ZESZYTY
NAUKOWE
POLITECHNIKI
ŚLĄSKIEJ

BUDOWNICTWO

Z. 48
GLIWICE
1979

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 618

JAN MIKOŚ

ZWIĄZKI FIZYCZNE STRUKTURY POROWATOŚCI Z CECHAMI BETONU CEMENTOWEGO

PL ISSN 0434-0779

GLIWICE 1979

OPINIODAWCY
Prof. zw. dr hab. Tomasz Kluz
Prof. dr hab. inż. Tadeusz Hop

REDAKTOR NACZELNY WYDAWNICTW UCZELNIANYCH
POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ
Jan Bandrowski

REDAKTOR DZIAŁU
Zdzisław Trojan

SEKRETARZ REDAKCJI
Wojciech Mikołajków

OPRACOWANIE REDAKCYJNE
Kazimiera Rymarz

Wydano za zgodą
Rektora Politechniki Śląskiej

Dział Wydawnictw Politechniki Śląskiej
Gliwice, ul. Kujawska 2

Nakł. 180+85 Ark. wyd. 5,46 Ark. druk. 6 Papier offset. kl. III. 70x100, 70 g
Oddano do druku 8.06.1979 Podpis. do druku 9.07.1979 Druk ukończ. we wrześniu 1979
Zamówienie 825/79 Cena zł 14,—

Skład, fotokopie, druk i oprawę
wykonano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach

SPIS TREŚCI

Str.

1. UWAGI WSTĘPNE 5

2. KSZTAŁTOWANIE CECH BETONU 7

2.1. Rodzaje i struktura betonu 7
2.2. Teorie betonu 9
2.3. Modele fizyczne struktury betonu 10
2.4. Modele regresyjne wytrzymałości betonu 12
2.5. Wpływ struktury betonu na jego cechy 13
2.6. Sposoby kształtowania cech betonu 18

3. ODDZIAŁYWANIA W UKŁADACH CZĄSTKOWYCH BETONU 21

3.1. Podstawy budowy materii 21
3.2. Poziomy struktury cząstkowej betonu 22
3.3. Geometria cząstek betonu i ich układów 23
3.4. Oddziaływania międzycząstkowe 27
3.5. Ruch dyfuzyjny cząsteczek 30
3.6. Oddziaływania międzyfazowe 31

4. PRZEMIANY STRUKTURALNE BETONU 36

4.1. Rodzaje i stadia przemian betonu 36
4.2. Beton jako układ termodynamiczny 37
4.3. Entalpia i entropia hydratacji 39
4.4. Potencjał termodynamiczny i stała równowagi hydratacji 41
4.5. Uwodnienie ziarn cementu 43
4.6. Powstawanie zarodków krystalicznych 45
4.7. Wzrost kryształów i rekrystalizacja 47
4.8. Kinetyka procesu twardnienia betonu 49
4.9. Stopień przemian strukturalnych betonu 52

5. POROWATOŚĆ BETONU 53

5.1. Rodzaje porowatości betonu 53
5.2. Porowatość stosów jednofrakcyjnych 54
5.3. Porowatość stosów wielofrakcyjnych 57
5.4. Porowatość mieszanki betonowej 61

Str.

5.5. Porowatość kapilarna zaczynu 62
5.6. Porowatość molekularna zaczynu 64
5.7. Porowatość stwardniałego betonu 66

6. ZWIĄZKI WSPÓŁCZYNNIKA POROWATOŚCI Z CECHAMI BETONU 68

6.1. Współczynnik porowatości betonu ε_p 68
6.2. Zależność wytrzymałości betonu od ε_p 71
6.3. Zależność odkształceń sprężystych i trwałych od ε_p 76
6.4. Zależność odkształceń skurczowych od ε_p 78
6.5. Zależność odkształcalności termicznej od ε_p 80
6.6. Zależność przewodności cieplnej od ε_p 81
6.7. Zależność mrozoodporności od ε_p 82

7. WNIOSKI I UWAGI KOŃCOWE 83

LITERATURA 86

STOSOWANE SYMBOLE I OZNACZENIA 91

STRESZCZENIA 95

1. UWAGI WSTĘPNE

Dynamiczny rozwój budownictwa w Polsce wymaga wyprodukowania i wbudowania rocznie setek milionów ton materiałów. Udział betonu w tych materiałach jest dominujący. W ostatnich latach w naszym kraju zwiększono wielokrotnie wielkość produkcji betonów. Wprowadzono przemysłowe metody wytwarzania oraz wybudowano setki wytwórni produkujących fabrycznie elementy z betonu. Do produkcji wprowadzono szereg nowych kruszyw, spoiw, mikrowypełniaczy, szereg nowych dodatków chemicznych oraz nowych sposobów zagęszczania i dojrzewania mieszanek betonowych.

Znacznemu wzrostowi ilościowemu tworzyw betonowych nie towarzyszy jednak racjonalne jego stosowanie w budownictwie, ani też pełne wykorzystanie jego cech. Jedną z ważnych przyczyn tego stanu jest niski poziom technologiczny oraz niski poziom wiedzy o kształtowaniu cech betonu w zależności od jego struktury.

Beton przyszłości według prognoz ma posiadać o rząd wielkości lepsze cechy. Zasadniczej zmianie muszą ulec procesy wytwarzania elementów z tworzyw betonowych, a proces twardnienia betonu winien być wielokrotnie skrócony.

Zadań tych nie da się zrealizować bez pogłębienia wiedzy o wpływie poszczególnych elementów struktury na cechy betonu.

Większość znanych w literaturze wzorów dla przewidywania cech betonu dotyczy jego wytrzymałości na ściskanie i ma charakter wzorów eksperymentalnych. Stanowią one modyfikację wzorów sformułowanych dla przewidywania wytrzymałości betonu przez R. Feret'a (1895 r./ Rb = f(c)p) oraz J.Bolomey'a (1924 r./Rb = f(c)w). Wzory te obecnie uważane są obok kwestii optymalnego uziarnienia za podstawę technologii betonu. W obu wzorach wytrzymałość betonu uzależniono od czynników technologicznych a nie od elementów struktury stwardniałego betonu. Ponadto nie uwzględniają one szeregu istotnych czynników mających wpływ na cechy betonu, takich jak: rodzaju i uziarnienia cementu, jego stosunku do kruszyw, rodzaju i uziarnienia kruszywa, rodzaju i kształtu jego powierzchni, rodzaju i ilości dodatków modyfikujących cechy, sposobu i stopnia zagęszczania i twardnienia betonu. Wielu krajowych i zagranicznych autorów dostrzegając wspomniane braki, proponuje szereg wzorów wieloparametrowych [49,54,32,33]. Wzory te jednak są skomplikowane i stanowią tylko modele regresji wielokrotnej.

Na podstawie obecnie znanych wzorów można określić wytrzymałość najczęściej 28-dniową oddzielnie dla zaczynów, zapraw i betonów na określonych składnikach przy określonym sposobie zagęszczania i twardnienia betonu.

Wymienione niedostatki dotychczasowego sposobu przewidywania cech betonu oraz aktualne potrzeby współczesnej prefabrykacji betonowej skłoniły autora do podjęcia próby określenia prostych fizycznych zależności do przewidywania cech betonu. Starano się, aby określone zależności z jednej strony uwzględniały dotychczasowy dorobek wiedzy w tym zakresie, a z drugiej strony były zgodne ze współczesną wiedzą o strukturze ciał stałych i jej wpływie na cechy.

Z uwagi na to, że większość materiałów występujących w przyrodzie i wytworzonych sztucznie posiada strukturę porowatą, stąd pory stanowią istotny element ich budowy. Cechy materiałów budowlanych w tym również betonów zależą nie tylko od składu fazowego ale od udziału objętościowego poszczególnych rodzajów porów i od ich stopnia rozproszenia. Charakterystyka więc porów jest nieodzownym elementem opisu budowy tworzyw betonowych.

Dotychczas czyniono próby uzależnienia cech betonu od porowatości całkowitej lub niektórych ich rodzajów. Wzory te są eksperymentalne i posiadają jednak ograniczoną ważność dla warunków, w jakich zostały ustalone.

Efektem przemian strukturalnych mieszanki betonowej na sztuczne ciało stałe jest określona struktura porów i defektów sieci krystalicznej, od której zależą cechy tworzyw betonowych.

Uwzględniając powyższe założenie w przedmiotowej pracy podjęto złożony problem uzależnienia cech betonu od uogólnionego wskaźnika reprezentującego strukturę porowartości tworzyw betonowych. Wskaźnik ten wyraża stosunek objętości porów powstających w procesie przemian strukturalnych betonu do całkowitej objętości porów w stwardniałym betonie.

W celu prześledzenia powstawania struktury porowatej i jej wpływu na cechy betonu w pracy najpierw omówiono podstawy fizyczne kształtowania cech i przedstawiono oddziaływania w układach cząstkowych betonu. Następnie rozpatrzono mechanizm przemian strukturalnych betonu i ich energetyczne podstawy. Końcowe dwa rozdziały poświęcono określeniu porowatości oraz sformułowaniu fizycznych związków pomiędzy strukturą porowatości i podstawowymi cechami betonu.

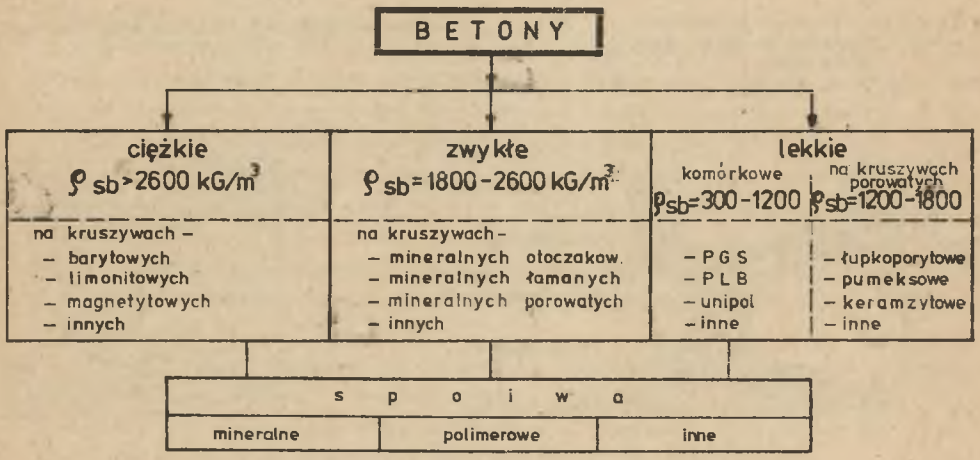
W pracy skoncentrowano się na fizycznym mechanizmie oddziaływań między cząstkami i przemian strukturalnych betonu oraz określeniu fizykalnych związków pomiędzy strukturą defektów betonu a jego cechami. Wyniki doświadczeń własnych i innych autorów stanowiły tylko potrzebną ilustrację wywodów.

2. KSZTAŁTOWANIE CECH BETONU

2.1. Rodzaje i struktura betonu

Stosowany dotychczas podział betonów na trzy podstawowe grupy oparty jest na kryterium gęstości pozornej. Wyróżnia się betony ciężkie, zwykłe i lekkie, przy czym te ostatnie dzielą się na komórkowe i kruszywowe. W zależności od rodzaju kruszywa, spoiwa i technologii produkcji powstają różne grupy, rodzaje i odmiany betonu. Odmiany te charakteryzują się szeregiem specyficznych cech, które determinują stosowanie betonów w budownictwie.

Przytoczony na rys. 1 podział betonów oparty na kryterium gęstości pozornej jest dyskusyjny tak ze względu na małą ścisłość, jak też małą jego użyteczność. Od betonów różnych rodzajów i odmian żądamy, aby spełniały określoną funkcję, która może być prosta lub złożona.



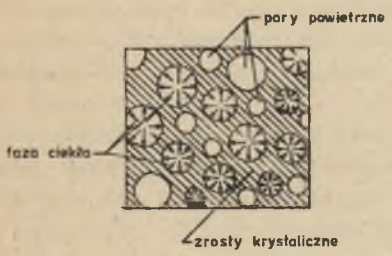
Rys. 1. Schemat podziału betonów

Obecnie wyróżniamy szeroki zestaw rodzajów betonów, które charakteryzują się różnymi swoistymi cechami. Ponieważ o cechach betonu decydują nie tylko składniki ale i technologia ich przygotowania, stąd przy różnych gęstościach betonu można uzyskać zbliżone cechy.

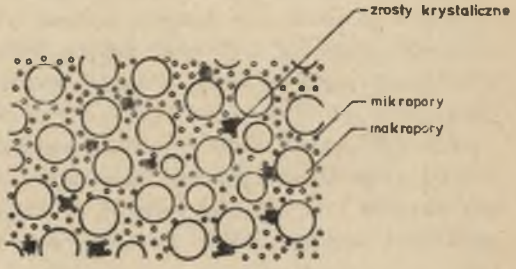
W ramach wszystkich grup, rodzajów i odmian można wyróżnić trzy charakterystyczne struktury stwardniałego betonu. Pierwsza to struktura zaczynu cementowego, druga i trzecia to struktura betonu komórkowego i betonu kruszywowego (rys, 2,3,4a i b).

W przedstawionych strukturach betonu można w ogólności wyróżnić cztery elementy:

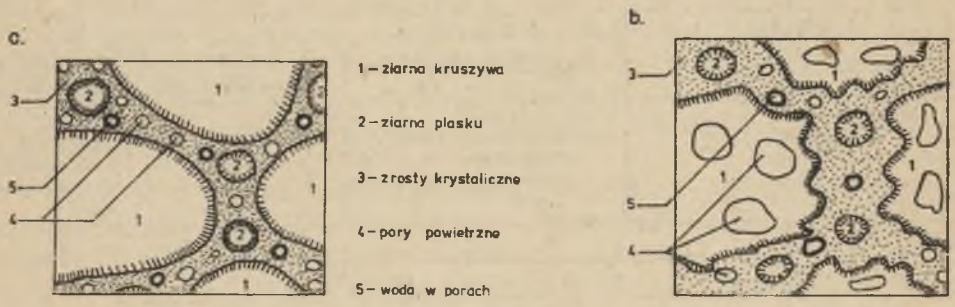
- zrosty krystaliczne zaczynu,
- ziarna wypełniacza,
- strefa stykowa,
- pory.



Rys. 2. Schemat struktury stwardniałego zaczynu cementowego



Rys. 3. Schemat struktury betonu komórkowego



Rys. 4. Schemat struktury stwardniałego betonu kruszywowego
a - kruszywa zwykłe, b - kruszywa porowate

Niektórzy autorzy [24] wyróżniają tylko trzy elementy struktury betonu: kamień cementowy, wypełniacz i strefa kontaktowa.

Przytoczone stwardniałe struktury betonu różnią się między sobą rodzajem, objętością oraz wielkością porów. Struktura porowatości może więc być wyróżnikiem cech betonu. Stąd też w pracy skoncentrowano się na wpływie czwartego elementu struktury betonu na jego cechy. Pozostałe elementy struktury betonu omówiono głównie w aspekcie oddziaływań cząstkowych i fazowych oraz wpływu ich na szybkość przemian struktury mieszanki betonowej.

2.2. Teorie betonu

Dotychczasowe poglądy na temat tworzenia się struktur betonów, ich cech oraz zachowywania się tych struktur w różnych warunkach nie są jednolite i całościowe. Znana w literaturze termodynamiczna teoria betonu [70], opracowana przez E. Freyssineta, omawia wpływ wody zawartej w mikroporach betonu na jego własności mechaniczne.

Między wodą a powietrzem zawierającym parę wodną tworzą się meniski wskutek zjawisk powierzchniowych, meniski odgraniczające obie fazy, między którymi ustala się równowaga termodynamiczna (stąd nazwa teorii). W porach kapilarnych powstaje ciśnienie cieczy, przenoszące się z kolei na cząstki stałe. Teoria termodynamiczna Freyssineta wychodzi zatem z dwóch praw fizykalnych.

Pierwsze określa zależności ciśnienia kapilarnego od formy menisku określonej wymiarami i kształtem kanaliku. Drugie zaś określa zależność pomiędzy formą menisku a warunkami higrotermicznymi atmosfery. Teoria ta uzależnia odkształcenia i zniszczenia betonu nie tylko od sił, lecz również od warunków higrotermicznych. Według Freyssineta wytrzymałość betonu uzależniona jest przede wszystkim od dwóch czynników: od szkieletu stałego wzmacniającego się w miarę hydratacji i krystalizacji cementu oraz od naprężeń wewnętrznych wywołanych zjawiskami kapilarnymi. Te ostatnie wywołują w ogólności stan ściskania wielokierunkowego, powodującego wzrost wytrzymałości.

Teoria fenomenologiczna wytrzymałości betonu formułuje ogólne prawidłowości pomiędzy cechami a makroskopowymi czynnikami wpływającymi na nie. Ogranicza się do czysto formalnej strony i posługuje się szeregiem prostych zależności $R_b = f(w/c)$, $R_b = f(Co)$, $E_b = f(R_b)$ itp.

Teoria statystyczna betonu objaśnia przy użyciu metod statystycznych znaczne różnice w teoretycznej i osiąganej wytrzymałości betonu istnieniem defektów jego struktury. Według tej teorii im większe wymiary elementów, tym większy wpływ defektów struktury i tym niższa wytrzymałość.

Zarówno teoria fenomenologiczna jak też statystyczna nie wyjaśniają wielu zjawisk zachodzących w procesach przemian strukturalnych masy betonowej i stwardniałego betonu. Nie objaśniają też wielu faktów doświadczalnych a głównie znacznego wzrostu wytrzymałości przy różnych sposobach zagęszczania i dojrzewania betonu.

Najbardziej rozwojowa jest zdaniem autora teoria strukturalna betonu. Teoria ta uzależnia ilościowe związki cech betonu od budowy jego struktury. W ramach tej teorii dokonuje się formalizacji struktury betonu niezbędnej dla zbudowania matematycznych modeli "cechy - struktura".

Znamienną cechą opracowanej przez G.J. Gorczakowa [24] teorii strukturalnej betonu jest uzależnienie cech masy i betonu stwardniałego od trzech charakterystycznych wielkości: objętościowej koncentracji kamienia cementowego (V_z), wskaźnika wodno-cementowego w/c i stopnia hydratacji cementu α.

Ponadto istnieje szereg teorii i prac dotyczących procesów wiązań spoiw nieorganicznych, z których na szczególną uwagę zasługują prace Rebindera, Mczedłowa - Petrosjana, Polaka, Berga i innych [7, 51].

2.3. Modele fizyczne struktury betonu

Modele typu fizycznego, spotykane w technologii betonu, przedstawiają w sposób uproszczony prawdopodobny mechanizm tworzenia się struktury albo też jej niszczenia. Modele fizyczne dotyczą makrostruktury i mikrostruktury oraz współpracy pomiędzy nimi.

Ze względu na to, że struktura betonu jest wieloskładnikowa, wielofazowa i pod względem wielkości elementów składowych wielopoziomowa, nie sposób jest ująć wszystkich ważkich czynników w jednym modelu. Stąd istnieje konieczność posługiwania się wieloma uproszczonymi modelami. Każdy z nich może wyjaśnić tylko część interesującej nas bardzo złożonej rzeczywistości. Na rys. 5 pokazano model struktury betonów kruszywowych w ujęciu technologicznym.

Rys. 5. Modele struktury betonów kruszywowych z ziarnami:
a - gładkimi o kształcie kulistym, b - gładkimi o kształcie wydłużonym
c - chropowatymi o kształcie nieregularnym

Poglądy na temat wytrzymałości betonów różnią się zasadniczo w kwestii roli kruszywa w wytrzymałości betonów. W zasadzie można wyróżnić w tym względzie trzy stanowiska. Pierwsze zakłada, że decydującym czynnikiem w wytrzymałości betonów jest wytrzymałość kruszywa, spoiwo zaś łączy i zespala tylko ziarna kruszywowe. Pogląd ten dalej nazywać będziemy umownie "hipotezą kruszywową" wytrzymałości betonu. Stanowisko drugie zakłada, że decydujące w wytrzymałości betonów kruszywowych jest spoiwo (zaczyn cementowy), kruszywo zaś stanowi formę odlewniczą dla szkieletu nośnego ze spoi-

wa i w zależności od swego ciężaru i powierzchni rozwiniętej wpływa na wytrzymałość betonu. Pogląd ten nazywać między umownie "hipotezą spoiwową" wytrzymałości betonów.

Wśród technologów nie brak również zwolenników stanowiska pośredniego, tzn., że wytrzymałość betonu jest średnią z wytrzymałości kruszywa i spoiwa. Za hipotezą spoiwową przemawiają osiągane wytrzymałości na kruszywach porowatych o niskich wytrzymałościach. Na tych kruszywach można obecnie osiągnąć wysokie wytrzymałości, stosując spoiwa polimerowe organiczne lub spoiwa cementowe, lecz stosując do zagęszczania technikę prasowania gorącej masy betonowej, jak wynika z doświadczeń prowadzonych przez autora [62].

Przy określonej technice zagęszczania stwierdza się dość dużą zmianę wytrzymałości betonów w zależności od rodzaju stosowanego kruszywa. Przemawiałoby to za "hipotezą kruszywową". Zdaniem autora tak nie jest. Zmiana spowodowana jest albo zmianą gęstości (ciężaru objętościowego) kruszywa lub określonymi energetycznymi własnościami kruszyw albo też obydwoma czynnikami równocześnie. Wzrost gęstości kruszywa powoduje w czasie zagęszczania zmniejszenie porowatości zaczynu i tym samym wzrost wytrzymałości betonu, czyli działa dodatnio. Zwiększenie powierzchni powoduje wzrost całkowitej energii swobodnej (styku) układu. Skład ziarnowy kruszywa wpływa na określoną strukturę energetyczną powierzchni. Wymienione czynniki wpływają znacznie na zmianę wytrzymałości betonu.

Przedstawiony w literaturze przez Reiniusa [82] model betonu, składający się z kulistych kształtów ziarn kruszywa, połączonego w formie ściągów spoiwa, które pękają na skutek sił rozciągania, wydaje się dyskusyjny. Zniszczenie betonu wówczas musiałoby przebiegać przez spoiwo a nie kruszywo. Ma to miejsce w betonach o wytrzymałościach średnich z wytrzymałym kruszywem. W betonach o wyższych markach i w betonach lekkich kruszywowych zniszczenie betonu przebiega przez ziarna kruszywa.

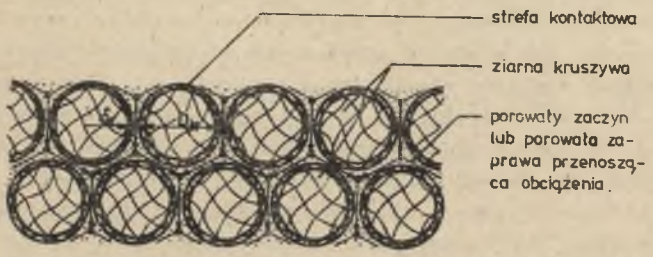
Analiza teoretyczna przeprowadzona przez W.A. Saweljewa w oparciu o teorię powłok cienkościennych trójwarstwowych wskazuje na znikomą rolę wytrzymałości kruszywa w wytrzymałości betonu. O nieznacznej roli kruszywa w wytrzymałości betonu świadczy również analiza przeprowadzona przez Diesowa [18].

Bardzo duża rolę w procesie tworzenia struktury jak też jego zniszczenia odgrywają warstwy stykowe. Ich rolę dostrzeżono już przed wielu laty, jak wskazują na to przeprowadzone badania zarówno zagraniczne jak też krajowe [33, 47, 77].

W świetle przeprowadzonej krótkiej analizy modeli fizycznych wynika pilna potrzeba podejmowania prób uogólniających dotychczasowy dorobek w tym zakresie.

Najbardziej adekwatny, zdaniem autora, do faktów doświadczalnych jak też podstaw teoretycznych jest model fizykalny betonu, w którym nośnym elementem jest przestrzenna łupinowa konstrukcja wytworzona z zaczynu cementowego, posiadającego określoną strukturę defektów (rys. 6). Kruszywo w tym modelu spełnia rolę wypełniacza i posiada znaczny wpływ na wytworzenie się

strefy kontaktowej poprzez swoje cechy powierzchniowe, a nie ze względu na określoną wytrzymałość. Struktura geometryczna i energetyczna powierzchni kruszywa ma dominujący wpływ na procesy przemian i decyduje o stopniu koncentracji cząsteczek czyli o jakości strefy kontaktowej. Wytworzone w ten sposób ustroje cienkościenne powłokowe o zmiennym stopniu zagęszczenia cząsteczek decydują o wytrzymałości betonu.



Rys. 6. Model fizyczny wytrzymałości betonów kruszywowych

W procesie niszczenia struktury betonu odgrywa istotną rolę stosunek średniej grubości otuliny z zaczynu δ_z do średniej wartości ziarn kruszywa. Nie bez znaczenia dla procesu niszczenia struktury betonu pozostają zazębienia mechaniczne pomiędzy kruszywem a zaczynem.

2.4. Modele regresyjne wytrzymałości betonu

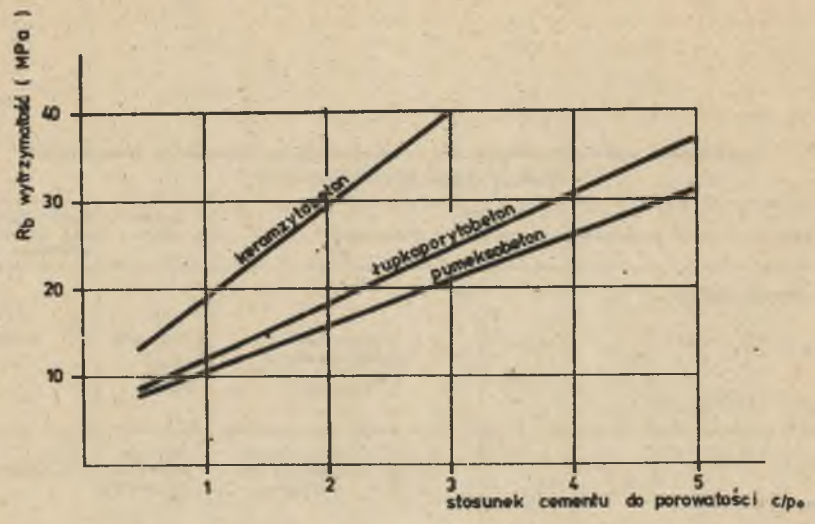
Znane z literatury wzory dla przewidywania wytrzymałości betonu na ściskanie zostały wyprowadzone w większości w oparciu o wyniki badań i ich statystyczną analizę. Stanowią więc modele regresyjne. W tablicy 1 podano niektóre wzory stanowiące modele regresji jednokrotnej ze wskaźnikami c/w, c/p_o i $c/w + p_o$.

Dla określenia wytrzymałości betonów zwykłych kruszywowych w powszechnym użyciu są wzory ze wskaźnikiem c/w a dla betonów lekkich kruszywowych ze wskaźnikiem c/p_o i $c/w + p_o$ (tabl. 1 i rys. 7).

W miarę wprowadzania nowych rodzajów kruszyw i nowych sposobów zagęszczania ilość wzorów do określania wytrzymałości stale rośnie. Obecnie w technologii betonów znanych jest kilkadziesiąt wzorów. Większość z nich stanowi modyfikację wzorów Bolomey'a i Fereta, sformułowanych dla betonów na kruszywach żwirowych.

Ważność wzorów ze wskaźnikami c/w, c/p_o i $c/w + p_o$ jest ograniczona i obarczona dużymi błędami, jeżeli chce się je stosować do betonów źle uziarnionych lub wysokich marek.

Niedostatki istniejących wzorów dla określania wytrzymałości betonów powoduje dalsze poszukiwania w tym zakresie. Stąd też powstała cała grupa



Rys. 7. Wytrzymałość betonów na kruszywach porowatych w funkcji c/p_o

wzorów ujmujących szereg wskaźników. Wzory te stanowią modele regresji wielokrotnej. Niektóre z nich przytoczono w tabl. 2 i na rys. 8.

Wzory z większą ilością wskaźników opisują dokładniej zmiany wytrzymałości betonów w zależności od rodzaju kruszywa, składu betonu, sposobu przygotowania i zagęszczania a nawet dojrzewania masy. Są one jednak mniej operatywne, a ponadto nie stanowią modeli fizykalnych.

Analizując wzory dla przewidywania wytrzymałości betonu stwierdza się, że zawierają one wskaźniki reprezentujące pewne elementy porowatości betonu. Wskaźnik c/w stanowi charakterykę porowatości zaczynu, ale nie ujmuje porowatości zagęszczonej masy. Wskaźnik c/p_o ujmuje porowatość masy, ale pomija porowatość zaczynu. Najlepiej opisuje strukturę betonu wskaźnik $c/p_o + w$, ale wskaźnik ten bazuje na porowatości całkowitej masy betonowej.

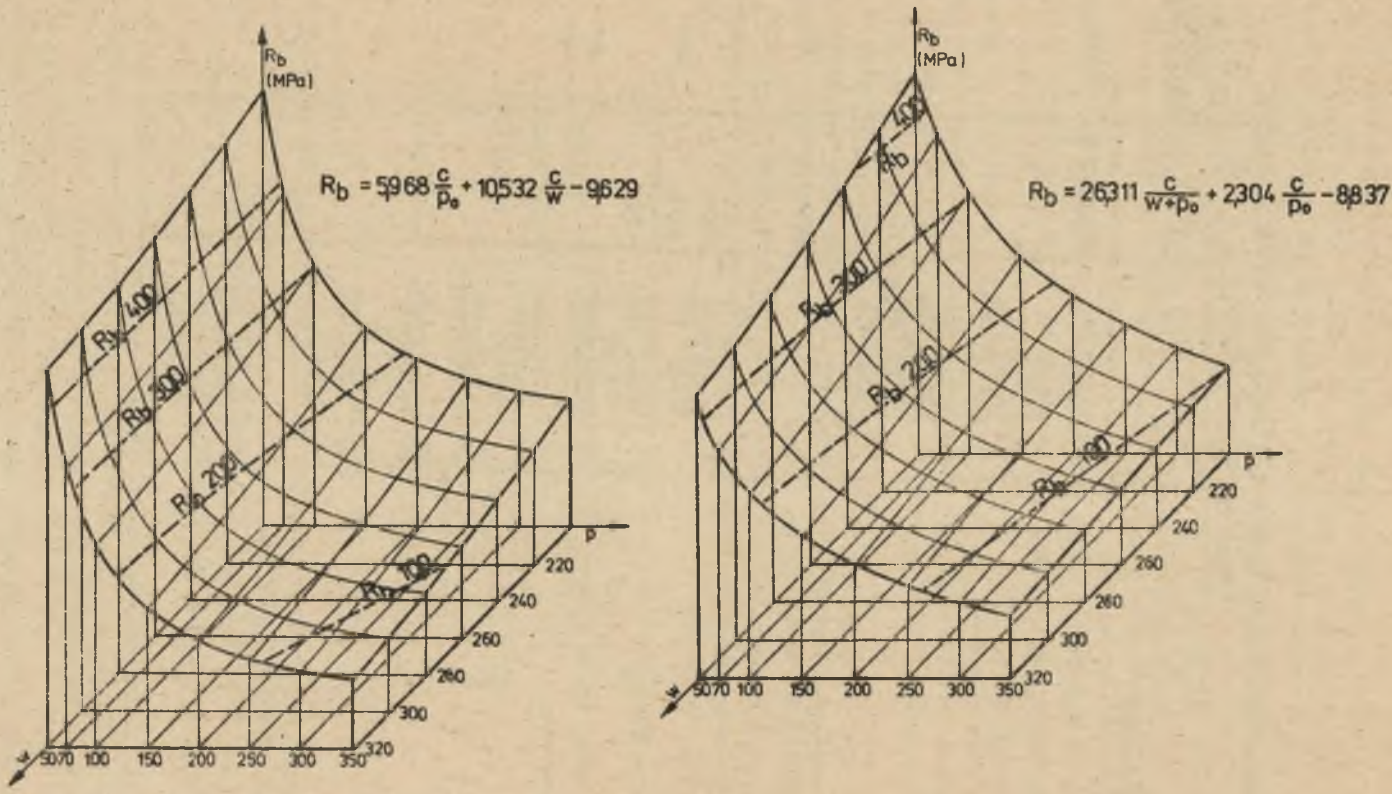
2.5. Wpływ struktury betonu na jego cechy

Beton jako materiał wieloskładnikowy i wielofazowy jest układem bardzo złożonym. Dla takich układów trudno jest obecnie określić wytrzymałość na drodze teoretycznej w oparciu o analizę wielkości sił wiązań międzycząstkowych. Obliczone teoretycznie granice wytrzymałości kryształów metali, podobnie jak granice sprężystości okrazały się 50-100-krotnie wyższe od doświadczalnych [78]. Przyczyną tej rozbieżności są defekty kryształów. Podstawowe więc własności kryształów związane są z istnieniem defektów.

Tablica 1

Zestawienie niektórych wzorów dla przewidywania wytrzymałości kruszywowych (modele regresji jednokrotnej)

Lp.	Postać wzoru i przedział ważności	Oznaczenia	Autor wzoru	Kraj stosowania lub wyprowadzenia wzoru
1	I. Betony zwykłe $R_{28} = A(\frac{c}{w} - 0,5)$ $R_{28} = A(\frac{c}{w + p_o} - 0,5)$	A - współczynnik zależny od marki cementu i rodzaju kruszywa	Bolome'y [39] Feret	Polska
2	$R_{28} = A\, R_c(\frac{c}{w} - 0,5)$ dla $\frac{c}{w} \leqslant 2,5$ $R_{28} = A_1 R_c(\frac{c}{w} + 0,5)$ dla $\frac{c}{w} \geqslant 2,5$	A i A_1 - współczynniki zależne od jakości kruszywa R_c - wytrzymałość cementu	Odmiana wzoru Bolome'ya [63]	ZSRR
3	$R_{28} = \frac{A}{B^{\frac{c}{w}}} = \frac{A}{B^{w/c}}$ $\lg R_{28} = \log A - w/c \log B$ $\lg R_{28} = \log 2,9\, R_c - w/c \log 9,9$ $R_{28} = R_c(\frac{c}{c + w + p_o})^2$ $R_{28} = A(\frac{c}{w} - 0,5)$	A i B - współczynniki zależne od marki cementu i rodzaju kruszywa $A = \frac{R_{28}}{1,5 \text{ do } 2} \cong \frac{R_c}{1,7}$	Abrams [33] Hummel Feret [39] Bolome'y	NRD
4	II. Betony lekkie kruszywowe $R_{28} = (a\frac{c}{p} + b)\beta$	łupkoporyt / pumeks / keramzyt a 61,5 / 51,0 / 105 b 60,0 / 58,0 / 85 β - współczynnik zależna od marki cementu	Mikoś [54]	Polska



Rys. 8. Bryły wzrostu wytrzymałości pumeksopyłobetonu w zależności od różnych sprzężonych wskaźników

Tablica 2

Zestawienie wzorów dla przewidywania wytrzymałości betonów kruszywowych (modele regresji wielokrotnej)

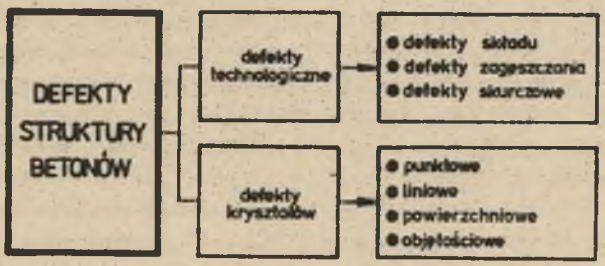
Lp.	Postać wzoru	Oznaczenia	Autor wzoru	Kraj stosowania lub wypracowania wzoru
1	I. Betony zwykłe $R_{28} = 0{,}0715\ R_k - 267{,}3\ V_o + 0{,}505$ $R_c - 86{,}17\ w/o + 8{,}25\ Z - 15{,}81\ p +$ $+ 138{,}39\ K/G + 136$	R_k – wytrzymałość kruszywa V_o – wskaźnik objętości Z – zawartość zaczynu w betonie w % K/G – stosunek procentowy zawartości utworów krystalicznych do utworów bezpostaciowych żelu	Lenkiewicz W. i Martinak W. [49]	Polska
2	$R_{28} = 136{,}9\ \frac{c}{w} - 0{,}401\ Z +$ $+ 0{,}402\ R_o - 114{,}5$		Czankwietadze	ZSRR
3	$R_{28} = f(R_o, \alpha, \frac{w}{c}, \eta, \beta_t, \delta_d,$ $\alpha = f(\epsilon, \sum\frac{p}{d}, \frac{R_o}{\rho_k})$ $R_{28} = 3{,}81\eta \cdot \beta_t \cdot \alpha \cdot \frac{R_o}{13{,}77}$ dla betonu żwirowego	α – współczynnik kształtu kruszywa η – współczynnik stopnia zagęszczenia β_t – współczynnik temperaturowy δ_d – współczynnik czasu dojrzewania ϵ – współczynnik kształtu ziarn $\sum\frac{p}{d}$ – współczynnik uziarnienia kruszywa $\frac{R_o}{\rho_k}$ – współczynnik powierzchni kruszywa	Hütter i Jeleń [32]	CSRS NRD CSRS
4	II. Betony lekkie kruszywowe $R_{28} = a_o + a_1\ \frac{c}{p} + a_2\ \frac{c}{w}$ $R_{28} = a_o + a_1\ \frac{c}{w+p} + a_2\ \frac{c}{w}$	a_o, a_1 i a_2 – współczynniki określone doświadczalnie dla różnych kruszyw lekkich	Mikoś [54]	

W.W. Bołotin przedstawia w pracy [6] statystyczne teorie zniszczenia materiałów, z których wynika, że deformacja i niszczenie ciał stałych następuje w wyniku rozprzestrzeniania się defektów głównie w postaci szczelin. Dla statystycznej teorii zniszczenia kruchego nieważna jest geneza defektów, ważne jest tylko, że wytrzymałość ciała stałego zależy od wytrzymałości najniebezpieczniejszego defektu oraz że własności elementów pierwotnych są opisane przez pewien rozkład prawdopodobieństwa.

Proces zniszczenia materiału nie odbywa się jednocześnie w całej objętości, a polega na powstawaniu, kumulacji i propagacji wewnętrznych rys i uszkodzeń, co w konsekwencji prowadzi do utraty stabilności wewnętrznej cząstek najpierw w strefie stykowej a następnie w całej objętości. Mechanizm niszczenia struktury betonu jest analogiczny do innych materiałów i polega na rozerwaniu wiązań międzycząstkowych w zaczynie cementowym i zniszczeniu strefy kontaktowej z kruszywem. Wytrzymałość więc betonów wiąże się ściśle z wielkością sił wiązań międzycząstkowych oraz z rodzajem i wielkością defektów jego struktury.

Zgodnie ze współczesnymi badaniami nad strukturą materiałów z istnieniem i przemieszczaniem się defektów ściśle są związane takie cechy kryształów, jak: wytrzymałość, sprężystość, plastyczność i inne [78].

Ogólnie defekty struktury betonu można podzielić na dwie zasadnicze grupy (rys. 9): defekty technologiczne (makro) i defekty kryształów (mikro).



Rys. 9. Defekty struktury betonu

Defekty technologiczne związane są z doborem uziarnienia, ilości składników i sposobu zagęszczania masy. Zarówno brak szczelności stosu jak też nadmiar ilości wody oraz cementu powoduje zdefektowanie makrostruktury betonu. Defekty skurczowe zaliczono również do tej grupy, bowiem zależą one od ilości i ruchu wody w betonie.

Defekty sieci krystalicznej związane są ze składem spoiwa i sposobem dojrzewania i mogą być punktowe (luki molekularne, atomowe i elektronowe), liniowe (dyslokacje krawędziowe i śrubowe), powierzchniowe (granice ziarn, powierzchnia kryształów) i objętościowe.

Defekty te obecnie są trudno mierzalne i wyliczalne. W przedmiotowej pracy zwrócono tylko uwagę na mechanizm ich powstawania, ale nie próbowa-

no oceniać ich wpływu na obniżenie sił wiązań międzycząstkowych w betonie. W przeprowadzonej analizie potraktowano te defekty łącznie z wielkością sił wiązań i zastąpiono ich wskaźnikami charakterystycznymi dla określonych cech.

Defekty technologiczne są defektami wejściowymi a defekty kryształów to defekty procesu przemian strukturalnych i fazowych. Defekty obu grup stanowią określoną strukturę defektów betonu i wpływają istotnie na jego cechy.

Najistotniejszym dla betonu mierzalnym defektem struktury jest jego porowatość.

W pracy poświęcono wiele uwagi porowatości betonu ze względu na jej doniosłą rolę w kształtowaniu cech betonu.

2.6. Sposoby kształtowania cech betonu

Kształtowanie cech betonu sprowadza się głównie do doboru ze względu na wytrzymałość metodami doświadczalno-obliczeniowymi. Jest to dziedzina najlepiej i najszerzej opracowana w literaturze. Znaczący wkład do wiedzy o betonie wnieśli również polscy naukowcy: W. Paszkowski, B. Bukowski, T. Kluz, K. Eyman, B. Kopyciński i wielu innych [75, 11, 39, 41, 42, 45, 46, 47].

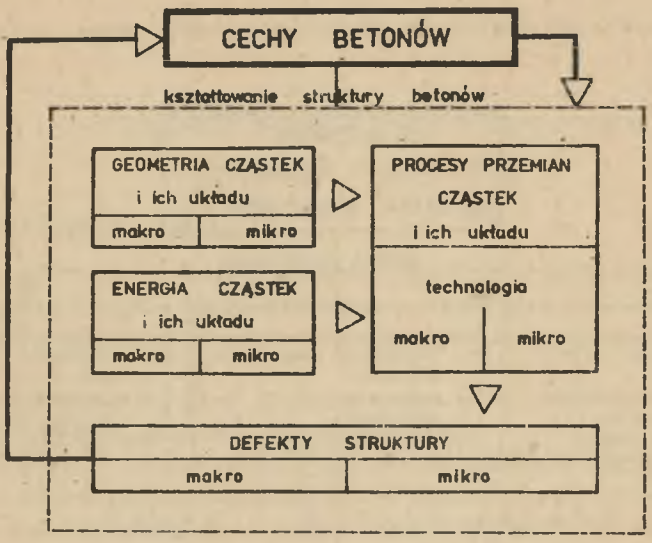
Spośród różnych znanych z literatury metod należy przy projektowaniu składu posługiwać się, zdaniem autora, głównie metodami "zaczynowymi" lub "zaprawowymi". Metody te są stosunkowo najprostsze i dają dobre rezultaty.

Dotychczasowe znane sposoby projektowania betonu bazują na doborze ilości i uziarnienia składników, czyli uwzględniają czynniki geometryczne układu betonu, a nie uwzględniają bardzo również ważnego czynnika energetycznego składników na styku faz.

Współczesne podejście do konstruowania struktury materiałów sprowadza się nie tylko do doboru ilości składników i ich uziarnienia, ale także uwzględnia ich strukturę molekularną, atomową i elektronową, od której w zasadniczy sposób zależą cechy ciał stałych. W zależności od struktury cząsteczek i sił wiązań projektuje się procesy przemian, zabezpieczające żądane cechy materiałów.

Na rys. 10 pokazano schemat procesu kształtowania cech betonów i współzależności poszczególnych elementów w tworzeniu ich struktury.

Dynamicznie rozwijające się badania nad kompozytami wskazują na dużą możliwość regulowania defektów struktury materiałów poprzez jej zbrojenie rozproszonymi włóknami szklanymi, węglowymi, grafitowymi, włóknami boru [27, 10]. Istnieją niemałe jeszcze możliwości poprawy własności materiałów, w tym własności betonów, drogą właściwego doboru składu i sposobów zagęszczania oraz sposobu prowadzenia procesu twardnienia.



Rys. 10. Proces kształtowania struktury betonu

Projektowanie cech betonu obecnie sprowadza się w zasadzie do ukształtowania struktury jego porowatości. Niezależnie od rodzaju stosowanych kruszyw zarówno dla betonów zwartych jak też jamistych pożądana jest minimalna porowatość stosu kruszywowego. Minimalna porowatość zaczynu i masy betonowej jest celem zabiegów technologicznych ale tylko w betonach zwartych konstrukcyjnych. W betonach jamistych porowatość zaczynu i masy dostosowana jest do gęstości projektowanego betonu.

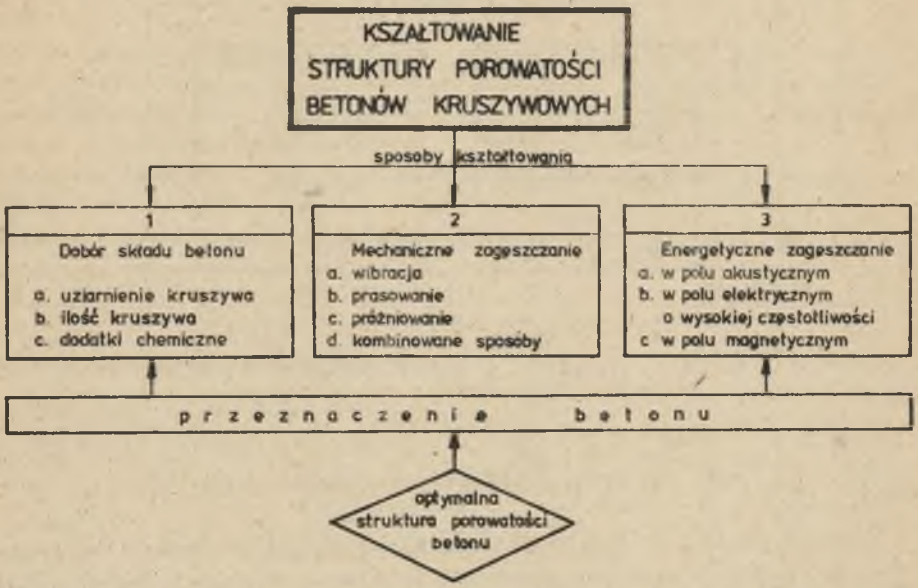
Na rys. 11 pokazano schematycznie sposoby modelowania optymalnej struktury betonów kruszywowych. W zależności od przeznaczenia różna jest optymalna struktura porowatości betonów i różne są sposoby zagęszczania masy.

Wybór metod zagęszczania powinien odbywać się wg kryterium najniższej szkodliwości dla zdrowia i największej efektywności technicznej i ekonomicznej. Zdaniem autora dużą przyszłość posiadają metody próżniowego formowania i zagęszczenia, ciśnieniowego tłoczenia i prasowania masy betonowej.

Oddzielną i przyszłościową grupę stanowią metody energetycznego zagęszczania. Zagęszczanie energetyczne dotyczy molekularnego i atomowego poziomu struktury i wiąże się ze zjawiskiem polaryzacji. O stanie agregacji molekuł decydują przede wszystkim geometria ułożenia cząsteczek, wysokość temperatury i ciśnienia. Gęstość faz skondensowanych odpowiada gęstości normalnych gazów pod ciśnieniem kilku tysięcy atmosfer.

Na układy molekularne i atomowe występujące w betonie nie działają dostępne metody mechanicznego zagęszczania. Stan równowagi w tych układach może być zmieniony dzięki przyłożeniu pól zewnętrznych, elektrycznych, magnetycznych i akustycznych. Cząsteczki, będąc nośnikami ładunku, mogą ule-

gać przesunięciu pod wpływem działania pola zewnętrznego, czyli ulegają polaryzacji.



Rys. 11. Sposoby kształtowania optymalnej struktury porowatości betonu

W zjawisku polaryzacji cząsteczek należy głównie szukać wytłumaczenia faktu znacznego wzrostu wytrzymałości zaczynów cementowych poddanych działaniu pola akustycznego.

3. ODDZIAŁYWANIA W UKŁADACH CZĄSTKOWYCH BETONU

3.1. Podstawy budowy materii

W mechanice badamy ruchy i wzajemne oddziaływania ciał makroskopowych, nie interesując się ich budową wewnętrzną. Zakładamy, że są one układami punktów materialnych sztywno ze sobą połączonych (ciała doskonale sztywne).

Fizyka cząsteczkowa bada zjawiska wewnątrz ciał makroskopowych i jest nieodłącznie związana z teorią budowy materii.
Współczesna nauka trwale stoi na stanowisku atomizmu. Dowiedziono,że wszystkie ciała w przyrodzie składają się z najdrobniejszych cząstek (atomów i molekuł) znajdujących się w nieustannym bezładnym ruchu cieplnym.Teorię budowy materii, opierającą się na tej hipotezie, nazywamy teorią cząsteczkowo-kinetyczną. Twórcą tej teorii jest Łomonosow. Przypuszczenie Łomonosowa o istnieniu związku zjawisk cieplnych z ruchami cząsteczkowymi zostały potwierdzone naukowo w sto lat po pracach tego wielkiego przyrodnika [78].

Kształtowanie cech betonów winno być oparte na postawach budowy materii. Materia składa się jak wiadomo z atomów, które zbudowane są z jądra naładowanego dodatnio, otoczonego elektronami naładowanymi ujemnie. Jądro zaś składa się z protonów i neutronów połączonych ze sobą ładunkiem atomowym, rodzajem kleju w postaci energii.

Atomy poszczególnych pierwiastków chemicznych różnią się od siebie budową jądra atomowego oraz liczbą elektronów tworzących chmurę elektronową, natomiast elektrony w atomach różnych pierwiastków nie wykazuje żadnych różnic. Masa jądra jest zależna od rodzaju pierwiastka. Liczba ujemnych ładunków powłoki elektronów w atomie jest równoważona przez ściśle taką samą liczbę dodatnich ładunków elementarnych jądra tak, że w stanie normalnym atom jest elektrycznie obojętny.

Niezwykła różnorodność materii możliwa jest dzięki temu, że w sferze atomu protony i elektrony są materiałem konstrukcyjnym dla wszelkich istniejących rzeczy.

Mechanizm zachowania się cząstek w różnych stanach skupienia tłumaczy kinetyczno-cząsteczkowa teoria budowy materii. Różnice pomiędzy stanami skupienia wynikają ze stopnia w koncentracji cząstek oraz ze wzajemnych oddziaływań atomów lub cząsteczek. Stan gazowy materii charakteryzuje się całkowitym nieuporządkowaniem ułożenia cząsteczek. W przypadku azotu i tlenu objętość nie zajęta przez cząstki stanowi 99,9% całkowitej objętości

gazu. Wszystkie cząsteczki znajdują się w ciągłym ruchu, a ze względu na dużą odległość ich siły oddziaływania są niewielkie.

W stanie stałym istnieje ścisłe uporządkowanie cząsteczek. Również w cieczach występują pewne cechy uporządkowania. Odległości między cząsteczkami w cieczach i w ciałach stałych są znacznie mniejsze niż w gazach. Nie zajęta przez cząsteczki objętość w niektórych cieczach wynosi 29% objętości zajmowanej przez ciecz, a w ciałach stałych zwartych do 26%. Minimalna porowatość zaczynu cementowego po 11 latach twardnienia wynosi np. 26% [93].

Atomy ciał stałych ułużone są tak gęsto, że ich powłoki elektronowe stykają się, a nawet nieraz nakładają się wzajemnie. Dlatego więc siły oddziaływania między cząstkami są większe i ruch ich ma inny charakter niż w gazach. Znajomość więc struktury materii i oddziaływań międzycząstkowych jest kluczem do poznania właściwości ciał.

Wyjaśnienia właściwości fizycznych substancji krystalicznych należy szukać w teorii elektronowej i pasmowej ciała stałego [19].

3.2. Poziomy struktury cząstkowej betonu

Dokładne poznanie struktury "cegiełek", z których zbudowana jest materia, w tej liczbie i beton, ma podstawowe znaczenie dla technologii.

Stosowany obecnie podział na makrostrukturę i mikrostrukturę betonu jest mało precyzyjny oraz dalece niewystarczający dla potrzeb badań technologicznych i strukturalnych.

Zgodnie z poglądami Gordona M. Barrowa [25] za makrocząsteczki należy uważać cząsteczki, których średnica zawarta jest w przedziale od 100 do 10000 Å. Wymiary takie posiadają cząsteczki układów koloidalnych, zole, emulsje, piany.

Według zaleceń z 1971 przez IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) pory nie większe niż 20 Å nazywa się mikroporami, zaś nie większą niż 500 Å - makroporami, a powyżej 500 Å - mezoporami [50].

W pracy zaproponowano podział na cztery poziomy struktury cząstkowej betonu (tabl. 3). Podział ten dotyczy zarówno składników masy, stwardniałego betonu oraz cząstek i luk międzycząstkowych.

Z określonym poziomem struktury związane się ściśle określone poziomy energetyczne układów. Im niższy jest poziom struktury, tym większe są energie oddziaływań pomiędzy cząstkami. Na poziomie molekularnym energie te są rzędu kilku elektronowoltów, a na poziomie atomowym wynoszą już tysiące eV. Na następnych poziomach struktury, energie oddziaływań wynoszą miliony i dziesiątki mld eV [15].

Tablica 3

Poziomy struktury cząstkowej betonu

Poziom struktury betonu	Elementy struktury	Wymiar jednostki struktury
I - ziarnowy	Ziarna kruszywa i spoiwa	mm 10^{-3} m
II - krystaliczny	Kryształy	µ 10^{-6} m
III - molekularny	Molekuły	Å 10^{-10} m
IV - atomowy	Atomy (protony i elektrony) i cząstki podatomowe	tyś. - mln. części Å

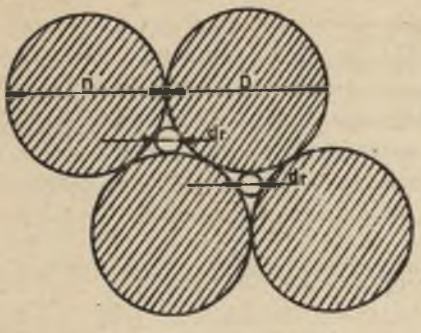
3.3. Geometria cząstek i ich układów

Określony poziom struktury cząstkowej betonu może być scharakteryzowany (opisany) przez jej podstawowe parametry, do których zalicza się: wielkość i kształt cząstek oraz luk (por), objętość cząstek i luk (por), powierzchnię stykową cząstek stałych z łukami (porami), rozkład przestrzenny cząstek i luk (por).

Niezmiernie istotną sprawą dla kształtowania cech materiałów w tym i dla betonów jest najgęstsze ułożenie się cząstek w stosunku do siebie. Każdy układ niezależnie od poziomu struktury samorzutnie dąży do najściślejszego upakowania w ramach określonych warunków. Należy więc poznać prawidłowości rządzące strukturami najgęstszego ułożenia i tworzyć im technologiczne dogodne warunki, aby wypełnienie przestrzeni cząstkami było maksymalne.

W celu przeprowadzenia rozważań teoretycznych na temat własności stosu cząstek oraz zjawisk w nim zachodzących należy przyjąć regularne jego modele. Zamiast więc posługiwać się trudnymi do ustalenia parametrami rzeczywistymi operujemy charakterystycznymi parametrami zastępczymi. Zakładamy, że stos cząstkowy składa się z elementów stałych oraz luk (jam) o jednakowym zastępczym liniowym parametrze geometrycznym. W przypadku makrocząstek będą to ziarna cementu, pyłu lub ziarna kruszywa określonych frakcji, a w przypadki mikrocząstek atomy (aniony i kationy).

Dla ziarn składników zastępczy liniowy parametr wynosi D, a dla luk d_r (rys. 12), przy czym $D > d_r$. Zakłada się również równomierny rozkład luk, co można określić jako geometryczną jednorodność warstwy. Jednorodność ta pociąga za sobą jednorodność fizyczną. Najczęściej przejmujemy kulisty kształt cząstek w stosie. Jest rzeczą zresztą obojętną, jaki przyjmujemy kształt cząstek, gdyż daje to jedynie różny błąd systematyczny.



Rys. 12. Schemat modelu stosu ziarnowego

Dla potrzeb technologii betonu użyteczne są pewne wielkości geometryczne cząstek i ich stosu, takie jak: Średnia wielkość cząstek D_k, powierzchnia właściwa S_{wk}, średnia wielkość luki d_r i szczelność stosu S_o.

Średnią wielkość cząstek stosu D_k można obliczyć jako średnią ważoną z ilości frakcji i ich udziału w stosie. Wynosi ona:

$$D_k = \frac{n_1 D_1 + n_2 D_2 + \ldots\ldots n_n D_n}{n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + \ldots\ldots n_n}. \qquad (3.1)$$

Znając wartość D_k, gęstość cząstek ϱ_o oraz objętościowy (ψ_v) i powierzchniowy ψ_p współczynnik kształtu, można określić ze wzoru (3.2) powierzchnię właściwą S_{wk}.

$$S_{wk} = \frac{\psi_p}{\psi_v} \cdot \frac{1}{D_k \varrho_o} \qquad (3.2)$$

Dla kulistego kształtu elementu stosu:

$$\psi_v = \frac{\pi}{6} = 0{,}5236, \quad \text{a} \quad \psi_p = \pi.$$

Zastępczą wielkość luki (jamy) d_r można określić, znając zastępczy wymiar elementu stosu D_k, porowatość (jamistość) stosu P_m, ψ_v, ψ_p oraz ψ_u współczynnik upakowania, tj. stosunek objętości cząstek danej komórki elementarnej do całkowitej objętości tej komórki:

$$d_r = \frac{\psi_v}{\psi_u \psi_p} \cdot D_k \frac{P_m}{1 - P_m} \qquad (3.3)$$

Współczynnik ψ_u jest w zasadzie dla każdego stosu inny i określa się go doświadczalnie przy wyznaczaniu porowatości (jamistości) stosu P_m.

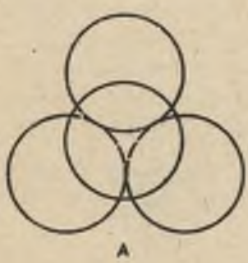
Szczelność obliczeniową stosu cząstek określić można ze wzoru:

$$S_o = \left(\frac{D_k}{D_k + d_r}\right)^3 \psi_u. \qquad (3.4)$$

Współczynnik najszczelniejszego upakowania ψ_u wynosi dla ziarn kulistych 0,728 - 0,812, a dla ziarn zdeformowanych 0,812-1.

Najbardziej technologicznie pożądane są stosy cząstek o minimalnej porowatości (jamistości), która może być osiągnięta przy określonej proporcji różnych frakcji. Zachodzi więc pytanie, jaka winna być ich gradacja?

Posługując się zastępczym kształtem ziarn stosu w postaci kuli i własnościami struktur najgęstszego ułożenia [4] , wyprowadzić można zależność pomiędzy promieniem reprezentującym ziarno kruszywa lub elementu stosu a promieniem reprezentującym lukę (wolną przestrzeń między ziarnami stosu). Pomimo że liczba różnych wariantów najgęstszego ułożenia jest nieograniczona, to występują w nich tylko dwa rodzaje luk. Typ pierwszy luki występuje wówczas, jeżeli cztery kule rozmieszczone są w narożach czworościanu (rys. 13) i nosi nazwę luki tetraedryoznej. Typ drugi występuje wówczas, gdy kule te rozmieszczone są w narożaoh ośmiościanu (rys. 14) i nosi nazwę luki oktaedryoznej.



Rys. 13. Luka tetraedryczna:
A - układ kul, B - luka pomiędzy kulami

Rys. 14. Luka aktaedryczna:
A - układ kul, B - luka pomiędzy kulami

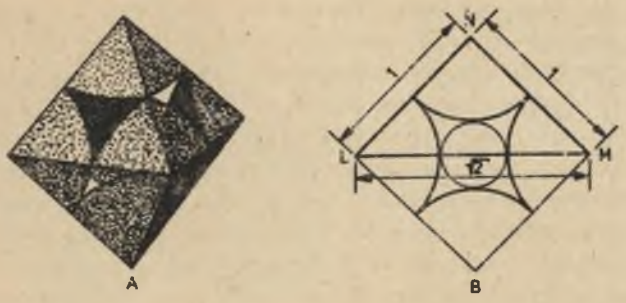
Poniżej przytoczono przykładowo obliczenie promienia luki oktaedrycznej r. W tym celu wzięto pod uwagę płaszczyznę przechodzącą przez środki kul i kulę centralną reprezentującą lukę. Taki przekrój oktaedru jest kwadratem pokazanym na rys. 15 [4]. W równoramiennym trójkącie prostokątnym LMN zachodzi zależność:

$$\frac{LM}{LN} = \frac{\sqrt{2}}{1},$$

stąd:

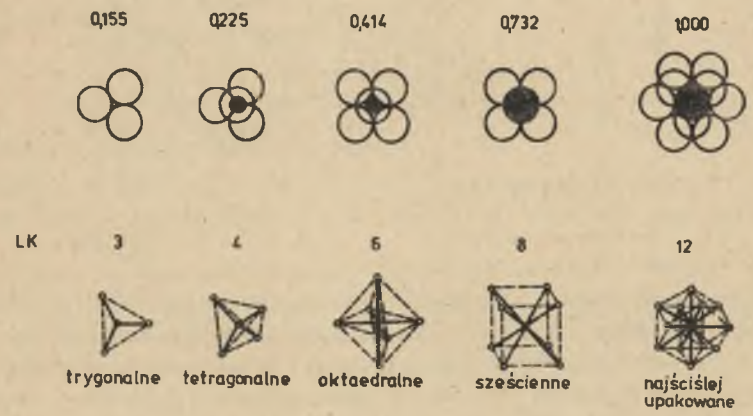
$$\frac{2R + 2r}{2R} = \sqrt{2}$$

$$r = \sqrt{2}\,R - R = 0{,}414\,R. \qquad (3.5)$$



Rys. 15. Ośmiościan koordynacyjny luki oktaedrycznej

Na rysunku 16 zestawiono wartości stosunku promienia średniej cząstki stosu R do promienia kuli reprezentującej lukę r w zależności od układu struktur szczelnego ułożenia [4]. W przyrodzie spotyka się najczęściej struktury najściślej upakowane trygonalne, tetragonalne i oktaedralne.



Rys. 16. Stosunki R/r dla różnych struktur szczelnego ułożenia cząstek
LK - liczba koordynacyjna

Wykorzystując własności struktur najgęstszego ułożenia, polegające na tym, że jednej kuli odpowiada jedna luka oktaedryczna i 2 luki tetraedryczne, możemy wyliczyć średni promień luki:

$$r_s = \frac{2 \cdot 0{,}225\ R + 1 \cdot 0{,}414}{3} = 0{,}288\ R \qquad (3.6)$$

Biorąc pod uwagę, że ziarna następnej frakcji muszą się zmieścić w lukach obu typów i być mniejsze od 0,225 R, aby nie spowodować rozepchnięcia ziarn, stąd gradacja ziarn powinna posiadać wartość 4

$$\frac{D_n}{D_{n-1}} = 4.$$

Ustalona gradacja na drodze geometrycznej znajduje potwierdzenie praktyczne. Z doświadczeń zagranicznych i krajowych wynika, że betony na stosach kruszywowych o nieciągłym uziarnieniu posiadają wyższą wytrzymałość niż na stosach o gradacji ciągłej dwójkowej.

Dla oceny geometrycznej jakości stosów ziarnowych należy, zdaniem autora, stosować wskaźnik W_g jako stosunek objętości porów międzyziarnowych P_m do powierzchni właściwej stosu S_{ws}

$$W_g = \frac{P_m}{S_{ws}}. \qquad (3.7)$$

Zaproponowane kryterium oceny geometryczej stosu ziarnowego pozwoli na dobór optymalnie uziarnionych stosów, przy których jest najmniejsza objętość porów międzyziarnowych i najmniejsza powierzchnia właściwa stosu. W miarę wzrostu wskaźnika W_g będzie wzrastało zapotrzebowanie na zaczyn cementowy i będą się pogarszać cechy techniczne betonu.

3.4. Oddziaływania międzycząstkowe

Oddziaływania pomiędzy cząstkami betonu zależne są od poziomu struktury czyli wielkości cząstek oraz od ich odległości pomiędzy sobą. W tym względzie można wyróżnić trzy podstawowe grupy oddziaływań.

Na ziarna kruszywa i spoiwa działają siły grawitacji, które zapewniają stabilność położenia makrocząstek w stosie oraz stabilność położenia mieszanek betonowych i stwardniałego betonu. Siły te są jak wiadomo wprost proporcjonalne do iloczynu przyciągających się mas i odwrotnie proporcjonalne do kwadratu ich odległości. Oddziaływania grawitacyjne występują również w molekułach i atomach, ale o ich spójności decydują oddziaływania elektrostatyczne. Oddziaływania grawitacyjne są w tych układach znikome i całkowicie można je pominąć. Na przykład w atomie wodoru oddziaływanie elektrostatyczne pomiędzy elektronem i jądrem jest 10^{40} razy większe od grawitacyjnego [15].

Drugi typ oddziaływań międzycząstkowych to oddziaływania elektrostatyczne dalekiego i bliskiego zasięgu występujące pomiędzy molekułami i atomami. Ten typ oddziaływań ma dla nas podstawowe znaczenie w procesach przemian mieszanki betonowej.

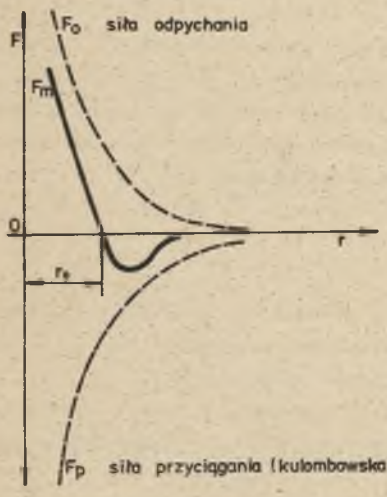
Trzeci typ oddziaływań międzycząstkowych to oddziaływania jądrowe występujące pomiędzy nukleonami. Są one tak duże, że przezwyciężają odpycha-

nie kulombowskie między ciasno upakowanymi protonami. Siły te są ponad milion razy większe od sił wiązań chemicznych [52,15]. Nie odgrywają one żadnej roli w elektronowej strukturze atomu. Są to więc siły o krótkim zasięgu rzędu 10^{-12}cm.

Dla potrzeb technologii betonów interesują nas dwa pierwsze typy oddziaływań międzycząstkowych, a w szczególności oddziaływania typu elektrostatycznego, pomiędzy cząstkami, atomami i jonami. Siły wiązań pomiędzy elementami mikrostruktury zasadniczych typów sieci krystalicznych mają głównie charakter elektrostatycznego oddziaływania.

W betonach mamy do czynienia przede wszystkim z kryształami o wiązaniach jonowych, czyli z atomami o różnoznakowych ładunkach.

Spoiwo cementowe zawiera głównie tlenek wapnia CaO (Ca^+ i O^-) oraz tlenek krzemu SiO_2 (Si^+ i O^-). Woda H_2O jako rozpuszczalnik cementu (H_2^+ i O^-) zawiera również atomy o różnoznakowych ładunkach.



Rys. 17. Zależność sił oddziaływania pomiędzy jonami jako funkcja ich odległości (linią grubą zaznaczono siłę wypadkową)

Siły oddziaływania jonów występują więc w dwóch postaciach: jako siły przyciągania F_p oraz jako siły odpychania F_o, przy czym zarówno jedne jak i drugie gwałtownie maleją ze wzrostem odległości r między cząsteczkami (rys. 17).

Wykres siły wypadkowej oddziaływania międzycząsteczkowego $F_m = F_o + F_p$ wskazuje, że w określonej odległości r_o między oddziałującymi na siebie cząsteczkami siły przyciągania i odpychania równoważą się wzajemnie.

W odległości mniejszej od r_o występuje wypadkowa siła odpychająca, zaś w większej od r_o występuje siła przyciągająca, której wartość początkowa wzrasta, a następnie maleje ze wzrostem odległości. Po przekroczeniu odległości równej w przybliżeniu pięciu średnicom cząstki praktycznie zanika.

Siły jonowe są więc przyczyną występowania w betonie specjalnego rodzaju energii potencjalnej, zwanej energią wiązania. Jest ona równa pracy niezbędnej dla rozsunięcia cząsteczek znajdujących się w położeniu równowagi, czyli w odległości r_o od siebie.

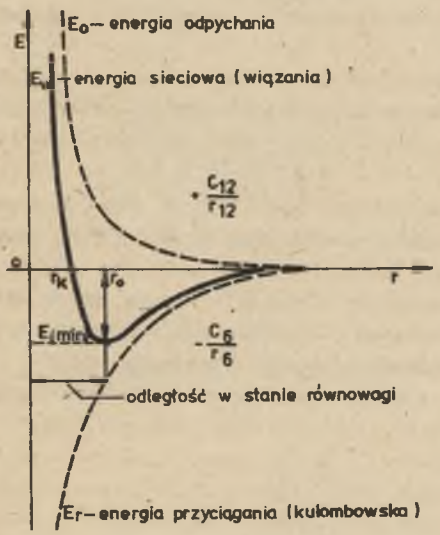
Znając zależność $F_o(r)$, $F_p(r)$ i $F_m(r)$ można sporządzić wykresy zależności energii potencjalnej odpychania E_o i energii przyciągania E_p od odległości między cząsteczkami (jonami) oraz wykres całkowitej energii potencjalnej oddziaływania dwu cząsteczek od odległości między nimi E(r) (rys. 18).

Całkowitą energię oddziaływania jonowego, obejmującą oddziaływanie odpychające i przyciągające, możemy opisać równaniem w postaci funkcji hyperbolicznej wysokiego stopnia [52].

$$E = \frac{C_n}{r^n} - \frac{C_m}{r^m}, \qquad (3.8)$$

gdzie C_n i C_m oraz n i m są współczynnikami i wykładnikami, wyznaczonymi na drodze empirycznej, związanymi z oddziaływaniem odpychającym i przyciągającym, a r oznacza odległość oddziaływania jonów. Wartości wykładników najczęściej przyjmowane w literaturze wynoszą n = 12, m = 6.

Jak wynika ze wzoru (3.8), energia oddziaływania międzyjonowego ma wartość zerową dla odległości nieskończenie wielkich, z których jony na siebie nie oddziaływują. W miarę przybliżania się jonów przeważa najpierw efekt przyciągający i energia ma coraz bardziej ujemną wartość. Ponieważ oddziaływania odpychające mają mniejszy zasięg niż oddziaływania przyciągające, przy dużych odległościach możemy całkowicie pominąć ich wpływ. Jednak w miarę zbliżenia się jonów do siebie odgrywają one coraz większą rolę i wartość całkowitej energii spada coraz wolniej. Styczna do krzywej energii jest coraz mniej nachylona, aż przy pewnej odległości międzyjonowej r_o styczna ta staje się pozioma (rys. 18). Wówczas wartość energii układu E jest minimalna.



Rys. 18. Zależność energii potencjalnej kryształu jonowego od odległości międzyjonowej

W miarę dalszego zbliżania się jonów do siebie wpływ oddziaływań odpychających zaznacza się coraz bardziej i wartość energii oddziaływania staje się coraz mniej ujemna, aż do odległości r_k, przy której energia oddziaływań odpychających ma tę samą wartość, co energia oddziaływań przyciągających.

Do obliczania energii wzajemnych oddziaływań bliskiego zasięgu nie wystarczą już metody klasycznej elektrostatyki, należy więc posługiwać się metodami elektrodynamiki kwantowej.

Elektrodynamika kwantowa jest jedyną dotychczas teorią zjawisk w mikroświecie, która daje wyniki pokrywające się z doświadczeniami z dużą dokładnością.

Energię wiązania kryształu można obliczyć z danych o przestrzennym rozkładzie elektronów i jąder

w krysztale, co określają prawa mechaniki kwantowej. Energię spójności cząsteczek określa się jako różnicę: (energia atomów swobodnych) - (energia kryształu).

3.5. Ruch dyfuzyjny cząsteczek

Proces dyfuzji odgrywa doniosłą rolę w całym cyklu przemian masy betonowej, a w szczególności w procesie mieszania, twardnienia oraz w przemianach w stwardniałym betonie. Z tych też względów omówiono w pracy mechanizm dyfuzji i kinetykę tego procesu.

Budowa materii ze względów energetycznych odznacza się symetrycznie przestrzennym rozkładem jonów i atomów w przestrzeni. Istnienie siły przyciągania między odległymi jonami i atomami przeciwdziała rozpadaniu się ciał, a istnienie dużych sił odpychania między zbliżającymi się cząsteczkami chroni materię przed nieograniczonym stopniem jej zagęszczenia.

W ośrodkach o różnych stanach skupienia pomimo energetycznego ograniczenia cząsteczki mają tendencję do stałego ruchu i mogą się przemieszczać z jednego miejsca na drugie. Tego typu ruch zwany jest dyfuzją.

W oparciu o teorię przypadkowego chaotycznego ruchu atomów na drodze teoretycznej można wyprowadzić oba prawa Ficka, znane jako prawa doświadczalne, dzięki czemu uzyskuje się precyzyjniejsze określenie sensu fizycznego współczynników dyfuzji. Współczynniki te zależą od odległości między położeniami równowagi układu i częstości przeskoków cząsteczek z jednego położenia równowagi do drugiego.

Zjawiska dyfuzyjnego transportu cząsteczek w różnych stanach skupienia zależą od gradientów stężeń i gradientów energetycznych. Przebiegają one analogicznie w gazach, cieczach i ciałach stałych, jednak z różną szybkością.

Proces dyfuzji cząsteczek jest związany ze wzbudzeniami jonów i atomów. Najprostszym typem wzbudzeń są wzbudzenia spowodowane fluktuacjami cieplnymi.

Z bardziej złożonymi wzbudzeniami mamy do czynienia wtedy, gdy w materiale występuje gradient energii cząsteczek. Gradient ten może być również wywołany w polu elektrycznym, magnetycznym lub w polu naprężeń.

Pierwsze prawo Ficka opisujące to zjawisko przyjmie więc następującą ogólną postać:

$$I = - D_c \frac{\partial c}{\partial x} \pm D_T \frac{\partial T}{\partial x} \pm D_\sigma \frac{\partial \sigma}{\partial x} \pm D_E \frac{\partial E}{\partial x} \pm D_M \frac{\partial M}{\partial x} \quad \ldots\ldots\ldots \qquad (3.9)$$

W równaniu (3.9): D_c, D_T, D_σ, D_e, D_M - współczynniki dyfuzji, będącej wynikiem gradientu stężenia (c), temperatury (T), naprężeń (σ), pola elektrycznego (E), pola magnetycznego (M).

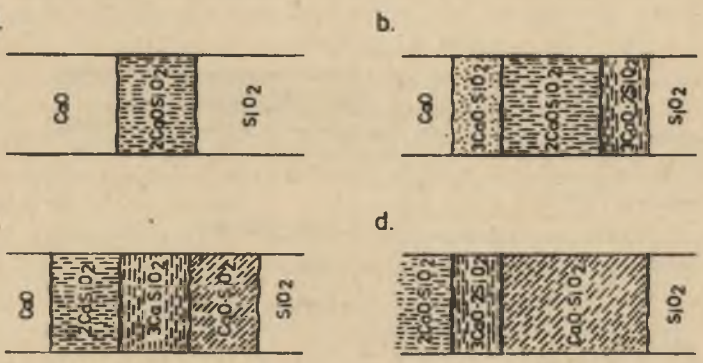
Z równania (3.9) wynika, że dyfuzja będzie zachodzić, gdy pierwszy człon równania jest różny od zera, tzn. gdy przyczyną dyfuzji jest wyłącznie gradient stężenia.

Na przykładzie reakcji między tlenkami CaO i SiO_2 w stosunku molowym 1 : 1 można prześledzić proces dyfuzji CaO przez warstwy poprzednio utworzonych krzemianów (rys. 19) [19].

Pierwszy produkt reakcji, jaki się tutaj pojawia, ma skład 2 CaO . SiO_2 (rys. 19a). Warstewka tego produktu jest położona między warstwami CaO i SiO_2.

Na granicy między krzemianem dwuwapniowym a tlenkiem wapnia zaczyna tworzyć się warstewka produktu bogatszego w wapń, a mianowicie 3 CaO . SiO_2 (rys. 19b).

Na granicy zaś między krzemianem dwuwapniowym i krzemionką tworzy się natomiast warstewka produktu uboższego w wapń 3 CaO . 2 SiO_2 (rys. 19c). Wreszcie między tą ostatnią warstewką a warstwą SiO_2 zaczyna się wojskać ostateczny produkt o składzie zgodnym z przeciętnym składem całej mieszaniny, tzn. krzemian jednowapniowy CaO . SiO_2 (rys. 19d).



Rys. 19. Układ warstw w różnych etapach reakcji między CaO i SiO_2 [19]

3.6. Oddziaływania międzyfazowe

Oddziaływania międzyfazowe odgrywają istotną rolę przy łączeniu się składników betonu w jedną całość. Reakcje w układach wielofazowych zachodzą na ich stykach. Strefa kontaktowa między wypełniaczem w betonie a spoiwem decyduje o przebiegu przemian strukturalnych oraz o fizycznych i mechanicznych cechach betonu. Stąd też w rozdziale tym poświęcono dużo uwagi podstawom zjawisk powierzchniowych. Zjawiska takie jak napięcie powierzchniowe na granicy faz, zwilżalność ciał stałych są wynikiem oddziaływania sił międzycząstkowych oraz ruchu cząstek.

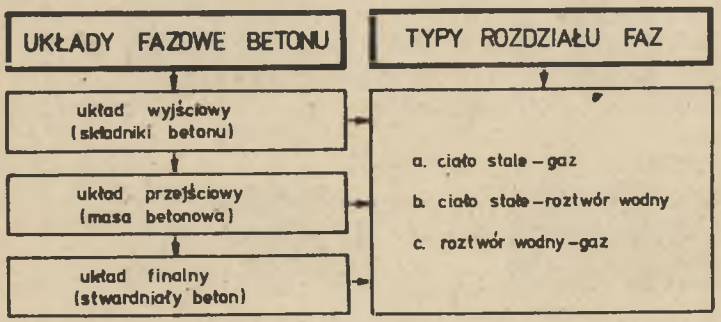
Zarówno masa betonowa jak i stwardniały beton są układami wieloskładnikowymi i wielofazowymi. Składają się z cząstek fazy stałej (cementu i kruszywa) o objętości V_s, fazy ciekłej o objętości V_c i gazowej (powietrza) o objętości V_g, przy czym:

$$V_s + V_c + V_g = 1. \tag{3.10}$$

Udział poszczególnych faz w betonie zależy od jego rodzaju oraz od etapu jego przemian. Na rysunku 20 pokazano strukturę fazową betonu. W wyróżnionych układach wyjściowych, przejściowych i finalnych fazą dominującą pod względem objętości jest faza stała, która współdziała z fazą gazową i ciekłą przez powierzchnie rozdziału faz.

Istnieje szereg metod, pozwalających na określanie objętości poszczególnych składników betonu a w ich wyniku na określanie objętości faz betonu [41, 46, 39, 47].

Obok objętości poszczególnych faz przy przemianach betonu są też istotne wielkości powierzchni międzyfazowych. Niektóre z metod projektowania składu betonu biorą pod uwagę ten parametr jednak głównie w aspekcie geometrycznym.



Rys. 20. Struktura fazowa betonu

Składniki betonu, masa betonowa i stwardniały beton to układy porowate o różnym stopniu dyspersji masy. Powierzchnia styku faz jest strefą, w której przebiegają najważniejsze procesy przemian betonu, dlatego też powierzchnie stykowe należy rozpatrywać nie tylko pod względem geometrycznym ale i energetycznym.

Powierzchnię rozdziału faz można scharakteryzować powierzchnią całkowitą F_c oraz powierzchnią właściwą S_w, czyli stosunkiem powierzchni całkowitej F_c do jednostki objętości V.

$$S_w = \frac{F_c}{V}. \tag{3.11}$$

Wielkość powierzchni rozdziału faz można określić różnymi metodami [59]. W technologii betonu interesują nas dwa rodzaje powierzchni właściwej. Pierwsza to powierzchnia statyczna lub adsorbcyjna, dostępna dla gazów i wody. Ten rodzaj powierzchni właściwej ma zastosowanie w przemianach strukturalnych betonu. Drugi rodzaj powierzchni to powierzchnia właściwa kinetyczna, mająca zastosowanie w procesach rozdrabniania i wibracyjnego zagęszczania.

Według prac [59, 60] statyczną powierzchnię właściwą kruszywa oblicza się według wzoru:

$$S^{k}_{w_{si}} = \frac{K_i}{\overline{d}_i \; \rho_{si}} \; m^2/kg, \qquad (3.12)$$

gdzie:

K_i - współczynnik kształtu ziarn i-tej frakcji,

$\overline{d}_i$ - średnia wielkość ziaren i-tej frakcji (m),

ρ_{si} - gęstość pozorna i-tej frakcji ziarn (kg/m^3).

W pracy [59] określono wartości K_i dla różnych kruszyw i frakcji.

Analogicznie można obliczyć wielkości powierzchni dla innych składników mieszanki betonowej oraz betonu stwardniałego. Do tego celu nadają się głównie metody adsorbcyjne.

W celu scharakteryzowania powierzchni styku pod względem energetycznym najpierw zostaną rozpatrzone powierzchnie styku ciało stałe-para i ciało stałe-ciecz, a następnie omówione zostaną zjawiska zachodzące na powierzchniach międzyfazowych.

Najprostszym przypadkiem powierzchni styku kryształ - para jest powierzchnia przełomu kryształu w zetknięciu z jego własną parą. Przełamanie np. kryształu kwarcu wymaga rozerwania pewnej liczby wiązań SiO, przy czym elektrony prawdopodobnie przechodzą parami, do jednego lub drugiego jądra.

W wyniku przełamania tworzy się powierzchnia jonowa, zawierająca na każdym fragmencie tyle miejsc jonowych, ile zostało zerwanych wiązań. Świeże powierzchnie przełomu kryształów jonowych składają się z jonów niezupełnie nasyconych. Zakłócenia te noszą nazwę polaryzacji jonów powierzchniowych.

Z powodu naruszenia równowagi sił przyciągania i odpychania odległość między jądrami atomów powierzchniowych i jądrami atomów znajdujących się w warstwie przypowierzchniowej musi ulec zmianie. Zmianie też ulegają orbity elektronów. Wszelkie zmiany zachodzące na powierzchni i pod powierzchnią przełomu są zastępowane wiązaniami, skoro tylko zaistnieją ku temu sprzyjające warunki. Zmiany te odbywają się na powierzchni styku kryształ - gaz dzięki adsorbcji. Adsorbcja gazów na powierzchni ziarn kruszyw i cementu wpływa ujemnie na przemiany betonu, izolując częściowo fazę stałą od ciekłej w postaci zaczynu.

Powierzchnie styku kryształ - roztwór wodny ze względu na ich powszechność w betonie odgrywają decydującą rolę.

Wyróżniamy w tym względzie dwa stany. Pierwszy dotyczy zwilżania kryształów wilgotnymi gazami, a drugi fazą ciekłą.

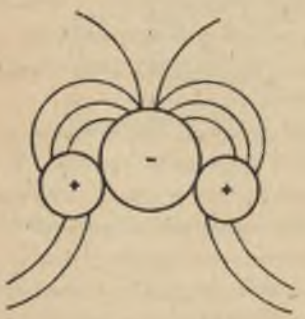
Fazę ciekłą w interesującej nas technologii stanowi roztwór wodny spoiw w betonach na spoiwach cementowych. W betonach na spoiwach polimerowych fazę tę stanowią żywice epoksydowe, poliestrowe i inne.

Podstawowym układem w betonie cementowym jest układ molekularny: tlenek wapnia, dwutlenek krzemu i woda:

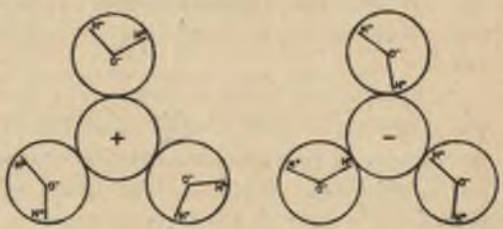
$$CaO - SiO_2 - H_2O.$$

Nośnikami tlenku wapnia i krzemu są nie tylko spoiwa, ale też kruszywa. Woda jako dobry rozpuszczalnik rozpuszcza,najszybciej tlenki wapnia, znajdujące się głównie w cemencie, tworząc roztwory koloidalne o dużej powierzchni właściwej, dochodzącej nawet do 300 m^2/g. Rola wody jako rozpuszczalnika polega głównie na osłabieniu oddziaływań elektrostatycznych. Zgodnie z II zasadą termodynamiki rozpuszczanie ciał stałych zachodzi samorzutnie, aż do nasycenia roztworu.

Cząsteczki wody mają budowę dipolową, tzn. posiadają biegun ujemny i dodatni oraz wytwarzają pole elektryczne - rys. 21.[48]. Ponadto molekuły wody mogą się zbliżyć znaczniej ze względów geometrycznych do anionu aniżeli kationu, co znajduje wyraz w wartościach energii hydratacji. Do kationu woda jest przyciągana przez atom tlenu naładowany ujemnie, położony mniej więcej w środku cząsteczki wody, do anionu zaś przez jeden z atomów wodoru leżącego znajdukącego się na obwodzie cząsteczki (rys. 22).



Rys. 21. Pole elektryczne wokół dipola wody [48]



Rys. 22. Hydratacja kationu i anionu [48]

Wiele minerałów w betonie jest tlenkami i przez reakcje z wodą tworzą wodorotlenki. Powierzchnia kwarou w wodzie pokrywa się grupami - OH.W procesie tym kationy H^+ przechodzą do roztworu,na powierzchni zostają miejsca o ładunku ujemnym, czyli powierzchnia ładuje się ujemnie. Pojawienie się na powierzchni ujemnego ładunku elektrycznego q powoduje powstawanie w stwy podwójnej od strony roztworu. Ładunek elektryczny powierzchni będzie zależał od pH roztworu.

Grupy powierzchniowe kwarcu są całkowicie zdysocjowane przy pH 11 do 11,5. Przy tych pH największa jest adsorbcja jonów Ca^{++} na kwarcu [48].

Na granicy styku cieczy i jej pary oraz ciała stałego działają siły zwane międzyfazowym napięciem powierzchniowym.

Przyczyną zjawiska napięcia powierzchniowego są różnice wzajemnego oddziaływania cząstek cieczy w warstwie powierzchniowej i w głębi cieczy. Na powierzchni jest brak zrównoważenia przyciągania cząsteczek, bowiem działa tu tylko przyciąganie skierowane do wnętrza. Na powierzchni zetknięcia się cieczy z atmosferą następuje nagła 1000-krotna zmiana gęstości materii. Zmiana ta zachodzi za pośrednictwem cienkiej warstewki grubości około 10 Å, stanowiącej przejście z fazy ciekłej do gazowej [48].

Woda jako ciecz dominująca w betonie ze względu na duże napięcie powierzchniowe powoduje duży skurcz. Napięcie powierzchniowe wody można zmniejszyć wraz z podwyższeniem temperatury lub stosując substancje powierzchniowo czynne. Od napięcia powierzchniowego, czyli od budowy fizycznej warstwy powierzchniowej zależy adsorbcja regentów. Zgodnie z równaniem Gibbsa [48] ilość nagromadzonej substancji na powierzchni zależy od stężenia C_i i napięcia powierzchniowego danej fazy σ

$$\Gamma = \frac{C_i}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC_i}. \qquad (3.13)$$

Napięcie powierzchniowe wody w technologii betonów jest silnie związane ze zjawiskiem zwilżalności składników betonu, ciśnienia kapilarnego i zjawiskiem adsorbcji oraz adhezji. Te zaś zjawiska wiążą się z energetycznością powierzchni. Wielkość np. kąta zwilżania jest odwrotnie proporcjonalna do energii swobodnej powierzchni materiału.

Przy określeniu kątów zwilżalności kruszyw θ stosuje się metodę podciągania kapilarnego cieczy w warstwie proszku [48].

Z napięciem międzyfazowym stykających się ciał σ i kątem zwilżania stykających faz θ związane jest zjawisko adhezji, czyli przyczepności. Adhezja jest związana z siłami występującymi pomiędzy atomami i jonami a zwłaszcza z asymetrią czy brakiem równowagi tych sił w obszarze powierzchniowym.

Możliwość wystąpienia międzyjonowych zjawisk adhezyjnych wymaga zbliżenia cząsteczek na odległość rzędu 5×10^{-8} cm.

4. PRZEMIANY STRUKTURALNE BETONU

4.1. Rodzaje i stadia przemian betonu

Przemiany betonu można podzielić na dwie podstawowe grupy:

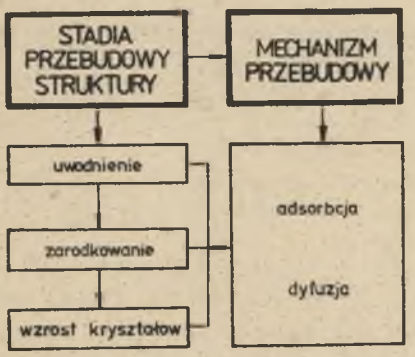
a) przemiany strukturalne mieszanki betonowej (technologiczne),
b) przemiany stwardniałego betonu.

W całym cyklu przemian technologicznych masy betonu udział poszczególnych faz: gazowej, ciekłej i stałej stale się zmienia. Celem tej grupy przemian jest uzyskanie żądanej struktury fazowej betonu. Przemiany strukturalne trwałe w zasadzie są wynikiem wiązań między cząsteczkami.

Przemiany w stwardniałym betonie związane są głównie z odkształceniami:
- skurczowymi (pęcznienie i skurcz),
- termicznymi (rozszerzalność cieplna),
- sprężystymi i trwałymi, wywołanymi działaniami mechanicznymi.

Mechanizm obu grup przemian można jakościowo tłumaczyć, wykorzystując teorię kinetyczno-cząsteczkową budowy materii, teorię dyfuzyjnego ruchu masy i teorię defektów strukturalnych.

Przemiany strukturalne masy betonowej są złożone i wielostadiowe, co pokazano schematycznie na rys. 23. Przebudowa struktury betonu wiąże się głównie z procesem uwodnienia, zarodkowania i wzrostu kryształów. Przemianom strukturalnym masy betonowej towarzyszą ściśle zjawiska adsorbcji i dyfuzji cząsteczek masy, które przebiegają zgodnie z zasadami termodynamiki i kinetyki procesowej.



Rys. 23. Stadia i mechanizm przebudowy struktury betonu

W procesie twardnienia betonu składniki reagujące w układzie znajdują się w różnych fazach i reakcja przebiega siłą rzeczy na styku rozdziału faz.

W zależności od rodzaju stykających się ze sobą składników betonu wyróżniamy trzy podstawowe układy - zaczyn, zaprawa i beton. Układy te różnią się między sobą wartościami poszczególnych parametrów charakteryzujących układ pod względem geometrycznym jak też energetycznym.

Mechanizm przebudowy tych układów wiąże się ściśle z molekułami i jona-

mi różnoimiennymi, które mogą łączyć się ze sobą w procesach adsorbcji i dyfuzji.

Procesy adsorbcji zachodzą z dość dużą szybkością i nie ograniczają tempa przebiegu reakcji. Czynnikiem ograniczającym i regulującym szybkość procesu przemian strukturalnych betonu jest szybkość procesu dyfuzji.

Procesy przebudowy struktury betonu ze stanu ciekłego na sztuczne porowate ciało stałe uzależnione są od określonych warunków termodynamicznych.

4.2. Beton jako układ termodynamiczny

Składniki betonu, jak wykazano to w poprzednich rozdziałach, reprezentują sobą różne porcje energii, zarówno związanej (zrównoważonej) jak też powierzchniowej (niezrównoważonej), która może być wykorzystana w przemianach fazowych betonu. Ilość tej energii zależna jest od rodzaju składników, kruszyw, spoiw, od rodzaju cementów a nawet rodzaju i składu wody.

Zespół więc cząstek betonu w określonej objętości, niezależnie od etapu przemian, stanowi układ energetyczny, posiadający odpowiednią energię wewnętrzną. Energia ta jest sumą międzymolekularnych i wewnątrzmolekularnych oddziaływań oraz energii chaotycznego ruchu cząstek składników betonu.

Przy pominięciu energii oscylacji w cząstkach, energii powłok elektronowych i energii wiązań jąder, przez pojęcie energii wewnętrznej E rozumieć będziemy energię wzajemnego oddziaływania cząsteczek E_p i energię chaotycznego ruchu cząstek E_k wszystkich składników betonu w różnych fazach przemian:

$$E = E_p + E_k \tag{4.1}$$

W danym stanie, to znaczy przy określonych parametrach makroskopowych - ciśnienia (p), objętości (V) i temperaturze (T) układ betonu ma odpowiednią energię wewnętrzną niezależnie od sposobu doprowadzenia układu do tego stanu.

O zmianach energii wewnętrznej ciała wnioskujemy na podstawie zmian parametrów określających jego stan termodynamiczny, to jest objętości (V), ciśnienia (p), i temperatury (T). Zmiana ta jest więc funkcją stanu i zależy głównie od zmian temperatury i ciśnienia.

Zmianę energii wewnętrznej można ogólnie wyrazić za pomocą pochodnych cząstkowych energii wewnętrznej podług temperatury i ciśnienia oraz zmian dT i dp w danym procesie:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T dp \tag{4.2}$$

Ponado zgodnie z I zasadą termodynamiki przyrost energii wewnętrznej danego układu jest równy sumie dostarczonego mu ciepła Q i pracy wykonanej przez siły zewnętrzne W.

$$\Delta E = Q + W \qquad (4.3)$$

Należy przy tym pamiętać, że tylko taka praca sił zewnętrznych może wpłynąć na zmianę energii wewnętrznej, pod wpływem której zmienia się jego objętość.

W procesach przemian występujących w przyrodzie szczególną rolę odgrywa temperatura i ciśnienie. Parametry te odgrywają również wiodącą rolę w przemianach strukturalnych betonu. Jak wiadomo wszystkie występujące w skorupie ziemskiej minerały powstały w warunkach wysokich ciśnień i temperatur.

Większość procesów mineralogicznych przebiega przy ciśnieniu 20-30 tys. atm. i temperaturze ponad 1000°C [22]. Procesy hydrotermalne powstawania minerałów z udziałem gorących roztworów wodnych przebiegają przy ciśnieniu od 1 do kilku tys. atm. i temperaturze do 400°C.

W podwyższonych temperaturach i ciśnieniach przemiany zachodzą nie tylko z większą szybkością, ale też są jakościowo różne. Podwyższenie temperatury przyspiesza procesy, a podwyższenie ciśnienia zwiększa liczbę możliwych przemian.

Od szeregu lat zarówno w kraju jak też za granicą prowadzi się w wielu ośrodkach badawczych intensywne prace doświadczalne nad ustaleniem wpływu głównie temperatury na szybkość i jakość procesów przemian betonów na różnych kruszywach, cementach i przy stosowaniu różnych sposobów zagęszczania.

W pracach tych nie wykorzystuje się jednak dotychczas pełnego dorobku teoretycznego termodynamiki. Tylko nieliczni autorzy próbują wykorzystać niektóre aspekty tej dziedziny nauki do procesów przemian betonu [20, 98].

Z krajowych opracowań na dużą uwagę zasługują prace Z. Wiśniewskiego i K. Flagi. Prace Z. Wiśniewskiego związane są z poszukiwaniami zmniejszenia wpływu podwyższonych temperatur na defekty struktury poprzez prowadzenie procesu przemian w warunkach adiabatycznych z równoczesnym równoważeniem ciśnienia wewnętrznego w betonie za pomocą ciśnienia wywieranego przez urządzenia technologiczne [98].

Obszerną analizę podstaw energetycznych wzrostu wytrzymałości betonu w warunkach obróbki termicznej przedstawił K. Flaga [20], który wyprowadził wzór energetyczny na wytrzymałość betonu i przedstawił termodynamiczną interpretację funkcji temperatury.

Obok badań wpływu temperatury na szybkość przemian niektórzy badacze zajmowali się badaniem wpływu ciśnienia i temperatury na wzrost wytrzymałości betonu [21]. W oparciu o przeprowadzone badania K. Fligier ustalił, wykorzystując analizę wieloczynnikową, wzory ujmujące zależność wzrostu wytrzymałości betonu łupkoporytowego od temperatury (T), podciśnienia próżniującego (-p) i ciśnienia prasującego (p) masę betonową.

Dla pełnego i dokładnego opisania betonu jako układu termodynamicznego nie wystarczą zewnętrzne makroskopowe parametry p, T, V, ale potrzebne są wewnętrzne wielkości energetyczne układu.

Do tych wielkości należy entalpia H, entropia S i potencjał termodynamiczny G, które zależą od parametrów makroskopowych p, V i T.

Ciśnienie, objętość i temperatura są zmiennymi, bezpośrednio dostępnymi przy pracy doświadczalnej. Niedostępne zaś są entalpia H, entropia S i potencjał termodynamiczny. Istnieją jednak równania termodynamiczne wiążące te wielkości trudnomierzalne z parametrami makroskopowymi [25, 28].

Z mikroskopowego punktu widzenia jest jasne, że proste cząstki tworzące układ termodynamiczny podlegają najbardziej prawdopodobnemu rozkładowi jaki odpowiada danym zewnętrznym warunkom ograniczającym. Zadaniem termodynamiki statystycznej jest obliczenie prawdopodobieństwa różnych rozkładów tworzących układ termodynamiczny cząstek.

W przemianie masy betonowej na stwardniałe sztuczne ciało stałe interesują nas w szczególności procesy nieodwracalne i cały cykl ich przemian. Analizować będziemy stan fizykalny układów, ich parametry energetyczne oraz współdziałanie pomiędzy nimi.

4.3. Entalpia i entropia hydratacji

Procesy przemian strukturalnych betonu związane są z przemianą jednej postaci materii na inną oraz z wydzielaniem energii.

Na przykład przy hydratacji cementu wydziela się 80-120 cal/mol.

Jeżeli w wyniku tego przyrostu energii nie zostaje wykonana praca, to wówczas cały przyrost energii wydziela się w postaci ciepła. Taką ilość ciepła nazywa się ciepłem tworzenia związku.

Dla ilościowego ujęcia zmian energetycznych różnych reakcji termodynamika wprowadza szereg charakterystycznych funkcji. Szczegółowe omówienie zasad termodynamiki zawierają prace [25, 28]. W opracowaniu tym ograniczono się do podania najważniejszych pojęć i zależności matematycznych potrzebnych do termodynamicznego opisu procesów przemian betonu.

Dla analizy termodynamicznej procesów reakcji przemian masy betonowej niezbędna jest znajomość ciepła tworzenia związków, zwanego entalpią H oraz energii jednostkowej w nich związanej, nazwanej entropią S.

Jeżeli reakcję ~~przedstawimy~~ równaniem:

$$\text{substraty} \longrightarrow \text{produkty},$$

to reakcje towarzyszące zmianie energii wewnętrznej ΔE i entalpii ΔH substratów (składników) i produktów (zaczyn cementowy, zaprawa, beton) można wyrazić wzorami:

$$\Delta E = E_{prod.} - E_{sub.} \qquad (4.4)$$

oraz

$$\Delta H = H_{prod.} - H_{sub.} \tag{4.5}$$

Entalpia H jest jak wiadomo sumą energii wewnętrznej E oraz iloczynu ciśnienia p i objętości V

$$H = E + p V \tag{4.6}$$

Entalpia jest wielkością podobnego typu co energia wewnętrzna E.W przypadku ciał stałych i cieczy zmiany entalpii są zwykle niemal równe zmianom energii wewnętrznej. Wynika to z faktu, że zmiany objętości tych faz są w czasie przemian stosunkowo małe i człon p V można często pominąć. Z uwagi na niemożliwość określenia bezwzględnych wartości E i H określa się przyrosty entalpii ΔH_T w stosunku do pojemności cieplnej ciała przy temperaturze 0^oK lub 0^oC.

Pomiar ciepła reakcji określa na ogół bezpośrednio zmianę energii wewnętrznej lub zmianę entalpii. Każdą z tych wielkości można jednak obliczyć znając drugą wielkość.

Zależność ciepła reakcji od temperatury ujmuje prawo Kirchhoffa,którego matematycznym wyrazem jest zależność:

$$\Delta H^o_T = \int C_p \, dT + \Delta H^o_o, \tag{4.7}$$

gdzie ΔC_p jest zmianą ciepła molowego substancji reagujących przy stałym ciśnieniu w zakresie badanych temperatur, C_p określa się następująco:

$$\Delta C_p = \sum C_{p.prod.} - \sum C_{p.sub.} \tag{4.8}$$

Każdą substancję można scharakteryzować określoną ilością entropii,która zależy od rodzaju, ilości i temperatury tej substancji.

Zależność entropii substancji od temperatury T wyraża się wzorem: [25 28].

$$S^o_T = \int_0^T \frac{C_p}{T} \, dT. \tag{4.9}$$

Zmianę standardowej entropii ΔS^o_T, która towarzyszy przebiegowi reakcji, określa się wzorem:

$$\Delta S^o_T = \sum S^o_{prod.} - \sum S^o_{sub.} \tag{4.10}$$

$$\Delta S_{całk.} = (S_b - S_a) \tag{4.11}$$

Jeżeli $\Delta S_{całk.}$ jest dodatnie, to reakcja przebiegnie samorzutnie od stanu a do b. W przypadku kiedy $\Delta S_{całk.}$ jest równe zero, wówczas układ znajduje się w równowadze.
Jeżeli $\Delta S_{całk.}$ jest ujemne, reakcja przebiegnie samorzutnie w kierunku przeciwnym.

4.4. Potencjał termodynamiczny i stała równowagi hydratacji

Układ reagujący zbliża się do stanu równowagi, gdy maleje energia wewnętrzna. Dotyczy to układów makroskopowych, ale nie dotyczy układów elementalnych cząstek. Układ o stałej entropii zbliża się do stanu równowagi, dążąc do osiągnięcia najmniejszej energii. Układy o stałej energii, np. izolowane, zbliżają się do stanu równowagi, dążąc do osiągnięcia największej entropii. Istnieje więc potrzeba wprowadzenia nowej funkcji termodynamicznej, która jest wyrazem kompromisu jednoczesnych zmian energii wewnętrznej i entropii. Funkcja ta zwana jest energią swobodną, funkcją Gibbsa lub najczęściej potencjałem termodynamicznym; określana jest symbolem G [25].

Potencjałem termodynamicznym (energią swobodną) substancji nazywamy różnice między całkowitą energią substancji a energią związaną. Jest to ta część energii całkowitej, która przy stałej temperaturze może być zamieniona na pracę użyteczną. Przy stałym ciśnieniu potencjał termodynamiczny dla danej substancji określa wzór:

$$G = H - TS \tag{4.12}$$

lub

$$G = E + pV - TS. \tag{4.13}$$

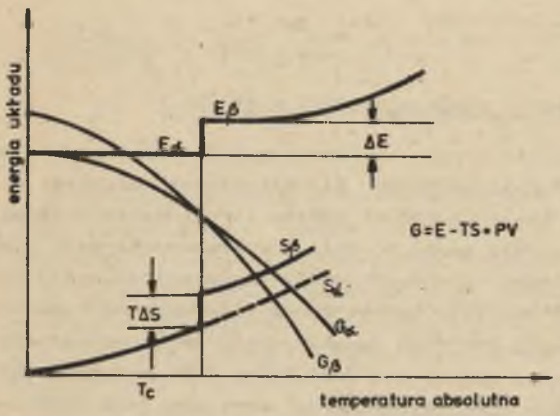
Ponieważ H i TS są funkcjami stanu, więc funkcją taką jest również G. Na rysunku 24 pokazano zmianę wartości G podczas przemiany fazowej.

Związek między potencjałem termodynamicznym a stanem równowagi układu można znaleźć, określając zmianę potencjału termodynamicznego:

$$\Delta G = \Delta H - T\ \Delta S \tag{4.14}$$

Gdy układ ulega przemianie, której odpowiada duża wartość ΔG, tj. gdy maleje potencjał termodynamiczny, proces wykazuje tendencję do samorzutnego przebiegu i w zasadzie może być źródłem pracy. Jeżeli nie istnieje żaden stan możliwy do osiągnięcia w wyniku zmniejszenia potencjału termodynamicznego, to nie może zajść żaden samorzutny proces i układ znajduje się w stanie równowagi. W przypadku, gdy obliczenie wykazuje, że danemu procesowi towarzyszyłby wzrost potencjału termodynamicznego, proces taki

nie może zajść samorzutnie. Gdy ΔG jest ujemne lub dodatnie, proces przebiega samorzutnie w jednym lub drugim kierunku, gdy zaś ΔG jest zero, układ znajduje się w stanie równowagi.



Rys. 24. Zmiana potencjału termodynamicznego (energii wewnętrznej) i entropii podczas przemiany fazowej [25]

Opierając się na potencjałach termodynamicznych można określić nie tylko kierunek przebiegu reakcji, ale również stan równowagi, do którego dąży reagujący układ:

$$\Delta G = \Delta G_o + RT \ln K_p, \quad (4.15)$$

gdzie:

G_o - potencjał termodynamiczny niezależny od temperatury,

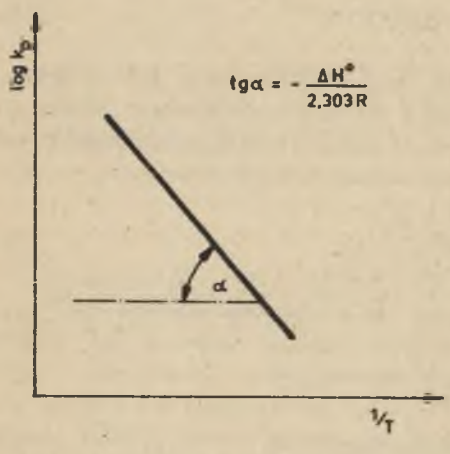
K_p - stała równowagi.

Jeżeli układ osiąga stan równowagi, to przestaje w nim działać jakakolwiek siła napędowa, a $\Delta G = 0$.

Wówczas:

$$\Delta G^o = - RT \ln K_p \quad (4.16)$$

Jest to jedno z najważniejszych równań termodynamiki.



Rys. 25. Zależność stałej równowagi od temperatury T [25]

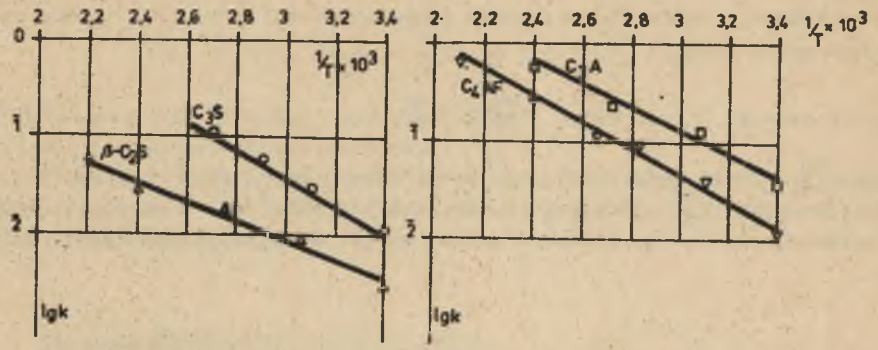
Zależność potencjału termodynamicznego i stałej równowagi od temperatury określa wzór [25]:

$$\lg K_p = \frac{\Delta H^\circ}{2{,}303\ R} \frac{1}{T} + \text{const.} \quad (4.17)$$

Obrazem graficznym zależności K_p od 1/T powinna być linia prosta o nachyleniu $\Delta H^\circ/2{,}303\ R$ (rys. 25).

Podwyższenie temperatur lub ciśnienia przesuwa położenie równowagi tak, aby zrównoważyć działanie tych wielkości.

Na rysunku 26 przedstawiono wpływ temperatury na wielkość stałej szybkości hydratacji jednomineralnych spoiw [8].



Rys. 26. Wpływ temperatury na wielkość stałej szybkości hydratacji jednomineralnych spoiw [8]

4.5. Uwodnienie ziarn cementu

Uwadnianie podstawowych minerałów cementu, np. alitu C_3S, odbywa się w czasie mieszania z wodą i zaraz po tym mieszaniu. Mechanizm uwadniania wg aktualnego stanu wiedzy, odbywa się dzięki adsorbcji i dyfuzji. Przy rozpuszczaniu C_3S w roztwór wodny przechodzą jony Ca^{++}, a molekuły wody osadzają się na kryształach wapnia w warstwach o grubości kilku molekuł. Równolegle następuje rozpuszczanie C_3S w wodzie i produkty w postaci $C_3S.H_2O$ osadzają się na wyjściowych ziarnach kryształów cementu. W pierwszym etapie następuje adsorbcja wody na aktywnych centrach powierzchni kryształów, a następnie następuje dyfuzja powierzchniowa molekuł wody.

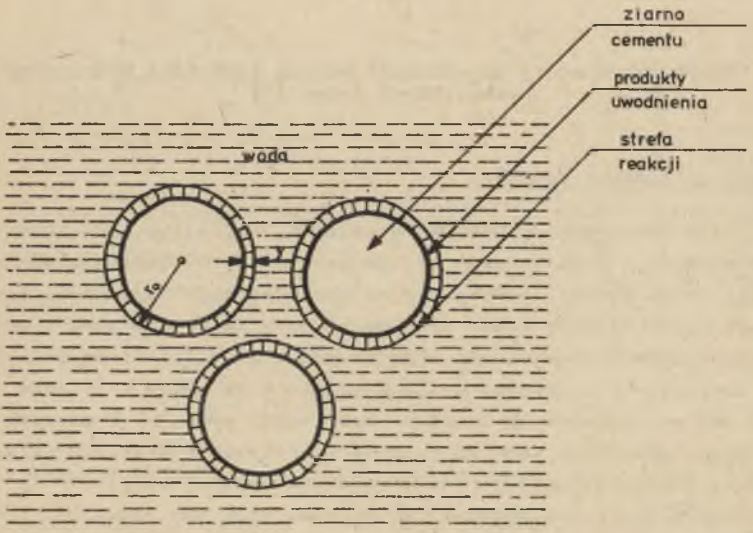
Przy adsorbcji na powierzchni CaO molekuł wody lub jonów OH^- i H^+ wydziela się energia cieplna, która powoduje przejście elektronu oddanego przez rodnik kwaśny do Ca^{++}. Elektronowa wymiana między O^- i Ca^{++} może się tylko odbyć przy adsorbcji jonów OH^- i H^+ [51,24].

Reakcja $CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$, polegająca na sorbcji i dyfuzji na powierzchni kryształów CaO molekuł wody (jonów H^+ i OH^-), powoduje wzajemne zbliżenie jonów Ca^{++} i OH^- oraz przejścia elektronów w układzie anionowo-kationowym. W następstwie tego procesu zostają obniżone siły wiązań jonów i molekuł w krysztale, co umożliwia przejście CaO w fazę ciekłą. Proces rozpuszczania trwa kilka minut i następuje proces zarodkowania, który trwa od 0,5 do 3 godzin. W wyniku hydrolizy C_3S tworzy się hydrat o grubości do 2000 Å i składzie $3\,CaO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$, przy czym jony Ca^{++} dyfundują w roztwór. W następstwie tego procesu powstają pierwsze kryształy $Ca(OH)_2$, które rosną do 50 - 100μ i otulają ziarna C_3S. Warstwa produktów wokół ziarn C_3S zagęszcza się dzięki dyfuzyjnemu ruchowi masy. W końcu przemian strukturalnych wielkość kryształów $Ca(OH)_2$ dochodzi do 200μ, a skład hydratu wynosi $CaO/SiO_2 = 1,6$ na powierzchni produktu, w głębi zaś $CaO/SiO_2 = 2$.

Szybkość uwodnienia ziarn cementu polegającego na migracji wody w głąb ziarn cementu i migracji kryształów cementu do wody (rys. 27) można opisać równaniem dyfuzji

$$\frac{dm}{d\tau} = D \frac{dc}{dy}, \tag{4.18}$$

gdzie: $\frac{dm}{d\tau}$ wyraża masę substratu przechodzącą przez jednostkę przekroju w jednostce czasu, $\frac{dc}{dy}$ jest gradientem stężenia substratu w warstwie produktu narastającego na powierzchni ziarn, zaś D jest współczynnikiem dyfuzji.



Rys. 27. Schemat przebiegu uwodnienia ziarn cementu w wodzie

Jeśli założymy, że współczynnik dyfuzji D jest niezależny od czasu i scałkujemy równanie 4.18, to otrzymamy wyrażenie:

$$y^2 = Kd\ D\tau, \tag{4.19}$$

gdzie K_d jest stałą dyfuzji.

Uwodnienie cementu można wyrazić stopniem uwodnienia α, będącym stosunkiem masy cementu, która przereagowała z wodą do początkowej masy cementu.

Związek między grubością warstwy produktów uwodnienia a stopniem przereagowania można wyrazić wzorem Jandera

$$y = r_o \left[1 - (1 - \alpha)^{1/3}\right] \tag{4.20}$$

Łącząc równania 4.19 i 4.20 otrzymamy:

$$k\tau = \frac{Kd\ D\tau}{r_o^2} = \left[1 - (1 - \alpha)^{1/3}\right]^2 \qquad (4.21)$$

Równanie powyższe wiąże ilość substancji, która uległa przereagowaniu w czasie τ ze współczynnikiem dyfuzji D.

Jak wynika z przytoczonych wzorów uwodnienie cementu najszybciej przebiega przy intensywnym mieszaniu (małe r_o) i przy podwyższonych temperaturach (duży współczynnik dyfuzji).

4.6. Powstawanie zarodków krystalicznych

Tworzenie się nowej fazy nie zachodzi natychmiast w całej objętości układu, lecz zapoczątkowane jest powstawaniem w fazie wyjściowej niewielkich utworów zbliżonych składem i strukturą, zwanych zarodkami. Do przyjęcia przez grupę atomów nowej konfiguracji potrzebna jest pewna energia, zwana energią aktywacji. Tworzenie się nowej fazy może nastąpić tylko wówczas, gdy dostarczona zostanie dostateczna ilość energii.

Powstawanie zarodków krystalizacji jest następstwem albo fluktuacji, to jest przejściowych odchyleń układu od stanu normalnego, pojawiających się i zanikających w różnych miejscach układu albo korzystnych czynników charakteryzujących niektóre stany układu. Zgodnie z teorią fluktuacyjną prawdopodobieństwo P utworzenia się fluktuacji wynosi:

$$P = P_o \exp\left(-\frac{W_f}{KT}\right), \qquad (4.22)$$

gdzie W_f jest pracą zużytą na wytworzenie się fluktuacji, K jest stałą Boltzmana, a T temperaturą.

Najmniejsza energia tworzenia zarodka ΔG_r może być przedstawiona jako suma przyrostu potencjału termodynamicznego związanego z powstaniem powierzchni fazowej ΔG_s oraz ubytku potencjału termodynamicznego ΔG_v, towarzyszącego przejściu odpowiedniej ilości atomów z fazy o wyższym potencjale termodynamicznym (roztworu przesyconego) do fazy o niższym potencjale termodynamicznym (kryształ). Przyjmując kulisty kształt zarodka otrzymamy:

$$\Delta G_r = 4\pi r^2 \Delta G_s + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v, \qquad (4.23)$$

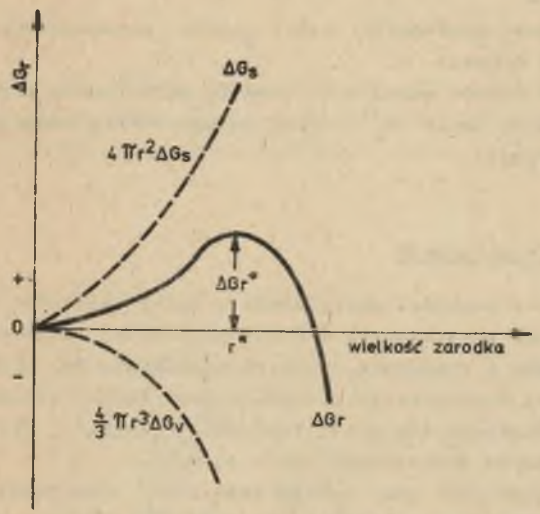
gdzie ΔG_s jest powierzchniową energią swobodną przypadającą na jednostkę pola powierzchni, zaś r jest promieniem zarodka. Przy tym:

$$4\pi r^2 \Delta G_s > 0,$$

zaś

$$\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v < 0.$$

Tylko niektóre zarodki zdolne są do rozrostu i tym samym zapoczątkowania dalszego samorzutnego przebiegu przemiany. Do rozrostu zdolne są tylko te z nich, które osiągnęły krytyczny wymiar promienia r^*, przy którym ΔG_r osiąga maksimum, co stanowi nadmiar energii swobodnej zarodka o promieniu krytycznym (rys. 28).



Rys. 28. Zmiana potencjału termodynamicznego ΔG_r podczas zarodkowania [19]

Korzystając z równania:

$$\frac{d(\Delta G_r)}{dr} =$$

$$= 4\pi r^* \Delta G_v + 8\pi r^* \Delta G_s = 0 \qquad (4.24)$$

Ze wzorów (4.23) i (4.24) obliczamy r^* oraz ΔG_{r^*}

$$r^* = -\frac{2\Delta G_s}{\Delta G_v} \qquad (4.25)$$

$$\Delta G_{r^*} = \frac{16\pi(\Delta G_s)^3}{3(\Delta G_v)^2} \qquad (4.26)$$

Wartość ΔG_{r^*} zależy od przesycenia roztworu x. Przez stopień przesycenia roztworu rozumie się stosunek rzeczywistego stężenia roztworu S do stężenia roztworu nasyconego S_o w tych samych warunkach, czyli $x = S/S_o$. Ze wzrostem stopnia przesycenia ΔG_r przyjmuje wartości coraz bardziej ujemne. Zarówno promień krytyczny zarodków r^* jak i energia aktywacji ΔG_{r^*} ulegają przy tym zmniejszeniu.

Zależność ΔG_{r^*} od stopnia nasycenia można opisać równaniem:

$$\Delta G_{r^*} = \frac{\text{const}}{(RT \ln x)^2} \qquad (4.27)$$

W miarę wzrostu stopnia przesycenia oraz temperatury wzrasta tendencja do tworzenia zarodków trwałych i zdolnych do dalszego samorzutnego rozrostu. Nie oznacza to jednak automatycznie łatwiejszego przebiegu zarodkowania, zważywszy, że wskutek mniejszej ruchliwości atomów w niższych temperaturach tendencja do utworzenia nowej fazy może nie zostać zrealizowana wskutek niemożności dostarczenia odpowiedniej liczby atomów potrzebnych do utworzenia i rozrostu zarodków. W związku z tym w zarodkowaniu wyróżnić trzeba obok energii tworzenia się zarodka ΔG_{r^*} dodatkowo energię ak-

tywacji dyfuzji ΔG_d, związaną z wkładem energii potrzebnej do przenoszenia atomów z fazy macierzystej do tworzącej się nowej fazy. Częstotliwość zarodkowania J, określana jest jako liczba zarodków rozrastających się w fazie macierzystej. Wyniesie ona zatem:

$$J = K_v \exp\left(-\frac{\Delta G_{r^*} + \Delta G_d}{RT}\right) \qquad (4.28)$$

Rozpatrując zależność częstości zarodkowania J od stopnia przesycenia można przyjąć, że ΔG_d nie zmienia się znacznie z temperaturą, natomiast zmiany ΔG_{r^*} są znaczne. Gdy przesycenie dochodzi do zera, wówczas ΔG_{r^*} zbliża się do nieskończoności, a J do zera. Z kolei przy dużych wartościach przesycenia w wyrażeniu na J dominuje człon ΔG_d. Przy znacznych więc przesyceniach, szczególnie w niskich temperaturach o szybkości zarodkowania decyduje przede wszystkim energia aktywacji dyfuzji.

W przypadku obecności w krystalizującym układzie cząstek ciał stałych szybkość powstawania zarodków krystalizacji ulega zwiększeniu. Rolę katalizatora w przypadku wiązania zapraw cementowych spełniają cząstki cementu jak też ziarna wypełniacza.

Tworzenie się zarodków na swobodnych powierzchniach ciał stałych wiąże się z obniżeniem ΔG_{r^*}, a to z kolei z obniżeniem energii koniecznej dla utworzenia się powierzchni rozdziału faz, a więc ze zmniejszeniem się członu powierzchniowego w równaniu (4.23). Fakt ten tłumaczy się tym, że gdy istnieją już granice rozdziału faz, jakimi są powierzchnie kryształów oraz inne defekty płaskie, to granic takich już nie trzeba wytwarzać podczas przemiany fazowej lub reakcji. Istotnym warunkiem, który musi być spełniony przy takim zarodkowaniu, jest dobra zwilżalność powierzchni rozdziału, na której zachodzi zarodkowanie.

Według Volmera przy tworzeniu się zarodków o kształcie czaszy kulistej na płaskiej powierzchni i kącie zwilżania Θ potencjał termodynamiczny aktywacji wynosi:

$$\Delta G_{r^*} = \frac{16\pi(\Delta G_s)^3}{3(\Delta G_v)^2} \cdot \frac{(2+\cos\Theta)(1-\cos\Theta)^2}{4} \qquad (4.29)$$

Dla dowolnych wartości kąta Θ mniejszych od 180° bariera energetyczna będzie, jak wynika z porównania równań (4.26) i (4.29), mniejsza w przypadku obecności powierzchni rozdziału faz.

4.7. Wzrost kryształów i rekrystalizacja

Przy nasyceniu roztworu wodnego tlenkiem wapnia CaO zaczyna się proces krystalizacji $Ca(OH)_2$ najpierw na powierzchniach fazowych, a potem w całej objętości.

Po zarodkowaniu przemiana wchodzi w etap wzrostu, który zależy od procesów dyfuzji. Przemianę mogą wówczas przyspieszyć powierzchnię rozdziału

ziarn, ponieważ procesy dyfuzji są na ogół szybsze na granicach niż wewnątrz ziarn. Gdy dyfuzja atomów jest niewielka przy niskich temperaturach. wtedy o szybkości przemiany może decydować kinetyka ruchów powierzchni międzyfazowych.

Zjawisk zachodzących w czasie zwiększania się objętości nowo powstającej fazy krystalicznej nie może oddzielić od procesów zarodkowania. Kryształy rosnące podczas procesu krystalizacji rozbudowują się na zarodkach samej substancji lub na powierzchniach kryształów ciał stałych. Z chwilą utworzenia się zarodków stężenie roztworu ulega zmianie. Występuje więc współzawodnictwo pomiędzy procesem tworzenia zarodków i wzrostu kryształów. Im szybsze jest tworzenie się zarodków kryształów, tym więcej ich powstaje, zanim maleje stopień przesycenia i tym mniejsze będą końcowe rozmiary kryształów.

To stwierdzenie wyraża się równaniem:

$$\frac{1}{d_k} = \frac{k_z \, \Delta S`}{S`_o}, \tag{4.30}$$

gdzie k_z jest stałą zarodkowania, zaś d_k pewną miarą rozmiarów kryształu.

Niezależnie od mikromechanizmu procesu wzrostu kryształów proces ten można opisać formalnym równaniem kinetycznym. Jeżeli zaniedbujemy wpływ lepkości cieczy macierzystej na szybkość wzrostu kryształów, wówczas z równań (4.27) i (4.28) otrzymujemy:

$$\ln J = \frac{\text{const}}{T^3 (\ln x)^2}. \tag{4.31}$$

Jeżeli założy się, że czas τ, po którym nastąpi widoczne wytrącenie się kryształów, jest odwrotnie proporcjonalny do J, to równanie (4.31) przybiera postać:

$$\ln \tau = k_1 + \frac{k_2}{T^3 (\ln x)^2}, \tag{4.32}$$

gdzie k_1 i k_2 są stałe.

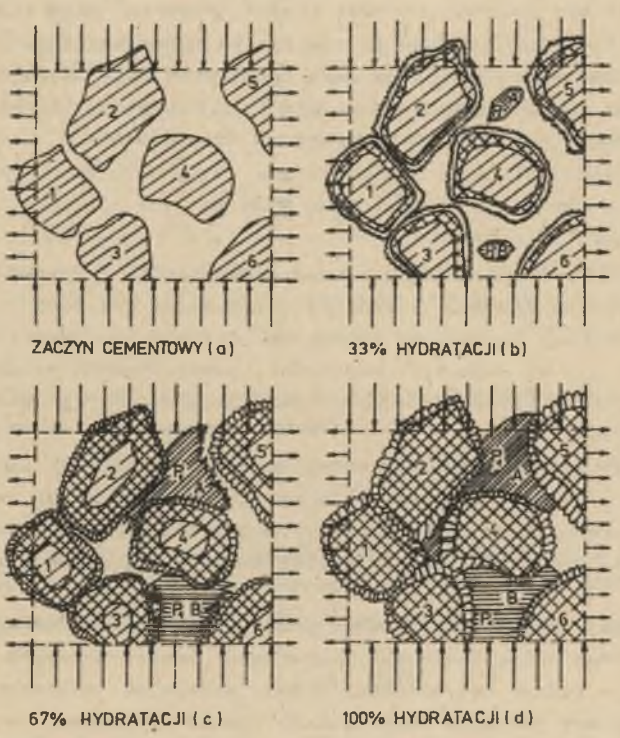
Przy rozpatrywaniu wzrostu kryształów w fazie ciekłej należy wziąć jednak w przeważającej większości przypadków pod uwagę procesy przenoszenia masy (dyfuzję). W przypadku, gdy roztwór macierzysty charakteryzuje się stosunkowo dużą lepkością, co ma miejsce w tężejącym zaczynie cementowym, szybkość wzrostu kryształów V_k jest proporcjonalna do $(S` - S`_o)^n$, czyli:

$$V_k = \frac{dd_k}{d\tau} = A \, (S` - S`_o)^n, \tag{4.33}$$

gdzie: S` i $S`_o$ to stopień stężenia roztworu rzeczywistego i nasyconego, n przyjmuje zazwyczaj wartości około 2.

Na podkreślenie zasługuje fakt, że dla tej samej substancji wartość n może ulegać zmianie w zależności od warunków prowadzenia procesu.

W toku procesu rozrostu ziarn zmniejsza się rozwinięcia powierzchni, a zatem i zmniejsza się również energia związana z powierzchnią. Zrastanie się ziarn jest więc zjawiskiem zachodzącym samorzutnie, spowodowanym przez spadek energii swobodnej, towarzyszący zmniejszeniu się rozwinięcia powierzchni układu. Etapy przebudowy zaczynu cementowego pokazano na rys.29 [96].



Rys. 29. Schemat etapów hydratacji zaczynu cementowego [96]

4.8. Kinetyka procesu twardnienia betonu

W procesie przemian strukturalnych betonu interesuje nas nie tylko określenie kierunku i maksymalnej wydajności procesu, na co pozwala analiza termodynamiczna, ale interesuje nas też szybkość przebiegu reakcji, czym zajmuje się kinetyka procesów. W tym przypadku jest to kinetyka procesów heterogenicznych (wielofazowych).

Heterogeniczny charakter układu "materiał wiążący - ciecz zarobowa" wymaga zastosowania mieszania w celu uzyskania jednoczesnego przereagowania wszystkich cząstek, co ma specjalne znaczenie w przypadku małej wartości stosunku woda - materiał wiążący.

Dla przebiegu twardnienia duże znaczenie posiada kinetyka i mechanizm hydratacji 3 CaO . SiO_2, ponieważ możliwość regulowania prędkości tworzenia się uwodnionych krzemianów wapnia pozwala na znalezienie efektywnego sposobu przyspieszania twardnienia cementu.

W odróżnieniu od poprzednich rozważań zasadniczą rolę będzie tu odgrywać zmienna czasowa, czyli szybkość reakcji.

Jako miarę szybkości reakcji przyjmujemy zwykle zmniejszenie ilości jednego z reagentów następujące w określonym czasie (np. woda związana). Miarą taką może być również przyrost ilości produktu (żelu hydratu).

Należy podkreślić, że mechanizm reakcji to pewne konstrukcje teoretyczne, natomiast równanie kinetyczne jest rezultatem doświadczalnym.

Wyprowadzony przez autora wzór na kinetykę przemiany strukturalnej betonu [58] uwzględnia układ zaczyn-kruszywo. Ma on postać:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{F_k}{V_z} \cdot \frac{D_z}{\delta_z} \cdot \frac{C}{W}. \qquad (4.34)$$

Wzór ten może być stosowany do układu cement-woda i zaprawa-kruszywo. Jak widać, szybkość hydratacji cementu i tym samym przyrost wytrzymałości zaczynu, zaprawy lub betonu zależy wprost proporcjonalnie od powierzchni kruszywa F_k na jednostkę objętości, współczynnika dyfuzji D_z i ilości cementu C, a odwrotnie od objętości zaczynu V_z, grubości otoczki δ_z i ilości wody W.

Wyprowadzony wzór na szybkość przemiany jest jakościowo zgodny z doświadczeniami. Przyrost wytrzymałości betonu twardniejącego w warunkach naturalnych i sztucznych jest wprost proporcjonalny do wzrostu wskaźnika C/W i odwrotnie proporcjonalny do ilości zaczynu i grubości otuliny kruszywa δ_z.

Proces dyfuzji można przyspieszyć przez podwyższenie temperatury reagujących faz oraz drogą stosowania substancji zmniejszających lepkość. Dyfuzję cementu w wodzie przyspieszyć można, mieszając intensywnie reagenty. Wzrost temperatury powoduje zmniejszenie lepkości zaczynu, w związku z czym zwiększa się wartość współczynników dyfuzji. Wzrost współczynników dyfuzji powoduje zmniejszenie lepkości reagujących faz, co przyspiesza przenoszenie reagentów.

Szybkość dyfuzji wzrasta z podwyższeniem temperatury w przybliżeniu wg prawa analogicznego do równania Arrheniusa:

$$D = k_d \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \qquad (4.35)$$

w którym k_d oznacza stałą dyfuzji, E - energię aktywacji dyfuzji, R - stałą gazową, a T - temperaturę w stopniach Kelwina.

Wstawiając do równania (4.34) zamiast D wartość równania (4.35) i zamiast E w równaniu (4.35) wartość potencjału termodynamicznego G, otrzymamy wzór na kinetykę przemian strukturalnych betonu

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = \frac{F_k}{V_z} \cdot \frac{1}{\delta_z} \cdot \frac{C}{V} k_d \exp\left(-\frac{G}{RT}\right) \qquad (4.36)$$

Wzór (4.36) jest dyfuzyjnym modelem przebiegu procesu przemian betonu. Integruje w sobie czynniki technologiczne składu i sposobu zagęszczania oraz czynniki energetyczne układu.
Ponadto jest jakościowo zgodny z wynikami doświadczeń.

Jak wykazują badania, kinetykę przemian można zwiększyć nie tylko przez podniesienie temperatury, lecz także przez zmianę składu jonowego cieczy zarobowej [51]. W badaniach O.P. Mczedłowa-Petrosjana i innych stwierdzono przemożny wpływ niektórych anionów na wartość pierwszego egzotermicznego efektu. Okazało się, że sole silnych kwasów i słabych zasad powodują intensywne wydzielanie się ciepła w pierwszym okresie. Wiadomo, że hydroliza tych soli daje reakcję kwaśną. Elektrolity dające reakcje zasadowe i zobojętnienie nie wywierają znaczniejszego wpływu na wielkość tego efektu. Dane doświadczalne świadczą o tym, że najbardziej efektywnym katalizatorem hydratacji jest $CaCl_2$.

Ze względu na przyspieszający wpływ na proces hydratacji aniony mogą być uszeregowane w następujący sposób [51]:

$$Cl^- > NO_3^- > SO_4^{--} > OH^-$$

Znaczny wpływ elektrolitów na kinetykę hydratacji, głównie alitu C_3S, potwierdziły również badania przeprowadzone w Anglii w 1974 r. [92].

Kinetykę procesu hydratacji określono równaniem:

$$\alpha = k_d + k \sqrt{\lg \tau}\,, \qquad (4.37)$$

opisującym dyfuzję reagentów przez warstwę produktów hydratacji w czasie twardnienia.

Wartości początkowego okresu dyfuzji k_d przy wprowadzeniu do wody roztworów elektrolitów wzrastają o: 10 do 11% dla $CaCO_3$ i $CaSO_4$ o 27 i 40% dla $BaCl_2$ oraz KCl i średnio o 1,5 - 1,6 razy dla NaCl, $SrCl_2$, LiCl, $CaNO_3$ i $CaCl_2$ [92].

Jak wynika z zaproponowanego wzoru (4.36) na kinetykę przemian strukturalnych masy betonowej mają wpływ parametry składu i parametry energetyczne. Przez określoną zmianę tych parametrów można znacznie intensyfikować proces twardnienia betonu.

4.9. Stopień przemian strukturalnych betonu

W wyniku procesu zarodkowania i wzrostu kryształów następuje przebudowa struktury betonu na sztuczne ciało stałe. Miarą tej przebudowy jest stopień stwardnienia oznaczony literą α. Stopień przemian strukturalnych w przypadku stosowania spoiwa cementowego odpowiada stopniowi hydratacji cementu. Wskaźnik ten może być wyznaczony różnymi sposobami [14, 15].

Jednym ze sposobów jest określenie stopnia hydratacji cementu przez pomiar ilości wody W_n związanej przez cement w określonym czasie i ilości wody związanej przy pełnej hydratacji cementu (W_n) max.

$$\alpha = \frac{W_n}{(W_n)\ max} \tag{4.38}$$

Wskaźnik α może zmieniać się od 0 - 1 i zależy od rodzaju i składu cementu, sposobu zagęszczania, dojrzewania i przechowywania próbek. Przy pełnej hydratacji cementu (W_n) max może się wahać od 0,22 do 0,28 [23] średnio (W_n) max = 0,25.
Wówczas:

$$\alpha = 4\ W_n,$$

zaś

$$W_n = 0{,}25\,\alpha.$$

Drugi ze sposobów określania stopnia hydratacji opiera się na pomiarze ilości ciepła hydratacji wydzielonego do momentu badań Q_τ i ilości ciepła wydzielonego w wyniku przebiegu pełnego cyklu procesu hydratacji Q_m.

$$\alpha = \frac{Q_\tau}{Q_m} \tag{4.39}$$

Stopień przemian strukturalnych α w zaczynie można również określić równaniem Kołogorowa - Awrami [51]:

$$\alpha = 1 - e K \tau^n, \tag{4.40}$$

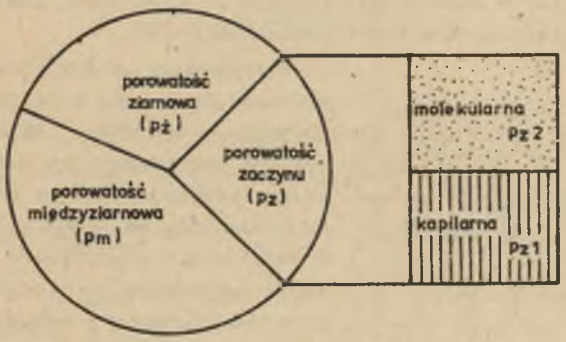
gdzie: K - oznacza stałą prędkości reakcji, τ - czas twardnienia, a n - wykładnik ustalany empirycznie, wynoszący 2,5 - 3,5.

5. POROWATOŚĆ BETONU

5.1. Rodzaje porowatości betonu

W betonie wyróżniamy kilka rodzajów i odmian porów. Wolne przestrzenie nie zajęte przez materiał (luki), mogą być ze sobą połączone, tworząc sieć ciągłą (pory otwarte) lub też mogą być częściowo dostępne (półotwarte) lub niedostępne (zamknięte).

W technologii betonów interesują nas wszystkie rodzaje porów występujące w składnikach betonu, mieszance betonowej jak też w stwardniałym betonie. Przedmiotem zainteresowania jest struktura ilościowa poszczególnych rodzajów porów jak też ich wymiary. Objętości poszczególnych porów do całkowitej objętości zajmowanej przez strukturę porowatą wyznaczają porowatość różnego rodzaju. Dla potrzeb szczegółowej analizy wpływu poszczególnych rodzajów porów na cechy betonu wyróżniono trzy podstawowe rodzaje porowatości betonów kruszywowych (rys. 30).



Rys. 30. Rodzaje porowatości betonu

Pierwszy rodzaj to porowatość ziarnowa, która jest w zasadzie stała dla różnego rodzaju kruszywa i zmienia się od 0 do 60%. W procesie przygotowania mieszanki betonowej nie mamy wpływu na jej zmianę. Pozostałe dwa rodzaje porowatości - porowatość międzyziarnowa[x)] i porowatość zaczynu mogą być zmieniane w dość szerokim przedziale w procesach technologicznych. Poza tym mają one znaczny wpływ na porowatość masy i porowatość stwiardzanego betonu.

Stosunki objętości zaczynu cementowego do objętości zajętej przez kruszywo były przedmiotem zainteresowań od początku tworzenia się technologii betonów. Pomimo różnic w poglądach na temat kryterium doboru optymal-

x) W literaturze określa się najczęściej wolne przestrzenie pomiędzy ziarnami kruszywa jako jamistość (jamy). Spotykane są też określenia jako pory, luki lub pustki. W pracy używa się terminu pory międzyziarnowe.

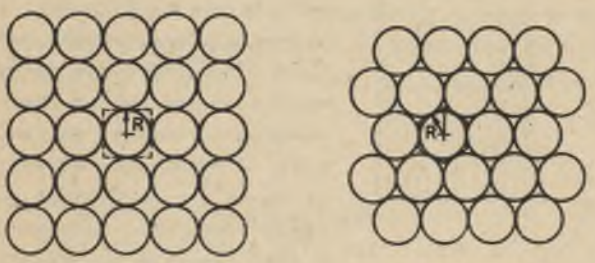
nego stosu okruchowego znaczenie jego w technologii jest doniosłe i dalej aktualne. Najbardziej pożądane technologicznie są stosy zabezpieczające minimalną porowatość (jamistość) międzyziarnową. Stosy szczelne charakteryzujące się minimalną porowatością wymagają najgęstszego ułożenia się wzajemnego ziarn wypełniających dostępną przestrzeń.

Stosy kruszywowe szczelne o minimalnej porowatości mogą być utworzone z różnych kruszyw o określonych średnicach i proporcjach objętościowych. Sprawom tym poświęcone są dwa następne podrozdziały dotyczące określenia porowatości stosów jednofrakcyjnych na drodze analizy geometrycznej stosów kruszywowych. W pracy zostały szczegółowo omówione rodzaje porowatości zaczynów cementowych istotnie wpływające na cechy betonów.

5.2. Porowatość stosów jednofrakcyjnych

Rozmieszczenie najszczelniejsze cząstek uzyskuje się wówczas, gdy każdy element jest w bezpośrednim kontakcie z maksymalną liczbą podobnych elementów. Przykładem gęstego ułożenia występującego w sposób naturalny w przyrodzie jest plaster wosku pszczelego. Pszczoły budują heksagonalne komórki do gromadzenia swojego miodu w celu najekonomiczniejszego wykorzystania przestrzeni.

Jeżeli założymy, że stos ziarnowy składa się z kul regularnie rozmieszczonych, to możemy wykorzystać w technologii betonów interesujące prawidłowości, które rządzą rozmieszczeniem kul w przestrzeni [4].



Rys. 31. Najgęściej ułożona warstwa

W przypadku stosów jednofrakcyjnych mamy kule o jednakowej średnicy. Najgęstsze ich ułożenie w warstwie występuje wówczas, kiedy każda kula ma sześć kul w najbliższym sąsiedztwie, zaś w trójwymiarowym najgęstszym ułożeniu - dwanaście kul. Na rys. 31A przedstawiono warstwę kul rozmieszczonych w węzłach sieci kwadratowej. W układzie dwuwymiarowym kule te stają się kółkami.

Obszarem należącym do każdego kółka jest kwadrat o powierzchni $4R^2$. Powierzchnia kółka wynosi oczywiście πR^2. Stosunek powierzchni kółka do powierzchni kwadratu charakteryzuje wypełnienie obszaru będącego do dyspozycji:

$$\frac{\text{Powierzchnia kółka}}{\text{Powierzchnia kwadratu}} = \frac{\pi R^2}{4R^2} = \frac{\pi}{4} = 78{,}5\% \qquad (5.1)$$

Na rys. 31B przedstawiono warstwę kul rozmieszczonych w węzłach sieci trójkątnej. Obszarem związanym z każdym kółkiem jest sześciobok złożony z dwunastu trójkątów prostokątnych, z których każdy ma powierzchnię:

$$(\frac{1}{2} R) \left[(\frac{1}{\sqrt{3}}) R \right] = (\frac{1}{2\sqrt{3}}) R^2 \qquad (5.2)$$

Powierzchnia sześcioboku równa jest dwunastokrotnej powierzchni trójkąta, czyli $2\sqrt{3}\ R^2$. Wypełnienie obszaru będącego do dyspozycji wynosi:

$$\frac{\text{Powierzchnia kółka}}{\text{Powierzchnia sześcioboku}} = \frac{\pi R^2}{2\sqrt{3}\ R^2} = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} = 90,7\% \qquad (5.3)$$

Natomiast w trójwymiarowym ułożeniu wypełnienie przestrzeni kulami oznacza szczelność S_o^o. Indeks zero u dołu określa szczelność obliczeniową, a u góry szczelność stosu jednofrakcyjnego.

Dla przypadku A wyniesie:

$$S_{o\ min}^{o} = \frac{\text{objętość kuli}}{\text{objętość sześcianu}} = \frac{\frac{\pi D^3}{6}}{D^3} = \frac{\pi}{6} = 0,5236 \qquad (5.4)$$

Dla przypadku B:

$$S_{o\ max}^{o} = \frac{\text{objętość kuli}}{\text{objętość ośmiościanu}} = \frac{\frac{4}{3}\pi R^3}{2\sqrt{3}\ R^2\ \ 2R} = \frac{\pi}{3\sqrt{3}} = 0,604 \qquad (5.5)$$

Ułożenie kul rozmieszczonych w węzłach sieci kwadratowej daje maksymalną porowatość stosu $p_{mo\ max}^{o}$ wynoszącą:

a) $p_{mo\ max}^{o} = 1 - S_{oa}^{o} = 1 - 0,523 = 0,477$ czyli 47,7% (5.6)

Ułożenie kul rozmieszczonych w węzłach sieci trójkątnej nie daje minimalnej porowatości, bowiem nie jest najgęstszym przestrzennym ułożeniem, ale zbliżonym do średniej, która wynosi:

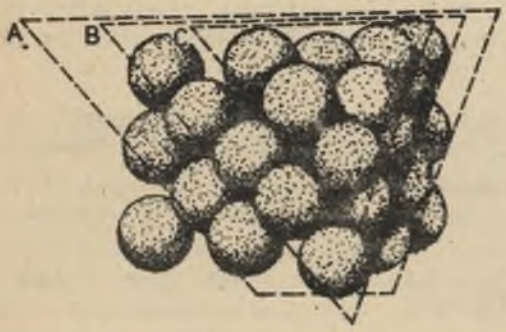
b) $p_{mo}^{o} = 1 - S_{ob}^{o} = 1 - 0,604 = 0,396$ czyli 39,6%

Wyliczona powyżej porowatość odpowiada prawie dokładnie porowatości określonej doświadczalnie [47, 53] dla żwiru rzecznego, która wynosi od 39 - 40% średnio 39,5%.

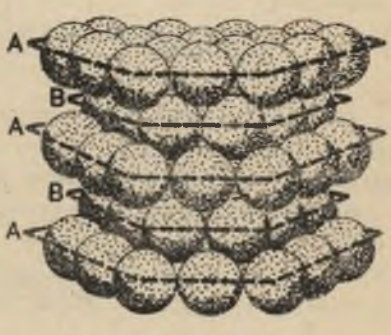
Nie budzi żadnych wątpliwości stwierdzenie, że niemożliwe jest bardziej wydajne wypełnienie obszaru dwuwymiarowego, ponieważ nie można umieścić więcej niż sześć kulek wokół jednego kółka o tym samym promieniu. Stąd wniosek, że warstwa kul przedstawiona na rys. 31B jest jedynym możliwym

wariantem najgęstszego dwuwymiarowego ułożenia kul. Jest ona nazywana najgęściej ułożoną warstwą heksagonalną.

Pomimo, że liczba możliwych wariantów ułożenia struktur w przestrzeni trójwymiarowej jest nieskończenie wielka, to jednak niewiele z nich występuje w przyrodzie [4]. Najczęściej spotykane jest albo regularne najgęstsze ułożenie, składające się z trzech rodzajów warstw ABC (rys. 32) lub heksagonalne najgęstsze ułożenie, polegające na powtarzaniu się warstw heksagonalnych AB AB (rys. 33).



Rys. 32. Regularne gęste (zwarte) ułożenie kul [4]



Rys. 33. Heksagonalne najgęstsze ułożenie kul [4]

Takim ułożeniem atomów charakteryzują się struktury metali i licznych tlenków oraz znaczna część znanych związków nieorganicznych. Stąd można przyjąć z dużym prawdopodobieństwem, że do takich układów w czasie zagęszczenia dążą również ziarna kruszywa, popiołu i cementu w stosie okruchowym, bowiem podlegają analogicznym prawom fizycznym.

Przyjmując więc za podstawę do obliczenia porowatości struktury przestrzenne najgęstszego ułożenia, pokazane na rys. 34 A i B, oblicza się minimalną możliwą porowatość dla stosów jednofrakcyjnych. Szczelność dla struktury heksagonalnego najgęstszego ułożenia będzie maksymalna i wyniesie:

$$S^{o}_{o\,max} = \frac{\text{objętość kuli}}{\text{objętość sześciościanu}} = \frac{\frac{\pi D^3}{6}}{\frac{\sqrt{2}}{2} D^3} = 0{,}740 \qquad (5.7)$$

Stąd minimalna porowatość stosów jednofrakcyjnych wyniesie:

$$p^{o}_{o\,min} = 1 - S^{o}_{o\,max} = 1 - 0{,}740 = 0{,}26 \quad \text{czyli } 26\%. \qquad (5.8)$$

Wyliczona wartość jest potencjalnie możliwa, ale ułożenie takie jest praktycznie mało prawdopodobne. Ułożenie rzeczywiste w strukturach najgęstszych będzie raczej zbliżone do średniej arytmetycznej z dwóch najczęściej spotykanych struktur.

A B

Rys. 34. Struktury przestrzenne jednofrakcyjne

Średnia szczelność wyniesie więc:

$$\frac{S^{o}_{o\,min} + S^{o}_{o\,max}}{2} = \tag{5.9}$$

$$= S^{o}_{o\,śr} = \frac{0{,}5236 + 0{,}740}{2} = 0{,}632,$$

a średnia porowatość stosu wyniesie:

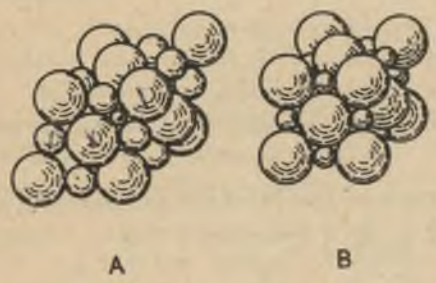
$$p^{o}_{o\,max} + p^{o}_{o\,min} = p^{o}_{o\,śr} = \frac{47{,}7 + 26{,}0}{2} = 0{,}368 \quad \text{czyli } 36{,}8\% \tag{5.10}$$

Wyliczone wielkości szczelności i porowatości są zbliżone do średnich wartości wyznaczonych na podstawie doświadczeń.

Kształtowanie porowatości stosów jednofrakcyjnych ma duże znaczenie zwłaszcza w betonach izolacyjnych i izolacyjno-konstrukcyjnych.

5.3. Porowatość stosów wielofrakcyjnych

Szczelność stosów wielofrakcyjnych jest jak wiadomo większa niż jednofrakcyjnych. Dzieje się to dzięki wypełnieniu luk pomiędzy dużym kruszywem przez kruszywo o coraz mniejszych wymiarach. Szczelność ta zależy jednak od uziarnienia kruszywa i stosunków ilościowych poszczególnych frakcji.



A B

Rys. 35. Struktury przestrzenne dwufrakcyjne

Celem podjętej analizy jest prześledzenie teoretycznych zależności średnicy ziarn i proporcji ilościowych na kształtowanie się szczelności i porowatości stosów wielofrakcyjnych (rys. 35). Przyjmując kulisty kształt ziarn o średnicy D ziarn dużych i średnicach d_1 ziarn małych, rozpatrzono cztery warianty struktur wielofrakcyjnych, zmieniając w nich średnicę i ilość frakcji.

Wariant 1

Rozpatrywana struktura w wariancie pierwszym składa się z kruszywa o średnicach D i $d_1 = (\sqrt{3} - 1)\,D$ tj. $D > d_1 \geq 0{,}732\ D$.

Przy proporcji tych dwóch frakcji 1:1 i przy założeniu, że odległość pomiędzy ziarnami wynosi δ, dla struktury najgęstszego ułożenia, pokazanej na (rys. 35 A), szczelność wyniesie:

$$s_{o1} = \frac{\pi}{6}\left(\frac{D}{D+\delta}\right)^3 + \frac{\pi}{6}\left[\frac{(\sqrt{3}-1)\,D}{D+\delta}\right]^3 = 0{,}728\left(\frac{D}{D+\delta}\right)^3 \qquad (5.11)$$

przy $\lim_{\delta \to 0} S_o = 0{,}728$

Porowatość stosu wynosi:

$$P_{m1} = 1 - 0{,}728 = 0{,}272 \quad \text{czyli} \quad 27{,}2\% \qquad (5.12)$$

Dla przypadków innych możliwych struktur najgęstszego ułożenia dla średnic kruszyw od D do $d_1 \geq 0{,}732\ D$ szczelności mieszczą się w przedziale od 0,74 do 0,728. Ze zmniejszeniem stosunku $\frac{d_1}{D}$ następuje zmniejszenie szczelności i wzrost porowatości. Przy wymiarach ziarn od D do $d_1 \geq 0{,}732\,D$ wzrost porowatości stosu wynosi około 5%.

Wariant 2

Do ziarn o średnicach wyjściowych mieszczących się w przedziale od D do 0,732 D dodajemy ziarna mniejszych wymiarów, ale nie mniejszych niż $d_2 = (\sqrt{2} - 1)\,D$, tj. $0{,}732\ D > d_2 \geq 0{,}414\ D$. Najgęstsze ułożenie dla tego wariantu może być osiągnięte tylko dla ziarn o wymiarach D i $d_2 = (\sqrt{2} - 1)D$ z proporcją ich 1:1 oraz dla struktury podwójnie heksagonalnej (rys. 35 B). Wtedy:

$$S_2 = \frac{\pi\sqrt{2}}{6}\left(\frac{D}{D+\delta}\right)^3 + \frac{\pi\sqrt{2}}{6\delta}\left[\frac{(\sqrt{2}-1)D}{D+\delta}\right]^3 = 0{,}795\left(\frac{D}{D+\delta}\right)^3 \qquad (5.13)$$

$\lim_{\delta \to 0} S_2 = 0{,}795.$

Porowatość stosu wynosi:

$$P_{m2} = 1 - 0{,}795 = 0{,}205 \quad \text{czyli} \quad 20{,}5\% \qquad (5.14)$$

Dla wszystkich innych przypadków ułożenia się struktur najgęstszego ułożenia dla ziarn o wymiarach od D do 0,732 D szczelność będzie zawarta w przedziale od 0,74 do 0,795.

Wariant 3

Stos okruchowy w tym wariancie składa się z ziarn o średnicy w przedziale od D do 0,414 D oraz z ziarn o wymiarach $d_3 < 0,414$ D, ale nie mniejszych niż $d_3 \leqslant (\frac{\sqrt{6}}{2} - 1)D = 0,225$ D. Najgęstsze ułożenie w tym wariancie wystąpi tylko wtedy, gdy ziarna będą posiadały wymiary D, $(\sqrt{2}-1)D$ i $(\frac{\sqrt{6}}{2} - 1)D$ oraz gdy proporcja ziarn wyniesie 1:1:1.

Wówczas szczelność wyniesie:

$$S_{o3} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6}\left(\frac{D}{D+\delta}\right)^3 + \frac{\pi\sqrt{2}}{6}\left[\frac{(\sqrt{2}-1)D}{D+\delta}\right]^3 + \frac{\pi\sqrt{2}}{6}\left[\frac{(\frac{\sqrt{6}}{2}-1)D}{D+\delta}\right]^3 = 0,809\left(\frac{D}{D+\delta}\right) \qquad (5.15)$$

$\lim_{\delta \to 0} S_{o3} = 0,809$

Porowatość takiego stosu wynosi:

$$p_{m3} = 1 - S_{o3} = 1 - 0,809 = 0,191 \quad \text{czyli} \quad 19,1\% \qquad (5.16)$$

We wszystkich innych przypadkach tego wariantu struktury najgęstszego ułożenia wystąpią przy wielkości ziarn od D do 0,414 D $> d_3 \geqslant 0,225$ D w binarnych układach, tj. w przedziale szczelności 0,74 - 0,795.

Na podstawie powyższych rozważań można wyciągnąć wniosek, że rodzaj układu struktur najgęstszego ułożenia zależy od przedziału wymiarów ziarn i od stosunku ziarn największych, najmniejszych i średnich. Przy czym układy nagęstszego ułożenia ziarn ze stopniowo zmniejszającymi się ich wymiarami od D do d, czyli ze zmniejszeniem się stosunku $\frac{d}{D}$ od 0,732 do 0 przechodzą z układów pojedynczych w podwójne, potrójne itd. w n-te, ze stopniowym wzrastaniem szczelności i zmniejszeniem się porowatości. Jednak przy $\frac{d}{D} < 0,225$ wzrastanie szczelności jest bardzo powolne.

Wariant 4

Do ziarn kulistych o wymiarach od D do 0,225 D dodajemy ziarna o wymiarach $d_4 < 0,225$ D, ale nie mniejsze niż $(\frac{2}{3}\sqrt{3} - 1)D = 0,155$ D.

Najgęstsze ułożenie w tym wariancie wystąpi tylko wtedy, gdy ziarna będą posiadały wymiary D, $(\sqrt{2} - 1)D$, $(\frac{\sqrt{6}}{2} - 1)D$ i $(\frac{2}{3}\sqrt{3} - 1)D$ oraz gdy proporcja ziarn wyniesie: 1:1:1:1.

Wówczas szczelność wyniesie:

$$S_{o4} = 0,809\left(\frac{D}{D+\delta}\right)^3 + \frac{\pi\sqrt{2}}{6}\left[\frac{(\frac{2}{3}\sqrt{3}-1)D}{D+\delta}\right]^3 = 0,812\left(\frac{D}{D+\delta}\right)^3 \qquad (5.17)$$

$\lim_{\delta \to 0} S_{o4} = 0,812$

Porowatość stosu:

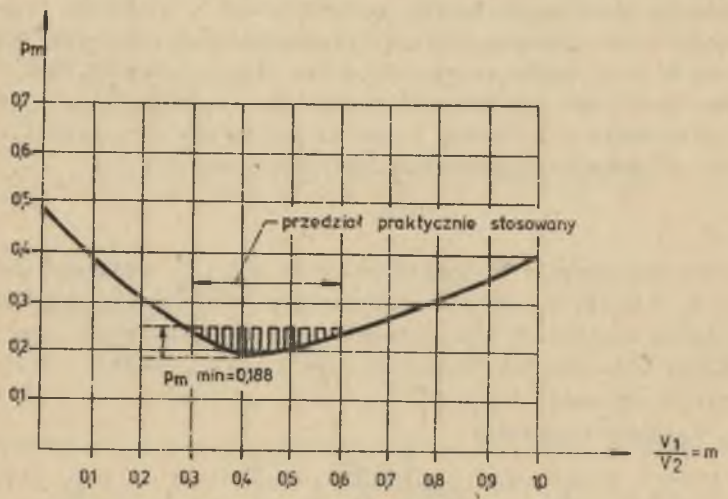
$$p_{m4} = 1 - 0,812 = 0,188, \quad \text{czyli} \quad 18,8\% \tag{5.18}$$

We wszystkich pozostałych przypadkach najgęstsze ułożenie ziarn o wymiarach od D do $0,225 > d_4 \geqslant 0,155$ D wystąpi w potrójnych układach, tj. w przypadkach szczelności 0,795 - 0,809, zaś dla ziarn o wymiarach od D do $d_4 \geqslant 0,155$ D najgęstsze struktury ułożenia wystąpią w układach poczwórnych, a szczelność dla tych struktur mieści się w przedziale 0,809 - - 0,812. Natomiast dla ziarn o wymiarach od D do $d < 0,155$ D najgęstsze ułożenie wystąpi w pięciu itd. n-tych układach, o szczelności powyżej 0,812. Wzrost ten jest minimalny, wyraża się 10-tysięcznymi i 100-tysięcznymi itd. bardzo małymi wielkościami. Na przykład przy d = 0,07 D zwiększenie szczelności w stosunku do 0,812 wyraża się wielkością $\frac{\pi\sqrt{2}}{6} \cdot 0,07^3 =$ = 0,00025. Dlatego wartość szczelności 0,812 można uważać za wartość maksymalną szczelności ziarn kulistych w stosach wielofrakcyjnych. Przy kształcie owalnym wielkość ta jak można dowieść może dochodzić do 0,9.

Średnią szczelność obliczeniową stosów wielofrakcyjnych $S_{ośr}$ wyliczyć możemy w przybliżeniu jako średnią arytmetyczną z rozpatrywanych wariantów. A więc:

$$S_{ośr} = \frac{0,728 + 0,795 + 0,809 + 0,812}{4} = 0,786, \tag{5.19}$$

$$p_{m\ śr} = 1 - 0,786 = 0,214 \quad \text{czyli} \quad 21,3\% \tag{5.20}$$



Rys. 36. Zmiana porowatości międzyziarnowej p_m w zależności od stosunku kruszywa drobnego i grubego

Wartości te odpowiadają średniej maksymalnej wielkości osiągniętej dla pospółek na drodze doświadczalnej wynoszącej:

$$S_{max} = 0,78, \quad \text{czyli} \quad p_{m\ śr} = 0,22\ (22\%)$$

Na rysunku 36 pokazano zmianę porowatości międzyziarnowej p_m w zależności od stosunku objętości kruszywa drobnego (piasku) V_1 do grubego (żwiru) V_2.

5.4. Porowatość mieszanki betonowej

Mieszanka betonowa po przygotowaniu i jej zagęszczeniu zawiera określoną ilość powietrza. Objętość por mieszanki betonowej zależna jest głównie od rodzaju składników, od składu granulometrycznego kruszywa, ilości zaczynu, rodzaju i ilości środków plastyfikujących i napowietrzających, sposobu i stopnia zagęszczenia. Objętość tę można określić doświadczalnie jako funkcję gęstości pozornej i gęstości mieszanki betonowej, a więc:

$$V_{po} = \left(1 - \frac{\varrho_{sm}}{\varrho_m}\right) 1000 \quad (l) \qquad (5.21)$$

Porowatość zaś mieszanki betonowej określamy wzorem:

$$p_o = \left(1 - \frac{\varrho_{sm}}{\varrho_m}\right) 100 \quad (\%) \qquad (5.22)$$

Szczelność mieszanki betonowej ϱ_{sm}/ϱ_m zależy od proporcji podstawowych składników masy cementu C, kruszywa K, mikrowypełniacza pyłowego Mp i wody W oraz od sposobu i intensywności mieszania i zagęszczania.

Wartość ϱ_{sm} określamy znając masę i objętość próbki masy betonowej, natomiast ϱ_m obliczamy ze wzoru:

$$\varrho_m = \frac{K + C + Mp + W}{\frac{K}{\varrho_k} + \frac{C}{\varrho_c} + \frac{Mp}{\varrho_{mp}} + W} \quad (kg/dm^3) \qquad (5.23)$$

Objętość porów powietrznych w zagęszczonej wibracyjnie mieszance betonowej dla mieszanek nie napowietrzanych na zwykłych kruszywach nie powinna przekraczać 2% (szczelność 0,98). Objętość porów powietrznych dla mieszanek na kruszywach porowatych łącznie z porowatością ziarnową kruszywa wynosi od 8 - 14%. Objętość porów powietrznych w mieszankach napowietrzanych na zwykłych kruszywach waha się od 3 - 8%. Należy pamiętać, że strata na wytrzymałości betonu wskutek pustek powietrznych wynosi od 4 - 6% na każdy procent powietrza wprowadzonego do betonu.

Porowatość mieszanki betonowej można istotnie zmniejszać stosując zagęszczanie wibracyjne o wysokiej o zmiennej częstotliwości drgań lub stosując prasowanie o średnich i wysokich ciśnieniach.

Przy określonym składzie i rodzaju betonu porowatość mieszanki betonowej zmienia się w zależności od sposobu i intensywności jej zagęszczania.

Intensywność zagęszczania wibracyjnego J_z wyrażana jest wielokrotnością przyspieszenia ziemskiego g_n, a przy prasowaniu wyrażana jest jednostkowym ciśnieniem p wywieranym na mieszankę betonową

$$g_n = 5{,}59 \cdot 2a \cdot n^2 \cdot 10^{-6}, \qquad (5.24)$$

gdzie: a - oznacza półamplitudę, n - ilość drgań na minutę.

Na podstawie zmian porowatości mieszanki w zależności od stopnia intensywności jej zagęszczania wyprowadzono zależność pomiędzy wartościami V_{po} i J_z.

Iloczyn objętości por V_{po} i wskaźnika intensywności zagęszczania J_z (g_n i p) posiada wartość stałą, którą nazwano stopniem zagęszczania a_z.

$$V_{po} \cdot J_z = a_z, \quad \text{czyli} \quad V_{po1} \cdot J_{z1} = V_{po2} \cdot J_{z2} \qquad (5.25)$$

Stąd:

$$V_{po} = \frac{a_z}{J_z}. \qquad (5.26)$$

Stopień zagęszczania a_z należy dla każdego rodzaju betonu określić doświadczalnie, przy określonym sposobie zagęszczania.

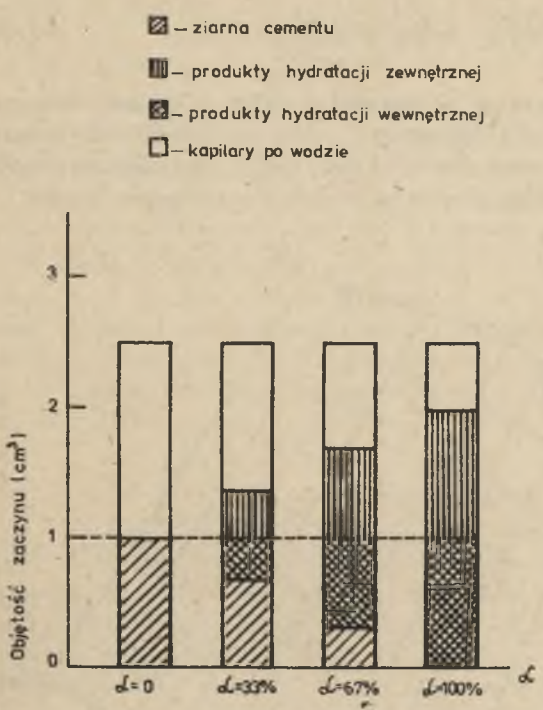
5.5. Porowatość kapilarna zaczynu

W wyniku przemian strukturalnych zaczynu cementowego jego struktura składa się z żelu z cząstek niezhydratyzowanego cementu i innych składników drugorzędnych oraz z pustek, które w świeżym zaczynie wypełnione były wodą. Pustki te nazywane są porami kapilarnymi. Pory te posiadają zróżnicowany przypadkowo kształt (kulek, soczewek i nitek) i tworzą połączony system porów kapilarnych powodujący, że stwardniały zaczyn cementowy jest przepuszczalny oraz że jest wrażliwy na działanie mrozu. Pory kapilarne stanowią podstawowy defekt struktury betonu.

Porów kapilarnych nie można oglądać bezpośrednio. Posiadają one średnicę od 1.10^{-4} do 50.10^{-4} cm. W zaczynach gęstych i stwardniałych system kapilar jest porozdzielany przez produkty żelowe, a w przypadku krańcowym może zostać zajęty przez nie całkowicie. Dzieje się to dlatego, że produkty żelu zajmują ponad dwukrotną objętość zajętą (pierwotnie) przez cement. Stąd objętość kapilar maleje wraz z postępem hydratacji (rys. 37).

Objętość porów w stwardniałym zaczynie można określić na podstawie pomiarów, stosując metody porometrii rtęciowej lub porometrii adsorbcyjnej albo też można obliczyć w oparciu o parametry składu i przemian strukturalnych masy betonowej.

W pracy omówiono drugi sposób określenia porowatości, który jest przybliżony, ale równocześnie bardzo prosty. W analizie wykorzystano wyniki pracy Gorczakowa i innych [23] nad określeniem wpływu porowatości kapilarnej na mrozoodporność betonu.



Rys. 37. Graficzna zmiana produktów hydratacji zaczynu cementowego o stosunku w/o = = 0,5 [96]

Znając ilość wody w zaczynie cementowym W, ilość cementu C, stopień hydratacji α oraz ilość wody związanej i półzwiązanej ω_t można obliczyć objętość por kapilarnych V_1 ze wzoru:

$$V_1 = W - \omega_t \cdot \alpha \cdot C, \quad (1) \qquad (5.27)$$

Objętość por kapilarnych V_1 będzie więc największa dla danego zaczynu w pierwszym momencie po jego wykonaniu i równa objętości wody W przy stopniu hydratacji $\alpha = 0$ i $\omega_t = 0$.

Przyjmując według danych Powersa i innych autorów jako całkowitą ilość wody związanej i półzwiązanej równą $\omega_t = 0{,}47$ do $0{,}52$ średnio $\omega_t = 0{,}5$ [79, 80, 23] średnią objętość por kapilarnych obliczamy ze wzoru:

$$\bar{V}_1 = W - 0{,}5\,\alpha \cdot C \quad (1) \qquad (5.28)$$

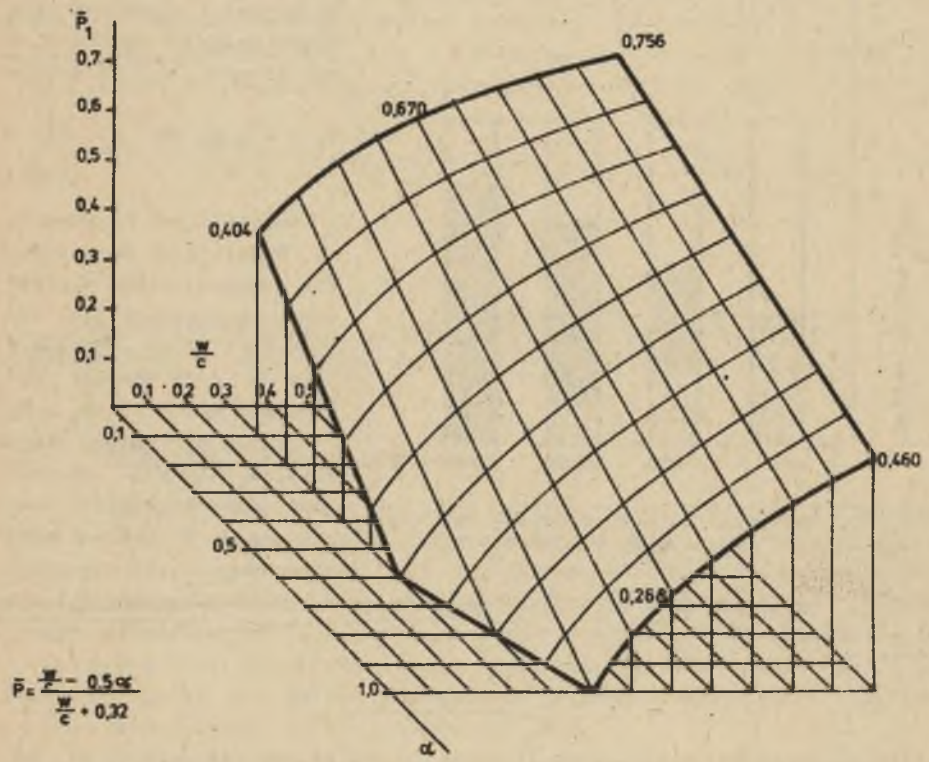
Ze wzoru na objętość por kapilarnych (5.27) wynika, że pory te w zaczynie cementowym w pełni zostają zajęte produktami hydratacji i porami kontrakcyjnymi, jeżeli $\omega_t \cdot \alpha$ jest równe w/c. Porowatość kapilarną zaczynu obliczamy ze stosunku objętości por kapilarnych $W - \omega_t \cdot \alpha \cdot C$ do objętości zaczynu cementowego $W + \frac{C}{\rho_c}$ lub $W + V_c \cdot C$. Otrzymujemy:

$$p_1 = \frac{W - \omega_t \cdot \alpha \cdot C}{W + V_c \cdot C} = \frac{W/C - \omega_t \alpha}{W/C + V_c} \cdot (\%) \qquad (5.29)$$

Dla średnich wartości ilości wody związanej i półzwiązanej ω_t i objętości absolutnej cementu V_c porowatość kapilarna wynosi:

$$\bar{P}_1 = \frac{W - 0{,}5\alpha C}{W + 0{,}32 C} = \frac{W/C - 0{,}5\alpha}{W/C + 0{,}32} \quad (\%) \qquad (5.30)$$

Porowatość kapilarna zależy więc od wskaźnika W/C i stopnia hydratacji α, który głównie zależy od temperatury, czasu twardnienia i rodzaju cementu. Na rys. 38 pokazano zmianę kształtowania się obliczeniowej porowatości kapilarnej $\bar{P}_1$ dla różnych stosunków W/C i α wg wzoru (5.30).



Rys. 38. Zmiana obliczeniowej porowatości kapilarnej w zależności od w/c i α

5.6. Porowatość molekularna zaczynu

W procesie twardnienia zaczynu cementowego obok porów kapilarnych, co do których istnieje pełna zgodność w literaturze, powstaje drugi rodzaj porów związanych bezpośrednio z produktami żelu. Ten drugi rodzaj porów ma różne nazwy. G.I. Gorczakow [23, 24] nazywa je kontrakcyjnymi i żelowymi, zaś A.M. Neville nazywa je porami żelowymi [65].

Autor niniejszego opracowania ten rodzaj porów nazwał porami molekularnymi (obejmują one pory kontrakcyjne i gelowe), bowiem w procesie łączenia atomów i molekuł powstają luki jako defekty w strukturze gelu. Pory gelowe są znacznie mniejsze od porów kapilarnych i mają średnice równą 10 - 20 Å [23], czyli posiadają wymiary rzędu molekuł (około 3 razy większe od molekuły wody równej 3,6 Å).

Struktura gelu składa się z cienkich płytek lub włókien dwu- lub trzywarstwowych, każdy grubości około 10 Å [24]. Wyróżnia sie tutaj pory między cząstkami gelu, pory wewnątrz kryształu i pory między kryształami.

Pory molekularne zajmują przestrzeń równą około jednej trzeciej objętości stałej substancji gelowej i wynoszą około 28%

W procesie hydratacji cementu część objętości por kapilarnych równa $\omega_t \cdot \alpha \cdot C$ zajęta zostaje produktami hydratacji oraz porami molekularnymi (porami kontrakcyjnymi i gelu). Obliczyć objętość por molekularnych, stosując porometrię adsorbcyjną lub obliczyć, znając stopień hydratacji, ilość cementu C oraz stopień zbliżenia (upakowania) cząsteczek molekuł u. Otrzymuje się:

$$V_2 = u \cdot \alpha \cdot C. \tag{5.31}$$

Stopień upakowania cząsteczek charakteryzujący minimalną porowatość gelu można przyjąć równy 0,28, co odpowiada w przybliżeniu porowatości stosu dwufrakcyjnego o proporcji frakcji 1:1 i średnic $D > d_1 \geq 0{,}732$ (wariant 1, podrozdział 5.3).
Wówczas średnią objętość por molekularnych można obliczyć:

$$V_2 = 0{,}28 \cdot \alpha \cdot C \quad (1) \tag{5.32}$$

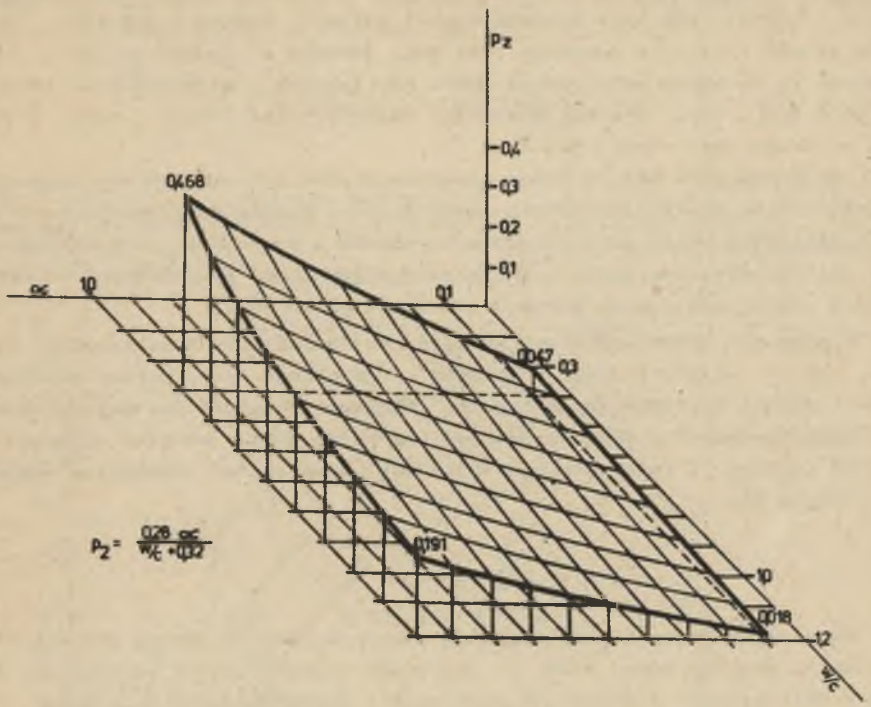
Porowatość molekularną ~~zaczynu cementowego~~ obliczamy ze stosunku objętości por molekularnych $u \cdot \alpha \cdot C$ do objętości zaczynu cementowego $W + V_c \cdot C$.

$$p_2 = \frac{u \cdot \alpha \cdot C}{W + V_c \cdot C} = \frac{u \cdot \alpha}{W/C + V_c} \quad (\%) \tag{5.33}$$

Dla średnich wartości

$$\bar{p}_2 = \frac{0{,}28 \cdot \alpha \cdot C}{W + 0{,}32 \cdot C} = \frac{0{,}28\,\alpha}{W/C + 0{,}32} \quad (\%) \tag{5.34}$$

Porowatość molekularna zaczynu zależy od stopnia hydratacji i wskaźnika W/C. Na rys. 39 pokazano kształtowanie się porowatości molekularnej $\bar{p}_2$ dla różnych stosunków W/C i α.



Rys. 39. Zmiana obliczeniowej porowatości molekularnej w zależności od w/c i α

5.7. Porowatość stwardniałego betonu p_t

Porowatość końcowa betonu p_t po upływie czasu t stanowi sumę porowatości wyjściowej betonu p_o i przyrostu porowatości Δp_t w czasie jego twardnienia:

$$p_t = p_o + \Delta p_t \quad (\%) \tag{5.35}$$

Wartość p_t można określić doświadczalnie, mierząc gęstość pozorną ρ_{sb} i gęstość ρ_b betonu stwardniałego po określonym czasie. Otrzymuje się:

$$p_t = \left(1 - \frac{\rho_{sb}}{\rho_b}\right) 100 \quad (\%) \tag{5.36}$$

Można też ją obliczyć znając wartość p_o i zmianę przyrostu por Δp_t w czasie, którą wyraża wzór:

$$\Delta p_t = p_1 + p_2 \quad (\%) \tag{5.37}$$

Wstawiając do tego wzoru odpowiednie wartości zamiast p_1 i p_2 otrzymujemy:

$$p_t = \frac{W/C - \omega_t \cdot \alpha}{W/C + V_c} + \frac{u \cdot C \cdot \alpha}{W/C + V_c} \quad (\%) \qquad (5.38)$$

Dla wartości średnich:

$$\Delta \bar{p}_t = \frac{W/C - 0{,}5\alpha}{W/C + 0{,}32} + \frac{0{,}28\alpha}{W/C + 0{,}32} = \frac{W/C - 0{,}22\alpha}{W/C + 0{,}32} (\%) \qquad (5.39)$$

Wzór (5.39) różni się od wzorów podanych w literaturze tylko wartością współczynnika przed α. Wartość tego współczynnika we wzorze A.E. Szejkina [24] wynosi 0,23, a we wzorze G.I. Gorczakowa 0,21.

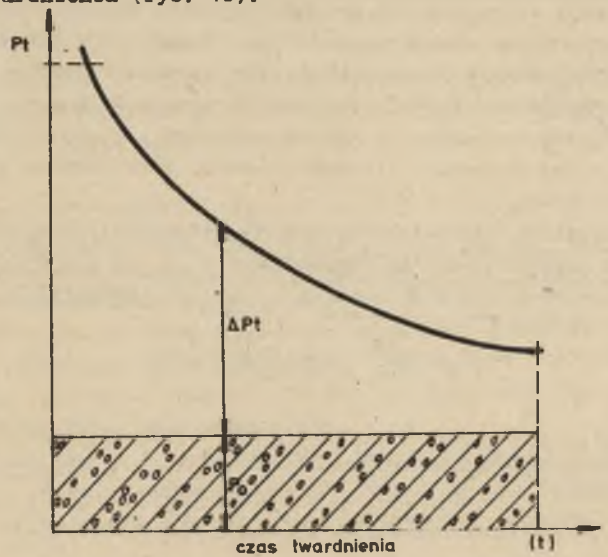
Sumaryczna porowatość stwardniałego zaczynu cementowego dla betonów zwykłych szczelnie zagęszczonych wynosi od 12 - 16% objętości betonu. Sumaryczna porowatość betonu jest większa o kilka procent i wynosi od 15 - 20% i może być obliczona ze wzoru:

$$\bar{p}_t = p_o + \frac{W/C - 0{,}22\alpha}{W/C + 0{,}32}. \qquad (5.40)$$

Po wstawieniu do wzoru (5.40) zamiast wartości ze wzoru (5.22) otrzymujemy:

$$\bar{p}_t = \left(1 - \frac{\rho_{sm}}{\rho_m}\right) 100 + \frac{W/C - 0{,}22\alpha}{W/C + 0{,}32} \qquad (5.41)$$

Sumaryczna porowatość maleje więc wraz ze wzrostem stopnia przemian czyli z czasem twardnienia (rys. 40).



Rys. 40. Zmiana porowatości końcowej betonu w zależności od czasu jego twardnienia

6. ZWIĄZKI WSPÓŁCZYNNIKA POROWATOŚCI Z CECHAMI BETONU

6.1. Współczynnik porowatości betonu

Przy określaniu cech betonu stosowane są od dawna w różnych wzorach niektóre rodzaje porowatości betonu, jak porowatość mieszanki p_o, porowatość kapilarna p_1 oraz porowatość końcowa stwardniałego betonu p_t.

Wzory te jednak zachowują swoją ważność dla wąskiego przedziału zmian określonych parametrów składu betonu i parametrów technologicznych.

Jak wykazano w rozdziale 3 pracy cechy betonu (podobnie jak innych materiałów) zależą od mocy oddziaływań międzycząstkowych i od defektów jego struktury. Porowatość zaś betonu jest podstawową grupą mierzalnych defektów jego struktury. Kojarzenie więc cech betonu z tą grupą defektów ma pełne naukowe uzasadnienie. Przy czym jednak należy pamiętać, że różne rodzaje porowatości mają określony wpływ na cechy betonu.

Dla dokładniejszej analizy własności stwardniałego betonu nie wystarcza znajomość końcowej porowatości p_t lub całkowitego przyrostu por Δp_{ti}. Potrzebna jest znajomość kształtowania się stosunków objętości por różnych rodzajów w poszczególnych fazach przemian betonu.

Jak wynika z dotychczasowych doświadczeń, najsilniej na własności zaczynów, zapraw i betonów wpływa objętość por kapilarnych Vp_1. W miarę ich wzrostu pogarszają się wszystkie podstawowe cechy betonu, takie jak wytrzymałość, mrozoodporność, chemoodporność itp. Natomiast w miarę jak rośnie porowatość molekularna p_2, wszystkie cechy ulegają poprawie.

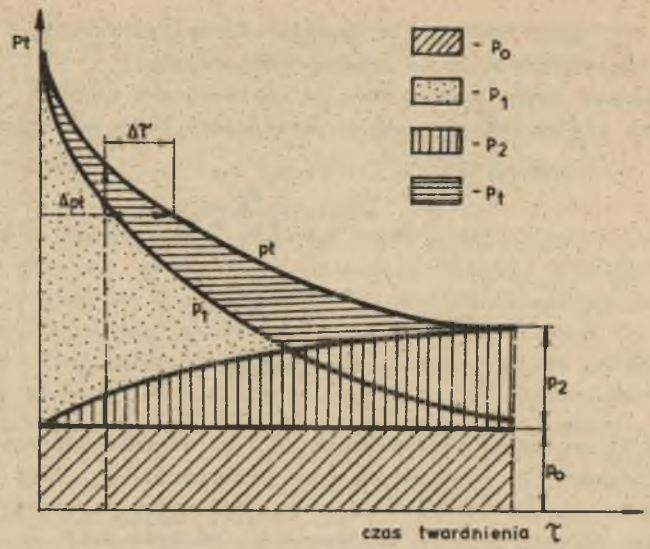
Znaczny też wpływ na własności betonu ma porowatość mieszanki betonowej p_o, która w głównej mierze zależy od składu, sposobu i intensywności zagęszczania. Kinetykę zmian porowatości betonu w czasie twardnienia pokazano na rys. 41.

Stosunek objętości por molekularnych do całkowitej objętości por w betonie w czasie jego badania p_t nazwał autor **współczynnikiem porowatości betonu** i oznaczył literą ϵ_p.

$$\epsilon_p = \frac{Vp_2}{Vp_t} = \frac{Vp_2}{Vp_o + Vp_1 + Vp_2} \qquad (6.1)$$

Współczynnik ϵ_p jest wartością niemianowaną i zmienia się w przedziale od 0 - 1. Wartość współczynnika wynosi 1,

gdy $\qquad V_{p_o} = 0 \quad$ i $\quad V_{p_1} = 0.$



Rys. 41. Kinetyka zmian porowatości betonu w czasie twardnienia

Przypadek ten może wystąpić wówczas, gdy mieszanka betonowa jest w pełni szczelna (dobrze dobrana i bardzo dobrze zagęszczona) oraz gdy nastąpiła pełna hydratacja cementu, a pory molekularne Vp_2 zajęły miejsce po kapilarnych Vp_1. Praktycznie wartość współczynnika ϵ_p nigdy nie osiąga jedności przy obecnie dostępnych sposobach doboru składu i sposobach zagęszczania. Przy stosowaniu do zagęszczania nawet prasowania gorącej masy pod dużymi ciśnieniami nie zapewnia się zerowej porowatości masy p_o ani też zerowej porowatości kapilarnej p_1.

Dla betonów zwartych na różnych kruszywach osiąganie wartości współczynnika porowatości zbliżonej do jedności jest dalekosiężnym celem zabiegów technologicznych. Wartość współczynnika ϵ_p wynosi zero, gdy $p_2 = 0$, co ma miejsce w masie betonowej, w której proces twardnienia jeszcze się nie rozpoczął.

Wartość współczynnika ϵ_p ma sens fizykalny, gdyż informuje nas o stopniu przemian wyrażonych strukturą porowatości, która powstaje w wyniku procesu twardnienia betonu w badanym przedziale czasowym. Stosowany dotychczas do oceny stopnia przemian zaczynu cementowego wskaźnik hydratacji α ujmuje tylko samą przemianę, a nie uwzględnia warunków tych przemian. Uwodnienie i związanie wody z cząstkami cementu może się odbywać w warunkach niedoboru i nadmiaru wody, a wówczas zupełnie inna będzie porowatość zaczynu i inne będą jego cechy.

Współczynnik ϵ_p charakteryzuje nie tylko stopień przebudowy struktury betonu poprzez przyrost por molekularnych, ale uwzględnia porowatość wynikłą ze składu i sposobu zagęszczania masy betonowej. Wartość współ-

czynnika ε_p można wyliczyć w oparciu o określenie różnych rodzajów por na drodze teoretycznej lub na drodze doświadczalnej.

Zaproponowany przez autora wzór na obliczeniową wartość współczynnika ε_{p_o} opiera się na obliczeniowych wartościach poszczególnych rodzajów por:

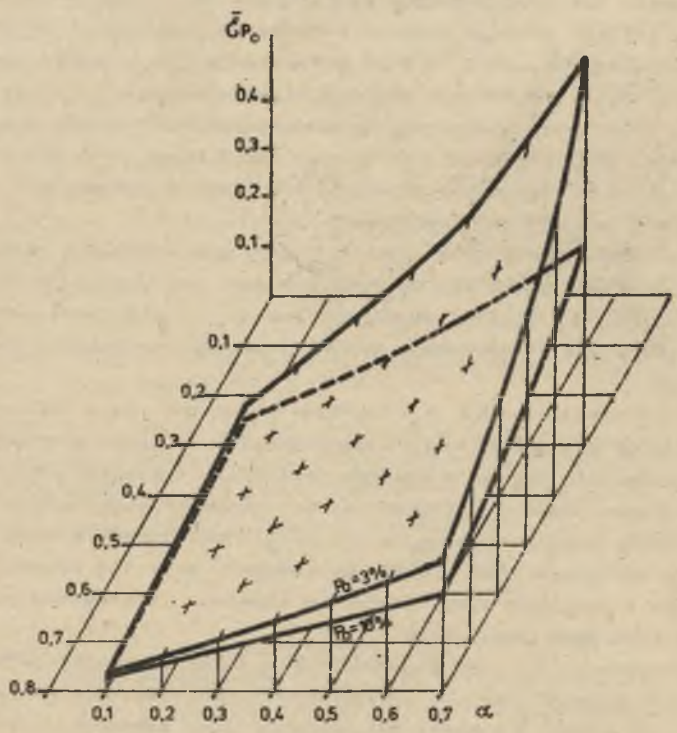
$$\varepsilon_{p_o} = \frac{V_{p_2}}{V_{p_o} + V_{p_1} + V_{p_2}} \tag{6.2}$$

lub:

$$\varepsilon_{p_o} = \frac{u \cdot \alpha \cdot C}{V_{p_o} + W - (\omega_t - u)\alpha \cdot C} \tag{6.3}$$

Wzór (6.3) uzależnia współczynnik ε_p od stopnia hydratacji cementu α, od ilości cementu C i od porowatości wyjściowej p_o oraz od ilości wody W. Jeżeli zamiast wartości p_1 i p_2 wstawiamy do wzoru ich wartości, to otrzymamy średnią wartość współczynnika porowatości:

$$\bar{\varepsilon}_{p_o} = \frac{0{,}28\,\alpha \cdot C}{V_{p_o} + W - 0{,}22\alpha \cdot C} \tag{6.4}$$



Rys. 42. Zależność $\bar{\varepsilon}_{p_o}$ od wartości w/o i α

Jeśli licznik i mianownik wzoru (6.4) podzielimy przez wartość C, to otrzymamy końcową postać wzoru na średnią wartość obliczeniową współczynnika porowatości:

$$\bar{\epsilon}_{p_o} = \frac{0{,}28\,\alpha}{V_{p_{o/C}} + W/C - 0{,}22\alpha} \qquad (6.5)$$

Współczynnik porowatości ϵ_p można również oprzeć na wyznaczonej doświadczalnie objętości poszczególnych rodzajów porów, stosując określone metody ich wyznaczania. Współczynnik ϵ_p charakteryzuje nam struktury zaczynów, zapraw i betonów w dowolnych fazach ich przemian.

Na wykresie 42 przedstawiono kształtowanie się ϵ_p w zależności od wartości stopnia hydratacji α, ilości cementu C i ilości wody W oraz porowatości mieszanki betonowej p_o wyrażonej w procentach.

6.2. Zależność wytrzymałości R_b od ϵ_p

Wiodącą cechą mechaniczną zaczynów, zapraw i betonów jest wytrzymałość na ściskanie. Stąd w dalszych rozważaniach w tym rozdziale zajmować się będziemy określeniem zależności wytrzymałości betonu na ściskanie od współczynnika porowatości ϵ_p.

Wychodząc z założenia, że własności betonu zależą od oddziaływań międzycząsteczkowych oraz od defektów jego struktury poszukiwano określonych prawidłowości w tym zakresie. Na podstawie badań i przeprowadzonych analiz autor zauważył, że iloraz wytrzymałości betonu na ściskanie R_b i współczynnika ϵ_p jest dla określonego rodzaju betonu wartością stałą. Oznaczając na rys. 43 przez R_1 wytrzymałość odpowiadającą współczynnikowi porowatości ϵ_{p_1}, a przez R_2 wytrzymałość odpowiadającą współczynnikowi porowatości ϵ_{p_2} można napisać:

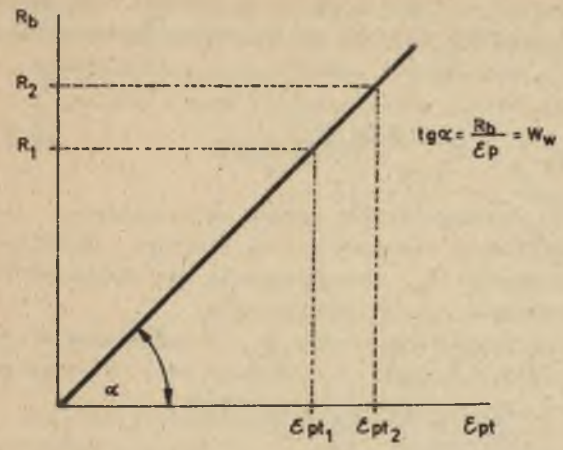
$$\frac{R_1}{\epsilon_{p_1}} = \frac{R_2}{\epsilon_{p_2}} = \text{constans} \qquad (6.5)$$

Wartość tę nazwano wskaźnikiem wytrzymałości betonu i oznaczono literą W_w oraz wyrażano ją w MPa.

Wartość W_w można określić ze wzoru:

$$W_w = \frac{R_b}{\epsilon_p} \quad (\text{MPa}) \qquad (6.6)$$

Wskaźnik W_w określa wartość maksymalnej wytrzymałości betonu na ściskanie wykonanych z określonego rodzaju cementu i kruszywa, przy pełnej hydratacji cementu i zerowej porowatości mieszanki i porowatości kapilarnej, tzn. gdy $\epsilon_p \cong 1$.



Rys. 43. Zależność R_b od ε_p

Wskaźnik W_w reprezentuje sobą wielkość oddziaływań międzycząstkowych w badanym betonie z uwzględnieniem defektów kryształów, zaś współczynnik ε_p strukturę defektów betonu, ale tylko w postaci por.

Wskaźnik W_w reprezentuje więc stronę energetyczną układu cząstek, a współczynnik ε_p charakteryzuje stronę geometryczną układu porowatości w betonie.

Na wielkość wskaźnika W_w ma wpływ dobór spoiwa i kruszywa oraz sposób dojrzewania, zaś na wielkość ε_p ma głównie wpływ dobór składu, sposób mieszania i intensywność zagęszczania.

Wytrzymałość betonu, jak wynika ze wzoru (6.6) jest wprost proporcjonalna do współczynnika porowatości betonu ε_p i wskaźnika wytrzymałości W_w i ma postać:

$$R_b = \varepsilon_p \cdot W_w \qquad \text{(MPa)} \qquad (6.7)$$

Pomiędzy wytrzymałością betonu a strukturą porowatości istnieje więc zależność liniowa (rys. 43).

Wstawiając do równania (6.7) zamiast ε_p wartość z równania (6.3) i (6.5) otrzymamy:

$$R_b = \frac{u \cdot \alpha_f \cdot C}{V_{p_o} + W - (\omega_t - u)\,\alpha_f \cdot C} W_w \qquad \text{(MPa)} \qquad (6.8)$$

Dla wartości średnich wzór ten ma postać:

$$\bar{R}_b = \frac{0{,}28\,\alpha_f C}{V_{p_o} + W - 0{,}22\,\alpha_f C} \cdot W_w. \qquad \text{(MPa)} \qquad (6.9)$$

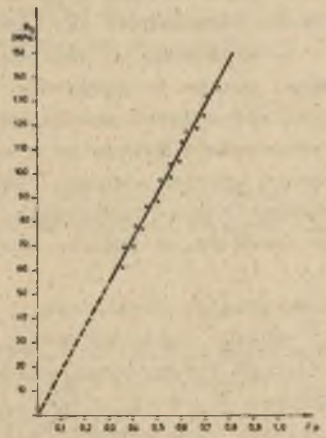
lub

$$\bar{R}_b = \frac{0{,}28\,\alpha_f}{V_{p_o}/C + W/C - 0{,}22\alpha_f} \cdot W_w. \qquad (6.9a)$$

Sformułowana zależność (wzór (6.7) do (6.9)) ma zdaniem autora sens fizykalny - wiąże wytrzymałość betonu z jego strukturą, jest zgodna z ogólną teorią budowy materii i ciał stałych oraz potwierdza się wynikami do-

świadczeń. Wzory (6.7) do (6.9) są ważne dla zaczynów, zapraw i betonów cementowych wykonanych na różnych kruszywach.

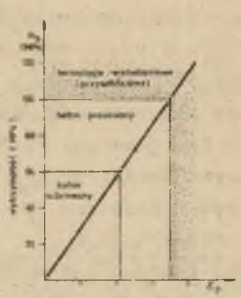
Na rys. 44 i 45 pokazano przykładowo kształtowanie się wytrzymałości betonu na ściskanie R_b w zależności od ϵ_p dla zaczynu cementowego i betonu żwirowego prasowanego.



Rys. 44. Zależność R_b od ϵ_p dla zaczynu cementowego prasowanego pod ciśnieniem 150 MPa, wykonanego z cementu marki "350"

Rys. 45. Zależność R_b od ϵ_p dla betonu żwirowego prasowanego pod ciśnieniem 5 MPa wykonanego z cemencie marki "350"

Rys. 46. Zależność R_b od ϵ_p dla zaczynu cementowego i niektórych betonów



Rys. 47. Przedziały wzrostu wytrzymałości betonu w zależności od sposobów ich zagęszczania

Na rysunkach 46 i 47 podano przedziały wzrostu wytrzymałości dla różnych grup betonu i sposobów ich zagęszczania w zależności od ε_p.

Wzór (6.9) ma postać uogólnioną i zgodną z podstawowymi wzorami dotychczas stosowanymi dla określenia wytrzymałości betonów. Większość wzorów stosowanych w praktyce ma postać uproszczoną w stosunku do wzoru (6.9).

Najbardziej zbliżone do (6.9) są wzory oparte na wskaźniku $\frac{C}{p_o+n}$ (wzór Fereta), a najbardziej uproszczoną formą są wzory posługujące się wskaźnikiem C/W (wzór Bolomey'a). Wzory oparte o te wskaźniki ze względu na swoją prostotę są obecnie powszechnie stosowane, pomimo że nawet dla betonów na kruszywach zwykłych określają wytrzymałość z dużym przybliżeniem.

Znane z literatury wzory na spodziewaną wytrzymałość betonu są w większości modelami regresyjnymi i fragmentarycznie dotyczą układu "struktura - cechy betonu", stąd nie posiadają wyraźnego sensu fizykalnego. Ponadto ważność tych wzorów jest ograniczona do warunków, w jakich zostały wyprowadzone.

Wyprowadzony wzór (6.9) jest możliwy do praktycznego stosowania. Dla określenia wskaźnika wytrzymałości betonu W_w należy określić drogą pomiaru porowatość molekularną i całkowitą porowatość betonu oraz określić wytrzymałość tej próbki. Następnie trzeba obliczyć ε_p i $W_w = \frac{R_b}{\varepsilon_p}$. Zamiast mierzyć poszczególne rodzaje porów, wystarczy znać wskaźnik $^pC/W$, porowatość masy p_o i stopień hydratacji cementu w momencie badania, aby obliczyć ε_{p_o}. Należy następnie określić doświadczalnie wytrzymałość badanej próbki betonu i wyznaczyć $W_w = R/\varepsilon_{p_o}$.

Wyznaczenie wskaźnika W_w choćby dla jednej wartości pozwala nam na określenie nachylenia prostej, która przy danym rodzaju cementu i kruszywa oraz sposobie zagęszczania i dojrzewania pozwala nam na przewidywanie wytrzymałości betonu przy różnym składzie i dla różnego okresu twardnienia.

Jak wynika z przytoczonych w tablicy 1 wzorów określających wytrzymałość betonów w zależności od wskaźnika C/W przebieg $R_b = f/C/W$ zależny jest od wartości wskaźnika C/W. Dla wartości wskaźnika $C/W \leq 2{,}5$ $R_{28} = A \cdot R_c \left(\frac{C}{W} - 0{,}5\right)$, a dla $C/W \geq 2{,}5$ $R_{28} = A_1 R_c \left(\frac{C}{W} + 0{,}5\right)$. Wzory te są ważne tylko dla określonego kruszywa, dobrze dobranego stosu kruszywowego i szczelnie zagęszczonej masy przy użyciu wibracji o częstotliwościach drgań do 3 tys./minutę. Przy zmianie kruszywa, parametrów składu i parametrów zagęszczania $R_b = f\ C/W$ będzie miała inny przebieg, który trzeba określić doświadczalnie. Za pomocą tego wzoru nie można określić wytrzymałości dla różnego wieku.

Znany od szeregu lat w literaturze wzór Powersa, wyprowadzony dla zapraw cementowych [79, 80], jest również zbliżony swoją postacią do wyprowadzonego przez autora wzoru (6.9). Wzór Powersa ma postać:

$$f_c = f_c^o \cdot x^n,$$

gdzie:

f_o^o i n to dane empiryczne $n \neq 3$

a $$x = \frac{\text{objętość żelu}}{\text{objętość żelu + pory kapilarne + pory powietrzne}}$$

Pomimo, że żel nie stanowi całości zhydratyzowanego materiału, to w przybliżeniu tak się przyjmuje

$$x = \frac{2{,}06 \cdot C \cdot V_o \cdot \alpha}{C \cdot V_o \cdot \alpha + W_o} = \frac{2{,}06 \cdot V_c \cdot \alpha}{V_c \cdot \alpha + W_{o/C}}.$$

Przyjmując objętość właściwą suchego cementu równą 0,319 ml/g wzór na x można przedstawić następująco:

$$x = \frac{0{,}647\,\alpha}{0{,}319\,\alpha + W/C}$$

Wytrzymałość na ściskanie betonu, badana przez Powersa, wynosi 234 x^3.

Jeżeli w zastosowanej zaprawie znajduje się powietrze, to x przyjmie postać:

$$x = \frac{0{,}647\alpha}{0{,}319\alpha + \frac{W + p}{C}}.$$

Wzór ten jest podobny do wzoru Fereta, lecz podany tu stosunek wyraża wielkości proporcjonalne do objętości zhydratyzowanego cementu zamiast całkowitej objętości cementu i stąd można go stosować dla każdego wieku betonu.

Związek między wytrzymałości stwardniałego zaczynu cementowego i jego gęstością może być opisany wg wzoru A.E. Szejkina [24].

$$R = A \left(\frac{1 + 0{,}23\alpha \cdot \rho_o}{1 + \frac{W}{C}\rho_c}\right)^n$$

Przy możliwości maksymalnego stopnia hydratacji wzór ten przyjmie postać:

$$R_o = 3100 \left(\frac{1 + 0{,}23 \cdot \alpha\rho_o}{1 + \frac{W}{C}\rho_o}\right)^{2,7}$$

Poza tym szereg wyprowadzonych w ostatnim czasie wzorów na określenie wytrzymałości betonu opiera się na różnych wskaźnikach, w tym też na różnych rodzajach porów w betonie.

6.3. Zależność odkształceń sprężystych i trwałych od ε_p

Dla oceny przydatności betonu do konstrukcji ważnym czynnikiem jest jego odporność na odkształcenia sprężyste i trwałe. Odkształcenia te charakteryzujemy za pomocą współczynnika sprężystości betonu E_b oraz za pomocą wskaźnika pełzania ε. Beton po poddaniu go obciążeniom ulega odkształceniom jak każde ciało stałe. Odkształcenia te mają charakter częściowo sprężysty, częściowo zaś plastyczny. Mechanizm tych odkształceń można wyjaśnić w oparciu o teorię kinetyczną.

Odkształcenia sprężyste związane są z faktem, że pod działaniem sił, odległości między atmomami ulegają zmianie. W przypadku rozciągania odległości te zwiększają się, siły przyciągania osiągają przewagę nad siłami odpychania. Energia potencjalna wzrasta. Jeżeli rozciąganie zachodzi w stałej temperaturze, to energia kinetyczna atomów molekuł nie ulega zmianie i kosztem wzrastającej energii potencjalnej atomów molekuł wzrasta energia wewnętrzna ciała. Po usunięciu obciążenia w wyniku nadmiaru energii wewnętrznej powstaje siła sprężysta, pod działaniem której atomy i molekuły znów wracają na swoje miejsce. Odkształcenie sprężyste związane jest więc ze zmianą energii.

Odkształcenie plastyczne następuje w wyniku działania siły zewnętrznej przesuwającej jedną część kryształu wzdłuż płaszczyzny atomowej w ten sposób, że wzajemne położenie atomów w zasadzie nie ulega zmianie. Kosztem energii straconej na deformację zwiększa się energia kinetyczna atomów, czyli ciało ogrzewa się. Mechanizm poślizgu polega na nagłym zerwaniu wszystkich wiązań między atomami dwu sąsiednich płaszczyzn. W miejscu, gdzie następuje poślizg, powstają nowe wiązania. Znając wielkość siły oddziaływania między atomami (siła ta zależy od typu wiązań), można określić toeretycznie siłę wystarczającą do jednoczesnego ich zerwania.

Zauważono, że istnieje rozbieżność pomiędzy wyliczonymi i stwierdzonymi doświadczalnie siłami. Wyjaśnienia tej rozbieżności należy szukać w defektach kryształów, a zwłaszcza w uwzględnieniu istnienia dyslokacji. Obecnie przyjęta jest dyslokacyjna teoria odkształceń plastycznych, według której odkształcenia plastyczne związane są z przesunięciem się dyslokacji [78].

Badania nad zachowaniem się betonu w czasie pod obciążeniem wykazały, że zachowuje się on jak materiał lepkosprężysty. Jest więc materiałem sprężystym tylko przy obciążeniu i odciążaniu go z dużą częstotliwością w przedziale stałych naprężeń. Właściwość tę wykorzystano do ustalania współczynnika sprężystości E_b, charakteryzującego cechy sprężyste betonu.

Istnieje wiele sposobów ustalania wielkości tego współczynnika oraz wiele wzorów. Wzory te można podzielić na dwie grupy. Pierwsza grupa bazuje na ~~empirycznych wzorach~~ uzależniających E_b od R_b. Druga zaś dotyczy zaczynów i uwzględnia ich porowatość. Do grupy drugiej zalicza się wzór Powersa.

$$E_k = (1 - v_p)^3 E_{k_o} \quad (MPa), \tag{6.10}$$

gdzie: E_k - oznacza współczynnik sprężystości dla zaczynów cementowych, V_p - oznacza porowatość kapilarną zaczynu cementowego, a E_{k_o} - współczynnik sprężystości dla bezporowatej struktury żelu cementowego.

Przy określeniu współczynnika sprężystości betonu E_b należy obok charakteru i wielkości sił spójności pomiędzy cząsteczkami uwzględnić całą strukturę technologiczną betonu, rodzaj składników, ich ilość oraz sposób zagęszczania i dojrzewania betonu. Współczynnik sprężystości betonu E_b można określić wykorzystując współczynnik porowatości betonu $\mathcal{E}_p$.

$$E_b = E_{bo} \cdot \mathcal{E}_p \qquad \text{(MPa)} \qquad (6\ 11)$$

lub

$$E_{bo} = \frac{E_b}{\mathcal{E}_p}, \qquad \text{(MPa)} \qquad (6.12)$$

gdzie E_{bo} - oznacza wskaźnik sprężystości w przypadku, gdy $\mathcal{E}_p = 1$, czyli dla betonów w pełni zagęszczonych i stwardniałych. Reprezentuje sobą moc wiązań i ich podatność na wielokrotnie obciążenie.

Przewidywanie E_b w oparciu o wzór (6.11) dla różnych rodzajów betonów wymaga określenie wartości E_{bo} dla określonego poziomu $\mathcal{E}_p$. Pozwala ponadto uwzględnić nie tylko różne składy, sposoby zagęszczania i dojrzewania, ale również stopień stwardnienia betonu, który jest zależny głównie od iloczynu temperatury i czasu dojrzewania.

W miarę wzrostu wytrzymałości betonu na ściskanie rośnie również, chociaż znacznie wolniej, współczynnik (moduł) sprężystości E_b. Dla różnych rodzajów betonu E_b będzie więc posiadał różne wartości nawet przy tych samych wielkościach $\mathcal{E}_p$.

Obok odkształceń pod obciążeniem krótkotrwałym bardzo istotne dla konstrukcji są odkształcenia pod obciążeniem długotrwałym, czyli pełzanie betonu. Na wielkość i szybkość pełzania ma istotny wpływ temperatura, poziom obciążeń, rodzaj i charakter wiązań międzycząsteczkowych oraz struktura defektów betonu. Istnieje podobnie jak przy określaniu współczynnika sprężystości betonu wiele sposobów i wzorów dla określenia wielkości i prędkości pełzania betonu. Prędkość pełzania dla materiałów krystalicznych Weertman proponuje obliczać wg wzoru:

$$\dot{\mathcal{E}} = C_o \cdot \sigma^n \cdot e^{-\frac{E_d}{RT}} \qquad (6.13)$$

gdzie E_d oznacza energię aktywacji dla samodyfuzji, $n = 4$, wartość C zależna jest od mikrostruktury, σ oznacza poziom naprężenia.

Wzór (6.13) dostosowany przez autora do betonu, ma postać:

$$\dot{\mathcal{E}} = C_o \cdot \mathcal{E}_p \cdot \sigma^n \cdot e^{-\frac{E_D}{RT}}. \qquad (6.14)$$

gdzie - C_o oznacza wartość zależną od charakteru i sił wiązań międzycząsteczkowych a ϵ_p współczynnik porowatości betonu. Wartość C_o, n i F_D należy określić dla poszczególnych rodzajów betonu oraz dla jednego poziomu ϵ_p.

6.4. Zależność odkształceń skurczowych od ϵ_p

Procesowi hydratacji cementu w fazie końcowej towarzyszy zmniejszenie objętości mieszaniny wodno-cementowej, która ulega jednocześnie zamianie na żel. Zmniejszenie to jest dość znaczne - występujące odkształcenia liniowe wyrażają się liczbami rzędu 1% (10 000 . 10^{-6}). Ponieważ zjawisko to występuje w okresie, gdy beton jest jeszcze uplastyczniony, stąd nosi nazwę skurczu plastycznego (technologicznego).

Dalsze zmiany objętościowe pojawiają się w czasie twardnienia i po stwardnieniu betonu. Jeżeli beton przechowywany jest w środowisku o dostatecznie wysokiej wilgotności lub w wodzie, postępująca hydratacja dotychczas nie uwodnionych ziarn cementu powoduje wzrost objętości - zmiany liniowe są rzędu 100-150.10^{-6}. Natomiast przy zastosowaniu odpowiedniej izolacji i niezmiennej w związku z tym zawartości wody, występuje tzw. skurcz samorodny, rzędu 40.10^{-6} po miesiącu i 100 . 10^{-6} po 5 latach, np. wewnątrz dużych masysów [35].

Zasadnicze znaczenie w rozważaniach konstrukcyjnych ma skurcz betonu wysychającego. W miarę wysychania wymiary elementu ulegają zmniejszeniu, przy czym odpowiadające odkształcenie liniowe jest na ogół rzędu 30 - 1000 . 10^{-6}. Należy tu zaznaczyć, że odpowiedni skurcz samego zaczynu cementowego, tj. stwardniałej mieszaniny wody i cement, jest zawsze znacznie wyższy- wynosi do 4000 . 10^{-6}.

Zgodnie z PN-76/B-03264 wartości odkształcenia skurczowego betonu na jednostkę długości należy przyjmować w konstrukcjach betonowych i żelbetowych ϵ_{sk} = (20 - 30) . 10^{-5}.

Zjawiska wysychania, nawilżania, skurczu i pęcznienia betonu związane są niewątpliwie z tymi zmianami w jego mikrostrukturze, które następują w wyniku zmian zawartości wody półwiązanej. Ilość tej wody w betonie zależy od jego struktury porowatości, którą charakteryzuje współczynnik struktury porowatości betonu ϵ_p.

Według danych [35] struktury z bardzo małymi porami, mniejszymi od 50 Å są strukturami nieprzepuszczalnymi dla wody. Przy wielkości por w przedziale od 50 Å do 1000 Å struktura umożliwia dyfuzyjne przechodzenie wilgoci, a przy porach większych niż 0,1 cm wilgoć swobodnie wchodzi w wychodzi, zależnie od warunków termodynamicznych.

Stwierdzono w badaniach i analizach wykresów [35], że pomiędzy wilgotnością próbki a jej skurczem przy wysychaniu betonu konstrukcyjnego zachodzi w zasadzie liniowy związek. Liniową zależność charakteryzuje współczynnik proporcjonalności β_o, który określa tangens kąta pomiędzy osią

wilgotności a styczną od krzywej odkształceń na wykresie. Kąt ten nie zmienia się pomimo różnych warunków przechowywania próbek, ani przy kilkakrotnym powtarzaniu eksperymentów [35].

Związek pomiędzy przyrostami wilgotności Δ_w i odkształceń skurczowych $\Delta\varepsilon_{sk}$ można wyrazić w postaci następującej:

$$\Delta\varepsilon_{sk} = \beta_o \Delta_w. \tag{6.15}$$

Liniowy charakter związku skurczu z wysychaniem występuje tylko w betonach zwartych konstrukcyjnych. W innych odmianach betonów, a w szczególności w betonach lekkich związek ten ma charakter krzywoliniowy. Fakt ten wiąże się z porowatością betonu i zwiększoną z tym ilością wody wolnej, której ruchy nie mają wpływu na deformację.

W obliczeniach inżynierskich stosuje się często empiryczne wzory w postaci funkcji wykładniczych, parabolicznych lub hiperbolicznych, takie np. jak [35].

$$\varepsilon_{sk} = \varepsilon_{gr} (1 - e^{-c\tau}), \tag{6.16}$$

gdzie:

c - pewien stały współczynnik szybkości skurczu,

ε_{gr} - wartość graniczna skurczu danego betonu.

Przytoczony wzór (6.16) nie ujmuje w sobie elementów fizycznych, od których zależy głównie proces odkształceń skurczowych, podaje tylko jego charakter przebiegu. Przebieg nawilżania betonu jest odmienny od wysychania. Mechanizmem decydującym o przebiegu początkowego okresu nawilżania jest podciąganie kapilarne a nie dyfuzja. Zmiany zaś koncentracji wilgoci przebiegają zgodnie z prawami dyfuzji. Odkształcenia skurczowe wiążą się ściśle z mikroporowatością struktury betonu oraz z jego zwilżalnością. W betonach np. komórkowych skurcz jest funkcją por o promieniach 75 - 500 Å [99].

Przeprowadzona przez autora analiza wykazuje, że dla każdego rodzaju betonu iloczyn odkształcenia skurczowego ε_{sk} i współczynnika porowatości ε_p jest wartością stałą. Można więc napisać:

$$\varepsilon_{sk} \cdot \varepsilon_p = \beta_s. \tag{6.17}$$

Wartość β_s jest wskaźnikiem odkształcalności skurczowej wyrażonej w mm/m. Dla każdego rodzaju betonu β_s przybiera różną wartość. W przypadku osiągnięcia współczynnika porowatości ε_p, równej jedności, β_s osiąga wartość graniczną, minimalną dla danego betonu.

Jak wynika ze wzoru (6.17), odkształcenia skurczowe ε_{sk} są odwrotnie proporcjonalnie do współczynnika porowatości betonu, czyli:

$$\varepsilon_{sk} = \frac{\beta_s}{\varepsilon_p}, \tag{6.18}$$

Wzór (6.18) ujmuje matematycznie zależność zmian odkształceń skurczowych od zmian struktury porowatości betonu.

Z punktu widzenia zastosowań konstrukcyjnych zjawisko skurczu jest dużo ważniejsze niż zjawisko pęcznienia. Przy skurczu występują duże naprężenia rozciągające w warstwach przypowierzchniowych, powodujące częste spękania i zarysowania betonu.

6.5. Zależność odkształcalności termicznej od ε_p

Wyjaśnienia mechanizmu odkształcalności termicznej betonu należy szukać w zależności energii oddziaływania cząstek od odległości między nimi. Wskutek ogrzewania ciała energia ruchu molekuł wzrasta, co powoduje wzrost odległości między cząsteczkami, a w konsekwencji jest powodem rozszerzalności betonu. Zdolność ciała stałego do odkształceń termicznych na $1^{\circ}C$ zależy głównie od typu wiązań i defektów sieci krystalicznej i charakteryzuje ją współczynnik odkształcalności termicznej α_t.

Współczynnik rozszerzalności termicznej dla betonów zwykłych wynosi od $(0,7 - 1,3)10^{-5}$ średnio $1,0 \cdot 10^{-5}$, a dla betonów na kruszywach porowatych $(0,5 - 1,1)10^{-5}$, średnio $0,8 \cdot 10^{-5}/^{\circ}C$. Większość autorów przyjmuje dla betonu komórkowego wartość współczynnika rozszerzalności termicznej $\alpha_t = (7 - 8) \cdot 10^{-6}\ /^{\circ}C$. W świetle wyników badań [99] współczynnik α_t jest funkcją ciężaru objętościowego, jest do niego proporcjonalny i wynosi od 5 do $9 \cdot 10^{-6}$. Wartość α_t dla betonów komórkowych w stanie zawilgocenia jest niższa niż dla stanu suchego i wynosi od $(3,3$ do $7,3)10^{-6}/^{\circ}C$.

Przyjęcie dla betonów konstrukcyjnych nawet tego samego rodzaju, np. żwirobetonu stałej wartości α_t jest znacznym uproszczeniem. Wartość α_t zależy nie tylko od typu wiązań, ale również od struktury defektów betonu. Struktura ta jest zmienna i zależy od stopnia hydratacji cementu, wskaźnika c/w i stopnia zagęszczania betonu. Nawet dla tych samych marek betonu struktura defektów może być inna. Defekty betonu reprezentowane mogą być przez współczynnik porowatości ε_p. Stosunek współczynnika α_t do współczynnika struktury porowatości ε_p dla określonego rodzaju betonu jest wartością stałą i określoną przez wskaźnik odkształcalności termicznej a_t, a więc:

$$a_t = \frac{\alpha_t}{\varepsilon_p} \tag{6.19}$$

stąd

$$\alpha_t = a_t \cdot \varepsilon_p \tag{6.20}$$

Wskaźnik a_t osiąga wartość graniczną przy $\varepsilon_p = 1$ i jest równy wartości maksymalnej α_t dla danego rodzaju betonu.

6.6. Zależność przewodności cieplnej od ϵ_p

W ciałach stałych w odróżnieniu od gazów i cieczy nie jest możliwe konwekcyjne przenoszenie ciepła, dlatego też jest ono przenoszone tylko przez przewodzenie za pośrednictwem drgań sieci krystalicznej. Energia drgań cieplnych jest przekazywana od jednego węzła sieci do drugiego za pośrednictwem procesu falowego. Każdy węzeł drga z mniejszą amplitudą niż węzeł sąsiadujący z nim od strony bardziej nagrzanej.

Wielkość liczbową strumienia cieplnego dQ, przechodzącego przez przekrój dS w czasie dt przy gradiencie temperatury $\frac{dT}{dx}$, można obliczyć ze wzoru:

$$dQ = -\lambda \frac{dT}{dx} dS\, dT. \tag{6.21}$$

Wielkość λ, występująca w tym wzorze, jest współczynnikiem przewodności cieplnej. Liczbowo jest to ilość ciepła, która przypływa przez jednostkę powierzchni w jednostce czasu przy gradiencie temperatury równym jedności, przy czym przekrój dS jest prostopadły do osi x.

W niskich temperaturach należy uwzględnić kwantowy charakter fal cieplnych.

Mechanizm rozchodzenia się cieplnych sprężystych fal w kryształach jest analogiczny do mechanizmu rozchodzenia się fal dźwiękowych. Prędkość rozchodzenia się fal cieplnych pokrywa się z prędkością rozchodzenia się dźwięku. Ruch cieplny w kryształach jest przekazywany za pomocą fononów. Fonony jako kwanty energii cieplnej są elementarnymi nosicielami ruchu w układzie cząsteczek wchodzących w skład sieci krystalicznej i związanych ze sobą siłami oddziaływania wzajemnego. Stanowią one strukturalne jednostki ruchu w ciele stałym. Fonony rozprzestrzeniając się w krysztale ulegają rozpraszaniu przy spotkaniach ze sobą oraz na defektach sieci.

Przewodność cieplna materiałów, w tym i betonów, zależy od typu i charakteru wiązań oraz od defektów ich struktury. Współczynnik przewodności cieplnej λ można następująco uzależnić od współczynnika porowatości betonu ϵ_p:

$$a_p = \frac{\lambda}{\epsilon_p} \tag{6.22}$$

lub

$$\lambda = a_p \epsilon_p \tag{6.23}$$

Wskaźnik przewodności cieplnej a_p liczbowo wyraża dla określonego betonu maksymalną przewodność cieplną przy $\epsilon_p = 1$.

6.7. Zależność mrozoodporności od $\mathcal{E}_p$

Mrozoodporność betonów jest jedną z ważnych jego cech. Wiąże się ona ściśle z rodzajem i charakterem wiązań międzycząsteczkowych oraz ze strukturą defektów zarówno sieci kryształów jak też z makrodefektami betonu.

Niektórzy autorzy [23] wiążą mrozoodporność betonów ze stosunkiem kontrakcyjnej porowatości do porowatości kapilarnej lub bezpośrednio uzależniają ją od porowatości kapilarnej p_1.

Mrozoodporność M_1 można wyrazić albo ilością cykli zamrażania albo też stosunkiem wytrzymałości R_1 o określonej ilości cykli (170 - 250) do wytrzymałości wyjściowej betonu R_o. Zależność ilości cykli zamrażania od porowatości kapilarnej podaje empiryczny wzór [23].

$$(M_1 = 14 - p_1)^{2,7} \tag{6.24}$$

Wzór ten opisuje zależność mrozoodporności od porowatości kapilarnej p_1, ale z rozrzutu przytoczonych wyników widać, że opisuje zjawisko niezbyt dokładnie [23].

Zdaniem autora znacznie lepiej opisuje mrozoodporność współczynnik struktury porowatości $\mathcal{E}_p$. Mrozoodporność betonu określa fizykalny związek, z którego wynika, że jest ona wprost proporcjonalna do współczynnika porowatości betonu $\mathcal{E}_p$. Związek ten wyraża się wzorem:

$$M_2 = \frac{R_1}{R_o} = a_m \cdot \mathcal{E}_p \quad \text{(MPa)} \tag{6.25}$$

lub

$$a_m = \frac{M_2}{\mathcal{E}_p} \quad \text{(MPa)} \tag{6.26}$$

Wskaźnik mrozoodporności betonu a_m wyraża liczbowo wytrzymałość betonu w MPa przy $\mathcal{E}_p = 1$ po określonej ilości cykli zamrażania, np. 250. Betony zwykłe charakteryzujące się współczynnikiem $\mathcal{E}_p$ powyżej 0,4 są mrozoodporne, tzn. nie stwierdza się większego niż 30% spadku wytrzymałości betonu po 250 cyklach zamrażania.

7. WNIOSKI I UWAGI KOŃCOWE

Kształtowanie cech betonu wiąże się ściśle z procesem powstawania jego struktury. Obecnie brak jest jednolitych poglądów na temat roli i wpływu poszczególnych elementów struktury betonu na jego cechy. Istniejące w literaturze wzory dla przewidywania cech posługują się w większości czynnikami technologicznymi lub niektórymi rodzajami porów, a nie uwzględniają ich wzajemnych objętościowych proporcji. Wzory te ponadto są modelami regresyjnymi a nie fizykalnymi.

Klasyczna wiedza z zakresu technologii betonu nie zezwala na wyjaśnienie szeregu spraw, które wystąpiły w wyniku dynamicznego rozwoju przemysłu betonów. Wyjaśnienia ich należy szukać posługując się teoriami fizyki i chemii ciała stałego. Na gruncie tych teorii autor opracowania przeanalizował cały cykl przemian strukturalnych betonu i dokonał proby uogólnień w zakresie powiązania elementów struktury betonu z jego cechami.

Określenie fizycznych związków pomiędzy strukturą porowatości betonu a jego cechami tylko pozornie byłoby możliwe bez przeanalizowania oddziaływań w układach cząstkowych betonu i jego przemian strukturalnych.

Z uwagi na to, że autor opracowania strukturę porowatości betonu uznaje za jeden z najistotniejszych elementów struktury betonu, stąd zaistniała potrzeba zebrania i opracowania podstaw teoretycznych dla kształtowania tej struktury i powiązania jej z cechami betonu.

Najtrwalszym dotychczasowym osiągnięciem w technologii betonu jest teoria projektowania składu. Wzory zawarte w tej teorii umożliwiają przewidywanie stosunków ciężarowych lub objętościowych składników zabezpieczających określoną wytrzymałość betonu. Jednak przy tej samej proporcji składników można uzyskać różne wytrzymałości, stosując różne sposoby przygotowania, zagęszczania i twardnienia betonu oraz stosując różne dodatki modyfikujące jego cechy. Stąd proporcja składników aczkolwiek wpływa znacznie na strukturę betonu, to jednak o niej nie decyduje.

Kształtowanie cech betonu jest procesem złożonym i wieloetapowym. Przedstawiono go w pracy jako układ cząsteczek posiadający określoną geometrię i energię wyjściową, która może być w procesie przemian zużyta na ukształtowanie się ciała stałego o określonej strukturze defektów, od której zależą cechy betonu.

Niezależnie od poziomu struktury cząstkowej betonu (ziarna kruszywa i spoiwa, kryształy, molekuły atomy) im mniejsze są odległości pomiędzy nimi, tym układ jest stabilniejszy. Najszczelniejsze struktury uzyskuje się, jak to wynika z przeprowadzonej w pracy analizy geometrycznej cząstek, przy gradacji czwórkowej a nie dwójkowej, jak to przewidują normy. Dla ocen

jakości stosów ziarnowych proponuje się stosować wskaźnik będący stosunkiem objętości porów międzyziarnowych do powierzchni właściwej. Natomiast dla oceny energetycznej powierzchni ziarn (która odgrywa istotną rolę na tworzenie się warstwy stykowej) należy posługiwać się wartością kąta zwilżania.

Stosowanie dodatków powierzchniowo czynnych powoduje zmianę energetyczności powierzchni składników i zmienia ich skład jonowy. Na tym odcinku można uzyskać znaczną poprawę cech betonu.

Podstawowym oddziaływaniem w betonie jest oddziaływanie międzyjonowe, które związane jest z naturą elektryczną cząstek betonu i wzajemnymi ich odległościami oraz ze stopniem zapełnienia powłok elektronowych łączących się atomów. Powierzchnie międzyfazowe są obszarem, na którym zachodzą procesy przemian strukturalnych dzięki adsorbcji i dyfuzji i od ich przebiegu zależy struktura defektów oraz cechy betonu.

Przemiany strukturalne betonu są ściśle związane z przekazywaniem energii poprzez granice międzyfazowe i stąd do analizy tych przemian zastosowano metody termodynamiki. Znajomość wielkości potencjału termodynamicznego i stałej równowagi hydratacji pozwala na badanie kinetyki i stopnia przemian strukturalnych betonu w zależności od zmian składu i warunków otoczenia.

Dla badania kinetyki przemian strukturalnych betonu zaproponowano fizykalny wzór (4.36), który jest jakościowo zgodny z doświadczeniami. Wzór ten integruje w sobie czynniki technologiczne składu i sposobu zagęszczania oraz czynniki energetyczne układu.

W pracy prześledzono teoretyczne zależności średnicy ziarn i proporcji ilościowych na kształtowanie się porowatości stosów wielofrakcyjnych. W ten sposób określono teoretycznie maksymalne szczelności i minimalne porowatości wielofrakcyjnych stosów kruszywowych.

Jako podstawowe kryterium defektów struktury betonu będących wynikiem przemian zaproponowano współczynnik porowatości ϵ_{p}, który jest stosunkiem objętości por molekularnych do całkowitej objętości por w betonie w czasie jego badania. Wartość ϵ_{p} ma sens fizykalny i może służyć do jednoznacznego scharakteryzowania stopnia przemian i defektów zaczynów zapraw i betonów na różnych kruszywach i spoiwach przy różnym sposobie zagęszczania i dojrzewania w każdej chwili jego badania.

Sformułowana podstawowa zależność w pracy pomiędzy wytrzymałością betonu na ściskanie a współczynnikiem struktury porowatości ϵ_{p} ma postać liniową (wzór (6.9)). Zależność ta ma sens fizykalny, bowiem wiąże strukturę defektów z cechami betonu i jest uogólnionym wzorem do określania wytrzymałości betonów cementowych na różnych kruszywach, różnie zagęszczanych i poddanych różnym sposobom obróbki termicznej. Większość stosowanych w praktyce wzorów do określania wytrzymałości betonów jest szczególną uproszczoną postacią zaproponowanego przez autora wzoru (6.9).

Pomiędzy odkształcalnością betonu pod wpływem obciążeń, odkształcalnością termiczną i przewodnością a współczynnikiem struktury porowatości

istnieje zależność wprost proporcjonalna. Natomiast odkształcenia skurczowe i mrozoodporność betonu są odwrotnie proporcjonalne do ϵ_p.

Współczynnik struktury porowatości betonu ϵ_p reprezentuje ilościowe stosunki defektów w postaci wolnych przestrzeni w betonie, czyli opisuje stronę geometryczną układu. Stronę zaś energetyczną cząstek w betonie charakteryzują wskaźniki, których wartość równa się cechom betonu przy współczynniku ϵ_p równym 1. Wskaźniki te ujmują moc wiązań międzycząstkowych łącznie z defektami sieci krystalicznej.

W oparciu o ustalone w pracy zależności można przewidywać cechy betonu w zależności od struktury jego defektów oraz określać graniczne wartości cech betonu.

Podjęta w rozprawie próba wyjaśnienia mechanizmu oddziaływania cząstek w betonie w różnych jego fazach przemian, sformalizowania defektów struktury betonu z jego cechami, zdaniem autora, może stanowić wstęp do uogólnionej teorii strukturalnej betonu.

Pomimo, że praca dotyczy betonów kruszywowych na spoiwie cementowym, to jednak szereg ustaleń może być wykorzystanych w betonach na innych spoiwach i w betonach bezkruszywowych.

Przedmiotowa praca może się przyczynić do racjonalnego projektowania przyspieszonych procesów przemian strukturalnych betonu, wysoce pożądanych i oczekiwanych w prefabrykacji betonowej.

LITERATURA

[1] ADAMSON A.W.: Chemia fizyczna powierzchni, PWN, Warszawa 1963.

[2] ALTNER W., REICHEL W.: Betonschnellerhärtung VEB Verlag für Bauwesen Berlin 1971.

[3] ANDRZEJEWSKI R., BIŁYK W.: Zagadnienia oporu stawianego przepływowi gazu czystego i zapylonego przez warstwę porowatą. Cement-Wapno-Gips nr 8, 1967.

[4] AZAROFF L.V.: Struktura i własności ciał stałych. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1960.

[5] BAŻEMOW Ju.M.: Wysokoprocznyj mielkoziernistyj bieton dla armocementnych konstrukcji. G.J.L.S, Moskwa 1963.

[6] BOŁOTIN W.W.: Metody statystyczne w mechanice budowli. Arkady, Warszawa 1968.

[7] BERG O.Ja., SZCZERBAKOW E.N., PISANKO G.N.: Wysokoprocznyj bieton. L.L.S, Moskwa 1971.

[8] BIERKOWICZ T.M. i inni: Procesy gidratacji pri uskorienom twierdienii cemienta. Materiały międzynarodowej konferencji R 1 L E M dotyczącej problemów prześpieszonego twardnienia betonu. Strojizdat, Moskwa 1964.

[9] BIERKOWICZ T.M. i inni: Procesy gidratacji pri uskorienom twierdżenii cementa. Prace R I L E M, Moskwa 1968.

[10] BRANDT A.M., BURAKIEWICZ A., KAJFASZ S. i inni: Właściwości mechaniczne i struktura kompozytów betonowych. Wydawnictwo PAN 1974. Materiały z konferencji nt. "Własności mechaniczne i struktura konstrukcyjnych materiałów wieloskładnikowych".

[11] BUKOWSKI B.: Technologia betonów i zapraw, t. I-IV. ITB, Gdańsk 1947.

[12] BUKOWSKI B.: Szczelność kruszywa między optymalnym i granicznym w/c. Archiwum Inżynierii Lądowej 1-2, 1957.

[13] BUKOWSKI B.: Budownictwo betonowe T.I. Technologia betonu cz. I. Arkady, Warszawa 1963.

[14] BUKOWSKI B.: Charakterystyka metod projektowania betonu zbadanych przez PAN. Metody projektowania betonu. PWN, Warszawa 1957.

[15] BUSZMANOW B.N., CHROMOW J.A.: Fizyka ciała stałego. WNT, Warszawa 1973.

[16] CIACH T.D. and SWENGSON E.G.: Morphology and Microstructure of Hydrating Portland Cement and Its Constituents V. Changes in Hydration of Portland Cement With and Without the Presense of Triethanolamilczne and Calcium Lignosulphonate. Cement and Concrete Research. Vol. 1. 1971.

[17] CIBOROWSKI J.: Inżynieria chemiczna. Inżynieria procesowa. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1973.

[18] DIESOW A.E.: Puti połuczenija i obłast primienienija wysokoprocznogo bietona. Beton i Żelezobeton 3/1969.

[19] DEREŃ J., HABER J., PAMPUCH R.: Chemia ciała stałego. PWN, Warszawa 1975.

[20] FLAGA K.: Energetyczne podstawy wzrostu wytrzymałości betonu tężejącego w warunkach obróbki termicznej. Zeszyt Naukowy serii "Budownictwo Lądowe" nr 3 Politechniki Krakowskiej, Kraków 1971.

[21] FLIGIER K.: Przyrost wytrzymałości łupkoporytobetonu w układzie T,p, -p. Praca doktorska, czerwiec 1972. Biblioteka Politechniki Śląskiej.

[22] GODOWIKOW A.A.: Wwiedienije w Mineralogiju. Izdatielstwo "Nauka", Nowosibirsk 1973.

[23] GORCZAKOW G.J., KAPKIN M.M., SKRAMTAJEW B.G.: Powyszenije morozostojkosti bietona. J.L.S, Moskwa 1965.

[24] GORCZAKOW G.J. i inni: Sostaw, struktura i swojstwa cementnych bietonow. Strojizdat, Moskwa 1976.

[25] GORDON M., BARROW: Chemia fizyczna. PWN, Warszawa 1973.

[26] HANNAY N.B.: Chemia ciała stałego. PWN, Warszawa 1972.

[27] HIPPEL A.R.: Wiedza o cząsteczce i inżynieria molekularna. Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1961.

[28] HIPPEL A.R.: Dielektryki i fale. PWN, Warszawa, 1963.

[29] HOBLER T.: Dyfuzyjny ruch masy i absorbery. WNT, Warszawa 1962.

[30] HOFF G.O.: Porosity - Strength Considerations for Cellular Concrete. Cement and Concrete Research. Vol. 2. 1972.

[31] HIRCHE D., WOLFF G.: Diffusion und Joonenaustausch bei der Alkali-Kiesel-Säureaktion. Cement and Concrete Research Vol. 4. 1974.

[32] HÜTTER A., JELEN J.: Beton Taschenbuch. Band. Vi. VEB Verlag für Bauwesen, Berlin 1969.

[33] ICKOWICZ S.M.: Krupnoporistyj beton. Strojizdat, Moskwa 1977.

[34] KAPRANOW W.W.: Mechanizm gidratacji wiażuszczych. Cement and Concrete Research. Vol. 5. 1975.

[35] KASPERKIEWICZ J.: Dyfuzja wilgoci i deformacje skurczowe w betonie. PWN, Warszawa 1972.

[36] KENNETH S., SING S.: Formation of pore structure. Symposium Rillen/ Jupac. Pore strukture and material properties. Praha 1973.

[37] KITTEL C.: Wstęp do fizyki ciała stałego. PWN, Warszawa 1974.

[38] KLUZ T.: Nowa metoda projektowania betonów. Inżynieria i Budownictwo nr 2. 1953.

[39] KLUZ T., EYMAN K.: Projektowanie betonów. Arkady, Warszawa 1969.

[40] KONDO P., UEDA Sz.: Kinetyka i mechanizm gidratacji cementa. Materiały 5 międzynarodowego kongresu chemii cementu. Tokio 1968. Strojizdat, Moskwa 1973.

[41] KOPYCIŃSKI B.: Analityczne sposoby projektowania betonu w ujęciu metodycznym. Czasopismo Techniczne, 1, 1957.

[42] KOPYCIŃSKI B.: Wodożądność jako podstawa projektowania betonu. Czasopismo Techniczne, 3, 1957.

[43] KOPYCIŃSKI B., ZIOBROŃ W.: Zastosowanie próżniowania betonu do produkcji elementów wielkowymiarowych. Czasopismo Techniczne. 10. 1966.

[44] KOPYCIŃSKI B., PAPROCKI A., ZIOBROŃ W.: Problemy technologiczne konstrukcji z betonu. Materiały II Kongresu Nauki Polskiej. Politechnika Krakowska, Kraków 1973.

[45] KOPYCIŃSKI B., FLOREK A., JAMROŻY Z.: Beton zwykły. Arkady, Warszawa 1978.

[46] KUCZYNSKI W.: Wskaźnik uziarnienia kruszyw betonowych według polskiej granulacji. Inżynieria i Budownictwo 7, 1957.

[47] KUCZYŃSKI W.: Betony konstrukcyjne projektowanie metodą kolejnych przybliżeń (iteracji) BA. Warszawa 1950.

[48] LASKOWSKI J.: Chemia fizyczna w procesach mechanicznej przeróbki kopalin. Wydawnictwo "Śląsk", Katowice 1969.

[49] LENKIEWICZ W., MARTINEK W.: Przyczynek do zagadnienia wytrzymałości betonu. Archiwum Inżynierii Lądowej z. 4, 1970.

[50] MAMILLAN M.: Relation entre la structure des pores et la durabilite. Sympozjum Rilem/JUPAC. Pore structure and material properties. Praha 1973.

[51] MCZEDŁOW O.P., PETROSJAN i inni: Początkowy okres reakcji $3CaOSiO_2$ z elektrolitami. Cement-Wapno-Gips 7-8/1973.

[52] MIERZECKI R.: Oddziaływanie międzymolekularne. PWN, Warszawa 1974.

[53] MIKOŚ J.: Pumeksobetony z mikrowypełniaczem pyłowym. Praca doktorska 1964. Biblioteka Politechniki Śląskiej.

[54] MIKOŚ J., KUBICA J.: Anwendung der vielfachen Korrelation bei der Bestimmung des Einflusses der verschiedenen Faktoren auf die Druckfestigkeit von Flugaschenhüttenbimsbeton. Księga z drugiej Konferencji międzynarodowej na temat betonów lekkich. Budapeszt 1967.

[55] MIKOS J.: Einfluss der Zugaben von Flugasche auf die Eigenschaften des Hüttenbimsbetons. Heft 3. Schriften der Hochschule fur Architektur und Bauwesen. Weimar 1968.

[56] MIKOS J.: O przyczynach otrzymywania niskich wytrzymałości na kruszywie keramzytowym i sposobie ich usunięcia. Przegląd Budowlany nr 3/1968.

[57] MIKOS J.: Moduł porowatości jako wyznacznik wytrzymałości betonów kruszywowych. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej. Budownictwo z. 25/1969.

[58] MIKOŚ J.: Specyfika obróbki termicznej elementów z lekkiego betonu kruszywowego. Biuletyn branżowy ZPB nr 2/22/70.

[59] MIKOŚ J., Szwabowski J.: Powierzchnia właściwa lekkich kruszyw porowatych. Inżynieria i Budownictwo nr 11/1972.

[60] MIKOŚ J., LEKKI J., SOBIERAJ S., SZWABOWSKI J.: Właściwości geometryczne i energetyczne powierzchni kruszyw stosowanych do betonu. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej. Budownictwo z. 30/1972.

[61] MIKOŚ J., FLIGIER K.: Influence of Hot mix Pressing and Vacuum Processing on Properties of Lightweight Concrete. Symposium CEB on Lightweight Concrete. Kraków, maj 1973.

[62] MIKOS J.: Realizing of Vanted Strength of Concrete by PRAS-BET method. Materiały z polsko-amerykańskiego sympozjum nt. Beton jutra w budownictwie mieszkaniowym. Warszawa, październik 1974.

[63] MITGARC L.B. i inni: Efektiwnyje mietody podbora sostawa bietona. Gosstrojizdat 1962.

[64] MURZEWSKI J.: Bezpieczeństwo konstrukcji budowlanych. Arkady, Warszawa 1970.

[65] NEVILLE A.M.: Właściwości betonu. Arkady, Warszawa 1977.

[66] ODLER J. i inni: Hardened Portland Cement Pastes of Low Porosity. Materials and Experimental Methods. Cement and Concrete Research Vol. 2. 1972.

[67] ODLER J. i inni: Hardened Portland Cement Pastes of Low Porosity III Degres of Hydratation. Ekspansion of Paste. Total Porosite. Cement and Concrete Research Vol. 2. 1972.

[68] ODLER J. i inni: Hardened Portland Cement og Low Porosite.IV.Surface Area and Pore Structure. Cement and Concrete Research. Vol. 2. 1972.

[69] ODLER J. i inni: Hardened Portland Cement Pastes of Low Porosity. VI Mechanism of the Hydration Process. Cement and Concrete Research Vol. 2 1972.

[70] OLSZAK W., KAUFMAN S. i inni: Teoria konstrukcji sprężonych. PWN, Warszawa 1961.

[71] PAPROCKI S.: Metoda wyznaczania składników dla betonów ciężkich. Cement-Wapno-Gips 7-8/1962.

[72] PAPROCKI S.: Nowe poglądy na rolę kruszywa w betonie. Przegląd Budowlany nr 6/68.

[73] PAPROCKI A.: Woda w betonie - jej działanie w czasie powstawania betonu. Przegląd Budowlany nr 3/69.

[74] PAPROCKI A.: Beton w budownictwie komunikacyjnym. WKŁ, Warszawa 1975.

[75] PASZKOWSKI W.: Technologią betonu. PWT, Warszawa 1950.

[76] PANCZENKOW G.M., LEBIEDIEW W.P.: Kinetyka chemiczna i analiza. WNT, Warszawa 1964.

[77] PIASTA J.: Technologia betonów z kruszyw łamanych. Arkady, Warszawa 1974,

[78] PODGORNOWA I.: Elementy fizyki ozą steczkowej. PWN, Warszawa 1972.

[79] POWERS T.C., Proc. 4 th. Intl. Symp. Chem. Cement. Natl. Bur. Stands. Menograph No. 43 Washington, Vol. II, 577 (1960).

[80] POWERS T.C.: Ćwierć wieku podstawowych badań betonu. Cement-Wapno-Gips 7/1971.

[81] ROY D.M., GOUDA G.R. and BOBROWLEY A.: Very High Strength Cement Pastes Prepared by Hot Pressing and Other High Pressure Technigues. Cement and Concrete Research Vol. 2. 1972.

[82] REINIUS E.: Teoria odkształcenia i złamania betonu. ITB, Warszawa 1957.

[83] SCHULZE W.: Der Baustoff Beton und seine Technologie. VEB Verlag fur Bauwesen. Berlin 1968.

[84] STĘPIEŃ K.: Związki między wytrzymałością a porowatością zaczynów cementowych prasowanych pod wysokim ciśnieniem. Cement-Wapno-Gips 8-9/77.

[85] STORK J.: Tieoria sostawa bietonnoj smiesi. Izdatielstwo literatury po stroitielstwu. Leningrad 1971.

[86] SUWALSKI D. i inni: Budownictwo Betonowe II tom. Teoria betonu i żelbetu. Arkady, Warszawa 1964.

[87] SZUMKOW A.I.: Formirowanije struktury jaczeistych materiałow. Izwiestija Wyższych Uczebnych Zawiedienij. Stroitiestwo i Architektura 5, 1968.

[88] SZWABOWSKI J.: Granica płynności łupkoporytowej masy betonowej w funkcji syntetycznych parametrów jej składu. Praca doktorska, Gliwice 1973.

[89] SZWABOWSKI J.: Podstawy teoretyczne i metody pomiaru cech reologicznych masy betonowej. Inżynieria i Budownictwo 5, 1971.

[90] SZWABOWSKI J.: O reologii masy betonowej cz. I. O właściwościach reologicznych masy betonowej. Archiwum Inżynierii, tom XXI, z. 4/75.

[91] SZWABOWSKI J.: O reologii masy betonowej cz. II. Wpływ struktury masy betonowej na granicę jej płynności. Archiwum Inżynierii tom XXI z. 4/75.

[92] TEOREAMI I., MAUNTEAN M.: The kinetica of the Hydration Process of the Silicate Constituents of Portland Cement Clinker, under the Influence of Elektrolytes. "Silicat ind", 1974. 39 nr 2 29-54.

[93] WERBEK G., RA CHELMUT USA: Struktura i fiziczeskije swojstwa cementnogo tiesta. Materiały 5 międzynarodowego kongresu chemii cementu. Tokio 1968. Strojizdat, Moskwa 1973.

[94] WERT Ch.A., THOMSON R,M,: Fizyka ciała stałego. PWN, Warszawa 1974.

[95] WIED E.J., RADWINSKIJ: K termodinamike gidratacji cementow. Izwiestija Wyższych Uczebnych Zawiedenij. Stroitielstwo i Architektura nr 4/1972.

[96] WILLIAMSON R.B.: Solidification of Portland Cement. Copyright Pergamon Press Ltd. 1972.

[97] WIŚNIEWSKI Z., KERNER S.: Kierunki rozwoju technologii wytwarzania prefabrykatów. Przegląd Budowlany nr 9/68.

[98] WIŚNIEWSKI Z.: Kierunki badań podstawowych betonu związanych z automatyzacją produkcji prefabrykatów. "Przegląd Budowlany" nr 9/68.

[99] ZIEMBICKA H.: Właściwości betonu komórkowego. Referaty nt. Polsko-amerykańskie Sympozjum "Beton dziś i jutro", Warszawa, październik 1973.

STOSOWANE SYMBOLE I OZNACZENIA

W i e l k o ś c i g e o m e t r y c z n e

D	- średnica ziarn składników
D_k	- średnia wielkość zastępcza cząsteczki kruszywa
d_i	- średnia wielkość ziaren i-tej frakcji
d_r	- średnia wielkość pory (luki)
F	- powierzchnia całkowita składników betonu
F_c	- powierzchnia całkowita cementu
F_k	- powierzchnia całkowita kruszywa
K_i	- współczynnik kształtu ziarn i-tej frakcji
r	- promień średniej pory
R	- promień średniej cząstki
S_w	- powierzchnia właściwa składników
S_{wk}	- powierzchnia właściwa kruszywa
W_s	- wskaźnik geometryczny stosu ziarnowego
V	- objętość fazy
V_s, V_c i V_g	- objętość fazy stałej, ciekłej i gazowej
V_{pm}	- objętość porów międzyziarnowych
V_{po}	- objętość porów w masie betonowej
V_{p1}	- objętość porów kapilarnych
V_{p2}	- objętość porów molekularnych
δ	- odległość pomiędzy cząstkami kruszywa
δ_z	- grubość otoczki zaczynu
ψ_p	- współczynnik powierzchniowy kształtu
ψ_v	- współczynnik objętościowy kształtu
ψ_u	- współczynnik upakowania
p_m	- porowatość międzyziarnowa stosu
p^o_{mo}	- porowatość obliczeniowa stosu jednofrakcyjnego
p_{mo}	- jw. lecz stosu wielofrakcyjnego
p_o	- porowatość mieszanki betonowej
p_t	- porowatość końcowa betonu
p_z	- porowatość ziarn kruszywa

W i e l k o ś c i e n e r g e t y c z n e

C_p - ciepło molowe substancji przy stałym ciśnieniu
$C_{p\ prod.}$ - ciepło molowe produktów przy stałym ciśnieniu
$C_{p\ sub.}$ - ciepło molowe substancji przy stałym ciśnieniu
C_i - stężenie substancji reagującej
D - współczynnik dyfuzji
D_c - współczynnik dyfuzji będący wynikiem gradientu stężenia
D_E - jw. lecz gradientu pola elektrycznego
D_M - jw. lecz gradientu pola magnetycznego
D_T - jw. lecz gradientu temperatury
D_σ - współczynnik dyfuzji będący wynikiem gradientu naprężeń
D_Z - współczynnik dyfuzji dla zaczynu cementowego
E - energia wewnętrzna układu
E_d - energia aktywacji dyfuzji
E_k - energia kinetyczna chaotycznego ruchu cząstek
E_{od} - energia odpychania cząstek
E_o - energia wewnętrzna układu niezależna od temperatury
E_p - energia potencjalna wzajemnego oddziaływania cząstek
$E_{prod.}$ - energia wewnętrzna produktów
E_{pr} - energia przyciągania cząstek
$E_{sub.}$ - energia wewnętrzna składników (substratów)
F_p - siły przyciągania cząsteczek
F_o - siły odpychania cząsteczek
G - potencjał termodynamiczny Gipsa
H - entalpia
$H_{prod.}$ - entalpia produktów
$H_{sub.}$ - entalpia substratów
K - stała prędkości reakcji
K_1 i K_2 - stałe równowagi
K_d - stała dyfuzji
K_p - stała równowagi przemian
K_z - stała zarodkowania
τ - czas przemian strukturalnych
p - ciśnienie
p_k - ciśnienie kapilarne
R - stała gazowa
S - entropia substancji
S_T - entropia substancji od temperatury T
T - temperatura bezwzględna ^oK
W_u - praca wykonana przez układ
W_n - ilość wody związanej przez cement w określonym czasie
$W_{n(max)}$ - ilość wody związanej przy pełnej hydratacji cementu

ΔC_p - zmiana ciepła molowego przy stałym ciśnieniu

ΔE - zmiana energii wewnętrznej

ΔG - zmiana potencjału termodynamicznego

ΔG_d - zmiana potencjału termodynamicznego związana z dyfuzją cząstek z fazy macierzystej do tworzącej się nowej fazy

ΔG_o - zmiana potencjału termodynamicznego niezależna od temperatury

ΔG_r - zmiana potencjału termodynamicznego związanego z powierzchnią zarodka o promieniu r

ΔG_{r^*} - zmiana potencjału termodynamicznego związanego z powstaniem zarodka o krytycznym promieniu r*

ΔG_s - zmiana potencjału termodynamicznego związanego z powstaniem powierzchni fazowej

ΔH - zmiana entalpii

ΔH_T - zmiana entalpii od temperatury

ΔH^o - zmiana entalpii w stanie standardowym

ΔS - zmiana entropii

ΔS_T^o - zmiana standardowej entropii od temperatury

α - stopień przemian strukturalnych

σ - napięcie powierzchniowe

Γ - ilość nagromadzonej substancji na powierzchni

θ - kąt zwilżania

ψ_o - potencjał elektrokinetyczny na granicy faz

Q - ciepło pobrane przez układ

Q_T - ilość ciepła wydzielonego do momentu badań

Q_m - ilość ciepła wydzielonego w wyniku przebiegu pełnego cyklu procesu hydratacji

Wielkości związane ze strukturą porowatości i cechami betonu

a_m - wskaźnik mrozoodporności betonu

a_p - wskaźnik przewodności cieplnej

a_t - wskaźnik odkształcalności termicznej

a_z - stopień zagęszczania masy betonowej

C/po - wskaźnik ilości cementu do porowatości

E_b - współczynnik sprężystości betonu

E_{bc} - wskaźnik sprężystości betonu przy $\epsilon_p = 1$

E_k - współczynnik sprężystości zaczynu

E_{ko} - jw. lecz żelu cementowego

g_n - intensywność zagęszczania wibracyjnego (wielokrotność przyśpieszania ziemskiego)

I_z - wskaźnik intensywności zagęszczania

K, C, M_p, W - ilość składników masy kruszywa, cementu mikrowypełniacza i wody

M_1 - mrozoodporność wyrażona ilością cykli zamrażania

M_2 - mrozoodporność wyrażona spadkiem wytrzymałości w zależności od ϵ_p

p_1 - porowatość kapilarna

p_2 - porowatość molekularna

R_b - wytrzymałość betonu na ściskanie

S - szczelność stosu kruszywowego

S_o^o - szczelność obliczeniowa stosu jednofrakcyjnego

S_o - jw. lecz wielofrakcyjnego

W/C - wskaźnik wodno-cementowy

W_w - wskaźnik wytrzymałości struktury betonu

α_t - współczynnik odkształcalności termicznej

Δ_{pti} - zmiana porowatości betonu w czasie

ϵ_{gr} - wartość graniczna odkształceń skurczowych

ϵ_p - współczynnik struktury porowatości betonu

ϵ_{p_o} - współczynnik obliczeniowy struktury porowatości betonu

$\bar{\epsilon}_{p_o}$ - współczynnik obliczeniowy o wartości średniej struktury porowatości betonu

ϵ_o - pełzanie struktury betonu

ϵ_{sk} - odkształcenia skurczowe betonu

β_s - wskaźnik odkształcalności skurczowej

ϱ - gęstość kruszywa

ϱ_b - gęstość betonu stwardniałego

ϱ_m - gęstość mieszanki betonowej

ϱ_s - gęstość pozorna kruszywa

ϱ_{sb} - gęstość pozorna stwardniałego betonu

ϱ_{s_m} - gęstość pozorna mieszanki betonowej

S t r e s z c z e n i e

W pracy przedstawiono fizyczne podstawy przemian strukturalnych betonu, opisano strukturę jego defektów i sformułowano fizyczne związki pomiędzy strukturą porowatości a cechami betonu cementowego. Przy opisywaniu elementów struktury betonu duży nacisk położono na oddziaływanie międzycząstkowe i defekty w postaci porów. Od tych też czynników uzależniono podstawowe cechy betonu. Oddziaływania międzycząstkowe charakteryzują we wzorach wskaźniki proporcjonalności a strukturę porowatości wyrażoną stosunkiem objętości porów molekularnych do całkowitej objętości porów przedstawia współczynnik porowatości betonu.

W oparciu o wyprowadzone wzory można określić graniczne wartości cech betonu potencjalnie możliwych do uzyskania przy stworzeniu określonych technologicznych warunków. Wzory te mogą być wykorzystane przy optymalnym kształtowaniu cech tworzyw betonowych.

Р е з ю м е

В работе представлены физические основания структурных изменений бетона, описана структура его дефектов и увтановлены физические зависимости между структурой пористости и свойствами цементного бетона. При описании элементов структуры бетона большое внимание уделяется межмолекулярному взаимодействию и дефектам в виде пор, от которых зависят основные свойства бетона. Межмолекулярные взаимодействия характеризуют в формулах показатели пропорциональности, а структуру пористости. выраженную соотношением объёма молекулярных пор к полному объёму пор, представляет коэффициент пористости бетона.

На основании выведенных формул можно определить предельные значения свойств бетона, которые можно получить, создавая определенные технологические условия. Эти формулы могут быть использованы при оптимальном формировании свойств бетонных масс.

S u m m a r y

In the paper physical foundations of structural changes of concrete are presented, the structure of its defects is described, and physical relations between pore structure and properties of portland cement concrete are formulated. Describing elements of concrete structure, intermolecular reactions and defects in the form of pores are emphasized. On these factors basic properties of concrete are made dependent.

In the formulas intermolecular reactions are characterised by indices of proportionality. The pore structure, expressed by the ratio of the molecular pore volume to the total pore volume, is described by the concrete porosity factor.

It is possible on the basis of the derived formulas to predict properties of concrete, and to fix limit values of properties potentially possoble to obtain, with creation of specified technological conditions. The formulas can be used in optimum modelling of the features of concrete materials.