieszanego $\Delta V_{K_{h-1}}$ w porównaniu z odkształceniami objętościowymi klastra K-1, powstałego z SES, $\Delta, \Delta V_{K_{h-1}} < \Delta V_{K-1}$. Zmniejszenie nastąpi o wielkość ΔV_i SES. Doprowadzi to do obniżenia odkształceń osiadania, w następstwie zmniejszenia objętości systemu „ciało stałe + ciecz” i do zmniejszenia przyrostu objętości fazy stałej przy hydratacji, w rezultacie do zmniejszenia szerokości rozwarcia międzyklastrowej powierzchni. Krytyczna objętość klastra mieszanego K^h-N_i zwiększy się, co spowoduje zmniejszenie wewnętrznych powierzchni rozdziału wypełnionej mikrostruktury KMB.

Zmniejszenie rozmiarów cząsteczek dodatku do $d_n/d_e < 1$ praktycznie nie zmieni mechanizmu tworzenia struktur klastrowych w porównaniu z przypadkiem $d_h/d_e=1$. W roli wiodącej cząsteczki strukturotwórczej wystąpi ziarno SES, na które

w pierwszej kolejności przyłączają się aktywne cząsteczki domieszki, jako że $F_n \geq F_e$. Możliwych jest kilka sytuacji organizacji struktur na poziomie niejednorodności „wypełniacz – SES”.

Wprowadzenie założenia $F_n \geq F_e$ powoduje że, cząsteczki domieszki mogą przy adsorpcji na SES rozsuwać je na szerokość swojej średnicy d_h . Początkowe przyciąganie cząsteczek między sobą w dyspersyjnym systemie zwiększy się,

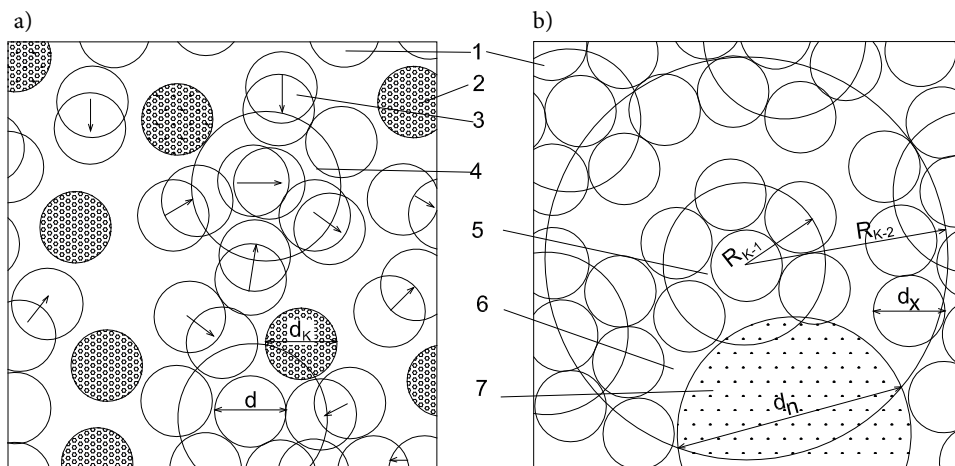
wg zależności $F_{s-1}^{d_1-d_2} > F_s^{d_1-d_2}$ (przy zawartości objętościowej domieszki nie większej niż 10%). W takich sytuacjach właściwym jest rozmieszczenie cząsteczki domieszki w przestrzeni międzyziarnistej. Wtedy cząsteczki przedstawiają sobą aktywne centrum, które powoduje ściśnięcie materiału SES. W efekcie prowadzi to do zwiększenia stopnia hydratacji i wzmocnienia połączeń między cząsteczkami.

Aby potwierdzić przeprowadzoną analizę wykonywano doświadczenia z mieszanką piasku kwarcowego i zaczynu cementowego. Zaczyn cementowy z domieszką piasku w ilości 5% w stosunku do masy napełniano młyn kulowy i dokonano wspólnego przemiatu składników do właściwej powierzchni S 50, 100, 200 i 300 m²/g. Po przemiataniu składników do wymaganych dyspersyjności aktywowanego wypełniacza (piasku) dodano cement $S_c = 300$ m²/g. Z mieszanki przygotowywano próbki o wymiarach 4 x 4 x 16cm o $W/C = 0.24$. Badania były prowadzone po 28 dniach. Próbkę przechowywano w warunkach normalnych [55].

Doświadczenia pokazały, że wraz ze wzrostem dyspersyjności aktywowanego wypełniacza jakim był piasek kwarcowy, zwiększają się właściwości wytrzymałościowe kamienia cementowego. Zastosowanie mielonego piasku kwarcowego do zadanych wartości powierzchni właściwej pozwoliło określić optymalny stosunek między rozmiarami wypełniacza i (SES) w przedziałach $d_n/d_e = 8, \dots, 10$ ($d_2 = 100$ m²/g).

Na podstawie badań można wyciągnąć wniosek, że przy $F_n \geq F_e$ optymalne wymiary cząsteczek wypełniacza powinny wynikać ze stosunku $d_n/d_e = 1$. Zwiększenie wielkości cząsteczek aktywnego wypełniacza powyżej $d_n/d_e = 1$ prowadzi do rozluźnienia systemu dyspersyjnego, zwiększenia jego uszkodzenia w wewnętrznych powierzchniach rozdziału i do obniżenia właściwości mechanicznych stwardniałej mikrostruktury badanego kompozytu.

Przy $F_n < F_e$ w roli centrów strukturotwórczych występują SES [38, 39,40]. Zachodzi wtedy uporządkowanie struktury SES i utworzenie klastrów $K-1$. Przy $d_n/d_e = 1$ cząsteczki wypełniacza stanowią przeszkodę wzajemnych połączeń między cząsteczkami co prowadzi do „nieuporządkowania” okresowo organizującej się struktury. Zwiększenie wielkości cząstek wypełniacza do $d_n/d_e = 3$ pozwala im wg praw samodzielnych elementów strukturalnych wzajemnie oddziaływać z agregatami $K-1$ w tworzeniu nowej niejednorodności strukturalnej – mieszanego klastra $K-2$ (rys. 3.15).



Rys. 3.15. Mechanizm początkowej organizacji systemu grubodyspersyjnego przy $d_n / d_b = 1$ (a) i $d_n / d_b = 3$ (b) dla $F_n < F_w$;

1 –SES; 2 – cząsteczki wypełniacza $d_n/d_w = 1$; 3 – kierunek przemieszczeń SES; 4, 5 – klastry niższego poziomu K-1; 6 – klastry drugiego poziomu K-2; 7 – cząstki wypełniacza grubego; R_{K-1} – promień klastra K-1; R_{K-2} – promień klastra K-2; d , d_x – średnice cząsteczki strukturotwórczej i obwodowej; d_b , d_n – średnice cząsteczek wypełniacza.

Analiza wpływu rozmiaru cząsteczek wypełniacza na mechaniczne właściwości stwardniałych komponentów cementowych pokazała, że maksymalną wytrzymałość posiadają próbki, zawierające w sobie cząsteczki wypełniacza, których wymiar spełnia warunki $d_n/d_e = 8, \dots, 10$. Takie cząsteczki są w stanie wzajemnie oddziaływać z klastrami K-2 i tworzyć mieszane agregaty.

W mieszanych strukturach klastrowych cząsteczki wypełniacza są w położeniu peryferyjnym w sferze utworzonych agregatów, co wpływa na zmianę struktury klastrów w porównaniu z $F_n \geq F_e$, gdzie cząsteczki wypełniacza są elementami strukturotwórczymi. Wprowadzenie wypełniacza w klastry wywołuje obniżenie ich odkształceń objętościowych, zmienia naprężenia na wewnętrznych powierzchniach rozdziału i wpływa na zmianę fizyko-technicznych właściwości gotowych materiałów.

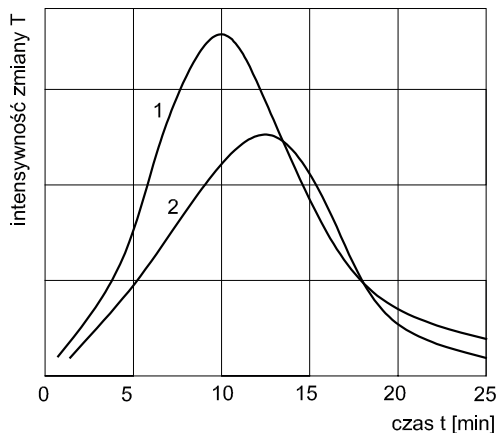
W celu potwierdzenia fizyko-mechanicznego uczestnictwa cząsteczek w formowaniu struktury i właściwości mechanicznych KMB na poziomie strukturalnej niejednorodności były wykonane specjalne eksperymenty. Za obiekt badań przyjęto gips, co było związane z tym, że spoiwo gipsowe posiada właściwości szybkiego twardnienia w porównaniu z cementem. Gips jest materiałem bardziej jednorodnym w porównaniu z cementem, który spełnia warunek $F_n < F_e$. Doświadczenia, przeprowadzone przy łączeniu cząsteczek gipsu i mielonego piasku kwarcowego o równych dyspersyjnościach, pokazały, że F_s^T gipsu 1.6 razy przewyższa F_s^P piasku. W doświadczeniach wykorzystano przesiany gips marki 10 o średnicy cząste-

czek $d_g=2\cdot 10^{-5}$ m, rozproszony na frakcje piasek kwarcowy o średnich wymiarach oddzielnych cząsteczek $d_1^n=2\cdot 10^{-5}$ m, $d_2^n=6\cdot 10^{-5}$ m; $d_3^n=10\cdot 10^{-5}$ m; $d_4^n=20\cdot 10^{-5}$ m.

Ilość wypełniacza z piasku kwarcowego wynosiła 10, 20, 30 i 40% masy w stosunku gipsu. Doświadczenia były prowadzone na mieszaninach o $OK=18$ cm wg Suttarda. Kontrolowano zmianę W/G przy wprowadzeniu wypełniaczy, kinetykę wydzielania ciepła twardniejących kompozytów gipsowych, wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu i wytrzymałość na ściskanie próbek, wysuszonych w temperaturze $350^\circ K$ do stałej masy.

Fizyko-mechanikę strukturotwórczą gipsu jako systemu dyspersyjnego można umownie rozdzielić na dwa etapy. W pierwszym etapie pojawiają się wzajemne kontakty między cząstkami i ukształtowanie się agregatów jednostek strukturalnych. Zaobserwowana różnica w kształtowaniu fazy stałej pomiędzy komponentem gipsowym a zaczynem cementowym dotyczyła wielkości odległości między cząsteczkami spoiwa. W przypadku gipsu odległość pomiędzy cząsteczkami wynosiła $1.3\cdot 10^{-5}$ m a zaczynu cementowego $6\cdot 10^{-5}$. W kompozycie z gipsu równocześnie z pierwszym etapem rozwija się drugi, w którym zachodzi zwiększenie objętości fazy stałej i przemieszczenie cząsteczek do wewnątrz struktur agregatowych. Zwiększające swoje objętości agregaty strukturalne prowadzą do wzajemnych oddziaływań między cząstkowych na granicy sąsiednich bloków. Rozerwanie lub naruszenie ciągłości zachodzi nie poprzez utworzenie międzylastrowych powierzchni rozdziału, a przez lokalne odkształcenia i naprężenia między cząsteczkami. Taki wieloraki charakter naruszenia ciągłości prowadzi do krytycznego nagromadzenia defektów w jednostce objętości materiału i dość niskiej wytrzymałości stwardniałego gipsu. Wprowadzenie do takich systemów dyskretnych wypełniaczy pozwala kierować mechanizmem organizacji struktury tak w pierwszym, jak i drugim etapie. Wypełniacze sprzyjają tworzeniu i utrwalaniu struktur klastrowych na poziomie K-2 i K-3 wg przyjętego schematu. Wypełniając część objętości klastrow, wypełniacze obniżają ich własne odkształcenia i tym samym obniżają prawdopodobieństwo przedwczesnego naruszenia jednorodności struktury materiału. W tym zawiera się fizyko-mechanika wpływu wypełniaczy na procesy strukturotwórstwa spoiw mineralnych i specyfika kompozytów gipsowych.

Doświadczenia mające na celu określenie kinetyki wydzielania ciepła samego gipsu i komponentu gipsowego pokazały, że wprowadzenie jednakowej ilości piasku kwarcowego o różnym stopniu dyspersyjności praktycznie nie zmienia ilości i kinetyki wydzielania ciepła podczas procesu wiązania (rys. 3.16).



Rys. 3.16. Intensywność zmiany temperatury przy twardnieniu gipsu i kompozytu gipsowego z dodatkiem 20% wypełniacza kwarcowego [38];

1- gips bez domieszek; 2- kompozyty gipsowe z wypełniaczami o różnej dyspersyjności.

Zwiększenie ilości i wielkości cząsteczek wypełniacza prowadzi do podwyższenia W/G komponentu średnio do 16-18% ($W/G = 0,475$).

Wprowadzenie wypełniaczy o rozmiarze cząsteczek, spełniających warunek $d_n/d_e=1$, obniża wytrzymałość kompozytów gipsowych (krzywa 1, rys. 3.16), co potwierdza ich uczestnictwo w dezorganizacji struktury początkowej. Do optymalnych rozmiarów należy odnieść $d_n/d_e=5...10$. Tworząc klastry mieszane, takie cząsteczki wypełniacza sprzyjają uporządkowaniu struktury, obniżeniu uszkodzeń i zwiększają mechaniczne właściwości kompozytów gipsowych. Zastosowanie takich wypełniaczy pozwala zwiększyć właściwości mechaniczne tworzywa do 20% przy obniżeniu spoiwa do 18% masy, lub obniżyć zużycie spoiwa do 25% przy zachowaniu wytrzymałości na tym samym poziomie gipsu.

Przy założeniu, że $F_n < F_e$ za optymalne należy uważać wymiary cząsteczek wypełniacza, spełniające warunek $d_n/d_e=5,...,10$. Takie wypełniacze uczestniczą w fizyko-mechanicznych procesach tworzenia mikrostruktury KMB i sprzyjają zwiększeniu ich cech wytrzymałościowych.

Wyznaczenie średnic wypełniaczy należy wykonywać w zależności od stosunku aktywności powierzchniowych wypełniaczy i ziaren spoiwa. Przy $F_n \geq F_e$ cząsteczki wypełniacza powinny być porównywalne wymiarami do (SES) ($d_n/d_e = 1$), a przy $F_n < F_e$ cząsteczki wypełniacza powinny być porównywalne wielkością z klastrami K-1 i K-2 ($d_n/d_e = 5,...,10$).

Udział wypełniaczy w fizyko-mechanicznych procesach strukturotwórczych KMB na poziomie niejednorodności strukturalnej „wypełniacz – SES” stawia za zadania zwiększenie wpływu rodzaju, ilości i dyspersyjności wypełniacza na zmianę kinetyki wytrzymałości strukturalnej kompozytów wykonanych z różnych dodatków obok spoiwa cementowego.

W przeprowadzonych badaniach opisanych poniżej jako spoiwo wykorzystano cement bez dodatków o średnim rozmiarze ziaren $d = 3 \cdot 10^{(-5)} m (S_C = 300 \frac{m^2}{kg})$.

W roli wypełniaczy stosowano mielone i rozproszone na frakcje dodatki: piasek kwarcowy, wapień, granulowany żużel wielkopiecowy, granit. Uziarnienie frakcji wypełniaczy dobierano z warunku $\frac{d_n}{d_c} = 1.3, \dots, 5.5, \dots, 10$. W oddzielnych do-

świadczeniach dodano gips w ilości 3 do 7% w stosunku do masy cementu, co było związane z badaniem wpływu wypełniaczy na systemy twardniejące z różną intensywnością. Mieszanki wykonano bez domieszek chemicznych, ponieważ powodują one zmniejszenie napięcia powierzchniowego na granicy rozdziału fazy dyspersyjnej ze środowiskiem dyspersyjnym i tym samym zmieniają zasadniczo tworzącą się strukturę systemu.

Przy badaniu kinetyki zmian wytrzymałości strukturalnej wykorzystano metodę „ciąć czasowych”, co pozwoliło ocenić wpływ każdego czynnika na P_{ci} w ustalonej chwili czasu. Eksperymenty były przeprowadzone według planu „mieszanka – technologia – właściwości”. Jako niezależne czynniki przyjęto skład wypełniacza ($X_2 = 20 \pm 20\%$ masy) i ilość dwuwodnego gipsu ($X_1 = 5 \pm 2\%$ masy składnika klinkierowego). Według planu przeprowadzono komplet badań wpływu wielkości cząstek wypełniacza kwarcowego na podstawowe cechy zaczynów cementowych i kamienia cementowego. Łącznie w tym eksperymencie zbadano 27 próbek z wypełniaczami o frakcjach $d_1 = 25 \mu m$; $d_2 = 75 \mu m$; $d_3 = 130 \mu m$; $d_4 = 235 \mu m$. Analizę przeprowadzono w czasie wiązania i po 0,1, 1, 2, 3, 4, 5 i 6 godzinach.

Przy analizie kinetyki zmian wytrzymałości strukturalnej kompozytów cementowych z wypełniaczami różnej wielkości wykorzystano współczynnik względnej zmiany k . Wartość P_c i k określano według modeli matematycznych przy zmiennych X_1 i X_2 . Analizowano komponenty zawierające 20% wypełniaczy w masie.

Doświadczenia pokazały, że dla wypełniacza kwarcowego o rozmiarze cząstek d_1 i d_2 charakterystyczne jest spowolnienie wzrostu wytrzymałości plastycznej, co może być wyjaśnione dezorganizującą rolą wypełniacza o nieoptymalnym wymiarze. Przy zwiększeniu wymiaru cząsteczek wypełniacza kwarcowego do d_3 i d_4 zachodziła intensyfikacja tworzenia się struktury, która wpływała na wzrost wartości bezwzględnych P_c . Niezależnie od składu dwuwodnego gipsu jako dodatku do kompozytów cementowych (w rozpatrzonym przypadku od 3 do 7% masy cementu) można wywołać jednakowy wpływ wielkości dodatku na P_c : obniżenie przy $d_n/d_c = 1, \dots, 3$ i zwiększenie przy $d_n/d_c = 8, \dots, 10$. Te wyniki potwierdzają wcześniej przyjęte wnioski o wpływie dyspersji jednego z komponentów fazy dyspersyjnej na charakter tworzenia struktury systemu dyspersyjnego. Jest to wyrażenie widoczne zwłaszcza przy analizie wpływu wielkości wypełniacza kwarcowego na zmiany współczynnika k (rys. 3.17).

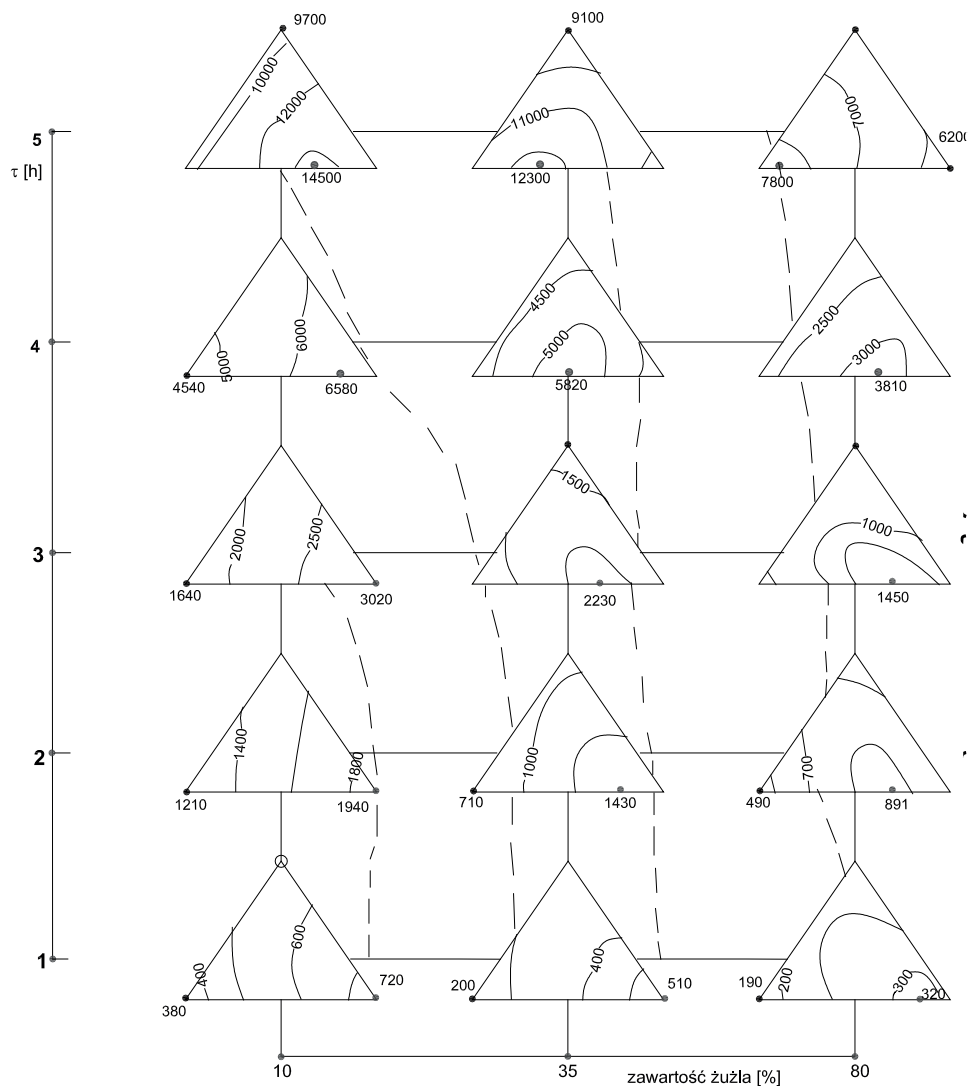
W zależności od ilości gipsu zmieniają się wartości bezwzględne P_c przy ogólnym wpływie wielkości wypełniacza na kinetykę $P_c \{ \tau \}$. Zmieniając tylko wielkość cząstek wypełniacza od $d_n/d_c = 1$ do $d_n/d_c = 10$ można wpływać na kinetykę i wytrzymałość plastyczną spowalniać wiązanie średnio o 50% i zwiększać początkowe P_c do 230%.

Wpływ ilości i dyspersji wypełniacza z żużla dodanego do cementu portlandzkiego na zmianę wytrzymałości plastycznej takiego kompozytu przeprowadzono z żużlem o d_1 , d_2 i d_3 . Po zrealizowaniu wszystkich eksperymentów według planu „mieszanina – technologia – właściwości” otrzymano komplet modeli opisujących P_c przy zmianie zawartości gipsu X_1 i ilości żużla X_2 przy zmianie jego kompozycji jakościowej.

W celu wykazania wpływu ilości dyspersji wypełniacza żużlowego na kinetykę zmiany wytrzymałości plastycznej zbudowano diagramy „granulometria – wytrzymałość plastyczna” we współrzędnych „czas twardnienia – ilość wypełniacza”. Analiza pokazała, że rozmiar cząstek wypełniacza żużlowego określa zmianę P_c . Obserwuje się ogólną tendencję do obniżenia przy zwiększeniu ilości żużla powyżej 35% masy. Przy dużych ilościach żużla maksymalne wartości P_c posiadają komponenty cementowe, składające się z cząstek żużla d_1 i d_2 . Takie przesunięcie w stronę drobniejszych cząstek może być związane z tym, że aktywność powierzchniowa żużla jest wyższa od aktywności powierzchniowej kwarcu, czyli zastosowanie aktywnego wypełniacza prowadzi do spełnienia warunku $F_n \geq F_e$. W tym przypadku, rozmiar jego cząsteczek powinien wynieść $d_n/d_c=1$. Analogiczne wyniki otrzymano przy zastosowaniu wypełniacza wapiennego.

Przeprowadzone badania potwierdziły wpływ ilości i wielkości cząstek wypełniacza na zmiany wytrzymałości plastycznej wypełnionych dodatkami komponentów cementowych. Przy tym ustalono, że przy $F_n < F_e$ w przypadku wypełniaczy kwarcowych o rozmiarze cząstek wypełniacza w przedziale $d_n/d_c = 1, \dots, 3$ zachodzi spowolnienie naboru wytrzymałości strukturalnej, a wypełniaczy o rozmiarze $d_n/d_c = 8, \dots, 10$ następuje przyspieszenie ukształtowania struktur systemów cementowych.

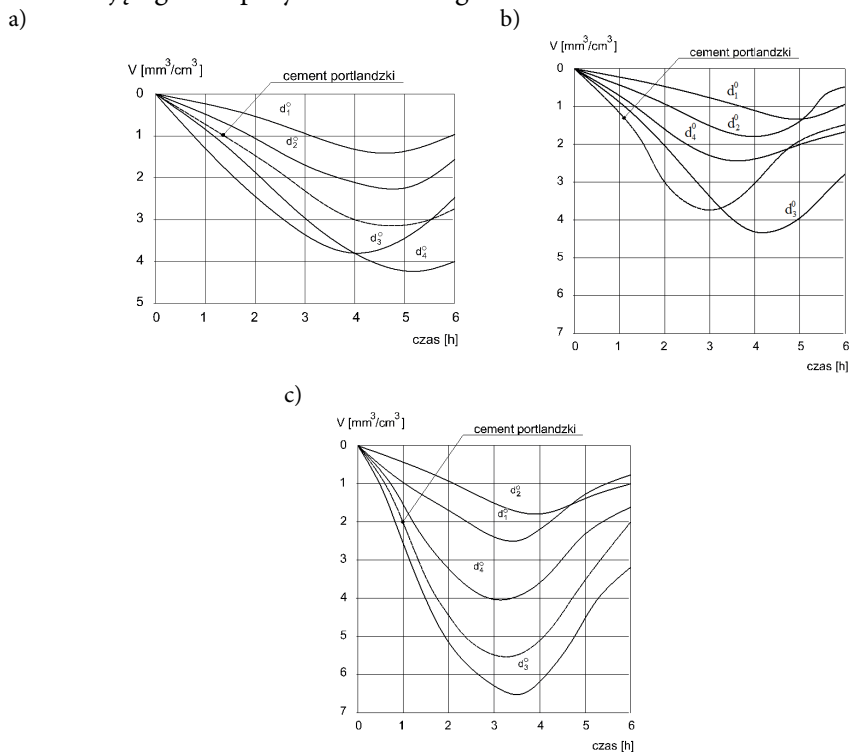
Zwiększenie aktywności powierzchniowej wypełniaczy (w przypadku wypełniaczy żużlowych i wapiennych) prowadzi do zmniejszenia wymiaru cząsteczek do $d_n/d_c=3, \dots, 5$ przy maksymalnym zwiększeniu wytrzymałości plastycznej. To pozwala w szerokich granicach kierować kinetyką tworzenia struktur kompozytów cementowych w zależności od ich przeznaczenia i właściwości technologicznych.



Rys. 3.17. Wpływ składu granulometrycznego i ilości żużla na wytrzymałość plastyczną zaczynów cementowych na spoiwie z dodatkiem 5% gipsu i izolirii względnych zmian [38].

Jedną z pośrednich charakterystyk procesów tworzenia się struktur kompozytów cementowych są ich własne zmiany objętościowe w procesie wiązania i twardnienia. Ponieważ tworzenie struktur wysokoskoncentrowanych grubodispersyjnych systemów jest związane ze stosunkiem wzajemnym aktywności powierzchniowych i dyspersji fazy stałej, jest logiczne założenie jakościowego wpływu jednego z komponentów fazy dyspersyjnej na charakter tworzenia struktur całego systemu. Za jeden z parametrów, uzależniony od charakteru tworzącej się struktury, można przy-

jąć własne odkształcenia objętościowe tworzącego się w czasie systemu. Można to uzasadnić tym, że wytworzenie się dyskretnych bloków strukturalnych (ich wymiar i kinetyka procesu) zostaje określona przez możliwość cząsteczek okalających do grupowania się wokół cząsteczek strukturotwórczych z postępującym wzajemnym oddziaływaniem agregatów strukturalnych. W przypadku stosunków wzajemnych aktywności powierzchniowej cząsteczek wypełniacza i ziaren spoiwa powinien istnieć wzajemny stosunek rozmiarów d_n i d_c , przy którym proces zmian objętościowych powinien przyspieszać się lub zwalniać. Przyspieszenie lub intensyfikacja początkowych zmian własnych charakteryzuje przyspieszenie procesu wewnętrznej samoorganizacji systemu dyspersyjnego. Spowolnienie zmian objętościowych systemu dyspersyjnego o złożonym składzie w porównaniu z monosystemem można charakteryzować przez dezorganizacyjną rolę jednego z komponentów fazy stałej, co spowalnia tworzenie struktury i co za tym idzie zmiany objętościowe systemu. Aby to potwierdzić przeprowadzono doświadczenia w celu zbadania kształtu, ilości i wymiarów cząsteczek wypełniacza na wielkość i kinetykę zmian objętościowych twardniejącego kompozytu cementowego.



Rys. 3.18. Wpływ wymiarów cząsteczek wypełniacza piasku kwarcowego, dodanego w ilości 40%, na kinetykę początkowych odkształceń objętościowych zaczynów cementowych [37, 38]; a) na spoiwie cementowym z dodatkiem 3% gipsu; b) j/w z dodatkiem 5% gipsu; c) j/w z dodatkiem 7% gipsu; d_{1-4}^0 – wymiary cząsteczek wypełniacza.

Odształcenia objętościowe określano według metodyki [37, 38] i oceniano wg wskaźnika ΔV (w jednostkach mm^3 zmiany objętości w 1 cm^3 twardniejącego zaczynu cementowego, czyli mm^3/cm^3). Doświadczenia pokazały, że bezwzględne wartości odształceń objętościowych twardniejącego zaczynu cementowego zależą od zawartości w cemencie gipsu dwuwodnego (rys. 3.18). W grupie zbadanych próbek, maksymalne odształcenia posiadały zaczyny z zawartością 5% gipsu. Wprowadzenie wypełniaczy o wymiarach cząsteczek d_1^n i d_2^n obniżają początkowe zmiany objętościowe zbadanych kompozytów. Zwiększenie rozmiaru cząsteczek do $d_n/d_c = 5, \dots, 10$ prowadzi do zwiększenia ΔV średnio o 2 razy w porównaniu ze zmianami objętościowymi twardniejącego cementu bez dodatków.

W ten sposób, przy $F_n < F_c$ cząsteczki o wymiarach $d_n/d_c = 1$ odgrywają podstawową rolę w organizacji struktury, która charakteryzuje materiał poprzez obniżenie początkowych odształceń. Zwiększenie wymiaru cząsteczek do $d_n/d_c = 5, \dots, 10$ prowadzi do intensyfikacji procesów początkowego tworzenia struktury, którym towarzyszy wzrost zmian objętościowych materiału.

Zwiększenie ilości wypełniaczy w systemie do 40% masy praktycznie nie zmienia wpływu dyspersyjności wypełniaczy na odształcenia objętościowe takich kompozytów cementowych, ale obniża wartości bezwzględne ΔV .

Badanie wymiarów cząsteczek zmielonego żużla dodawanego do zaczynu cementowego jako wypełniacza potwierdza prawidłowość jak w przypadkach opisanych powyżej, czyli wpływa na wielkość i kinetykę odształceń objętościowych materiału.

Eksperymenty przeprowadzone wg planu „mieszanina – technologia – właściwości” pozwoliły otrzymać modele, według których zbudowano diagramy „granulometria – odształcenia objętościowe”.

Analiza otrzymanych wykresów na rysunku 3.18 potwierdziła dominujący wpływ dyspersyjności cząsteczek wypełniacza na kinetykę i wielkość ΔV . Przy czym jak wynika z wykresów ustalono, że maksymalnymi ΔV odznaczają się zaczyny, które zawierają cząsteczki wypełniacza o wymiarach $130 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ ($d_n/d_c=6$). Ze wzrostem ilości wypełniacza zachodzi obniżenie wartości własnych zmian objętościowych twardniejących komponentów cementowych.

W celu potwierdzenia związku między kinetyką zmiany wytrzymałości plastycznej P_c a odształceniami objętościowymi twardniejących systemów cementowych zbudowano zależności we współrzędnych P_c i ΔV . Analiza potwierdziła wpływ wymiarów cząsteczek wypełniacza zarówno na P_c , jak i na ΔV , przy czym nadal obowiązuje zasada o wpływie ilości wypełniacza na strukturalno-mechaniczne właściwości twardniejących kompozytów cementowych.

Przeprowadzone badania pokazały, że kinetyka zmian wytrzymałości plastycznej i własne odształcenia objętościowe wypełnionych kompozytów cementowych zależą od ilości i dyspersyjności cząstek wypełniacza. Ustalono, że przy $F_n < F_c$ cząsteczki o wymiarach $d_n/d_c = 1$ spowalniają się tworzenie się struktury i wpływają

na obniżenie podstawowych odkształceń w zaczynie cementowym. Zwiększenie wymiarów cząsteczek do $d_n/d_c = 5 \dots 10$ intensyfikuje przyrost wytrzymałości strukturalnej i odkształceń początkowych, co umożliwia regulację strukturalno-mechanicznymi właściwościami zaczynów cementowych w zależności od ich przeznaczenia.

Jeśli wychodzić z założenia, że w matrycy znajdują się dyskretne agregaty (klastry) jednostki strukturalne z wydzielonymi między nimi powierzchniami rozdziału, to logiczne jest założenie, że te ostatnie będą niedoskonałościami struktury inicjującymi tworzenie się i rozwój rys. Z kolei wypełniacze określają warunki tworzenia i wymiary agregatów (jednostek strukturalnych). W ten sposób, w wysoko skoncentrowanych grubodispersyjnych systemach, wielkość energii potrzebnej do zniszczenia układu jest uzależniona nie tylko od ilości i wymiarów cząsteczek wypełniacza, ale i od ukształtowanych granic rozdziału między strukturalnymi agregatami.

Ilość agregatów strukturalnych – klastrów zależy od ilości klastrów krytycznych $K-1$ n_i w objętości materiału V , czyli $N=V/n_i$. Jeśli założyć, że klaster zawiera jedną cząsteczkę wypełniacza o rozmiarze d_n , to jego objętość będzie wynosiła:

$$V_{K-1} = \frac{3}{2} \pi d_n^3 \quad (3.19)$$

lub

$$V_{K-1} = \frac{3\pi}{2} (6d_e + d_n)^3 \quad (3.20)$$

Ilość klastrów n_K będzie zależała od wymiaru cząsteczek spoiwa d_e i wypełniacza d_n , ich ilości n_e i n_n :

$$n_K = \frac{(d_e^3 n_e + d_n^3 n_n)}{(6d_e + d_n)^3} \quad (3.21)$$

Przy $d_e = d_n$

$$n_K = \frac{1}{7} (n_e + n_n) \quad (3.22)$$

W przypadku $d_n = 10 d_e$

$$n_K = \frac{1}{17} (n_e + 10n_n) \quad (3.23)$$

W ten sposób, przy $F_n < F_e$, wymiar cząsteczek wypełniacza zwiększa się do $d_n/d_c = 10$, ilość klastrow zmniejsza się średnio 10-cio krotnie.

Stworzenie struktur klastrowych wyższego poziomu prowadzi do połączenia agregatów strukturalnych w $K-N_i$. Przy czym zachodzi zwiększenie cząstek wypełniacza w klastrach $K-N_i$. Objętościowy udział cząsteczek w klastrze $K-N_i$ można określić ze wzoru:

$$V_{cz} = \left(\frac{n_K}{3} \right) \cdot (d_n / r_K) \quad (3.24)$$

gdzie: r_K – promień klastra.

Wymiar powstałej niebezpiecznej rysy można określić z wyrażenia:

$$a = d \left[\frac{(3/2 \pi d_n)^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{3} - 1/3} \right] \quad (3.25)$$

W ten sposób wymiar niebezpiecznej rysy powstającej w strukturze i ukształtowanej w procesie technologicznym, KMB zależy od poziomu skali klastrow i wymiarów cząsteczek wypełniacza.

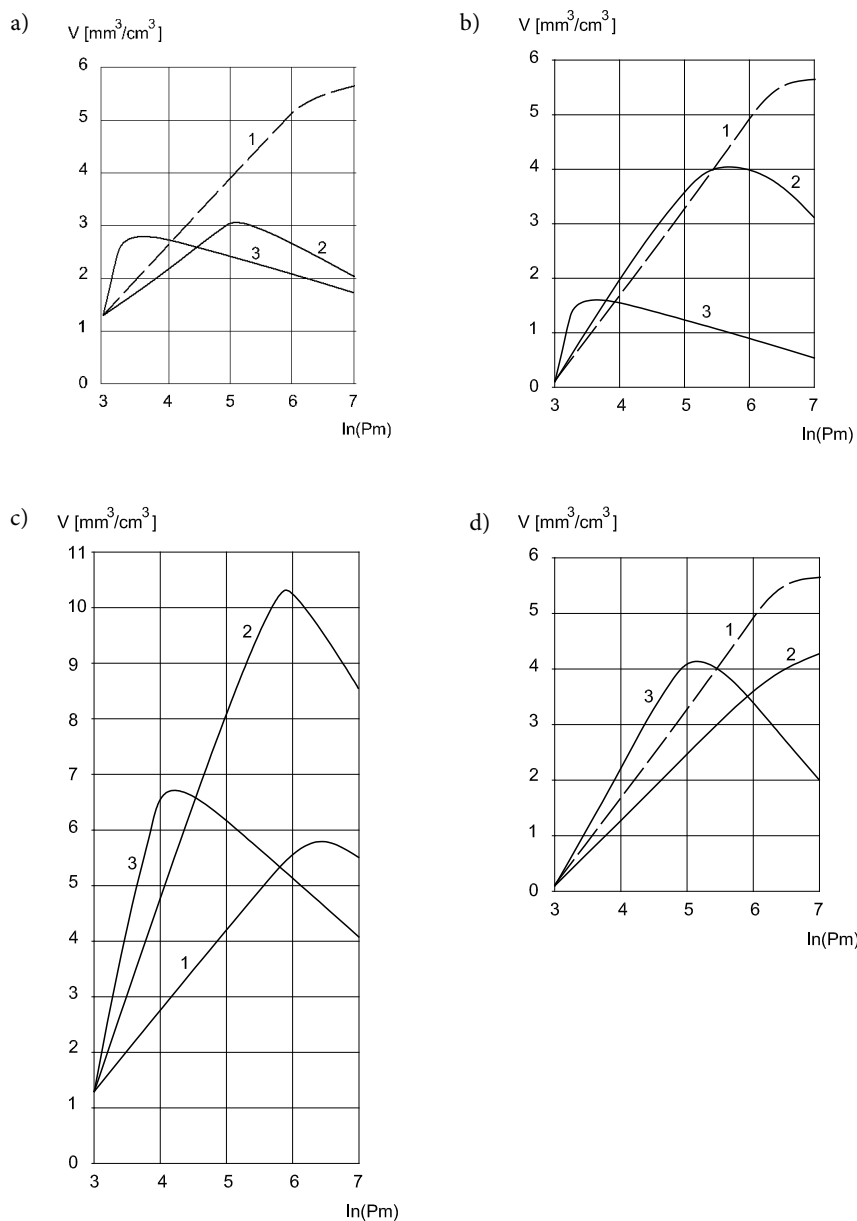
Przy zwiększeniu wymiarów cząsteczek wypełniacza z $d_n/d_c = 1$ do $d_n/d_c = 10$ wymiar klastra zawierającego jedną cząsteczkę, zwiększa się o 0.3 w układzie. Liczbę klastrow określa się ilością wypełniaczy. Można przyjąć, że jednorodną dyskretną strukturę, tworzy układ składający się z maksymalnej liczby cząsteczek wypełniacza. Objętość klastra, utworzonego z SES i z wypełniaczem o wymiarach $d_n = 10d_c$, przy $d_n = 20 \mu\text{m}$ wynosi $= 0.037 \text{ mm}^3$. Maksymalna ilość cząsteczek wypełniacza w próbce o rozmiarze $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}$ wynosi ponad 69 mln sztuk. Przy objętości ziarna wypełniacza $V^n = 0.008 \text{ mm}^3$ objętość wypełniaczy $\Sigma V^n = 552800 \text{ mm}^3$, lub 21.6% objętości materiału. Przy wymiarze cząsteczek wypełniacza $d^n = 300 \mu\text{m}$ odległość między cząsteczkami będzie wynosiła około 800, czyli $b = 2.66 d_n$. Zatem, jeśli ustalimy, że każda cząsteczka należy do swojego klastra, to rozmiar klastra jest równy średniej odległości między cząsteczkami. W danym przypadku odległość pomiędzy cząsteczkami należy rozpatrywać nie jako swego rodzaju barierę na drodze powstałej w ujściu (przedniej części) rysy, a jako czynnik, określający heterogenność mikrostruktury. Zmniejszenie wymiarów cząsteczek wypełniacza prowadzi do zmniejszenia objętości struktur klastrowych (dla przypadków $F_n < F_e$) i zwiększenia długości międzyklastrowych granic rozdziału, co wywołuje pogorszenie właściwości mechanicznych wypełnionego kamienia cementowego.

Badania eksperymentalne, przeprowadzone z cementem bez dodatków i z udziałem zmielonego piasku kwarcowego, potwierdziły istnienie optymalnej wielkości cząsteczek wypełniacza, przy której zachodzi zwiększenie wytrzymałości na ściskanie i zginanie. W danym przypadku, należy mówić nie o zwiększeniu wytrzymałości materiału, ale o zmianie jego początkowego uszkodzenia i o zmianie warunków rozwoju rys w mikrostrukturze pod wpływem naprężenia zewnętrznego. Tym sposobem, zmiana mechanizmów tworzenia mikrostruktury KMB w rezultacie ukierunkowanego zastosowania wypełniaczy prowadzi nie do zwiększenia wytrzymałości materiału, lecz do zmniejszenia jego wad pierwotnych i do zmiany warunków rozwoju rys w środowisku heterogenicznym pod wpływem zewnętrznych naprężeń i obciążeń. Efektem jest zwiększenie wytrzymałości na ściskanie i zginanie w przyjętych warunkach badania.

W celu powiększenia stopnia szczelności mikrostruktury KMB niezbędnym jest, aby klastry zawierały w sobie cząstki wypełniacza różnych wymiarów. Wtedy, przy zachowaniu ogólnej ilości bloków strukturalnych, zwiększa się ilość wypełniacza w systemie, co pozwala rozwiązać nie tylko techniczno-ekonomiczne zadania obniżenia zużycia materiału, ale i możliwość regulowania procesami organizacji struktury i zmiany warunków rozprzestrzenienia czoła rys w stwardniałych materiałach wieloskładnikowych. Można to osiągnąć drogą etapowej organizacji struktury, dlatego w przeprowadzonych badaniach ściśle przestrzegano ostrych reżimów ustalających potrzebę doboru ilości wypełniaczy, które dodawano do zaczynów cementowych a następnie mieszano i przechowywano w jednakowych warunkach.

Doświadczenia pokazały, że przy etapowej organizacji struktury drogą ukierunkowanego doboru wypełniaczy wpływa się na zachodzące zmiany w postaci powstających defektów i wad w próbkach już na samym początku tworzenia się struktury materiału. Obniżenie defektów, które wyrażano poprzez współczynnik uszkodzenia $k = S_i/S_o$, gdzie S_o – powierzchnia próbki; S_i -powierzchnia bez wad, wywołuje zwiększenie właściwości mechanicznych materiału (rys. 3.19).

Otrzymane dane z badań pokazują, że istnieje realna możliwość wypełniania mikrostruktury KMB w odniesieniu do stosunków masy $C : N = 1 : 2,7$ (cementu: wypełniacza). Wytrzymałość przy tym nie jest niższa od wytrzymałości próbek cementu bez dodatków.



Rys. 3.19. Wpływ zawartości cząstek kwarcowych na kinetykę wytrzymałości plastycznej i własne deformacje objętościowe twardniejących zaczynów cementowych na spoiwie z dodatkiem 5% gipsu [56]: a) piasek kwarcowy, jako wypełniacz o wymiarze cząstek $25 \mu\text{m}$; b) piasek kwarcowy, jako wypełniacz o wymiarze cząsteczek $75 \mu\text{m}$; c) piasek kwarcowy, jako wypełniacz o wymiarze cząsteczek $130 \mu\text{m}$; d) piasek kwarcowy, jako wypełniacz o wymiarze cząsteczek $235 \mu\text{m}$; 1 – cement portlandzki bez wypełniacza; 2, 3 – odpowiednio zestawy z 20 i 30% wypełniaczem piaskiem kwarcowym

Przeprowadzona analiza zmiany wytrzymałości i energii zniszczenia kompozytów z dyspersyjnymi wypełniaczami nie pozwoliła ujawnić podstawowych prawideł mechanizmu zniszczenia. Zaproponowane zależności noszą, z zasady, charakter empiryczny i są charakterystyczne dla konkretnej struktury lub materiału. Obiektywną ocenę wpływu współczynnika uszkodzenia na mechaniczne właściwości kompozytów można zrealizować tylko w drodze porównań według struktury materiałów podobnych lub jednakowych przy jego obciążeniu zmęczeniowym. Wykazane zależności pozwalają ocenić wymiar bloków strukturalnych, liczbę klastrów na określonym poziomie skali w materiale, ale nie pozwalają opisać mechanizmu zniszczenia mikrostruktury o różnej ilości i dyspersyjności wypełniacza. Trudność opisanie fizycznego mechanizmu zniszczenia środowiska heterogenicznego z dyskretnymi wypełniaczami jest związana z tym, że na danym etapie trudnym do oceny czynnikiem jest uszkodzenie technologiczne. Doświadczenia z materiałami na organicznych i nieorganicznych spoiwach pokazują, że fizyko-techniczne właściwości materiałów jednego zbioru mogą znacznie zmieniać się w zależności od technologii wytwarzania i warunków twardnienia. Ocenę pod względem jakości wpływ tych czy innych komponentów według ich kryteriów ilościowych na mechanikę zniszczenia heterogenicznego materiału bez wzięcia pod uwagę jego strukturalnych właściwości na danym etapie zgromadzonej wiedzy nie jest praktycznie możliwe. W dzisiejszych czasach przeważa podejście fenomenologiczne przy zgłębieniu wpływu wypełniacza na sprężyste i wytrzymałościowe wskaźniki kompozytów.

Badania wpływu wypełniacza piasku kwarcowego na wytrzymałość na ściskanie i zginanie kamienia cementowego w wieku 7 i 28 dni przeprowadzono w systemie COMPLEX oraz obliczono współczynniki modeli matematycznych przy $a = 0.05$.

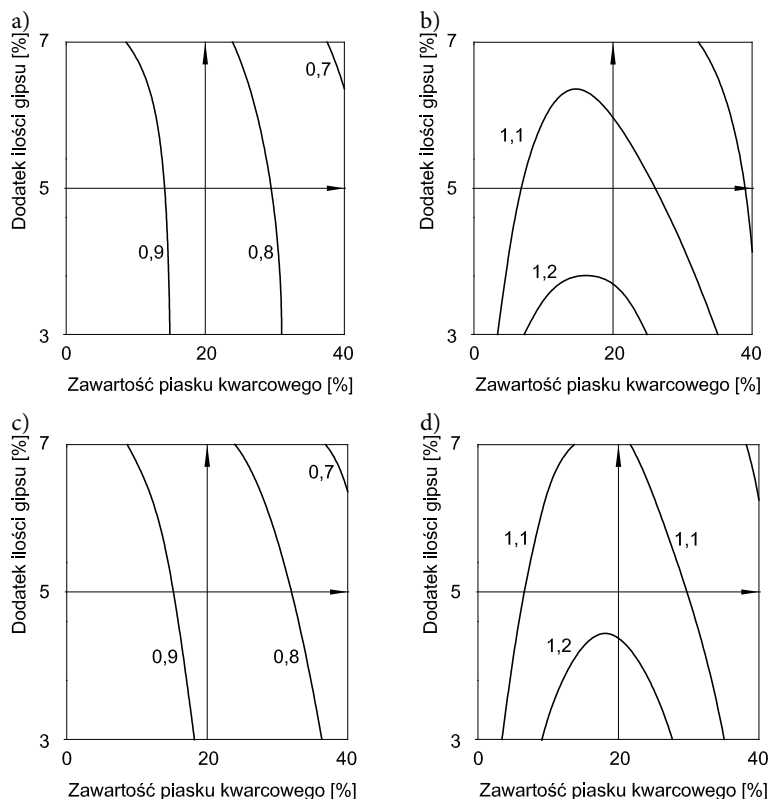
Analizę wpływu wypełniacza na wytrzymałość na ściskanie f_{ck} i zginanie f_{ct} przeprowadzono z pomocą współczynnika k wyrażającego stosunek wytrzymałości materiału kompozytowego cementowego z wypełniaczem R^N do wytrzymałości kompozytu cementowego (zaczynu) bez wypełniacza R_o ; $k = R^N/R_o$.

Analiza otrzymanych wykresów przedstawionych na rys. 3.19 pokazała, że charakterystyki mechaniczne mikrostruktury zależą od ilości i dyspersji wypełniacza.

Wprowadzenie cząsteczek wypełniacza o wymiarach $d_n/d_c=1$ ($d_c=25\ \mu\text{m}$) spowodowało obniżenie wytrzymałości stwardniałego kamienia cementowego z dodatkiem wypełniacza z piasku w porównaniu ze stwardniałym kamieniem cementowym bez dodatku z piasku. Charakterystyczne jest to, że dodatek z piasku w ilości 1% w stosunku do masy, spowodował obniżenie wytrzymałości także o 1%. Zwiększenie wymiarów cząsteczek piasku jako wypełniacza do $d^n = 75$ mikrometrów prowadzi do zwiększenia wytrzymałości na zginanie o 20% zarówno po 7, jak też po 28 dniach dojrzewania próbek. Wytrzymałość na ściskanie w tym przypadku nieznacznie się obniżyła.

Zastosowanie wypełniaczy z piasku spełniającego warunki $dn/dc = 5, \dots, 10$ spowodowało podwyższenie wytrzymałości na zginanie o 40% ustalonej po 28 dniach i wytrzymałości na ściskanie do 10%. Udział piasku w tych badaniach wynosił 20% w stosunku do masy. Jednakową wytrzymałość kompozytów cementowych z udziałem piasku otrzymano w przypadku kiedy $dn/dc=10$ (przy udziale piasku w stosunku 40% do masy) oraz zaczynu bez udziału piasku badanych po 28 dniach.

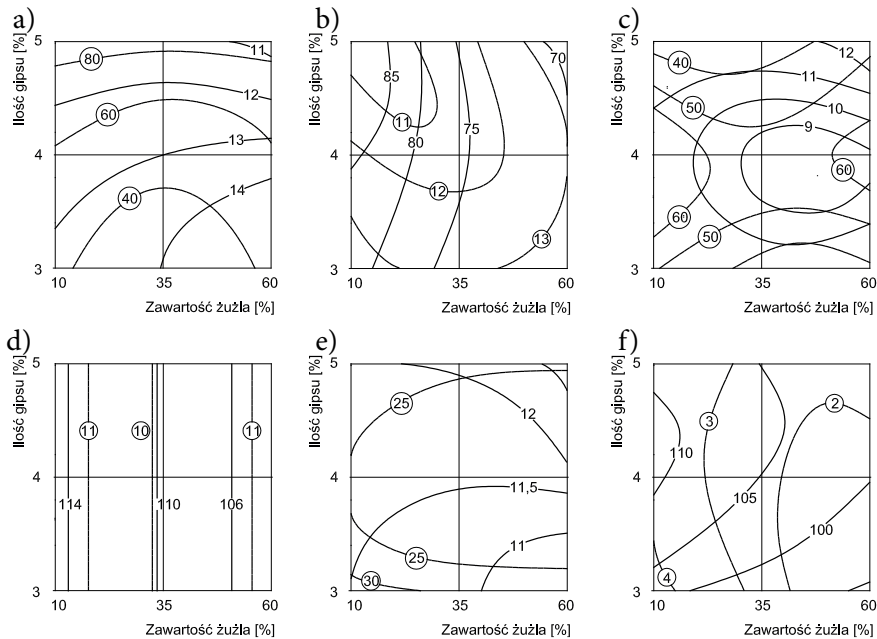
Analiza współczynnika zniszczenia próbek pokazała, że przy $dn/dc = 5, \dots, 10$ na przełomach widoczne były zniszczenia w kształcie „schodkowym”. Pojawienie się podobnych szorstkości na przełomach zniszczenia świadczy o tym, że czoło rysy zniszczenia przechodzi przez próbkę napotykając przeszkody w obrębie wypełniaczy. W taki sposób dodanie do składu mieszanki cementowej kwarcowego piasku optymalnego uziarnienia i odpowiedniej ilości pozwala podwyższyć charakterystyki wytrzymałościowe kamienia cementowego.



Rys. 3.20. Wpływ dodatku piasku kwarcowego o wymiarach $75 \mu m$ na ostateczną wytrzymałość na zginanie: (a) i ściskanie (b) badanych po 7 (c) i 28 (d) dniach [38].

Poniżej przedstawiono wyniki z badań i analizę charakterystyk wytrzymałościowych kamienia cementowego z dodatkiem żużla jako wypełniacza [54]. Badania przeprowadzono według planu „mieszanka – technologia – właściwości”. Przyjęcie takiego planu pozwoliło na analizę uziarnienia wypełniacza z żużla przy jego stałym i zmiennym udziale w kompozycie cementowym. Przyjęcie takiego wypełniacza wynikało z dużej aktywności żużla jako dodatku do mieszanki cementowej, a także potrzeby sprawdzenia zachowania takich mieszanek w procesie dojrzewania w warunkach normalnych i przy działaniu obróbki termicznej. Badania zostały przeprowadzone na próbkach o wymiarach 4x4x16 cm poddanych termicznej obróbce w standardowych warunkach. Wytrzymałość na ściskanie i zginanie określono po 1 i 7 dniach dojrzewania w warunkach obróbki termicznej ($f_c^1, f_d^1, f_c^7, f_d^7$) i po 28 dniach przechowywania próbek w warunkach normowych (f_c^{28}, f_d^{28}).

Na podstawie przeprowadzonych badań modelowych wykonano wykresy skład granulometryczny – wytrzymałość przedstawione na rysunku 3.21.



Rys. 3.21. Wpływa zawartości żużla i dwuwodnego gipsu i spoiwa cementowego na wytrzymałość na ściskanie i zginanie kompozytu po 1; 7 i 28 dniach dojrzewania

$f_c^1; f_d^1; f_c^7; f_d^7; f_c^{28}; f_d^{28}$ [56]; Linia przerywana – $\left((f_{max} - f_{min}) / f_{min} \right)$; Linia ciągła f_{max} .

Analiza otrzymanych wyników z badań pokazuje, że zmieniając granulometryczny skład wypełniacza z żużla można w szerokich przedziałach zmieniać charakterystyki wytrzymałościowe kamienia cementowego. Wykazano, że w przypadku próbek przechowywanych w warunkach normowych przez 28 dni wzrost wytrzymałości na ściskanie i zginanie następuje przy zastosowaniu dodatku z żużla w stosunku $dn/dc = 5, \dots, 10$. Ilościowy udział żużla może dochodzić do 60% przy dodatku gipsu 4% w stosunku do masy cementu. W warunkach obróbki termicznej ilość dwuwodnego gipsu praktycznie nie wpływa na wytrzymałość na zginanie. Również charakterystyczne jest to, że ilość żużla w ilości do 34% w stosunku do masy i dodatkowe zmieszanie grubych ziaren jest nieoptymalne. Maksymalny wzrost wytrzymałości zachodzi przy udziale 10% wypełniacza żużlowego, składającego się z drobnej frakcji d_1^n i średniej d_2^n . W tym przypadku można zaobserwować wzrost aktywności wypełniacza z żużla z powodu jego chemicznej aktywności w warunkach obróbki termicznej. Wzrost udziału wypełniacza do 60% przekształca podstawową dyspersyjność systemu w mieszance nie cementu z żużlem a żużla z cementem, dlatego przy $F_N < F_C$ optymalne cząsteczki wypełniacza powinny posiadać wymiar $dn/dc = 10$.

Porównanie bezwzględnych wytrzymałości na ściskanie i zginanie zmierzonych na próbkach poddanych obróbce termicznej i przechowywanych w warunkach normowych pokazują, że dla obu warunków twardnienia występuje odrębny optymalny dobór składników. Można wskazać, że przyjęcie aktywnych wypełniaczy umożliwia poprawę fizyko-mechanicznego kształtowania struktury, drogę fizyko-chemicznych procesów wzajemnego oddziaływania wypełniacza i spoiwa.

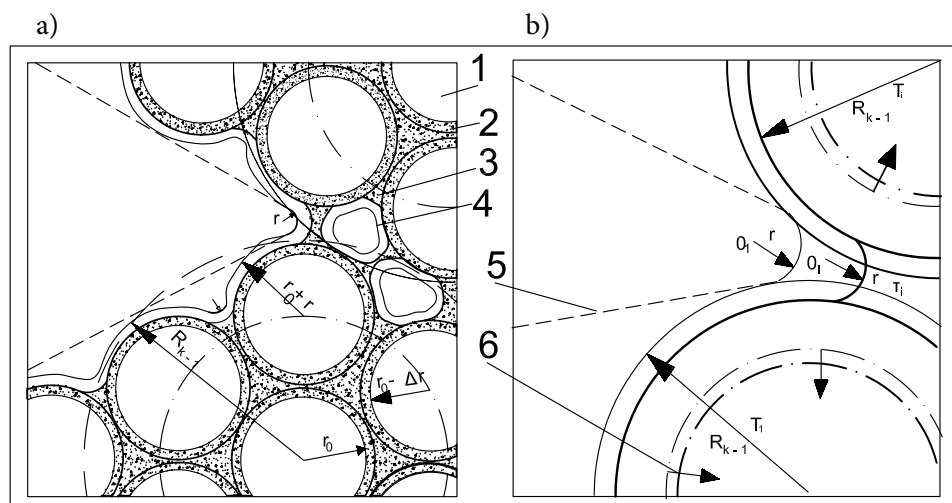
4. Proces powstawania i rozwoju rys technologicznych podczas wiązania kompozytowych materiałów budowlanych

4.1. Mechanizm zarodkowania rys w mikrostrukturze KMB

Warunki powstawania rys w materiałach są opisane stałymi w mechanice [10,12] (liniowej i nieliniowej) i jako przedmiot badań powiązane są z mechaniką pęknięcia [11,18]. Obszarem zajmującym się powstawaniem rys w izotopowych ciałach stałych i sprężystych jest fizyka ciała stałego i teoria wytrzymałości. Powstawanie rys, co do zasady jest związane z przemieszczeniami i zmianami dyslokacji w rzeczywistej budowie krystalicznych sieci. Mechanizm dyslokacji powstawania rys dobrze opisuje i wyjaśnia przyczyny ich powstawania na poziomie międzyatomowych i międzycząsteczkowych oddziaływań. W heterogenicznych i grubodyspersyjnych materiałach mechanizm dyslokacji jest obecny i odgrywa swoją rolę na pewnych poziomach strukturalnych niejednorodności. Takie podejście utrudnia, wyjaśnienie przyczyn powstawania rys na poziomie „cząsteczka – cząsteczka”, „agregat – agregat” i „klastery w klastre”. Heterogeniczność tych struktur obejmuje lokalizację utworzonych rys wewnątrz swoich układów i potencjalnie umożliwia w określonych warunkach ich propagację do niebezpiecznego stanu zniszczenia materiału.

Przeprowadzona analiza literatury pokazała, że rysy są obecne na prawie wszystkich poziomach strukturalnych KMB. W opracowaniu zaproponowano podział tych rys w zależności od ich wielkości oraz wg „niebezpiecznej” obecności w materiale. Należy również zauważyć, że rysy są obecne w strukturze materiałów jeszcze przed przyłożeniem do nich obciążeń eksploatacyjnych. Ponieważ rysy nie powstają natychmiast, zakłada się ich ewolucję od ich powstania do propagacji. Przyczynami powstawania rys wg [10, 11] są odkształcenia objętościowe systemu, jako całości i jego poszczególnych elementów. Dzieje się to za przyczyną wpływu gradientu temperatury i wilgotności, ciśnienia osmotycznego, korozji, środowiska eksploatacji itd. Poniżej przeprowadzono procedurę wyjaśnienia mechanizmów powstawania rys podczas kształtowania KMB na organicznych i nieorganicznych spoiwach.

Przez rysę „zarodkową” rozumie się wewnętrzną powierzchnię rozdziału (WPR), której długość wynosi a_3 SES a w przypadku materiałów wykonanych w procesie prasowania „zarodkowa” rysa jest proporcjonalna do poziomu niejednorodności produktów hydratacji. Takie określenie rysy „zarodkowej” jest spowodowane tym, że na poziomie strukturalnej niejednorodności typu „klasterek-klasterek” i utworzeniu na zewnątrz PR w odniesieniu do agregatów następuje proces rozerwania połączeń międzycząsteczkowych sąsiadujących ze sobą struktur klastrowych. Przy powiększeniu międzyklastrowej powierzchni PR do wymiarów samego agregatu staje się ona niebezpieczną rysą w strukturze. Pełny mechanizm powstawania rysy „zarodkowej” najlepiej przeanalizować na reprezentatywnym przykładzie systemu, w którym rozpatrzono minimum dwa sąsiadujące ze sobą klastry $K-N$. Jest to związane z tym, że wzajemne oddziaływanie klastrów powoduje utworzenie wewnętrznych powierzchni w odniesieniu do całego systemu.



Rys. 4.1. Schemat powstania rysy „zarodkowej” w mikrostrukturze [56];

a) w środowisku dyspersyjnym; b) fragment rysy „zarodkowej”; 1 – ziarno spoiwa (SES); 2 – błonki solwatu; 3 – międzycząsteczkowe przesmyki kontaktowe; 4 – obszar środowiska dyspersyjnego; 5 – brzegi tworzące się rysy; 6 – kierunek przemieszczania klastra $K-1$; R_{K-1} – promień klastra $K-1$; r – promień wierzchołka rysy „zarodkowej”; r_0 – promień cząsteczki przed hydratacją; $r_0 + \Delta r$ – promień cząsteczki w początkowym stadium hydratacji.

Potencjalna sposobność powstania „zarodkowej” rysy w dyspersyjnych systemach w początkowych etapach jej tworzenia jest uzależniona od jakościowego składu, koncentracji cząsteczek fazy dyspersyjnej, aktywności powierzchni między stałymi cząsteczkami a otaczającym dyspersyjnym środowiskiem oraz wzajemnym oddziaływaniem. W chwili czasu t_1 zachodzi zbliżenie cząsteczek do cząsteczki strukturotwórczej i dystrybucja klastra $K-1$ w strukturalny blok. Cząsteczki

znajdują się w tym momencie w ruchu, przy czym kierunek przemieszczania się cząsteczek nie jest taki sam. Powoduje to zwiększenie odległości pomiędzy tworzącymi się sąsiednimi agregatami i obniżenie siły pomiędzy cząsteczkami na powierzchniach sąsiadujących klastrów. W następnym etapie powstają odkształcenia objętościowe strukturalnych agregatów na powierzchniach rozdziału oraz zmienia się odległość międzyklastrowej powierzchni.

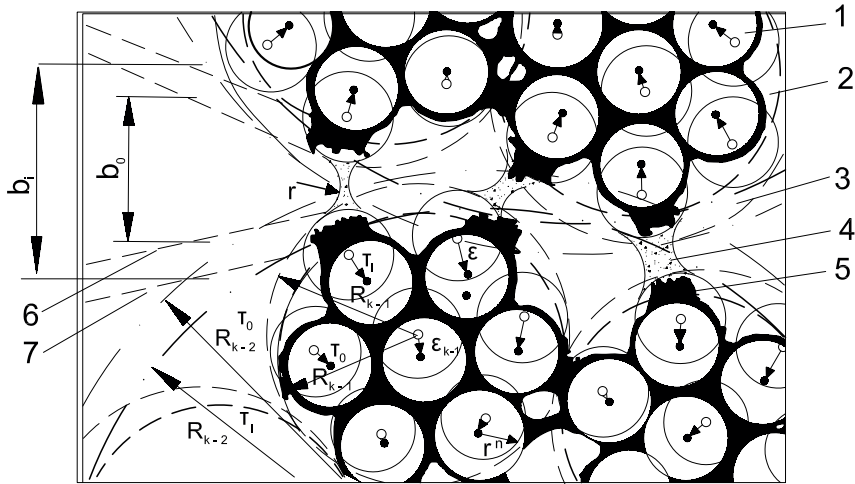
Krytyczne naruszenie połączeń kontaktowych pomiędzy cząsteczkami sąsiadujących klastrów prowadzi do samoizolacji klastrowych struktur i utworzenia wolnych przestrzeni. Te wolne przestrzenie można rozpatrywać, jako miejsce powstawania „zarodków” rys. Powstającą rysę można opisać: długością, szerokością rozwarcia b , i promieniem ujścia r_T . Promień ujścia r_T zależy od promienia powstałego kontaktowego przesmyku. Jednocześnie można wydzielić granice rozdziału „ciało stałe – płyn” i „płyn – gaz”, co przedstawiono na rysunku 4.1.

Przy ujściu rysy „zarodkowej” są obecne odkształcenia rozciągające ε_N , ścinające ε_S i siły kapilarne F_K . Oddziaływanie takiego systemu odkształceń i naprężeń jest niejednoznaczny. Siły kapilarne mają tendencję do zmniejszenia promienia ujścia rysy „zarodkowej” i są uzależnione od poziomu wielkości słoja absorbowanego płynu (lub można rozpatrzyć je, jako funkcja w zależności od stopnia hydratacji i krzywizny kontaktowego przesmyku).

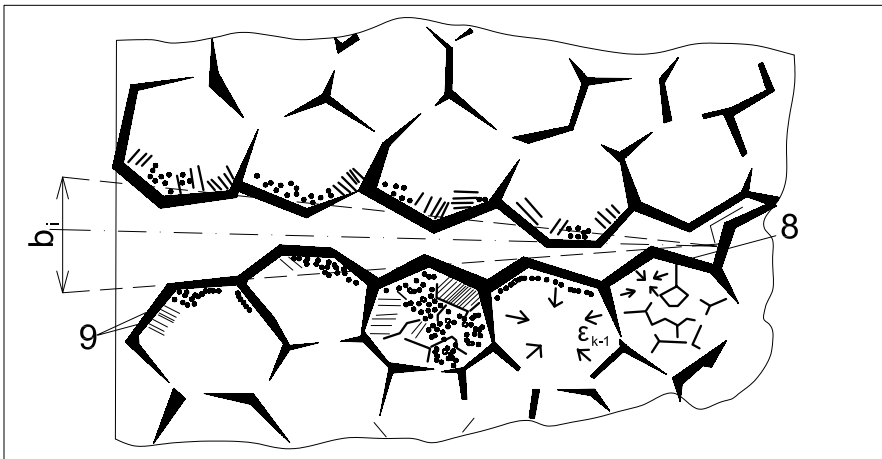
Ze względu na chemiczne wiązanie płynów zachodzi zmniejszenie poziomu absorbowanej wody z równoczesnym zwiększeniem promienia kontaktowego przesmyku w konsekwencji procesów dyfuzyjnych produktów hydratacji w strefie kontaktowej. Siły kapilarne w rozpatrywanym układzie są wielkościami stałymi w zakresie występujących sił, utrudniające oddalanie się cząsteczek jedna od drugiej.

Odształcenia ε_i i ε_S zmieniają geometrię przesmyku kontaktowego. Tym samym mogą powodować zmniejszenie krzywizny strefy kontaktowej, co prowadzi do osłabienia gradientów inicjujących proces dyfuzji. Wielkości odkształceń ε_i i ε_S i zależą od odkształceń i objętościowych struktur klastrowych. W odpowiednim momencie czasu t_3 , który charakteryzuje fizyko-chemiczne procesy twardnienia i powiązane z nimi odkształcenia objętościowe systemu, powodują deformację rysy „zarodkowej”, co przedstawiono na rysunku 4.1.b.

a)



b)



Rys. 4.2 a) i b) schemat kształtowania się rysy „zarodkowej” przy organizacji mikrostruktury [56];

1 – strukturalny element spoiwa składający się z ziaren spoiwa (cementu) SES; 2 – klastery K-1 po odkształceniu i ukształtowaniu klastra K-2; 3 – klastery podstawowe K-1; 4 – międzycząsteczkowe przesmyki kontaktowe; 5 – miejsca międzycząsteczkowego rozerwania połączenia; 6, 7 – miejsca zmian położenia brzegów rysy „zarodkowej”; 8 – powiększenie brzegów rysy „zarodkowej”; 9 – miejsca o różnym składzie mineralogicznym; b_0 , b_1 , b_i – szerokość rozwarcia brzegów rysy „zarodkowej” ε – kierunek i wielkość odniesienia przemieszczania cząsteczki w klastrze K-1 przy zmianie na klastery K-2; – kierunek i wielkość przemieszczenia klastra K-1 i ukształtowania klastra K-2; R_{K-1} , R_{K-2} – promienie klastrow odpowiednio K-1 i K-2; r – promień wierzchołka rysy „zarodkowej”.

Zespoły powstałych przesmyków mogą spełniać funkcję przenoszącą obciążenie, tym samym, powodować dalsze rozwarcie PR. W wyniku takich odkształceń zachodzi ich rozdzielenie pomiędzy cząsteczkami na powierzchni klastrow, między klastrami i przejście do PR. Odkształcenia plastyczne są skoncentrowane w przegrodach materiału a w momencie osiągnięcia krytycznej wartości powodują rozerwanie połączeń międzycząsteczkowych w systemie co przedstawiono na rysunku 4.2.a. Rozerwanie połączeń powoduje wzrost długości rysy „zarodkowej” lub PR. W taki sposób powstała rysa „zarodkowa” staje się międzyklastrową powierzchnią rozdziału mającą sposobność do dalszej propagacji.

Powstała rysa „zarodkowa” charakteryzuje się mikro-lamaną powierzchnią na swoich brzegach, na których znajduje się różny skład mineralogiczny (rys 4.2.b). Wprowadzenie do materiału wypełniaczy powoduje powstanie różnych zmieszanych klastrowych struktur i może być przyczyną wczesnego wykształtowania rys „zarodkowych”, a także może zatrzymać szerokość ich rozwarcia, ograniczyć propagację oraz wpłynąć na ilościowe ograniczenie powstających rys.

Można wyróżnić kilka konkretnych przypadków wpływu wypełniaczy na mechanizm powstawania rys. W opisie przyjęto oznaczenia: F_N , F_E – powierzchnia aktywności wypełniacza i spoiwa; d_N , d_E – średnica cząsteczek wypełniacza, spoiwa.

- 1) przy $F_N \geq F_E$ i $d_N / d_E > 1$, rysa pojawi się na granicy rozdziału pomiędzy różnymi klastrami w strefie maksymalnego nieuporządkowania; powstanie rys prowadzi do ostatecznego ukształtowania klastrowych struktur, które można rozpatrywać jako system; ten system posiada swój porządek i gęstość, która zmniejsza się w miarę przechodzenia z jednego do drugiego peryferyjnego słoja powstałego w procesie adsorpcji, w taki sposób powstałe rysy są najbardziej niebezpieczne dla tego rodzaju struktur; spowodowane jest to obniżeniem gęstości spoiwa SES w strefie ich powstawania; prawdopodobieństwo ich „samozasklepienia” nowo powstałymi produktami w tych obszarach jest mniejsze w porównaniu do objętości struktur ukształtowanych przy wypełniaczach, jako układu bardziej zbliżonego do siebie,
- 2) $F_N \geq F_E$ i $d_N / d_E \leq 1$, powstała rysa znajduje się na międzyklastrowych powierzchniach rozdziału; odkształcenia objętościowe klastrow są mniejsze w porównaniu z klastrami powstałymi z jednakowych ziaren spoiwa SES; taki stan prowadzi do objętości krytycznej klastrow i ostatecznie do ogólnego zmniejszenia liczby powstających rys „zarodkowych”,
- 3) gdy $F_N < F_E$ i $d_N / d_E = 1$, cząsteczki wypełniaczy dezorganizują system dyspersyjny i tworzą przesłanki inicjujące powstawanie rys „zarodkowych”; w niektórych przypadkach cząsteczki wypełniaczy można traktować jako potencjalnie przyczyniające się do powstawania rys (cząsteczki wypełniaczy ułożone są jako okalające, patrz rozdział 3.3); jest to związane z tym, że takie wypełniacze nie uczestniczą w procesach uporządkowania struktury i tworzenia klastrow

- rodzaju SES, ponieważ są one rozdzielone cząsteczkami innych wypełniaczy; ze względu na fakt, że $F_N < F_E$, międzycząsteczkowe powierzchnie rozdziału zostaną przedzielone cząsteczkami wypełniaczy szerokość rozwarcia będą równe średnicy cząsteczki d_N ; w rozpatrywanym przypadku wypełniacze mogą być postrzegane jako przyczyna powstawania rys zwłaszcza tych niebezpiecznych,
- 4) zwiększenie wymiaru cząsteczek wypełniacza $d_N/d_3 = 3, \dots, 10$ przy $F_N < F_E$ prowadzi do powstania rys w klastrowych powierzchniach rozdziału przy osiągnięciu przez klastry $K-N$ krytycznej wielkości; wypełniacze przyczyniają się do obniżenia odkształceń objętościowych i klastrowych struktur oraz obniżają ogólną liczbę powstających rys i szerokość ich rozwarcia.

W ogólnym przypadku, powstawanie rys w mikrostrukturze KMB jest jej ważnym parametrem, który można nazwać odpornością na powstawanie rys U . Wychodząc z założenia, że mikrostruktura KMB na podstawowych etapach kształtowania może być opisana, jako dyskretne bloki o wymiarach R_K i charakteryzować się odpornością na powstawanie rys U i międzyklastrową powierzchnią rozdziału z sąsiadującymi agregatami l_K , to położenie rys i ich wielkość jest równa wymiarom klastra $K-N$. Powstałe rysy mogą powstawać pomiędzy klastrami niższego rzędu np. $K-1$. Liczebność klastrów $K-1$ w objętości V systemu, w którym powstał klaster o objętości V_{K-N} można wyliczyć:

$$n_{K-N} = V / V_{K-N} \quad (4.1)$$

lub opisując objętość klastra $K-1$:

$$n_{K-N} = V / (V_E + 12V_E)^{n-1} \quad (4.2)$$

Ukształtowanie rys na następnym poziomie klastra $K-2$ nie powoduje zmian liczby uszkodzeń w materiale, ale wpływa jakościowo poprzez zmianę szerokości rozwarcia PR. Z tego powodu przydatną oceną mikrostruktury będzie liczba klastrów o krytycznych wymiarach n_{K-r} :

$$n_{K-r} = V / V_{K-r} \quad (4.3)$$

W ten sposób podstawowa odporność mikrostruktury na powstawanie rys będzie uzależniona od zaistniałych fizyko-mechanicznych zjawisk powstałych przy kształtowaniu klastrów. Jeśli przyjmiemy początkowy wymiar strukturalnego elementu spoiwa SES o $d_E = 2.0 \cdot 10^{-5} \text{ m}$, objętość ziarna będzie się równała $V_E = 3.14 \times 10^{-15} \text{ m}^3$, natomiast objętość klastra $K-1$ wynosi $V_{K-1} = 4.1 \cdot 10^{-14} \text{ m}^3$. Przy przyjęciu koncentracji cząstek fazy dyspersyjnej $S=70\%$ w objętości, następnie objętości mikrostruktury KMB, $V=0,01 \text{ m}^3$, liczba klastrów $K-1$ jest równa n_{K-r}

$= 7.5 \cdot 10^{-8}$. Powstanie klastra $K-2$ prowadzi do zwiększenia jego objętości, która wyniesie $V_{K-2} = 6.9 \cdot 10^{-12} \text{ m}^3$. Liczba klastrów $K-2$ w objętości $V = 0.01 \text{ m}^3$ wynosi n , $n_{K-2} = 11 \cdot 10^6$. W przypadku, kiedy aktywność powierzchniowa SES jest większa od aktywności powierzchniowej cząsteczek wypełniacza i w odniesieniu do wymiarów $d_N/d_E = 10$, objętość klastra $K-1$ wynosi: $V_{K-1} = 6.8 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3$. Ogólna liczba takich klastrów w objętości 0.01 m^3 jest równa $n_{K-1} = 10.3 \cdot 10^4$. W taki sposób procesy fizyko-mechaniczne nakierowane na organizację struktury z pomocą wypełniaczy o optymalnej dyspersyjności umożliwiają obniżenie odporności na powstawanie rys KMB na samym początku o więcej niż 0,2.

Przeprowadzona analiza wykazała, że procesy fizyko-mechaniczne budowania klastrów w mikrostrukturze KMB są podstawą powstawania rys „zarodkowych” w międzyklastrowych powierzchniach rozdziału. Ogólną liczbę rys „zarodkowych” określa się poprzez sposób ukształtowanej struktury agregatów.

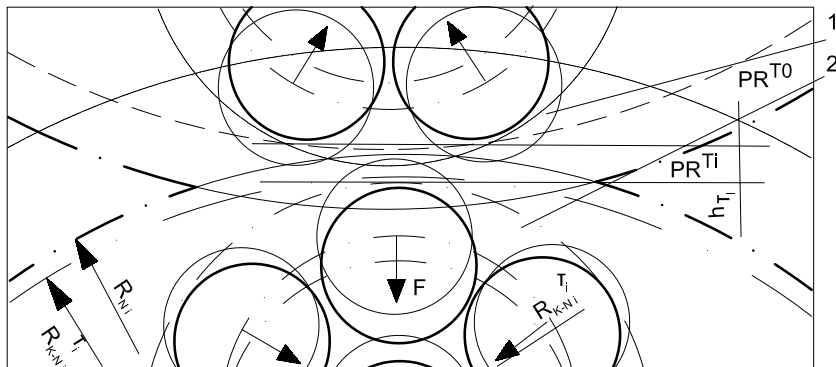
4.2. Warunki wzrostu rys „zarodkowych” w procesie organizacji mikrostruktury KMB

Obecność w strukturze materiału rys „zarodkowych” daje podstawy do założeń, że mogą one propagować jednocześnie z niejednorodnościami w strukturze. Rysy „zarodkowe” powstają w podstawowym cyklu kształtowania KMB. W związku z powyższym, ważnym zadaniem jest określenie warunków rozwoju rys „zarodkowych” podczas kształtowania i twardnienia mikrostruktury KMB. Rysę określono, jako wewnętrzną, w odniesieniu do rozpatrywanego materiału, powierzchnię rozdziału PR, którą można scharakteryzować: długością a_T , szerokością b_T , promieniem ujścia r_T i długością frontowej części l_T . Analizę powstawania rys przeprowadzono przy następujących założeniach:

- rysa „zarodkowa” powstaje w środowisku, które w początkowych etapach posiada odkształcenia plastyczne,
- właściwości środowiska, w których powstaje rysa „zarodkowa”, etapami zmieniają się ze stanu plastycznego, lepko-sprężystego w sprężysty,
- przy przejściu od jednego do drugiego stanu reologicznego mikrorysy ulegają odkształceniom objętościowym,
- odkształcenia objętościowe powstają na wewnętrznych płaszczyznach rozdziałów (brzegach rysy „zarodkowej”).

Wydzielono część struktury łącznie z rysą „zarodkową” oraz fragmentem z ujściem rysy i przedstawiono ją na rysunku 4.3. Jest to niezbędne do analizy procesów w czasie, gdy zachodzi przemieszczanie rysy na początku jej propagacji. Analiza literatury umożliwiła określenie warunków i pozwoliła określić proces, przy których została naruszona równowaga stanu rysy i zaczyna ona propagować w materiale. Jest to związane z kinetycznym podejściem oceny trwałości materiału,

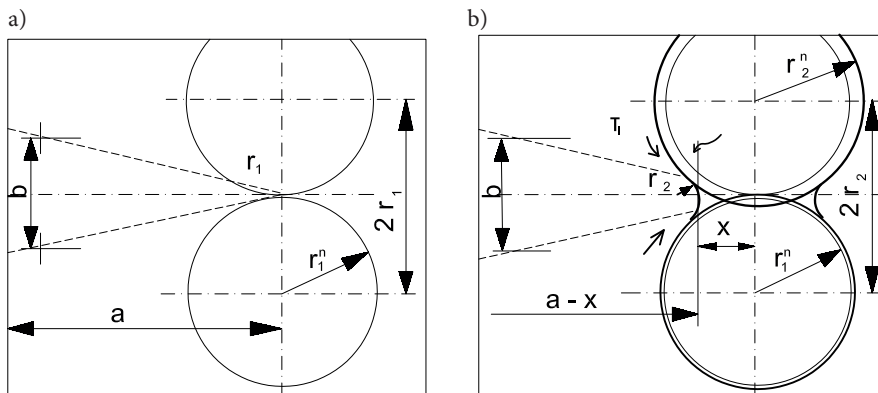
które przedstawił Żukow S.N w [57]. Zgodnie z podejściem kinetycznym zniszczenie jest opisane, jako wielostadialny proces powstawania rys, nagromadzonych w objętości do ilości krytycznej, i obejmuje łącznie mikro- i makrorysy do czasu ich wzrostu w rysę magistralną.



Rys. 4.3. Schemat wzajemnego oddziaływania i odkształcenia struktur klastrowych [56];

1 – strukturalny element spoiwa SES; 2 – klastrowy K-1; F – SES w klastrowy K-1; PR^{T0} – kształtowanie się międzyklastrowej powierzchni rozdziału PR; PR^{Ti} – nowe położenie PR po odkształceniach; szerokość międzyklastrowej powierzchni rozdziału (PR); R_{Ni} – promień klastrowy K-1 w momencie kształtowania PR; R_{Ni}^{Ti} – promień klastrowy K-1 po odkształceniach; h_{Ti} – odległość pomiędzy kształtującą się PR pomiędzy klastrowymi.

Rozpatrując propagację rys założono zewnętrzne obciążenie materiału. W zależności od zewnętrznych naprężeń, wymiarów rys i charakterystyk materiału, w którym rysa propaguje, wyróżnia się zniszczenia: od powstałego obciążenia siłowego i kryteria energetyczne propagacji rys z poprawką na powstałe naprężenia od plastycznych odkształceń (poprawka Orowana). W opisach mechaniki pęknięcia wprowadzono pojęcie rozwarcia rys (RR). We wszystkich opracowaniach założono, że przy oddziaływaniu zewnętrznego obciążenia u ujścia rys powstają naprężenia lub krytyczne odkształcenia, które prowadzą do propagacji rys poprzez powstanie nowych powierzchni.



Rys. 4.4. Mechanizm ograniczający ujęcie rysy „zarodkowej” [56];

a) fragment rysy w początkowym czasie międzycząsteczkowego kontaktu; b) fragment ujęcia w połączeniu cząstek; r_1 i r_2 – promień ujęcia; x – odległość cofnięcia rysy; a , b – długość i szerokość rysy; $a-x$ – długość rysy po odkształceniu.

W analizowanym przypadku rysę „zarodkową” opisano, jako granicę rozdziału pomiędzy strukturami klastrów. W taki sposób brzegi rysy znajdują się pomiędzy klastrami K-N. Rysy „zarodnikowe” kształtują się w cyklu intensywnych odkształceń objętościowych w strukturach klastrów. Przy czym następuje zmiana zewnętrznej granicy rozdziału klastrów – brzegi rysy „zarodkowej”. Z powodu fizyko-chemicznych procesów hydratacji spoiwa SES powstaje skurcz PR struktur klastrów. Zmniejsza się szerokość rozwarcia międzyklastrowej PR i przekazanie odkształceń w miejsce ujęcia rysy do stanu krytycznego Σ_{Kr} . Rozerwanie się kontaktowego przesmyku może nastąpić w wyniku wspólnych odkształceń objętościowych systemu, brzegi rysy nie będą się domykać i mogą być wypełnione produktami powstałymi przy kształtowaniu tej części struktury. W ten sposób można wydzielić pierwszy warunek powstawania rysy „zarodkowej” w cyklu kształtowania KMB, w którym konieczne jest oddziaływanie odkształceń objętościowych wydzielonych z bloków strukturach systemu. Ważnym czynnikiem jest odniesienie szybkości rozwoju odkształceń objętościowych mikrostruktury i kinetyki jej kształtowania. W przypadku powolnego rozwoju podstawowych odkształceń $\Delta V/\Delta \tau$ oraz szybkim postępie wzrostu wytrzymałości $\Delta P_s/\Delta \tau$ w otoczeniu deformacji relaksacyjnej w materiale przegródek (połączeń) międzycząsteczkowych następuje „stępienie” wierzchołka rysy z powodu ukierunkowanego procesu dyfuzyjnego w systemie, co przedstawiono schematycznie na rysunku 4.4.

Wraz z postępowaniem procesów hydratacji zmienia się charakter międzycząsteczkowych połączeń. System przechodzi w stan sprężysty, co prowadzi do koncentracji naprężeń w strefie połączeń kontaktowych. W tym przypadku propagacja rysy jest spowodowana intensywną koncentracją naprężeń i odbywa się w cyklu kończącego się naboru wytrzymałości i eksploatacji KMB.

Drugim koniecznym warunkiem powstania rysy „zarodkowej” w początkowej fazie organizacji mikrostruktury są wyższe odkształcenia plastyczne $\Delta V/\Delta \tau$ w porównaniu do ich relaksacji przy przejściu systemu do innego stanu reologicznego. W taki sposób w mikrostrukturze KMB powstają warunki umożliwiające powstawanie rys „zarodkowych” bez wpływu i przyłożenia zewnętrznych obciążeń.

4.3. Mechanizm rozwoju rys w mikrostrukturze KMB

Przy opisie mechanizmów rozwoju rys w heterogenicznym materiale przyjęto poziom strukturalnej niejednorodności „klaster – klaster” i makropoziom, na którym oddzielne niejednorodności niwelują się a otaczające środowisko można opisać za pomocą makroparametrów. Taki odmienny jakościowo opis mechanizmów rozwoju rys jest wskazany z następujących powodów:

- poziom strukturalnej niejednorodności umożliwia ocenę ich wpływu na mikroprocesy propagacji rys w dyskretnym otoczeniu, ale nie pozwala na opis kinetyki i trajektorii rys na dużo wyższym poziomie skali,
- mikromechaniczny charakter ruchu rys w mikrostrukturze, jako środowisku ciągłym, umożliwia ocenę kinetyki rozwoju rys, ich kształtu i stopienia zagrożenia w materiale bez udziału pojedynczych procesów wzajemnego oddziaływania międzycząsteczkowego i międzyklastrowego.

4.3.1. Mikrostrukturalny mechanizm rozwoju rys w środowisku heterogenicznym przy wpływie skurczowych odkształceń objętościowych

Jak przedstawiono w poprzednich rozdziałach rysy „zarodkowe” powstałe na międzyklastrowych powierzchniach rozdziału mają sposobność rozwijać się do rys podobnych w niejednorodności „klaster-klaster”. Kolejne procesy odkształceń tworzą warunki rozwoju rys podczas kształtowania struktury materiału. W warunkach odkształceń objętościowych klastry

$K-N$ i w przypadku $\Delta V/\Delta \tau$ rysa ma tendencję do zwiększania swoich wymiarów. Możliwe są sytuacje, w których następuje stopniowy wzrost rys drogą rozerwania połączeń międzycząsteczkowych (Rys. 4.5.a) oraz w procesie nasilenia zniszczeń połączeń kontaktowych międzycząsteczkowych i międzyklastrowych (Rys. 4.5.b). W obu przypadkach ruch rysy powstaje na skutek stopniowego etapowego wzrostu.

Możemy wyróżnić następujące etapy wzrostu rys w procesie tworzenia struktury dyskretnych systemów:

- etap pierwszy – koncentracja odkształceń plastycznych w strefie międzycząsteczkowych lub międzyklastrowych połączeń; na tym etapie zachodzą

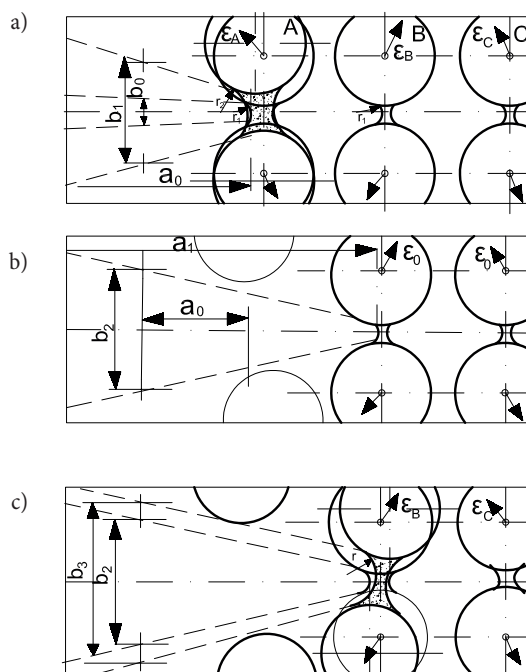
nieodwracalne odkształcenia brzegów rys (zjawisko plastycznej histerezy) z powodu wpływu różnych odkształceń o zmiennej wielkości i kierunku działania; ponadto każdy brzeg rysy może mieć swoje indywidualne zmiany i morfologię (Rys. 4.5.a),

- etap drugi – zniszczenie strefy połączenia kontaktowego i zwiększenie długości rysy o wielkość promienia połączenia między cząsteczkami $\Delta b/d_c$; przy czym wydatkowana jest praca na zwiększenie powierzchni; wielkość międzycząsteczkowego połączenia kontaktowego wynosi: x^2 , stan taki ułatwia powstawanie nowych powierzchni (Rys. 4.5.b),
- etap trzeci – kolejna kumulacja odkształceń plastycznych i z nich ukształtowanie nowych brzegów rys; trzeci etap zamyka cykl skokowego wzrostu rysy i rozpoczyna nowy; na brzegach rys znajdują się nowopowstałe powierzchnie rozdziału klastrow (Rys. 4.5.c), którymi są międzyklastrowe PR (rysy „zarodkowe”) na dużo niższym poziomie skali. Powodują one częściowe deformacje relaksacyjne każdego brzegu i spowolnienie lub wzrost kierunku mikrotrajektorii. Tak, jak wewnątrz struktur klastrowych zachodzi dociskanie i zagęszczanie (z powodu ciśnienia cząsteczek klastrow skierowanych do centrum) a ruch rysy omija niewygodne bloki strukturalne. W takim przypadku rysa wybiera łatwiejszą drogę propagacji, którą może być międzyklastrowa powierzchnia rozdziału. Mikrotrajektorie rys są skomplikowane, ze względu na morfologię brzegów co przedstawiono na rysunku 4.6.

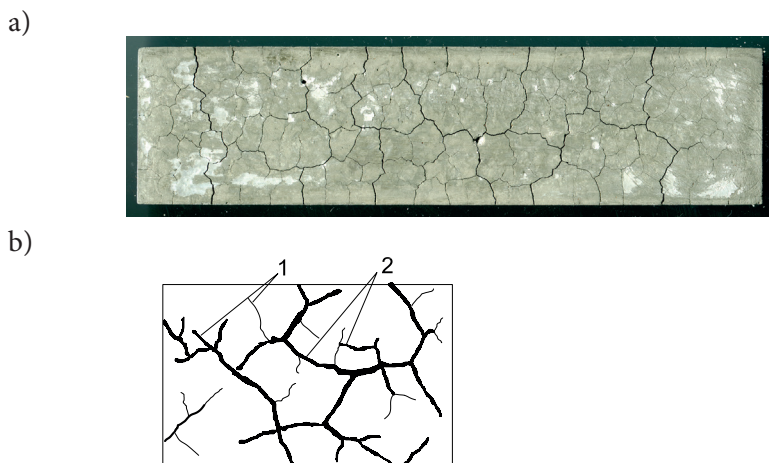
Przeprowadzona analiza mechanizmów transformacji rys „zarodkowych” w twardniejących heterogenicznych materiałach pokazała, że:

- rozwój rys następuje w rezultacie oddziaływania odkształceń objętościowych zlokalizowanych w każdym strukturalnym agregacie,
- ruch rys w środowisku heterogenicznym rozwija się skokowo od jednego połączenia kontaktowego do drugiego,
- w procesie wzrostu następuje indywidualna zmiana brzegów rysy,
- trajektoria podobnych rys technologicznych rozwijają się w wygodnych dla siebie energetycznie kierunkach i jest związana z osłabieniem międzyklastrowych powierzchni rozdziału,
- na poziomie strukturalnych niejednorodności typu „klastery – klastery” rysunek rysy jest analogiczny jak na międzyklastrowych powierzchniach rozdziału (PR).

Propagacja każdej rysy „zarodkowej” zmienia stan mikroodkształceń oddzielnych objętości systemu, które mogą zahamować lub ułatwić propagację rys sąsiednich. W związku z tym, w materiale są obecne rysy o różnej długości, kształcie i szerokości rozwarcia.



Rys. 4.5. Mechanizm wzrostu rysy; a), b), c) kolejne etapy powstawania odkształceń plastycznych i wzrostu technologicznej rysy o początkowej długości a_0 , szerokości rozwarcia b_0 i promieniu ujścia r_1 [56].



Rys. 4.6. Obraz rys ukształtowanych na powierzchni betonu [56];

a) przykład rys na powierzchni próbki 40x40x160mm zaczynu cementowego; b) schemat rys w powiększeniu; 1 – rysy technologiczne (RT); 2 – PR na różnych poziomach.

4.3.2. Makrostrukturalne cechy rozwoju rys w materiale pod działaniem odkształceń objętościowych

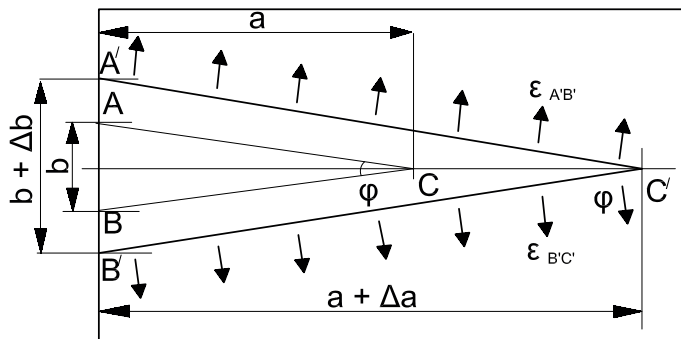
Rozważając wzrost rys w środowisku pod działaniem skurczowych odkształceń objętościowych wprowadzono następujące ograniczenia:

- środowisko, w którym propaguje rysa na „makropoziomie” jest jednorodne i izotopowe,
- pomiędzy wielkością odkształceń objętościowych a objętością materiału występuje liniowa zależność,
- objętościowe zmiany są przekazywane na wewnętrzne i zewnętrzne PR,
- na systemy nie oddziałują zewnętrzne obciążenia, a odkształcenia objętościowe powstają w wyniku własnych procesów i zjawisk.

Zakładamy, że rysa powstanie w półprzestrzennej płytce z właściwościami przedstawionymi powyżej. Oś rysy przechodzi przez oś symetrii płytki. Odkształcenia skurczowe na brzegach rys są równe: $\varepsilon_{AO} = \varepsilon_{BO}$, (rysunek 4.7). Pod wpływem odkształceń skurczowych brzegi rysy przemieszczają się o wartość $2\Delta b$, w strefie ujścia powstają i gromadzą się plastyczne deformacje ε_{PL} . Po osiągnięciu granicznych deformacji ε_{PL}^k następuje naruszenie ciągłości materiału. Długość rysy zwiększa się o Δa , równocześnie wraz ze wzrostem rysy następuje następny etap koncentracji odkształceń plastycznych deformacji. Na „makropoziomie” rysa w sposób ciągły rozwija się i propaguje. Można wskazać, że prędkość wzrostu rysy Δa jest zależna od przemieszczenia Δb i kinetyki $\Delta\varepsilon/d\tau$ odkształceń objętościowych:

$$\Delta a = \Delta b / 2 \operatorname{tg}(r_T / 2) \quad (4.4)$$

gdzie: r_T – promień przy ujściu rysy.



Rys. 4.7. Schemat rozwoju rysy na mikropoziomie [56]:

a – podstawowa długość rysy technologicznej z szerokością rozwarcia b ; φ – promień ujścia rysy;

Δa i Δb – przyrost długości i szerokości rozwarcia rysy; $\varepsilon_{A'C'}$ i $\varepsilon_{B'C'}$ – odkształcenia brzegów

rysy w warunkach ε_{AC} i ε_{BC} .

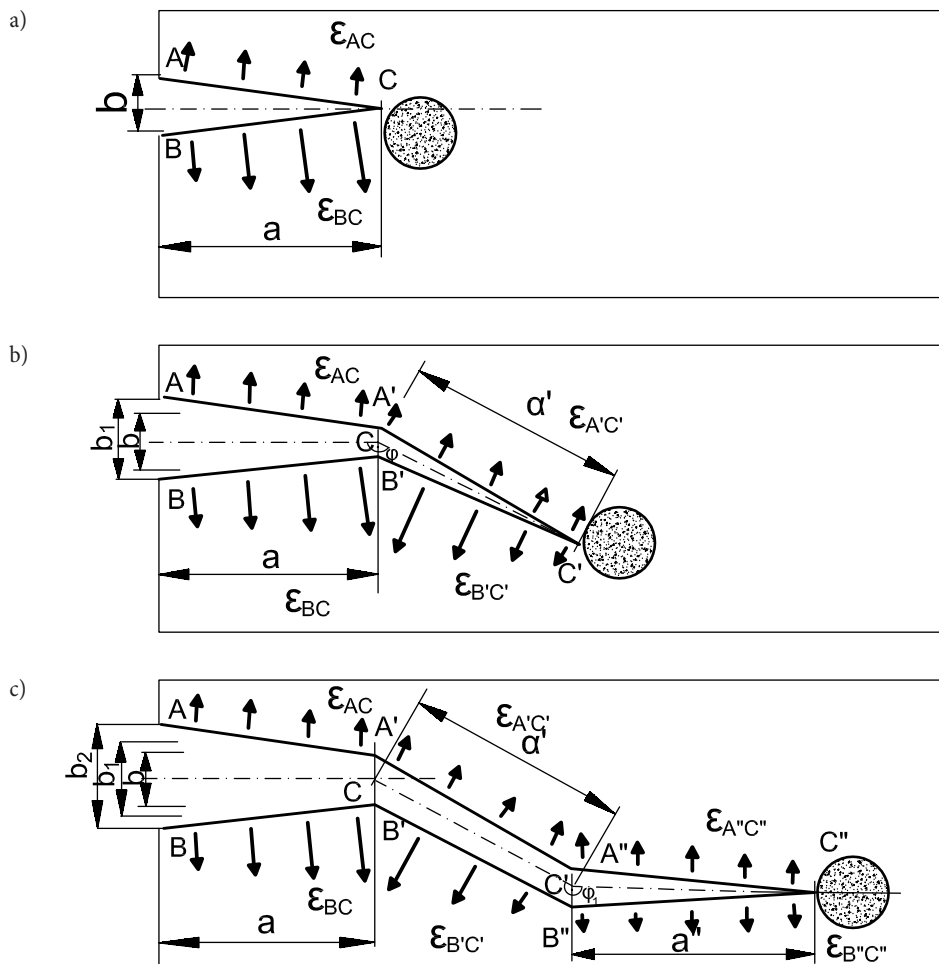
W rzeczywistych materiałach dopasowanie osi symetrii rysy i otaczającego środowiska, w której ona propaguje jest szczególnym przypadkiem. Częściej występuje sytuacja, kiedy na brzegach rysy powstają różnej wielkości odkształcenia objętościowe (rys 4.8).

W sytuacji, kiedy brzeg rysy BC przyjmuje znaczne odkształcenia skurczowe ε_{BC} większe od deformacji ε_{AC} brzegu AC, strefa kinetycznych odkształceń plastycznych jest przeniesiona na brzeg BC (na część z większymi deformacjami). Taki stan powoduje zmianę kierunku działania rysy, co przedstawiono na rysunku 4.8.b. Ten proces trwa, aż do miejsca, kiedy deformacje naprzeciwko położonych brzegów nie wyrównają się (Rys. 4.8.c.). Rozwój rys w materiałach poddanych skurczowi przy wysychaniu (badano roztwór wody z gliną W/G = 0.6) oraz przy hydratacji (badano zaczyn cementowy w/c = 0.30) zachodzi w taki sam sposób. Przeprowadzona analiza wykazała, że kierunek i kinetyka rozwoju skurczowych rys technologicznych w okresie twardnienia był wywołany odkształceniami powodującymi zmniejszenie objętości materiału.

Zatem mechanizm rozwoju rys technologicznych na „makropoziomie” mikrostruktury jest zależny od wielkości i gradientu odkształceń objętościowych na przeciwnie położonych brzegach rys. Gradienty odkształceń objętościowych określają kierunek rosnącej rysy i mają tendencję do wyrównywania deformacji przy ujściu rysy. Na „makropoziomie” realizowane są warunki ciągłości wzrostu powstałej rysy w zależności od wielkości kinetyki odkształceń objętościowej mikrostruktury KMB. Wprowadzenie wypełniaczy obniża wielkość odkształceń skurczowych i przyczynia się do spowolnienia powstawania i rozwoju rys w materiale.

Przeprowadzone badania i ich analiza pozwoliły ustalić jakościowe rozróżnienia mechanizmów propagacji rys technologicznych na poziomach strukturalnej niejednorodności i na „makropoziomie”, na którym materiał został zakwalifikowany, jako środowisko ciągłe. Na poziomach strukturalnych niejednorodności rysy wzrastają skokowo mikro-łamaną trajektorią po międzyklastrowych powierzchniach rozdziału. Na „makropoziomie” ruch rozwoju rysy jest warunkowo ciągły i zależy od wielkości gradientów odkształceń położonych naprzeciwko brzegów rysy. Mikroodkształcenia powodują nieodwracalne deformacje każdego brzegu rysy.

Samozasklepienie („zarastanie”) rys technologicznych jest możliwe drogą przez zmianę objętości produktów hydratacji lub w wyniku wpływu korozji środowiska np. w wyniku karbonatyzacji. Wprowadzenie wypełniaczy spowalnia wzrost rys w twardniejącym materiale i prowadzi do obniżenia powstania rys w mikrostrukturze (dziedzicznych defektów).

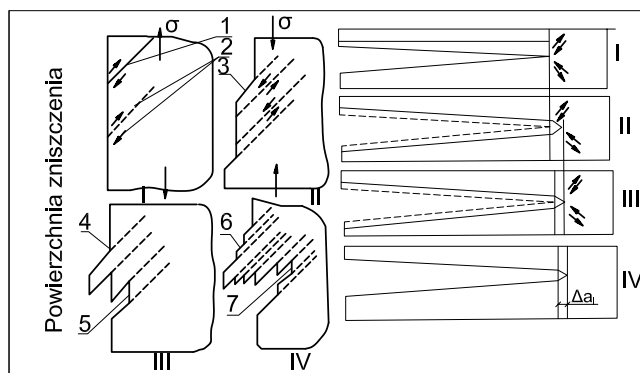


Rys. 4.8. Mechanizm zmiany kierunku rozwoju rysy technologicznej w procesie twardnienia (KMB) na spoiwach mineralnych [56]: $\epsilon_{AC...}$, ϵ_{BC} – deformacje brzegów rysy; i – kąt zmiany kierunku rozwoju rysy technologicznej; a , b , b_1 , b_2 – wymiary rysy; w punktach C , C' , C'' pokazano odkształcenia plastyczne.

4.4. Mechanizm rozwoju rys technologicznych w rysy eksploatacyjne

4.4.1. Mechanizm rozwoju rys przy małowymalowych naprężeniach zmęczeniowych

Pod określeniem „zniszczenie zmęczeniowe” rozumiemy nagromadzenie uszkodzeń w materiale w wyniku periodycznego oddziaływania naprężeń lub odkształceń ze zmienną amplitudą do czasu ukształtowania niebezpiecznej dla danej struktury rysy i jej nieodwrotnego wzrostu. Działające naprężenia mogą być znacząco niższe od naprężeń, które powodują zniszczenie materiału przy badaniach jednoosiowego rozciągania.



Rys. 4.9. Mechanizm powstawania rys i ich rozwój [56]:

I-IV – etapy powstawania rozwoju rys przy obciążeniu zmęczeniowym; 1,2,3 – odkształcenia w płaszczyźnie; 4,5 – zmiana powierzchni; 6 – powstawanie rys ekstruzji; 7 – powstawanie rys intruzji; Δa_i – wielkość przyrostu rysy.

Powstawanie rys zmęczeniowych jest związane z oddziaływaniem naprężeń rozciągających, które najczęściej występują w płaszczyźnie, na które działa przesuw. Przesunięcie w odwrotnym kierunku przechodzi w płaszczyźnie równoległej. Równocześnie może występować ekstruzja lub intruzja powierzchni materiału. Przy przemiennych naprężeniach intruzję można przedstawić, jako miejsce powstawania rysy, która ma sposobność powiększyć swoją długość i która w określonych warunkach może powodować dalszy wzrost rysy przez naprężenia w jej wierzchołku. W wyniku dużych naprężeń w wierzchołku rysy powstaje przesuw. To powoduje powiększenie szerokości rozwarcia rysy i jej wzrost. Pod wpływem naprężeń ściskających szerokość rozwarcia rysy zmniejsza się a powstałe odkształcenia plastyczne powodują powstawania ostrego ujęcia. Jeżeli cykle powtarzają się to rysa wzrasta o wielkość (rysunek 4.9).

Podobnie cykliczny wzrost rysy przy zmęczeniu materiału powoduje zmiany powierzchni niszczącej, powstają bruzdy, które utrwalają ostateczne położenie czoła rysy. Ilościowa ocena szybkości propagacji rysy jest oparta na założeniu, że długość rysy a , powstała przy jednym cyklu (obciążenie) N , zmienia się w zależności od współczynnika intensywności naprężeń (w cyklu) $\Delta K = K_{\max} - K_{\min}$ i stałych materiałowych S i m .

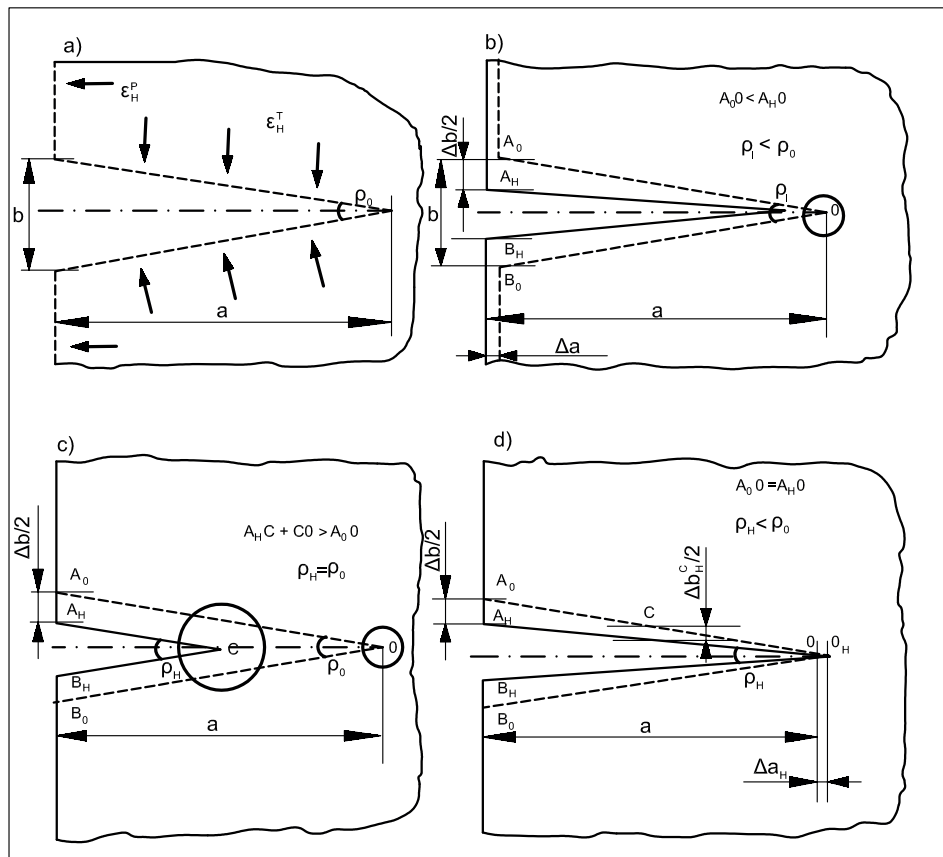
Rozwój rysy w czasie jednego cyklu można opisać poprzez prędkość propagacji z jej wielkością rozwarcia. Wg danych literaturowych wytrzymałość zmęczeniowa materiałów z takim samym modulem Younga, może posiadać różną wartość (różną szybkość wzrostu rysy). W przypadku materiałów poddanych znacznym odkształceniom o przemiennych znakach, wprowadzono kryterium odkształcalności zmęczeniowej przy zniszczeniu, przez które rozumie się kryterium związane z cyklicznymi odkształceniami. Te deformacje są opisane związkiem pomiędzy odkształceniami niesprężystymi przy jednym cyklu ε_{pb} , amplitudą odkształceń $\Delta\varepsilon$, amplitudą naprężeń i modulem sprężystości materiału. W taki sposób przy ocenie wytrzymałości zmęczeniowej materiałów wychodzi się z przesłanek energetycznych odkształceń. Takie podejście jest słuszne przy ocenie zmęczenia KMB na organicznych i nieorganicznych spoiwach.

Przy analizie oceny wytrzymałości zmęczeniowej wprowadzono następujące ograniczenia i dopuszczenia:

- mikrostrukturę przyjęto, jako środowisko ciągłe z określonymi charakterystykami,
- rysy w mikrostrukturze opisano, jako wewnętrzne prostoliniowe powierzchnie rozdziału o długości a , szerokości rozwarcia b , promienia ujęcia,
- odkształcenia objętościowe mikrostruktury powstają wewnątrz powierzchni rozdziału,
- właściwości wewnętrzne mikrostruktury praktycznie nie zmieniają się podczas jednego cyklu,
- odkształcenia objętościowe powstają bez wpływu gradientów w przekroju próbek.

Badania modelowe przeprowadzono na pół przestrzennej płycie z rysą położoną w osi symetrii (Rys. 4.10a). Materiał w płycie poddano przemiennym odkształceniom objętościowym. Wobec przyjętych powyżej założeń na brzegi rysy oddziaływały równomiernie rozłożone odkształcenia objętościowe w materiale (Rys. 4.10a). Pod wpływem powstałych odkształceń brzegi rysy będą zbliżać się do wielkości Δb_{ri} . Jeśli odkształcenia, które powstały na brzegach rysy Δb_n będą mniejsze lub równe efektywnej szerokości rozwarcia rysy b_T , $\Delta b'_n < \Delta b_T$ nastąpią odkształcenia plastyczne. W przypadku, gdy $\Delta b'_n < b_T$ brzegi rysy będą się przybliżać jeden do drugiego, a następnie część rysy będzie pracować jak sam materiał i w tym czasie odkształcenia sprężyste ε_y będą większe od plastycznych ε_{pb} $\varepsilon_y > \varepsilon_i$. Odkształcenia plastyczne mogą powstawać tylko w strefie szerokości rozwarcia rysy, więc $\Delta b_n = \varepsilon_{pl}$ można zapisać, jako:

$$\varepsilon = \Delta b_n + \varepsilon_y \quad (4.5)$$



Rysunek 4.10. Mechanizm zmęczeniowego wzrostu rysy technologicznej [56];

a) wymiary rysy podstawowej; b) zmiana geometrycznych wymiarów rysy u jej ujścia w wyniku odkształceń plastycznych; c) zmiana parametrów rysy ujścia i na brzegach na skutek odkształceń plastycznych materiału; d) przyrost rysy i zmiana jej parametrów geometrycznych; a , b – wymiary rysy; Δa_H , $\Delta b/2$ – zmiana geometrii rysy po odkształceniach; ρ_H , ρ_0 , ρ_I – warianty rozpatrywanych gęstości materiałów.

Całkowite domknięcie rysy w kształcie klina jest praktycznie niemożliwe z następujących powodów:

- odkształcenia plastycznego materiału, z którego ukształtowane są brzegi rysy, które prowadzą do zmiany właściwości w strefie odkształceń (stan ten nie był rozpatrywany),
- zmiany kształtu granic rozdziału (nie rozważono w opracowaniu),
- powrotu przegubowego płyty wokół ujścia rysy (ten przypadek nie był rozpatrywany).

W innych przypadkach całkowite zamknięcie rysy nie występuje. W celu ilościowej oceny odkształceń plastycznych wprowadzono pojęcie efektywnej szerokości rozwarcia rysy. Efektywna szerokość rozwarcia rysy zależy od długości a i szerokości rozwarcia b , co można zapisać:

$$\bar{b} = a \cos\left(\frac{\varphi}{2}\right) \quad (4.6)$$

Lub jeśli odkształcenie (ε) próbki z rysami n_T przy zwiększaniu objętości materiału będzie wynosić:

$$\varepsilon = n_T \cdot a \cdot \cos\left(\frac{\varphi}{2}\right) \quad (4.7)$$

W przypadku zmniejszenia objętości V_o mikrostruktury do poziomu $V_o/\Delta V_y < 1$ odkształcenie w ujściu spowodują rozwarcie rysy.

Odształcenia brzegów do poziomu $\bar{b}$, można odnieść do części sprężystej i odkształceń skurczowych. Wobec przyjętych wcześniej założeń rysa nie może połączyć się na swoich brzegach a materiał zmieni swoich uśrednionych charakterystyk to w sytuacji, gdy $\Delta b_y > b_T$ następuje zmiana długości rysy o przyrost Δa_y , co pokazano na rysunku 4.10.d.

Zwiększenie długości rysy następuje równocześnie ze zwiększeniem jej szerokości rozwarcia Δb_y . Wielkości Δb_y i Δa_y zależą od podstawowych b_0 i a_0 oraz wielkości odkształceń skurczowych, które powstały na brzegach rysy $\Delta \varepsilon_y$. Pomiedzy zwiększeniem szerokości rozwarcia rysy Δb_y i przyrostem jej długości zachodzi zależność:

$$\Delta a_y = \Delta b_y / 2 \operatorname{tg}\left(\frac{\varphi}{2}\right) \quad (4.8)$$

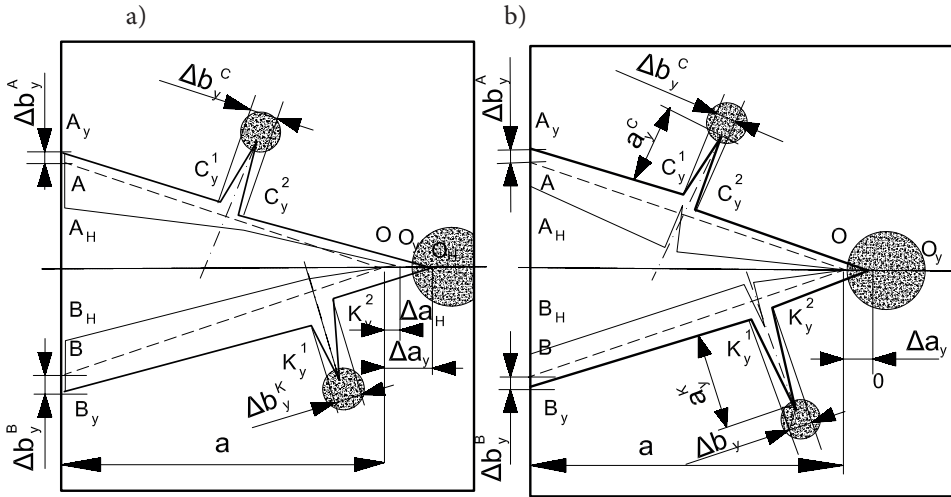
Uwzględniając wielkość odkształceń skurczowych w rozpatrywanym przypadku:

$$\Delta a_y = \Delta \varepsilon_y / 2 \operatorname{tg}\left(\frac{\varphi}{2}\right) \quad (4.9)$$

Zmiana długości rysy jednego cyklu wynosi: $\frac{\Delta a_y}{dN}$ i zależy od Δb_y i $\Delta \varepsilon_y$.

$$\Delta a_y / dN = \Delta b_y / \Delta \varepsilon_y \quad (4.10)$$

gdzie: N – liczba cykli przy badaniu zmęczeniowym.



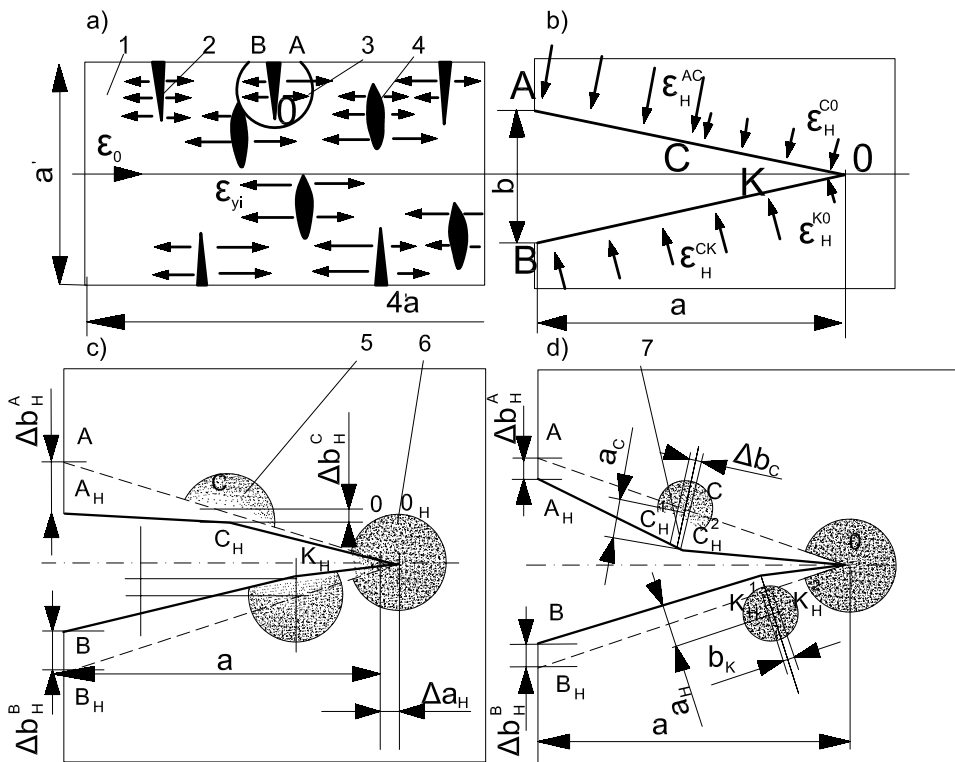
Rys. 4.11. Mechanizm wzrostu rysy przy zmniejszeniu objętości materiału [56];

a) podstawowa rysa oraz utworzenie nowych rys na brzegach; b) propagacja rysy głównej i rozwój nowopowstałych rys na skutek zwiększania objętości materiału.

Przyjmując, że odkształcenia skurczowe są jednakowe dla każdego cyklu, to trwałość w warunkach mało cyklicznych zmężeń lub liczba cykli N będzie zależała od podstawowej długości rysy, szerokości rozwarcia, wielkości odkształceń skurczowych i od stosunku powierzchni rysy do przekroju próbki (w warunkach, jeśli przednia część rysy jest prostoliniowa i przy

Wielkość można określić z warunku:

$$a_T \leq 0,25a \text{ lub } a_T \leq \Delta a_y N \quad (4.11)$$



Rys. 4.12. Mechanizm wzrostu rysy technologicznej przy wpływie na jej brzegi różnej wielkości odkształceń skurczowych [56];

a) przykładowe rozmieszczenie rysy i odkształceń skurczowych w próbce; b) oddziaływanie odkształceń skurczowych na brzegi rysy; c) zmiana położenia rysy spowodowana odkształceniami brzegów i wierzchołka; d) zmiana kształtu głównej rysy i powstanie nowych rys na jej brzegach; 1- próbka; 2- rysy powierzchniowe; 3- odkształcenia skurczowe; 4- rysy w objętości materiału; 5 – strefy odkształceń plastycznych brzegów; 6- strefa odkształceń plastycznych wierzchołka rysy; 7- nowa płaszczyzna rozdziału na brzegach rysy.

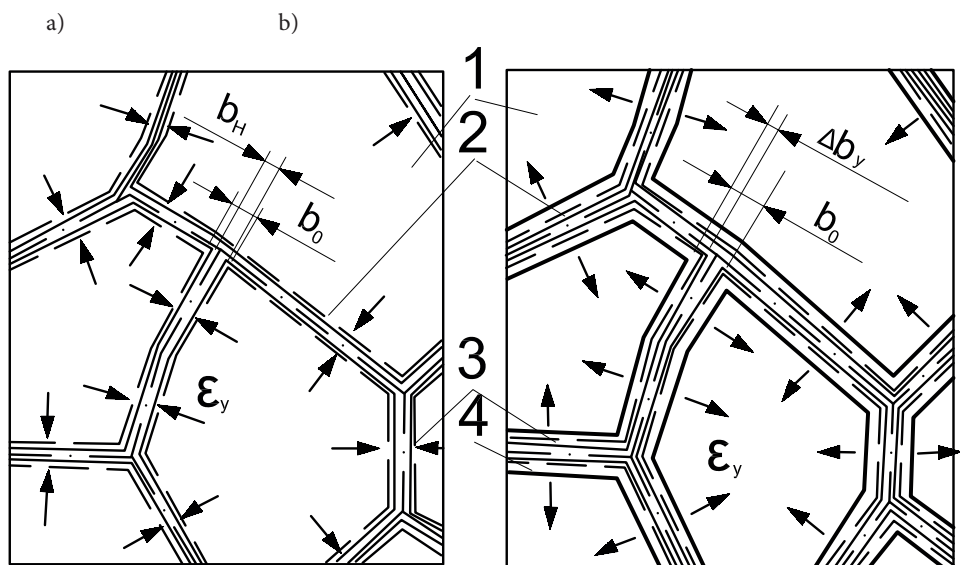
Oprócz wzrostu rysy głównej powstałej w warunkach odkształceń zmęczeniowych nie wyklucza się sytuacji, kiedy na jej brzegach utworzą się i będą rozwijać się nowo powstałe rysy, co przedstawiono na rysunku 4.11.

W warunkach rzeczywistych na próbki oddziałują nierównomiernie rozłożone odkształcenia po długości rysy jak też na jej brzegach (rys. 4.11a). Zwiększenie objętości materiału powoduje nierównomierne rozłożenie odkształceń na brzegach rysy (rys. 4.11.b). Rozkład powstałych odkształceń w obszarze A analizowano metodami analitycznymi i graficznymi. Przeprowadzona analiza pokazała, że w rysach o różnym kształcie i wymiarach geometrycznych na ich brzegach powstają odkształcenia o różnej wielkości.

Nierównomierne oddziaływanie deformacji powoduje powstawanie odkształceń przesuwu ε_s . Te odkształcenia mogą powstawać zarówno na brzegach rysy jak też w jej wierzchołku. Na brzegach rysy ε_s powoduje ekstruzję i instruzję, co prowadzi do powstawania rys przy zmęczeniu. Przesuw w wierzchołku rys prowadzi do wzrostu wielkości Δa . Gradient odkształceń określa wielkość rozwoju takiej rysy. Jeśli zwiększa się objętość materiału w procesie nierównomiernego oddziaływania odkształceń na brzegach rysy jest możliwe utworzenie się i wzrost nowych rys, których schemat przedstawiono na rysunku 4.12b. Taki stan doprowadza do całościowych zmian w oddziaływaniu odkształceń na etapie skurczu materiału. Odkształcenia skurczowe powstają w nowopowstałych płaszczyznach rozdziału i powodują wzmocnienie oddziaływania gradientu deformacji w zakresie ich wielkości i kierunku (rys. 4.12d).

Powstałe nowe gradienty odkształceń prowadzą do powiększenia szerokości rozwarcia rysy Δb_y , zwiększania obszaru z ilością rys zmęczeniowych. Taki proces prowadzi do nagromadzenia rys w jednostce objętości materiału. Nagromadzenie rys do stanu krytycznego może doprowadzić do powstania rysy magistralnej, która będzie decydować o wytrzymałości materiału w warunkach przemienne oddziaływujących odkształceń. Stopień nagromadzenia rys można wyrazić za pomocą ustalenia nagromadzenia powierzchniowych rys na próbce Σa_T lub poprzez odniesienie powierzchni ograniczonej rysami S_T do powierzchni próbki, na której powstały rysy S_0 .

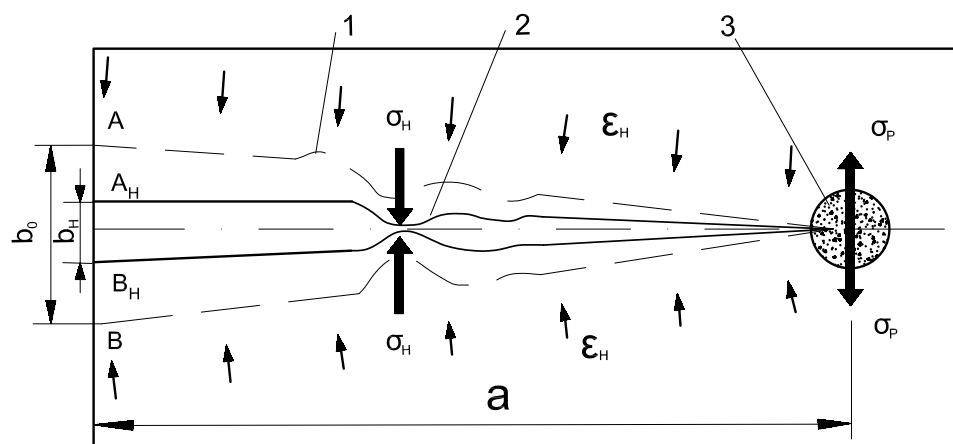
Makrostrukturę KMB można opisać, jako materiał zorganizowany w układzie „blok w bloku” („klastery w klastrze”). Przemienne oddziaływujące odkształcenia objętościowe powstają zarówno w każdym bloku, jak też w całej strukturze materiału. Na etapie powiększania objętości materiału następuje zwieranie (przybliżanie) międzyblokowych rys, szczególnie na ich równoległych fragmentach lub zwiększenie szerokości rozwarcia przy odkształceniach ε_y , co przedstawiono na rysunku 4.13.



Rys. 4.13. Zmiany szerokości rozwarcia rys przy:

a) zmniejszaniu; b) zwiększaniu objętości materiału układu blokowego na powierzchni materiału;

1 - klastry K-N; 2 - rysy; 3 - brzegi rys po skurczu; 4 - brzegi rys po pęcznieniu [56]; ϵ_y – wielkość i kierunek odkształceń skurczowych wewnątrz klastrów.



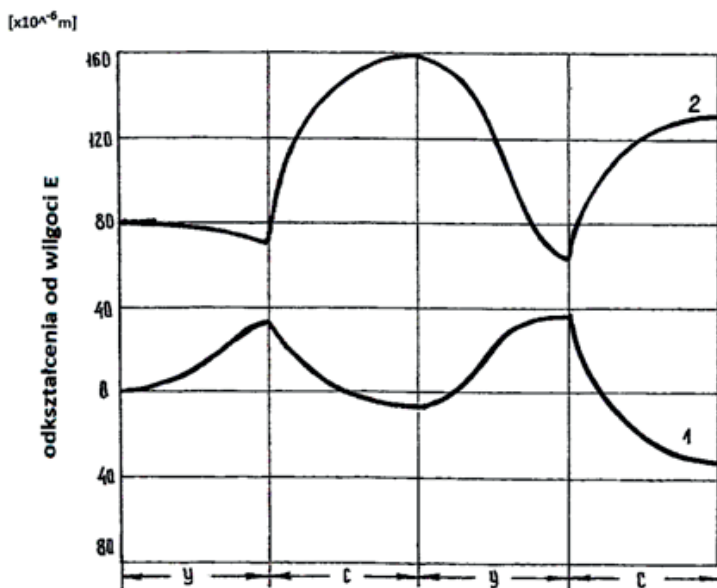
Rys. 4.14. Mechanizm wzrostu rysy przy zwieraniu się brzegów rysy [56];

1 - rysa technologiczna; 2 - mikronierówność brzegów rysy; 3 - strefa podwyższonych odkształceń plastycznych materiału; σ_H – naprężenia od obciążenia; σ_P – naprężenia plastyczne.

Zarówno przy zwiększaniu objętości materiału, jak też przy jego zmniejszaniu powstaje koncentracja naprężeń rozciągających w wierzchołku dziedzicznej rysy. Jest to związane z indywidualnymi właściwościami każdego brzegu rysy. Przy zwieraniu rysy mikronierówności powodują koncentrację naprężeń w ujściu rysy, co przedstawiono schematycznie na rysunku 4.14.

4.4.2. Wpływ uszkodzeń technologicznych na wytrzymałość zmęczeniową mikrostruktury

Przeprowadzona analiza literatury pokazała, że obciążenie materiału spowodowane wpływami zmian temperatury i wilgotności zwiększa uszkodzenia mikrostruktury drogą transformacji rys technologicznych w rysy eksploatacyjne. Taki proces może spowodować obniżenie wytrzymałości zmęczeniowej materiału. W celu potwierdzenia tych procesów przeprowadzono badania, w których ustalono wytrzymałość zmęczeniową mikrostruktury KMB poddając próbki zaczynu i zaprawy cementowej przemiennejmu nasycaniu i suszeniu. Badania przeprowadzono z użyciem cementu portlandzkiego z ziarnami o wymiarach $d = 20\mu\text{m}$.



Rys. 4.15. Zmiana odkształceń próbki (1) i szerokości rozwarcia rys (2) pod wpływem nasycenia wodą(y) i suszenia (c) próbki z zaczynu cementowego [56].

Jako wypełniaczy użyto piasku kwarcowego i zmielnego żużla przesianego na różne frakcje. Zastosowano wypełniacze o objętości 40% w stosunku do masy cementu. Wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu (f_t) i ściskaniu (f_c) ustalono na próbkach o wymiarach po cyklach nasycania i suszenia oraz na próbkach wzorcowych. Po każdym 5 cyklach ustalano długości powstałych rys według metod opisanych w [56]. Szerokości rozwarcia rys odczytywano za pomocą mikroskopu.

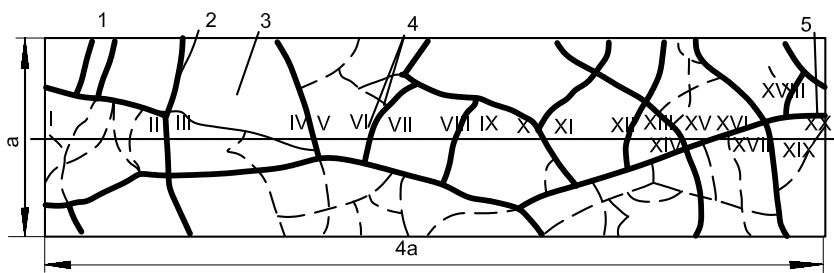
Przeprowadzone badania umożliwiły ocenę powstałych rys powierzchniowych o szerokości rozwarcia $1 \div 5 \mu\text{m}$ oraz ich kształcie, przeciętnie do 25-30 cykli. Wytrzymałość oceniono za pomocą współczynnika wytrzymałości K_s , który wyrażał stosunek f_t^n po n cyklach i wzorcowej wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu f_t^{28} po 28 dniach twardnienia próbek w warunkach normowych $K_s = f_t^n / f_t^{28}$.

Jeden cykl obejmował nasycenie próbek w wodzie oraz suszenie do stałej masy w temperaturze $T=323\text{K}$. Następnym etapem w przeprowadzonych badaniach było ustalenie odkształceń po nasyceniu i skurczu po wysuszeniu próbek wykonanych z wyjściowym wskaźnikiem $w/c=0.28$

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono wzrost wymiarów liniowych poszczególnych próbek (rys. 4.15, krzywa 1). Zmiany wymiarów liniowych próbek były spowodowane zwieraniem i przybliżaniem powierzchni rys. Zwiększanie długości próbki przy końcu cyklu wynosiło $0,15\text{mm/m}$ a sumaryczna wielkość zwierania rys $0,06\text{mm/m}$. Równocześnie powstałe strukturalne bloki ograniczone po swoim obwodzie rysami pod wpływem wilgotności zwiększyły swoją objętość. Analogiczne procesy obserwowano w blokach sąsiednich struktur. Doprowadziło to do zmniejszania odstępów między nimi i zwierania rys. Etap spowodowany wpływem wilgotności kończył się po ustabilizowaniu odkształceń. Odkształcenia skurczowe, jako etap II, powodowały rozwarcie rys (rysunek 4.15, krzywa 2).

Sumaryczne odkształcenia rozwarcia rys były większe od skurczu liniowego próbki, $\varepsilon_y=15 \mu\text{m}$ a $\varepsilon_p=43$. W przeprowadzonych badaniach obserwowano, że każdy strukturalny blok był poddany odkształceniom skurczowym. Po stabilizacji odkształceń skurczowych następował następny cykl wpływu wilgoci.

Z każdym nowym cyklem szerokość rozwarcia rys nieodwracalnie powiększała się. To potwierdza wcześniejsze wnioski o wpływie odkształceń plastycznych na rozwój rys. Po trzech cyklach przemiennej nasycania i suszenia postęp w rozwoju rys został spowolniony. Rozpoczął się inny proces zniszczenia zmęczeniowego materiału, teraz na poziomie strukturalnej niejednorodności „spoiwo-wypełniacz”. Zaobserwowano, że zahamowanie postępu w rozwoju i zwierania rys, było związane z powstawaniem nowych rys wewnątrz strukturalnych bloków (rys. 4.16).



Rys. 4.16. *Obraz rys na powierzchni próbki powstały po cyklach przemiennej nasycania i suszenia.*

1 – rysy technologiczne; 2 – reper pomiarowy; 3 – blok strukturalny; 4 – bloki strukturalne powstałe przy zmęczeniu materiału; 5 – nowa sieć rys; I-XX – punkty pomiaru odkształceń.

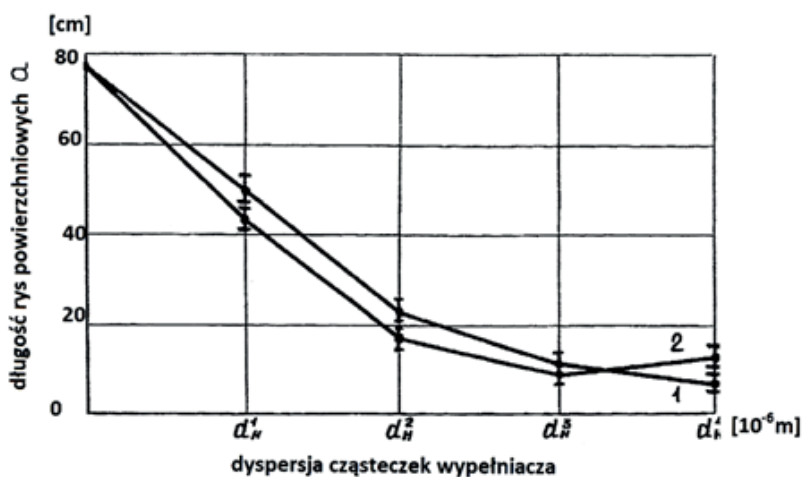
Wobec powyższego, w rozpatrywanym przypadku można wydzielić etap rozwoju rys niewywołujący wpływu jedna na drugą (niezależnych w swoim rozwoju) przy odkształceniu materiału i etap drugi gromadzenia rys niszczących w objętości KMB. W szczególności można wyróżnić zniszczenia zmęczeniowe, które powstały przy mechanizmie odkształcenia rozwijającej się rysy. Przy założeniu energetycznego poziomu odkształceń i naprężeń w wierzchołku rysy można wskazać na mieszany zmęczeniowy mechanizm odkształceniowo – energetyczny powodujący wzrost rysy.

W miarę rozwoju rys niezależnych, każdy strukturalny blok sukcesywnie izoluje się od sąsiednich bloków. Następnie powstają niezależne odkształcenia pojedynczych bloków i w związku z tym każdy blok sam w sobie staje się elementem zorganizowanym w rodzaju: „struktura w strukturze” lub „blok w bloku”. Odkształcenia wewnątrz bloków są rozłożone pomiędzy poszczególne składniki wchodzące w jego strukturę. Wzajemne oddziaływanie tych struktur odbywa się poprzez międzyklastrowe powierzchnie rozdziału. Oddziaływujące z przemiennymi znakami odkształcenia, mają sposobność przekształcić PR w rysy. Powstałe rysy powodują wspomaganie odkształceń objętościowych podbloków. Następnie na dużych powierzchniach rozdziału zachodzi proces rozproszenia odkształceń początkowo ukształtowanego bloku. Ukształtowany w fazie początkowej blok można rozpatrywać, jako „niezależny”, wydzielony obiekt. Jego zewnętrzne odkształcenia różnią się od odkształceń pojedynczych bloków, które wchodzi w skład tego bloku.

W miarę zwiększania liczby cykli i odkształceń z przemiennymi znakami następuje podział podbloku na mniejsze strukturalne elementy.

Układ rys wewnątrz początkowo ukształtowanego bloku powtarza się na powierzchni próbki. W wyniku wielokrotnych zmian odkształceń wystąpiło zjawisko rozwoju rys na niższym poziomie skali. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że powierzchnia zniszczona próbek przechodziła po

międzyblokowej powierzchni rozdziału. To pozwala wskazać na fraktalny charakter struktury kompozytowych materiałów budowlanych [13]. Zwiększanie liczby cykli przemiennej nasycania i suszenia próbek spowodowało zwiększanie powierzchniowych uszkodzeń rysami, co przedstawiono na rysunku 4.17. Powstałe uszkodzenia rysami zmierzono w cm na trzech przełomach próbek. Zmiany rys na powierzchniach próbek zostały ocenione bezwymiarowym współczynnikiem k_T , jako odniesienie długości początkowej rysy a_0 , do długości po liczbie cykli n jako a_n , $k_T = a_n/a_0$.



Rys. 4.17. Wpływ dyspersyjności i ilości piasku (kwarcowego) na długość rys powierzchniowych [56];

1 – 20% wypełniacza w stosunku do masy cementu; 2 – 40% wypełniacza w stosunku do masy cementu.

Zwiększenie powierzchniowego uszkodzenia rysami przenosi się do zniszczenia wewnętrznego struktury materiału. Jest to widoczne z wykresów wykonanych na podstawie przeprowadzonych badań, (rysunek 4.18). Mechanizm rozwoju rys zmęzeniowych w mikrostrukturze może być opisany z pozycji wzajemnego oddziaływania frontu rysy z cząsteczkami wypełniacza, jak również stopienia ujścia rysy przy jej wyklinowaniu na cząsteczki wypełniacza.

Jeśli rozprzestrzenianie rysy w materiale następuje przez jej ruch w przedniej części to odkształcenia plastyczne będą zależeć od podstawowej długości frontu oraz głębokości przesunięcia rysy. W rozpatrywanym przypadku możliwe było wydzielenie następujących mechanizmów ruchu części frontowej rysy w mikrostrukturze budowy blokowej materiału:

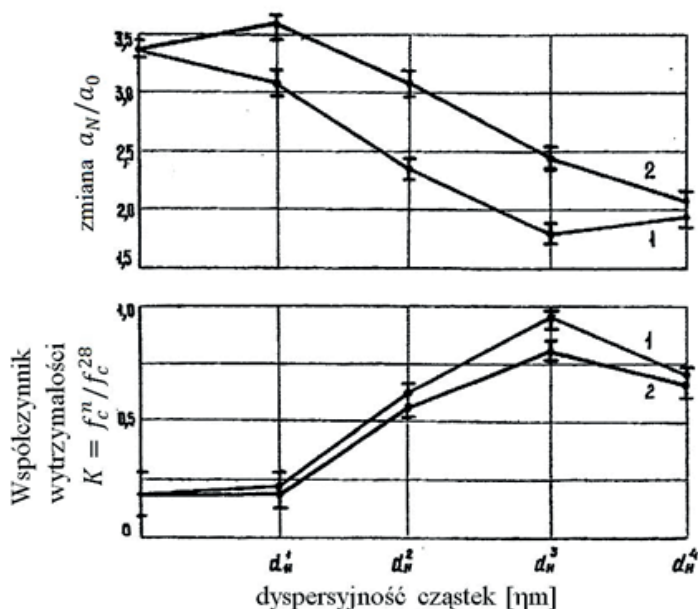
1. w przypadku aktywnych cząsteczek wypełniacza F_N , $F_N \geq F_C$ (F_C - aktywność cząsteczek spoiwa) powstają ukształtowane centra rozmieszczone wewnątrz

blokowych struktur; przy małowyklicznych odkształceniach objętościowych, ze zmiennymi znakami, rysy będą powstawać drogą łączenia; podział klastrowy wyższego w skali poziomów rzędu K-N na mniejsze niższego poziomu skali odbywał się w ich wnętrzu po klastrowych powierzchniach rozdziału; przy $F_N \geq F_C$ w warunkach małowyklicznych zmian objętości, powstała rysa przy zmęczeniu materiału praktycznie nie współdziałała z cząsteczkami wypełniacza; mechanizm rozprzestrzeniania takich rys zależy od wcześniej powstałych technologicznych defektów oraz od cech „dziedziczonych” materiału,

2. przypadek $F_N < F_C$ cząsteczki wypełniacza rozmieszczone są w peryferyjnych strefach klastrow K-1, K-2,..., K-N; w takiej sytuacji jedna cząsteczka wypełniacza może przynależeć do dwóch sąsiadujących ze sobą klastrow; gdy $F_N < F_C$ współdziałanie przedniej frontowej części rysy z cząsteczkami wypełniacza jest zjawiskiem nieuchronnym, przy czym mechanizm i kinetyka rozwoju rys zmęczeniowych są uzależnione od wymiaru cząsteczek wypełniacza, co można opisać w następujący sposób:

- jeśli $\frac{d_N}{d_C} = 1$ (średnica cząsteczki wypełniacza d_N i d_C – spoiwa cementowego)
 - cząsteczki dezorganizują strukturę materiału i zwiększają ilość powstałych początkowych defektów w materiale, co praktycznie nie może wskazywać na wzrost rys zmęczeniowych,
- zwiększenie wymiarów wypełniacza $\frac{d_N}{d_C} = 5, \dots, 10$, porządkuje podstawową strukturę, obniża początkową ilość defektów w materiale i prowadzi do postępującego ruchu frontowej części rysy,
- w przypadku, gdy $d_N/d_C \gg 20$, powstaje pole odkształceń i naprężeń w materiale, co inicjuje powstanie rys technologicznych i zmęczeniowych.

Przeprowadzone badania pokazały, że wprowadzenie do materiałów wypełniaczy spowodowało zmiany poziomu uszkodzeń powierzchniowych, którymi są powstałe rysy. Minimalna ilość uszkodzeń próbek była w przypadku zastosowania do zaprawy piasku kwarcowego w ilości 20% i $d_N/d_C = 8 \div 10$. Sumaryczna ilość uszkodzeń wynikających z powstawania rys na próbkach przy ilości 20% była o 1.9 raza mniejsza w porównaniu do próbek z użyciem piasku w ilości 40%. Zwiększenie uszkodzeń powierzchniowych powodowało obniżenie wytrzymałości badanych próbek, co przedstawiono na rysunku 4.18.b.



Rys. 4.18. Wpływ dyspersyjności i ilości piasku kwarcowego na zmianę powierzchniowego uszkodzenia rysami (a) i wytrzymałości (b) zaczynu cementowego po zmianach odkształceń pęcznienia i skurczu [56];
1 – przy objętości 20% piasku w stosunku do masy cementu; 2 – przy objętości 40% piasku w stosunku do masy cementu.

Wykazano również, że maksymalną wytrzymałość $K_s=1$ wykazały próbki z udziałem piasku w ilości 40% i średnicą d_3^n . Wykonane badania drugiej serii z użyciem, jako wypełniacza, zmielonego żużla potwierdziły powyższe wnioski o wpływie wymiarów cząsteczek wypełniacza na wytrzymałość zaprawy cementowej w warunkach małocyklicznego nasycania i suszenia. Maksymalną wytrzymałość $K_s=0,67$ posiadały próbki wykonane z użyciem zmielonego żużla o $d_N=130 \mu\text{m}$.

Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano, że uszkodzenia mikrostruktury KMB powstają na skutek stworzenia przez materiał możliwości do powstawania i rozwoju rys zmęczeniowych. Na powstałe procesy w strukturze materiału można wpływać poprzez optymalny dobór składników. Odpowiedni dobór uziarnienia wypełniaczy decyduje o powstaniu defektów w mikrostrukturze materiału, przez zmianę warunków powstawania i rozwoju rys zmęczeniowych oraz wpływa na poziom wytrzymałości zaczynu i zaprawy w warunkach wielokrotnego nasycania i suszenia materiału.

5. Analiza przyczyn i mechanizmów powstawania wewnętrznych powierzchni rozdziału w betonie

5.1. Analiza struktury betonu, jako materiału heterogenicznego

Przeprowadzony przegląd literatury pokazał, że betony na organicznych i nieorganicznych spoiwach z zastosowaniem zwartych i porowatych kruszyw zajmują wiodące miejsce we współczesnym budownictwie [9, 19, 21]. Nagromadzone doświadczenie w eksploatacji rzymskich i współczesnych betonów świadczy o ich wystarczająco długiej zdolności zachowywania swoich funkcjonalnych właściwości w warunkach: obciążeń statycznych i dynamicznych, termicznych, wpływu zmiennych wilgotności [10, 38, 43].

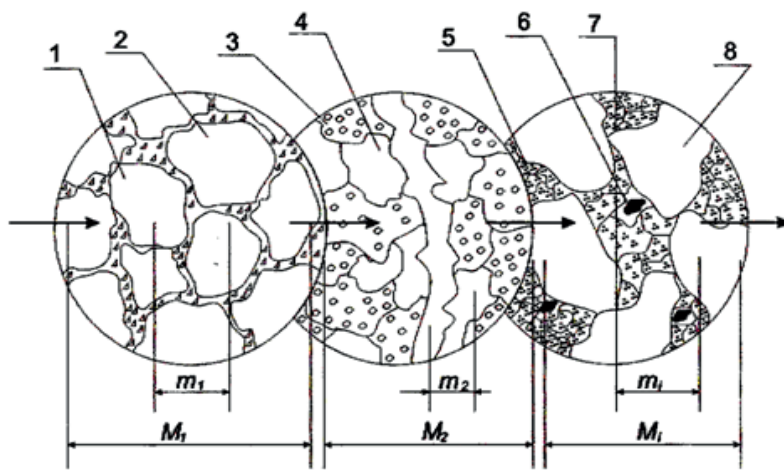
W pracy [10] wskazano, że beton można rozpatrywać, jako złożony otwarty system pod względem funkcjonalnym i strukturalnym, co pociąga za sobą możliwość adaptacji takiego systemu przy zmieniających się wpływach środowiska eksploatacji. Przy czym wskazuje się [10], że „... za ogólny warunek adaptacji przyjęto fakt zachowania przez beton w konstrukcjach budowlanych poziomu pożądanych właściwości (wytrzymałość, odkształcalność, trwałość) w ustalonym zakresie przewidzianym w projektowaniu”. Wystarczająco wysoka wiarygodność eksploatacyjna betonu i żelbetu została przedstawiona w pracach [19, 21, 44, 46, 58].

W ostatnich dziesięcioleciach promuje się i uzasadnia w sposób logiczny zależność ostatecznych właściwości materiałów od jego struktury [3, 5, 11, 15, 18, 20, 34, 43, 44, 54]. Z kolei struktura zależy tak od pierwotnego składu wyjściowego, uwarunkowań technologicznych otrzymywania materiału, jak i od ostatecznego przetwarzania w końcowy wyrób. W ten sposób strukturę materiału można uważać za podstawę do zachowania niezbędnych cech materiału w wymaganym okresie czasu eksploatacji.

W pracach [12, 56] wskazuje się, że przy ogólnym określeniu struktury jako stałego powiązania z obiektem zapewniającego jego integralność i tożsamość, znajduje się wystarczająco dużo parametrów, które dotyczą budowy konkretnych materiałów. Zazwyczaj takie parametry odnoszą się do bardziej jednorodnych materiałów tj. metale, polimery, ciała krystaliczne, amorficzne itd. Betony, bez

względem na duży zakres produkcji i wykorzystania w bardzo zróżnicowanych obiektach budowlanych, należy traktować, jako materiał nie w pełni zbadany pod względem struktury. W pracach [40, 44, 50, 52, 57] proponuje się wyróżniać poziomy strukturalne według wymiarów od submikrostruktur w skali produktów nowo wytworzonych do makrostruktur w odniesieniu do proporcjonalnej skali grubych wypełniaczy (ziaren kruszywa). Takie podejście pozwala ocenić czynnik wymiaru skali tych czy innych składników struktury materiału, ale nie pozwala ocenić betonu, jako całości.

Według autorów niniejszej pracy kierunkiem, który pozwala rozwijać strukturalne kierunki nowe trendy w dziedzinie materiałów budowlanych jest podejście polistrukturalne przedstawione przez Sołomata W.I [36, 37, 38, 40, 41]. Zgodnie z podejściem polistrukturalnym materiał jest opisany, jako współistnienie wielu struktur, które różnią się między sobą nie tyle skalą wymiarów, co jakością składników. Podejście polistrukturalne jest uzasadnione przy rozpatrywaniu materiału o różnym stopniu heterogeniczności w kształcie prostych i złożonych systemów w rodzaju „kompozyt w kompozycie” lub „struktura w strukturze”. W opracowaniach [12, 36, 37, 40, 56] wskazano, że analizę wielopoziomową organizacji struktury betonów zaleca się przeprowadzać na charakterystycznych rodzajach strukturalnych niejednorodności (rysunek 5.1).



Rys. 5.1. Organizacja struktury kompozytowych materiałów budowlanych [12,56]:

1 – strukturalny element spoiwa (SES); 2 – wypełniacz; 3 – kamień cementowy; 4 – drobne kruszywo;
5 – rysy na poziomie makrostruktury; 6 – matryca; 7 – grube kruszywo; 8 – ziarno kruszywa;
 $m_1, m_2, M_1, M_2, \dots, M_i$ – struktura na różnych poziomach skali, na których powstały indywidualne strukturalne niejednorodności m_i .

Przy czym te charakterystyczne niejednorodności wyróżnia podobny mechanizm organizacji struktury.

Proponuje się wyróżnić następujące strukturalne niejednorodności:

- na poziomie nowo wytworzonych produktów, których struktura formuje się pod wpływem czynników termofluktuacyjnych,
- na poziomie wyjściowego spoiwa, gdzie organizacja struktur zachodzi przy udziale niezrównoważonych sił wzajemnego oddziaływania międzycząsteczkowego,
- na poziomie „matryca – kruszywo”, gdzie charakterystyczna jest budowa struktur przy współdziałaniu składników matrycy powierzchni kruszywa (wypełniacza),
- na poziomie próbki lub konstrukcji, gdzie struktura łączy w sobie właściwości strukturalne materiału i własną strukturę i zależy ona od geometrycznych cech wyrobu.

Przytoczony powyżej krótki przegląd opisu betonu, jego struktury i właściwości był konieczny do przedstawienia betonu jako złożonego obiektu, dalszej analizy, lepszego uzasadnienia wyboru własnego modelu tego materiału, który można eksploatować w ekstremalnych warunkach. Przez ekstremalne warunki eksploatacji konstrukcji rozumiemy: obciążenie dynamiczne, wielokrotnie powtarzające się obciążenia o różnej intensywności, zmieniające się wpływy temperatury i wilgotności.

Dokonując analizy można przedstawić beton, jako skomplikowany, złożony materiał polistrukturny, zorganizowany wg zasady „struktura w strukturze”. Takie założenie pozwala wyróżnić charakterystyki każdej wchodzącej w skład wyjściowej struktury, (wg poziomu strukturalnej niejednorodności) parametry strukturalne, które gwarantują niezbędne właściwości i ich zachowanie pod wpływem oddziaływań zewnętrznych.

Oprócz tego polistrukturność wskazuje, że kształtowanie budowy złożonych materiałów nie zachodzi jednocześnie a etapowo według określonych reguł organizacji własnych struktur na różnych poziomach strukturalnych niejednorodności z późniejszą ich transformacją, współdziałaniem i tworzeniem podstawowej struktury gotowego materiału. Takim sposobem beton dziedziczy cechy struktury, które określają jego dalsze zachowanie w eksploatowanej konstrukcji.

Taki wpływ procesu kinetyki i wzajemnego oddziaływania struktur zakłada nie stabilizację w czasie, ale proces stałych zmian parametrów strukturalnych reagujących na wpływy środowiska eksploatacji. Do czynników „dziedzicznych” należy odnieść również zdolność betonu do swoistego rodzaju wewnętrznych zmian i reorganizacji (samoorganizacji, adaptacji, przystosowania do zmiennych warunków). Daje to podstawę do tego, aby materiały zorganizowane wg układu „struktura w strukturze” odnieść do dynamicznych systemów, których wyróżniającą cechą jest zdolność do zmiany składu wewnętrznego lub realizowania

przebudowy strukturalnej przy zachowaniu ogólnego poziomu swojego funkcjonowania (zachować celowość przeznaczenia). Z tego powodu beton, jako materiał polistrukturalna, ma bardzo duże rezerwy. Czerniawski W.L. [10] przedstawił i uzasadnił jeden z mechanizmów adaptacji betonu przy zmieniających się wpływach środowiska eksploatacji przez praktycznie niekończące się procesy zmian w obszarze hydratacji i zjawisk fizykochemicznych oraz ich współdziałanie z czynnikami zewnętrznymi ciekłymi i gazowymi. Zdolność betonów do adaptacji ze spoiwami nieorganicznymi i organicznymi mogących stale zmieniać jakościowy i ilościowy skład substancji cementującej w zależności od środowiska eksploatacji można uważać za ważny czynnik określający ten materiał do utrzymania ochrony właściwości przez długi okres czasu w środowisku agresywnym.

Ze względu na to, że beton opisano jako materiał zorganizowany zgodnie z układem „struktura w strukturze”, powinny istnieć takie parametry strukturalne, które mają sposobność wspomagać i rozdzielać wewnętrzne procesy pomiędzy składnikami betonu i jego podstrukturami, przy czym one same mogą pozostawać bez zmian lub ulegać transformacji. Jest to ważne przy eksploatacji konstrukcji z betonu w warunkach niewielkiego obciążenia dynamicznego oraz wpływu wysokich i niskich temperatur. Krótkotrwałe, ale intensywne wpływy zewnętrzne nie powodują włączenia mechanizmu adaptacji związanego z „uruchomieniem zapasów” reakcji fizyko-chemicznych i utworzenia nowych produktów.

Do strukturalnych parametrów, które są zdolne powodować odkształcenia od zewnętrznych obciążeń (siłowych, temperaturowych), rozdzielać je między oddzielnymi komponentami i po części tłumić, można odnieść powierzchnię rozdziału (granice faz) między oddzielnymi komponentami i strukturami. Ze względu na to, że powierzchnie rozdziału są charakterystykami struktur w objętości materiałów polistrukturalnych, należy traktować je jako wewnętrzne powierzchnie rozdziału (WPR).

W ogólnym przypadku przez wewnętrzną powierzchnię rozdziału rozumie się:

- granice rozdziału między matrycą i wypełniaczami,
- granice rozdziału między blokami strukturalnymi (agregatami, klastrami) na różnych poziomach niejednorodności strukturalnych,
- leżące naprzeciw siebie brzegi rys.

W opracowaniu nie rozpatrywano WPR na poziomie produktów nowotworzonych i na poziomie „warstwa solwacyjna – strefy reliktowe ziarna cementu”. Jest to związane z tym, że na tych poziomach niejednorodności w znacznym stopniu przejawiają się możliwości adaptacyjne spoiw mineralnych opisane w [10]. Zazwyczaj wymienione niejednorodności strukturalne same są źródłem powstawania odkształceń objętościowych w rezultacie procesów hydratacyjnych, tak w początkowych, jak i w późniejszych etapach twardnienia i eksploatacji.

Wyliczone WPR pojawiają się i rozwijają w czasie otrzymywania materiałów polistrukturalnych. W pracy [56] powierzchnie rozdziału między matrycą i do-

mieszkami w materiałach kompozytowych podzielono na 3 klasy. Do pierwszej zalicza się materiały, w których na granicach rozdziału matrycy i domieszek nie zachodzą wzajemne reakcje chemiczne, a do klasy drugiej – materiały, w których na graniach rozdziału tworzą się roztwory stałe bez wytworzenia połączeń chemicznych, do klasy trzeciej – kompozyty, w których domieszki współdziałają wzajemnie z matrycą przy tworzeniu połączeń związków chemicznych. Zaznacza się, że wytrzymałość powierzchni rozdziału może różnić się od charakterystyk mechanicznych tak matrycy, jak i domieszek, i wpływa na wytrzymałość i charakter zniszczenia kompozytów.

Praktycznie nie istnieją dane o wpływie granic rozdziału między utworzonymi strukturami w matrycy na właściwości materiałów. W pracach [51, 56] podobne granice rozdziału są traktowane, jako międzyklastrowe powierzchnie rozdziału, które mogą ulegać transformacji w rysy technologiczne. Te ostatnie określają mechaniczne i odkształceniowe charakterystyki kamienia cementowego.

Wyjątkową rolę, spełniają rysy technologiczne, jako swego rodzaju WPR. Wyjątkowość polega na tym, że w odróżnieniu od WPR między blokami strukturalnymi matrycy można zaobserwować połączenia, natomiast kontaktowe brzegi rys technologicznych są od siebie wzajemnie oddzielone. Stąd też mogą one przyjmować odkształcenia, które są związane z twardnieniem materiału w matrycy, a także ze zmianą wilgoci i temperatury. Z zasady, takie odkształcenia rozkładają się na powierzchni brzegów i wywołują ich zmianę (odwracalne i nieodwracalne), nie przekazując ich na cały materiał. Oprócz tego brzegi rys technologicznej, które przyjmują różnie skierowane odkształcenia, rozwijają się w heterogenicznym materiale do pewnej „zamkniętości”.

Jeżeli założyć, że rysy technologiczne są w stanie zamykać się na brzegach lub na innych PR, to przy wpływie obciążeń zewnętrznych, powinny one występować nie w roli klasycznych rys, ale jako źródło koncentracji naprężeń [40, 41], określając nieciągłości w objętości materiału.

Materiał włączony w te nieciągłości odkształca się, przemieszcza i przy ztknięciu przeciwległych brzegów przekazuje obciążenie na sąsiednie bloki. W ten sposób, brzegi technologicznych rys można przedstawić, jako PR, które są w stanie przyjmować i rozdzielać odkształcenia tak samego materiału jak i te związane z wpływami zewnętrznymi.

Formowanie struktury heterogenicznych materiałów, ulegających w czasie twardnienia zmianom objętości, nieuchronnie towarzyszy pojawienie się i rozwój pozostałych odkształceń. Z zasady, przy badaniu wpływu heterogeniczności i roli PR na właściwości materiałów, nie bierze się pod uwagę pozostałych naprężeń. W wieloskładnikowych materiałach rozróżnia się lokalne i integralne ostateczne odkształcenia [11, 56]. Lokalne ostateczne odkształcenia powstają na oddzielnych elementach niejednorodności strukturalnych, a integralne – i na poziomie niejednorodności strukturalnej i na poziomie polistrukturalnego materiału, ukształto-

wanego w wyrób. Ostatecznie lokalne i integralne pola odkształceń w znacznym stopniu powinny określać zachowanie materiałów w warunkach ich użytkowania. Rozkład ostatecznych (początkowych, technologicznych, dziedzicznych) odkształceń pozwala ocenić stan struktury materiału i zdolność, wraz z WPR, przyjmować i rozdzielać zewnętrzne obciążenia.

Przeprowadzona analiza struktury betonu, jako heterogenicznego materiału polistrukturalnego pozwoliła wyróżnić następujące parametry strukturalne, które powinny określać zdolność zachowywania funkcjonalnych właściwości tego betonu przy eksploatacji w warunkach ekstremalnych:

- lokalne i integralne pola ostatecznych odkształceń, stanowią charakterystykę stanu tak oddzielnych składowych struktur, jak i całego polistrukturalnego materiału,
- WPR na granicy matrycy i wypełniaczy,
- WPR między oddzielnymi strukturami na jednym poziomie strukturalnych niejednorodności i między różnymi poziomami strukturalnych niejednorodności,
- WPR, jako brzegi rys technologicznych,
- rysy technologiczne.

Oprócz tego, do parametrów strukturalnych należy odnieść rozłożenie porów i kapilar w matrycy, ilość, wygląd, skład jakościowy i orientację ziaren wypełniaczy.

Wyodrębnione parametry strukturalne stanowią końcowy etap organizacji struktury betonu, jako heterogenicznego materiału i zależą od podstawowego składu i warunków technologicznych otrzymywania materiału, kształtowania wyrobów i sukcesywnego wzrostu wytrzymałości. Odkształcenia ostatecznie, szczeliny technologiczne i WPR różnego rodzaju, jako funkcje procesu technologicznego, odnoszą się do technologicznych (końcowych, podstawowych, dziedzicznych) parametrów struktury. Technologiczne parametry struktury, wpływają na formowanie właściwości i ich zachowanie zakładanego poziomu w wymaganym czasie eksploatacji betonu. Ważnym zadaniem jest analiza mechanizmów formowania dziedzicznych parametrów strukturalnych na różnych poziomach niejednorodności strukturalnej materiału. Daje to możliwość wypracowania technologicznych sposobów i metod kierowania ich rozkładem w strukturach celem zachowania niezbędnych cech materiału w warunkach ekstremalnych i projektowym czasie eksploatacji.

5.2. Analiza mechanizmów tworzenia wewnętrznych powierzchni rozdziału w mikrostrukturze betonu

Mikrostruktura betonów przedstawia niejednorodność strukturalną na poziomie ziaren spoiwa i wody zarobowej [3, 8, 14, 19]. Analizę procesów, zachodzących na tym poziomie strukturalnych niejednorodności, stosownie jest przeprowadzać

z pozycji mechaniki fizyko-chemicznej [42, 56]. Według Urewa [56] zaczynny cementowo-wodne rozpatruje się jako wysokoskoncentrowane grubodyspersyjne systemy, których wysoka koncentracja narzuca odległości pomiędzy cząstkami fazy stałej na poziomach bliskiej lub dalekiej koagulacji a gruba dyspersyjność określa wymiar i masę cząstek taką, która nie pozwala im uczestniczyć w ruchu Browne'a.

Oprócz tego w pracach [41, 42, 56] proponuje się przedstawiać mikrostrukturę betonów, jako liofilowy system o wysokiej koncentracji, grubym rozproszeniu i liofilową granicą rozdziału faz. Szczególną cechą systemów rozproszonych jest rozwinięta powierzchnia rozdziału między fazą dyspersyjną a środowiskiem dyspersyjnym. Tworzenie systemu dyspersyjnego wywołuje, zgodnie z propozycją Gibbsa, pojawienie się nadmiaru energii powierzchniowej, która zależy od napięcia powierzchniowego i wielkości powierzchni rozdziału. System może obniżyć nadmiar energii powierzchniowej drogą zmniejszenia powierzchni rozdziału i kosztem obniżenia napięcia powierzchniowego. Rebinder P.A. [33] zaproponował do systemów liofobowych odnosić systemy, które przechodzą w bardziej równoważny stan termodynamiczny kosztem skrócenia międzyfazowej powierzchni rozdziału drogą scalenia cząstek fazy dyspersyjnej w ich agregaty a do systemów liofilowych – systemy, które przechodzą w ustabilizowany stan termodynamiczny kosztem obniżenia wielkości napięcia powierzchniowego. Jako że spoiwa mineralne stanowią zestaw ziaren o różnej szybkości zachodzenia reakcji heterogenicznych, to w początkowych etapach organizacji struktury systemów dyspersyjnych można je uznawać, jako liofobowe.

Następne procesy chemiczne i zjawiska prowadzą do zmiany stanu powierzchni ziaren spoiw, co wywołuje konieczność brania pod uwagę liofilizację granic rozdziału. W pracy [34], na podstawie analizy stanu termodynamicznego systemów dyspersyjnych, pokazano, że samoistne skrócenie międzyfazowej granicy rozdziału kosztem utworzenia zespołów cząstek prowadzi do zmian strukturalnych w systemie, przy czym system dyspersyjny przedstawia sobą zawieszinę agregatów w środowisku o mniejszej koncentracji niż początkowa. Analiza termodynamiczna pozwala określić stan energetyczny systemu i jego zachowanie przy dążeniu do minimalnej nadwyżki energii. Mechanizm tworzenia agregatów cząstek i zmiany strukturalne w systemie pozostają poza opisem z punktu widzenia termodynamiki i fizyki statystycznej.

Mechaniczne właściwości systemów dyspersyjnych o wysokiej koncentracji wiążą się z siłą przyczepności, indywidualnego położenia między cząstkami i ilością połączeń kontaktowych w jednostce objętości [34]. Badania eksperymentalne, zwłaszcza systemów o cząsteczkach polidyspersyjnych, nie zawsze zadowalająco potwierdzają założenie obliczonych i eksperymentalnych rezultatów co jest związane z tworzeniem dyskretnych bloków strukturalnych w systemach dyspersyjnych o wysokiej koncentracji, w których ośrodek dyspersyjny może występować w postaci cieczy lub gazu.

Autorzy [33, 36, 37] proponują opisywać mechanizm organizacji struktur systemów grubodispersyjnych i o wysokiej koncentracji z pozycji fizyko-mechaniki z uwzględnieniem oddziaływań międzycząsteczkowych. W rezultacie nie zrównoważonych sił oddziaływań międzycząsteczkowych każda cząsteczka fazy dyspersyjnej przemieszcza się w kierunku centrum strukturotwórczemu (lub cząstce strukturotwórczej) i tym samym zajmuje stan mechanicznego zrównoważenia. W początkowo nieuporządkowanym systemie tworzą się periodycznie zorganizowane strukturalne bloki-klastry. Przez słowo „klastry” rozumie się zespół cząsteczek, których indywidualne właściwości są transformowane we właściwości wspólnego utworzonego układu.

W pracach [42, 43] tworzenie struktury spoiw mineralnych i niemineralnych, jako specyficznych systemów dyspersyjnych rozpatrzono, jako proces samoorganizacji, przy którym powstają nowe parametry strukturalne. Do takich parametrów klasyfikuje się międzyklastrowe powierzchnie rozdziału o różnej skali, które określają klastry – wraz z klastrowymi wzajemnymi oddziaływaniami [42,43,44] i struktury dyskretne na poziomie nowopowstałych produktów.

Szczególnie interesujący w przeprowadzonej analizie jest mechanizm tworzenia i charakter rozmieszczenia międzyklastrowych powierzchni rozdziału. W pracy [30] przez międzyklastrowe powierzchnie rozdziału są rozumiane granice rozdziału, przez które struktury klastrowe oddziałują wzajemnie. Ogólna długość, forma i rzeźba powierzchni międzyklastrowych powierzchni rozdziału zależą od ilościowego składu podstawowego cząstek fazy dyspersyjnej. Z analizy wynika, że zmieniając naturę, ilość dyspersyjnych mineralnych wypełniaczy, można zmieniać objętość i formę klastrowo różnego poziomu i tym samym, długość międzyklastrowych powierzchni rozdziału. Oprócz tego, określono warunki, w których międzyklastrowe powierzchnie rozdziału mogą przekształcić się w rysy, co po zakończeniu podstawowych etapów organizacji mikrostruktury określa uszkodzenie kamienia cementowego technologicznymi rysami. Analiza obrazu rozmieszczenia rys na powierzchni materiałów różnej natury i skali [10, 38, 42, 56] pozwoliła ustalić, że rysy są rozmieszczone wystarczająco równomiernie z określonym „rysunkiem” powierzchni. Według Sołomatawa i innych [40], dyskretna budowa jest charakterystyczna dla wszystkich obiektów materialnych i podporządkowuje się ogólnym prawom rozmieszczania rzeczy w przyrodzie (od poziomu cząstek elementarnych do poziomu wszechświata).

Przeprowadzona analiza pokazała, że w mikrostrukturze betonu na etapach jego spontanicznej organizacji powstają dyskretne elementy strukturalne o rozwiniętej sieci międzyklastrowych powierzchni rozdziału. Te ostatnie mogą urastać do rys porównywalnych z charakterystyczną niejednorodnością strukturalną i określić uszkodzenie gotowego materiału przez defekty technologiczne.

W rozdziale 3.1. granice rozdziału między oddzielnymi strukturami na jednym poziomie i między różnymi poziomami niejednorodności strukturalnej odniesio-

no do powierzchni rozdziału WPR. Ze względu na to, że organizacja mikrostruktury betonów, jako systemów o wysoko skoncentrowanej grubodyspersyjności jest związana z tworzeniem klastrow o różnej skali, obecne są w niej powierzchnie rozdziału między klastrami i między wykształconymi strukturami „klastery w klastrze” lub „struktura w strukturze”. Na każdym poziomie oddziaływań międzyklastrowych będą pojawiać się międzyklastrowe powierzchnie rozdziału o określonej długości i szerokości rozwarcia.

Międzyklastrowe powierzchnie rozdziału należy, rozpatrywać, jako WPR w mikrostrukturze betonu. Można to uzasadniać następująco:

- międzyklastrowe powierzchnie rozdziału zaczynają się tworzyć od momentu rozpoczęcia kształtowania systemu dyspersyjnego o wysokiej koncentracji,
- nowopowstałe produkty kosztem dyfuzji będą się koncentrować w międzycząsteczkowych kontaktach wewnątrz struktur klastrowych, co zmniejsza prawdopodobieństwo wypełnienia nimi objętości między sąsiednimi agregatami,
- odkształcenia objętościowe, które towarzyszą hydratacji ziaren spoiwa wewnątrz bloków strukturalnych, pojawiając się na międzyklastrowych powierzchniach rozdziału, wywołują indywidualną zmianę każdego klastra, co prowadzi do niejednakowych zjawisk zmiany formy przeciwnych granic rozdziału,
- klastery – klastrowe współoddziaływania sprzyjają rozwojowi deformacji przesunięć po międzyklastrowych powierzchniach rozdziału, co chroni stabilność w mikrostrukturze,
- na powierzchni strukturalnych agregatów, jak i na powierzchni dowolnego ciała stałego, przejawia się połączenie powierzchniowe, uwarunkowane szczególnymi właściwościami cienkiego słoja materiału na granicy rozdziału, innymi niż własności materiału w objętości,
- międzyklastrowe powierzchnie rozdziału stanowią charakterystyczne elementy strukturalne mikrostruktury, określają heterogeniczność stwardniałych materiałów i przy ich transformacji w rysy charakteryzują stopień uszkodzenia rysami technologicznymi.

Analizę rozmieszczenia WPR w kamieniu cementowym przeprowadzono zgodnie z metodą opisaną w [51]. W tym celu na bazie cementu C42.5 (odpowiednik M400) formowano próbne beleczki o rozmiarze 0,04-0,04-0,16 m.

W badaniach założono wskaźnik wodno-cementowy $w/c = 0.27$ i $w/c = 0.34$. Zmiana podstawowego w/c pozwoliła zmienić warunki organizacji struktur kosztem zmiany początkowej odległości międzycząsteczkowej. Po twardnieniu w czasie 28 dni w normalnych warunkach część próbek (po trzy próbki dla każdego w/c wysychała do stałej masy, po czym określano rysunek rys powierzchniowych. Część próbek – wzorcowych poddawano badaniom w celu określenie wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu i wytrzymałości przy ściskaniu. Na

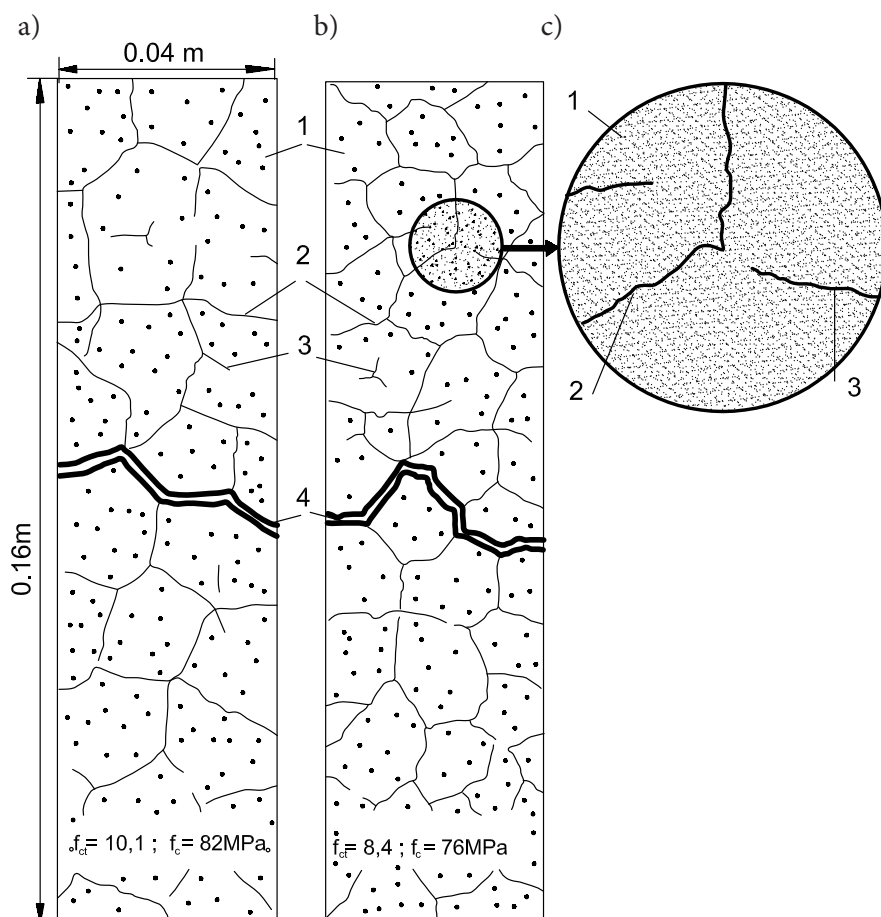
rysunku 5.2 przedstawiono wyniki określenia charakteru rys powierzchniowych i cech wytrzymałościowych.

W zależności od w/c zmieniał się układ rys powierzchniowych – wraz ze zwiększeniem w/c zwiększała się ilość rys na powierzchni próbek. Analiza pokazuje, że zmiana początkowych warunków organizacji struktury prowadzi do zmiany rozmiarów bloków strukturalnych bez wpływu na charakter rozmieszczenia rys.

Przy analizie rozmieszczenia rys powierzchniowych można wyodrębnić rysy, które zamykają się wzajemnie (rys/ 5.2, rysy oznaczane jako 2) i rysy niezakończone pod względem swojego rozwoju (rys. 5.2, rysy oznaczone jako 3, 4). Rysy niezakończone można podzielić na rysy występujące wewnątrz bloków strukturalnych i na rysy, które rozdzielają bloki strukturalne.

Rys, które zamykają się wzajemnie, nie należy przyporządkowywać do rys, których rola polega na koncentrowaniu naprężeń u swego ujścia [12]. Należy je rozpatrywać, jako powierzchnie rozdziału, które są w stanie wspomagać i rozdzielać odkształcenia pomiędzy blokami strukturalnymi, powstającymi tak w rezultacie zmian objętościowych wewnątrz bloków, jak i w trakcie oddziaływań na materiał obciążeń zewnętrznych. Oprócz tego powierzchnie rozdziału przedstawiają zmodyfikowaną warstwę materiału, różniącą się swoimi cechami od cech materiału w objętości struktur klastrowych. Wewnętrzna powierzchnia rozdziału ze zmodyfikowaną warstwą przenikającą całą objętość kamienia cementowego, określa tym samym jego heterogeniczność oraz właściwości fizyko-mechaniczne. Przedstawiony rysunek WPR sugeruje, że w pierwszej kolejności wewnętrzne procesy będą się realizować przez nieciągłości i defekty znajdujące się pomiędzy przeciwległymi brzegami. Taki wewnętrzny proces należy rozpatrywać, jako lokalną zmianę gęstości materiału i utworzenie się w nim lokalnych odkształceń. Dane przytoczone w [11,44] świadczą o tym, że WPR przesądza o charakterze zniszczenia materiału przy działaniu obciążeń siłowych. Takim sposobem rysy, które zamykają się wzajemnie należy rozpatrywać jako WPR, których rola przedstawia się następująco:

- dotyczą lokalizacji wewnętrznych procesów i lokalnych spontanicznych odkształceń,
- w rozdzieleniu odkształceń (wewnętrznych i zewnętrznych) między blokami strukturalnymi,
- w modyfikowaniu właściwości materiału kosztem zmiany właściwości warstwy powierzchniowej,
- w rozdzieleniu charakteru rozwoju (mikrotrajektoria i powierzchnia zniszczenia) rys eksploatacyjnych.



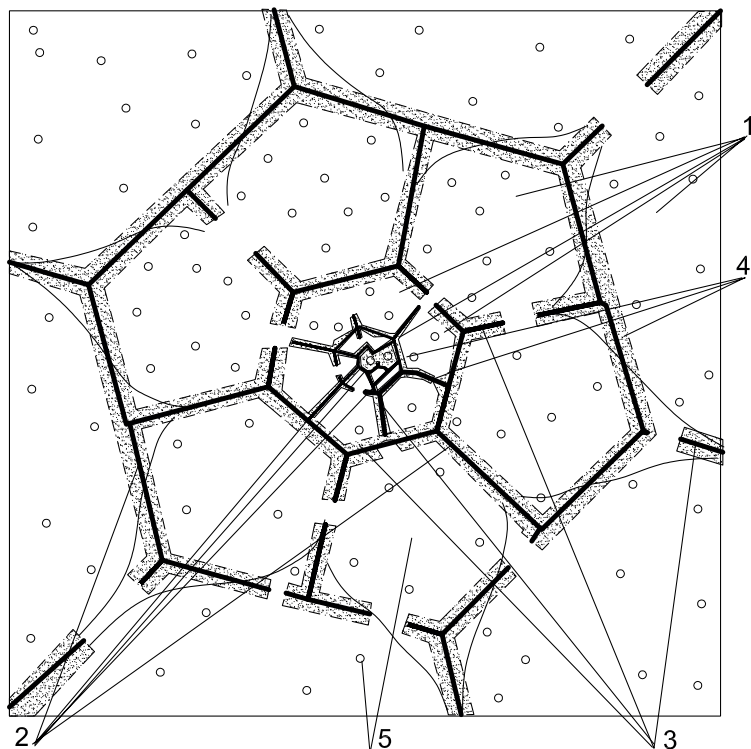
Rys. 5.2. Charakter ukształtowania się rys technologicznych na powierzchniach próbek stwardniałego zaczynu cementowego [12]:

a) o $w/c = 0.27$; b) o $w/c = 0.34$; c) fragment powierzchni; 1 – strukturalne bloki; 2 – międzyklastrowe powierzchnie rozdziału; 3 – rysy technologiczne; 4 – płaszczyzna zniszczenia.

Rysy, niezakończone w rozwoju, należy rozpatrywać, jako szczeliny, których rola polega na koncentracji naprężeń u swojego ujścia. Brzegi rys, jako wewnętrzne powierzchnie rozdziału przyjmują odkształcenia, związane z objętościowymi zmianami struktur klastrowych, jak i z zewnętrznymi obciążeniami eksploatacyjnymi.

Obraz reliefu o indywidualnym charakterze każdego brzegu, wskazuje na to, że niezależnie od zmniejszenia lub zwiększenia objętości bloków strukturalnych, w ujściu rysy będą koncentrować się odkształcenia rozciągające. W pracy [44] dość szczegółowo rozpatrzono mechanizmy przewidywanego wzrostu rys technologicznych w warunkach krótko cyklowego zmęczenia, przy czym trajek-

toria rozwoju takich rys powinna pokrywać się z kierunkiem międzyklastrowych powierzchni rozdziału. Przy rozwoju rys technologicznych do skrzyżowania się z brzegami innych rys automatycznie tracą one funkcje rys i przechodzą do rangi opisanych wcześniej WPR.



Rys. 5.3. Model mikrostruktury betonu [12,56];

1 – strukturalne bloki organizowane „klastery w klastrze”; 2 – międzyklastrowe powierzchnie rozdziału; 3 – rysy technologiczne; 4 – modyfikowany słój na WPR i brzegach rys; 5 – pory i kapilary.

Technologiczne rysy rozmieszczone wewnątrz struktur zorganizowanych według typu „klastery w klastrze” można przedstawić jako międzyklastrową powierzchnię rozdziału, która nie skończyła się jeszcze rozwijać. Odształcenia zaś bloku klastrowego o złożonej budowie, związane z wewnętrznymi lub zewnętrznymi wpływami, prowadzą do rozwoju wewnątrz strukturalnych rys technologicznych. Trajektorię ich rozwoju i rozciągłości określa się poprzez formę i wymiar wchodzących w skład bloków strukturalnych. Przy tym należy zauważyć, że koncentracja naprężeń zlokalizowanych w dyskretnej objętości klastrow wyższej skali, wywołuje rysy wewnątrz bloków. Rysy technologiczne

i WPR są parametrami strukturalnymi mikrostruktury betonu. Są one w stanie transformować i przemienić się pod wpływem działania na materiał obciążeń siłowych (statycznych, dynamicznych i uderzeniowych) i obciążeń, związanych z gradientami temperaturowo-wilgotnościowymi [12,56]. Poprzez transformację rozumie się zdolność tworzenia dodatkowych powierzchni przy rozwoju rys technologicznych, oddziaływanie energią na WPR, zmianę heterogeniczności materiału pod wpływem działania obciążeń eksploatacyjnych. Prowadzi to do ciągłych zmian w strukturze, związanych ze zjawiskami samoorganizacji, co sprzyja zachowaniu właściwości funkcjonalnych materiału w konstrukcjach eksploatowanych w warunkach ekstremalnych.

Zachowanie właściwości materiału, będzie zachodzić do czasu połączenia się rys technologicznych i nieodwracalnego wzrostu rysy głównej, jako całkowicie nowego parametru struktury. Przeprowadzona analiza mechanizmów spontanicznego tworzenia struktury pozwoliła zaproponować model mikrostruktury betonu, rys 5.3.

Opracowany model zawiera bloki strukturalne, zorganizowane według typu „klastery w klastrze” lub „struktura w strukturze” i PR, które przedstawiono, jako międzyklastrowe powierzchnie rozdziału i brzegi szczelin technologicznych o różnym charakterze rozmieszczenia. Oprócz tego model zakłada, że na PR znajduje się warstwa materiału modyfikowanego, a w objętości dyskretnych struktur są rozmieszczone pory i kapilary.

Wprowadzenie do modelu mikrostruktury WPR spowoduje, że obciążenia eksploatacyjne będą przyjmowane i rozdzielane przez WPR. Materiał o złożonej budowie z rozwiniętą WPR pod wpływem doprowadzonej energii jest w stanie samoistnie zmieniać poszczególne parametry strukturalne i w zależności od rodzaju i długości trwania zewnętrznych wpływów, realizować lub włączać inny mechanizm adaptacji (od rozproszenia energii na WPR do ciągłych procesów wewnętrznego dyfuzyjnego przepływu masy i trwania fizyko-chemicznych procesów hydratacji reliktowych objętości ziaren spoiwa. Ze względu na to, że WPR stanowi funkcję składu wyjściowego i warunków formowania struktury, to w zależności od warunków eksploatacji konstrukcji budowlanych, należy ustalić ten skład mikrostruktury i potrzebny charakter WPR.

5.3. Mechanizmy ukształtowania wewnętrznej powierzchni rozdziału przy wzajemnym oddziaływaniu matrycy i wypełniaczy kruszywowych

Makrostruktura betonów na zwartych i porowatych wypełniaczach kruszywowych przedstawia niejednorodność strukturalną typu „matryca – wypełniacz” [20,21,46,51]. Przez matrycę rozumie się zaprawę z użyciem gruboziarnistych wypełniaczy i kamienia cementowego – dla zaprawy lub betonu. Według [50] do

wypełniaczy zaliczają się dyskretne cząsteczki dowolnego kształtu stanu zespolonego i aktywności powierzchniowej, których wymiar wywołuje pojawienie się odkształceń i naprężeń w otaczającej matrycy. Można wyszczególnić kilka cech, które odróżniają betony od innych matrycowych materiałów kompozytowych. Zalicza się do nich wysoki objętościowy udział grubych i drobnych kruszyw (do 80% objętości) i utworzenie WPR jednocześnie z otrzymaniem mieszanki betonowej. W ten sposób, można rozpatrywać mechanizmy formowania makrostruktury betonów biorąc pod uwagę współoddziaływanie matrycy na granicach połączeń z kruszywami.

W pracach [3, 5, 12, 14, 18, 20, 34, 42, 43, 56] opisano wpływ właściwości wypełniaczy na właściwości betonu, przy czym proponowano różne modele makrostruktury betonu, uwzględniając objętościową koncentrację wypełniaczy, ich formę, stosunek odkształceń i wytrzymałościowych charakterystyk zaprawy i wypełniaczy. W niektórych modelach proponowano wprowadzać jeszcze jeden parametr strukturalny – modyfikowaną warstwę przejściową o określonej grubości na granicach rozdziału zaprawy i wypełniaczy, przy czym właściwości materiału tej warstwy różnią się od właściwości innych składników.

Wielu autorów [5, 11, 14, 22, 34, 43], przy rozpatrywaniu mechanizmów kształtowania struktury betonów z udziałem zwartych i porowatych wypełniaczy kruszywowych, odnotowało dość aktywną ich rolę w tworzeniu naprężeń wewnętrznych różnego znaku, co może być przesłanką do kształtowania pozostałych naprężeń. Szczególną rolę porowatych kruszyw w tworzeniu materiału matrycowego podkreśla się w pracach [12, 36, 46, 51]. Analiza mechanizmów powstających odkształceń i naprężeń, przy zmniejszeniu objętości części zaprawy, w czasie twardnienia a następnie podczas eksploatacji, pozwala wywnioskować, że w części zaprawy mogą powstać nieciągłości o charakterze rys.

Analiza mechanizmów kształtowania makrostruktury betonów jako kompozytów, przeprowadzona na wydzielonych modelach strukturalnych betonów różnymi metodami [50,56] pokazała, że w twardniejącej matrycy powstają gradienty odkształceń różnej wielkości i kierunku. Rozłożenie odkształceń i ich gradientów zależy od geometrycznych charakterystyk makrostruktury – ilości, udziału frakcji, charakterystyki składu i orientacji wypełniaczy. Odkształcenia określono przez stosunek adhezyjno-kohezyjnych sił wiązania na granicy zaprawa-kruszywo. Powstałe odkształcenia mogą być przyczyną tworzenia się rys technologicznych.

Przeprowadzona analiza makrostruktury betonu i mechanizmów jej formowania pozwala wysunąć wniosek, że w betonie jako kompozycie wszystkie komponenty są odpowiedzialne za kształtowanie struktury i właściwości gotowego materiału.

Jak zauważono wcześniej, za wyróżniającą charakterystyczną cechę betonów można uważać tworzenie WPR jednocześnie z wytwarzaniem mieszanki betonowej. W ten sposób ogólna powierzchnia WPR, relief wypełniaczy, same wypełniacze i matrycę można uważać za dane wyjściowe, które wzajemnie oddziałują między sobą w złożonych procesach kształtowania betonu. W pracach [12, 56]

w roli modelu komórki strukturalnej betonu przyjęto modele płaskie, w których wypełniacze przedstawiono w kształcie cylindrów lub kwadratów. Zastosowanie takich wypełniaczy pozwala otrzymywać informacje o integralnych procesach zachodzących na poziomie wydzielonej grupy strukturalnej. W tym samym czasie niewykluczone są sytuacje, w których powstają i rozwijają się lokalne gradienty odkształceń, czego przyczyną może być forma i relief powierzchni wypełniaczy.

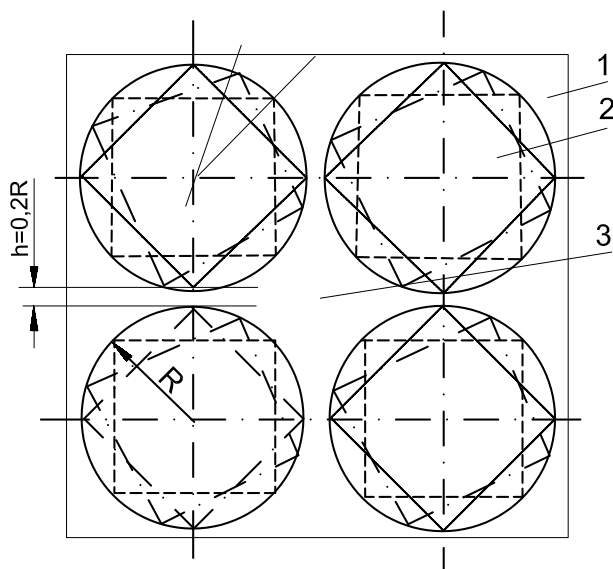
W badaniach analizę przeprowadzono metodą graficzno-analityczną [12, 56]. Przy analizie płaskich modeli strukturalnych „komórek” betonu formę wypełniaczy przyjęto w kształcie kwadratu. Odległość pomiędzy wypełniaczami h przy różnej ich orientacji przyjęto $h=0,2R$, gdzie R - promień, rys 5.4a.

Analizę przeprowadzono dla przypadku, w którym wielkość adhezji, R_a , matrycy do powierzchni wypełniaczy jest mniejsza od jego kohezyjnej wytrzymałości, R_k , $R_a < R_k$.

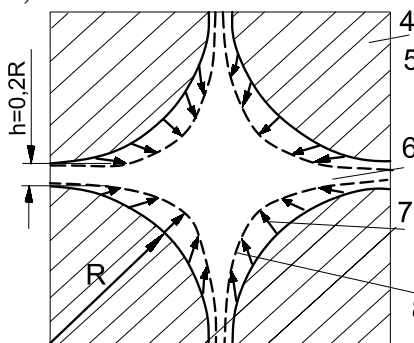
Zmiana kształtu wypełniacza zmienia rozmieszczenie odkształceń w matrycy, co przedstawiono na rys. 5.4. Porównanie modeli z wypełniaczami w kształcie kwadratu (rys.5.4.b) było podobne z rozłożeniem odkształceń w modelu z wypełniaczami w kształcie dysku (rys. 5.4b), wg [12, 56].

Analiza pokazała, że przy zmianie kształtu wypełniacza zmienia się charakter rozmieszczenia odkształceń stwardniałej matrycy. Wyjątkowo dobrze daje się zauważyć wpływ kształtu wypełniaczy na gradienty odkształceń przy zmianie położenia względem siebie, rys. 5.4.

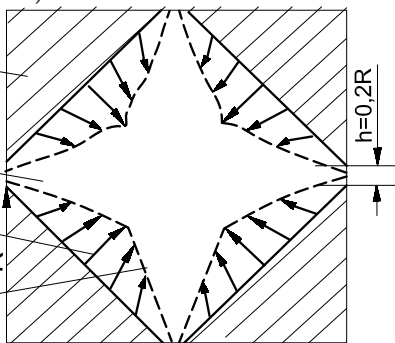
a)



b)



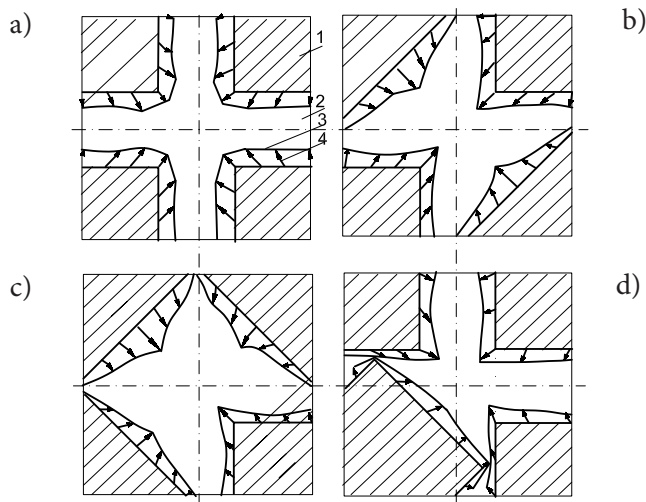
c)



Rys. 5.4. Wpływ formy wypełniacza na rozmieszczenie deformacji skurczowych w matrycy [12,56];

a) geometryczne charakterystyki modelu komórki strukturalnej betonu; b) model z wypełniaczami w formie okręgu, c) model z kwadratowymi wypełniaczami; 1 – matryca; 2 – wypełniacze; 3 – elementarna komórka strukturalna; 4 – wypełniacze w formie okręgu; 5 – wypełniacze w formie kwadratu; 6 – matryca; 7 – kierunek odkształceń; 8 – wielkość odkształceń.

Naruszenie symetrii w makrostrukturze przez zmiany położenia wypełniaczy w kształcie kwadratu wywołuje niesymetryczne rozmieszczenie własnych deformacji na poziomie niejednorodności strukturalnej, rys. 5.5.



Rys. 5.5. Wpływ ułożenia modelowych wypełniaczy na rozmieszczenie odkształceń skurczowych [12,56];

a), b), c), d) – sposoby orientacji wypełniaczy; 1- wypełniacze; 2 – matryca; 3 – wykresy odkształceń; 4 – kierunek odkształceń.

Rozmieszczenie odkształceń własnych i ich gradientów w twardniejącym kompozycie matrycowym zależy od ilości wypełniaczy, co określa odległość między nimi, kształt wypełniaczy i ich orientację względem siebie. Wpływ kształtu i wzajemnego położenia wypełniaczy jest na tyle istotny, że może doprowadzić do zmiany charakteru rozmieszczenia odkształceń technologicznych w każdej powtarzającej się w strukturze. Zbadany modelowy układ strukturalny zawiera w sobie grupę wypełniaczy, rozmieszczonych w określony sposób w matrycy. Zakłada się, że cechy modelowych komórek są niezmiennie, co wpływa na stałość właściwości matrycy. Beton jako grubo heterogeniczny kompozyt opisuje się z reguły jako zestaw jednakowych, co do właściwości, parametrów komórek strukturalnych. W przyjętym modelu makrostruktury wprowadzono wypełniacze o jednakowych kształtach. Analiza pokazała, że w przypadku zmiany położenia wypełniaczy, których kształt jest inny niż okrąg płaskich modeli (kuli dla modeli przestrzennych) zmienia się charakter rozmieszczenia własnych odkształceń w twardniejącej matrycy. Prowadzi to do indywidualnych, szczególnych cech kształtowania makrostruktury betonu jako zestawu komórek strukturalnych. Jeszcze większy wpływ indywidualnych cech strukturalnej „komórki” jest widoczny przy zmianie poziomu adhezji matrycy w otoczeniu wypełniacza w sytuacji zmiany powierzchni reliefu ziarna kruszywa.

Charakter rozmieszczenia odkształceń i ich gradientów zależy od WPR między matrycą a wypełniaczami, która powstaje w momencie przygotowania mieszanki betonowej. Rozmieszczenie pozostałych odkształceń określa stan makrostruktury betonu i tym samym jego zdolność przyjmowania i rozdzielania odkształcenia powstającego pod wpływem obciążeń eksploatacyjnych.

Gradienty odkształceń własnych w twardniejącej matrycy mogą doprowadzić do zapoczątkowania i rozwoju rys technologicznych. W pracach [11, 44] przez rysy technologiczne rozumiane są szczeliny, które powstają w materiale w czasie jego kształtowania i obróbki technologicznej w wyroby i które są obecne w strukturze materiału do czasu przyłożenia do niego obciążeń eksploatacyjnych.

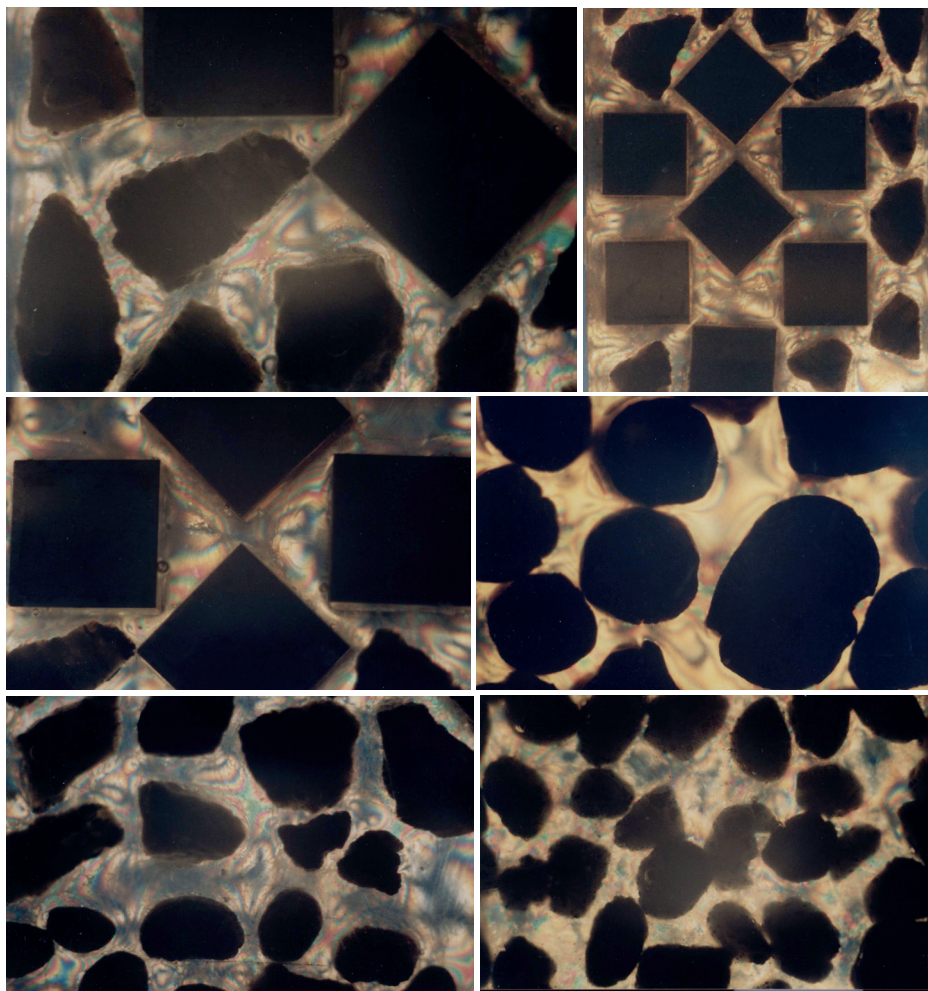
W rozdziale 5.2 pokazano możliwy mechanizm tworzenia i rozwoju rys technologicznych w mikrostrukturze betonu o określonym charakterze i ich rozmieszczenie. W pracach [11, 44] pokazano, że główną przyczyną tworzenia rys technologicznych na poziomie niejednorodności strukturalnej typu „matryca-wypełniacz” są gradienty odkształceń objętościowych, powstających przy współoddziaływaniu twardniejącej matrycy z wypełniaczami. Z kolei, gradienty odkształceń określa się przez ilość wypełniaczy, ich orientację (geometrycznymi parametrami makrostruktury) i stosunkiem adhezyjnej i kohezyjnej wytrzymałości na WPR. Przeprowadzone badania pozwalają do wyliczonych wyżej czynników dodać kształt wypełniaczy i relief ich powierzchni. Kształt wypełniaczy i ich orientacja prowadzą do odrębnego formowania się każdej komórki strukturalnej, w której indywidualność nasila się przez odmienność reliefsu powierzchni wypełniaczy. Lokalne odkształcenia mogą również służyć, jako źródło tworzenia rys i określania miejsca pojawienia się nieciągłości. Dalsze powiększanie rys zachodzi pod wpływem gradientów integralnych odkształceń.

Można wnioskować, że przyczynami utworzenia i rozwoju rys technologicznych są gradienty integralnych i lokalnych odkształceń, które zależą od geometrycznych charakterystyk makrostruktury – ilości, kształtu, orientacji i reliefsu powierzchni wypełniaczy z kruszyw.

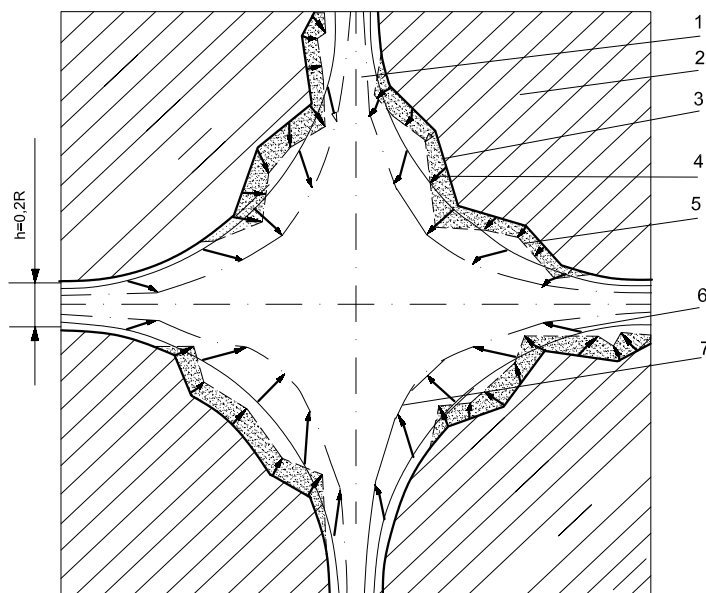
Do ważnych czynników określających charakter rozmieszczenia rys w makrostrukturze zalicza się [44] poziom związków adhezyjnych między matrycą a wypełniaczami. Wielu badaczy [39, 43, 44, 51, 54, 56] odnotowuje wpływ adhezji zaczynu na wypełniacze i ich wytrzymałościowe i odkształceniowe charakterystyki. Proponowane są technologiczne sposoby zmiany stanu powierzchni wypełniaczy, które pozwalają zmieniać wzajemne oddziaływanie na kształtowanie WPR. [43,44]. W ogólnym przypadku proponuje się wskazać, że od wzajemnych wielkości adhezyjnej i kohezyjnej wytrzymałości ($R_a < R_k$; $R_a > R_k$; $R_a = R_k$) zależy mechanizm pojawienia i rozwoju rys technologicznych.

Wielkość odkształceń w otoczeniu ziaren kruszywa pokazano na rysunku 5.6., który przedstawia model betonu, z ziarnami kruszywa o różnym kształcie zatopionymi w żywicy epoksydowej. Zdjęcia wykonano w świetle przechodzącym przez model umieszczony w epidiaskopie.

Na podstawie analizy odkształceń opracowano ich wykres wokół przykładowego reliefu ziarna kruszywa co przedstawiono na rysunku 5.7.



Rys. 5.6. Fotografie rozkładu odkształceń wokół ziaren kruszywa o różnych kształtach [12].



Rys. 5.7. Wpływ kształtu powierzchni reliefu ziarna kruszywa na charakter powstałych odkształceń skurczowych [12];

1 – matryca; 2 – ziarna kruszywa; 3 – relief powierzchni ziarna kruszywa; 4 – kierunek lokalnych odkształceń; 5 – wykres lokalnych odkształceń; 6 – kierunek integralnych odkształceń; 7 – wykres integralnych odkształceń.

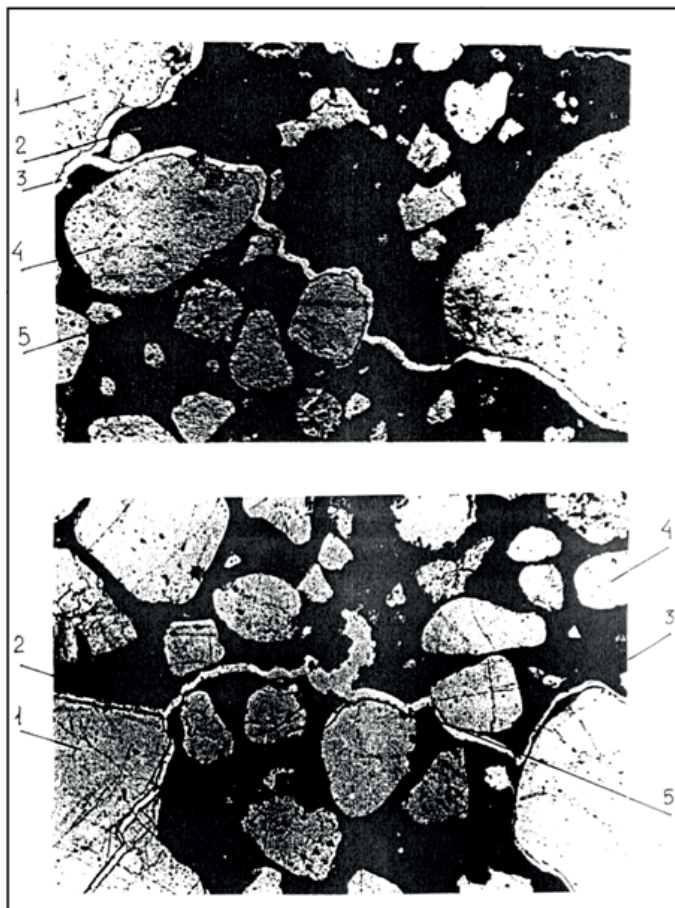
Przyjmując jako fakt obecność rys technologicznych w betonie, przeprowadzono własną analizę szlifów betonu celem wykazania i pokazania charakteru rozmieszczenia rys w zwykłym ciężkim betonie. Skład betonu:

$$C = 320 \text{ kg} / \text{m}^3; \{ = 1362 \text{ kg} / \text{m}^3; P = 583 \text{ kg} / \text{m}^3; \frac{W}{C} = 0.5.$$

Przy analizie wychodzono z założenia, że w przypadku zmiany zwykłych, płukanych, grubych i drobnych kruszyw jest realizowany selektywny charakter adhezji matrycy i wypełniaczy, charakterystyczny dla $Ra=Rk$.

Światło przepuszczane jest przez duże i drobne kruszywo i rysy. Kamień cementowy przedstawiono jako ciemną, nieprzepuszczającą światła przestrzeń, rys. 5.8.

Analiza pokazała, że na poziomie makrostruktury można zaobserwować obecność rys na granicy rozdziału matrycy z dużymi i drobnymi wypełniaczami: rysy, które zaczynają się od rys połączenia z ziarnami kruszywa i rozwijają się w kierunku matrycy oraz rysy w matrycy, które rozwijają się między ziarnami kruszywa, co przedstawiono na rysunku 5.8.



Rys. 5.8. Fotografia szlifu betonu w świetle przechodzącym;

1 – kruszywo grube; 2 – matryca; 3 – WPR; 4 – kruszywo drobne; 5 – rysa technologiczna.

Na załączonych zdjęciach przedstawiono pola odkształceń i zmiany kształtu reliefu wypełniaczy, na których powstają i rozwijają się rysy technologiczne, co może być potwierdzeniem wpływu lokalnych gradientów deformacji na pojawienie się rys technologicznych.

Porównanie rys powstałych dookoła grubych i drobnych ziaren kruszywa, wskazuje, że procesy zachodzące na poziomie zaprawa – grube kruszywo oraz zaczyn cementowy – drobne ziarna są jakościowo podobne, rys 5.8 a, b. Na zdjęciach rys. 5.8 widać, że szerokość rozwarcia rys w zaczynie cementowym, które powstały pod wpływem drobnych ziaren kruszywa są 5÷10 razy mniejsze od szerokości rozwarcia rys w zaprawie cementowej.

Można wyodrębnić rysy w matrycy, które zaczynają rozwijać się i kończą swój rozwój na brzegach innych rys. Następnie można wskazać na obecność rys, które są niezakończone w swoim rozwoju zarówno na poziomie stwardniałej zaprawy cementowej jak i zaczynu. Niezależnie od poziomu rys w matrycy, ich kształt może być opisany jako linia łamana (kręte trajektorie). W zaprawie cementowej zaobserwowano, że powstałe rysy omijają poszczególne ziarna drobnego kruszywa. Nie jest wykluczone, że takie rysy trafiają do strefy mikrodeformacji utworzonych przy drobnych ziarnach kruszywa i w ich otoczeniu zmieniają kierunek propagacji. Możliwy jest również wariant rozwoju rys drogą propagacji i łączenia z innymi rysami.

Analogicznie w obrębie mikrostruktury i makrostruktury można wyodrębnić rysy niezakończone w swoim rozwoju jako rysy technologiczne oraz rysy, które zamykają się i kończą na brzegach innych rys, które należy zaliczyć, jako powierzchnia rozdziału WPR.

Przeprowadzone badania mechanizmów kształtowania się makrostruktury betonów wykazały, że przyczyny powstawania i rozwoju nieciągłości w stwardniałej matrycy opisane są jako powierzchnia rozdziału i rysy technologiczne oraz gradienty odkształceń, które zależą od:

- geometrycznych właściwości mikrostruktury, która jest opisana ilościowo poprzez kształt, ułożenie, relief powierzchni grubych i drobnych ziaren kruszywa,
- adhezyjno-kohezyjnych sił połączeniowych na granicy matryca-kruszywo.

W makrostrukturze betonów można wydzielić charakterystyczne warstwy przejściowe i rysy technologiczne:

- rysy wzajemnie połączone, które mogą powstawać na powierzchniach wypełniaczy z kruszywa i można je opisać, jako WPR i rysy łączące, które powstały tylko na wydzielonych częściach powierzchni,
- rysy w matrycy, które rozpoczynają swój rozwój na brzegach połączenia z powierzchnią rozdziału i powstają w peryferyjnych obszarach matrycy (w przypadku, gdy kończą się one na brzegach innych rys, należy je traktować, jako PR),
- rysy w matrycy, które powstały pomiędzy ziarnami kruszywa i mogą mieć zakończenie (zamykać) na brzegach innych rys albo są niezakończone w swoim rozwoju i na tym etapie nie propagują dalej.

Sumaryczna ilość WPR i rys technologicznych określa heterogeniczność makrostruktury i w zależności od zewnętrznych oddziaływań mogą przejmować i dokonywać niszczących wymuszeń w objętości materiału bez zmiany swojego funkcjonalnego przeznaczenia. Obecność rys technologicznych niezakończonych w swoim rozwoju i pola powstałych odkształceń tworzą przesłanki do wewnętrznej przebudowy od przejścia z rys, jako miejsca koncentracji naprężeń do powierzchni rozdziału, jako miejsca rozproszenia energii (naprężeń).

Na rysunku 5.7 pokazano integralne i lokalne odkształcenia powstałe przy twardnieniu matrycy warunku $R_A < R_K$. Zarówno na poziomie modelowej „komórki” tak i na poziomie PR powstają gradienty o określonej wielkości i kierunku.

Odkształcenia integralne są rozmieszczone równomiernie w porównaniu z deformacjami lokalnymi na PR. Zmiana kształtu powierzchni reliefu każdego ziarna kruszywa powoduje zmianę odkształceń lokalnych.

W celu potwierdzenia charakteru każdej modelowej „komórki” i obecności w każdej z nich integralnych i lokalnych odkształceń, przygotowano fizyczne modele betonu z ziarnami żwiru i granitu. W zastępstwie cementowej matrycy zastosowano przezroczystą żywicę epoksydową E - 5, w której umieszczono ziarna kruszywa. Po stwardnieniu żywicy obraz modelowych próbek obserwowano w świetle przechodzącym za pomocą epidiaskopu. Rozmieszczenie odkształceń badanych na modelach przedstawiono na rysunku 5.6.

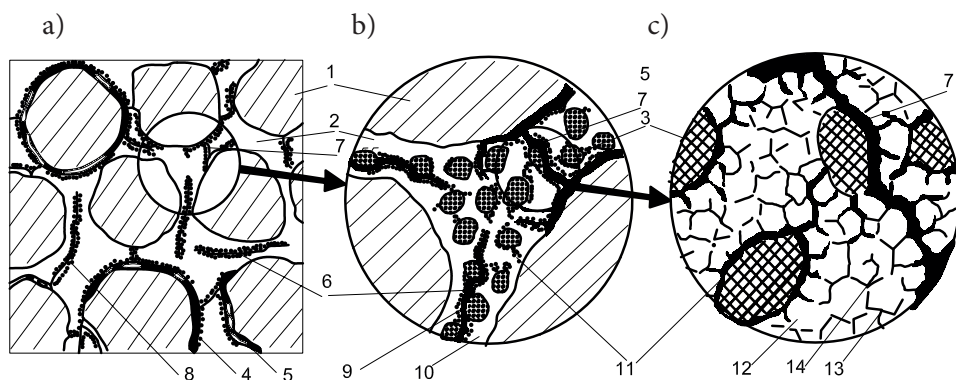
Przeprowadzona analiza pokazała, że niezależnie od kształtu ziaren kruszywa, w każdej wydzielonej modelowej „komórce” są obecne integralne i lokalne pola odkształceń. W modelach, w których umieszczono ziarna żwiru pola integralnych odkształceń były rozłożone równomiernie w porównaniu z ziarnami łamanego granitu o nierównych powierzchniach reliefu. Powyższe badania pokazały, że w betonie jako grubo heterogenicznym materiale kompozytowym w rezultacie wzajemnego oddziaływania matrycy i ziaren kruszywa na poziomie makrostruktury powstają i rozwijają się nierównomiernie rozłożone integralne i lokalne odkształcenia (rys. 5.6).

5.4. Charakter kształtowania się powierzchni rozdziału WPR i rys technologicznych w betonach jako polistrukturnalnych materiałach

Beton jako materiał organizowany w systemie „struktura w strukturze” staje się z definicji materiałem ukształtowanym na poziomie strukturalnych niejednorodności. Przeprowadzone badania oraz analiza pokazały, że na każdym wydzielonym poziomie strukturalnych niejednorodności jest realizowany mechanizm spontanicznego kształtowania struktury materiału, przy czym jakościowy charakter mechanizmu organizacji struktury prowadzi do powstania strukturalnych parametrów powierzchni rozdziału i rys technologicznych. Powierzchnie rozdziału różnych rodzajów i rysy technologiczne określają heterogeniczność wydzielonych strukturalnych niejednorodności i z innymi strukturalnymi składnikami opisują heterogeniczność całego materiału. Wypełniacze w betonie, którymi są ziarna kruszywa oraz matrycę można odnieść jako wyjściowe parametry betonu wpływające na kształtowanie struktury.

Powstałe parametry strukturalne ukształtują się w czasie wiązania spoiwa i są uzależnione od składu matrycy i kruszywa. W taki sposób WPR i rysy technologiczne mogą być zakwalifikowane, jako strukturalne parametry, których kształt i rozmieszczenie określają dalszą możliwość materiału odpowiednio wpisywaną

w różne warunki eksploatacji. Pod określeniem „odpowiednia możliwość materiału, o złożonej organizacji” rozumie się sposobność oddzielnych struktur i parametrów strukturalnych do wspomagania i rozdzielania wewnętrznych procesów przy ogólnej ochronie nienaruszenia funkcjonalnych właściwości materiału. Przy jakościowej ocenie roli zachowania polistrukturnego materiału zaszła konieczność opracowania modelu struktury betonu. W czasie opracowywania modelu betonu przyjęto założenie, że na wszystkich strukturalnych poziomach niejednorodności istnieją nieciągłości rodzaju PR i rysy technologiczne. W rozpatrywanym modelu pominięto uszkodzenia i wewnętrzne niedoskonałości w obrębie ziaren kruszywa. Na rysunku 5.6. przedstawiono rozpatrzony model struktury betonu.



Rys. 5.9. Model struktury betonu;

a) makrostruktura; b) poziom zaprawa cementowa – kruszywo grube; c) poziom zaprawa cementowa – kruszywo drobne; 1 – kruszywo grube; 2 – zaprawa; 3 – kruszywo drobne; 4 – rysy po obwodzie ziaren kruszywa grubego; 5 – rysy na części obwodu ziarna kruszywa; 6 – rysy położone pomiędzy ziarnami kruszywa; 7 – rysy, które zamykają się na brzegach innych rys; 8 – rysy niezależne w swoim rozwoju; 9 – słoń powierzchniowy na PR i brzegach rys; 10 – zaczyn cementowy; 11 – rysy powstałe przy wzajemnym oddziaływaniu drobnego kruszywa i zaczynu cementowego; 12 – bloki strukturalne zaczynu cementowego; 13 – międzyklastrowe powierzchnie rozdziału; 14 – rysy technologiczne na poziomie zaczynu cementowego.

W rozpatrywanym modelu do struktury betonu włączono powierzchnię rozdziału powstałą w procesie wzajemnego oddziaływania zaprawy z gruboziarnistym kruszywem (rys. 5.9a), zaczynu cementowego z drobnym kruszywem (rys. 5.9b) i międzyklastrowe powierzchnie rozdziału na poziomie zaczynu cementowego (rys. 5.9c). Równocześnie można wydzielić PR na granicy matrycy i gruboziarnistego kruszywa i PR w samej matrycy. Powstanie rys technologicznych jest związane z brakiem ciągłości materiału, która powstała na różnych poziomach strukturalnej niejednorodności. Na poziomie strukturalnej niejednorodności „matryca-kruszywo” miejsce powstania rysy „zarodkowej” zostało wskazane za pomocą geometrycznych charakterystyk makrostruktury i wpływu adhezji R_A

i kohezji R_K . Jeśli $R_A < R_K$ rysa „zarodkowa” będzie powstawać w obrębie granicy rozdziału pomiędzy matrycą i ziarnami kruszywa z głównym wzrostem na tych granicach rozdziału. W przypadku, gdy $R_A < R_K$, rysa „zarodkowa” powstanie w matrycy pomiędzy ziarnami kruszywa. Ostateczny przebieg trajektorii takich rys będzie uzależniony od właściwości matrycy. Dokładniejsze ustalenia miejsca powstawania rys w makro- i mikrostrukturze będzie związane z ukształtowaniem międzyklastrowych powierzchni rozdziału na różnych poziomach, które przy oddziaływaniu wszystkich zmian objętościowych w materiale mają sposobność transformować się w rysy technologiczne lub powierzchnie rozdziału, charakteryzujące dany poziom strukturalnej niejednorodności.

Rysy technologiczne nie powstają w wyniku własnego wzrostu, ale z powodu koncentracji energii w swoim ujściu (podejście energetyczne) lub odkształceń (podejście z pozycji odkształceń) [11,12]. Powierzchnie rozdziału, które powstały w rezultacie organizacji złożonej struktury można traktować jako rysy technologiczne tylko po zakończeniu intensywnych procesów przegrupowania masy i ilościowego składu materiału. Te procesy realizują się na wszystkich poziomach strukturalnych niejednorodności i wzajemnie na siebie oddziałują. Jeśli międzyklastrowe powierzchnie rozdziału nie są w stanie spowodować rozprzestrzeniania objętościowych odkształceń to we wnętrzu układu klastów – klastów powstaje wewnętrzna energia dyssypacji (patrz rozdział 3.2).

Można wykazać, że w warunkach polistrukturalnej organizacji materiału, odkształcenia objętościowe przechodzą na dużo wyższy poziom strukturalnej niejednorodności, co prowadzi do ukształtowania znaczących powierzchni rozdziału. Miejsca i kształty tych powierzchni określają właściwości tego poziomu strukturalnej niejednorodności i automatycznie wchodzą, jako części składowe struktury, do wzajemnego oddziaływania zaczyn cementowy i drobne kruszywo (rys. 5.9b) i na poziomie samego zaczynu (rys. 5.9c).

W przyjętym modelu rozpatrzono rysy technologiczne, które w procesach ewolucji materiału nie powstały z porów, kapilar i w wyniku zarastania produktami hydratacji. Biorąc pod uwagę jakościowy skład wyjściowy materiału (spoiwo, kruszywo) można wpływać na kształt i charakter powierzchni rozdziału i rys technologicznych. Zmieniając te parametry można otrzymać beton o różnej strukturze na poziomie makrostruktury „zaprawa – grube kruszywo”. Zmiana charakterystyk geometrycznych makrostruktury przypuszczalnie prowadzi do zmiany udziału ilości drobnego kruszywa a tym samym do zmiany odległości pomiędzy grubymi ziarnami.

Zmieniając ilość drobnego kruszywa można doprowadzić do zmiany rozmieszczenia powierzchni rozdziału i rys technologicznych struktury „zaczyn – drobne kruszywo”. Powyżej przeprowadzono analizę przyjętego modelu struktury betonu, który obejmuje powierzchnię rozdziału i rysy technologiczne o różnym kształcie i charakterze. Wydzielenie powierzchni rozdziału i rys technologicznych w samo-

dzielne strukturalne parametry mogą w znacznym stopniu przesądzać o stabilności materiału przy zmieniających się warunkach jego pracy. Przeprowadzona analiza umożliwia wybór kierunku projektowania betonu dobierając w sposób odpowiedni jego składniki w celu podwyższenia wytrzymałości i trwałości.

Słowniczek określeń użytych w opracowaniu

Adaptacja – (od łac. adaptatio – przystosowanie) – przystosowanie i samoorganizacja systemu do zmieniających się warunków otaczającego środowiska.

Adaptacja systemu – automatyczna zmiana struktury systemu w celu ochrony swojego stanu pod wpływem zewnętrznych oddziaływań.

Dyssypacja (dyssypacja) – (od łac. rozpraszanie) – przekształcanie części energii uporządkowanej w energię chaotyczną rozłożoną na wiele stopni swobody, w opracowaniu dotyczy ruchów termicznych cząsteczek.

Dyssypacyjne systemy – systemy, w których pełna energia ubywa przy ruchu i przechodzi w inny stan energii.

Energia powierzchniowa – wielkość charakteryzująca właściwości powierzchni

Fraktal – (od łac. fractus – złamany, częściowy, ułamkowy) – oznacza obiekt podobny, taki, którego części są podobne do całości. Struktury fraktalne są w większości obecne w złożono organizowanych systemach.

Homeostaza – (z grec. podobny, równy; stasis – trwanie) – zdolność utrzymywania stałości parametrów wewnętrznych w systemie (zamkniętym lub otwartym).

Klaster – (ang. cluster) – związek cząsteczek, powiązanie systemowe mniejszych obiektów w jeden większy, które tworzą wspólną sieć powiązań (np. cząsteczek). Indywidualne właściwości każdej cząsteczki są transformowane w integralne właściwości związku. Rozróżniamy fraktalne perkolacyjne klastry, które charakteryzują się: kształtem, wymiarami, właściwościami.

Komponent – (od łac. componeus) – część składowa, element heterogeniczny materiału kompozytowego (systemu).

Matryca – komponent KMB, który wypełnia przestrzeń pomiędzy ziarnami kruszywa.

Międzyklastrowa powierzchnia rozdziału – powierzchnia powstała w wyniku ukształtowania systemów dyspersyjnych i klastrów, charakteryzuje się powierzchnią płaską, reliefem i powierzchniowymi połączeniami.

Odporność materiału na powstawanie rys – ilość rys i PR na różnych poziomach strukturalnych niejednorodności w objętości materiału. Odporność materiału na powstawanie rys została scharakteryzowana współczynnikiem odporności na powstawanie rys (jako odniesione powstałych rys lub PR do

jednostki objętości lub jednostkowej powierzchni. Wyróżniono odporność na powstawanie rys technologicznych (przed przyłożeniem obciążenia eksploatacyjnego) oraz odporność na powstawanie rys eksploatacyjnych (po obciążeniu materiału obciążeniami eksploatacyjnymi).

Powierzchniowy słój – słój w pobliżu powierzchni na styku dwóch faz (komponentów, ciał, struktur, środowisk), którego skład i właściwości jest inny od właściwości w pozostałej objętości.

Powierzchnia rozdziału (PR) – 1) mikroobjętość zmodyfikowanego materiału na granicy rozdziału komponentów (faz, struktur); 2) powierzchnia komponentów (faza struktury), na której powstają (realizują się) zjawiska i procesy zachodzące w objętości komponentów (faz, struktur), i przez którą odbywa się wzajemne oddziaływanie z innymi komponentami (fazami, strukturami).

Polistruktralne materiały – materiały organizowane w rodzaju „struktura w strukturze” lub „kompozyt w kompozycie”. Charakteryzują się wydzielonymi niejednorodnościami strukturalnymi na jednym z wielu poziomów skali.

Samoorganizacja – samorzutny proces powstawania ustabilizowanych struktur w samoorganizujących się systemach bez wpływów zewnętrznych.

Samoorganizujący się system – procesy adaptacji powodujące automatyczne zmiany systemu w celu kompensacji oddziaływań zewnętrznych.

Strukturalne niejednorodności – niejednorodność powstała na powierzchni rozdziału (PR) i wewnątrz powierzchni rozdziału przy przejściu od jednej fazy (kompozytu, struktury) do drugiej fazy (kompozytu, struktury). Charakteryzują one organizację struktur na wydzielonym poziomie strukturalnych niejednorodności. Ogólnie dla kompozytów powstałych na bazie spoiw mineralnych można wyodrębnić niejednorodności na poziomie: „nowopowstałych produktów” (termofluktuacyjny mechanizm organizacji), na poziomie cząsteczek spoiwa (organizacja struktury z udziałem międzycząsteczkowych wzajemnych oddziaływań), na poziomie zaprawy i betonów (oddziaływanie matrycy i kruszywa).

Rysy technologiczne (RT) – (dziedziczne, genetyczne, podstawowe, ostateczne) – rysy, które powstały w procesie poprzedzającym technologiczną obróbkę materiału i są obecne w nim do czasu przyłożenia obciążeń eksploatacyjnych.

Wewnętrzne powierzchnie rozdziału (WPR) – nieciągłości materiału, które powstały przy rozwoju rys do ich wyjścia na powierzchnię brzegów innych rys lub powierzchni rozdziału. Pod WPR rozumie się PR pomiędzy matrycą i powierzchnią kruszywa lub innych elementów (np: zbrojenie, włókna, itd). Odpowiednikiem WPR w literaturze jest warstwa przejściowa np.: matryca-ziarno kruszywa.

Literatura

- [1] Amosow N.M.: Struktura harmonia sistem. Nauka i technika, 1984.
- [2] Asłanow A.M., Botnar K.B., Vyrowoi W.N., Gerega A.N., Netesa N.I.: Model klastero-obrazowania w chaotycznym potoku. WISNIK Nr 21, Odessa 2006.
- [3] Beutz D.B. i inni: Computer modeling of interfacial zone in concrete. Toulouse. RILEM 1992.
- [4] Bertalanffy, L.von: Ogólna teoria systemów. Podstawy, rozwój, zastosowania. PWN, 1984.
- [5] Bytt I.M., Syczew M.M., Tumaszew W.W.: Chiničeskaja technologija wjażyszczich materiałow. Wyższa Szkoła 1980.
- [6] Chaken G.: Sinergetyka: ierarchia nieustawicziwostej i samoorganizajuszczicia systemach.: MIR. 1985.
- [7] Chaken G.: Informacja i samoorganizacja: Makroskopiczekij podchod k složnym sistemam: MIR 1991.
- [8] Czarnecki L., Bronisławski T., Henning O.: Chemia w budownictwie. Arkady. W-wa 1994.
- [9] Czarnecki L.: Beton według normy PN-EN 206-1, komentarz /praca zbiorowa/. Polski Cement. Kraków 2000.
- [10] Czerniawski W.A.: Principia adaptiwnosti w stroitielnom matariałowedeni. Nauka. Nr 7. 2006.
- [11] Dorofeew W.S.: Zawisnost modyla deformacji betona ot jego technologiczeskoj powreżdenności. Odessa, 1992.
- [12] Fic S.: Bieton pri udarnoi nagrużkie. Odessa 2004.
- [13] Feger E.: Fraktale. Warszawa 1991.
- [14] Garbacz E. I. , Bentz D. B.: Aggregate cement paste interfacial zone in concrete. IMR. Vol. 6. Nr 1. 1991.
- [15] Gawin D.: Procesy degradacji mikrostruktury kompozytów cementowych w wysokiej temperaturze. Nr 69. PAN, W-wa 2010.
- [16] Gumilew A.N.: Etnogennost i biosfera ziemi. Gidrometro. 1990.
- [17] Hoła I.: Destrukcyj naprężeniowa betonu ściskanego dojrzewającego w różnych warunkach wilgotnościowo-temperaturowych. ZPBN. Nr 2, Z. Pawłowski (red.) SIMP. W-wa 1997.

- [18] Hoła I., Strus R.: Niektóre zagadnienia z zakresu mechaniki niszczenia betonów o dużym punkcie piaskowym. C-W-G. Nr 1. 1989.
- [19] Jamróży Z.: Beton i jego technologie. PWN, W-wa, 2003.
- [20] Kucharska L.: W/C wskaźnik wpływu warstwy przejściowej na właściwości mechaniczne betonów zwykłych i WWB i ich podział. CWG. Nr 2. 1999.
- [21] Kucharska L., Brandt A.M.: Betony wysokiej wartości skład, technologia i właściwości mechaniczne. Inż. i Bud. Nr 9, 1993.
- [22] Komochow P.G., Popow W. P.: Energeticeskije i kineticeskije aspekty mechaniki raz ruszenia betona. Samara. Stroitelstwo. RIA. 1999.
- [23] Larionowa Z.M., Nikitina L.W., Garaszczin B. R.: Fazowy sostaw, mikrostruktura i procznost cementnogo kamnia i betona. Stroizdat. 1971.
- [24] Mczedłow-Petrosjan N.I.: Chimia nieorganicznych stroitielnych materialow. Stroizdat. 1971.
- [25] Mazur M.: Pojęcie systemu. W-wa 1987.
- [26] Mogilewski W. D.: Metodologia sistem. Ekonomika. 1999.
- [27] Mutermilch I., Jastrzębski P., Orłowski W.: Wytrzymałość materiałów. Arkady. W-wa. 1974.
- [28] Prangiszwili I. W.: Sistemnyi podchod i obszczesistemnyie zakonomernosti. SINTEG, 2000.
- [29] Prangiszwili I. I., Bykow W. N., Gorgidze I.A.: Sistemnyie zakonomernosti i sistema optymalizacji. SINTEG. 2004.
- [30] Płuziński T.: Teiard de Chardene. Kraków 1985.
- [31] Prigożin I., Stengers I.: Wremia, chaos, kwant. Progres 1994.
- [32] Rareri D.: Poriadek i bezporiadek w strukture materii. MIR. 1985.
- [33] Rebinder P.A.: Powierchnostniie jawlenia dispersnyh sistemow. Fizyko-chimicheskaia mechanika. Nauka 1979.
- [34] Rusin Z.: Technologia betonów mrozoodpornych. Polski Cement, Kraków 2003.
- [35] Sadowski W.: Pojęcie ogólnej teorii systemów. PWN. W-wa. 1978.
- [36] Sołomатов W.I.: Elementi obszczei teorii kompozicionnych stroitielnych materialow. „Stroitelstwo i architektura”. Nr 4, 1983.
- [37] Sołomатов W.I.: Razwitie polistrukturnoj teorii kompozicionnych stroitielnych materialow. Stroitelstwo i architektura. Nr 3, 1984.
- [38] Sołomатов W.I., Wyrowoi W.N., Dorofieew W.S.: Osnovy kompozicionnych stroitielnych materialow. Charkow. CHINGCH, 1990.
- [39] Sołomатов W.I., Vyrowoi W.N., Abbaschanow N.A.: Beton kak kompozicionnyj material. Taszkient. 1984.
- [40] Sołomатов W.I., Vyrowoi W.N., Bobriszew A.N.: Polistrukturnaja teoria kompozicionnych stroitielnych materialow. FAN, 1991.

- [41] Sołomатов W.I., Bobriszew A.H., Gimmler K.G.: Polimernyje kompozicjonnyje materialy w stroitelstwie. Stroizdat, 1988.
- [42] Wozniesiński W.A., Vyrowoi W.N. Sowriemiennyye metody optymalizacji kompozicionnykh materialow.. Budiwelnik, 1983.
- [43] Suchanow W.G. Vyrowoi W.N.: Modelirowanie struktury materiala konstrukcji kak otkrytij samoorganizujuszcza sistem. MOK 47 Odessa.
- [44] Suchanow W.G. Vyrowoi W. N., Dorofeew W.S., Czernega A.: Rol treszczin w strukturnom rozwitii materiala konstrukcji. ODABA. Nr 35. Odessa 2009.
- [45] Szczepański I.: Elementarne poniatia socjologii. Nauka. 1969.
- [46] Śliwiński I.: Projektowanie składu betonu. Beton w praktyce. Polski Cement. Kraków 2000.
- [47] Paszczenko A. A., Miasnikowa E. A., Gumen W. S., Teoria cementa. Budiwelnik, 1991.
- [48] Uemow A.I.: Obszczaia teoria sistem analogiczeskije i parametriczeskije warianty. PRIRODA. 1975.
- [49] Wołkowa W. N., Denisow A. A.: Osnowy teorii sistem i sistemnogo analiza., SPBG TU, 1977.
- [50] Vyrowoi W.N., Gerega A.N., Suchanow. V. G.: Sinergeticzne aspekty fornirowania struktury kompozicjonnykh materialow. Cz.1. Odessa 2010.
- [51] Vyrowoi W.N., Fic S., Dorofeew A.W.: Charakter razpredelenia technologicznych treszczin w grubo heterogennych materialach. DONDABA. 2003.
- [52] Vyrowoi W.N., Gerega A.N., Dorofeew W.S., Sychanow W., Fic S.: Sinergeticzeskij podchod pri analizie konstrukcji kak otkritoi systemy. Teret. Founf. of Civil Eng. Vol 18. Warsaw. Sept. 2010.
- [53] Vyrowoi W.N., Winogradskii W.M., Fic S.: Analiz mechanizmow razruszenia betonow pri mnogokrotnom zamarzivanii i ottaiwanii. WISNIK. Nr 12. Odessa 2003.
- [54] Vyrowoi W.N., Fic S.: Analiza mechanizmow fornorowania makrostrukturalnykh parametrov i zluczenie ich wlijanie na soprotiwlenie betona udarnymi nagruzkami. WISNIK. Nr 9. Odessa 2003.
- [55] Vyrowoi W. N., Dorofeew A. W., Suchanow B.G.: Kompozicionnyje stroitielnyje materialy i konstrukcji. Struktura, samoorganizacja swoista. Pod redakcje W.N. Vyrowogo. Odessa 2010.
- [56] Vyrowoi W.N., Dowgan I.W., Semenowa S.W.: Osobennosti strukturo obrazowania i fornirowania swoistw polimernykh kompozicjonnykh materialow. OGASA. Odessa 2004.
- [57] Zajcew I.W.: Modelirowanie deformacji i procznosti betona metodami mechaniki raz ruszenia. Stroizdat. 1982.



Dr hab. inż. profesor Politechniki Lubelskiej Stanisław Bogdan Fic

Opublikował ponad 95 publikacji naukowych w tym 4 monografie i jest współautorem podręcznika dla studentów do ćwiczeń laboratoryjnych z materiałów budowlanych. Jest współautorem lub autorem ponad 200 ekspertyz i opinii z zakresu materiałów i konstrukcji budowlanych. Specjalizuje się w wytrzymałości, kształtowaniu struktury spoiw, materiałów budowlanych oraz ich właściwościami fizyko-mechanicznymi. Kierownik Katedry Budownictwa Ogólnego na Wydziale Budownictwa i Architektury Politechniki Lubelskiej, Dyrektor Instytutu Budownictwa w Państwowej Szkole Wyższej w Białej Podlaskiej. Zastępca Prezydenta Miasta Lublin ds. infrastruktury technicznej w latach 2007 – 2010. Nagrodzony statuetką „Osobowość roku 2012 za innowację” przyznaną przez Krajową Izbę Gospodarczą i Polska Agencję Rozwoju Przedsiębiorczości.



Prof. dr hab. inż. akademik Valeriy Nikolayevich Vyrovoy

Opublikował ponad 400 artykułów naukowych w tym 10 monografii. Wypromował 15 doktorantów i był opiekunem 4 prac habilitacyjnych w specjalności materiały i wyroby budowlane. Specjalizuje się w obszarze kształtowania struktury, wytrzymałości i procesach zniszczenia kompozytowych materiałów budowlanych. Kierownik Katedry Produkcji Wyrobów Budowlanych i Konstrukcji w Narodowej Akademii Budownictwa i Architektury w Odessie. Członek Akademii Nauk Budownictwa Ukrainy.



Prof. dr hab. inż. akademik Vitaliy Stepanovich Dorofeev

Opublikował ponad 400 artykułów naukowych w tym 21 monografii z obszaru konstrukcji i materiałów budowlanych. Wypromował 20 doktorantów i 4 doktorów habilitowanych. Specjalizuje się w konstrukcjach betonowych i żelbetowych oraz w materiałach budowlanych. Rektor Narodowej Akademii Budownictwa i Architektury w Odessie. Kierownik Katedry Konstrukcji Żelbetowych i Kamiennych. Członek rzeczywisty Międzynarodowej Akademii Ekologii i Bezpieczeństwa. Przewodniczący Oddziału Budownictwa Ukrainskiej Akademii Nauk w Odessie. Członek Rady Naukowej ds. nadawania stopni naukowych doktora habilitowanego Akademii Budownictwa Ukrainy.

ISBN 978-83-7947-008-2



9 788379 470082