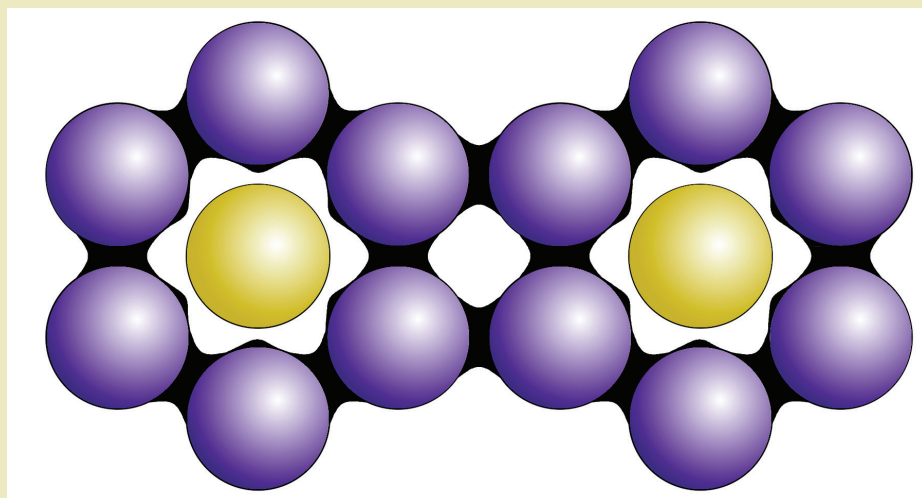




Stanisław Bogdan Fic

Adhezja i samoorganizacja struktury materiału w tworzeniu konstrukcji



MONOGRAFIE

*Wszystkim osobom,
które przyczyniły się do powstania niniejszej książki
składam najserdeczniejsze podziękowania.
Szczególne wyrazy wdzięczności kieruję do recenzentów książki:
Pana Profesora Tomasza Sadowskiego i Pana Profesora Marka Ciaka,
którzy swoim autorytetem wsparli tą publikację.
Dziękuję Panu Profesorowi Valeremu N. Vyrovojowi i Panu
Profesorowi Vitalemu S. Dorofeewowi z Odeskiej Akademii Budownictwa
i Architektury za doradztwo i wieloletnią współpracę.
Dziękuję Przyjaciółom i kolegom za pomoc w realizacji książki
Autor*

Monografie – Politechnika Lubelska



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

Stanisław Bogdan Fic

Adhezja i samoorganizacja struktury materiału w tworzeniu konstrukcji



Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej
Lublin 2019

Recenzenci:

prof. dr hab. inż. Tomasz Sadowski dr h.c.

prof. nadzw. dr hab. inż. Marek Ciak

Publikacja wydana za zgodą Rektora Politechniki Lubelskiej

© Copyright by Politechnika Lubelska 2019

ISBN: 978-83-7947-358-8

Wydawca: Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej

www.biblioteka.pollub.pl/wydawnictwa

ul. Nadbystrzycka 36C, 20-618 Lublin

tel. (81) 538-46-59

Druk: TOP Agencja Reklamowa Agnieszka Łuczak

www.agencjatorp.pl

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

Nakład: 50 egz.

Spis treści

Spis treści.....	5
Streszczenie	9
Abstract.....	11
Stosowane w pracy skróty i symbole.....	13
Wstęp	15
1. Kompozytowe materiały budowlane i konstrukcje jako układy złożone.....	19
1.1. Konstrukcje budowlane na przestrzeni wieków.....	19
1.2. Wielopoziomowa organizacja struktury kompozytowych materiałów budowlanych.....	23
1.3. Podstawowe wiadomości o układach.....	28
2. Cement jako proszek i jego upakowanie	35
2.1. Wstęp.....	35
2.2. Podstawowe informacje o cemencie	36
2.3. Właściwości geometryczne proszku	38
2.4. Upakowanie cząstek ziarnistych jako ważny parametr kształtujący strukturę materiału	46
2.5. Efekt ściany i rozluźnienia pomiędzy cząstkami cementu	56
2.6. Podsumowanie rozdziału	60
3. Aktywacja grubodyspersyjnych, polimineralnych układów	63
3.1. Mechanoaktywacja poldispersyjnych i polimineralnych układów	63
3.2. Procesy wpływające na zwiększenie właściwości fizycznych cementu	70
3.3. Wpływ kształtu ziaren cementu na zwilżalność.....	73
3.4. Hydrofobizacja cementu	78
3.5. Badanie wpływu mechanoaktywacji, na wybrane właściwości zaczynów i zapraw cementowych.....	79
3.6. Podsumowanie	84
4. Procesy samoorganizacji i termodynamika powstawania mikrostruktury betonu	85
4.1. Wstęp. Samoorganizacja cząstek i klastrów w materiałach kompozytowych.....	85
4.2. Samoorganizacja struktur koloidalnych klastrów	91
4.3. Termodynamiczna analiza mikrostruktury betonu.....	96
4.3.1. Procesy fizyko-mechaniczne struktury betonu w układzie dyspersyjnym cementowo-wodnym	101
4.4. Procesy kształtowania mikrostruktury betonu z dodatkami mineralnymi.....	121
4.4.1. Wstęp.....	121
4.4.2. Wpływ dodatków mineralnych na kształtowanie mikrostruktury betonu	123
4.5. Mechanizm powstawania rys zarodkowych w układzie dyspersyjnym cementowo-wodnym.....	128
4.6. Badania własne i ich analiza	131
4.7. Posumowanie rozdziału	136

5. Adhezja i kohezja w kompozytowych materiałach budowlanych	141
5.1. Wstęp. Teorie adhezji i kohezji.....	141
5.1.1. Mechaniczny model połączenia zazębiającego.....	143
5.1.2. Teoria adsorpcyjna	144
5.1.3. Dyfuzyjna teoria adhezji i interdyfuzja.....	145
5.1.4. Teoria słabych warstw granicznych.....	145
5.1.5. Teoria elektrostatyczna.....	146
5.1.6. Teoria chemiczna lub teoria wiązania chemicznego.....	146
5.2. Adhezja i kohezja w betonie	147
5.2.1. Adhezja i przyczepność pomiędzy składnikami w betonie.....	147
5.3. Mechanizm powstawania rys skurczowych w makrostrukturze betonu w zależności od adhezji i kohezji.....	153
5.4. Mechanizm zniszczenia adhezyjnego i kohezyjnego w makrostrukturze betonu w warunkach obciążenia uderowego.....	161
5.5. Wpływ wiązania chemicznego i epitaksji w betonie z kruszywem węglanowym na adhezję	165
5.6. Mechanizm powstawania adhezji i kohezji w betonach z kruszywem węglanowym.....	170
5.7. Podsumowanie	183
5.8. Adhezja w połączeniach stali zbrojeniowej z betonem.....	185
5.9. Naruszenie adhezji i kohezji w makrostrukturze betonu pod wpływem działania zmian temperatury i wilgotności	196
6. Chropowatość powierzchni ziaren kruszywa naturalnego i jej wpływ na adhezję w betonie.....	203
6.1. Wstęp. Definicje i terminy związane z chropowatością powierzchniową	203
6.2. Chropowatość ziaren kruszyw naturalnych	206
6.3. Mechanizm powstawania i rozwoju rys w betonie z uwzględnieniem chropowatości powierzchniowej kruszywa.....	207
6.3.1. Przegląd literatury w zarysie.....	207
6.3.2. Model zniszczenia betonu z kruszywem o powierzchni chropowatej.....	210
6.4. Badania chropowatości powierzchniowej kruszyw	213
6.5. Podsumowanie rozdziału	222
7. Termodynamiczna teoria adhezji i jej zastosowanie do opisu zwilżalności i SEP kruszyw naturalnych stosowanych do betonu.....	225
7.1. Wstęp. Podstawowe definicje i terminy związane z termodynamiką układu	225
7.2. Swobodna energia powierzchniowa ciało stałe-ciecz	227
7.3. Obliczenia swobodnej energii powierzchniowej.....	231
7.4. Histereza skrajnego kąta i histereza adhezji.....	233
7.5. Praca adhezji i praca kohezji.....	234
7.6. Badanie zwilżalności i obliczenie SEP skał i kruszyw naturalnych stosowanych do betonu	235
7.7. Podsumowanie	240

8. Procesy destrukcyjne w kompozytach cementowych przy niskocyklowym zmęczeniu spowodowane wilgotnością i suszeniem.....	243
8.1. Wstęp. Mechanizm rozwoju rys przy niskocyklowych naprężeniach zmęczeniowych.....	243
8.2. Zmiana twardości kompozytów cementowych pod wpływem niskocyklowego zmęczenia	253
8.3. Analiza rozwoju kłastrów i rys powierzchniowych pod wpływem niskocyklowego zmęczenia zmianami temperatury w modyfikowanych zaczynach cementowych.....	261
8.4. Efektywność impregnacji powierzchniowej kompozytów cementowych przy niskocyklowym zmęczeniu	268
8.5. Podsumowanie	273
Bibliografia	275
Słowniczek określeń użytych w opracowaniu.	289
Spis rysunków	291
Spis tabel.....	299

Streszczenie

Do materiałów, którym stawia się szereg wymogów technologicznych i eksploatacyjnych należy beton. Beton jest heterogenicznym kompozytowym materiałem o złożonej polistrukturalnej organizacji. W książce przedstawiono mechanizmy i przyczyny powstawania defektów w na poziomie mikro i makrostruktury. Do defektów zaliczono rysy technologiczne i powierzchniowe rozdziały, które powstają na etapie technologicznym przed przyłożeniem obciążeń zewnętrznych. W dalszej części książki opisano mechanizm rozwoju rys technologicznych w rysy eksploatacyjne i niszczące materiał.

Do opisu budowy mikrostruktury betonu wykorzystano analizę literatury z zakresu samoorganizacji. Jak wiadomo ważnym elementem obecnym w strukturze betonu jest połączenie zaczyn – kruszywo lub zaczyn – pręty zbrojenia. W części opracowania dużo uwagi poświęcono mechanizmowi powstawania rys skurczowych w połączeniach zaczyn – kruszywo oraz zaczyn – pręty zbrojenia. Przedstawiono własne modele, w których analizowano wzajemne oddziaływanie kruszywo – zaczyn z pozycji powstawania połączeń adhezyjnych i kohezyjnych. Powierzchnię ziaren kruszywa opisano poprzez chropowatość, zwilżalność, aktywność powierzchniową i pracę adhezji. Budowę zaczynu cementowego na różnych etapach kształtowania przedstawiono, jako układ klastrów, które w procesie samoorganizacji tworzą budowę struktury. Oddziaływanie pomiędzy cząstkami spoiwa cementowego opisano za pomocą mechanizmów znanych z fizyki klasycznej. Wzajemne oddziaływanie cząstek w układzie dyspersyjnym przedstawiono, jako proces samoorganizacji układu z nieuporządkowanego w uporządkowany.

Układ dyspersyjny rozpatrzono, jako suspensję cement-woda-dodatki mineralne. W układzie dyspersyjnym opisano kinetykę powstawania rys zarodkowych. Rozważania teoretyczne związane z budowa mikrostruktury betonu zweryfikowano za pomocą badań na modelach i próbkach.

Elementy konstrukcyjne i wyroby z zapraw i betonu są eksploatowane najczęściej w otoczeniu zmieniających się oddziaływań środowiskowych np.: zmieniająca się temperatura, wilgotność. Wpływ otoczenia, w którym pracują konstrukcje budowlane powoduje powstanie procesów destrukcyjnych w materiale, które związane są z niskocyklowym zmęczeniem. Procesy związane z powstawaniem destrukcji w zaprawach i betonie zostały analizowane przy wpływie niskocyklowego zmęczenia. W opracowaniu przedstawiono badania pokazujące wpływ różnych czynników wpływających na uszkodzenia zapraw i kompozytów na bazie cementu przy niskocyklowym zmęczeniu.

Osobny rozdział w książce poświęcono inżynierii powierzchni kruszywa naturalnego, gdzie analizowano wpływy: chropowatość, zwilżalność, aktywność powierzchniową, oraz obliczono swobodną energię powierzchniową SEP i pracę adhezji. Parametry charakterystyczne dla kruszywa zbadano na próbkach i opisano w książce.

Abstract

Concrete is a material that requires a number of technological and operational features. It is a heterogeneous composite material with a complex multi-structural organization. The monograph presents the mechanisms and causes of defects at micro- and macro-structure level. Defects include the technological cracks and separation surfaces that arise at the technological stage before applying external loads. The next part of the book describes the mechanism of development of technological cracks into the operational cracks, which destroy the material.

The literature analysis in the field of the self-assembly was used to describe the concrete microstructure. As it is known, an important element present in the structure of concrete is the connection zone of cement paste – aggregate or cement paste – reinforcement bars. In the part of the study a lot of attention was devoted to the mechanism of shrinkage cracks formation in the cement paste – aggregate connection and cement paste – reinforcement bars. The own models are presented in which the interaction between aggregate and cement paste was analyzed from the position of adhesive and cohesive connections. The surface of the aggregate grains is described by roughness, wettability, surface activity, and adhesion work. The structure of cement paste at various stages of shaping is presented as a cluster system that creates a structure in the self-assembly process. The interaction between the cement particles is described by mechanisms known from the classical physics. The interaction of particles in the dispersion system has shown the course of self-assembly processes of the system from unordered to ordered.

The dispersion system was considered as a cement suspension-water-mineral additives. In the dispersion system the kinetics of the formation of technological cracks was shown. The theoretical considerations related to the structure of the concrete microstructure were verified by tests on models and specimens.

Structural elements, mortar and concrete products are most often used in the surrounding of changing environmental influences, e.g., changing temperature, and humidity. The influence of the environment in which building structures operate causes destructive processes in the material that are associated with the low-cycle fatigue. The processes related to the destruction in mortars and concrete were analyzed with the influence of the low-cycle fatigue. The study presents research showing the influence of various factors affecting damage to cement-based mortars and composites at the low-cycle fatigue.

A separate chapter in the book is devoted to the surface engineering of a natural aggregate, where the effects of roughness, wettability, surface activity were analyzed, and the free surface energy (FSE) and the work of adhesion were calculated. The above parameters characteristic for the aggregate were tested on samples and described in the monograph.

Stosowane w pracy skróty i symbole

AAS – alkilo – alkoksy – silan

$\overline{AB}$, $\overline{AC}$, $\overline{AO}$, ... – wektory

ACR – reakcja, alkalia–skały węglanowe

ASR – reakcja, alkalia–krzemionka

B – stała Boltzmanna

B_i – funkcja zależna od współczynnika dyfuzji

D – upakowanie nieuporządkowane

E_{cd} – dynamiczny moduł sprężystości

E_k – moduł Younga kruszywa

E_m – moduł Younga matrycy

F – siła

F_e – powierzchnia ziarna cementu

F_n – powierzchnia ziarna dodatku (wypełniacza)

G_{T1-T2} – aktywność powierzchniowa pomiędzy fazami stałymi

G_{T1-p} – aktywność powierzchniowa pomiędzy fazą stałą a cieczą

HV – twardość

K_{1C} – współczynnik intensywności naprężeń

K-1, K-2, ...K-N – oznaczenie klastrow od 1, 2 ... n

NPC – cement portlandzki

P – ciśnienie kapilarne

P_C – wytrzymałość plastyczna

P_t – ciśnienie hydrauliczne

PR – powierzchnia rozdziału

R_A – adhezja

R_k – kohezja

R_e – liczba Reynoldsa

S – entropia

S_A – wartość średnia chropowatości pomierzonej na powierzchni

SC – cement sferyczny

S_{IS} – współczynnik zwilżania

SEP – swobodna energia powierzchniowa

V – objętość

V_a – praca adhezji

V_C – praca kohezji

V_T – objętość cząstek sferycznych

f_C – wytrzymałość na ściskanie

g – przyspieszenie ziemskie

i_i , i_k – ilość molekuł rozpuszczonych w substancji i_k

k – liczba koordynacyjna

m – masa próbki

t – czas

Z – głębokość odkształcenia wg Vickersa

ΔG – swobodna energia Gibbssa

ΔP – ciśnienie Laplac’a

ΔS – zmniejszenie powierzchni

γ – swobodna energia powierzchniowa

γ_L^P – składowa polarna

γ_L^d – składowa dyspersyjna

γ_z – ciężar właściwy

ε_n – odkształcenia normalne

ε_{cg} – odkształcenia styczne (ścinające)

ε_{pl} – odkształcenia plastyczne

μ – stopień penetracji cieczy

η – gęstość dynamiczna

μ_N^O – średnia swobodna energia na jedną cząsteczkę

ν – lepkość cieczy

Ψ_s – współczynnik sferyczności

ζ – potencjał zeta

Wstęp

Już od kilku tysięcy lat człowiek wznosi różnego rodzaju budowle. Początkowo z materiałów będących w „zasięgu ręki”, do których należały kamienie pochodzące z różnych skał układanych na sucho, łączonych mułem rzecznym lub gliną. Z upływem czasu w prosty sposób otrzymano spoiwo, którym było wapno. Jak pokazały badania archeologiczne już w II wieku p.n.e. przy budowie Wielkiego Muru w Chinach używano spoiwa wapiennego z różnymi wypełniaczami. W taki sposób modyfikowana zaprawa wapienna z włóknami pochodzenia roślinnego charakteryzowała się odpowiednią wytrzymałością w spoinach łączących kamienie. Pomimo upływu ponad dwóch tysięcy lat konstrukcję Wielkiego Muru można nadal podziwiać, jako trwale zachowany obiekt. Do dzisiaj można oglądać budowle w Egipcie tj. piramidy, świątynie, grobowce i doceniać kunszt budowniczych sprzed kilkuset laty. Pomimo dość agresywnych wpływów atmosferycznych budowle zachowały swoją geometrię, kształt i układ konstrukcyjny. Warto również wspomnieć o wiekowych, imponujących budowlach kamiennych wzniesionych przez Inków na subkontynencie amerykańskim. Budowle te są nadal przedmiotem analiz; badań archeologicznych łącznie z wyjaśnieniem celowości ich powstania. W Europie od dawna jako spoiwo, obok gliny, stosowano popioły wulkaniczne, jako naturalną pucolanę oraz gips. Przełomem w rozwoju materiałów wiążących był zgłoszony patent w 1824 roku na cement i późniejsze uruchomienie w Portland pierwszej cementowni. Spoiwo cementowe połączone w odpowiednich proporcjach z kruszywem, jako wypełniaczem i wodą, przyczyniło się do powstania kompozytu zwanego betonem, który stał się najpopularniejszym materiałem konstrukcyjnym na Ziemi.

Ciągłe badania i udoskonalenia technologiczne spoiwa cementowego przyczyniły się do powstania różnych rodzajów cementów. 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, adaptację i pracę w późniejszej konstrukcji lub wyrobie. Równocześnie racjonalny kształt i właściwości struktury są pożądane w przewidywanym okresie eksploatacji konstrukcji lub elementów w obiekcie. Do materiałów, którym stawia się szereg wymogów technologicznych i eksploatacyjnych należy beton. Beton jest heterogenicznym, kompozytowym materiałem o złożonej polistrukturalnej 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 można opisać poprzez wzajemne oddziaływania komponentów i uzależniać 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.

W opracowaniu przedstawiono mechanizmy i przyczyny powstawania defektów w betonie. Do tych defektów zalicza się rysy technologiczne (RT) i powierzchnie rozdziału (PR) powstające na różnych poziomach strukturalnych w niejednorodnym, heterogenicznym materiale jakim jest beton. Ponadto opisano uwarunkowania, przy których rysy technologiczne propagują w rysy eksploatacyjne. Powstanie rys „zarodkowych” w strukturze materiału analizowano w zależności od wzajemnych oddziaływań pomiędzy cząstkami w układzie dyspersyjnym. W celu określenia wpływu wewnętrznych odkształceń objętościowych opisano mechanizm powstawania klastrów strukturalnych i ich wzajemne oddziaływanie w procesie budowy mikrostruktury betonu.

Do opisów i analizy procesów zachodzących w kompozytach na bazie cementu na różnych etapach twardnienia przydatna jest wiedza z zakresu samoorganizacji. Mechanizm związany z samoorganizacją to proces budowy struktury materiału. Jest on rozwijany w pracach badawczych od blisko 30 lat a dotychczas znalazł zastosowanie w nanochemii i nanofizyce. Według autora mechanizm związany z samoorganizacją może być z powodzeniem wykorzystany do opisów procesów zachodzących przy budowie struktury materiałów kompozytowych na bazie cementu.

Charakterystycznymi elementami związanymi z budową struktury materiałów są wzajemne połączenia pomiędzy składnikami np. zaczyn – kruszywo, zaczyn – pręty zbrojenia. Te wzajemne połączenia mają charakter adhezyjny lub kohezyjny i decydują o właściwościach fizyko-mechanicznych, ich jakości i trwałości w czasie eksploatacji. Stosowane do betonu kruszywo charakteryzuje się różnymi cechami fizycznymi, do których przede wszystkim należy zaliczyć właściwości powierzchni. Powierzchnia ziaren kruszywa może być opisana poprzez: chropowatość, zwilżalność, aktywność powierzchniową, swobodną energię powierzchniową (SEP), współczynnik sferyczności. Pomimo tego, że chropowatość powierzchniowa i SEP są ważnymi parametrami fizycznymi kruszywa, to w literaturze mało jest publikacji opisujących te ważne cechy kruszywa.

We wstępie przedstawiono krótki rys historyczny wprowadzający do problematyki badania i zastosowania materiałów budowlanych. Kompozytowe materiały budowlane jako złożone układy otwarte opisano w rozdziale drugim. Parametry i cechy fizyczne cementu jako sproszkowanego materiału opisano w rozdziale drugim.

Wiadomo, że polepszenie właściwości cementu jako spoiwa użytego do zapraw i betonu można uzyskać poprzez stosowanie dodatków i/lub domieszek. Mniej znany jest obszar związany z aktywacją cementu. W rozdziale trzecim pokazano, że prostymi metodami znacząco polepsza się parametry fizyko-mechaniczne i fizyko-chemiczne spoiwa cementowego.

Samoorganizacja to proces termodynamiczny kształtowania struktury od układu nieuporządkowanego do uporządkowanego. Definicje, podstawy teoretyczne i opisy procesów samoorganizacji zachodzące w układzie dyspersyjnym cementowo-wodnym opisano w rozdziale czwartym.

W rozdziale piątym przedstawiono podstawowe informacje i definicje adhezji w materiałach budowlanych oraz analizę połączeń adhezyjnych w makrostrukturze betonu. Charakterystykę chropowatości różnych rodzajów kruszyw naturalnych przedstawiono w rozdziale szóstym. Zwilżalność i obliczoną swobodną energię powierzchniową wybranych kruszyw naturalnych opisano w rozdziale siódmym. Elementy konstrukcyjne i wyroby wykonane z zaprawy lub betonu są w większości eksploatowane w zmieniających się warunkach oddziaływań środowiskowych np. temperatury, wilgotności. Wpływ otoczenia powoduje powstawanie procesów destrukcyjnych w materiale i najczęściej są one związane z niskocyklowym zmęczeniem. Procesy zachodzące w materiałach budowlanych pod wpływem niskocyklowego zmęczenia opisano w rozdziale ósmym. Na końcu opracowania załączono słowniczek terminów użytych w książce.

Książka powstała w wyniku wieloletniej współpracy naukowej i wymiany doświadczeń autora Stanisława Fica z Politechniki Lubelskiej z prof. akademikiem dr n. tech. inż. Valerianem Nikołajewiczem Vyrovojem i prof. akademikiem dr n. tech. inż. Vitalim Stiepanowiczem Dorofeewem z Odeskiej Akademii Budownictwa i Architektury. Opracowanie może być pomocne specjalistom oraz doktorantom zajmującym się technologią i konstrukcjami wykonanymi z betonu przy doborze składników, prognozowaniu wytrzymałości i trwałości elementów eksploatowanych w różnych warunkach środowiska (klasach ekspozycji).

1. Kompozytowe materiały budowlane i konstrukcje jako układy złożone

1.1. Konstrukcje budowlane na przestrzeni wieków

Jednym z podstawowych zadań stawianych projektantom i inżynierom jest zapewnienie konstrukcjom inżynierskim i ich elementom bezpiecznej eksploatacji przy najmniejszym zużyciu materiałów (A. M. Neville 2001, I. Śliwiński 2000, W. Kurdowski 2010, A. A. Paszczenko i in. 1991, I. W. Zajcew 1982, K. Furtak 1990, M. Kosiorek 1989, L. Czarnecki 2012, K. Flaga 1990). Cel ten, jak wskazuje zebrane doświadczenie, można osiągnąć na różne sposoby. Podejście empiryczne zakłada doświadczalne sprawdzenie konstrukcji lub ich modeli i przyjęcie dużego 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 elementów konstrukcyjnych (Z. Jamróży 2015, K. Furtak 1990, J. Hoła 1997, S. Majewski 2003, J. Kobiak i W. Stachurski 1973, J. Murzewski 1970, J. Piasta i W. G. Piasta 1994). Przyjęte metody obliczeń dają możliwość wyznaczenia stanu granicznego elementów konstrukcji, przy którym nastąpi ich 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) (K. Dąbrowski i in. 1982). Otrzymane 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 obciążenia (oddziaływania), którego wartość nie może być przekroczona podczas eksploatacji (np. stan graniczny nośności i użytkowalności). 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 należy traktować jako zbiór cech fizycznych danego materiału, które opisują jego różnice i podobieństwa w stosunku do innych materiałów.

Jednym z pierwszych, który powiązał właściwości z samym przedmiotem był Arystoteles (384–322 p.n.e.). Z kolei do otrzymania wartości liczbowych wytrzymałości na rozciąganie pręta metalowego oraz ugięcia belki na dwóch podporach Leonardo da Vinci (1452–1519) zaproponował specjalne metody prób.

Przeprowadził on zamianę intuicyjnej oceny przydatności materiału do konkretnych konstrukcji na ilościową ocenę porównawczą. Możliwość teoretycznego podejścia do procesu odkształcenia ciała związana jest z koniecznością przyjęcia pewnego modelu. Podstawą sformułowania paradygmatu panującego w następnym stuleciu były prace Galileo Galilei (Galileusza 1564–1642). 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 (Encyklopedia Britannica 1936, 2010).

Robert Hooke (1635–1702) w 1678 roku sformułował zależność pomiędzy siłą rozciągającą pręt a jego wydłużeniem (prawo Hooke'a). Angielski matematyk, mechanik, astronom i fizyk Isaak Newton (1643–1727) oraz Georg Bilfinger (1693–1750) jako jedni z pierwszych rozpatrzyli nieliniowe zależności pomiędzy obciążeniami i odkształceniami różnych środowisk. Przyczyny powstania sprężystych właściwości zostały rozpatrzone przez Łomonosowa (1711–1765) i opisane 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). 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) zaznaczył „(...) zazwyczaj nie ma potrzeby rozpatrywać rzeczywiste lub indywidualne przemieszczenia, 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 rozpatrzyć przemieszczenia uśrednione, które są niczym innym jak ruchem środków ciężkości grup pewnej liczby molekuł. Każdy punkt przestrzeni wypełnionej ciałem można rozpatrywać jako środek ciężkości takiej grupy umieszczonej w dość małym elemencie przestrzeni (...)”, następnie „(...) średnie przemieszczenia zmieniają się od jednego punktu ciała do kolejnego punktu ciała 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 układ 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 (Encyklopedia Britannica 1936, 2010).

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

Thomas Young (1773–1829), wykorzystując prawo Hooke’a, przedstawił związek fizyczny w postaci wyrażającej prostą proporcjonalność pomiędzy naprężeniem a odkształceniem co pozwoliło otrzymać współczynnik proporcjonalności charakteryzujący materiał tak zwany moduł Young’a. W przybliżeniu w tym samym czasie, Simeon Denis Poisson (1781–1840) zaproponował ocenę sprężystych właściwości materiałów według stosunku odkształceń poprzecznych do odkształceń podłużnych nazywanych liczbą (współczynnikiem) Poisson’a (Muttermilch i in. 1985).

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 wcześniej badaczy i naukowców należy wymienić także: Lamé, Clapeyrona, Żurawskiego, Maxwell’a, Wohlera, Bettie’go, Engessera, Jasińskiego, Tetmajera, Hertza a w wieku XX: Karmana, Bacha, Foppla, Timoshenko, Dawidenkowa, Ritza, Własowa, Melan’a, Hubera, Prandtla i in. (Muttermilch i in. 1985, Encyklopedia Britannica 2010, Illustrated World Encyclopedia 1970).

Prace teoretyczne i zebrany materiał doświadczalny pozwolił przejść od dyskretnego modelu budowy materiału do modelu ciągłego. Zgodnie z tym modelem ciało ciągłe przed odkształceniem zostaje ciągłym po odkształceniu. Bazowy model ciała jako ciągłego środowiska zakłada istnienie naturalnego stanu naprężenia (brak początkowych lub końcowych naprężeń). Przy ocenie inżynierskich właściwości materiałów wyróżnia się wzorcowo ukształtowane pewne ich objętości w założeniu, że właściwości składowych komponentów są niwelowane. Pozwoliło to opisywać ciało ciągłe środowisko za pomocą średnich charakterystycznych wartości – podejście continuum.

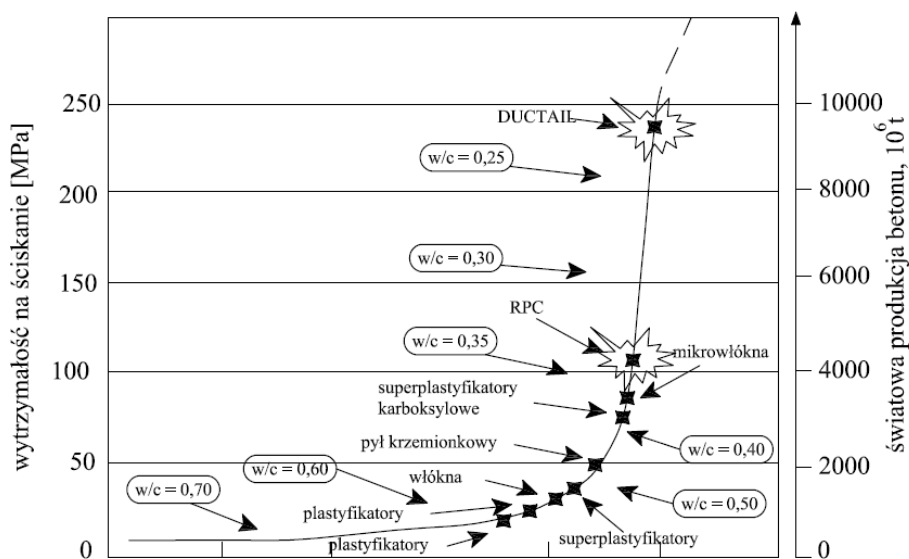
Podstawą zachowania się ciał jako środowisk ciągłych było przyjęte podejście fenomenologiczne, które sprowadza się do pierwszeństwa przyjęcia danych eksperymentalnych. Pozwoliło to opracować metody obliczania konstrukcji i ich elementów, oraz dokonać ich weryfikacji, która była przeprowadzana na drodze eksperymentalnej (A. A. Gwozdew).

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

Dzięki pracom wielu pokoleń wybitnych uczonych i konstruktorów zostały zatwierdzone i przyjęte do stosowania podstawowe metody właściwości materiałów. W taki sposób na przestrzeni lat przy przyjęciu różnych wyjściowych parametrów opracowano założenia i obliczono konstrukcje i elementy z betonu.

Beton jako KMB jest dziś najczęściej wykorzystywanym materiałem do wykonywania różnych konstrukcji i wyrobów. Ten heterogeniczny, a przez niektórych naukowców nazywany gruboheterogenicznym materiałem, ma wiele zalet, ale też i wad. Do zalet można zaliczyć dużą wytrzymałość na ściskanie, trwałość, stosunkową łatwość pozyskania grubego wypełniacza jakim jest kruszywo, możliwość formowania i uzyskiwania praktycznie każdego kształtu gotowego wyrobu, konkurencyjność ze względu na koszty w porównaniu do innych materiałów. Do wad można zaliczyć: niską wytrzymałość na rozciąganie, dość trudny do wyeliminowania skurcz podczas procesu twardnienia, podatność na oddziaływania zewnętrzne, tj. wilgoć, działanie mrozu, wpływy chemiczne itp. Ten atrakcyjny w budownictwie materiał jest nieustannie badany a jego właściwości są ulepszane np. przez modyfikacje domieszkami i dodatkami. Wiek XX to szerokie zastosowanie domieszek i dodatków takich jak: polimery, krzemiany, popioły lotne. Pod koniec XX wieku zaobserwowano intensywny rozwój nanomateriałów i nanotechnologii (L. Czarnecki 2011). Jako jeden z przykładów można wskazać betony reaktywne RPC (*Reactive Powder Concrete*), gdzie wykorzystano proszki reaktywne i ograniczono wielkości ziaren poniżej 600 μm .

Na rysunku 1.1 pokazano opracowaną przez L. Czarneckiego krzywą rozwoju betonu (Czarnecki 2008).



Rys. 1.1. Krzywa rozwoju betonu wg. L. Czarneckiego (2008)

W ostatnim czasie zauważono, że w szybkim tempie ubywa naturalnych surowców stosowanych do produkcji materiałów budowlanych i konstrukcji. Należy tu wymienić: wodę, skały do produkcji kruszywa, metale. Natomiast znaczący rozwój przemysłu spowodował nagromadzenie odpadów poprodukcyjnych np. popiołów lotnych. Zdając sobie sprawę z tego faktu, wprowadzono zasadę zrównoważonego rozwoju (L. Czarnecki 2012). Termin „rozwój zrównoważony” został wprowadzony i zdefiniowany w 1987. W Polsce zasada zrównoważonego rozwoju została zapisana w art. 5 Konstytucji RP a definicję podano w ustawie „Prawo Ochrony Środowiska”. Jak przedstawiono powyżej, na przestrzeni wielu lat przy przyjęciu różnych wyjściowych parametrów opracowano założenia obliczania konstrukcji i elementów z betonu, weryfikując i udoskonalając metody np. OK, NL, SG.

Niewątpliwą przyczyną pozwalającą oceniać w sposób jakościowy i ilościowy właściwości betonu w zastosowaniach konstrukcyjnych był rozwój technik badawczych. Można tu wymienić techniki (L. Cademartiri i G. A. Ozin, 2011): mikroskopową (TEM, SEM, STEM, STM, profilometria), optyczną mikroskopię polaryzacyjną (do oceny uporządkowania struktury), techniki dyfrakcyjne (ocena naprężeń, gęstości, rozmiarów kryształów), techniki spektroskopowe (długość wiązań, liczby koordynacyjne, geometrię), techniki termiczne (TGA – analiza termograniometryczna, kinetyka rozkładu ciała stałego, DSC – termodynamika reakcji, rodzaj przejść fazowych), techniki adsorpcyjne (rozmiar i kształt porów, sprężystość materiału, kinetyka adsorpcji i desorpcji), techniki elektryczne (potencjał zeta, ładunek powierzchniowy).

Zaproponowano niezawodne algorytmy obliczeń konstrukcji i obiektów. Słuszność zaproponowanych metod obliczeniowych została potwierdzona wieloletnimi doświadczeniami w czasie eksploatacji obiektów budowlanych różnego przeznaczenia. Przedstawione fakty pozwalają stwierdzić, że przyjęte przez naszych poprzedników podstawowe naukowo-techniczne zasady obliczeń i projektowania konstrukcji budowlanych z wykorzystaniem materiałów o podstawowych właściwościach pomyślnie przeszły próbę czasu.

1.2. Wielopoziomowa organizacja struktury kompozytowych materiałów budowlanych

Do kompozytów (KM) zalicza się 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 (I. M. Butt i in. 1980, Bażenow 1978). 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 celowe stosowanie 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). Z uwagi na współistnienie w jednym materiale różnych, wg stopnia heterogeniczności i wymiarów, ziaren wyjściowych komponentów, zakłada się różnorodność mechanizmów ich współdziałania i powstanie indywidualnych struktur na różnych strukturalnych poziomach niejednorodności. Nawet na poziomie strukturalnej niejednorodności typu spoiwo-woda można wyodrębnić różne skale poziomów (Z. M. Larionowa 1971, N. I. Mczedłow-Petrosjan 1971, P. A. Rebinder 1979, W. A. Czerniawski 2002).

Według danych (G. Chaken 1991, W. Kurdowski 2010, A. M. Neville 2001, V. I. Sołomатов i in. 1991), 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 (V. I. Sołomатов i in. 1984), dyfuzyjne przemieszczanie materiału z występowaniem efektu „zimnego sklejanie” (V. I. Sołomатов i in. 1984, P. A. Rebinder 1979), udział fazy ciekłej w procesie oraz inne zjawiska (V. I. Sołomатов i in. 1984, I. Śliwiński 2000, A. A. Paszczenko i in. 1991, Z. Jamroży 2015).

Różnorodność procesów przebiegających przy wzajemnym oddziaływaniu cementu z wodą doprowadziło do różnego spojrzenia na metodykę badań zachodzących zjawisk. Mając powyższe na uwadze podjęto w niniejszym opracowaniu próbę opracowania, uzupełnienia i doprecyzowania tych różnorodnych i złożonych mechanizmów.

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 (I. M. Butt 1980, W. Kurdowski 2010, N. I. Mczedłow-Petrosjan 1971, V. I. Sołomatov 1984, V. N. Vyrovoy i in. 2004). Przy ocenie ilościowej do opisu budowy gruboheterogenicznych materiałów (W. A. Czerniawski 2006, I. W. Zajcew 1982) 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 i godnym uwagi pomysłem pozwalającym dobrze opisać różnego rodzaju materiały budowlane i ich przeznaczenie jest propozycja Sołomatova (V. I. Sołomatov i in. 1988, V. I. Sołomatov 1984, V. I. Sołomatov i in. 1984). Jest to idea polistrukturalnej organizacji kompozytów. Istota polistrukturalnego 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 (V. I. Sołomatov 1984, V. I. Sołomatov i in. 1984). 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 (V. I. Sołomatov 1984, V. I. Sołomatov i in. 1984). Identyfikacja i ilościowa ocena, powinna być przeprowadzona doświadczalnie.

W ogólnym przypadku w polistrukturalnych materiałach typu KMB według kryteriów jakościowo podobnych mechanizmów organizacji struktury można wyróżnić następujące składowe materiały (V. N. Vyrovoy i in. 2003, V. N. Vyrovoy i in. 2004, W. Kurdowski 2010, I. M. Butt i in. 1980, N. I. Mczedłow-Petrosjan 1971):

- 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 (V. N. Vyrovoy i in. 2004). Przy ocenie roli każdej wyodrębnionej struktury w kształtowaniu całościowo złożonych materiałów, należy wprowadzić pewne początkowe warunki (V. N. Vyrovoy i in. 2004). W tym celu niezbędne jest nadanie określonego sensu pojęciu „struktura”. W ogólnym przypadku pod pojęciem struktura (łac. *structura* – budowa, rozmieszczenie, porządek) należy rozumieć współlistnienie stałych cech obiektu zapewniających jego całościowość i jednoznaczność, to znaczy zachowanie podstawowych właściwości pod wpływem różnych wewnętrznych i zewnętrznych oddziaływań (Encyklopedia techniki PWN).

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) zauważył czterowarstwową strukturę każdego przedmiotu, składającą się z materii ukształtowanej w pełną formę, wewnętrznie przyczynowo uwarunkowanej i mającej określoną celowość (V. N. Vyrovoy i in. 2004, A. N. Gumilew 1990, Encyklopedia Britannica 1936). W pracy (P. A. Rebinder 1979) 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 (1969) pod pojęciem struktury rozumie „[...] taki sposób składowych elementów, przy którym mogą one pełnić swoje funkcje uzupełniając i harmonizując się nawzajem”. W pracy (I. Szczepański 1979) zauważono, że strukturą jest „[...] zatrzymany ruch”, czyli chwilowa fiksacja układu w procesie jego rozwoju.

Opis „chwilowych struktur” umieszczono w pracy (Szczepański 1969). A. N. Gumilew (1990) 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 (P. A. Rebinder 1979, K. Dąbrowski i in. 1990, J. Hoła 1997, K. Flaga i K. Furtak 1981). 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 pożądanych 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 (1984), który uważał pojęcie modelu za odpowiednią definicję struktury odzwierciedlającej inną strukturę.

Model wg zapisu w encyklopedii z języka łacińskiego: „*modelus*” miara, albo wzorzec, jest dowolnym obrazem zastępującym jakikolwiek rzeczywisty obiekt, proces lub zjawisko (Encyklopedia techniki PWN).

Wychodząc od definicji do opisu materiału o złożonej organizacji (polistrukturnalny) 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, gdyż integralna struktura materiału zakłada istnienie lokalnych struktur (W. G. Suchanow i in. 2009).

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 (I. Szczepański 1979, W. G. Suchanow i in. 2009).

Przeprowadzona analiza pozwala stwierdzić, że KMB dowolnego rodzaju i przeznaczenia jest materiałem polistukturalnym, 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.

1.3. Podstawowe wiadomości o układach

W ostatnim czasie dostrzeżono znaczenie teorii układów, która jako wydzielony obszar nauki rozwija się bardzo szybko. Z greckiego: *systema* – jest całością składającą się z części lub zbiorów wzajemnie powiązanych, tworzącą określoną całość (Encyklopedia techniki PWN). Pomimo ogólnego podziału układów ze względu na ich pochodzenie (naturalne i sztuczne), układy mogą być klasyfikowane także wg innych, następujących cech (I. I. Prangiszwili i in. 2004, I. I. Prangiszwili 2000, W. N. Wołkova 1997) wg:

- oddziaływania z innymi układami dzielą się na otwarte i izolowane (zamknięte),
- strukturalnych charakterystyk dzielą się na homogeniczne (jednorodne), heterogeniczne (różnorodne) i mieszane,
- stanu układu można podzielić na zrównoważone (zwane także równowagowe) i niezrównoważone (nierównowagowe),
- cech funkcjonalnych mogą być: zdeterminowane (przewidywane w dowolnym czasie) i niezdeterminowane (prawdopodobne),
- stopnia złożoności układy dzielą się na proste, złożone i bardzo trudne w zarządzaniu,

- celowości wyróżnia się układy z określonym, niezmiennym celem i układy, w których kształtowanie i zmiana celu odbywa się w zależności od warunków jego funkcjonowania.

Pod pojęciem układów izolowanych (wyizolowanych) należy rozumieć takie układy, które nie oddziałują z otoczeniem i nie wymieniają się z nim lub innymi układami masy, energii lub informacji. Z reguły przedstawienie obiektów jako izolowanych wykorzystuje się do analizy pewnego typu procesów przebiegających wewnątrz układów z wykorzystaniem jego wewnętrznych zasobów (W. N. Wołkova 1997).

Ze względu na to, że obiekty konstrukcyjne, w tym betonowe, znajdują się w stałym wzajemnym oddziaływaniu z otoczeniem (z innymi obiektami) przedstawienie ich jako układów izolowanych nie jest poprawne. W dalszej analizie układy izolowane, ich struktura i właściwości nie będą rozpatrywane.

Układy otwarte, do których zalicza się konstrukcje z KMB, są to układy, które wzajemnie oddziałują z otoczeniem i innymi układami, poprzez wymianę materii, energii, (W. A. Czerniawski 2006, A. N. Gumilew 1990, N. M. Amosow 1984, I. I. Prangiszwili i in. 2004, I. I. Prangiszwili 2000). Przyczyną takiej wymiany jest niezerównoważony stan układu, zarówno wewnętrzny (pomiędzy osobnymi podukładami i pomiędzy strukturalnymi elementami każdego podukładu), jak przy wzajemnym oddziaływaniu z innymi układami. Istnienie stanu nierównowagi zakłada elastyczność strukturalną parametrów przy zewnętrznych oddziaływaniach, co powinno zapewnić celowość funkcjonowania otwartego układu w zadanym okresie czasu. W ogólnym przypadku wyróżnia się trzy etapy funkcjonowania układów otwartych (W. A. Czerniawski 2006, A. N. Gumilew 1990, W. N. Wołkova 1997, W. D. Mogilowski 1999).

Pierwszy etap charakteryzuje powstanie i rozwój układów otwartych. Do podstawowych kryteriów rozwoju można zaliczyć samoorganizację, wzrost uporządkowania i zorganizowania wszystkich elementów układu (W. A. Czerniawski 2006, A. N. Gumilew 1990, W. N. Wołkova 1997, W. D. Mogilowski 1999). 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 układu mówimy o jego samoorganizacji.

Wskutek spontanicznych procesów wewnętrznej przebudowy na etapie rozwoju, układ wykształca strukturę, która powinna zapewnić realizację jego zadanych funkcji. Rozpoczyna się okres „dojrzałości” (stabilności) układu (A. N. Gumilew 1990). W tym okresie układ powinien realizować swoje funkcjonalne cele, przy zapewnianiu zadanego poziomu właściwości. Na skutek ciągłego wzajemnego oddziaływania z otoczeniem w układzie mogą powstać sytuacje kryzysowe, co może wyprowadzić go ze stanu równowagi.

Do zapewnienia bezpiecznego funkcjonowania, układ powinien posiadać właściwości adaptacyjne (A. N. Gumilew 1990, A. W. Czerniawski 2006). Zdolność otwartych układów do adaptowania się i ciągle zmieniających się zewnętrznych oddziaływań, dotyczy także konstrukcji z betonu.

A. W. Czerniawski (2006) na podstawie wieloletnich badań wykazał, że beton pod względem struktury i funkcji w konstrukcji jest otwartym układem i aktywnym obiektem współdziałającym z otoczeniem (eksploatacyjnym). Otwarte układy wg A. Berga (1969) posiadają sposobność do stałej ochrony określonych charakterystyk swojego stanu. A. W. Czerniawski (2006, 1991, 1983) przedstawił interesujące mechanizmy adaptacji betonu, które powstają w długim czasie eksploatacji pod wpływem środowiska zewnętrznego. Adaptacja wg (A. W. Czerniawski 2006) to zdolność przystosowania eksploatowanego betonu przez dziesiątki lat do wpływów otaczającego środowiska. Podstawowymi elementami struktury betonu, z którymi związana jest jego adaptacja są: hydraty cementu, pustki (pory), produkty korozji, relikty cementowe i mineralne wypełniacze, w tym kruszywo.

Według (A. W. Czerniawski 2006, 1991) adaptacja betonu pod wpływem zewnętrznego otoczenia przebiega poprzez następujące etapy:

- etap I – możliwe jest przedostawanie się wody molekularnej lub jej jonów do aktywnych, reliktowych ziaren cementu poprzez wcześniej utworzoną otoczkę dookoła ziaren,
- etap II – jest spowodowany powolną hydratacją, przejścia jonów OH^- na dalsze części wewnętrzne aktywnych ziaren cementu (bliżej zarodków),
- etap III – powstaje przy naruszeniu monolitu słoja hydratów, spowodowanego wpływem otoczenia zewnętrznego; w wyniku oddziaływania zewnętrznego, np. obciążenia w otoczce ziaren niehydratyzowanych, powstają odkształcenia i naprężenia lokalne; takie lokalne naprężenia mogą powodować powstanie ciśnienia pomiędzy kryształami i w rezultacie powstawania procesów fizyko-chemicznych,
- etap IV – samozaleczanie; powstaje z powodu obecności rys (mikrorys) w otoczce ziaren i przylegających cząstek hydratów; rysy umożliwiają kontakt z wodą (cieczą) z częściowo otwartą powierzchnią klinkieru; w taki sposób powstają nowe produkty hydratacji umiejscowione na brzegu rys; następnie przestrzeń pomiędzy brzegami rys zostaje wypełniona produktami hydratacji.

Beton w konstrukcjach pracujących w warunkach eksploatacyjnych, pomimo swoich wad strukturalnych, którymi są rysy (mikrorysy) i pory, ma możliwość samonaprawy i przeciwstawiania się rozwojowi procesów destrukcyjnych, jak wykazali (P. Łukowski 2016, A. W. Czerniawski 2006, 1991, 1983). Szczególną rolę w procesie samonaprawy betonu należy przypisać obecności reliktowych ziaren cementu.

Pod wpływem oddziaływania wody molekularnej lub jonowej w sprzyjających warunkach reliktove ziarna cementu „wznawiają” proces hydratacji (objętości niezhydratyzowanej) nawet po długim okresie czasu. Inną przyczyną samonaprawy są mikrorysy obecne w pierścieniowej otoczce częściowo niezhydratyzowanych ziaren.

Dostęp do jądra niezhydratyzowanej części ziarna jest możliwy poprzez rozwarście brzegów mikrorysy, co umożliwia dopływ wody. W ten sposób proces obejmuje część niezhydratyzowanego ziarna a produkty hydratacji wypełniają przestrzeń pomiędzy brzegami rysy.

L. Czarnecki i P. Łukowski w (2008) przedstawili zasadę wykonywania betonu samonaprawczego, która polega na wprowadzeniu dodatkowego materiału podczas wytwarzania mieszanki betonowej. Domieszka wprowadzana do mieszanki uszczelnia beton, mikrorysy i pory poprzez zapełnianie przestrzeni nanokryształami. Na przykład w opatentowanej metodzie Bentocrete-C17, jest to płynna substancja wprowadzana do mieszanki betonowej w ilości do 3% masy cementu (R. Leyser i M. Oleksik 2007). Innym przykładem samonaprawy jest wprowadzanie mikrokapsuł z żywicą epoksydową, a utwardzaczem jest wodorotlenek wapnia znajdujący się w zaczynie cementowym (L. Czarnecki i P. Łukowski 2008).

C. M. Dry (2007) zaproponował samonaprawę betonu przez dodanie do mieszanki betonowej kruchych włókien. Włókna pękają gdy naprężenia przekroczą pewną wartość i jako środek naprawczy wypełniają defekty strukturalne, np. mikrorysy.

Jak pokazują powyższe przykłady (L. Czarnecki i P. Łukowski 2008) beton jest układem otwartym, aktywnym materiałem współpracującym ze środowiskiem zewnętrznym. Proces samonaprawy betonu przedstawiony przez A. W. Czerniawskiego (2006, 1991, 1983) jest powolny i trwa kilka-kilkadziesiąt lat. Wprowadzając do mieszanki betonowej mikrokapsuły, włókna lub inny materiał, proces samonaprawy zachodzi bardzo szybko, już na etapie przyłożenia do stwardniałego betonu naprężeń o określonej wartości. Słuszność przyjętej koncepcji umieszczania materiału naprawczego wewnątrz betonu lub zaprawy, nie jest ostatecznie potwierdzona. W dalszym ciągu trwają badania laboratoryjne i praktyczna weryfikacja tych rozwiązań. W procesie eksploatacji układu, 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 układu czyli do jego degradacji lub zniszczenia (W. A. Czerniawski 2006, V. N. Vyrovoy i in. 2010, W. A. Wozniesieński i V. N. Vyrovoy 1983, I. W. Zajcew 1982, G. Fagerlund 1997). Zgodnie z (Encyklopedia techniki PWN) „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 zachowania w czasie, gdy w materiale nie występują zewnętrzne dociążenia a powstałe od nich naprężenia wywołują odkształcenia (J. P. Zajcew 1982, I. P. Zajcew 1982). Do głównych przyczyn powstawania takich odkształceń – naprężeń, zalicza się zmienność odkształceń w różnych punktach materiału, powstałych na skutek nierównomiernego wpływu temperatury, odkształceń plastycznych, zmian objętościowych, itp. (W. S. Dorofeew 1992, J. Hoła 1997, D. Gowin 2010, Z. Sawicz i J. Piasta 1987, G. Fagerlund 1997, K. Furtak 1990, K. Flaga i K. Furtak 1981, M. Kosiorek 1989). Szczególnie podkreśla się, że wewnętrzne naprężenia w równym stopniu odpowiedzialne są za obniżenie eksploatacyjnych charakterystyk materiałów i wyrobów. Główne niebezpieczeństwo z wewnętrznymi naprężeniami jest związane z trudnościami w prognozowaniu ich wielkości, kierunku działania i znaku, szczególnie przy wpływie działania środowiska korozyjnego, cyklicznych obciążeń i obciążeń związanych ze zmianami wilgotności i temperatury (S. Fic 2004, J. Hoła 1997, D. Gowin 2010, Z. Sawicz i J. Piasta 1987, G. Fagerlund 1997, K. Furtak 1990, K. Flaga i K. Furtak 1981).

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 makro skali (J. M. Butt i in. 1980, T. W. Kuzniecowa i in. 1989). 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. Mezostrukturalne i makrostrukturalne wewnętrzne naprężenia powstają i kształtują się na poziomie konstrukcji w okresie jej wytwarzania (Z. M. Larinowa i in. 1971, V. I. Sołomatov 1984, P. G. Komachow i W. P. Popow 1999).

Za (V. I. Sołomatov 1984, P. G. Komachow i W. P. Popow 1999) przyjęto, że kształtowanie struktury KMB i struktury konstrukcji odbywa się jednocześnie na wszystkich poziomach strukturalnych niejednorodności (podukładach). 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 wytworzenia danej konstrukcji. W pracach (S. Fic 2004, V. N. Vyrovoj i in. 2004, V. N. Vyrovoj i in. 2010, V. I. Sołomatov i in. 1990) do modelu struktury KMB zalicza się rysy technologiczne i powierzchnię rozdziału (PR).

Obecność powierzchni rozdziału w kształcie brzegów rys tworzą przesłanki do lokalizacji wewnętrznych odkształceń i naprężeń spowodowanych zewnętrznymi oddziaływaniami. Udział 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 (S. Fic 2004, W. A. Wozniesieński i V. N. Vyrovoy 1983, V. N. Vyrovoy i in. 2004, V. N. Vyrovoy i in. 2010). Rysy technologiczne mogą występować na wszystkich poziomach skali materiału (podstrukturach). Dynamika ich rozwoju w znacznym stopniu, określa wewnętrzne bezpieczeństwo konstrukcji jako układu, a tym samym niezmienność jej właściwości w okresie eksploatacji. Liczba, 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 istotny wpływ technologii na ostateczną jakość (P. G. Komachow i W. P. Popow 1999).

Rozpatrzone powyżej elementy struktury takie jak końcowe odkształcenia, rysy technologiczne i wewnętrzne powierzchnie rozdziału, kształtują się we wszystkich etapach okresu 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 (W. A. Wozniesieński i V. N. Vyrovoy 1983, J. W. Zajcew 1982, V. N. Vyrovoy i in. 2010):

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

Do bardziej aktywnych elementów struktury można zaliczyć:

- ilość i skład produktów nowo ukształtowanych (dla materiałów na bazie spoiw mineralnych), ilościowy i jakościowy skład powstałych produktów co w przypadku materiałów budowlanych dotyczy spoiw,
- 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,
- 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, umożliwiają współpracę wszystkich składowych materiałów, polegającą na redystrybucji pomiędzy nimi zewnętrznych obciążeń (A. Neville 2000). Obecność w strukturze materiałów elementów strukturalnych mało aktywnych i aktywnych, zdolnych zmieniać swoje parametry w procesie, daje podstawę do traktowania konstrukcji, jako samoorganizującego się układu dynamicznego (A. N. Gumilew 1990, A. W. Czerniawski 2006).

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

Z przeprowadzonej analizy wynika, że konstrukcję można traktować jako otwarty, samoorganizujący się układ dynamiczny. Takie podejście pozwala w bardziej efektywny sposób skierować wspólny wysiłek konstruktorów i technologów w kierunku dalszego poznania potencjalnych możliwości realizacji pożądanых 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 (D. M. Karpinos i in. 1982, W. A. Czerniawski 2006).

2. Cement jako proszek i jego upakowanie

2.1. Wstęp

W budownictwie ma zastosowanie wiele materiałów w postaci proszków. Do nich należą: gips, wapno, cement i wiele innych. Sproszkowany materiał w swojej objętości składa się z wielu oddzielnych ziaren. Różnią się pomiędzy sobą zarówno pod względem fizycznym jak też i chemicznym. Te różnice wynikają z: kształtu pojedynczych ziaren, charakteru powierzchni, składu granulometrycznego, właściwości adhezyjnych i kohezyjnych itd. (A. N. Neville 2000, B. Bukowski 1963, Z. Jamroży 2015, W. Kurdowski 2010, Ł. Gołek i Ł. Kaszuba 2012, I. Opaliński 2001, B. Chaudhiru i in. 2006).

Uziarnienie i sam kształt ziaren sproszkowanego materiału w sposób znaczący określa jego właściwości w szerokim przedziale (B. Bukowski 1963, Z. Jamroży 2015, W. Kurdowski 2010, Ł. Gołek i Ł. Kaszuba 2012, I. Opaliński 2001, B. Chaudhiru i in. 2006, W. Sobieski i in. 2016). Poznanie cech i właściwości proszków, w szczególności spoiw budowlanych takich jak cement, prowadzi do poprawnego ich wykorzystania w każdym etapie zastosowania. Jest to związane z ostatecznym wytwarzaniem różnych materiałów i wyrobów tj. kompozyty, elementy betonowe konstrukcyjne i nie konstrukcyjne, tynki, posadzki itp.

Wiedza dotycząca właściwości proszków ma również szerokie zastosowanie w technologii produkcji, transporcie i dozowaniu materiałów sypkich. Do podstawowych właściwości materiałów sypkich można zaliczyć:

- gęstość nasypową,
- kąt samosypu,
- uziarnienie,
- skład granulometryczny,
- kształt ziaren,
- adhezję,
- kohezję.

Przy składowaniu i transporcie materiałów sypkich istotne znaczenie ma kąt tarcia, fluidyzacja, gęstość nasypowa. W przypadku magazynowania w silosach lub bunkrach potrzebna jest wiedza w zakresie obciążenia proszków na elementy konstrukcyjne. Przyjęcie obciążenia i jego rozkład na elementy konstrukcyjne wynika z indywidualnych parametrów charakteryzujących proszki. W rozdziale przedstawiono przegląd literatury, uwzględniając najważniejsze właściwości fizyczne cementu jako sproszkowanego materiału, które mogą być przydatne w praktyce. Do celów praktycznych można zastosować wytyczne zawarte w normie: BN-88/6731-08. Cement. Transport i przechowywanie. Wykaz norm związanych z badaniem cementu przedstawiono w dalszej części rozdziału.

2.2. Podstawowe informacje o cemencie

W niniejszym rozdziale pominięto zagadnienia związane z chemią cementu, które szeroko zostały opisane w literaturze naukowej krajowej i zagranicznej (Z. Jamróży 2015, W. Kurdowski 2010, Ł. Gołek i Ł. Kaszuba 2012, I. Opaliński 2001, B. Chaudhiru i in. 2006, W. Sobieski i in. 2016, L. Czarnecki i in. 1994, D. F. Orchard 1979, P. P. Budnikov i A. M. Ginstlint 1981). Natomiast szczególną uwagę poświęcono właściwościom fizycznym cementu.

Neville (2000) definiuje cement jako materiał o właściwościach adhezyjnych i kohezyjnych, które umożliwiają mu spojenie okruszków mineralnych w zwartą całość. Cement uzyskuje się poprzez dokładne zmieszanie materiałów wapnistych i gliniastych lub innych zawierających tlenki krzemu, glinu i żelaza, wypalenie ich w temperaturze spiekania oraz zmielenia powstałego klinkieru (W. Kurdowski 2010, L. Czarnecki i in. 1994, D. F. Orchard 1979).

Według (Z. Jamróży 2015) cement jest spoiwem hydraulicznym tj. drobno zmielonym nieorganicznym materiałem, który po zmieszaniu z wodą w odpowiedniej proporcji tworzy zaczyn wiążący i twardniejący drogą reakcji i procesów hydratacji, a po stwardnieniu pozostaje wytrzymały zarówno na powietrzu jak i pod wodą. Cement jest proszkiem, który powstaje przez przemiał klinkieru w młynach rurowo-kulowych, młynach pionowych lub innych. Klinkier jest materiałem bardzo twardym i wymaga zastosowania dodatków ułatwiających rozdrobnienia (W. Kurdowski 2010). Jak wykazano w (Z. Jamróży 2015, W. Kurdowski 2010, Ł. Gołek i Ł. Kaszuba 2012, B. Bukowski 1969) ziarna cementu charakteryzują się dużą niejednorodnością pod względem granulometrycznym i składem chemicznym. Jedną z głównych cech fizycznych cementu jest miałkość, która decydująco wpływa prawie na wszystkie właściwości cementu tj. wytrzymałość, szybkość i czas hydratacji, skurcz, kaloryczność, strukturę matrycy, reologię itd. (W. Kurdowski 2010, D. F. Orchard 1979, B. Bukowski 1969, J. M. Boženov 1981, J. Szwabowski 1999, J. Śliwiński 1999). Z miałkością cementu związane jest ustalenie jego powierzchni właściwej wyrażone jako całkowite pole powierzchni w cm^2/g .

Pomiar powierzchni właściwej ustala się za pomocą różnych metod (Ł. Gołek i Ł. Kaszuba 2012, D. F. Orchard 1979, B. Bukowski 1969). Przykładowo wg metody Blaina powierzchnia różnych cementów może zawierać się w przedziale 2400–4500 cm^2/g . Według metody BET powierzchnia właściwa cementu wynosi około 7000–13000 cm^2/g .

Według danych producentów cementów w Polsce, ziarna cementu mają średnice na poziomie $0,2 \div 150 \mu\text{m}$, przy czym w cemencie występuje przewaga ziaren frakcji $20 \div 50 \mu\text{m}$. Zawartość ziaren mniejszych jak $10 \mu\text{m}$ jest zazwyczaj kilkuprocentowa, podobnie ziaren większych jak $130 \mu\text{m}$. Dopuszcza się 5–15% nadziarna do $200 \mu\text{m}$. W cemencie występują różne minerały a cztery podstawowe zestawiono w tabeli 2.1 (Z. Jamróży 2015).

Tabela 2.1. Cztery podstawowe minerały wchodzące w skład cementu (Z. Jamroży 2015)

Wzór chemiczny	Skrót wzoru	Nazwa	Budowa	Właściwości	Zawartość [% masy]
$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S	Krzemian trójwapniowy (alit)	Krystaliczna w postaci sześciokątnych tabliczek	Wysokoaktywny wysokokaloryczny (szybkie twardnienie)	55–65
$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S	Krzemian dwuwapniowy (belit)	Krystaliczna w postaci krępej	Średnioaktywny niskokaloryczny (powolny, lecz duży przyrost wytrzymałości)	15–25
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	Glinian trójwapniowy (celit)	Od bezpostaciowej do krystalicznej krępej i sześciobocznej, ale o bardzo małych wymiarach	Bardzo wysoko aktywny wysokokaloryczny (przyśpiesza wiązanie)	8–12
$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	Żelazoglinian czterowapniowy (braunmileryt)	Od bezpostaciowej po krystaliczne, o nieprawidłowej budowie	Słaboaktywny średniokaloryczny (powolny przyrost wytrzymałości)	8–12

Oprócz wymienionych powyżej głównych minerałów w cemencie znajduje się wiele różnych pierwiastków i innych związków chemicznych, które opisano w (Z. Jamroży 2015, W. Kurdowski 2010, Ł. Gołek i Ł. Kaszuba 2012, I. Opaliński 2001, L. Czarnecki i in. 1994, P. Łukowski 2016).

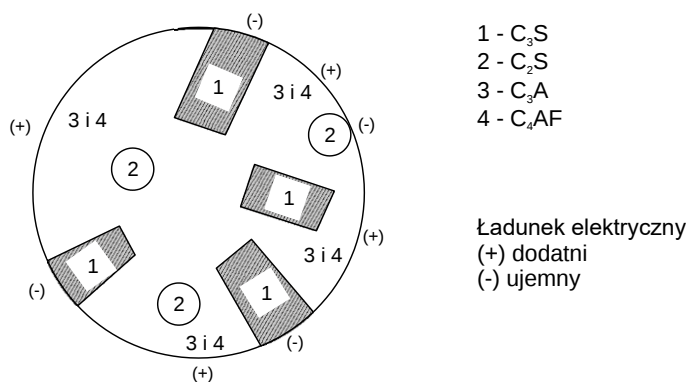
Rodzaje cementów stosowanych do zapraw, betonów szeroko opisano w literaturze np.: (Z. Jamroży 2015, W. Kurdowski 2010, Ł. Gołek i Ł. Kaszuba 2012, L. Czarnecki i in. 1994) oraz w normach. Podstawowe normy: PN-EN 197–1: 2012. Cement – Cz.1. Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczących cementu powszechnego użytku, PN-EN 196-6: 1977. Metody badania cementu. Oznaczenie stopnia zmielenia, PN-EN 196-1: 2006. Metody badania cementu. Oznaczenie wytrzymałości.

Przedstawione powyżej informacje o cemencie są tylko częścią wybranych charakterystyk i właściwości tego materiału, które zostały szeroko opisane w literaturze np.: (Z. Jamroży 2015, W. Kurdowski 2010, Ł. Gołek i Ł. Kaszuba 2012, L. Czarnecki i in. 1994, L. Czarnecki 1994). Zamieszczony, krótki wstęp może być pomocny w łatwiejszym zrozumieniu opisów i treści przedstawionych w następnych rozdziałach. W szczególności dotyczy to zwłaszcza studentów zajmujących się technologią materiałów budowlanych.

2.3. Właściwości geometryczne proszku

Ułożenie ziaren w objętości proszku zdeterminowane jest przez siły ich wzajemnego oddziaływania. Mogą to być siły przyciągające, elektrostatyczne jak też oddziaływania van der Waalsa (I. Opaliński 2001, B. Chaudhiru i in. 2006, W. Sobieski i in. 2016, P. P. Budnikov i A. M. Ginstlint 1981, E. M. Freitas i S. C. Silva-Lannes 2007, A. Santamaso i in. 2003).

Siły wiązania występujące pomiędzy atomami powierzchniowymi są proporcjonalne do wielkości tych powierzchni. Na rysunku 2.1 przedstawiono schematycznie rozkład ładunków elektrycznych na powierzchni ziaren cementu (Z. Jamróży 2015).



Rys. 2.1. Schemat rozkładu potencjalnej aktywności fizykochemicznej na powierzchni ziaren cementu (Z. Jamróży 2015)

Stabilność mechaniczna proszku podyktowana jest zasadniczo stosunkiem sił wiążących (adhezji) do sił separujących (Ł. Gołek i Ł. Kaszuba 2012, I. Opaliński 2001, P. P. Budnikov i A. M. Ginstlint 1981), czyli stosunkiem powierzchni ziaren do ich objętości co można zapisać jako:

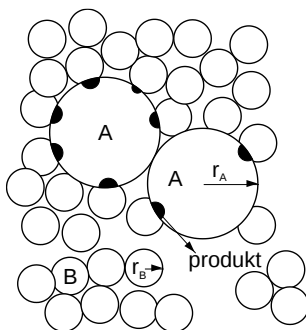
$$\frac{\Delta V}{V} = \left[\frac{\pi}{6} d^3 - \frac{\pi}{6} (d - 2\delta)^3 \left(\frac{\pi}{6} d^3 \right)^{-1} \right] \approx \frac{6\delta}{d} \quad (2.1)$$

gdzie: ΔV – jest objętością materiału zgromadzonego nie dalej niż δ od powierzchni ziarna, d – średnica ziarna

Wielkość ΔV można traktować jako obszar granic pomiędzy ziarnami a w takim przypadku wytrzymałość mechaniczna proszku jest proporcjonalna do $\frac{\Delta V}{V}$. Siły adhezyjne w proszku cementowym działają na niewielkiej powierzchni styku międzyziarnowego i są zbyt słabe, aby stworzyć trwałą strukturę.

Przyjmując ziarna proszku w kształcie kul (P. P. Budnikov i A. M. Ginstlint 1981) ustalono, że pojedyncze ziarno może stykać się z ziarnami otaczającymi w 4, 6, 8 lub w 12 punktach, co wynika głównie od ich upakowania w objętości materiału. Taki stan połączeń ma charakter teoretyczny i jest słuszny przy założeniu idealnej geometrii ziaren w kształcie kuli z gładkimi powierzchniami, o jednakowym promieniu ziarna, tych samych właściwości, braku wzajemnych odkształceń i idealnie suchym stanie.

Stopień kontaktów między ziarnami zależy od stopnia rozdrobnienia i w stanie stałym może być obrazowo przedstawiony wg modelu Komatsu (J. Deroń i in. 1975).



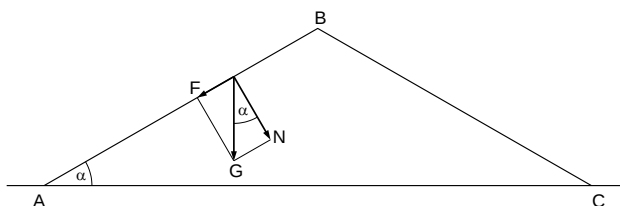
Rys. 2.2. Model kinetyczny Komatsu

W modelu przyjęto stałą liczbę kontaktów k w czasie a stała k określa stosunek wielkości ziaren o promieniach r_A , r_B oraz stosunku ilości obu składników w mieszance.

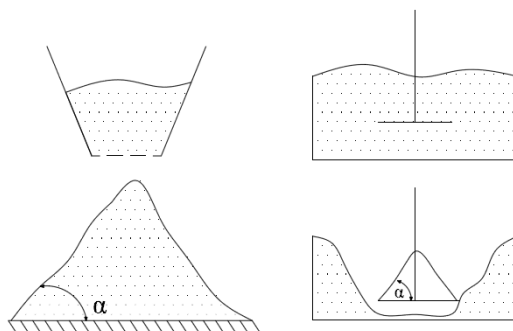
Liczba ziaren cementu w jednostce objętości być może bardzo duża (w 1 cm^3 od miliona do miliarda) (P. P. Budnikov i A. M. Ginstlint 1981).

Fizyczne właściwości ziaren cementu w sproszkowanej masie wpływają na wzajemne ułożenie w objętości, ich energię pomiędzy cząstkami i mają statystyczny charakter.

Jeśli rozpatrzyć pojedyncze ziarno ułożone w stosie pod kątem α do płaskiej powierzchni to wielkość siły G w ziarnie można rozłożyć na dwie składowe F i N (Rys. 2.3). To stąd można wnioskować, że jeśli $\mu = \alpha$ to kąt α stoku równy jest współczynnikowi tarcia.



Rys. 2.3. Geometria rozkładu sił w ziarnie w zależności od kąta α



Rys. 2.4. Schemat kształtowania kąta α w stosie

Gdzie składowe można obliczyć:

$$N = G \cos \alpha \quad (2.2)$$

$$F = G \sin \alpha \quad (2.3)$$

$$F = N \operatorname{tg} \alpha \quad (2.4)$$

Jeśli ziarno znajduje się w położeniu równowagi to siła F jest równa wartości siły tarcia P :

$$P = \mu N \quad (2.5)$$

Kąt stoku α zależy od: kształtu i wymiarów ziaren, chropowatości powierzchni, wilgotności, wielkości połączeń adhezyjnych i innych parametrów.

Dla większości sproszkowanych materiałów, w tym cementu, usypanych na płaskiej powierzchni w warunkach powietrzno-suchych, kąt α zawiera się w przedziale $35\text{--}55^\circ$ (P. P. Budnikov i A. M. Ginstlint 1981).

Usypany w stosie sproszkowany materiał, jakim jest cement, zawiera w swojej objętości pory powietrza w postaci pęcherzyków mikroskopowej wielkości. Tym samym gęstość nasypowa cementu $\rho_n = 1,1 \div 1,3 \text{ kg/dm}^3$ jest dużo mniejsza od gęstości właściwej, która ma wartość $\rho = 3,1 \text{ kg/dm}^3$. Poprzez adsorpcję powietrza w objętości materiału tworzą się pory, które można podzielić na otwarte i zamknięte (wyizolowane) (J. M. Bożenov 1981, J. Deroń i in. 1975). Podobnie jak w materiałach porowatych (np. beton) w objętości sproszkowanego materiału w stanie luźnym mogą się tworzyć pory wypełnione powietrzem przebiegające w przestrzeni między ziarnami i skierowane do powierzchni (J. M. Bożenov 1981, J. Deroń i in. 1975). Zawartość wolnych przestrzeni w stosie z usypanego proszku wynosi $50\text{--}80\%$ (J. M. Bażenov 1981) a w stosie cementowym ok. 65% (Z. Jamróży 2015).

Jeśli przyjąć, że w usypanym stosie znajduje się n ziaren w kształcie kuli o średnim wymiarze d_1 i wolnych przestrzeni o wymiarach d_2 , wchodzących w obszar objętości materiału V , to objętość ziaren jest równa:

$$1 - V = n \frac{\pi d_1^3}{6} \quad (2.6)$$

a objętość wolnej przestrzeni:

$$V = n \frac{\pi d_2^3}{6} \quad (2.7)$$

przy średniej odległości pomiędzy ziarnami l :

$$l = d_2 = d_1 \left(\frac{V}{1 - V} \right)^{1/3} \quad (2.8)$$

Jeśli przyjmiemy γ_z jako średni ciężar właściwy ziaren, to objętość międzyziarnowa wynosi:

$$V_z = \frac{\frac{1}{\gamma_z}}{\frac{1}{\gamma_z} - \frac{1}{\gamma_n}} \quad (2.9)$$

i tak gęstość nasypowa:

$$\gamma = 1 : \frac{\frac{1}{\gamma_z}}{\frac{1}{\gamma_z} - \frac{1}{\gamma_n}} = (1 - V) \gamma_z \quad (2.10)$$

$$V = 1 - \frac{\gamma_n}{\gamma_z} \quad (2.11)$$

i po podstawieniu za V :

$$l = d_1 \left(\frac{\gamma_z - \gamma_n}{\gamma_n} \right)^{1/3} \quad (2.12)$$

Równanie (2.12) przedstawia średnią odległość pomiędzy powierzchniami sąsiadujących ze sobą ziaren.

Inną ważną cechą fizyczną ziaren proszku jest ich kształt, który jest bardzo zróżnicowany (porównaj tabela 2.2). Kształt ziaren można określić w sposób jakościowy np.: kształt iglasty, płatkowy, krępy, czy z odniesieniem do płaskich figur geometrycznych (koło, kwadrat, prostokąt) (J. Fed a 1982, J. Deroń i in. 1975). W normie PN-EN ISO 3252: 2002 przedstawiono sposób wyznaczania kształtu ziaren (cząstek) metodą opisową.

Dokładniejszą metodę oceny kształtu cząstek proszku zaproponował Hausner. W tej metodzie analizuje się kontur cząstki za pomocą trzech wskaźników:

- wskaźnik wydłużenia $x = \frac{a}{b}$
- wskaźnik masy $y = \frac{A}{ab}$
- wskaźnik powierzchni $z = \frac{C^2}{12,6A}$

gdzie: a – długość, b – szerokość, A – pole powierzchni rzutu cząstki, C – obwód konturu.

Inne metody umożliwiające określenie wielkości i kształtu cząstek proszku można znaleźć w (Chaudhuri i in. 2006, W. Sobieski i in. 2016, E. M. Freitas i S. C. Silva-Lannes 2007, A. Santamaso i in. 2003) lub w PN-EN 24497: ISO 4497. Sposób określenia kształtu poprzez analizę sedymentacyjną zawarto w normie ISO 10076 a dotyczy ona głównie proszków o wielkości cząstek poniżej 40 μm .

Ilościowym ujęciem odstępstwa kształtu ziarna od kuli jest ustalenie współczynnika sferyczności Ψ_s , który definiuje się jako stosunek pola powierzchni kuli mającej taką samą objętość jak ziarno do pola powierzchni ziarna (E. Nowak i in. 1999). Z równania (2.13) można obliczyć Ψ_s :

$$\psi_s = 4,836 \frac{V^{2/3}}{F} \quad (2.13)$$

gdzie: V – objętość [m^3], F – pole powierzchni [m^2].

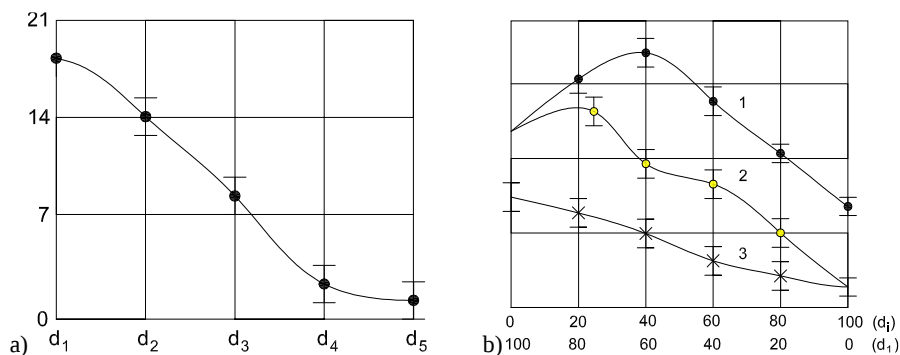
Przykładowe wartości współczynnika sferyczności Ψ_s różnych materiałów przedstawiono w tabeli 2.2 wg (J. Feda 1982, R. Koch i A. Noworyta 1995).

Tabela 2.2. Wartości współczynnika sferyczności Ψ_s niektórych materiałów

Kształt	Rodzaj materiału	Ψ_s
zbliżony do kulek	aluwialny piasek	~ 1
graniastosłupy	wapień, grudki węgla	0,65
plasterki	piasek	0,53
płatki	gips, talk	0,22
blaszki	grafit, mika, pył węglowy	0,10
forma „kanciasta”	cząstki szkła	0,52

Jak opisano wcześniej, cement jest rozdrobnionym materiałem (proszkiem) o dużej powierzchni właściwej. W stanie suchym pomiędzy ziarnami cementu występują siły przyczepności P_A , strukturalna siła przyczepności cząstek P_c , kąt naturalnego stoku nasypowego α , a same ziarna scharakteryzowane są poprzez gęstość nasypowa ρ_H , wymiary cząstki d_l i powierzchnia właściwa S .

Poniżej przedstawiono badania sproszkowanych materiałów w stanie suchym: cementu portlandzkiego, piasku, sproszkowanego wapna, gipsu, zmielonego żużla wielkopieczowego i popiołów. W (V. N. Vyrovoy 2004) osobno określono siły przyczepności, każdego z wyżej wymienionych materiałów będących w stanie suchym, jak też różnych mieszanek proszków. Przy badaniu wpływu dyspersyjności na ich przyczepność dokonano podziału na frakcje: mniejsze od $80 \times 10^{-6} \text{ m}$; następnie w przedziale $80\text{--}200 \times 10^{-6} \text{ m}$ i największe $200\text{--}314 \times 10^{-6} \text{ m}$.



Rys. 2.5. Wpływ wymiarów cząstek piasku kwarcowego na siły przyczepności połączenia P_c (V.N. Vyrovoy i in. 2004);

a) monodispersyjnych i b) polidispersyjnych proszków,

1 – proszek składający się z cząstek d_1 i d_2 ;

2 – proszek składający się z cząstek d_1 i d_3 .

Doświadczenia przeprowadzone przez V. N. Vyrovoya i in. (2004) pokazały, że połączenia zmielonych, sproszkowanych cząstek materiałów zależą od kształtu i ich dyspersyjności (Rys. 2.5). Największą siłę przyczepności mają cząstki cementu, co jest związane z ich napięciem powierzchniowym σ_c . Przeprowadzone badania, wg cytowanych Autorów, potwierdziły związek pomiędzy siłami przyczepności sproszkowanych materiałów, ich dyspersyjnością i napięciem powierzchniowym. Wykazano, że połączenia zmieszanych proszków P_A związane są z siłami połączeń każdej cząstki proszku, składem mieszanki oraz zależnością $P_A = \sqrt{P_1} \cdot P_2$ gdzie: P_1 i P_2 są indywidualnymi siłami połączeń cząstek proszku (V. N. Vyrovoy i in. 2004). Prawdziwa jest również zależność dla mieszanek proszków z cząstkami o jednakowych wymiarach.

Wykazano, że najmniejsze siły przyczepności występują w mieszanke proszków z cząstkami o najmniejszych wymiarach. Ogólna zależność obniżania P_A dotyczy proszków różnych rodzajów (V. N. Vyrovoy).

Według (V. I. Sołomатов i in. 1990) siły przyczepności P_A w mieszanke zależą od indywidualnych sił przyczepności badanych proszków i ich udziału w mieszanke φ_1 i φ_2 :

$$P_A = P_{A1}\varphi_1 + P_{A2}\varphi_2 \quad (2.14)$$

Zaproponowana zależność jest poprawna w mieszanke proszków składających się przykładowo z cząstek o jednakowej średnicy. W przypadku znacznych różnic w wymiarach cząstek ($d_1/d_2 > 3$) zmienia się jakościowa zależność wpływu indywidualnych sił przyczepności całej mieszanki (V. I. Sołomатов i in. 1990). Podobna zmiana sił przyczepności zmieszanych proszków (siły przyczepności większe od siły przyczepności poszczególnych indywidualnych składników) związana jest z jakościowo innym wzajemnym oddziaływaniem pomiędzy cząstkami (V. I. Sołomатов i in. 1990, 1991, A. D. Zimon 1974).

W (V. I. Sołomатов i in. 1988, 1991, A. D. Zimon 1976, A. A. Paszczenko i in. 1991) wykazano, że kiedy mieszanka składa się z cząstek jednego rodzaju, ich napięcie powierzchniowe na granicy rozdziału z powietrzem jest jednakowe. W dalszej analizie (V. I. Sołomатов i in. 1984, 1991) rozpatrzyli fragment układu z udziałem grubej cząstki, wokół, której znajdują się drobne cząstki. Wykazano, że siła połączenia P_A pomiędzy cząstkami różniącymi się wymiarami, jest większa w porównaniu z siłą połączenia cząstek o jednakowych wymiarach i przy założeniu, że siła połączenia pomiędzy drobnymi cząstkami równa się 1. Wtedy zgodnie z tym P'_A pomiędzy cząstkami o różnych wymiarach w rozpatrywanym przypadku będzie równa 41,7. (V. I. Sołomатов i in. 1984, 1991) wykazali, że pod wpływem P_A drobne cząstki gęsto ułożą się na powierzchni grubej cząstki i cały układ będzie przedstawiał strukturę klastery – klastery. W analizie przedstawionej w (V. I. Sołomатов i in. 1988, 1991, A. A. Paszczenko i in. 1991) rozważono maksymalne upakowanie drobnych cząstek dookoła cząstki grubej.

Według V. I. Sołomatowa i in. (1984, 1991) i A. A. Paszczenki i in. (1991), na każdą cząstkę w drugim rzędzie (Rys. 2.6) w płaszczyźnie xy oddziałuje układ sił. Możliwość przemieszczeń cząstek i sił połączeń w odniesieniu do wielkości jest wektorem i pokazuje, że cząstki w rzędach pierwszym i drugim są przyciągane do centralnej części strukturalnego klastra lub do „strukturalno wykształconej” cząstki i przedstawiają strukturę klastra złożonego z układu wielocząstkowego. Wykazano, że powstanie podobnych strukturalnych klastery prowadzi do zmian powierzchniowego zniszczenia dyspersyjnych układów. Granica zniszczenia przebiega przez powierzchnie rozdziału pomiędzy strukturalnymi klastrami.

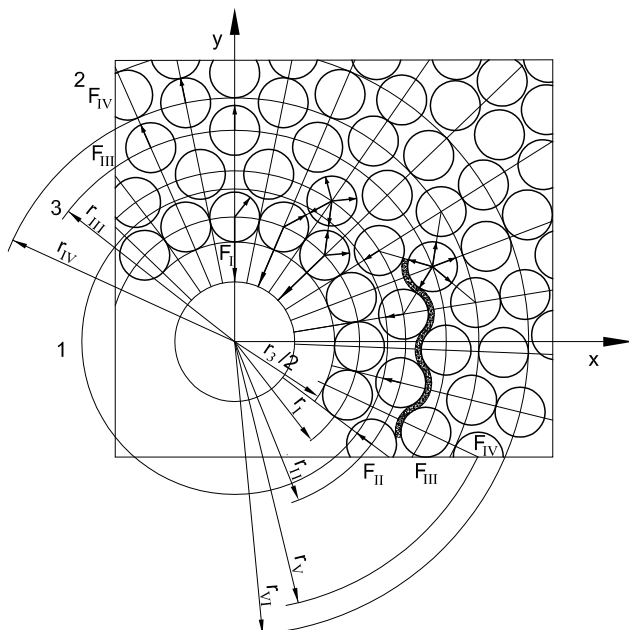
Przeprowadzone eksperymenty (V. I. Sołomатов i in. 1988, 1991, A. D. Zimon 1976, A. A. Paszczenko i in. 1991) wskazują na zwiększenie P_A do 30% przy wprowadzeniu drobnych cząstek w ilości do 20% zawartości grubych cząstek. Zmiana ilości grubych cząstek z 20 do 80% praktycznie nie wpłynęła na P_A , co jest związane z „dezorganizacją” układu dyspersyjnego.

Powierzchnia zniszczenia, takich dyspersyjnych układów przechodzi przez międzyklastrowe powierzchnie rozdziału, na granicach których obserwowano maksymalne nieuporządkowanie cząstek w układzie z 80 do 100%. W przypadku układów składających się z kilku grubych cząstek jednakowych wymiarów przy działaniu rozciągania naruszone zostają połączenia kontaktowe między nimi (V. I. Sołomатов i in. 1988, 1991, A. D. Zimon 1976, A. A. Paszczenko i in. 1991).

Analizując dalej wymienieni powyżej Autorzy wykazali, że jeśli zawartość drobnych cząstek jest większa niż 5% w objętości, w bezpośredniej styczności znajdują się w układzie cząstki „gruba cząstka – drobna cząstka”. Siły przyczepności w tym przypadku znacznie wzrastają z powodu działającego napięcia. Zwiększenie zawartości drobnych cząstek z 5 do 20% w mieszance praktycznie nie zmienia warunków wzajemnego położenia kontaktowego. Zachodzi wypełnienie międzyziarnowych przestrzeni i zwiększenie gęstości nasypowej w układzie. Na bazie przeprowadzonej analizy zaobserwowano, że przy stosunku średnic cząstek $d_1/d_2 > 3$ zmiana gęstości nasypowej mieszanki zachodzi nie addytywnie. Wyniki otrzymane z modelowania mieszanek przy stosunku drobnych i grubych cząstek równym 0,156 wskazują, że maksymalna gęstość może być osiągnięta tylko, jeśli średnica drobnych cząstek jest większa niż 500 μm (V. I. Sołomатов i in. 1988, 1991, A. A. Paszczenko i in. 1991).

W (V. I. Sołomатов i in. 1988, 1991) wykazano, że przy średnicy mniejszej od 500 μm i przy objętości w mieszance do 10% zachodzi zmniejszenie gęstości nasypowej. Jest to najprawdopodobniej związane z przewagą sił połączeń między cząstkami nad ich siłą ciężkości $F_C > mg$. W takich warunkach cząstki nie mogą zająć „wolnej” objętości pod działaniem pola grawitacyjnego. Wchodzą one w wygodny energetyczny kontakt z dużymi cząstkami, co prowadzi do obniżenia gęstości nasypowej. Ułożenie cząstek wg zależności $F_C > mg$ otrzymano drogą miedzycząstkowych wzajemnych, kontaktowych oddziaływań i przy przyjęciu optymalnego doboru frakcji mieszanki dyspersyjnej (V. I. Sołomатов i in. 1988, 1991).

Przeprowadzone badania (V. I. Sołomатов i in. 1988, 1991, A. D. Zimon 1976, A. A. Paszczenko i in. 1991) 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 najmniejszym miejscem połączenia pomiędzy cząstkami proszku (Rys. 2.6).



Rys. 2.6. Kształtowanie powierzchni zniszczenia w polidyspersyjnych proszkach (V. I. Sołomatov i in. 1988); 1 – cząstki o średnicach d_3 ; 2 – cząstki o średnicach d_1 ; 3 – powierzchnia zniszczenia r_I i r_{VI} zasięg promieni, w których absorbowane są cząstki d_1 na powierzchni d_3 , F_I – siła połączenia cząstki d_1 i d_3 ; F_{II} , F_{III} i F_{IV} – siły tej samej wielkości wzajemnie oddziaływujące między cząstkami

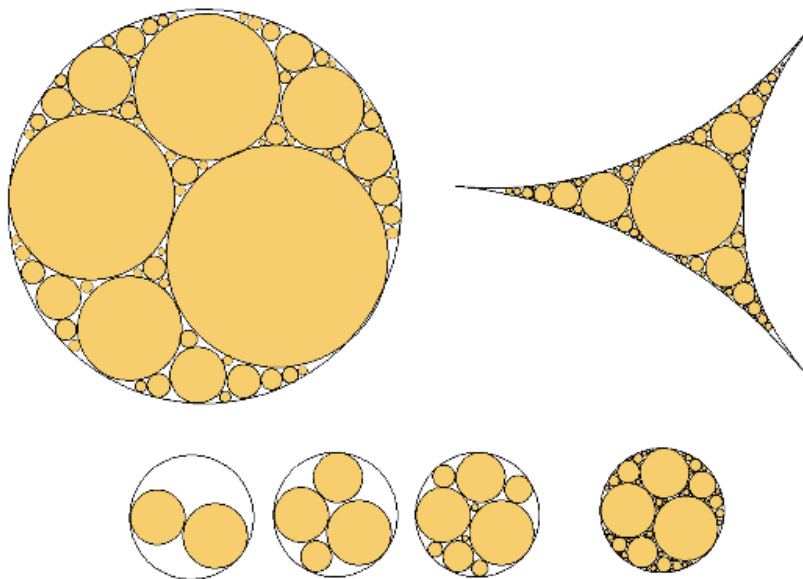
2.4. Upakowanie cząstek ziarnistych jako ważny parametr kształtujący strukturę materiału

Według słownika geologicznego, upakowanie (ang. *packing*) lub kompaktacja (ang. *compaction*), to jedna z cech odnosząca się do zagęszczania ziaren i wynikająca, ze sposobu ich ułożenia, kształtu i uziarnienia (wysortowania) (Encyklopedia 2006).

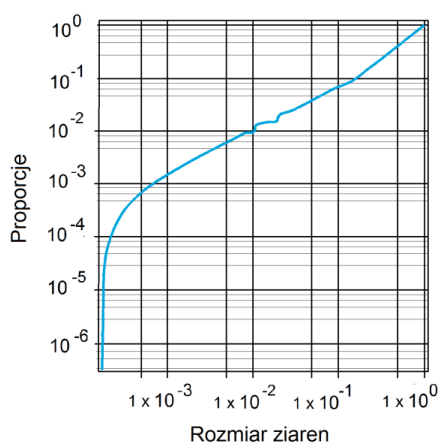
Apoloniusz z Pergi ok. 200 roku jako pierwszy przedstawił sposób ciasnego ułożenia różnych okręgów w kole (E. K. Stange 2016, K. E. Hirst). Okręgi Apollonianowe powstają przez wielokrotne wypełnienie przestrzeni pomiędzy sobą stycznymi okręgami od średnic największych do najmniejszych.

Upakowanie cząstek wg układu Apollonianowego postępuje od cząstek najmniejszych, których jest coraz więcej (E. K. Stange 2016, K. E. Hirst, E. Kasner i F. Supnick 1943). Na rysunku 2.7 przedstawiono upakowanie wg Apollonianu (E. K. Stange 2016, K. E. Hirst, E. Kasner i F. Supnick 1943). Propozycja upakowania Apollonianowego jest klasycznym przykładem struktury fraktalnej składającej się z cząstek o różnej wielkości.

Pomimo, że Apollinianowe upakowanie nie występuje w rzeczywistości, to część badaczy proponuje zastosować taki model do doboru składu granulometrycznego mieszanki betonowej. W ten sposób krzywa uziarnienia byłaby najbardziej zbliżona do modelu Apollinianu (X. Chateau 2012). Przykład krzywej uziarnienia wg modelu Apollinianu przedstawiono na rysunku 2.8 wg (X. Chateau 2012).



Rys. 2.7. Przykłady upakowania w okręgach Apollonianowych



Rys. 2.8. Krzywa uziarnienia wg modelu Apollinianu

Gęstość upakowania wg Apollonianu dla cząstek $d_{\min} - d_{\max}$ można obliczyć wg (E. Kasner i F. Supnick 1943) ze wzoru:

$$\rho^{app} = 1 \left(\frac{d_{\min}}{d_{\max}} \right)^{d-d_f} \quad (2.15)$$

gdzie: d – wymiar fraktalny; d_f – liczba wymiarów fraktalnych.

Na początku lat 30 XX wieku A. Westman i H. R. Hugill (1931) oraz C. C. Furnas (1931) opracowali modele upakowania mieszanek dwuskładnikowych. Modele obejmowały analizę upakowania drobno i gruboziarnistych cząstek wraz z ustaleniem objętości powstałych pomiędzy nimi pustkami.

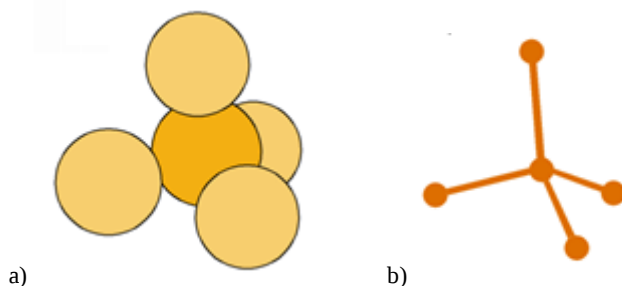
W rozdziale 4 przedstawiono mechanizm kształtowania klastrow w układzie dyspersyjnym suspensji cementowo-wodnej. Z tego powodu warto przytoczyć opis geometrii i ułożenia klastrow w ujęciu teoretycznym przedstawiony w (Z. Stachurski 2015).

Według Z. Stachurskiego (2015), geometria ułożenia klastrow może być opisana za pomocą czterech parametrów, którymi są:

- promień kuli,
- liczba styków k , zwana liczbą koordynacyjną,
- pozycje usytuowania zewnętrznych sfer, definiowane jako punkty styków,
- orientacja klastra w przestrzeni.

Z. Stachurski (2015) wyróżnia klastry regularne i nieregularne. Klastry regularne ułożone są w bryłach o kształtach regularnych. W matematyce, do brył o kształtach regularnych zalicza się: sześciiany, ostrosłupy foremne o podstawie trójkąta równobocznego lub inne bryły, w których krawędzie i kąty są równe.

Na rysunku 2.9 i 2.10 przedstawiono (Z. Stachurski 2015) przykłady klastrow regularnych różniących się liczbą koordynacyjną i kątem między sferami.



Rys. 2.9. Przykład klastra tetragonalnego regularnego kształtu ($k = 4$): a) układ sfer; b) układ osi

Klaster przedstawiony na rysunku 2.9 posiada układ upakowania w kompozycji (1+4) oraz:

- promień sfery równy 1,
- liczbą koordynacyjną $k = 4$,
- kąt pomiędzy sąsiednimi sferami $\varphi = 2 \arcsin \sqrt{\frac{2}{3}} = 109,47^\circ$,
- orientacja klastra może być określona na podstawie układu jego osi.



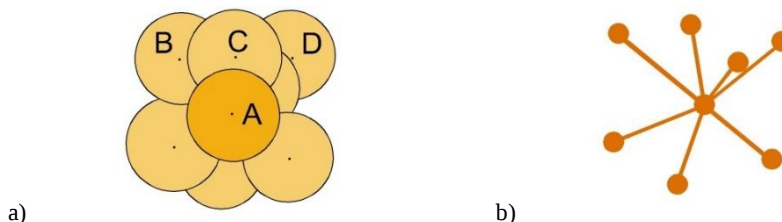
Rys. 2.10. Przykład klastra regularnego w układzie sześciannu ($k = 6$): a) sześcienny układ sfer; b) układ osi

Klaster przedstawiony na rysunku 2.10 posiada układ upakowania w kompozycji (1+6) oraz:

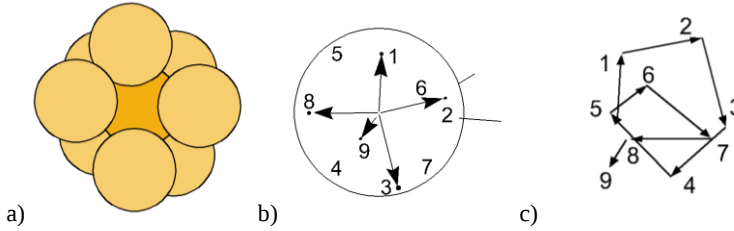
- promień sfery równy 1,
- liczba koordynacyjna $k = 8$,
- kąt pomiędzy sąsiednimi sferami $\varphi = \pi / 2 = 90^\circ$.

Układ sfer kształtuje się względem siebie w procesie krystalizacji i wynika z zasady termodynamiki opisanej przez Gibbsa, jako minimum swobodnej energii. Z pozycji fizyki przemieszczanie kul zależy od sił grawitacji, która odpowiada końcowemu ukształtowaniu klastrów (Z. Stachurski 2001).

W przypadku kiedy zewnętrzne pole sił nie istnieje, kształtowanie klastrów wokół sfery zależy tylko od ich konfiguracji, która może być przypadkowa. W ten sposób kształtują się klastry nieregularne (Z. Stachurski 2001). Na rysunku 2.11 i 2.12 przedstawiono układy klastrów o nieregularnej geometrii (Z. Stachurski 2001).



Rys. 2.11. Klaster o nieregularnej geometrii: a) układ sfer; b) układ osi



Rys. 2.12. Przykład klastra z nieregularną geometrią: a) układ sfer; b) układ osi; c) układ wektorów

Klaster z nieregularną geometrią nie posiada osi symetrii, a kąty pomiędzy zewnętrznymi sferami mogą być różne. Orientacja klastra w przestrzeni może być podana tylko w przypadku, gdy określi się dokładną zewnętrzną pozycję głównej sfery strukturalnej (cząstki strukturotwórczej).

Z. Stachurski w (2015) wyróżnia dwa możliwe sposoby upakowania klastrów:

- sposób ściśle kontrolowany,
- sposób losowy lub częściowo ograniczony warunkami brzegowymi.

Całkowita objętość upakowania zależy zarówno od upakowania wzajemnego sfer jak również od całkowitej objętości. Jeśli liczba upakowanych sfer jest wystarczająco duża, to efekt kształtu może zostać pominięty. Wtedy układ sfer jest jedynym parametrem, który determinuje maksymalną gęstość i objętość upakowania (Z. Stachurski 2001, Ch. Zong 1999).

Całkowita objętość V upakowania może być podzielona na dwie składowe (Z. Stachurski 2001):

- objętość zajmowana przez sfery $V_0 = N \cdot (4/3) \cdot \pi \cdot r^3 < V$,
- objętość pustych przestrzeni $V_k = 1 - V_0$, $\rho = N / V$

gdzie: N – liczba sfer

Przy użyciu opisu matematycznego upakowanie sfer można wyrazić:

$$U = S_a + \Omega \quad (2.16)$$

gdzie: S_a – średnica sfery; Ω – zestaw punktów w kartezjańskim układzie współrzędnych, który określa środki ciężkości sfer.

Ch. Zong (1999) wyróżniają upakowanie uporządkowane i nieuporządkowane. W upakowaniu uporządkowanym określa się punkty środkowe sfer za pomocą wektorów wg wzoru:

$$\vec{r}_s = s(r_0) + u \cdot \vec{a} + v \cdot \vec{b} + w \cdot \vec{c} \quad (2.17)$$

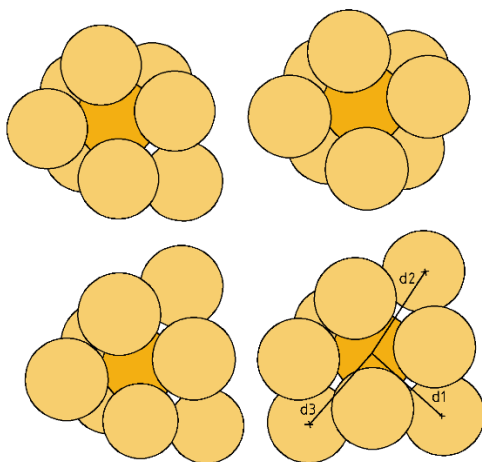
gdzie: u, v, w – sfery; $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ – wektory jednostkowe w układzie kartezjańskim; s – sfera centralna.

Nieuporządkowane upakowanie D definiowane jest za pomocą prawdopodobieństwa p (Ch. Zong 1999).

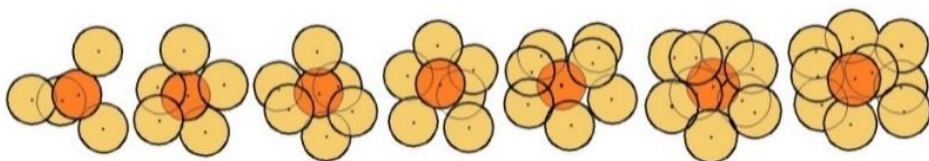
$$D = \frac{\text{rzecz. wart. } p - \text{wart. } p \text{ dla calc. nieuporz.}}{\text{wart. } p \text{ dla calc. nieuporz.} - \text{wart. } p \text{ dla calc. uporz.}} = \frac{p - r}{1 - r} \quad (2.18)$$

Ten rodzaj upakowania wskazuje różnicę odstępstwa stanu uporządkowanego od stanu nieuporządkowanego.

Na rysunku 2.13 i 2.14 przedstawiono stan nieuporządkowany klastrow w trzech układach o różnych wymiarach $d_1 \neq d_2 \neq d_3$, gdzie następuje rozwój klastrow przez ułożenie drugiej warstwy na warstwie pierwszej (Ch. Zong 1999) oraz klastrow o liczbie koordynacji $k=4$ do $k=10$.



Rys. 2.13. Nieregularny układ klastrow. Rozwój klastrow. Na warstwie pierwszej ułożona jest warstwa druga. Układ trzech układów o $d_1 \neq d_2 \neq d_3$, warstwa wyjściowa $k=8$ (k – liczba koordynacyjna)



Rys. 2.14. Przykłady klastrow nieregularnych z liczbą koordynacyjną $k=4$ do $k=10$

F. Stovall i inni (1986) wprowadzili dwa parametry, które powodują zmniejszenie gęstości upakowania cząstek w suchej mieszance, którymi są:

- efekt ściany,
- efekt drobnych cząstek rozluźniających upakowanie.

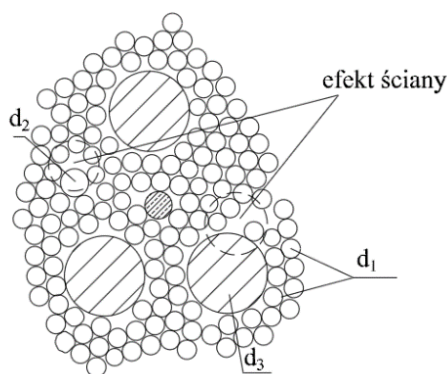
Oba te parametry są wykorzystane do opisu efektów upakowania i oddziaływania pomiędzy składnikami w mieszance betonowej z kruszywem (Z. Jamroży 2015, W. Kurdowski 2010, Ł. Gołek i Ł. Kaszuba 2012, P. Łukowski 2016).

A. K. H. Kwan (2013) wykazał, że oprócz „efektu ściany” i efektu rozluźnienia (ang. *loosening effect*) w mieszance cząstek o różnych wymiarach występuje dodatkowo efekt klinowania (ang. *wedging effect*). A. K. H. Kwan analizując mieszanki proszków o różnym uziarnieniu, uważa, że przyczynami powstania efektu klinowania są:

- jeśli w mieszance dominują w objętości grube cząstki to efekt klinowania występuje gdy, niektóre pojedyncze drobne cząstki są uwięzione w szczelinach pomiędzy grubymi cząstkami,
- jeśli drobne cząstki są dominujące w objętości to efekt klinowania występuje, gdy niektóre szczeliny pomiędzy grubymi cząstkami są zbyt wąskie aby pomieścić dookoła po swoim obwodzie kompletną warstwę składającą się z drobnych cząstek.

Efekt ściany, rozluźnienia i klinowania w mieszankach z uwzględnieniem powyższych trzech parametrów, rozwinęli w swoich badaniach i analizowali V. Wong i A. K. H. Kwan (2014)

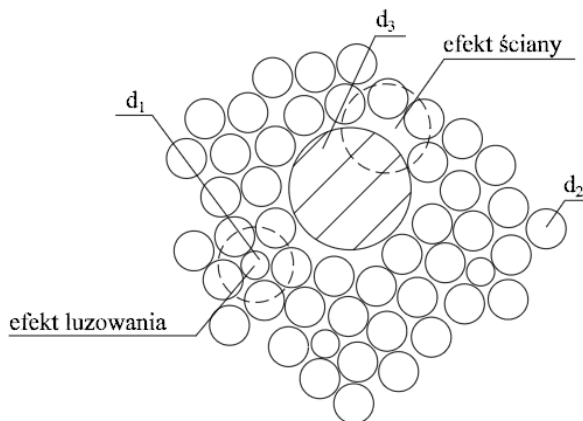
W pracy (V. Wong i A. K. H. Kwan 2014) przedstawiono analizę upakowania modelowych mieszanek składających się z trzech grup ziaren o średnicach $d_1 \leq d_2 \leq d_3$. Zbadano gęstość upakowania przy użyciu kulek szklanych o średnicach 1,43–15,73 mm wg normy British Standard: BS 812 Part. 2. 1995. Na rysunku 2.15 wg (V. Wong i A. K. H. Kwan 2014) przedstawiono efekt ściany, który występuje w mieszance trójskładnikowej z dominującą obecnością ziaren o najmniejszej średnicy d_1 .



Rys. 2.15. Efekt ściany w mieszance z przewagą ziaren o średnicy d_1

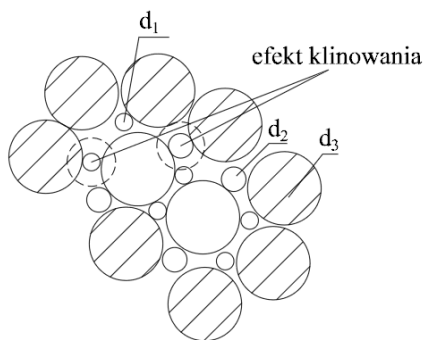
Wykazano, że efekt ściany występuje zarówno pomiędzy ziarnami o średnicach d_1 i d_2 jak również d_1 i d_3 .

Na rysunku 2.16, za V. Wongiem i in. (2014), przedstawiono trójskładnikową mieszankę, w której ziarna o średnicy d_2 są dominującym uziarnieniem w mieszance. Przy takim składzie mieszanki na rysunku pokazano możliwą gęstość upakowania ziaren, gdzie pomiędzy $d_1 \leq d_2$ występuje efekt rozluźnienia a pomiędzy $d_2 \leq d_3$ efekt ściany.



Rys. 2.16. Efekt ściany i efekt rozluźnienia ziaren w mieszance trójskładnikowej z dominacją ziaren o średnicy d_2

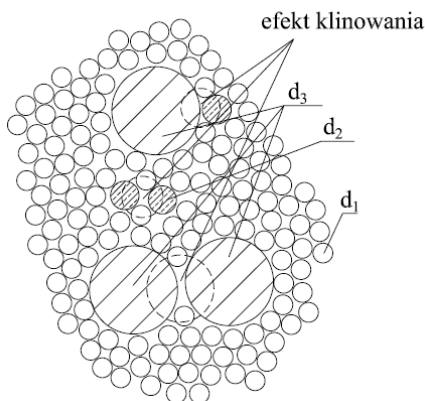
Kolejny możliwy układ gęstości upakowania w trójskładnikowej mieszance z ziarnami $d_1 \leq d_2 \leq d_3$ z dominacją ziaren największych o średnicy d_3 przedstawiono wg (V. Wong i A. K. H. Kwan 2014), (Rys. 2.17).



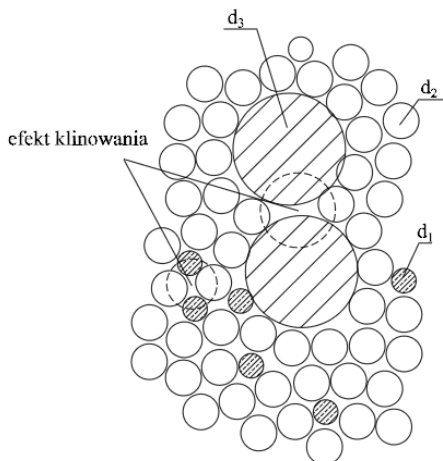
Rys. 2.17. Efekt klinowania pomiędzy ziarnami o średnicy d_2 i d_3 oraz d_1 i d_3 przy dominacji ziaren d_3

Według (V. Wong i A. K. H. Kwan 2014) uziarnienie trójskładnikowej mieszanki z przewagą ziaren o średnicach największych d_3 może spowodować powstanie efektu klinowania pomiędzy ziarnami d_1 i d_3 oraz d_2 i d_3 . Braki w szczelnym upakowaniu są spowodowane obecnością ziaren największych d_3 w mieszance.

W dalszych rozważaniach V. Wong i A. K. H. Kwan (2014) wykazali, że jeśli w mieszance występuje dominacja ziaren o średnicy d_1 (Rys. 2.18) lub d_2 (Rys. 2.19), to możliwy efekt klinowania występuje w otoczeniu ziaren o większych średnicach niezależnie od efektu ściany i efektu rozluźnienia (V. Wong i A. K. H. Kwan 2014).



Rys. 2.18. Efekt klinowania pomiędzy ziarnami d_1 i d_3 oraz d_2 i d_3 w mieszance z dominacją ziaren d_1



Rys. 2.19. Efekt klinowania pomiędzy ziarnami d_1 i d_2 oraz d_2 i d_3 w mieszance z dominacją ziaren d_2

W badaniach proszków i cementu wykonuje się pomiar upakowania ziaren w objętości materiału i oblicza się tzw. współczynnik upakowania. Definiuje się go jako objętościowy udział fazy stałej w ośrodku porowatym (W. Sobieski i in. 2016, X. Chateau 2012):

$$\varepsilon = \lim_{\Delta V \rightarrow V_s} \frac{\Delta V_s}{\Delta V} [m^3 / m^3] \quad (2.19)$$

$$\varepsilon = \lim_{\Delta V \rightarrow V_s} \frac{\Delta V_s}{\Delta V} \quad (2.20)$$

gdzie: V – objętość próbki [m^3],
 V_s – sumaryczna objętość zajmowana przez fazę stałą [m^3].

W zakresie upakowania ziaren proszków można przytoczyć kilka teorii (C. C. Furnas 1931, S. Lin i Z. Ha 2002, Y. Knopp i A. Peled 2016, Y. Guoi in. 2011).

Teoria przedstawiona przez Furnas'a (1931) opiera się na wprowadzeniu do mieszanki ziaren coraz drobniejszych frakcji. Najkorzystniejsze upakowanie jest wtedy, gdy pomiędzy dużymi ziarnami puste przestrzenie zostaną wypełnione przez ziarna drobne. Furnas wskazał na istotny stosunek ziaren grubych do drobnych, który powinien być nieskończenie duży, aby upakowanie było optymalne. Krzywą ziarnową wg Furnas'a opisuje równanie:

$$CPTe = \frac{r^{\log d} - r^{\log D_s}}{r^{\log D_L} - r^{\log D_s}} \cdot 100 [\%] \quad (2.21)$$

gdzie: $r = V_L/V_s$ – jest stosunkiem objętości ziaren na danym sicie (V_L) do objętości na następnym sicie (V_s) o mniejszym wymiarze,
 d – wielkość ziarna,
 D_L – maksymalna wielkość ziarna,
 D_s – minimalna wielkość ziarna.

Według (C. C. Furnas 1931) upakowanie ziaren o różnych wymiarach można obliczyć ze wzoru:

$$CPTe(\%) = \left(\frac{d}{D} \right)^q \cdot 100 \quad (2.22)$$

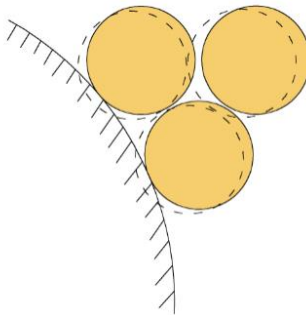
gdzie: $CPTe$ – skumulowana zawartość cząstek poniżej określonego wymiaru,
 d – wielkość ziarna,
 D – maksymalna wielkość ziarna,
 q – współczynnik rozkładu.

Model Dingera-Funka, opiera się na przekształceniu krzywej ziarnowej Andreaseena, który opisuje wzór:

$$CPT E(\%) = \frac{d^q - D_s^q}{D_L^q - D_s^q} \cdot 100 \quad (2.23)$$

2.5. Efekt ściany i rozluźnienia pomiędzy cząstkami cementu

F. de Larrard w (1999) przedstawił model upakowania, który uwzględnia zależność pomiędzy cząstkami o różnych wymiarach. W (F. Larrard 1999) do opracowania modelu gęstości upakowania wzięto pod uwagę: efekt rozluźnienia oraz efekt ściany (ang. *wall effect*), co przedstawiono na rysunkach 2.20 i 2.21.



Rys. 2.20. Efekt ściany wg modelu F. Larrarda

W układach polidispersyjnych mieszanek o różnych wielkościach cząstek biorąc pod uwagę efekt ściany i efekt rozluźniania, czyli oddziaływanie pomiędzy cząstkami, Larrard przedstawił równanie na gęstość upakowania mieszanki (F. Larrard 1999):

$$\rho_i^{mix} = \frac{\rho_i}{1 - \sum_{j=1}^{i-1} \xi_j \left(1 - \rho_i + B_{ij} \left(\rho_i - \frac{\rho_i}{\rho_j} \right) \right) - \sum_{j=i+1}^n \xi_j \left(1 - a_{ij} \cdot \frac{\rho_i}{\rho_j} \right)} \quad (2.24)$$

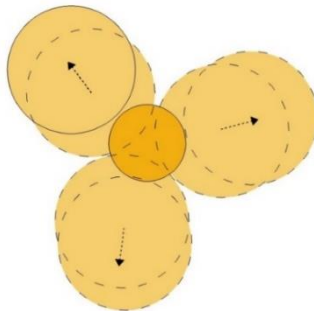
gdzie: ρ_i, ρ_j – gęstość upakowania cząstek o różnych wymiarach,
 ξ – skład mieszanki od 1 do n , n – liczba klas ziaren,
 a_{ij} – współczynnik zależny od rozluźnienia,
 B_{ij} – współczynnik efektu ściany: od 0 do 1.

Przy założeniu, że $d_1 > d_2 > \dots > d_m$, (gdzie d średnica ziaren według (X. Chateau 2012), równanie (2.24) do wyznaczania gęstości upakowania w mieszance, może mieć formę uproszczoną. W uproszczeniu przyjęto, że ρ_i i $\rho_{\max}$ są rzeczywistymi gęstościami upakowania i uzyskano wzory:

$$a_{ij} = \left(1 - \left(1 - \frac{d_j}{d_i} \right)^{1,13} \right)^{0,57} \quad (2.25)$$

$$b_{ij} = \left(1 - \left(1 - \frac{d_k}{d_l} \right)^{1,79} \right)^{0,82} \quad (2.26)$$

Gdzie: $i > j$, ($d_i > d_j$); $k > l$, ($d_k > d_l$); d_i , d_j , d_k , d_l – średnica ziaren;
 a_{ij} – gęstość upakowania uwzględniająca efekt rozluźnienia;
 b_{ij} – gęstość upakowania uwzględniająca efekt ściany.

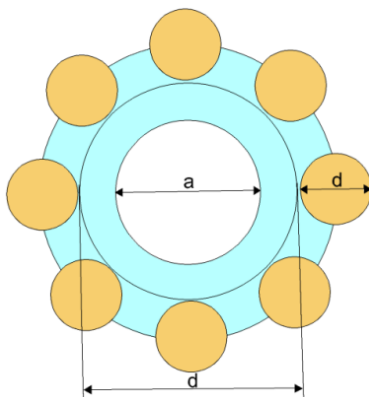


Rys. 2.21. Model F. Larrarda uwzględniający rozluźnienie struktury między cząstkami

Według (X. Chateau 2012) powyższe wzory (2.25, 2.26) potwierdzono dobrą zgodnością mieszanek pomiędzy modelem a wynikami z badań. I. Tanaka i inni (1981, 1986) opracowali tzw. cement sferyczny (SC) różniący się kształtem ziaren od cementu portlandzkiego. Ziarna cementu sferycznego mają kształt zbliżony do kuli, z ograniczoną kanciastością powierzchni. Tanaka i Ouchiyama w (1981, 1986) zaproponowali model (Rys. 2.22), w którym gęstość upakowania określa się za pomocą cząstek sferycznych. Całkowitą objętość cząstek sferycznych V_T upakowanych wg (Ouchiyama i Tanaka 1981, 1986) można obliczyć ze wzoru:

$$V_T = \int_{d_{\min}}^{d_{\max}} V_c(x) N f(x) dx \quad (2.27)$$

gdzie: $d_{\min}$; $d_{\max}$ – jest najmniejszym i największym wymiarem cząstki,
 $V_c(x)$ – objętość zajmowana przez pojedynczą cząstkę, N – sumaryczna liczba cząstek, $f(x)$ – funkcja częstotliwości rozkładu ziarnowego.

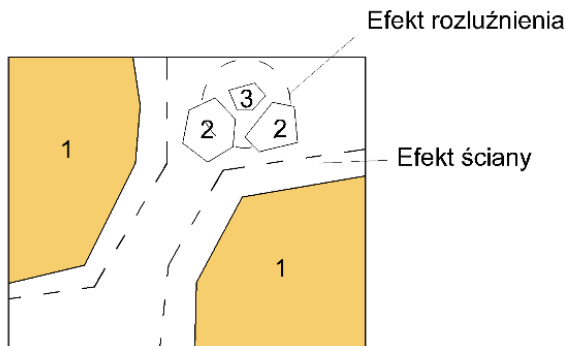


Rys. 2.22. Model upakowania sfer wg Tanaki i Ouchiyamy

W zależności od wielkości cząstek gęstość upakowania układu można za (Tanaka i Ouchiyama 1981) opisać wzorem:

$$\phi^{mix} = \frac{1}{V_T} \cdot \int_{d_{min}}^{d_{max}} N x^3 f(x) dx \quad (2.28)$$

Inne modele są opisane w publikacji (Tanaka i Ouchiyama 1981). Przykładowo Lin i Ha (2002) rozpatrują model Furnasa (1931), który jest zbliżony do modelu rozluźnienia i na tej podstawie ustalili gęstość upakowania cząstek. Modele zaproponowane przez F. Stovalla i F. Lorrarda były wykorzystane do oceny upakowania trójskładnikowej mieszanki z dodatkiem wapna (Y. Knopp i A. Peled 2016, Y. Guo i in. 2011). Y. Knopp i A. Peled (2016) analizowali modele upakowania z podziałem na efekt rozluźnienia i efekt ściany, co przedstawiono na rysunku 2.23.



Rys. 2.23. Redukcja gęstości upakowania przez duże (1) i małe (2, 3) ziarna w trójskładnikowej mieszance

Y. Knopp i A. Peled (2016) przeprowadzili badania cementu z dodatkiem wapna w ilości 5, 20 i 35%. Ustalili oni, że gęstość upakowania sproszkowanego cementu z wapnem oraz zaczynu cementowego z dodatkiem wapna zależy od rozmieszczenia oraz wielkości ziaren obu zmieszanych materiałów. Analiza badań przeprowadzonych przez Autorów w (Y. Knopp i A. Peled 2016) pokazała, że gęstość upakowania cementów zmieszanych z większymi cząstkami wapna była większa niż w przypadku cementu pierwotnego, głównie cementów z dodatkiem 20 i 35% wapna. I odwrotnie, gęstość upakowania cementu z dodatkiem mniejszych cząstek wapna była mniejsza w porównaniu do cementu bez dodatku wapna. Optymalną gęstość upakowania uzyskano za pomocą kombinacji doboru wielkości cząstek cementu i procentowego udziału wapna. Najlepszą gęstość upakowania uzyskano dla cementu z uziarnieniem 3–70 μm i domieszką wapna w ilości 20 i 35%. Przedstawiona przez Y. Kroppla i A. Peleda analiza dotyczyła gęstości upakowania sproszkowanego cementu i wapna. Autorzy zasugerowali, że w przypadku zaczynów cementowo-wapiennych, cząstki drobniejsze będą wymagały większej ilości wody zarobowej do otulenia. Przedstawiona analiza jest słuszna dla proszków, natomiast gęstość upakowania w zaczynach przez obecność wody może okazać się odmienna ze względu na efekt rozluźnienia i efekt ściany.

Prawo upakowania cząstek jest słuszne w warunkach makro, przy masie kul $m_g \gg F_c$ dużo większych od sił międzycząstkowych F_c . Przy $m_g \leq F_c$ prawo upakowania cząstek nie ma zastosowania a wzajemne oddziaływanie realizuje się drogą aktywnych cząstek ich centrami (E. Kasner i F. Supnick 1943, W. G. Suchanow i in. 2016, P. W. Atkins 2011).

Przedstawione modele nawiązują do suspensji cząstek i pokazują różne sposoby upakowania. Modele teoretyczne przedstawione są z pewnym uproszczeniem. Bowiem w układzie polidispersyjnym w obecności cieczy upakowanie ma charakter losowy i jest dość skomplikowane. Można tu wskazać na różny rozmiar cząstek spoiwa cementowego rozłożony w nie-newtonowskiej cieczy. W technologii betonu temat upakowania jest ciągle istotny poczynając od charakterystyki reologicznej mieszanki a kończąc na modyfikacji przez zastosowanie szerokiej gamy różnych rodzajów domieszek i dodatków.

Szczególny wpływ upakowania składników zaczynu cementowego i betonu jest obserwowany przy opisie właściwości reologicznych, powstawaniu rys technologicznych i kształtowaniu struktury na różnych poziomach niejednorodności.

2.6. Podsumowanie rozdziału

Ustalenie charakterystyki upakowania materiałów ziarnistych, jako cząstek stałych, ma istotne znaczenie w technologii i inżynierii materiałowej. Już na początkowym etapie projektowania materiału bierze się pod uwagę optymalny dobór wyjściowy składników, uziarnienia, które będą decydować o ostatecznych cechach gotowego wyrobu lub konstrukcji.

Wypełnienie pustych przestrzeni w uziarnieniu, zarówno kruszywa (Z. Jamróży 2015), jak też spoiwa cementowego odpowiednimi frakcjami poprzez zastosowanie dodatków lub domieszek, będą decydować między innymi o gęstości upakowania (Z. Jamróży 2015, W. Kurdowski 2010, D. Orchard 1979). Tą drogą wpływa się na: porowatość, szczelność, budowę struktury materiału, w konsekwencji na wytrzymałość i trwałość betonu.

Przedstawione w rozdziałach 2.2 i 2.3 sposoby optymalnego doboru składników dotyczą proszków modyfikowanych cząstkami stałymi o odpowiednich frakcjach i uziarnieniu. Dobierając oba wymienione parametry można uzyskać w danych warunkach optymalną gęstość upakowania w objętości materiału.

Jak wykazano w (P. P. Budnikov i A. M. Ginstlint 1981, Z. Stachurski 2015) w upakowaniu ważna jest liczba styków pojedynczych cząstek ułożonych po obwodzie cząstki strukturotwórczej (centralnej) wyrażona liczbą koordynacyjną. Liczba koordynacyjna z cząstką strukturotwórczą wskazuje na możliwość wzajemnych oddziaływań poprzez styki pomiędzy cząstkami i wpływa na charakter powstawania i budowy klastrów i agregatów. W przypadku zastosowania wypełniacza w postaci domieszek lub dodatków do betonu może wystąpić reakcja chemiczna w miejscu styku wypełniacza ze spoiwem cementowym lub z powierzchnią kruszywa np. kruszywa węglanowego.

W rozdziałach 2.2 i 2.3 pokazano na przykładach, że w celu uzyskania optymalnej gęstości upakowania wprowadza się do mieszanki ziarna o różnych średnicach. W przypadku betonu mogą to być bardzo drobne ziarna, mniejsze od ziaren cementu, jako mineralne wypełniacze, np. pyły krzemionkowe.

Wypełniacze wprowadzone do KMB dzielą się na aktywne, uczestniczące w reakcjach chemicznych ze spoiwem albo obojętne (T. Tanaka i N. Ochiyama 1986, S. W. Szczestopierow 1976, A. E. Szczekin 1979, P. Łukowski 2016). Mineralne wypełniacze mogą nie uczestniczyć w reakcjach chemicznych z komponentami cementu przy wytwarzaniu jego hydratów. Do grupy wypełniaczy aktywnych, jako dodatki powszechnie stosowane do betonu można zaliczyć: mikrokrzemionkę, popioły lotne, mielony żużel wielkopiecowy (W. Nocuń-Wielik 2005). Rzadziej do betonu stosuje się: metakaolinit, polimery, naturalne pucolany pochodzenie wulkanicznego, zeolity, popioły ze spalania łusek ryżowych (Z. Jamróży 2015, P. Łukowski 2016, J. Jasiczak i in.2008).

Do betonów wprowadza się wypełniacze, które mają bardzo drobne ziarna, mniejsze od ziaren cementu, z bardzo rozwiniętą powierzchnią i aktywne chemicznie. Przykładowo za optymalny udział zawartości pyłów krzemionkowych w betonie uważa się przedział 5–15% masy spoiwa (Z. Jamroży 2015, P. Łukowski 2016). Funkcję wypełniaczy mineralnych w układzie dyspersyjnym opisano w rozdziale 3.

Więcej informacji o wpływie wypełniaczy jakim są dodatki mineralne można znaleźć w (Z. Jamroży 2015, W. Kurdowski 2010, Ł. Gołek i Ł. Kaszuba 2012, L. Czarnecki i in. 1994, P. Łukowski 2016).

Jak wiadomo w objętości proszków o różnym uziarnieniu, jak też w układach dyspersyjnych cementowo–wodnych występuje efekt ściany i efekt rozluźnienia (por. rozdział 2.2 i 2.3). Efekt ściany powoduje gorsze upakowanie ziaren cementu lub innego proszku przy powierzchni grubych frakcji w betonie na powierzchni kruszywa. W ten sposób ziarna spoiwa lub proszku mają ograniczoną możliwość ścisłego wypełnienia objętości i powstają puste niewypełnione przestrzenie w strukturze materiału (Z. Jamroży 2015, W. Kurdowski 2010, P. Łukowski 2016, V. Wong i A. K. H. Kwan 2014, F. Larrard 1999).

Innym zjawiskiem negatywnie wpływającym na upakowanie i budowę struktury materiału jest efekt rozluźnienia. Według F. Larrarda (1999) efekt rozluźnienia polega na rozpychaniu ziaren o większych wymiarach przez ziarna drobniejsze.

Y. Knopp i A. Peled (2016) wykazali, że efekt rozluźnienia powstaje w objętości w przypadku zastosowania bardzo drobnych ziaren, zmielonego wapna w ilości większej jak 25% w stosunku do masy cementu.

Według (A. K. H. Kwan i in. 2013, 2014) efekt rozluźnienia występuje w trójskładnikowej mieszance cząstek ziarnistych ($d_1 \leq d_2 \leq d_3$), gdy $d_1 \leq d_2$.

Ze względu na zbyt małą liczbę badań opisanych w literaturze trudno jest dokładnie ocenić wpływ efektu rozluźnienia w mieszance ze spoiwem cementowym oraz w układzie dyspersyjnym. Wiadomo, że wprowadzenie do objętości materiałów o bardzo drobnej frakcji np. pylastych może powodować procesy związane z zakłóceniem jednorodności układu. Można wykazać, że jeśli w objętości materiału znajdują się cząstki pylaste, to układ potrzebuje znacznie więcej wody w celu otulenia najdrobniejszych ziaren (Z. Jamroży 2015, W. Kurdowski 2010, P. Łukowski 2016). Jest to spowodowane bardzo dużą powierzchnią właściwą cząstek pylastych, co powoduje wzrost wodożądności (Z. Jamroży 2015, W. Kurdowski 2010).

W. Kurdowski w (2010) i P. Łukowski (2016) wskazali, na przykładzie pyłu krzemionkowego jako modyfikatora betonu, że cząstki tego materiału wprowadzone do objętości mają tendencję do aglomeracji co wpływa na pogorszenie urabialności mieszanek.

Można przypuszczać, że wprowadzenie pyłów krzemionkowych jako modyfikatora, ze względu na swoją dużą aktywność powierzchniową może znacząco niwelować efekt rozluźnienia.

A. K. H. Kwan i inni w (2013, 2014) wprowadzają nowe zjawisko powstałe w mieszance o różnym uziarnieniu i określają je jako efekt klinowania (ang. *wedging effect*) (por. rozdział 2.3). W rozdziale 2.3 wg (A. K. H. Kwan i inni w 2013, 2014) opisano przyczyny powstawania efektu klinowania. A. K. H. Kwan i inni (2013, 2014) badali modele składające się z kulek szklanych o średnicach 1,43–15,75 mm jako różne zestawy mieszanek dwu i trójskładnikowych z ziarnami o średnicach $d_1 \leq d_2 \leq d_3$. Modele pokazujące efekt klinowania przedstawiono na rysunkach 2.18 i 2.19.

Przedstawione w (A. K. H. Kwan i inni w 2013, 2014) badania i analizy można odnieść do uziarnienia kruszywa drobnego (piaski do 2 mm) i grubego w betonie. Do betonu dobiera się mieszanek kruszyw o różnym uziarnieniu aby otrzymać pożądany efekt (A. N. Neville 2000, B. Bukowski 1963). Jest wymagane, aby kruszywo zajmowało tak dużą objętość względną jak tylko to jest możliwe (A. N. Neville 2000).

Wiadomo, że kształt ziaren kruszywa naturalnego może być: nieregularny, owalny, kulisty a kruszyw łamanych: krępy, płaski, kanciasty, wydłużony (A. N. Neville 2000, B. Bukowski 1963, Z. Jamróży 2015). Niewątpliwie sam kształt ziaren i jego wymiary wpływają na gęstość upakowania. W literaturze związanej z technologią betonu nie znaleziono badań opisujących efekt klinowania w zaczynie cementowym i betonie.

Ze względu na obecność wody i superplastyfikatora w mieszance betonowej występuje „smarowanie”, co powoduje zmniejszenie tarcia pomiędzy ziarnami i wpływa na polepszenie upakowania.

Zmniejszanie sił tarcia przez obecność wody i superplastyfikatora w mieszance betonowej może w znacznym stopniu ograniczyć efekt klinowania, szczególnie w przypadku użycia do betonu kruszywa otoczkowego o gładkich powierzchniach. Natomiast efekt klinowania może w większym stopniu wystąpić w betonie pomiędzy ziarnami kruszywa łamanego ze względu na obecność ostrych i chropowatych powierzchni wypełniacza.

3. Aktywacja grubodyspersyjnych, polimineralnych układów

3.1. Mechanoaktywacja polidyspersyjnych i polimineralnych układów

Organizacja struktury twardniejących kompozytów na bazie mineralnych spoiw, jako liofobowych układów w znacznym stopniu kształtuje się poprzez wzajemne oddziaływanie międzycząsteczkowe, kinetykę, wielość reakcji, warunki otoczenia itd. Zarówno warunki oddziaływań międzycząsteczkowych jak też kinetyka heterogenicznych procesów zależy od energetycznego stanu powierzchni cząstek dyfuzyjnej fazy (W. Kurdowski 2010, A. Neville 2012, P. Łukawski 2016, Z. Giergiczny 2013).

Prostymi i efektywnymi sposobami można zmienić energetyczny stan powierzchni cząstek, do których zalicza się spoiwa (W. Kurdowski 2010, V. N. Vyrovoy i in. 2014, N. M. Zajczenko 2009). Do tych znanych sposobów zmiany stanu energetycznego powierzchni cząstek można zaliczyć aktywację powierzchni poprzez obróbkę mechaniczną (R. Pampuch i in. 1992, V. N. Vyrovoy i in. 2014, N. M. Zajczenko 2009).

Najprostszą metodą obróbki spoiw mineralnych jest ich mielenie, czyli dostarczenie do obrabianego materiału energii kinetycznej. Proces mielenia poprzez rozdrobnienie cząstek odbywa się w młynach o różnej konstrukcji i budowie (R. Pampuch i in. 1992, R. Sosiński i in. 2008, G. S. Chodakow 1998, S. I. Fedorkin 1997). Podczas mielenia materiału dostarczana jest energia w postaci uderzeń, która zostaje zaabsorbowana przez spoiwo (proszek) i zamieniona na energię sprężystą. W kolejnym etapie obróbki powstają naprężenia i odkształcenia plastyczne zmieniające strukturę obrabianego materiału (N. M. Zajczenko 2007).

W (P. Bałaż 2008) można znaleźć szczegółowe opisy procesów zachodzących w trakcie obróbki mechanicznej proszków. Za główną przyczynę zwiększania aktywności powierzchniowej rozdrabnianego materiału wskazuje się efekt tarcia i krótkotrwały, bardzo szybki wzrost temperatury ($T > 1000$ K), wg teorii Hot-Spot (W. Kurdowski 2010). Inna teoria Magma-Plasma-Model (P. Bałaż 2008) opisuje zderzenie ciał stałych w otoczeniu punktu styku, gdzie tworzy się stan plazmy z emisją egzoelektronów.

Według (C. Suryanarayana 2004, P. Bałaż 2008) w procesie mechanicznego rozdrobnienia cząstki materiału można wyróżnić następujące etapy:

- akumulację defektów,
- metastabilną polimorficzną fazę,
- amorfizację,
- w zależności od materiału możliwe są reakcje chemiczne.

W pracach (W. A. Woznesenskii 1989, L. G. Szczypinowa 1981, D. I. Szczalnieberg 1984, V. N. Vyrovoy 1983, F. Lea 1971, R. Koch 1995) przedstawiono, że mechanoaktywacja dyspersyjnych materiałów odbywa się w wyniku obróbki cząstek w mechanicznych młynach z udziałem rozbijających kul stalowych lub wibromłynach. W czasie rozdrobnienia część energii zostaje przekazana na powstanie nowych powierzchni cząstek, które ulegają zniszczeniu a część na modyfikację powierzchni bez zniszczenia.

Podczas aktywacji mechanicznej powstają różne procesy związane ze zderzeniem. Terminologię tych procesów, związanych z aktywacją, przyjęto według podziałów i opisów przedstawionych w chemii fizycznej (P. W. Atkins 2001). I tak zderzeniem cząstek nazywamy proces, w którym w momencie początkowym cząstki są swobodne. Przy czym impulsy cząstek są tak zorientowane, że zaczynają na siebie oddziaływać i wyróżnia się:

- zderzenie sprężyste, w wyniku, którego wewnętrzny stan cząstki nie zmienia się,
- zderzenie nie sprężyste, gdy stan wewnętrzny cząstek zmienia się,
- zderzenie łączących się cząstek,
- nie sprężyste zderzenie bez łączenia cząstek.

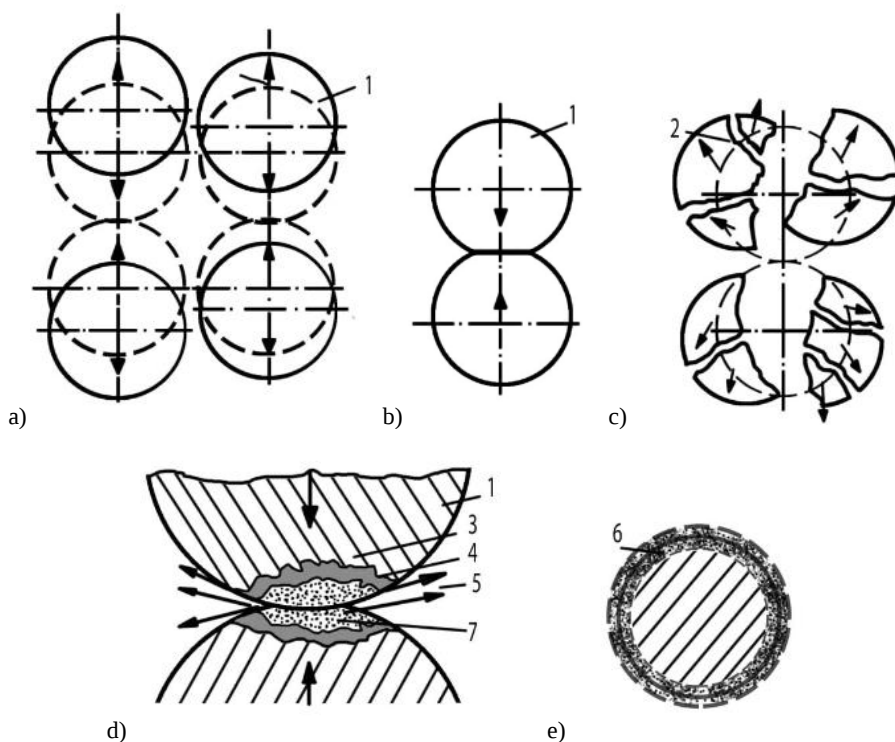
Według (Encyklopedia PWN 2000) definicja aktywacji powierzchniowej to zwiększenie aktywności chemicznej powierzchni, czyli zdolności do reagowania z otaczającym środowiskiem. W (V. N. Vyrovoy 1983) przyjęto definiować aktywację, jako kompleksowe lub wydzielone procesy technologiczne mające na celu zwiększenie aktywności spoiw i wytworzeniem w nich potencjalnie nowych możliwości. Proces aktywacji ma na celu otrzymanie dużej powierzchni właściwej proszków, zmniejszenie defektów krystalicznych i poprawę struktury materiału (W. Rutkowski 1977, A. Bukat i W. Rutkowski 1974). Według (A. Bukat i W. Rutkowski 1974, J. Gołaszewski i N. N. Kruglicki 1977) aktywacji proszków towarzyszy efekt zwiększenia współczynnika dyfuzji. Duża wartość efektywnego współczynnika dyfuzji powoduje naruszenie budowy elektronowej atomów wchodzących w skład cząstek i wytworzenia w tym procesie nadmiaru energii swobodnej (A. Bukat i W. Rutkowski 1974).

Analizując procesy mechanoaktywacji polimeralnych i polidyspersyjnych układów w (V. N. Vyrovoy 2014) założono, że:

- mechaniczna aktywacja cząstek fazy dyspersyjnej odbywa się poprzez zderzenie,
- aktywacja cząstek fazy dyspersyjnej odbywa się w środowisku, z którym cząstki powinny wzajemnie oddziaływać,
- efektywność mechanoaktywacji jest proporcjonalna do pola powierzchni mechanicznie obrabianej cząstki.

Na rysunku 3.1 (V. N. Vyrovoy 2014) przedstawiono model wzajemnego oddziaływania dwóch cząstek przy sprężystym i niesprężystym zderzeniu bez połączenia.

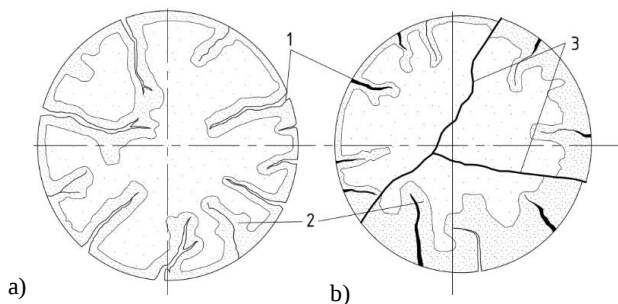
Przedstawiony model opisuje zderzenie dwóch cząstek o masie m_1 i m_2 z prędkością v w wyniku zderzenia może nastąpić ich sprężyste lub niesprężyste odbicie (Rys. 3.1.a). W kolejnym etapie podstawowe cząstki pod wpływem uderzenia ulegają rozkruszeniu na mniejsze elementy (Rys. 3.1.c). W ten sposób po rozkruszeniu wyjściowych cząstek utworzona została nowa powierzchnia na odrębnych cząstkach. Wpływ siły P prowadzi do wzrostu naprężeń σ i wywołania odkształceń plastycznych w strefie kontaktu.



Rys. 3.1. Model wzajemnego oddziaływania dwóch cząstek (V. N. Vyrovoy 2014);
a) przy sprężystym i niesprężystym zderzeniu bez połączenia,
b) z pośrednim połączeniem, c) zderzenie z powstaniem nowych powierzchni,
d) idealne oddziaływanie cząstek, e) cząstka ze zmodyfikowaną powierzchnią,
1 – cząstka fazy dyspersyjnej, 2 – nowa powierzchnia rozdziału,
3 – nienaruszona struktura, 4 – naruszona struktura, 5 – egzoemisja elektronów,
6 – strefa zmodyfikowana, 7 – plazma

Zgodnie z teorią Magma–Plazma–Model (P. Bałaż 2008) w strefie kontaktu powstaje stan plazmy, efekt egzoelektronów, naruszenie sieci krystalicznej i powstanie mikrorys. Taki proces prowadzi do amorfizacji powierzchni i zwiększenia roli reakcji cząstki z otoczeniem (Rys. 3.1.e).

W (V. N. Vyrovoy 2014) przyjęto założenie, że mikrodefekty istniejące na powierzchni spoiwa cementowego są nierównomiernie rozłożone. W procesie mechanoaktywacji cząstek cementu zyskują one na swojej powierzchni różniący się ilościowo skład mineralny, dzięki temu czoło dyfuzji będzie wnikać w cząstkę nierównomiernie. Różnica nierównomiernego procesu dyfuzji dotyczy także monomineralnych cząstek, ze względu na obecność mikrodefektów (Rys. 3.2.a).



Rys. 3.2. Schemat procesu dyfuzji w cząstce; a) monomineralnej, b) polimineralnej.
1 – mikrorysy, 2 – czoło dyfuzji, 3 – granica rozdziału pomiędzy minerałami klinkieru

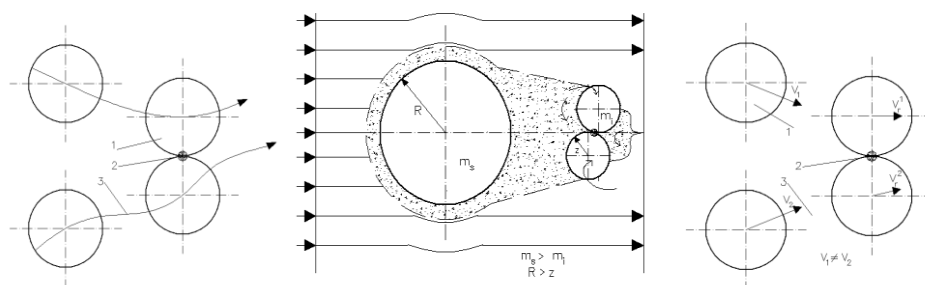
Jeśli zderzenie cząstek spoiwa zachodzi w otoczeniu zamkniętej wody, to następuje przyspieszenie procesu rozpuszczenia i hydratacji (W. Kurdowski 2010, V. N. Vyrovoy 2014). Obecność mikrodefektów w cząstce umożliwia koncentrację produktów nowej fazy w ich objętościach i zwiększenie stopnia hydratacji ziaren spoiwa (Rys. 3.2. a, b). Warto wspomnieć o aktywacji mechanicznej dodatków do betonu, do których zalicza się np. popioły lotne (J. Konkół i G. Prokopski 2010). Aktywowany popiół lotny występuje pod handlową nazwą Flubet. Jest to aktywowany mechanicznie popiół lotny otrzymywany ze spalania węgla w kotłach fluidalnych. Aktywacja popiołu polega na jego mechanicznym rozdrobnieniu oraz wywołaniu defektów powierzchniowych (J. Konkół i G. Prokopski 2010, M. Gawlicki i W. Roszczyniański 2003, M. Glinicki i M. Zieliński 2007). Przeprowadzone badania, przedstawione w (J. Konkół i G. Prokopski 2010) pokazały, że stosując popiół fluidalny w ilości 1,14–14,86% w stosunku do masy cementu wpływa korzystnie na wielkość współczynnika intensywności naprężeń. Zwiększony udział Flubetu wpływa na poprawę struktury betonów, na skutek uszczelnienia i minimalizacji defektów strukturalnych.

Poprawę w budowie struktury oraz wzrost wytrzymałości na ściskanie popiołów fluidalnych aktywowanych mechanicznie przedstawiono również w (M. Gawlicki i W. Roszczyniański 2003, M. Glinicki i M. Zieliński 2007).

W (M. Lemanowicz 2010) analizowano wytrzymałość połączeń modelowych agregatów i modele rozpadu pod wpływem aktywacji. A. T. Gierczycki (2014) wskazał, że agregaty w zawiesinie osiągają wielkość zależną od szybkości sił ścinających oraz wytrzymałości mechanicznej.

Wytrzymałość mechaniczna agregatów składających się z cząstek spoiwa jest zależna od sił wiązania międzycząsteczkowego, porowatości i rozmiarów agregatu (A. A. Gwozdziw 1966). Gierczycki (2014) wyróżnia dwa podstawowe mechanizmy pękania agregatów. Pierwszy dotyczy podziału agregatu na dwie lub więcej części o porównywalnej wielkości, w drugim zaś powstaje duża liczba małych cząstek w porównaniu do agregatu początkowego. Mechanizm podziału na dużą liczbę małych cząstek dotyczy agregatów silnie związanych, głównie o budowie krystalicznej. Pierwszy mechanizm obejmuje agregaty słabsze o mniejszej wytrzymałości.

Aktywacja powierzchniowa cząstek zachodzi również przy turbulentnym przepływie przy oddziaływaniu: cząstka ciała stałego-wiry. Energia kinetyczna oddziałującą na układ cząstka-ciecz może powstawać w mieszalniku mechanicznym, turbo aktywatorze lub przepływie turbulentnym w rurze (K. Pigoń i Z. Ruziewicz 2005) (Rys. 3.3).



Rys. 3.3. Schemat możliwych zderzeń cząstek w turbulentnym potoku; 1 – cząstka fazy dyspersyjnej, 2 – strefa zderzenia cząstek, 3 – turbulentny potok, 4 – strefa zawirowań

Do celów i analiz aktywacji powierzchniowej różnych cząstek przy ich turbulentnym przepływie, wykorzystuje się wzory Kołmogorowa i/lub Reynoldsa np. $Re = \rho v l / \eta = r / \nu$, gdzie: r – prędkość, l – długość, $\rho \eta \nu$ – gęstość, dynamiczna i kinetyczna lepkość cieczy (P. W. Atkins 2001, M. Lemanowicz 2010). W zależności od urządzenia wywołującego turbulentny przepływ możliwe jest zderzenia cząstek spoiwa bez ich zniszczenia. Pomimo braku zniszczenia cząstek, następuje na ich powierzchni zwiększenie aktywności chemicznej (V. N. Vyrovoy i in. 2014, D. I. Szczalnieberg 1984, R. Pohorecki i S. Wroński 1975, M. M. Siczew 1992).

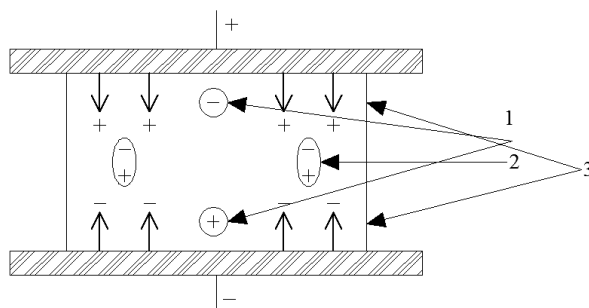
Jak wykazano w (V. N. Vyrovoy i in. 2014) w wyniku turbulentnego przepływu cieczy z cząstkami spoiwa następuje wzrost temperatury układu.

Główną przyczyną wzrostu temperatury układu jest rodzaj budowy urządzenia, zastosowany mechanizm napędowy, zmienna średnicy przepływowej rury, prędkości i czasu obróbki. Pod wpływem obróbki przy przepływie turbulentnym zmienia się także pH w zależności od przygotowania suspensji cementowo-wodnej.

Według (V. N. Vyrovoy i in. 2014), w przypadku tradycyjnego przygotowania suspensji cementowo-wodnej bez mechano-aktywacji pH po 15 minutach wynosi 12,4, po mechanoaktywacji pH obniża się do poziomu 11,5–11,8. Mechanoaktywacja przyspiesza wiązanie $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i wpływa na polepszenie jakości struktury stwardniałego kompozytu (V. N. Vyrovoy i in. 2014, N. M. Zajczenko 2009, D. I. Szczalnieberg 1984).

Więcej opisów i praktycznych zastosowań różnych urządzeń do mechano-aktywacji suspensji cementowo-wodnej i wykorzystywania równań Kołmogorowa i Reynoldsa można znaleźć w (R. Pohorecki i S. Wroński 1975, I. M. Razumow 1975, F. Strąg 1988, W. Scheibe i G. Drescher 1975, J. Zawada 1998), które w tym rozdziale nie będą dalej analizowane.

Innym procesem umożliwiającym zwiększenie aktywności suspensji cementowej lub betonu może być oddziaływanie pola elektrycznego o różnym natężeniu (M. Lemanowicz 2010, J. F. Deinega 2001, N. Zajczenko 2007, W. A. Matwiejenko 1998, M. M. Siczew 1992, T. L. Czelidze 1997, N. F. Olofinskij 1977). Ten sposób aktywacji odnosi się do dielektryka i jego wewnętrznej, elektrycznej polaryzacji z ukształtowanym zewnętrznym polem elektrycznym i trwa przez pewien okres czasu po jego aktywacji (N. M. Zajczenko 2009). Ogólnie czas trwania stanu elektrycznego jest ograniczony i może zmieniać się w szerokich przedziałach. Po pewnym okresie czasu dielektryk depolaryzuje się i stan elektryczny naładowania zanika. Powierzchniowa gęstość ładunków, pod wpływem pola elektrycznego wzrasta, ze wzrostem dyspersyjności materiału i silnie wpływa na aglomerację, właściwości materiału, adhezję itd. (N. M. Zajczenko 2009, J. F. Deinega 2001, N. Zajczenko 2007). Schemat działania ładunków w dielektryku, pod wpływem pola elektrycznego pokazano na rysunku 3.4 (N. M. Zajczenko 2009).



Rys. 3.4. Schemat działania ładunków w dielektryku pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego; 1 – ładunki jonów, 2 – polaryzacja i ruch dipoli, 3 – przejście ładunków w elektrody na powierzchniowy słój dielektryka

Środowisko oddziaływania różnych sił jonowych i elektrostatycznych w twardniejącym zaczynie cementowym, pod wpływem działania pola elektrycznego odgrywa znaczącą rolę w procesie kształtowania struktury, nie tylko we wczesnym etapie hydratacji, ale również wpływa pozytywnie na inne właściwości tego materiału (N. M. Zajczenko 2009, M. M. Siczew 1992).

Oddziaływanie jonów o różnych znakach zwiększa homogenizację dyspersji cementowej poprzez lepsze połączenie składników, powoduje polepszenie właściwości reologicznych mieszanki i zwiększa wytrzymałość stwardniałego zaczynu (J. F. Deinega 2001, N. Zaiczenko 2007, M. M. Siczew 1992).

Według (N. M. Zajczenko 2009, 2007, M. M. Siczew 1992) znaczące efekty we wzroście aktywności cementu portlandzkiego ukazuje się poprzez oddziaływanie elektrycznym polem o dużym natężeniu. W ten sposób można zwiększyć wytrzymałość zaczynu cementowego o 30–40% i betonu ciężkiego do 28% (N. M. Zajczenko 2007, N. F. Olofinskij 1977).

Zastosowanie mineralnych kruszyw do betonu w procesie oddziaływania pola elektrycznego rozpatrywano jako aktywny podkład, na którym kształtowane jest połączenie fazowe z zaczynem cementowym, ze szczególnym uwzględnieniem adhezji (N. M. Zajczenko 2009, M. M. Siczew 1992). Według (M. M. Siczew 1992) aktywizacja poprzez pole elektryczne daje maksymalne efekty, jeśli oddziałuje zarówno na spoiwo, jak też na powierzchnię wypełniacza, którym jest kruszywo. W ten sposób zwiększa się adhezję zaczyn-kruszywo w strefie połączenia (M. M. Siczew 1992). M. M. Siczew (1992) w sposób dość ogólny odniósł się do samej aktywacji naturalnego kruszywa, nie przedstawiając wyczerpująco istoty oddziaływania pola elektrycznego na aktywację ziaren kruszywa. Podobnie ważną rolę w przewodnictwie elektrycznym odgrywa obecność wody (wilgoci).

Zapewne dodatkowego wyjaśnienia wymaga ocena wpływu obecności wody, jej ładunku, temperatury, procesów dyfuzyjnych na przebieg procesów powstałych w polu elektrycznym. Oddziaływanie pola elektrycznego na cząsteczki wody obecne w układzie dyspersyjnym z cementem zwiększa zwilżalność powierzchni spoiwa przyczyniając się do zwiększenia stopnia hydratacji we wczesnym okresie twardnienia i tym samym poprawy struktury zaczynu (N. Zaiczenko 2007, W. A. Matwiejenko 1998). Innym, korzystnym czynnikiem powstałym przy działaniu pola elektrycznego jest amorfizacja ziaren spoiwa i zwiększenie aktywności spoiwa w wyniku zmiany znaków ładunków na powierzchni ziaren cementu (N. M. Zajczenko 2009, M. M. Siczew 1992).

Zastosowanie pola elektrycznego przy aktywacji zaczynu cementowego i betonu wymaga poniesienia kosztów związanych z użyciem energii elektrycznej. Na podstawie dostępnej literatury trudno jest ocenić o ile wzrastają koszty energii na wykonanie 1m³ betonu aktywowanego poprzez pole elektryczne, w porównaniu do betonu bez aktywacji.

3.2. Procesy wpływające na zwiększenie właściwości fizycznych cementu

Jak wiadomo w wyniku przemiału ziaren klinkieru otrzymuje się cement o różnym stopniu zmielenia. Istotną cechą klinkieru jest jego znaczna twardość, zatem podczas mielenia wymaga zużycia znacznej energii potrzebnej do rozdrobnienia. Dlatego też, w procesie mielenia klinkieru stosuje się różnego rodzaju dodatki zmniejszające jego twardość (W. Kurdowski 2010).

Według W. Kurdowskiego (2010) ilość dodatków stosowanych przy przemiale klinkieru wynosi 0,01–0,1%. W. Kurdowski (2010) grupuje dodatki ułatwiające proces mielenia w trzy grupy:

- dodatki klasyczne, ułatwiające proces mielenia,
- dodatki wpływające na proces mielenia i równocześnie zwiększające wytrzymałość cementu po 28 dniach,
- dodatki przeznaczone do cementów, jako dodatki mineralne, do których zalicza się kamień wapienny lub popioły. Dodatki te zwiększają wytrzymałość cementu.

W literaturze, poświęconej procesowi mielenia ziaren klinkieru, brak jest dostatecznego wyjaśnienia, jaki wpływ mają dodatki ułatwiające ten złożony proces. W. Kurdowski (2010) uważa, że decydujące znaczenie w działaniu ułatwiającym mielenie jest zapobieganie aglomeracji, w wyniku oddziaływania sił van der Waalsa.

Proces mielenia jest dość złożony i skomplikowany. Ostateczne rozdrobnienie materiału przechodzi kolejne etapy, któremu towarzyszą następujące zjawiska (Z. Jamróży 2015):

- odkształcenia sprężyste,
- odkształcenia trwałe (plastyczne),
- rozpad i tworzenie się nowych powierzchni poszczególnych ziaren.

Opis właściwości fizyko-chemicznych spoiwa cementowego szeroko przedstawiono w literaturze krajowej i zagranicznej (W. Kurdowski 2010, L. Czarnecki 1995, A. Neville 2012, P. Łukawski 2016, J. M. Bażenow 1981, D. F. Orchard 1979). Natomiast mało jest badań związanych z wpływem kształtu, aktywnością powierzchni na adhezję i inne właściwości mieszanek zaczynów i zapraw spoiwa cementowego zaczynów z mieszanek spoiw na bazie cementu oraz ich rolę w kształtowaniu ostatecznej struktury tych materiałów kompozytowych. I. Tanaka i inni w (1998, 1991, 1999) przeprowadzili badania kształtu ziaren cementu i ich wpływu na różne właściwości zaczynów i zapraw z mieszankami spoiw. W specjalnie skonstruowanym młynku poddali obróbce mechanicznej ziarna klinkieru zwykłego cementu portlandzkiego z dodatkiem gipsu. W wyniku obróbki część ziaren cementu przyjęła kształt zbliżony do kuli.

Natomiast pozostałości, jako drobniejsze cząstki obrobionych ziaren klinkieru i gips, poprzez adhezję, przyległy do powierzchni kulistej ziaren o większych średnicach. Schemat obróbki cementu portlandzkiego przedstawiono na rysunku 3.5 (I. Tanaka i M. Koiski 1999, H. A. M. Ahmed i in. 2007).

W wyniku adhezji drobnych cząstek do większych ziaren cementu na końcowym etapie obróbki, ostatecznie zmniejszyła się powierzchnia właściwa nowo utworzonego cementu sferycznego (SC) w porównaniu do zwykłego cementu portlandzkiego (NPC).

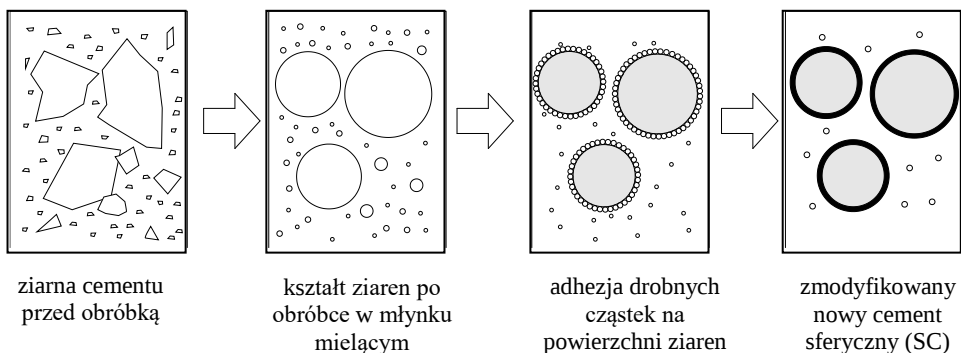
W tabeli 3.1 przedstawiono charakterystyki badanych cementów (I. Tanaka i M. Koiski 1999, H. A. M. Ahmed i in. 2007). Rysunek 3.5 przedstawia proces obróbki cementu, a na rysunku 3.6 przedstawiono strukturę jego ziarna.

Z przedstawionych w tablicach danych (I. Tanaka i M. Koiski 1999, H. A. M. Ahmed i in. 2007) i z badań jednoznacznie wynika, że obróbka i modyfikacja zwykłego cementu portlandzkiego (NPC) w znaczący sposób poprawiła cechy i właściwości cementu. Ziarna zbliżone swoim kształtem do kuli o większym współczynniku sferyczności Ψ dają możliwość bardziej zwartego upakowania w objętości materiału w porównaniu z ziarnami wydłużonymi, kanciastymi, których jest ilościowo więcej w cemencie (NPC). Współczynnik sferyczności przy luźnym upakowaniu był o około 21% większy dla przypadku cementu (SC) w porównaniu z (NPC). Podobnie bardziej zwarte upakowanie posiadał (SC) po wykonaniu zagęszczenia we wstrząsarce.

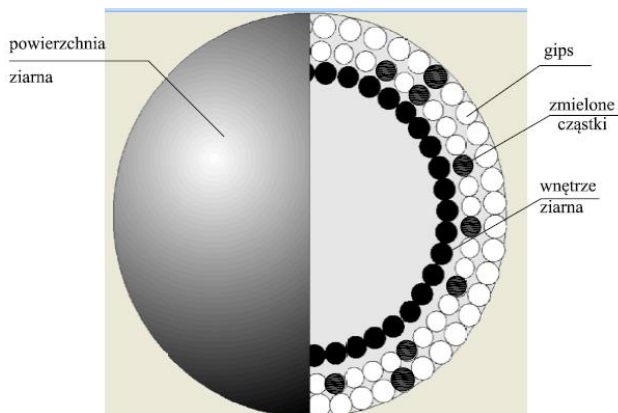
Tabela 3.1. Wyniki z badań cementu (SC) i (NPC) wg (I. Tanaka i in. 1999)

Cechy i właściwości		Rodzaj cementu	
		SC	NPC
Stopień sferyczności (kulistość)	Ψ	0,85	0,67
Zawartość ziaren poniżej $3\mu m$	[%]	9,00	14,20
Mediana	[μm]	11,34	13,46
Wartość rozkładu N wg Rosin-Rammler		1,18	0,97
Powierzchnia właściwa Blaine BET	[cm^2/g]	2480 5026	3270 9694
Gęstość upakowania luźne upakowanie upakowanie po zagęszczeniu we wstrząsarce	[g/cm^3]	1,14 1,91	0,94 1,86

Cząstki drobno zmielonego cementu otaczające ziarna grubsze posiadały ładunek elektryczny dodatni (+), gips zaś ładunek ujemny (-), co przedstawiono schematycznie na rysunku 3.6 (I. Tanaka i M. Koiski 1999, H. A. M. Ahmed i in. 2007). Według (I. Tanaka i M. Koiski 1999, H. A. M. Ahmed i in. 2007) utworzone połączenie poobwodowe wynikało z różnic ładunków elektrycznych, adsorpcji cząstek gipsu na powierzchni ziaren rozdrobnionego klinkieru oraz sił van der Waalsa.



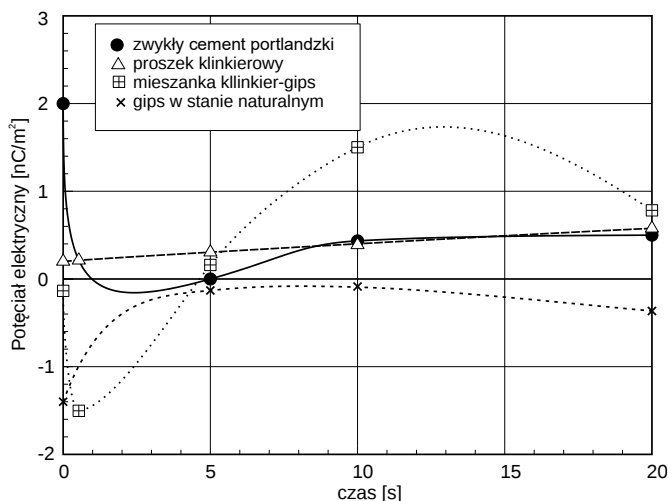
Rys. 3.5. Proces obróbki ziaren cementu i otrzymany końcowy produkt cement sferyczny (SC)



Rys. 3.6. Ziarno cementu (SC) z ładunkami elektrycznymi

Cement sferyczny (SC) posiadał korzystniejsze wartości potencjału elektrycznego w porównaniu do zwykłego cementu portlandzkiego (NPC). Różnice potencjału obu cementów mogą wskazywać na poprawę jakości połączeń międzyziarnowych, aglomerację ziaren w układzie dyspersyjnym oraz wpływać korzystnie na kształtowanie struktury kompozytów.

Potencjał elektryczny tzw. powierzchnia Sterna, na wewnętrznej granicy warstwy dyfuzyjnej wpływał na wzajemne oddziaływanie pomiędzy cząstkami, cechy reologiczne i inne parametry, co opisano w (I. Tanaka i M. Koiski 1999, H. A. M. Ahmed i in. 2007). Zmiany potencjału elektrycznego w czasie badanych materiałów przedstawiono na rysunku 3.7.



Rys. 3.7. Zmiany potencjału elektrycznego różnych materiałów w czasie

3.3. Wpływ kształtu ziaren cementu na zwilżalność

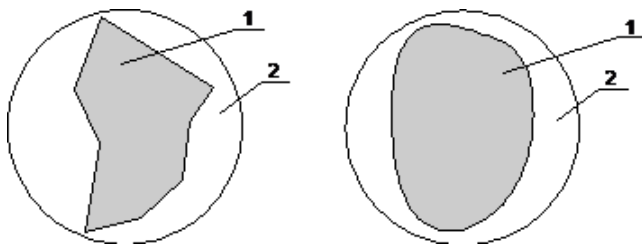
Zmieszanie cementu z wodą powoduje powstanie i rozwój procesów fizycznych i chemicznych w zaczynie. W czasie mieszania składników woda spełnia funkcję „smaru”, wpływa procesy fizyczne związane są z rozpulchnieniem ziaren, oddziaływaniem pomiędzy cząstkami w układzie dyspersyjnym, sedimentacją itd. Procesy chemiczne obejmują reakcje pomiędzy składnikami i powstawanie nowych związków chemicznych. Aby zaszły procesy fizyczne i chemiczne wcześniej w zaczynie, zachodzi zjawisko zwilżania powierzchni ziaren cementu przez otaczającą ziarna wodę.

W wyniku kontaktu cementu z wodą, na powierzchni ziaren tworzy się ciągła warstewka z wody zwana także błonką. Zjawisko to polega na silnym przyciąganiu wody przez powierzchnię ziaren (W. Kurdowski 2010, Z. Jamroży 2015). Z. Jamroży i W. Kurdowski podają wzór na obliczenie wody wypełniającej objętość między ziarnami:

$$d = 2 \cdot 10^{\frac{\frac{w}{c} - 0,12}{3 \frac{c}{S}}} \quad (3.1)$$

gdzie: d – oznacza odległość między ziarnami, (czyli grubość warstewki w μm),
 w/c – stosunek wodno-cementowy,
 S – powierzchnia właściwa cementu (m^2/kg),
 $0,12$ – jest parametrem określającym przepuszczalność ilości wody w wolnych objętościach, która nie należy do warstewki otaczającej ziarna cementu.

I. Tanaka i inni (1998, 1991) badali zależności kształtów ziaren cementu i ilość wody błonkowej potrzebnej do obrotu ziaren w mieszance podczas rozplwy. Na rysunku 3.8 przedstawiono kształty ziaren cementu sferycznego (SN) z możliwą ilością wody błonkowej przylegającej do powierzchni wg (I. Tanaka 1998).



Rys. 3.8. Schemat przedstawiający różne kształty ziaren cementu z otaczającą wodą błonkową,
 1 – ziarno cementu, 2 – woda błonkowa

Ilość wody błonkowej potrzebnej do obrotu ziarna obliczono wg (I. Tanaka i inni 1991) ze wzorów:

$$S_{NPC} = (S - S_1) S_1 \quad (3.2)$$

$$S_{SC} = (S - S_2) S_2 \quad (3.3)$$

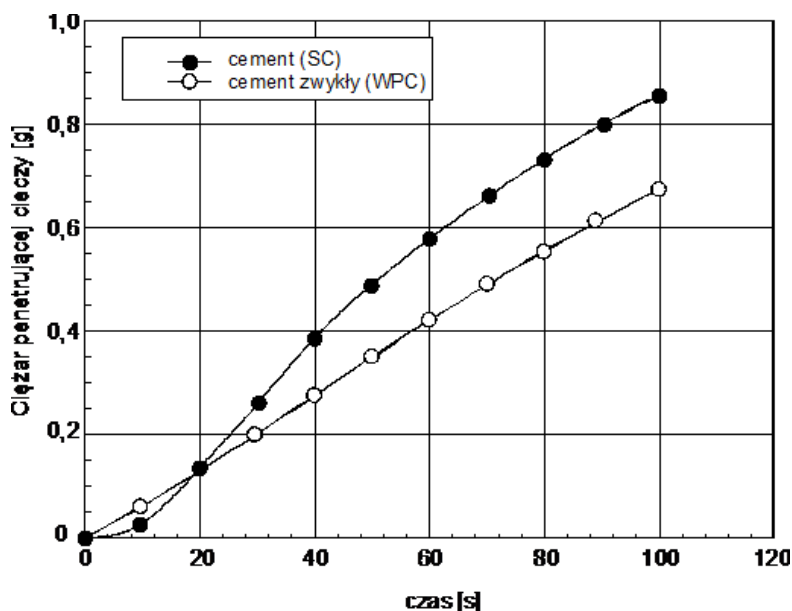
gdzie: S_{NPC} – pole powierzchni wody potrzebnej do obrotu ziarna cementu (NPC),
 S_{SC} – pole powierzchni wody potrzebnej do obrotu ziarna cementu (SC),
 S – powierzchnia okręgu,
 S_1, S_2 – powierzchnia przekroju ziarna (NPC) i ziarna (SC)

W kolejnych badaniach opisanych w I. Tanaka i inni (1998, 1991) przeprowadzono pomiary zwilżalności i penetracji wody w strukturę stosu cementów (SC) i (NPC). Do badań użyto szklanej rurki o średnicy $d=11,4$ mm, wysokości $h=5$ cm a od spodu zabezpieczonej bardzo drobną siatką nylonową. W rurce umieszczono znaną ilość cementu a spód rurki stykał się bezpośrednio z powierzchnią wody lub z wodą z dodatkiem dwóch różnych superplastyfikatorów (naftalen i polikarboksylan). Stopień penetracji μ cieczy w cement obliczono z równania:

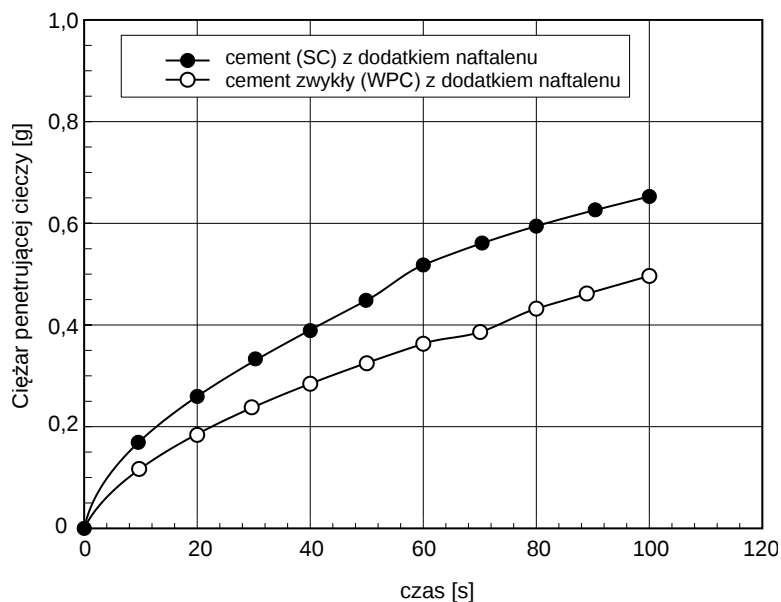
$$\mu = (r^2 / 8\eta)(P - P_t)h_t \quad (3.4)$$

gdzie: r – średnica rurki, P – ciśnienie kapilarne,
 P_t – ciśnienie hydrauliczne w czasie t i wysokości h_t
 (gdzie: h_t – wysokość podciągania cieczy w czasie t),
 η – lepkość cieczy

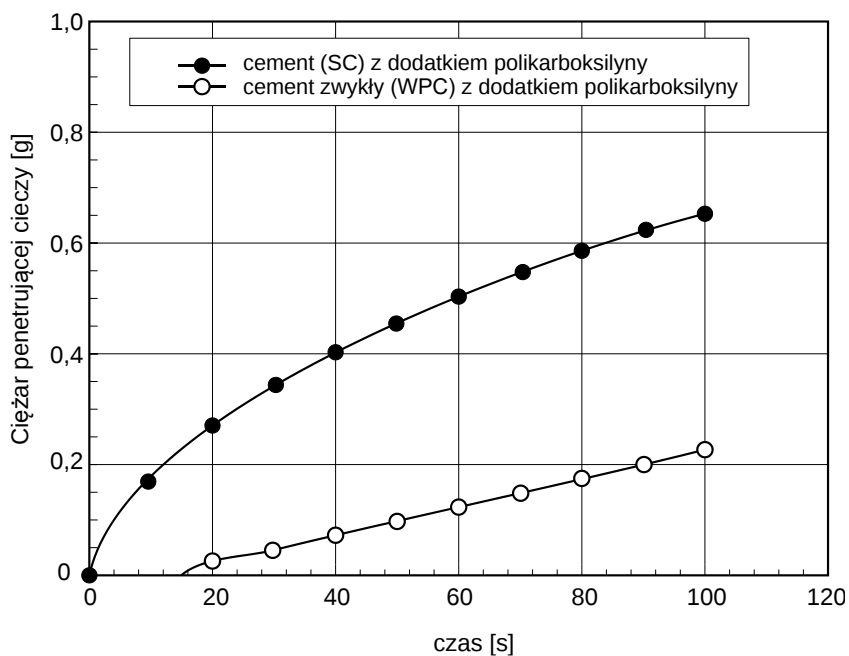
Wagowe zmiany ciężarów spowodowane penetracją wody i cieczy z superplastyfikatorami przedstawiono na rysunkach 3.9, 3.10, 3.11, a różnice w wielkości sił adhezyjnych cieczy do cementu w tabeli 3.2 (I. Tanaka i inni 1998, 1991).



Rys. 3.9. Zmiana masy wody penetrującej w stosie cementów w czasie



Rys. 3.10. Zmiana ciężaru cieczi penetrującej w stosie cementów z dodatkiem superplastyfikatora – naftalenu



Rys. 3.11. Zmiana ciężaru cieczi penetrującej w stosie cementów z dodatkiem polikarboksyliny

Tabela 3.2. Różnice sił adhezji cieczy do cementów (I. Tanaka i inni 1998, 1991)

	Rodzaj cieczy penetrującej		
	woda	naftalen	polikarboksylina
$\gamma \cos \theta$ – siła adhezji cieczy do cementu (NPC)	0,21	0,32	0,01
$\gamma \cos \theta$ – siła adhezji cieczy do cementu (SC)	0,50	0,59	0,64
$\gamma \cos \theta_{(SC)} / \gamma \cos \theta_{(NPC)}$	2,37	1,85	52,40

Przeprowadzone badania (I. Tanaka i in. 1998, 1991) pokazały istotny wpływ kształtu ziaren na zwilżalność powierzchniową cementu. Wskaźnik w/c cementu (SC) został obniżony o 6÷8% a zawartość wody o 14÷30% w porównaniu do cementu zwykłego (NPC) przy tej samej konsystencji i urabialności. Świeża mieszanka zaczynu lub zaprawy z (SC) była bardziej płynna w porównaniu do mieszanki z (NPC) przy tym samym wskaźniku woda/spoiwo. Mieszanka z (SC) miała większą efektywność reologiczną poprzez wzrost parametrów rozprywu w porównaniu do (NPC). Ziarna cementu (SC) potrzebowały tylko połowę ilości wody błonkowej do obrotu, w porównaniu do (NPC).

Następnie wykazano, że ilość superplastyfikatora, jaką należy dodać do zaprawy z (SC) może zostać zredukowana do 2/3 ilości przewidzianej do zastosowania w zaprawie z (NPC) przy zachowaniu takiego samego stopnia płynności. Stwierdzono poprzez badania, że adsorpcja superplastyfikatora do powierzchni (SC) była o 40% mniejsza z powodu zmniejszenia powierzchni właściwej i występowania strefy przejściowej na ziarnach z otoczką gipsu. Autorzy badań wykazali, że optymalna ilość dodawanego gipsu powinna wynosić 0,65÷2,65% w stosunku do masy. Zwiększony udział gipsu o ok. 5% w (SC) powodował redukcję zwilżalności ziaren i wpływał na parametry reologiczne tym samym na rozprywy mieszanek.

Ziarna cementu (SC) o średnicy w przedziale 3–4 μm powodowały polepszenie właściwości reologicznych, natomiast większy udział ziaren o średnicach mniejszych jak 3 μm powodował zwiększanie wydzielania mleczka cementowego (bleending).

Dodatek gipsu w czasie przemiatu klinkieru powodował szereg reakcji i powstanie nowych związków w zaczynie i betonie.

Na podstawie przeprowadzonej analizy zaczerpniętej z literatury można wskazać, że:

- odpowiedni dobór parametrów fizycznych cementu związany z prawidłowym doбором i składem granulometrycznym, zwilżalnością, sferycznością, ilością dodanego gipsu i superplastyfikatora wpłynął na polepszenie właściwości fizycznych zaczynu i betonu poprzez:

- poprawę konsystencji i urabialności,
- zmniejszenie ilości wody zarobowej,
- poprawę reologii mieszanki,
- zmniejszenie porowatości i utworzenie szczelniejszej struktury poprzez wypełnienie przestrzeni międzyziarnowej,
- ograniczenie fałszywego wiązania,
- zwiększenie wytrzymałości,
- obniżenie udziału procentowego superplastyfikatora.

Z badań przedstawionych w (I. Tanaka i inni 1998, 1991) wynika, że optymalna ilość dodawanego gipsu do klinkieru powinna zawierać się w przedziale $0,65 \div 2,65\%$. W literaturze fachowej podaje się udziału gipsu na poziomie $1 \div 3\%$ i jest to zgodne z badaniami przedstawionymi w (I. Tanaka i in. 1998, 1991). Zmierzona porowatość, z cementem (SC), przykładowo zaprawy o $w/c=0,55$, była mniejsza o 20% w porównaniu z zaprawą z (NPC) po 91 dniach twardnienia. Natomiast porowatość kapilarna była mniejsza o około 35%.

3.4. Hydrofobizacja cementu

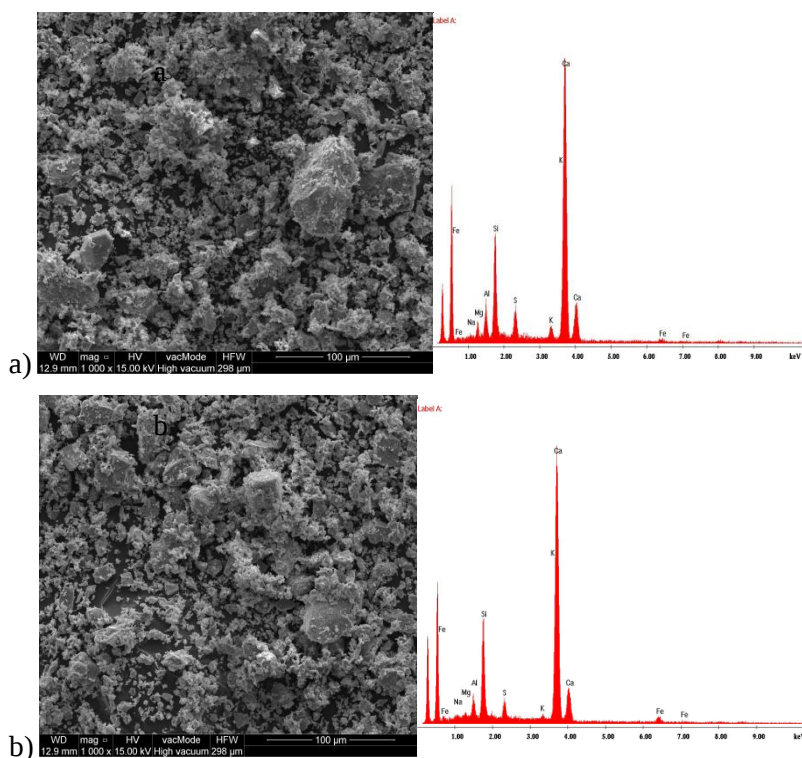
L. Dworkin i S. Lapowska w (2016) opisali proces czasowego ograniczenia aktywności powierzchniowej ziaren cementu portlandzkiego przez hydrofobizację. Tak zwany hydrofobizowany cement portlandzki otrzymuje się przez wprowadzenie dodatków w czasie przemiału klinkieru. Jako dodatki stosowano odpad z przeróbki ropy naftowej lub domieszkę kwasów tłuszczowych. Podczas przemiału klinkieru na ziarnach tworzy się, w wyniku adsorpcji, cienka błonka wprowadzonej domieszki. Błonka ma tę cechę, że przez pewien czas uniemożliwia zwilżalnie ziaren. W wyniku mieszania składników betonu w jego końcowym etapie błonka ulega zniszczeniu i rozpoczyna się proces hydratacji i twardnienia materiału. Jak wykazano w (L. Dworkin i S. Lapowska 2016) hydrofobizacja ziaren cementu poprawia właściwości reologiczne mieszanki i nie wpływa istotnie na obniżenie końcowej wytrzymałości betonu w porównaniu do betonu z cementem portlandzkim.

W (L. Dworkin i S. Lapowska 2016) wykazano, że hydrofobizacja cementu ułatwia lepsze przemieszczanie ziaren klinkieru w młynie w procesie przemiału i zwiększa zdolność przepływu cementu. Dodatkowo błonka hydrofobizacyjna na ziarnach cementu zabezpiecza przed zwiertzeniem, wilgocią i niskimi temperaturami przy magazynowaniu. Cement hydrofobizowany używa się do betonu w Chinach, Indiach, Rosji.

3.5. Badanie wpływu mechanoaktywacji, na wybrane właściwości zaczynów i zapraw cementowych

W celu sprawdzenia wpływu mechanoaktywacji na niektóre cechy i właściwości zaczynów i zapraw przeprowadzono badania własne wraz z analizą otrzymanych wyników. Do badań wykorzystano cement portlandzki bez domieszek i dodatków CEM I 32,5 R ($S=2700 \text{ cm}^2/\text{g}$) oraz CEM I 42,5 N ($S=3350 \text{ cm}^2/\text{g}$).

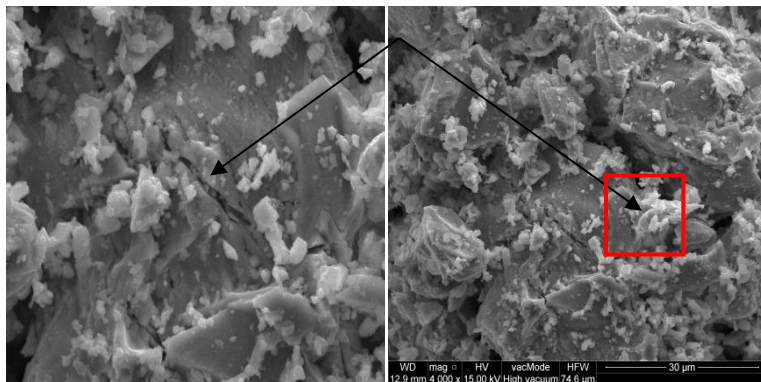
Badania podstawowe przeprowadzono w zgodności z normą PN-EN 196-1 „Metody badania cementu. Oznaczenie wytrzymałości”. Zaprawy posiadały wskaźnik $w/c=0,5$. Receptura: cement-piasek normowy-woda (1:3:0,5). Wykonano serie próbek i przechowywano je zgodnie z warunkami podanymi w normie. Dwie serie próbek (każda po 6 próbek) wykonano z CEM I 32,5 R i dwie z CEM I 42,5 N i oznaczono, jako wzorcowe (oznaczenia W1 32,5 i W2 42,5). Na podstawie widma spektroskopii elektronowej na rysunku 3.12 przedstawiono skład chemiczny badanych cementów. Charakterystyczne pęknięcia ziaren cementu, jako przykład pokazano na rysunku 3.13.



Rys. 3.12. Fotografie SEM dwóch rodzajów cementów i ich skład chemiczny;

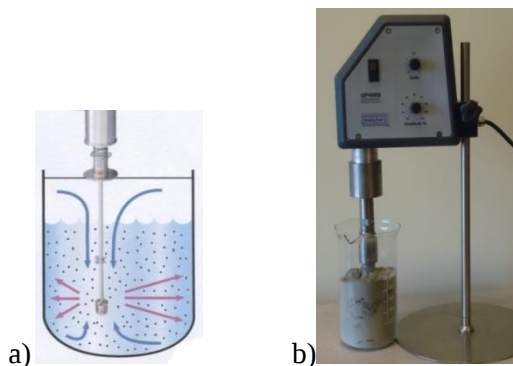
a) CEM I 32,5 R, b) CEM I 42,5 N

Na rysunku 3.12 przedstawiono fotografię SEM ziaren cementu portlandzkiego, którego ziarna mają różny kształt, wielkość, chropowatość itp.



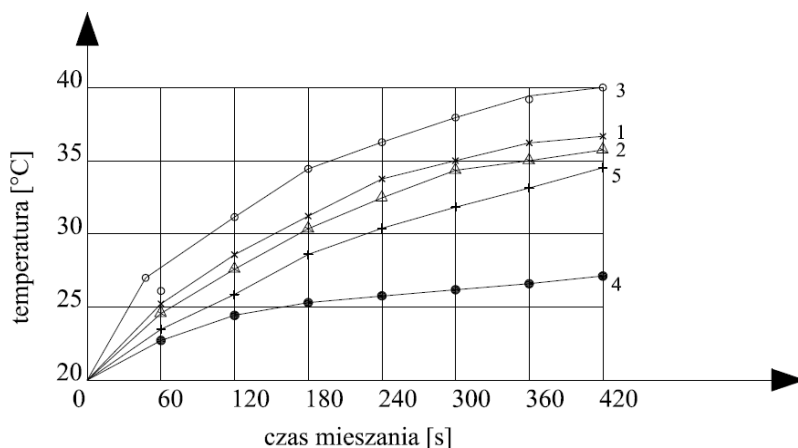
Rys. 3.13. Przykład ziaren CEM I 42,5 N z pęknięciami

Do określenia wpływu mechanoaktywacji zapraw użyto miksera szybkoobrotowego w zakresie 1800–3600 obr/min oraz sonifikatora. Na rysunku 3.14 przedstawiono schemat działania miksera oraz zdjęcie sonifikatora.



Rys. 3.14. Stanowisko badawcze, a) schemat działania miksera, b) zdjęcie sonifikatora

Badania wytrzymałości zapraw po 7 i 28 dniach przeprowadzono na próbkach 4x4x16 cm zgodnie z normą. Pierwszą serię próbek wykonano z cementu, jako sproszkowanego materiału i poddano wpływom ultradźwięków, a następnie z tego cementu wykonano serię próbek o $w/c=0,5$. Kolejną serię próbek z zapraw poddano mechanoaktywacji w czasie 8 min w mikserze oraz w sonifikatorze. Temperatura wyjściowa próbek wzorcowych, przed obróbką mikserem i sonifikacją wynosiła 20°C ($\pm 2^\circ\text{C}$). Podczas mechanoaktywacji w odstępach czasowych, co 1 minutę mierzono temperaturę proszku i mieszanki zaprawy.

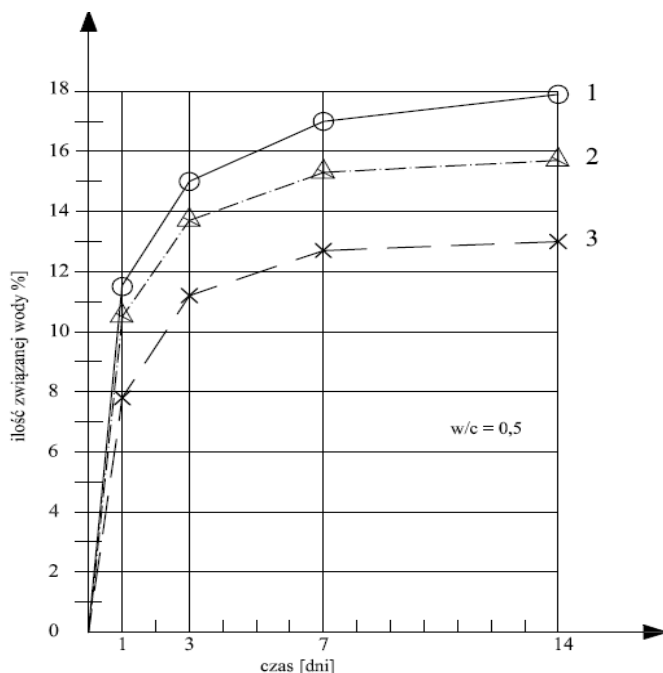


Rys. 3.15. Rozkład temperatury w zaprawie cementowej i sproszkowanym cemencie w czasie sonifikacji, 1 – zaprawa z CEM I 32,5 R, 2 – zaprawa z CEM I 42,5 N, 3 – cement sproszkowany, 4 – dla 1500 obr./min, 5 – 3600 obr./min

W przypadku zapraw mieszanych w mikserze temperatura mieszanek była niższa w porównaniu do sonifikacji i zależała od liczby obrotów na minutę. Maksymalną temperaturę cementowo-wodnej suspensji uzyskano w reżimie przy maksymalnej liczbie obrotów w mikserze ($T = 34^{\circ}\text{C}$ po 8 min). Wykresy temperatury badanych mieszanek przedstawiono na rysunku 3.15.

W obydwu przypadkach dostarczona energia do suspensji cementowo-wodnej spowodowała zmianę aktywacji powierzchni cementu z powodu wzrostu temperatury, co wynika z porównania z próbkami wzorcowymi bez obróbki. Analiza literatury pokazała, że procesy mechanoaktywacji w mikserze lub podobnych urządzeniach nie powodują zniszczenia fazy dyspersyjnej a są związane z mechanochemiczną aktywacją cząstek fazy dyspersyjnej. Podobnie nie zachodzi zmiana powierzchni właściwej piasku w mieszaneczce.

W dalszych analizach wpływu aktywacji ważne było wyjaśnienie kinetyki procesów kształtowania struktury powstałej przy mieszaniu za pomocą miksera oraz sonifikacji. Jak wiadomo, mechanizm hydratacji odnosi się do ilości związanej chemicznie wody oraz procentowego stopnia hydratacji. Ilość związanej chemicznie wody ze spoiwem charakteryzuje proces hydratacji (W. Kurdowski 2010, L. Czarnecki 1995, A. Neville 2012). W procesie kształtowania struktury kompozytów na bazie spoiwa cementowego podstawowe znaczenie ma szybkość wiązania wody z minerałami wchodzącymi w skład cementu. Szczególnie ważne znaczenie ma ilość wody związanej we wczesnej fazie twardnienia. Na rysunku 3.16 przedstawiono wykresy pokazujące ilość wody związanej po 1, 3, 7 i 14 dniach twardnienia w zależności od metody aktywacji badanych zapraw.



Rys. 3.16. Ilość wody związanej we wczesnym okresie wiązania, CEM I 42,5 N,
1 – zaprawa poddana obróbce w sonifikatorze,
2 – zaprawa poddana obróbce w mikserze,
3 – zaprawa wzorcowa przygotowana wg PN-EN 196-1

Jak pokazują wykresy na rysunku 3.16 ilość związanej wody ze spoiwem jest zależna od metody aktywacji. Ilość wody związanej w badanej zaprawie cementowej poddanej wpływem ultradźwięków po 14 dniach była większa o około 28% w porównaniu do zaprawy cementowej wzorcowej i o około 14% w porównaniu do zaprawy przygotowanej w mikserze. Różnice wynikające z ilością wody związanej można upatrywać w amorfizacji i zwiększonej aktywności chemicznej spoiwa cementowego, a także piasku kwarcowego. Zwiększona strefa aktywności ziaren piasku kwarcowego, który ulegał amorfizacji na głębokość do 20 μm była potwierdzona w badaniach wytrzymałości na ściskanie (Tabela 3.3.).

Tabela 3.3. Wyniki badania wytrzymałości na ściskanie

Rodzaj próbek	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]			
	CEM I 32,5 R		CEM I 42,5 N	
	po 7 dniach	po 28 dniach	po 7 dniach	po 28 dniach
próbki wzorcowe	13,10	46,50	16,10	54,30
sonifikowane	18,60	57,30	20,20	67,60
miksowane	16,40	52,90	18,10	62,80

W tabeli 3.3 przedstawiono wyniki pomiaru wytrzymałości na ściskanie zbadanych próbek po 7 i 28 dniach twardnienia. Zastosowanie aktywacji za pomocą sonifikacji i miksowania spowodowało zwiększenie wytrzymałości na ściskanie zapraw z CEM I 32,5 R i CEM I 42,5 N po 7 i 28 dniach twardnienia w porównaniu do próbek wzorcowych. Przykładowo: po 28 dniach twardnienia zaprawa sonifikowana z CEM I 42,5 N uzyskała wzrost wytrzymałości na ściskanie o około 20% w porównaniu do próbek wzorcowych i o 7% w porównaniu do próbek aktywowanych za pomocą miksowania. Wzrost wytrzymałości zapraw poprzez sonifikację i miksowanie spowodowany był przede wszystkim zwiększeniem aktywacji powierzchniowej cementu, uzyskaniem bardziej jednorodnej mieszanki (współczynnik zmienności $v = 3,4\text{--}3,9\%$) w porównaniu do próbek wzorcowych ($v = 5,5\%$). Przyczyny zwiększenia powierzchniowej aktywacji cementu należy upatrywać w dostarczonej energii w polu ultradźwięków, energię kinetyczną wirnika miksera oraz zwiększoną temperaturę suspensji cementowo-wodnej podczas mieszania.

Przeprowadzone badania wskazują, że mechanoaktywacja suspensji cementowo-wodnej powoduje zmiany stanu energetycznego powierzchni cząstek fazy dyspersyjnej. Szybkie mieszanie i wpływ ultradźwięków powoduje modyfikację powierzchniową ziaren cementu, co zwiększa chemiczną aktywność i przyspiesza procesy hydratacji, szczególnie we wczesnym okresie twardnienia. Mechanoaktywacja cementowo-wodnej suspensji homogenizuje mieszankę i pozytywnie wpływa na wytrzymałość zaprawy. Na podstawie przeprowadzonych badań wytrzymałości można wskazać, że mechanoaktywacja wpływa na poprawę struktury materiału, co wynika ze wzrostu wytrzymałości, także we wczesnym etapie twardnienia.

3.6. Podsumowanie

Procesy mechanicznej aktywacji znalazły zastosowanie przy produkcji różnych cementów. Głównie zastosowanie różnych dodatków podczas przemiału klinkieru umożliwiło wyprodukowanie cementów o różnorodnych właściwościach. Można wskazać przykładowo cementy:

- ekspansywne (W. Kurdowski 2010, M. Król i W. Tur 1999, Z. Konik i in. 2006, A. Stok i in. 2004),
- szybkotwardniejące i szybkowiążące (W. Kurdowski 2010),
- portlandzkie żuźlowe (Z. Giergiczny 2013, L. Czarnecki 2005),
- specjalne (W. Kurdowski 2010, L. Czarnecki 2005).

Szczegółowy opis właściwości cementów wymienionych powyżej można znaleźć w cytowanej literaturze.

W rozdziale przedstawiono procesy mechanicznej aktywacji powierzchni spoiwa cementowego. Na przykładzie zderzenia dwóch cząstek opisano procesy kinetyczne, jako miejscowe defekty prowadzące do lokalnych plastycznych odkształceń i powstawania rys i pęknięć. W wyniku zderzenia dwóch cząstek zachodzi ich strukturalna przebudowa, która prowadzi do amorfizacji. Powstała amorfizacja na powierzchni ma tę właściwość, że podwyższa aktywność chemiczną cząstek. Jak wykazano w (V. N. Vyrovoy i in. 2014, W. A. Woznesenskii 1989, R. Pohorecki i S. Wroński 1975) do powstania amorfizacji jest wystarczające, aby ciała stałe zderzyły się bez rozdrobnienia. Z kolei przy rozdrobnieniu poprzez przemiał powstają ilościowo nowe cząstki, o ukształtowanych na nowo powierzchniach i zmienionej aktywności.

Innym, opisanym w rozdziale sposobem, przy którym tworzy się amorfizacja powierzchni cząstek spoiwa jest wykorzystanie zjawiska przepływu turbulentnego i zjawiska oddziaływania pola elektrycznego, które wpływają w różnym stopniu na poprawę ostatecznych właściwości materiału. W obu przypadkach po zakończeniu cyklu aktywizacji powierzchni równocześnie zachodzą procesy wzajemnego oddziaływania cząstek fazy dyspersyjnej i powstanie strukturalnych klastrów (agregatów).

4. Procesy samoorganizacji i termodynamika powstawania mikrostruktury betonu

4.1. Wstęp. Samoorganizacja cząstek i klastrów w materiałach kompozytowych

Termin samoorganizacja (ang. *self-assembly*) pochodzi z lat 60. XX wieku i wywodzi się z nauk biologicznych (C. A. Palma i in. 2012, G. M. Whitesides i in. 1991, K. Kurzydłowski i M. Lewandowska 2010, R. W. Kelsall i in. 2012). Szersze zainteresowanie samoorganizacją w nauce i technice ma swój początek w latach 90 i dotyczyło nanostruktur i wzajemnych oddziaływań na poziomie atomowym, molekularnym lub pomiędzy cząstkami.

G. M. Whitesides i in. (1991, 2002) podali definicję samoorganizacji, która obowiązuje do dnia dzisiejszego. Według (G. M. Whitesides i in. 1991, 2002) przez samoorganizację rozumie się spontaniczne porządkowanie molekuł (lub cząstek) w stabilny, uporządkowany system ich połączeń z wykorzystaniem oddziaływań międzycząsteczkowych, ale bez udziału wiązań kowalencyjnych. Zgodnie z tą definicją samoorganizacji w końcowym etapie budowy struktury materiału, będzie ona w równowadze termodynamicznej. Dojście do równowagi termodynamicznej odbywa się poprzez kształtowanie struktury z możliwymi etapami budowy lub zrywania wiązań mostka wodorowego i innych oddziaływań międzycząsteczkowych, połączeń między sobą i dyfundowania do powierzchni podłoża (C. A. Palma i in. 2012).

C. A. Palma i in. w (2012) zdefiniowali samoorganizację jako proces, w którym składniki układu łączą się tworząc nową architekturę przy zadanych warunkach brzegowych. W przypadku molekuł ta aranżacja struktur odbywa się sposób spontaniczny. Układ definiowany jest jako zbiór pojedynczych bloków (n cząstek lub molekuł), które rozproszone są w czasie i przestrzeni (C. A. Palma i in. 2012). Podstawy teoretyczne procesów samoorganizacji oparte są na rachunku prawdopodobieństwa w zależności od czasu i miejsca położenia, a prawdopodobieństwo wystąpienia zdarzenia określa się (C. A. Palma i in. 2012) wzorem:

$$P_B = \frac{f(AB)}{\sum f(x_i)} \quad (4.1)$$

S. Boltzman (M. Kalinin i S. Konogarov 2005) zauważył, że rozkład energii hipotetycznych cząstek dąży do maksimum, a częstotliwość zdarzenia może być określona ze wzoru:

$$\sum_{j \in B} C^{-B \in j} \quad (4.2)$$

gdzie: $B - 1/kT$ jest stałą Boltzmana,

T – jest temperaturą w skali bezwzględnej, k – jest stałą.

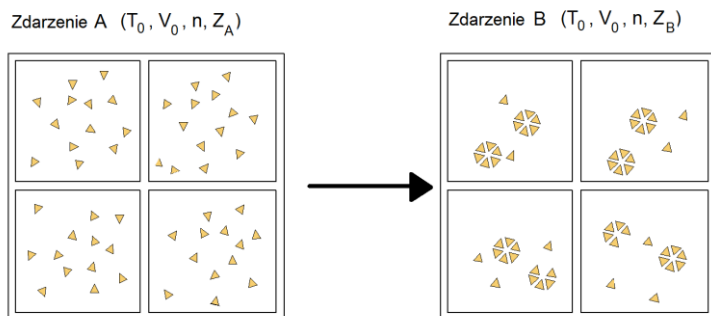
Wartości termodynamiczne mogą zostać zapisane w zależności od funkcji układu. W danej temperaturze i objętości swobodna energia Helmholtz'a jest określana wzorem (C. A. Palma i in. 2012):

$$F = -kT \ln \frac{Z}{T_0, V_0} \quad (4.3)$$

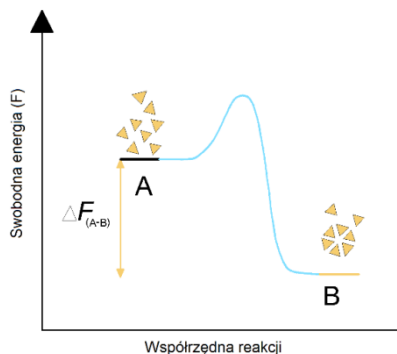
a entropia:

$$S \equiv -\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{\partial(kT \ln Z)}{\partial T} \bigg|_{T_0, V_0} \quad (4.4)$$

Bez udziału entropii samoorganizacja nie zachodzi. Na rysunku 4.1 przedstawiono przykładowy proces samoorganizacji przejścia układu od stanu A do B: $A \rightarrow B$ (C. A. Palma i in. 2012).



Rys. 4.1. Schemat samoorganizacji; przejście stanu niezorganizowanego A w zorganizowany B. Stany A i B mają miejsce w tej samej temperaturze T , tej samej objętości V i dla tej samej liczby cząstek n , ale stan końcowy jest zorganizowany

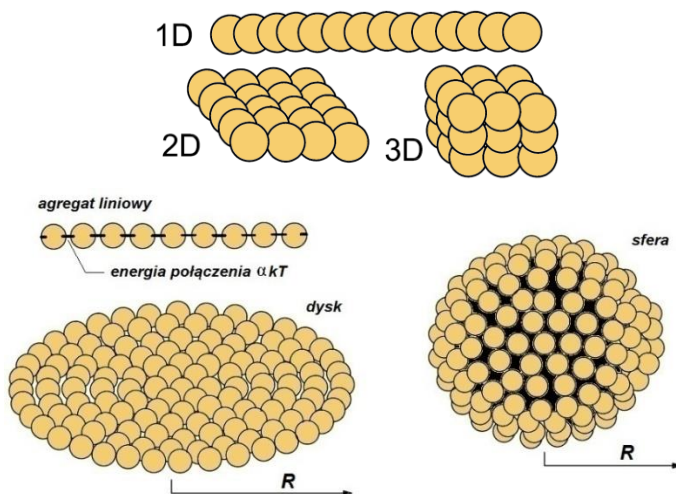


Rys. 4.2. Zmiany swobodnej energii Helmholtz'a pomiędzy stanami A i B

Na rysunku 4.2 pokazano wykres zmiany swobodnej energii Helmholtz'a (C. A. Palma i in. 2012) pomiędzy stanami A i B.

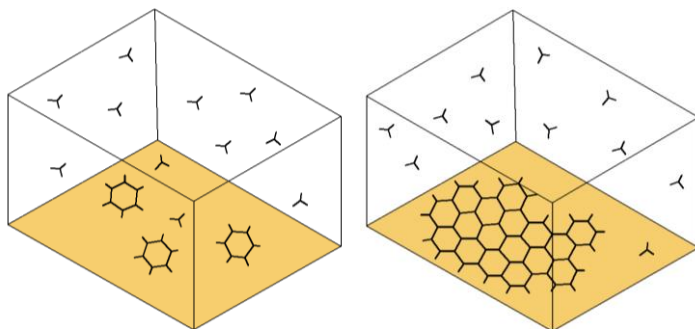
Według (C. A. Palma i in. 2012) w początkowej fazie w układzie występuje stan, w którym cząstki o znanej liczbie n lub molekuly znajdują się w stanie przypadkowego rozproszenia. Cząstki lub cząsteczki są oddalone od siebie na różną odległość. Zakłada się warunki brzegowe przyjmując stałą temperaturę (T), taką samą objętość układu (V) a stan wyjściowy jest nieuporządkowany. Następnym etapem jest sukcesywne przejście układu w stan uporządkowany, któremu towarzyszy zmiana energii. W układzie uporządkowanym mogą tworzyć się agregaty lub klastry powstałe z połączenia cząstek lub molekuł (A. Boker 2007).

Na rysunku 4.2 przedstawiono przejście stanu nie zrównoważonego A w stan zrównoważony B. Jako że swobodna energia Helmholtz'a jest funkcją stanu, to możliwe jest określenie zmiany tej energii pomiędzy stanem początkowym A i końcowym B. Gdzie $\Delta F_{(A-B)}$ jest zmianą swobodnej energii Helmholtz'a układu między jego stanami A i B (Rys. 4.2). Zmiana tej energii swobodnej pozwala na ilościowy opis procesu samoorganizacji (C. A. Palma i in. 2012). W procesie samoorganizacji można wyróżnić ułożenie struktur jako: liniowe 1D; planarne 2D (dwuwymiarowe) i przestrzenne 3D (trójwymiarowe).



Rys. 4.3. Przykład ułożenia struktur mogących powstać w procesie samoorganizacji wg (J. N. Izraelachvili 1992)

Na rysunku 4.3 przedstawiono przykład samoorganizacji na powierzchni (J. N. Izraelachvili 1992).



Rys. 4.4. Przykład samoorganizacji na powierzchni wg (C. A. Palma i in. 2012)

Przykładowo dla agregatu o powierzchni dysku (Rys. 4.3) liczba połączonych cząstek (lub molekuł) jest proporcjonalna do jego powierzchni – πR^2 , a liczba cząstek w części peryferyjnej dysku jest proporcjonalna do względnej długości obwodu $2\pi R$ i zapisana jako $N^{1/2}$.

Średnia swobodna energia μ_N^0 na jedną cząstkę (molekułę) w dysku jest wyrażona wg (J. N. Izraelachvili 1992) równaniem:

$$\mu_N^0 = \mu_\infty^0 + \alpha kT / N^{1/2} \quad (4.5)$$

gdzie: μ_∞^0 – jest potencjałem chemicznym cząstek w nieskończonym agregacie,
 α – różnica wzajemnego oddziaływania pomiędzy cząstkami (molekułami) a otaczającym środowiskiem,
 αkT – energia połączeń między „paciorkami” w agregacie w odniesieniu do pojedynczych cząstek (molekuł).

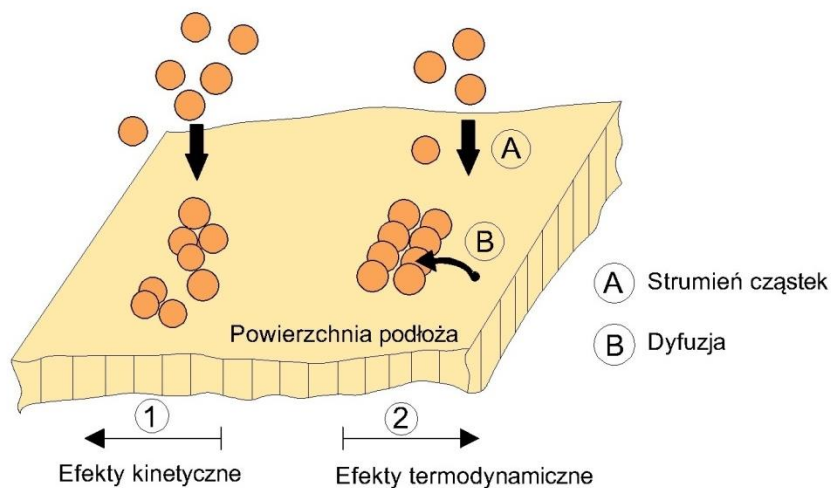
Analogicznie dla agregatu sferycznego w kształcie kuli o objętości $4/3\pi R^3$, liczba niezwiązanych powierzchniowych cząstek przy zewnętrznej powierzchni sfery o polu powierzchni $4\pi R^2$ zapisana jest jako $N^{2/3}$. Średnia swobodna energia zostaje opisana wg (J. N. Izraelachvili 1992) wzorem:

$$\mu_N^0 = \mu_\infty^0 + \alpha kT / N^{2/3} \quad (4.6)$$

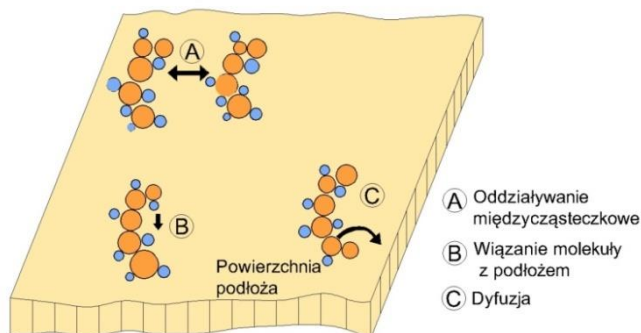
W podobny sposób można przedstawić średnią swobodną energię powierzchni struktur w kształcie kwadratu, prostokąta (Rys. 4.4) lub sześcianu. Według Izraelachvili (1992) pod pojęciem samoorganizacja rozumie się proces przejścia niezorganizowanego układu w uporządkowany i w większości przypadków stan funkcjonalny. W niektórych opisach spotyka się określenie samoorganizacji pod hasłem „spontaniczna asocjacja” lub „samo asocjacja” (J. N. Izraelachvili 1992). Pod tymi hasłami nazywano procesy związane z przejściem układu nieuporządkowanego w uporządkowany tworzący struktury lub agregaty.

Cademartir i Geoffrey (2011) definiują samoorganizację jako autentyczne spontaniczne samogromadzenie się obiektów i powstanie układu dążącego do znalezienia minimalnej energii swobodnej. Z kolei Grzybowski i inni (2002, 2011) dzielą samoorganizację na statyczną i dynamiczną, które dalej dzielą się na trzy podgrupy: współorganizację (ang. *co-assembly*), hierarchiczną samoorganizację (ang. *hierarchical self-assembly*) i kierowaną samoorganizację (ang. *directed self-assembly*). Więcej informacji i opisów związanych z podziałem na grupy samoorganizacji można znaleźć w (C. A. Palma i in. 2012, L. Cademartiri i A. G. Ozin 2011, S. Conti i M. Cechini 2016).

Jak wynika z definicji samoorganizacji proces ten jest ściśle związany z ostatecznym uzyskaniem równowagi termodynamicznej w zbudowanej strukturze. W przypadku braku równowagi z metastabilnym stanem występuje proces kinetycznego porządkowania (ang. *self-organization*) odmienny od samoorganizacji, co przedstawiono na rysunku 4.5 (C. T. O'Mahony i in. 2011, G. M. Witesides i in. 2002, S. P. Gubin 1987). Natomiast na rysunku 4.6 przedstawiono schemat wiązania absorbentów z powierzchnią podłoża oraz oddziaływania międzymolekularne wg opisu z (C. T. O'Mahony i in. 2011, G. M. Witesides i in. 2002, S. P. Gubin 1987).

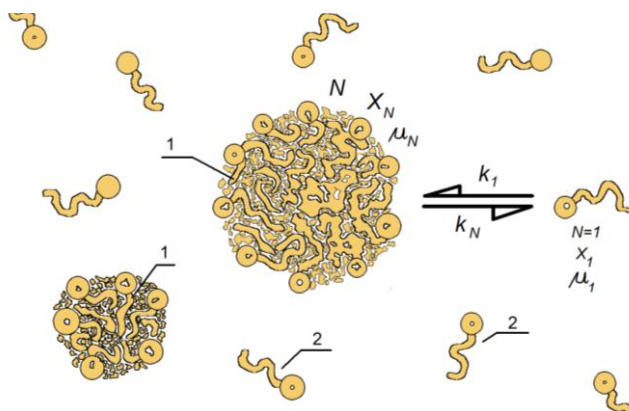


Rys. 4.5. Schemat procesu samoorganizacji, w którym struktury kształtują się w warunkach równowagi termodynamicznej. Kinetyczne porządkowanie jest wtedy, gdy występują ograniczenia natury kinetycznej i nie jest osiągany pełny stan równowagi (schemat własny wg opisu z C. T. O'Mahony i in. 2011, G. M. Witesides i in. 2002, S. P. Gubin 1987)



Rys. 4.6. Schemat przedstawiający oddziaływania międzycząsteczkowe i procesy związane z samoorganizacją molekuł (schemat własny wg opisu z C. T. O'Mahony i in. 2011, G. M. Witesides i in. 2002 S. P. Gubin 1987)

W wyniku procesu samoorganizacji molekuly lub cząstki nanoszone są na powierzchnię podłoża z określonym strumieniem, z możliwością utworzenia nowego lub powiększenia istniejącego agregatu. Na rysunku 4.7 (J. N. Izraelachvili 1992) przedstawiono schemat tworzenia się agregatu w procesie samoorganizacji.



Rys. 4.7. Proces tworzenia się agregatu z molekuł znajdujących się w cieczy.
1 – agregat, 2 – molekuly

Stosunek powierzchni podłoża do strumienia jest ważnym parametrem charakteryzującym kinetykę wzrostu. Jeśli molekuly lub cząstki charakteryzują się małym strumieniem lub wypełnienie powierzchni odbywa się powoli a dyfuzja jest szybkim procesem, wtedy wzrost struktur następuje w stanie równowagi. Jeśli strumień nanoszonych molekuł lub cząstek jest duży w porównaniu do dyfuzyjności powierzchni, wzrost struktur uzależniony jest głównie od kinetyki procesu.

S. P. Gubin (1987) przedstawił różne rodzaje oddziaływań międzymolekularnych, które mogą być powiązane z procesami samoorganizacji nanostruktur, tab. 4.1.

Tabela 4.1. Rodzaje oddziaływań międzymolekularnych w procesie samoorganizacji

Rodzaj oddziaływania	Energia oddziaływania	Możliwy zasięg
Wiązanie wodorowe	0,1–0,5 eV	~ 0,4 nm
Oddziaływania elektrostatyczne dipolowe i kwadrupolowe	0,1–5 eV	~ 0,3 nm
Van der Waals'a	~ 0,1 eV	~ 1,0 nm
Elektrostatyczne jonowe	0,1–3,0 eV	Do kilku nm
Mediowane przez podłoże	0,1–1,0 eV	Do kilku nm
Oddziaływanie ligandów z atomami metalu	1,0–3,0 eV	~ 0,3 nm
Mediowane rekonstrukcją podłoża	~ 1,0 eV	Zależnie od układu krótkozasięgowe

Przedstawione w rozdziale opisy i informacje procesów samoorganizacji są związane z nową nauką sukcesywnie wprowadzaną do chemii, nanotechnologii, biotechnologii itd. W rozdziale 4.3 podjęto próbę wykorzystania procesów związanych z samoorganizacją do zastosowania w termodynamice powstawania mikrostruktury w betonie.

4.2. Samoorganizacja struktur koloidalnych klastrów

S. P. Gubin (1987) określa klastry jako grupy, które trudno jest rozdzielić na pojedyncze cząstki wchodzące w skład klastra. Termin *klaster* (ang. *cluster*) wprowadzono do nauki w latach 60. XX wieku. W materiałoznawstwie i fizyce przyjęto nazywać klastrami ukształtowane układy składające się z ostatecznej liczby grup cząstek o niewielkich wymiarach. Według (L. I. Dworkin i V. I. Sołomатов 1991, S. P. Gubin 1987) klastry mają następujące właściwości: fraktalną strukturę, gęstość zależną od wymiarów ciała, mają możliwość zmiany właściwości fizyko-chemicznych przy minimalnej zmianie ilości cząstek wchodzących w skład klastra, znaczącą wielkość stosunku powierzchni do objętości. Klastry fraktalne są podstawowymi elementami submikro lub mikro układów powstających w różnych procesach fizyko-chemicznych (S. P. Gubin 1987). Układy klastrów powstają także w procesie kształtowania materiałów kompozytowych (L. I. Dworkin 1991).

Jak wiadomo zaczyn cementowy jest układem koloidalnym polidispersyjnym. Koloidy mogą tworzyć klastry o różnej budowie. Według (I. P. Suzdalev 2013, S. P. Gubin 1987) klastry to składające się z wielu jąder struktury szkieletowe tworzące zespoły połączeń na bazie molekularnej.

Klastry koloidalne o wymiarach 1–150 nm mogą tworzyć się w cieczach w wyniku reakcji chemicznych. Cechą klastrów koloidalnych jest to, że mogą długo tworzyć osady i nie koagulować z powodu słabych międzyklastrowych wzajemnych oddziaływań, odpychających ładunków i powierzchniowej pasywacji (E. Nowak i in. 1999, S. P. Gubin 1987).

W odniesieniu do cieczy klastry koloidalne mogą być podzielone na dwie grupy: liofilowe (hydrofilowe) i liofobowe (hydrofobowe) (L. Cademartiri i A. G. Ozin 2011, C. Cercignani i L. Bolzman 1996, P. W. Atkins 2011). Szczegółowe opisy koloidów liofilowych i liofobowych można znaleźć w (L. Cademartiri i A. G. Ozin 2011, P. W. Atkins 2011).

Nukleacja i wzrost klastrów w cieczy zależy od swobodnej energii Gibbssa ΔG i od średnicy klastra (I. P. Suzdalev 2013):

$$\Delta G = 4\pi\alpha R^2 - \frac{4}{3}\pi\rho R^3\Delta\mu \quad (4.7)$$

gdzie: α – jest gęstością swobodnej energii powierzchniowej klastra o średnicy R , $\Delta\mu$ – zmianą chemicznego potencjału związanego z kształtem klastra i średnicy R , ρ – gęstością klastra.

Z powyższego wzoru wynika, że przy nukleacji klastrów obniża się ΔG , która zależy od R i $\Delta\mu$.

Samoorganizacja i ewolucja struktur koloidalnych nanoukładów jest złożona i zależy od powierzchni i termodynamicznej niestabilności koloidalnych klastrów. Utrata swobodnej energii uwarunkowana jest obecnością powierzchni rozdziału pomiędzy fazą dyspersyjną a środowiskiem dyspersyjnym i stymuluje różne procesy, które powodują zmniejszenie energii Helmholtza (E. Nowak i in. 1999, I. P. Suzdalev 2013, S. P. Gubin 1987).

$$dF = -TdS + d(\sigma s) \quad (4.8)$$

gdzie: S – jest polem powierzchni rozdziału faz,
 σ – napięciem powierzchniowym,
 T – temperaturą.

W warunkach termodynamicznych, gdy $dF < 0$, mogą zachodzić zmiany entropii lub energii powierzchniowej. Ze zmianą energii zmniejsza się powierzchnia rozdziału $\sigma ds < 0$ i obniża się międzyfazowa energia powierzchniowa $s d\sigma < 0$ (I. P. Suzdalev 2013).

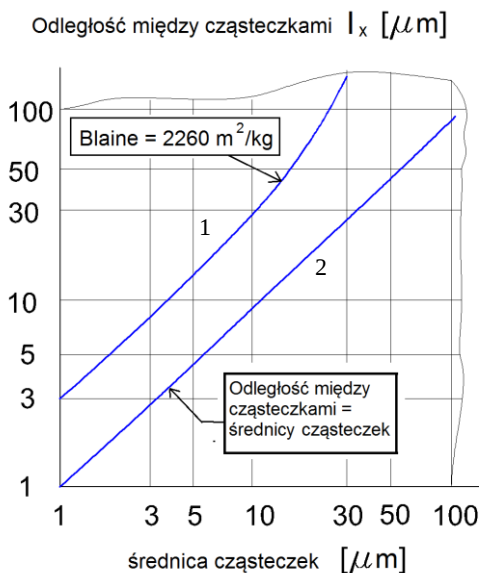
Przy zmniejszeniu międzyfazowej powierzchni zwiększa się średni wymiar klastra i może zachodzić rozdzielenie koloidu na dwie fazy: fazę stałą i ciekłą. I. P. Suzdalev (2013) wskazał, że połączenie klastrów jest utrudnione przez barierę energetyczną E_e , która jest związana z elektrostatycznym odpychaniem klastrów.

Jeśli $E_e \gg kT$, to w układzie nie zachodzi wzmocnienie cząstek i klastrów. Gdy $E_e < kT$, każde zderzenie klastrów będzie prowadzić do budowy agregatów, przy czym prędkość ich kształtowania, będzie ograniczona prędkością dyfuzji w środowisku dyspersyjnym (I. P. Suzdalev 2013). Ponadto szybkość koagulacji obniża się przy zmniejszeniu koncentracji elektrolitu. To prowadzi do spowolnienia koagulacji.

I. P. Suzdalev (2013) przedstawił, że koagulacja może prowadzić do tworzenia się agregatów o fraktalnym charakterze o różnych wymiarach, co jest uzależnione od rodzaju koagulacji. Agregaty powstałe w warunkach powolnej koagulacji mają większe wymiary fraktalne w porównaniu do agregatów kształtujących się w szybkim procesie koagulacji.

Wzajemne oddziaływanie klastrów położonych w znacznych odległościach od siebie powoduje powstanie układów na poziomie mikroskali i prowadzi do fazowej stabilności. Takie uporządkowanie określa się jako struktury periodyczne koloidalne (I. P. Suzdalev 2013).

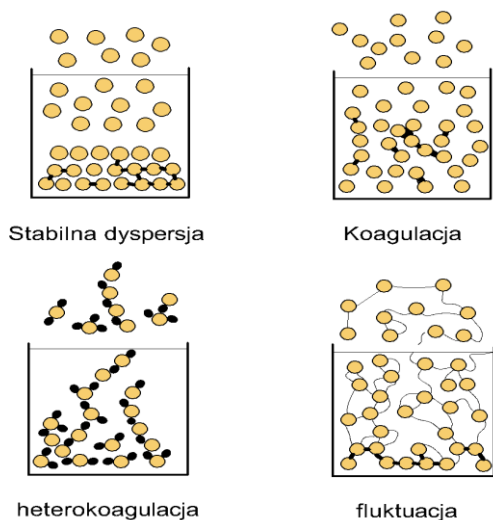
Jeśli przyjąć, że cement zwykły portlandzki składa się z ziaren o wielkości 0,5–150 μm i ma określone w/c to odległość pomiędzy cząstkami w zaczynie cementowym będzie zależna od ich wielkości (K. Breugel 1991) (Rys. 4.8).



Rys. 4.8. Odległość cząstek cementu w zaczynie o w/c=0,7 (Blaine = 2260 m²/kg);
1 – wymiar cząstki; 2 – odległość pomiędzy cząstkami

Mieszanina cementu z wodą w początkowym okresie jest gęstą zawiesiną koloidalną. Gęstość zawiesiny jest zależna od wskaźnika w/c. Następnie pod wpływem czasu i procesów termodynamicznych tworzą się klastry i agregaty.

Na rysunku 4.9 przedstawiono procesy zmian zawiesiny koloidalnej w polidispersyjnym zaczynie cementowym (K. Breugel 1991).



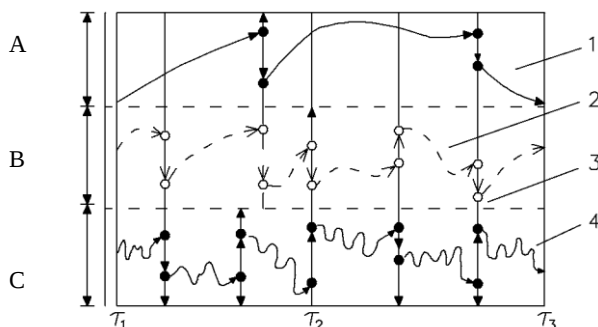
Rys. 4.9. Procesy zmian zawiesiny koloidalnej w zaczynie cementowym o $W/C = 0,4$ (K. Breugel 1991)

W odniesieniu do cieczy, klastry koloidalne mogą być podzielone na dwie grupy: liofilowe (hydrofilowe) i liofobowe (hydrofobowe) (L. Cademartiri i A. G. Ozin 2011, A. T. Gierczycki 2014, P. W. Atkins 2011). Szczegółowe opisy koloidów liofilowych i liofobowych można znaleźć w (L. Cademartiri i A. G. Ozin 2011, P. W. Atkins 2011).

Spontaniczne powstanie stałych struktur w zmiennych, termodynamicznych układach opisał I. Prigozin (2003). Przy opracowywaniu podstaw w zmiennych termodynamicznych układach Prigozin wykazał możliwość wystąpienia sytuacji, przy których entropia układu zmniejsza się. To pokazuje, że w układach termodynamicznych występuje uporządkowanie struktur (I. Prigozin 1994). Takie struktury nazwano dyssypatywnymi. Dyssypacja (łac. *dissipatio*) to rozproszenie energii – nieodwracalny proces, podczas którego różne formy energii zamieniają się w energię cieplną. Dyssypacja zachodzi tam, gdzie mamy do czynienia z siłami tarcia i lepkości (P. W. Atkins 2011, Encyklopedia PWN). Układy o dyssypatywnych strukturach mają sposobność samoczynnie oddawać lub przejmować energię i są wystarczająco czułe na zmiany parametrów otaczającego środowiska. Podobne procesy zmienne mogą zachodzić w wyniku fluktuacji. Fluktuacja może być przyczyną strukturalnej transformacji na granicy faz układu – fenomen krytycznego samoorganizowania (I. Prigozdin 2003). Rola fluktuacji wzrasta w miarę dojścia układu do wysokiego stopnia niejednorodności i niestabilności.

Według Prigożdina (2003, 1994, I. A. Rybew 1978) zależność odkrytego, nieliniowego układu od fluktuacji oddzielnych parametrów środowiska lub samego układu prowadzi do punktu bifurkacji (*łac. bifurkus – rozdzielenie*, np. całości na dwie części).

Wydzielenie różnych poziomów strukturalnej niejednorodności, według skali wymiarów przy opisie budowy różnych rodzajów struktury materiałów, można przyjąć za A. E. Szczekin 1974, V. I. Sołomатов i in. 1991, W. G. Suchanow i in. 2016, V. N. Vyrovoy i in. 2010). W pracach (W. G. Suchanow i in. 2016, V. N. Vyrovoy i in. 2010) wydzielono poziomy strukturalnej niejednorodności według kryteriów złożoności cech materiału i jego strukturalnej organizacji. Takie podejście umożliwia opis podstawowej struktury wyrobu lub konstrukcji jako układu o określonych cechach. Założenie określonej skali przy analizie mechanizmów organizacji struktury umożliwia rozróżnienie procesów, które powstają pod wpływem sił grawitacji, od procesów, które praktycznie nie reagują na działanie sił ciężkości (V. I. Sołomатов i in. 1991, W. G. Suchanow i in. 2016).



Rys. 4.10. Schemat oddziaływań na różnym poziomie skali (V. N. Vyrovoy i W. G. Suchanow 2010); A – poziom skali, na którym działają siły grawitacji, B – poziom skali, na którym realizują się oddziaływania międzycząsteczkowe, C – poziom skali, na którym mogą oddziaływać siły grawitacji i oddziaływań międzycząsteczkowych, 1, 2, 3 – zdarzenia na różnych poziomach struktury, 4 – wzajemne oddziaływanie pomiędzy składnikami struktury na różnych poziomach skali.

Na rysunku 4.10 (V. N. Vyrovoy i W. G. Suchanow 2010) przedstawiono schemat oddziaływań międzycząsteczkowych przyjmując różny poziom skali struktury materiału. Wykresy na rysunku 4.10 pokazują wydzielenie różnych poziomów skali z granicą, na których oddzielne cząstki i ich związki mogą znajdować się w metastabilnym stanie.

W sytuacji rozpadu agregatu lub odłączenia od niego oddzielnych cząstek w wyniku zachodzących procesów fizyko-chemicznych lub fizyko-mechanicznych te ostatnie przechodzą na poziom, na którym siły ciężkości nie są dominującymi. Przy połączeniu cząstek w strukturalne agregaty, których masa przewyższa siły wzajemnego oddziaływania, automatycznie przechodzą pod wpływ siły ciężkości.

W (W. G. Suchanow i in. 2016) przyjęto, że poziom B (Rys. 4.10) jest swoistym ogniwem występujących zdarzeń pomiędzy dwoma poziomami skali, różniącymi się tak przyczynami powstawania określonych zdarzeń, jak i ich jakością, przebiegające w określonym czasie. W rozpatrywanym przypadku pod zdarzeniami (W. G. Suchanow i in. 2016) rozumiano ogół procesów i zjawisk różnego pochodzenia, które różnią się poziomami skali odniesienia w niepokrywających się okresach czasu. Zaproponowane w (W. G. Suchanow i in. 2016) podejście uwzględnia wydzielenie różnych poziomów skali, wzajemne oddziaływanie pomiędzy cząstkami, siły grawitacji w przedziałach czasowych na kształtowanie podstawowej struktury materiału.

Przedstawione powyżej modelowe ujęcie wg (W. G. Suchanow i in. 2016) może być wykorzystane do opisu organizacji i kształtowania struktury materiałów na bazie spoiwa cementowego, w którym występują ziarna o różnych wymiarach. Przedstawione procesy związane z samoorganizacją w dalszej części opracowania zostały wykorzystane do opisu analizy zjawisk zachodzących w polidispersyjnym zaczynie cementowym.

W rozdziale 4.3 przedstawiono podstawowe informacje związane z procesem samoorganizacji, w którym składniki układu złożonego z cementu i wody tworzą ostatecznie uporządkowaną stabilną strukturę. Proces tworzenia uporządkowanej stabilnej struktury odbywa się w określonych warunkach termodynamicznych opisanych równaniem Gibbsa-Helmholtza.

4.3. Termodynamiczna analiza mikrostruktury betonu

Mikrostruktura KMB może być opisana jako układ dyspersyjny. Faza dyspersyjna to cząstki spoiwa i wypełniacza rozłożone w środowisku dyspersyjnym np. powietrzu w przypadku suchych materiałów w formie proszków lub wodzie dla zaczynów, zapraw i betonów. Dyspersyjne układy 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 powstawanie nieskompensowanego pola sił międzymolekularnych na granicy rozdziału faz.

Definicję oraz opis powstawania zjawiska związanego z napięciem powierzchniowym w ujęciu termodynamiki można znaleźć w (P. W. Atkins 2011, R. Brodzička 1970, E. T. Dutkiewicz 1998) oraz w rozdziale siódmym.

Energię powierzchniową dyspersyjnych układów można przedstawić jako napięcie powierzchniowe, które w nowopowstałych warunkach zależy od środowiska fazy rozpraszającej (dyspersyjnej), fazy rozproszanej i granicy faz (A. T. Gierczycki 2014, P. W. Atkins 2011, R. Brodzička 1970).

Ponieważ właściwości układów dyspersyjnych określone są zjawiskami powierzchniowymi, to ich opis sprowadza się do ustalenia nadmiaru energii powierzchniowej. Można w tym celu skorzystać z równania Gibbsa metody „końcowej grubości warstwy” (R. Brodzička 1970, E. D. Szczuszkina 1985). Metoda nadmiaru powierzchniowego, zakłada rozdzielenie warstw pomiędzy objętościami faz układów dyspersyjnych. 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 (A. T. Gierczycki 2014, P. W. Atkins 2011, R. Brodzička 1970).

Rozpatrując układ dyspersyjny cementowo-wodny, składający się z cząstek cementu, o średnim wymiarze $d_c = 50 \mu\text{m}$, i 20% zawartością wody w objętości to odległość pomiędzy cząstkami fazy stałej można określić zgodnie z formułą (V. I. Sołomatov i in. 1990):

$$h' = 2d_c(1 - \varphi) / 3\varphi \quad (4.9)$$

gdzie: φ – objętościowa zawartość cząstek w układzie.

Odległość pomiędzy oddzielonymi cząstkami takiego układu dyspersyjnego wynosi $8 \cdot 3 \times 10^{-6} \mu\text{m}$. Na takiej odległości występuje kontakt koagulacyjny i zachodzi fiksacja cząstek cementu w położeniu dalszej potencjalnej wolnej przestrzeni (N. I. Mczedłow-Petrosjan 1971, V. I. Sołomatov i in. 1990).

Podobne układy odnoszą się do grubodyspersyjnych cząstek fazy dyspersyjnej, które nie poddają się ruchom Browna. Jednocześnie połączenia pomiędzy oddzielnymi cząstkami mogą być większe od ich siły ciężkości. To pozwala rozpatrzyć mechanizm wzajemnego oddziaływania sąsiadujących ze sobą cząstek, uwzględniając fizyczne i fizyko-mechaniczne kontaktowe oddziaływanie (V. I. Sołomatov i in. 1990, A. W. Wołżeński 1972 i in. 2016, I. M. Butt i in. 1980). Przeprowadzona analiza literatury pokazała, że w początkowym etapie mikrostruktura betonu przedstawia wysoko skoncentrowany układ dyspersyjny (V. I. Sołomatov i in. 1984, 1991, I. M. Butt 1980, B. Lelmon 1972, W. P. Nikolański 1987). Termodynamiczną równowagę takich układów osiąga się na drodze obniżenia wielkości międzyfazowej granicy rozdziału w wyniku połączenia cząstek w agregaty. W układach grubodyspersyjnych interesujące jest przedstawienie mechanizmu wzajemnego oddziaływania dyspersyjnej fazy z uwzględnieniem ich spontanicznego połączenia w strukturalne agregaty w celu zmniejszenia powierzchni międzyfazowych (A. T. Gierczycki 2014, I. G. Frołow 1980, W. P. Nikolański 1987). Liczbę cząstek, która łączy się w agregat określa się w zależności od wymiaru agregatu d , średniej odległości między cząstkami h' , ich środkami h'' i objętościowej zawartości cząstek w układzie φ_i (W. P. Nikolański 1987, B. Lelmon 1972):

$$h' = \left(\frac{d}{2} + h'' \right) \varphi_i^{-1/3} \quad (4.10)$$

Wiadomo, że siła połączenia pomiędzy cząstkami zależy od stosunku ich wymiarów (W. P. Nikołajski 1987, B. Lelmon 1972):

$$F_c = 2\pi \frac{r_1 \cdot r_2}{r_1 + r_2} (2\sigma_{13} - \sigma_{11}) \quad (4.11)$$

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 cząstek, które wzajemnie się łączą.

Wiadomo, że przy dostatecznie małych odległościach jednoimienne ładunki odpychają się. Jeśli w układzie dyspersyjnym działają wyłącznie siły przyciągające i odpychające. To oddziaływanie między cząstkami można opisać równaniem tzw. potencjału Leonarda-Jones'a (A. T. Gierczycki 2014):

$$U = \frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} \quad (4.12)$$

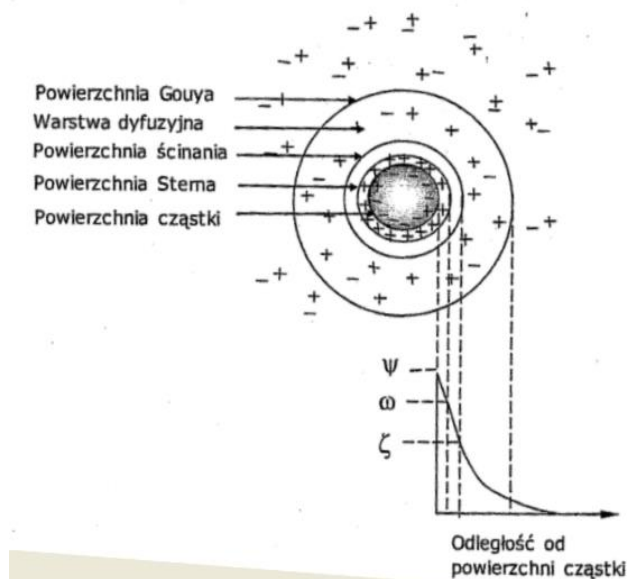
gdzie: A, B – stałe, r – odległość między środkami cząstek (nm).

W układach składających się z cząstek i agregatów, do których zalicza się dwufazowy układ dyspersyjny woda-cement, do oceny oddziaływań pomiędzy cząstkami wykorzystuje się podwójną warstwę elektryczną (W. Kurdowski 2010, P. Łukowski 2016) (Rys. 4.11).

Interakcja między cząstkami związana jest z potencjałem elektrycznym na wewnętrznej granicy warstwy dyfuzyjnej, tzw. powierzchni Sterna. Potencjał ten może być zmierzony i uważa się, że jest on bliski potencjałowi ζ . Potencjał dzeta można wyznaczyć, ze wzoru Smoluchowskiego (W. Kurdowski 2010):

$$\zeta = \frac{4\pi u \eta}{E \varepsilon} \quad (4.13)$$

gdzie: u – prędkość cząstek, η – lepkość dynamiczna fazy ciekłej,
 E – natężenie pola elektrycznego, ε – względna przenikalność elektryczna fazy ciekłej.



Rys. 4.11. Elektryczna warstwa podwójna wokół cząstki kulistej: ζ – potencjał zeta, ω – potencjał Sterna, ψ – potencjał powierzchniowy (w rzeczywistości powierzchnie Sterna i ścinania leżą bardzo blisko siebie)

Potencjał ζ jest ważnym parametrem charakteryzującym zawiesiny koloidalne, do których zalicza się układ dyspersyjny cement-woda.

P. Łukowski w (2016) wskazuje, że na podstawie potencjału ζ można wnioskować o stabilności układu koloidalnego. Miarą naładowania powierzchni ziaren o takich samych znakach jest potencjał ζ . Jeśli wartość bezwzględna potencjału ζ jest większa niż 30 mV, to siły odpychające przeważają nad siłami przyciągającymi. W zwykłym zaczynie cementowym potencjał ζ ziaren cementu jest niewielki i jest bliski zera (P. Łukowski 2016).

Według I. Tanaki i in. (2016) wartość potencjału ζ wynosi:

- cementu portlandzkiego – 0,7–0,8 (nC/m² lub nC/g),
- cementu modyfikowanego gipsem (cement sferyczny) – 1,4 (nC/m²),
- klinkieru – 0,5 (nC/m²),
- C₃S – 0,9 (nC/m²),
- C₂S – 0,9 (nC/m²),
- C₃A – 0,9 (nC/m²),
- C₄AF – 0,8 (nC/m²),
- sproszkowanego gipsu w stanie naturalnym – 0,95 (nC/m²),
- pyłu dymnicowego – 0,4–0,7 (nC/m²),
- sproszkowanej skały wapiennej – 1,9 (nC/m²).

Duża wartość potencjału ζ charakteryzuje koloidalną zawiesinę zdyspergowaną (zol) a stan koagulacji odpowiada zerowej wartości potencjału ζ . Przy wzroście stopnia flokulacji następuje zmniejszenie potencjału (W. Kurdowski 2010).

Sposób pomiaru potencjału ζ zaczynów cementowych można znaleźć w (W. Kurdowski 2010). Jak wiadomo, w dyspersyjnym zaczynie cementowym występuje zjawisko agregacji cząstek cementu „zawieszonych” w wodzie. Jest to układ zdarzeń destabilizowany pomiędzy cząstkami a cieczą. Agregacja takiego układu może być rozpatrywana wg trzech mechanizmów (A. T. Gierczycki 2014):

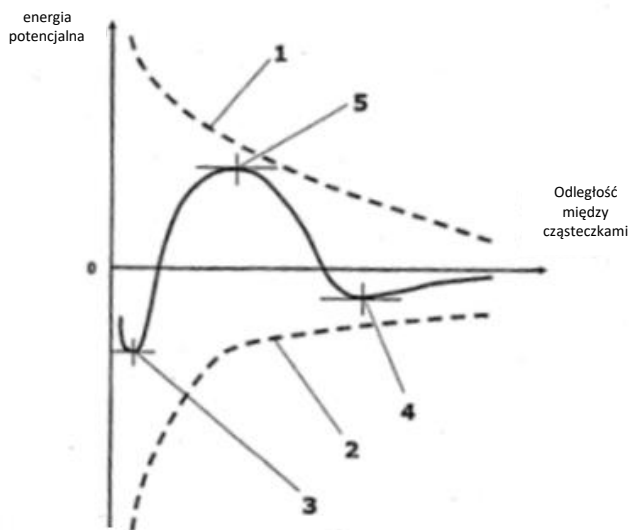
- rozładowania elektrycznego podwójnej warstwy dyfuzyjnej,
- sedymentacji cząstek różniących się rozmiarami i gęstością,
- tworzenia mostków z łańcuchów polimerowych.

Mechanizmy agregacji związane są z teorią DLVO (Deryagin-Landau-Verwey-Overbeek) (A. T. Gierczycki 2014). Zgodnie z tą teorią, w procesie koagulacji destabilizację wywołuje wprowadzenie do zawiesiny prostych elektrolitów (A. T. Gierczycki 2014). Trwałość zawiesiny cząstek określa równowaga pomiędzy siłami przyciągania van der Waalsa a siłami elektrostatycznymi odpychania, które występują między elektrycznymi warstwami podwójnymi (A. T. Gierczycki 2014). Na rysunku 4.12 przedstawiono oddziaływanie pomiędzy dwoma kulistymi cząstkami koloidalnymi w zależności od ich wzajemnej odległości wg teorii DLVO. Takie oddziaływanie jest wypadkową sił przyciągania van der Waalsa i sił odpychających, na które składają się siły elektrostatyczne warstwy podwójnej, solwatacja oraz efekty sferyczne.

Według (A. T. Gierczycki 2014) połączenie pomiędzy cząstkami może nastąpić, jeśli zbliżą się one do siebie na odległość odpowiadającą pierwszemu lub drugiemu minimum energetycznemu (Rys. 4.12). Pierwsze minimum, prowadzące do powstania trwałych agregatów dotyczy cząstek mniejszych od 1 μm . W obszarze drugiego minimum powstają agregaty znacznie słabsze o odwracalnym charakterze połączenia (A. T. Gierczycki 2014).

W. Kurdowski w (2010) uważa, że zastosowanie warstwy podwójnej do zaczynów cementowych budzi wątpliwości, gdyż powierzchnia w tym przypadku nie znajduje się w równowadze termodynamicznej.

Należy również zauważyć, że ziaren o wymiarze mniejszym niż 1 μm praktycznie nie ma w objętości cementu. Stąd pierwsze minimum energetyczne, prowadzące do trwałych agregatów budzi wątpliwości i prawdopodobnie nie może być brane pod uwagę dla zaczynów cementowych (W. Kurdowski 2010).



Rys. 4.12. Energia oddziaływania między cząstkami kulistymi w zależności od ich wzajemnej odległości wg teorii DLVO; 1 – odpychanie elektryczne i sferyczne, 2 – przyciąganie Londona – van der Waalsa, 3 – pierwsze minimum, 4 – drugie minimum, 5 – bariera potencjału

A. Anielak (2000) w badaniach wskazuje, że zjawiska oddziaływania cząstek wg teorii DLVO są bardziej skomplikowane. Wskazuje on, że w procesie tym, oprócz sił van der Waalsa i elektrostatycznych sił odpychających uczestniczą także siły związane z hydratacją. Natomiast W. Kurdowski (2010) wskazuje, że powierzchnia ziaren cementu cały czas reaguje z wodą, a w wyniku czego do fazy cieplej przechodzą coraz nowsze jony, a ładunek powierzchniowy cząstek ulega ciągłym zmianom.

4.3.1. Procesy fizyko-mechaniczne struktury betonu w układzie dyspersyjnym cementowo-wodnym

Analiza termodynamiczna mikrostruktury KMB jako układu dyspersyjnego przeprowadzona na podstawie literatury, pokazała, że przyczyniając się do obniżenia energii powierzchniowej układu zmienia swój makrostan.

W wyniku tworzenia struktur przestrzennych układ dyspersyjny przechodzi w wygodny dla siebie stan energetyczny. Mechanizm fizyko-chemiczny opisany w (V. I. Sołomатов 1984, 1991, P. W. Atkins 2011, J. N. Izraelchvili 1992), pozwala ocenić nowe parametry budowy struktury przez różne rodzaje kontaktów pomiędzy cząstkami fazy dyspersyjnej. Istnienie agregatów cząstek daje podstawy stwierdzić, że zachowanie się układów powinno oceniać się nie tylko rodzajem kontaktów międzycząstkowych, ale ich charakterem wzajemnych oddziaływań między agregatowych (V. I. Sołomатов 1984).

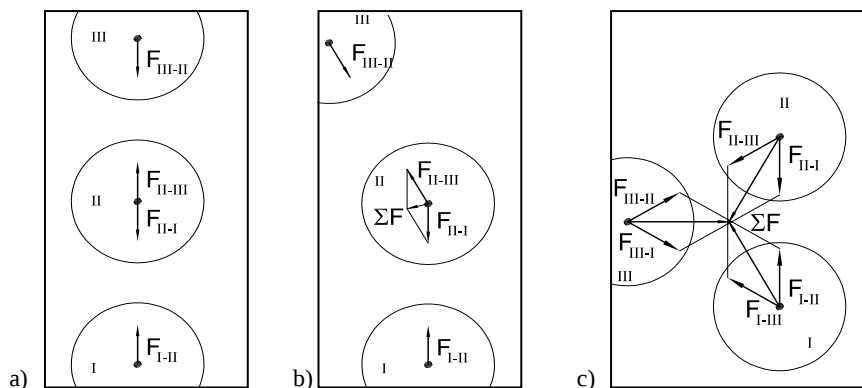
Mikrostrukturę KMB układu dyspersyjnego można przedstawić na makropoziomie jako środowisko niejednorodne o charakterystycznych wymiarach cząstek fazy dyspersyjnej rozmieszczonych w ustabilizowanych odległościach i oddziaływujących jedna na drugą (V. N. Vyrovoy i in. 2004). Analizując mechanizm wzajemnego oddziaływania cząstek V. I. Sołomатов i in. (1984, 1991), V. N. Vyrovoy i in. (2004) wyodrębnili mikrostrukturę i objętość, która pozwala rozpatrzyć układ dyspersyjny na kilku poziomach strukturalnej niejednorodności. Wymienieni Autorzy wskazali, że takie wyodrębnienie jest związane z tym, że wzajemne oddziaływania pomiędzy cząstkami na poziomie cząstka-cząstka powoduje jakościową przemianę układu dyspersyjnego.

V. I. Sołomатов i in. (1984, 1990, 1991), V. N. Vyrovoy i in. (2004, 2010) prześledzili i opisali na bazie przyjętych modeli etapowy proces budowy mikrostruktury betonu w oparciu o procesy fizyko-mechaniczne. Jak jednoznacznie podkreślono (V. I. Sołomатов i in. 1984, 1990, 1991, V. N. Vyrovoy i in. 2004, 2010) procesy fizyko-mechaniczne powstałe w układach dyspersyjnych nie mogą być przeciwstawne procesom fizyko-chemicznym z udziałem spoiwa cementowego, jak też nie można ich rozpatrywać niezależnie od reakcji fizyko-chemicznej hydratacji.

W literaturze fachowej wystarczająco dokładnie rozpatrzono zagadnienie zjawisk fizyko-chemicznej hydratacji spoiw mineralnych (W. Kurdowski 2010, P. Łukowski 2016, P. A. Rbinder 1979, L. Czarnecki 1995, A. Neville 2012, T. Powers 1964). Rozpoznano wpływ składu mineralnego na kinetykę i stopień hydratacji, wpływ polidispersyjnych cementów, rodzaju i ilości aktywnych dodatków mineralnych, gęstości, warunków wiązania itd. Względnie mało opracowań poświęcono mechanizmom organizacji struktury i wzajemnych oddziaływań z pozycji procesów fizyko-mechanicznych.

W oparciu o modele i ich analizę przedstawioną w (V. I. Sołomатов i in. 1984, 1990, 1991, V. N. Vyrovoy i in. 2004, 2010) oraz zaczerpnięte od innych autorów opisy i analizy przywołane w dalszej części rozdziału, opisano mechanizm powstawania mikrostruktury betonu. W oparciu o zebraną literaturę przedstawiono mechanizm powstawania struktury klastrów, rys „zarodkowych”, powierzchni rozdziału (PR) w mikrostrukturze betonu. W (V. I. Sołomатов i in. 1984, V. N. Vyrovoy i in. 2004) rozpatrzono model, w którym budowa strukturalnego klastra powinna obejmować układ składający się co najmniej z trzech cząstek (Rys. 4.13). W (V. N. Vyrovoy i in. 2010, V. I. Sołomатов i in. 1991) przyjęto, że cząstki charakteryzują się jednakowymi właściwościami (napięciem powierzchniowym, polem powierzchni) a odległość pomiędzy nimi jest taka sama, przy czym siła przyciągania cząstek $F \neq 0$.

Warunki tworzenia się klastra składającego się z trzech cząstek będą zależę od ich początkowego położenia. Przy czym mogą tworzyć się klastry liniowe oraz o konfiguracji złożonej (V. N. Vyrovoy i in. 2010, V. I. Sołomатов i in. 1991) (Rys. 4.13). Kształt i charakter utworzonego klastra pokazuje wpływ na jego powierzchnię i oddziaływanie z sąsiednimi klastrami strukturalnymi. W dalszej analizie uzasadniono wydzielenie w modelu komórki strukturalnej z kompletną liczbą cząstek uczestniczących w tworzeniu początkowych strukturalnych klastrów.

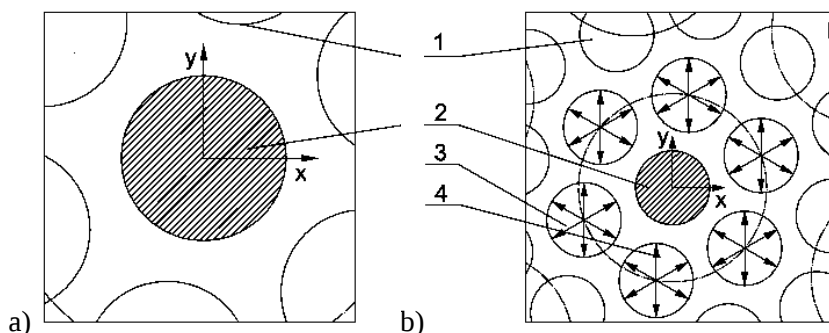


Rys. 4.13. Przykładowe ułożenie cząstek o jednakowej wielkości w układzie dyspersyjnym; a) liniowy układ agregatów, b), c) możliwy układ cząstek w agregacie o złożonej konfiguracji; F_{i-j} , F_{j-i} , $i, j = I, II, III$ – siły oddziaływania pomiędzy cząstkami; ΣF – siła wypadkowa oddziaływań pomiędzy cząstkami (V. N. Vyrovoy i in. 2010, V. I. Sołomатов i in. 1991)

V. I. Sołomатов i in. (1991, 1984) rozpatrzył mechanizm oddziaływania pomiędzy cząstkami w mikrostrukturze KMB przy następujących ograniczeniach:

- minimalna średnica cząstek uczestnicząca we wzajemnym oddziaływaniu o zadanej gęstości ρ , nie pozwala im wykazać w ruchów Browna; wprowadzenie takiego ograniczenia jest podyktowane tym, że początkowe procesy organizacji struktury zachodzą w układach grubodispersyjnych o średnicach $10^{-6} \div 10^{-4}$ m charakteryzujących się nie średnią gęstością ciała stałego w jednostce objętości a konkretną liczbą cząstek i ustaloną początkową odległością między nimi,
- maksymalną średnicę cząstek o gęstości ρ ogranicza się takim warunkiem, że siła połączenia pomiędzy cząstkami, F_c jest większa od siły ciężkości $F_c > mg$; ograniczenie to pozwala wyeliminować wpływ grawitacji na warunki tworzenia się strukturalnych klastrów i międzycząstkowych oddziaływań.

Przyjmując powyższe ograniczenia, V. I. Sołomatov i in. (1991, 1994) rozpatrzyli cząstki jako ciała materialne, do których przyłożone są siły oddziaływań pomiędzy cząstkami. Dzięki temu do opisu takich układów możliwe jest wykorzystanie praw mechaniki klasycznej. Siły pomiędzy cząstkami opisano wektorem $\vec{F}_c$, kierunkiem i wielkością oddziaływania. Pozwoliło to, zgodnie z zasadą mechaniki, wyznaczyć siłę wypadkową i kierunek możliwego przemieszczania się cząstki jako ciała materialnego. Do tego celu wprowadzono układ współrzędnych umiejscowiony w środku ciężkości cząstki „tworzącej strukturę” (Rys. 4.14) (V. I. Sołomatov i in. 1991, 1994).



Rys. 4.14. Modele zaproponowane przez V. I. Sołomatova i in. (1984, 1991) położenia cząstek w układzie dyspersyjnym; a) układ z jedną cząstką, b) układ z wieloma cząstkami; 1 – cząstki sferyczne (okalające); 2 – cząstki strukturotwórcze – centralne; 3 – siły oddziaływania międzycząstkowego okalające jednostkę centralną; 4 – siły oddziaływania pomiędzy cząstkami tworzącymi strukturę

Przedstawiony na rysunku 4.13 schemat układu cząstek wg (V. I. Sołomatov 1984, 1991) pozwala opisać mechanizm oddziaływań pomiędzy cząstkami z uwzględnieniem ich łączenia w klastry z zastosowaniem mechaniki klasycznej. Zastosowanie podobnych metod opisywania mechanizmów organizacji struktury układów grubodispersyjnych pomaga rozpatrzeć kinetykę procesu, zmienić warunki jego przebiegu oraz otrzymać nie tylko obraz jakościowy tworzenia struktury, ale również i podstawowe zależności ilościowe (V. I. Sołomatov 1984).

Analizując mechanizm budowy mikrostruktury KMB podkreślono charakterystyczny przebieg procesów fizycznych i organizację struktury pod wpływem sił wzajemnych oddziaływań pomiędzy cząstkami. Oddziaływanie sił powierzchniowych w układach dyspersyjnych jest związane ze zjawiskami fizycznymi nieskompensowanych sił molekularnych na granicach rozdziału (B. Lelmon 1972, N. I. Mczedłow-Petrosjan 1971, V. I. Sołomatov 1983).

W przypadku obecności wody wokół cząstek, jako fazy stałej pomiędzy nimi, pojawiają się siły kapilarne. Następnie tworzą się „błonki” na cząstkach z otaczającego płynu, które charakteryzują się parametrem zwilżenia powierzchni l , krzywizną powierzchni r , napięciem powierzchniowym σ na granicy rozdziału faz (W. Kudowski 2010, N. I. Mczedłow-Petrosjan 1971, W. P. Nikolański 1987).

W wyniku zmiany ciśnienia środowiska i płynu ΔP (ciśnienie Laplac’a) i pojawienia się siły kapilarnej, F_K . Jej wartość można obliczyć za pomocą równania (B. Lelmon 1972, W. P. Nikolański 1987):

$$F_K = \Delta P S_o \sigma l \quad (4.14)$$

gdzie: S_o – pole powierzchni zwilżenia.

Powstałe w układzie dyspersyjnym siły kapilarne są jedną z przyczyn łączenia się cząstek, w tym cementu, które zmieniają ich właściwości strukturalne i mechaniczne (W. P. Nikolański 1987, P. A. Rebinder 1979, N. I. Mczedłow-Petrosjan 1971). Pojawienie się sił kapilarnych z powodu wiązania KMB jako środowiska heterogenicznego o układzie kapilaro-porowatym, powoduje ich zmiany objętościowe (W. Kudowski 2010, H. F. W. Taylor 1991). Te zmiany zależą od wymiarów i rozkładu kapilar. Siły kapilarne w układach dyspersyjnych (z udziałem proszków, suspensji lub materiałów, które mają zdolność przechodzenia w ciało stałe), powstałe na skutek zjawisk fizycznych (gradientu ciśnienia), w znacznym stopniu decydują o właściwościach fizycznych i mechanicznych (M. Toda i in. 1991, V. I. Sołomatov 1991).

W przypadku utworzenia się bezpośredniego kontaktu pomiędzy cząstkami fazy dyspersyjnej zachodzi dyfuzyjne płynięcie materiału lub powstają puste miejsca. Siła powodująca ruch w tym charakterystycznym procesie „sklejania” wywołuje nadmierną energię powierzchniową E^s i obecność w materiale cząstek położonych w określonych miejscach (punktach), a także obecność różnych dyslokacji-defektów (V. I. Sołomatov 1983, V. N. Vyrovoi i in. 2010, W. P. Nikolański 1987).

L. Cademontiri i in. (2011), K. Kurzydłowski i M. Lewandowska (2010), J. Garbarczyk (2000) do defektów miejscowych zaliczają te, które można porównać z wymiarami atomu (wakancje). Dyslokacje przedstawiają niedoskonałości na poziomie sieci krystalicznej wymiarami są zbliżone do wymiarów atomów. W wyniku tego procesu i utrzymywania takich defektów dyfuzja wakancji poniżej dyslokacji zachodzi z dużą prędkością. To powoduje przemieszczenie się cząstek materiału w strefie kontaktu i utworzenie się połączenia kontaktowego (V. I. Sołomatov 1983, V. N. Vyrovoi i in. 2010).

Przy połączeniach tego typu uwalnia się energia A , która zależy od wielkości pola powierzchni połączenia πx^2 , oraz od wyjściowego napięcia powierzchniowego $\Delta\sigma$, którą można zapisać (V. I. Sołomатов 1983, V. N. Vyrovoi i in. 2010, W. P. Nikołajski 1987):

$$A = \pi x^2 \Delta\sigma \quad (4.15)$$

Powstałe naprężenia sprężyste σ_y przy małej wielkości podstawowej x są większe od naprężeń σ_p powodujące plastyczne odkształcenia w strefie połączenia. Naprężenia σ_p zależą od poślizgowego modułu sprężystości E_s , wektora Bürgersa, dyslokacji b i wielkości x , co można zapisać (V. I. Sołomатов 1983, V. N. Vyrovoi i in. 2010, W. P. Nikołajski 1987):

$$\sigma_p = E_s b / x \quad (4.16)$$

Według (W. P. Nikołajski 1987, N. I. Mczydłow-Petrosjan 1971) powstałe odkształcenia plastyczne powiększają pole kontaktu pomiędzy cząstkami wzajemnie oddziaływujących na siebie i wywołują wzrost uwalniającej się energii powierzchniowej. Zwiększa się siła przyciągająca cząstki i siła przyciągania pomiędzy cząsteczkami. Kolejnym etapem wg N. I. Mczydłow-Petrosjana i V. I. Sołomatova, w strefie połączenia jest rozpoczęcie procesu dyfuzji.

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 wakacji w pobliżu płaskiej powierzchni C_0 . Wielkość C_1 można obliczyć ze wzoru przedstawionego w (N. I. Mczydłow-Petrosjan 1971, V. I. Sołomатов i in. 1990):

$$C_1 = C_0 [1 + (2\sigma / x) V / kT] \quad (4.17)$$

gdzie: k – stała,
 T – temperatura w skali bezwzględnej,
 σ – napięcie powierzchniowe.

W (N. I. Mczydłow-Petrosjan 1971, V. I. Sołomатов i in. 1991) opisano i rozróżniono następujące mechanizmy wzajemnego łączenia dyspersyjnych cząstek (P. W. Atkins 2011, V. I. Sołomатов i in. 1991):

- mechanizm lepkiego płynięcia, przy którym zbliżają się środki cząstek; mechanizm taki jest decydujący w przypadku szybkiego rozpuszczenia się strefy powierzchniowej cząstek,
- mechanizm dyfuzji objętościowej, przy której odbywa się strata nadmiaru wakansji z wypukłych części powierzchni cząstek do części wklęsłej; „przełącz” kontaktowa w tym przypadku tworzy się bez zbliżania się cząstek,
- mechanizm dyfuzji objętościowej przy ubytku wakancji na granicy pomiędzy cząstkami z jednoczesnym procesem zbliżania się centrów cząstek,

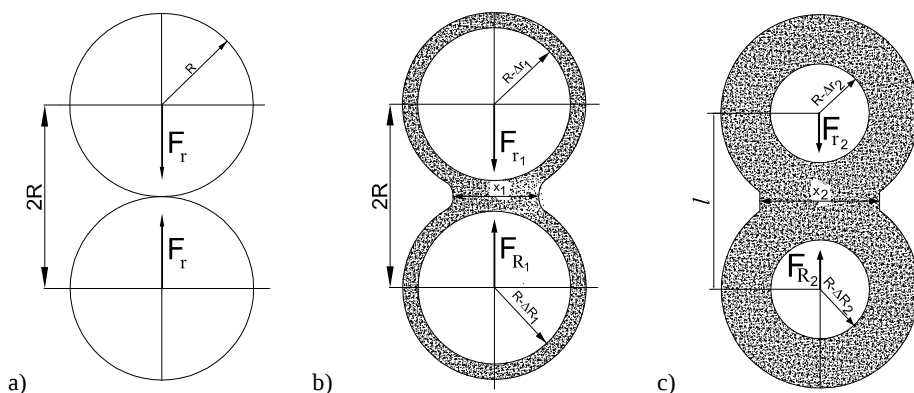
- mechanizm dyfuzji powierzchniowej, gdzie przemieszczanie się substancji płynnej odbywa się po powierzchni w strefę wklęsłą bez zbliżania się centrów cząstek,
- mechanizm przemieszczania się substancji płynnej przez środowisko na skutek różnicy ciśnień układu wypukłej i wklęsłej powierzchni (wg Kelwina),
- mechanizm dyfuzji granicznej w strefie kontaktu powodujący zbliżanie się centrów cząstek.

Według Autorów wymienionych wyżej, kinetyka procesów tworzenia się połączeń kontaktowych może być scharakteryzowana poniższym wzorem:

$$X^n = B_i t \quad (4.18)$$

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

Jak przedstawiono na rysunku 4.15 (V. I. Sołomatow 1984, 1991) cząstki fazy stałej znajdujące się w objętości układu dyspersyjnego wstępują w reakcję hydratacji w wyniku dyfuzji.



Rys. 4.15. Schemat pokazujący fizyko-mechaniczne procesy tworzenia się połączeń kontaktowych przy jednoczesnych oddziaływaniach pomiędzy cząstkami spoiw (V. I. Sołomatow 1991) a) utworzenie strefy kontaktowej; b), c) fizyko-chemiczny proces kształtowania połączeń, "sklejania"; R – promień cząstek; $F_r, F_{r1}, F_{R1}, F_{R2}$ – siły połączenia pomiędzy cząstkami; $\Delta r_1, \Delta r_2, \Delta R_1, \Delta R_2$ – zmniejszenie promienia strefy niehydratyzowanej; r, R – promienie cząstek; l – odległość środków ciężkości między cząstkami

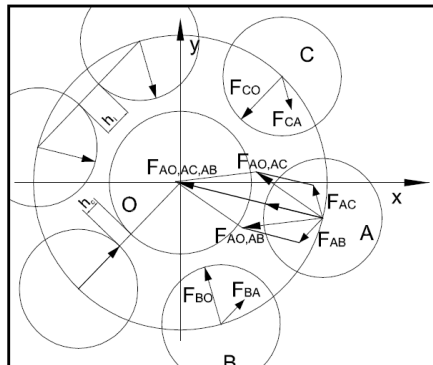
W kolejnym etapie tworzy się błonka solwatów naokoło ziaren cementu i zachodzi proces powiększenia ich objętości. Kontakt początkowy między cząstkami w punkcie przekształca się w kontakt płaszczyznowy (płaszczyzny kontaktowej), wskutek tworzenia się błon solwatowych i dyfuzji powierzchniowej objętościowej, następuje wzrost siły docisku cząstek. W konsekwencji centra ziaren spoiwa zbliżają się wg schematu przedstawionego na rysunku 4.15 (V. I. Sołomатов i in. 1990, 1984).

Przenoszenie się produktów hydratacji przez strefę płynną (wg mechanizmu przedstawionego na rysunku 4.15) skutkuje dalszym powiększeniem się płaszczyzny kontaktu pomiędzy cząstkami. Tak powstałe połączenie kontaktowe łączy dwie cząstki pomiędzy sobą. Przy czym, jak wskazano, odbywa się transformacja właściwości indywidualnych cząstek we właściwości nowo powstającego klastra. W taki sposób układ dyspersyjny zmienia swoje parametry. V. I. Sołomатов (1984) i V. N. Vyrovoy (2010) wykazali, że równocześnie w wyniku procesu wzajemnych oddziaływań międzycząstkowych na poziomie niejednorodności strukturalnych odbywają się podstawowe zmiany parametrów układu jako środowiska ciągłego. I. Sołomатов i V. N. Vyrovoy wskazali, że procesy fizyczne powstawania sił kapilarnych oraz zjawisk dyfuzyjnych i płynięcia materiału powodują powstawanie sił wzajemnego oddziaływania pomiędzy cząstkami oraz fiksację w ukształtowanych strukturalnych klastrach.

Analizując przedstawione powyżej opisy zaczerpnięte z przywołanej literatury można wyciągnąć wniosek, że procesy fizyczne są częścią składową procesów i zjawisk zachodzących w układach grubodyspersyjnych. Według V. I. Sołomатova i in. (1984, 1991) powstałe procesy fizyko-mechaniczne tworzenia struktur w układach dyspersyjnych nie mogą być rozpatrywane jako przeciwstawne procesom fizykochemicznym tworzenia struktur mineralnych spoiw, jak też nie można rozpatrywać ich oddzielnie od reakcji fizyko-chemicznych hydratacji. Do dalszych rozważań związanych z organizacją struktury klastrow (V. I. Sołomатов i in. 1984, 1991) przyjęto układ dyspersyjny składający się z cząstek spoiwa. Za (V. I. Sołomатов i in. 1984, 1991) na rysunku 4.16 pokazano mechanizm budowy strukturalnej jednostki klastra. Wskazano, że w skład jednostki klastra wchodzi: cząstka strukturotwórcza położona centralnie oraz cząstki obwodowe nazywane także w literaturze sferycznymi. Koncentracja dyspersyjnego układu jest taka, że siła oddziaływania F_C pomiędzy cząstkami jest różna od zera, $F_C \neq 0$.

Według (V. I. Sołomатов i in. 1990, 1984) na cząsteczkę obwodową np. cząsteczkę A działa układ sił wzajemnych oddziaływań sąsiednich elementów spoiwa z cząsteczką centralną tworzącą strukturę. Przy odległości h_i pomiędzy sąsiednimi elementami spoiwa siła połączenia równa się jedności $F_C=1$. Rozpatrując jednostkę klastra V. I. Sołomатов i in. (1984, 1991) wskazali, że siła połączenia jest wektorem, którego początek znajduje się w centrum cząstki w środku ciężkości i jest to miejsce położenia w chwili fiksacji czasu τ_i . Koniec wektora wyznacza kierunek i wielkość przyłożonej siły.

Cząstka A oddziałuje z sąsiednimi cząstkami B i C i z cząstką centralną oznaczoną O. W ten sposób do cząstki A przyłożony jest układ sił F_{AB} , F_{AC} , F_{AO} czyli wektory $\overrightarrow{AB}$, $\overrightarrow{AC}$, $\overrightarrow{AO}$. Opierając się na warunku, że $\overrightarrow{AB} = \overrightarrow{AC}$ i $\overrightarrow{AB} < \overrightarrow{AO}$ wyznaczono wektor sił wypadkowy oddziaływania cząstki A z jej sąsiednimi.



Rys. 4.16. Schemat budowy strukturalnej jednostkowego klastra i powstawania połączeń kontaktowych pomiędzy cząstkami w układach grubodispersyjnych, pojedyncza cząstka w centrum układu oraz cząstki obwodowe (sferyczne) wg (V. I. Sołomatov 1991); h_c – odległość pomiędzy cząsteczką centralną a najbliższą obwodową (sferyczną); h_i – odległości pomiędzy cząstkami obwodowymi; A, B, C – cząstki obwodowe; F_{AB} , F_{AC} , F_{CA} , F_{BA} – siły wzajemnego oddziaływania cząstek obwodowych; F_{AO} , F_{CO} , F_{BO} – siły wzajemnego oddziaływania pomiędzy cząsteczką centralną (strukturotwórczą) a cząstkami obwodowymi

W (V. I. Sołomatov i in. 1984, 1991) pokazano, że pod wpływem siły F_{AO} cząstka A w odpowiednim przedziale czasu τ_1 przyjmie położenie A_1 . Odległości pomiędzy cząstką obwodową, jako elementem spoiwa a cząsteczką centralną O zmniejszą się, co powoduje wzrost siły F_{AO} o wielkość proporcjonalną wywołaną zmniejszeniem odległości Δh . W chwili czasu τ_2 cząstka A może wstąpić w połączenie kontaktowe z cząsteczką O. Według (V. I. Sołomatov i in. 1984, 1991) połączenie kontaktowe może być realizowane bezpośrednio powierzchniami stałymi lub przez otaczające środowisko dyspersyjne. Rodzaj połączenia wyznaczony jest stosunkiem aktywności powierzchni stałej fazy pomiędzy sobą $\sigma_{T_1-T_2}$ i fazy stałej z płynną σ_{T_1-P} . Przy $\sigma_P > \sigma_{T_1-T_2}$ połączenie kontaktowe faz stałych z pozycji termodynamiki jest niewygodne i cząstki kontaktują się przez otaczające środowisko. W przypadku gdy $\sigma_{T_1-T_2} > \sigma_{T_1-P}$ kontakt odbywa się przez powierzchnie stałe. V. I. Sołomatov i in. (1984, 1991) wykazali, że energia potencjalna cząstki A przekształca się w energię kinetyczną w chwili czasu τ_2 . Zdaniem wymienionych Autorów spowodowane jest to tym, że cząstka centralna (strukturotwórcza) rozmieszczona jest symetrycznie i wchodzi ona równocześnie w połączenia kontaktowe z cząstkami obwodowymi.

Powstałe przy połączeniach siły z obwodowych cząstek skierowane do centralnej jednostki mają charakter sił docisku i w ten sposób tworzy się klastery niższego rzędu w skali poziomów.

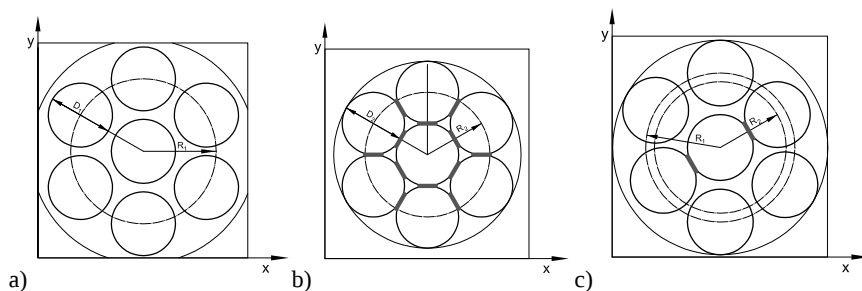
Przedstawiona powyżej analiza budowy klastrów została zaczerpnięta z opisów zawartych głównie w pracach V. I. Sołomatova i in. (1984, 1991) oraz V. N. Vyrovoya (2010). Analiza przytoczonej literatury pokazała, że do opisu wzajemnych oddziaływań pomiędzy cząstkami można wykorzystać prawa mechaniki klasycznej. Jak wynika z teorii klastrów, w skład budowy jednostkowego klastra wchodzi cząstka strukturotwórcza, centralna oraz cząstki sferyczne okalające. Utworzony jednostkowy klastery składający się z układu cząstek może łączyć się z innym klastrem tworząc mikrostrukturę materiału.

Klastery można scharakteryzować jako samodzielne elementy o właściwościach charakterystycznych tylko dla nich, np.: określoną gęstość, ilość niezbędnych cząstek indywidualnych, energię powierzchniową, kształt, określone wymiary (I. P. Suzdalev 2001, S. Fic i in. 2013, Z. Stachurski 2001). W rzeczywistych układach dyspersyjnych możliwe jest rozpoznanie klastrów o różnych konfiguracjach w analogii do tworzenia się klastrów w sproszkowanych materiałach utworzonych w wyniku oddziaływania sił kapilarnych, co przedstawiono w rozdziale 3.

Powstały i ukształtowany klastery $K-1$ na poziomie niższego rzędu w skali charakteryzuje się liczbą koordynacyjną cząstek tworzących strukturę N i wymiarami D . Maksymalnie na płaszczyźnie $N=6$ a w objętości $N=12$. Liczba koordynacyjna określa wymiary i kształt klastra $K-1$ (I. P. Suzdalev 2001, V. N. Vyrovoy 2010, M. Szelaąg i S. Fic 2015). Jak opisano w rozdziale 4.1, w wyniku procesu samoorganizacji układ dyspersyjny w ostatnim etapie budowy staje się uporządkowany. Analogicznie w wyniku procesów samoorganizacji powstaje budowa klastrów składających się w rozpatrywanym przypadku z cząstek spoiwa cementowego.

Tworzenie klastrów $K-1$ jest termodynamicznie uzasadnione i prowadzi do spontanicznego uporządkowania dyspersyjnego układu, w którym wyodrębniają się oddzielne strukturalne bloki (I. P. Suzdalev 2001, V. I. Sołomatov i in. 1984, 1991). Objętość, rozmiar i kształt klastrów zależą od liczby koordynacyjnej N cząstki strukturotwórczej połączonej ze zwykłymi cząstkami różnego rozmiaru (Z. Stachurski 2001).

Przy analizie struktury klastra $K-1$ przyjęto, że jest on zbudowany z cząstek jednego rozmiaru (Rys. 4.17) (V. I. Sołomatov i in. 1984). W (V. I. Sołomatov i in. 1984) rozpatrzono kinetykę formowania jego struktury przedstawioną na rysunku 4.17.



Rys. 4.17. Przykłady kontaktów pomiędzy cząstkami przy budowie klastra (V. I. Sołomatov i in. 1991); a) – kontakt cząstek przez warstwę ośrodka dyspersyjnego; b) – kontakt bezpośredni cząstek fazy dyspersyjnej; c) – mieszany typ kontaktów; R_1, R_2 – promienie klastrów K-1; D_1, D_2 – średnice klastrów

V. I. Sołomatov i in. (1984, 1991) wyróżniają charakterystyczne wymiary tworzących się klastrów w różnych chwilach czasu od t_0 do t_2 . Reprezentatywną objętość jednostki strukturalnej układu dyspersyjnego rozpatrywali na przykładzie objętości mieszczącej 13 cząstek, z których jedna „strukturotwórcza” znajdowała się w środku ciężkości wydzielonej objętości, czyli w zakresie o $R=3/2(d+h)$, gdzie $d/2$ to promień cząstek; h – odległość między cząstkami.

Następnie rozpatrzono stan, gdy w momencie czasu t_0 , nastąpi początek tworzenia układu dyspersyjnego, na który nie mają już wpływu czynniki zewnętrzne i efekty hydrodynamiczne, a mają miejsce wzajemne oddziaływania pomiędzy cząstkami (oddziaływanie międzycząsteczkowe): w następnej kolejności cząstki z otoczenia zbliżają się do cząstki tworzącej (V. I. Sołomatov i in. 1990, 1984, 1991). Przy czym rozmiar tworzącej się sfery układu cząstek (w płaskim układzie współrzędnych – promień okręgu) zmniejsza się. Szybkość tego zmniejszania określa się przez prędkość przemieszczania się cząstek $V_4 = dh/dT$. W momencie czasowym t_1 odległość między cząstkami będzie wynosiła h_1 , co spowoduje zmniejszenie powierzchni modelu płaskiego o ΔS_1 i układu o ΔS_c .

V. I. Sołomatov i in. (1990, 1984, 1991) wykazali, że możliwe są następujące przypadki unieruchomienia cząstek w klastrze K-1:

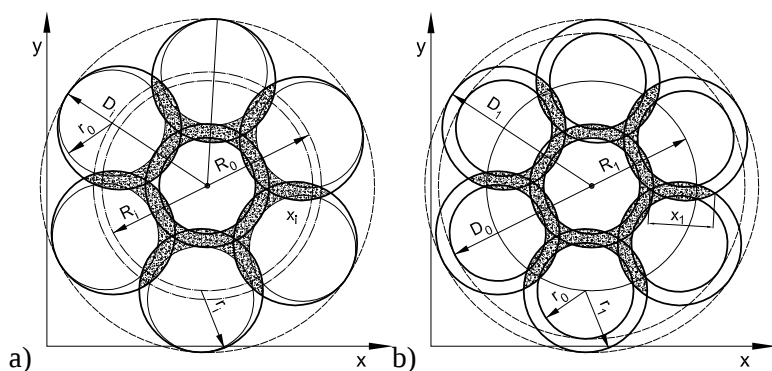
- wzajemne oddziaływanie cząstek zachodzi poprzez warstwę środowiska (w tym przypadku pomiędzy otaczającymi cząstkami i pomiędzy nimi a cząstką strukturotwórczą powstają kontakty koagulacyjne),
- cząstki wchodzi w bezpośredni kontakt atomów molekuł je tworzących,
- współoddziaływanie cząstek wewnątrz klastra powoduje powstanie zarówno kontaktów koagulacyjnych, jak i kontaktów atomowych (mieszany typ kontaktów) – taki przypadek jest możliwy przy tworzeniu się dyspersyjnych układów cząstek o różnym charakterze, przy czym między otaczającymi cząstkami występuje kontakt koagulacyjny, a pomiędzy cząstkami otaczającymi a cząstką strukturotwórczą – atomowy i na odwrót.

Według (V. I. Sołomatov i in. 1990, 1984, 1991) w pierwszym przypadku rozmiar klastra K-1, będzie zależał od równowagowej grubości warstwy dyspersyjnej cieczy. Przy tworzeniu atomowych kontaktów wymiar K-1 wyznaczono poprzez wielkości cząstek wchodzących ze sobą w bezpośredni kontakt. Mieszany rodzaj kontaktów (trzeci przypadek) prowadzi do utrudnień w tworzeniu kontaktów atomowych pomiędzy cząstkami.

Na rysunku 4.18 (V. I. Sołomatowem i in. 1984, 1991) przedstawiono przykłady budowy struktury klastrów powstałych z połączenia cząstek w wyniku hydratacji oraz utworzenia obwodowej otoczki solwatu.

Według J. M. Butta (1980), H. Taylora (1996), T. W. Kuzniecovej i in. (1989) przy wzajemnych połączeniach cząstek powstają odkształcenia strefy kontaktowej. Następnie wykazano, że dla spoiwa cementowego charakterystycznym jest rozluźnienie ziaren. Na powierzchni ziaren tworzy się powłoka solwatu i w wyniku hydratacji zachodzi zwiększenie fazy stałej. Przy bezpośrednim kontakcie cząstek do momentu początkowego rozpuszczenia strefa kontaktu odkształca się. Powstałe odkształcenia o charakterze sprężystym tworzą obszary z jednoczesnym uwolnieniem energii powierzchniowej, co powoduje wzrost sił docisku.

Jak wskazują J. M. Butt (1980), V. I. Sołomatov (1991), T. W. Kuzniecovej i in. (1989) kontakt połączeniowy pomiędzy cząstkami staje się stabilny. Rozpuszczenie powierzchni cząstek zbliżonych do siebie stwarza następne warunki do przenikania jedna w drugą. Środki ciężkości cząstek zbliżają się do siebie.



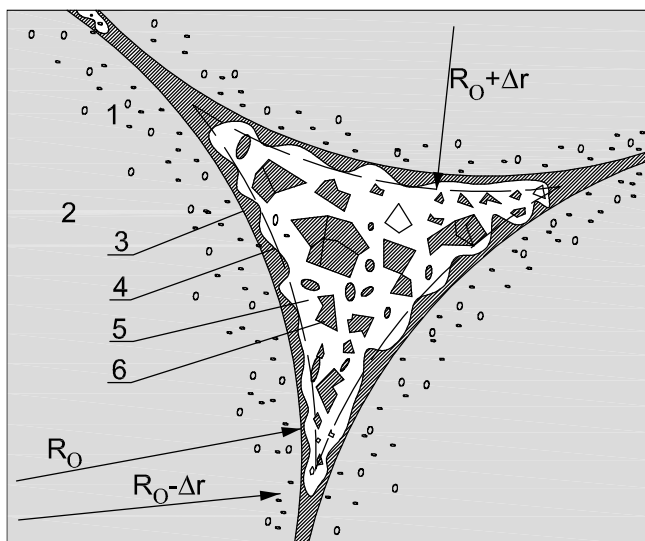
Rys. 4.18. Przykłady budowy struktur klastrów przy przenikaniu się cząstek (V. I. Sołomatov 1991); a) postępujący proces hydratacji umożliwia połączenie kontaktowe pomiędzy cząstkami; b) powstanie otoczki solwatu i wzajemne oddziaływanie pomiędzy cząstkami; D_0 i D_1 – początkowy i końcowy promień klastra K-1, R_i , R_0 – odległość pomiędzy środkami ciężkości cząstki strukturotwórczej i cząstkami sferycznymi (obwodowymi), r_i – wymiar ziaren spoiwa po hydratacji; x_i – średnica strefy kontaktowej pomiędzy cząstkami

Zwiększenie powierzchni kontaktu cząstek 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 rozpuszczenia koncentrują się w przypowierzchniowych warstwach cieczy. Według danych (I. N. Achwerdow 1981, N. I. Mczedłow-Petrosjan 1971, A. E. Szczeikin 1979), właściwa powierzchnia cementowego tobermolitowego żelu, powstałego w wyniku pierwotnego rozpuszczenia minerałów, jest 30 razy większa niż cementu w postaci wyjściowej, to znaczy rozmiar oddzielnych cząstek wynosi 10^{-7} – 10^{-9} m. Koloidalny wymiar żelowych cząstek pozwala im wykazywać ruchy Browna. To zmienia jakościowy mechanizm tworzenia agregatów na poziomie niejednorodności strukturalnej „cząstka żelu–cząstka żelu”. Zmiany te są tak istotne, ponieważ na tym poziomie skali nie jest możliwe ustalenie fizyko-mechanicznych zależności. Kinetykę procesów wzajemnego oddziaływania takich cząstek, biorąc pod uwagę obniżenie swobodnej energii bada fizyka statystyczna. I. N. Achwerdow (1981), N. I. Mczedłow-Petrosjan (1971), A. E. Szczeikin (1979) ustalili, że 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 (N. I. Mczedłow-Petrosjan 1971, A. E. Szczeikin 1979):

$$i_K i_i \leftrightarrow i_K \quad (4.19)$$

Powiększenie liczby cząstek w agregacie powyżej i_K prowadzi do stabilizacji agregatu (lub zarodka na powierzchni rozdziału fazy rozproszonej z ośrodkiem rozpraszającym). Powstałe w wyniku wahań cząstek produkty hydratacji w mikroskopijnych objętościach agregatu są składową częścią klastrowych struktur na poziomie niejednorodności strukturalnej „cząstka spoiwa–cząstka spoiwa”. W utwardzonym zaczynie cementowym żel zajmuje znaczną objętość (do 50–60% produktów hydratacji) i w znacznym stopniu określa właściwości gotowego materiału (N. I. Mczedłow-Petrosjan 1971, A. E. Szczeikin 1979, T. C. Powers 1964, H. F. W Taylor 1996). V. I. Sołomatov (1984, 1990) przedstawił model wyidealizowanej struktury klastra $K-1$ co widnieje na rysunku 4.19, gdzie pokazano układ wielopoziomowej struktury klastrowej typu „klastery w klastrze”, w którym części ziaren spoiwa cementowego weszła w reakcję z ośrodkiem dyspersyjnym.

Przedstawiony schemat pokazuje budowę przesmyków kontaktowych w połączeniach pomiędzy ziarnami spoiwa cementowego.



Rys. 4.19. Wydzielony fragment wielopoziomowej struktury klastrowej typu „klastery w klastrach” (V. I. Sołomatov 1991); 1 – część ziaren spoiwa, która weszła w reakcję z ośrodkiem dyspersyjnym (powłoki solwatu); 2 – źródłowe cząstki fazy rozproszonej; 3 – międzycząsteczkowy przesmyk kontaktowy; 4 – zarodek nowej fazy; 5 – objętości ośrodka dyspersyjnego o podwyższonym stężeniu rozpuszczonego produktu; 6 – nowo powstałe produkty żelu; R_0 – początkowy promień cząstek; Δr_a – grubość warstwy zarodków nowej fazy i przesyconych poliadsorbcyjnych warstw ośrodka rozpraszającego.

Na przykładzie pokazanym powyżej (Rys. 4.19) można prześledzić wzajemne połączenie fizyko-chemicznych i fizyko-mechanicznych procesów organizacji struktury KMB na poziomie mikro. J. M. Butt (1980) i O. P. Mczedłow (1988) pokazują, że pojawienie się nowych faz drogą rozpuszczania powierzchniowej strefy cząstek wzajemnie oddziałujących na siebie powoduje równo zmiany ogólnego stanu energetycznego układu, jak i charakter oraz warunki wzajemnych oddziaływań międzycząsteczkowych. W przypadku podobnych układów swobodną energię mikroobjętości E_m można przedstawić jako funkcję ilości molekuł nowej fazy wg wzoru (A. E. Szczeikin i in. 1971, I. N. Achwerdow 1981, V. I. Sołomatov i in. 1991):

$$E_m = Bi^{2/3} \quad (4.20)$$

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

Przy pojawieniu się nowej fazy bez zniszczenia innych powierzchni, stała B jest dodatnia. Świadczy to o zwiększeniu swobodnej energii układu i o jej dążeniu do obniżenia wewnętrznej powierzchni rozdziału, drogą połączenia nowej fazy w klastry (V. I. Sołomатов i in. 1991, A. E. Szczeikin i in. 1971, I. N. Achwerdow 1981).

Przeprowadzona analiza pokazała, że klaster $K-1$ ma złożoną organizację budowy. W nim łączy się w jedynym bloku strukturalnym kilka poziomów strukturalnych niejednorodności: niejednorodność typu „cząstka żelu-cząstka żelu” z przejściem na niejednorodność „klaster składnika żelowego-klaster składnika żelowego”; jakościowo inna strukturalna niejednorodność „cząstka spoiwa-cząstka spoiwa” z utworzeniem strukturalnej niejednorodności „ $K-1-K-1$ ”. Klastry $K-1$, które powstały w wyniku fizyko-mechanicznych procesów wzajemnych oddziaływań pomiędzy cząstkami, można rozpatrywać jako struktury typu „klaster w klastrze” co przedstawiono w analizie zawartej w dalszej części rozdziału (V. I. Sołomатов i in. 1984, 1990, 1991).

W rezultacie zwiększenia objętości fazy stałej zachodzi swojego rodzaju „samo gojenie” pustek klastra $K-1$ (V. N. Vyrovoy i in. 2010, V. I. Sołomатов i in. 1991).

V. I. Sołomатов i in. (1991, 1984, 1990) zauważają, że pomiędzy cząstkami powstają odkształcenia przeciwnego znaku, co powinno doprowadzić do zwiększenia rozmiarów $K-1$ o wielkość przyrostu wymiarów cząstek. W tym samym czasie, przez łączenie się cząstek ośrodka dyspersyjnego z powodu hydratacji i przez możliwość odparowania wolnej cieczy pomiędzy cząstkami wewnątrz $K-1$ powstają siły kapilarne.

Pojawienie się w układzie 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) (V. I. Sołomатов i in. 1991).

Przedstawiona powyżej analiza budowy pojedynczego klastra nie kończy procesu budowy mikrostruktury betonu. W kolejnym etapie budowy powstaje i rozwija się proces łączenia pomiędzy sobą klastrów w większe grupy. W literaturze większe jednostki połączonych ze sobą cząstek nazywane są agregatami (np. Gierczycki). V. I. Sołomатов i in. (1984, 1990), V. N. Vyrovoy i in. (1983, 2010) rozpatrując kolejny etap budowy mikrostruktury wykazali, że pomiędzy połączeniami klastrów formuje się międzyklastrowa powierzchnia rozdziału (PR). D. M. Karpinos (1988) poprzez międzyklastrową powierzchnię rozdziału (PR) rozumie granice rozdziału, poprzez, które klastrowe struktury współdziałają ze sobą wzajemnie. Na rysunku 4.20 za (V. I. Sołomатов i in. 1984, 1990, V. N. Vyrovoy i in. 1983, 2010, D. M. Karpinos 1988) przedstawiono schemat powstawania międzyklastrowej powierzchni rozdziału.

W (V. I. Sołomatov i in. 1990, 1991, D. M. Karpinos 1988) rozpatrzono fragment, zawierający sąsiadujące cząstki na granicy rozdziału pomiędzy klastrami, co pokazano na rysunku 4.20.

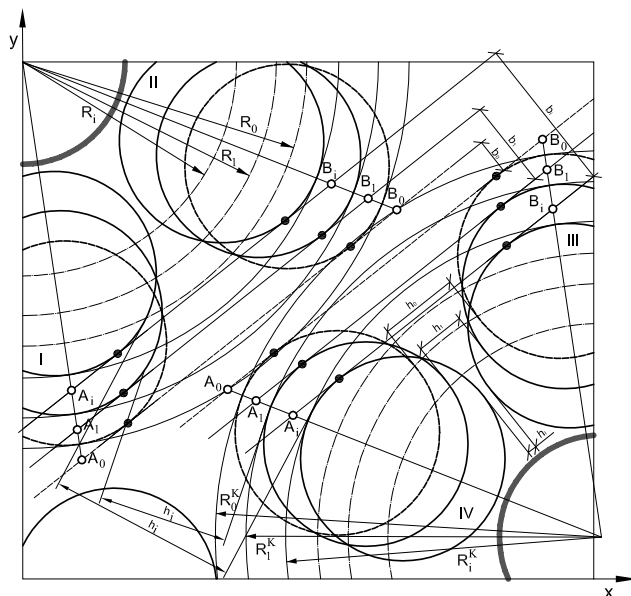
Przyjęto, że wszystkie cząstki poruszają się ze stałą prędkością V_r . W chwili czasu τ_1 każda cząstka przemierzy drogę $V_r \tau_1$ po swojej trajektorii. Kierunek przemieszczenia cząstek h_1 w przyjętym układzie współrzędnych, zależy od ich orientacji w stosunku do cząstki strukturotwórczej. W danym przypadku nie rozpatrzono efektów hydrodynamicznych przy ruchu cząstek w cieczy.

W miarę ruchu cząstek spoiwa zmniejsza się odległość między nimi a cząstką strukturotwórczą, natomiast odległość pomiędzy cząstkami sąsiadujących klastrów zwiększa się do $2h_1$. Wraz ze wzrostem odległości zmniejsza się siła przyciągania między cząstkami. To z kolei prowadzi do osłabienia ich wzajemnego oddziaływania na siebie i do wzmocnienia roli cząstki „strukturotwórczej”.

Różnie ukierunkowany ruch cząstek, należących do sąsiednich K-1, powoduje zmieszanie w płaszczyźnie granicy rozdziału między klastrami (V. I. Sołomatov i in. 1990, 1991). W chwili czasu τ_1 wprowadzono umowną granicę rozdziału AB, przechodzącą przez prostą-styczną do dwóch położonych obok struktur w jednym klastrze (Rys. 4.20). Długość wydzielonej granicy rozdziału wyznaczona przez V. I. Sołomatova (1984) jest podstawą trójkąta AOB z wierzchołkiem w środku ciężkości cząstki strukturotwórczej. Długość międzyklastrowej powierzchni rozdziału (PR) w chwili czasu τ_1 , R_1 – promień K-1 (zgodnie z przyjętymi warunkami ΔAOB równoboczny).

Jak pokazano na Rys. 4.20 wg V.I Sołomatowa, pomiędzy sąsiednimi klastrami zachodzi wzajemne oddziaływanie w części międzyklastrowej PR. Przy różnokierunkowym przemieszczaniu się cząstek na sąsiednich powierzchniach rozdziału powstają mikroskopijne odkształcenia, czyli z powodu postępującego przemieszczenia powierzchni rozdziału (PR) e_1 i skrócenia długości powierzchni rozdziału ΔR . Te i inne mikroodkształcenia są dla sąsiednich klastrów różnie ukierunkowane. Podobne mikroodkształcenia międzyklastrowej powierzchni rozdziału (PR) sprzyjają rozerwaniu możliwych międzycząstkowych związków pomiędzy cząstkami spoiwa.

V. I. Sołomatov i in. (1984, 1990) i D. M. Karpinos (1988) wskazują dalej, że mikroodkształcenia międzyklastrowych powierzchni rozdziału w początkowych etapach wzajemnych oddziaływań pomiędzy cząstkami są przyczyną pojawienia się wewnętrznych granic rozdziału w układzie. Ten proces nasila się w miarę formowania się okresowo organizowanych struktur.



Rys. 4.20. Schemat pokazujący mechanizm tworzenia międzyklastrowej powierzchni rozdziału pomiędzy dwoma klastrami (V. I. Sołomatov 1991, D. M. Karpinos 1988);
 I, II, III, IV – wzajemnie oddziałujące cząstki, 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_i – zmiana odległości między cząstkami, należącymi do sąsiednich klastrow;
 h'_0, h'_1, h'_i – zmiana odległości pomiędzy wzajemnie oddziałującymi klastrami

Jak pokazano na rysunku 4.21 (V. I. Sołomatov i in. 1984, 1990, V. N. Vyrovoy i in. 2004), w kolejnym etapie przebudowy w układzie dyspersyjnym następuje oddziaływanie pomiędzy pojedynczymi klastrami K-1 i utworzenie klastra K-2 na wyższym poziomie strukturalnej niejednorodności. Tak powstały klaster K-2 składa się z klastrow K-1 pogrupowanych wokół klastra centralnego strukturotwórczego.

Klastry na poziomie strukturalnej niejednorodności K-2 przedstawiono, jako struktury typu „klaster w klastrze”, z istnieniem większej liczby pod poziomów strukturalnych. W ten sposób realizuje się kolejny etap organizacji mikrostruktury KBM typu polistrukturalnego rysunku 4.21. Na rysunku 4.22 pokazano mechanizm oddziaływania sferycznych cząstek dwóch klastrow i utworzenie PR (V. I. Sołomaov i in. 1990, 1984, 1989, V. N. Vyrovoy i in. 2004).

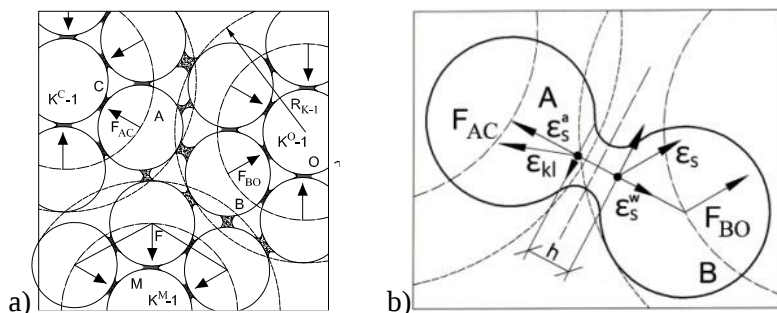
Organizacja mikrostruktury przy tworzeniu K-2 nie kończy się. Klastry K-2 wzajemnie na siebie oddziałują, tworząc kolejną strukturalną niejednorodność na poziomie klastrowych struktur K-3 (V. I. Sołomatov i in. 1990, 1984).

Analizując dalej za (V. I. Sołomatov i in. 1990, 1984) pokazano, że w $K-3$ 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 układu klastrow $K-N$ podano objętość V_{kp} , przy której pomiędzy sąsiednimi strukturalnymi blokami tworzą się granice rozdziału, zdolne przekształcić się w szczelinę zarodkową danej struktury.

Objętości klastrow różnych poziomów zależą od udziału w objętości cząstek spoiwa cementowego i zmiany objętości w rezultacie wytworzenia przesmyków kontaktowych i powłok solwatowych wg wzoru V. I. Sołomatova i in. (1990, 1984) lub przedstawionych w (I. P. Suzdalev):

$$V_{K-N} = 4/3\pi R^3_{K-N} \quad (4.21)$$

W ten sposób, według (V. I. Sołomatov i in. 1990, 1991), do chwili czasu T_2 mikrostruktura KBM przedstawia złożoną organizacyjnie strukturę, w której klastry każdego niższego poziomu niejednorodności strukturalnej wchodzi w skład struktur klastrowych wyższego poziomu. Przy tym cechy indywidualne oddzielnych cząstek i ich klastrow niwelują się w powstałych strukturach. Stan makro takiego układu można ocenić według jego właściwości reologicznych. Zarówno w strukturze pojedynczych klastrow, jak też w połączeniach pomiędzy klastrami powstają przesmyki kontaktowe. W literaturze spotyka się także określenie mostkowanie (W. Kurdowski 2010).



Rys. 4.23. Schemat połączenia pomiędzy cząstkami w mikrostrukturze KBM (V. N. Vyrovoy i in. 2004, 2010); a) przykład połączeń pomiędzy cząstkami tzw. przesmyk kontaktowy, b) mechanizm rozkładu odkształceń w przesmyku kontaktowym pomiędzy cząstkami, należącymi do sąsiednich klastrow; 1 – kontaktowe przesmyki między cząstkami wewnątrz $K-1$; 2 – kontaktowe przesmyki między cząstkami sąsiednich klastrow; C, O, M – cząstki strukturotwórcze; A, B – zwykłe cząstki (obwodowe); F_{AC} , F_{BO} – siły wzajemnego oddziaływania między cząstkami strukturotwórczymi a zwykłymi; K^{M-1} , K^{C-1} , K^{O-1} – wzajemnie oddziałujące klastry niższego poziomu $K-1$; R – promień wzajemnie oddziałujących klastrow; ϵ_s^w – odkształcenia przesmyków kontaktowych; ϵ_s^a – odkształcenia przesunięcia przesmyków kontaktowych

Przesmyki kontaktowe w międzyklastrowych PR (V. N. Vyrovoy i in. 2010, 2004) 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 w (V. N. Vyrovoy i in. 2004, 2010) rozpatrzono ich możliwe przemieszczenie w stosunku do siebie wzajemnie. Pokazano, że pod wpływem oddziaływania sił w układzie, każda cząstka przylega do swojego bloku strukturalnego. Kierunek przemieszczenia cząstek jest zgodny z kierunkiem działania siły wypadkowej. Pomiędzy cząstkami, należącymi do sąsiednich klastrow, powstają różnie ukierunkowane odkształcenia, które podzielono na odkształcenia normalne (odrywające) ε_n i odkształcenia ścinające (przesuwu) ε_{cg} (V. N. Vyrovoy i in. 2010, 2004).

Według (V. N. Vyrovoy i in. 2010, 2004), odkształcenia normalne są równomiernie rozłożone na powierzchni przesmyku kontaktowego i w celu rozerwania połączenia należy przyłożyć naprężenia przewyższające poziom międzymolekularnych wzajemnych połączeń materiału pomiędzy cząstkami. Odkształcenia normalne charakteryzują się prędkością przemieszczenia cząstek dh/dr i klastrow dh/dt względem siebie. Powstają sytuacje, przy których powstałe naprężenia wywołują relaksację w przesmyku kontaktowym przy przejściu od koagulacyjnego do kondensacyjno-kryształizacyjnego typu połączeń międzycząsteczkowych. Odkształcenia normalne ε_n nie są koniecznym warunkiem rozerwania połączeń międzycząsteczkowych pomiędzy sąsiednimi $K-N$ wzdłuż ich granicy rozdziału (V. N. Vyrovoy i in. 2010, 2004). Do bardziej destrukcyjnych czynników dla danych struktur należy zaliczyć odkształcenia ścinające (przesunięcia) ε_{cg} , wyrażone zmianą kąta pomiędzy dwoma liniami, które do czasu odkształcenia są ortogonalne. Na rysunku 4.22 (V. N. Vyrovoy i in. 2004, 2010), przedstawiono schemat odkształceń normalnych i ścinających w przesmyku kontaktowym.

Pokazano, że przemieszczenia cząstek A i B są związane z ich ruchem w klastrze $K-1$ i jego przemieszczeniem w klastrach $K-2, \dots, K-N$. Ogólny tor ruchu przemieszczenia cząstek 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 cząstkach A i B . Cząstki te powodują mikrodeformacje na swoich powierzchniach rozdziału. Rozpatrzono przemieszczenie punktu O , umieszczonego w środku ciężkości przesmyku kontaktowego. Pod wpływem ε_n i ε_{cg} powstają odkształcenia rozciągające w przesmyku materiału.

V. N. Vyrovoy i in. (2004, 2010) zauważają, że ε_n 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 jej zniszczenia.

W tym samym czasie, ε_n powoduje zmniejszenie grubości przesmyku kontaktowego i zachodzi lokalna deformacja ε_{cd} . Takim sposobem, pod wpływem ε_n i zlokalizowanych na płaszczyźnie ε_{cd} , naruszają się kontakty międzycząstkowe i tworzy się międzyklastrowa powierzchnia rozdziału, niewzmocniona przesmykami kontaktowymi jako sieć wcześniejszych połączeń (V. N. Vyrovoy i in. 2010, 2004). Pod wpływem odkształceń przy zmniejszeniu objętości ΔV długość powierzchni rozdziału każdego klastra zmniejsza się przy jednoczesnym zwiększeniu szerokości rozwarcia rysy ΔK . W przypadku klastrow $K-N$ (V. N. Vyrovoy i in. 2010), powstałe na płaszczyźnie rozdziału odkształcenia objętościowe ε_n 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. V. N. Vyrovoy wskazał, że zniszczenie połączeń między cząstkami i pomiędzy międzyklastrowymi powierzchniami rozdziału zachodzi niejednocześnie, więc 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.

4.4. Procesy kształtowania mikrostruktury betonu z dodatkami mineralnymi

4.4.1. Wstęp

W rozdziale 4.3 przedstawiono analizę powstawania mikrostruktury w betonie z udziałem spoiwa cementowego bez domieszek i dodatków. Rozwój technologii betonu, który trwa nieprzerwanie od kilkudziesięciu lat pokazał, że zarówno w procesie produkcji cementu, jak też przy wytwarzaniu betonu, stosuje się różne dodatki mineralne. Zastosowanie dodatków mineralnych ma na celu przede wszystkim polepszenie właściwości betonu, wykorzystanie zalegających odpadów produkcyjnych, obniżenie kosztów produkcji cementu i betonu. Za zastosowaniem dodatków do betonu przemawiają także względy związane z szeroko pojętą ekologią i zrównoważonym rozwojem.

W literaturze krajowej i zagranicznej można znaleźć liczne przykłady badań i analiz stosowania dodatków mineralnych do betonu lub kompozytów na bazie spoiwa cementowego. Spośród wielu pozycji naukowych poświęconych dodatkom mineralnym stosowanych do modyfikacji cementu, betonu i kompozytów cementowych można wymienić prace: W. Kurdowskiego (2010), A. Nevilla (2012), Z. Giergiczego (2013), J. Dej (2004), W. Nocuń-Wielik (2005), H. Taylora (1998), P. Łukowskiego (2016), S. Bastiana (1980), J. Jasiczaka i P. Mikołajczaka (1997).

W roli dodatków jako wypełniaczy do cementów portlandzkich i betonu w kraju i za granicą stosuje się:

- drobno mielony piasek kwarcowy w ilości 20–50% w stosunku do masy cementu,
- drobno mielone dodatki w ilości do 10% magnezytu, talku, szamotu, baru przy produkcji cementów ogniotrwałych,
- wysokodispersyjny popiół w ilości 15–25% w celu otrzymania popiołowego cementu portlandzkiego,
- żużel hutniczy wielkopiecowy (do 60%),
- glin, żużle i popioły wulkaniczne (do 60%),
- wapienie (do 50%),
- metakaolinit (10–15%),
- zeolity jako domieszki (do 5%),
- mączki: bazaltowe, chalcedonitowe, granitowe,
- wieloskładnikowe dodatki mineralne o różnym udziale składników.

Mając na uwadze ograniczenie zużycia klinkieru i wykorzystanie odpadów poprodukcyjnych wprowadzono normę PN-EN 206: 2014, w której wyróżnia się dwa typy dodatków:

- typ I – dodatki prawie obojętne,
- typ II – dodatki o właściwościach pucolanowych lub utajnionych właściwościach hydraulicznych.

Norma PN-EN 206: 2014 nawiązuje wprost do zaleceń w obszarze zrównoważonego rozwoju wskazując jednoznacznie, że dodatki do betonu poprawiają właściwości mieszanki i stwardniałego materiału i umożliwiają utylizację odpadów bez negatywnego wpływu na środowisko.

Przytoczone powyżej informacje związane z zastosowaniem dodatków mają charakter informacyjny. Opis i analizy obejmujące szerokie zastosowanie dodatków mineralnych można znaleźć w wymienionej literaturze lub w innych licznych publikacjach.

Należy wskazać, że w literaturze związanej z zastosowaniem dodatków do betonu lub kompozytów na bazie cementu, badania i analizy zawierają zazwyczaj wskazanie o procentowym udziale dodatku (dodatków) w stosunku do masy cementu.

Autor książki dostrzegł niedostatki w zakresie oceny wpływu aktywności powierzchniowej dodatku F_d i aktywności powierzchniowej spoiwa cementowego F_c (F_n/F_e). Drugim ważnym parametrem związanym z F_n i F_e wpływającym na proces budowy mikrostruktury betonu są wymiary cząstki dodatku d_n i spoiwa cementowego d_e (d_n/d_e).

Mając na uwadze oba charakterystyczne parametry tj. F_n/F_e i d_n/d_e w rozdziale 4.4.2 przeprowadzono analizę literatury, wskazując wpływ dodatków na budowę mikrostruktury betonu.

4.4.2. Wpływ dodatków mineralnych na kształtowanie mikrostruktury betonu

Na podstawie literatury można stwierdzić, że dość silna aktywność wypełniaczy jest związana w zasadzie z ich fizyko-chemicznym uczestnictwem na różnych etapach w procesach wiązania (W. Kurdowski 2010, P. Łukowski 2016). Wprowadzenie wypełniaczy w tym samym czasie do cementu, można przedstawić jako cząstki fazy dyspersyjnej z innymi wskaźnikami napięcia powierzchniowego i z odmiennym stanem energetycznym dyspersyjnego układu. V. S. Dorofeev i in. (1998) wydzielili dwa charakterystyczne przypadki wpływu dodatku mineralnego na ogólną organizację struktury układu dyspersyjnego: powierzchniowa aktywność cząstek dodatku F_n , jest równa lub większa niż powierzchniowa aktywność cząstek cementu F_e ; $F_n \geq F_e$, oraz powierzchniowa aktywność dodatku niższa niż powierzchniowa aktywność spoiwa cementowego, $F_n < F_e$. Według (V. S. Dorofeev i in. 1998) przy $F_n \geq F_e$ cząstki dodatku należy rozpatrywać jako centra strukturotwórcze. V. S. Dorofeev i in. (1998) rozpatrzyli objętość układu dyspersyjnego, który w charakterze cząstek strukturotwórczych występują dodatki, ich rozmiar wynosi $d_n/d_c=10$, i zawartość objętościowa stanowi odpowiednio 20, 40 i 60%. W (V. S. Dorofeev i in. 1998) wykazano, że maksymalnym ułożeniem cząstek charakteryzuje się pierwsza adsorbowana warstwa. Jak wyjaśniono, jest to związane z tym, że energia łączenia małych cząstek z większą cząsteczką jest wyższa, niż małych cząstek między sobą. Każda mała cząstka dąży do tego, aby wejść w kontakt z dużą. Siła wypadkowa jest skierowana w kierunku środka ciężkości cząstki strukturotwórczej (V. S. Dorofeev i in. 1998). Do dalszej analizy V. S. Dorofeev i in. (1998) przyjęli, że cząstki wstępują w bezpośredni kontakt. Pod warunkiem, że siła połączenia pomiędzy cząstkami spoiwa jest założona jako jednostka umowna, $F_e=1$, wypadkowa siła $F=4/F_e$ i jest skierowana do środka ciężkości powstałego klastra strukturalnego.

V. S. Dorofeev i in. (1998) wskazują, że w przypadku pełnego kontaktu między cząstkami, gęstość ich wzajemnego ułożenia można wyrazić poprzez stosunek powierzchni cząstek S_{cz} do powierzchni, na której są one rozmieszczone S_0 , jeśli $S_{cz}/S_0=C_i$, to C_i zmniejsza się. Tak dla pierwszej warstwy $C_1=0,68$ w tym czasie, kiedy dla drugiej adsorbowanej warstwy $C_2=0,58$. Stosunek C_1/C_2 pokazuje ilościową miarę gęstości ułożenia adsorbowanych cząstek.

Obserwacje przeprowadzone przez V. S. Dorofeeva i in. (1998) dowodzą, że niezależnie od liczby cząstek strukturotwórczych (przy zawartości objętościowej do 60%) ułożenie pierwszych warstw spoiwa cementowego jest jednakowe i związane jest z gęstością wzajemnego ułożenia od warstwy do warstwy. Objętościowa ilość jednej fazy dyspersyjnej w drugą układ cząstek (rząd), w których wypadkowa siła nacisku jest skierowana od cząstki strukturotwórczej.

Dalsza analiza przeprowadzona przez V. S. Dorofeeva i in. (1998) pokazała, że wzajemne oddziaływania sprzyjają swego rodzaju oderwaniu cząstek cementu od powstałego mieszanego klastra typu „cząstka wypełniacza-cząstka cementu”. Układ dyspersyjny przybiera układ „mieszane klastry w układzie dyspersyjnym cząstek cementu”. Zmiana wypadkowych sił wzajemnego międzycząsteczkowego oddziaływania wprowadza w układ czynnik dezorganizacji. Tworzy się powierzchnia rozdziału pomiędzy klastrami strukturalnymi, a także pomiędzy zorganizowanymi cząstkami wypełniacza i oddzielnymi cząstkami cementu i ich grupami. Takie podstawowe działanie dezorganizujące w układzie przesądza o „genetycznych” właściwościach struktury materiału (V. N. Vyrovoy i in. 2004, O. P. Mczedłow-Petrosjan 1988).

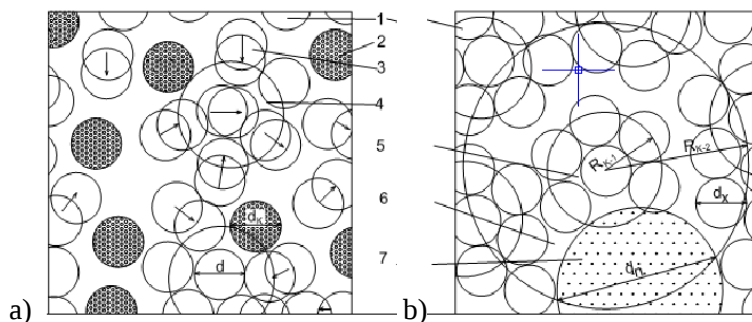
W kolejnym etapie rozważań opisanych w (V. S. Dorofeev i in. 1998) wskazano, że zmniejszenie rozmiaru cząstek dodatku do $d_n/d_e=5$ zmienia warunki grupowania cząstek cementu wokół cząstki dodatku. Z powodu zwiększenia się koncentracji cząstek dodatku zmienia się poziom uporządkowania struktury. Zmianę koncentracji cząstek cementu w różnych adsorbowanych warstwach i na powierzchni cząstek wypełniacza przy $F_n \geq F_e$ i d_n/d_e , wyjaśniono różnym stopniem hydratacji minerałów cementu na granicy z powierzchnią ciała stałego i w warstwach peryferyjnych (V. S. Dorofeev i in. 1998). Bardziej równomierna struktura tworzy się przy $d_n/d_e=1$. W tym przypadku wskazano, że organizacja struktury zachodzi analogicznie, z tą różnicą, że w roli cząstki strukturotwórczej występują cząstki dodatku.

Rozważając dalej V. S. Dorofeev i in. (1998) wskazali, że zmniejszenie rozmiarów cząstek dodatku do $d_n/d_e < 1$ praktycznie nie zmieni mechanizmu tworzenia struktur klastrowych w porównaniu z przypadkiem $d_n/d_e=1$. W wiodącej roli strukturotwórczej wystąpi ziarno cementu, do którego w pierwszej kolejności przyłączą się aktywne cząstki dodatku, jako że $F_n \geq F_e$. Możliwych jest kilka sytuacji organizacji struktur na poziomie niejednorodności „wypełniacz – cząstki cementu”.

W celu potwierdzenia wpływu F_n , F_e i d_n/d_e na organizację struktury przytoczono badania przedstawione w (V. S. Dorofeev i in. 1998, V. N. Vyrovoy i in. 1991). W badaniach użyto mielonego piasku kwarcowego jako wypełniacza o różnej powierzchni właściwej o S : 50, 100, 200 i 300 m²/g i zmieszano w ilości 5% w stosunku do masy cementu z cementem o powierzchni właściwej $S_c=300$ m²/g. Wykonano próbki 4x4x16 cm o $w/c=0,24$ i przechowywano przez 28 dni w warunkach normowych.

Z przeprowadzonych badań opisanych przez V. S. Dorofeeva i in. (1998) oraz V. N. Vyrovoy i in. (1991), wyciągnięto następujące wnioski:

- przy $F_n \geq F_e$ optymalne wymiary cząstek wypełniacza powinny wynikać ze stosunku $d_n/d_e=1$. Zwiększenie wielkości cząstek aktywnego wypełniacza powyżej d_n/d_e prowadziło do rozluźnienia układu dyspersyjnego, zwiększenia jego uszkodzenia w powierzchniach rozdziału i do obniżenia właściwości mechanicznych stwardniałej mikrostruktury badanego kompozytu,
- przy $F_n < F_e$ w roli centrów strukturotwórczych występują cząstki cementu. Zachodzi wtedy uporządkowanie struktury cząstek cementu. Przy $d_n/d_e=1$ cząstki wypełniacza stanowią przeszkodę we wzajemnych połączeniach pomiędzy cząstkami co prowadzi do „nieuporządkowania” okresowo organizującej się struktury. Zwiększenie wielkości cząstek wypełniacza do $d_n/d_e=3$ pozwala im według praw samodzielnych elementów strukturalnych wzajemnie oddziaływać z klastrami K-1 w tworzeniu nowej struktury klastra mieszanego K-2 (Rys. 4.24),
- w mieszanych strukturach klastrowych cząstki wypełniacza są w położeniu peryferyjnym, co wpływa na zmianę struktury w porównaniu do $F_n \geq F_e$, gdzie cząstki wypełniacza są elementami strukturotwórczymi,
- wprowadzenie wypełniacza w strukturę klastra spowodowało obniżenie ich odkształceń objętościowych, zmianę naprężeń na powierzchniach rozdziału i zmianę właściwości fizyko-technicznych.



Rys. 4.24. Schemat początkowej organizacji układu grubo dyspersyjnego (V. S. Dorofeev i in. 1998, V. N. Vyrovoy i in. 1991) przy $F_n < F_e$; a) $d_n/d_e = 1$, b) przy $d_n/d_e = 3$; 1 – cząstki spoiwa cementowego; 2 – cząstki wypełniacza; 3 – kierunek przemieszczeń cząstek cementu; 4, 5 – klastr K-1; 6 – klastr K-2; 7 – cząstki wypełniacza grubego

W celu potwierdzenia wpływu F_n , F_e i d_n/d_e na właściwości fizyko-mechaniczne, V. N. Vyrovoy i in. (1991) badali i analizowali w specjalnych eksperymentach kompozyty na bazie gipsu. V. N. Vyrovoy i in. (1991) uznali, że badanie gipsu i kompozytu gipsowego (z udziałem piasku kwarcowego) jest dokładniejsze, ze względu na bardziej jednorodną strukturę w porównaniu do kompozytu cementowego i lepiej opisuje $F_n < F_e$.

Po przeprowadzonych badaniach kompozytów gipsowych V. N. Vyrovoy i in. (1991) wyciągnęli następujące wnioski:

- zaobserwowano różnicę w kształtowaniu fazy stałej pomiędzy komponentem gipsowym a komponentem cementowym, która dotyczyła odległości pomiędzy cząstkami w obu spoiwach. Odległość pomiędzy cząstkami gipsu wynosiła $1,3 \cdot 10^{-5}$ m a zaczynu cementowego $6 \cdot 10^{-5}$ m,
- wprowadzenie do kompozytu gipsowego piasku kwarcowego, jako wypełniacza spełniającego warunek $d_n/d_e=1$, obniża wytrzymałość kompozytu gipsowego, co potwierdza uczestnictwo w dezorganizacji struktury,
- przy $d_n/d_e=5, \dots, 10$ tworzą się klastry mieszane, a cząstki wypełniacza sprzyjają uporządkowaniu struktury, obniżeniu uszkodzeń i zwiększają mechaniczne właściwości kompozytów gipsowych,
- wprowadzenie wypełniacza z piasku kwarcowego do kompozytu gipsowego i obniżenie udziału gipsu o 18% spowodowało zwiększenie wytrzymałości mechanicznej o 20%.

Jak wiadomo, do cementu i betonu wprowadza się różne dodatki mineralne jako wypełniacze. Kompleksowe badania z dodatkami mineralnymi, które zastosowano jako modyfikatory – wypełniacze uwzględniające aktywność powierzchniową F_n oraz wymiary cząstek d_n , przedstawili i analizowali w swoich pracach V. I. Sołomatov i in. (1991), V. N. Vyrovoy i in. (1984, 1991), V. S. Dorofeev i in. (1998). Wymienieni Autorzy, jako zespół przeprowadzili kompleksowe badania z różnymi wypełniaczami jako dodatki mineralne, w których do zaczynu i zapraw użyto mielonego: piasku kwarcowego, wapienia, granulowanego żużla wielkopiecowego i określono F_n , F_e oraz d_n i d_e .

W badaniach przyjęto: spoiwo cementowe bez dodatków o wymiarze ziaren $d = 3 \cdot 10^{-5} \text{ m} (S = 300 \frac{\text{m}^2}{\text{g}})$, uziarnienie wypełniaczy odpowiednio: $d_1=25 \mu\text{m}$,

$d_2=75 \mu\text{m}$, $d_3=130 \mu\text{m}$, $d_4=235 \mu\text{m}$. Uziarnienie frakcji spełniało warunki: $d_n / d_e = 1, 3, \dots, 5, 5, \dots, 10$. Wypełniacze stanowiły 20% objętości masy cementu oraz w niektórych kompozytach dodawano gips dwuwodny w ilości 5% objętości masy cementu. Analizę prowadzono w czasie po 0,1, 1, 2, 3, 4, 5 i 6 godzinach od zmieszania składników ustalając wytrzymałość plastyczną P_c (w aparacie Rebintera) oraz inne charakterystyczne parametry.

Z przeprowadzonych badań wymienieni Autorzy przedstawili następujące wnioski:

- użycie wypełniacza z piasku kwarcowego o wymiarach cząstek d_1 i d_2 spowodowało spowolnienie wzrostu wytrzymałości plastycznej P_c , co wyjaśniono dezorganizującym wpływem wypełniacza o nieoptymalnej średnicy,

- zwiększenie wymiaru cząstek wypełniacza kwarcowego do d_3 i d_4 powodowało intensyfikację tworzenia struktury i wzrost wartości bezwzględnych P_c ,
- ilość dodanego gipsu zmienia wartości bezwzględne P_c przy ogólnym wpływie wielkości ziaren wypełniacza na kinetykę $P_c \{ \tau \}$. Zmieniając tylko wielkość cząstek wypełniacza od $d_n/d_c = 1$ do $d_n/d_c = 10$, wykazano wpływ na kinetykę i wytrzymałość plastyczną poprzez spowalnianie wiązania średnio o 50%,
- udział dyspersji z żużla dodanego do cementu portlandzkiego o wielkości ziaren d_1 , d_2 i d_3 spowodował zmianę P_c przy zwiększeniu ilości żużla powyżej 35% masy,
- wykazano, że maksymalne wartości P_c uzyskano przy dużym udziale żużla w kompozytach cementowych składających się z cząstek żużla d_1 i d_2 . Wyjaśniono, że udział drobnych cząstek może być związane z wyższą aktywnością powierzchniową żużla w porównaniu do aktywności powierzchniowej kwarcu, co oznacza spełnienie warunku $F_n \geq F_e$ oraz $d_n/d_c = 1$. Analogiczne wyniki otrzymano przy zastosowaniu wypełniacza wapiennego.

W uzupełnieniu warto wspomnieć i przytoczyć kilka innych pozycji literaturowych, w których przedstawiono wpływ dodatków mineralnych na właściwości zapraw i betonu.

W. Kurdowski (2010) w swojej obszernej monografii poświęcił dużo miejsca dodatkom mineralnym podkreślając głównie ich rolę jako składników cementu. Obszerne opisy i analizę zastosowania dodatków mineralnych jako modyfikatorów do betonu przedstawił w swojej monografii P. Łukowski (2016). Z. Giergiczny w wielu swoich publikacjach i monografiach „*Popiół lotny w składzie cementu i betonu*” i „*Cementy z dodatkami mineralnymi w technologii betonów nowej generacji*” przedstawił obszerne badania i analizy, opisując rolę popiołów lotnych wapiennych i krzemionkowych na właściwości spoiw i tworzyw budowlanych.

Wykorzystanie popiołów jako odpadu powstałego przy spalaniu biomasy i węgla kamiennego przedstawiono w (J. Małolepszy, E. Tokarzewska 2006) oraz w (M. Kosiorek-Kazubek 2009) jako dodatek do cementu i betonu.

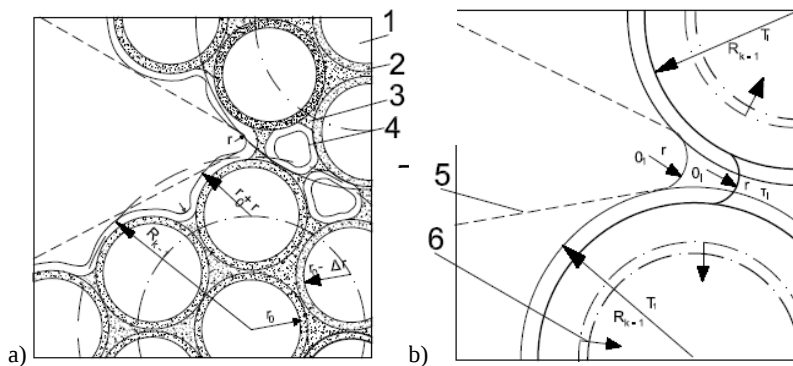
Wpływ dodatku popiołu lotnego na mrozoodporność betonu analizowano w pracy J. Wawrzeńczyka (2002).

W grupie dodatków mineralnych warto wspomnieć o modyfikacji betonu metakaolinitem. Metakaolinit ma bardzo dobre właściwości pucolanowe, wpływa na właściwości zapraw, betonów oraz zwiększa odporność na różne rodzaje korozji (T.R. Jones 2002 M. Frias i in. 2000).

4.5. Mechanizm powstawania rys „zarodkowej” w układzie dyspersyjnym cementowo-wodnym

Potencjalna sposobność powstania rysy „zarodkowej” w dyspersyjnych układach w początkowych etapach jej tworzenia jest uzależniona od jakościowego składu, koncentracji cząstek fazy dyspersyjnej, aktywności powierzchni pomiędzy stałymi cząstkami a otaczającym środowiskiem dyspersyjnym oraz wzajemnego oddziaływania. Jak przedstawiono w rozdziale 4.3 w chwili czasu t_1 zachodzi zbliżenie cząstek do cząstki strukturotwórczej i rozpoczyna się budowa klastra K-1 w strukturalny blok. Cząstki znajdują się w tym momencie w ruchu, przy czym kierunek przemieszczania się cząstek nie jest taki sam. Powoduje to zwiększenie odległości pomiędzy tworzącymi się sąsiednimi agregatami i obniżenie siły F_c pomiędzy cząstkami na powierzchniach sąsiadujących klastrów. Następnie powstają odkształcenia objętościowe strukturalnych agregatów na powierzchniach rozdziału oraz zmienia się odległość powierzchni międzyklastrowej (V. I. Sołomатов i in. 1991)

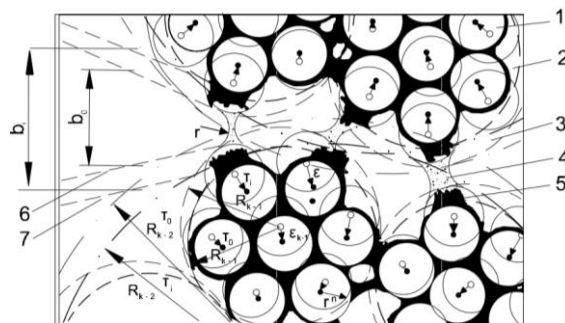
Krytyczne naruszenie połączeń kontaktowych pomiędzy cząstkami sąsiadujących klastrów prowadzi do samoizolacji i utworzenia wolnych przestrzeni. Według (V. I. Sołomатов i in. 1991) wolne przestrzenie można rozpatrywać, jako miejsce powstawania „zarodków” rys. Powstającą rysę, w (V. I. Sołomатов i in. 1991), opisano: długością, szerokością rozwarcia b , i promieniem ujścia r . Promień ujścia r uzależniono od promienia powstałego przesmyku kontaktowego. V. I. Sołomатов i in. (1991) wydzielili granice rozdziału „ciało stałe-ciecz” i „ciecz-gaz”, i przedstawiono na rysunku 4.25.



Rys. 4.25. Schemat powstania rysy „zarodkowej” w mikrostrukturze betonu (V. I. Sołomатов i in. 1991); a) w środowisku dyspersyjnym; b) fragment rysy „zarodkowej”; 1 – ziarno spoiwa; 2 – błonki solwatu; 3 – między cząstkowe przesmyki kontaktowe; 4 – obszar środowiska dyspersyjnego; 5 – brzegi tworzącej się rysy; 6 – kierunek przemieszczania klastra K-1

Jak opisali V. I. Sołomатов i in. (1991), przy ujęciu rysy „zarodkowej” są obecne odkształcenia rozciągające ε_i , ścinające ε_s i siły kapilarne F_K . Oddziaływanie takiego systemu odkształceń i naprężeń jest niejednoznaczne. Siły kapilarne mają tendencję do zmniejszenia promienia ujęcia rysy „zarodkowej” i są uzależnione od poziomu wielkości słoja absorbowanego płynu (lub można rozpatrzyć je, jako funkcja w zależności od stopnia hydratacji i krzywizny przesmyku kontaktowego (D. M. Karpinos 1988, T. W. Kuzniecowa 1989).

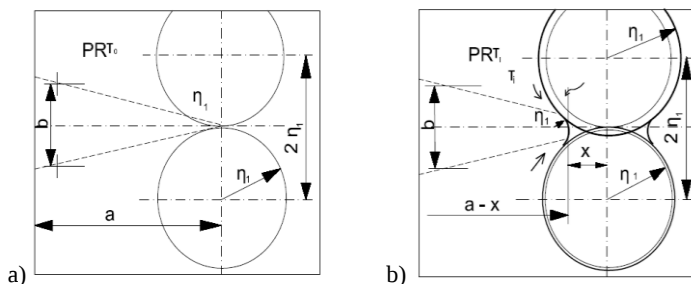
V. I. Sołomатов i in. (1991) wskazują, że odkształcenia ε_i i ε_s zmieniają geometrię przesmyku kontaktowego. Tym samym mogą powodować zmniejszenie krzywizny strefy kontaktowej, co prowadzi do osłabienia gradientów inicjujących proces dyfuzji. Wielkości odkształceń ε_i i ε_s zależą od odkształceń i objętościowych struktur klastrów. W odpowiednim momencie czasu t_3 , który charakteryzuje fizyko-chemiczne procesy twardnienia i powiązane z nimi odkształcenia objętościowe układu, powodują deformacje rysy „zarodkowej”.



Rys. 4.26. Schemat kształtowania się rysy „zarodkowej” pomiędzy klastrami (V. I. Sołomатов i in. 1991); 1 – strukturalny element spoiwa składający się z ziaren spoiwa (cementu); 2 – klastery K-1 po odkształceniu i ukształtowaniu klastra K-2; 3 – klastery podstawowe K-1; 4 – międzycząsteczkowe przesmyki kontaktowe; 5 – miejsce międzycząsteczkowego rozerwania połączenia; 6, 7 – miejsce zmian położenia brzegów rysy „zarodkowej”; 8 – rysunek powiększenia brzegów rysy „zarodkowej”; 9 – miejsca o różnym składzie mineralogicznym; ε_{cz} – kierunek i wielkość odniesienia przemieszczania cząsteczki w klastrze K-1 przy zmianie na klastery K-2; ε_{K-1} – kierunek i wielkość przemieszczenia klastra K-1 i ukształtowania klastra K-2

Zespoły powstałych przesmyków mogą spełniać funkcję przenoszącą obciążenie, tym samym, powodować dalsze rozwarście PR (D. M. Karpinos 1988). W wyniku takich odkształceń zachodzi ich rozdzielanie pomiędzy cząstkami na powierzchni klastrow, pomiędzy klastrami i przejście do PR. Odkształcenia plastyczne są skoncentrowane w przegrodach materiału a w momencie osiągnięcia krytycznej wartości powodują rozerwanie połączeń międzycząsteczkowych w układzie co przedstawiono na rysunku 4.26 wg opracowania (V. I. Sołomатов i in. 1991).

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.

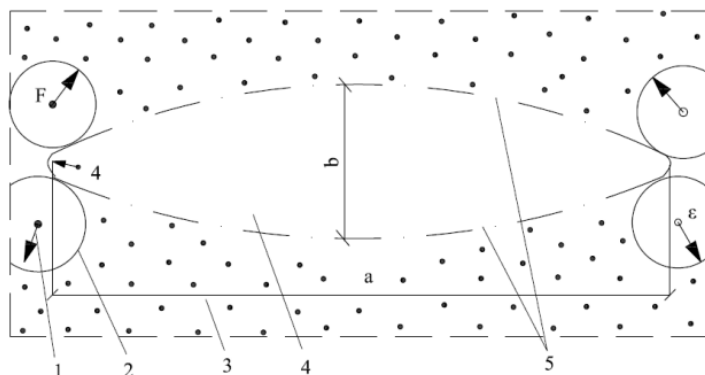


Rys. 4.27. Schemat ograniczający ujęcie rysy „zarodkowej” (V. I. Sołomатов i in. 1991);
a) fragment rysy w początkowym czasie międzycząsteczkowego kontaktu;
b) fragment ujścia w połączeniu cząstek; r_1 i r_2 – promień ujścia;
 x - odległość cofnięcia rysy

D. M. Karpinos (1988) analizując układ dyspersyjny cementowo-wodny wykazał, że rysa „zarodkowa” rozwija się etapowo według schematu:

- 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”).

Według D. M. Karpinosa (1988) z powodu fizyko-chemicznych procesów hydratacji spoiwa powstaje skurcz powierzchni rozdziału PR struktur klastrowych. Zmniejsza się szerokość rozwarcia międzyklastrowej PR i przekazanie odkształceń w miejsce ujścia rysy do stanu krytycznego $\sum e_{Kr}$. Rozerwanie się przesmyku kontaktowego może nastąpić w wyniku wspólnych odkształceń objętościowych układu, brzegi rysy nie będą się domykać i mogą być wypełnione produktami powstałymi przy kształtowaniu tej części struktury. W taki sposób V. I. Sołomатов i in. (1991) opisali pierwszy warunek powstania rysy „zarodkowej”. W wyniku odkształceń spowodowanych powolnym rozwojem podstawowych odkształceń $\Delta V/\Delta \tau$ oraz szybkim postępowaniem wzrostu wytrzymałości $\Delta P_c/\Delta \tau$ w otoczeniu deformacji relaksacyjnej w przesmykach pomiędzy cząstkami następuje „stępienie” wierzchołka rysy z powodu ukierunkowanego procesu dyfuzyjnego w układzie. Schemat „stępienia” wierzchołka rysy wg (V. I. Sołomатов i in. 1991) przedstawiono na rysunku 4.27, a geometrię rysy „zarodkowej” na rysunku 4.28.



Rys. 4.28. Geometria rysy „zarodkowej” (V. I. Sołomатов i in. 1991);

1 – kierunek przemieszczenia cząstek fazy dyspersyjnej, 2 – cząstki fazy dyspersyjnej, 3 – układ dyspersyjny, 4 – rysa zarodkowa, 5 – brzegi rysy zarodkowej, a, b – wymiary rysy zarodkowej, r – promień ujścia rysy zarodkowej w kontakcie przesmyku pomiędzy cząstkami, który rozpatrywano jako promień ujścia rysy zarodkowej, F – powierzchnia cząstki, ε – przemieszczenie

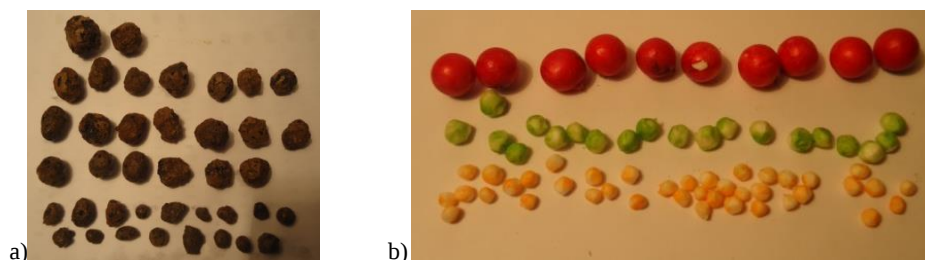
Drugim koniecznym warunkiem powstania rysy „zarodkowej” w początkowej fazie organizacji mikrostruktury są wyższe odkształcenia plastyczne $\Delta V/\Delta \tau$ w porównaniu do ich relaksacji przy przejściu układu do innego stanu reologicznego. W taki sposób w mikrostrukturze KMB powstają warunki umożliwiające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

4.6. Badania własne i ich analiza

Przedstawiona analiza literatury w rozdziałach 4.2 i 4.3 pokazała, że w układzie dyspersyjnym zaczynu cementowego w wyniku samoorganizacji i procesów termodynamicznych, powstają strukturalne klastry. W następnym etapie klastry łączą się i tworzą agregaty. Przedstawiona w ujęciu teoretycznym, analiza w rozdziałach 4.2–4.4 została zweryfikowana poprzez badania modelowe.

W celu prześledzenia mechanizmu powstawania i budowy strukturalnych klastrów i agregatów wykonano badania własne na modelach.

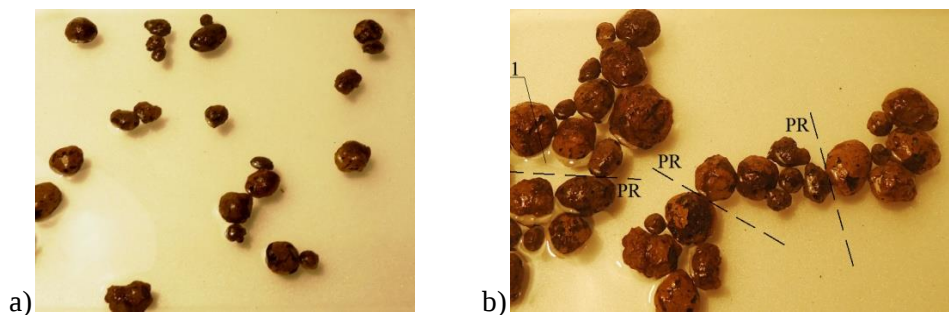
Do pierwszej serii badań użyto ziaren kruszywa keramzytowego w kształcie granulek o średnicach $d_1 \approx 3\text{mm}$, $d_2 \approx 5\text{mm}$ i $d_3 \approx 10\text{mm}$ (10 szt.). Ziarna kruszywa keramzytowego i granulki styropianowe pokazano na rysunku 4.29.



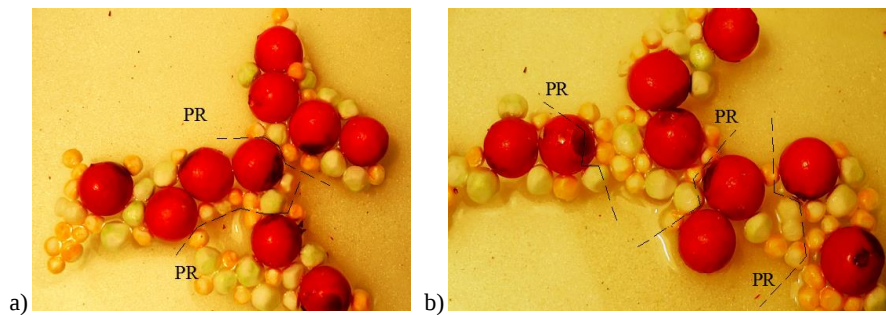
Rys. 4.29. Fotografia ziaren i granulek użytych w modelu; a) ziarna keramzytowe o różnych średnicach, b) granulki styropianu o różnych średnicach

Ziarna keramzytu o różnych średnicach mieszano w naczyniu z wodą o temperaturze $t \approx 20^\circ\text{C}$. Podobnie granulki ze styropianu mieszano z wodą w oddzielnym naczyniu.

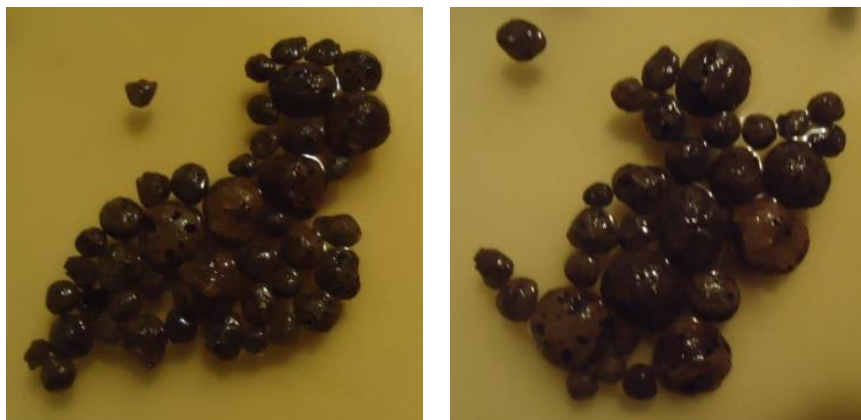
W przedziale czasu od $\tau_0=0$ do $\tau_1 \approx 3$ s na płaskiej powierzchni „lustra” wody, w wyniku wzajemnego oddziaływania, nastąpił proces łączenia się cząstek pomiędzy sobą. W początkowym okresie powstawały klastry złożone z 3–5 cząstek, a po krótkim czasie klastry łączyły się ze sobą tworząc agregaty o różnej wielkości. Agregaty z małą liczbą cząstek położonych w bliskich odległościach łączyły się ze sobą tworząc większe jednostki strukturalne. W czasie $\tau=3$ s układ cząstek na powierzchni wody utracił energię i nastąpiła stabilizacja układu. Przykładowe agregaty powstałe w wyniku połączenia cząstek o różnej wielkości pokazano na rysunku 4.30 i 4.31.



Rys. 4.30. Mechanizm samoorganizacji powstawania klastrów i agregatów z ziaren keramzytu na powierzchni wody;
a) układ ziaren rozproszony w czasie $t = 0$,
b) przykłady ukształtowania agregatów, l – puste przestrzenie,
PR – powierzchnia rozdziału



Rys. 4.31. Mechanizm samoorganizacji powstawania klastrow i agregatów z granulek styropianu na powierzchni wody; a), b) przykłady ukształtowanych agregatów



Rys. 4.32. Przykłady organizacji agregatów powstałych z ziaren keramzytu na powierzchni cieczy WS (woda + superplastifikator)



Rys. 4.33. Przykłady organizacji agregatów mieszanych: ziarna keramzytu i granulki styropianu na powierzchni cieczy WS (woda+superplastifikator)

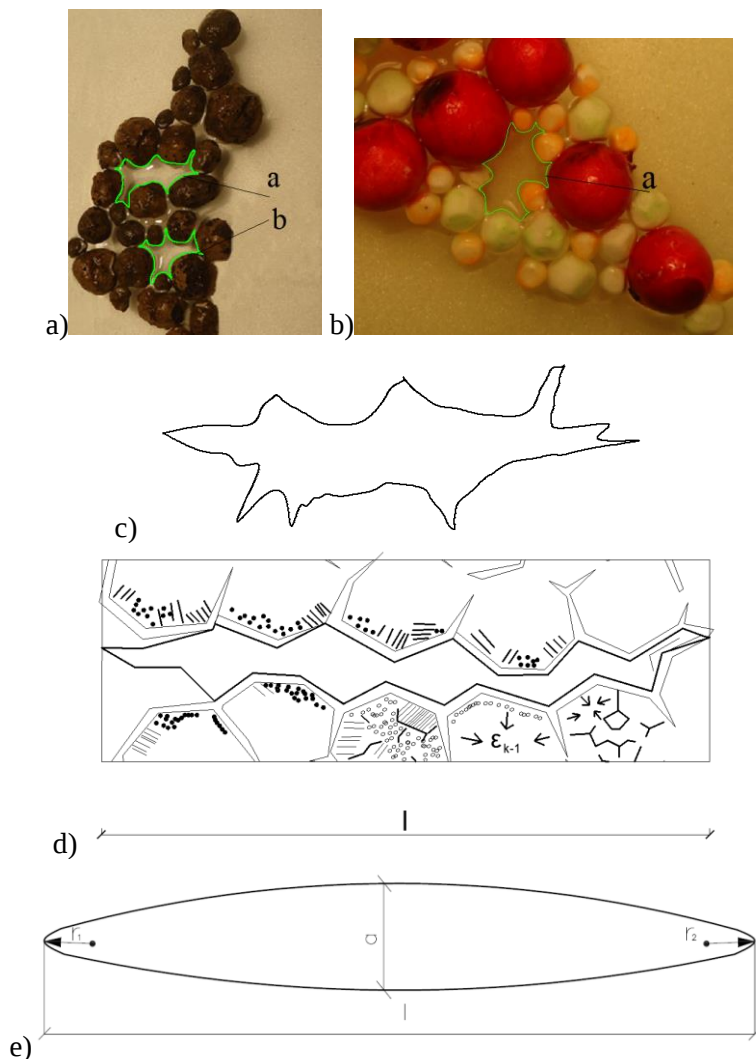
W kolejnej serii badań zmieniono lepkość wody przez dodanie superplastyfikatora w ilości 20% w stosunku do objętości wody i obserwowano powstawanie agregatów z ziaren keramzytu oraz mieszanki ziarna keramzytu i granulek styropianu (Rys. 4.32 i Rys. 4.33). Ciecz składająca się z wody z dodatkiem superplastyfikatora oznaczono jako WS. Przedstawione modele pokazują układ małych „baloników”, na który oddziałują siły kapilarne. Przezroczyste ścianki i dno naczynia pozwoliły na wykonanie fotografii struktur. W badanych modelach cząstki ziaren i granulek oddziaływały z siłami kapilarnymi F_K , które imitowały siły oddziaływań pomiędzy cząstkami. Wielkość sił F_K była zależna od odległości pomiędzy poszczególnymi cząstkami, ponieważ promień powstających menisków zmniejszał się wraz ze zmniejszeniem odległości pomiędzy cząstkami. Międzycząstkowe oddziaływania modelowano siłami kapilarnymi, jako dyspersyjna faza i powierzchnia cieczy.

Przeprowadzone badania eksperymentalne świadczą o istnieniu w układach dyspersyjnych cząstek centralnych (strukturotwórczych) tworzących strukturę, naokoło której gromadzą się pozostałe cząstki. Cząstka strukturotwórcza jest połączona punktowo z cząstkami sferycznymi (okalającymi) i tworzą się punkty styków. Liczba połączeń stykowych z cząstką strukturotwórczą zwana liczbą koordynacyjną jest różna w badanych modelach. W miejscach styków w przypadku spoiwa cementowego, tworzą się przesmyki kontaktowe, które są siecią połączeń. Równocześnie w miejscach połączeń powstaje powierzchnia rozdziału PR oraz odkształcenia normalne i ścinające, jak opisano w rozdziałach 4.2 i 4.3. W trakcie badań na modelach zaobserwowano wyraźny wpływ średnicy kul na proces tworzenia strukturalnych klastrów. Budowa jednostkowego klastra rozpoczynała się od kuli o największej średnicy d_1 jako cząstki strukturotwórczej. To spostrzeżenie dotyczyło zarówno kul z keramzytu jak i granulek styropianu. W dalszej kolejności do kuli o średnicy d_1 zostały przyłączone kule mniejszej średnicy d_2 . W taki sposób powstał jednostkowy klaster. Dalsze obserwacje modeli pokazały, że cząstki obwodowe jednostkowego klastra oddziaływały z cząstkami obwodowymi klastra sąsiedniego i poprzez wzajemne przyciąganie powstawał agregat składający się z dwóch klastrów.

Na fotografiach (Rys 4.32 i 4.33) łatwo zauważyć różnicę we wzajemnym ułożeniu cząstek tworzących klastry lub agregaty. Ułożenie struktury z ziaren keramzytu i granulek styropianu na powierzchni wody jest luźniejsze i bardziej rozczłonkowane w porównaniu do zwartego i ściślejszego ułożenia cząstek na powierzchni cieczy WS.

W trakcie badań obserwowano, że do cząstki strukturotwórczej na powierzchni cieczy WS cząstki mogą być przyłączone z większej odległości w porównaniu do cząstek rozmieszczonych na powierzchni wody. Końcowy stan ukształtowanej struktury klastrów z punktu widzenia termodynamiki w cieczy WS jest wygodniejszy dla uporządkowania układu. W procesie samoorganizacji układ „pragnie” przyjąć wygodniejszy stan energetyczny. Można to tłumaczyć różnymi wartościami lepkości i napięcia powierzchniowego cieczy WS i wody.

Na rysunku 4.34 pokazano przykład, ułożenie cząstek w strukturze agregatu z pustą niewypełnioną przestrzenią pomiędzy ziarnami keramzytu. Tak powstała przestrzeń może być defektem strukturalnym lub miejscem powstawania rysy „zarodkowej” w odniesieniu do zaczynu cementowego.



Rys. 4.34. Przykładowe miejsce z pustą przestrzenią pomiędzy ziarnami keramzytu;
 a) przestrzeń niewypełniona pomiędzy ziarnami,
 b) możliwość powstania defektu strukturalnego,
 c) powiększenie przestrzeni między ziarnami (z Rys. 4.34a),
 d) obraz rysy zbliżony do warunków rzeczywistych powstania rysy „zarodkowej”,
 e) uproszczony kształt rysy np. przyjęty przez Gryffitha;
 1 – przestrzeń niewypełniona w strukturze, luźne upakowanie ziaren

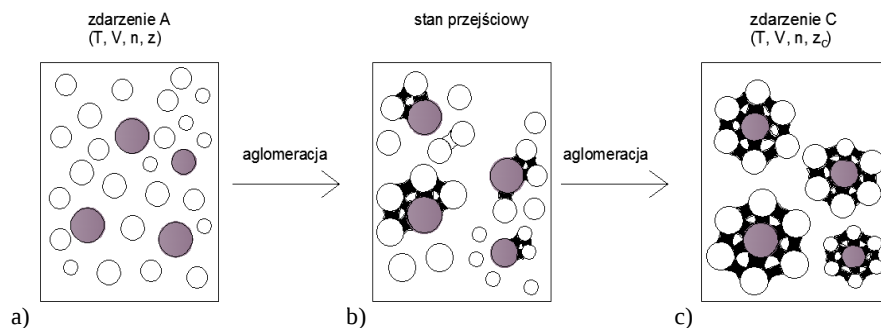
Wydzieloną, pustą przestrzeń w strukturze modelowego agregatu (Rys. 4.34 a) można rozpatrywać jako miejsce powstawania rysy zarodkowej, której kształt jest złożony (Rys. 4.34 c). W stwardniałym zaczynie cementowym brzegi rysy mają budowę heterogeniczną, złożoną z różnych minerałów i reliktowych ziaren powstałych w procesie hydratacji (zdjęcia rozdział 3). Do analizy odkształceń i naprężeń przyjmuje się uproszczony kształt rysy przedstawiony na rysunku 4.34e (np. J. W. Zajcew 1982).

W warunkach rzeczywistych hydratacji spoiwa, w zaczynie cementowym ta pusta przestrzeń może być powierzchniowo mniejsza poprzez wypełnienie produktami hydratacji. Tym nie mniej, może to być prawdopodobne miejsce zarodkowania rysy (mikrorysy) a w konsekwencji, w dalszym etapie do utworzenia rysy technologicznej w stwardniałym zaczynie cementowym. Na rysunku 4.30 i 4.31 zaznaczono przykładowe powierzchnie rozdziału jako słabe miejsca połączeń pomiędzy klastrami w agregatacie. W warunkach rzeczywistych w odniesieniu do mikrostruktury betonu z dużym prawdopodobieństwem można wskazać, że przy obciążeniu zewnętrznym rysa niszcząca będzie rozwijać się poprzez powierzchnię rozdziału PR, jako słabe miejsce w połączeniach.

4.7. Posumowanie rozdziału

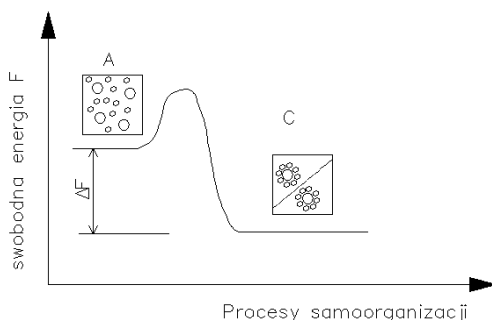
Przedstawiona w rozdziale analiza, przeprowadzona na podstawie literatury, pokazała złożoność mechanizmów zachodzących w układzie dyspersyjnym składającym się z cząstek spoiwa cementowego i wody. Pokazano, że w wyniku procesów termodynamicznych i samoorganizacji cząstki w układzie oddziałują na siebie tworząc strukturę klastrową na różnych poziomach niejednorodności np. $K-1$ dalej $K-2 \dots K-N$. Do opisu wzajemnego oddziaływania pomiędzy cząstkami wykorzystano zasadę stosowaną w mechanice klasycznej. Zgodnie z zasadą mechaniki klasycznej, każdej cząstce spoiwa przypisano siłę, kierunek, przemieszczenie, co pomaga rozpatrzeć kinetykę procesu i otrzymać obraz jakościowy powstającej mikrostruktury. Należy zgodzić się z V. I. Sołomatovem i in. (1984, 1991), że przebiegające procesy fizyko-mechaniczne tworzenia struktur nie są przeciwstawne procesom fizyko-chemicznym, tworzenia struktur z udziałem spoiw i nie można ich rozpatrywać oddzielnie od reakcji chemicznych hydratacji. Jak wykazano, budowa podstawowej jednostki, jaką jest klastery, rozpoczyna się od cząstki strukturotwórczej, położonej centralnie. W wyniku procesów termodynamicznych i samoorganizacji w układzie dyspersyjnym następuje sukcesywnie porządkowanie i w ten sposób do cząstki strukturotwórczej przylegają cząstki sferyczne-obwodowe.

Poniżej przedstawiono własny model opisujący procesy związane z organizacją i samoorganizacją struktury w zaczynie cementowym od chwili zmieszania składników (cement + woda) do etapu końcowego, tj. do utworzenia ostatecznej struktury klastrow z powierzchnią rozdziału.



Rys. 4.35. Samoorganizacja cząstek w zaczynie cementowym i proces kształtowania klastrów; przejście ze stanu niezorganizowanego (A) w zorganizowany (C); a) zaczyn cementowy w stanie niezorganizowanym, cząstki cementu o różnej wielkości w otoczeniu wody; b) proces aglomeracji – stan przejściowy; c) stan końcowy zorganizowany z ukształtowanymi klastrami; z – powierzchnia rozdziału

Na rysunku 4.35 przedstawiono schematycznie proces samoorganizacji w zaczynie cementowym ze stanu niezorganizowanego (zdarzenie A) w zorganizowany (zdarzenie C). Przedstawione na rysunku 4.35 procesy samoorganizacji zachodzące od stanu A do C, mają miejsce w tej samej temperaturze (T), w tej samej objętości (V), przy tej samej liczbie cząstek n , ale stan końcowy jest zorganizowany (Z_c). Analiza literatury związanej z procesami samoorganizacji (C. A. Palma i in. 2012, G.M. Whitesides i B. Grzybowski 2002, M. Szeląg i S. Fic 2015) pozwala wnioskować, że swobodna energia Helmholtza jest funkcją stanu i określa zmiany energii pomiędzy zdarzeniem początkowym (A) i końcowym (C) (Rys. 4.36). Różnicę swobodnej energii pomiędzy zdarzeniami A i C oznaczono jako ΔF . Różnicę energii między stanem niezorganizowanym A, w którym ziarna cementu są chaotycznie i przypadkowo rozmieszczone w objętości z otaczającą wodą zarobową oraz energią w stanie C, w którym powstały strukturalne klastry z utworzoną powierzchnią rozdziału PR między nimi.



Rys. 4.36. Zmiana swobodnej energii w procesie samoorganizacji struktury w zaczynie cementowym

W kolejnym etapie budowy mikrostruktury rozpoczynają oddziaływać pomiędzy sobą pojedyncze klastry. Oddziaływanie pomiędzy klastrami odbywa się poprzez cząstki sferyczne ułożone po obwodzie co najmniej dwóch sąsiednich klastrów. W strefie połączenia pomiędzy poszczególnymi klastrami zostaje utworzona powierzchnia rozdziału PR. Jak wynika z analizy literatury, powierzchnia rozdziału jest słabym miejscem w strukturze połączonych klastrów. W powierzchni rozdziału szybciej powstaje rysa niszcząca w porównaniu do objętości cząstek wypełnionych hydratami.

W dalszych rozważaniach pokazano, że w układzie dyspersyjnym ważną funkcję spełniają zarówno cząstki spoiwa d_e jak również dodatku mineralnego (wypełniacza) d_n i ich aktywność powierzchniowa F_n i F_e . Obecność dodatku mineralnego o parametrach d_n i F_n oddziałuje w różnym stopniu na kinetykę budowy mikrostruktury z parametrami d_e i F_e . Wykazanie procentowego udziału dodatku mineralnego w stosunku do masy cementu, pokazane w publikacjach, może dostarczać niewystarczających i niepełnych informacji przy ocenie właściwości zapraw i betonu. Pełniejszy obraz wpływu dodatku mineralnego na budowę mikrostruktury można uzyskać poprzez dodatkowe określenie: d_n , aktywności powierzchniowej F_n w stosunku do spoiwa cementowego czyli d_e i F_e . W taki sposób można wpływać na jakościową poprawę budowy mikrostruktury i na ostateczne właściwości zaczynu, zaprawy lub betonu.

W rozdziale 4.5, na podstawie dostępnej literatury, podjęto próbę wyjaśnienia mechanizmu powstawania rysy „zarodkowej”, która w kolejnym etapie staje się rysą technologiczną. Mechanizm powstawania rysy „zarodkowej” jest bardzo skomplikowany i przypadkowy. Przedstawione ujęcie teoretyczne opisujące kształtowanie rysy „zarodkowej” jest trudne do weryfikacji w układzie dyspersyjnym. Jest to spowodowane tym, że układ dyspersyjny jest heterogeniczny, zwany często w literaturze grubo dyspersyjnym, w którym ma miejsce duża przypadkowość różnych procesów.

Międzyklastrowe powierzchnie rozdziału, według autora książki, można rozpatrywać jako powierzchnie rozdziału w mikrostrukturze betonu:

- międzyklastrowe powierzchnie rozdziału powstają od samego początku w wysokoskoncentrowanym układzie dyspersyjnym,
- nowopowstałe produkty, z powodu dyfuzyjnego maso procesu, będą się koncentrowały wewnątrz struktury klastrów, co zmniejsza prawdopodobieństwo wypełnienia nimi objętości pomiędzy połączonymi sąsiednimi klastrami (D. M. Karpinos 1988),
- odkształcenia objętościowe, które spowodowane są hydratacją ziaren cementu, powstają w strukturalnych klastrach powstają na międzyklastrowych powierzchniach rozdziału i powodują indywidualne zmiany każdego klastra,
- oddziaływanie pomiędzy klastrami powoduje rozwój odkształceń ścinających po międzyklastrowych powierzchniach rozdziału,

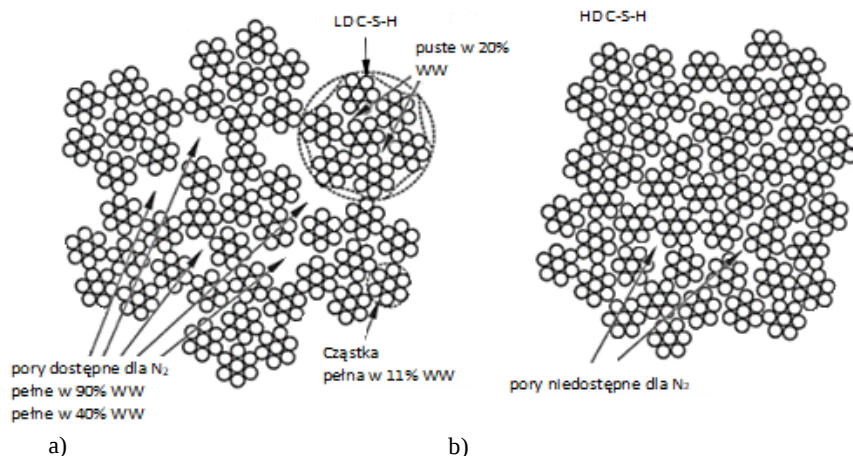
- międzyklastrowe powierzchnie rozdziału są charakterystycznymi elementami mikrostruktury betonu, określają heterogeniczność stwardniałego materiału i mogą transferować w rysy eksploatacyjne i niszczące.

Na przykładzie modeli, przedstawiono procesy powstawania struktury klastrow i agregatów. Te struktury można scharakteryzować poprzez: gęstość, upakowanie, kształt, wymiary, utworzoną liczbę koordynacyjną, PR itd. Jest prawdopodobne, że w rzeczywistych układach dyspersyjnych cementowo-wodnych mogą powstawać struktury klastrow i agregatów według o podobnych mechanizmach organizacji. Przedstawione, na modelach, mechanizmy organizacji struktury układu dyspersyjnego potwierdziły założenia o wpływie czynników fizyko-mechanicznych na zmianę orientacji cząstek fazy stałej na drodze ich łączenia w klastry i agregaty. Eksperymenty potwierdziły, że w układach dyspersyjnych obecne są cząstki strukturotwórcze, od których rozpoczyna się budowa układu, od nieuporządkowanego do uporządkowanego o stanie stabilnym. Wyprowadzenie układu z równowagi jest możliwe, przy działaniu zewnętrznych czynników. Jednym z tych czynników może być działanie temperatury np. podgrzanie wody. Wtedy system klastrow zostaje wyprowadzony z równowagi i rozpada się. Przedstawiony proces powstawania rysy zarodkowej w układzie dyspersyjnym jest dość złożony.

Ta złożoność powstałych procesów zależy przede wszystkim od jakościowego i ilościowego składu fazy dyspersyjnej, gdzie wiodącą rolę należy przypisać wskaźnikowi w/c . Kolejną ważną „funkcję” można przypisać aktywności powierzchniowej cząstek spoiwa, które w procesie samoorganizacji łączą się tworząc kontaktowe przesmyki zarówno typu „klasterek-klasterek”, jak i „agregat-agregat”. Siła połączeń układów „klasterek-klasterek” lub „agregat-agregat” jest ważna, ponieważ przeciwstawia się odkształceniom objętościowym w układzie dyspersyjnym.

Przeciwstawienie się odkształceniom zarówno rozciągającym, jak i ścinającym, może w znaczącym stopniu decydować o wielkości i wymiarach powstającej rysy zarodkowej. Wprowadzenie do układu dyspersyjnego wypełniaczy np. popiołu, mikrokrzemionki, pyłów wapiennych itd. z aktywną powierzchnią opisaną poprzez aktywność powierzchni F_n i średnicę d_n , wpływa już na początkowym etapie, na powstającą strukturę materiału, tym samym na wielkość rys zarodkowych. Wprowadzenie aktywnych wypełniaczy jako domieszki i/lub dodatku do składu mieszanki betonowej zostało szeroko opisane w literaturze. Warto tu wspomnieć prace: W. Kurdowskiego (2010), L. Czarnieckiego (1991), P. Łukowskiego (2008), Z. Giergiczego (2002), Z. Rusina (2000). Powstanie rys zarodkowych w układzie dyspersyjnym jest procesem etapowym, przejściem z jednego do drugiego stanu reologicznego, wraz z etapową zmianą układu od stanu plastycznego, poprzez stan lepko-sprężysty do sprężystego (V. I. Sołomatow 1984, D. M. Karpinos 1988). Powstałe rysy „zarodkowe” są zależne nie tylko od składników wyjściowych zaczynu, ale także od przyjętego reżimu technologicznego przy obróbce mieszanki betonowej, jak również od warunków otoczenia przy twardnieniu betonu. Warto zauważyć, że przeprowadzone badania modelowe z cząstkami kulistymi ziaren

keramzytu i granulek styropianu, i powstałe agregaty nawiązują swoją budową do modelu C–S–H zaproponowanego przez Jennginsa i Tennisa (2000). Jenngins i Tennis przyjęli model budowy C–S–H składający się z jednakowych, kulistych cząstek przedstawionych na rysunku 4.37. Przedstawione modele pokazują dwa rodzaje C–S–H. Pierwszy ma budowę bardziej otwartą, drugi o większej gęstości (Rys. 4.37 a i b). Według przeprowadzonych przez Jennginsa i Tennisa badań, do układu z otwartą budową C–S–H mogą wnikać cząsteczki azotu, do drugiej, o większej gęstości, azot nie wnika.



Rys. 4.37. Model żelu C–S–H (H.M. Jenningsa i T.P. Tennisa 2000); 1 – pory dostępne dla N₂, 2 – pory niedostępne dla N₂, puste pory, 3 – puste w 20% WW, 4 – cząstka pełna w 11% WW, 5 – C–S–H

Trzeba się zgodzić z autorami przyjętych modeli (Rys. 4.37), że C–S–H w zaczynie cementowym zależy od warunków hydratacji, wskaźnika w/c , temperatury reakcji i obecności dodatków mineralnych. Jak wykazano w rozdziale 4.4, w początkowym etapie ułożenia mieszanki betonowej powstają odkształcenia skurczowe (skurcz plastyczny, skurcz wysychania) oraz naprężenia wewnętrzne. Za przyczyną tych charakterystycznych dla zaczynu cementowego zjawisk, powstają rysy technologiczne i powierzchnie rozdziału PR. W ten sposób w objętości materiału powstają defekty strukturalne, które zależą od wskaźnika w/c , temperatury, warunków hydratacji i dodatków. Należy również zauważyć, że w modelu Jenningsa i Tennisa przyjęto jednakowy wymiar kulistych cząstek, co jest odmienne od warunków występujących w cemencie, w którym znajdują się ziarna o różnej wielkości. Przeprowadzona w rozdziale 4 analiza pokazała różnice w budowie mikrostruktury wynikające z proporcji wielkości cząstek d_n/d_e oraz aktywności powierzchni F_n/F_e . Przedstawiony na rysunku 4.37 model Jenningsa i Tennisa pokazuje wyraźnie budowę zaczynu cementowego typu klaster-klaster, chociaż Autor nie podejmuje tej problematyki przy rozważaniach budowy struktury C–S–H.

5. Adhezja i kohezja w kompozytowych materiałach budowlanych

5.1. Wstęp. Teorie adhezji i kohezji

W kompozytach, z udziałem spoiwa cementowego, takich jak zaczyn, zaprawa, czy beton występują połączenia składników, których właściwości zależą od adhezji i kohezji. Zjawiska adhezji i kohezji w budowlanych materiałach kompozytowych są dość skomplikowane, mało zbadane i opisane w literaturze przedmiotu. Wpływ połączeń adhezyjnych i kohezyjnych determinuje wytrzymałość zapraw, betonów oraz wpływa na trwałość tych złożonych materiałów przy działaniu różnych czynników zewnętrznych takich jak: wilgoć, temperatura, oddziaływanie związków chemicznych – korozja, itd.

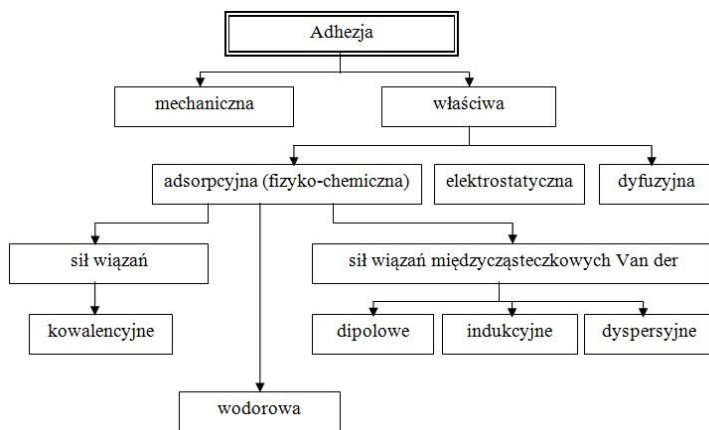
W tym rozdziale dokonano przeglądu literatury w zakresie teoretycznego ujęcia zagadnień fizycznych i fizyko-chemicznych materiałów związanych z procesami adhezji i kohezji.

Przybliżenie zagadnień teoretycznych dotyczących adhezji i kohezji jest pomocne w opisach procesów zachodzących w strukturze zaczynu, zaprawy i betonu czyli w materiałach kompozytowych o złożonej, heterogenicznej budowie.

Początki badania mechanizmów adhezji i kohezji różnych materiałów sięgają roku 1930 i do tej pory zjawiska te są słabo udokumentowane i nie ma jednoznacznej teorii opisującej te procesy potwierdzonej badaniami (A. Baldan 2012). Pomimo licznych prac obejmujących wiedzę z zakresu adhezji, obecnie opis tego zjawiska jest nadal niewystarczający a proponowane wyjaśnienia teoretyczne w opracowaniach są odmienne, znacznie różniące się pomiędzy sobą (I. Oliver i in. 1980, S. Yang i in. 2001).

W literaturze przedmiotu można znaleźć kilkanaście definicji adhezji (A. Baldan 2012, C. Bernd i in. 2006, I. Gołębiowski 1998, A. Sekulic i A. Curnier 2010). Termin adhezja pochodzi od słowa łacińskiego: *adhesio* – przyleganie, czyli łączenie się ze sobą powierzchniowych warstw fizycznych, faz stałych lub ciekłych. Jednocześnie trudno jest wyróżnić czystą adhezję z powodu powstania słabych wiązań wodorowych, które należą do oddziaływań międzycząsteczkowych (A. Rudawska 2013).

J. Kuczmazewski (1988, 1990) definiuje adhezję jako zjawisko powierzchniowe, związane ze szczepieniem stykających się ciał, wskutek oddziaływania między nimi pola sił. Natomiast I. Gołębiowski (2003) określa adhezję w ujęciu jakościowym jako ogół oddziaływań zachodzących między cząsteczkami znajdującymi się w warstwach wierzchnich dwóch przylegających do siebie ciał. Natomiast w podejściu ilościowym adhezja oznacza siłę lub pracę potrzebną do utworzenia jednostki powierzchni rozdziału dwóch przylegających do siebie ciał.



Rys. 5.1. Podział adhezji (M. Żenkiewicz 2000)

Adhezja wg S. Grinera i R. Nowosielskiego (1996) określana jest jako przyczepność różnych materiałów doprowadzonych do bliskiego wzajemnego kontaktu lub właściwość substancji do trwałego przylepiania do powierzchni innego materiału.

Według M. Żenkiewicza (2000, 1988) adhezja dzieli się na mechaniczną i specyficzną (właściwą). Z kolei adhezja specyficzna na adsorpcyjną z oddziaływaniami sił van der Waalsa (Rys. 5.1).

Kohezja natomiast jest zjawiskiem wzajemnego przyciągania cząsteczek (spójności), które powoduje utrzymanie się materiału w określonym stanie. Siły kohezji zależne są od ułożenia cząsteczek w materiale. Im większe jest przyleganie i szczelniejsze jest ułożenie cząsteczek względem siebie, tym większe są siły kohezji (A. Rudawska 2013, M. Żenkiewicz 2000, P. W. Atkins i in. 2002).

Adhezja jest zależna od siły oddziaływań międzycząsteczkowych, czyli energii potencjalnej układu cząsteczek, i odległości ich jąder, co przedstawia równanie Leonarda-Jonesa (E. T. Dutkiewicz 1998):

$$E_p = \frac{A}{r_j^{12}} - \frac{B}{r_j^6} \quad (5.1)$$

gdzie: A , B – stała odpychania i stała przyciągania danego rodzaju cząsteczek, r_j – odległość między jądrami atomów.

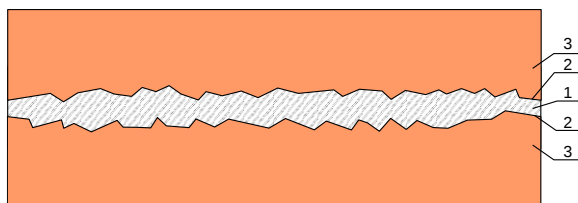
Równanie (5.1) opisuje siły dyspersyjne jako główne siły przyciągające cząsteczki i cząstki nietworzące dipoli. Przy małych odległościach jednoimienne ładunki odpychają się (P. W. Atkins i in. 2002, E. T. Dutkiewicz 1998).

Można wyróżnić sześć teoretycznych mechanizmów opisujących procesy powstawania adhezji (S. Yang i in. 2001, M. C. Leeden i G. Frens 2002, E. M. Arva i in. 2004, W. A. Zisman i L. H. Lee 1975):

- mechaniczny model połączenia zazębiającego,
- teoria adsorpcji,
- teoria dyfuzji,
- teoria słabej warstwy granicznej,
- teoria elektrostatyczna (lub teoria elektronów),
- teoria chemiczna lub teoria wiązania molekularnego.

5.1.1. Mechaniczny model połączenia zazębiającego

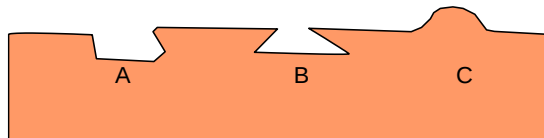
Badanie mechanizmu adhezji rozpoczęli w 1920 roku Mac Bain i Hopkins, którzy wprowadzili tak zwany model mechanicznego połączenia zazębiającego (W. Bain i in. 1925). Podstawowym założeniem w przyjętym modelu była mechaniczna przyczepność kleju do nieregularnych, chropowatych powierzchni co przedstawiono schematycznie na rysunku 5.2.



Rys. 5.2. Schemat połączenia dwóch elementów; 1 – adhezja, 2 – powierzchnia chropowata łączonych elementów, 3 – elementy łączone (A. Baldan 2012)

Według W. Baina i in. (1925) istotą tak przyjętego modelu jest wytrzymałość mechaniczna, która zależna jest od sił przylegania kleju do powierzchni i jest spowodowana zazębianiem styków, możliwością zwilżania powierzchni, stopniem wnikania w pory oraz zdolnością do wzajemnego wiązania chemicznego.

Badania przedstawione w (W. Bain i in. 1925) były rozwinięte przez M. C. van Leedena i G. Ferensa (2002), którzy zaproponowali trzy rodzaje połączenia zablokowanego (zazębiającego) co przedstawiono schematycznie na rysunku 5.3. W nierównościach wgłębnych typu A i B możliwe jest mechaniczne „zablokowanie” a adhezja zależy od kierunku przyłożenia siły.



Rys. 5.3. Trzy rodzaje kształtu powierzchni (A. Baldan 2012)

E. Marva i in. (2004) wykazali, że połączenie adhezyjne jest silnie związane ze zwilżalnością łączonych powierzchni, a sam klej powinien posiadać odpowiednie właściwości reologiczne. Wskazano, że z reologią związana jest lepkość kleju, która na granicy faz posiada mniejszą lub większą zdolność do penetracji w pory i mikropęknięcia obecne na powierzchni materiału.

G. Fouche (1995) opisał kilka modeli adhezji w materiałach, które pozwalają lepiej zrozumieć mechanizmy powstawania zjawisk zachodzących w strefie przyczepności dwóch materiałów. Modele przedstawione przez G. Fouche opisują szczegółowo połączenia adhezyjne z zastosowaniem polimerów.

Przedstawione teorie adhezyjnego mechanicznego zazębienia (zblokowania) mogą mieć zastosowanie w sytuacjach kiedy podłoże jest nieprzepuszczalne dla kleju, nie zachodzą wzajemne reakcje chemiczne a samo podłoże jest wystarczająco chropowate. Ten model mechanicznego zazębienia nie może być uznany za uniwersalny wzorec teorii adhezji, ponieważ dobra przyczepność może występować nawet pomiędzy gładkimi powierzchniami (A. Baldan 2012).

5.1.2. Teoria adsorpcyjna

Teoria adsorpcji, zwana także fizyko-chemiczną, została wprowadzona przez L. H. Sharpie'go i H. Schonhorn'a (1964). Bazuje ona na założeniu, że adhezja jest spowodowana atomowymi i międzycząsteczkowymi siłami obu faz: kleju i powierzchni w ich bezpośrednim kontakcie. W opisie molekularnym powstaje wzajemne oddziaływanie pomiędzy cząsteczkami i atomami, z których zbudowane są dwie fazy.

Za (P. W. Atkins i in. 2002, E. T. Dutkiewicz 1998) można wyróżnić oddziaływanie jako:

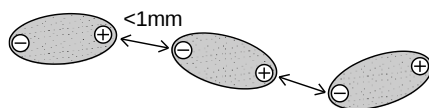
- przyciągające siły van der Waalsa,
- wiązania wodorowe,
- siły odpychające natury elektrycznej bliskiego zasięgu.

Natomiast wg (L. H. Sharpe i H. Schonhorn 1964) dodatkowe oddziaływania w połączeniu podzielono na:

- wiązania kowalencyjne,
- wiązania jonowe.

Uwzględniając podział na adsorpcję fizyczną i chemiczną można zdefiniować (L. H. Sharpe i H. Schonhorn 1964):

- adsorpcję fizyczną, która zachodzi w przypadku wystąpienia dipolowych sił indukcyjnych i Van der Waalsa (rysunek poniżej)



- adsorpcję chemiczną, która charakteryzuje się powstawaniem wiązań chemicznych najczęściej kowalencyjnych.

Teoria adsorpcyjna adhezji obejmuje opis kilku modeli i mogą one być odrębnie rozpatrywane ze względu na różne kryteria np.: procesy zwilżania powierzchni, reologię kleju, lepkość, adhezję chemiczną lub fizyczną (G. Fouche 1995).

Teoria adsorpcyjna jest głównie nakierowana na zwilżalność powierzchni i napięcie powierzchniowe.

5.1.3. Dyfuzyjna teoria adhezji i interdyfuzja

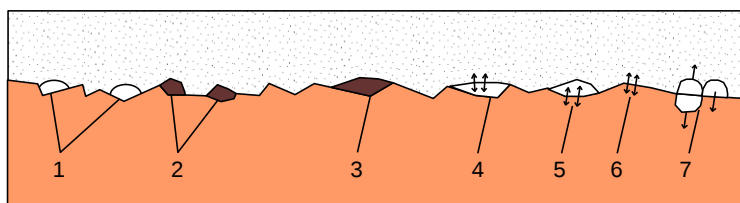
Dyfuzyjna teoria adhezji została opracowana przez Y. S. Lipatowa i N. G. Paryskirinna (1962) oraz S. S. Voyutskiego (1963, 1981) i wyjaśnia efekt dyfuzji makromolekuł dwóch materiałów połączonych z polimerami. W opisie zjawiska dyfuzji zastosowano prawo Ficka i na tej podstawie opisano przykładowe połączenie adhezyjne polimer-metal. Jak wyjaśniono w (S. S. Voyutski 1963, W. Gutowski, H. Odiuk 2014), przyczyną powstawania zjawiska dyfuzji jest różnica potencjałów termodynamicznych cząsteczek dwóch przylegających do siebie materiałów, pod wpływem temperatury i ciśnienia.

Teoria dyfuzyjna ma zastosowanie praktycznie do opisu przyczepności polimerów (polietylenu, polistyrenu). Według (E. Marva i in. 2004) model dyfuzyjny nie wyjaśnia w sposób wyczerpujący powstawania zjawiska adhezji polimerów z powodu różnic usieciowienia, krystalizacji i temperatury zeszklenia.

5.1.4. Teoria słabych warstw granicznych

H. Bikerman (1961) zaproponował model słabych warstw granicznych. Według niego mechanizm zniszczenia w połączeniach adhezyjnych ulega przyspieszeniu w wyniku istniejących słabych miejsc pomiędzy dwoma łączonymi materiałami, co przedstawiono schematycznie na rysunku 5.4.

Istotą słabej warstwy granicznej jest to, że warstwa płynu najbliższego stałej powierzchni ma wolniejszą prędkość przepływu w porównaniu do pozostałego płynu, ze względu na jego przyczepność do ciała stałego.

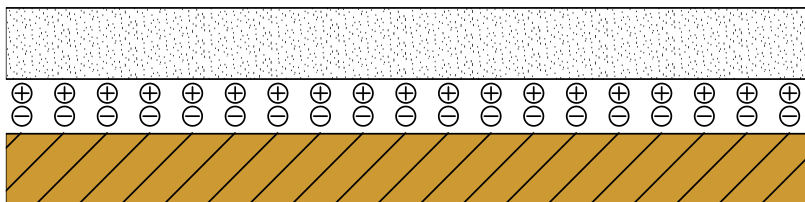


Rys. 5.4. Model słabych warstw granicznych. Siedem klasyfikacji Bikermana;
1 – pory powietrza, 2, 3 – zanieczyszczenia,
4–7 – reakcje pomiędzy komponentami a medium (A. Baldan 2012)

Model Bikermana pomimo krytyki uwzględnia jednak przypadki złej przyczepności w miejscach wskazanych jako słabe połączenie międzyfazowe (S. Yang i in. 2001).

5.1.5. Teoria elektrostatyczna

Teoria ta jest oparta na mechanizmie połączenia dwóch materiałów przez wzajemne oddziaływanie naładowanych elektrycznie warstw (A. Kinloch 1980). Założeniem tej teorii jest przyciąganie pomiędzy dwoma powierzchniami gdzie jedna posiada ładunek dodatni a druga ujemny, co przedstawiono schematycznie na rysunku 5.5.



Rys. 5.5. Schemat rozmieszczenia ładunków w dwóch łączonych okładzinach (A. Baldan 2012)

Powierzchnie łączone składające się z dwóch materiałów tworzą warstwy elektrycznie przyciągające się podobnie jak w układzie kondensatora. Połączenie tworzy się na przejściu dwóch warstw o przeciwnym znaku ładunku, co prowadzi do powstania podwójnej warstwy elektrycznej.

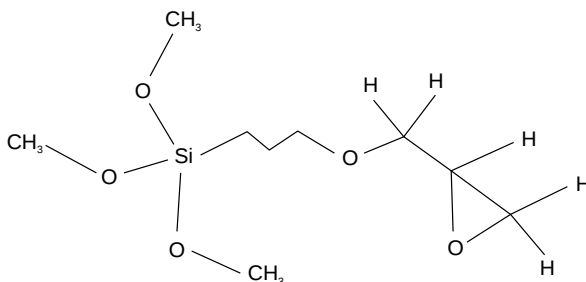
Wytrzymałość połączenia będzie zależała od powierzchniowej gęstości ładunku (S. Yang i in. 2001). Powstała warstwa elektryczna, znajdująca się w obszarze międzyfazowym, z powodu powstania sił przyciągania przeciwdziała rozdzielaniu łączonych materiałów tworzących złącze.

5.1.6. Teoria chemiczna lub teoria wiązania chemicznego

Teoria wiązania chemicznego jest najstarszą teorią opisu połączeń adhezyjnych. Połączenia związane z oddziaływaniem chemicznym dotyczą wiązań międzycząsteczkowych głównie, jonowych i kowalencyjnych. Wiązania chemiczne uważane są za pierwszoplanowe w porównaniu z oddziaływaniami fizycznymi związanymi z siłami Van der Waalsa (A. Kinloch 1980). Molekuły łączące się z podłożem napotykać często na defekty znajdujące się na powierzchni materiału. Do defektów powierzchniowych zalicza się mikrorysy, pęknięcia, ostre nierówności, które znacząco utrudniają wypełnienie tych przestrzeni wskutek powstania pęcherzyków powietrza i utrudnienie wzajemnych wiązań chemicznych. Tym samym defekty te osłabiają wytrzymałość połączenia (A. Kinloch 1980).

Teoria wiązań chemicznych obejmuje powstanie sił i energii wiązania w zakresie około 40–400 kJ/mol (A. Baldan 2010). Jakość połączeń chemicznych można zwiększyć przez zastosowanie odpowiednich utwardzaczy i termooobróbki (M. R. Horner i in. 1992). Jest to szczególnie uzasadnione przy wpływie wilgoci na połączenie.

W celu poprawy wiązania chemicznego stosuje się często silany. Są one szeroko stosowane w połączeniach z podłożem szklanym lub krzemionkowym, gdzie zastosowany polimer jest często wzmacniany włóknami szklanymi (M. R. Horner i in. 1992). Przykład struktury silanu przedstawiono na rysunku 5.6.



Rys. 5.6. Struktura silanu γ – glycidoxypropyltrimethoxy

Powszechnie znanymi sposobami wykorzystania elastomerów silikonowych i zapewnienie trwałych połączeń chemicznych jest uszczelnienie elementów w budownictwie, przemyśle motoryzacyjnym, elektrotechnicznym itp.

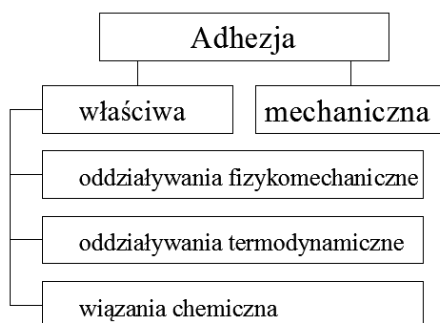
Mając na uwadze dobrze opisane i wyjaśnione zjawiska związane z procesami zachodzącymi poprzez wiązania chemiczne obserwuje się dalszy szybki rozwój technologii klejenia różnych materiałów pracujących często w agresywnych środowiskach (M. R. Horner i in. 1992).

5.2. Adhezja i kohezja w betonie

5.2.1. Adhezja i przyczepność pomiędzy składnikami w betonie

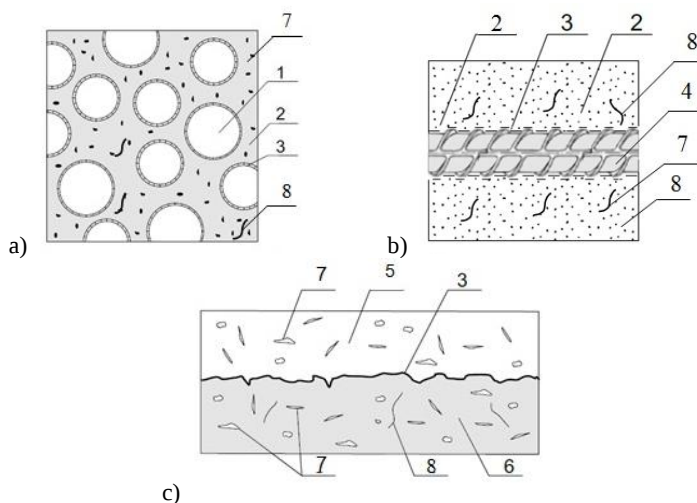
W rozdziale 5.1 na rysunku 5.1 przedstawiono wg. M. Żenkiewicza (2000) podział adhezji na mechaniczną i właściwą. Adhezja właściwa została przedstawiona ze szczegółowym wydzieleniem wszystkich procesów związanych z powstawaniem tej adhezji. W przypadku heterogenicznych materiałów kompozytowych na bazie cementu nie wszystkie procesy zaliczone do adhezji właściwej wymienione w (M. Żenkiewicz 2000) występują w zaprawie, betonie czy żelbecie i mogą być pominięte.

B. Bisonette, L. Courand i A. Garbacz (2016) podzielili adhezję właściwą w powiązaniu z oddziaływaniem fizykochemicznym, termodynamicznym i wiązaniami chemicznymi (Rys. 5.7).



Rys. 5.7. Podział adhezji (B. Bisonette i in. 2016)

Zaproponowany (B. Bisonette i in. 2016) podział adhezji właściwej obejmuje wyczerpująco opisuje procesy powstawania adhezji i rozdziela je w przypadku zróżnicowanego doboru składników zaprawy, betonu, np. kruszywo obojętne lub reaktywne w stosunku do zaczynu cementowego. Analiza oddziaływań termodynamicznych i procesy powstawania połączeń w układzie dyspersyjnym zaczynu i betonu została przedstawiona w rozdziale 4. Poprzez powierzchnię styku (ang. ITZ) następuje połączenie zaczyn (matryca) – kruszywo, jak również pręt zbrojenia – matryca lub zaczyn cementowy pomiędzy składnikami zaprawy, „starego i nowego” betonu (Rys. 5.8).



Rys. 5.8. Przykłady połączeń adhezyjnych; a) w betonie, b) połączenie stali zbrojeniowej z betonem, c) połączenie „starego i nowego” betonu; 1 – ziarno kruszywa, 2 – matryca cementowa, 3 – adhezja, 4 – pręt zbrojenia, 5 – „nowy beton”, 6 – „stary beton”, 7 – pory i kapilary, 8 – rysy technologiczne

W celu przeprowadzenia dalszej analizy, dodatkowego wyjaśnienia wymaga przyjęcie definicji przyczepności. Trudno zgodzić się z definicją podaną przez S. Ginera i R. Nowosielskiego (1996), że „adhezja określana jest jako przyczepność różnych materiałów doprowadzonych do bliskiego, wzajemnego kontaktu...”. Według (A. Brodski 1954) przyczepność to zdolność do przyciągania cząsteczek ciała stałego lub cieczy do innego ciała wywołana siłami międzycząsteczkowymi oddziałującymi na odległość nie większą niż 0,5 nm. Inna definicja charakteryzuje przyczepność jako ilość pracy wymagana do oddzielenia klejonych powierzchni (A. Rudawska 2013). B. Bissonnette i in. (2016) podają, że przyczepność to techniczna miara adhezji, czyli siła z jaką należy działać na połączenie adhezyjne aby, je zniszczyć.

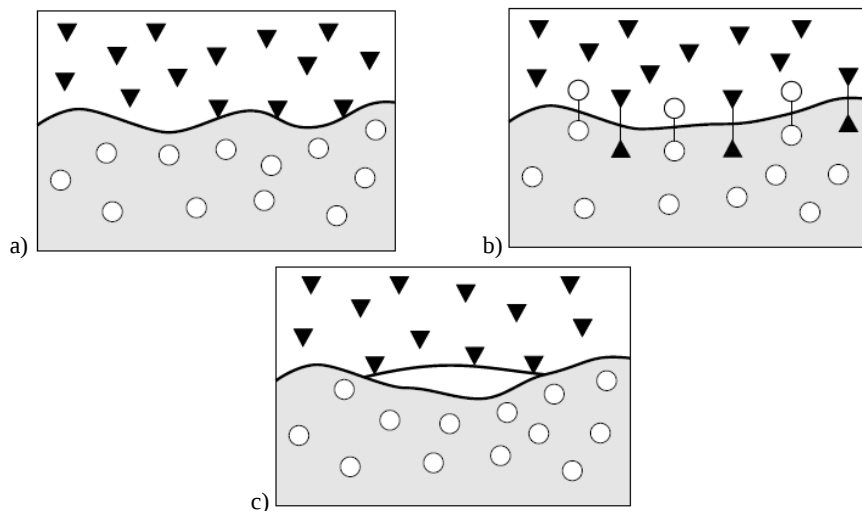
Opór jaki stawia takie połączenie w kierunku prostopadłym, czyli opór przeciwko odrywaniu, nazywa się przyczepnością normalną. Ten rodzaj przyczepności ma miejsce w połączeniu matrycy cementowej z ziarnami kruszywa lub „starego i nowego” betonu (Rys. 5.8 a, c). Opór w kierunku równoległym do płaszczyzny styków, co ma miejsce przy wyrywaniu, nazywa się przyczepnością styczną (B. Bukowski 1963) (Rys. 5.8 b).

Z. Jamróży w (2015) wyróżnia trzy rodzaje przyczepności: mechaniczną, chemiczną, kapilarną i definiuje:

- przyczepność mechaniczna powstaje w ten sposób, że zaczyn zaczepia się o nierówności na powierzchni kruszywa. Im większa jest chropowatość powierzchni kruszywa, tym większa jest przyczepność mechaniczna,
- przyczepność chemiczna powstaje w wyniku wymiany jonów między zaczynem i kruszywem, wzajemnego przenikania atomów i cząsteczek oraz w wyniku zjawisk związanych ze wspólną budową kryształów w warstwie stykowej (epitaksją),
- przyczepność kapilarna powstaje w wyniku kapilarnego zasysania wody, która gromadzi się w szczelinach i porach przez zaczyn i kruszywo.

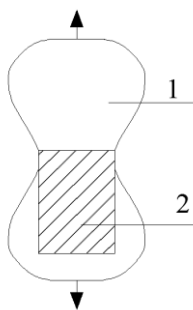
Na rysunku 5.9 przedstawiono schemat trzech rodzajów przyczepności.

Przytoczone powyżej definicje przyczepności w mniejszym lub większym stopniu różnią się pomiędzy sobą. Niewątpliwie adhezja nie jest równoznaczna z przyczepnością, co wynika z samej definicji adhezji (rozdział 5.1). Należy zgodzić się, że przyczepność jest miarą adhezji i taką definicję przyjęto w niniejszej książce. W praktyce jako miernik adhezji wykorzystuje się pomiar siły niszczącej połączenie, wielkość oporu przy wyrywaniu, np. pręta stalowego (zbrojenia) z betonu; energię lub pracę niszczącą połączenie. W niektórych przypadkach ustala się siłę rozrywającą połączenie przy wybuchu.



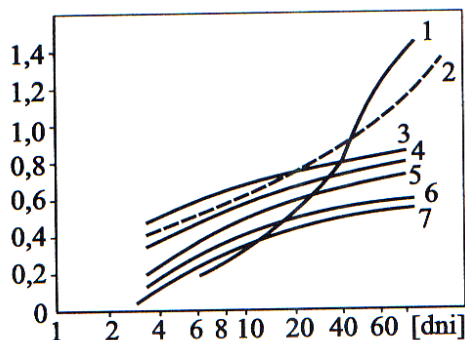
Rys. 5.9. Charakterystyka trzech rodzajów przyczepności wg (Z. Jamróży 2015);
 a) mechaniczna, b) chemiczna, c) kapilarna

Jak wynika z analizy literatury (J. Kuczmaszewski 1988, B. Bissonnette i in. 2016), wartość przyczepności jest różna i zależy od metody badania. Pomiar bezpośredni adhezji lub pracy adhezji dwóch ciał stałych, z których jedno ma płaszczyzny chropowate jest praktycznie niemożliwy. R. Zimbelman (1985) badał przyczepność różnych kruszyw do zaczynu z cementem portlandzkim na próbkach „ósemkach” przy rozciąganiu osiowym (Rys. 5.10)



Rys. 5.10. Kształt próbki do badania przyczepności zaczynu cementowego z różnymi ziarnami kruszywa, 1 – zaczyn cementowy, 2 – kruszywo z płaskimi powierzchniami

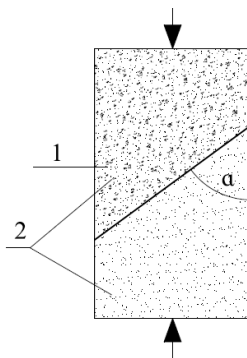
Charakterystyki przyczepności zaczynu o $w/c=0,5$ do różnych kruszyw przedstawiono na Rys 5.11.



Rys. 5.11. Przyczepność różnego rodzaju kruszywa do zaczynu cementowego z $w/c = 0,5$;

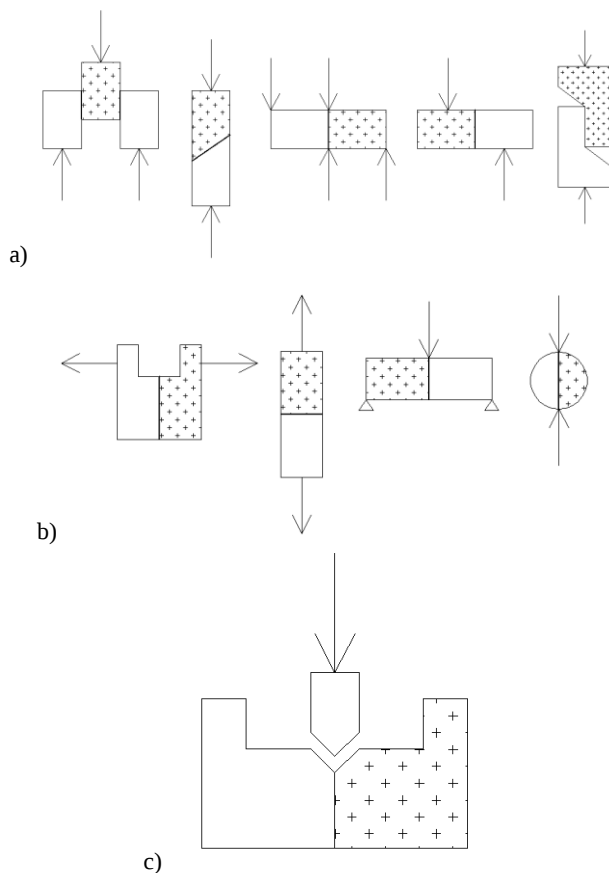
1 – wapień polerowany, 2 – wapień łamany, 3 – kwarc polerowany, 4 – żwir,
5 – kalcyt polerowany, 6 – skałki polerowane, 7 – granit polerowany

Z przedstawionych na rysunku 5.11 wykresów wynika, że wyraźny wzrost przyczepności następuje po 40 dniach pomiędzy zaczynem cementowym a wapieniem zarówno polerowanym, jak też łamanym. W porównaniu do innych zbadanych kruszyw Zimbelman za przyczynę wzrostu przyczepności podaje epitaktyjny wzrost kryształów portlandytu a nie reakcję chemiczną wapienia z zaczynem. Badania aktywności kruszywa wapiennego z zaprawą lub zaczynem cementowym potwierdzają badania przedstawione w (R. Zimbelman 1985) przeprowadzone przy ściskaniu i ścinaniu w połączeniu płytka kruszywa-zaprawa cementowa (Rys. 5.12).



Rys. 5.12. Próbką do badania przyczepności z zaprawą cementową,

1 – płytka kruszywa,
2 – zaczyn lub zaprawa cementowa



Rys. 5.13. Różne rodzaje próbek do badania przyczepności kruszywa i matrycy cementowej;
 a) przy ścinaniu, b) przy rozciąganiu, c) przez klinowe rozłupywanie

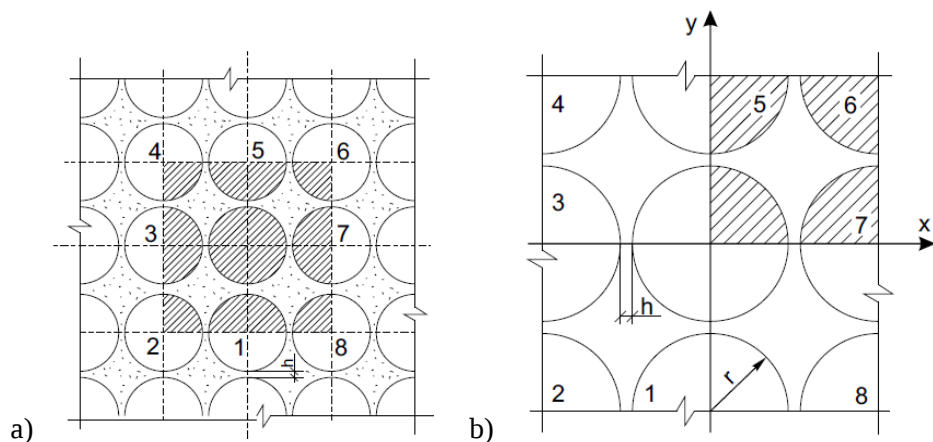
M. A. Taylor i B. B. Broms (1964) przedstawili różne sposoby badania przyczepności na próbkach, które zaprezentowano schematycznie na rysunku 5.13. Więcej opisów i analiz związanych z przyczepnością składników betonu, przyczepności do stali zbrojeniowej, „stary-nowy beton” można znaleźć w (L. Czarnecki i P. H. Emmons 2002, B. Duran i in. 1992, L. Courard 2002, A. Garbacz i in. 2013, 2005).

5.3. Mechanizm powstawania rys skurczowych w makrostrukturze betonu w zależności od adhezji i kohezji

Analiza teoretyczna procesów związanych adhezją i kohezją opisana w rozdziale 5.1 była podstawą do przedstawienia własnych modeli. Modele obejmują połączenia adhezyjne i kohezyjne w betonie. W przypadku betonu do opisów powstawania mechanizmu adhezji i kohezji wykorzystano również modele przedstawione w (V. I. Sołomatov 1984, V. I. Sołomatov i in. 1990), gdzie rozpatrzono schematy adhezji z kruszywem o gładkiej powierzchni w kształcie koła.

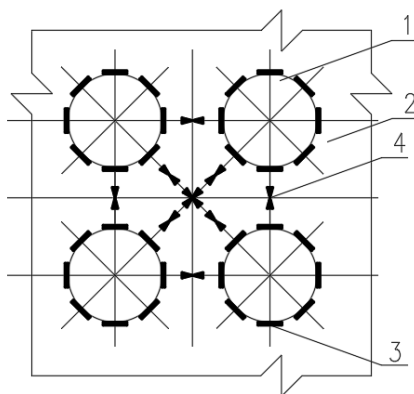
W rozdziale przedstawiono własne modele uwzględniające wpływ chropowatości powierzchniowej, epitaksję i wpływ alkaliów na adhezję w połączeniu kruszywo-matryca. Dokonano również analizy mechanizmów kształtowania rys technologicznych powstałych w makrostrukturze betonu.

W (V. I. Sołomatov i in. 1990) wydzielono umowną jednostkę układu, w której równomiernie rozłożone są ziarna kruszywa w otoczeniu matrycy (Rys. 5.14).



Rys. 5.14. Model betonu; a) fragment struktury betonu, b) wydzielona jednostka betonu,
1 – matryca, 2 – ziarna kruszywa

Podstawą do analiz przyjętych w (V. I. Sołomatov 1991) było założenie, że w modelu kruszywo jest w metastabilnym stanie i współdziała z matrycą przy skurczu, na rysunku 5.15 przedstawiono schemat połączenia adhezyjnego i kohezyjnego ziaren kruszywa z otaczającą matrycą w betonie na poziomie makrostruktury. W przedstawionym modelu adhezja występuje w/na powierzchni rozdziału PR kruszywo-matryca a kohezja w matrycy.



Rys. 5.15. Schemat własny połączenia adhezyjnego i kohezyjnego w betonie; na poziomie makrostruktury (schemat własny). 1 – ziarno kruszywa, 2 – matryca, 3 – adhezja w połączeniu matrycy z ziarnem kruszywa, 4 – kohezja w matrycy

Odległość pomiędzy poszczególnymi ziarnami kruszywa w betonie przyjęto jako część ich promienia. Dla betonów ciężkich można przyjąć $h=0,1$ do $0,2 r$, (B. I. Winoopadow 1979, V. I. Sołomатов i in. 1989) a w betonach z kruszywem porowatym $h=0,2$ do $0,4 r$ (B. I. Winoopadow 1979, V. I. Sołomатов i in. 1989).

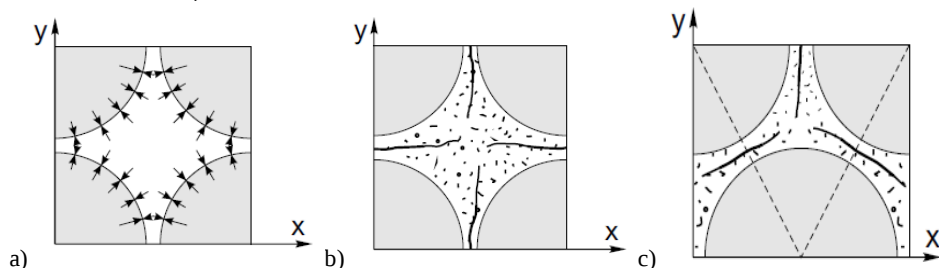
W ogólnym przypadku można wydzielić trzy charakterystyczne sytuacje kształtowania adhezyjno-kohezyjnych sił w połączeniach pomiędzy matrycą i kruszywem. Siły adhezji i kohezji uczestniczą w mechanizmie kształtowania odkształceń skurczowych w betonie (V. I. Sołomатов i in. 1990, 1989, S. Fic i in. 2013, V. S. Dorofeev i in. 1989), gdy:

- adhezja matrycy R_A do kruszywa (wypełniacza) jest większa od wytrzymałości kohezyjnej R_K , $R_A > R_K$,
- wytrzymałość adhezyjna i kohezyjna są sobie równe $R_A = R_K$ (niepełna adhezja),
- adhezja matrycy do powierzchni ziaren kruszywa jest mniejsza od wytrzymałości kohezyjnej, $R_A < R_K$ (naruszenie adhezji).

Poniżej przedstawiono analizę literatury opisującą adhezję i kohezję w wydzielonej jednostce betonu przy założeniu, że odległość między ziarnami wynosi $h=0,1 r$ (r – promień ziarna), ziarna kruszywa mają jednakowy kształt, promień i gładką powierzchnię zewnętrzną (V. I. Sołomатов i in. 1990, 1989).

W warunkach $R_A > R_K$ granicą jest połączenie matrycy z powierzchnią ziaren kruszywa, a połączenie charakteryzuje się wystarczającą wytrzymałością w złączu. W (V. I. Sołomатов i in. 1990, V. S. Dorofeev i in. 1989) założono, że charakterystyki sprężyste kruszywa E_K są wielokrotnie większe od charakterystyk sprężystych matrycy E_m , $E_K > E_m$.

Według (V. I. Sołomatov i in. 1990) układ analizowano przy założeniu, w czasie, gdy matryca posiadała odkształcenia plastyczne (miała sposobność nieodwracalnych odkształceń). W taki sposób wewnętrzna powierzchnia rozdziału PR określa powierzchnię ziaren kruszywa i nie zmienia się w procesie zmian objętość matrycy. Przy braku zmian PR odkształcenia objętościowe rozkładają się w matrycy i z tego powodu na granicy rozdziału na obwodzie ziaren powstają odkształcenia rozciągające ε_r . Te odkształcenia ε_r przechodzą w rozciągające radialnie peryferyjne strefy matrycy (Rys. 5.16) (V. I. Sołomatov i in. 1990, 1989).

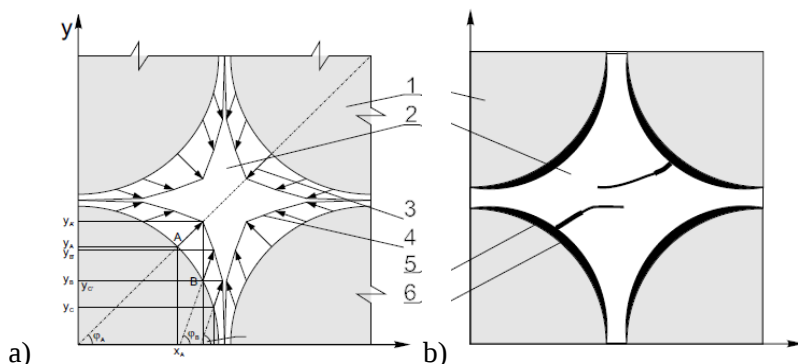


Rys. 5.16. Odkształcenia na granicy matryca-ziarno kruszywa; w wydzielonej jednostce modelowej beton przy $R_A > R_K$, $h=0,1r$, (V. I. Sołomatov i in. 1990, 1989)

a) odkształcenia i naprężenia w strefie granicznej w kruszywie i matrycy,
b), c) układy ziaren kruszywa, 1 – ziarno kruszywa, 2 – matryca, 3 – rysy w matrycy,
4 – odkształcenia skurczowe ε_r , 5 – reakcja kruszywa σ_s^K oddziaływanie σ_s^m matrycy.

Pod wpływem ε_r w matrycy powstaje naruszenie jej niejednorodności bez zmian całej granicy rozdziału PR. Powstałe rysy miały strefy ściskane i powstawały tam, gdzie oddziaływały naprężenia i odkształcenia rozciągające, rozdzielając beton na oddzielne bloki (A. Pool i P. Sotiropoulos 1980). W (V. I. Sołomatov i in. 1990, 1989, V. S. Dorofeev i in. 1989) wykazano, że zwiększenie odległości między ziarnami z $0,4-0,6r$ nie spowodowało istotnych zmian rozkładu odkształceń skurczowych i powstania odmiennego rozkładu rys w matrycy. W modelu z heksagonalnym ułożeniem ziaren kruszywa (Rys. 5.16 c) zmienia się rozkład odkształceń bez zmiany mechanizmu wzajemnego oddziaływania matryca-kruszywo. Charakter położenia powstałych rys jest taki sam jak przy kubicznym ułożeniu ziaren kruszywa (Rys. 5.16 b).

Niepełna adhezja matrycy do powierzchni kruszywa może mieć miejsce przy $R_A=R_K$. (V. I. Sołomatov i in. 1990, 1989). Prawdopodobne naruszenie struktury, może powstać na powierzchni styku matryca-kruszywo lub w objętości matrycy. W tym przypadku odkształcenia zostaną rozłożone w samej matrycy i lokalnie (mikroodkształcenia) w strefie połączenia matryca-kruszywo (Rys. 5.17) (V. I. Sołomatov i in. 1990, 1989).



Rys. 5.17. Odształcenia skurczowe określone metodą analityczno-graficzną (V. I. Sołomatov i in. 1990, 1989);
 a) układ rys, b) przy $R_A < R_K$,
 1 - ziarna kruszywa, 2 - matryca, 3 - kierunki i wielkość odształceń,
 4 - nowa powierzchnia rozdziału PR, 5 - rysa połączeniowa, 6 - rysa w matrycy

Według (V. I. Sołomatov i in. 1990, V. S. Dorofeev i in. 1989) w pierwszej kolejności powstają rysy w strefie maksymalnych odształceń rozciągających radialnych. W ostatecznym rozwoju rys w połączeniu matryca-kruszywo, matrycy w zależności od odległości między ziarnami powstają radialne rysy (rysy obwodowe wokół ziarna). Jest to związane z nierównomiernym umiejscowieniem gradientów odształceń na granicy styku matryca-kruszywo. W strefie, w której powstały odształcenia skurczowe umiejscowione są odształcenia poślizgu i/lub ścinające i one prowadzą do naruszenia jednorodności matrycy.

Przeprowadzona analiza pozwala wnioskować, że stan odształceń i naprężeń przedstawiony w (V. I. Sołomatov i in. 1990, V. S. Dorofeev i in. 1989) w modelowej wydzielonej jednostce betonu, jest główną przyczyną powstawania rys w zależności od R_A i R_K . Taki wniosek odnosi się do stanu przy jednakowym doborze składników, takich samych warunków twardnienia, sposobów ułożenia ziaren i jakości kruszywa.

Sposób kształtowania powierzchni rozdziału w styku między matrycą a wypełniaczem z kruszywa określa charakter adhezyjno-kohezyjnych sił połączeń powstałych na granicach PR w zależności od ułożenia ziaren i jakością kruszywa (V. I. Sołomatov 1984, B. I. Winoopadow 1979, S. Fic i in. 2013). Jak wykazano wcześniej, przedstawione modele wg (V. I. Sołomatov i in. 1990, V. S. Dorofeev i in. 1989) zostaną dalej wykorzystane jako rozbudowane i/lub przedstawione w nowej wersji modelowej. W tym celu przeprowadzono badania własne weryfikujące modele przejęte przez V. S. Dorofeeva, V. I. Sołomatova, V. N. Vyrovoja i innych, przedstawione w (1990, 1989).

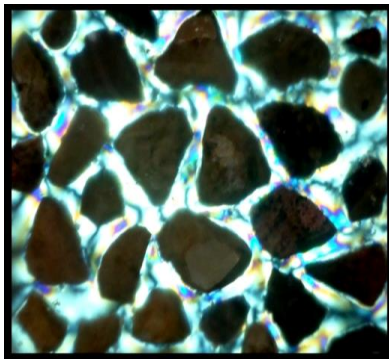
Rozkład i wielkość odkształceń w otoczeniu ziaren kruszywa przedstawiony w (V. I. Sołomatov i in. 1990, V. S. Dorofeev i in. 1989) metodą analityczno-graficzną został zweryfikowany na podstawie badań własnych z zastosowaniem elastooptyki. Wykonano badania własne, w których ziarna kruszywa o różnych kształtach i granulacji zmieszano z żywicą epoksydową. Czas twardnienia żywicy dobrano w taki sposób, aby był zbliżony do czasu twardnienia betonu ze spoiwem cementowym. Następnie próbki umieszczono w polaryskopie Photolastic Inc. 67 Lincoln HWM. Na rysunku 5.18 przedstawiono widok polaryskopu z umieszczoną próbką.



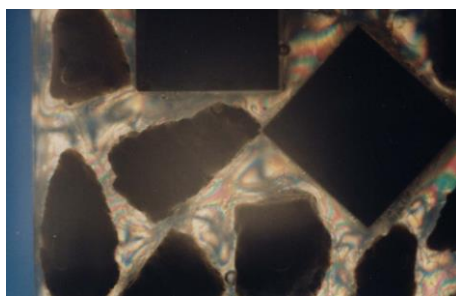
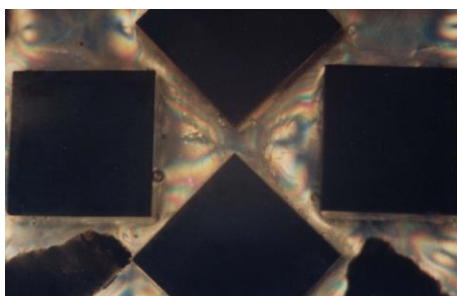
Rys. 5.18. Widok polaryskopu z umieszczoną próbką

Polaryskop działa na zasadzie przejścia światła spolaryzowanego, po czym następuje rozszczepienie światła na dwie składowe i pojawienie się prążków interferencyjnych. W ten sposób powstaje obraz izoklin i izochrom. Widoczne linie pokazują odkształcenia (naprężenia) w badanych próbkach. Na ich podstawie możliwe było pokazanie stanu odkształceń lub naprężeń w różnych miejscach badanych próbek.

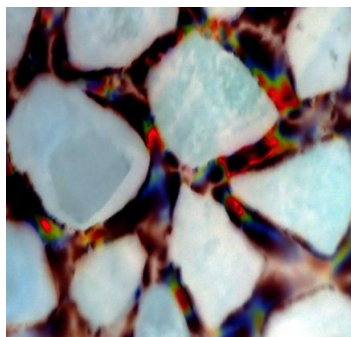
Na rysunku 5.19 i 5.20 przedstawiono przykładowe rozkłady odkształceń w elementach próbnym.



Rys. 5.19. Fotografie odkształceń wokół ziaren kruszywa naturalnego łamanego – próbka nieobciążona. Kolor niebieski oznacza pola odkształceń maksymalnych. Kolor żółty $\frac{1}{2}$ wartości odkształceń oznaczonych kolorem niebieskim



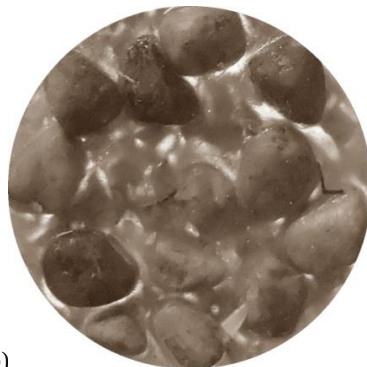
Rys. 5.20. Fotografie odkształceń wokół mieszanego ułożenia ziaren kruszywa łamanego i o powierzchni kwadratu



Rys. 5.21. Widok próbki – maksymalne odkształcenie między ziarnami kruszywa łamanego (maksymalne odkształcenia wzmocniono kontrastem, kolorem czerwonym)

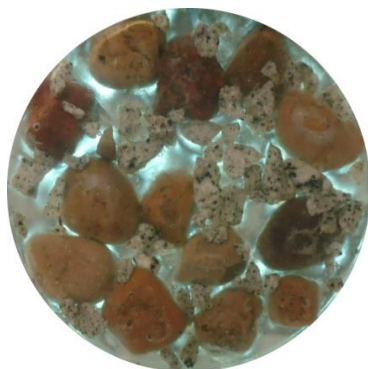


a)



b)

Rys. 5.22. Fotografia próbek z kruszywem żwirowym otoczakowym z widocznymi pustkami powietrza w okolicach płaskich i dużych ziaren. a) pozytyw, b) – negatyw



Rys. 5.23. Fotografia próbek z kruszywem żwirowym otoczakowym i granitowym z widocznymi pustkami powietrza w okolicach płaskich i dużych ziaren



Rys. 5.24. Widok pustek w sąsiedztwie dużego ziarna kruszywa otoczakowego

Przeprowadzone badania na próbkach modelowych wykonano z użyciem ziaren kruszywa o różnym kształcie, wielkości oraz o różnym, wzajemnym położeniu względem siebie. W badaniach użyto kruszywa granitowego, bazaltowego, węglanowego i żwiru otoczkowego. Powstałe odkształcenia w próbkach widoczne pod wpływem przechodzącego światła pokazują ich różną wielkość i umiejscowienie. Na ostrych krawędziach i we wklęsłościach powierzchniowych ziaren widoczne są największe wartości odkształceń (kolor czerwony), które opisano jako odkształcenia lokalne. Wpływają one na odkształcenia całościowe występujące w obrębie powierzchni ziaren kruszywa. W badanych próbkach obserwuje się wzajemne oddziaływanie odkształceń i ich intensyfikację w układzie blisko położonych obok siebie ziaren. Zwiększony poziom odkształceń występuje w ziarnach wydłużonych z ostrymi krawędziami. Łagodniejszy obraz odkształceń utworzył się w obrębie ziaren krępych, zbliżonych swoim kształtem do kuli. Napętnienie foremki próbki od góry mieszaną żywicą z grubym kruszywem, spowodowało utworzenie pustych miejsc pod ziarnami. Te defekty w strukturze materiału powstały za przyczyną niedopłynięcia spoiwa (żywicy) pod ziarna (Rys. 5.23, 5.24).

Z przeprowadzonych badań można wnioskować, że:

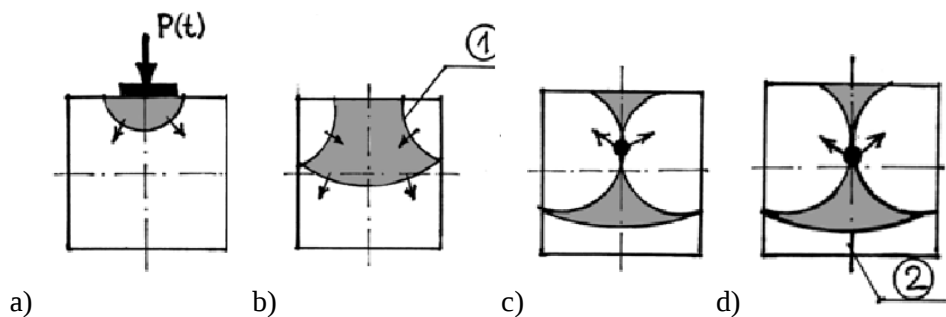
- w miejscach o zwiększonym poziomie odkształceń mogą powstawać rysy,
- położenie rys będzie zależne od wartości odkształceń i mogą to być rysy w powierzchni rozdziału spoiwa (żywica) – powierzchnia ziarna lub przy nasileniu odkształceń lokalnych mogą propagować w głąb otaczającego spoiwa,
- wielkość i kształt ziaren wpływa na poziom odkształceń w materiale (Rys. 5.19, 5.21),
- położenie ziaren względem siebie i odległości pomiędzy nimi wpływają na wartość odkształceń.

Przyjęte modele w (V. I. Sołomatov i in. 1990) i określenie odkształceń z uwzględnieniem R_A i R_K metodą analityczno-graficzną układu symetrycznego ziaren z gładką powierzchnią zweryfikowano pozytywnie w badaniach własnych próbek w polaryskopie. Przyjęte założenia i opisy w modelach opracowanych w (V. I. Sołomatov i in. 1990) posłużyły jako wyjściowe do opracowania bardziej skomplikowanych układów. W dalszej części książki przedstawiono modele wpływu obciążenia uderzeniowego na R_A i R_K , chropowatości powierzchniowej ziaren kruszywa, wpływu aktywności kruszywa z matrycą, kruszywa ekspansyjnego i betonu zbrojonego.

5.4. Mechanizm zniszczenia adhezyjnego i kohezyjnego w makrostrukturze betonu w warunkach obciążenia udarowego

Niektóre konstrukcje budowlane mogą być obciążone przez cykliczne uderzanie tzw. obciążenie udarowe (V. I. Sołomatov i in. 1991, I. M. Bożenov 1970, S. Fic 2017, 2004, W. Radomski 1982, R. Drathi 2005, A. Zieliński 1981). Każde uderzenie powoduje powstanie fali, która rozprzestrzenia się i skutkuje zmęczeniem materiału, pod którym rozumie się zmianę jego stanu w wyniku wielokrotnego obciążania powodując progresywne zniszczenie.

Na rysunku 5.25 i 5.26 przedstawiono za (S. Fic 2017) rozprzestrzenianie się fali uderzeniowej w próbce betonowej o wymiarach 15x15x15 cm oraz obraz zniszczenia po uderzeniach.



Rys. 5.25. Rozprzestrzenianie się fali uderzeniowej w próbce betonowej o wym. 15x15x15 cm; a) fala naprężeń ściskających, b) fala odbita, c) nałożenie się fal naprężeń rozciągających po odbiciu, d) oś zniszczenia, 1 – fala po odbiciu od powierzchni próbki, 2 – oś zniszczenia próbki betonowej

Niewielka liczba uderzeń i powstałe naprężenia powodują utworzenie w materiale niskocyklowego zmęczenia (S. Fic 2017). Wraz ze wzrostem liczby uderzeń zachodzi ciągły rozwój rys, aż do długości krytycznej powodujący zniszczenie materiału.

Analiza mechanizmów organizacji struktury betonu jako polistrukturnego materiału (V. I. Sołomatov 1984, V. I. Sołomatov i in. 1990, S. Fic i in. 2013) pokazała, że na wszystkich poziomach strukturalnej niejednorodności powstają powierzchnie rozdziału PR i rysy technologiczne. Powierzchnie rozdziału i rysy technologiczne mają sposobność odbicia i przekształcenia fali uderzeniowej. Z tego powodu w materiale jakim jest beton są obecne pola lokalnych i integralnych odkształceń, na różnych poziomach skali.

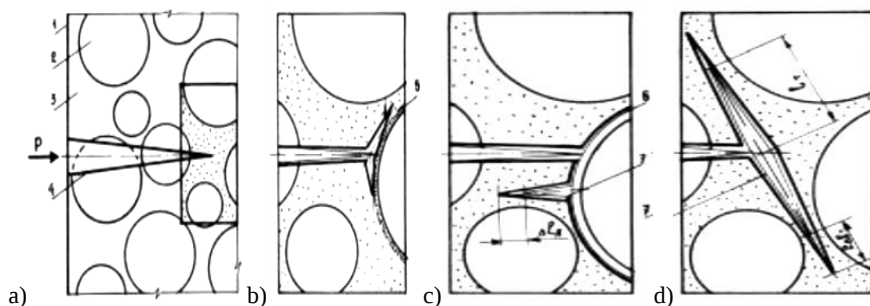
Obecność PR i rys technologicznych oraz powstałe odkształcenia umożliwiają zmianę przejścia czoła fali uderzeniowej z różnymi efektami. W taki sposób może nastąpić wzmocnienie lub osłabienie przejścia czoła fali przez materiał.

Przy analizie zmian zachodzących w betonie pod wpływem obciążenia uderzeniowego za (S. Fic 2017) przyjęto następujące założenia:

- pola lokalnych i integralnych odkształceń zniekształcają czoło fali uderzeniowej zmieniając jej prędkość przejścia przez materiał i kształtują gradient jej energii,
- wewnętrzne powierzchnie rozdziału PR w polistrukturnym materiale przyjęto jako granicę skokowych zmian właściwości materiału, na której zachodzą zmiany czoła fali, przekazywanie energii i jej dyssypacja. PR mogą być transformowane w rysy eksploatacyjne i zmieniać swój poziom skali,
- rysy technologiczne powstałe w betonie o różnej wielkości rozpatrzono jako rysy podstawowe. Przy czym rysy mogą wzmacniać i rozdzielać energię fali uderzeniowej, w taki sposób, że część energii może być utracona i spowoduje propagację rysy na jej brzegach. Rysy technologiczne przy ich wzroście pod wpływem obciążenia uderzeniowego mogą ukształtować się jako rysy eksploatacyjne i utworzyć nowe powierzchnie rozdziału,
- w lokalnej strefie połączenia dwóch ciał stałych zachodzi wiele procesów związanych z emisją elektronów, przemieszczaniem cząsteczek kryształów, rozwojem odkształceń plastycznych i ich powstawaniem (Rys. 5.25 i 5.26),
- powstałe rysy eksploatacyjne należy odróżnić od rys technologicznych przede wszystkim ze względu na przebieg trajektorii i warunkami wzrostu w środowisku struktury. Osobliwością tych rys jest ich powstanie na powierzchni próbki lub konstrukcji z podstawowym kierunkiem wzrostu zgodnym z kierunkiem uderzania. Impuls skoncentrowanej energii powoduje szybki wzrost rysy od uderzenia, które to rysy będą rozdzielać swoimi brzegami matrycę oraz ziarna kruszywa (Rys. 5.26 a).

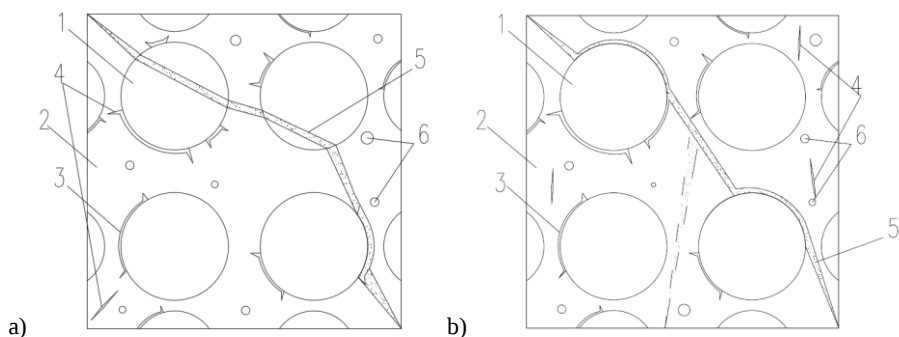
Można wydzielić charakterystyczne procesy współdziałania rysy powstałej od obciążenia uderzeniowego z parametrami gruboheterogenicznego betonu:

- spotkanie ujścia rysy z ziarnem kruszywa, dookoła którego znajdują się odkształcenia lokalne i integralne. W ten sposób możliwe jest odbicie, zahamowanie lub dalsza propagacja rysy na granicy rozdziału, matryca-ziarno kruszywa (Rys. 5.26 b),
- wkliniowanie ujścia rysy na PR prowadzi do rozłożenia energii na PR, rysę i jej zatrzymanie (Rys. 5.26 c),
- „wejście” rysy od uderzenia na brzeg istniejącej rysy technologicznej powoduje przekazanie energii do rysy technologicznej z możliwością wyswobodzenia energii w nowym układzie lub/i propagację rysy technologicznej (Rys. 5.26 d).



Rys. 5.26. Współdziałanie rysy powstałej od obciążenia uderzeniowego z makrostrukturą betonu; a) rozwój rysy powstałej od uderzenia pod wpływem przyłożenia dużej energii, b) współdziałanie rysy od uderzenia z ziarnem kruszywa, c) „zamknięcie” rysy od uderzenia na PR, d) współdziałanie rysy od uderzenia z rysą technologiczną, 1 – powierzchnia próbki lub elementu konstrukcyjnego, 2 – ziarno kruszywa, 3 – matryca, 4 – rysa od obciążenia uderzeniowego, 5 – pole lokalnych odkształceń, 6 – powierzchnia rozdziału, PR, 7 – rysy technologiczne, l_T – długość rysy technologicznej, Δl_T – przyrost długości rysy technologicznej

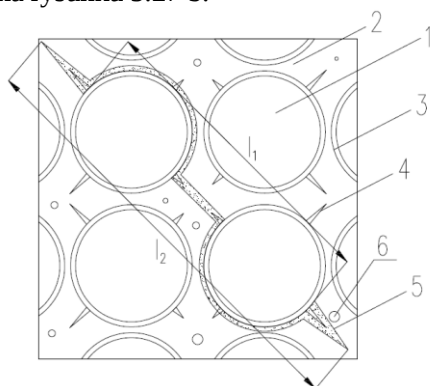
Rysy powstałe od początku uderzeń są pierwszymi rysami eksploatacyjnymi w strukturze betonu, określają jego odporność i uczestniczą w następnych procesach zniszczenia materiału (Rys. 5.26 d) (S. Fic 2017).



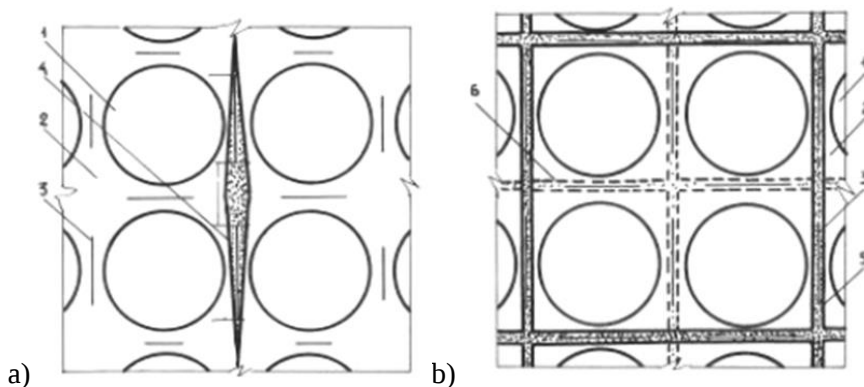
Rys. 5.27. Schemat pokazujący rysę niszczącą przy obciążeniu od uderzenia dla warunku $R_A=R_K$; a) rozwój rysy przez kruszywo, b) rozwój rysy w matrycy, 1 – ziarno kruszywa, 2 – matryca cementowa, 3 – rysy połączeniowe matryca-ziarno, 4 – rysy w matrycy, 5 – rysy niszczące

Poniżej przedstawiono własne modele betonu wraz ze zniszczeniem połączeń adhezyjnych i kohezyjnych powstałych przy obciążeniu uderzeniowym przedstawione w publikacji (S. Fic 2017). Przy selektywnej adhezji R_A lub kohezji R_K , $R_A=R_K$ w makrostrukturze betonu są obecne rysy powstałe w procesie technologicznym w połączeniach z ziarnami kruszywa oraz rysy w matrycy.

Jeśli na powierzchni ziaren kruszywa są obecne pęknięcia, pory, mikrorysy, nierówności, to możliwa jest sytuacja, w której rysa będzie rozwijać się i wzrastać przez część ziaren (Rys. 5.27 a). Taka sytuacja może mieć miejsce przy adhezji z udziałem wiązań chemicznych, kiedy otaczająca matryca cementowa wchodzi w reakcję z powierzchnią ziarna np. porowatego kruszywa węglanowego. Porowate ziarno kruszywa jako najsłabsze miejsce w makrostrukturze zazwyczaj zostaje przepołowione na wskroś (S. Fic 2017). Betony z kruszywem granitowym czy bazaltowym, o module sprężystości kruszywa większym od otaczającej matrycy $E_K > E_m$, „przekazą” energię na matrycę, która spowoduje w niej rozwój i propagację rys co przedstawiono na rysunku 5.27 b.



Rys. 5.28. Model rysy niszczącej w betonie przy $R_A < R_K$ 1 – ziarno kruszywa, 2 – matryca cementowa, 3 – powierzchnia rozdziału PR, 4 – rysy technologiczne, 5 – rysy eksploatacyjne, l_1 – wymiar wydzielonej jednostkowej objętości betonu, l_2 – wymiar rysy niszczącej



Rys. 5.29. Schemat rys niszczących i eksploatacyjnych PR w betonie przy obciążeniu uderzeniowym przy warunku $R_A > R_K$; a) schemat rys niszczących w betonie, b) schemat eksploatacyjnych powierzchni rozdziału PR. 1 – ziarno kruszywa, 2 – matryca cementowa, 3 – rysy technologiczne w matrycy, 4 – rysy niszczące, 5 – powierzchnie rozdziału

Na rysunku 5.28 przedstawiono sytuację kiedy $R_A < R_K$. Podstawową przyczyną zniszczenia betonu przy $R_A < R_K$ jest transformacja rys technologicznych w rysy eksploatacyjne. Kinetyka propagacji podstawowych rys do rys niszczących zależy nie tylko od liczby cykli uderzeniowych, ale także od charakteru rozłożenia rys technologicznych w rozważanej jednostce modelowej makrostruktury betonu. Rysami niszczącymi określono rysy, których wymiar przekracza kształt przyjętej, wydzielonej, strukturalnej jednostki makrostruktury (Rys. 5.29).

Przy warunku $R_A > R_K$ rysy technologiczne bardzo szybko propagują i przekształcają się w rysy niszczące. W rozpatrywanym przypadku przyczyną takiego stanu jest wskaźnik w/c o dużych wartościach (S. Fic 2017) ze znaczną ilością pierwotnych defektów strukturalnych w matrycy. Przy większych wartościach w/c powstawanie rys niszczących w betonie odbywa się już przy niewielkiej liczbie uderzeń. W rozpatrywanym przypadku przy każdym cyklu obciążenia uderzeniowego zachodzą zmiany w strukturze związane z przekształcaniem się PR i rys. Materiał wykazuje zmiany właściwości mechanicznych (wytrzymałość na ściskanie i rozciąganie), dynamicznych (dynamiczny moduł sprężystości) i fizycznych (kinetyka) (S. Fic 2017).

Analizując powyższe modele R_A , R_K , na podstawie przeprowadzonych badań własnych (S. Fic 2017) można przedstawić ogólny wniosek, że: podstawową przyczynę zniszczenia betonu przy obciążeniu uderzeniowym należy upatrywać w transformacji rys technologicznych w eksploatacyjne a następnie w niszczące materiał.

Kinetyka wzrostu istniejących w materiale rys technologicznych do rys niszczących zależy nie tylko od ilości dostarczonej energii (liczbie cykli obciążenia przez uderzenie), a także od charakteru rozkładu rys technologicznych w makrostrukturze. Rozwój rys powstałych w betonie można obserwować poprzez zwiększenia energii absorbowanej przez próbkę, aż do momentu powstania magistrali rys niszczących w materiale. Połączenia adhezyjne i kohezyjne w betonie zależą od ukształtowanej makrostruktury, na które ma wpływ ilość i jakość kruszywa i wzajemne oddziaływanie z twardniejącą matrycą cementową.

5.5. Wpływ wiązania chemicznego i epitaksji w betonie z kruszywem węglanowym na adhezję

Większość kruszyw stosowanych jako wypełniacz do betonu jest obojętna w stosunku do matrycy lub zaczynu cementowego i w połączeniach tych materiałów nie powstają reakcje chemiczne. Brak reakcji chemicznych dotyczy głównie kruszyw otrzymanych ze skał magmowych wylewnych i głębinowych.

W grupie skał osadowych najbardziej rozpowszechnione w zastosowaniach do betonów są skały węglanowe (S. Góralczyk 2018, S. S. Voyutski 1981, J. Piasta 1980) z głównym minerałem CaCO_3 (kalcyt) oraz dolomitem $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.

Struktura skał węglanowych jest zróżnicowana w zależności od pochodzenia i można wyróżnić: gruboziarnistą, drobnoziarnistą, zwartą lub porowatą (J. Piasta 1971). Skały osadowe zaliczają się do grupy o najbardziej zróżnicowanych właściwościach zarówno fizycznych, chemicznych, mechanicznych jak i samego składu mineralnego. Przyczyna tego zróżnicowania wynika z różnych warunków powstawania skał i formacji geologicznych.

W rozdziale 5.5 przeprowadzono analizę połączenia adhezyjnego i kohezyjnego kruszywo węglanowe-matryca cementowa. W tym celu więcej uwagi poświęcono właściwościom łamanego kruszywa węglanowego łącznie z jego charakterystyczną chropowatą powierzchnią. Zastosowanie kruszywa węglanowego do betonu tłumaczy się przede wszystkim dobrym połączeniem i przyczepnością do matrycy cementowej oraz niższymi kosztami wydobywania i obróbki w porównaniu do innych złóż.

Adhezję, kruszywo węglanowe – zaczyn cementowy, uzyskuje się w wyniku reakcji chemicznej lub wytworzeniem połączenia epitaksjalnego (W. Kurdowski 2010, S. Góralczyk 2018, S. S. Voyutski 1981, J. Piasta 1980). W strefie kontaktowej (ITZ) zaczynu cementowego i kruszywa węglanowego, w procesie hydratacji, powstaje monokarboglinian lub hydratyzowany glinian czterowapniowy (S. Góralczyk 2018). W czasie trwania procesu hydratacji następuje „rozpuszczenie” ziarna kruszywa, w szczególności kalcytu, i tak powstała nowa powierzchnia ziarna zwiększa jego adhezję do otaczającego zaczynu (J. Piasta 1977, J. E. Gillot i E. G. Swenson 1969, W. G. Piasta i S. S. Heng 1997, J. Faran 1956). Jak wykazano w (J. Piasta i W. G. Piasta 1994) po zastosowaniu kruszywa węglanowego do betonu, w wyniku wzajemnego oddziaływania węglanu wapnia z zaczynem cementowym, następuje zwiększenie szczelności i przyczepności w warstwie kontaktowej, co z kolei pozytywnie wpływa na wzrost wytrzymałości i polepszenia trwałości betonu. W (Z. Jamróży 2015, J. Piasta i W. G. Piasta 1994) wskazano, że betony wykonane z wypełniaczem z kruszyw węglanowych charakteryzują się wieloma cennymi właściwościami, do których można zaliczyć:

- mniejszą nasiąkliwość i przepuszczalność,
- podwyższoną odporność na działanie wysokich temperatur,
- zmniejszonymi odkształceniami termicznymi (np. o ok. 60% w porównaniu do betonu z kruszywem granitowym, kwarcytem, piaskowcem krzemionkowym),
- niskim skurczem i pęczaniem,
- wydzielaniem bardzo małej ilości promieniowania radioaktywnego,
- wyższą odpornością na korozję siarczanową, wynikającą z dobrej wodoszczelności (W. G. Piasta i S. S. Heng 1997).

Pomimo pozytywnych właściwości betonów uzyskanych z zastosowaniem kruszyw węglanowych panuje obawa przed szkodliwym wpływem reakcji alkalia-węglany. Kompleksowe i szczegółowe badania kruszyw węglanowych przeprowadzone przez J. Piastę (1997, 1980), W. Kurdowskiego (2010) i J. Farana (1956) przeczą temu przekonaniu, pokazując szerokie możliwości zastosowania kruszyw węglanowych do produkcji betonów.

Jak pokazano na rysunku 5.11 przyczepność polerowanych skał do zaczynu cementowego jest różna, ale jest ona największa dla wapienia. J. Faran (1956) wskazał, że w strefie kontaktowej zaczyn z cementu glinowego i kruszywo wapienne powstaje karboglinian, co potwierdził także w badaniach R. Zimbelmann (1985). Karboglinian jest produktem powstałym w wyniku reakcji chemicznej CaCO_3 z glinianami wapniowymi, którego zawartość wzrasta w miarę zbliżania się do powierzchni ziaren (J. Piasta 1977).

J. Piasta (1977, 1980, 1994) i inni (W. Kurdowski 2010, Z. Owsiak 2002) w przeprowadzonych badaniach wskazali, że zastosowanie kruszywa węglanowego (wapiennego) daje możliwość wykonania betonów o znacznej wytrzymałości również z zastosowaniem cementu glinowego. Pomimo, że kruszywa węglanowe mają gorsze właściwości, takie jak wytrzymałość, moduł sprężystości w porównaniu do kruszyw otrzymanych przez rozkruszenie skał magmowych, to wchodzą one w reakcje chemiczne z otaczającym zaczynem cementowym. W taki sposób powstaje adhezja przez wiązanie chemiczne i epitaksję. Zastosowanie do betonu kruszyw zawierających krzemionkę (np. opał, cristobonit, trydymit, kwaśne skały wulkaniczne) oraz kruszyw węglanowych powoduje powstanie reakcji chemicznych z otaczającym zaczynem cementowym (J. Piasta 1977, 1980, W. Kurdowski 2010). Ustalenie w jakim stopniu reakcje chemiczne i epitaksja zaczyn-kruszywo wpływają na wzajemne połączenie w strefie kontaktowej obu materiałów jest dość trudne. Powodem takiego stanu jest skomplikowany proces zachodzących reakcji chemicznych powstający w strefie połączenia. Na skutek zachodzących reakcji w betonach mogą powstawać różne strefy reakcyjne jako: pozytywne, obojętne lub negatywne (S. Góralczyk 2018, A. Pool i P. Sotiropoulos 1980, J. Piasta 1977, 1980, S. Góralczyk 1996, J. E. Gillott i E. G. Swenson 1969). O przydatności kruszyw w zastosowaniach do betonu decyduje przede wszystkim ich reaktywność z otaczającą matrycą lub zaczynem cementowym.

Zjawiska reaktywności kruszyw mineralnych są znane od lat 30. XX wieku i udokumentował je między innymi T. E. Stauton (1940). Stauton badając różne rodzaje kruszywa wskazał, że niektóre z nich są ekspansywne w betonach. Za przyczynę ekspansywności kruszyw wskazał głównie wpływ alkaliów oraz wpływ otoczenia: wilgotność, temperaturę. Inne badania, przeprowadzone przez Wensona, pokazały że szczególną uwagę należy zwrócić na ekspansję niektórych kruszyw węglanowych zastosowanych do betonu. Ze względu na przebieg i mechanizmy powstających procesów, E. Gillott (1975) dokonał podziału reakcji pomiędzy alkaliami i różnego rodzaju kruszywem na trzy typy:

- typ I – reakcje alkalia – krzemionka (ASR), które obejmują amorficzną lub bardzo drobną odmianę krystalicznej krzemionki, występującej głównie w opalu, chalcedonie,
- typ II – reakcja alkalia – skały węglanowe (ACR), które obejmują różne rodzaje wapieni ilastych, dolomitycznych i dolomitów,

- typ III – to reakcje alkalia – krzemiany i dotyczą skał krzemiankowo-ilastych, szkliwa wulkanicznego, szarogłazów.

Według W. Kurdowskiego (2010) najbardziej powszechną formą jest reakcja kruszywa zawierającego krzemionkę w różnych postaciach, do których należą: opal, chalcedon (włóknisty lub krypto krystaliczny), krystaliczny trydymit.

W efekcie reakcji chemicznej aktywnej krzemionki z alkalią powstaje żel uwodnionego krzemianu (J. Piasta 1980). Powstały w wyniku takiej reakcji produkt ma zdolność do pochłaniania wody z otoczenia i w taki sposób jego objętość może zwiększyć się kilkukrotnie. W wyniku takiego procesu następuje pęcznienie, przerwanie połączeń kruszywo-zaczyn cementowy i postępująca destrukcja materiału. Należy zauważyć, że proces destrukcyjny w betonie w wyniku reakcji alkalicznych kruszywa jest powolny i zwykle przekracza 12 miesięcy (L. Czarnecki i P. H. Emmons 2002, W. Kurdowski 2010).

Do grupy najbardziej szkodliwych kruszyw ze względu na alkalia zalicza się wapienie dolomityczne i dolomity wapienne o dużej porowatości z obecnością minerałów ilastych powyżej 2% (J. Piasta 1980, T. E. Stauton 1940).

Pomimo istnienia kilku hipotez wyjaśniających przebieg reakcji alkalia-kruszywo węglanowe, to większość badaczy przyjmuje za poprawny opis dedolomizacji podany przez J. E. Gillotta (1975) wg wzorów: $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{CaCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$; $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + 2\text{NaOH}$. W wyniku reakcji dolomitu z alkalią zaczynu cementowego, powstaje węglan sodowy NaOH i kalcyt CaCO_3 regeneracja alkaliów i dalszy rozpad dolomitu.

Według D. W. Hadley'a (1961), do powstania dedolomizacji niekonieczna jest obecność alkaliów i przedstawił własną koncepcję nazwaną „frontem karbonatyzacji” oraz podał, że rozpad dolomitu następuje pod wpływem jonów OH.

Jak wynika z analizy literatury, występują duże różnice w opisach wyjaśniające mechanizm ekspansji kruszyw węglanowych i obecnie uważa się dwie hipotezy jako obowiązujące:

- hipoteza mechanizmu osmotycznego pęcznienia skał węglanowych pod wpływem alkaliów, przedstawiona przez Haleya (1961),
- hipoteza obecności aktywnych minerałów, zaproponowana przez Gillotta (1975).

Według (M. Pagano i P. D. Cady 1982) do przyjęcia są obie hipotezy przedstawione w (A. B. Pool i P. Stotiropulos 1980, J. E. Gillott 1975), ponieważ oba zaproponowane mechanizmy odgrywają ważną rolę w ekspansji skał węglanowych. Szczegółowe wyjaśnienie założeń powyższych hipotez można znaleźć w (W. Kurdowski 2010) i materiałach źródłowych (J. E. Gillott 1975, A. B. Pool i P. Stotiropulos 1980).

Analizując połączenie adhezyjne w obrębie wypełniacza w betonie jakim jest kruszywo węglanowe i zaliczone do tej grupy dolomity można przyjąć wyjaśnienie przedstawione przez A. B. Pool i P. Stotiropulos (1980).

Według nich wokół ziarna dolomitu w betonie może tworzyć się strefa przejściowa składająca się z:

- części skrajnej – przylegająca do ziarna dolomitu; strefa ta jest wzbogacona w jony Mg^{2+} powstałe w procesie reakcji dedolomizacji z osadem brucytu,
- część środkowa – powstaje w zaprawie cementowej; tu regenerują się alkalia i tworzy się kalcyt,
- część zewnętrzna – w zaprawie, tworzą się wodorotlenki a brucyt obecny w tym miejscu może reagować z krzemionką tworząc uwodnione krzemiany wapnia sodu i magnezu.

Jak wynika z opisów przedstawionych z cytowanej literatury, połączenie kruszywo węglanowe – zaczyn cementowy (matryca) w strefie przejściowej ma specyficzną budowę powstałą w wyniku złożonych i niewyjaśnionych do końca reakcji chemicznych. Alkalia biorące udział w dedolomizacji pochodzą z otaczającego ziarna zaczynu cementowego. Są one przenoszone do wnętrza kruszywa przez strukturę porowatą zaczynu cementowego (W. Kurdowski 2010, Z. Owsiak 2002, A. B. Pool i P. Stotiropulos 1980). Alkalia mogą również pochodzić z soli i wilgotnego środowiska, w którym pracuje beton (D. Heinz i U. Ludwig 1987). Według badań przeprowadzonych przez D. Starka i M. S. Bhattya (1986) alkalia mogą prawdopodobnie pochodzić również z wnętrza kruszywa. Analizując obecny stan wiedzy, zgodzić się trzeba, że w wyniku reakcji alkaliów, wpływu wilgoci i temperatury oraz zwiększonej zawartości alkaliów w cemencie i/lub w kruszywie następuje pęcznienie, powodujące powiększenie objętości w strefie połączenia zaczyn cementowy-kruszywo. W taki sposób destrukcji ulega połączenie adhezyjne w tej strefie materiału. Jak wynika z przeprowadzonej analizy literatury, reakcje alkaliów występują w betonie z opóźnieniem, zwykle po 12 miesiącach od momentu ułożenia mieszanki betonowej (L. Czarnecki i P. H. Emmons 2002, W. Kurdowski 2010). W betonach z udziałem kruszyw węglanowych występuje pozytywne oddziaływanie reakcji chemicznych lub epitaksja wzmacniająca adhezję zaczyn-kruszywo. W taki sposób można wyjaśnić, że pomimo niektórych gorszych właściwości kruszyw węglanowych w porównaniu do kruszyw otoczkowych i łamanych można uzyskać wymaganą wytrzymałość i trwałość przy tym samym w/c (J. Piasta 1977, 1980, W. G. Piasta i S. S. Heng 1997). Równolegle z wystąpieniem reakcji chemicznych lub epitaksji w połączeniach zaczyn – kruszywo zachodzą procesy fizyczne i mechaniczne, które dotychczas były sporadycznie opisane.

Do procesów fizycznych i mechanicznych zalicza się odkształcenia, naprężenia, mechanizm powstawania i propagacji rys. Wiadomo, że w betonie z obojętnym kruszywem występuje skurcz w zaczynie (matrycy). W mieszance betonowej to skurcz plastyczny i wysychanie, w młodym betonie powodują naprężenia własne (L. Czarnecki i P. H. Emmons 2002, W. Kurdowski 2010, A. M. Neville 2000, J. Hoła 2000), i można wskazać, że reakcje chemiczne lub epitaksja przyczynia się do zmniejszenia skurczów przypadku betonów z kruszywem węglanowym (J. Piasta 1977, 1974).

Reakcje chemiczne wzmacniają adhezję w strefie połączenia, tj. w słabej strefie betonu. Można przypuszczać, że w ten sposób występują mniejsze odkształcenia i naprężenia wywołane poprzez skurcz, w konsekwencji ograniczenie powstawania rys i możliwy wzrost wytrzymałości.

5.6. Mechanizm powstawania adhezji i kohezji w betonach z kruszywem węglanowym

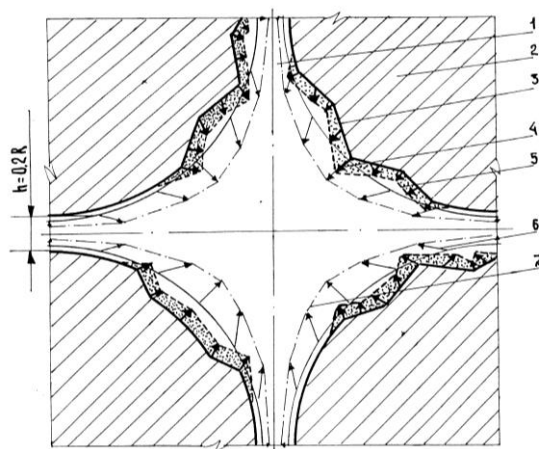
Mechanizm powstawania adhezji (R_A), kohezji (R_K) i rys w betonach z kruszywem węglanowym jest podobny do przyjętych modeli: $R_A > R_K$, $R_A = R_K$, $R_A < R_K$ opisanych w rozdziale 5.2. Podstawowe różnice w porównaniu do poprzednich modeli wynikają z pozytywnego wpływu reakcji chemicznych i epitaksji na zmniejszenie poziomu odkształceń, naprężeń skurczowych i ograniczenia powstawania rys w warstwie przejściowej i matrycy oraz chropowatości powierzchniowej ziaren. Na rysunku 5.30 przedstawiono model przy $R_A = R_K$, przyjmując do analizy płaską wydzieloną jednostkę objętości betonu na poziomie makrostruktury o symetrycznym ułożeniu ziaren, odległości pomiędzy ziarnami $h=0,2r$, matrycę jako ciągle nieprzerwane środowisko.

W celu wyjaśnienia wpływu odkształceń skurczowych na połączenie matryca-ziarna kruszywa węglanowego oraz wpływu destrukcji spowodowanej reakcją alkalia-kruszywo węglanowe opracowano własne modele i podzielono na dwie grupy:

- w grupie pierwszej modeli założono, że występuje reakcja chemiczna lub epitaksja matrycy cementowej z powierzchnią ziaren kruszywa węglanowego. Przyjęto, że powierzchnia ziaren jest nierówna i chropowata. Rozpatrzono adhezję (R_A) i kohezję (R_K) w połączeniu, przyjmując: $R_A > R_K$, $R_A = R_K$, $R_A < R_K$,
- w grupie drugiej modeli rozpatrzono sytuację, kiedy występuje mechanizm reakcji kruszywo węglanowe-alkalia. Przy czym zgodnie z danymi przedstawionymi w (L. Czarnecki i P. H. Emmons 2002, A. M. Neville 2000) przyjęto, że reakcja alkaliczna kruszywa rozpoczyna się co najmniej po 12 miesiącach od momentu ułożenia mieszanki betonowej. Przyjęto, że beton z kruszywem węglanowym w konstrukcji nie jest obciążony siłą skupioną, obciążeniem ciągłym itp. W wyniku eksploatacji na beton działają temperatura i wilgotność. W początkowym etapie twardnienia betonu występują reakcje chemiczne lub epitaksja jak w założeniach przyjętych w pierwszej grupie modeli.

Rozpatrzono adhezję (R_A) i kohezję (R_K) w połączeniach matryca-kruszywo węglanowe. Przyjęte modele własne zasadniczo różnią się od modeli analizowanych przez V. I. Sołomatova i in. (1990), w których kruszywo było obojętne i nie reagowało z matrycą, cechy sprężystości kruszywa były dużo większe od matrycy $E_K \gg E_m$ a ziarna kruszywa posiadały powierzchnię gładką, nie chropowatą.

Rozpatrzenie w modelach na poziomie makrostruktury kruszywa o chropowatej powierzchni zmienia charakter połączenia adhezyjnego matryca-kruszywo. Wgłębienia i wypukłości na powierzchni ziaren kruszywa powodują powstanie lokalnych odkształceń skurczowych. Te lokalne odkształcenia, jako składowe, uczestniczą w całościowych odkształceniach skurczowych w połączeniu matryca-kruszywo. Na rysunku 5.30 pokazano własny schemat przykładowych odkształceń w makrostrukturze betonu z chropowatą powierzchnią ziaren (S. Fic 2017) opracowany na podstawie fotografii odkształceń widocznych w polaryskopie w otoczeniu ziaren.



Rys. 5.30. Przykład rozkładu odkształceń skurczowych w połączeniu matrycy z chropowatą powierzchnią ziaren kruszywa: 1 – matryca, 2 – ziarno kruszywa, 3 – relief powierzchni ziarna, 4 – kierunek lokalnych odkształceń, 5 – wielkość lokalnych deformacji, 6 – kierunki odkształceń całościowych, 7 – wielkość całościowych odkształceń

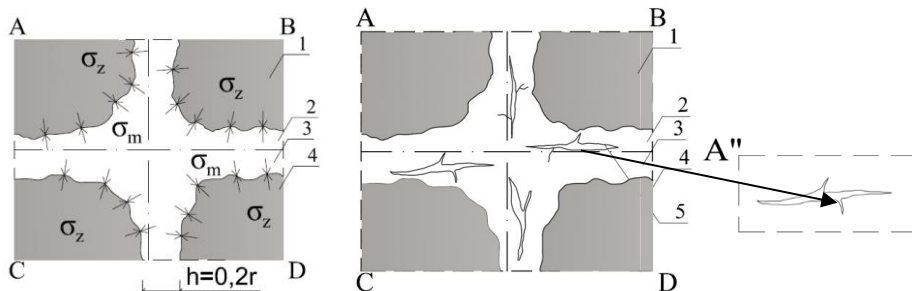
Obraz próbek wykonany w polaryskopie z odkształceniami powstałymi wokół ziaren kruszywa w zależności od ich kształtu, odległości i ukształtowanej powierzchni pokazano w rozdziale 5.2.

Modele grupy pierwszej

Jeśli $R_A > R_K$ to w tym wariancie powstałe, możliwe odkształcenia skurczowe przedstawiono na rysunku 5.31.

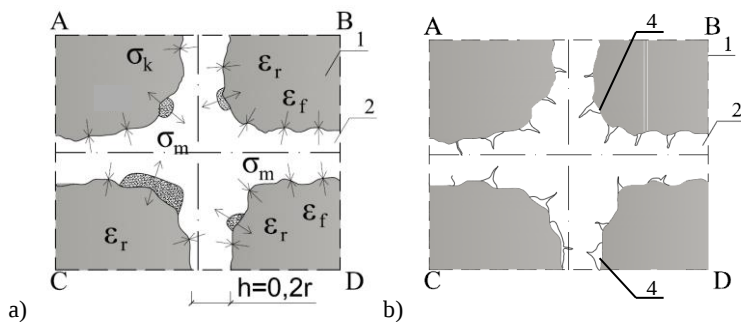
Reakcje chemiczne oraz chropowatość powierzchni matryca-kruszywo powodują powstanie ostatecznie dobrego połączenia adhezyjnego w tym miejscu. Jeśli cechy sprężyste kruszywa (E_K) są większe od cech sprężystych matrycy (E_m) $E_K > E_m$, to w rozpatrywanym przypadku nie zmienia się granica rozdziału a odkształcenia objętościowe będą większe w matrycy.

Powstałe przy twardnieniu matrycy odkształcenia skurczowe ε_f po obwodzie ziaren kruszywa nie naruszają powierzchni rozdziału a spowodują powstanie naprężeń rozciągających w matrycy. W wyniku naprężeń rozciągających w matrycy nastąpi naruszenie jednolitości matrycy i utworzenie rys (Rys. 5.31).



Rys. 5.31. Odkształcenia skurczowe i możliwy układ rys przy $R_A > R_K$ przy $h \approx 0,2 r$;
1 – Ziarno kruszywa węglanowego, 2 – matryca cementowa, 3 – kierunki odkształceń skurczowych matrycy ε_m , 4 – reakcja ziarna σ_m , 5 – rysy w matrycy z możliwymi odgałęzieniami; szczegół „A” – możliwy kształt rysy w matrycy

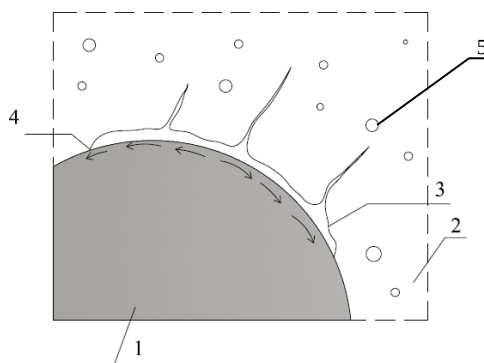
Kierunek ułożenia i samo położenie rys będą zależały od jakości matrycy oraz od wpływu oddziaływań lokalnych i całościowych odkształceń umiejscowionych w chropowatej powierzchni ziaren. W takim przypadku możliwe będzie rozdzielanie pojedynczej rysy i powstanie bocznych „rozgałęzień” (Rys. 5.31 b „szczegół A”). Można przypuszczać, że powstanie rysy z rozgałęzieniem będzie możliwe, w wyniku poślizgu i naprężeń rozciągających poprzez defekty strukturalne w matrycy np. pory, kapilary, relikty ziaren cementu.



Rys. 5.32. Mechanizm powstawania odkształceń skurczowych (a) i rys w makrostrukturze betonu z kruszywem węglanowym (b); 1 – ziarno kruszywa, 2 – matryca cementowa, 3 – pojedyncze rysy, 4 – rysy z odspojeniem od ziarna, ε_f – kierunki odkształceń ściskających, ε_r – kierunki odkształceń (naprężeń) rozciągających z możliwością oderwania matrycy od powierzchni ziarna, σ_K – reakcja kruszywa na wpływy matrycy σ_m

Jeśli $R_A=R_K$ to układ wzajemnego oddziaływania matryca-kruszywo przy skurczu bardziej się komplikuje. W analogii do opisów (V. I. Sołomatov i in. 1990, S. Fic i in. 2013) założono, że pomiędzy matrycą a kruszywem w powierzchni rozdziału wystąpi niepełna adhezja. W taki sposób destrukcja wystąpi zarówno miejscowo na powierzchni ziaren, jak również w samej matrycy cementowej. Możliwe sytuacje powstania odkształceń i rys przy $R_A=R_K$ przedstawiono na rysunku 5.32.

V. I. Sołomatov i in. (1984, 1990) wykazali, że jeśli powstają odkształcenia ściskające ε_f w powierzchni rozdziału to towarzyszą im radialne naprężenia rozciągające a rysy będą się tworzyć od powierzchni ziarna w głąb matrycy. Ten opis dotyczy przypadku rozpatrzonego w (V. I. Sołomatov i in. 1990), jeśli $E_K > E_m$, powierzchnia kruszywa jest gładka i nie występuje reakcja chemiczna matryca-kruszywo (Rys. 5.33).



Rys. 5.33. Rysy skurczowe i zerwanie adhezji w przypadku $E_K > E_m$ na powierzchni ziarna z gładką powierzchnią i brakiem reakcji chemicznej matryca-kruszywo. 1 – ziarno, 2 – matryca, 3 – rysy radialne i zerwanie połączenia, 4 – poślizg w płaszczyźnie połączenia i odsłonięcie od powierzchni ziarna, 5 – pory i kapilary

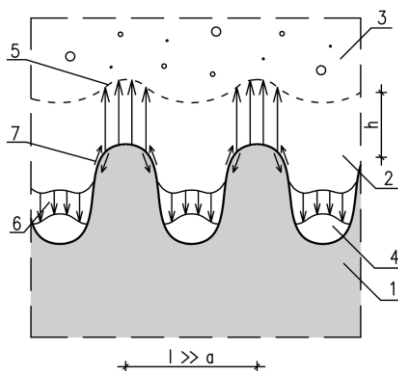
Podobnie jak w przypadku $R_A > R_K$ tak i przy $R_A=R_K$ na powstanie odkształceń skurczowych i rys na powierzchni rozdziału będą miały wpływ odkształcenia lokalne, chropowatość powierzchni ziaren i adhezja chemiczna powstała w wyniku reakcji chemicznej lub epitaksji.

W celu wyjaśnienia procesu powstawania odkształceń na chropowatej powierzchni ziaren z matryca cementową posłużono się badaniami i analizą przedstawioną przez Ch. Zhang i in. W (2017) oraz J. J. Bikermana w (1961). Ch. Zhang i in. (2017) badali połączenie chropowatej powierzchni krzemu pokrytego filmem ze złota i innymi materiałami w procesie samoorganizacji na powstawanie odkształceń i kohezji. W (Ch. Zhang i in. 2017, B. Duran i in. 1992), wykazano że odkształcenia i siły w wierzchołkach chropowatej powierzchni są większe w porównaniu do odkształceń we wgłębieniach i zależą od właściwości fizyko-mechanicznych filmu.

Na modelu przedstawionym przez J. J. Bikermana (1961) pokazano chropowatą powierzchnię materiału, gdzie w zagłębieniach znajdują się puste mikrop przestrzenie wypełnione gazem jako defekty powstałe przy mechanicznych połączeniach zazębiających (Rys. 5.34). Podobne, puste mikrop przestrzenie wypełnione powietrzem mogą powstawać na chropowatej powierzchni ziaren kruszywa w betonie.

Wykorzystując opisy i analizy połączeń filmu z chropowatą powierzchnią podłoża wg (Ch. Zhang i in. 2017, B. Duran i in. 1992) oraz (J. J. Bikerman 1961), przedstawiono propozycję własnego schematu połączenia zaczyn-kruszywo. W tym celu prześledzono proces technologiczny przygotowania mieszanki betonowej. W czasie mieszania składników mieszanka betonowa samoczynnie zostaje w pewnym stopniu napowietrzona. W wyniku samoczynnego napowietrzenia, w stwardniałym zaczynie cementowym (matrycy) zostają uwięzione pęcherzyki powietrza o różnych wielkościach. Dodatkowo w otaczającym zaczynie pozostają puste przestrzenie po odparowaniu wody (W. Kurdowski 2010, A. M. Neville 2010). Jak widać na modelach kruszywo-stwardniała żywica epoksydowa (rozdział 5.3) w objętości próbek znajdują się uwięzione pęcherzyki powietrza powstałe podczas mieszania. Zauważono, że po zakończeniu mieszania kruszywa z żywicą, część pęcherzyków powietrza położonych w bliskiej odległości od ziaren lub pręta stalowego zbliża się i łączy z powierzchnią tych ciał stałych (rozdział 5.3). Jak wiadomo w strefie przejściowej występuje zwiększenie porowatości zaczynu i można przypuszczać, że uwięzione powietrze może wpływać na jakość adhezji w tej strefie.

Opracowany model własny opisujący odkształcenia w połączeniu matrycy z chropowatą powierzchnią ziaren kruszywa przedstawiono na rysunku 5.34.



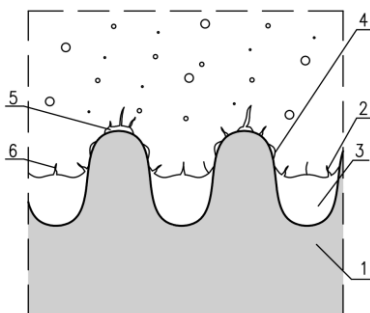
Rys. 5.34. Schemat odkształceń powstałych w powierzchni rozdziału w połączeniu matryca-chropowata powierzchnia ziarna kruszywa; 1 – ziarno kruszywa, 2 – warstwa przejściowa, 3 – matryca cementowa, 4 – pusta przestrzeń powstała w wyniku odparowania wody lub uwięziony pęcherzyk powietrza, 5 – odkształcenia warstwy przejściowej ε_1 na wzniesieniu, 6 – odkształcenia ε_2 warstwy przejściowej we wgłębieniu, 7 – przesuw i ścinanie na ściance wzniesienia

Na schemacie (Rys. 5.34) przedstawiono ułożenie matrycy cementowej pomiędzy dwoma wzniesieniami na powierzchni ziarna kruszywa. W opisie szczegółowym bezpośredni kontakt z wierzchołkiem i doliną pomiędzy wzniesieniami będzie odnosić się do warstwy przejściowej matrycy cementowej. Ułożenie matrycy cementowej na wierzchołkach wzniesienia tworzy „most” z podporami. Wierzchołki są podporami „mostu”, w których działają „reakcje podporowe” skierowane do góry. W przęśle pomiędzy podporami „mostu” występuje obniżenie linii poziomu matrycy i odkształcenie u dołu spowodowane „dociżeniem” od góry. Odkształcenie matrycy pomiędzy wzniesieniami ograniczone jest możliwą pustą mikroprzestrzenią wypełnioną uwiecznionym pęcherzykiem gazu, który mógł dostać się z mieszanki betonowej w stronę powierzchni ziarna lub też jest to miejsce po odparowaniu wody błonkowej. W niektórych przypadkach przestrzeń pomiędzy wzniesieniami może być wypełniona przez zanieczyszczenia np. pyły powstałe przy mechanicznym rozdrobnieniu skały przy produkcji kruszywa.

W wyniku powstałego skurczu w matrycy na wierzchołkach wzniesień mogą powstać miejscowe odkształcenia ściskające i naprężenia rozciągające. Naprężenia rozciągające w wierzchołku spowodują miejscowe odspojenie od powierzchni i powstanie rysy propagującej w peryferyjne części matrycy. Odkształcenie w „przęśle mostu” będą mniejsze w porównaniu do odkształceń w wierzchołku ze względu na zazębienie matrycy (zaczynu cementowego) pomiędzy wzniesieniami i większą płaszczyznę przylegania do pobocznic wzniesienia oraz możliwą amortyzację uwiecznioną poduszką gazu (Rys. 5.34). Powstałe w wierzchołku naprężenia rozciągające i rysa może spowodować przesuw i ścinanie na pobocznicach wzniesienia z możliwością utworzenia rysy pomiędzy przęsłami (Rys. 5.35)

Należy podkreślić, że powstałe reakcje chemiczne matryca-kruszywo węglanowe będą wpływać na zmniejszenie skurczu w matrycy w porównaniu do betonu z kruszywem obojętnym chemicznie np. żwirem otoczkowym, co można wytłumaczyć powstaniem wiązania chemicznego i epitaksją. Potwierdzeniem słuszności przyjętego modelu (Rys. 5.34 i 5.35) są badania i zdjęcia w świetle przechodzącym przez próbkę, wykonane w polaryskopie (rozdział 5.3). Na zdjęciach, w miejscach ostrych wierzchołków powierzchniowych ziaren kruszywa węglanowego i innych ziaren o chropowatej powierzchni, a także na końcach żeber zbrojenia widać wyraźnie miejscową koncentrację odkształceń (naprężeń rozciągających).

Tak powstałe miejscowe odkształcenia i naprężenia naruszają strukturę matrycy, w pierwszej kolejności adhezję w granicy rozdziału, i mogą przyczyniać się do powstania rys w miejscach, jak pokazano na rozpatrzonych schematach. Jak zaznaczono na wstępie tego rozdziału, sytuacja kiedy $R_A = R_K$ jest dość złożona a na wielkość powstawania defektów skurczowych mogą mieć wpływ różne czynniki dodatkowe: np. błędy w projektowaniu składu mieszanki betonowej, niezachowanie reżimów i procedur technologicznych itp.



Rys. 5.35. Mechanizm powstawania rys skurczowych w ziarnach kruszywa o chropowatej powierzchni przy $R_A = R_K$; 1 – ziarno kruszywa, 2 – matryca, 3 – pusta mikrop przestrzeń, 4 – przesuw i ścinanie na ścianie wzniesienia, miejsce odspojenia na powierzchni ziarna kruszywa, 5 – rysy w wierzchołku, 6 – możliwe rysy w „przędzie”

Kolejny możliwy wariant dotyczy sytuacji, kiedy $R_A < R_K$. Przy $R_A < R_K$ odkształcenia powstałe w wyniku zmniejszenia objętości matrycy mogą spowodować naruszenie adhezji po obwodzie ziaren kruszywa i powstanie nowej powierzchni rozdziału. W taki sposób możliwe jest oddzielenie rysami matrycy i ziaren kruszywa. Przy $R_A < R_K$ w materiale są obecne odkształcenia rozciągające w granicy rozdziału powstałe pod wpływem odkształceń skurczowych. Według (V. I. Sołomatov i in. 1990) powstałe odkształcenia będą zależały głównie od sposobu ułożenia ziaren kruszywa oraz od wzajemnych odległości pomiędzy nimi.

Dru ga grupa modeli

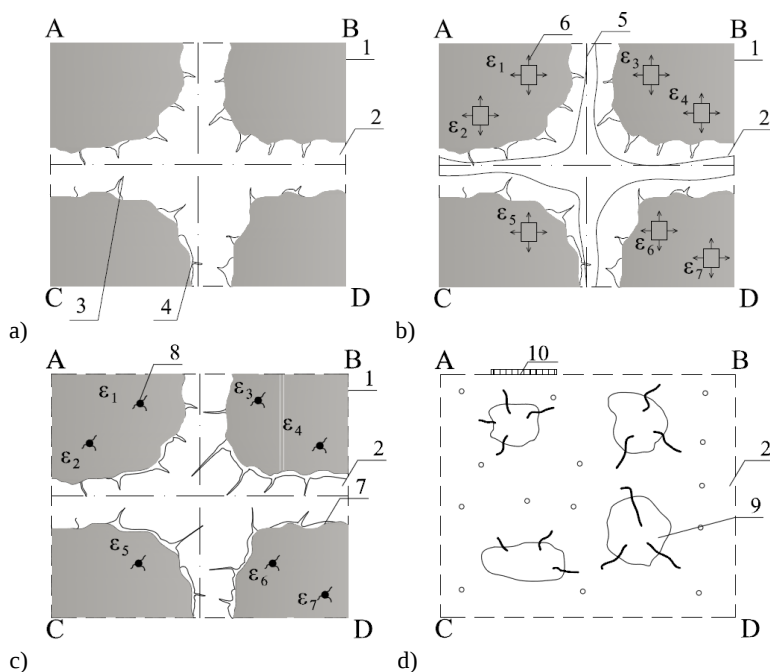
Za stan wyjściowy przyjęto stwardniały beton z destrukcjami powstałymi w betonie w wyniku wcześniejszych odkształceń skurczowych matryca-kruszywo węglanowe. Do destrukcji zaliczono rysy w matrycy lub w powierzchni rozdziału powstałe w wyniku wcześniejszego skurczu i naprężeń własnych. W rozpatrywanym przypadku kruszywo węglowe jest reaktywne a reakcje alkaiczne (L. Czarnecki i P. H. Emmons 2002, S. Góralczyk 2018, W. G. Piasta i S. S. Heng 1997), rozpoczynają się po 12 miesiącach, w wyniku zmian temperatury i wilgotności.

Niezależnie od tego, czy słuszna jest hipoteza ciśnienia osmotycznego D. W. Hadleya (1961), czy aktywnych minerałów ilastych J. E. Gillota i E. G. Swensona (1969), to zawsze w obu przypadkach występuje ekspansja kruszywa i procesy destrukcyjne w betonie.

Pomimo występowania różnic w opisie mechanizmów niszczenia betonów pod wpływem reakcji alkalia-kruszywo, dotychczas rozpatrywano te procesy z pozycji wystąpienia tylko niszczących reakcji alkalicznych (S. Góralczyk 2018, W. Kurdowski 2010).

Natomiast występuje wyraźny niedostatek opisów destrukcyjnych występujących w betonie z węglanowym kruszywem reaktywnym z pozycji procesów fizyko-mechanicznych, gdy przyjmujemy stan wyjściowy z utworzonymi rysami, na który to układ oddziałują procesy destrukcyjne reakcji alkalicznych po upływie 12 miesięcy. Dlatego celowe było podjęcie tej tematyki przez autora i próby opisu procesu destrukcji z uwzględnieniem adhezję (R_A) i kohezję (R_K) w takim stanie betonu.

Na rysunku 5.36 przedstawiono schemat wyjściowy z układem powstałych rys skurczowych przy $R_A=R_K$, na który będzie oddziaływał mechanizm reakcji alkalia-kruszywo.



Rys. 5.36. Schemat powstawania naprężeń rozciągających w betonie z kruszywem węglowym i propagacja rys istniejących; a) stan wyjściowy z utworzonymi rysami skurczowymi, b) przykładowe miejsca powstawania naprężeń rozciągających $\epsilon_1 \dots \epsilon_7$ w kruszywie ($\epsilon_1 \neq \epsilon_2 \dots \neq \epsilon_7$); c) wzrost propagacji początkowo powstałych rys skurczowych (z rysunku a) w wyniku reakcji alkali, d) rysy w matrycy i w ziarnach kruszywa powstałe w wyniku ekspansji, 1 – ziarno kruszywa, 2 – matrycą, 3, 4 – rysy powstałe w wyniku skurczu objętościowego w matrycy i na powierzchni ziaren, 5 – możliwa obwiednia odkształceń od $\epsilon_1 \dots \epsilon_7$, 6 – naprężenia rozciągające w kruszywie $\epsilon_1 \dots \epsilon_7$, 7 – propagacja rys, 8 – rysy w kruszywie powstałe w wyniku naprężeń rozciągających, 9 – rysy w kruszywie i matrycy, 10 – odspojenie na powierzchni matrycy od ziarna

W konsekwencji wpływu alkaliów na przyjęty układ wyjściowy na poziomie makrostruktury powstaną odkształcenia, naprężenia i rysy. Miejscom powstawania destrukcji są ziarna kruszywa węglowego, które pęcznią i oddziałują na otaczającą matrycę cementową (S. Góralczyk 2018, W. Kurdowski 2010).

Przyczyną ekspansji kruszywa węglanowego jest obecność w jego składzie minerałów ilastych, które w skutek zmian temperatury i/lub wilgotności pęcznią (S. Góralczyk 2018, W. Kurdowski 2010, J. E. Gillott 1975, J. Fran 1956, D. W. Hadley 1961). Minerały ilaste są przypadkowo rozłożone w objętości ziaren kruszywa. Można wskazać z dużym prawdopodobieństwem, że w pierwszej kolejności procesy destrukcyjne w ziarnach rozpoczynają się od miejsc położonych bliżej powierzchni, ze względu na bliskość migracji alkaliów z zaczynu, a następnie będą przemieszczać się w pozostałe części materiału.

W przypadku $R_A = R_K$ i $E_k > E_m$, połączenie matryca-kruszywo jest bardzo złożone. Taki stan wynika głównie z przypadkowego ułożenia w skale aktywnych minerałów ilastych. Z tego powodu powstałe naprężenia rozciągające mają różną wartość zależną od koncentracji aktywnych minerałów i miejsca występowania w objętości ziaren. Powstała ekspansja powoduje wystąpienie naprężeń rozciągających przykładowo w punktach z $\varepsilon_1 \dots \varepsilon_7$, z możliwością propagacji wcześniej powstałych istniejących rys technologicznych (Rys. 5.36b). Rysy mogą rozwijać się jako radialne i propagować w głębsze partie matrycy z możliwością odspojenia od powierzchni kruszywa. Dodatkowo ekspansja może powodować destrukcje wewnątrz ziaren kruszywa bez naruszenia bardziej wytrzymałej matrycy jeśli $E_k \ll E_m$.

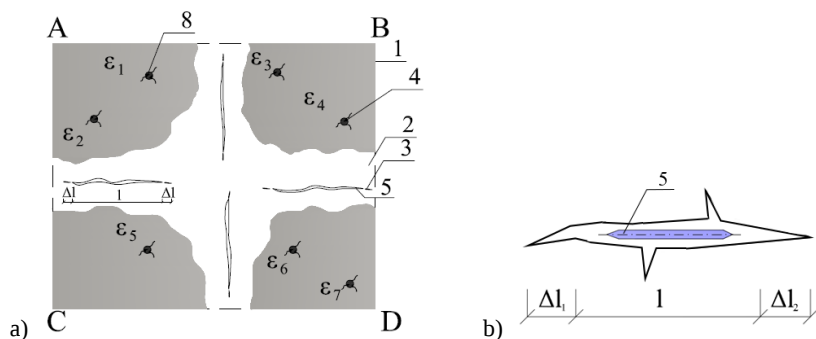
B. Duran i in. (1992) wykazali, że betony wykonane z kruszywem węglanowych mogą posiadać naprężenia wewnętrzne o wartościach:

- do 4,0 MPa przy ekspansji 1,1% i zastosowaniem kruszywa węglanowego,
- do 3,3 MPa przy ekspansji 3,4% z zastosowaniem reaktywnych dolomitów.

Naprężenia wewnętrzne w betonie na poziomie 3–4 MPa mogą powodować niewidoczne wewnętrzne pęknięcia (Rys. 5.36 d) w obrębie kruszywa i/lub w matrycy, jak też powierzchniowe złuszczenia i odpryski.

Powstałe defekty w strukturze betonu węglanowego z kruszywem reaktywnym przyczyniają się do znacznego obniżenia jego wytrzymałości i trwałości (S. Góralczyk 2018, W. Kurdowski 2010, J. E. Gillott 1975, J. Fran 1956, D. W. Hadley 1961).

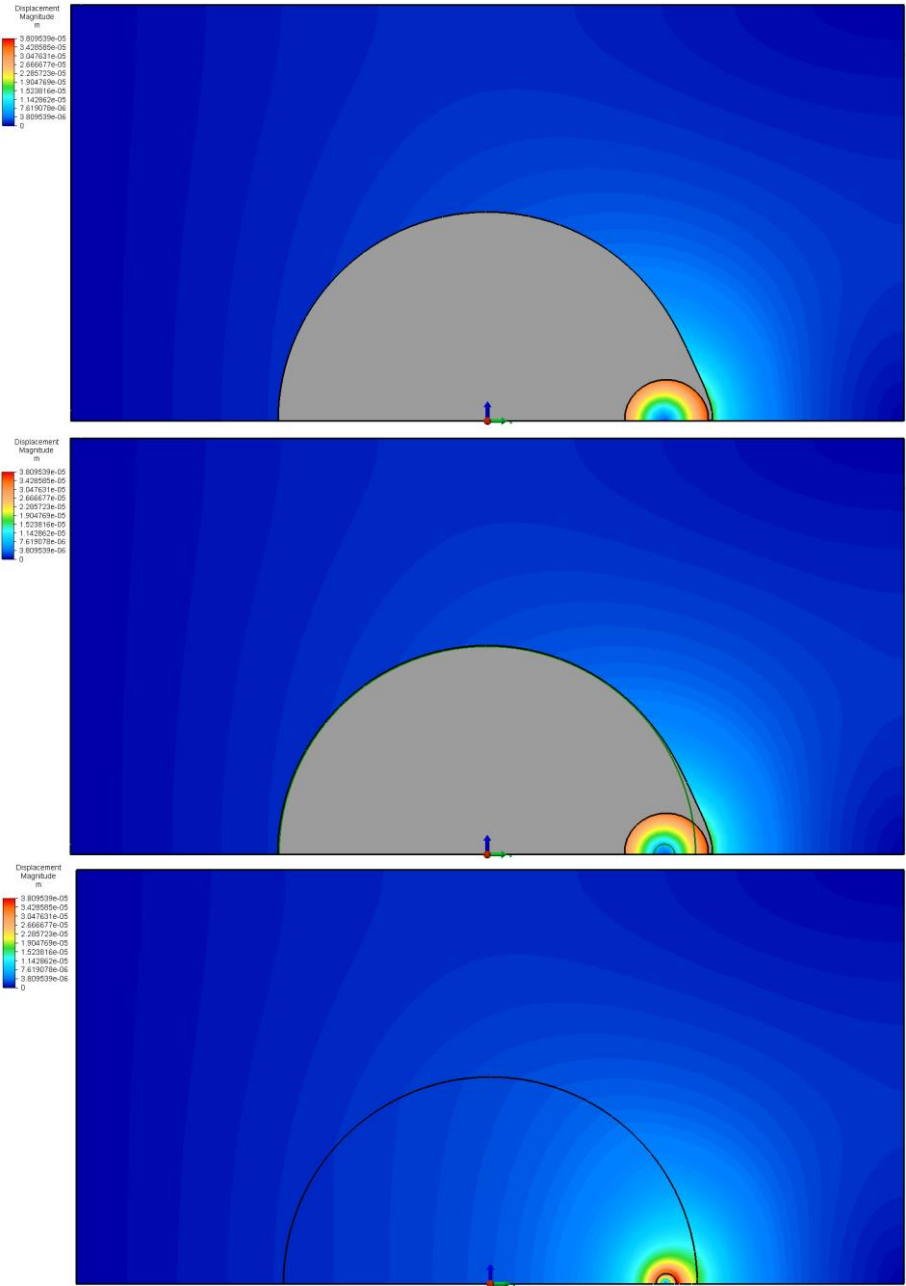
Jeśli $R_A > R_K$ przy $E_k > E_m$, to możliwa jest sytuacja kiedy rysy powstaną w matrycy cementowej (Rys. 5.37).

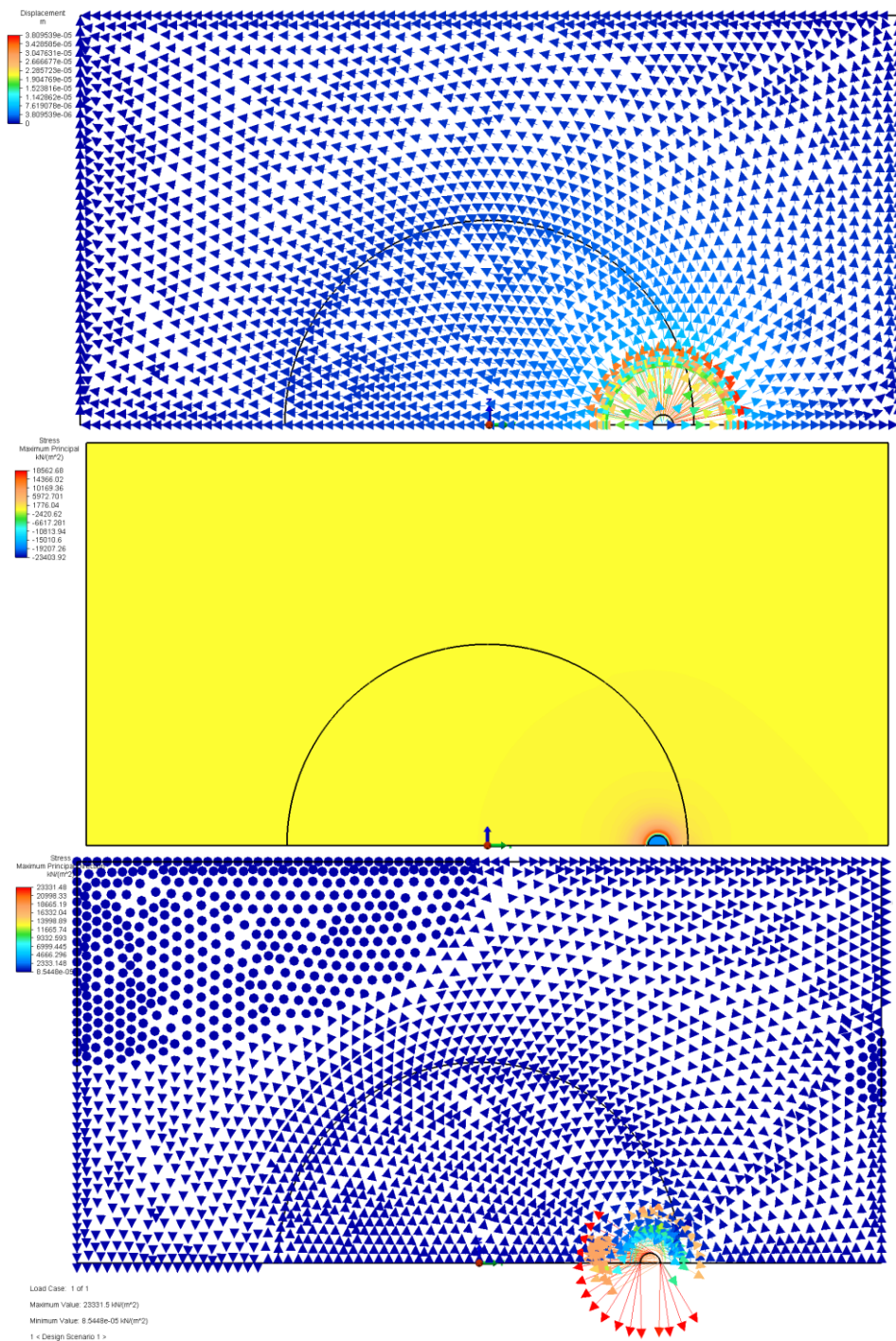


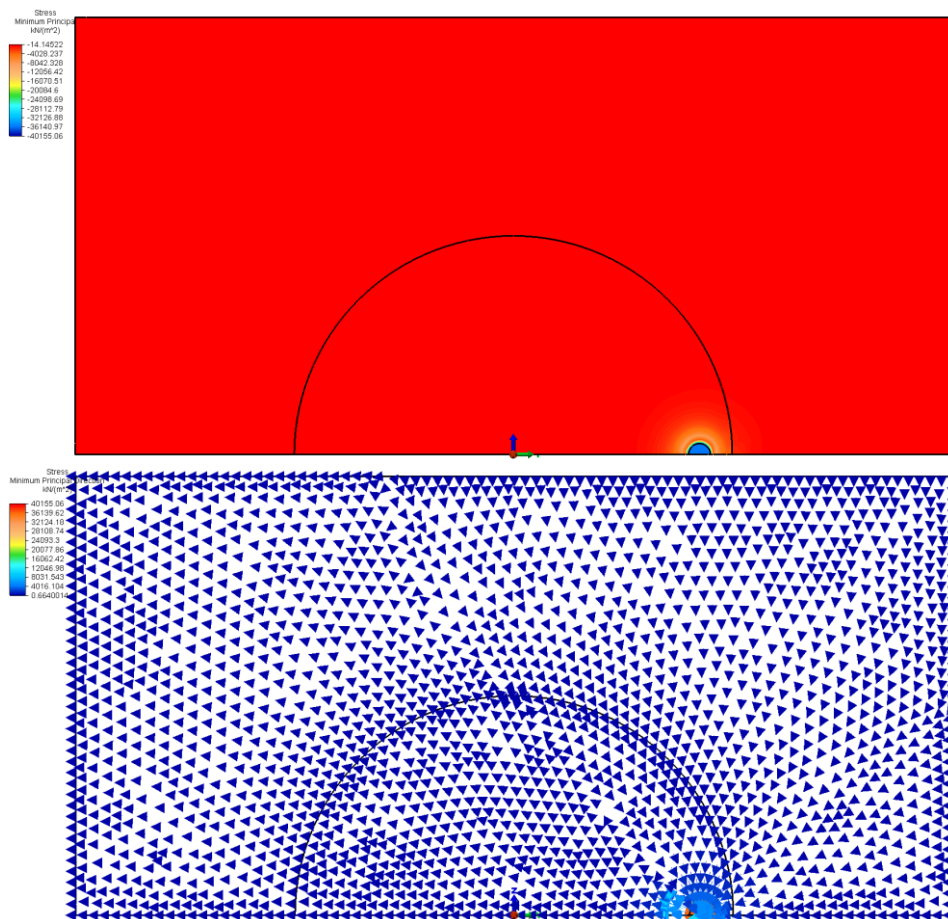
Rys. 5.37. Propagacja rys w matrycy w wyniku ekspansji kruszywa węglanowego przy $R_A > R_K$; a) przy równomiernym działaniu odkształceń ściskających, b) możliwy kształt rysy przy ścinaniu z przesuwem, 1 – ziarno kruszywa, 2 – matryca cementowa, 3 – przyrost długości rysy, 4 – naprężenia rozciągające w ziarnach $\varepsilon_1 \dots \varepsilon_7$. 5 – rysa o początkowej długości l i jej przyrost Δl

Wzrost ekspansji powstałej w kruszywie będzie oddziałował na istniejące rysy technologiczne. Powstałe w matrycy odkształcenia ściskające w układzie symetrycznym mogą powodować częściowe domknięcia brzegów rysy (Rys. 5.37 a). Przy czym nie wystąpi pełne zbliżenie przeciwległych brzegów rysy, z powodu kształtu mikroreliefu rysy (S. Fic i in. 2013). W przypadku niesymetrycznego położenia ziaren i wystąpienia miejscowo zmiennych odkształceń może wystąpić w istniejącej rysie ścinanie z przesuwem. Takie odkształcenia mogą spowodować wystąpienie w rysie bocznych odgałęzień i zmienić jej kształt (Rys. 5.37).

Na rysunku 5.38, jako przykład, przedstawiono symulację, z zastosowaniem oprogramowania MES powstawania naprężeń i rys w ziarnie kruszywa ekspansywnego otoczonego matrycą cementową. W obliczeniach założono $E_K > E_m$ oraz, że ekspansja występuje w pobliżu połączenia ziarna z matrycą (Rys. 5.38). Sporządzona mapa obliczonych wartości naprężeń, pokazuje ich umiejscowienie w objętości ziarna i oddziaływanie na matrycę cementową. Na rysunkach pokazano możliwy rozkład naprężeń rozciągających, który powoduje powstanie i rozwój rysy odrywającej w granicy połączenia ziarno-matryca i kierunki jej rozwoju. Przedstawiony obraz rozwoju rysy otrzymany z obliczeń MES nawiązuje do sytuacji kiedy $R_A = R_K$.







Rys. 5.38. Symulacja wykresów naprężeń w ziarnie kruszywa ekspansywnego wraz z oddziaływaniem na matrycę cementową (obraz 1/2 ziarna)

Przyjęte modele są próbą wyjaśnienia skomplikowanych procesów fizyko-mechanicznych powstałych w betonie z ekspansywnym kruszywem węglanowym. Na adhezję i kohezję obecną w betonie z ekspansywnym kruszywem mają wpływ lokalne i całościowe odkształcenia mające swój początek w kruszywie, do którego migrują alkalia najczęściej z cementu – hipoteza osmotycznego pęcznienia skał.

Według hipotezy aktywnych minerałów ilastych ekspansja powstaje za przyczyną minerałów ilastych obecnych w międzyziarnowej strukturze kruszywa. Miejscowe rozłożenie minerałów ilastych w objętości poszczególnych ziaren kruszywa powoduje powstanie procesu dedolomityzacji, któremu towarzyszą odkształcenia i naprężenia rozciągające.

Z obu hipotez wynika, że procesy ekspansji rozpoczynają się w kruszywie. Powstałe w kruszywie odkształcenia i naprężenia oddziałują miejscowo w lokalnych objętościach a ich położenie w mniejszym lub w większym stopniu oddziałuje na adhezję w granicy rozdziału kruszywo-matryca.

5.7. Podsumowanie

Jak pokazano na schematach (rozdział 5.6), w początkowym okresie twardnienia betonu z kruszywem węglanowym z epitaksją mogą powstawać rysy technologiczne, za przyczyną skurczu (skurcz wysychania, skurcz objętościowy) i naprężeń wewnętrznych. Położenie rys technologicznych będzie uzależnione od R_A i R_K w opisanych trzech sytuacjach: $R_A > R_K$, $R_A = R_K$, $R_A < R_K$. Po upływie co najmniej 12 miesięcy w wyniku zewnętrznego oddziaływania spowodowanych zmianami temperatury i/lub wilgotności powstaje ekspansja w kruszywie i rozpoczyna się proces destrukcyjny w materiale (W. Kurdowski 2010, S. Góralczyk 1996). W zależności od liczby i wyjściowego położenia rys technologicznych, w wyniku ekspansji, pęcznienia mineralnych iłów i powstałych naprężeń, rysy technologiczne mogą rozwijać się w strefie połączenia zaczyn cementowy-kruszywo i/lub w zaczynie. Możliwe kierunki rozwoju rys są zależne od R_A i R_K w makrostrukturze betonu. Sukcesywny wpływ reakcji alkaliów w skrajnym przypadku może prowadzić do łączenia i rozwoju rys w centralną magistralę niszczącą materiał.

Przeprowadzona analiza (rozdział 5.6) dotyczyła przypadku, kiedy cechy sprężyste kruszywa są większe od cech sprężystych zaczynu cementowego $E_K > E_M$. Należy również podkreślić, że na ilość defektów powstałych w strukturze betonu w czasie twardnienia, oprócz skurczu objętościowego, wpływają także: poprawne zaprojektowanie mieszanki betonowej, zachowanie reżimów technologicznych, przerw technologicznych i inne. Jak przedstawiono w rozdziale 5.1, bezpośredni pomiar adhezji dwóch ciał stałych jest praktycznie niemożliwy. Do oceny adhezji wykorzystuje się najczęściej pomiary przyczepności dwóch połączonych materiałów np. zaczyn cementowy-kruszywo.

Badania przyczepności zaczynu do różnych rodzajów kruszywa prowadzili T. T. Hsu i F. O. Slate przytoczone w (J. Piasta 1974). Wnioski z ich badań, w dużym skrócie (J. Piasta 1974), są następujące:

- przyczepność normalna zaczynu cementowego do kruszywa zawiera się w granicach 41 do 91% wytrzymałości na rozciąganie samego zaczynu,
- przyczepność zależy od rodzaju skały, chropowatości powierzchniowej ziaren, wartości współczynnika w/c ,
- przykładowo, za (J. Piasta 1974), przyczepność piaskowca do zaczynu wynosiła 51%, granitu 66%, wapienia „nowojorskiego” 75%, wapienia Indiana 51% w stosunku do wytrzymałości na rozciąganie zaczynu cementowego przyjętego za 100%,

Autor (J. Piasta 1974) wykazał, że aktywne kruszywo jakim są węglany zastosowane w betonie, powodują wzrost jego wytrzymałości na rozciąganie z wiekiem. Na jakość przyczepności ma wpływ powierzchnia właściwa ziaren kruszywa. Według J. Piasty (1974) kruszywa łamane w tym węglanowe mają znacznie większą powierzchnię właściwą w porównaniu do kruszywa żwirowego. Powierzchnia właściwa ziarn 1 kg kruszywa łamanego frakcji 5–10 mm i 10–20 mm jest odpowiednio o 23% i 34% większa od analogicznej powierzchni 1 kg kruszywa żwirowego.

J. Piasta w (1971, 1974), na podstawie przeprowadzonych badań wskazał, że współczynnik sprężystości betonu z kruszywem łamanym, jest o 10–30% wyższy w porównaniu z betonem z kruszywem otoczkowym. Według (J. Piasta 1971, 1974) to zmniejszenie współczynnika sprężystości betonu z kruszywem otoczkowym wynika, ze zmniejszenia przyczepności ziaren do zaczynu. Jak wiadomo skurcz w betonie wywołują procesy fizyczne i chemiczne zachodzące w zaczynie cementowym i w powierzchni rozdziału PR, zaczyn-kruszywo. Zastosowanie kruszyw łamanych powoduje, że odkształcenia skurczowe maleją w porównaniu do odkształceń skurczowych betonów z kruszywem otoczkowym (J. Piasta 1974). Na podstawie przeprowadzonych badań (prace dyplomowe studentów PL pod kierunkiem autora książki) odkształceń skurczowych betonu z kruszywem węglanowym zbitym „Morawica” frakcji: 4–8 mm, 8–16 mm, w/c=0,40, CEM i 42,5 R i betonu żwirowego o takim samym uziarnieniu, w/c i cemencie, wykazano różnice w odkształceniach obu betonów. Pomiary wykonano na beleczkach 10x10x50 cm w aparacie Amslera po 1, 2, 7, 14 dniach od zabetonowania. Różnice skurczu obu betonów po: 2, 7 i 14 dniach wynosiły: betonu z kruszywem „Morawica” był mniejszy odpowiednio o: 31%, 28% i 23% w porównaniu do betonu żwirowego. Podstawową przyczyną mniejszych odkształceń skurczowych betonu węglanowego upatrywano w: lepszym połączeniu zaczynu z kruszywem, aktywnością ziaren wapienia, różnicą w modułach sprężystości wypełniaczy, oraz tym, że połączenie zaczyn-kruszywo przejęło część naprężeń rozciągających od skurczu „na siebie”.

Mniejszy skurcz betonu z wapieniem zbitym w porównaniu z innymi kruszywami potwierdzają również badania przedstawione w (B. Bukowski 1963, J. Piasta 1977, S. Góralczyk 1996, J. Faran 1956).

Porównanie wytrzymałości na ściskanie i rozciąganie betonu z kruszywami węglanowymi z betonami z udziałem innych wypełniaczy przedstawiono w (Z. Jamróży 2010, B. Bukowski 1963, J. Piasta 1977, J. Piasta i W. G. Piasta 1994, Z. Owsiak 2002, J. Hoła 2000, A. M. Neville 2000, A. Garbacz i in. 2013). W wymienionych publikacjach wskazano na pozytywną rolę kruszywa węglanowego, na możliwość uzyskania odpowiedniej wytrzymałości w betonach konstrukcyjnych z tym zastrzeżeniem, że należy dokładnie badać poziom zawartości alkaliów w cemencie i kruszywie oraz inne parametry zawarte w normach.

Jak wykazano powyżej, jakość połączenia składników w betonie, wytrzymałość i powstające odkształcenia są zależne od adhezji i kohezji, które kształtują się w materiale już na etapie mieszanki betonowej i rozwijają się w czasie twardnienia i zmieniają się pod wpływem obciążeń zewnętrznych. Do podstawowych parametrów wpływających na jakość połączenia adhezyjnego elementów wchodzących w skład struktury betonu można zaliczyć:

- aktywność powierzchniową ziaren kruszywa i możliwość reakcji chemicznych i epitaksji z zaczynem cementowym i poprawę przyczepności w powierzchni rozdziału,
- chropowatość powierzchni łamanych ziaren kruszywa i utworzenie mechanizmu ząbkującego z zaczynem cementowym (matrycą),
- wykazano, że odkształcenia skurczowe (skurcz plastyczny i wysychania) i naprężenia wewnętrzne są mniejsze w betonach z kruszywem łamanym węglanowym, w porównaniu do betonów z kruszywem otoczkowym obojętnym chemicznie (fotografie odkształceń w polaryskopie),
- można przypuszczać, że reakcje chemiczne i epitaksja przyczynia się do zmniejszenia kinetyki powstawania rys technologicznych w betonach z kruszywem węglanowym, co można wnioskować na podstawie wielkości odkształceń skurczowych,
- jak w pozostałych betonach kruszywowych na R_A i R_K wpływają: w/c, parametry cementu (miałkość, skład chemiczny), dodatki i domieszki (Z. Jamroży 2010, A. B. A. Deiat 2016, B. I. Winoopadov 1979, J. Piasta 1990, S. Góralczyk 1996, W. Kurdowski 2010),
- negatywny wpływ reakcji alkaliów kruszywo węglanowe-zaczyn cementowy na R_A i R_K . Wymagane są dokładne badania i spełnienie wymogów normowych.

5.8. Adhezja w połączeniach stali zbrojeniowej z betonem

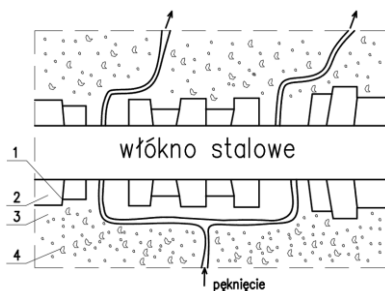
Podstawową zasadą projektowania konstrukcji żelbetowych jest zapewnienie współpracy betonu i stali zbrojeniowej (Z. Jamroży 2010, A. B. A. Deiat 2016, I. M. Boženov 1970, A. Garbacz i in. 2006, K. Milanowski 1990). Te dwa różniące się od siebie materiały współpracują ze sobą dzięki przyczepności, czyli zdolności do przeciwstawiania się przemieszczeniom stali względem otaczającego betonu. Do głównych czynników mających wpływ na przyczepność można zaliczyć (K. Milanowski 1990, J. Pędziwiatr 2007, G. Rehm 1969, U. Mayer i R. Eligahausen 1998, P. G. Gambarowa i in. 2000, H. Martin i P. Nowakowski 1981, J. G. Cabrena i P. Ghoddoussi 1992, R. Esfahan i U. Raugau 1998, M. Reuter i R. Eligahausen 1992, Z. Ściślewski 1995):

- kształt i powierzchnię żeber w prętach zbrojeniowych,
- podłużne i poprzeczne odkształcenia prętów,
- kierunek betonowania i wzajemnego ułożenia prętów zbrojenia,
- korozję zbrojenia,

- rodzaj powierzchni pręta (korozja, ocynk itp.),
- stan naprężenia w betonie otaczającym pręty zbrojeniowe,
- grubość otuliny betonowej.

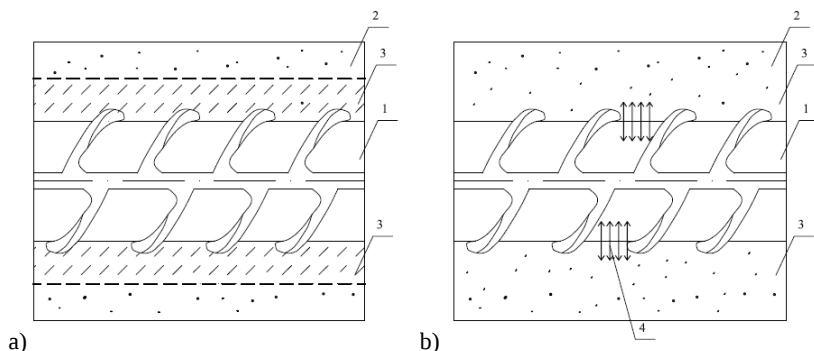
Głównym parametrem charakterystycznym dla połączenia betonu i stali zbrojeniowej jest adhezja. Przyczepność obu materiałów jest miarą adhezji określaną różnymi metodami: (I. Gołębiowski 2012, A. Sekulic i A. Curnier 2010, B. Bissonnette i in. 2016).

Budowa warstwy granicznej zaczynu cementowego wokół stali zbrojeniowej w betonie jest bardzo podobna do warstwy przejściowej (powierzchni rozdziału PR) kruszywa i zaczynu cementowego (W. Kurdowski 2010). W. Kurdowski (2010) wykazał, że podobnie jak warstwa przejściowa zaczyn-kruszywo w betonie, w przypadku połączenia stal-zaczyn warstwa graniczna ma większą porowatość, mniejszą wytrzymałość w porównaniu do głębiej położonych stref zaczynu. Na rysunku 5.39 za (W. Kurdowski 2010) pokazano budowę strefy granicznej wokół zbrojenia. Według (W. Kurdowski 2010) mikrostruktura strefy granicznej jest zmienna i zależy przede wszystkim od rodzaju użytego cementu, zbrojenia, zastosowanych domieszek, warunków dojrzewania i innych czynników. W. Kurdowski w (2010) podaje, że pomiędzy zaczynem a stalą nie zachodzą reakcje chemiczne a mają one miejsce w przypadku mosiądzu, miedzi i cynku, i dalej wykazuje, że adhezja stali do zaczynu polega przede wszystkim na mechanicznym zazębieniu się obu materiałów, co stanowi, tak zwaną, sprężystą składową wytrzymałości na ściskanie.



Rys. 5.39. Budowa strefy granicznej wokół zbrojenia i rozwój mikropęknięć; 1 – warstewka podwójna, 2 – warstwa CH, 3 – warstwa porowata, 4 – masa zaczynu

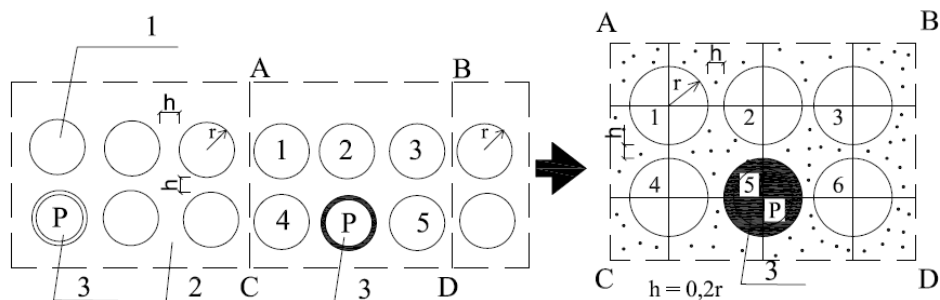
Na rysunku 5.40 przedstawiono schemat połączenia betonu i pręta zbrojeniowego. Wzdłuż pręta i na jego obwodzie mogą powstawać miejscowe odkształcenia i naprężenia beton-powierzchnia pręta. Kształt powstałego połączenia zależy od odkształcenia powierzchni pręta, składu otaczającej matrycy i warunków twardnienia. Na małych powierzchniach pręta zbrojeniowego w granicy połączenia matryca-pręt, powstają pola odkształceń i naprężeń. Zależą one od konfiguracji ukształtowanej powierzchni, wzajemnego oddziaływania materiału i intensywności odkształceń objętościowych materiału.



Rys. 5.40. Połączenie betonu i pręta zbrojeniowego; a) strefa kontaktu betonu i pręta zbrojeniowego, b) odkształcenia betonu na granicy z prętem zbrojeniowym, 1 – pręt, 2 – beton, 3 – strefa kontaktowa beton-pręt, 4 – odkształcenia

Po przeanalizowaniu literatury przedmiotu, autor zauważa niedostatki w wyjaśnieniu mechanizmu połączenia adhezyjnego beton-stal zbrojeniowa. To spostrzeżenie odnosi się do początkowego technologicznego etapu czyli: ułożenia mieszanki betonowej w otoczeniu zbrojenia, procesu twardnienia przed przyłożeniem obciążeń eksploatacyjnych.

W celu uzupełnienia wiedzy z tego zakresu autor podjął próbę wyjaśnienia mechanizmu połączenia adhezyjnego i kohezyjnego na poziomie makrostruktury beton-stal zbrojeniowa. Poniżej przedstawiono opracowane własne badania i analizę ich wyników analizę. Do opisu zjawisk związanych z adhezją i kohezją przyjęto jednostkę modelową z grupą ziaren kruszywa o jednakowych wymiarach, o kształcie kuli w otoczeniu stalowego pręta zbrojeniowego. Ziarna kruszywa w kształcie kuli są jednakowo oddalone od siebie na odległość $h_1 = 0,2r$ (gdzie r – średnica kuli) (V. S. Sołomatov i in. 1991). Analizę przeprowadzono na płaskich modelach. Tak przyjęty model betonu zbrojonego charakteryzuje się regularnością ułożonych ziaren i prętów jako osiowy układ ziarna-pręty zbrojenia (Rys. 5.41).

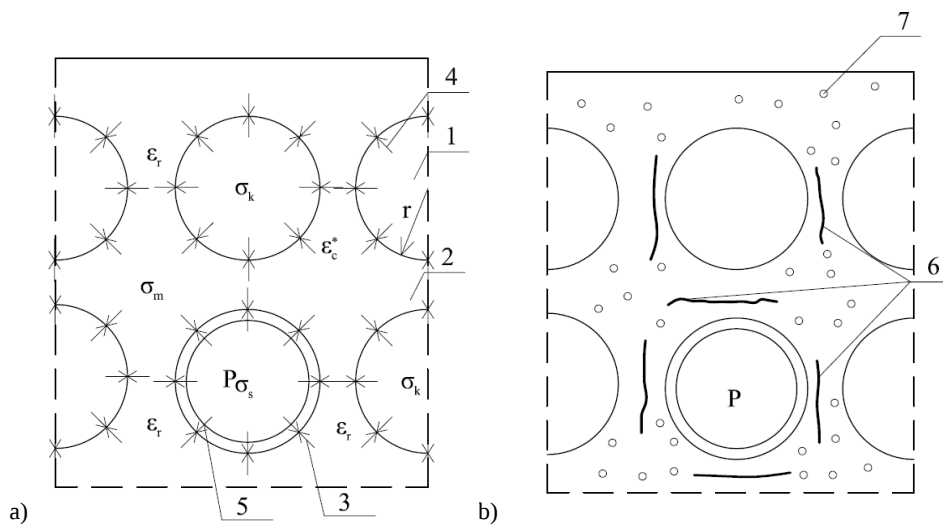


Rys. 5.41. Fragment modelu betonu z wydzieloną jednostką, 1 – ziarna kruszywa; 2 – matrycą cementową, 3 – pręty stalowe zbrojenia (P)

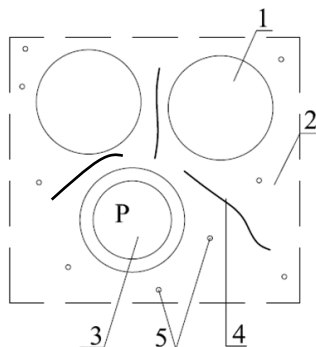
Na rysunku 5.41 przedstawiono schemat modelu betonu, w którym założono, że kruszywo jest równomiernie rozłożone w matrycy cementowej i tworzy jednorodne nieprzerwane środowisko. W modelu założono, że kruszywo i pręty stali zbrojeniowej są obojętne do matrycy cementowej i pomiędzy tymi materiałami nie zachodzą reakcje chemiczne. Do analizy przyjęto, że charakterystyki sprężyste stali E_s są większe od charakterystyk sprężystych kruszywa E_k ($E_s > E_k$) oraz E_s i E_k są dużo większe od E_M matrycy cementowej.

Model I

W wydzielonym, modelowym elemencie pomiędzy kruszywem a prętem zbrojenia zachodzą fizyko-mechaniczne procesy adhezyjno-kohezyjne kształtujące siły połączeń. Dla tak przyjętych założeń analizowano modele w zależności od adhezji (R_A) i kohezji (R_K) układu ziarna kruszywa-matryca cementowa-stalowy pręt zbrojenia. Na rysunku 5.42 przedstawiono sytuację, kiedy adhezja w połączeniu z ziarnami kruszywa jest większa od kohezji w matrycy $R_A^K > R_K^M$ oraz adhezja w połączeniu pręt stalowy zbrojenia jest większa od kohezji w matrycy czyli $R_A^S > R_K^M$.



Rys. 5.42. Mechanizm powstawania odkształceń i rys w modelowej jednostce betonu $h = 0,2r$ (schemat własny); a) oddziaływanie kruszywa i pręta na matrycę, b) układ rys w matrycy, 1 – ziarno kruszywa, 2 – matryca cementowa, 3 – kierunki odkształceń skurczowych ϵ_c^* matrycy, 4 – reakcja kruszywa σ_k na wpływ matrycy σ_m , 5 – reakcja pręta stalowego σ_s na wpływ matrycy, 6 – rysy w matrycy cementowej, 7 – pory i kapilary



Rys. 5.43. Układ heksagonalny ziarna-pręt stalowy, 1 – ziarno kruszywa, 2 – matryca, 3 – stalowy pręt zbrojenia, 4 – rysy, 5 – pory i kapilary

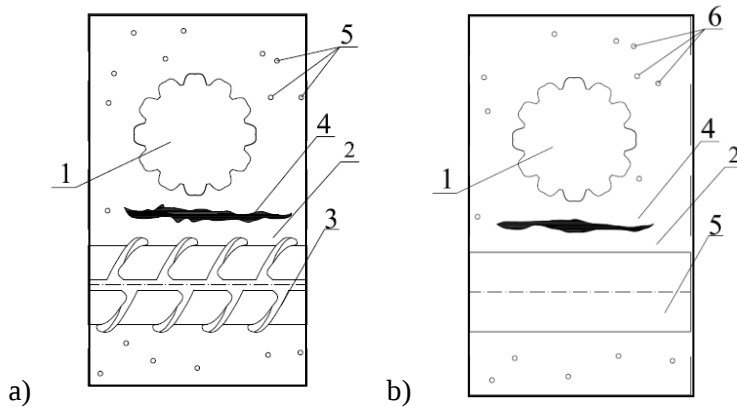
Na rysunku 5.42 i 5.43 pokazano mechanizm powstawania rys skurczowych w matrycy cementowej. Jeśli $R_A > R_K$, czyli adhezja przy powierzchni kruszywa i pręta zbrojenia jest większa od kohezji w matrycy, to graniczne połączenie w powierzchni rozdziału PR matrycy z powierzchnią kruszywa i pręta jest wystarczająco wytrzymałe. W tym modelu nie zmienia się połączenie matryca-pręt zbrojenia i matryca-ziarno.

Pod wpływem odkształceń rozciągających ε_r i naprężeń σ^M następuje naruszenie matrycy w jej środkowej części bez naruszania granicy z ziarnem i prętem. Sytuacja ta powstaje głównie za przyczyną chropowatości powierzchni ziaren i pręta, gdzie występuje mechaniczne zazębienie zaczynu. W innym, nie rozpatrywanym tutaj przypadku, reakcja chemiczna i epitaksja pomiędzy powierzchniami kruszywa aktywnego i zaczynu może powodować silną adhezję obu materiałów. W taki sposób mogą powstawać rysy omijające strefę ścisną.

Rysy powstają tam, gdzie oddziałują odkształcenia i naprężenia rozciągające (Z. Jamróży 2015, M. A. Taylor i B. B. Broms 1964, S. Fic i in. 2013, V. S. Sołomатов i in. 1991). Powstanie rys w środkowej części matrycy przyczynia się do wydzielenia strukturalnych klastrow oddzielonych PR. Mechanizm powstawania klastrow opisano w rozdziale 4.

Zmiana położenia ziaren kruszywa względem stalowego pręta zbrojenia powoduje zmianę rozkładu odkształceń lecz bez zmiany mechanizmu wzajemnych oddziaływań kontaktowych (Rys. 5.43).

Przyjęty model I odnosi się do sytuacji silnego połączenia adhezyjnego matrycy cementowej z prętami stalowymi z żeberkami i kruszywem łamanym. Silne połączenie adhezyjne matrycy z prętami z żeberkami jest spowodowane zazębieniem, a w przypadku kruszywa wpływem chropowatości powierzchni (kruszywo łamane). Na rysunku 5.44 a pokazano wariantowo powstałą rysę w matrycy w układzie stal z żeberkami-kruszywo łamane.

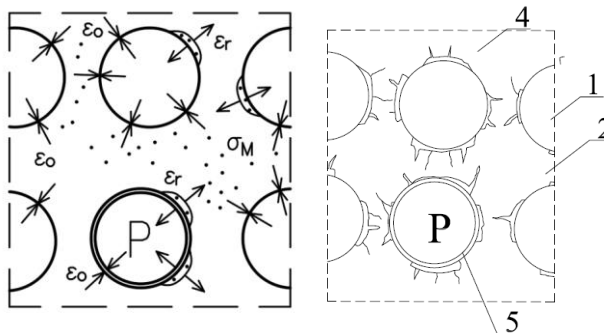


Rys. 5.44. Położenie rysy w żelbecie, a) przy zastosowaniu pręta stalowego z żeberkami i kruszywem łamanym, b) z prętem stalowym o gładkiej powierzchni i z kruszywem łamanym, 1 – kruszywo łamane o dużej chropowatości powierzchniowej, 2 – matryca, 3 – pręt żebrowany, 4 – rysa skurczowa, 5 – pręt gładki, okrągły, 6 – pory i kapilary

Prawdopodobnie rysa pomiędzy prętem stalowym o gładkiej powierzchni i kruszywem łamanym wystąpi w matrycy bliżej pręta okrągłego (Rys. 5.44 b). Przedstawione na rysunku 5.44 oba warianty w dalszym ciągu dotyczą założenia, że $R_A^K > R_K^M$, $R_A^S > R_K^M$, (indeksy oznaczają: K – kruszywo, M – matryca, S – stal).

Model II

W celu rozpatrzenia połączenia adhezyjnego kruszywo-stal zbrojeniowa przyjęto następujący wariant: (Rys. 5.44) $R_A^K = R_K^M$ i $R_A^S = R_K^M$.



Rys. 5.45. Mechanizm powstawania odkształceń i rys wg modelu II, a) możliwy układ odkształceń skurczowych wokół ziaren kruszywa i pręta zbrojenia, b) rysy obwodowe i radialne wokół ziaren kruszywa (4) i pręta zbrojenia (5), 1 – ziarno kruszywa, 2 – matryca, 3, 6 – odkształcenia ϵ_o – ściskające, ϵ_r – odkształcenia rozciągające, σ_m – naprężenia w matrycy

W modelu II połączenie adhezyjne wokół ziaren kruszywa i stalowego pręta zbrojenia jest słabsza od kohezji w matrycy cementowej. Rozpatrując odkształcenia skurczowe w betonie wokół ziaren kruszywa w (V. S. Sołomatov i in. 1990) wskazano na ich złożony charakter wynikający głównie z niepełnej adhezji. Z kolei w (V. S. Sołomatov i in. 1991) opisano, że wokół ziaren, kruszywa odkształcenia przebiegają radialnie jako odkształcenia rozciągające.

Przyjmując za (V. S. Sołomatov i in. 1991) opis odkształceń wokół ziaren można wykazać pewne podobieństwo z odkształceniami rozciągającymi wokół pręta zbrojenia. Różnice w wielkości odkształceń miejscowych wokół ziaren kruszywa w porównaniu do odkształceń po obwodzie pręta zbrojeniowego z żeberkami wynikają z lepszego połączenia matrycy z prętem poprzez zazębianie. W związku z tym, dodatkowego wyjaśnienia wymaga rozpatrzenie trzech wariantów połączenia adhezyjnego do modelu II.

W wariancie pierwszym do modelu II rozpatrzono przypadek kiedy: $R_A^K = R_K^M$ i $R_A^S = R_K^M$ (indeksy oznaczają: K – kruszywo, M – matryca, S – stal), co przedstawiono na rysunku 5.46.

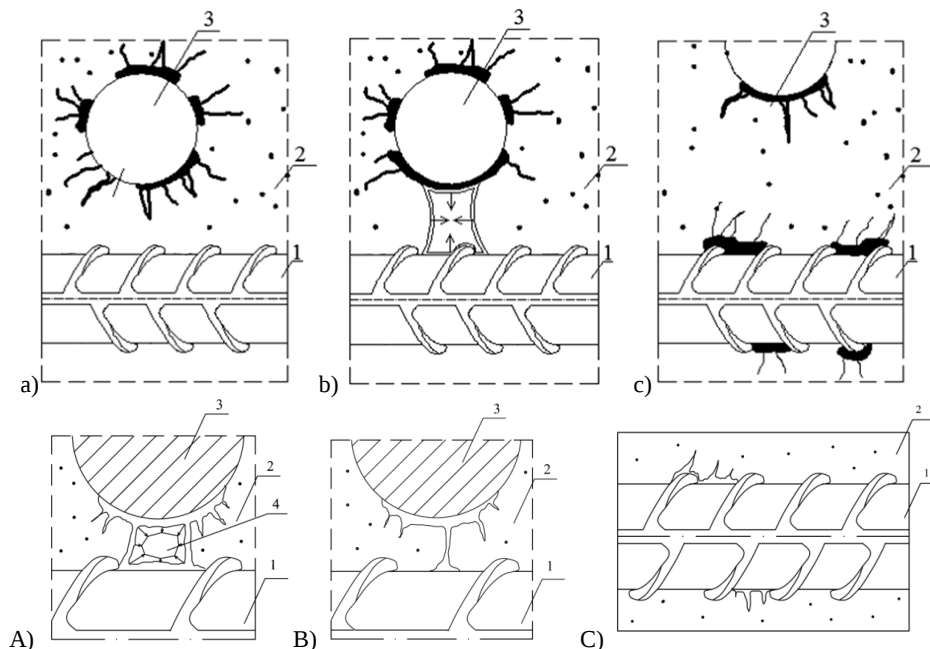
W wariancie I modelu II przedstawiono sytuację, kiedy oddziaływanie odkształceń skurczowych i powstanie naprężeń rozciągających znajduje się w otoczeniu ziaren kruszywa i nie wywołuje ujemnych skutków na pręt zbrojenia rysunku 5.46 a. Taki stan powstania rys jest możliwy w przypadku zastosowania do betonu kruszywa otoczkowego. Jest to spowodowane możliwością utworzenia defektu (pustej soczewki) pod ziarnami grubego kruszywa lub osłabieniem spowodowanym przyczepnością kapilarną (odparowanie wody). Zniszczenie miejscowego połączenia i powstanie rysy na powierzchni pręta zbrojenia ogranicza silna adhezja połączenia matrycy z prętem: $R_A^S > R_K^M$ (Rys. 5.46 a).

W wariancie II pokazano stan odkształceń skurczowych, możliwość powstania naprężeń rozciągających, naruszenie powierzchni rozdziału PR miejscowo po obwodzie ziarna oraz rysy radialne. Powstałe odkształcenia skurczowe i towarzyszące naprężenia rozciągające wokół ziarna kruszywa są dużo większe w porównaniu do stanu rozpatrzonego w wariancie I. W taki sposób powstałe rysy radialne wokół ziarna propagują w stronę płaszczyzny pręta zbrojenia. Propagacja rys powstała w matrycy może spowodować utworzenie w niej strukturalnego bloku oddzielnego rysami po swoim obwodzie. Miejscowo, po płaszczyźnie pręta, możliwy jest poślizg podłużny i zerwanie przyczepności (Rys. 5.46 b i szczegół A) lub propagacja pojedynczej rysy do płaszczyzny pręta (Rys. 5.46, szczegół B).

W wariancie III rozpatrzono stan, w którym ziarno kruszywa znajduje się w znacznej odległości od pręta zbrojenia: przy założeniu $R_A^K = R_K^M$ i $R_A^S = R_K^M$. Powstałe odkształcenia, naprężenia i rysy wokół ziarna nie wpływają swoim zasięgiem na pręt zbrojenia. Również w sytuacji odwrotnej odkształcenia, naprężenia i rysy powstałe miejscowo na powierzchni pręta nie oddziałują na ziarno, które jest położone w znacznej odległości.

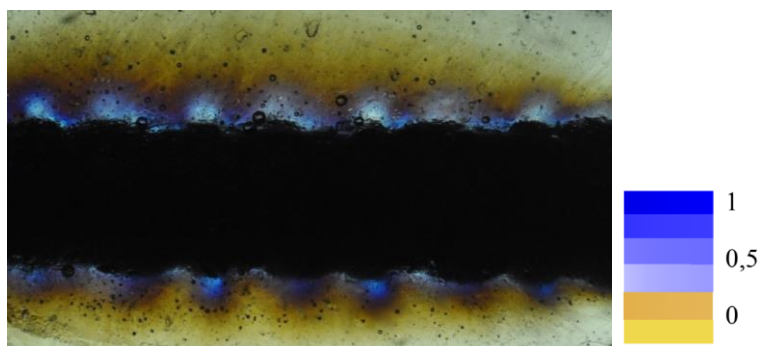
Ponieważ $R_A^S = R_K^M$ na powierzchni pręta mogą powstać miejscowe odkształcenia skurczowe, naprężenia rozciągające i rysy podłużne i/lub poprzeczne (Rys. 5.46 c). Wokół ziarna powstaną niezależne rysy.

W celu sprawdzenia poprawności przyjętych modeli wykonano badania własne. Wykonano serie próbek jako płaskich elementów z zastosowaniem różnego rodzaju kruszywa i stalowych prętów zbrojenia. Ziarna kruszywa o różnym kształcie (łamane, otczakowe) zmieszano z żywicą epoksydową Epidian 5 i wleto do foremek z umieszczonym prętem zbrojenia.



Rys. 5.46. Możliwe miejsca powstawania rys skurczowych w otoczeniu ziarna kruszywa i pręta zbrojenia, 1 – pręt zbrojenia, 2 – matryca cementowa, 3 – ziarno kruszywa, 4 – strukturalny blok pomiędzy rysami propagującymi od ziarna kruszywa;
a) Wariant I: $R_A^K = R_K^M$ i $R_A^S > R_K^M$, rysy radialne po obwodzie ziarna,
b) Wariant II: $R_A^K = R_K^M$ i $R_A^S > R_K^M$, propagacja rys z otoczenia ziarna, naruszenie połączenia matrycy z powierzchnią pręta i utworzenie strukturalnego bloku ograniczonego rysami oraz rysy łączącej ziarno z prętem (rysunki szczegół A i B),
c) Wariant III: $R_A^K = R_K^M$ i $R_A^S = R_K^M$, ziarno kruszywa w znacznej odległości od pręta, odkształcenia rozciągające powodują miejscowe powstanie rys podłużnych na płaszczyźnie pręta i na żeberkach poprzecznych lub połączeniach podłużnych i poprzecznych (szczegół C)

Po stwardnieniu próbki umieszczono w polaryskopie i wykonano zdjęcia. Przejście światła przez próbkę w polaryskopie pokazuje w kolorze miejsca odkształceń skurczowych wzdłuż pręta stalowego z żeberkami (Rys. 5.47). Kolor niebieski wskazuje maksymalne odkształcenia powstałe miejscowo wzdłuż pręta oraz koncentrację odkształceń na końcach żeberk pręta. W miarę oddalania się od pręta odkształcenia zmniejszają się, co pokazuje kolor żółty na próbce, aż do momentu ich zaniku.

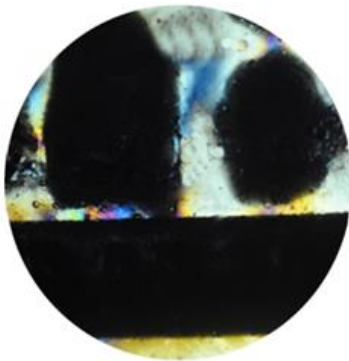


Rys. 5.47. Widok odkształceń skurczowych w próbce z prętem stalowym z żeberkami

Pokazane na rysunku 5.47 maksymalne odkształcenia skurczowe na płaszczyźnie i żeberkach pręta mogą wskazywać na prawdopodobne miejsca powstania rys i analogię do stwardniałego zaczynu cementowego (wokół ziaren kruszywa). Bliskość odkształceń wzdłuż pręta może być przyczyną powstania powierzchni rozdziału (PR) stal-matryca i tworzyć miejscowe naruszenie adhezji. Obecność kruszywa w próbce i rozkład izoklin i izochor wskazuje na odkształcenie wokół ziaren podobnie jak w modelach z kruszywa przedstawionych w rozdziale 5.2. Położenie ziarna kruszywa w bezpośredniej bliskości pręta zbrojenia pokazuje wzajemne oddziaływanie miejscowych odkształceń ziarno-pręt. Jest to miejsce powstania podwyższonych odkształceń skurczowych, które mogą być przyczyną powstania rysy radialnej wokół ziarna i jej połączenia z rysą poprzeczną powstałą na skutek odkształceń położonych w bliskości pręta stalowego (model II wariant III Rys. 5.46).

W przypadku, kiedy w bliskim położeniu znajdują się ziarna kruszywa i pręt zbrojenia a odkształcenia skurczowe są wystarczająco duże, natomiast towarzyszące naprężenia rozciągające przekraczają naprężenia w matrycy, w tym miejscu możliwe jest utworzenie „niezależnego” bloku strukturalnego ograniczonego rysami (model II, wariant III). Jeśli ziarno kruszywa jest oddalone na znaczną odległość od pręta zbrojenia mogą tworzyć się rysy radialne wokół ziarna i osobno wokół pręta.

Obraz badanych próbek (Rys. 5.48) pokazuje wpływ ostrych krawędzi ziaren i żeberek pręta jako miejsca koncentracji odkształceń i w pierwszej kolejności jako obszar umożliwiający powstawanie rysy.



Rys. 5.48. Odkształcenia skurczowe powstałe w obszarze gdzie żeberko pręta i ziarno kruszywa są blisko położone

W przypadku obecności ziaren kruszywa o znacznych wymiarach zarówno łamanego jak i otoczkowego, i bliskości pręta zbrojenia możliwe jest utworzenie pustej oraz niewypełnionej przestrzeni spowodowanej utrudnieniem w dopływie zaczynu cementowego (w próbkach – żywicy). Jest to defekt strukturalny, przerwanie połączenia adhezyjnego. Na zdjęciach (Rys. 5.22) są to widoczne miejscowe białe przestrzenie. Jak wspomniano wcześniej, przeprowadzone rozważania obejmują okres przygotowania, ułożenia mieszanki betonowej, ewentualnej obróbki technologicznej (np. zagęszczanie, naparzanie), okres twardnienia, aż do czasu przyłożenia obciążeń zewnętrznych (eksploatacyjnych). Analizując literaturę można wskazać, że w tym początkowym okresie twardnienia kształtują się defekty w betonie, które decydują o jakości połączeń adhezyjnych i kohezyjnych. L. Czarnecki i P. H. Emmons (2002) podają, że przyczynami powstawania rys są:

- w mieszance betonowej:
 - osiadanie mieszanki betonowej w czasie 1–2^h,
 - skurcz plastyczny w czasie 2–4^h,
 - skurcz wiązania (wysychania) w czasie 4–24^h,
- w młodym betonie:
 - naprężenia własne wywołane niejednorodnym polem temperatury i wilgotności w konstrukcjach masowych w czasie 12–36^h,

- w betonie stwardniałym:
 - naprężenia wymuszone wywołane w czasie – jednorodnym cyklem zmian temperatury w konstrukcjach średniomasywnych w czasie 1–3^m,
 - naprężenia własne i wymuszone skurczem w czasie 1–3^m,
 - korozja zbrojenia w czasie >12^m,
 - procesy chemiczne w czasie 2–5^l,
 - reakcja alkaliczna, opóźniony etringit w czasie >12^m.

gdzie: h – godziny, m – miesiące, l – lata.

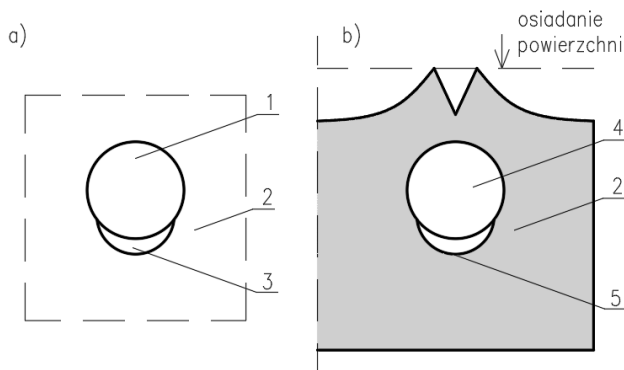
Według V. S. Sołomatova i innych (1989, 1991) powstałe w betonie rysy przed wprowadzeniem obciążenia zewnętrznego (eksploatacyjnego) można podzielić na:

- rysy typu radialnego ukierunkowane od ziarna kruszywa do matrycy cementowej,
- rysy na powierzchni rozdziału PR powstałe pod wpływem odkształceń rozciągających,
- wzrost rys radialnych powstałych pod wpływem odkształceń obwodowych o charakterze rozciągającym i odkształceń skurczowych powstałych na brzegach tych rys,
- rozwarcie rys radialnych powstałych pod wpływem obwodowych odkształceń ściskających.

Analizując proces powstania rys w betonie wskazano, że trajektorie rys związane są z rozłożeniem odkształceń skurczowych. Rysy okalają ściskane strefy w betonie i powstają tam, gdzie działają odkształcenia i naprężenia rozciągające, które mogą oddzielać rysami wydzielone elementy – bloki w betonie. Zwiększenie odległości pomiędzy ziarnami kruszywa z 0,4 do 0,6r (*r* – promień ziarna) nie zmienia charakteru rozkładu odkształceń skurczowych i powstawania rys w matrycy (V. N. Vyrovoy i in. 2004).

Analizując połączenia adhezyjne i kohezyjne w betonie i żelbecie można wskazać na pierwszoplanową rolę skurczu w początkowym okresie twardnienia od momentu ułożenia mieszanki betonowej. Powstałe odkształcenia skurczowe, naprężenia rozciągające oddziałują w sposób destrukcyjny na materiał i w konsekwencji na kinetykę, technologiczne powstawanie rys i osłabienie połączeń adhezyjnych ziarno-matryca, stal zbrojeniowa-matryca cementowa. Do przyczyn osłabiania adhezji w połączeniu matryca-pręt można zaliczyć dodatkowo osiadanie mieszanki betonowej i powstanie defektu strukturalnego wokół pręta (Rys. 5.49).

Przyczyny powstawania skurczu plastycznego i wiązania (wysychania) zostały szeroko opisane w literaturze (Z. Jamróży 2015, L. Czarnecki i P. H. Emmons 2002, B. I. Winoopadow 1979, W. Kurdowski 2010).



Rys. 5.49. Defekty w betonie wpływające na połączenie adhezyjne, a) soczewka wypełniona powietrzem pod ziarnem grubego kruszywa, b) osiadanie mieszanki betonowej (R. Allen i in. 1993, H. Mc Artur i in. 1993), 1 – ziarno kruszywa, 2 – matryca, 3 – soczewka, 4 – pręt zbrojeniowy, 5 – pęcherzyk powietrza częściowo wypełniony wodą

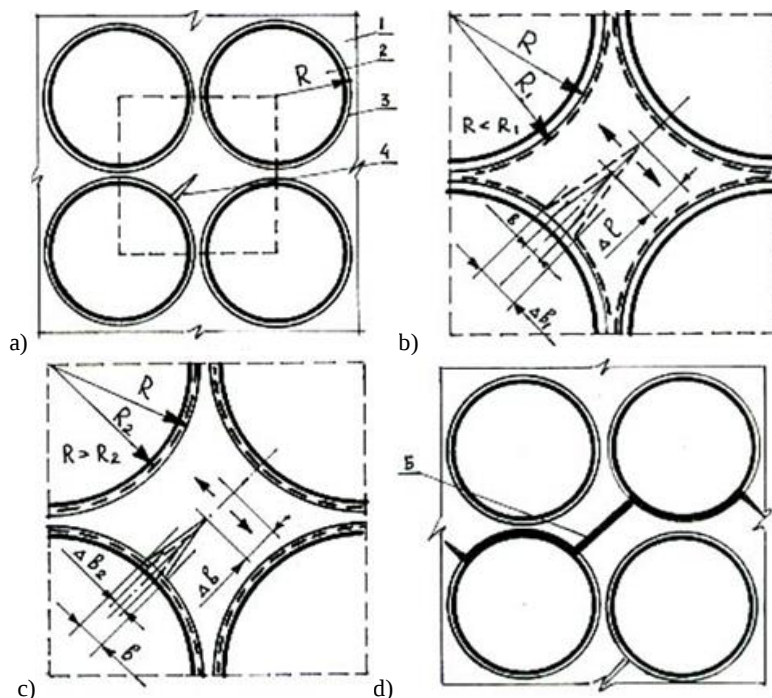
Należy również podkreślić, że na jakość połączenia adhezyjnego i kohezijnego mają wpływ także inne parametry tj. rozkład nierówności powierzchniowej materiału, zwilżalność (SEP), które opisano w następnych rozdziałach.

5.9. Naruszenie adhezji i kohezji w makrostrukturze betonu pod wpływem działania zmian temperatury i wilgotności

Beton jako heterogeniczny materiał może pracować pod wpływem zmiennej temperatury i wilgotności. Jak wspomniano we wcześniejszych rozdziałach, ważnymi strukturalnymi parametrami w betonie są powierzchnie rozdziału PR pomiędzy jego składnikami oraz rysy technologiczne. Zniszczenie heterogenicznych materiałów można opisać jako proces gromadzenia się mikrorys, ich połączenia w makrorysy, a następnie ich propagację w magistralną niszczącą rysę. Tak powstałe procesy rozwoju rys odnoszą się także do betonu, na który oddziałują odkształcenia o zmiennych znakach powstałe pod wpływem działania zmian temperatury i/lub wilgotności. Działanie temperatury i/lub wilgotności powoduje zmniejszanie lub zwiększanie objętości materiału, co prowadzi do powstania defektów w strukturze betonu i obniżenia jego wytrzymałości, trwałości (Z. Jamróży 2015, L. Czarnecki i P. H. Emmons 2002, B. I. Winoopadow 1979).

W związku z tym, że w strukturze betonu są obecne i odpowiedzialne za zniszczenie materiału rysy technologiczne i powierzchnie rozdziału PR (kruszywo-matryca), celowe było opracowanie i przeprowadzenie analizy wpływu odkształceń o zmiennych znakach na powstanie niszczących destrukcji w materiale, z uwzględnieniem adhezji i kohezji.

Przy $R_A < R_K$ powstają rysy w połączeniu PR i rysy ukierunkowane od brzegów PR do peryferyjnych stref matrycy (Rys. 5.50 b). Przy czym w rozpatrywanym przypadku przyjęto, że odkształcenia związane z powiększeniem objętości matrycy i kruszywa są kompensowane szerokością rozwarcia PR. W sytuacji zmniejszenia objętości matrycy powstaje zwiększenie rozwarcia PR i domykanie brzegów rys technologicznych (Rys. 5.50 c).

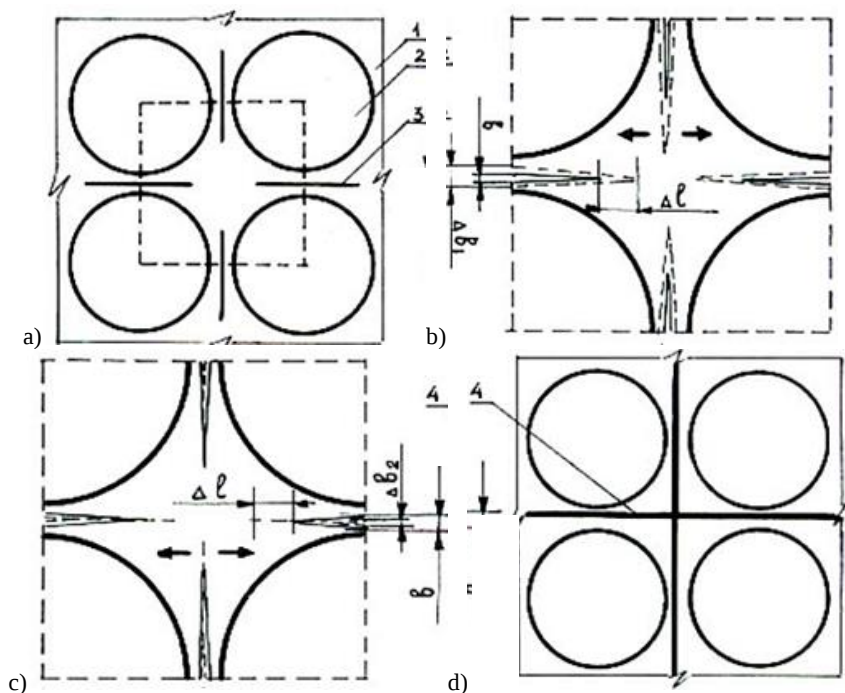


Rys. 5.50. Przekształcenie technologicznych rys w rysy eksploatacyjne, a) rozmieszczenie rys technologicznych w makrostrukturze betonu, b) schemat propagacji technologicznych rys przy zmniejszeniu objętości matrycy, c) schemat powstawania odkształceń w makrostrukturze przy zwiększeniu objętości, d) przykładowe położenie rysy eksploatacyjnej w makrostrukturze, 1 – matryca cementowa, 2 – kruszywo, 3 – technologiczne rysy w połączeniu matryca-kruszywo, 4 – technologiczne rysy w matrycy, 5 – rysy eksploatacyjne

W (V.N. Vyrovoy 2004) przedstawiono, że w związku z indywidualnymi charakterystykami mikroreliefu położonych naprzeciwko siebie brzegów technologicznej rysy, zarówno przy zmniejszeniu objętości materiału jak i przy jego zwiększeniu w ujściu rysy powstają odkształcenia rozciągające. Te odkształcenia prowadzą do skokowego wzrostu rysy z każdym cyklem powstania odkształceń ze zmiennym znakiem za przyczyną przemennego wysychania i zawilgacania. Rozwój rysy w makrostrukturze betonu powoduje powstanie nowego strukturalnego elementu – rysy eksploatacyjnej. Cechą charakterystyczną tej rysy jest to, że wchodzi ona w trajektorię i w brzegi PR (Rys. 5.50 d).

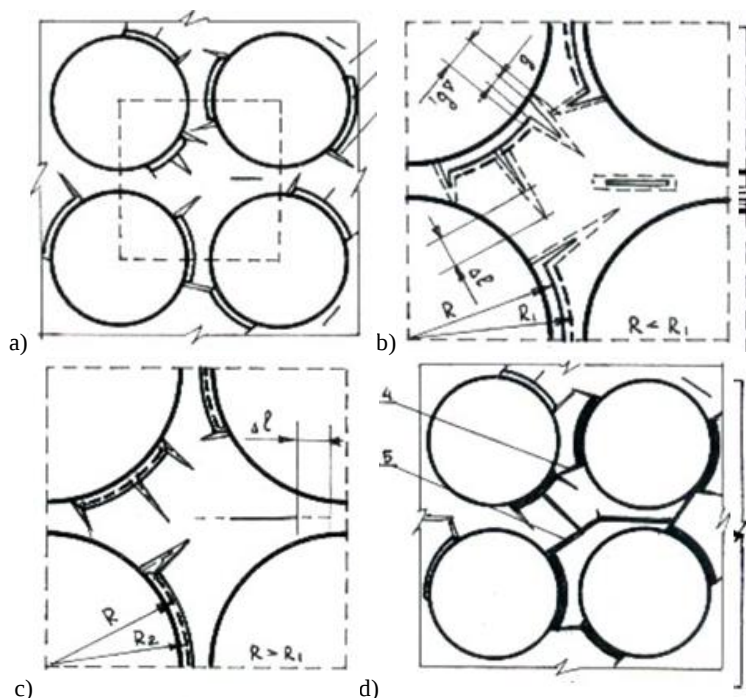
W sytuacji $R_A > R_K$ powstają rysy w matrycy cementowej położonej pomiędzy ziarnami kruszywa (Rys. 5.50 a). Oddziaływanie zmian temperatury na beton powoduje zmniejszenie i zwiększenie objętości zarówno matrycy cementowej jak też kruszywa. Przy zmniejszeniu objętości na granicy rozdziału powstają odkształcenia związane ze zmniejszeniem objętości matrycy i ziaren kruszywa wg schematu przedstawionego na rysunku 5.50 b. W rozpatrywanym przypadku, zachodzi zwiększenie szerokości rozwarcia rys technologicznych. Na etapie zwiększenia objętości na granicy rozdziału powstają indywidualne odkształcenia komponentów przy domykaniu brzegów technologicznych rys (Rys. 5.50 c).

Odształcenia ze zmiennymi znakami mogą spowodować przekształcenie technologicznych rys w rysy eksploatacyjne. Rozwój rys eksploatacyjnych może powstawać w matrycy (Rys. 5.50 c) i obejmować część granicy rozdziału (Rys. 5.50 d). W tym lub innych podobnych sytuacjach rysa eksploatacyjna propaguje i rozpoczyna się proces podstawowy niszczenia materiału.



Rys. 5.51. Schemat powstawania rys eksploatacyjnych przy $R_A < R_K$, a) przykładowy rozkład rys technologicznych w makrostrukturze betonu, b) schemat propagacji rys przy zmniejszeniu objętości materiału, c) schemat rozkładu odkształceń w makrostrukturze przy zwiększeniu objętości, d) możliwy układ rys eksploatacyjnych w makrostrukturze, 1 – matryca cementowa, 2 – kruszywo, 3 – technologiczne rysy, 4 – rysy eksploatacyjne

Przy niepełnej adhezji $R_A = R_K$ powstaje złożony charakter rozkładu rys technologicznych (Rys. 5.51). Przemienność znaków odkształceń i zmiana objętości materiałów, kruszywa i matrycy cementowej, powoduje zmiany rozwarcia w PR i technologicznych rys i ich transformację w rysy eksploatacyjne (Rys. 5.50 c) (S. Fic i in. 2013). Przeprowadzona analiza mechanizmów zniszczenia heterogenicznych materiałów przy zmianie ich objętości pod wpływem zmian temperatury i wilgotności pokazała, że na wydzielonych poziomach strukturalnych niejednorodności powstaje transformacja PR i rys technologicznych w rysy eksploatacyjne.



Rys. 5.52. Transformacja technologicznych rys w eksploatacyjne przy $R_A = R_K$,
a) rozkład technologicznych rys w makrostrukturze,
b) schemat propagacji rys przy zmniejszeniu objętości materiału,
c) schemat powstałych odkształceń w makrostrukturze przy zwiększeniu objętości materiału, d) przykładowy układ rys eksploatacyjnych i ich propagacja w materiale,
1 – matryca, 2 – rysy połączeniowe, 3 – technologiczne rysy,
4, 5 – rysy eksploatacyjne

Wielokrotne zmiany objętości wydzielonych komponentów i struktur mogą powodować wzrost rys z jednego poziomu strukturalnej niejednorodności na drugi. Taka sytuacja powoduje rozpoczęcie procesu destrukcji materiału organizowanego jako „struktura w strukturze”. Charakter rozwoju rys eksploatacyjnych na poziomie strukturalnej niejednorodności „matryca cementowa-kruszywo” zależy od ukształtowania PR i rys technologicznych.

Ukształtowanie PR i rys technologicznych jest związane z geometrycznymi parametrami makrostruktury i wzajemnym oddziaływaniem matrycy cementowej z kruszywem. Kinetyka rozwoju rys eksploatacyjnych jest ściśle powiązana ze strukturalną niejednorodnością materiału i określa początkowy etap zniszczenia betonu (V.S. Sołomатов i in. 1990). Bezpośredni wpływ zmian temperatury i wilgotności na adhezję w betonie jest trudno zbadać. W (S. Fic 2017) przyjęto oceniać wpływ wilgotności betonu na jego właściwości mechaniczne za pomocą współczynnika rozmiękania k . Współczynnik rozmiękania betonu k może być wyrażony jako stosunek wytrzymałości betonu w stanie nasycenia wodą do wytrzymałości w stanie powietrzno-suchym. W (S. Fic 2017) analizowano trzy rodzaje współczynników k w zależności od właściwości mechanicznych betonu:

$$k_1 = f_{ct}^w / f_{ct}^s; k_2 = E_{CMD}^w / E_{CMD}^s; k_3 = E_A^w / E_A^s \quad (5.2)$$

gdzie: f_{ct}^w – wytrzymałość na rozciąganie betonu w stanie nasycenia wodą [MPa],
 f_{ct}^s – wytrzymałość na rozciąganie betonu w stanie powietrzno-suchym [MPa],
 E_{CMD}^w – dynamiczny moduł sprężystości betonu w stanie nasycenia wodą [MN/m²] określony metodą rezonansową, E_{CMD}^s – dynamiczny moduł sprężystości betonu w stanie powietrzno-suchym [MN/m²],
 E_A^w – wytrzymałość betonu na uderzenie (udarność) w stanie nasycenia wodą [Nm], E_A^s – wytrzymałość betonu na uderzenie (udarność) w stanie powietrzno-suchym [Nm].

W tab. 5.1, 5.2 i 5.3 przedstawiono wyniki badań betonu z kruszywem żwirowym i węglanowym po 28 dniach twardnienia w stanie nasycenia wodą i warunkach powietrzno-suchych.

Tabela 5.1. Wpływ wilgoci na właściwości betonu żwirowego

Rodzaj próbek		f_{ct}	E_{CMD}	E_A
		[MPa]	[MN/m ²]	[Nm]
w/c = 0,40	s	45,1 (6,32)	43021	1988,0 (11,96)
	w	39,6 (6,46)	37451	1701,0 (11,90)
w/c = 0,45	s	37,3 (6,12)	40131	1421,3 (10,60)
	w	33,3 (6,08)	30156	1186,8 (10,20)
w/c = 0,50	s	31,6 (6,0)	29413	1005,8 (10,01)
	w	28,0 (5,14)	25467	721,0 (9,85)
w/c = 0,70	s	18,7 (5,11)	16695	262,6 (9,64)
	w	15,7 (5,62)	13531	158,8 (8,62)

s – warunki powietrzno – suche, w – nasycone wodą.

W nawiasach podano współczynnik zmienności v .

Tabela 5.2. Wpływ wilgoci na właściwości betonu z kruszywem węglanowym

Rodzaj próbek		f_{ct}	E_{CMD}	E_A
		[MPa]	[MN/m ²]	[Nm]
w/c = 0,40	s	38,8 (6,01)	37115	1495,0 (11,90)
	w	33,8 (5,06)	32088	1101,5 (12,11)
w/c = 0,45	s	33,9 (5,69)	32805	1000,2 (12,08)
	w	29,1 (4,88)	27991	765,3 (11,03)
w/c = 0,50	s	32,6 (4,63)	31001	750,0 (11,12)
	w	27,5 (5,17)	26016	541,0 (10,63)
w/c = 0,70	s	17,5 (4,63)	14569	245,0 (9,63)
	w	14,1 (5,02)	10866	148,0 (9,74)

Tabela 5.3. Zmiana wartości współczynnika rozmiękania k betonu żwirowego i węglanowego próbek po 28 dniach twardnienia

w/c	wartość współczynnika		
	k1	k2	k3
w/c = 0,40 (z)	0,88	0,87	0,85
w/c = 0,45 (z)	0,89	0,86	0,83
w/c = 0,50 (z)	0,88	0,86	0,72
w/c = 0,70 (z)	0,84	0,81	0,60
w/c = 0,40 (w)	0,87	0,86	0,74
w/c = 0,45 (w)	0,86	0,85	0,76
w/c = 0,50 (w)	0,84	0,84	0,72
w/c = 0,70 (w)	0,80	0,60	0,60

z – beton żwirowy, w – beton z kruszywem węglanowym.

Przeprowadzone badania przedstawione w (S. Fic 2017) pokazują wpływ nasycenia wodą betonu żwirowego i węglanowego o zmiennym w/c na f_{ct} , E_{CMD} i E_A . Największe różnice wykazały betony przy oznaczeniu wytrzymałości na uderzenie przy porównaniu E_A^w i E_A^s obu badanych betonów i ich w/c. Bezpośredni wpływ na E_A^w miał wskaźnik w/c i związane z nim defekty strukturalne powstałe w czasie twardnienia przed przyłożeniem obciążenia.

Na przełomach próbek nasyconych wodą po zakończeniu cyklu uderzeń linie zniszczenia przebiegały przez połączenie zaczyn-kruszywo (powierzchnią rozdziału PR) i zaczyn. Może to wskazywać, że styk zaczyn – kruszywo, jako słabe miejsce w betonie, dodatkowo zostało osłabione obecnością wody w tym połączeniu. Podobnie obecność wody w strukturze betonu w różnym stopniu wpłynęła na obniżenie f_{ct} i E_{CMD} . Ten wpływ wilgoci na osłabienie, zarówno połączenia zaczyn-kruszywo, jak i pozostałej struktury można, wytłumaczyć powstaniem efektu Rebintera w materiale z ciecżą.

Effekt Rebintera polega na zmniejszeniu się gęstości energii powierzchniowej związanej z siłami napięcia powierzchniowego na granicy fazy stałej w wyniku adsorpcji substancji powierzchniowo czynnej (P. A. Rebinder i in. 1979). Prawdopodobnie w wyniku obecność wody (wilgoci) w strukturze kapilarno-porowatej betonu może zostać wzmocniony efekt rozklinowującego działania wody na ścianki rys, porów i kapilar.

A. Pysznik (1963) badał wytrzymałość na ściskanie betonu zwykłego w stanie nasycenia wodą $f_{cm,c}$ i w stanie powietrzno-suchym $f_{cm,o}$ w zależności od wskaźnika wodno-cementowego. Wyniki badań wg (A. Pysznik 1963) przedstawiono w tab. 5.4. z wyników badań przedstawionych w tablicy wynika, że struktura betonu ukształtowana pod wpływem w/c decyduje o wytrzymałości na ściskanie betonu nasyconego wodą.

Tabela 5.4. Wpływ nasycenia wodą na wytrzymałość betonu na ściskanie

w/c	0,7	0,45	0,35	0,18
$f_{cm,c}/f_{cm,o}$	0,925	0,745	0,744	0,775

W. L. Czerniawski w (2002) badał beton po upływie kilkunastu lat eksploatacji i wykazał pozytywny wpływ wilgoci na jego strukturę. Według (W. L. Czerniawski 2002) niepełna hydratacja i obecność ziaren reliktowych cementu powoduje, że pod wpływem czasu i wilgoci, w różnym stopniu hydratyzują, co wpływa na polepszenie właściwości betonu. W ten sposób następuje samozaleczanie defektów lub, wg W. L. Czerniawskiego, adaptacja betonu i przystosowanie do warunków otoczenia.

Samozaleczanie lub adaptacja jest procesem uszczelniania, zagęszczania struktury poprzez sukcesywne wypełnianie produktami hydratacji reliktyw cementowych porów, rys technologicznych wskutek obecności i oddziaływania wilgoci oraz naprężeń wewnętrznych. Można przypuszczać, że za przyczyną dodatkowej hydratacji reliktyw w czasie można wpływać na poprawę połączeń adhezyjnych w betonie. W. L. Czerniawski (2002) wykazał, że pomimo wystąpienia korozji w połączeniu stal zbrojeniowa z matrycą w niektórych przypadkach możliwe jest wykazanie pozytywnego wpływu korozji na połączenie obu materiałów.

6. Chropowatość powierzchni ziaren kruszywa naturalnego i jej wpływ na adhezję w betonie

6.1. Wstęp. Definicje i terminy związane z chropowatością powierzchniową

Chropowatość jest związana z nierównościami występującymi na powierzchni połączeń materiałów w strefie międzyfazowej. Ustalenie chropowatości powierzchni materiału ma istotny wpływ na jakość połączenia i właściwości fizyko-mechaniczne tj. trwałość, wytrzymałość itp. (A. Baldan 2012, A. Rudawska 2013, P. Sautos i in. 2008, 2010, 2013, L. Courard 2002, A. Garbacz i in. 2005, 2003, 2013, 2006, Ch. Zang i in. 2017, B. Bissonnette 2016). W literaturze spotyka się dość dużo opisów i analiz połączeń klejowych metali i materiałów kompozytowych, głównie wykonanych na bazie polimerów, wraz z analizą wpływu chropowatości powierzchniowej w strefie międzyfazowej. Poprzez nierówności obecne na powierzchniach łączonych ze sobą materiałów powstaje zazębienie mechaniczne. W przypadku betonu o jakości połączenia w powierzchniach rozdziału (PR) decyduje chropowatość powierzchniowa ziaren kruszywa, która wpływa przede wszystkim na wytrzymałość (W. Kurdowski 2010, A. N. Neville 2001, D. F. Orchard 1979). W literaturze trudno jest spotkać opisy i badania chropowatości powierzchniowej kruszyw naturalnych zarówno tych powstałych w wyniku oddziaływań przyrody, jak też poprzez mechaniczne rozdrobnienie skał. Ustalenie parametrów opisujących chropowatość powierzchniową kruszywa ma ważne znaczenie praktyczne dla samego betonu, jak też jest związane ze sposobem i doбором sprzętu służącego do rozdrobnienia skał. Jednokrotne lub wielokrotne rozdrobnienia skał, oddzielenie zanieczyszczeń pylistych, analiza sitowa weryfikują przydatność kruszywa do betonu. W wyniku mechanicznego rozdrobnienia skał nadaje się kształt ziarnom kruszywa z jego chropowatością powierzchniową. Optymalny kształt ziaren (współczynnik sferyczności ψ), zbyt ostre krawędzie, znaczne wyniosłości i wgłębienia, płaskie powierzchnie itd. wpływają na cechy samego materiału, jak również na właściwości fizyko-mechaniczne betonu. W elementach lub konstrukcjach betonowych badania chropowatości powierzchni dotyczyły głównie napraw lub połączeń „stary-nowy beton” opisanymi w literaturze np. (M. C. van Leeden i G. Frens 2002, N. Amouroux i L. Leger 2006, A. J. Kinoch 1980, H. R. Brown 2000, W. Mac Bain i D. G. Hopkins 1925). Definicję i terminy związane z chropowatością powierzchni zostały zawarte w normie PN-EN ISO 4287(1999). Stan nierówności powierzchni materiału może być kwalifikowany jako chropowatość lub falistość. M. Wieczorowski w (2009, 2013) kwalifikuje nierówności powierzchni pod względem długości fali, falistość W (ang. Waviness) definiuje jako nierówności długofalowe, zaś chropowatość R (ang. Roughness) jako odchyłkę długofalową.

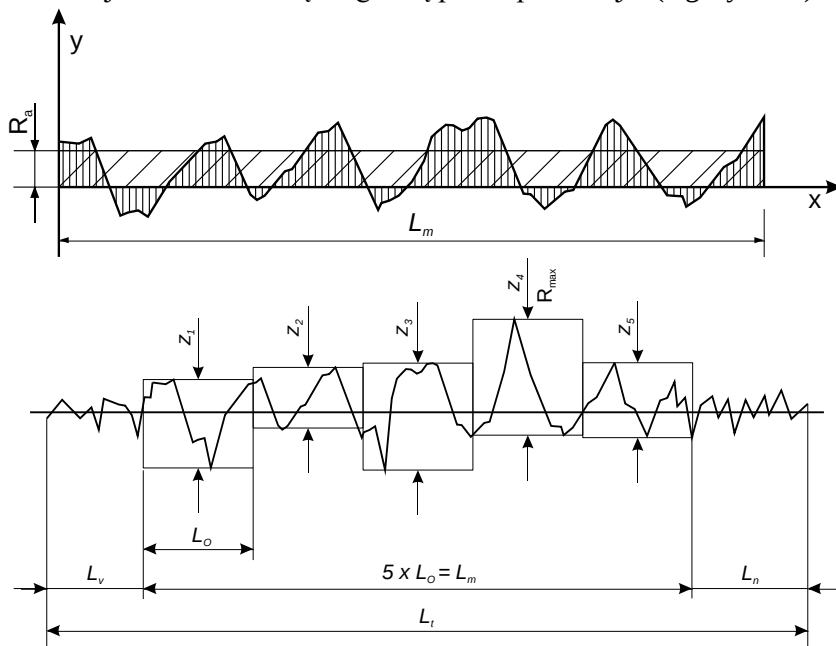


Rys. 6.1. Falistość i chropowość R powierzchni

Pomiar chropowości powierzchni materiałów jest możliwy za pomocą różnych metod np.: SEM, profilometrem (B. Bissonnette i in. 2016, M. Wieczorowski 2009) lub „arytmetycznym pomiarem chropowości” R_a wg wzoru:

$$R_a = \frac{1}{L_m} \int_{x=0}^{x=L_m} |y| dx \quad (6.1)$$

gdzie: L_m – jest zeskanowaną długością po osi poziomej x (wg Rys. 6.2).

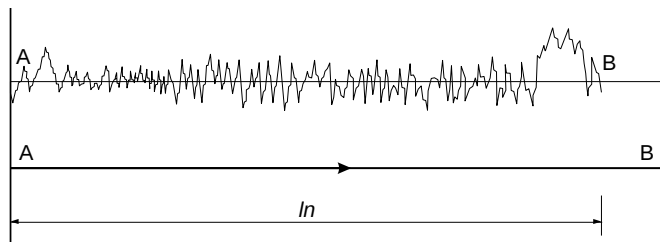


Rys. 6.2. Obliczenie średniej wartości chropowości powierzchni R_a i ustalenie wysokości wgłębień R_z na powierzchni

Przedstawiony powyżej opis jest metodą najczęściej stosowaną w praktyce przy pomiarze i obliczeniach chropowości powierzchni. W ISO 4287 1984 przedstawiono metodę obliczania chropowości powierzchni ze wzoru:

$$R_{LO} = \int_0^{l_n} \sqrt{1 + \left[\frac{dx}{dy} \right]^2} dx \quad (6.2)$$

Wielkości we wzorze 6.2 potrzebne do obliczenia R_{LO} przedstawiono na rysunku 6.3:



Rys. 6.3. Liniowy profil chropowatości powierzchni do obliczenia R_{LO} , A – punkt początkowy profilu powierzchni, B – punkt końcowy profilu powierzchni, l_n – długość obliczeniowa

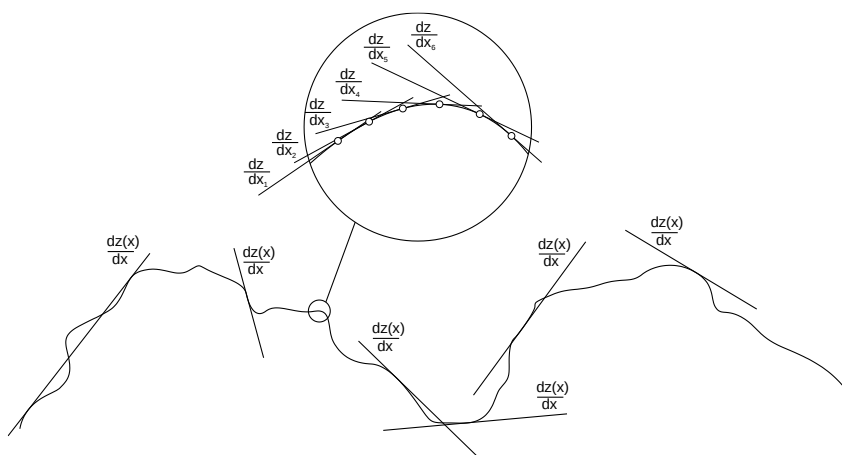
W punkcie 4.4.1 normy ISO 4287 1997 zapisano inny wzór, według którego chropowość można określić jako:

$$R_{dq} = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L [\theta(X) - \bar{\theta}]^2 dx} \quad (6.3)$$

gdzie: θ – jest pochyłością profilu w danym punkcie:

$$\bar{\theta} = \frac{1}{l_n} \int \theta(X) dx \quad (6.4)$$

Graficzną interpretację R_{dq} przedstawiono na rysunku 6.4.

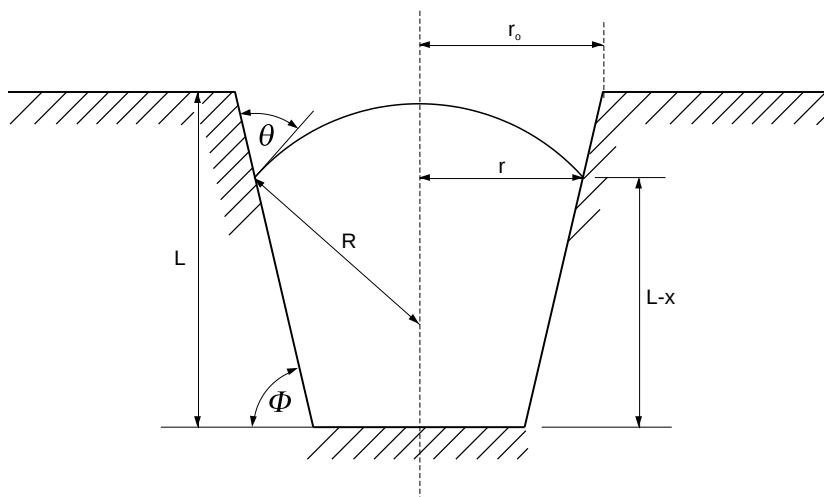


Rys. 6.4. Graficzna interpretacja R_{dq}

De Bruyne badał kształt wgłębień w powierzchni materiału P, w który nie może wnikać klej (spoiwo), w zależności od kąta θ pochylenia ścianek i ciśnienia w kapilarze i zaproponował wzór:

$$P = \frac{2\gamma}{R} \{2\gamma \sin(\theta + \phi)\} [r_o - (x \cot \phi)] \quad (6.5)$$

gdzie: γ – jest energią powierzchniową adhezji, a pozostałe wielkości z rysunku 6.5.



Rys. 6.5. Model kapilary de Bruyne

Keisler i Lataille badali wpływ średniej chropowatości i dominację dolin i szczytów na wytrzymałość połączeń.

Arrowsmit (1999) analizował wpływ topografii powierzchni na oderwanie folii miedzianej od laminatów.

Według (A. Rudawskiej 2000) chropowatość ma istotne znaczenie i wpływa na wytrzymałość połączeń. Argumentowano, że nadmierna chropowatość powierzchni, ostrzejsze wzniesienia i wąskie doliny (kapilary) przyczyniają się do słabej zwilżalności a tym samym do obniżenia jakości połączenia adhezyjnego.

6.2. Chropowatość ziaren kruszyw naturalnych

Ziarna kruszywa powstałe ze skał przez oddziaływanie sił natury lub mechaniczne rozkruszenie charakteryzują się kształtem i teksturą powierzchni.

Z. Jamroży w (2015) przedstawił różne typy tekstury powierzchni ziaren kruszywa, które przedstawiono w tab. 6.2 i na rysunku 6.6.

Tabela 6.1. Typy tekstury powierzchni ziaren kruszywa (Z. Jamróży w 2015)

Lp.	Określenie	Schemat	Najczęściej wykazuje	Uwagi
1	gładka	według rysunku	żwir	obtoczone w wodzie
2	szorstka		bazalt	typ papieru ściernego
3	krystaliczna		granit	sterczące kryształki
4	ziarnista		piaskowiec	ziarna zaokrąglone
5	porowata		keramzyt	zagłębienia
6	szklista		żużel	układ muszlowy

**Rys. 6.6.** Typy tekstury powierzchni ziaren kruszywa (numery wg tab. 6.2)

Przedstawione charakterystyki tekstury pokazują wyraźne różnice związane z ukształtowaniem powierzchni różnych ziaren kruszywa, które jako gruby wypełniacz są stosowane do betonu. Pokazanie dokładnego przebiegu tekstury powierzchni ziaren kruszywa wymaga przeprowadzenia dokładniejszych badań i analiz. W rozdziale zamieszczono własne badania chropowatości powierzchni ziaren kruszywa pochodzenia naturalnego, które najczęściej mają zastosowanie do produkcji betonu.

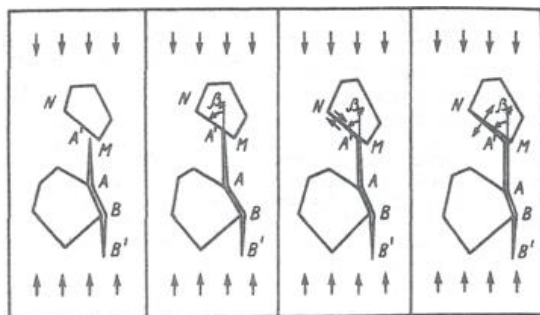
6.3. Mechanizm powstawania i rozwoju rys w betonie z uwzględnieniem chropowatości powierzchniowej kruszywa

6.3.1. Przegląd literatury w zarysie

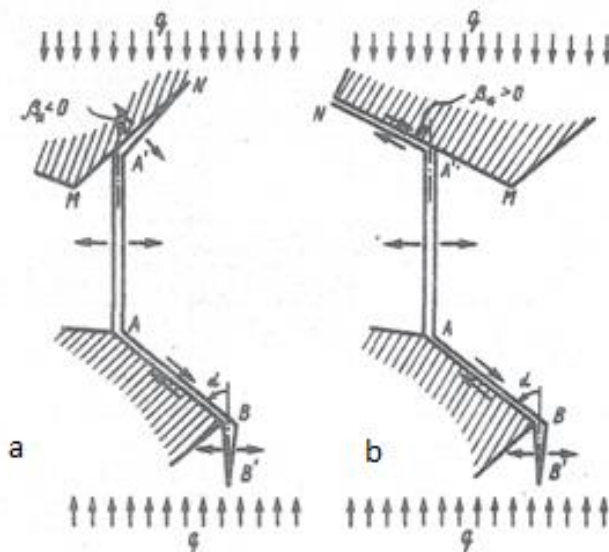
Rozwój rys w materiałach kompozytowych na bazie cementu jest od wielu lat przedmiotem badań i analiz prowadzonych przez szerokie grono naukowców zarówno w kraju, jak też za granicą. Analiza rozwoju rys jest najczęściej opisywana w publikacjach związanych z mechaniką pękania.

W pracach związanych z mechaniką pęknięcia można znaleźć analizę rozwoju rys w betonie opisaną stałymi przyjmując kryteria mechaniki liniowej lub nieliniowej. Na szczególną uwagę zasługują opracowania S. Mindessa (1983, 1977). W kraju można wskazać znaczące prace z obszaru mechaniki pęknięcia opracowane przez A. M. Brandta (1974, 1983) i J. Kasperkiewicza (1983, 1982), które dotyczą między innymi zniszczenia kompozytów o matrycach cementowych. Wpływ uziarnienia i kruszywa grubego na parametry mechaniki pęknięcia były przedmiotem opracowania Sz. Wolińskiego (1990, 1990) i G. Prokopskiego (1989, 1990, 2000). Obszerne i szczegółowe badania i analizy z zakresu mechaniki pęknięcia z uwzględnieniem uziarnienia i rodzaju kruszywa zostały opracowane przez G. L. Golewskiego i T. Sadowskiego (2006, 2005). Publikacje tych Autorów są przedstawione w wykazie literatury. Badania i analizę naprężeń krytycznych, stan struktury oraz mechanizm zniszczenia betonu był przedstawiony przez K. Flagę i K. Furtaka w (2000, 1983, 1981).

Znaczący wkład w wyjaśnienie zjawisk destrukcyjnych w betonie wniósł J. Hoła, który analizował poziom naprężeń inicjujących i krytycznych w zależności od uziarnienia kruszywa (1992, 2000, 2001, 1986, 1990). Mechanizm powstawania naprężeń krytycznych w betonie pod wpływem silnej agresji siarczanowej badał i analizował W. Piasta w (1996, 2000, 1996). Powstawanie rys w izotropowych i sprężystych ciałach wchodzi w zakres zainteresowań naukowych specjalistów z fizyki ciała stałego i wytrzymałości materiałów (I. Mutermilch i in. 1985). Wzajemne oddziaływania i przemieszczenia dyslokacyjne powodujące procesy powstawania rys w materiałach na poziomie atomów i molekuł w sieci krystalicznej analizowano między innymi w (E. T. Dutkiewicz 1998). Dyslokacyjny mechanizm, pomimo niektórych swoich zalet, nie wyjaśnia w sposób dostateczny powstawania rys w strukturze heterogenicznego materiału jakim jest beton. Warto przytoczyć prace J. W. Zajcewa (1982), który analizował rozwój rys w betonie pod wpływem obciążenie ściskającego i rozciągającego. Do analiz rozwoju rys w betonie J. W. Zajcew (1982) przyjął wydzieloną jednostkę składającą się z dwóch ziaren kruszywa otoczoną matrycą cementową (Rys. 6.7 i 6.8).



Rys. 6.7. Mechanizm rozwoju rysy w wydzielonych ziarnach kruszywa przy wzroście obciążenia ściskającego (J. W. Zajcew 1982)



Rys. 6.8. Rozwój rys w granicy połączenia: płaszczyzna ziarna kruszywa-matryca, (J. W. Zajcewa 1982); a) rysa odrywająca przy $\pi/12 < \beta < 0$, b) rysa poślizgu po płaszczyźnie przy $\beta > 0$

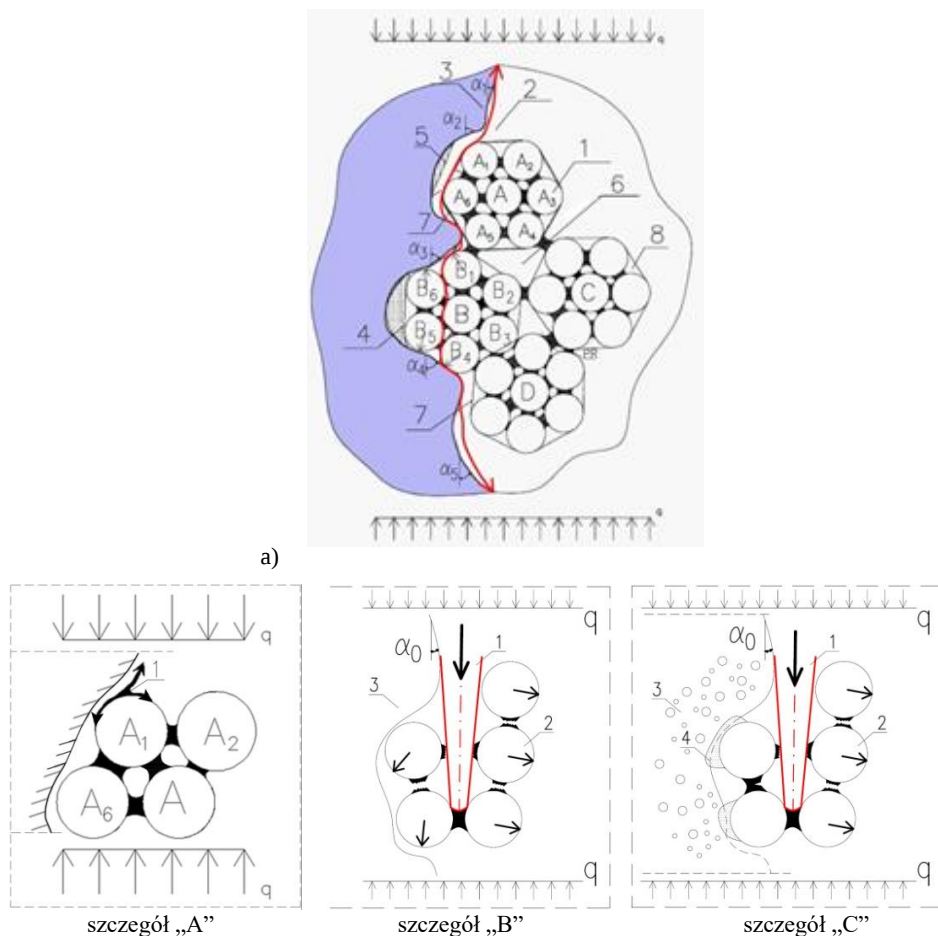
J. W. Zajcew wskazał, że pod wpływem obciążenie zewnętrznego po płaszczyznach ziarna kruszywa występuje poślizg w strefie kontaktowej z matrycą i mechanizm odrywania od matrycy, co przedstawiono na rysunku 6.7 i 6.8. W (J. W. Zajcew 1982) wykazano, że w wyniku obciążenia powstaje rysa poślizgowa w położeniu AB (Rys. 6.7 i 6.8), która przy określonym poziomie obciążenia czasowo zatrzymuje się. Jak pokazuje dalej J. W. Zajcew (1982), w wyniku wzrostu obciążenia następuje rozwój rysy z położenia A do A' lub B do B' (Rys. 6.7 i 6.8). W położeniu A' lub B' rysa ma charakter odrywający od płaszczyzny ziarna i dalej rozwija się w matrycy. Wyhamowanie w rozwoju rysy może mieć miejsce, gdy rysa napotka na swojej drodze sąsiednie ziarno i zatrzyma się czasowo na tej przeszkodzie (Rys. 6.8).

J. W. Zajcew (1982) wykazał, że w połączeniu matrycy z powierzchnią ziarna kruszywa powstaje koncentracja naprężeń normalnych i stycznych pod wpływem obciążenia. Powstałe naprężenia są przyczyną powstania i rozwoju rys w betonie do czasu powstania rysy magistralnej, niszczącej materiał.

W innych badaniach J. W. Zajcew (1982) analizował wpływ porowatości kruszywa w betonie przy ściskaniu i rozciąganiu na rozwój rys. Jak pokazano w pracy J. W. Zajcew (1982) na modelach opracowanych metodą Monte-Carlo, rozwój rys przy obciążeniu przebiegał przez matrycę i przekrój ziaren omijając warstwę stykową z matrycą.

6.3.2. Model zniszczenia betonu z kruszywem o powierzchni chropowatej

Na podstawie przeprowadzonej analizy literatury oraz doświadczeń z własnych obserwacji przełomów zniszczenia próbek betonowych poddanych różnym rodzajom obciążenia, opracowano model przedstawiony na rysunku 6.9.



Rys. 6.9. Model przedstawiający przebieg rysy niszczącej w połączeniu: chropowata powierzchnia ziarna- zaczyn; a) model podstawowy, 1 – strukturalny klastery: A, B, C, D, połączone przesmykami, 2 – przebieg rysy niszczącej, 3 – ziarno kruszywa, 4 – klinowanie zaczynu we wgłębieniu ziarna, 5 – zanieczyszczenie lub pęcherzyk powietrza we wgłębieniu, 6 – pusta przestrzeń pomiędzy klastrami, 7 - efekt ściany, 8 – przesmyki kontaktowe, PR - powierzchnia rozdziału, szczegół „A” początkowy rozwój rysy technologicznej przy $E_K > E_m$, szczegół „B” rozwój rysy w klastrze i rozerwanie przesmyków kontaktowych, 1 – rysa, 2 – cząstki z rozerwanym połączeniem, 3 – ziarno, szczegół „C” kruszywo reaktywne, 1 – rysa, 2 – cząstki z rozerwanym połączeniem, 3 – ziarno, 4 – epitaksja

W modelu przyjęto chropowatą powierzchnię ziarna, do której przylegają strukturalne klastry A i B, jako model mikrostruktury stwardniałego zaczynu cementowego. Bezpośredni kontakt klastra A i B z powierzchnią ziarna posiada nieciągłości spowodowane możliwym wypełnieniem wgłębień przez zanieczyszczenia pyłami lub obecność pęcherzyków powietrza. Założono, że klastry A, B i D znajdują się w strefie przejściowej, w której występuje efekt ściany, większa porowatość i mniejsza gęstość w porównaniu do głębiej położonego materiału (klastr C). Pomiędzy klastrami znajdują się puste przestrzenie i powierzchnia rozdziału. Założono, że współczynnik sprężystości kruszywa E_k jest dużo większy od E_m ($E_k > E_m$).

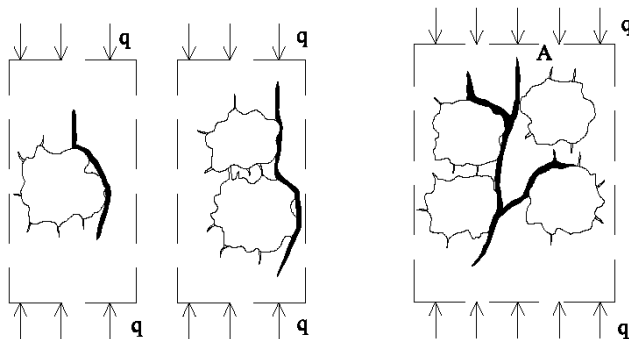
Rozwój rysy w połączeniu kruszywo-klastry (model stwardniałego zaczynu), jako słabym miejscem w materiale rozpoczyna się przy pewnym poziomie obciążenia ściskającego q_1 . W połączeniu powierzchni ziarna powyżej klastra A (model stwardniałego zaczynu) powstaje koncentracja naprężeń stycznych i normalnych, poślizg rysy i oderwanie od powierzchni.

Wzrost obciążenia do q_2 powoduje wzrost rozwoju rysy, przy czym rysa wybierze łatwiejszą drogę propagacji poprzez styk pęcherzyka powietrza lub zanieczyszczenia przy cząsteczkach A_1 i A_6 . Dalszy wzrost obciążenia do q_3 powoduje powstanie naprężeń normalnych i oderwanie rysy od wzniesienia powierzchniowego przy cząsteczce B_1 . Ponieważ modelowe cząstki zaczynu B_6 i B_5 są silnie zaklinowane we wgłębieniu, propagująca rysa rozerwie przesmyki kontaktowe pomiędzy cząstkami B_1 – B_6 , B – B_5 , i B_5 – B_4 . Wzrost obciążenia do q_4 spowoduje poślizg na wzniesieniu i dalszą propagację rysy, aż do powstania rysy magistralnej, niszczącej materiał. Na rysunku 6.9 pokazano kąt $\alpha_1 \dots \alpha_5$ pochylenia poszczególnych odcinków wzniesień i wgłębień chropowatej powierzchni. W zależności od wielkości kąta α do pionowego obciążenia q , będą się rozkładać wartości naprężeń normalnych i stycznych. Wartości naprężeń będą wyznaczać trajektorię przebiegu propagującej rysy. Przy dużej wartości kąta α może nastąpić zbliżenie brzegów rysy. Ze względu na heterogeny kształt brzegów rysy nie wystąpi ich całkowite zbliżenie do siebie (rozdział 8). W takim przypadku w wierzchołku rysy nastąpi uplastycznienie materiału i dalszy rozwój rysy. Na szczególne „B” pokazano rozwój rysy poślizgowej powstałej w wyniku naprężeń stycznych, która w dalszym ciągu może rozerwać połączenie pomiędzy cząstkami. W modelu szczegół „B” przyjęto założenie $E_k > E_m$.

Na rysunku 6.9 „C”, pokazano szczegół połączenia klastra (jako model zaczynu) i epitaksję z kruszywem węglanowym. Część cząstek klastra jest położona we wgłębieniu i połączona epitaksją z ziarnem kruszywa. Propagująca rysa poślizgowa może rozerwać przesmyk kontaktowy pomiędzy cząstkami omijając część cząstek połączonych z ziarnem kruszywa.

Mechanizm rozwoju rysy na poziomie makrostruktury betonu z kruszywem o chropowatej powierzchni będzie podobny do modelu przedstawionego przez J. W. Zajcewa (1982) na rysunku 6.7 i 6.8. Różnica w przebiegu rysy wynika stąd, że naprężenia normalne i styczne powstaną na dużo mniejszych odcinkach

wzniesień i wgłębień w porównaniu do jednorodnych płaszczyzn powierzchni ziaren przyjętych przez J. W. Zajcewa (1982). Na rysunku 6.10 przedstawiono własne schematy pokazujące rozwój rys w makrostrukturze betonu z kruszywem z powierzchnią chropowatą. Po obwodzie ziaren pokazano schematycznie obecność rys technologicznych (skurczowych), które jak opisano w rozdziale 5, mogą rozwijać się pod wpływem przyłożonego obciążenia zewnętrznego. W celu potwierdzenia słuszności przyjętych modeli, przeprowadzono obserwacje rozwoju rys w betonie z naturalnym kruszywem łamanym. W betonie wykonano kilka odwiertów w kształcie walca i próbki poddano obciążeniom ściskającym w prasie. Na pobocznicach betonowych próbek obserwowano propagację rozwoju rys przy zmiennych obciążeniach, aż do utworzenia magistrali niszczącej materiał. We wgłębieniach powierzchniowych w ziarnach zaobserwowano, że część zaczynu z powodu zazębienia pozostawała we wgłębieniach. Fotografie z badania przebiegu rys przedstawiono na rysunku 6.11. Opis innych badań uwzględniający wpływ kruszywa grubego na rozwój rys w betonie przedstawiono w rozdziale 6.4.



Rys. 6.10. Schemat rozwoju rys w makrostrukturze betonu z kruszywem o chropowatej powierzchni. W otoczeniu pojedynczych ziaren pokazano rysy technologiczne

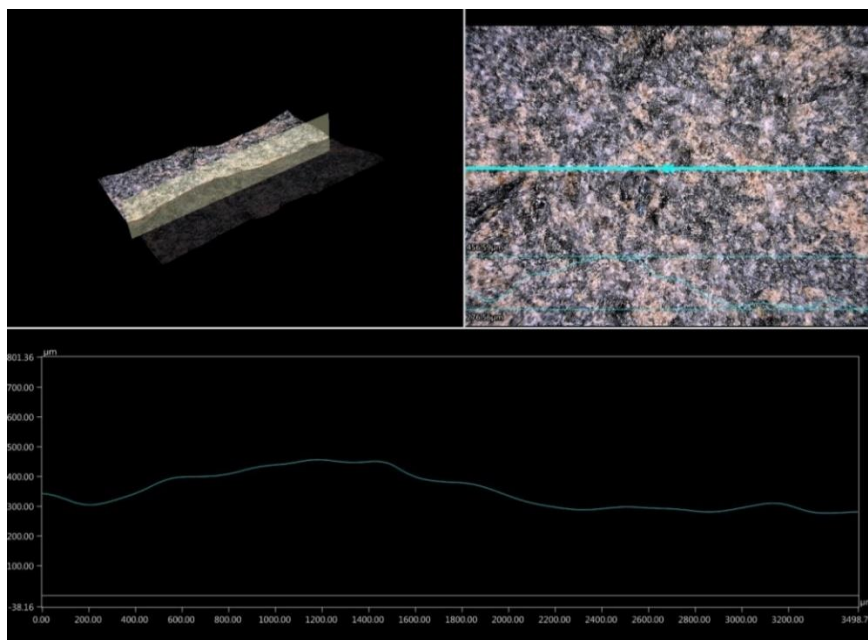


Rys. 6.11. Przykłady rozwoju rys w betonie z kruszywem granitowym

6.4. Badania chropowatości powierzchniowej kruszyw

Przyjęto definiować chropowość powierzchni ziaren kruszywa naturalnego jako stan powstały w sposób naturalny przez oddziaływanie sił przyrody lub przez mechaniczne rozdrobnienie skał na mniejsze frakcje. Najczęściej spotykane kruszywa naturalne stosowane do betonu powstałe przez oddziaływanie sił przyrody to: otoczkowy żwir rzeczny, piaski, pospółki. Natomiast przez mechaniczne rozdrobnienie skał, do betonu stosuje się kruszywa: bazaltowego, granitowego, dolomitowego, wapieni.

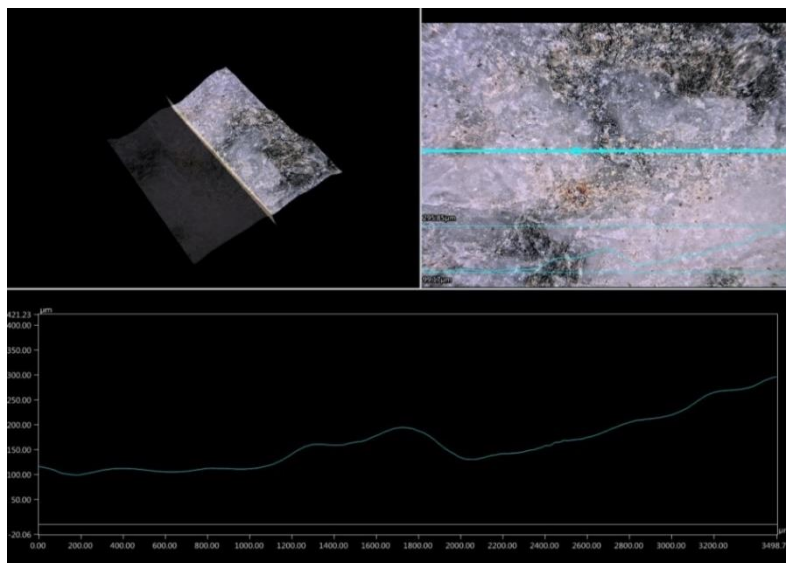
Chropowość powierzchni zbadano i określono dla ziaren kruszywa: bazaltowego, granitowego, dolomitowego oraz z rzeczno-otoczkowego o frakcjach 16 mm. Przykładowe fotografie powierzchni ziaren kruszywa wykonane w powiększeniu mikroskopem przedstawiono na rysunku 6.12 i 6.13.



Rys. 6.12. Obraz w mikroskopie powierzchni ziarna bazaltu

Za pomocą zdjęć powierzchni ziaren możliwa jest wizualna ocena kształtu powierzchni, rozróżnienie minerałów, ich wielkości i wzajemnego ułożenia w strukturze skały, z której pochodzą ziarna.

Pomiar chropowatości powierzchni może być wykonany za pomocą różnych urządzeń pomiarowych. Opis metodyki i zastosowane urządzenia pomiarowe do oceny chropowatości powierzchni materiałów zawarto w szczegółowych pracach (B. Bissonnette 2016, L. Courard i M. Nelis 2003).

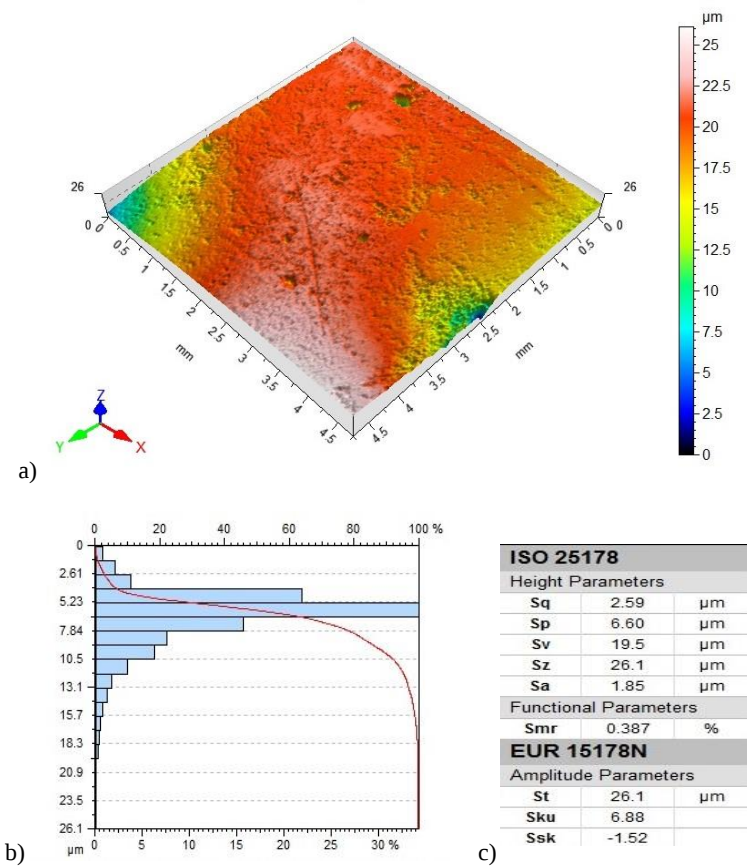


Rys. 6.13. Obraz w mikroskopie powierzchni średnioziarnistego granitu

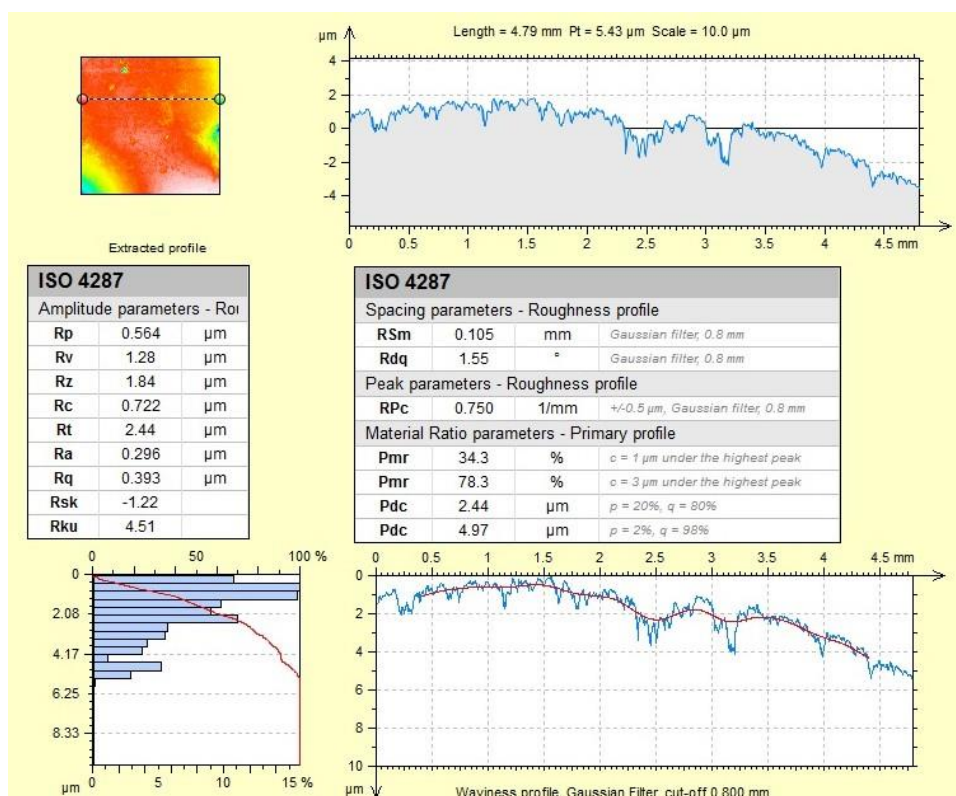
W badaniach własnych pomiary chropowatości wykonano profilometrem RC-120-400 Hommel-Etamic, z końcówką o promieniu $2\text{ }\mu\text{m}$. Na rysunku 6.14 widoczne jest stanowisko badawcze z wykorzystaniem profilometru. Pomierzono kontur, chropowatość i topografię powierzchni w 1D, 2D, 3D. Formę graficzną uzyskano przez automatyczną rejestrację przez profilometr w formie konturowej lub izometrycznej (aksonometria) wraz z niezbędnymi charakterystykami wzniesień i wgłębień liniowo R i na płaszczyźnie S. Pomiary chropowatości powierzchniowej ziaren kruszywa naturalnego wykonano na 5 różnych próbkach w każdej serii, następujących rodzajów kruszywa: łamanego bazaltu, łamanego granitu średnioziarnistego, łamanego dolomitu i rzeczno-żwiru otoczkowego. Próbki posiadały średnicę ziaren $16\text{--}20\text{ mm}$. Wartość średnia z 5 pomiarów z każdej serii oraz współczynniki zmienności zamieszczono w tab. 6.2. Właściwości zbadanych skał, z których wykonano kruszywa oraz ich skład chemiczny przedstawiono w rozdziale 7.6. Obrazy powierzchni wraz z charakterystykami chropowatości zbadanych ziaren kruszyw pokazano na rysunkach poniżej.



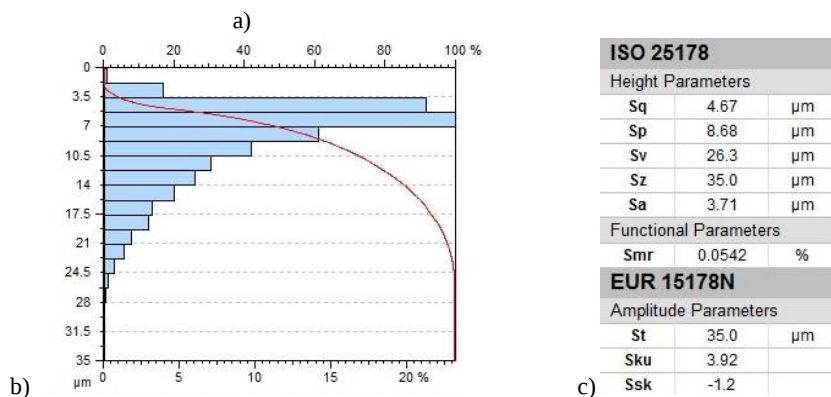
Rys. 6.14. Stanowisko do badania chropowatości powierzchniowej



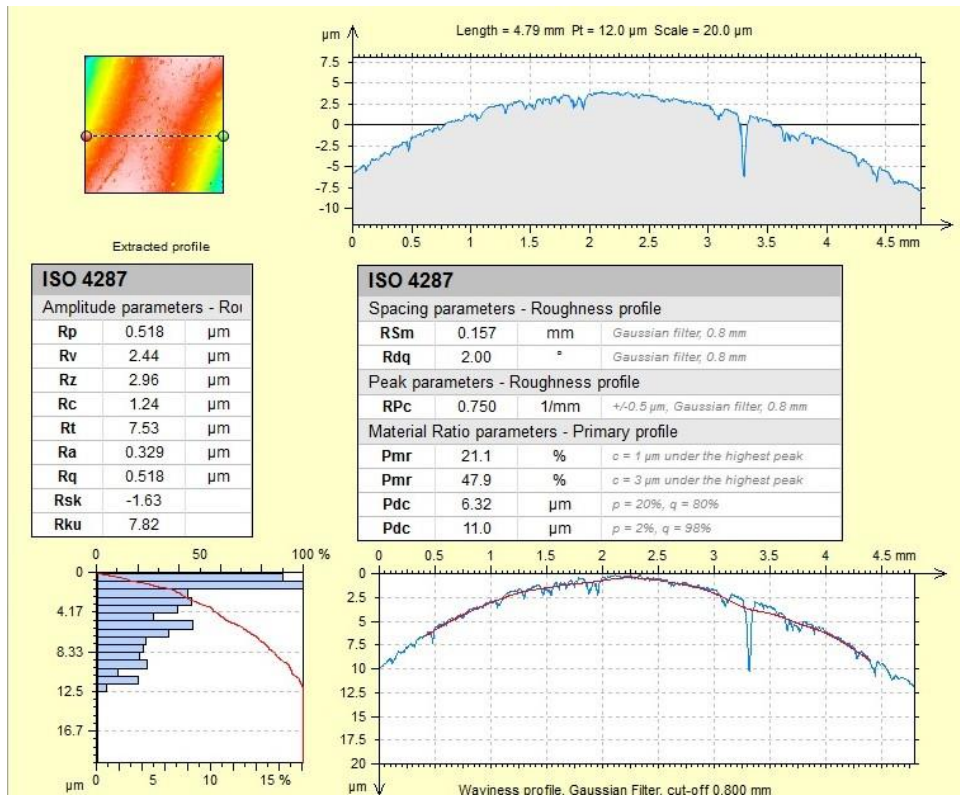
Rys. 6.15. Charakterystyka powierzchni ziarna rzecznoego żwiru otoczakowego;
a) powierzchnia w 3D;
b) histogram i krzywe Abbott-Firestone;
c) pomierzone parametry na powierzchni S



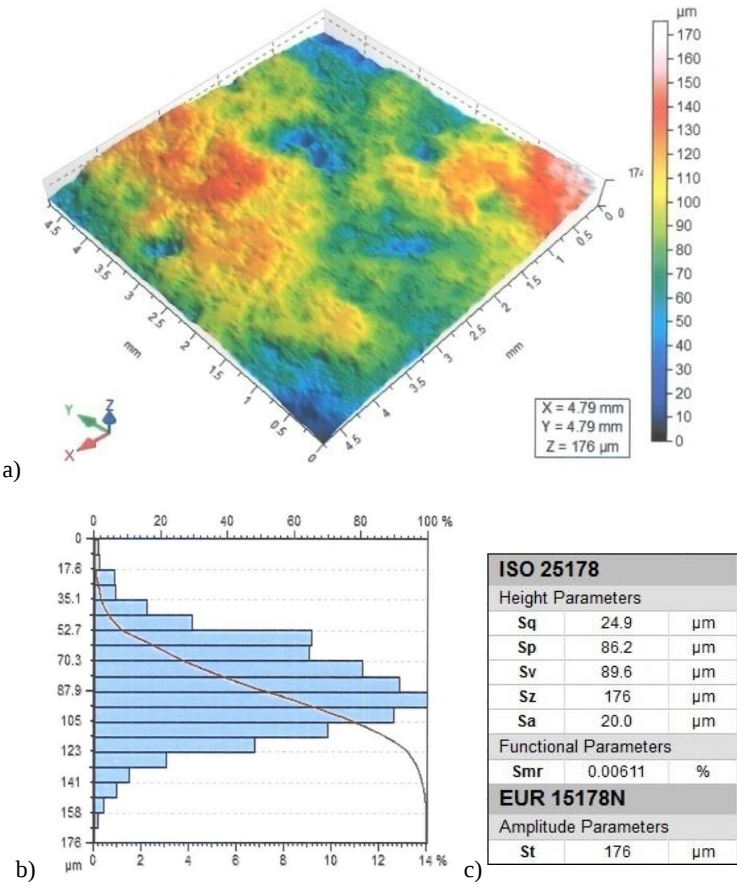
Rys. 6.16. Charakterystyka chropowatości ziarna rzecznej żwiru otoczkowego na długości L



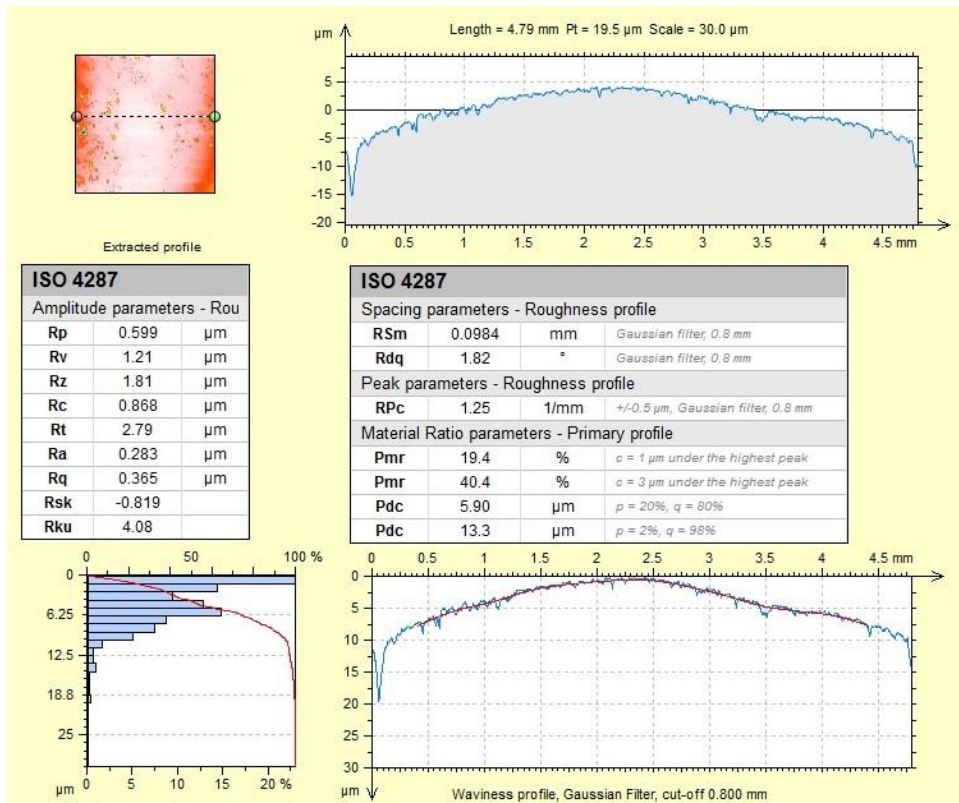
Rys. 6.17. Charakterystyka powierzchni ziarna dolomitu;
 a) powierzchnia w 3D,
 b) histogram i krzywe Abbotta-Firestone,
 c) pomierzone parametry na powierzchni S



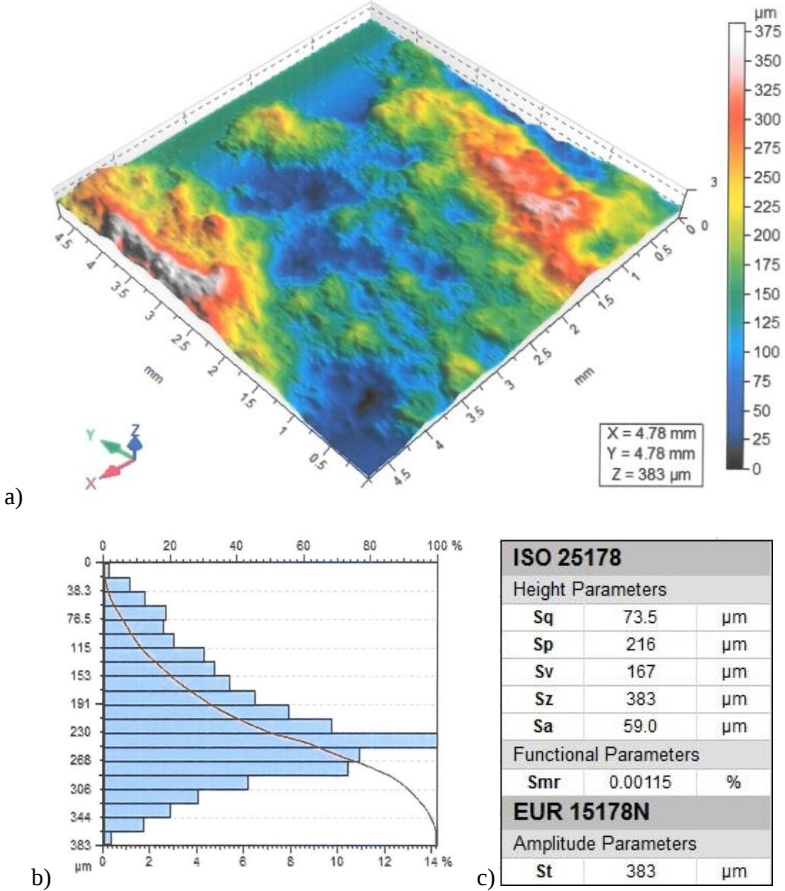
Rys. 6.18. Charakterystyka chropowatości ziarna dolomitu na długości L



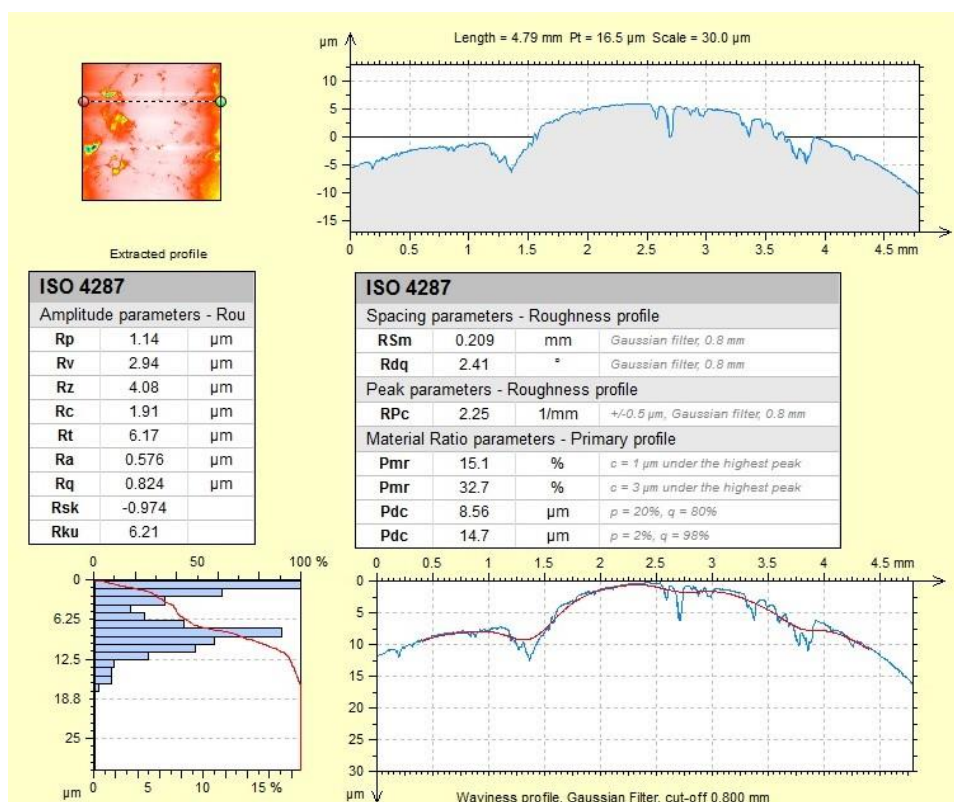
Rys. 6.19. Charakterystyka powierzchni ziarna bazaltu w 3D;
a) powierzchnia w 3D;
b) histogram i krzywe Abbota-Firestona;
c) pomierzone parametry na powierzchni S



Rys. 6.20. Chropowość powierzchni bazaltu w 2D



Rys. 6.21. Charakterystyka powierzchni średnioziarnistego granitu;
a) powierzchnia w 3D;
b) histogram i krzywe Abbota-Firestone;
c) pomierzone parametry na powierzchni S

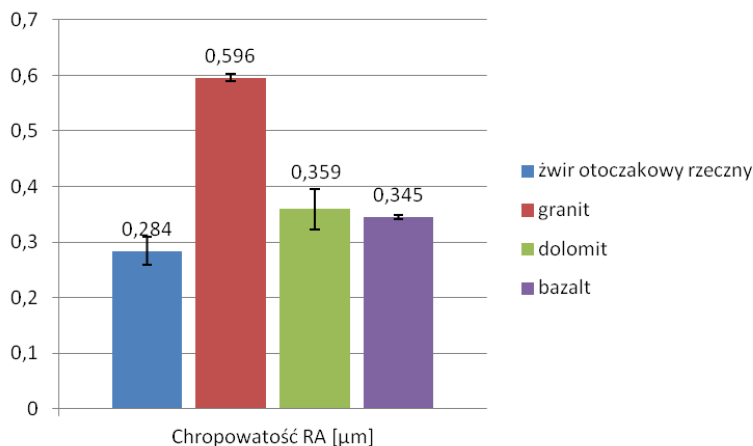


Rys. 6.22. Chropowatość powierzchni granitu w 2D

W celu ustalenia wpływu pomierzonej chropowatości powierzchniowej (Rys. 6.15 do 6.22) na przyczepność składników w betonie wykonano badania własne. Na próbkach betonowych o wymiarach 4x4x16 cm oraz w/c=0,4 i 0,5 określono współczynnik intensywności naprężeń K_{1c} , wg zaleceń RILLEM, i wytrzymałość na ściskanie f_c po 28 dniach dojrzewania w warunkach normowych. W tabeli 6.2 przedstawiono wyniki z badań.

Tabela 6.2. Wyniki z badań betonu z różnymi kruszywami o w/c=0,4 i 0,5, kruszywo 8–16 mm

w/c	granit		bazalt		żwir		dolomit	
	K_{1c} MN/m ^{3/2}	f_c MPa	K_{1c} MN/m ^{3/2}	f_c MPa	K_{1c} MN/m ^{3/2}	f_c MPa	K_{1c} MN/m ^{3/2}	f_c MPa
0,4	1,392	60,21	1,201	56,21	1,016	49,16	1,101	52,12
0,5	1,192	53,03	1,093	50,16	0,904	43,12	1,002	46,31



Rys. 6.23. Średnia chropowatość powierzchniowej R_a zbadanych kruszyw

6.5. Podsumowanie rozdziału

Badania chropowatości powierzchni ziaren różnych rodzajów kruszyw naturalnych, wykonane przez autora, pokazały wyraźne różnice w ukształtowaniu powierzchni. Ziarna kruszywa żwirowego rzecznoego posiadały gładką powierzchnię bez ostrych brzegów (Rys. 6.10 i 6.11), powstałą w wyniku działań sił przyrody. Na powierzchni ziaren żwiru widoczne były nieliczne wgłębne mikropęknięcia oraz otwarte mikropory. Kształt ziaren żwiru z przewagą owalnych, częściowo krępe. Kruszywo łamane powstałe z mechanicznego rozdrobnienia skał głębinowych (granit), wylewnych (bazalt) i osadowych (dolomit) różniły się kształtem i chropowatością powierzchniową. Wpływ na ukształtowanie powierzchni ziaren miał inny proces krystalizacji minerałów wchodzących w skład skał, które następnie poddano mechanicznemu rozdrobnieniu. Płaszczyzny łupliwości ziaren bazaltu i granitu przebiegają w miejscach najsłabszych wiązań skrzystalizowanych minerałów. Na powierzchni ziaren bazaltu obserwowano małej wielkości gładkie, płaskie powierzchnie i wgłębienia. Kształt ziaren bazaltu w większości zbliżony do krępych. Płaszczyzna ziaren granitu jest bardziej rozwinięta, poprzez liczne wgłębienia i wzniesienia w porównaniu do bazaltu i dolomitu (rysunki 3D). W rozwinięciach powierzchni, poprzez wgłębienia i wyniosłości, granit posiadał około 2,5 razy większą powierzchnię rozwinięcia w porównaniu do bazaltu i kilkunastokrotnie większą od dolomitu zbitego. Histogramy i krzywe Abbota-Firestona pokazują te różnice na rysunku 6.12–6.15.

Analiza literatury pokazała, że w przypadku zastosowania do zaczynu cementowego, jako wypełniacza, kruszywa obojętnego chemicznie, adhezja odbywa się poprzez mechaniczne zazębianie z chropowatą i nierówną powierzchnią ziaren. W taki sposób w betonie tworzy się strefa kontaktowa zaczyn cementowy-kruszywo (ITZ). Strefa kontaktowa zaczyn-kruszywo została w przypadku kruszywa obojętnego chemicznie, dobrze udokumentowana w literaturze poprzez liczne badania, analizę i opisy przedstawione w (W. Kurdowski 2010, Z. Jamróży 2015, A. M. Neville 2001, A. M. Brandt i in. 1974).

Przełomy zniszczenia w zbadanych próbkach pokazały magistralę zniszczenia przy obciążeniu, która przebiegała przez strefę połączenia kruszywo-matryca i matrycę cementową. W przypadku kruszywa granitowego część zaczynu cementowego pozostawała we wgłębieniach powierzchniowych ziaren. Może to wskazywać na lepsze „zaklinowanie” zaczynu w porównaniu do żwiru otoczkowego, gdzie strefa zniszczenia przebiegała po powierzchni ziaren. Współczynnik K_{1c} betonu żwirowego o $w/c=0,4$ był o około 27% niższy, w porównaniu do betonu z kruszywem granitowym. K_{1c} betonu z kruszywem granitowym był około 14% większy w porównaniu z betonem z bazaltem (tab. 6.3). Wytrzymałość na ściskanie f_c betonu z kruszywem granitowym była większa o około 8% w porównaniu z betonem z kruszywem bazaltowym i o 19% większa od betonu żwirowego o $w/c=0,4$. Podobne prawidłowości odnośnie K_{1c} i f_c zarejestrowano dla betonu o wskaźniku $w/c=0,5$. Można również wskazać, że na adhezję matryca-kruszywo wpływa „wall effect” (efekt ściany) dające słabsze połączenie na gładkich powierzchniach ziaren, w rozpatrywanym przypadku ziaren żwiru (rozdział 4). Wytrzymałość betonu z kruszywem łamanym jest większa w porównaniu do kruszywa żwirowego otoczkowego. Również z powodu większej powierzchni właściwej (J. Piasta 1994).

G. W. Pokropski (1999) wskazał, że lepszą przyczepność zaczynu cementowego uzyskuje się do chropowatych ziaren o nieregularnym kształcie i w konsekwencji większymi siłami spójności (adhezji) na styku kruszywa i zaczynu cementowego. Botony z kruszywami o gładkiej powierzchni (otoczkowe) propagują już przy mniejszych naprężeniach rysy w porównaniu do betonów z kruszywem łamanym (G. W. Pokropski 1999).

Znaczenie warstwy przejściowej w betonie jest oczywiste, począwszy od wykonania mieszanki betonowej, następnie w procesie twardnienia, oraz w końcowym etapie, przy eksploatacji elementów betonowych (obciążeniu).

Jak pokazano w wielu publikacjach, strefa połączenia kruszywo-matryca charakteryzuje się odmiennymi właściwościami od dalej położonego zaczynu, pomiędzy ziarnami kruszywa. Właściwości fizyko-chemiczne w połączeniu i strefie przejściowej zostały dobrze udokumentowane w literaturze i nie będą dalej rozwijane.

Tu należy wymienić: odmienny skład chemiczny, budowę strukturalną (porowatość, gęstość), twardość itd. Niewątpliwie są to parametry wpływające na jakość adhezji zaczyn cement-kruszywo.

W dostatecznie dużej liczbie publikacji pokazano, że wytrzymałość mechaniczna betonu zależy od właściwości i udziału jego składników takich jak: w/c, rodzaj kruszywa, uziarnienie itd. Należy uzupełnić zbiór tych czynników, podkreślając ważną rolę adhezji i jej wpływ na wytrzymałość, trwałość betonu.

Powszechnie stosowane do betonu zwykłego kruszywa otoczkowe i łamane mają parametry wytrzymałościowe lepsze w porównaniu do zaczynu cementowego (matrycy). Z tego powodu powstałe naprężenia w betonie przenoszone są na słabszą strefę połączeniową, powodując uszkodzenie połączenia zaczyn – kruszywo. Jak wykazano na przykładzie modeli przedstawionych w rozdziale 4.2, zarówno odkształcenia skurczowe, jak też naprężenia od obciążeń, powodują powstanie rys obwodowych przy powierzchni ziaren kruszywa lub/i w zaczynie cementowym (matrycy). W przypadku, gdy adhezja przekracza pewien poziom, miejscowe rozerwanie wiązań może rozprzestrzeniać się do innych objętości betonu tworząc magistralę niszczącą materiał. Charakterystyczną właściwością betonu jest to, że na różnych etapach, w tym materiale powstają odkształcenia różnej wielkości. Uszkodzenia lub zerwania połączeń zaczyn-kruszywo mogą być spowodowane nie tylko wpływem naprężeń od obciążenia, ale również obecnością rys technologicznych (rozdział 4). Na obecnym etapie analiz niewiele jest opracowań związanych z adhezją w przypadku zastosowania do betonu kruszywa porowatego.

W. Kudrowski (2010) wskazuje, że woda znajdująca się w zaczynie zostaje odciągnięta w porowatą strukturę ziaren, zwłaszcza kruszywa suchego. Zastosowanie kruszywa suchego do betonu powoduje także proces, w którym zaczyn cementowy będzie wnikał w pory i mikropory. W ten sposób, w pewnej objętości ziaren kruszywa powstanie strefa o znacznej wytrzymałości a warstwa przejściowa będzie miała inne właściwości.

7. Termodynamiczna teoria adhezji i jej zastosowanie do opisu zwilżalności i SEP kruszyw naturalnych stosowanych do betonu

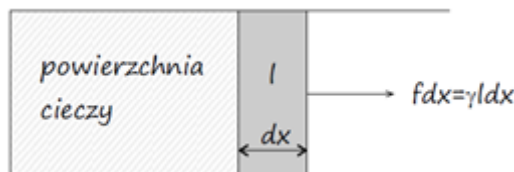
7.1. Wstęp. Podstawowe definicje i terminy związane z termodynamiką układu

W procesie samoorganizacji kształtowania struktury materiału występują różne zjawiska związane z termodynamiką układu i można tu wskazać:

- zjawisko napięcia powierzchniowego i potencjał chemiczny cząstek,
- energię połączeń cząstek lub agregatów,
- swobodną energię powierzchniową (SEP) związaną ze zwilżalnością powierzchni,
- adhezję w skali makroskopowej jako proces termodynamiczny w warstwie łączących się ciał.

Wymienione powyżej zjawiska i procesy mają ważne znaczenie przy budowie struktury kompozytowych materiałów budowlanych (KMB) i wpływają na adhezję i kohezję obecną w materiale. Poniżej przedstawiono podstawowe definicje i terminy związane z termodynamiką układu KMB.

Jednym z podstawowych założeń teorii termodynamicznej jest wykorzystanie zjawiska napięcia powierzchniowego do opisu energii układu. W przypadku ciała stałego stykającego się z cieczą (klejem) atomy i cząsteczki są przyciągane do powierzchni materiału stałego. Charakter powierzchni ciała stałego i powierzchni rozdziału prowadzi do zwiększenia energii układu.



Rys. 7.1. Schemat zwiększania powierzchni cieczy w błonie pod działaniem siły f . Kierunek działania siły pokazano strzałką

Według I. P. Suzdalewa (2013) wykonana praca fdx jest równa przyrostowi energii powierzchniowej $\gamma dA = \gamma l dx$, gdzie: l – wymiar powierzchni rozdziału. Wielkość $f/l = \gamma$, czyli siła przypadająca na jednostkę długości, jest zdefiniowana jako napięcie powierzchniowe (Rys.7.1).

Zatem zmiany zewnętrznej energii E i swobodnej energii Gibsa (oznaczenie G) można zapisać jako (I. P. Suzdalewa 2013):

$$dE = TdS - pdV + \gamma dA + \sum \mu_i dn_i \quad (7.1)$$

$$dG = SdT + Vdp + \gamma dA + \sum \mu_i dn_i \quad (7.2)$$

a napięcie powierzchniowe:

$$\gamma = \left(\frac{\partial E}{\partial A} \right)_{S, V, n_i} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial A} \right)_{p, T, n_i} \quad (7.3)$$

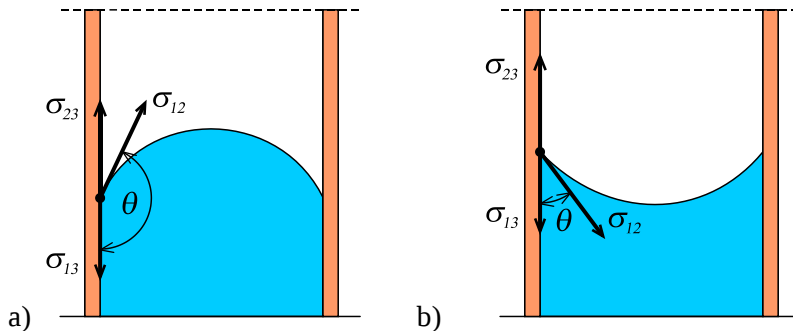
gdzie: indeksy S – entropia, T – temperatura, p – ciśnienie, V – objętość układu dotyczącą zwiększenia powierzchni na jednostkę.

Przyczyną istnienia napięcia powierzchniowego są siły przyciągania pomiędzy molekułami cieczy. Wielkość napięcia powierzchniowego na granicy faz pomiędzy dwoma komponentami A i B oznacza, że kohezja wewnątrz fazy A - A i B - B jest większa od adhezji na granicy faz A - B .

Wskutek powstania napięcia powierzchniowego powierzchnia cieczy ulega zakrzywieniu w pobliżu ścianek naczynia tworząc menisk wypukły lub wklęsły. W takim ośrodku powstanie oddziaływanie układu złożonego z trzech sił.

- γ_{13} – pomiędzy cieczą a ścianką,
- γ_{23} – pomiędzy gazem a ścianką,
- γ_{12} – między cieczą a gazem.

Układ działania sił w naczyniu z cieczą przedstawiono na rysunku 7.2.



Rys. 7.2. a) menisk wypukły i b) wklęsły w naczyniu z cieczą

Jeśli $\sigma_{23} > \sigma_{13}$ wówczas powierzchnia rozdziału obniży się i utworzy menisk wklęsły. Powstała siła σ_{12} będzie styczna do zakrzywionej powierzchni menisku wklęsłego, $\sigma_{23} = \sigma_{12} \cdot \cos \theta$. Natomiast układ sił będzie w równowadze gdy:

$$\sigma_{23} = \sigma_{13} + \sigma_{12} \cdot \cos \theta \quad (7.4)$$

stąd:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{23} - \sigma_{13}}{\sigma_{12}} \quad (7.5)$$

Jeśli w naczyniu, jak przedstawiono na rysunku 7.2, ciecz wznosi się i zwilża ścianki, to wysokość wznoszenia jest ograniczona działaniem siły ciężenia (I. P. Suzdalew 2012). Wznoszenie cieczy w kapilarze umożliwia pomiar napięcia powierzchniowego. Jeśli ciecz o gęstości g podniosła się na wysokość h w rurce o promieniu r to ciężar słupa cieczy wynosi $\pi r^2 h \rho g$, gdzie: g – przyspieszenie ziemskie. Siła napięcia powierzchniowego wynosi $\sigma 2\pi r$. W stanie równowagi obie siły są równe:

$$\pi r^2 h \rho g = \sigma 2\pi r \quad (7.6)$$

a napięcie powierzchniowe σ wynosi:

$$\sigma = 0,5 r h \rho g \quad (7.7)$$

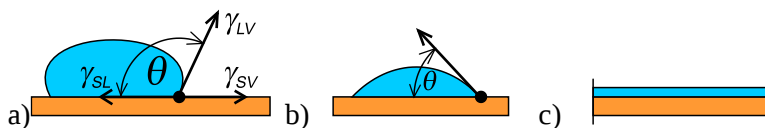
Do pomiaru napięcia powierzchniowego w cieczy w określonej temperaturze można użyć stalagmometru. Pomiar opiera się na wyznaczeniu wielkości, lub liczby, kropeł cieczy wypływającej z kapilary.

Oprócz napięcia powierzchniowego zjawiska zachodzące w/na powierzchnię ciał stałych można charakteryzować, szczególnie kierunek ich biegu, poprzez potencjał chemiczny (I. P. Suzdalew 2012). Powiązany z powierzchnią potencjał chemiczny można rozpatrywać z pozycji dynamiki ruchu (I. P. Suzdalew 2012). Zmiana dynamiki ruchu zachodzi pod wpływem sił opisanych w fizyce przez prawa Newtona. U podstaw związanych z ruchem sił w reakcjach leży potencjał chemiczny będący podstawą termodynamiki Gibssa (I. P. Suzdalew 2012). Znajomość zachowania cieczy związana z wsiąkaniem, migracją, zwilżalnością materiałów przez wodę, szczególnie o strukturze porowatej, jest pomocna w fazie doboru składników, jak też przy eksploatacji elementów i konstrukcji budowlanych.

Napięcie powierzchniowe oraz potencjał chemiczny mają zastosowanie do opisów procesów związanych z samoorganizacją układów dyspersyjnych i zmianą energii w termodynamice.

7.2. Swobodna energia powierzchniowa ciało stałe-ciecz

W połączeniach adhezyjnych ważną rolę spełnia proces zwilżania powierzchni. Termin zwilżanie dotyczy trzech różnych procesów: zwilżania adhezyjnego, powierzchniowego i zanurzeniowego. Zwilżanie adhezyjne jest procesem, w którym pomiędzy dwiema fazami tworzy się połączenie adhezyjne. Zachowanie cieczy na powierzchni ciała stałego ma różny charakter i zależy od wielu parametrów. Należy tu przede wszystkim rozpatrywać kształt kropli cieczy i odpowiadające jej minimum energii. Jeśli energia powierzchniowa γ_{SL} w połączeniu kontaktowym ciało stałe-ciecz jest duża, ciecz na powierzchni będzie kształtować sferę z minimalną powierzchnią styku. Przykłady zwilżania przez ciecz powierzchni ciała stałego przedstawiono na rysunku 7.3.



Rys. 7.3. Przykłady zwilżania powierzchni ciała stałego przez ciecz; a) powierzchnia niezwilżalna $\theta > 90^\circ$, b) powierzchnia zwilżalna $\theta < 90^\circ$, c) rozplływ cieczy po powierzchni ciała stałego $\theta = 0^\circ$

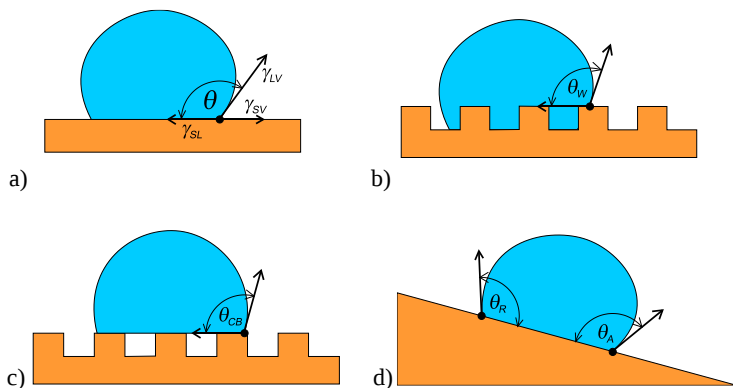
Natomiast jeśli energia na granicy międzyfazowej (γ_{SV}) ciało stałe-ciecz jest mała, ciecz rozplynie się po powierzchni (Rys. 7.3 c). Kąt stychny pomiędzy kroplą cieczy a powierzchnią ciała stałego nazywany jest kątem zwilżania i może się zmieniać w przedziale $\theta = 0^\circ \div 180^\circ$. Kąt ten określa warunki minimalnej energii γ_{LV} :

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (7.8)$$

Przyjęto, że kąt $\theta = 90^\circ$ określa granicę pomiędzy niezwilżalnością ($\theta > 90^\circ$ ciecz obniża swój poziom w kapilarze) i zwilżalnością ($\theta < 90^\circ$ ciecz podnosi się w kapilarze) (M. Żenkiewicz 2000). W celu określenia zwilżalności powierzchni wprowadzono współczynnik zwilżania S_{LS} , który oblicz się ze wzoru:

$$S_{LS} = \gamma_{SV} - (\gamma_{LV} + \gamma_{SL}) \quad (7.9)$$

Proces zwilżania jest bardzo złożony dlatego, że układ faz zmienia się i można wskazać na początkowy i końcowy współczynnik zwilżania (M. Żenkiewicz 2000). J. N. Israelachvili (1992) opisał model opracowany przez Wenzla i Cassie-Baxtera przedstawiony na rysunku 7.4.



Rys. 7.4. Modele zwilżania; a) do równania Younga, b) propozycja Wenzela, c) propozycja Cassie-Baxtera, d) przemieszczanie kropli cieczy po pochylni z kątami jej przyczepności do powierzchni

Na rysunku 7.4 a przedstawiono kroplę cieczy na powierzchni ciała stałego w stanie równowagi sił zgodnie z równaniem Young'a i teorią rozwiniętą przez Dupr'e (M. Żenkiewicz 2000). Z równania Young'a-Dupr'e można wyliczyć wartość swobodnej energii powierzchniowej:

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad (7.10)$$

W przypadku powierzchni chropowatej wg Wenzela:

$$\cos \theta_w = R_f \cos \theta_y \quad (7.11)$$

gdzie: θ_w – jest kątem kontaktowym (Rys. 7.4b), R_f – współczynnikiem chropowatości.

Na rysunku 7.4c przedstawiono model zwilżania opracowany przez Cassie-Baxtera, gdzie zwilżalność jest określona za pomocą dwóch komponentów powierzchniowych (J. N. Israelachvili 1992):

$$\cos \theta_c = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad (7.12)$$

gdzie: f_1 i f_2 to parametry przestrzenne odpowiednio komponentów 1 i 2,
 θ_1 i θ_2 – są kątami zwilżania cieczy z komponentami 1 i 2,
 CB – kąt z powierzchnią chropowatą.

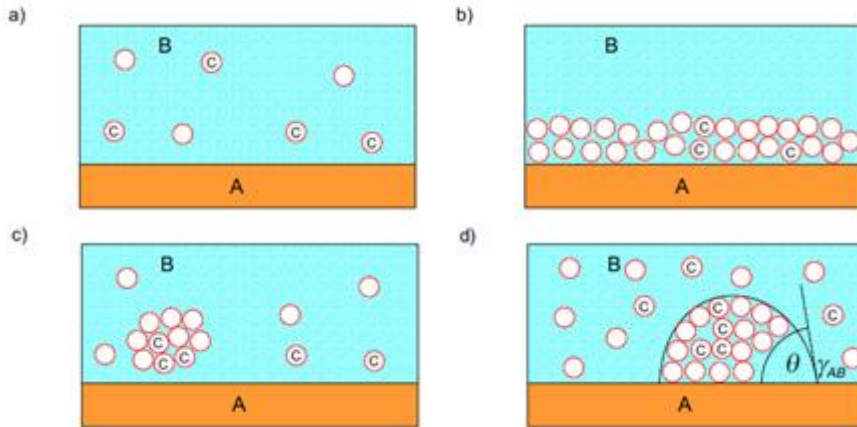
Adhezja pomiędzy kroplą cieczy a podłożem może być określona przez kąt histerezy CAH (Rys. 7.4d). Według (J. N. Israelachvili 1992) kąt kontaktowy histerezy można obliczyć ze wzoru:

$$mg \sin \alpha = w \gamma_{LL} (\cos \theta_R - \cos \theta_A) \quad (7.13)$$

gdzie: g – przyspieszenie ziemskie, m – masa kropli cieczy, w – szerokość kropli cieczy, θ_R , θ_A – kąty zwilżania powierzchni pochyłej (Rys. 7.4 d).

Przedstawione powyżej modele dotyczące zwilżania powierzchni przez ciecz są zależne od wielu czynników, do których należą: charakter połączenia chemicznego z podłożem, geometria powierzchni z jej niejednorodną chropowatością, sam kształt i profil chropowatości, uzależnienie od małej powierzchni pod kroplą cieczy, która może być zmienna w pozostałej części badanego materiału, wilgotność podłoża, zanieczyszczenia itd.

J. N. Israelachvili (1992) opisał oddziaływanie molekuł lub cząsteczek oznaczonych C w środowisku B i w kontakcie z powierzchnią ciała stałego A . Jeśli w środowisku B występuje duża koncentracja molekuł lub cząstek C mogą one dysocjować w oddzielone fazy w jedną lub drugą stronę od granicy rozdziału AB lub układać się na granicy rozdziału. Jest to uzależnione od wielkości A , B i C .



Rys. 7.5. Pełne lub niepełne zwilżanie powierzchni ciała stałego A (J. N. Israelachvili 1992); a) mała koncentracja molekuł lub cząstek C w środowisku B (tj. poniżej nasycenia), b) rozmiękanie: koncentracja C i B zbliża się do nasycenia, następuje adsorpcja C, $\cos\theta > 1$, c) pełna niezwilżalność jako wynik odpychania pomiędzy C i A, w środowisku B przekroczenie progu nasycenia, wtedy $\cos\theta < -1$, d) zwilżanie: $1 > \cos\theta > -1$

Na rysunku 7.5 przedstawiono za (J. N. Israelachvili 1992) trzy możliwe układy pomiędzy cząsteczkami, cieczą B i ciałem stałym, wtedy:

$$\cos\theta = \frac{(B + C - 2A)}{CB} - C \quad (7.14)$$

Z powyższego wynika, że wielkość kąta θ zawiera się w przedziale 1 i -1 pomiędzy 0° a 180° wtedy, gdy A jest oddzielane i znajduje się między B i C.

Można zatem zapisać:

$$\gamma_{AC} + \gamma_{BC} \cdot \cos\theta = \gamma_{AB} - \text{równanie Younga} \quad (7.15)$$

$$\gamma_{BC} (1 + \cos\theta) = \Delta W_{ABC} - \text{równanie Dupr'e-Younga} \quad (7.16)$$

gdzie: W_{ABC} – energia adhezji na jednostkę powierzchni A.

Przedstawiony powyżej model opisuje oddziaływanie molekuł lub cząstek biorąc pod uwagę wzajemne odległości od powierzchni ciała stałego. Jest to podejście jakościowe, analizujące wielkość działających sił i ich zależność od odległości, zarówno między cząsteczkami, jak również na granicy faz.

Podejście zaproponowane przez Israelachvili nawiązuje do powstawania układu tworzącego się poprzez samoorganizację tj. wzajemnego oddziaływania środowiska z powierzchnią ciała stałego.

7.3. Obliczenia swobodnej energii powierzchniowej

Pomiar kąta styku cieczy z powierzchnią można ustalać różnymi metodami za pomocą dwóch różnych cieczy np.: gliceryny lub diiodometanu albo wody destylowanej i formamidu. Pomiar składowej polarnej i dyspersyjnej umożliwia obliczenie swobodnej energii powierzchniowej (ang. *surface free energy* SEP). Swobodna energia powierzchniowa SEP jest jedną z wielkości termodynamicznych opisujących stan równowagi atomów w warstwie powierzchniowej danego materiału, którą można wyznaczyć ze wzoru Fowkes'a (M. Żakiewicz 2000).

$$\left[\frac{1 + \cos\theta}{2} \right] \cdot \frac{\gamma_L}{\sqrt{\gamma_L^d}} = \sqrt{\gamma_S^p} \cdot \sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}} + \sqrt{\gamma_S^d} \quad (7.17)$$

gdzie: $\gamma_L^p; \gamma_L^d$ – odpowiednio składowa polarna i dyspersyjna np.: dla wody, odpowiednio 51,0 i 21,8 mJ/m² i gliceryny: 26,2 i 37,2 mJ/m².

Podobnie w metodzie Owensa-Wenta (M. Żakiewicz 2000, 2007), do wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej określa się składową polarną i dyspersyjną. Swobodna energia powierzchniowa γ_S jest sumą dwóch składowych: polarnej (γ_S^p) i dyspersyjnej (γ_S^d).

$$\gamma_S = (\gamma_S^p) + (\gamma_S^d) \quad (7.18)$$

$$(\gamma_S^d)^{1/2} = \frac{\gamma_d (\cos\theta_d + 1) - \sqrt{\frac{\gamma_d^p}{\gamma_w^p}} \gamma_w (\cos\theta_w + 1)}{2 \left\{ \sqrt{\gamma_d^d} - \sqrt{\gamma_d^p \frac{\gamma_w^d}{\gamma_w^p}} \right\}} \quad (7.19)$$

$$(\gamma_S^p)^{0,5} = \frac{\gamma_w (\cos\theta_w + 1) - 2 \sqrt{\gamma_S^d \gamma_w^d}}{2 \sqrt{\gamma_w^p}} \quad (7.20)$$

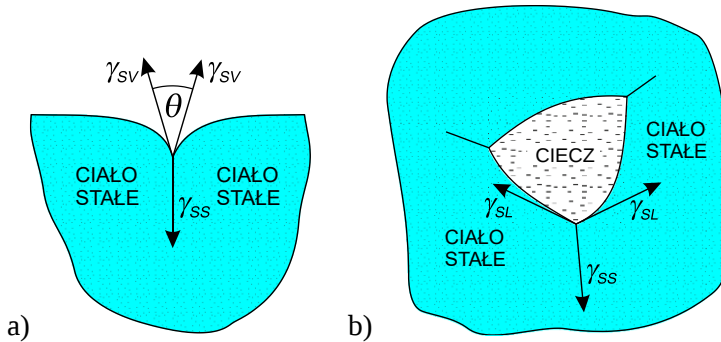
gdzie: γ_S^d – składowa dyspersyjna swobodnej energii powierzchniowej (SEP) badanych materiałów, γ_S^p – składowa polarna (SEP) badanych materiałów, γ_d – swobodna energia powierzchniowa diiodometanu, γ_d^d – składowa dyspersyjna (SEP) diiodometanu, γ_p^d – składowa polarna diiodometanu, γ_w – (SEP) wody, γ_w^d – składowa dyspersyjna (SEP) wody, γ_w^p – składowa polarna wody, θ_d – kąt zwilżania diiodometanem, θ – kąt zwilżania wodą.

W innej metodzie van Ossa-Chaudhury’ego-Gooda swobodna energia powierzchniowa (SEP) jest sumą dwóch składowych (γ_i^{LW}) i (γ_i^{AB}) (M. Żakiewicz 2000, 2007, D. Barnat-Hunek 2016, A. Rudawska 2010). Składowa γ_i^{LW} jest związana z oddziaływaniem dalekiego zasięgu (oddziaływanie polarne, dyspersyjne i indukcyjne, określane jako oddziaływanie elektrodynamiczne Lifshitz-van der Waalsa). Składowa γ_i^{AB} ujemuje działanie kwasowo-zasadowe, zatem (SEP) wynosi:

$$\gamma_i = \gamma_i^{AB} + \gamma_i^{LW} \quad (7.21)$$

gdzie: γ_i – swobodna energia powierzchniowa.

Efekty zwilżania powierzchni mogą być także istotne przy kształtowaniu granic międzyczasowych. Równowagę pomiędzy powierzchniami dwóch faz przedstawiono na rysunku 7.6 (I. P. Suzdalew 2012).



Rys. 7.6. Obraz graficzny równowagi dwóch fazowych granic:

- a) kąt termicznego twardnienia,
- b) kąt ciała stałe – ciało stałe – ciecz

Przy stanie równowagi (Rys.7.6a):

$$\gamma_{ss} = 2\gamma_{sv} \cos \frac{\theta}{2} \quad (7.22)$$

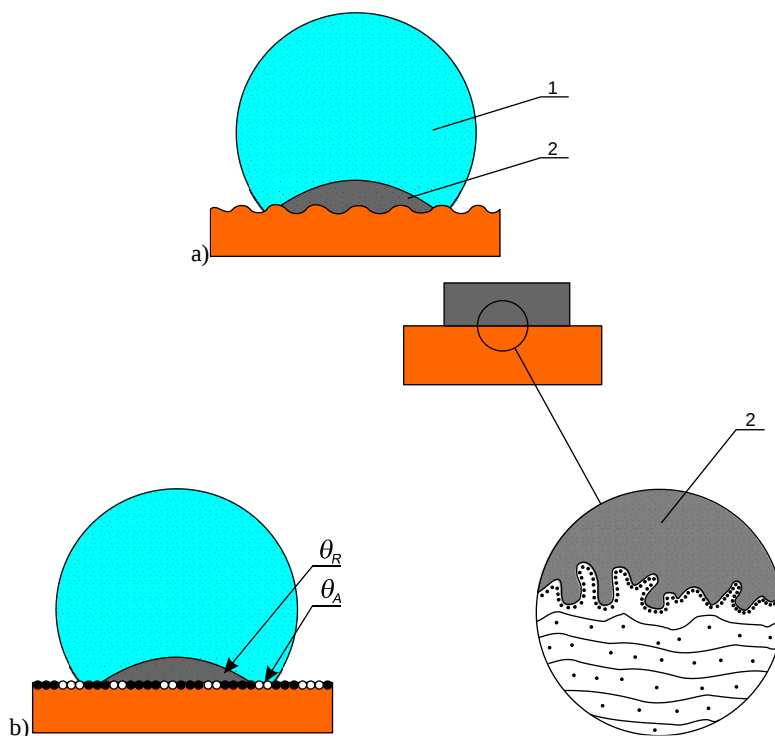
i podobnie dla przypadku (Rys. 7.6b):

$$\gamma_{ss} = 2\gamma_{sl} \cos \frac{\theta}{2} \quad (7.23)$$

Oba te przypadki są ważne w procesach zachodzących w czasie spiekania i ścisłych połączeń cząstek np.: talk, kaolin. Przedstawione na rysunku 7.6 wzajemne oddziaływanie w układzie, pokazuje także ważne odniesienie przy ostatecznym określeniu kompozycji, na które wpływają rozdzielone fazy.

7.4. Histereza skrajnego kąta i histereza adhezji

Ze względu na różnorodność powierzchni podłoża zjawisko powstawania adhezji związane jest z histerezą skrajnego kąta. Charakter histerezy będzie zależał tylko od parametrów termodynamicznych układu. Kiedy na powierzchni ciała stałego znajduje się granica międzyfazowa skrajny kąt napływu θ_A okazuje się większy od kąta odpływu θ_R (J. N. Izraelachvili 1992). Zjawisko takie nosi nazwę histerezy skrajnego kąta lub histerezy zwilżania (J. N. Izraelachvili 1992) co przedstawiono na rysunku 7.7. Efekt histerezy skrajnego kąta ma duże znaczenie i sprowadza się do efektu histerezy energii adhezji (J. N. Izraelachvili 1992). Występowanie histerezy i nieodwracalność procesów oznacza, że układ jest w nierównowadze a nie w metastabilnym stanie.



Rys. 7.7. Przykłady kąta skrajnego i histerezy adhezji (J. N. Izraelchvili 1992); a) wpływ niejednorodności (chropowatości) powierzchni niezależnie od objętości kropli cieczy, ciśnienie Laplas’a w kropli 1 będzie się różniło z mikrokroplą 2, b) wpływ niejednorodności powierzchni: kropla cieczy jest położona na gładkiej powierzchni, ale niejednorodnej chemicznie, co powoduje różnicę pomiędzy kątem θ_A i θ_R

7.5. Praca adhezji i praca kohezji

Pojęcie pomiar sił adhezji w odniesieniu do terminu praca adhezji wprowadził Harkins w 1928 roku. Pracę adhezji (ang. *work of adhesion*) W_a i pracę kohezji (*work of cohesion*) W_c można zdefiniować wzorami (M. Żenkiewicz 2000, A. Rudawska 2013).

$$W_a = \gamma_s + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad (7.24)$$

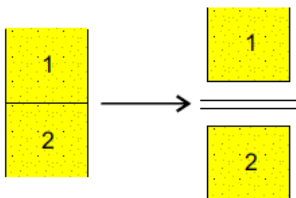
$$W_c = 2\gamma_s \quad (7.25)$$

gdzie: γ_s – swobodna energia powierzchniowa materiału podłoża w (mJ/m^2),
 γ_L – swobodna energia powierzchniowa kropli cieczy w (mN/m),
 γ_{SL} – swobodna energia powierzchniowa w fazie pomiędzy podłożem i kroplą cieczy.

Z kolei D. E. Packhman (1996) pracę adhezji (W_a) zdefiniował jako zależność:

$$W_a = \gamma_L (1 + \cos\theta) \quad (7.26)$$

Przedstawione obie metody ustalenia W_a wg (D. E. Packhman 1996) wymagają dobrego opanowania metodyki badawczej z powodu wpływu histerezy kątów kontaktowych ciecz-podłoże, kiedy podłoże jest chropowate i niejednorodne. Według D. E. Packhmana (1996) pracę adhezyjną można rozpatrywać z pozycji termodynamiki swobodnej energii Gibssa i Helmholtza. Pracę adhezji pomiędzy różnymi fazami 1 i 2 przedstawiono schematycznie na rysunku 7.8.



Rys. 7.8. Kontakt połączenia 1 i 2 i wykonana praca adhezji rozdzielająca oba elementy (D. E. Packham 1996)

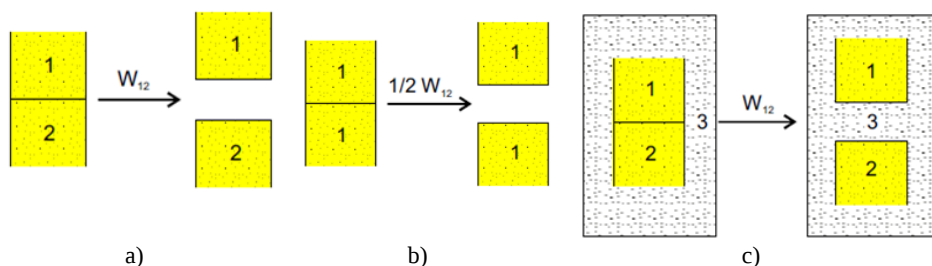
Funkcja termodynamiczna swobodnej energii Gibssa i Helmholtz'a zdefiniowana jako praca adhezji w (J. N. Israelachvili 1992) może być zapisana jako:

$$\text{swobodna energia} = \gamma = G^S = [G - G^b] A \quad (7.27)$$

gdzie: A – jest polem powierzchni, G^S – całkowitą objętością swobodnej energii Gibssa w układzie, G^b – objętość całkowitej energii Gibssa, gdy część składowej (atomowa, molekularna) ma nadwyżkę fazową.

Według J. N. Israelachvili (1992) aby rozdzielić dwie połączone ze sobą jednostkowe powierzchnie 1 i 2, a zatem rozdzielić je jedną od drugiej na nieskończoną dużą odległość, należy wykonać pracę jako odwrótny proces, który jest równy zmianie swobodnej energii układu na taką samą jednostkę powierzchni. Jeśli po obu stronach granicy rozdziału znajdują się różne środowiska (1 różniący się od 2), to taka praca nazywa się energią adhezji (lub pracą adhezji), jeśli oba środowiska są jednakowe (1 i 2,) to jest to praca kohezji.

Na rysunku 7.9 przedstawiono za (J. N. Israelachvili 1992) schemat pracy adhezji i kohezji.



Rys. 7.9. Graficzne przedstawienie pracy adhezji i kohezji; a) praca adhezji, b) praca kohezji, c) praca adhezji w trzech środowiskach (J. N. Israelachvili 1992)

Przedstawione na rysunku 7.9 schematy przedstawiające procesy powstawania pracy adhezji i kohezji są procesami nieodwracalnymi i powodują zniszczenie materiałów i ich wzajemne oddzielenie. Odseparowanie jeden od drugiego.

7.6. Badanie zwilżalności i obliczenie SEP skał i kruszyw naturalnych stosowanych do betonu

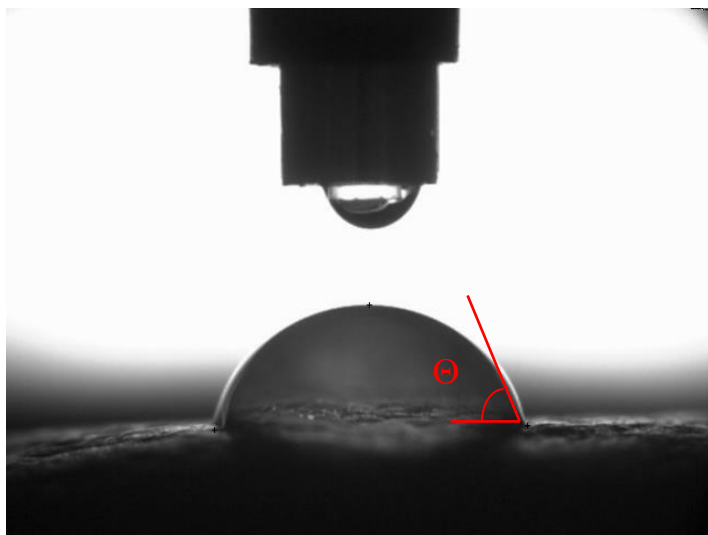
W celu określenia zwilżalności, obliczenia SEP i pracy adhezji W_{Sl} wybrano skały i kruszywa naturalne, najczęściej stosowane jako wypełniacze do betonu. Charakterystyki zbadanych skał przedstawiono w tab. 7.1 a ich skład chemiczny w tab. 7.2. Statyczny kąt kontaktowy, składową dyspersyjną i polarną ustalono w badaniach przy użyciu goniometru zintegrowanego z aparatem fotograficznym i komputerem. Do określenia kąta kontaktowego użyto wody destylowanej i diiodometanu.

Tabela 7.1. Charakterystyki zbadanych skał

Rodzaj skały	Ciężar właściwy g/cm ³	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	Współczynnik sprężystości x10 ³ [MPa]	Porowatość [%]	Nasiąkliwość [%]
bazalt	2,94	240	570	1,4	0,8
granit	2,65	190	810	3,3	0,9
żwir kwarcowy	2,65	200	700	1,7	0,6
gabro	2,90	150	890	0,8	0,1
marmur	2,72	60	690	0,5	0,1
dolomit	2,68	70	580	0,3	0,5
wapień zbity	2,69	90	290	4,1	1,4

Tabela 7.2. Podstawowy skład chemiczny skał

Rodzaj skały	Podstawowy skład chemiczny w [%]			
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
bazalt	73,0	18,2	1,7	0,4
granit	43,0	16,0	14,3	11,0
żwir kwarcowy	53,0	16,2	17,0	7,4
gabro	2,2	0,7	32,0	19,1
marmur	1,0	0,6	54,4	0,5
dolomit	95,1	1,0	-	-
wapień zbity	2,0	1,5	54,4	0,5



Rys. 7.10. Widok kropli cieczy i kąt styczny z powierzchnią ciała stałego

Do pierwszej serii badań użyto naturalnego kruszywa otoczkowego o średnicy 45–55 mm, z gładką powierzchnią ziaren, pobranego z koryta rzeki. Badania wykonano na trzech próbkach z każdej serii, umieszczając po 5 kropli cieczy na powierzchni. Zbadano 5 rodzajów kruszyw otoczkowych w warunkach powietrzno-suchych w temperaturze $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. *SEP* obliczono automatycznie z danych pomiarowych goniometru za pomocą programu komputerowego (wzory: 7.18–7.20).

Pracę adhezji W_{Sl} powierzchni kruszyw i skał obliczono ze wzoru Duprê:

$$W_{Sl} = \gamma_s + \gamma_l - \gamma_{sl} \quad (7.28)$$

gdzie: γ_s – *SEP* ciała stałego [mJ/m^2], γ_l – *SEP* cieczy [mJ/m^2],
 γ_{sl} – *SEP* międzyfazowa [mJ/m^2], *SEP* cieczy (wody destylowanej)
 $\gamma_l = 72,8$ [mJ/m^2]

$$\gamma_{sl} = \gamma_s - \gamma_l \cos \theta_l \quad (7.29)$$

Praca adhezji wg wzoru Younga-Duprê:

$$W_{Sl} = \gamma_l (1 + \cos \theta_l) \quad (7.30)$$

Pomierzone wielkości kątów kontaktowych, *SEP* i pracę adhezji kruszyw otoczkowych przedstawiono w tab. 7.3.

Tabela 7.3. Zwilżalność i swobodna energia powierzchniowa SEP; praca adhezji ziaren naturalnych otoczkowych (DIM – dijdometan)

Rodzaj kruszywa	Statyczny kąt kontaktowy [°]		SEP mJ/m ²	Składowa		Praca adhezji W_{SI} mJ/m ²
	woda	DIM		dyspersyjna	polarna	
dolomit otoczkowy	29,3	18,8	73,0	48,3	34,6	136,28
wapień zbity otoczkowy	26,9	17,9	78,4	42,8	35,3	137,34
żwir otoczkowy rzeczny	67,8	37,9	54,9	41,1	13,8	100,17
marmur otoczkowy	56,4	29,3	66,0	48,0	18,0	113,06
gabro otoczkowe	69,0	40,7	53,3	39,8	13,4	98,86

Do drugiej serii badań: zwilżalności, SEP i pracy adhezji wytypowano naturalne kruszywo łamane: bazalt, granit, dolomit, wapień zbity oraz kwarcyt. Próbkki kruszywa wypłukano w wodzie, wysuszone w warunkach powietrzno-suchych (22°C±2) i na powierzchnię opuszczono kroplę wody destylowanej i dijdometanu. Powierzchnia kruszywa łamanego charakteryzowała się znaczną chropowatością powierzchniową, co przedstawiono w rozdziale 6.2. Kropla wody po opuszczeniu na powierzchnię ziaren kruszywa bardzo szybko rozplýwała się w kanalikach pomiędzy wzniesieniami powierzchniowymi i zanikała. W przypadku kruszywa bazaltowego i granitowego rozplýw kropli wody wynosił około 2 s, w pozostałych kruszywach 3–4 s.

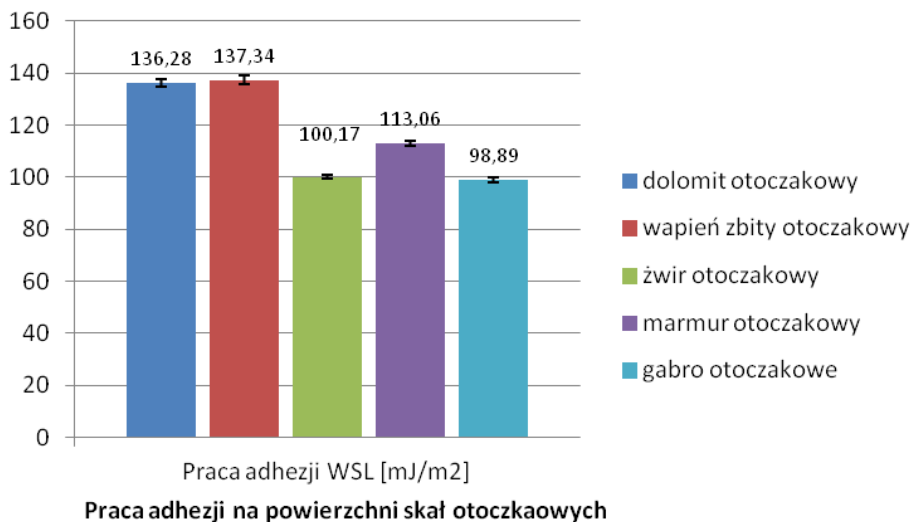
Tabela 7.4. Zwilżalność i swobodna energia powierzchniowa SEP obliczona dla powierzchni skał szlifowanych papierem polerskim Nr 1800 (DIM – dijdometan).

Rodzaj kruszywa	Statyczny kąt kontaktowy [°]		SEP mJ/m ²	Składowa		Praca adhezji W_{SI} mJ/m ²
	woda	DIM		dyspersyjna	polarna	
bazalt	60,8	44,6	55,9	38,0	17,9	108,32
dolomit	37,4	27,3	45,6	36,7	14,9	130,30
granit średnioziarnisty	53,4	45,3	59,4	37,7	21,7	116,19
wapień zbity	26,4	19,9	79,5	47,9	31,6	138,03
kwarcyt	83,1	46,1	44,8	37,3	7,5	123,28

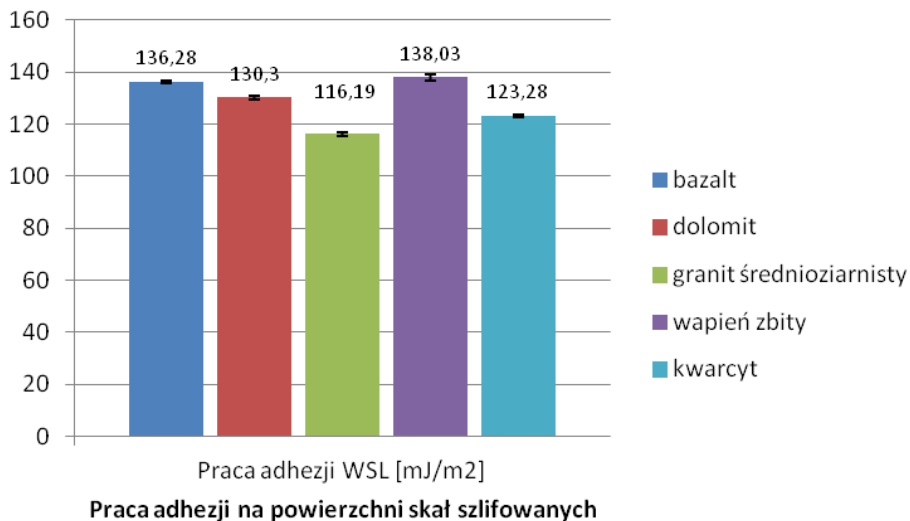
*średnia z 15 pomiarów na 3 próbkach.

Szybki rozptyw cieczy w kanalikach powierzchniowych uniemożliwił pomiary kąta kontaktowego i ustalenie składowej dyspersyjnej i polarnej. Podczas prowadzenia badań zauważono, że kruszywa bazaltowe i granitowe niepłukane posiadają na swojej powierzchni otoczkę z pyłów powstałych podczas mechanicznego rozdrobnienia skał. Kropla wody opuszczona na powierzchnię tych ziaren kruszywa niepłukanego, w ciągu 3-4 s. osiadała w kanalikach pomiędzy wzniesieniami i stabilizowała się. Kąt kontaktu z chropowatą powierzchnią ziaren wynosił odpowiednio: bazaltu – 20°, granitu – 26°, pomierzony po 30 sekundach. Pyły na powierzchni ziaren zatrzymywały rozptyw cieczy pomiędzy kanalikami powierzchniowymi. Taki stan utrzymywał się, po czym nastąpił etap parowania wody.

Jak opisano powyżej chropowatość powierzchni kruszyw łamanych uniemożliwiała wykonanie pomiarów ze względu na rozptyw cieczy. W celu dokonania pomiarów zwilżalności, powierzchnie skał wygładzono i oszlifowano. Docelowo powierzchnię wszystkich próbek wypolerowano papierem polerskim Nr 1800 i dokonano pomiarów za pomocą goniometru. Wartość pomiarów i obliczeń zamieszczono w tab. 7.4 i na rysunku 7.11 i 7.12.



Rys. 7.11. Praca adhezji W_{SL} skał naturalnych otoczkowych



Rys. 7.12. Praca adhezji W_{SL} skał naturalnych szlifowanych

7.7. Podsumowanie

Jak podano w tab. 7.2, pomierzone statyczne kąty kontaktowe kropli cieczy na gładkiej powierzchni ziaren, różnią się pomiędzy sobą. Najmniejszy kąt kontaktowy wody z powierzchnią ziarna otoczkowego obserwowano dla wapienia zbitego, największy dla gabra. Te różnice wynoszą ponad 2,5 razy. W przypadku skał z wypolerowanymi powierzchniami najmniejszy zmierzony kąt zwilżania wodą zarejestrowano dla wapienia zbitego, największy, w przypadku skały kwarcytowej, był większy 3,1 razy (tab. 7.3).

Rozprzestrzenianie się kropli cieczy na gładkich i nierównych, chropowatych powierzchniach odbywa się odmiennie. Jak pokazały badania, kropla cieczy opuszczona na chropowatą powierzchnię kruszywa łamanego rozprzestrzenia się bardzo szybko w kanalikach pomiędzy wzniesieniami. Rozpływ cieczy w powierzchniowych kanalikach trwa około 3 s. Według K. M. Hay, M. Dragila i in. (2008) nierówności na powierzchniach stwarzają odmiennie warunki rozpływu cieczy, które wyróżniają się odmiennymi prawami energetycznymi. Początkowo kropla cieczy utrzymuje swój kształt wymuszony przez siły ciężkości, po czym bardzo szybko rozpływa się w miejscach występowania powierzchniowych wzniesień i wgłębień. K. M. Hay, M. Dragila i in., przedłożyli hipotezę, że proces początkowego wnikanie cieczy spowodowany jest siłami podciągania kapilarnego cieczy do chropowatej powierzchni.

Jak wykazały badania chropowatości powierzchniowej ziaren kruszywa opisane w rozdziale 6, na ich powierzchni mogą znajdować się różne defekty. Do defektów tych zalicza się otwarte pory i kapilary, powierzchniowe mikro-pęknięcia ziaren, które pomimo ogólnie gładkiej powierzchni, zakłócają rozływ cieczy.

A. Garbacz, L. Courard i K. Kostana (2006) w swoich pracach wykazali wpływ geometrii powierzchni betonu na adhezję układów naprawczych. Podobnie można zauważyć w przeprowadzonych badaniach własnych, że na obliczoną pracę adhezji ma wpływ geometria powierzchni ziaren kruszywa. W tab. 7.2 i 7.3 pokazano obliczoną pracę adhezji różnych kruszyw. Z otrzymanych danych dotyczących obliczonej pracy adhezji W_{Sl} widać wyraźne różnice. Jak wynika z definicji pracy adhezji, aby rozdzielić dwie połączone ze sobą jednostkowe powierzchnie należy wykonać pracę adhezji. W wykonanych badaniach otoczkowy wapień zbity posiadał największą wartość $W_{Sl}=137,34$ [mJ/m²], najmniejszą otoczkowe gabro, $W_{Sl}=98,86$ [mJ/m²], różnica wynosiła około 28%. W zbadanych polerowanych powierzchniach skał (tab. 7.4) różnice W_{Sl} , pomiędzy wapieniem zbitym a bazaltem wynosiła 22%, a granitem i bazaltem tylko 7%.

Różnice w zwilżalności, obliczonych SEP i W_{Sl} można tłumaczyć różnym składem chemicznym skał i ziaren kruszywa. W tab. 7.4 przedstawiono podstawowy skład chemiczny badanych skał.

Na podstawie wyników badań, przedstawionych w tab. 7.2, 7.3, i 7.4, można zauważyć, że wielkość kąta zwilżania zależy od składu chemicznego skały i kruszywa. Najmniejszy kąt zwilżania na wypolerowanej powierzchni pomierzono dla wapienia zbitego, dolomitu i marmuru. W skałach tych, dominującym składnikiem był związek chemiczny CaO. W pozostałych zbadanych skałach: bazalcie, granicie, kwarcycie i gabrze dominującym składnikiem chemicznym był SiO₂. Badania wykazały, że obecność w skale SiO₂ powoduje ponad dwukrotne zwiększenie kąta zwilżania w porównaniu do dolomitu, wapienia i marmuru. Można wskazać, że obecność SiO₂ w skałach zwiększa hydrofobowość i wpływa na kąt zwilżania, SEP i W_{Sl} .

Na tej podstawie można wnioskować, że hydrofobowość kruszyw łamanych, w których przeważa SiO₂ może wpływać na obniżenie jakości połączenia zaczyn-kruszywo łamane w betonie. Natomiast dobrą jakość adhezji kruszywo łamane-zaczyn i pozytywny wpływ na wytrzymałość betonu zawdzięcza się mechanizmowi zazębienia się obu składników tego kompozytu.

W przypadku skał węglanowych mały kąt zwilżania powierzchni cieczą może ułatwiać epitaksję w połączeniu kruszywo-zaczyn cementowy i powodować wzmocnienie adhezji i wzrost wytrzymałości betonu.

Wiadomo, że obecność pyłów na powierzchni kruszywa negatywnie wpływa na adhezję i wytrzymałość betonu. Podobnie w badaniach własnych wykazano, że obecność pyłów na ziarnie kruszywa utrudnia zwilżanie powierzchni i prawdopodobnie oddziałuje na SEP i W_{Sl} . Przeprowadzone przez autora badania kąta zwilżania i uzyskane wartości SEP oraz W_{Sl} pozwalają na wyodrębnienie indywidualnych cech kruszywa oraz skał. Mogą one być wykorzystywane przy projektowaniu mieszanki betonowej lub określeniu innych właściwości betonu, gdzie dobiera się kruszywo jako wypełniacz.

8. Procesy destrukcyjne w kompozytach cementowych przy niskocyklowym zmęczeniu spowodowane wilgotnością i suszeniem

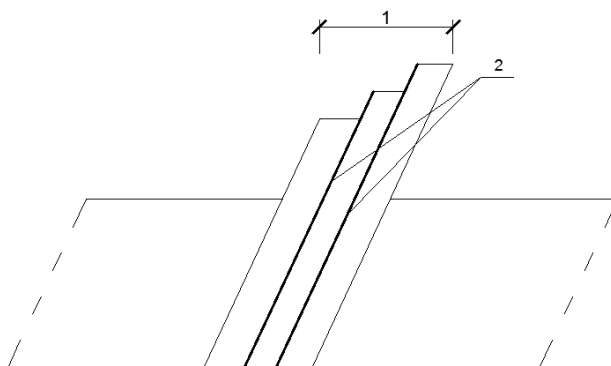
8.1. Wstęp. Mechanizm rozwoju rys przy niskocyklowych naprężeniach zmęczeniowych

Proces niszczenia materiałów budowlanych pod wpływem zmian temperatury i wilgotności jest istotnym problemem współczesnej inżynierii materiałowej (D. H. Bangham i R. Razouk 1937, Z. Rusin 2000, J. Wawrzeńczyk 2002, C. Hall i in. 1984, S. Fic i in. 2017, B. F. Ashby i D. R. H. Jones 1996, G. Fagerlund 1979, 1997). Działanie tych czynników powoduje powstanie odkształceń i naprężeń w objętości materiału i przyczynia się do znacznego skrócenia czasu ich eksploatacji oraz obniżenia komfortu użytkowania obiektów budowlanych. Obniżenie wytrzymałości materiału spowodowane cyklicznym wpływem czynników zewnętrznych nazywane jest wytrzymałością zmęczeniową (A. Bodnar 2003, W. Kraszewski 2004, A. Gawędzki 2003, A. Brand i in. 1974, D. W. Jonson i in. 1989).

Przez określenie „zniszczenie zmęczeniowe” rozumie się nagromadzenie uszkodzeń w materiale, w wyniku periodycznego oddziaływania naprężeń lub odkształceń, ze zmienną amplitudą, do czasu ukształtowania się niebezpiecznej dla struktury rysy i jej nieodwracalnego wzrostu (A. Bodnar 2003, W. Kraszewski 2004). Działające naprężenia zmęczeniowe mogą być znacząco mniejsze od naprężeń, które powodują zniszczenie materiału np. w próbie jednoosiowego rozciągania. Według (A. Bodnar 2003, W. Kraszewski 2004) wytrzymałość zmęczeniowa definiowana jest jako obniżenie wytrzymałości z powodu cyklicznych wpływów zewnętrznych.

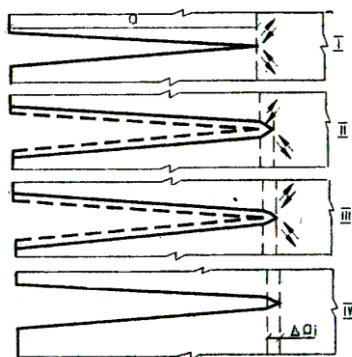
Przyłożenie obciążenia środowiskowego, np. gradientu temperatury lub wilgotności do materiału powoduje powstanie trwałych odkształceń plastycznych, które mają decydujący wpływ na zmęczeniowe zachowanie materiału. Odkształcenia plastyczne ujawniają się w postaci struktur złożonych z linii poślizgów oraz pasm poślizgów, co przedstawiono na rysunku 8.1 (L. Ditrich 1990).

Linie poślizgu można zdefiniować jako ślad poślizgu na powierzchni swobodnej w jednej płaszczyźnie poślizg. Natomiast pasma poślizgów składają się z linii poślizgów powstałych wzdłuż płaszczyzn jako skutek ruchu dyslokacji (L. Ditrich 1990). W (L. Ditrich 1990) pokazano pasma poślizgów jako ekstruzję i intruzję. Ekstruzją są powstałe wyniesienia powyżej otoczenia wydzielonego fragmentu materiału, natomiast intruzją są zagłębienia w pasmach poślizgu. Schemat mechanizmu powstawania ekstruzji i intruzji przedstawiono dalej w rozdziale 8.5, na rysunku 8.26.



Rys. 8.1. Schemat powstawania pasm i linii poślizgu podczas niskocyklowego obciążenia,
1 – pasmo poślizgu, 2 – linie poślizgu

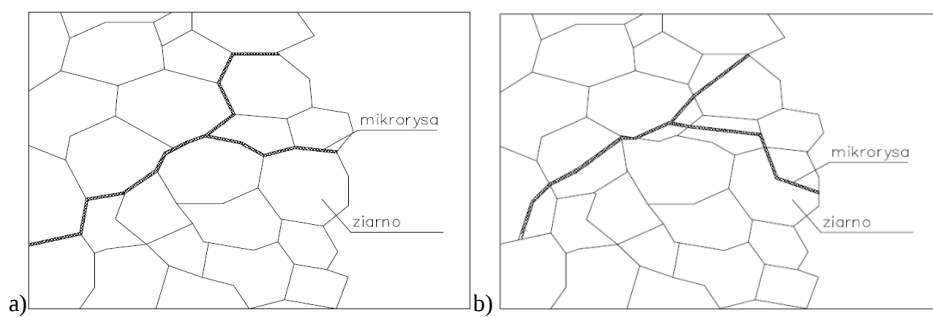
Powstawanie rys zmęczeniowych jest związane z działaniem naprężeń rozciągających, najliczniej występujących w płaszczyźnie, na którą działa przesuw. Przesunięcie ma miejsce w płaszczyznach równoległych do siebie i równocześnie może występować ekstruzja i/lub intruzja powierzchni materiału (L. Ditrich 1990). Jak przedstawiono w (V. S. Dorofeev i in. 1998), przy przemiennych naprężeniach, intruzję można przedstawić jako miejsce powstawania rysy, która ma sposobność powiększyć swoją długość i w określonych warunkach może powodować dalszy wzrost rysy poprzez powstałe naprężenia w jej wierzchołku (Rys. 8.2).



Rys. 8.2. Mechanizm powstawania rys i ich rozwój (V. S. Dorofeev i in. 1998);
I-IV – etapy powstawania rozwoju rys przy obciążeniu zmęczeniowym

W wyniku dużych naprężeń w wierzchołku rysy powstaje przesuw. To powoduje powiększenie szerokości rozwarcia rysy i jej wzrost. V. S. Dorofeev i in. (1998) wskazują, że pod wpływem naprężeń ściskających szerokość rozwarcia rysy zmniejsza się, a powstałe odkształcenia plastyczne przyczyniają się do powstawania ostrego ujścia. Jeżeli cykle powtarzają się, to rysa wzrasta o wielkość Δa_i (Rys. 8.2) wg (V. S. Dorofeev i in. 1998).

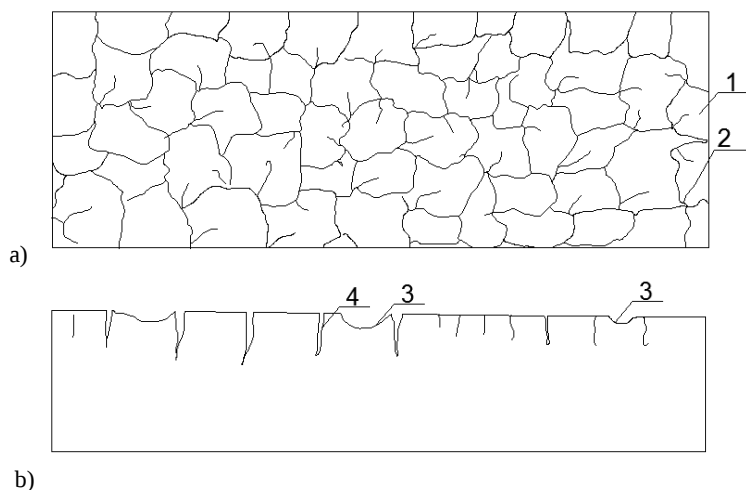
W pasmach poślizgu następuje inicjacja i rozwój mikrorys. Dzieje się to za przyczyną koncentracji odkształceń (naprężeń) oraz kumulacji energii w płaszczyznach pomiędzy nimi lub pomiędzy klastrami (S. Fic i M. Szelaąg 2015, V. N. Vyrovoy i in. 2004, V. S. Dorofeev i in. 1998). Konsekwencją takiego stanu mogą być mikrorysy biegnące przez same ziarna lub pomiędzy ziarnami, co przedstawiono na rysunku 8.3.



Rys. 8.3. Przebieg mikrorys w materiale wywołanych odkształceniami; a) mikrorysa przebiegająca między ziarnami, b) mikrorysa przebiegająca przez ziarna

Rozwój rys jest bardziej widoczny na granicach rozdziału pomiędzy ziarnami niż wewnątrz ziaren dlatego, że ich przemieszczenie się przebiega ku granicom ziaren, gdzie powstają uskoki w stykach faz stałych.

Najczęściej, w stanie początkowym, mikrorysy powstają w wierzchniej warstwie materiału, ponieważ w tym miejscu następuje miejscowa koncentracja naprężeń spowodowana głównie wadami technologicznymi materiału w procesie jego powstawania, natomiast wewnątrz struktury materiału jest bardziej jednorodne i mniej podatne na działanie czynników środowiskowych (S. Fic i M. Szelaąg 2015). W materiale jakim jest zaprawa cementowa początkowo następuje zniszczenie powierzchniowe widoczne w postaci mikrorys, a w następnym etapie rysy rozwijają się w głąb materiału. Dalsza degradacja materiału może zachodzić w przypadku odspojenia warstwy wierzchniej i wystawienia wewnętrznej warstwy na dalsze działanie obciążeń niszczących, co przedstawia rysunku 8.4.



Rys. 8.4. Widok rys i klastrów w próbce: a) na powierzchni próbki, b) widok z boku,
1 – klastry na powierzchni, 2 – rysy wewnątrz klastra, 3 – odspojenie materiału
na powierzchni, 4 – propagacja rys w głąb materiału

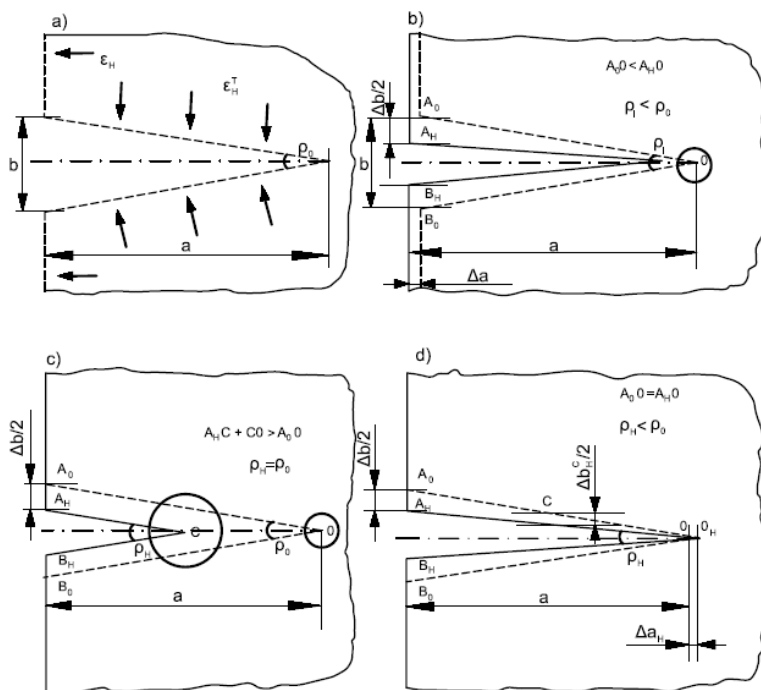
Cykliczny wzrost rysy przy zmęczeniu materiału powoduje zmiany powierzchni niszczącej, powstają bruzdy, które utrwalają ostateczne położenie czoła rysy. Ilościowa ocena szybkości propagacji rysy jest oparta na założeniu, że długość rysy a , powstałej przy jednym cyklu (obciążenie, odciążenie) N , zmienia się w zależności od współczynnika intensywności naprężeń (w cyklu) $\Delta K = K_{\max} - K_{\min}$ i stałych materiałowych S i m (D. Broek 1980, N. N. Kruglicki 1977, M. E. Garfa 1980, A. Neimitz 1998).

Rozwój rysy przy jednym cyklu w (V. S. Dorofeev i V. N. Vyrovoy 1998) zaproponowano określać poprzez prędkość propagacji z jej wielkością rozwarcia. W (V. S. Dorofeev i V. N. Vyrovoy 1998) dla materiałów poddanych znacznym odkształceniom o przemiennych znakach wprowadzono kryterium odkształcalności zmęczeniowej przy zniszczeniu, przez które rozumie się kryterium związane z cyklicznymi odkształceniami. V. S. Dorofeev i in. (1998) te odkształcenia opisują przy wykorzystaniu związku pomiędzy odkształceniami plastycznymi przy jednym cyklu ε_{pl} , amplitudą odkształceń $\Delta\varepsilon$, amplitudą naprężeń i modułem sprężystości materiału. W ten sposób, przy ocenie wytrzymałości zmęczeniowej materiałów brano pod uwagę przesłanki odkształceń energetycznych.

Przy ocenie wytrzymałości zmęczeniowej w (V. S. Dorofeev i in. 1998) wprowadzono następujące ograniczenia i założenia:

- mikrostrukturę przyjęto, jako środowisko ciągłe z określonymi charakterystykami,
- rysy w mikrostrukturze opisano jako wewnętrzne prostoliniowe powierzchnie rozdziału o długości a , szerokości rozwarcia b , promieniu ujścia r ,

- odkształcenia objętościowe mikrostruktury powstają wewnątrz powierzchni rozdziału (PR),
- właściwości wewnętrzne mikrostruktury praktycznie nie zmieniają się podczas jednego cyklu; odkształcenia objętościowe powstają bez wpływu gradientów w przekroju próbek.



Rys. 8.5. Mechanizm zmęczeniowego wzrostu rysy technologicznej (V. S. Dorofeev i in. 1998); a) wymiary rysy podstawowej; b) zmiana geometrycznych wymiarów rysy u jej ujęcia w wyniku odkształceń plastycznych; c) zmiana parametrów ujęcia rysy na brzegach w skutek odkształceń plastycznych materiału; d) przyrost rysy i zmiana jej parametrów geometrycznych

W (V. S. Dorofeev i in. 1998) opisano badania i analizowano modele na półprzestrzennej płycie z rysą położoną w osi symetrii (Rys. 8.5). V. S. Dorofeev i in. (1998) przyjęli układ modelowy z rysą, na który oddziaływały odkształcenia objętościowe. Wobec przyjętych powyżej założeń na brzegi rysy oddziaływują równomiernie rozłożone odkształcenia objętościowe w materiale. V. S. Dorofeev i in. (1998) wykazali, że pod wpływem powstałych odkształceń brzegi rysy zbliżają się o wielkość Δb_n . Jeśli odkształcenia, które powstają na brzegach rysy Δb_n , są mniejsze lub równe efektywnej szerokości rozwarcia rysy b_T , $\Delta b_n < \Delta b_T$ następują odkształcenia plastyczne.

W przypadku gdy $\Delta b_n < \Delta b_T$, brzegi rysy przybliżają się jeden do drugiego, następnie część rysy pracuje jak sam materiał, to w tym czasie odkształcenia sprężyste ε_y są większe od plastycznych ε_{pl} , $\varepsilon_y > \varepsilon_{pi}$. W (V. S. Dorofeev i in. 1998) wykazano, że odkształcenia plastyczne mogą powstawać tylko w strefie szerokości rozwarcia rysy, więc $\Delta b_n = \varepsilon_{pl}$ i można zapisać, że:

$$\varepsilon = \Delta b_n + \varepsilon_y \quad (8.1)$$

Według (V. S. Dorofeev i in. 1998), całkowite domknięcie rysy w kształcie klina jest praktycznie niemożliwe, z następujących powodów:

- odkształceń plastycznych materiału, z którego ukształtowane są brzegi rysy, co prowadzi do zmiany właściwości w strefie odkształceń (stan ten nie był rozpatrywany),
- zmian kształtu granic rozdziału (nie rozważono w opracowaniu),
- powrotu z przegubowego połączenia wokół ujścia rysy (ten przypadek nie był rozpatrywany).

W celu ilościowej oceny odkształceń plastycznych wprowadzono pojęcie efektywnej szerokości rozwarcia rysy $\bar{b}$ (V. S. Dorofeev i in. 1998) i wskazano, że efektywna szerokość rozwarcia rysy $\bar{b}$ zależy od długości a i szerokości rozwarcia b , co można zapisać:

$$\bar{b} = a \cos \frac{\phi}{2} \quad (8.2)$$

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

$$\varepsilon = n_T \times a \cos \frac{\phi}{2} \quad (8.3)$$

W przypadku zmniejszenia objętości V_0 mikrostruktury do poziomu $\frac{V_0}{\Delta V_y} < 1$ odkształcenie w ujściu spowoduje 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 zmienić swoich uśrednionych charakterystyk, to w sytuacji $\Delta b_y > b_T$ następuje zmiana długości rysy o wielkości Δa_y (V. S. Dorofeev i in. 1998).

V. I. Sołomotow i in. (1991) oraz V. S. Dorofeev i in. 1998 wykazali, że zwiększenie długości rysy następuje równocześnie, ze zwiększeniem jej szerokości rozwarcia Δb_y . Wielkości Δb_y i Δa_y zależą od podstawowych parametrów b_0 i a_0 oraz wielkości odkształceń skurczowych, które powstały na brzegach rysy $\Delta \varepsilon_y$.

Pomiędzy zwiększeniem szerokości rozwarcia rysy Δb_y i przyrostem jej długości Δa_y , zachodzi zależność wykazana przez V. I. Sołomotowa i in. (1991) i V. S. Dorofeeva i in. (1998):

$$\Delta a_y = \frac{\Delta b_y}{2 \operatorname{tg} \left(\frac{\phi}{2} \right)} \quad (8.4)$$

Uwzględniając wielkość odkształceń skurczowych w rozpatrywanym przypadku:

$$\Delta a_y = \frac{\Delta \varepsilon_y}{2 \operatorname{tg} \left(\frac{\phi}{2} \right)} \quad (8.5)$$

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

$$\frac{\Delta a_y}{dN} = \frac{\Delta b_y}{\Delta \varepsilon_y} \quad (8.6)$$

gdzie: N – liczba cykli przy badaniu zmęczeniowym.

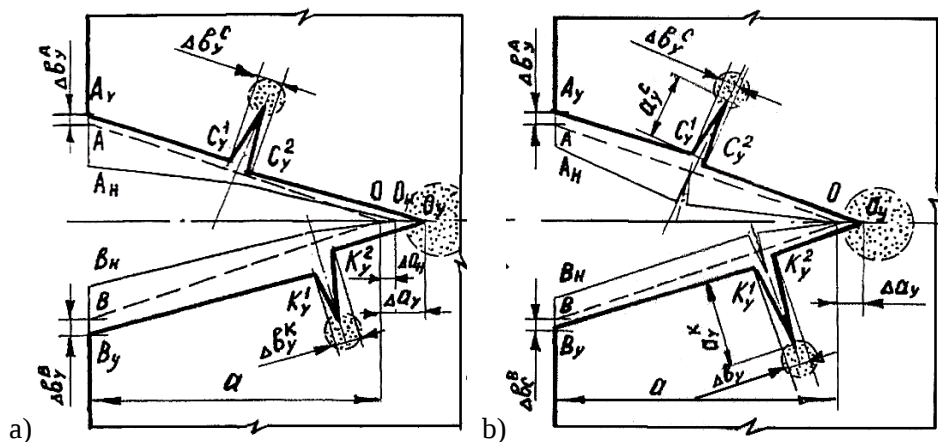
W (V. I. Sołomotow i in. 1991) przyjęto, że jeśli odkształcenia skurczowe są jednakowe w każdym cyklu, to trwałość w warunkach niskocyklowych zmęczeń lub liczba cykli N , będzie zależała od podstawowej długości rysy a_0 , szerokości rozwarcia b_0 , wielkości odkształceń skurczowych ε_y i od stosunku pola powierzchni rysy S_T do przekroju próbki S_0 (w warunkach, jeśli przednia część rysy jest prostoliniowa).

Oprócz wzrostu rysy powstałej w warunkach odkształceń zmęczeniowych nie wyklucza się sytuacji, kiedy na brzegach tej rysy utworzą się i będą rozwijać się nowe (Rys. 8.6) za (V. N. Vyrovoy i in. 1991).

W warunkach rzeczywistych na próbki oddziałują nierównomiernie rozłożone odkształcenia wzdłuż długości rysy, jak też na jej brzegach (Rys. 8.6a). Zwiększenie objętości materiału powoduje nierównomierne rozłożenie odkształceń na brzegach rysy (Rys. 8.6b). Rozkład powstałych odkształceń w obszarze a analizowano metodami analityczno-graficznymi (V. N. Vyrovoy i V. S. Dorofeev 1991, V. I. Sołomotow i in. 1991).

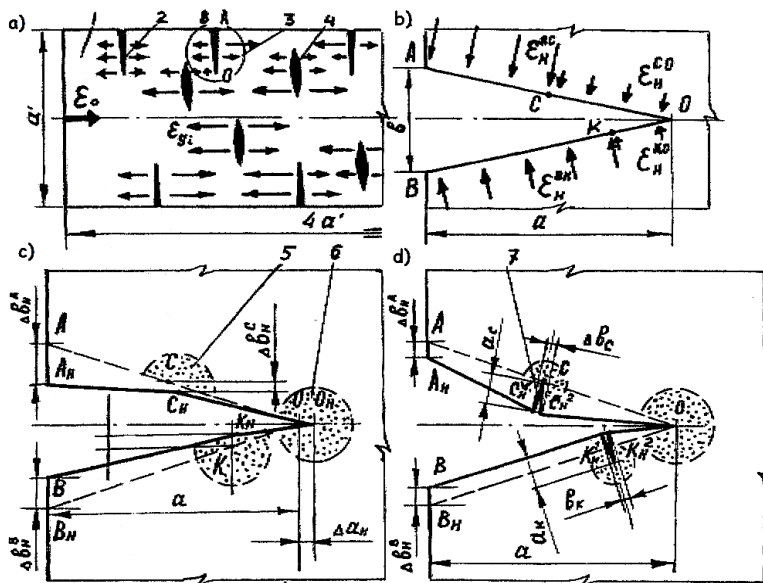
Przeprowadzona analiza (V. N. Vyrovoy i V. S. Dorofeev 1991, V. I. Sołomotow i in. 1991) pokazała, że w rysach o różnym kształcie i geometrycznych wymiarach, na ich brzegach, powstają odkształcenia o różnej wielkości.

Według (V. S. Dorofeev i V. N. Vyrovoy 1991, V. I. Sołomotow i in. 1991) nierównomierne oddziaływanie odkształceń powoduje powstawanie odkształceń przesuwu ε_s . Te odkształcenia mogą powstawać zarówno na brzegach rysy, jak i w jej wierzchołku. Na brzegach rysy ε_s powoduje ekstruzję i intruzję, co prowadzi do powstawania rys przy zmęczeniu. Przesuw w wierzchołku rysy powoduje wzrost jej wielkości o Δa (V. S. Dorofeev i V. N. Vyrovoy 1991, V. I. Sołomotow i in. 1991) (Rys. 8.7).



Rys. 8.6. Schemat przedstawiający wzrost rysy przy zmniejszeniu objętości rysy (V. I. Sołomotow i in. 1991, V. N. Vyrovoy i in. 1991); a) podstawowa rysa oraz utworzenie nowych rys na brzegach; b) propagacja rysy głównej i rozwój nowo powstałych rys na skutek zwiększania objętości materiału

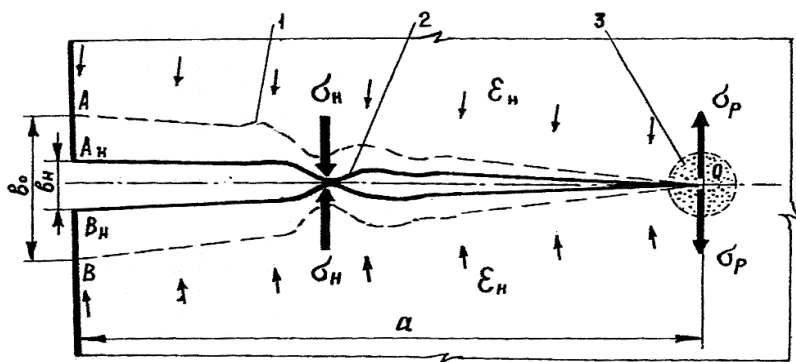
W (V. I. Sołomotow i in. 1991) wykazano, że gradient odkształceń określa wielkość rozwoju rysy. Jeśli zwiększa się objętość materiału, w procesie nierównomiernego oddziaływania odkształceń na brzegach rys, jest możliwe utworzenie się i wzrost nowych rys, których schemat przedstawiono na rysunku 8.7 c i d. Taki stan doprowadza do całościowych zmian w oddziaływaniu odkształceń podczas skurczu materiału. Odkształcenia skurczowe powstają na nowo powstałych płaszczyznach rozdziału PR i powodują wzmocnienie oddziaływania gradientu odkształceń w zakresie ich wielkości i kierunku (Rys. 8.7 d) (V. I. Sołomotow i in. 1991).



Rys. 8.7. Schemat pokazujący wzrost rysy przy wpływie na jej brzegi różnej wielkości odkształceń skurczowych (V. I. Sołomotow i in. 1991, V. N. Vyrovoy i in. 1991); a) przykładowe rozmieszczenie rys i odkształceń skurczowych w próbce o wymiarach $a \times a \times 4a$; 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 (PR) na brzegach rysy

Powstałe nowe gradienty odkształceń prowadzą do powiększenia szerokości rozwarcia rysy Δb_y , zwiększania obszaru z liczbą rys zmęczeniowych – taki proces prowadzi do nagromadzenia rys w jednostce objętości materiału. Nagromadzenie rys do stanu krytycznego może spowodować powstanie rysy magistralnej, która będzie decydować o wytrzymałości materiału w warunkach przemienne oddziałujących odkształceń. Stopień nagromadzenia rys można wyrazić za pomocą ustalenia liczby powierzchniowych rys na próbce Σa_T lub poprzez odniesienie powierzchni ograniczonej rysami S_T do powierzchni próbki, na której powstały rysy S_0 (S. Fic i M. Szelaąg 2015, M. Szelaąg i S. Fic 2015, 2016)

Zarówno przy zwiększaniu objętości materiału, jak i przy jego zmniejszaniu powstaje koncentracja naprężeń rozciągających w wierzchołku rysy dziedzicznej. Jest to związane z indywidualnymi właściwościami każdego brzegu rysy. Przy zwieraniu rysy mikronierówności powodują koncentrację odkształceń w ujściu rysy, co przedstawiono schematycznie na rysunku 8.8 (V. S. Dorofeev i V. N. Vyrovoy 1998).



Rys. 8.8. Mechanizm wzrostu rysy przy zwieraniu się brzegów rysy (V. S. Dorofeev i V. N. Vyrovoy 1998); 1 – rysa technologiczna;
2 – mikronierówność brzegów rysy;
3 – strefa podwyższonych odkształceń plastycznych materiału

W rozdziale przedstawiono teoretyczny mechanizm rozwoju rys w kompozytach cementowych przy niskocyklowym zmęczeniu jako efekt powstałych odkształceń i naprężeń o zmiennych znakach (ściskanie, rozciąganie). O ile procesy uszkodzeń zmęczeniowych w konstrukcjach metalowych są dobrze opisane w literaturze, to w przypadku niskocyklowego zmęczenia zapraw i betonu stwierdzono wyraźny niedostatek badań i analiz. W literaturze szeroko opisano oddzielne, niezależne procesy związane z wpływem zmian wilgotności na destrukcję w betonie a oddzielnie analizowano odkształcenia i naprężenia spowodowane wysychaniem (suszeniem). Jak wykazano w (A. Bodnar 2003, W. Kraszewski 2004) naprężenia zmęczeniowe mogą być znacząco mniejsze od naprężeń rozciągających, które powodują zniszczenie materiału. W analizowanej literaturze (A. Bodnar 2003), dotyczącej połączeń elementów metalowych, wykazano miejscowy charakter zniszczenia materiału przy obciążeniu zmęczeniowym. Złożoność budowy struktury betonu, jego heterogeniczność, obecność kruszywa grubego, uniemożliwia porównanie wprost z bardziej jednorodną strukturą i budową metali przy tego rodzaju obciążeniu i powstawaniu procesów destrukcyjnych.

W przypadku betonu można wykazać, że podstawową przyczyną powstawania destrukcji przy obciążeniach zewnętrznych jest obecność w mikrostrukturze rys technologicznych i powierzchni rozdziału PR. Oba te elementy obecne w strukturze, pod wpływem powstałych odkształceń i naprężeń spowodowanych cyklicznym zawilgoceniem i suszeniem, propagują i w końcowym etapie swojego rozwoju przyczyniają się do niszczenia materiału.

Przedstawiona w rozdziale 4 i 5 analiza pokazała, że w betonie obecne są wady strukturalne powstałe w procesie technologicznym, przed przyłożeniem obciążeń zewnętrznych. Wykazano, że w wyniku skurczu wysychania, skurczu plastycznego i naprężeń wewnętrznych powstają w mikrostrukturze betonu rysy, które zakwalifikowano jako rysy technologiczne. Wykazano, że w połączeniach pomiędzy klastrami, zostaje utworzona powierzchnia rozdziału (PR) jako słabe miejsce w strukturze. Zarówno rysy technologiczne jak i PR są przypadkowo rozmieszczone w strukturze jako, miejscowe wady w materiale. Można wskazać, że przedstawione rysy technologiczne i PR jako miejscowe wady są główną przyczyną powstawania i rozwoju zniszczenia materiału przy obciążeniu zmęczeniowym.

Procesy destrukcyjne powstałe w betonie pod wpływem niskocyklowego zmęczenia można porównać z mechanizmem niszczącym przy przemennym zamrażaniu i rozmrażaniu wody w strukturze betonu (Z. Rusin 1989, S. Plechawski i S. Fic 2018, S. Fic i A. Szewczak 2014). Przy czym w przypadku destrukcji przy niskocyklowym zmęczeniu brak jest badań związanych z wpływem rodzaju i wielkością ziaren kruszywa. Można przypuszczać, że wiodącą funkcję w rozwoju rys zmęczeniowych w betonie można przypisać adhezji połączenia kruszywo-zaczyn cementowy oraz innym parametrom charakterystycznym dla betonu: wartość wskaźnika w/c, parametry kruszywa, zastosowane dodatki oraz warunki technologiczne wytwarzania, obróbki itd.

8.2. Zmiana twardości kompozytów cementowych pod wpływem niskocyklowego zmęczenia

Właściwości mechaniczne klastrow i nanoklastrow charakteryzują się różnym poziomem twardości i plastyczności. Twardość materiału charakteryzuje jego odporność na powstawanie odkształceń plastycznych przy wciskaniu w jego powierzchnię wgłębnika wykonanego z bardzo twardego materiału, np. diamentu, hartowanej stali. Badanie mikrotwardości dotyczy głównie metali, ceramiki i kompozytów polimerowych.

W wyniku odkształceń plastycznych istniejące w materiałach dyslokacje ulegają poślizgowi, a pomiar twardości związany jest z oporem, jaki pokonują przemieszczające się dyslokacje (B. F. Ashby i D. R. H. Jones 1996). Pomiar twardości umożliwia znalezienie zależności pomiędzy twardością a plastycznością, modułem sprężystości, wytrzymałością, składem fazowym. Wraz z rozwojem nanotechnologii pomiar mikrotwardości można powiązać z jakością sieci krystalicznej, jej konfiguracją, potencjałem jonowym, itd. (B. Pałosz 2004).

Mikrotwardość σ_y związana jest głównie z wymiarami ziaren w materiale (zwłaszcza metali) i może być opisana równaniem Halla-Peth'a (I. P. Suzdalew 2012):

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y d^{-1} \quad (8.7)$$

gdzie: σ_0 – naprężenia wewnętrzne związane z dyslokacją w materiale,
 k_y – stała materiałowa, d – średnica ziaren.

Próbie twardości można wykonać wg metody Vickersa, zgodnie z normą PN-EN ISO 6507-1:2007. Badanie polega na wciskaniu diamentowego wgłębnika w kształcie ostrosłupa o podstawie kwadratowej w powierzchnię badanego materiału, natomiast twardość wylicza się z wzoru:

$$HV = \frac{F}{S_b} \quad (8.8)$$

gdzie: F – siła wciskająca wgłębnik, S_b – pole powierzchni bocznej odcisku, które jest automatycznie wyznaczane w urządzeniu badawczym.

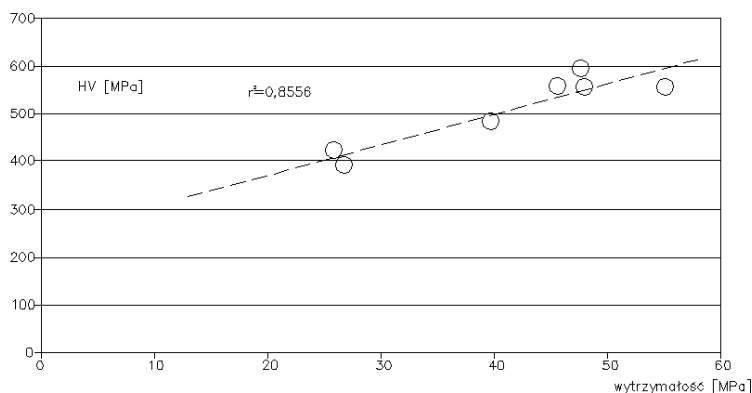
Ocena twardości betonów i zapraw była dotychczas mało zbadana. Główna trudność była związana z tym, że beton jest materiałem grubo heterogenicznym w porównaniu z metalami. Kruszywo o różnym kształcie, przypadkowo ułożone w objętości materiału, efekty powierzchniowe tj. „efekt ściany”, bleeding, mogą w znaczący sposób wpływać na jakość otrzymywanych wyników. Te charakterystyczne cechy betonu należy brać pod uwagę przy realizacji badań. Twardość betonu w korelacji z jego wytrzymałością opisano w (J. Kasperkiewicz i M. Sobczak 2003, A. Rockwell 1984, T. J. Lyubimova i P. A. Agapova 1959, M. A. Glinicki i in. 2003). Na rysunku 8.9 przedstawiono (M. A. Glinicki i in. 2003) zależności pomiędzy mikrotwardością betonu a jego wytrzymałością na ściskanie:

$$F = \ln \frac{z}{T_0 V_0} \quad (8.9)$$

gdzie: F – siła odkształcająca powierzchnię próbki,
 z – głębokość odkształcenia,
 T_0 – twardość próbki,
 V_0 – objętość próbki.

Potrzeba znajomości charakterystyk twardości betonu wynika z praktycznych zastosowań zaczynów, zapraw lub innych kompozytów na bazie spoiwa cementowego. Zalecane są badania twardości nawierzchni posadzek o dużym natężeniu ruchu lub w obiektach narażonych na powierzchniowe uderzenia.

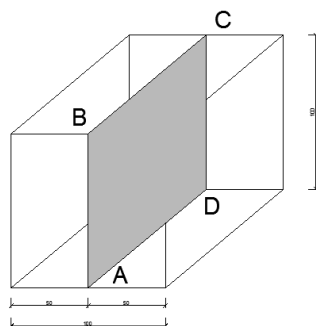
W geotechnice oraz w budowlach hydrotechnicznych stosuje się do mieszanek betonowych dodatek bentonitu, jako środka uszczelniającego elementy konstrukcyjne. Bentonit jest dodatkiem obniżającym twardość wbudowanego materiału, stąd wynika potrzeba znajomości twardości materiału w konstrukcjach narażonych na wpływy wilgoci i wody.



Rys. 8.9. Zależność pomiędzy mikrotwardością betonu a jego wytrzymałością na ściskanie

Zmiany w stwardniałej mikrostrukturze zaczynu cementowego powstałe w wyniku niskocyklowego zmęczenia spowodowane wpływem zmian temperatury i wilgotności można określić poprzez pomiar twardości.

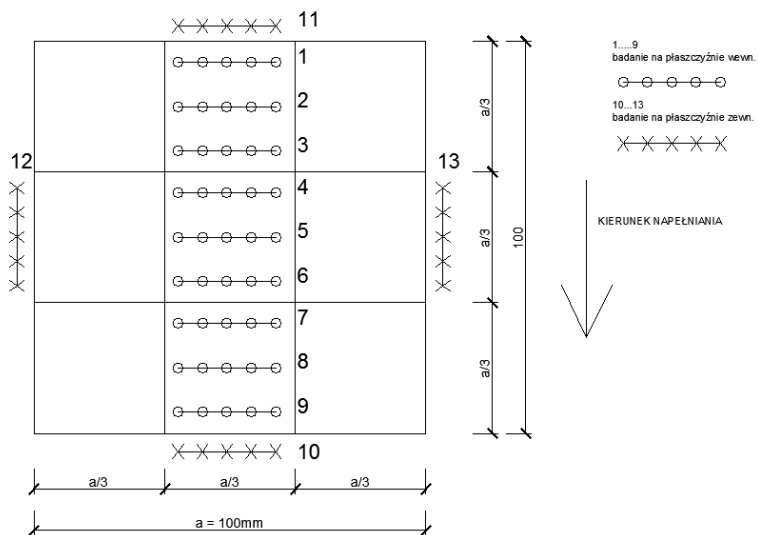
Dodatkowo, znajomość twardości zaczynu lub zaprawy może być pomocna przy ocenie właściwości fizycznych tych kompozytów tj. struktury, sedymentacji, wytrzymałości itd. Poniżej przedstawiono wyniki i analizę twardości wg badań własnych zaczynu i zaprawy cementowej o wskaźnikach $w/c=0,3$, $0,4$ i $0,45$ (S. Fic i in. 2018, S. Fic i A. Szewczak 2014). Badania wykonano na próbkach w kształcie sześciangu o wymiarach $10 \times 10 \times 10$ cm, które następnie przecięto na dwie połówki o wymiarach $5 \times 10 \times 10$ cm (Rys. 8.10). Pomiarów twardości dokonano za pomocą aparatu Zwick-Roell, metodą Vickersa, na wewnętrznych i zewnętrznych płaszczyznach, przyjmując jako obciążenie 10 N. Próbkę były przechowywane przez 28 dni w warunkach normowych. Po tym okresie poddano je niskocyklowemu zmęczeniu wg schematu nasycenie wodą – suszenie w temperaturze 100°C .



Rys. 8.10. Powierzchnia ABCD próbki, na której badano twardość



Rys. 8.11. Twardościomierz użyty w badaniach

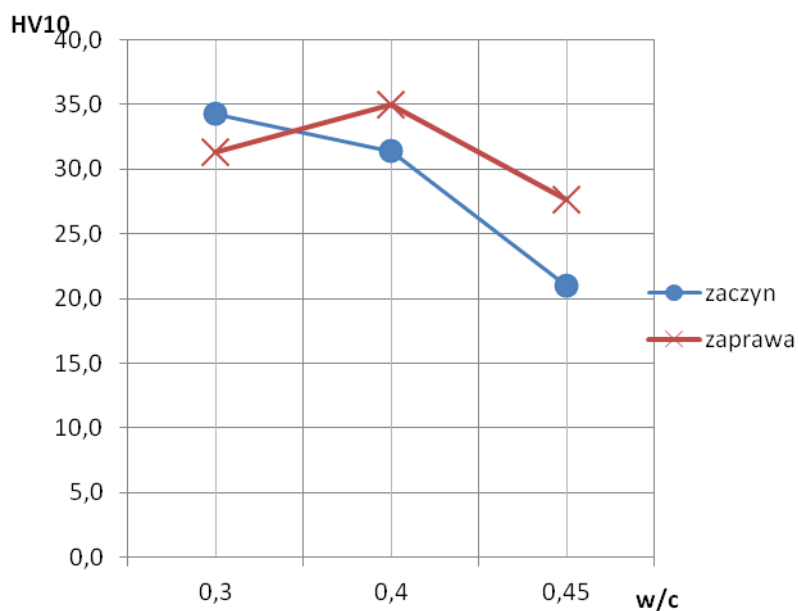


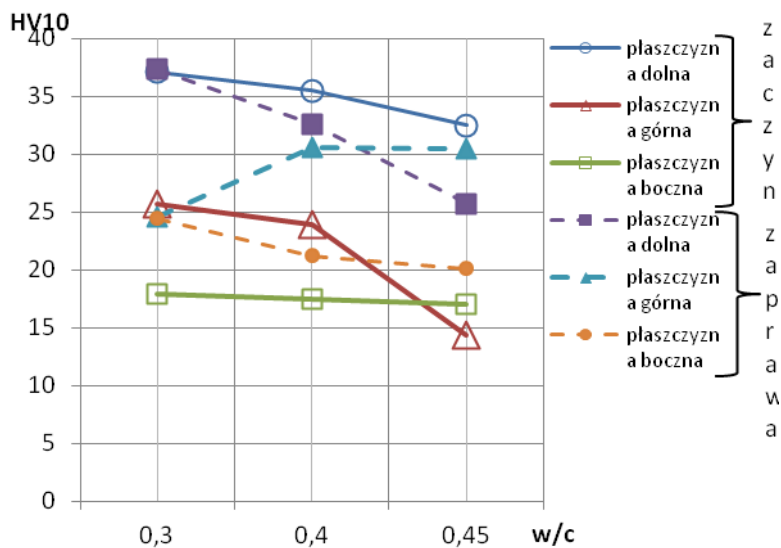
Rys. 8.12. Schemat pokazujący obszary i sposób badania twardości na wewnętrznej przepołowionej i zewnętrznej powierzchni próbki

Przykładowe wyniki badań twardości przedstawiono w tab. 8.1.

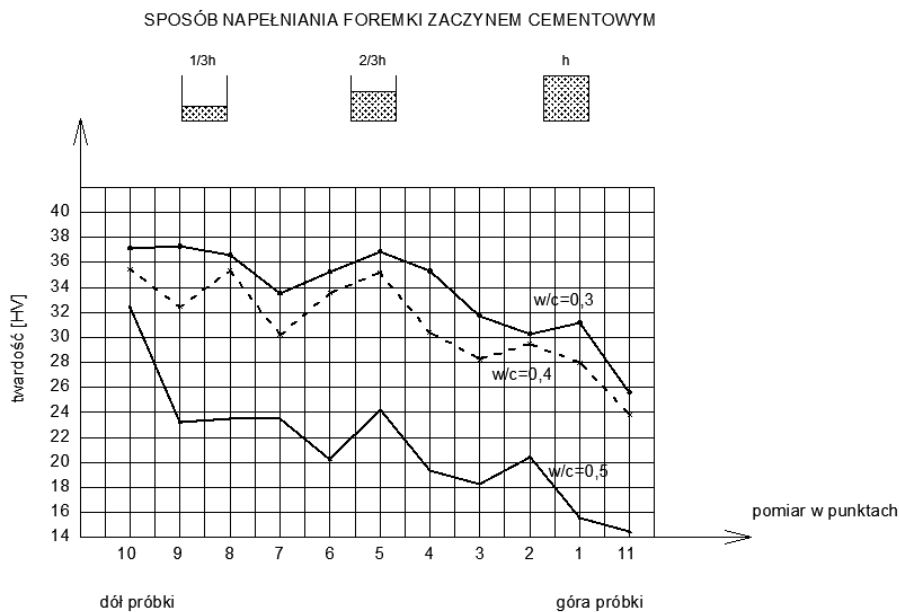
Tabela 8.1. Wyniki badań twardości zaczynów cementowych po 28 dniach twardnienia w warunkach normowych

Poziom badań	Średnia HV w poziomach		
	w/c = 0,3	w/c = 0,4	w/c = 0,45
1	31,1	28,0	15,7
2	30,3	29,6	20,6
3	31,9	28,1	18,4
4	35,3	30,3	19,3
5	36,9	35,1	24,1
6	35,2	33,5	20,2
7	33,7	30,1	23,5
8	36,7	35,2	23,6
9	37,3	32,4	23,1
Średnia	34,3	31,4	20,9
10	37,1	35,5	32,5
11	25,7	23,9	14,3
12	18,4	17,0	16,2
13	17,9	17,5	17,0

**Rys. 8.13.** Twardości w zależności od w/c zaczynów i zapraw po 28 dniach twardnienia

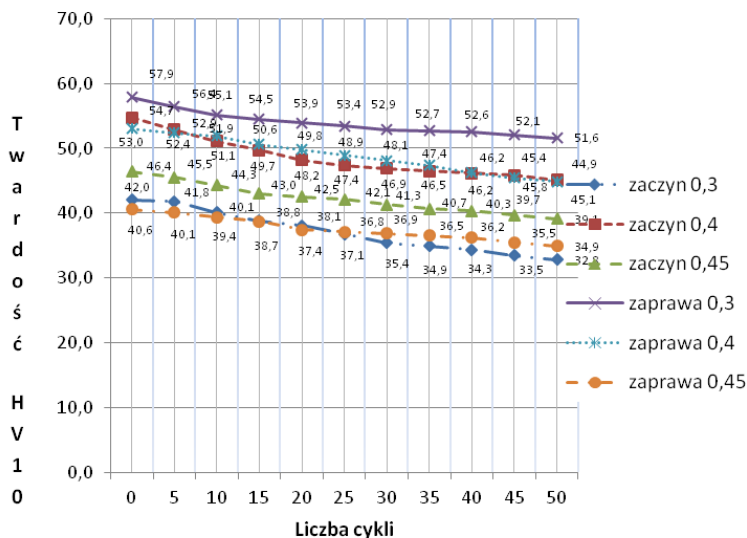


Rys. 8.14. Średnie wartości twardości na powierzchniach zewnętrznych próbek zaczynów i zapraw po 28 dniach twardnienia



Rys. 8.15. Zmiany twardości zaczynu cementowego w płaszczyźnie środkowej próbki (pomiar od dołu do góry próbki) w zależności od w/c (numery punktów wg rysunku 8.12 i tabeli 8.1)

Na rysunku 8.16 przedstawiono wyniki badań twardości zaczynu cementowego i zaprawy po niskocyklowym zmęczeniu po cyklach nawilżania i suszenia.



Rys. 8.16. Twardość powierzchniowa próbek w zależności od liczby cykli zmęgniennych (zaczyn i zaprawa)

Z przedstawionych danych wynika wyraźny wpływ wskaźnika w/c na twardość zaczynu i zaprawy cementowej (Rys. 8.13, 8.14, 8.15 i tab. 8.1). Dodatek kruszywa drobnego (piasku) spowodował wzrost wartości twardości zaprawy w porównaniu z zaczynem. Pomiary twardości na górnej płaszczyźnie wykazały znaczne zmniejszenie wartości HV w porównaniu z twardością zmierzoną w części wewnętrznej próbek. Przyczyny zmian wartości HV należy upatrywać w tym, że na górnej płaszczyźnie nastąpiło wydzielenie mleczka cementowego (ang. *bleeding*), a zaczyn i zaprawa miały mniejszą gęstość z powodu większej ilości wydzielonej wody. Migracja wody od dołu ku górze próbki spowodowała zagęszczenie ziaren cementu w dolnej części próbek. Opadanie większych ziaren cementu i ich zagęszczenie w wyniku procesu sedymentacji było zwiększone przez wibrowanie mieszanki. Zagęszczenie ziaren cementu w dolnej partii próbki skutkowało zwiększeniem twardości w porównaniu z twardością w górnych partiach próbek (tab. 8.1). Poprzez pomiar twardości możliwe było wykazanie zmian powstałych w strukturze pod wpływem sedymentacji oraz różnic w upakowaniu ziaren cementu. Przykładowo: dla zaczynu o $w/c = 0,3$ różnica HV10 pomiędzy wartościami górnymi i środkowymi wynosiła średnio 8%, natomiast dla zaprawy około 17%. Pozostałe różnice można wytłumaczyć powstałym, wspomnianym zjawiskiem sedymentacji, która wystąpiła w czasie układania i wibrowania mieszanek z zaczynów i zapraw.

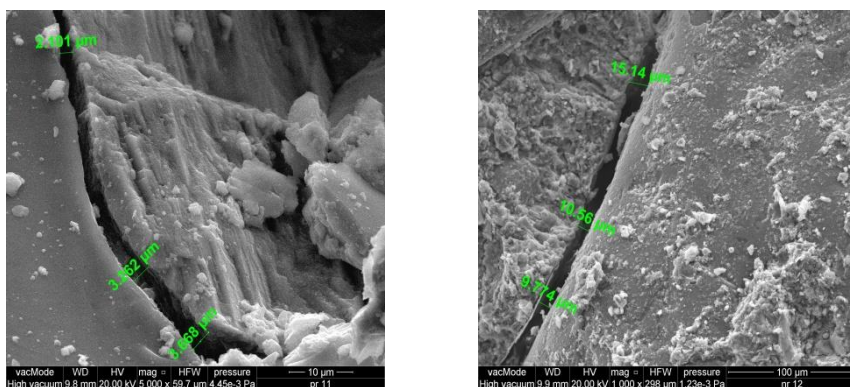
W wyniku sedymentacji nadmiar wody przemieszczał się od dołu do górnych partii mieszanek. Zwiększona różnica w wartości HV w zaprawie w porównaniu do zaczynu, wynikała z obecności ziaren piasku, który wpływał na wzmocnienie struktury materiału.

We wszystkich badanych próbkach z zaczynów i zapraw zaobserwowano niższą wartość twardości na pionowych powierzchniach zewnętrznych. Zmierzone wartości HV zaczynu o $w/c=0,3$ na powierzchni pionowej były mniejsze o ok. 50% w porównaniu z wartością HV wnętrza próbki. Podobnie dla zaprawy ($w/c=0,3$) wartość ta była mniejsza o 21%. Obniżenie twardości na powierzchniach zewnętrznych zaczynu i zaprawy należy tłumaczyć tzw. „efektem ściany”, związanym z gorszym upakowaniem ziaren cementu przy powierzchni, zwiększoną porowatością i obniżoną gęstością (Rys. 8.15).

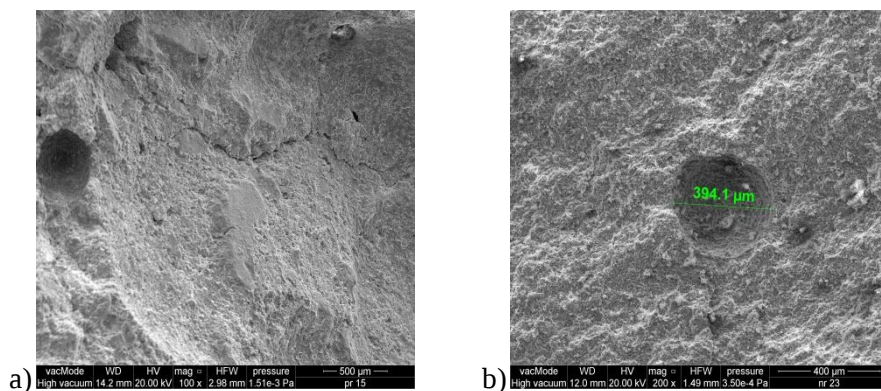
Na rysunku 8.16 przedstawiono wykresy pokazujące obniżenie twardości powierzchniowej zaczynów i zapraw w wyniku niskocyklowego zmęczenia – naprzemienne nasycanie próbek wodą poprzez ich całkowite zanurzenie, następnie suszenie w temperaturze 100°C . Proces ten symulował przyspieszony wpływ rzeczywistych warunków środowiskowych na badany materiał. Obniżenie twardości wywołane było przez zmęczenie materiału, rozklinowującym jego strukturę działaniem wody, przemiennym skurczem przy suszeniu.

Na powierzchni badanych próbek sukcesywnie tworzył się układ bloków – klastrów o różnej powierzchni, ograniczonych po obwodzie mikrorysami. Postępujące zmęczenie materiału powodowało rozwój rys i ich propagację w głąb zaczynu i zaprawy (porównaj na rysunku 8.4).

Przykładowe mikrorysy w zaczynie o $w/c=0,4$ przedstawiono na rysunku 8.17. Zdjęcia wykonano za pomocą mikroskopu elektronowego SEM.



Rys. 8.17. Zdjęcia SEM z mikrorysą w zaczynie cementowym o $w/c = 0,4$ po 45 cyklach; 1,2 – bloki – klastry; 3 – mikrorysa jako powierzchnia rozdziału (PR) pomiędzy blokami – klastrami



Rys. 8.18. Destrukcja w zaprawie w wyniku zmęczenia – zdjęcie SEM dla zaprawy o $w/c = 0,45$; a) mikrorysa po 45 cyklach; b) odspojone ziarno piasku

Podobny charakter zniszczenia zmęczeniowego powstał na powierzchni zbadanych zapraw z tą różnicą, że nastąpiło dodatkowo miejscowe odspojenie ziaren piasku od zaczynu (Rys. 8.18).

Z przeprowadzonych badań wynika wniosek, że za pomocą pomiaru twardości można ocenić zmiany w strukturze zarówno pod wpływem zmian w/c , jak też przy niskocyklowym zmęczeniu. Pomiary twardości w wielu miejscach próbek pozwoliły ocenić wpływ różnych parametrów na ukształtowaną strukturę. Do tych parametrów należy zaliczyć: efekt ściany, bleending, sedymentację, zmianę upakowania, gęstość. Zmiany zachodzące w strukturze zaczynów i zapraw pod wpływem niskocyklowego zmęczenia umożliwiają ocenę postępujących destrukcji materiałów. Powstałe destrukcje są związane z suszeniem (skurcz), nasyceniem wodą (pęcznienie) i wpływają na obniżenie jakości połączeń agregatów zhydratyzowanego cementu. W wyniku tych destrukcyjnych procesów zmienia się twardość powierzchniowa materiałów.

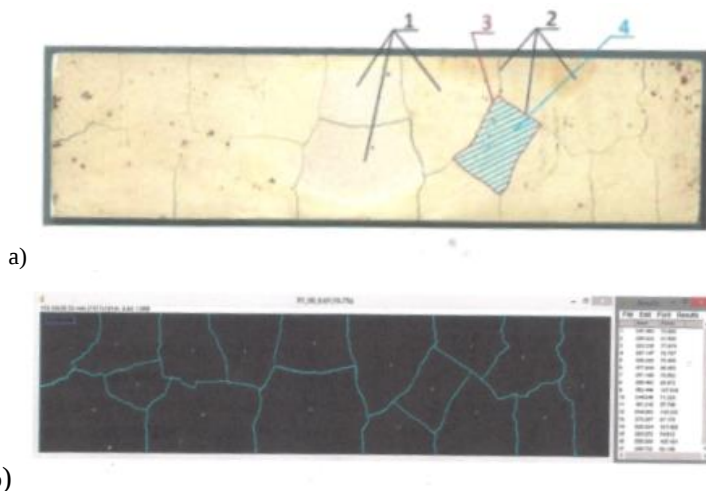
8.3. Analiza rozwoju klastrow i rys powierzchniowych pod wpływem niskocyklowego zmęczenia zmianami temperatury w modyfikowanych zaczynach cementowych

Jak wspomniano we wcześniejszych rozdziałach na powierzchniach zaczynów, pod wpływem czynników zewnętrznych, powstają charakterystyczne bloki – klastry, które charakteryzują się indywidualną wielkością powierzchni i oddzielone są od siebie rysami – powierzchnią rozdziału (PR). Rysy pod wpływem obciążenia zewnętrznego rozwijają się łącząc ze sobą i propagują w głąb materiału (S. Fic i in. 2013, S. Fic i M. Szela 2015, M. Szela i S. Fic 2015).

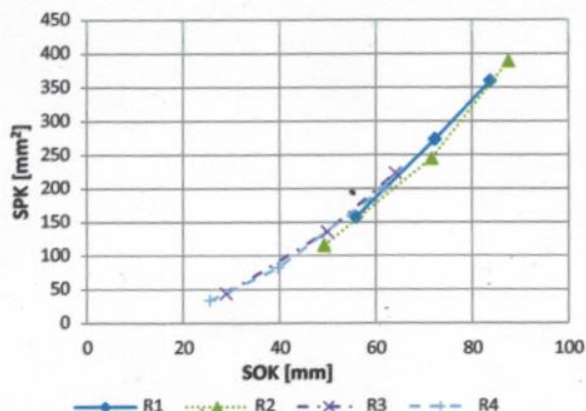
W (S. Fic i M. Szelaǳ 2015, M. Szelaǳ i S. Fic 2015, M. Szelaǳ 2017) przedstawiono wyniki badań próbek z zaczynu cementowego oraz ich analizę w zależności od charakterystyk powstałych klastrów oraz właściwości fizyko-mechaniczne materiału, w którym powstały destrukcje. Analizowano badania próbek z zaczynu cementowego z dodatkiem 10% mikrokrzemionki i bez dodatku o $w/s = 0,4, 0,5$ i $0,6$ (woda-spoivo). Badania przeprowadzono po ostudzeniu próbek poddanych wcześniej nagłemu wpływowi temperatury 200°C (M. Szelaǳ 2017).

Obraz spękanej powierzchni został zarejestrowany poprzez skanowanie w rozdzielczości 1200 DPI a do obróbki cyfrowej i pomiarów zastosowano oprogramowanie Image Jv.4.6.r.

W (M. Szelaǳ 2017, S. Fic i M. Szelaǳ 2015) do opisu parametrów powstałych klastrów wybrano 2 parametry: średnią powierzchnię klastra (SPK) oraz średni obwód klastra (SOK). Parametry te mierzono metodą stereologiczną, opisaną w (M. Szelaǳ 2017, S. Fic i M. Szelaǳ 2015). Przykładowy widok próbki, przed i po obróbce obrazu przedstawiono na rysunku 8.19, natomiast na rysunku 8.20 pokazano zależność powierzchni klastra (SPK) i obwodu klastra (SOK) różnych zaczynów z cementem CEM I 42,5 R i CEM I 52,5 R.



Rys. 8.19. Obraz zeskanowanej powierzchni próbki o $w/s = 0,6$; a) obraz pierwotny; b) obraz po obróbce graficznej z podziałem na klastry; 1 – utworzone klastry; 2 – rysy tworzące międzyklastrową powierzchnię rozdziału; 3 – obwód klastra; 4 – powierzchnia klastra



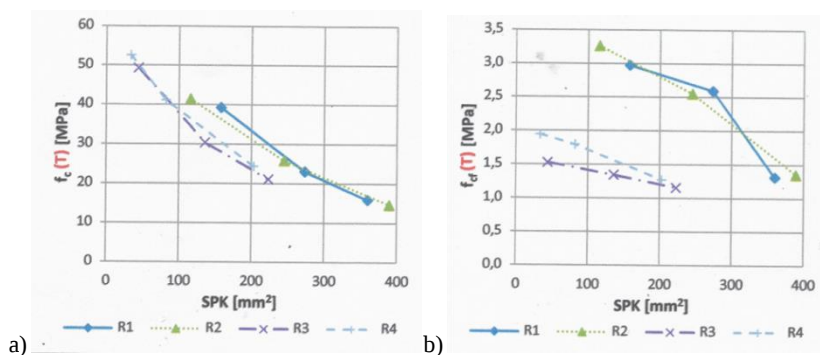
Rys. 8.20. Średnia powierzchnia klastra (SPK) w funkcji średniego obwodu klastra (SOK);

R1 – CEM I 72,5 R;

R2 – CEM I 42,5 R + 10% nanokrzemionki;

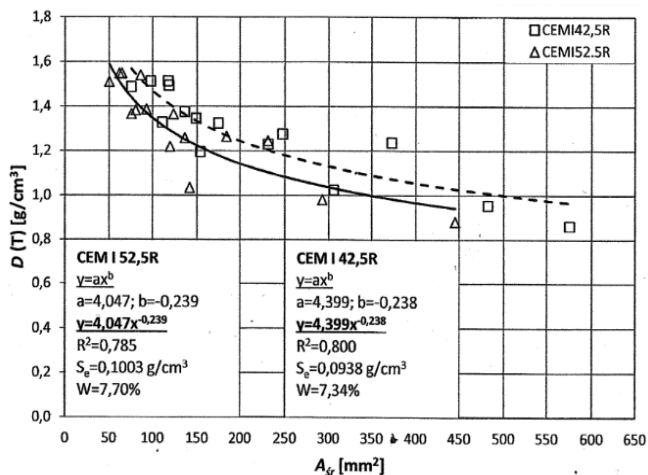
R3 – CEM I 52,5 R;

R4 – CEM I 52,5 R + 10% nanokrzemionki

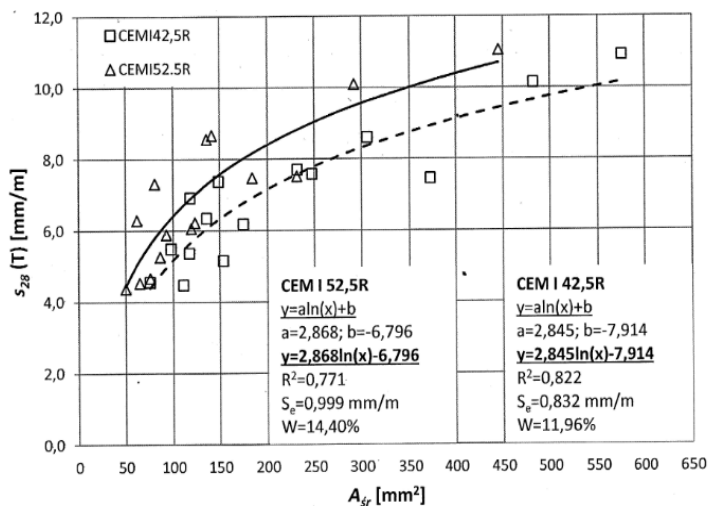


Rys. 8.21. Parametry wytrzymałościowe po obciążeniu temperaturą w funkcji powierzchni klastra; a – wytrzymałość na ściskanie f_c ; b – wytrzymałość na rozciąganie f_{ct}

Przeprowadzone badania (M. Szela 2017, S. Fic i M. Szela 2015) pokazały, że wraz z obniżeniem wskaźnika w/s następuje zagęszczenie struktury klastrow na powierzchni próbek. W przypadku zagęszczenia klastrow, ściskanie nie wpływa istotnie na wytrzymałość, natomiast znacznie obniża wytrzymałość na rozciąganie (beleczyki 4x4x16 cm) (Rys. 8.21). Zastosowanie mikrokrzemionki powoduje obniżenie wartości SPK i SOK w porównaniu do próbek wzorcowych przy jednoczesnej poprawie parametrów wytrzymałościowych (M. Szela 2017).



Rys. 8.22. Zależność gęstości pozornej po szoku termicznym ($T = 200^\circ\text{C}$) od pola powierzchni klastra A w kryterium zastosowania cementu CEM I 42,5 R (linia przerywana) i CEM 52,5 R (linia ciągła)



Rys. 8.23. Zależność skurczu po szoku termicznym ($T = 200^\circ\text{C}$) od pola powierzchni klastra A w kryterium zastosowania cementu CEM I 42,5 R (linia przerywana) i CEM 52,5 R (linia ciągła)

Mechanizm powstawania klastrow powierzchniowych został opisany we wcześniejszym rozdziale. Na podstawie przedstawionych badań można wnioskować, że jest on związany z wartością wskaźnika w/s , który jest istotnym parametrem w kształtowaniu struktury zaczynu. Klastry o mniejszych powierzchniach powstawały w zaczynach o mniejszej wartości w/c i odwrotnie – większa wartość w/s powodowała powstawanie klastrow o większych wymiarach. Na wielkość powstałych klastrow może mieć wpływ powierzchnia rozdziału (PR), jako słabe ogniwo połączenia agregat-agregat w strukturze. Wiadomo, że na etapie technologicznym powstają rysy technologiczne, które są pierwotnymi defektami w materiale. Rysy technologiczne są przyczyną wpływającą na kształtowanie wielkości klastrow i mogą rozwijać się pod wpływem działania zmian temperatury, w efekcie powstałego skurczu. Jak wiadomo, w materiale znajdują się defekty strukturalne o różnej wielkości i charakterze, do których należą: wakansje, dyslokacje, pory, kapilary. Wymienione defekty struktury, w szczególności rysy technologiczne, mogą rozwijać się dalej pod wpływem obciążenia temperaturą, nakreślając powierzchnię klastrow.

Ważnym parametrem wpływającym na budowę układu klastrow ma skurcz powstały pod wpływem zmian dodatniej temperatury. Wiadomo, że na skutek skurczu zmniejszają się odległości pomiędzy agregatami i w taki sposób może pomiędzy nimi powstawać rysa skurczowa związana z obwodem klastra. Ze zjawiskiem skurczu związana jest ilość wody międzywarstwowej, która pod wpływem temperatury o wartości 200°C dyfunduje do zewnątrz, drogą najmniejszego oporu, uszkadzając w ten sposób strukturę materiału. Do opisu bloków – klastrow ograniczonych obwodowymi rysami W. S. Dorofeew i V. N. Vyrovoy w (1998) zaproponowali wprowadzenie technologicznego współczynnika rysoodporności powierzchniowej k . Współczynnik ten zdefiniowano jako stosunek powierzchni ograniczonej przez rysy S_o do powierzchni, na której powstały te bloki-klastry z rysami (S_T) czyli:

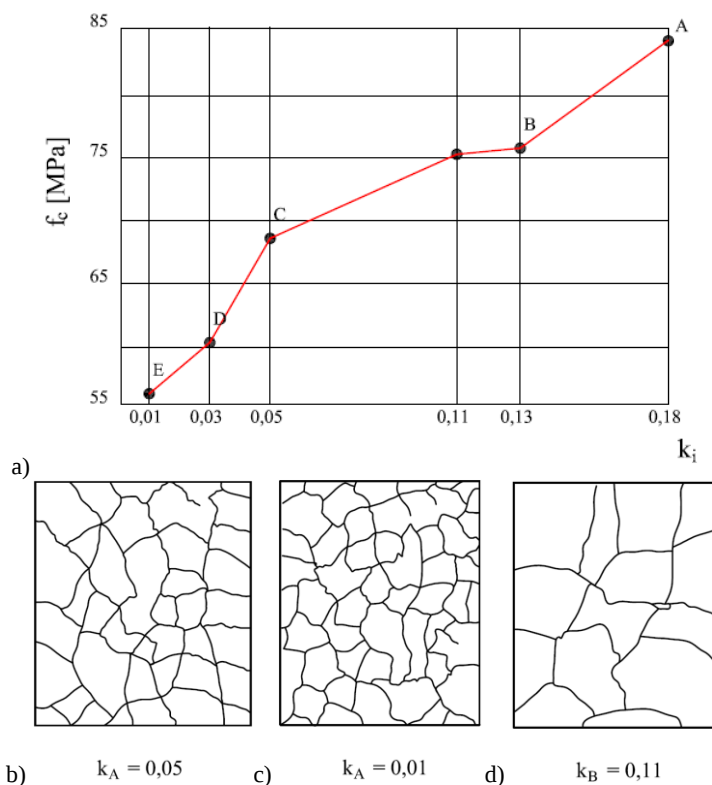
$$k = \frac{S_o}{S_T} \quad (8.10)$$

W (V. S. Dorofeew i V. N. Vyrovoy w 1998) przedstawiono charakterystyki współczynnika k zaprawy cementowej z piaskiem kwarcowym (Rys. 8.24).

Według (V. S. Dorofeew i V. N. Vyrovoy w 1998) maksymalne obniżenie współczynnika k ma miejsce przy zwiększeniu wymiarów ziaren piasku 5–9 razy, a wytrzymałość na ściskanie, w tym przypadku, zwiększa się o 25% (Rys. 8.24a).

W (V. S. Dorofeew i V. N. Vyrovoy w 1998) wykazano, że zwiększenie wymiarów ziaren piasku kwarcowego w zaprawie powoduje wzrost współczynnika k w badanych próbkach i prowadzi do obniżenia wytrzymałości na ściskanie (f_c) o około 18% (Rys. 8.24a, punkt D, E). Analiza obrazu z ukształtowanymi blokami – klastrami przedstawionymi schematycznie na rysunku 8.24 pokazała, że ilościowym wskaźnikiem k można opisać ich rozkład

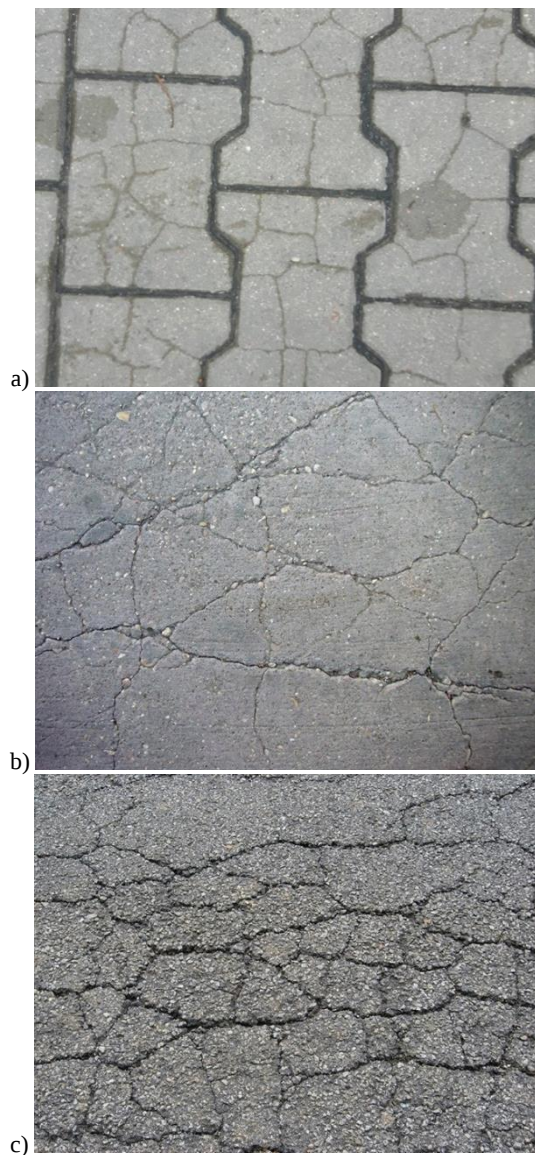
na powierzchni materiału (Rys. 8.24 b, c, d). Ten rozkład bloków – klastrow ma stochastyczny charakter, co daje podstawy wnioskować, że na wielkość powstałych klastrow wpływa skład wyjściowy zaprawy (betonu) oraz procesy technologiczne (V. S. Dorofeev i V. N. Vyrovoy w 1998).



Rys. 8.24. Wpływ współczynnika k na wytrzymałość na ściskanie f_c (a) i charakter powstałych bloków – klastrow (b, c, d)

Zwiększenie współczynnika rysoodporności k wpływa na zamiany modułu sprężysto-plastycznego betonu i obniża jego wytrzymałość. Przyjmując różną dyspersyjność wypełniacza (piasku w przypadku zapraw) można wpływać na wartość współczynnika k , tym samym na wytrzymałość materiału (V. S. Dorofeev i V. N. Vyrovoy w 1998).

Na rysunku 8.25 pokazano przykłady zniszczenia betonu i asfaltu na skutek niskocyklowego zmęczenia pod wpływem suszenia i nasycania wodą w warunkach rzeczywistych.



Rys. 8.25. Przykłady powstawania bloków – klastrów w różnych materiałach; a) kostka brukowa betonowa, b) nawierzchnia betonowa, c) nawierzchnia asfaltowa (fot. M. Szelaąg)

8.4. Efektywność impregnacji powierzchniowej kompozytów cementowych przy niskocyklowym zmęczeniu

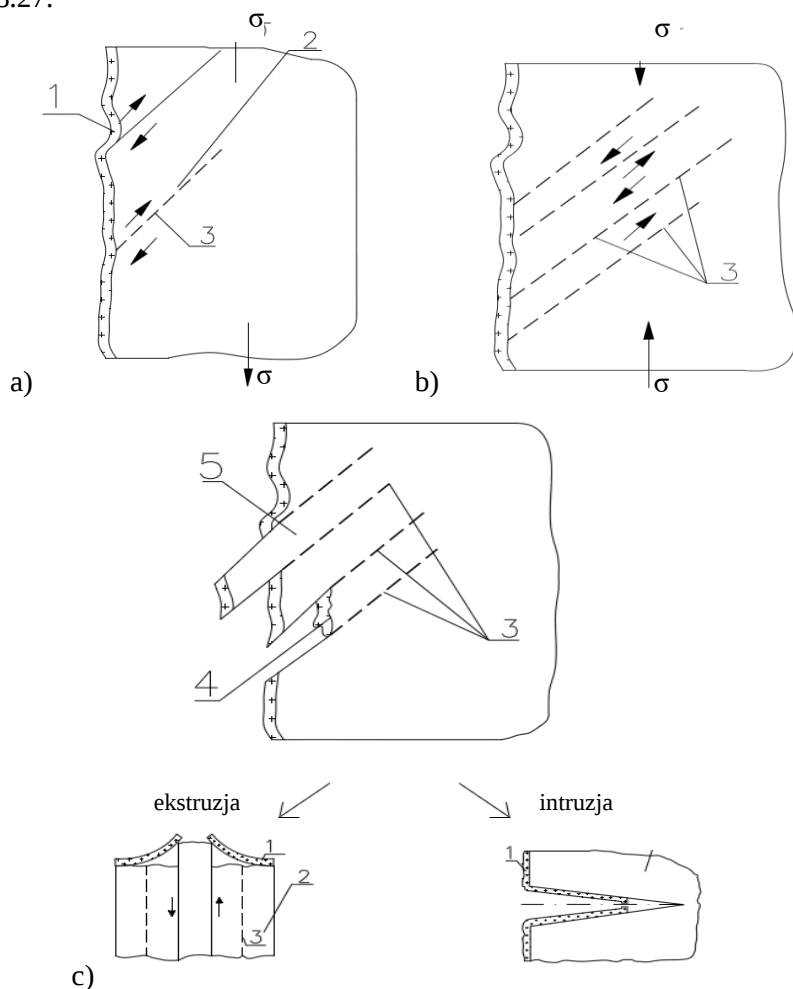
Jak wiadomo, stwardniała zaprawa cementowa i beton są heterogenicznymi materiałami zawierającymi w swojej objętości rozległą sieć porów, kapilar i rys technologicznych o różnych wielkościach. Większość elementów betonowych wykonywanych z zapraw jest eksploatowanych w otoczeniu agresywnych wpływów atmosferycznych. Można tu wymienić zmieniającą się temperaturę i wilgotność, cykliczne suszenie-zawilgocenie, działanie mrozu. Pod wpływem tych czynników atmosferycznych w materiale powstają odkształcenia spowodowane skurczem lub pęcznieniem (C. Hall i in. 1984, G. Fagerlund 1997, Z. Rusin 1989).

Do głównych przyczyn niszczenia materiału należy: nasiąkliwość z penetracją wody w objętości kompozytu, suszenie oraz przemienne zamrażanie i odmrażanie pod wpływem zmieniającej się temperatury (S. Fic 2017, G. Fagerlund 1979, 1997, Z. Rusin 2000). Jednym ze sposobów zabezpieczenia elementów przed działaniem wody jest wykonanie izolacji wodochronnych. W tym celu stosuje się różnego rodzaju powłoki z lepiku na zimno lub podgrzewanego na gorąco, papy, folie itp. Jednak nie we wszystkich elementach i konstrukcjach te sposoby zabezpieczeń są możliwe do zastosowania. W ostatnim czasie rozwinęła się metoda impregnacji powierzchniowej elementów betonowych i materiałów kompozytowych poprzez hydrofobizację (S. Fic i D. Barnat-Hunek 2014, S. Fic i in. 2015, 2017, D. Barnat-Hunek 2016).

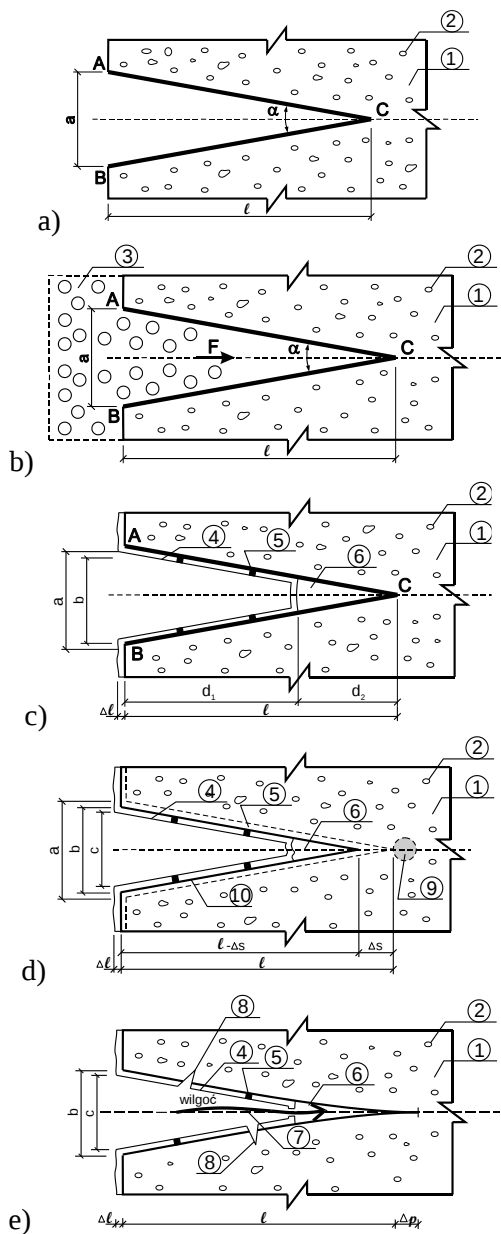
Przez hydrofobizację (z gr. *hydro* – woda, *phóbos* – strach) w praktyce przyjęto określać proces nadawania powierzchniom i/lub wewnętrznym strukturom materiałów własności hydrofobowych czyli niezwilżalności lub znacząco ograniczających penetrację wody. Układy i metody ochrony powierzchniowej konstrukcji betonowych przedstawiono w normie PN-EN 1504-2:2006 Wyroby i układy ochrony i napraw konstrukcji betonowych. Definicje. Wymagania. Sterowanie jakością i ocena zgodności.

W części 2 normy: Układy ochrony powierzchniowej betonu, przedstawiono i zdefiniowano metody ochrony powierzchniowej konstrukcji betonowych, żelbetowych poprzez: impregnację, impregnację hydrofobizującą oraz powłokę ochronną. W celu przesłedzenia efektywności hydrofobizacji podczas niskocyklowego zmęczenia przeprowadzono własne badania próbek z zaprawy cementowej o $w/c=0,45$ (CEM 32,5 R) po 28 dniach twardnienia w warunkach normowych. Po 28 dniach twardnienia w warunkach ($t=20^{\circ}\text{C}$, $\varphi=50\text{--}55\%$) powierzchnię próbek dwukrotnie pomalowano preparatem polimerowym alkiloaloksy-siloksanem (AAS), hydrofobizującym (lepkość: $1,479 \text{ Pas} 10^{-3}$, napięcie powierzchniowe $\sigma=23,11 \text{ N/m} 10^{-3}$).

Dodatkowo preparat modyfikowano poprzez działanie pola ultradźwięków oraz dodatkiem 7,5% mikrokrzemionki. Tak przygotowane próbki poddano niskocykłowemu zmęczeniu poprzez przemienne suszenie ($t \approx 105^\circ\text{C}$) i nasycenie wodą ($t = 20^\circ\text{C}$). Po kolejnych cyklach zmęczeniowych wykonano próby twardości metodą Vickersa. Do analiz efektywności hydrofobizacji przy niskocykłowym zmęczeniu opracowano własny model przedstawiony na rysunku 8.26 i 8.27.



Rys. 8.26. Mechanizm zniszczenia błonki hydrofobizacyjnej na powierzchni zaprawy cementowej; a), b) schemat utworzonej błonki na powierzchni materiału, c) pasma i linie poślizgu oraz efekt niszczący błonkę w wyniku ekstruzji i/lub intruzji; 1 – błonka zabezpieczająca przed wnikaniem wilgoci, 2 – linia poślizgu, 3 – pasma poślizgu, 4 – intruzja, 5 – ekstruzja



Rys. 8.27. Model niszczenia w rysie po niskocyklowym zmęczeniu: a) model rysy, b) polimer hydrofobizacyjny jako ciecz, c) model rysy z utworzoną błoną, d) domknięcie odkształconej rysy, e) model niszczenia błonki hydrofobizacyjnej i propagacja rysy o Δs ; 1 – kompozyt cementowy, 2 – pory i kapilary, 3 – preparat hydrofobizujący, 4 – brzozy rysy z błoną przed odkształceniem, 5 – odkształcenia brzozy rysy, 6 – gaz, 7 – dopływ wilgoci, 8 – możliwe uszkodzenia boczne w rysie głównej, 9 – uplastycznienie materiału

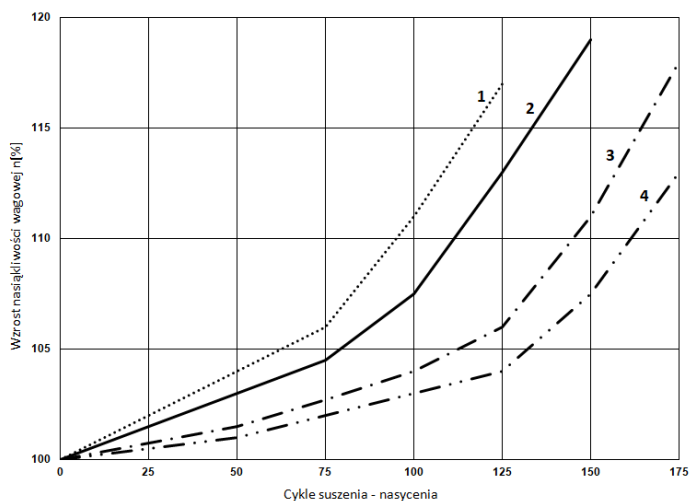
Jak wspomniano we wstępie, w wyniku niskocyklowego zmęczenia powstają w materiale odkształcenia, które wywołują proces zwany ekstruzją i/lub intruzją. Powtarzające się odkształcenia z przemiennym znakiem powodują poślizg pomiędzy cząstkami w mikrostrukturze zaprawy lub betonu i powstanie zjawiska ekstruzji i/lub intruzji. To przemieszczenie poślizgowe cząstek materiału względem siebie, na zewnątrz lub w głąb materiału, powoduje zerwanie w połączeniach błonki zabezpieczającej utworzonej na powierzchni (Rys. 8.26).

Intruzja powoduje powstanie rysy w głąb materiału, i za stan wyjściowy w modelu przyjęto rysę na powierzchni materiału w kształcie płaskiego klina o długości początkowej l i rozwarcia a (Rys. 8.27 a). W wyniku pomalowania preparatem AAS powierzchnia materiału pokryła się cienką błonką (w literaturze spotyka się określenie film) (Rys. 8.27 b, c). Część preparatu wnika w głąb rysy tworząc wklęsły menisk (Rys. 8.27 d). W wyniku suszenia następują odkształcenia skurczowe (Rys. 8.27 e), a w procesie nasycenia wodą pęcznienie (Rys. 8.27 f). Efektem przemiennych cyklów suszenie-nasycenie jest uszkodzenie błonki polimeru i propagacja rysy o długości Δl (Rys. 8.27 g).

Przyrost długości rysy Δl jest spowodowany uplastycznieniem materiału w wierzchołku rysy w wyniku odkształceń o zmiennych znakach (+) i (-). Szczegółowy opis propagacji rys w kompozytach cementowych opisano w rozdziale 8.1. Tak powstałe uszkodzenia błonki umożliwiają ponowny negatywny wpływ oddziaływania wody i środowiska zewnętrznego na materiał (Rys. 8.28). Uszkodzenia błonki umożliwia dopływ wilgoci do wnętrza rysy i ponowny rozwój niszczenia materiału.

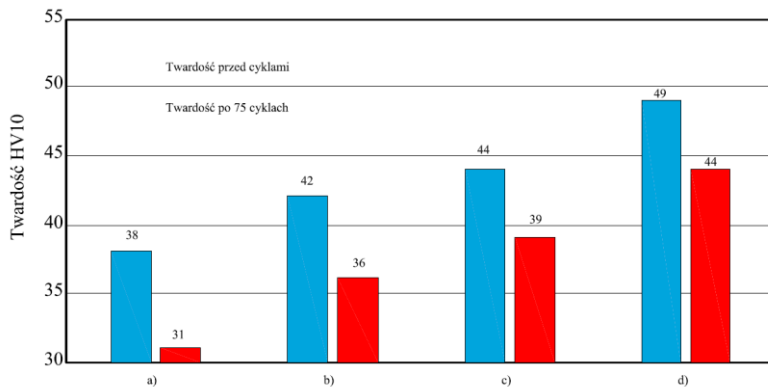
Na rysunku 8.28 pokazano wykresy procentowych zmian nasiąkliwości wagowej próbek zaprawy cementowej z modyfikacją lub bez po cyklach zmęczeniowych. Prezentowane wykresy pokazują pozytywny wpływ pola ultradźwięków i dodatku mikrokrzemionki na zwiększenie skuteczności hydrofobizacji przy zastosowaniu badanego impregnatu. W wyniku oddziaływania pola ultradźwięków zmienia się lepkość, konformacja (sposób ułożenia łańcucha polimerowego), adhezja i głębokość penetracji preparatu AAS w głąb struktury materiału. Te spostrzeżenia z badań zostały szeroko opisane i analizowane w innych badaniach autorskich (S. Fic i A. Szewczak 2015, S. Fic i A. Tatarczak 2015, S. Fic i in. 2016 a, 2016 b, 2017).

Niewątpliwie głównym czynnikiem zwiększającym trwałość powierzchni z błonką polimeru był dodatek mikrokrzemionki i korzystny wpływ ultradźwięków. Kolejnym etapem badań był pomiar twardości metodą Vickersa. Z przeprowadzonych badań wynika, że wszystkie powierzchnie próbek zaprawy cementowej pokryte preparatem hydrofobizującym wykazały zwiększoną twardość powierzchniową HV (Rys. 8.29). Powstała błonka powierzchniowa wypełniła mikropoprzestrzenie w strukturze materiału dodatkowo je połączyła i wzmocniła, co obrazuje wzrost twardości.



Rys. 8.28. Przykład zmian nasiąkliwości wagowej próbek zaprawy cementowej o $w/c = 0,5$ po niskocyklowym zmęczeniu, suszenie-nasycenie w wodzie; 1 – próbki niehydrofobizowane, 2 – próbki hydrofobizowane alkilo-alkoksy-siloksanem (AAS), 3 – próbki hydrofobizowane alkilo-alkoksy-siloksanem po obróbce ultradźwiękami, 4 – próbki hydrofobizowane alkilo-alkoksy-siloksanem po obróbce ultradźwiękami i dodatkiem 7,5% mikrokrzemionki

Można zauważyć, że błonka polimerowa przy cyklach zmęczeniowych utrudniała rozluźnienie pomiędzy składnikami kompozytu i wnikanie wody. Na zwiększenie twardości powierzchniowej miało wpływ zastosowanie mikrokrzemionki do polimeru. Potwierdzają to przykładowe badania twardości po 75 cyklach zmęczeniowych.



Rys. 8.29. Twardość powierzchniowa próbek zaprawy cementowej o $w/c = 0,5$; 1 – próbki niehydrofobizowane, 2 – próbki hydrofobizowane AAS, 3 – próbki hydrofobizowane AAS po obróbce ultradźwiękami, 4 – próbki hydrofobizowane AAS po obróbce ultradźwiękami z dodatkiem 7,5% mikrokrzemionki

8.5. Podsumowanie

Przeprowadzone badania i ich analiza pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

- najlepsze efekty w zakresie skuteczności wykonanej hydrofobizacji zapraw uzyskano poprzez obróbkę ultradźwiękami preparatu AAS oraz wprowadzeniem dodatku mikrokrzemionki. Zastosowanie tych modyfikacji znacząco ograniczyło nasiąkliwość zapraw i zwiększyło trwałość błonki otaczającej materiał przy oddziaływaniu przemiennego suszenia i nasycania w wodzie,
- pokrycie powierzchni preparatem hydrofobizującym zwiększyło trwałość powierzchniową badanych próbek. Preparat hydrofobizujący wnikał w porowatą strukturę zapraw i w ten sposób nastąpiło dodatkowe uszczelnienie w mikrostrukturze oraz wzmocnienie przestrzeni pomiędzy stwardniałym spoiwem cementowym, co wyraża się znaczącym wzrostem twardości,
- modyfikacja preparatu AAS poprzez zastosowanie dodatku mikrokrzemionki i działaniem pola ultradźwięków wpłynęła pozytywnie na parametry błonki osłonowej wzmacniając jej strukturę zarówno przed, jak też po cyklach zmęczeniowych,
- sukcesywnemu zniszczeniu ulegała błonka powierzchniowa pod wpływem zmęczenia, powstałych odkształceń i naprężeń w warunkach zwiększonej nasiąkliwości i obniżonej twardości powierzchniowej, co potwierdza słuszność przyjętego modelu przedstawionego na rysunku 8.25,
- wywołanie cyklicznego zmęczenia próbek zaprawy prowadzi do zerwania ciągłości błonki i w ten sposób możliwy jest ponowny dopływ wilgoci do wnętrza materiału powodując powstanie naprężeń i niszczenie struktury. Niszczenie porowatych materiałów, do których należą kompozyty na bazie spoiwa cementowego można wyjaśnić efektem Rebintera opisanym w rozdziale 5,
- obniżenie twardości powierzchniowej badanych próbek wskazuje na wzrost plastyczności zaprawy i tym samym na postępującą degradację struktury materiału. Ustalenie parametrów związanych z twardością materiału przed i pod wpływem zmęczenia pokazuje stan zachodzących zmian w sieci krystalicznej struktury,
- badania zwilżalności materiałów kompozytowych oraz obliczanie swobodnej energii powierzchniowej, jako odrębna tematyka związana z efektywnością hydrofobizacji, zostały przedstawione i analizowane w publikacjach wymienionych w załączonej bibliografii.

Bibliografia

- Achwerdow I.N., Osnowofizyki betona, Moskwa, Stroizdat, 1981.
- ACI.224.1.R-84: Causes, evaluation and repair of cracks in concreto structures, ACI Jour., 5–6, 1984, s. 211–229.
- Ahmed H.A.M., Maghrabi M.N., Haffez G.S.A., Ocena energii rozdrabniania składników cementu, „Inż. Mat.” Nr 1, 2007, s. 1–14.
- Al.-Akhras N.M., Durability of metacaolin concrete to sulfate attack, “Cem. Con. Res.”, 36, 2006, s. 1722–1731.
- Amosow N.M., Struktura, harmonia, sistem, Nauka i technika, 1984.
- Anielak A.M., Chemiczne i fizykochemiczne oczyszczanie ścieków, Warszawa, PWN, 2000.
- Ashby B.F., Jones D. R. H., Materiały inżynierskie, Warszawa, WNT, 1996.
- Aślanow A.M., Botnar K.B., Vyrowoi W.N., Gerega A.N., Netesa N.I., Model klastero-obrazowania w chaotycznym potoku. Odessa, WISNIK Nr 21, 2006.
- Atkins P.W., Chemia fizyczna, Warszawa, PWN, 2011.
- Bagster D.F., Aggregate behavior in stirred vessels, w Ayazi Shamlon P. (ed), Proc. of Solid-Liquid Suspensions, Oxford, Butterworth-Heinemann, 1993.
- Baldan A., Adhesion phenomena in bonded joints, “Int. J. Adhesion and Adhesives”, vol. 38, 2012, s. 95–116.
- Bałaż P., Mechanochemistry and Minerals Engineering, Berlin, Springer, 2008.
- Bangham D.H., Razouk R., Adsorption and wettability of solid surface, “Trans. of Faraday Soc.”, 1937, 33. s.1459–1463.
- Bansted J., Cementy hydrofobowe, „C-W-B”, 9/71, Nr 6, 2004, s. 261–270.
- Bastian S., Betony konstrukcyjne z popiołem lotnym, Warszawa, Arkady, 1980.
- Bażenow J.M., Technologia betona, Leningrad, 1981.
- Berg A.I., Birjokow W.W., Kibernetyka i progres nauki i techniki, Moskwa, Mysli, 1969, s. 341–373.
- Bertalanffy L. von., Ogólna teoria układów. Podstawy, rozwój, zastosowania, PWN, 1984.
- Beton wg normy PN-EN 2016-1-komentarz, praca zbiorowa pod kierunkiem prof. Lecha Czarneckiego, Polski Cement, Kraków, 2005, PKN, Warszawa.
- Bodnar A., Wytrzymałość materiałów, Kraków, Polit.Krak., 2003.
- Boker A., Self Assambly of Nanoparticels, “ACS Nano”, 3(10), 2007, s. 1231–1248.
- Boynton R.S., Chemistry and Technology of Time and Limestone, London, New York, 1966.
- Brand A.M., Burakiewicz A., Kajfasz A., Kaspekiewicz J., Kowalczyk R., Pietrzykowski J., Kompozyty betonowe – ich struktura i właściwości mechaniczne [in] Właściwości mechaniczne i struktura kompozytów betonowych, Wrocław, PAN Ossolineum, 1974, s. 9–273.
- Brandt A.M. (red.), Własności mechaniczne i struktura kompozytów betonowych, Wrocław, PAN, Ossolineum, 1974.

- Brandt A.M., Zastosowanie doświadczalnej mechaniki zniszczenia do kompozytów o matrycach, [w:] *Mechanika kompozytów betonopodobnych*, red. J. Kasperkiewicz, Wrocław, IPPT PAN, Ossolineum, 1983.
- Bruegel K. van., *Simulation of Hydration and formation of structure in Hardening Cement-Based Materials*, Delft, 1991.
- British Standard BS 812, *Testing Aggregates, Part.2, Method of Determination of Density*, London, British Standards Institution, 1995.
- Brodzička R., *Podstawy chemii fizycznej*, Warszawa, PWN, 1970.
- BroekD., *Osnovy mechaniki rozruszenja*, Moskwa, Wyższa Szkoła, 1980.
- Brooks J.J., Johari M., Effect of metacaolin on creep and shrinkage of concrete, "Cem. Con. Comp.", 2001, 22, s. 495–669.
- Budeszczekij R.I., *Elementy teorii procznosti zernistych kompozycyjnych materiałów, tipa beton*, Tbilisi, 1972.
- Budnikov P.P., Ginstlint A.M., *Reakcji w smiesiach twierdych wieczestv*, Moskwa, 1981, s. 423.
- Bukat A., Rutkowski W., *Teoretyczne podstawy procesów spiekania*, Wyd. Śląsk., 1974.
- Bukowski B., *Budownictwo betonowe. Technologia betonu*, Arkady, 1969.
- Butt I., M., Syczew M.M., Tumaszew W.W., *Chemiczeskaja technologia wiażujuszczich materiałów*, Wyższa Szkoła, 1980.
- Cademartiri L., Ozin A.G., *Nanochemia podstawowe koncepcje*, Warszawa, PWN, 2011.
- Cercignani C., *Ludwig Bolzman*, Oxford, Oxford Univ. Press, 1996.
- Chaken G., *Informacja i samoorganizacja: Mikroskopiczekij podchod k słoznym sistemam*, MIR, 1991.
- Chateau X., *Particle packing and reology of concrete in: Understanding the reology of concrete*, Ed. N.Roussel Woodhead Pub. Limited, 2012, s.117–143.
- Chaudhuri B., Mehrotro I., Muzzio F.J., Tomassone M.S., Cohesive effect in powder mixing in a tumbling blender, "Powder Tech.", 2006, Nr 169, s. 105–114.
- Chodakow G.S., *Fizyko-chimiczeskaja mechanika izmielenja twierdich tiel*, „Kolloidnyj żurnal”, 1998, t. 60, Nr 5, s.684–697.
- Ciak M.J., *Termokinetyczna ocena efektywności domieszek w technologii betonu*, Odessa, 2015, (w j. ros.).
- Conti S., Cecchini M., *Predictional molecular self-assambly at surfaces a statistical thermodynamics and modeling approach*, "Phis. Chem.", 18, 2016.
- Czarnecki L., Bronisławski T., Henning O., *Chemia w budownictwie*, Warszawa, Arkady, 1994.
- Czarnecki L., *Chemia w budownictwie*, Warszawa, Arkady, 1995.
- Czarnecki L., Justnes H., *Zrównoważony trwały beton, „C-W-B”*, Nr 6, 2012, s. 341.
- Czarnecki L., Kurdowski W., Mindess S., *Future development In concrete, w Developments in the Formulation and Reinforment of Concrete* (red. S. Mindess), London, Pub. Ltd., 2008.

- Czarnecki L., Łukowski P., Betony i zaprawy samo naprawialne – krok ku inteligentnym materiałom, „Mat. Bud.”, Nr 2, 2008, s. 2–4.
- Czarnecki L., Nanotechnologia w budownictwie, „Prz. Bud.”, 1/2011.
- Czelidze T.L., Elektrieskaja spektroskopija heterogennyh sistem, Nauka, 1997, s. 271.
- Czerniawski W.L., O soprotiwłajemosli cement nogo betona dejstwiu wnentrznej sredi, „Stroj. i arch.”, 1991, Nr 3, s. 57–60.
- Czerniawski W.L., Powyszczenie antikorozjonnych swoistw bietona, Kiew, Budiwielnik, 1983, s.83.
- Czerniawski W.L., Principia adaptiwności w stroitielnom materiałowidenii, „Nauka”, nr 7, 2006.
- Dąbrowski K., Stachurski W., Zieliński J.L., Konstrukcje betonowe, Warszawa, Arkady, 1982.
- Deinega J.F., Dyspersyjne układy elektrieskich polach, „Ukr. Chim. Żurnal”, 2001, t. 67, Nr 3, s. 13–18.
- Deja J., Trwałość zapraw i betonów żwirowo-alkalicznych, „Ceramika-Ceramics”, Prace PAN, vol. 83, 2004.
- Delmon B., Kinytika heterogennyh reakcji, 1972.
- Deroń J., Pampuch R., Haber J., Chemia ciała stałego, Warszawa, PWN, 1975.
- Ditrich L. et al. Raport of behavior of cost aluminium alloys under low cycle fatigue and under combined stress states. 6 th framework program, „NADIA Contact”, No 026563-2., IPPT, p 90.
- Dorofeev V.S., Vyrovoy V. N., Techonologiczeskaja powrezdennost stroitielnych materiałow i konstrukcji, Odessa, 1998.
- Dorofeev V.S., Zawisnost modyła deformacji betona od jego technologicznej powiezdenności, Odessa, 1992.
- Dry C.M., Self – Reporing Reinforced Matrix Materials, US. Patent Nr 6 261 260 B1.
- Dutkiewicz E.T., Fizykochemia powierzchni. Warszawa, WNT, 1998.
- Dworkin L.I., Lapowska S.D., Budiwelne materiałoznawstwo, Riwne 2016.
- Encyklopedia PWN, Warszawa 2000.
- Encyklopedia, Geologia, PWN, 2006.
- Fagerlund G., Trwałość konstrukcji betonowych, tłum. Z j. szwedzkiego, Warszawa, Arkady, 1997.
- Feda J., Mechanics of Particulate materials, Praque, The Principles Akademia, 1982.
- Fedorkin S.I., Mechanoaktywacja wtoricznego Syria w proizwodstwie stroitielnych materiałow, Simferopol, Tawrja, 1997, s.180.
- Feger E., Fraktale, Warszawa, 1991.
- Fic S., Barnat-Hunek D., Brzyski P., Evaluation of the efficacy of surface hydrophobisation and properties of composite based on lime binder with flax fillers, w. ICCESE 2016. 18th. Inter. Conf. On Civ., Env. And Struc. Eng. Kuala Lumpur, Malesia. Feb. 2016.

- Fic S., Barnat-Hunek D., The Effectiveness of Hydrofobisation of Porous building Materials by Using the Polymers and Nanopolymers Solution, IMSE CN, 1002, No 2, 2014, s. 93–98.
- Fic S., Beton w usłowiach udarnych wozdejstw. Monografia. Politechnika Lubelska, 2017.
- Fic S., Bieton pri udarnoj ragrużkie, Odessa, 2004.
- Fic S., Kłonica M., Szewczak A., Effect of hydrophobisation on the durability of building ceramics, „Polimery”, 2016, Nr 1, vol. 61, s. 46–48.
- Fic S., Kłonica M., Szewczak A., Właściwości adhezyjne małowcząsteczkowego polimeru modyfikowanego nanokrzemionką i dezintegrowanego ultradźwiękami przeznaczonego do hydrofobizacji ceramiki budowlanej, „Polimery”, 2015, 60, Nr 12-12.
- Fic S., Szelaż M., Analisis of the development of cluster cracks caused by elevated temperatures in cement paste, „Constr. and Buld. Materials”, vol. 83, 2015, s. 223–229.
- Fic S., Szewczak A., Barnat-Hunek D., Łagód G., Process of fatigue destruction in nanopolimer-hydrophobised ceramics bricks, „Materials”, 2017, nr 1., vol.10, s. 410–425.
- Fic S., Szewczak A., Guz Ł., Microhardness of the slurries and cementmortars, AIP Conference, Nanotechnology, Milano, 2018, nr 1, vol 2004
- Fic S., Szewczak A., Porównanie charakterystyk wytrzymałości betonu żwirowego o zmiennym wskaźniku w/c, „Bud. i Arch.”, 2014, nr 3, vol. 13, s. 7–14.
- Fic S., Szewczak A., Skuteczność hydrofobizacji ceramiki budowlanej polimerami nieorganicznymi dezintegrowanymi ultradźwiękami z dodatkiem napęlniaczy, „Bud. i Arch.”, 2015, nr 4, vol.14.
- Fic S., Tatarczak A., The effectivness of hydrophobisation of building ceramics by sonificated polimers. Proc. Of the Int. Conf. On Civ., Struct. And Transp. Eng. Ottawa, Canada 2015.pp. 1–8.
- Fic S., Vyrovoy V.N., Dorofeev V.S., Procesy samoorganizacji struktury kompozytowych materiałów budowlanych, Pol. Lub., 2013, s. 143.
- Flaga K., Beton jako kompozyt, Konferencja „Beton na progu nowego milenium:”, Polski Cement, Kraków, 2000, s. 19–28.
- Flaga K., Furtak K., Wpływ rodzaju kruszywa na poziom naprężeń krytycznych w betonie ściskany, „Arch. Inż. Łąd.”, 1981, t. 27, z. 4, s. 653–666.
- Flaga. K., Furtak K., Propagacja rys w belkach żelbetowych poddanych działaniu wzrastających obciążeń doraźnych, „Inżynieria i Budownictwo”, nr 3, 1983, s. 116–118.
- Freitas E.M., Silva-Lannes S.C., Use of telersture analisis of determine compaction force of powders, „Journal of F. Eng.”, 2007, 80, s. 568–572.
- Frias M., Carbera S., Pore size distribution and degree of hydration of metacaolin cement pasts, „Cem. Con. Res.”, 2000, 30, s. 561–569.
- Frołow I.G., Kurs koloidalnej chemii, Chimia, 1980.

- Furnas C.C., Grading aggregates i – relations for beds of broken solids of maximum density, "Ind. Eng. Chem.", 23(9), 1931, s. 1052–1058.
- Furtak K., Wytrzymałość eksploatacyjna betonu, Poznań, IBDiM, 190, Nr 3.
- Garbacz A., Courard L., Kostana K., Charakterization of concrete Surface roughness and its relation to adhesion in repair uklads, "Mat. Charakt.", vol. 56, 2006, s. 281–289.
- Garbarczyk J., Wstęp do fizyki ciała stałego, Wyd. Pol. Warsz., 2000.
- Garfa M.E., Rozwicie stałostnich treszczin w materiałach i konstrukcjach, Kiew, 1980.
- Gawędzki A., Mechanika materiałów i konstrukcji prętowych, Pol. Poz. A.M., 2003.
- Gawlicki M., Roszczynialski W., Uboczne produkty spalania z kotłów fluidalnych jako składnik cementów portlandzkich, „C-W-B”, 2003, Nr 5, s. 255–258.
- Gierczycki A.T., Procesy agregacji i rozpadu w układach dyspersyjnych ciała stałe-ciecz, Gliwice, Pol. Śląska, 2014.
- Giergiczny Z., Cement z dodatkami mineralnymi składnikiem trwałego betonu, „Inż. i Bud.”, 2010, s. 275–279.
- Giergiczny Z., Cement z dodatkami w technologii betonów nowej generacji, Opole, 2002, s.189.
- Giergiczny Z., Nowe cementy i technologie wytwarzania spoiw alternatywnych, Konf. Dni Betonu, Wisła, 2012.
- Giergiczny Z., Popiół lotny w składzie cementu i betonu, Gliwice, Pol. Śląska, 2013.
- Giergiczny Z., Rola popiołów lotnych wapniowych i krzemionkowych w kształtowaniu właściwości spoiw budowlanych i tworzyw cementowych, Pol. Krak., 2006, s. 193.
- Glinicki M., Zieliński M., Rozmieszczenie porów powietrznych w betonie z dodatkiem fluidalnego popiołu, „C-W-B”, 2007, Nr 3, s. 133–138.
- Glinicki M.A., Kasperkiewicz J. i inni., Badanie mikrotwardości betonu za pomocą węgelnika Vickersa, XLIX Konf. Nauk. KILiW PAN, Krynica, 2003, t. 3, s. 139–146.
- Golewski G., Sadowski T., Fracture toughness at shear (mode II) of concrets made of natural and broken aggregates, The Eighr International Symposium on Brittle Matrix Composites, Warszawa, 2006, s 534–546.
- Golewski G., Sadowski T., Model kruchych uszkodzeń bedonu, „Materiały Budowlane”, nr 2, 2006, s. 11–13.
- Golewski G., Sadowski T., Rola matrycy cementowej w procesie powstawania kruchych uszkodzeń w kompozytach betonowych, „Przegląd Budowlany”, nr 7–8, 2006, s. 36–40.
- Golewski G., Sadowski T., Wpływ uziarnienia kruszywa grubego na charakter uszkodzeń i parametry mechaniki pęknięcia betonów wapiennych, „Drogownictwo”, nr 8, 2006, s. 272–275.
- Golewski G., Sadowski T., Odporność na pęknięcie betonów z kruszywami naturalnymi i łamanymi, „Przegląd Budowlany”, nr 10, 2005, s. 31–37.

- Gołaszewski J., Szwabowski J., Wpływ powierzchni właściwej cementu na właściwości reologiczne zapraw z dodatkiem superplastyfikatorów, XX Konf. Nauk. Tech. „Beton i prefabrykacja”, Jadwisin, 2006, s. 133–140
- Gołek Ł., Kaszuba Ł., Badanie zmienności składu fazowego różnych frakcji cementów, Dni Betonu, Wisła, 2012, str. 528–548.
- Gowin D. Procesy degradacji mikrostruktury kompozytów cementowych w wysokiej temperaturze, Nr 69, Warszawa, PAN, 2010.
- Griffith A. A., The phenomena of rupture and flow in solids, London, “Phil Trans of the Royal Society of London”, vol. 221, 1920, s. 163–198.
- Grzeszczyk S., Betony nowej generacji z proszków reaktywnych, „Biul. VAT.”, vol. LXIV, Nr 3, 2015.
- Gubin S.P., Chimia nanoklastrów, Moskwa, Nauka, 1987.
- Gumilew A.N., Etnogennost i biosfera ziemi, Gidrometro, 1990.
- Guo Ye., Xin H., Baolin Zhu, A calculation method for packing density of powder in paste with grain size distribution, “Key Eng. Mat.”, 2011, 477, s. 44–50.
- Gwozdew A.A., Creep of concrete. Miechanika Twierdiego Tiela, Moskwa, 1966.
- Gwozdew A.A., Rasciot niesuszczey sposobnosti konstrukcji po metodu predelnogo rawnowesja, Gostroizdat, 1949.
- Hall C., Hoff W.D., Nixon H.R., Water movement in porous building materials, Evaporation and drying Brick and Block Materials, “Buil. and Envir.”, 19.1., 1984, s. 13–20.
- Hay K.M., Dragila M.I., Liburdy J., Theoretical model for the wetting of a rough Surface, “Jur. Coll. and Interface Science”, vol. 325, 2008, s. 472–477.
- Hirst K.E., The Apollonian packing, “J. London Mat. Soc.”, 1967.
- Hoła J., Destrukcja naprężeniowa betonu ściskanego dojrzewającego w różnych warunkach wilgotnościowo-naprężeniowych, ZPBN, Nr 2, [red. Z. Pawłowski] Warszawa, SIMP, 1997.
- Hoła J., Effects of aggregate grading on the stress degradation of copressed concrete, “Archives of Civil Engineering”, z. 1–2, 1992, s. 85–102.
- Hoła J., Moczko A., Stus R., Rola uziarnienia kruszywa w destrukcji naprężeniowej ściskanego betonu, „Cemet Wapno Beton”, nr 6, 1986, s. 131–133.
- Hoła J., Naprężenia inicjujące i krytyczne a destrukcja naprężeniowa w betonie ściskany, Monografia, Nr 33, Wrocław, Pol. Wrocł., 2000.
- Hoła J., Pysznik J., Wpływ wilgotności betonu na przebieg niszczenia ocenianego metodami akustycznymi, „Archiwum Inżynierii Lądowej”, z. 4, 1990, s. 423–435.
- Hoła J., Stus R., Niektóre zagadnienia z zakresu mechaniki zniszczenia betonów o dużym punkcie piaskowym, „Cement Wapno Gips”, nr 1, 1989, s. 4–6.
- Hoła J., Wpływ czynników technologicznych i eksploatacyjnych na poziomy naprężeń inicjujących i krytycznych w betonie ściskany w świetle dotychczasowych badań, „Cemet Wapno Beton”, nr 2, 2001, s. 49–52.

- Hunek-Barnat D., Swobodna energia powierzchniowa jako czynnik kształtujący skuteczność hydrofobizacji w ochronie konstrukcji budowlanych. Monografia. Lublin. Pol. Lub. 2016.
- Illustrated Word Encyclopedia, New York, 1966.
- Izraelchvili J. N., Adhesion forces between surfaces in liquids and condensable vapours, "Surface Science Reports", 1992, vol. 14, s. 109–159.
- Jamróży Z., Beton i jego technologie, PWN, 2015.
- Jasiczak J., Mikołajczak P., Technologia betonu modyfikowanego domieszkami i dodatkami, Pol. Poz. 1997.
- Jasiczak J., Wdowska A., Rudnicka T., Betony ultra wysokowartościowe, właściwości, technologie, zastosowanie, Kraków, Stowarzyszenie Producentów Cementu, 2008.
- Jennings H. M., Cem. Concr. Res., 30,101, 2000.
- Jones T.R., Metakaolin as a pozzdanic addition to concrete in structure and performance of cement, London, New York, 2002.
- Jonson D.W., Kald L., Rabbat G., ACI Committee 215 Fatigue Concrete, Detroit, 1989.
- Kalinin M., Konogorov S., Boltzmann's Constant the Energy Meaning of Temperature and Thermodynamic Irreversibility, "Masurement Techniques", 48(7), 2005.
- Kasner E., Supnick F., The Apollonian packing of circles, "Proc. Nat. Acord Sci.", 1943, (29), s. 378–384.
- Kasperkiewicz J., Sobczak M., O możliwości oceny wytrzymałości betonu na podstawie mikrotwardości, „Inżynieria Materiałowa”, Nr 5, 2003.
- Kasperkiewicz J., Wprowadzenie do zagadnień pękania betonu i kompozytów betonopodobnych [w:] Wybrane zagadnienia z mechaniki kompozytów, Białystok, Wyd. Pol. Biał., 1982, s. 37–112.
- Kasperkiwicz J., (red.), Mechanika kompozytów betonopodobnych, Wrocław, IPPT PAN, Ossolineum, 1983.
- Kelsall R.W., Hamley I.W., Geoghegan M., Nanotechnologie, PWN, 2012, Warszawa.
- Knopp Y., Peled A., Packing density modeling of blended cement with limestone having different particle sizes, "Constr. And. Build. Mater.", No 102, s. 44–50.
- Kobiak J., Stachurski W., Konstrukcje żelbetowe, Warszawa, Arkady, 1973.
- Koch R., Noworyta A., Procesy mechaniczne w inżynierii chemicznej, WNT, Warszawa 1995.
- Komachow P.G., Popow W.P., Energeticzeskije i kineticzeskije aspekty mechaniki raz ruszenia betona, Samara, Stroitielstwo, RIA, 1999.
- Konik Z. Małolapszy J., Rosznialski W., Stok A., Wpływ dodatku ekspansywnego na właściwości fizyczne wybranych cementów, „C-W-B”, XI/XXIII, 2006.
- Konkol J., Prokopski G., Właściwości wytrzymałościowe betonów bazaltowych z dodatkiem Flubetu, „Prz. Bud.”, 2010, Nr. 11, s. 25–29.
- Kosiorek M., Odporność ogniowa konstrukcji żelbetowych, Warszawa, Arkady, 1989.
- Kosiorek-Kazubek M., Właściwości betonu z dodatkami popiołu lotnego pochodzącego ze spalania węgla i biomasy, „Prz. Bud.”, 5/2009, s. 45–48.
- Krajciunovic D., Damage mechanics, "Mech. and Mater.", vol. 8, 1989, s. 117–197.

- Kraszewski W., Wytrzymałość zmęczeniowa materiałów ceramicznych. Trybologia, „SiTMP”, Nr 3, 2004, s. 169–178.
- Król M., Tur W., Beton ekspansywny, Arkady, 1999.
- Kruglicki N.N., Osnovy fizyko-chimicheskij mechaniki, t. 1–3, 1977.
- Kurdowski W., Chemia cementu i betonu, Polski Cement. Warszawa, Wyd. Naukowe PWN, 2010.
- Kurzydłowski K., Lewandowska M., Nanomateriały inżynierskie – konstrukcyjne i funkcjonalne, PWN, 2010, Warszawa.
- Kuzniecowa T.W., Kudraszow I.W., Timaszew W.W., Chimiezhskaja tehnologija wiażujuszczich materialów, Moskwa, Wyższa Szkoła, 1989.
- Kwan A.K.H., Chan K.W., Wong V., A 3-parametr particle packing model incorporating the wedging effect, “Powder Technology”, 237, 2013, s. 172–179.
- Larionowa Z.M., Nikitina L.W., Garaszczin B.R., Fazowy sostaw, mikrostruktura i procznost cementnogo kamnia i betona, Stroizdat, 1971.
- Larrard de F., Concrete Mixture Proportioning Scientific Approach, London, New York, 1999.
- Lea F., The chemistry of cement and concrete, N. York, Chem. Pub. Co. Inc., 1971.
- Lelmon B., Kinyetika geterogennykh reakcji, MIR, 1972.
- Lemanowicz M., Spagiryeczne procesy zachodzące w układach dyspersyjnych ciało stałe-ciecz w polu ultradźwiękowym, Praca doktorska, Gliwice, Pol. Śląska, 2010.
- Leyser R., Oleksik M., Beto Crete, C-17 (Bv), „Polski Cement, Budownictwo, Technologie, Architektura”, 2007, marzec-kwiecień. s. 30.
- Lin S., Ha Z., Prediction of random packing limit multimodel particle mixtures, “Powder Tech.”, 2002, No. 126, s. 293–296.
- Lyubimova T.J., Agapova P.A., Application of microhardness approach in investigation of the structure of cement paste, “Beton i Zelezbeton”, No 7, 1959, s. 229–303.
- Łukowski P., Modyfikacja materiałowa betonu, Kraków, Polski Cement, 2016.
- Majewski S., Mechanika betonu konstrukcyjnego w ujęciu sprężysto-plastycznym.
- Małaszkiwicz B., Metakaolinit jako pucolanowy dodatek do betonu, „Civ. Eng.”, 6, 2015, s. 81–94.
- Małolepszy J., Hydratacja i właściwości spoiwa żużlowo-alkalicznego, „Zeszyty Naukowe AGH, Kraków, Ceramika”, z. 53, 1989.
- Małolepszy J., Tokarzewska E., Wpływ popiołów lotnych ze współspalania węgla i biomasy na proces hydratacji i właściwości cementu, Konf. „Dni Betonu”, Wisła, 2006.
- Matwiejenko W.A., Elektricheskije jawlenia i aktywaczionnyje uwozdiejstwa w technologii betonu, Makiejewska, RIC, 1998, s.154.
- Mays G., Durability of concrete structures: investigation, repair, protection, London, E and FN Spon, 1992.
- Mczedłw-Petrosjan N.I., Chimia nieorganicheskikh materialów. Striizdat, 1971.

- Midness S., Lawrence F.V., Kesler C.E., The J – integral as a fracture criterion for fiber reinforced concrete, "Cement and Concrete Research", vol. 7, 1977, s. 732–742.
- Mindess S., The cracking and fracture of concrete: an annotated bibliography 1928–1981, [w.] Fracture mechanics of concrete, red. F.H. Wittman, Amsterdam, Elsevier Science Publishing, 1983.
- Murzewski J., Bezpieczeństwo konstrukcji betonowych, Warszawa, Arkady, 1970.
- Mutermilch I., Jastrzebski P., Orłowski W., Wytrzymałość materiałów", Warszawa, Arkady, 1985.
- Neimitz A., Mechanika pękania, Warszawa, PWN, 1998.
- Neville A.M., Właściwości betonu, Kraków, Polski Cement, 2001.
- Nikołajski W.P., Fizykochemia. Teoretyczne i praktyczne aspekty, Moskwa, 1987.
- Nocuń-Wielik W., Pył krzemionkowy, Kraków, Polski Cement, 2005.
- O'Mahony C.T., Homes R.A., Morris J.D., Thermodynamics-Układy in Equilibrium and Non-Equilibrium, MA, 2011, s. 279–306.
- Ochiyama N., Tanaka T., Porosity estimation from particle size distribution, "Ind. Eng. Chem. Fund.", 1986, No. 25.
- Ochiyama N., Tanaka T., Porosity of mass of solids having a range of size, "Ind. Eng. Chem. Fund.", 1981, No 20.
- Olofiniski N.F., Elektryczne metody obogaczenia, Nedra, 1977, s.522.
- Opaliński I., Siły adhezji kapilarnej w materiałach rozdrobnionych, „Inż. Chem. Procesowa”, 2001 r. t. 22, s. 99–121.
- Orchard D.F., Concrete technology, vol. 112, London, 1979.
- Pakham D.E., Work of adhesion: contact angles and contact mechanics, "Int. J. Adhesion and Adhesives", vol. 16, 1996, s. 121–128.
- Palma C.A., Cechini M., Samori P., Predicting self-assembly: from empiricism to determination, "Chem. Soc. Rev.", 2012, 41, s. 3713–3730.
- Pałasz B., Perspektywy zastosowania nanokryształów do otrzymania materiałów kompozytowych o nowych właściwościach, "Kompozyty", 4, 2004, 9., s. 16–28.
- Pampuch R., Haberko K., Kordek M., Nauka o procesach ceramicznych, Warszawa, PWN, 1992.
- Paszczenko A.A., Miasnikowa E.A., Gumen W.S., Teoria cementa, Budowlanik, 1991.
- Piasta J., Piasta W.G., Beton zwykły, Warszawa, Arkady, 1994.
- Piasta W.G., Concrete durability as the function of stress level in sulphate attack, "Archives of Civil Engineering", z. 1, 1996, s. 29–45.
- Piasta W.G., Korozja siarczanowa betonu pod obciążeniem długotrwałym, Monografie, studia rozprawy, Kielce, Politechnika Świętokrzyska, 2000.
- Piasta W.G., Sawicz Z., Goprowski G., Trwałość obciążonego betonu w warunkach agresywności chemicznej, „Inżynieria i Budownictwo”, nr 6, 1996.
- Pigoń K., Ruziewicz Z., Chemia fizyczna, t. I i II, Warszawa, WNT, 2005.

- Plechawski S., Fic S., Wpływ wysokiej temperatury na charakterystykę pękania zaczynu, zaprawy i betonu, „Mat. Bud.”, 2018, Nr. 9, s. 16–21.
- Plechawski S., Fic S., Współczynnik intensywności naprężeń betonu w temperaturach pożarowych. W trwałe metody naprawcze w obiektach betonowych (red. Błaszczyński T.), Wrocław, Dolnośląskie Wyd. Eduk., 2015.
- Płuziński T., Teiard de Chardene, Kraków, 1985.
- PN-EN-206, 2014, Beton, wymagania, właściwości, produkcja i zgodność.
- Pohorecki R., Wroński S., Kinetyka i termodynamika procesów inżynierii chemicznej, WNT, 1975.
- Powers T.C., The chemistry of cement, London, Acad. Press. 1964.
- Powers T.C., The physical structure of Portland Cement Paste, The Chemistry of Cements, (ed. H. Taylor), London, Acad. Press, 1964.
- Prangiszwili I.I., Bykow W.N., Gordzioki A., Sistemnyje zakonomeruosti i układu optymalizacji, SINTEG, 2004.
- Prangiszwili I.I., Sistemnyj podchod i obszczestwiennyje zakonomeruosti, SINTEG, 2000.
- Prigoždin I., Ot suszczestwujuszczego k waznikajuszczemu, Moskwa, Nauka, 2003.
- Prigoždin I., Wremia, chaos, kwant, Stengers. M. Progres., 1994, s. 272.
- Prokopski G., Analiza związku struktury z odpornością betonu na pękanie, Monografia, Nr 14, Pol. Częstochowska, 1990.
- Prokopski G., Badania odporności na pękania betonów, wykonanych na różnych kruszywach, przy zastosowaniu II modelu pękania, „Inżynieria Materiałowa”, nr 5, 1989, s. 125–129.
- Prokopski G., Badanie wpływu rodzaju i ilości kruszywa grubego na odporność betonów na pękanie, „Archiwum Inżynierii Lądowej”, z. 1–2, 1990, s. 121–135.
- Prokopski G., Halbiniak J., Interfacial transition zone in cementitious materials, “Cement and Concrete Research”, vol 30, 2000, s. 579–583.
- Pyszniak J., Hoła J., Application of acoustic methods to assesment of concrete destruction, “Arch. of Acoustic”, vol. 16, Nr 2, 1991, s. 155–165.
- Pyszniak J., Wpływ wilgotności betonu na jego wytrzymałości przy pomocy betonoskopu ultradźwiękowego, II Sesja Naukowa Wydz. Bud. Lądowego Pol. Wroc., Wrocław, 1963, s. 31–38.
- Ramaczandran W., Feldman R., Bobuz D., Nauka o bietonie, (red. Ralinowa W.B.), Moskwa, Stroizdat, 1986, s.278.
- Rareri D., Poriadok i bezporiadok materii, MIR, 1985.
- Razumow I.M., Fluidacja i transport pneumatyczny materiałów sypkich, Warszawa, WNT, 1975.
- Rebinder P.A., Powierzchnostniie jawlenia dispersnych sistemow. Fizykochemiczeskaja mechanika, Nauka, 1979.
- Richard D., Cheyreyzy M., Composition of Reactive Powder Concretes, “Cem. Concr. Res.”, vol. 25, 1995, s. 1501–1511.
- Rockwell A., Hardness Test for concrete, “Cem. Comer. Aggregates.”, Vol. 6, No 2, 1984, Wislow. D., s. 137–141.

- Rossijskij E.E., Kuncewicz O.E., Isledowanie paztworow i betona na smieszanych cementach, pałuczenych putem sowmiestnogo pomola bazalta i portlandcementa, Goszeldistad, 1985, s. 134–148.
- Rusin Z., Technologia betonów mrozoodpornych., Kraków, Polski Cement, 2000.
- Rusin Z., Zjawiska fizyczne w zamrażanym kruszywie i ich związek z mrozoodpornością betonu, Kielce, Zeszyty Nauk. PŚw. Bud. 29, 1989.
- Rutkowski W., Projektowanie właściwości wyrobów spiekanych z proszków i włókien, PWN, 1977.
- Rybew I.A. Stroitielne materuiaily na osnowie wiażujuszczich weszczestw, Wyższa Szkoła, 1978, s. 309.
- Santamaso A., Lazaro P., Canu P., Powder flowability and density ratio: the impact of granules paking, „Chem. Eng. Science”, 2003, Nr 58, s. 2857–2874.
- Sawicz Z., Piasta J., Odporność termiczna z kruszywem węglanowym, „C-W-G”, 1987, Nr 2.
- Scheibe W., Drescher G., Silikattechnik 7, 341, 1975.
- Siczew M.M., Priroda aktywnych centrow. Metody aktywacji gidratacji i twardnienia cementów, „Cement”, 1992, Nr 2, s. 79–88.
- Sikora H., Piasta W., Reologia betonów napowietrzanych a cement z dodatkami mineralnymi, „Civ. and Env. Eng.”, 3, (2002), „Bud. i Inż. Środ.”, s. 141–146.
- Sobieski W. i inni, Granuralne ośrodki porowate. Monografia, UMW w Olsztynie, 2016.
- Sołomatov V. I., Bobriszew A.H., Gimmler G.K., Polimernyje kompozicjonnyje materuiaily w stroitielstwie, Stroizdat, 1988.
- Sołomatov V. I., Elementi obszczei teorii kompozicjonnych stroitielnych materuiailow, „Stroitielstwo i architektura”, Nr 4, 1983.
- Sołomatov V. I., Razwitie polistrukturnoj teorii kompozicjonnych stroitielnych materuiailow, „Stroi. i arch.”, Nr 3, 1984.
- Sołomatov V. I., Tachirow N.K., Szczachech Szach, Intensiwna technologia bieronow, Stroizdat, 1989, s. 284.
- Sołomatov V. I., Vyrovoy V.N., Abbaszkanow N.A., Beton kak kompozicjonnyj materuiail, Taszkient, 1984.
- Sołomatov V. I., Vyrovoy V.N., Bobriszew A.N., Polistrukturnaja teoria kompozicjonnych stroitielnych materuiailow, FAN, 1991.
- Sołomatov V. I., Vyrovoy V.N., Dorofeev V.S., Osnovy stroitielnych kompozicjonnych materuiailow, Charkow, CHINGCH, 1990.
- Sołomatov V. I., Vyrovoy V.N., Dorofeev V.S., Sirenko A.W., Kompozicjonnyje stroitielne materuiaily i konstrukcji ponizennoj materuiailoemkosti, Kiew, Budiwielnik, 1991.
- Sosiński R., Nowak W., Szymańska J., Problematyka zastosowania młynów elektromagnetycznych w wysoko wydajnych procesach zagospodarowania popiołów lotnych, Międzynarodowa Konf. Euro Coal Ash, Warszawa, 6-8.10.2008.

- Stachurski Z., *Fundamentals of Amorphous Solids: Structure and Properties*, Willey-VCH, VerlagGmbH, 2015.
- Stachurski Z., On structure and Properties of Amorphous Materials, "Materials", 2001, 4(9).
- Stange E.K., The Sensual Apollonian circle packing, 2016, Expo. Mat. 34, s. 354–395.
- Stok A., Konik Z., Kurdowski W., Małolepszy J., Sposób otrzymywania mieszanek ekspansywnej, Polski patent 187378, 2004.
- Stovall F., de Larrd M., Buil, Linear packing density model of grain mixtures, "Powder Technol", 48(1), 1986, s.1–2.
- Strąk F., *Mieszanie i mieszalniki*, Warszawa, PWN, 1988.
- Suchanow W.G., Vyrovoy V.N., Korobko O.A., *Struktura materiału w strukturze konstrukcji*, Odessa, Poligraf., 2016, s. 243.
- Suchanow W.G., Vyrovoy V.N., Modelowanie struktury materiału konstrukcji jak odkrytych samoorganizujących układ, Odessa, MOK 47, 2004.
- Suryanarayana C., *Mechanical Alloying and Milling*, N. York, M. Decker, 2004.
- Suzdalev I.P., Nanoklastery i nanoklastyczne układy. Organizacja, wzajemnooddziaływanie, swoista, „Uspiechy chemii”, Moskwa, 2001, t. 7.
- Suzdalev I.P., *Nanotechnologia. Fizyko-chimia nanoklastrow, nanostruktur, nanomaterialow*, Moskwa, 2013.
- Syczew M.M., *Sowremennyye predstavleniya o mekhanizmie gidrotatsii cementa*, WNIIESM, 1984.
- Szaj P., Wpływ dodatków mineralnych na właściwości reologiczne zaczynów cementowych, Pol. Wrocł., „Studia i Mat.”, Nr 134, 2012, s. 285–294.
- Szarawara J., *Termodynamika chemiczna*, Warszawa, WNT, 1985.
- Szczalnieberg D.I., *Termodynamika strukturo-obrazowania wodno-silikatnych dispersnych materialow*, Riga, 1984, s. 200.
- Szceikin A.E., Czechowski J., Brussiel M.I., *Struktura i swoista cementnych betonow*, Moskwa, Stroizdat, 1979.
- Szceikin A.E., *Struktura, procznost i treszczinostoičnost cementnogo kamia*, Stroizdat, 1974, s. 192.
- Szczepański I., *Elementarne Poniacie socjologii*, Nauka, 1969.
- Szczestopierow S.W., *Dorozno-stroitelnye materialy*, Moskwa 1976, s. 256.
- Szczypinowa L.G., *Fizyko-chimicheskiye osnovy formirovaniya struktury cementowego kamnia*, Lwów, Wiższa Szkoła, 1981, s.158.
- Szeląg M., Fic S., Analiza spękań klastrowych w zaczynie cementowym modyfikowanym mikrokrzemionką, „Bud. i Arch.”, Nr 4, 2015, s. 117–127.
- Szeląg M., Fic S., The Use of Image Analysis to Describe a Cluster Cracks in the Cement Paste with the Addition of Metalcadine., w. ICCESE 2016. 18th. Inter. Conf. On Civ., Env. And Struc. Eng. Kuala Lumpur, Malesia, 2016
- Szeląg M., Wpływ składu kompozytów cementowych na geometrię ich spękań termicznych, Lublin, Pol. Lub., 2017.
- Szuszkin E.D., *Strukturno-reologicheskie swoista dispersnych sistem*, Koloidalna Chimia, Mir, 1984.

- Szwabowski J., Reologia mieszanek na spoiwach cementowych, Politechnika Śląska, 1999.
- Śliwiński J., Beton zwykły – projektowanie i właściwości, Polski Cement, 1999.
- Śliwiński J., Projektowanie składu betonu. Beton w praktyce, Kraków, Polski Cement, 2000.
- Tanaka I., Koishi M., Fundamental properties of powder, paste and mortar of surface modified cement and process of the surface modification, "Constr. and Build. Mater.", 13, 1999, s. 285–292.
- Tanaka I., Suzuki N., Koishi M., Properties spherical cement, CAJ., "Proc. Cem. Cons.", 1991, Nr 45, 162.
- Tanaka I., Suzuki N., Ono Y., Koishi M., Fluidity of Spherical cement and mechanism for creating high fluidity, "Cem. Concr. Resear.", vol 28, 1998, s. 63–74.
- Taylor H.F.W., Cement Chemistry, London, Acad. Press., 1990.
- Taylor H.F.W., *Chimia cementa* (tłum. Z j. ang. na j. ros.), 1996.
- Tennis P. D., Jennings H. M., Cem. Concr. Res., 30.856, 2000.
- The Encyclopaedia Britannica, London, New York 1930, 1970.
- Toda M., Kubo P., Saito N., Statistical Physics, Tokio, Springer, 1991, s. 49–54.
- Vyrovoy V. N., Dorofeev V.S., Technologiczeskaja mechanika kompozycyjnych materiałow, Kiev, 1991.
- Vyrovoy V. N., Dovgan I.V., Semenowa S.V., Osobennosti strukturo-obrazowania i formowania swoistw polimernych kompozycyjnych materiałow, Odessa, OGASA, 2004.
- Vyrovoy V.N., Barabasz W.I., Dorofeev A.W., (et.al), Mechanoaktywacja w technologii betonow, Odessa, 2014, s.147.
- Vyrovoy V.N., Dorofeev A.W., Suchanow B.G., Kompozycyjnye stroitelne materiały i konstrukcji. Struktura, samoorganizacja, swoista, [red. Vyrovoy V.N.], Odessa, 2010, s.152.
- Vyrovoy V.N., Dorofeev V.S., Technologiczeskaja mechanika kompozycyjnych materiałow, Kiev, 1991.
- Vyrovoy V.N., Dowgan I.W., Semenowa S.W., Osobennosti strukturo obrazowania i formowania swoistw polimernych kompozycyjnych materiałow, Odessa, OGASA, 2004.
- Vyrovoy V.N., Fic. S., Dorofeev A.W., Charakter rozpredelenia technologiczeskich trieszczin w grubo heterogenicznych materiałach, DONDABA, 2003.
- Vyrovoy V.N., Gerega A.N., Suchanow V.G., Sinergetyczne aspekty formowania struktury kompozycyjnych materiałow, Cz. I, Odessa, 2010.
- Vyrovoy V.N., Mechanizm formowania wnutriennych powierzchni kompozycyjnych materiałow, Omsk, Sib., ADI, 1983, s. 3–10.
- Wala D., Rosiek G., Minerały ilaste jako dodatek pucolanowy do cementów hutniczych, „C-W-B”, 2003, 8/70 (1), s. 27–33.
- Wawrzeńczyk J., Wpływ popiołu lotnego na mrozoodporność betonu. Mat. Konf. „Dni Betonu”, Polski Cement, 2002.

- Wieczorowski M., Teoretyczne podstawy przestrzennej analizy nierówności powierzchni, „Inż. Maszyn.”, nr 18, z. 3, 2013.
- Wieczorowski M., Wykorzystanie analizy topograficznej w pomiarach nierówności powierzchni, Poznań, Wyd. Pol. Poz., 2009.
- Witesides G.M., Grzybowski B., Self-assembly at all scales, “Science”, 2002, 295(5564), s. 2418–2421.
- Witesides G.M., Mathias J.P., Seto C.T., “Science”, 1991, 254, s. 1312–1319.
- Woliński P., Adamczewski G., Woyciechowski P., Wpływ zawartości wapiennego popiołu lotnego na przebieg karbonatyzacji betonu, „Mat. Bud.”, 2015, Nr 12, s. 24–25.
- Woliński Sz., Badania właściwości betonu rozciąganego, „Zeszyt Naukowy Politechniki Rzeszowskiej nr 63, Budownictwo i Inżynieria Środowiska”, z. 10, 1990.
- Woliński Sz., Odporność konstrukcji z betonu na kruche pękanie, XXXVI Konferencja Naukowa KILiW PAN i KN PZITB, Krynica, 1990, Referaty, t. 2, s. 167–172.
- Wołkowa W.N., Osnovy teorii uklad i sistemnego analiza, SPBTY, 1997.
- Wong V., Kwan A.K.H., A 3-parametr model for packing density prediction of ternary mixes of spherical particles, “Powder Tech.”, 268, 2014, s. 357–367.
- Woznesenski W.A., Cislennyye metody reshenia stroitielno-technologicheskikh zadach na EWM, Wiższa Szkoła, 1989, s. 328.
- Wozniesieński W.A., Vyrovoy V.N., Sowremennyye metody optymalizacji kompozycyjnych materiałów, Budiwielnik, 1983.
- Zaiczenko N., The effect of electrostatic activation parameters on the reologic and strength properties of fine – grained concrete, “Journal of Civil Engineering and Mang.”, 2007, vol. 19, nr 3, s. 237–244.
- Zajcew I.W., Modelirowanie deformacji i proczuost betona metodami mechaniki raz ruszenia, Stroizdat, 1982.
- Zajczenko N.M., Wysokoprocnyje tonkoziernistyje betony z kompleksno modificorowanej mikrostrukturoj, Makiejewka, Don NASA, 2009.
- Zawada J., Wstęp do procesów kruszenia, IMRC, 1998.
- Zdeb T., Śliwiński J., Reactive Powder Concrete as Ultra High Strength Cement-Based Composite in New Generation Cement Concretes, Wyd. 3., Kraków, Pol. Krak., 2010.
- Zimon A.D., Adgezja pili i proszków, Moskwa, Chimia, 1974.
- Zong Ch., Sphere Packing, New York, Springer Verlog, 1999.
- Żenkiewicz M., Adhesion and modifying the surface layer of macromolecular materials, Warszawa, WNT, 2000.
- Żenkiewicz M., Analiza głównych metod badania swobodnej energii powierzchniowej materiałów polimerowych, „Polimery”, nr 52, 2007, s. 760–767.

Słowniczek określeń użytych w opracowaniu.

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

Adaptacja układu – automatyczna zmiana struktury układu 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 układy – układy, w których pełna energia ubywa przy ruchu i przechodzi w inny stan energii.

Energia powierzchniowa – wielkość charakteryzująca właściwości powierzchni

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

Homeostaza (z grec. podobny, równy; Stasis - trwanie) zdolność utrzymywania stałości parametrów wewnętrznych w układzie (zamkniętym lub otwartym).

Klaster (ang. cluster) – związek cząsteczek, powiązanie układowe 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 (układu).

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

Międzyklastrowa powierzchnia rozdziału – powierzchnia powstała w wyniku ukształtowania układów dyspersyjnych i klastrów, charakteryzuje się powierzchnią płaszczyzny, 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 k_p (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).

Polistrukuralne 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 układach bez wpływów zewnętrznych.

Samoorganizujący się układ – procesy adaptacji powodujące automatyczne zmiany układy 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.

Spis rysunków

Rys. 1.1.	Krzywa rozwoju betonu wg. L. Czarneckiego (2008).....	22
Rys. 2.1.	Schemat rozkładu potencjalnej aktywności fizykochemicznej na powierzchni ziaren cementu (Z. Jamroży 2015).....	38
Rys. 2.2.	Model kinetyczny Komatsu.....	39
Rys. 2.3.	Geometria rozkładu sił w ziarnie w zależności od kąta α	39
Rys. 2.4.	Schemat kształtowania kąta α w stosie.....	40
Rys. 2.5.	Wpływ wymiarów cząstek piasku kwarcowego na siły przyczepności połączenia.	43
Rys. 2.6.	Kształtowanie powierzchni zniszczenia w polidispersyjnych proszkach.....	46
Rys. 2.7.	Przykłady upakowania w okręgach Apollonianowych.....	47
Rys. 2.8.	Krzywa uziarnienia wg modelu Apollinianu	47
Rys. 2.9.	Przykład klastra tetragonalnego regularnego kształtu	48
Rys. 2.10.	Przykład klastra regularnego w układzie sześciangu.....	49
Rys. 2.11.	Klaster o nieregularnej geometrii	49
Rys. 2.12.	Przykład klastra z nieregularną geometrią.....	50
Rys. 2.13.	Nieregularny układ klastrów.	51
Rys. 2.14.	Przykłady klastrów nieregularnych	51
Rys. 2.15.	Efekt ściany w mieszance z przewagą ziaren o średnicy d_1	52
Rys. 2.16.	Efekt ściany i efekt rozluźnienia ziaren w mieszance trójskładnikowej z dominacją ziaren o średnicy d_2	53
Rys. 2.17.	Efekt klinowania pomiędzy ziarnami o średnicy d_2 i d_3 oraz d_1 i d_3 przy dominacji ziaren d_3	53
Rys. 2.18.	Efekt klinowania pomiędzy ziarnami d_1 i d_3 oraz d_2 i d_3 w mieszance z dominacją ziaren d_1	54
Rys. 2.19.	Efekt klinowania pomiędzy ziarnami d_1 i d_2 oraz d_2 i d_3 w mieszance z dominacją ziaren d_2	54
Rys. 2.20.	Efekt ściany wg modelu F. Larrarda.....	56
Rys. 2.21.	Model F. Larrarda uwzględniający rozluźnienie struktury między cząstkami	57
Rys. 2.22.	Model upakowania sfer wg Tanaki i Ouchiyamy	58
Rys. 2.23.	Redukcja gęstości upakowania przez duże (1) i małe (2, 3) ziarna w trójskładnikowej mieszance	58
Rys. 3.1.	Model wzajemnego oddziaływania dwóch cząstek	65
Rys. 3.2.	Schemat procesu dyfuzji w cząstce	66
Rys. 3.3.	Schemat możliwych zderzeń cząstek w turbulentnym potoku	67

Rys. 3.4.	Schemat działania ładunków w dielektryku pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego.....	68
Rys. 3.5.	Proces obróbki ziaren cementu i otrzymany końcowy produkt cement sferyczny (SC)	72
Rys. 3.6.	Ziarno cementu (SC) z ładunkami elektrycznymi	72
Rys. 3.7.	Zmiany potencjału elektrycznego różnych materiałów w czasie.....	73
Rys. 3.8.	Schemat przedstawiający różne kształty ziaren cementu z otaczającą wodą błonkową,	74
Rys. 3.9.	Zmiana masy wody penetrującej w stosie cementów w czasie	75
Rys. 3.10.	Zmiana ciężaru cieczy penetrującej w stosie cementów z dodatkiem superplastyfikatora – naftalenu	76
Rys. 3.11.	Zmiana ciężaru cieczy penetrującej w stosie cementów z dodatkiem polikarboksyliny	76
Rys. 3.12.	Fotografie SEM dwóch rodzajów cementów i ich skład chemiczny	79
Rys. 3.13.	Przykład ziaren CEM I 42,5 N z pęknięciami	80
Rys. 3.14.	Stanowisko badawcze.....	80
Rys. 3.15.	Rozkład temperatury w zaprawie cementowej i sproszkowanym cemencie w czasie sonifikacji.....	81
Rys. 3.16.	Ilość wody związanej we wczesnym okresie wiązania.....	82
Rys. 4.1.	Schemat samoorganizacji	86
Rys. 4.2.	Zmiany swobodnej energii Helmholtz’a pomiędzy stanami A i B	86
Rys. 4.3.	Przykład ułożenia struktur mogących powstać w procesie samoorganizacji	87
Rys. 4.4.	Przykład samoorganizacji na powierzchni	88
Rys. 4.5.	Schemat procesu samoorganizacji, w którym struktury kształtują się w warunkach równowagi termodynamicznej.....	89
Rys. 4.6.	Schemat przedstawiający oddziaływania międzycząsteczkowe i procesy związane z samoorganizacją molekuł	90
Rys. 4.7.	Proces tworzenia się agregatu z molekuł znajdujących się w cieczy.	90
Rys. 4.8.	Odległość cząstek cementu w zaczynie o $w/c = 0,7$	93
Rys. 4.9.	Procesy zmian zawiesiny koloidalnej w zaczynie cementowym o $W/C = 0,4$	94
Rys. 4.10.	Schemat oddziaływań na różnym poziomie skali	95
Rys. 4.11.	Elektryczna warstwa podwójna wokół cząstki kulistej	99
Rys. 4.12.	Energia oddziaływania między cząstkami kulistymi w zależności od ich wzajemnej odległości wg teorii DLVO	101
Rys. 4.13.	Przykładowe ułożenie cząstek o jednakowej wielkości w układzie dyspersyjnym	103

Rys. 4.14.	Modele zaproponowane przez V. I. Sołomatova i in. (1984, 1991)	104
Rys. 4.15.	Schemat pokazujący fizyko-mechaniczne procesy tworzenia się połączeń kontaktowych przy jednoczesnych oddziaływaniach pomiędzy cząstkami spoiw (V. I. Sołomatov 1991).....	107
Rys. 4.16.	Schemat budowy strukturalnej jednostkowego klastra i powstawania połączeń kontaktowych pomiędzy cząstkami w układach grubodispersyjnych, pojedyncza cząstka w centrum układu oraz cząstki obwodowe (sferyczne)	109
Rys. 4.17.	Przykłady kontaktów pomiędzy cząstkami przy budowie klastra	111
Rys. 4.18.	Przykłady budowy struktur klastrow przy przenikaniu się cząstek (V. I. Sołomatov 1991)	112
Rys. 4.19.	Wydzielony fragment wielopoziomowej struktury klastrowej typu „klastery w klastrze” (V. I. Sołomatov 1991).....	114
Rys. 4.20.	Schemat pokazujący mechanizm tworzenia międzyklastrowej powierzchni rozdziału pomiędzy dwoma klastrami	117
Rys. 4.21.	Schemat połączenia klastrow K-1 w klastery K-2	118
Rys. 4.22.	Schemat pokazujący mechanizm oddziaływań pomiędzy cząstkami sferycznymi	118
Rys. 4.23.	Schemat połączenia pomiędzy cząstkami w mikrostrukturze KMB	119
Rys. 4.24.	Schemat początkowej organizacji układu grubo dyspersyjnego.....	125
Rys. 4.25.	Schemat powstania rysy „zarodkowej” w mikrostrukturze betonu	128
Rys. 4.26.	Schemat kształtowania się rysy „zarodkowej” pomiędzy klastrami...	129
Rys. 4.27.	Schemat ograniczający ujście rysy „zarodkowej”	130
Rys. 4.28.	Geometria rysy „zarodkowej” (V. I. Sołomatov i in. 1991)	131
Rys. 4.29.	Fotografia ziaren i granulek użytych w modelu	132
Rys. 4.30.	Mechanizm samoorganizacji powstawania klastrow i agregatów z ziaren keramzytu na powierzchni wody	132
Rys. 4.31.	Mechanizm samoorganizacji powstawania klastrow i agregatów z granulek styropianu na powierzchni wody	133
Rys. 4.32.	Przykłady organizacji agregatów powstałych z ziaren keramzytu na powierzchni cieczy WS (woda + superplastyfikator)	133
Rys. 4.33.	Przykłady organizacji agregatów mieszanych: ziarna keramzytu i granulki styropianu na powierzchni cieczy WS (woda+superplastyfikator).....	133
Rys. 4.34.	Przykładowe miejsce z pustą przestrzenią pomiędzy ziarnami keramzytu	135
Rys. 4.35.	Samoorganizacja cząstek w zaczynie cementowym i proces kształtowania klastrow	137

Rys. 4.36.	Zmiana swobodnej energii w procesie samoorganizacji struktury w zaczynie cementowym	137
Rys. 4.37.	Model żelu C–S–H	140
Rys. 5.1.	Podział adhezji (M. Żenkiewicz 2000)	142
Rys. 5.2.	Schemat połączenia dwóch elementów	143
Rys. 5.3.	Trzy rodzaje kształtu powierzchni (A. Baldan 2012)	143
Rys. 5.4.	Model słabych warstw granicznych. Siedem klasyfikacji Bikermana	145
Rys. 5.5.	Schemat rozmieszczenia ładunków w dwóch łączonych okładzinach (A. Baldan 2012)	146
Rys. 5.6.	Struktura silanu γ – glycidoxypropyltrimethoxy	147
Rys. 5.7.	Podział adhezji (B. Bisonette i in. 2016)	148
Rys. 5.8.	Przykłady połączeń adhezyjnych.....	148
Rys. 5.9.	Charakterystyka trzech rodzajów przyczepności.....	150
Rys. 5.10.	Kształt próbki do badania przyczepności zaczynu cementowego z różnymi ziarnami kruszywa.....	150
Rys. 5.11.	Przyczepność różnego rodzaju kruszywa do zaczynu cementowego z $w/c = 0,5$	151
Rys. 5.12.	Próbka do badania przyczepności z zaprawą cementową.....	151
Rys. 5.13.	Różne rodzaje próbek do badania przyczepności kruszywa i matrycy cementowej.....	152
Rys. 5.14.	Model betonu.....	153
Rys. 5.15.	Schemat własny połączenia adhezyjnego i kohezyjnego w betonie	154
Rys. 5.16.	Odształcenia na granicy matryca-ziarna kruszywa; w wydzielonej jednostce modelowej beton przy $R_A > R_K$, $h=0,1r_s$,	155
Rys. 5.17.	Odształcenia skurczowe określone metodą analityczno-graficzną (V. I. Sołomatin i in. 1990, 1989);.....	156
Rys. 5.18.	Widok polaryskopu z umieszczoną próbką	157
Rys. 5.19.	Fotografie odształceń wokół ziaren kruszywa naturalnego łamanego – próbka nieobciążona.	158
Rys. 5.20.	Fotografie odształceń wokół mieszanego ułożenia ziaren kruszywa łamanego i o powierzchni kwadratu.....	158
Rys. 5.21.	Widok próbki – maksymalne odształcenie między ziarnami kruszywa łamanego	158
Rys. 5.22.	Fotografia próbek z kruszywem żwirowym otoczkowym z widocznymi pustkami powietrza w okolicach płaskich i dużych ziaren.....	159

Rys. 5.23.	Fotografia próbek z kruszywem żwirowym otoczkowym i granitowym z widocznymi pustkami powietrza w okolicach płaskich i dużych ziaren	159
Rys. 5.24.	Widok pustek w sąsiedztwie dużego ziarna kruszywa otoczkowego	159
Rys. 5.25.	Rozprzestrzenianie się fali uderzeniowej w próbce betonowej o wym. 15x15x15 cm	161
Rys. 5.26.	Współdziałanie rysy powstałej od obciążenia uderzeniowego z makrostrukturą betonu	163
Rys. 5.27.	Schemat pokazujący rysę niszczącą przy obciążeniu od uderzenia dla warunku $R_A = R_K$;	163
Rys. 5.28.	Model rysy niszczącej w betonie przy $R_A < R_K$	164
Rys. 5.29.	Schemat rys niszczących i eksploatacyjnych PR w betonie przy obciążeniu uderzeniowym przy warunku $R_A > R_K$;	164
Rys. 5.30.	Przykład rozkładu odkształceń skurczowych w połączeniu matrycy z chropowatą powierzchnią ziaren kruszywa	171
Rys. 5.31.	Odkształcenia skurczowe i możliwy układ rys przy $R_A > R_K$ przy $h \approx 0,2 r$;	172
Rys. 5.32.	Mechanizm powstawania odkształceń skurczowych	172
Rys. 5.33.	Rysy skurczowe i zerwanie adhezji w przypadku $E_K > E_m$ na powierzchni ziarna z gładką powierzchnią i brakiem reakcji chemicznej matryca-kruszywo.	173
Rys. 5.34.	Schemat odkształceń powstałych w powierzchni rozdziału w połączeniu matryca-chropowata powierzchnia ziarna kruszywa	174
Rys. 5.35.	Mechanizm powstawania rys skurczowych w ziarnach kruszywa o chropowatej powierzchni przy $R_A = R_K$;	176
Rys. 5.36.	Schemat powstawania naprężeń rozciągających w betonie z kruszywem węglowym i propagacja rys istniejących	177
Rys. 5.37.	Propagacja rys w matrycy w wyniku ekspansji kruszywa węglanowego przy $R_A > R_K$;	179
Rys. 5.38.	Symulacja wykresów naprężeń w ziarnie kruszywa ekspansywnego wraz z oddziaływaniem na matrycę cementową (obraz 1/2 ziarna)	182
Rys. 5.39.	Budowa strefy granicznej wokół zbrojenia i rozwój mikropęknięcia....	186
Rys. 5.40.	Połączenie betonu i pręta zbrojeniowego	187
Rys. 5.41.	Fragment modelu betonu z wydzieloną jednostką.....	187
Rys. 5.42.	Mechanizm powstawania odkształceń i rys w modelowej jednostce betonu $h = 0,2r$	188
Rys. 5.43.	Układ heksagonalny ziarna-pręt stalowy	189
Rys. 5.44.	Położenie rysy w żelbecie	190

Rys. 5.45.	Mechanizm powstawania odkształceń i rys wg modelu II	190
Rys. 5.46.	Możliwe miejsca powstawania rys skurczowych w otoczeniu ziarna kruszywa i pręta zbrojenia	192
Rys. 5.47.	Widok odkształceń skurczowych w próbce z prętem stalowym z żeberkami.....	193
Rys. 5.48.	Odształcenia skurczowe powstałe w obszarze gdzie żeberko pręta i ziarno kruszywa są blisko położone	194
Rys. 5.49.	Defekty w betonie wpływające na połączenie adhezyjne	196
Rys. 5.50.	Przekształcenie technologicznych rys w rysy eksploatacyjne	197
Rys. 5.51.	Schemat powstawania rys eksploatacyjnych przy $R_A < R_K$	198
Rys. 5.52.	Transformacja technologicznych rys w eksploatacyjne przy $R_A = R_K$	199
Rys. 6.1.	Falistość i chropowatość R powierzchni.....	204
Rys. 6.2.	Obliczenie średniej wartości chropowatości powierzchni R_a i ustalenie wysokości wgłębień R_z na powierzchni.....	204
Rys. 6.3.	Liniiowy profil chropowatości powierzchni do obliczenia R_{LO}	205
Rys. 6.4.	Graficzna interpretacja R_{dq}	205
Rys. 6.5.	Model kapilary de Bruyne	206
Rys. 6.6.	Typy tekstury powierzchni ziaren kruszywa (numery wg tab. 6.2).....	207
Rys. 6.7.	Mechanizm rozwoju rysy w wydzielonych ziarnach kruszywa przy wzroście obciążenia ściskającego (J. W. Zajcew 1982)	208
Rys. 6.8.	Rozwój rys w granicy połączenia: płaszczyzna ziarna kruszywa-matryca.....	209
Rys. 6.9.	Model przedstawiający przebieg rysy niszczącej w połączeniu	210
Rys. 6.10.	Schemat rozwoju rys w makrostrukturze betonu z kruszywem o chropowatej powierzchni. W otoczeniu pojedynczych ziaren pokazano rysy technologiczne	212
Rys. 6.11.	Przykłady rozwoju rys w betonie z kruszywem granitowym	212
Rys. 6.12.	Obraz w mikroskopie powierzchni ziarna bazaltu.....	213
Rys. 6.13.	Obraz w mikroskopie powierzchni średnioziarnistego granitu	214
Rys. 6.14.	Stanowisko do badania chropowatości powierzchniowej.....	215
Rys. 6.15.	Charakterystyka powierzchni ziarna rzeczno-żwiru otoczkowego	215
Rys. 6.16.	Charakterystyka chropowatości ziarna rzeczno-żwiru otoczkowego na długości L	216
Rys. 6.17.	Charakterystyka powierzchni ziarna dolomitu	216
Rys. 6.18.	Charakterystyka chropowatości ziarna dolomitu na długości L	217
Rys. 6.19.	Charakterystyka powierzchni ziarna bazaltu w 3D	218

Rys. 6.20.	Chropowatość powierzchni bazaltu w 2D	219
Rys. 6.21.	Charakterystyka powierzchni średnioziarnistego granitu;	220
Rys. 6.22.	Chropowatość powierzchni granitu w 2D	221
Rys. 6.23.	Średnia chropowatość powierzchniowej R_A zbadanych kruszyw	222
Rys. 7.1.	Schemat zwiększania powierzchni cieczy w błonce pod działaniem siły f . Kierunek działania siły pokazano strzałką	225
Rys. 7.2.	a) menisk wypukły i b) wklęsły w naczyniu z cieczą.....	226
Rys. 7.3.	Przykłady zwilżania powierzchni ciała stałego przez ciecz	228
Rys. 7.4.	Modele zwilżania	228
Rys. 7.5.	Pełne lub niepełne zwilżanie powierzchni ciała stałego A (J. N. Izraelachvili 1992)	230
Rys. 7.6.	Obraz graficzny równowagi dwóch fazowych granic	232
Rys. 7.7.	Przykłady kąta skrajnego i histerezy adhezji (J. N. Izraelchvili 1992)..	233
Rys. 7.8.	Kontakt połączenia 1 i 2 i wykonana praca adhezji rozdzielająca oba elementy (D. E. Packham 1996)	234
Rys. 7.9.	Graficzne przedstawienie pracy adhezji i kohezji	235
Rys. 7.10.	Widok kropli cieczy i kąt styczny z powierzchnią ciała stałego.....	237
Rys. 7.11.	Praca adhezji W_{SL} skał naturalnych otoczkowych.....	239
Rys. 7.12.	Praca adhezji W_{SL} skał naturalnych szlifowanych	240
Rys. 8.1.	Schemat powstawania pasm i linii poślizgu podczas niskocyklowego obciążenia.....	244
Rys. 8.2.	Mechanizm powstawania rys i ich rozwój (V. S. Dorofeev i in. 1998).....	244
Rys. 8.3.	Przebieg mikrorys w materiale wywołanych odkształceniami	245
Rys. 8.4.	Widok rys i klastrów w próbce.....	246
Rys. 8.5.	Mechanizm zmęczeniowego wzrostu rysy technologicznej (V. S. Dorofeev i in. 1998)	247
Rys. 8.6.	Schemat przedstawiający wzrost rysy przy zmniejszeniu objętości rysy.....	250
Rys. 8.7.	Schemat pokazujący wzrostu rysy przy wpływie na jej brzegi różnej wielkości odkształceń skurczowych	251
Rys. 8.8.	Mechanizm wzrostu rysy przy zwieraniu się brzegów rysy (V. S. Dorofeev i V. N. Vyrovoy 1998)	252
Rys. 8.9.	Zależność pomiędzy mikrotwardością betonu a jego wytrzymałością na ściskanie	255
Rys. 8.10.	Powierzchnia ABCD próbki, na której badano twardość	255
Rys. 8.11.	Twardościomierz użyty w badaniach	256

Rys. 8.12.	Schemat pokazujący obszary i sposób badania twardości na wewnętrznej przepołowionej i zewnętrznej powierzchni próbki	256
Rys. 8.13.	Twardości w zależności od w/c zaczynów i zapraw po 28 dniach twardnienia.....	257
Rys. 8.14.	Średnie wartości twardości na powierzchniach zewnętrznych próbek zaczynów i zapraw po 28 dniach twardnienia	258
Rys. 8.15.	Zmiany twardości zaczynu cementowego w płaszczyźnie środkowej próbki (pomiar od dołu do góry próbki) w zależności od w/c	258
Rys. 8.16.	Twardość powierzchniowa próbek w zależności od liczby cykli zmęczeniowych (zaczyn i zaprawa)	259
Rys. 8.17.	Zdjęcia SEM z mikrorysą w zaczynie cementowym o w/c = 0,4 po 45 cyklach.....	260
Rys. 8.18.	Destrukcja w zaprawie w wyniku zmęczenia – zdjęcie SEM dla zaprawy o w/c= 0,45.....	261
Rys. 8.19.	Obraz zeskanowanej powierzchni próbki o w/s = 0,6	262
Rys. 8.20.	Średnia powierzchnia klastra (SPK) w funkcji średniego obwodu klastra (SOK).....	263
Rys. 8.21.	Parametry wytrzymałościowe po obciążeniu temperaturą w funkcji powierzchni klastra.....	263
Rys. 8.22.	Zależność gęstości pozornej po szoku termicznym ($T = 200^{\circ}\text{C}$) od pola powierzchni klastra A w kryterium zastosowania cementu CEM I 42,5 R (linia przerywana) I CEM 52,5 R (linia ciągła)	264
Rys. 8.23.	Zależność skurczu po szoku termicznym ($T = 200^{\circ}\text{C}$) od pola powierzchni klastra A w kryterium zastosowania cementu CEM I 42,5 R (linia przerywana) I CEM 52,5 R (linia ciągła)	264
Rys. 8.24.	Wpływ współczynnika k na wytrzymałość na ściskanie f_c (a) i charakter powstałych bloków – klastrów (b, c, d).....	266
Rys. 8.25.	Przykłady powstawania bloków – klastrów w różnych materiałach	267
Rys. 8.26.	Mechanizm zniszczenia błonki hydrofobizacyjnej na powierzchni zaprawy cementowej	269
Rys. 8.27.	Model zniszczenia w rysie po niskocyklowym zmęczeniu	270
Rys. 8.28.	Przykład zmian nasiąkliwości wagowej próbek zaprawy cementowej.....	272
Rys. 8.29.	Twardość powierzchniowa próbek zaprawy cementowej	272

Spis tabel

Tabela 2.1.	Cztery podstawowe minerały wchodzące w skład cementu (Z. Jamroży 2015)	37
Tabela 2.2.	Wartości współczynnika sferyczności Ψ_s niektórych materiałów	42
Tabela 3.1.	Wyniki z badań cementu (SC) i (NPC) wg (I. Tanaka i in. 1999).....	71
Tabela 3.2.	Różnice sił adhezji cieczy do cementów (I. Tanaka i inni 1998, 1991)	77
Tabela 3.3.	Wyniki badania wytrzymałości na ściskanie	83
Tabela 4.1.	Rodzaje oddziaływań międzymolekularnych w procesie samoorganizacji.....	91
Tabela 5.1.	Wpływ wilgoci na właściwości betonu żwirowego	200
Tabela 5.2.	Wpływ wilgoci na właściwości betonu z kruszywem węglanowym	201
Tabela 5.3.	Zmiana wartości współczynnika rozmiękania k betonu żwirowego i węglanowego próbek po 28 dniach twardnienia	201
Tabela 5.4.	Wpływ nasycenia wodą na wytrzymałość betonu na ściskanie....	202
Tabela 6.1.	Typy tekstury powierzchni ziaren kruszywa (Z. Jamroży w 2015).....	207
Tabela 6.2.	Wyniki z badań betonu z różnymi kruszywami o $w/c=0,4$ i $0,5$, kruszywo 8–16 mm	221
Tabela 7.1.	Charakterystyki zbadanych skał	236
Tabela 7.2.	Podstawowy skład chemiczny skał.....	236
Tabela 7.3.	Zwilżalność i swobodna energia powierzchniowa SEP; praca adhezji ziaren naturalnych otoczkowych (DIM – dijadometan).....	238
Tabela 7.4.	Zwilżalność i swobodna energia powierzchniowa SEP obliczona dla powierzchni skał szlifowanych papierem polerskim Nr 1800 (DIM – dijadometan)	238
Tabela 8.1.	Wyniki badań twardości zaczynów cementowych po 28 dniach twardnienia w warunkach normowych	257

