

Jan Mikoś, Janusz Lekki,
Sławomir Sobieraj, Janusz Szwabowski

WŁASNOŚCI GEOMETRYCZNE I ENERGETYCZNE POWIERZCHNI KRUSZYW STOSOWANYCH DO BETONU

Streszczenie. Przedstawiono wyniki badań powierzchni właściwej statycznej, kąta zwilżania i potencjału elektrokinetycznego powierzchni najczęściej stosowanych kruszyw w aspekcie zarysowanych podstaw kształtowania własności materiałów.

1. Wstęp

Kruszywo, jako składnik stosu okruschowego masy betonowej, posiada różne własności powierzchniowe związane zarówno z jego powierzchnią właściwą, jak i stanem energetycznym powierzchni. Wielkość tej powierzchni wpływa na wodoządnosć kruszywa, na urabialność masy, na ilość zaczynu. Ponadto wielkość powierzchni właściwej odgrywa bardzo ważną rolę w przemianach masy betonowej, tj. w procesach mieszania, zagęszczania oraz dojrzewania. Znajomość tej powierzchni może odegrać doniosłą rolę w intensyfikacji przemysłowych procesów przemian masy betonowej. Wiadomo, że wszystkie procesy fizykochemiczne odbywają się na styku faz, a ich intensywność zależy od wielkości powierzchni rozgraniczającej te fazy. Na granicach faz rozgrywają się doniosłe dla przemian masy betonowej zjawiska powierzchniowe, w których kruszywa biorą udział poprzez swój stan energetyczny powierzchni. Powierzchnia właściwa jako jeden z głównych wyróżników kruszyw, może być wykorzystana przy analizie optymalnej geometrii cząsteczek stosu okruschowego, przy badaniu energii układu i badaniu przemian fazowych oraz przy badaniu wielkości i struktury defektów betonu.

Stan energetyczny powierzchni rozpatrywać należy w aspekcie zjawisk termodynamicznych i elektrycznych, zachodzących w betonie po zmieszaniu jego składników.

Intensywność tych zjawisk jest największa w początkowym okresie, kiedy beton jest lepkoplastycznym, trójfazowym układem dyspersyjnym o wysokiej koncentracji fazy stałej. Układ ten tworzą kruszywo i spoiwo przed zhydratyzowaniem (faza stała), woda i żel (faza ciekła) oraz powietrze (faza gazowa).

Miarą stanu energetycznego powierzchni kruszywa jest wielkość jej energii swobodnej. W ujęciu termodynamicznym oceniać ją można ilościowo przez pomiar kąta zwilżania, zaś w ujęciu elektrycznym przez pomiar potencjału elektrokinetycznego.

2. Kształtowanie własności materiałów

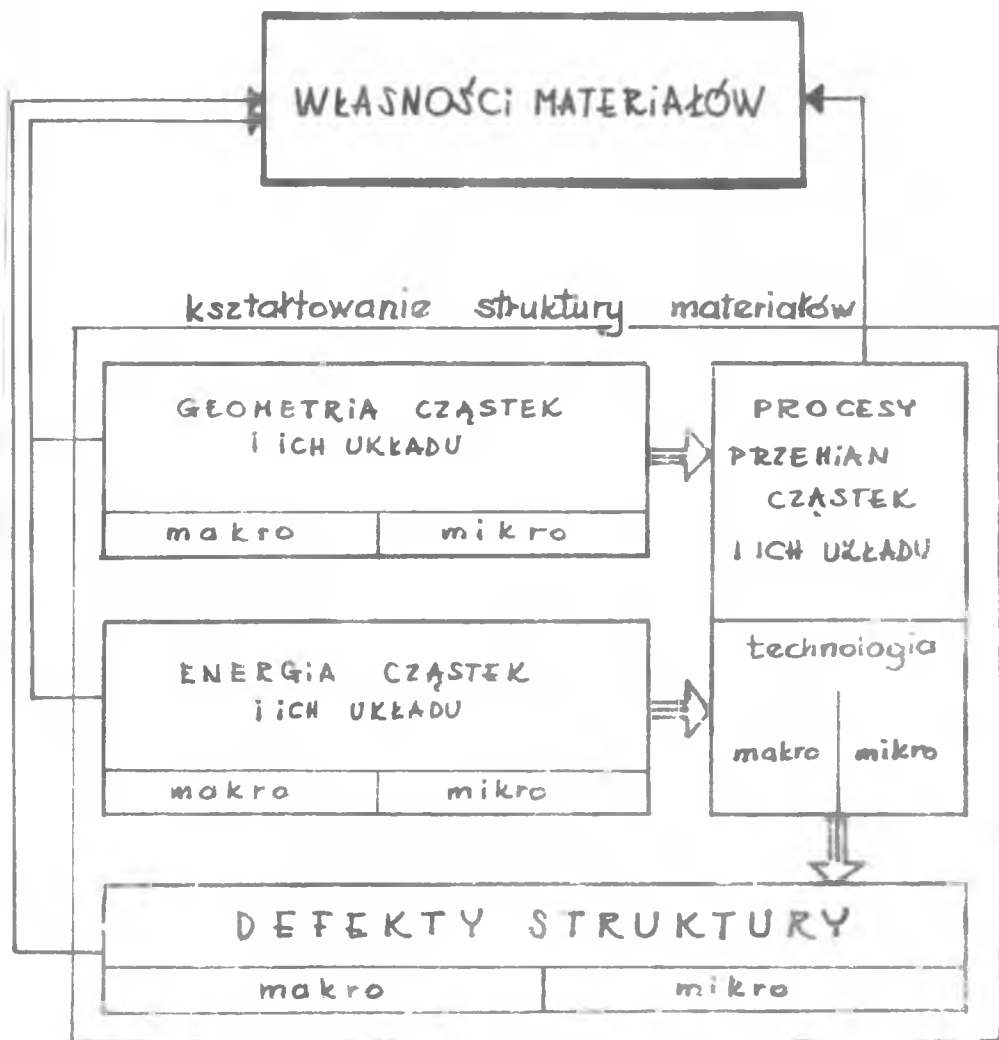
Własności stałych ciał sztucznych, w odróżnieniu od naturalnych, można regulować w dość szerokich granicach, wymaga to jednak poznania mechanizmu przemian fazowych i praw rządzących tymi przemianami.

O własnościach materiałów decydują wielkość i struktura ich defektów. Na wielkość defektów struktury mają wpływ geometria, energia cząstek i ich układów oraz procesy przemian fazowych.

Na rys. 1 pokazano schemat procesu kształtowania własności materiałów i współzależności poszczególnych elementów w kształtowaniu struktury materiałów.

Nie sposób obecnie kształtować cech materiałów bez oparcia się na różnych współczesnych teoriach i osiągnięciach fizyki ciała stałego. Na schemacie wymieniono tylko niektóre teorie, mogące oddać usługi przy projektowaniu nowych cech materiałów.

Teoria struktur porowatych jest użyteczna do optymalizacji stosu o-kuchowego. Teoria ośrodków lepkosprężystych służyć może do wyjaśnienia zmian reologicznych betonu. Teoria dyfuzyjnego ruchu masy oraz termodynamika wyjaśnia mechanizm, kierunek i kinetykę przemian fazowych. Teoria budowy faz skondensowanych wyjaśnia cechy materiałów w zależności od ich struktury kryształicznej. Do optymalizacji struktury defektów lub cech materiałów może służyć teoria programowania matematycznego.



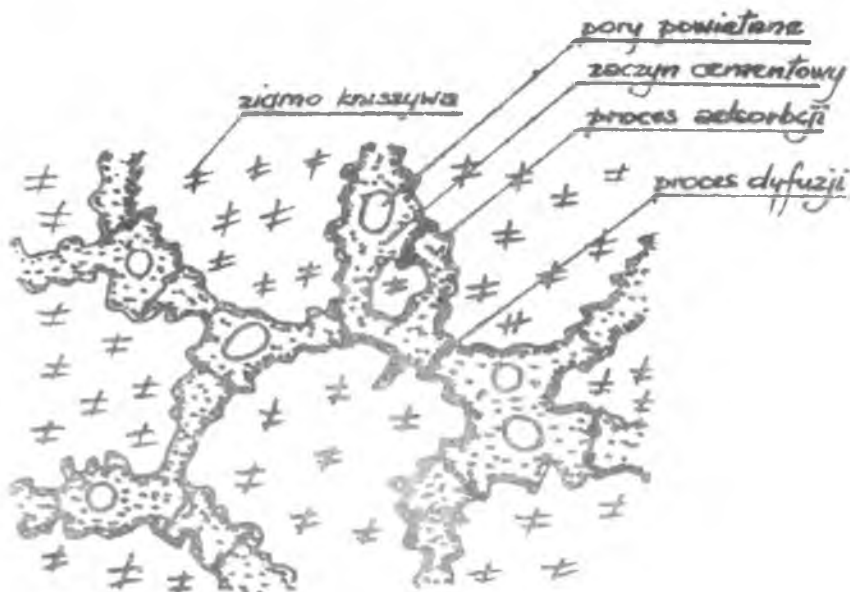
teoria struktur porowatych	termodynamika plazm, fazy wyciek	teoria ośrodków lepko-sprężystych	teoria dyfuzyjnego ruchu mas	teoria budowy i stabilności struktur	teoria programowania matematycznego
----------------------------	----------------------------------	-----------------------------------	------------------------------	--------------------------------------	-------------------------------------

podstawy teoretyczne

Rys. 1. Schemat procesu kształtowania własności materiałów

Stojąc na stanowisku hipotezy podanej w pracy [3], a dotyczącej mechanizmu fizycznego przebudowy zaczynu oraz kinetyki procesu twardnienia, przebudowa fazy ciekłej na fazę stałą betonu polega głównie na procesie adsorpcji i dyfuzji cząstek zaczynu na powierzchni kruszywa. Za przenoszenie reagentów w kierunku strefy reakcji odpowiedzialne są głównie procesy dyfuzyjnego ruchu masy (rys. 2). Procesy przemian fizykochemicznych w strefie przebiegu reakcji zależą zaś od adsorpcji reagentów na powierzchni granicznej, która przebiega zgodnie z równaniem adsorpcji Gibbsa

$$\Gamma = - \frac{a}{TR} \cdot \frac{\partial \delta}{\partial a},$$



Rys. 2. Schemat fizycznego mechanizmu twardnienia masy betonowej

gdzie

- Γ - nadmiar nagromadzonej substancji na powierzchni granicy fazowej g/cm^2 ,
 a - aktywność roztworu, którą można wyrażać w naszym przypadku wskaźnikiem $\frac{c}{w}$ lub $\frac{g}{w}$,
 δ - napięcie powierzchniowe, dyn/cm,
 R - stała gazowa,
 T - temperatura absolutna, $^{\circ}K$.

Szybkość procesów adsorpcji jest większa niż szybkość dyfuzji, co powoduje, że o kinetyce procesów twardnienia betonu decydują procesy dyfuzji.

Dyfuzyjny model kinetyki procesu wiązania i twardnienia masy betonowej ma postać:

$$\frac{dh}{d\zeta} = \frac{F_k}{V_z \cdot \delta_z} \cdot \frac{c}{w} \cdot K e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (2.1)$$

gdzie

- h - hydratacja zaczynu,
 ζ - czas,
 F_k - powierzchnia rozwinięta kruszywa,
 V_z - objętość zaczynu,
 δ_z - grubość otuliny zaczynu na kruszywie,
 c - ilość cementu,
 w - ilość wody,
 K - stała dyfuzji lub stała szybkości reakcji,
 E - energia aktywacji.

Energia aktywacji w betonie dojrzewającym w warunkach normalnych jest energią swobodną układu, zaś w betonie dojrzewającym sztucznie stanowi ona sumę energii swobodnej i energii dostarczonej układowi.

Wzór (2.1) określa kinetykę twardnienia, ujmując zarówno podstawowe parametry technologiczne, jak i energetyczne układu masy betonowej w czasie dojrzewania.

Ilościowo dyfuzję określa się strumieniem dyfuzji, który zależy od stężenia poszczególnych składników, ciśnienia, temperatury, stanu napięcia powierzchniowego, parametrów pola elektrycznego na granicy faz.

Napięcie powierzchniowe na granicy kruszywo i woda reprezentuje kąć zwilżalności, a pole elektryczne związane jest z ładunkiem powierzchni. Stężenie w masie betonowej związane jest z powierzchnią rozwiniętą kruszywa, której miarą jest powierzchnia właściwa. Od wartości tych wielkości zależy szybkość i intensywność dyfuzji.

Todane uwagi mają tylko zarysować całościowo reprezentowany pogląd w tym zakresie i stworzyć tło dla przeprowadzonych badań własności powierzchni kruszyw do betonu.

3. Określenie powierzchni właściwej kruszyw

Należy rozróżnić dwa rodzaje powierzchni kruszywa:

- powierzchnię kinetyczną (zewnętrzną),
- powierzchnię statyczną (wewnętrzną).

Powierzchnia kinetyczna jest to zometrzna powierzchnia ziarna bez powierzchni porów, czyli powierzchnia ziarna traktowanego jako nieporowate. Można przyjąć, że powierzchnię tę omywa przepływający gaz i dlatego DieriaGIN nazwał ją kinetyczną.

Powierzchnia statyczna jest to całkowita powierzchnia ziarna wraz z powierzchnią porów dostępnych z zewnątrz dla adsorpcji substancji o wielkości cząsteczek mniejszej od wielkości porów. Jest to więc powierzchnia adsorbcyjna, którą dla odróżnienia od powierzchni kinetycznej nazwano statyczną.

Wielkość powierzchni przypadająca na jednostkę masy ziarna nazywana jest powierzchnią właściwą, czyli

$$S_w = \frac{S}{m}, \quad \text{m}^2/\text{kg},$$

gdzie

S - powierzchnia rozwinięta ziarna, m^2 ,

m - masa ziarna, kg .

Jeżeli za powierzchnię rozwiniętą przyjmiemy powierzchnię statyczną, to otrzymamy powierzchnię właściwą statyczną, jeżeli zaś kinetyczną - powierzchnię właściwą kinetyczną. Pierwsza z nich jest miarą porównawczą aktywności powierzchniowej chemicznej, adsorpcyjnej lub elektrostacyjnej dla kruszywa o tej samej jednostkowej aktywności powierzchni, czyli kruszywa jednego rodzaju.

Druga, powierzchnia właściwa kinetyczna jest tylko miarą rozdrobnienia kruszywa.

Dla ziarn porowatych lub o stałej porowatości, tego samego kształtu powierzchnia właściwa jest odwrotnie proporcjonalna do wielkości ziarn i gęstości sprowadzonej

$$S_w = \frac{K}{d \rho_s},$$

gdzie

d - zastępczy liniowy geometryczny wymiar ziarna, m,

ρ_s - gęstość sprowadzona, inaczej masa sprowadzona ziarna, kg/m^3 ,

K - stała zależna od kształtu ziarna, zwana współczynnikiem kształtu.

Do wyznaczenia statycznej powierzchni właściwej kruszyw zastosowano metodę adsorpcji jodu. Polega ona na wyznaczeniu ilości jodu zaadsorbowanego przez daną frakcję określonego kruszywa oraz przeliczeniu wyników na 1 kg masy próbki.

Pomiary przeprowadzono dla kilku szerzej stosowanych rodzajów kruszyw, a mianowicie: żwiru, agloporytu, keramzytu i pumeksu^{x)}.

Dla każdego z podanych rodzajów kruszyw przeprowadzono podział na frakcje wg zestawu sit normowych. Dla każdej z frakcji wyznaczono statyczną powierzchnię właściwą. Wyniki pomiarów podano w tabelicy 1.

^{x)} Pomiary wykonał mgr inż. Jarosław Fligier w Instytucie Chemii Nieorganicznej Politechniki Śląskiej.

Tablica 1

Zestawienie wyników pomiarów

Fracje mm	Statyczna powierzchnia właściwa m ² /kg			
	żwir	żupkoporyt	keramzyt	pumeks
0-0, 125	60,0	476,0	418,0	773,1
0, 125-0,25	52,7	317,0	308,0	566,8
0,25-0,5	49,5	195,0	190,5	196,0
0,5-1	43,2	131,5	95,8	148,2
1-2	28,3	106,5	77,8	133,7
2-4	13,9	90,5	69,0	109,0
4-10	9,3	72,5	66,0	95,9
10-20	4,97	66,8	48,3	76,7

4. Pomiar kąta zwilżania kruszyw

Dla ilościowych pomiarów zwilżalności zastosowano metodę polegającą na pomiarze szybkości wznoszenia kapilarnego cieczy w warstwie proszku. Zasada pomiaru opiera się o równanie Washburna [1], opisujące przepływ cieczy przez pojedynczą kapilare

$$l^2 = \frac{\sigma \cdot \cos \Theta \cdot r \cdot t}{2 \eta} \quad (4.1)$$

gdzie

- l - długość przepływu w czasie t,
- σ - napięcie powierzchniowe cieczy,
- η - lepkość cieczy,
- Θ - rosnący kąt zwilżania,
- r - promień kapilary.

Wyniki pomiarów przedstawiono w tablicy 2.

Tablica 2

Wyniki pomiarów kąta zwilżania

Materiał	cos	°	śr °
Pumeks hutniczy	0,985	10	10
	1,000	0	
	1,000	0	
Łupkoporyt	0,958	17	20
	0,933	21	
	0,942	19	
Granit	0,978	12	10
	1,000	0	
	0,975	13	
Żwir	0,990	8	10
	1,000	0	
	0,982	11	
Piasek	0,990	8	25
	0,890	27	
	0,935	20	
Keramzyt	1,000	0	10
	0,990	8	
	1,000	0	

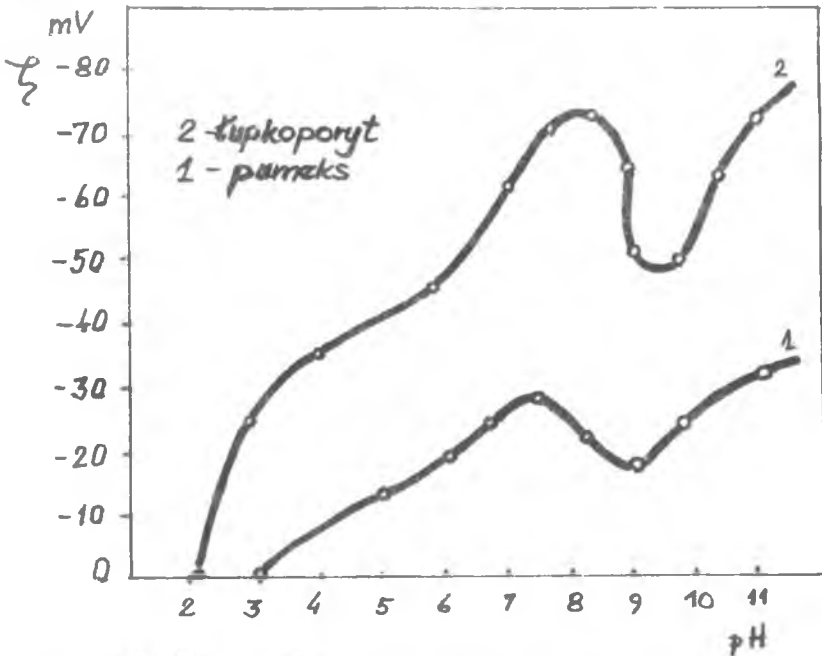
5. Oznaczenie potencjału elektrokinetycznego

Analiza zjawisk elektrycznych na granicach faz stałej i ciekłej wykazuje zwykle istnienie różnicy potencjałów wywołanej różnymi potencjałami wnętrza faz lub adsorbcją jonów potencjałotwórczych. Zgodnie z teorią Sterna budowy warstwy podwójnej, ładunek powierzchni fazy stałej jest równoważony przez ładunek warstwy adsorbcyjnej q_1 i ładunek warstwy dyfuzyjnej q_2

$$q + q_1 + q_2 = 0.$$

Efektem posiadania ładunku elektrycznego przez powierzchnię fazy stałej (kruszywo, spoiwo), jest jej potencjał ψ_0 . Ma on bardzo istotny wpływ na własności powierzchni fazy stałej, stąd jego znajomość jest

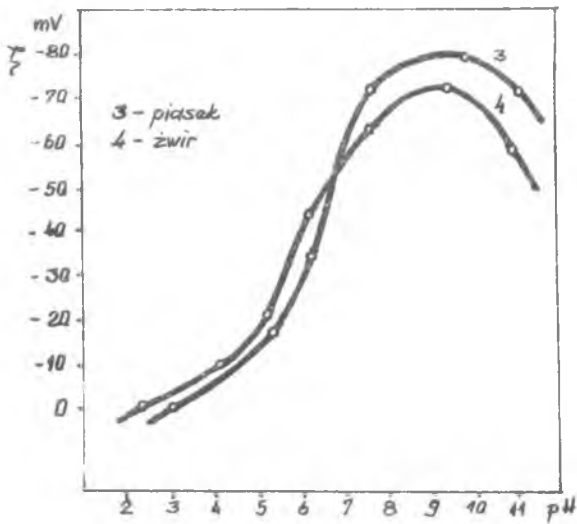
bardzo przydatna. Dla wielu jednak układów [2] pomiar potencjału powierzchni ψ_0 jest bardzo trudny i problematyczny. Znacznie łatwiej jest mierzyć wielkość potencjału w takiej odległości od powierzchni, gdzie zaczyna się ruch cieczy względem fazy stałej. Jest to tzw. potencjał elektrokinetyczny.



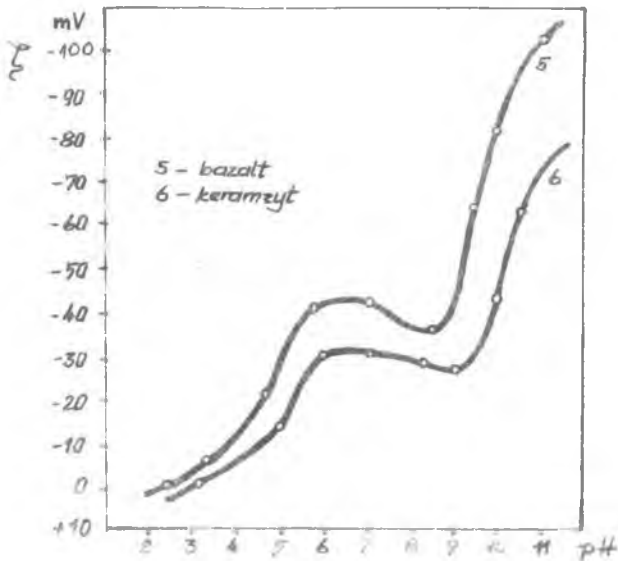
Rys. 3. Zależność potencjału elektrokinetycznego pumeksu i lupkoporytu od pH środowiska

Do pomiaru potencjału elektrokinetycznego wykorzystano zjawisko elektroforezy, czyli ruchu cząstek fazy stałej w cieczy, wywołanego przesunięciem w polu elektrycznym jednej warstwy obdarzonej ładunkiem elektrycznym względem drugiej.

Wyniki pomiarów przedstawiono na rys. 3, 4, 5.



Rys. 4. Zależność potencjału elektrokinetycznego żwiru i piasku od pH środowiska



Rys. 5. Zależność potencjału elektrokinetycznego bazaltu i keramzytu od pH środowiska

6. Wnioski

1. Intensyfikacja procesów przemian w prefabrykacji wymaga rozpoznania własności powierzchni kruszyw do betonu.
2. Własności geometryczne powierzchni oceniać można przez pomiar powierzchni właściwej statycznej, zaś własności energetyczne przez pomiar kąta zwilżania i potencjału elektrokinetycznego.
3. Uzyskane wyniki pomiarów statycznej powierzchni właściwej pozwalają na ocenę porównawczą aktywności powierzchniowej kruszyw oraz pozwalają uzasadnić znaczną wodozadność lekkich kruszyw porowatych.
4. Z pomiarów kąta zwilżania wynika, że badane kruszywa mają wysokoenergetyczne powierzchnie. Największą energię swobodną powierzchni posiada pumeks hutniczy.
5. W zaczynie cementowym składnik energii aktywacji związany z ładunkiem powierzchni dąży do zera.
Potencjał powierzchni kruszywa powinien zatem odgrywać decydującą rolę w pierwszym okresie wiązania.

LITERATURA

1. E.W. Washburn - Phys. Rev. Ser. 2, s. 17, 1921.
2. J. Laskowski - Chemia Fizyczna w procesach mechanicznej przeróbki kopalin.
3. J. Mikoś - Specyfika obróbki termicznej elementów z lekkiego betonu kruszywowego. Biuletyn branżowy Zjedn. Przem. Bet. Rok IV, nr 2/22/70.

ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПОВЕРХНОСТИ ЗАПОЛНИТЕЛЕЙ ДО БЕТОНА

Р е з ю м е

В статье представлены результаты исследований удельной статической поверхности, угла увлажнения и электрокинетического потенциала поверхности чаще всего применяемых заполнителей в аспекте оснований материалов инженерии.

GEOMETRICAL AND ENERGETIC PROPERTIES OF AGGREGATES SURFACE

S u m m a r y

Results of research of static specific surface, angle of contact and electrokinetic potential of surface of most used aggregates are presented. Discussion of research results is given in aspect of foundations of material engineering.